繊維強化複合材料の新展開

C/C 複合材料の新展開

安田 榮一*

1. はじめに

繊維強化複合材料の中でFRPに次いで歴史があり、かつ工業化されているのがC/C複合材料(C/Cコンポジット、あるいはカーボンカーボンとも呼ばれている)である。すなわち、炭素繊維が1960年代に工業化の一步を辿り始めた直後から研究がスタートし、1970年には既にCarbon/Carbon Compositeというタイトルのついた論文が報告された⁽¹⁾。世界に先駆けてその論文を報告したのが故 Prof. Dr. Erich FITZER (Institute fuer Chemische Technik der Univeristaet Karlsruhe)である。最初の論文が出て5年後には、何と英国とフランスの共同開発の超音速ジェット機のコンコルドのブレーキ材料として搭載されたというから驚きである。20年以上経った現時点でも引張強度を落とさずに剪断強度を向上させる事、並びには耐酸化性の発現という未解決の大きな課題が残っていると言うのにである。いずれにしても、C/Cコンポジットの研究は着実に進められ、現在では、世界中の大型旅客機(B747, B767, B777, A300, A320等)、戦闘機およびスペースシャトルに搭載されている。

日本のC/Cコンポジットに目を転じると、些かお寒い感じである。其れというのも旅客機のブレーキという大きな市場が航空機会社のライセンス契約で押さえられ、我が国でいくら良いものを作っても参入できないため、工業化に踏み切れないことが研究者数が少なく、工業化もあまり進んでいない。それでも、現在C/Cコンポジットのカタログを作って工業化している企業が増え、現在4~5社になっており、ホ

ットプレスや半導体の治具、レーシングカーのブレーキは既に実用化されており、核融合炉の第一壁材料や日本番スペースシャトルの耐熱材料に試用されている。我が国の炭素繊維(CF)とC/Cコンポジットに関する研究発表(炭素材料学会の年会と機関誌)の推移を図1に示す。1988年頃からCFに関する研究が増え、その1~2年後にC/Cの発表が増えている。これは、国家プロジェクトの次世代産業基盤技術研究「超耐環境先進材料」で8年計画のプロジェクトがスタートしてその成果が報告され始め、一気に研究発表が増えたと言える。そのプロジェクトも昨年終了したが、幸い科学技術基本法のお陰で、1996年には日本学術振興会の未来開拓で「炭素材料中への機能性ナノ、ミクロスペースの創製」が5年

図1 炭素材料学会に報告されたCFならびにC/C関連の研究報告数の推移。

* 東京工業大学教授；応用セラミックス研究所・構造デザイン研究センター(〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259)
Future Development of Carbon/Carbon Composite; Eiichi Yasuda (Center for Materials Design, Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)
Keywords: carbon, carbon fiber, composite, carbon carbon composite, carbon alloys, microstructure, high temperature
1998年2月2日受理

のプロジェクトとして採択され、1997年には文部省・科研費・重点領域研究「カーボンアロイ」(3年計画で著者が領域代表を務めている)が走っており、その中にも多くの研究グループがC/C複合材料の研究を進めている⁽²⁾。また、1998年には通産省のプロジェクトとして「フロンティアカーボンテクノロジー」が走ることも決まったようで、C/C周辺が大変賑やかな昨今である。図1で次世代が終わっても順調にC/Cコンポジットの研究が進められているのはこれらの恩恵が大である。

2. アロイングによるC/C複合材料の新展開

C/Cコンポジットは、軽量で高強度・高弾性な炭素繊維をフィラーとし、マトリックスも炭素から構成されるオールカーボンの複合材料である。炭素の常圧での安定相は黒鉛であり、共有結合の六員環の炭素網面を積み重ねた構造である。その網面間の結合はファンデルワールス結合であるが故に積み重ねが崩れやすい。これに対し網面内の結合は極めて強い。すなわち、網面内のポテンシャルの谷が深いため、面内の弾性率は極めて高く、強度も高く、フォノンの伝導性も高く、ポテンシャルの非対称性も小さいため熱膨張率が低い。これが、黒鉛材料の特性であり、これらの特性を高温用の構造材料に出来る限り有効に利用しようとした材料がC/Cコンポジットである。

