

バルクメソフェーズを用いた C/C 複合材料の開発研究〔II〕

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

安 斎 正 博*・大 蔵 明 光*

Masahiro ANZAI and Akimitsu OKURA

1. はじめに

前編〔I〕¹⁾において、石炭系のバルクメソフェーズとピッチコークスをマトリックス炭素材として用いた際の成形圧力の影響、昇温速度の影響等について述べた。本報告では、同様のマトリックス炭素材を用いた場合の C/C 複合材料の性質に影響を及ぼす因子についてさらに検討した。また、マトリックス炭素材として石油系のバルクメソフェーズとピッチコークスの混合粉を用い、その性質等を石炭系の場合と比較検討した。なお、実験方法、実験条件については、前編〔I〕と同様である。

2. 実験結果および考察

2-1 混合比と繊維重量比 (Wf) の影響(1)

Fig-8 に石炭系のバルクメソフェーズとピッチコークスの各混合比における炭素繊維の重量比と見かけ密度の関係を示す。炭素繊維の重量比の増加とともに、どの混合比の場合も見かけ密度が減少している。これは炭素繊維クロスの見かけ密度 (1.6 g/cm^3) がマトリックス単体の場合よりも低いためである。また、バインダーの役割をするバルクメソフェーズが多い場合のほうが、ガス化して出ていく成分が多くなるために見かけ密度は小さくなると考えられる。実際、混合比 4 : 6 を除いてはその傾向が現れている。Fig-9 に各混合比における炭素繊維の重量比と曲げ強度の関係を示す。バルクメソフェーズとピッチコークスの混合比が 2 : 8, 3 : 7 のように、バインダーとなるバルクメソフェーズの量が少ない場合は、繊維重量比の増加に伴って曲げ強度が低下している。これは炭素繊維の増加とともにバインダー成分 (バルクメソフェーズ) の相対量が減少するため、炭素繊維のまわりにマトリックス炭素がまわり込まない、したがってピッチコークス同士を結合させることができなくなるためであると思われる。バルクメソフェーズとピッチコークスの混合比が 4 : 6, 1 : 1 の場合には前述したものと同対称に、繊維重量比の増加とともに曲げ強度の上昇が認めら

れるが、繊維重量比が低い範囲ではバルクメソフェーズが少ない場合に比して強度が低い。すなわち、炭素繊維の重量比が低い場合はバルクメソフェーズの量が少ないほうが高強度を示し、繊維重量比が高い場合はバルクメソフェーズの量が多いほうが高強度を示す。以上のことから高い強度が得られる試料にはある決まったバインダーの適量 (本実験では 15~35 Wt% の間) が存在し、その値より大きくずれると強度は上昇しないと言える。

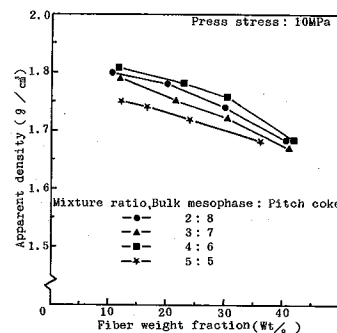


Fig-8 Relation between fiber weight fraction and apparent density of C/C composites. (pitch-carbon fiber and carbonaceous bulk mesophase prepared from coal tarpitch)

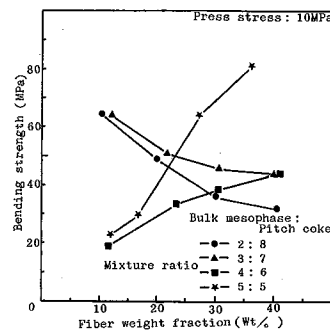


Fig-9 Relation between fiber weight fraction and bending strength of C/C composites. (Pitch-carbon fiber and carbonaceous bulk mesophase prepared from coal tarpitch)

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

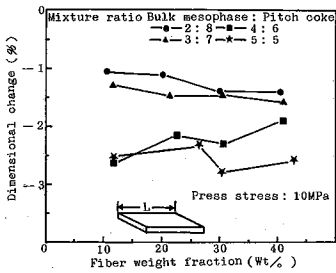


Fig-10 Relation between fiber weight fraction and dimensional change of L direction. (coal)

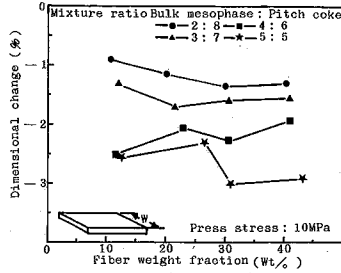


Fig-11 Relation between fiber weight fraction and dimensional change of W direction. (coal)

