

(株)ミスズ工業 ○宋 星武、森 敏夫

信州大学[院] 山内壮太郎、

信州大学[工] 崔 英国、二タ村朝比古、遠藤守信、杉本公一

1 緒 言

著者らは以前に現在のカーボンナノ材料の中でコスト面とその特異な優れた特性を有する気相成長炭素繊維(VGCF: Vapor Grown Carbon Fiber)¹⁾を用いて、樹脂、金属などを含浸させることを目的としたポーラスな VGCF/C プリフォームの製造方法の提案とその優れた熱伝導率、導電性について報告した²⁾。しかし、その優れた熱伝導率も十分とは言えず、更なる改良が期待されている。

そこで、本研究では VGCF/C プリフォームの熱伝導率の改善を目的として VGCF (カーボン系第1フィラー) /C プリフォームにカーボン系第2フィラーを添加し、VGCF/カーボン系第2フィラー/C からなるプリフォームを製造し、その製造方法と熱伝導率に及ぼすカーボン系第2フィラーの影響について調査・検討を行った。

2 実験方法

2.1 プリフォームの製造方法

供試材として、平均直径 150nm、平均長さ 10~20 μ m の VGCF (カーボン系第1フィラー、昭和電工製)、レゾール型水溶性フェノール樹脂 (PF、昭和高分子製) 及びカーボン系第2フィラー(C-2nd filler)として平均粒径 95nm のカーボンブラック (CB95、東海カーボン製)、平均粒径 18nm のカーボンブラック (CB18、東海カーボン製) 及びボールミルにより切断された平均長さ 1~3 μ m の VGCF (c-VGCF) を使用した。

プリフォームの製作手順はフェノール樹脂を純水により希釈したフェノール樹脂水溶液を製作し、カーボン系第2フィラー、VGCF の順に混合させた。このときの VGCF、カーボン系第2フィラー、フェノール樹脂の重量割合を Table 1 に示す。この VGCF/カーボン系第2フィラー/PF との混合粉末には、成形前乾燥として 70℃で 60min、50℃で 9h の2段階の乾燥を行った。

上述の混合粉末を、成形圧力 75MPa、成形温度 150℃、成形時間 30min の条件で圧縮成形し、直径 10mm、厚さ 2.5mm の VGCF/カーボン系第2フィラー/PF コンポジット材を製作した。その後、800℃で 60min、2800℃で 10min のグラファイト化処理を施し、VGCF/カーボン系第2フィラー/C プリフォームを製作した。

2.2 熱伝導率測定

熱伝導率の測定には、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置を用い、定圧比熱容量 c (W・s/g・K)、熱拡散率 α (cm²/s) を測定し、次式より熱伝導率 K (W/cm・K) を計算した。

$$K = \alpha \cdot c \cdot \gamma \quad (1)$$

ここで、 γ は密度(g/cm³)である。

2.3 ラマンスペクトル測定

プリフォーム表面の構造調査のためラマンスペクトルを測定した。装置は KAISER Holo Lab. 5000 を用いて、入射レーザー光の波長は 532nm、レーザー光のビーム径は 0.8 μ m とした。

Table 1 The ratio of material content in VGCF/C 2nd filler/PF composite.

Sample	(wt%)		
	VGCF	C-2nd filler	PF
VGCF/CB95/PF	15~45	5~35	50
VGCF/CB18/PF	15~35	15~35	50
VGCF/c-VGCF/PF	15~35	15~35	50

3 実験結果及び考察

3.1 VGCF/C-2nd filler/Carbon プリフォームの構造

Fig. 1 にグラファイト化後の VGCF/C-2nd filler (CB95)/C プリフォームの SEM 写真を示す。各 VGCF、CB95 とグラファイト化された樹脂 (C) による 3D (3 dimensional) ネットワーク構造が確認できる。また、Fig. 1(b) からグラファイト化された樹脂の中にカーボン系第2フィラー (CB95) が存在していることが確認できる。

3.2 VGCF/2nd filler/C preform の熱伝導率およびラマンスペクトル特性

Fig. 2 (a) に VGCF/CB95/PF コンポジット材および VGCF/CB95/C プリフォームの熱伝導率と VGCF 含有量の関係を示す。参考の為、Fig. 2 (b) に VGCF/PF コンポジット材と VGCF/C プリフォームの熱伝導率を示す³⁾。Fig. 3 に VGCF と VGCF/CB95/C (含有量は其々 35、15、50wt%) プリフォーム、VGCF/C (含有量は其々 50、50wt%) プリフォームのグラファイト化された樹脂のラマンスペクトル特性を示す。

上記の Fig. 2、3 から以下のことがわかる。

- (1) VGCF/CB95/C プリフォーム (VGCF 含有量 35~45wt%、CB95 含有量 5~15wt%、PF 含有量 50wt%) は Fe (0.8W/cm・K) に匹敵する高い熱伝導率を示した (Fig. 2 (a))。
- (2) また、VGCF/C (VGCF 含有量 50wt%、PF 50wt%) プリフォームと比べて VGCF 含有量が少ないのにもかかわらず、約 2 倍の高い熱伝導率特性を示した (Fig. 2)。

