炭素繊維／ピッチ系炭素複合材料の組織と力学的性質

木村脩七・安田公一・安田榮一*・田辺靖博*

(昭和61年8月28日受理)

Dependence of the Mechanical Properties on the Microstructure of Carbon Fiber/Pitch Based Carbon Composites

Shiushichi Kimura, Kouichi Yasuda, Eiichi Yasuda*
and Yasuhiro Tanabe*

Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, Meguro, Tokyo 152, Japan

* Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology
4259, Nagatsuta, Midori, Yokohama 227, Japan

Carbon fiber/pitch based carbon composites were prepared, which of the matrices were of carbonized from fractionated pitches (BS, BI/PS, PI), the mixtures of them and fractionated pitch with carbon blacks. Mechanical properties (strength, Young's modulus, fracture strain) of the composites were dependent on the microstructure of their matrices. Especially, it was revealed that the nature of matrix carbon has a significant role on the flexural strength of the composites. The composite with fine mosaic structure showed the largest fracture strength of all.

KEYWORDS: C/C Composite, Pitch based matrix, Mechanical property

1. 緒 言

炭素繊維強化炭素複合材料(以下 C/C 複合材と記す)は炭素繊維の高強度あるいは高弾性を生かす材料である。

C/C 複合材の作成方法には大別して次の3つがある。

- ① 熱硬化性樹脂(フェノール樹脂, フラン樹脂)を含浸炭化する¹⁾。
- ② 炭化水素を熱分解して炭素繊維に直接炭素を沈積させる(CVD法)²⁾。

- ③ 熱可塑性樹脂(経済的理由でピッチが多く用いられる)を含浸炭化する³⁾。

前2者に関してはマトリックス組織の相違に依存して複合材の物性が異なることがすでに数多く報告されている⁴⁾⁻⁷⁾。

しかしピッチ系 C/C 複合材料についての検討はまだ十分とは言えないのが現状である。今後、一般工業材料としての応用を考える上では原料単価が安く、残渣物として得られるピッチを利用した C/C 複合材の開発は重要であり、マトリックスの組織制御および、これにもとづく物性変化に関する基礎的知見は必要不可欠と考えられる。溶媒分別したピッチをマトリックス前駆体として用いると、C/C 複合材のマトリックス組織を制御でき

東京工業大学 工学部 無機材料工学科：〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

* 東京工業大学 工業材料研究所：〒227 横浜市緑区長津田 4259

ることは既に報告⁸⁾した。

そこで本報告では、溶媒分別ピッチ単味ならびに炭素粉末を混合した分別ピッチをマトリックスとする一方強化ピッチ系 C/C 複合材の力学的特性について検討し、マトリックス組織と対応づけて考察した。

2. 実 験

2.1 試料作製

2.1.1 ピッチの分別

原料ピッチ(日鉄化学(株) sp 101°C) 100 g を 50°C のベンゼン 600 cm³ と共にビーカーに入れ24時間攪拌溶解させた。ガラスフィルター(No. 4)によりろ別後、残渣についてさらにピリジン 300 cm³ で同様の処理を行なった。ベンゼン可溶分(BS)は凍結乾燥(-45~-40°C)によりベンゼンを分離し、ベンゼン不溶ピリジン可溶分(BI/PS)は8倍量の n-ヘキサンに入れ沈殿物として回収した。各分別ピッチは残留溶媒の除去を目的として24時間の真空乾燥を併用した。

2.1.2 分別ピッチをマトリックスとする複合材

分別ピッチ(BS, BI/PS, PI(ピリジン不溶分))を溶媒(ベンゼン, ピリジン, キノリン)で溶解し(分別ピッチ 100 g に対して 50 cm³)、含浸用ピッチとした。用いた繊維は東レ(株)トレカ T-300 B で、繊維を含浸用ピッチに浸しフィラメントワインディング法により巻取り、マンドレルを回転させながらホットプレートにかざして 160°C で溶媒の除去を行なった。