C/Cコンポジットの予想される限界の物性値を表1に示す⁽³⁾。

前述したように、黒鉛は極端な異方性結晶であり、表の特性値は特定の方向に限られる。例えば、高弾性を得るために、炭素繊維では c 軸を繊維軸に垂直に $\pm 5^\circ$ 以内に揃える事が重要であり、そのための努力がなされている。熱伝導率も面内のみの伝導と考えて差し支えない。すなわち、 ab 軸の結晶子寸法を大きくし、必要な方向に配向させることが、高熱伝導性を達成するポイントである。バルク体の熱膨張は、2桁以上も異なる c 軸と ab 軸の熱膨張係数の差に起因して、焼成温度からの冷却過程でマイクロクラックが発生し、このマイクロクラックが緩衝帯となって熱膨張係数を小さくしているが、複合材において c 軸を配向させるとその方向の熱膨張係数が極端に高くなり、直交方向は小さくなり、673 K迄負の熱膨張係数を示し、異方性が強くなることもある。すなわち、炭素材料の特性は、結晶子の配向を変化させることに

より大きく変化する。繊維系複合材料は、繊維の配向が特性を大きく支配する。最も異方性の高い一軸配向(UD)材、二次元的な異方性の2D材、三次元的に配列し等方的に近くした3D材がある(繊維の方向数で表現した4D材、6D材、7D材等もある)。このように、C/Cコンポジットにおいては繊維の配向とマトリックスの配向の両面から特性制御が可能である。これはとりもなおさず、ナノからミクロにかけてのアロイングである。

さて、C/C複合材料における現時点での大きな課題は、耐酸化性の向上と、剪断強度の向上である。

剪断強度の向上には、繊維の微細構造を制御して繊維自身の剪断強度あるいは圧縮強度を向上させ、マトリックス組織を制御して剪断強度の向上を達成させることに加えて、界面の結合を強固にする必要が有る。これに関しては、いくつかの研究が進められている⁽⁴⁾。

耐酸化性の向上の方法として、部材の外表面をSiC等の耐酸化性物質で覆う研究が主流である。事実、超耐環境先進材料のプロジェクトでは、SiC被覆あるいはIrによる被覆の研究が進められた⁽⁵⁾。確かに重要な方法であるが、前述のように熱膨張係数が被覆材と異なり熱応力で亀裂が入りやすいし、外部から何かが衝突して亀裂が入る可能性がある。一度亀裂が導入されるとそこから酸素が進入し、外見を保つことができても、中は酸化され続け、最終的には皮だけになる。これを避けるためには、材料自身を自己修復型あるいは酸化防止型にする必要が有る。その場合、複合材料の各パートを自己修復型にする必要がある。最近の論文で英国リーズ大学のRand教授らは、炭素繊維原料のピッチに耐酸化性のSi化合物をブレンドし、これを用いて炭素繊維を作っている⁽⁶⁾。得られた繊維の耐酸化性はかなり高いようである。

以下に、著者らが進めている研究の一端を紹介する。

(1) 沃素による前駆体のアロイング

C/C複合材料の特性が組織に大きく左右されることは上述したが、その組織を制御する方法は、炭素の前駆体の種類によって異なる。経済性、操作性から考えると、前駆体をピッチに求めることが多い。このピッチは、加熱すると熔融状態を経るため、炭素化の過程で繊維成形体から流れ出してしまふ。加えて、ピッチの流れに起因して、あるいは、炭素繊維表面の官能基との反応に起因して、黒鉛層面の発達が顕著となり、特定な方向への熱伝導率の向上に有効ではあるが、

表1 一般炭素材料の特性とC/Cコンポジットに予想される限界値。

物 性	予想限界値	一般炭素材料	物 性	予想限界値	一般炭素材料
弾 性 率	840 GPa	9~ 30 GPa	熱膨張係数	$-0.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$(1 \sim 6.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
引張強さ	5700 MPa	20~100 MPa	電気伝導度	$0.4 \mu\Omega \cdot \text{m}$	$5 \sim 50 \mu\Omega \cdot \text{m}$
熱伝導率	$1500 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	$10 \sim 160 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	密 度	$2.2 \text{ Mg}/\text{m}^3$	$1.4 \sim 2.1 \text{ Mg}/\text{m}^3$

