

## ホットプレス法による C/C の開発研究

Development of C/C composite by Hot pressing method.

安 齋 正 博・大 蔵 明 光\*

Masahiro ANZAI and Akimitu OKURA

### 1. はじめに

炭素繊維/炭素複合材料(C/C)は米国で炭素繊維の工業生産が開始されてまもなく、CFと同様に宇宙開発用の耐熱材料として研究開発が続けられてきた。C/Cは優れた特性を有し、現在ロケットのノズル、スペースシャトルのノーズ・リーディングエッジや航空機のプレーキディスクなどの宇宙航空機部材として使用されており、さらに各方面への応用が期待されている。

C/Cの従来の製造方法は大別して次の2通りがある。<sup>1)</sup>

1) マトリックスとしてフラン樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を用い、CF中に樹脂を含浸させ炭化させる方法。(用途によってはさらに高温で黒鉛化処理する)

2) 熱分解炭素を加熱したサブストレート(CF)上に沈積させる方法。この場合、沈積炭素の原料となるメタンやプロピレンなどの低炭素数炭化水素がマトリックスの原料となる。本研究では、マトリックス炭素材としてコールタールピッチを原料とするバルクメソフェースを用い、従来の方法と異なる簡易なホットプレス法によりC/Cの製造を試みた。

### 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バルクメソフェース粒にピッチコークス粉、石油コークス粉、黒鉛粉をそれぞれ1:1の割合に混合した3種類の混合粉を使用した。熱分解重油、タールピッチ等を350~500°Cの間に加熱すると光学的等方性のマトリックス中から、一種の液晶である光学的異方性のメソフェース球体が現れてくる。<sup>2)</sup>これがさらに合体・成長して得られた黒色の固まりがバルクメソフェースであり、縮合多環芳香族構造を主体とするものである。成分はC:80~90%、H:2~3%、N:1~2%および数%のSを含む。バルクメソフェースを

300 μm以下に粉碎し、ピッチコークス粉(5~6 μm)、石油コークス粉(5~6 μm)、黒鉛粉(300 μm以下)とそれぞれ混合し、得られた粉末を原料として用いた。炭素繊維はポリアクリロニトリル系のもので、直径約7 μm、引張り強さ270 kg/mm<sup>2</sup>、比重1.74の高強度炭素繊維である。

#### 2-2 製造方法とプレス条件

製造工程の概略は次のとおりである。炭素繊維は12000本の束の状態で供給される。これをブローアを用いて広げ所望の長さにカットする。次にダイス(60 mm×30 mm×h mm)中に混合粉と炭素繊維を交互に積層し、室温で30 MPaの圧力で予備成形する。それをダイスごと炉の中に入れてホットプレスする。プレス温度は600°Cと低いのでさらに1000°C以上で炭化焼成する。ホットプレス条件はバルクメソフェース粉の示差熱分析(DTA)、熱重量測定(TG)により決定した。TGにおいては約300°Cから急激に重量の減少が始まり、連続的に500°C付近まで減少し、約550°Cから減少率が小さくなり、DTAにおいては、300°Cから発熱反応が盛んとなり470~480°Cから吸熱反応となり400~550°Cの間で最も分解縮合反応が盛んになることがわかる。またバルクメソフェースは約300°Cから急激に粘性が低下し、520~530°Cで固化し始めることが直接観察により確認された。以上のことを基にしてFig.1に示すようなプレス条件を設定した。最も分解・縮重合が盛んとなる300~500°Cまでは2~3°C/minとし、300°C以下の昇温速度に比してかなり遅くした。また、500~600°Cまでは3~4°C/minとした。<sup>3)</sup>加圧開始温度は550°Cとし600°Cまで一定圧をかけた。プレス圧は10,30,50 MPaの3種類を採用した。加圧開始温度を550°Cとしたのは、それ以下の温度で加圧すると、軟化しているバルクメソフェースがダイスの間隙から流出してしまうためである。なお600~300°Cに冷却中も試料の収縮を防止するために加圧しておき、300°Cで加圧をやめ炉から出し、ダイスから試料を取り出し最後に炭化焼成を行った。これらの条

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

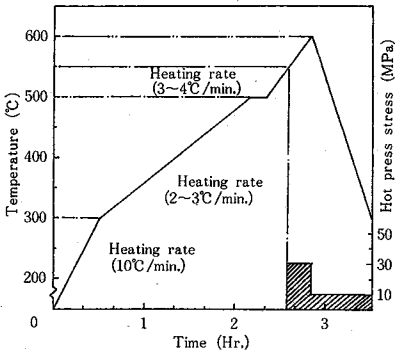


Fig-1 Pressing condition

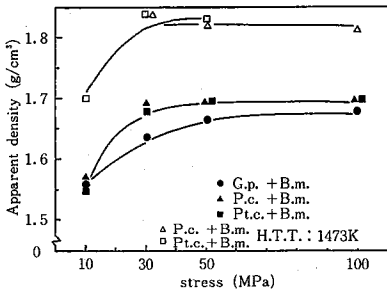


Fig-2 Relation between stress and apparent density of matrix using three kinds of materials.