以下では、BS, BI/PS, PI をマトリックス前駆体を用いた複合材を各々 BS, BI/PS, PI 複合材と略記する。

2.1.3 炭素質粉末を添加したピッチをマトリックスとする複合材

マトリックス含浸用ピッチとして下記の3系列を用いた。これらをベンゼンで粘度調整し、粉末の分散性を良くするため超音波洗浄器で20分間混合処理を行なった。含浸処理の方法は前節と同様である。

- ㊶ BS に PI を 40 w/o 添加 (BS/PI 40 複合材)
- ㊷ BS にファーンズブラック(東海カーボン(株) シースト V 平均粒径 56 nm) を 10 w/o 添加 (BS/CB 10 複合材)
- ㊸ BS にファーンズブラックを 50 w/o 添加 (BS/CB 50 複合材)

炭化は Ar ガス雰囲気オートクレーブ(坂下製作所(株))内で 650°C 3 時間の加圧下処理を行なった。昇温速度は 2°C/min とした。圧力は初圧 5 MPa で温度上昇に伴ない終圧 15 MPa まで上昇した。

試料は一軸プレス(5-6 KPa)により、閉気孔を取除くべくスペーサーをはさんで2枚積みにしてオートクレ

V groove for
gas outlet

Fig. 1 Schematic drawing of press assembly used in an autoclave.

ーブに入れた(Fig. 1)。

加圧下で炭化した試料をさらに、常圧下 Ar ガス雰囲気中、昇温速度 5°C/min, 1000°C で 1 時間の処理を行なった。その後、黒鉛抵抗炉にて 1500, 2500, 2800°C で 30 分間の熱処理を行なった。

2.2 測定

2.2.1 試験片の加工および密度測定

熱処理後の試料は長手方向が繊維軸方向になるように 50×10×1.5 mm の直方体に切出し試験片とした。高密度 d_b は試験片の乾燥重量および寸法から求めた体積より求めた。見掛け密度 d_a は乾燥重量とブタノール中重量から求めた。真密度 d は 150 mesh 通過の粉碎試料を用い、ピクノメーターで測定した⁹⁾。

これらより全気孔率 V_p を求めた。

2.2.2 4点曲げ試験による複合材の強度とヤング率

4点曲げ試験は試料寸法 1.5×10×50 mm (高さ(h)×厚さ(B)×長さ(L))の試料についてファインセラミックスの曲げ強さ試験法¹⁰⁾ならびにファインセラミックスの弾性率試験法¹¹⁾を参照して行なった。曲げ治具は炭素製で下部支点間距離 40 mm, 上部支点間距離 13.3 mm である。試験はオートグラフ DSS-25 T (島津製作所(株))にて行ない、クロスヘッド速度は 0.1 mm/min とし、荷重は 50 kgf ロードセルにて測定した。

曲げ治具を含めた系全体の変位に対する補正は 11.4×11.4×48 mm アルミナ(曲げ弾性率 380 GPa)の荷重-変位曲線を求めて行なった。アルミナと弾性率が同じ試片のたわみは $1/h^3$ に比例する。C/C 複合材の弾性率は、

アルミナのそれ以下である(結果参照)ので、アルミナのたわみはC/C複合材のたわみに比べて $(1.5/11.4)^3 = 0.0023$ 以下と小さく無視できる。

破断歪は $\epsilon_c = 27h\delta/5L^2$ により算出した。

δ : 破断時の荷重点変位

ここでの破断点は、最大荷重点付近で最初に応力-歪曲線上で荷重低下の認められた点を示す。

L : 下部支点間距離

h : 試片厚さ

試片数は各水準とも4本とした。

2.2.3 熱処理による炭素繊維の弾性率ならびに破断歪の変化

複合材の破壊は、その強化繊維あるいはマトリックスに支配されると考えられる。

ここでは、どちらが複合材の強度を支配しているかを考察する目的から繊維の弾性率ならびにその破断歪の測定を行なった。市販のT-300B繊維を1100°C以上各温度で熱処理し炭素繊維試験法¹²⁾の単繊維試験法に準じて弾性率および破断歪について測定した。試験数は各点5本とし、引張速度は0.5mm/minとした。

