加圧下炭素化による炭素繊維／炭素複合材の試作 ——ピッチ—熱硬化性樹脂混合物をマトリックスとした場合——

稲垣道夫・鷲山正芳・小林孝次・逆井基次

(平成元年6月22日受理)

Preparation of Carbon Fiber/Carbon Composites by Pressure Carbonization — Matrix from Pitch-Thermosetting Resin Mixtures —

Michio Inagaki, Masayoshi Washiyama, Kouji Kobayashi, and Mototsugu Sakai

Materials Science, Toyohashi University of Technology
Tempaku-cho, Toyohashi, 440 Japan

The C/C composites were prepared from chopped PAN-based carbon fibers as filler and the mixtures of pitch with either polyethylene terephthalate (PET) or phenol resin with spherical particles as matrix by pressure carbonization under 30 MPa at 650°C. The optical texture of the matrix of C/C composites was able to bring under control in the size of optical units by the addition of PET and phenol resin to pitch. Carbonization of these mixtures under pressure was suggested to help the densification of the composites.

KEYWORDS: C/C composites, Texture, Pressure carbonization, Pitch, Phenol resin

1. はじめに

どのような炭素材料を作るにしても、原料有機物を熱分解し、さらに炭素化することが必要であって、その際に大量の分解生成物としてのガスが発生することは避けられない。しかも、その熱分解ガスのほとんどは炭化水素であり、その分炭素として残留する割合(炭素化収率)が減少することとなる。炭素繊維/炭素複合材の製造に際しては、マトリックスとしてのピッチあるいは樹脂の炭素化収率を上げることは、高密度化のための含浸、炭素化処理を繰り返す回数をより少なくするため、きわめて重要なことである。この観点から、加圧下炭素化は興味ある手法である。

我々はまた、加圧下炭素化が生成炭素材の組織を制御するうえにもかなり有効な手段であることを実験的に示してきた。たとえば、ピッチ中にフェノール樹脂あるいは
豊橋技術科学大学・物質工学系：〒440 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

はポリエチレンテレフタレート(以下PETと記す)粉末を混合したものを30 MPaの加圧下で炭素化を行うことによって、フェノール樹脂あるいはPET混合量の増加とともに、生成炭素材の光学組織の単位の大きさを順次小さくできる、いい換えれば、粗い光学単位から成るコースモザイク組織から、細い単位から成るファインモザイク組織、そして光学的には等方性組織まで連続的に変化させ得ることを示した^{1)~3)}。

炭素繊維/炭素複合材において、ピッチを原料とすると異方性の発達した炭素マトリックスとなり、六角網面が配向した面に沿って亀裂が生成し易く、破壊クラックの発生源となるとともに、その伝播を助ける役割をはたし、強度の低下を生じる。また、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を原料とすると等方性の炭素マトリックスとなり、脆性破壊を示すようになる、などの問題点がある。したがって、異方性モザイク組織の発達がそれほど著しくないファインモザイク組織が望ましいと考えられてきた。我々は炭素繊維/炭素複合材中のクラック伝播

をマトリックスの光学組織との関連で検討した⁴⁾。また、Ishibashi and Sakaguchi⁵⁾ はマトリックスがファインモザイク組織から成る複合材がきわめて高い機械的強度と耐熱衝撃性を持つことを示した。これらの観点から、異方性の著しいコースモザイク組織を与えるピッチと、等方性の組織を生じるフェノール樹脂あるいはPET とを混合、炭素化することによって、光学組織を制御でき、しかも加圧下炭素化によって炭素化収率を高めることができることはきわめて興味深い。

そこで、本研究ではピッチと PET またはフェノール樹脂の混合物をマトリックス原料とし、炭素繊維/炭素複合材の加圧下での試作を試みた。オートクレーブの大きさが充分でなく、多数回の含浸処理を繰り返すことができず、破壊挙動を検討し得るほど大きく、密度の高い試片を得ることはできなかったけれども、高密度化およびマトリックス組織制御の可能性を確かめることができた。

