

バルクメソフェーズを用いた C/C 複合材料の開発研究〔I〕

Research and development of C/C composite by using carbon fiber cloth and carbonaceous bulk mesophase〔I〕

安 齋 正 博*・大 蔵 明 光*

Masahiro ANZAI and Akimitu OKURA

1. はじめに

前報¹⁾においてマトリックスとして、石炭系のバルクメソフェーズとピッチコークス、石油コークス、黒鉛の各混合粉を用い、PAN系の炭素繊維を用いた一方向強化のC/C複合材料について報告した。今回は、前報において最も強度が出たバルクメソフェーズとピッチコークスの混合粉をマトリックスとして用い、炭素繊維はピッチ系の平織りクロスを使用して、ホットプレス法によりC/C複合材料を作成し、その物理的性質、機械的強度を調査したので報告する。

2. C/C複合材料の製造方法

2-1 供試材料

マトリックス炭素材としては石炭系のバルクメソフェーズとピッチコークスを所定の割合にボールミルに入れ、約1hr混合した粉末を使用した。熱分解重油、タールピッチ等を350~500°Cに加熱するとマトリックス中から、一種の液晶である光学的異方性を示すメソフェーズ小球体(Photo-1)が現れてくる。これがさらに合体・成長して得られる黒色の固まりがバルクメソフェーズ(Photo-2)であり、縮合多環芳香族構造を主体とするものである。その成分はC:78%, H:3.4%, N:1.6%および数%のSを含むもので、900°Cにおける揮発成分(V.M.)は32wt%である。用いた炭素繊維はクレハ製FABRIC-P-200(Plain)であり、ピッチ系の平織りクロスで

ある、見かけ密度は1.61g/cm³、炭素繊維1本の引張り強度が40~50kg/mm²のものである。Photo-3に示すように一束が1200本で、ところどころで繊維が切断している。これはPAN系のように長繊維を引くことができないため、ある程度の長さの繊維を撚って一束にしているためである。

2-2 製造方法とプレス条件

Fig-1にC/C複合材料の製造工程を示す。はじめに、バルクメソフェーズとピッチコークスを粉砕し、混合してマトリックスの原料粉とする。供給された炭素繊維をダイスに入る大きさに裁断し、原料粉と交互にダイス中に積層し、室温にて30MPaの圧力で成形しておく。次にダイスと共に炉中に設置しホットプレスする。プレス条件の決定に際しては、熱重量測定(TG)、示差熱分析(DTA)を参考にした。TG(Fig-2)から明らかなように、バルクメソフェーズの重量は300°Cより急激に減少し、550°C前後から重量減が極端に少なくなる。DTA曲線によれば、約500°Cまで発熱反応が続き、550°C前後で吸熱反応が起こり、それ以上の温度でも吸熱反応が継続している。すなわち500°C以下の温度では吸着しているO₂の燃焼により発熱反応が起こり、それ以上の温度では主に、分解・縮重合による吸熱反応が起こっていると考えられる。約550°Cで一度軟化していたバルクメソフェーズが急激に固化し始めるためにFig-2のようなDTA曲線が得られる。以上のデータを参考にして、Fig-3に示したプレス条件にてホットプレスを行った。また、ホットプレスして得られた試料を以下の条件にて炭化焼成した。

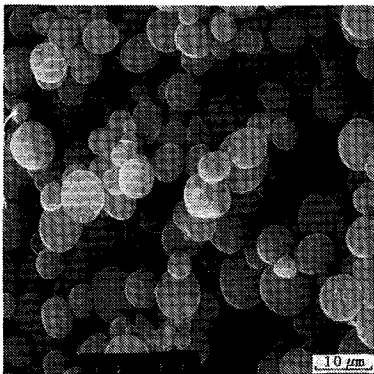


Photo-1 SEM image of carbonaceous mesophase micro-beads.



Photo-2 SEM image of carbonaceous bulk mesophase.

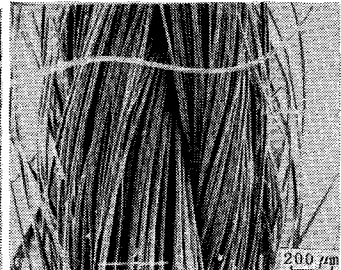


Photo-3 SEM image of pitch-carbon fiber cloth.