3. 結 果

3.1 ピッチの分別

今回、用いたピッチ分量に対して溶媒量が少なかつたため、分別が十分ではなくPIにもBSが一部混入していた。これは一定量の溶媒を用いて分別したため溶媒が飽和溶解度に達し厳密な分別ができなかったことが原因である。

分別物の分率と炭素化収率は各々、BI: 69%, 79%, BI/PS: 17%, 82%, PI: 9%, 88%であった。

3.2 微細組織

Fig. 2に4点曲げ試験に用いたC/C複合材の組

織を示す。各々1000°C処理試料の平行および垂直断面ならびに2500°C処理資料の断面である。

① BS複合材, BI/PS複合材

両者共に流れ組織となった。ことに繊維近傍で繊維軸方向に炭素層面が配向する異方性の強いマトリックスが存在する。平行断面において繊維間隔の大きな箇所では弓状の収縮き裂が観察される。このき裂は650°C加圧下炭化時にすでに生成している。垂直断面からマトリックス中の炭素層面が繊維を取り囲むように配向しているのが分る。2500°C処理では黒鉛の層状組織の発達が見られる。また、界面剝離が所どころ生じている。今回得られた両複合材のマトリックス組織には、大きな差は認められなかった。そこで、以下の実験ではBS複合材についてのみ検討した。BS複合材の組織写真については、

Fig. 2 Microstructures of pitch based C/C composites heat-treated at 1000°C (parallel and perpendicular to the fiber axis) and 2500°C.

文献8に示した。

② PI 複合材

流れ組織と微粒モザイク組織の混合組織となった。2500°C 処理による組織の変化は顕著ではなく、特徴的なき裂は観察されない。

③ BS/PI 40 複合材

特方性組織に島状の異方性領域(10 μ m)が分散している。繊維間隔の狭い箇所では繊維軸に関して層面が平行に配向しているが、連続性に欠ける。2500°C 熱処理では異方性領域に多数のき裂が生成している。

④ BS/CB 10 複合材

均一な微粒モザイク組織となった。2500°C 熱処理では界面剝離が観察された。

⑤ BS/CB 50 複合材

均一な等方性組織となった。繊維軸に垂直なき裂が多数観察された。これは650°C 加圧下炭化後すでに生成していた。このき裂のため繊維の一部が破断しているのが観察された。2500°C 熱処理による組織変化は認められなかった。

3.3 密度・気孔率

熱処理温度(HTT)の上昇とともに真密度はいずれの

Fig. 3 Density of composites as functions of heat-treatment temperature.

試料でも増加している(Fig. 3)。PI 複合材および BS/CB 50 複合材は真密度に比べて嵩密度が低く、見掛密度と嵩密度の差が大きい。これは、これらの複合材の開気孔率が多い事を示している。全気孔率 V_p は BS, BS/PI 40, BS/CB 10 複合材で20%, PI 複合材で30%, BS/CB 50 複合材で40%であった。

3.4 曲げ強度・弾性率および破断歪

Fig. 4 に曲げ強度の HTT 依存性を示す。流れ組織を有する BS 複合材は1500°C 熱処理により強度が急激に

Fig. 4 Flexural strength of composites as functions of heat-treatment temperature.

増加しているが2500°C, 2800°C 熱処理による増加は少ない。同様の傾向が BS/PI 40 複合材にも見られる。これに対し、流れと微粒モザイクとの混合組織を有する PI 複合材は1500°C 以上の熱処理により強度増加が認められた。カーボンブラックを含む複合材料は熱処理に従いほぼ直線的に強度が増加しているが、BS/CB 50 複合材の強度増加は小さい。

Fig. 5 に弾性率の HTT 依存性を示す。BS, PI 複合材は1000°C 熱処理では100 GPa 程度の値を示し、熱処理温度の上昇とともに増加している。BS/PI 40, BS/CB 10, BS/CB 50 複合材では HTT によらずほぼ一定の弾性率を示した。

破断歪の HTT 依存性を Fig. 6 に示す。BS 複合材では1500°C 熱処理で一旦0.25%まで増加後、徐々に減少した。PI 複合材では、ほぼ一定の値もしくはやや減少傾向を示した。BS/PI 40, BS/CB 10, BS/CB 50 複合材では単調に増加し、HTT 2800°C 熱処理試料では0.25

Fig. 5 Young's modulus of composites as functions of heat-treatment temperature.