2. 実験

原料としてのピッチにはアシュランド社ピッチ AS-240 のベンゼン可溶成分を用いた。これはベンゼン溶液から凍結乾燥法によって回収したもので、 $4\mu\text{m}$ 程度の微粒子から成っている。PET (ポリエチレンテレフタレート) はユニチカ製で $150\mu\text{m}$ 以下の粒度を持つ粉末を用いた。また、フェノール樹脂は同じくユニチカ製の球状のもの (ユニベックス, C タイプ, 球径 $20\sim 40\mu\text{m}$) を用いた。2 種の原料粉末 (ピッチと PET またはフェノール樹脂) を樹脂含量として $20\sim 60\text{wt}\%$ に、メノー乳鉢中で機械的に混合し、マトリックス原料とした。また、フィラーとしての炭素繊維には PAN 系の短繊維 (東邦レーヨン, ベスファイト HTA-C6, 長さ 15mm) を用いた。フィラー炭素繊維 30 または $40\text{wt}\%$ に対してマトリックス原料混合粉末 70 または $60\text{wt}\%$ をメノー乳鉢中で機械的に混合した後、室温で約 2MPa に加圧、成形した (直径 30mm)。また比較のために、ピッチ-PET 混合原料については、その混合原料を熔融状態とした後、二次元織り炭素繊維クロスを 25 枚重ねたものを浸漬することによって成形体としたものを作った。なお、この方法ではフィラーに対するマトリックスの割合を決めることができなかった。

これらの成形体をステンレス製のるつぼ中に入れた後、Fig. 1 に模式的に示したように、 400g の錘をのせて (約 $14.4\text{g}/\text{cm}^2$ の圧力に相当) オートクレーブ中で 30MPa 加圧下、 650°C の温度に 5 時間炭素化処理を行った。その際の昇温速度は約 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、昇温過程でオートクレーブ内の圧力が 30MPa を越す場合には、ガス抜きを

Fig. 1 Schematic illustration of the pressure carbonization of the composites.

を行い、 30MPa 一定圧力に保った。炭素化後の試料の一部については、再度マトリックス原料であるピッチ-PET 混合粉末中に埋め、オートクレーブ中で 650°C での含浸、炭素化処理を行った。

このようにして得られた試料は、窒素気流中で 1000°C に 1 時間の加熱処理を、さらにその一部はアルゴン気流中 2800°C に 1 時間の加熱処理を行った。

加熱処理後の試料について、体積と重量から嵩密度を求めた。また、試片の一部について、破断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察および研磨面についての偏光顕微鏡観察を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 ピッチ-PET 混合物をマトリックス原料とした場合

a) 収率と嵩密度

炭素繊維とマトリックス原料粉末を 2MPa 加圧下で成形したもの、それを 30MPa 加圧下で 650°C に炭素化したもの、そして 1000°C 処理したものについて測定された嵩密度を Table 1 にまとめた。なお、加圧下炭素化前後での重量変化から、これらの処理に伴う収率を求めたので Table 1 に示した。一部試料についてはさらにもう一度マトリックス原料粉末中に埋めて 30MPa 加圧下、 650°C に加熱処理することによって含浸、炭素化させ、またそれを 1000°C 処理したときの嵩密度を求めた。

炭素化および 1000°C 処理後の重量減少率 ($=1-\text{収率}$) はほとんどマトリックスのそれと考えてよい。PET の含量が $20\text{wt}\%$ 以下での炭素化収率がいずれも 80% 以上であり、これが加圧下であることによっていることは明らかである。PET 含量が $60\text{wt}\%$ のものは炭素化収率

Table 1 Carbonization of pitch-polyethylene terephthalate (PET) matrix in carbon fibre composites under 30 MPa at 650°C for 5 hours.