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

試料をコークス粉中に埋め、 N_2 ガス雰囲気中、 $200^\circ C/hr$ の昇温速度で $1200^\circ C$ まで加熱し、 $1200^\circ C$ に1hr保持し $200^\circ C/hr$ にて冷却してC/C複合材料を得た。得られた試料をフィンカッターにて切断し、 $30\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の試験片を作成してスパン距離20mmの三点曲げ試験により曲げ強度を測定した。(曲げ試験機：島津製IS-200Tオートグラフ) また、見かけ密度はアルキメデス法により測定した。マトリックスの組織観察は偏光顕微鏡により、炭素繊維とマトリックスの界面は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

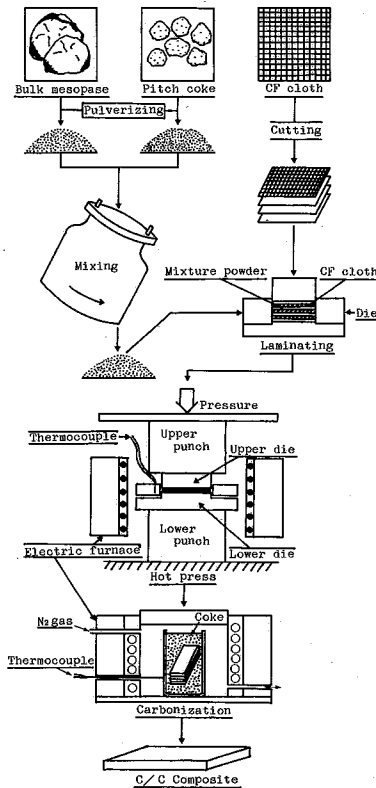


Fig-1 Production process of C/C composites.

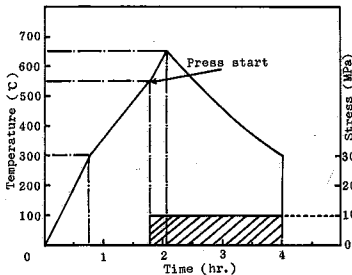


Fig-3 Press condition.

3. 実験結果および考察

3-1 コークス粉の混合による影響

バルクメソフェーズ単体でホットプレスしたものを炭化焼成して得られた試料の偏光顕微鏡写真をPhoto-4(A)に示す。Photo-4(A)から分かるように得られる組織は、流れ縞模様を呈している。このような組織は易黒鉛化性の組織であり、樹脂等のマトリックス炭素材に比して容易に黒鉛組織に移行する。しかし、バルクメソフェーズだけをマトリックスとした場合、写真から分かるように多数の亀裂が発生し、マトリックス単体の強度が低下する。すなわち、繊維状組織の長手方向とその垂直方向では熱膨張率が異なるため、繊維状組織がぶつかり合う所に多数の亀裂が導入されやすい。Photo-4(B)にバルクメソフェーズとピッチコークスの混合粉をホットプレスし、炭化焼成($1200^\circ C$)したものの偏光顕微鏡写真を示す。Photo-4(A)とは異なり等方的な組織を呈している。このように等方的な組織になるとマトリックス全体の熱膨張の異方向性は減少し、亀裂の発生が抑制される。すなわち、今回混合したピッチコークスの影響は、それ自身がフィラーになると同時にマトリックス全体の組織を等方的なものにして、マトリックス中の亀裂阻止効果があると言える。

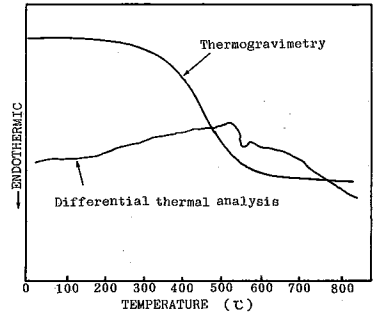


Fig-2 DTA and T.G curves of carbonaceous bulk mesophase prepared from coal tar pitch.

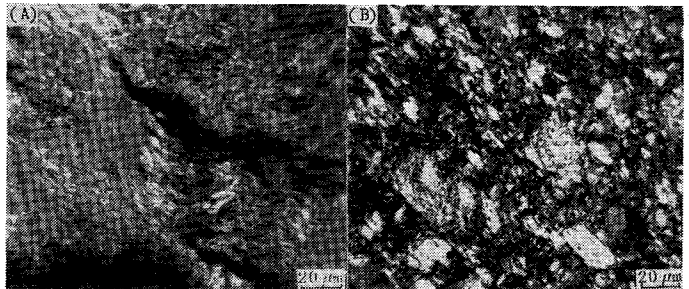


Photo-4 Polarized light microphotograph of Matrix carbon. ((A) : carbonaceous bulk mesophase. (B) : carbonaceous bulk mesophase+Pitch coke)