Fig. 7 Young's modulus and failure strain of T-300 carbon fiber as functions of heat-treatment temperature.

Fig. 6 Fracture strain of composites as functions of heat-treatment temperature.

%以上の破断歪を示した。

3.5 炭素繊維の弾性率・破断歪

Fig. 7に弾性率と破断歪の測定結果を示す。弾性率はHTTの上昇に従い230から420GPaまで単調に増加している。破断歪はHTT 1500°Cまでは、ほぼ一定で1.3%であった。それ以上の熱処理により単調に減少しHTT 3000°C 処理試料で0.6%であった。

4. 考 察

熱硬化系の樹脂をマトリックス前駆体とするC/C複合材の機械的性質は、繊維のみならずマトリックス組織

にも依存することが知られている⁴⁾⁻⁷⁾。

ピッチをマトリックス前駆体とする複合材料も、ピッチ前駆体が異なると、異なったマトリックス組織を示し、その機械的性質は繊維およびマトリックスの両方に依存していると考えられる。繊維とマトリックスおよび気孔が並列に配列していると仮定する(Fig. 2)と、複合材の繊維軸方向の弾性率 E_c は以下の単純な複合則で近似できる。

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m + E_p V_p$$

$$\text{ただし, } V_f + V_m + V_p = 1$$

E : 弾性率 V : 体積分率

添字 f : 繊維 m : マトリックス

p : 気孔

気孔の弾性率(E_p)は零と考えられるので、

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m$$

$$= (1 - V_p) (E_f V_f^* + E_m V_m^*)$$

$$= (1 - V_p) E_c^*$$

$$\text{ここで, } V_f = V_f^* (1 - V_p)$$

$$V_m = V_m^* (1 - V_p)$$

E_c^* は気孔を含まないとした時の複合材の弾性率を表わす。 V_f^* 、 V_m^* ($= 1 - V_f^*$) は気孔を除いた断面に占める繊維ならびにマトリックスの体積分率であり、実際の測定にあたっては、繊維軸横断面を鏡面に研磨した複合材の気孔を含まない平均的と考えられる組織を2視野(倍率400倍)光学顕微鏡で撮影して写真上で求めた。 V_f^* は BS/CB50 複合材を除いて、40-50v/o で各複合

材で熱処理によらずば一定であった。しかし、BS/CB50 複合材では20-30 v/o と低い値を示した。

Fig. 8 に E_c^* の HTT 依存性を示す。セラミックスでは気孔率 P による弾性率の変化は $E = E_0 \exp(-bP)$ で表わされることが多い¹³⁾。しかし、この式は気孔が3次元的に均一に分布していることを仮定しており、今回の複合材のように気孔が繊維軸方向に配向している系には適用できないと考えられ、第一次近似としては上記近似、すなわち $E \propto (1 - V_p)$ で十分であると推察される。 E_c^* 、 V_f^* および E_f を用いて $E_m = (E_c^* - E_f V_f^*) / (1 - V_f^*)$ よりマトリックスの弾性率 E_m を推定した。

Fig. 8 Dependence of Young's modulus with the correction for porosity on heat-treatment temperature.

Fig. 9 Estimated Young's modulus of matrices of composites as functions of heat-treatment temperature.

推定結果を Fig. 9 に示す。流れ組織を有する BS 複合材では高温熱処理を施すと弾性率の上昇が認められる。しかし、BS/CB10 複合材では熱処理とともに減少している。BS/CB50 複合材が低い値を示しているのは Fig. 2 に示したようにマトリックスに多数のき裂が導入されているためと推察される。複合組織である PI 複合材は両者の中間的挙動を示し、HTT によらず一定である。BS 複合材で E_m が 2500°C 以上の熱処理により 200 GPa 程度の値まで増加する理由は次のように説明できる。Jortner¹⁴⁾ がモデル的に考察したように BS 複合材の場合、マトリックスの黒鉛層面の C 面方向が繊維に対して垂直あるいは同心円状に配向しているため E_m が有効に発現した。これに対して、BS/PI40、BS/CB10 複合材は Jortner のモデルで分類するとランダム配向(擬等方的)のため高密度等方質黒鉛材料あるいは一般黒鉛材料¹⁵⁾ 同様に HTT の増加にともない弾性率が減少したものと考えられる。