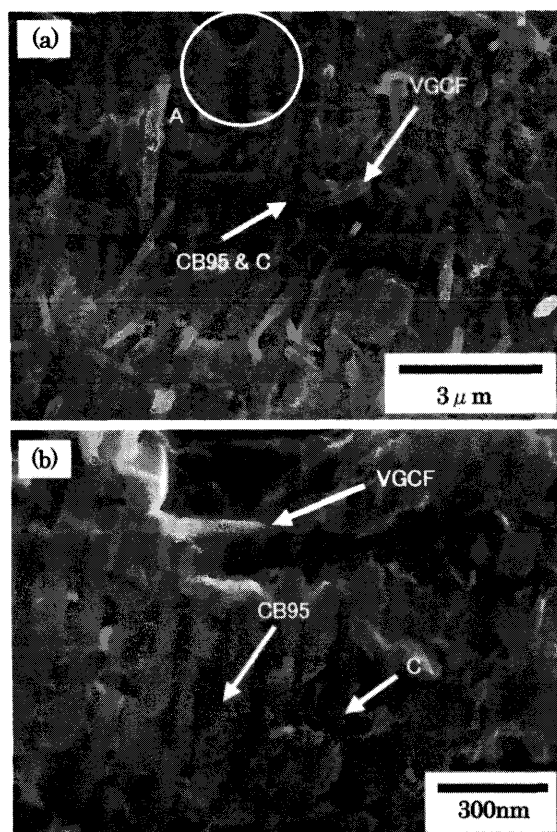


Fig. 1 Scanning electron micrographs of (a) VGCF/CB95/C preform and (b) detail of A.

- (3) ラマンスペクトルから計算された、各々のグラファイト化の程度がわかる R-value ($=D/G$) を比較するとカーボン系第 2 フィラーの添加により、R 値が低くなっている（よりグラファイト化された）ことがわかる。これは熱膨張率の違う PF ($2.5 \sim 6.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) と CB ($4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) が混ざってグラファイト化されることで PF の内部にストレスが発生して、よりグラファイト化を促進させたと考えられる⁴⁾ (Fig. 3)。
- (4) 上記より、VGCF/CB95/C プリフォームが Fe 程の高い熱伝導率を示したのはカーボン系第 2 フィラー添加により VGCF を繋ぐ樹脂のグラファイト化が高まったことに起因すると考えられる。
- (5) また、その他の組成のプリフォームの結果は示さないが同じく優れた熱伝導性を示し、その理由は上記と同様に説明されるだろう。

3 結 言

従来の VGCF/C プリフォームにカーボン系第 2 フィラーを添加することにより約 2 倍の高い熱伝導率特性が向上した。これはカーボン系第 2 フィラーの添加でグラファイト化される樹脂内部にストレスが発生し、よりグラファイト化が促進されたことに起因すると考えられた。

本研究は、「文部科学省の指定による長野・上田地域知的ク

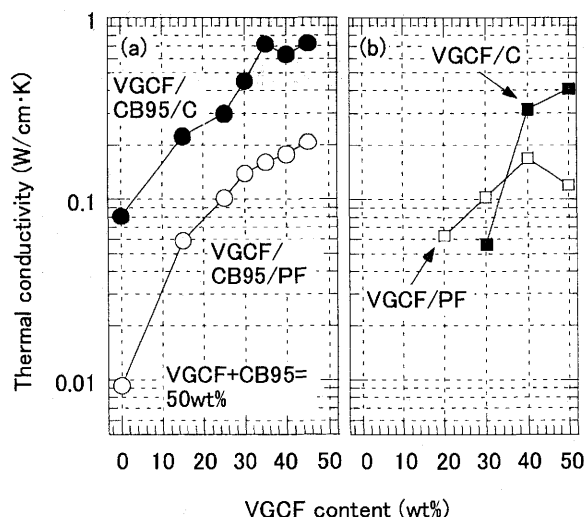


Fig. 2 Variation in thermal conductivity as a function of (a) VGCF/CB95/PF and VGCF/CB95/C and (b) VGCF/PF and VGCF/C samples, in which the total filler content of (a) is 50wt%.

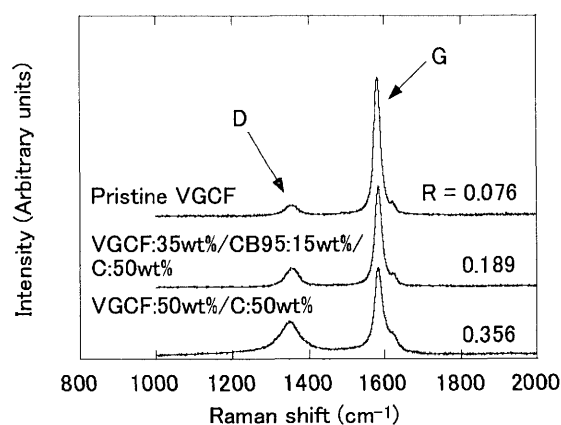


Fig. 3 Raman spectra of the samples, in which numerals represent R-value, respectively.

ラスター創成事業」の一環として実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。また、ラマンスペクトルの測定にご協力頂きました信州大学工学部電気電子工学科助教授 金隆岩先生に感謝いたします。

参考文献

1. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, *Journal of Crystal Growth*, Vol.32, pp.335-349, (1976).
2. 山内壮太郎、宋 星武、二タ村朝比古、崔 英国、荒井政大、遠藤守信、杉本公一、日本材料学会第 52 期学術講演会講演論文集、pp.159 - 160、(2003)
3. 山内壮太郎、宋 星武、二タ村朝比古、崔 英国、荒井政大、遠藤守信、杉本公一、日本機械学会 M&M2003 材料力学部門講演会講演論文集、pp.113 - 114、(2003)
4. R. J. Zaldivar, G. S. Rellick, *Carbon*, Vol. 29 (8), pp. 1155 - 1163, (1991).