3-2 成形圧力の影響

Fig-4 にバルクメソフェーズとピッチコークスの混合比が 1:1 のマトリックスを使用した際の成形圧と曲げ強度、成形圧と見かけ密度の関係を示す。炭素繊維の重量比は一定になるように設定したが、成形圧を高くするほどダイスの間隙から軟化したバルクメソフェーズが流出してしまい、成形圧の高いところ (100 MPa) では設定値 (30 Wt%) より 8% 多くなった。なお炭素繊維の重量比 (Wf) は次式より求めた。Wf = Wcf / Wcarbonization ここに Wcf : 積層した際の炭素繊維の重量、Wcarbonization : 炭化焼成した試料全体の重量を示す。一般に成形圧の上昇に伴い組織が緻密化され強度が上昇すると考えられるが、実際には成形圧が最も低いところでの強度が最大となった。成形圧を高くすると試片中に、炭素繊維クロスと平行に亀裂が発生することが確認された。成形圧が 50, 100 MPa の試料は、成形圧が 10, 30 MPa の試料に比して亀裂の発生頻度が大きい。そのため、繊維の重量比 (Wf) が増加しているにもかかわらず曲げ強度は上昇していない。発生した亀裂が応力集中源となって、より低い応力で破壊が起こったものと考えられる。見かけ密度は成形圧にかかわらずほぼ一定の値を

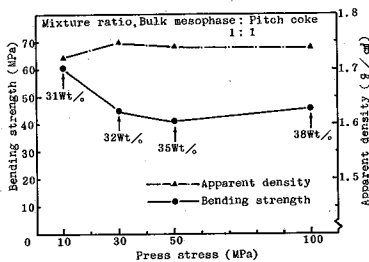


Fig-4 Relation between bending strength,apparent density and press stress of C/C composite.(Pitch-Carbon fiber and Carbonaceous bulk mesophase prepared from coal tar pitch)

示しているが、実際には成形圧の増加とともに炭素繊維 (見かけ密度 1.61 g/cm³) の重量比が増加しているのが分かる。Photo-5 に成形圧 10 MPa, Photo-6 に成形圧 100 MPa で作成し、それを 1200°C で炭化焼成して得られた試料の曲げ試験後の破断面の SEM 写真を示す。成形圧が高い場合には前述したように、炭素繊維の密集部において、マトリックス炭素繊維が剝離している部分が多く見られる。成形圧の増加に伴いこの頻度が大きくなっているのは、以下のような原因が考えられる。

- 1) ホットプレス後にダイスから試料を取り出す際のスプリングバックによるラミネーションクラックの導入。
- 2) 炭化焼成において、炭素繊維とマトリックス炭素の熱膨張の差による亀裂の発生等である。マトリックス中の亀裂の発生は、複合化した繊維と垂直方向に入りやすいということを考慮すると後者のほうが大きな原因であると思われる。Fig-5 に上記と同条件の試料における炭化焼成前と炭化焼成後の寸法変化と成形圧の関係を示す。試料長手方向(L)、幅方向(W)の寸法変化は成形圧

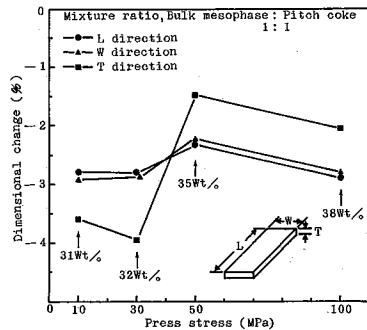


Fig-5 Relation between press stress and dimensional change of C/C composite. (Pitch-carbon fiber and carbonaceous bulk mesophase prepared from coal tar pitch)

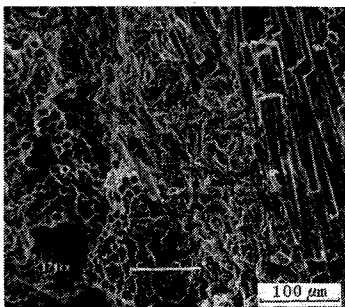


Photo-5 Fracture surface of C/C composite. (press stress : 10 MPa)

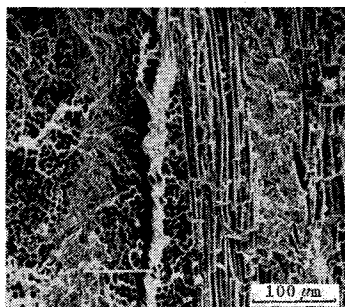


Photo-6 Fracture surface of C/C composite. (press stress : 100 MPa)

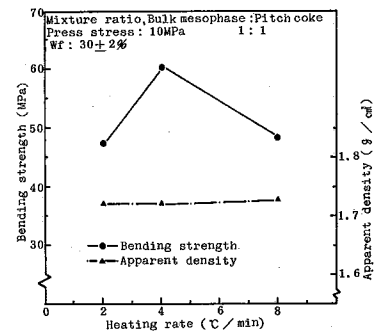


Fig-6 Relation between apparent density,bending strength and heating rate.