複合材料の破壊歪は繊維あるいはマトリックスの破断歪に左右されると考えられる。複合材料の破断歪は各試料とも 0.3% 以下である。炭素繊維の破断歪は 1.3% 前後で黒鉛化処理を施した繊維でも 0.6% である (Fig. 7)。このことから本複合材の強度は主にマトリックスの破断歪に支配されていると推察される。BS 複合材では HTT 1500°C 試料で破断歪が最大となっている。これ以上の熱処理によりマトリックス中のき裂が大きく成長するかあるいは、き裂が多数生成するため破断歪が低くなったものと推察された。またマトリックスが流れ組織のため熱処理温度の上昇にともないマトリックス組織の配向が顕著になりマトリックス中での剪断破壊を併発したことも、その破面が階段状になったことから推察される。しかし、HTT 2500°C 以上の BS 複合材でも初期破断後に、著しい応力の開放がその応力-歪曲線に認められる。BS/PI40、BS/CB10、BS/CB50 複合材は HTT の上昇とともに破断歪が上昇しており、一般黒鉛材料の挙動¹⁶⁾ と似かよっている。中でも HTT の高い BS/CB10 複合材の破断歪は本報告の複合材中で最大であり、その破面も階段状である。これは等方質(擬等方質)炭素材料では塑性変形量が HTT の上昇とともに増大することと関係していると推察される。PI 複合材に観察された挙動は、上記の 2 つの理由(剪断破壊と塑性変形)が組合わさった結果と考えられるが詳細は明らかではない。

複合材料の破壊がマトリックスの破断歪 (ϵ_m) に左右されるとすると、 σ_m をマトリックスの破断強度として複合材の強度は近似的に、 $\epsilon_m E_f V_f + \sigma_m V_m$ と表わせる。そこで気孔率を補正した複合材の強度 σ_c^* についてマトリックスの複合材強度に与える効果との関連で検討

した。気孔のない複合材の強度は $\sigma_c^* = \sigma_c / (1 - V_p)$ と表わせるとして Fig.10 に σ_c^* と HTT との関係を示す。図中の点線 AB および CD は次の式を表わす。

$$AB: \epsilon_m (E_f V_f^* + E_m V_m^*)$$

$$CD: \epsilon_m E_f V_f^*$$

AB は複合材に加えられた力を、繊維とマトリックスの両方で支える場合で、CD は繊維のみで支える場合である。

Fig. 10 Flexural strength of composites after correction for porosity against different heat-treatment temperature.

流れ組織を有する複合材の HTT の低い試料では曲線 AB と類似した変化を示しているが HTT が高くなると曲線 AB からはずれ曲線 CD に近づいてくる。これは HTT が低い試料ではマトリックスが連続しており、マトリックスの複合材強度への寄与があるが、HTT の増加にともないマトリックスに大きなき裂が導入され大きな荷重を保持できなくなり、マトリックスの強度への寄与が少なくなるためと考えられる。さらに、マトリックス中で剪断破壊を併発するため、マトリックスに応力が充分伝達されないことも一因していると考えられる。複合組織を持つ PI 複合材ではマトリックス中には大きなき裂は導入されない。また、熱処理によるマトリックス組織の変化も小さい。それゆえ、マトリックス強度が複

合材強度へ与える寄与は、HTT には大きく依存しない。そのため AB と CD の中間となったと推察された。これに対し、多数のき裂あるいは大きなき裂が存在する BS/CB50 複合材ならびに HTT の高い BS/PI40 複合材では、熱処理によりマトリックス中のき裂が繊維を切断するため強度が CD 以下となったものと推察された。これらに比べマトリックスが均一な微粒モザイク組織を示す BS/CB10 複合材は、熱処理によりマトリックス中に大きなき裂が導入されないため応力がマトリックスにも十分伝播するため、AB に近い挙動を示したと推察された。また、き裂が少ないため熱処理にともない高い強度を発現した。