強い配向は剪断強度の極端な低下を来す。また、含浸容易なピッチは揮発分が多く、最終的に炭素となる量(炭素収率)が低い。含浸したピッチマトリックスを熔融温度以下で沃素を反応させる事により、これらの問題を一気に解決する事が可能であることを見出した⁽⁷⁾。

具体的には、軟化点の低い石炭系ピッチ(SP: 374 K)を、 $\phi 6 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ に成形した炭素繊維束に含浸し、フェルト等で沃素との直接接触を避けて、密閉容器に入れ、これを容器ごと 363 K の乾燥器にセットする。所定時間沃素処理を施した後、容器から取り出し、 $4.2 \times 10^{-2} \text{ K/s}$ の昇温速度で加熱し、1073 K で 3.6 ks 処理後の質量を沃素処理時間の関数としてプロットした結果を図 2 に示す。363 K, 72 ks で沃素は約 40 質量% 吸収され、その結果、炭素収率は沃素処理しないピッチの 55% から 77% へ向上する。試料の組織を見ると沃素処理をしないとバルクメソフェースの発達した流れ組織になるが、沃素処理をすることによりファインモザイク組織になる。ピッチを沃素処理して得た C/C 複合材料は気孔率が少し高くなるため、同じ密度での比較は出来ていないが、気孔率の増加にもかかわらず剪断強度が変化していない結果を得ており、実質的な剪断強度向上が達成できたと思っている。

(2) ヘテロアトムによるアロイングと耐酸化

C/C コンポジットの大きな問題点は、873 K 以上で空気による酸化が顕著になることである。すなわち、燃えてしまう。例えば、酸化開始温度を 86.4 ks で 1% が酸化する温度と定義すると、空気中では 693~733 K、水蒸気中では 973 K、 CO_2 では 1173 K である。炭素材料の酸化は、不純物としてのアルカリや、鉄族元素が酸化触媒として働くので、注意が必要である。但し、3100 K 以上の高温で処理した後、フロン処理を行えば、不純物を ppb オーダーに下げるこ

とが可能であり、現に、この方法は原子力関係では不可欠の方法となっている。それでも、酸化開始温度を 100 K 上げるのが精一杯である。

一般的に行われている耐酸化の方法は、表面を B_2O_3 や SiC 等の耐酸化性物質で覆うことである。但し、耐酸化コーティング層と基材との熱膨張係数の違いにより、冷却過程でひび割れたり、剝離を起こしてしまう。これを避けるために、組成や密度の傾斜機能化が施されている。

被覆による耐酸化は、亀裂が入ったり、剝離が起こると致命傷となる。これを避けるために、自己修復性を持たせる試みが行われている。例えば、 SiC 等の耐酸化性の粒子を炭素繊維あるいはマトリックス中⁽⁸⁾⁽⁹⁾に分散し、酸化が進むと耐酸化性粒子が表面に露出し、これを耐酸化被膜として利用しようとするもので、自己修復性を発揮させようという発想である。耐酸化性の物質、すなわち、アロイングのためのヘテロアトムの探索も賢明に行われている。例えば、米国の NASA では Nb 系に、日本の通産省は Ir 系に、我々は Ta 系にターゲットを絞っている。Ta の耐酸化効果があるのはフラン樹脂を前駆体とする場合である。なぜか分からないが、ピッチを前駆体とする場合には効かないようである。フラン樹脂の場合、重縮合過程で生ずる水が原因で炭素化過程で Ta 金属や TaC は Ta_2O_5 になってしまう。この Ta_2O_5 はかなり安定なようで、 $7 \mu\text{m}$ の Ta 粉体を前駆体に分散させ、硬化・炭素化後 2773 K で熱処理しても一部 TaC にはなるが、酸化物の状態でも残っていた。Ta や Ta_2O_5 は比重が大きいためフラン樹脂の硬化過程で沈殿する。そのため、沈殿を防ぐためには $0.7 \mu\text{m}$ の微粉を用いる必要があった。 Ta_2O_5 を質量で 1 および 5% マトリックス樹脂に添加し、炭素化し黒鉛化の熱処理温度を変化させて得られた自己修復型の炭素体の 1123 K での空気中での酸化減量を図 3 に示す。2873 K 処理では数%減量に抑えられ、1973 K-3.6 ks の酸化