PET in matrix wt%	Matrix in composite wt%	d_b after forming g/cm ³	1st cycle of pressure carbonization			2nd cycle of pressure carbonization	
			Yield wt%	d_b g/cm ³	d_b after 1000°C g/cm ³	d_b g/cm ³	d_b after 1000°C g/cm ³
0	60	0.67	85	1.14	1.11	1.35	1.33
20	60	0.73	80	1.00	0.95	1.31	1.29
20	60	0.63	81	1.00	0.98	1.30	1.28
60	60	0.70	68	0.74	0.71	1.04	1.01
0	unknown	1.26	86	1.08	1.05		
10	unknown	1.38	85	1.07	1.04		
20	unknown	1.44	84	1.04	1.01		

d_b : bulk density

が68%まで落ちているのは、PETの炭素化収率が加圧下でも低いことに起因している。マトリックス原料粉末と短繊維を混合し、加圧成形したものの嵩密度は0.7g/cm³前後でしかないが、加圧下炭素化によって1g/cm³前後の密度まで増加している。加圧下といえども炭素化によって20wt%近くがガスとして失われるにもかかわらず、密度が増加しているのは、試片が収縮していることを示している。

常圧下で1000°Cに処理した際の収率はいずれの場合も95%以上であり、加圧下での650°Cまでの処理によってほとんど主な炭素化反応が終了していることを示していた。また、その際の密度減少割合は重量減少割合によく一致しており、重量損失のみに起因しているといえる。なお、PET含量60wt%の場合の嵩密度が小さいのは、PETの炭素化収率が低いためであることは明らかである。

これに対して、Table 1の下段に示したように、マトリックス原料中のピッチを溶融させて炭素繊維クロス間に含浸したものは比較的高い嵩密度を持っている。しかし、加圧下炭素化後は嵩密度が減少し、粉末で成形した後炭素化したもののそれと変わらなくなっている。PETを含有させていない場合の密度減少割合は重量減少割合と一致している。しかし、PETを含有させたマトリックスを用いた場合の密度減少割合は重量減少割合よりも10wt%程度大きく、試片が膨張したことをうかがわせる。なお、1000°C処理による密度変化は重量減少割合と一致している。

1000°C処理後の試片を再度マトリックス原料粉末中に埋め、加圧下炭素化することによって、嵩密度を約20%増加させることができた。また、それを1000°C処理をした場合の密度減少は第1回目の場合と同様に重量損

失で説明できる。

なお、20wt% PETを含有するマトリックス原料粉末と炭素繊維を混合したのち、加圧成形することなくステンレスるつぼ中に詰め、Fig. 1のように錘をのせてあるいは錘をのせないで、30MPa加圧下650°Cに炭素化した場合、嵩密度はそれぞれわずかに0.80および0.45g/cm³でしかなかった。ガス圧下で炭素化する場合といえども、原料粉体の予備的加圧成形および錘によるような一軸加圧が高密度化のためには必要であることを示している。

b) 組織

Table 1に挙げた試料のいくつかについて、研磨断面の偏光顕微鏡写真をFig. 2に、破断面のSEM写真をFig. 3に示した。

ピッチと20wt%のPETとの混合物を加圧下炭素化した場合には、コースモザイク組織を与えることが先に確められているが、この混合物を炭素繊維に対してマトリックスとして用いると、光学組織の単位が小さくなり炭素化後ではミディアムモザイクとなった(Fig. 2b)、そして、黒鉛化処理後はファインモザイクとなった(Fig. 2e)。これに対して、60wt%のPETを混合した場合は炭素化後、高温処理後いずれも等方性となった(Fig. 2c)。炭素繊維と複合化しない場合はファインモザイク組織を与えた²⁾から、いずれの場合も複合材マトリックスとして使用した場合は光学組織の単位が小さくなるといえる。これは主として、炭素繊維間での流動が妨げられることに由来すると考えられる。このことはピッチのみをマトリックスとした場合(Fig. 2aおよびd)も、炭素化後、黒鉛化後いずれにおいても、その光学組織の単位が、炭素繊維が共存しない場合に比べて、小さくなっていることと矛盾しない。

Fig. 2fは、PETを20wt%含むマトリックスを、炭素繊維に対して90wt%と多くした場合の、炭素化後の光学組織である。炭素繊維の間にはさまれたマトリックス部分(写真中央)の光学単位が小さくなっているのに対して、繊維の少ない部分(写真左)で大きな単位から成っている。マトリックスの炭素化過程での流動がその光学組織を支配していることを示している。