5. 総括

分別ピッチおよび炭素質粉末添加ピッチをマトリックスとする複合材を作成し、その機械的性質について検討した結果、以下の点が出た。

- 1) マトリックスの組織により、複合材の機械的性質（曲げ強度、弾性率、破断歪）および、その HTT 依存性が異なる。
- 2) 流れ組織を有する複合材の弾性率は HTT の上昇とともにマトリックスの寄与が大きく現われるため増加する。しかし、等方質あるいは微粒モザイク組織を有する複合材では、その効果は小さい。
- 3) マトリックスの破断歪は微粒モザイク組織が大きい。また、破断歪の HTT 依存性は組織によって異なる。
- 4) 微粒モザイク組織は組織の応力伝播性が高い。

参考文献

- 1) E. Fitzner and A. Buerger, Ext. Abst. Int. Conf. Carbon Fiber, their Comp. & Appli. (1971) No. 36
- 2) O. Vohler, P. L. Reiser and E. Sperk, *Carbon* **6**, 379 (1968)
- 3) E. Fitzner and B. Terwiesch, *Carbon* **11**, 570 (1973)
- 4) S. Kimura, E. Yasuda, N. Takase and S. Kasuya, *High Temp. -High Press.* **13** 193 (1981)
- 5) 木村脩七, 萩尾 剛, 安田榮一, 田辺靖博, 菱山幸有, 鐺木 裕, 窯協誌 **91**, 121 (1983)
- 6) H. Tanaka, E. Yasuda and S. Kimura; *Trans. J. S. C. M.* **4**, 89 (1984)
- 7) 木村脩七, 安田榮一, 田辺靖博, 窯協誌 **93**, 89 (1984)
- 8) 木村脩七, 安田榮一, 安田公一, 田辺靖博, 川村和郎, 稲垣道夫, 炭素 **1986** [No. 86] 62

- 9) JIS R 7212-1979 (1979).
- 10) JIS R 1601-1981 (1981).
- 11) JIS R 1602-1986 (1986).
- 12) JIS R 7601-1980 (1980).
- 13) R. M. Spriggs, *J. Amer. Ceram. Soc.* **44**, 628 (1961)
- 14) J. Jortner, US Army Symp. Solid Mechanics, Cape Cod (1976) 81.
- 15) 依田真一, 藤崎勝夫, 炭素 **1982** [No. 110] 81
- 16) 逆井基次, 浦島和浩, 稲垣道夫, 炭素材料学会第11回年会要旨集(1984) B-216.

学振 117 委員会第 192 回会議提出資料

学振 117 委員会第 192 回会議が昭和61年11月21日(金), 22日(土)に主婦会館において開催された。各分科会には下記の資料が提出され、活発な討論がなされた。		117-192-B-3	電解法による bi- intercalation Compounds の合成 (大工試) 塩山 洋ほか
117-192-A-1	関東化学製試薬用活性炭の加熱処理による黒鉛化性 (東大生研) 萩原茂示ほか	117-192-B-4	熔融塩を用いた黒鉛層間化合物の合成とその利用 (豊橋技科大) 稲垣道夫ほか
117-192-A-2	HF/BF ₃ 系触媒によるナフタレンピッチの合成とその炭化性 (九大生研) 持田 勲ほか	特別講演資料	メタライズドカーボンすり板について (鉄道技研) 寺岡利雄
117-192-A-3	衝撃圧縮を受けた炭素 (無機材研) 関根利守	117-192-C-1	高性能トカマク開発試験装置(JFT-2M)で使用した黒鉛材料の評価試験 (原研) 深谷 清ほか
117-192-B-1	“バラの花”の御花炭のSEM観察 (武蔵工大) 菱山幸宥ほか	117-192-C-2	B ₄ C/Cと水蒸気との反応 (原研) 今井 久ほか
117-192-B-2	高配向黒鉛の熱電能の低温における磁場依存 (武蔵工大) 菱山幸宥ほか	117-192-C-3	多結晶黒鉛材料の強度と気孔構造について (東工大) 王 作明ほか