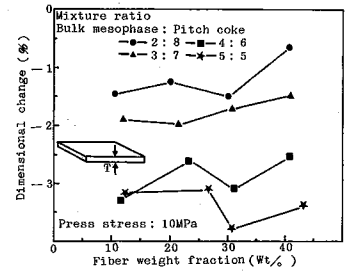


Fig-12 Relation between fiber weight fraction and dimensional change of T direction. (coal)

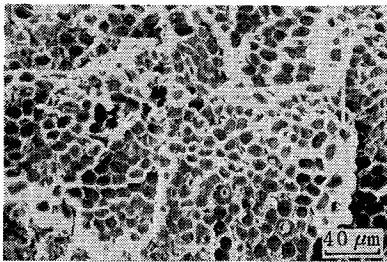


Photo-8 Fracture surface of C/C composite. (Mixture ratio Bulk mesophase (coal) : pitch coke, 1 : 1, Wf : 36%, Bending strength 110MPa)

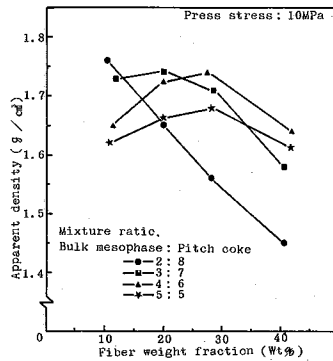


Fig-13 Relation between fiber weight fraction and apparent density of C/C composites. (pitch-carbon fiber and carbonaceous bulk mesophase prepared from crude petroleum.)

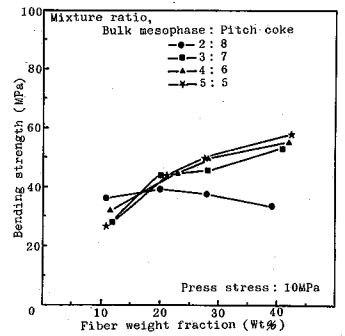


Fig-14 Relation between fiber weight fraction and bending strength of C/C composites. (Pitch-carbon fiber and carbonaceous bulk mesophase prepared from crude petroleum.)

Fig-10, 11, 12 に各混合比における炭素繊維の重量比と炭化焼成前後の長手方向 (L), 幅方向 (W) および厚さ方向 (T) の寸法変化の関係を示す。いずれの場合もバルクメソフェーズの割合が多くなるほど大きな収縮を示す。混合したピッチコークスはすでに炭化してあるものであり、1200°Cで焼成してもほとんど収縮しないということ考えると、収縮の大部分はバルクメソフェーズが炭化する際の有機成分のガス化によるものと思われる。実際、今回使用した石炭系バルクメソフェーズの900°Cでの揮発分は32 Wt%であり、1200°Cで炭化焼成しているのでさらに多くの揮発分が出る。また、長手方向と幅方向の収縮はほぼ同じであるが、厚さ方向の収縮は前者の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クロスであるため、長手方向、幅方向は収縮が炭素繊維により抑制されるが、厚さ方向は繊維とマトリックス炭素が層状に積み重なっているため両方向に比して収縮が大きくなるものと思われる。Photo-8 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、繊維重量比36%、成形圧10 MPaで成形したC/C複合材の曲げ試験後の破断面のSEM写真を示す。これは石炭系のバルクメソフェーズを用いたものの中で最も高い曲げ強度約110 MPaを得たものである。このように高い曲げ強度

が得られた試料は、低い曲げ強度の試料に比して、マトリックス炭素の繊維密集部分へのまわり込みが良く、炭素繊維とマトリックス界面の接合状態が良好である。

2-2 混合比と繊維重量比 (Wf) の影響 (2)

2-1 において、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材に用いた場合の種々の影響について述べた。ここでは、石油系のバルクメソフェーズを用いた場合と石炭系のバルクメソフェーズを用いた場合との比較検討をした。使用した石油系バルクメソフェーズの成分は、C:88%, H:4.4%, および数%のSを含むものである。925°Cにおける揮発分 (V.M.) は33.5 Wt%である。石炭系の場合とほぼ同様の揮発分であり、炭素材料の前駆体としてはあまり差がないものと言える。使用した炭素繊維はクレハ製FABRIC-P-200、実験方法、条件、炭化焼成条件は石炭系の場合と同じである。