件でバルクメソフェースとピッチコークス, バルクメソフェースと石油コークス, バルクメソフェースとグラファイトを用いて試料を作成した。また, バルクメソフェースとピッチコークスをマトリックスとしたC/C複合材料を作成した。これらの試料から30mm×7mm×3mmの試験片を切り出し, 見掛け密度, 曲げ強度を測定した。さらにその組織を偏光顕微鏡によって観察し, 機械的強度と組織の関連について考察した。

3. 実験結果および考察

3-1 マトリックス単体の性質

Fig-2にバルクメソフェースとグラファイト(B.m.+G.P.), バルクメソフェースとピッチコークス(B.m.+P.C.), バルクメソフェースと石油コークス(B.m.+Pt.C.)をマトリックスとしたさいのプレス圧と見掛け密度の関係を示す。いずれの混合粉を用いてもホットプレスしただけの試料は, 30MPa以上のプレス圧では1.7g/cm³に近づく。フィラーとしてコークス粉あるいはグラファイト粉を混合してあるために, 600°Cという低い温度でプレスしたにもかかわらず, かなり高い値を示した。炭化焼成によって見掛け密度は1.8g/cm³と増加している。高温処理(1200°C)によって炭素以外の有機成分がガス化し空孔が増加するが, 縮重合により全体が

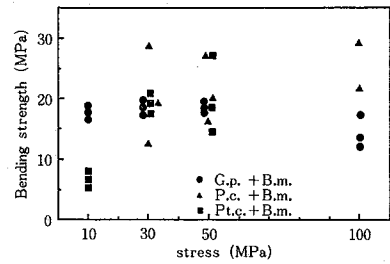


Fig-3 Relation between stress and bending strength of matrix.

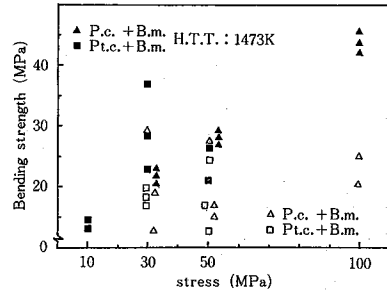


Fig-4 Relation between stress and bending strength of matrix. (As produced and heat treated.)

なり収縮するために密度が上昇するものと思われる。一般炭素材の見掛け密度は, 炭素質で1.5~1.7g/cm³であるので, バルクメソフェースを用いた炭素材の見掛け密度はこれに比べると高い値である。

マトリックス単体の機械的性質については3点曲げ強度を測定した。曲げ試験は島津製IS-200Tオートグラフにより, スパン20mm, クロスヘッドスピード1mm/minの条件で試験を行った。曲げ強度は次式より求めた。 $\sigma = 3Ll/2bt^2$  (L: 荷重l: スパンb: 試料幅t: 厚さ) Fig-3に各種混合粉のホットプレス圧と曲げ強度の関係を示す。いずれの混合粉を用いても曲げ強度は15~30MPaの間であり, 圧力の増加に伴う正の相関関係は示さない。3種類の混合粉のなかでは, バルクメソフェースとピッチコークスの混合粉をマトリックスとしたものが最も高い曲げ強度を示した。

Fig-4にB.m.+P.C., B.m.+Pt.C.をホットプレスしたもの, およびその試料を炭化焼成したものの曲げ強度とプレス圧の関係を示す。焼成は熱処理温度1200°C, 保持時間1hr, 昇温速度200°C/hr., コークス粉中に試料を埋め窒素雰囲気中で行った。炭化焼成した試料の強度は20~30MPaであり, ホットプレスのみ比して強度が上昇している。最も強度が高いものはマトリックスB.m.+P.C. プレス圧100MPaの試料を炭化焼成したもので, 40~45MPaの強度を得た。