研究速報

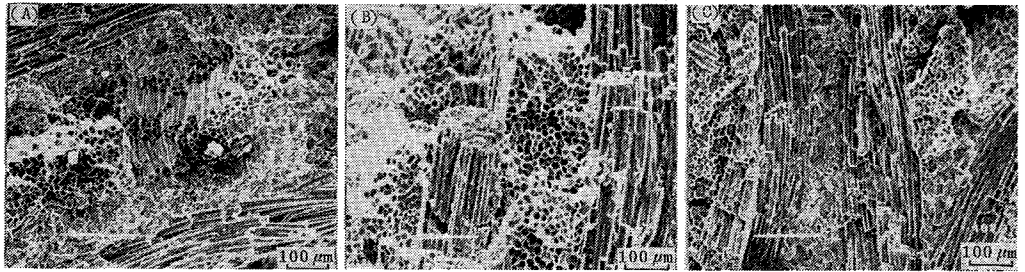


Photo-7 Fracture surface of C/C composite. (Heating rate, (A): 2 k/min (B) 4 k/min (C) 8 k/min)

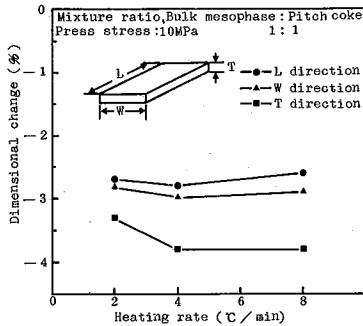


Fig-7 Relation between heating rate and dimensional change.

の変化に関係なく約3%の収縮を示すが、厚さ方向(T)の寸法変化は成形圧が低い場合は大きく、成形圧が高い場合は小さい。すなわち、マトリックス組織がより緻密化された場合は(T)方向の収縮が小さくなり、炭素繊維とマトリックス炭素の熱膨張の差を緩和する部分が減少し、成形圧の高いほうが多くの亀裂が導入されやすいと言える。以上のことから、ホットプレスの際の成形圧は炭素繊維とマトリックス炭素の剝離、マトリックス炭素の亀裂発生を抑制するという点で、10 MPa程度の低い範囲が良好であると言える。

3-3 昇温速度の影響

液相炭化過程においては、液相から固化し始まる温度は非常に重要である。一度固化した組織はあまり変化することなく、炭化焼成しても、処理した温度までその組織は移行され、炭化過程初期段階の組織によって得られる炭素製品の性質がほぼ決定されるからである。本実験で使用した石炭系のバルクメソフェーズはいったん軟化溶解し次に固化するもので、炭化過程において最も重要と思われる温度範囲は300~550°Cの間である。DTA, TG曲線によれば、この温度範囲において分解・縮重合による吸熱、著しい重量減少が見られる。Fig-6に300~550°C間の昇温速度を変化させた場合の昇温速度と見かけ密度、曲げ強度の関係を示す。成形圧は10 MPaと一定にした。また、昇温速度8°C/minは使用した炉の

300~550°C間での上限の昇温速度である。昇温速度の変化にかかわらず、見かけ密度は1.73 g/cm³とほぼ一定であった。昇温速度が早い場合、分解・縮重合反応が促進され、ついで急激に固化するため凍結される空洞が、昇温速度が遅い場合に比して多くなり見かけ密度は低下するものと考えられるが、本実験での昇温速度の変化範囲では見かけ密度の変化は見られなかった。曲げ強度は昇温速度が4°C/minのものが最も高い曲げ強度を示したが、得られた強度は50~60 MPaの範囲であり、各昇温速度において、強度に大きな差は出ない。Photo-7は各昇温速度でホットプレスし、炭化焼成したものの曲げ試験後の破断面のSEM写真であるが、おのおのにおいて顕著な差は見られなかった。本実験では昇温速度が2°C/minの場合は時間がかかる。8°C/minの場合はマトリックス組織には影響はないが脱ガスが激しい等の理由から4°C/minを最適と考え、以下の実験に対しても300~550°C間の昇温速度は約4°C/minとした。Fig-7に炭化焼成した際の焼成の前後における寸法変化を示す。各方向において、昇温速度の変化によって寸法が大きく変化することはなかったが、厚さ方向(T)の収縮が他の2方向に比して大きい。これは使用した炭素繊維が平織りのクロスであるため、試料長手方向(L)と幅方向(W)の変化がほぼ等しくなり、厚さ方向との差が出たものと考えられる。

4. おわりに

石炭系のバルクメソフェーズとピッチコークスの混合粉をマトリックス炭素とした場合の結果をまとめると以下ようになる。

- 1) ピッチコークスを混合することにより、マトリックス炭素の組織は等方状を呈する。
- 2) ホットプレス圧力は10 MPa程度の低い範囲が良い。
- 3) 300~500°C間の昇温速度は4°C/minが良好である。

(1985年4月25日受理)

参考文献

- 1) 安斎正博, 大蔵明光, ホットプレス法によるC/Cの開発研究, 生産研究 36巻9号。