Fig-13 に石油系のバルクメソフェーズとピッチコークスの各混合比における炭素繊維の重量比と見かけ密度

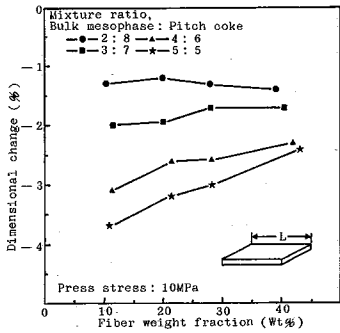


Fig-15 Relation between fiber weight fraction and dimensional change of L direction. (petroleum)

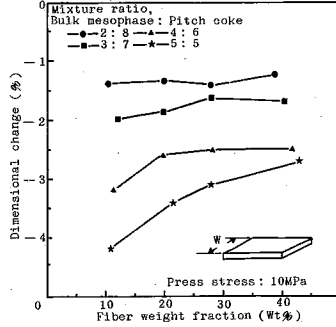


Fig-16 Relation between fiber weight fraction and dimensional change of W direction. (petroleum)

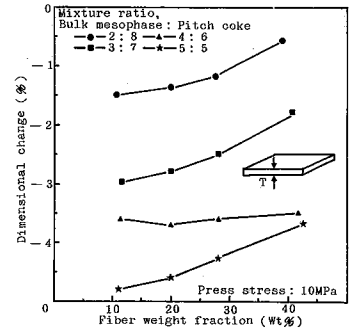


Fig-17 Relation between fiber weight fraction and dimensional change of T direction. (petroleum)

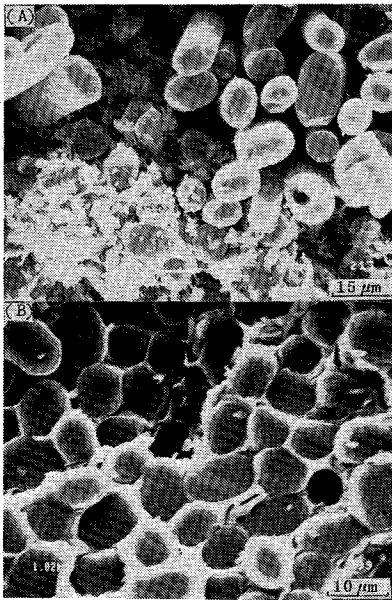


Photo-9 Fracture surface of C/C composites. (Mixture ratio Bulk mesophase (petroleum) : pitch coke, (A) 2 : 8, (B) 1 : 1, Wf : 40%)

の関係を示す。石炭系バルクメソフェーズを用いたときのような明確な相関関係は得られないが、繊維重量比の増加とともに見かけ密度が減少する。Fig-14に各混合比における炭素繊維の重量比と曲げ強度の関係を示す。石炭系バルクメソフェーズの場合と異なり、バルクメソフェーズ量の変化によって強度が変わることがなく、繊維重量比の増加に伴い曲げ強度が上昇している。しかし、得られた最高曲げ強度は石炭系の場合に比して低い値である。この原因については後述する。Fig-15, 16, 17に各混合比における炭素繊維の重量比と炭化焼成前後の長手方向(L)、幅方向(W)、および厚さ方向(T)の寸法変

化の関係を示す。長手方向と幅方向の収縮は、バルクメソフェーズの割合が少ない場合はほぼ一定であり、多い場合には大きな収縮を示す。厚さ方向の収縮が両方向に比して大きな収縮を示すのは、石炭系バルクメソフェーズの場合と同じであるが、石油系のほうが石炭系に比していずれの方向も約1%大きな収縮を示している。Photo-9にバルクメソフェーズとピッチコークスの混合比が2:8(A), 1:1(B), 繊維重量比40%, 成形圧10MPaで成形したC/C複合材の曲げ試験後の破断面を示す。バルクメソフェーズの割合が少ないほうは繊維密集部へのマトリックスのまわり込みが十分でない。これに比してバルクメソフェーズの割合が多い場合は、石炭系の場合と同様に繊維密集部へのマトリックス炭素のまわり込みが良好である。しかし、石油系のバルクメソフェーズの場合は前述した様に石炭系のバルクメソフェーズに比して最高曲げ強度が約30~40%高い。これは以下のように考えられる。Photo-10に石油系のバルクメソフェーズとピッチコークスの混合比が1:1の試料の表面のSEM写真を示す。写真から分かるように石油系の場合は、炭化焼成によって試料表面に多数の亀裂が導入される。このようにマトリックス自身に亀裂が多数発生した場合、炭素繊維を複合化しても複合化したことによ

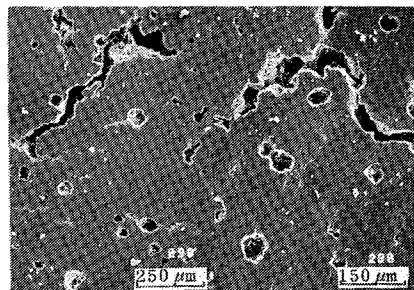


Photo-10 SEM image of Matrix carbon Surface.