Photo-1にB.m.とP.C.の混合粉をホットプレスした

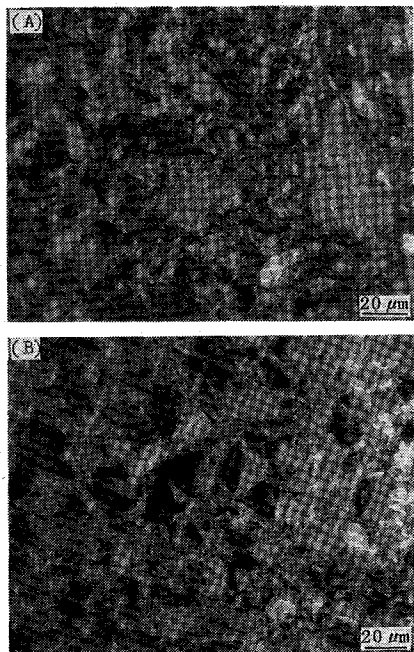


Photo-1 Polarized light microphotograph of carbon solid cross section (A): AS produced (B): After H.T.T. (1473 K)

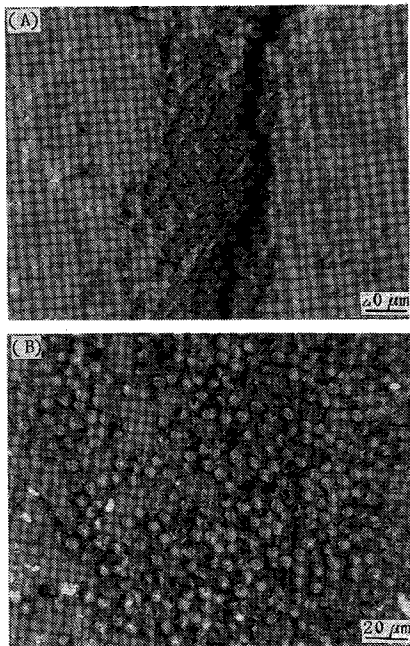


Photo-2 Polarized light microphotograph of C/C composite cross section (A): Low strength. (B): High strength.

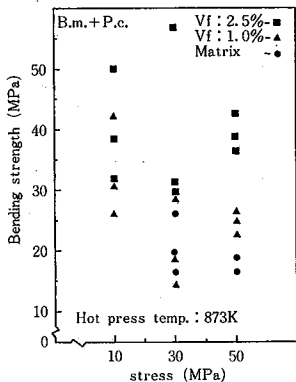


Fig-5 Relation between stress and bending strength of Matrix and C/C composite.

もの(A),炭化焼成した試料断面(B)の偏光顕微鏡写真を示す。(A)はプレス圧30MPa,曲げ強度30MPa,(B)は同様の試片を炭化焼成したもので曲げ強度40MPaの組織である。炭化焼成によって流れ縞模様が部分的に見られるが,全体的には発達せず等方的な組織を示す。バルクメソフェースを炭化すると全体的に流れ縞模様を形成するが,混合したコークス粉がその発達を抑制して等方的な組織になるものと思われる。

3-2 C/C 複合材料の性質

C/C 複合材のマトリックス炭素材としては,最も強度が出たバルクメソフェースとピッチコークスの混合粉を

用いた。Fig-5にプレス圧と曲げ強度の関係を示す。全体的に繊維による複合化により,マトリックス単体でホットプレスした場合に比すると各条件において強度が上昇している。しかし,繊維を複合化してもマトリックス単体より強度が低下する場合がある。これは,繊維とマトリックスの界面の接合状態が大いに関連している。すなわち,界面の接合状態が不良な場合は,マトリックスと繊維の界面が亀裂の発生場所となり,いったん発生した亀裂はプレス中,あるいは冷却中にさらに拡大され,亀裂先端近傍に応力集中が起こり低い荷重で破壊が起こるものと思われる。Photo-2(A)にマトリックス単体より強度が低いC/C複合材の偏光顕微鏡写真を示す。強度が低いものは,このように繊維とマトリックスの界面に亀裂が発生している場合が多い。Photo-2(B)に高い曲げ強度を得た試料の組織を示す。プレス圧30MPa,Vf:2.5%,曲げ強度約60MPaである。強度が高いものは繊維とマトリックスの界面の接合状態が良好で,繊維が密集している部分でも界面に亀裂が発生することが少ない。また,繊維の配向も均一である部分が多い。すなわち,均一に繊維が配向しているもの,マトリックス中,繊維とマトリックスの界面に亀裂が発生しないものは高い強度を得ることができる。本実験で用いた炭素繊維は12000本のトウの状態で供給される。繊維を広げる場合,繊維とマトリックス原料粉を積層する場合,その作業は手作業なので,

## 研究速報

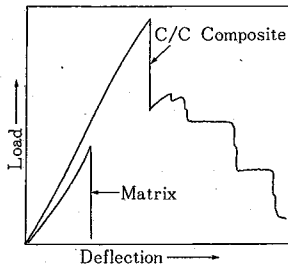


Fig-6 Load-deflection curves of C/C composite and carbon solid (Matrix)

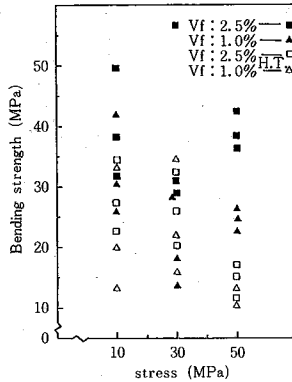


Fig-7 Relation between stress and bending strength of C/C composite.