図 2 コールタールピッチの沃素処理(363 K)による質量増加と 1073 K での炭素収率。

図 3 無機化合物粉末を添加したフラン樹脂を前駆体とする炭素の熱処理温度と 1123 K における酸化減量。

図4 Ta₂O₅ 粉末を添加したフラン樹脂を前駆体とする炭素の熱処理温度と1123 Kにおける酸化速度。

試験でも焼失せずに数十%残存していた。しかも、図3に示すように1%の添加でも効果が顕著であることが分かっている。耐酸化性の粉体をTa₂O₅と同様に5%添加したフラン樹脂炭の酸化速度を図4に示す。TiO₂を添加したものは、比表面積が増加する為は何も添加しないものに比べて見掛け上の酸化速度が速くなっている。これに対し、Ta₂O₅を添加したものは、何も添加しないものに比べて1桁近く酸化速度が遅くなっている。現時点では、このような現象の説明が全く出来ていない。今後、この機構をアロイという観点から検討する予定である。

3. あとがき

これまでのC/C複合材料は、力学的機能に偏って研究が進められてきた感がある。しかし、炭素材料の機能はこれだけではない。熱的機能(これは、耐熱材料や断熱材料としてあるいは高熱伝導性を活かした核融合炉の第一壁に一部既に使われている)、電気的機能、磁氣的機能、生物機能、化学的機能、表面機能、核的機能、等々枚挙に暇が無い。しかし、複合材料としてこれらの複数の機能を同時に活かした複合材料はあまり無い。最近、米国のBurchellの講演で興味深い話を聞いた⁽¹⁰⁾。彼は、米国エネルギー省のプロジェクトで、天然ガスの吸蔵を研究している。彼は、天然ガスの吸蔵に向けてC/C複合材料の表面機能、化学的機能、電気的機能を複合的に活用しようとしている。すなわち、多孔質の複合材料を強度を落とさないように作製し、これに天然ガスを吸蔵させる。天然ガスを吸蔵させたC/C複合材料の電気伝導性を利用して通電してジュール発熱させ、温度を上げて吸蔵した天然ガスを放出し、エンジンに必要量送り込むという仕組みを考えている。また、天然ガス中のプラント等に悪影響を及ぼすH₂S等を吸着特性の差を利用して優先的にトラップする事も付加的に考えている。このような、新しい複合機能の展開がC/C複合材料の今後の発展には必要である。例えば、炭素材料の電波透過性が高層ビルの壁の補強材として鉄筋に変わって使われつつあるし、炭素繊維が、湖沼の汚水浄化に有効であることが、また、Liイオン二次電池に使われてかつ黒鉛層間に理論値以上のLiを吸蔵すること等が報告されているが、これらの機能をC/C複合材料に取り込む事が重要であると思われる。

以上とりとめもなく、思いつくままにC/C複合材料の現状と今後の夢物語を記した。耐酸化の問題さえ解決されれば、強度部材として最高の特性を有する材料であり、かつ複合機能の発現が十分可能な材料である。今後ますますこのC/C複合材料の研究仲間が増え大きな花が咲くことを念じて止まない。

文 献

- (1) E. Fitzer and A. Buerger: Ext. Abst. Int. Conf. on Carbon Fibers, Their Composite & Applications, No. 36, (1971).
- (2) 安田榮一: 炭素, **1997**(179), (1997), 189.
- (3) 安田榮一, 木村脩七: OHM(6), (1996), 65.
- (4) E. Yasuda, J. Ariyoshi, T. Akatsu and Y. Tanabe: Proc. Japan-US CCM-VII, (1995), 159.
- (5) 第1回~第8回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (1990-1997).
- (6) S. Lu, B. Rand, K. Bartel and A. Reid: Carbon **35**(1997), 1485.
- (7) H. Kajiura, Y. Tanabe and E. Yasuda: Carbon **35**(2), (1997), 169; E. Yasuda, H. Kajiura and Y. Tanabe: 炭素, **1995**(170), (1995), 286.
- (8) E. Yasuda, S. M. Park, T. Akatsu and Y. Tanabe: J. Mat. Sci. Letter, **13**(1993), 378.
- (9) O. Yamamoto, T. Sasamoto and M. Inagaki: Carbon, **33**(4), (1996), 359.
- (10) T. Burchell, R. Judkins, M. Rogers and A. Williams: Carbon, **35**(9), (1997), 1279.