サイジング剤に添加した黒鉛微粉末による炭素／炭素複合材料のマトリックス組織制御

安田榮一・田辺靖博・高畠 稔*

(平成元年7月4日受理)

Control of Matrix Microstructure in Carbon Fiber/Pitch derived Carbon Composite by Ultra Fine Graphite Powders in Sizing Agent

Eiichi Yasuda, Yasuhiro Tanabe and Minoru Takabatake*

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

*New Material Div.
Petoca Co., Ltd.
Kashima, Ibaraki 314-02, JAPAN

Matrix microstructure in carbon fiber/carbon composite of pitch derived carbon could be changed into fine structure using graphite fine powder ($1\text{ }\mu\text{m}$ under) added carbon fiber on it. The matrix in the composite changed into fine mosaic structure, and the bending strength of the composite increased compared with that of composite with fibers having no-graphite particles.

KEYWORDS: C/C composite, graphite powder on carbon fiber, Matrix control, Mechanical Property

1. はじめに

ピッチは、炭素繊維／炭素複合材料のマトリックス前駆体として用いられている。しかし、一般にピッチマトリックスは熱処理を施すことにより配向し、層状となる。層状組織は、一般に層間せん断強度が低く、強度を必要とする炭素繊維／炭素複合材料のマトリックス組織としては不向きであると考えられる¹⁾。これに対しファインモザイクをマトリックス組織とする複合材料は、高い強度を発現する¹⁾。マトリックスを微細化する方法として、分別ピッチあるいは混合ピッチ¹⁾を用いる方法、ピッチに黒鉛微粉末²⁾または硫黄³⁾を添加する方法が考えられ

る。しかし、前者は製造工程が煩雑であり、また後者は繊維のフィルター効果により添加黒鉛微粉末が十分に含浸されないことがある。

そこで、本研究では予め黒鉛微粉末を塗布した繊維を用いることにより、マトリックスを微細化する新しい方法について検討した。加えて、本方法で作製した炭素繊維／炭素複合材料の機械的性質について考察した。

2. 実験方法

用いた炭素繊維は、2500℃処理した石油ピッチ系炭素繊維(KC-25、ペトカ製)である。マトリックスピッチ前駆体には、LP-280(ペトカ製)を用いた。主な物性

を Table 1 に示す。

炭素繊維をコロイダル黒鉛 ($1\mu\text{m}$ 以下) とイソプロパノール混合液 (DAG 154; Acheson Colloids Co. 体積比 1:2) に浸し、フィラメントワインディング法によりマンドレルに一方方向に揃えて巻取った。イソプロパノールのみの溶液に含浸して同様に巻取ったものを比較用として用いた。

溶融したピッチ中 ($235\sim 240^\circ\text{C}$) に巻取った炭素繊維をマンドレルごと浸し、減圧含浸 (2mmHg) した。この複合材料をオートクレーブ中 (650°C , 15MPa)²⁾ で加圧炭素化した。その後、アルゴン雰囲気中、 1000°C で熱処理を行い、更にオートクレーブ中で再含浸処理を 2 回行った。その後、必要に応じて高温熱処理を施した。炭素繊維の体積含有率は、何れの場合も約 50% であった。

繊維軸長手方向に沿って強度試験片を切り出し ($50\times 5\times 1.25\text{mm}^3$), 4 点曲げ法 (40mm 外部スパン, 13.3mm 内部スパン) により曲げ強度を測定した。

Table 1 Properties of (a) carbon fiber and (b) pitch used in this study.

(a) Tensile Strength	1.91 GPa
Tensile Modulus	255 GPa
Number of Filament	2000
Heat-treatment Temperature	2500°C
(b) Softening Point	141.5°C
Fixed Carbon	58.7 %
Toluene Insoluble	25.7 %
Quinoline Insoluble	3.1 %
Sulfur	0.15 %

3. 結果と考察

黒鉛微粉末末塗布炭素繊維を用いた炭素 / 炭素複合材料 (KCG/C 複合材料) ならびに末塗布繊維を用いた炭素 / 炭素複合材料 (KC/C 複合材料) の 2500°C 熱処理後の偏光顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。KC/C 複合材料のマトリックス組織が流れ組織であるのに対して、KCG/C 複合材料のマトリックス組織は微細化し、全体に渡ってモザイク組織となった。

密度、開気孔率、曲げ強度、曲げ弾性率を Table 2 に、応力-歪曲線 (S-S 曲線)、破面の SEM 写真を Fig. 2 に示す。密度、開気孔率ともに試料間で大きな差はなかった。KCG/C 複合材料は、何れの熱処理温度でも KC/C 複合材料に比べ高い強度を示した。熱処理温度 1000°C の KC/C 複合材料 (KC/C-10) が脆性的な破壊をしたのに対して、KCG/C 複合材料 (KCG/C-10) は破面での繊維の引き抜けが認められ、階段状の S-S 曲線を示

Fig. 1 Typical micrographs of KC/C-25 and KCG/C-25 composites.
bar: $10\mu\text{m}$

Table 2 Density, porosity and mechanical properties of carbon fiber/carbon composites.