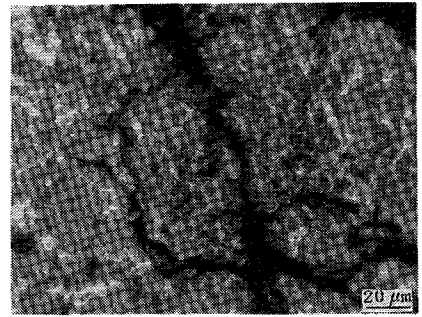


Photo-3 Polarized light microphotograph of C/C composite cross section (H.T.)

常に同じ状態で繊維を配向させることはできない。これを機械的に均一に積層することができれば、さらに強度が上昇すると思われる。

繊維を複合化することによりマトリックス単体よりも強度が上昇したのは前述したとおりであるが、同時にその破壊挙動も変わる。Fig-6にC/Cおよびマトリックスの曲げ試験によって得られた荷重-歪曲線の代表例を示す。マトリックス単体では典型的な脆性破壊を示すが、C/Cにおいては複雑な形状の荷重-歪曲線を示す。このように繊維による複合化によって、本来脆性な炭素材料の破壊挙動が変わる。

一般に炭素材料は1000°C以上の温度で炭化処理、あるいは、さらに高温で黒鉛化処理して使用される。本研究ではプレス温度が600°Cと低いため、マトリックス中に有機成分を含むので、マトリックス単体の場合と同条件にて炭化焼成を行った。Fig-7にVf1%, 2.5%のC/Cのホットプレスのみと炭化焼成(H.T.)した試料の曲げ強度とプレス圧の関係を示す。マトリックス単体の場合、炭化焼成により強度は上昇したが、炭素繊維を複合化したものは焼成による強度の上昇は見られない。繊維により複合化した試料は、繊維の長手方向とほぼ垂直に肉眼で確認できるような亀裂が生じている。これはVfを増せばなお一層顕著に現れる。亀裂が発生する原因は炭素繊維とマトリックスの熱膨張率の差によるものと思われる。マトリックスの線膨張率は炭素繊維のそれに比して大である。このように繊維とマトリックスの膨張率が異なる場合、たとえば、冷却中にマトリックスは繊維より収縮するので、繊維とマトリックスの接合が良好である程界面近傍に亀裂が入り易くなり、Fig-7中でプレス圧50MPa、炭化焼成した試料の強度が最も低いのはこの効果が顕著に現れたためであると思われる。

Photo-3にプレス圧10MPa、Vf2.5%の試料を1200°Cで焼成したものの組織を示す。繊維とマトリックスの界面に亀裂が生じている。このような亀裂が多数発生した場合、マトリックス単体のときと異なり炭化焼成による強度の上昇は望めない。

#### 4. おわりに

従来の製造方法と異なる簡易なホットプレス法によりC/C複合材料を作成することを目的とし、マトリックス炭素材としてバルクメソフェースを原料としてC/Cの製造を試みた。マトリックス単体では、フィラーとしてピッチコークスを混合したものをプレス圧100MPa、1200°Cで焼成したもので40~45MPaの曲げ強度を得た。同様のマトリックスに繊維を入れたVf2.5%の試料で30~60MPaの曲げ強度を得たが、炭化焼成により強度の上昇は見られなかった。

今後、繊維の選択とその配向性、良好なマトリックスの選択、炭化焼成の条件等の問題点を改善することにより、さらに高強度のC/C複合材がホットプレス法によって作成可能であると思われる。

最後に、材料を提供していただいた三菱化成K. K.東邦ペスロンK. K.、実験に協力していただいた萩原茂示氏、張東植博士に感謝の意を表します。

(1984年5月26日受理)

#### 参考文献

- 1) 近西邦夫 C/C複合材料の将来動向に関する調査 複合材料次世代技術動向調査研究(下)
- 2) 大谷杉郎ほか 炭素化学の基礎 オーム社
- 3) 山田泰弘ほか メソカーボン・マイクロビーズを原料とする炭素材の製造(1) 炭素 1977 No.88