Fig. 3のSEM写真において、ピッチのみをマトリックスとした場合(Fig. 3a)および20wt% PETを含むマトリックスの場合(Fig. 3b)の炭素化後の破断面では薄片状の破片が多数観察され、それは黒鉛化後さらに顕著である(Fig. 3dおよびe)。また、繊維とマトリックスの接着もかなり良好に見える。これに対して、60wt% PETの場合(Fig. 3c)は、炭素化後は繊維とマトリックスの接着が良好に見えるが、黒鉛化後(Fig. 3f)

Fig. 2 Polarized-light micrographs of the composites prepared by using pitch-polyethylene terephthalate (PET) mixtures.

- a) 60 wt% matrix and 0 wt% PET, after carbonization at 1000°C,
- b) 60 wt% matrix and 20 wt% PET, after carbonization at 1000°C,
- c) 60 wt% matrix and 60 wt% PET, after carbonization at 1000°C,
- d) after graphitization of a) at 2800°C,
- e) after graphitization of b) at 2800°C,
- f) 90 wt% matrix and 20 wt% PET, after carbonization at 1000°C.

Fig. 3 SEM micrographs of the composites prepared by using pitch-polyethylene terephthalate (PET) mixtures.

- a) 60 wt% matrix and 0 wt% PET, after carbonization at 1000°C,
- b) 60 wt% matrix and 20 wt% PET, after carbonization at 1000°C,
- c) 60 wt% matrix and 60 wt% PET, after carbonization at 1000°C,
- d) after graphitization of a) at 2800°C,
- e) after graphitization of b) at 2800°C,
- f) after graphitization of c) at 2800°C.

には両者の間に隙間が生じており、繊維の引抜けも見られる。これらの SEM 観察結果は、Fig.2 の偏光顕微鏡によるマトリックス組織の観察結果と矛盾しない。

炭素化後のマトリックスの光学組織は、その黒鉛化挙動に対しても大きな影響を及ぼしている。Fig.4 は Figs.2 および 3 中に示した 2800°C 処理後の複合材の

Fig. 4 004 diffraction profiles of the composites after graphitization at 2800°C.

004回折線図形を示したものである。炭素繊維は2800°C処理後も低角側にブロードな図形を示すのみであり、複合材についての図形の大部分はマトリックス部分に由来していると考えてよい。Fig. 2d およびeでは光学組織での差が明確でなかったが、X線から両者に黒鉛化度の差があることがわかる。また、60 wt% PET の場合は、光学組織が等方性であることと対応して004回折線もブロードである。

3.2 ピッチ-フェノール樹脂混合物をマトリックス原料とした場合

a) 収率と嵩密度

マトリックス原料中のフェノール樹脂混合割合、フィラー炭素繊維に対するマトリックス原料の割合、成形後の嵩密度、加圧下650°C炭素化処理の際の収率、そして炭素化後の嵩密度をTable 2にまとめて示した。なお、本研究で用いたピッチ-球状フェノール樹脂（炭素繊維を混入しない）を30 MPa加圧下で650°Cまで炭素化した場合の収率をFig. 5に示した。この系はピッチ粉末と球状フェノール樹脂を機械的に混合しているが、10 MPa以上の加圧下で炭素化した場合には、相互作用が発生し、均一な光学組織の炭素材を与えることが明らかとなっている³⁾。Fig. 5中には生成炭素材の光学組織を示した。

成形後の嵩密度はほぼ0.7~0.8 g/cm³の間にあり、フェノール樹脂添加割合と関係が無い。これに対して、炭素化収率はフェノール樹脂添加量の増加とともに増加している。これは炭素繊維なしでマトリックス原料（ピッ