	KC/C-			KCG/C-		
	10	20	25	10	20	25
Heat-treatment Temperature ($^\circ\text{C}$)	1000	2000	2500	1000	2000	2500
Bulk Density (g/cm^3)	1.68	1.82	1.74	1.79	1.77	1.81
Open Porosity (%)	10.0	7.2	13.8	7.0	12.5	9.2
Flexural Strength (MPa)	496	667	453	737	913	586
Flexural Modulus (GPa)	139	202	314	202	198	385

した。KC/C-20 の S-S 曲線は、最大荷重に達した後は階段状となり、破断面には繊維束の引き抜けが観察された。KCG/C-20 では、最大荷重付近で S-S 曲線の傾きが緩やかになり始め、最大荷重後も階段状と言うよりは連続的に減少する傾向を示した。この KCG/C-20 の破断は、繊維の引き抜けを伴う破壊が進行し、破断面には無数の繊維の引き抜けが観察された。KCG/C-25 の S-S 曲線は KCG/C-20 と類似の曲線を示したが、最大荷重前の傾きの減少は KCG/C-20 に比べて少なかった。

Fig. 2 Stress-strain curves and fractured surfaces by SEM of carbon fiber/carbon composites.
bar: 1 mm

黒鉛微粉末を添加した試料(KCG/C-10, KCG/C-20)は、黒鉛微粉末を添加していない同じ熱処理温度の試料(KC/C-10, KC/C-20)と比較し、最大荷重後に急激な荷重の低下を示さなかった。黒鉛微粉末を添加することにより、マトリックス組織が改善され、複合材料の脆性的な破壊が改善されることが分かった。KC/C-25のS-S曲線がKCG/C-25に類似していたのは、熱処理温度が2500°Cと高いためマトリックスの黒鉛組織が発達し、黒鉛微粉末の添加効果よりも熱処理の効果が大きく影響したためと考えられる。KC/C-25, KCG/C-25ともに熱処理2000°Cから2500°Cの間で弾性率が急激に増加しており、マトリックス組織が配向したことを裏付けている。

繊維とマトリックスとの接着について、黒鉛微粉末を添加した効果を検討するため、S-S曲線の違いが顕著であるKC/C-10とKCG/C-10について高倍で破断面観察を行った(Fig. 3)。KC/C-10は、平滑な破断面を示し炭素繊維の引き抜けもほとんど観測されず、亀裂が炭素繊維とマトリックスとを同時に切断して進行したことが分かる。これは、炭素繊維とマトリックスとの接着が強固であることを示している。これに対して、KCG/C-10では炭素繊維の引き抜けが観察され、しかも炭素繊維のみが引き抜けている。マトリックスが炭素繊維に付着して引き抜けている部分(矢印)もあるが、炭素繊維のみが引き抜けている箇所と共存している。この繊維の引き抜けが、S-S曲線の傾きが緩やかになり、さらに最大

Fig. 3 Fractured micrographs by SEM of KC/C-10 and KCG/C-10.
bar: 10 μ m

荷重後は荷重が暫減した原因であると考えられる。KCG/C-10では、亀裂はマトリックスを切断しているが、炭素繊維の主亀裂面内での切断には至っていない。これは、KCG/C-10の界面での炭素繊維とマトリックスとの接着が、KC/C-10に比較して弱いためと考えられ、炭素繊維にサイジング剤と共に黒鉛微粉末を塗布することにより界面接着強度を制御（弱くする方向に）できることを示唆している。

以上より、炭素繊維に予め黒鉛微粉末を塗布することによりマトリックス組織を微細化できること、また界面での炭素繊維とマトリックスとの接着強度を制御できること、さらに黒鉛微粉末塗布繊維を用いた複合材料の強度は黒鉛微粉末を塗布していない炭素繊維を用いた複合材料よりも高くなることが分かった。

文 献

- 1) 木村脩七, 安田公一, 安田栄一, 田辺靖博, 炭素 **1987** [No. 128] 30
- 2) 木村脩七, 安田公一, 安田栄一, 田辺靖博, 川村和郎, 稲垣道夫, 炭素 **1986** [No. 125] 62
- 3) E. Fitzer, W. Huettner and L.M. Manocha, *Carbon* **18**, 291 (1980)