研究速報

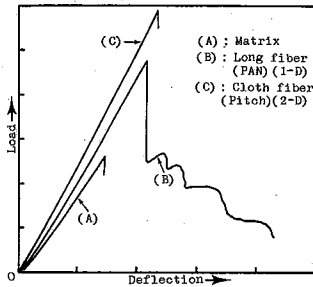


Fig-18 Load-deflection curves of C/C composites and Matrix carbon solid.

って強度の上昇は望めない。石炭系に比して石油系のほうが亀裂が入る原因としては、前述したように炭化後の収縮が石油系のほうが大きいこと、また X 線回折の結果から石油系のバルクメソフェーズを用いた場合と石炭系のバルクメソフェーズを用いた場合では Lc に差があり、石油系のほうが Lc が大きいこと等が挙げられる。Lc が大きいほうがより黒鉛化が進んでいるということである。したがって、マトリックス単体の組織は石油系のほうが繊維状組織に移行しやすく、繊維状組織に移行すればバルクメソフェーズ単体でホットプレスしたときのようにマトリックス中に多数の亀裂が発生しやすくなる。

2-3 C/C 複合材料の破壊挙動

Fig-18 に C/C 複合材料の曲げ試験によって得られた荷重-歪曲線を示す。(A) はマトリックス単体、(B) は PAN 系の炭素繊維を一方に 4 層配向したものの、(C) は今回用いたピッチ系炭素繊維を 10 数層積層したものである。マトリックス単体 (A) においては典型的な脆性破壊を示している。PAN 系の炭素繊維 (1-D) の場合は (B) に示すような複雑な形状の荷重-歪曲線を示し、炭素繊維とマトリックスの一層ごとの剝離が Fig-18 に示すごとく段状を呈している。ピッチ系炭素繊維クロスを用いた (C) の場合は、マトリックス単体の荷重-歪曲線と同様の形状を呈している。これは使用した炭素繊維が PAN 系の場合と異なり、やや短い炭素繊維を撚り合わせて束を作りクロスを織っているため、マトリックス単体と同様に脆性破壊するものと思われる。

3. おわりに

C/C 複合材料のマトリックス炭素材として石炭系、石

Table-1 Property of C/C composites.

炭素繊維/炭素複合材料の特性

特性	素材構成(強化繊維/マトリックス)		
	炭素質/炭素質	黒鉛質/炭素質	炭素質/炭素質
密度 (g/cm ³)	※ 1.38	※ 1.40	1.68
曲げ強さ (kg/cm ²)	980	1230	800 (Avg.) 1100 (Max.)
引張り強さ (kg/cm ²)	490	620	—
弾性率 (kg/mm ²)	1120	1890	—

※ Carborundum 社製 CARB-I-TEX (商品名) の特性 (同社カタログによる)。

油系バルクメソフェーズを用いた結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) 今回の実験のように簡易なホットプレス法により、バルクメソフェーズとピッチコーキスの混合粉をマトリックス炭素材に用いて C/C 複合材料を作成することができた。
- (2) 石炭系バルクメソフェーズにおいて混合比が 1 : 1、成形圧 10 MPa、繊維重量率 36% の条件で最高曲げ強度 110 MPa (平均強度 80 MPa) を得た。参考のために Table-1²⁾ に他の C/C 複合材料との強度比較を示す。
- (3) 石炭系バルクメソフェーズのほうが石油系のバルクメソフェーズに比して高い曲げ強度が得られた。
- (4) この方法によって、さらに高強度の C/C 複合材料を作成するには、別種の炭素繊維、他のマトリックス、繊維表面の改質等の検討が必要である。

最後に本実験を遂行するに当たり、実験の協力、種々の助言をしてくださった当研究室の萩原茂示氏、張東植博士に感謝します。また、炭素繊維を提供してくださった呉羽 K.K.、石炭系バルクメソフェーズ、石油系バルクメソフェーズを提供してくださった三菱化成 K.K.、興亜石油 K.K. の各社に感謝の意を表します。

(1985 年 4 月 25 日受理)

参考文献

- 1) 安齋正博, 大蔵明光: 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], 生産研究, 37 巻, 7 号
- 2) Carborundum 社カタログ