チとフェノール樹脂の粉末混合物）のみを炭素化した場合の収率変化（Fig. 5）とは一致していない。炭素繊維との複合材の場合はフェノール樹脂量が少ない方で繊維なしの場合よりも炭素化収率は低く、フェノール樹脂の多い方でより高い傾向にある。フェノール樹脂の少ない場合には、ピッチ量が多いため、流動し易く、錘のためにフタの上にマトリックス原料があふれたために、炭素化収率が低く見積られたものであろう。

炭素化後の嵩密度は、それ以前の嵩密度あるいは炭素化収率とほとんど関係無く、40 wt%までのフェノール樹脂添加の場合にはほぼ1.0 g/cm³である。50 wt%フェノール樹脂添加の場合は炭素化収率は高いにもかかわらず、高密度化が起っていない。これは、光学組織が等方的であること（次節参照）と対応しており、マトリックスが流動し得なかったためと考えられる。

Table 2 Carbonization of pitch-phenol resin matrix in carbon fiber composites under 30 MPa at 650°C for 5 hours.

Phenol resin in matrix wt%	Matrix in composite wt%	Bulk density after forming g/cm ³	Pressure carbonization	
			Yield wt%	Bulk density g/cm ³
20	60	0.71	71	1.02
20	60	0.81	83	0.98
30	60	0.77	85	1.02
40	60	0.84	86	0.98
50	60	0.77	88	0.91
30	70	0.78	74	0.84

Fig. 5 Yield of pressure carbonization and optical texture of pitch-phenol resin mixtures (without carbon fibers).

Fig. 6 Polarized-light (P) and SEM (S) micrographs of the composites prepared by using pitch-phenol resin mixtures.

- a) 60 wt% matrix and 20 wt% phenol resin, after pressure carbonization,
- b) 60 wt% matrix and 30 wt% phenol resin, after pressure carbonization,
- c) 60 wt% matrix and 40 wt% phenol resin, after pressure carbonization,
- d) 60 wt% matrix and 50 wt% phenol resin, after pressure carbonization.

b) 組織

各炭素化後の複合材について、研磨面の偏光顕微鏡写真と破断面のSEM写真を対応させてFig.6に示した。

PET添加の場合と同様に、フェノール樹脂の添加によって光学組織の単位は徐々に小さくなっていき、20 wt%でミディアムモザイクであったものが、50 wt%添加でファインモザイク、60 wt%以上の添加で等方的となる(Fig.5)。炭素化処理によってこのような変化を示す混合物をマトリックス原料として用いると、複合材中ではより小さな光学組織を示す。すなわち、20 wt%フェノール樹脂添加では、比較的粗い光学組織を示すのに対して、30、40 wt%と添加量を増すにしたがって、光学組織は著しく微細となり、50 wt%添加では完全に等方的なマトリックスとなる。破断面での変化も、マトリックス光学組織の変化を反映しており、20 wt%フェノール樹脂添加の場合には小さい薄片が多数観察されるのに対して、フェノール樹脂量が増すほど繊維とマトリックスの接着が密となっている。40 wt%添加の場合に繊維の引抜けが若干認められるのに対して、30 wt%添加の場合はそれが無いことは注目される。

マトリックスの光学組織は、前節のピッチ-PET系の

場合と同様、この複合材全体としての黒鉛化度に反映しており、20 wt%フェノール樹脂添加マトリックスの面間隔 d_{002} は2800°C処理後には、0.3367 nmと測定され、かなり黒鉛化が進んでいる。

後記 本研究の研究費の一部は文部省科学研究費一般研究B(No. 63470057)に依った。

文 献

- 1) I. Ogawa, H. Yoshida, K. Kobayashi and M. Inagaki, *J. Mat. Sci.* **20**, 414 (1985)
- 2) M. Inagaki, M. Washiyama and K. Goto, *ibid* **22**, 3315 (1987).
- 3) M. Inagaki, T. Ibuki, K. Kobayashi and M. Sakai, *Carbon* (印刷中)
- 4) 稲垣道夫, 鷺山正芳, 逆井基次, 炭素 **1989** [No. 136] 25
- 5) T. Ishibashi and M. Sakaguchi, International Symposium on Carbon 1982, Toyohashi (1982. 11.) Extended Abstracts p. 196