

© 1989 ISIJ

論文

ピッチをバインダーとする炭素繊維/炭素複合材

酢谷 潔*・杉本 行廣*・角南 好彦*²

Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite Produced with Pitch Binder

Kiyoshi SUDANI, Yukihiro SUGIMOTO and Yoshihiko SUNAMI

Synopsis:

The condition to produce carbon fiber reinforced carbon composite (C/C composite) of high performance by hot-pressing has been investigated. Cutted carbon fiber clothes were dipped into the paste consisting of 30-40wt% binder pitch, 60-70wt% coke powder and 160wt% ethyl alcohol, so that the content of carbon fiber in the resulting C/C composite might be maintained at a constant value of about 60wt%. These carbon fiber clothes were stacked in a mold and hot-pressed at the pressure of 8MPa in the temperature range from 390°C to 520°C. The hot-pressed product was carbonized at 1 000°C under nitrogen atmosphere, followed by the graphitization up to 2 500°C in argon. The resulting C/C composite has high flexural strength of 200MPa after a pitch impregnation treatment. It has been also confirmed that adequate temperature difference between upper and lower dies can effectively suppress the crack formation in the production of large size C/C composite by hot-pressing, probably due to the easiness of degassing.

Key words: C/C composite; carbon fiber; pitch; hot-pressing; coke; graphitization; strength.

1. 緒 言

炭素繊維/炭素複合材は 3 000°C 近い超高温域でも良好な機械的特性を示す特異な材料であり、近年航空機用ディスクプレーキやスペースシャトルのリーディングエッジなど、高温での優れた強度や摩擦特性が必要とされる用途で利用されるようになってきた。しかし、従来炭素繊維/炭素複合材の製造においては CVD 処理やピッチ含浸、焼成のくり返し等による緻密化処理¹⁾が必要であり、その価格は極めて高価で鉄道・自動車等の陸上車両用途や産業機器など大きな市場を有する分野での利用の妨げとなっていた。

これに対して、近年張らにより、バルクメソフェーズとコークス粉をマトリックスとしホットプレス成型する方法で、緻密化処理を行うことなく比較的高密度かつ高強度の炭素繊維/炭素複合材を製造できることが示された²⁾³⁾。しかしながら、この方法で得られる炭素繊維/炭素複合材の曲げ強度は高々 100 MPa 程度で、国産シャトル用高性能複合材の開発目標とされている曲げ強度 250 MPa (約 25 kgf/cm²) と比べると低いものであ

た⁴⁾。

そこで、本研究ではピッチをバインダーとしホットプレス成型して炭素繊維/炭素複合材を製造する方法において、炭素繊維/炭素複合材強度に及ぼす原料・成型条件の影響を調べ炭素繊維/炭素複合材の高強度化を検討した。また、この方法で大型材を製造する場合の問題点であった割れの抑制方法について検討し、成型条件の改善により割れを回避できることを明らかにした。

2. 実験内容

2.1 原料

炭素繊維/炭素複合材のマトリックス原料としては骨材コークスとバインダーピッチを使用した。骨材コークスは石油コークスを 1 000°C で炭化後振動ミルで平均

Table 1. Coke properties.

Ash content (%)	Elemental analysis (%)			
	C	H	N	S
0.1	98.54	0.17	0.29	0.32

昭和 63 年 12 月 21 日受付 (Received Dec. 21, 1988)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasaki-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314-02)

*² 住友金属工業(株)事業開発本部 (New Business Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

粒径 18 μm に微粉碎したものを使用した。使用した石油コークス粉の元素分析値を Table 1 に示す。また、バインダーピッチの性状を Table 2 に示すが、コールタールを 50 mmHg の減圧下 430°C で熱処理したものを使用した。

一方、炭素繊維としては、Table 3 に示すような PAN 系高強度タイプの織物を使用した。炭素繊維織物は事前にアセトンで洗浄しサイジング剤を除去して使用

Table 2. Pitch properties.

Pitch	Volatile matter (%)	Softening point* (°C)
P-1	28	220
P-2	21	265
P-3	20	295
P-4	18	325
P-5	18	Non melt

* Softening point was measured by flow tester

Table 3. Properties of carbon fiber cloth (W-1103 : Toho Rayon Co.).

Filaments		Cloth	
Tensile strength (GPa)	Tensile modulus (GPa)	Filaments/Yarn	Density (g/m^3)
3.7	23	1 000	125

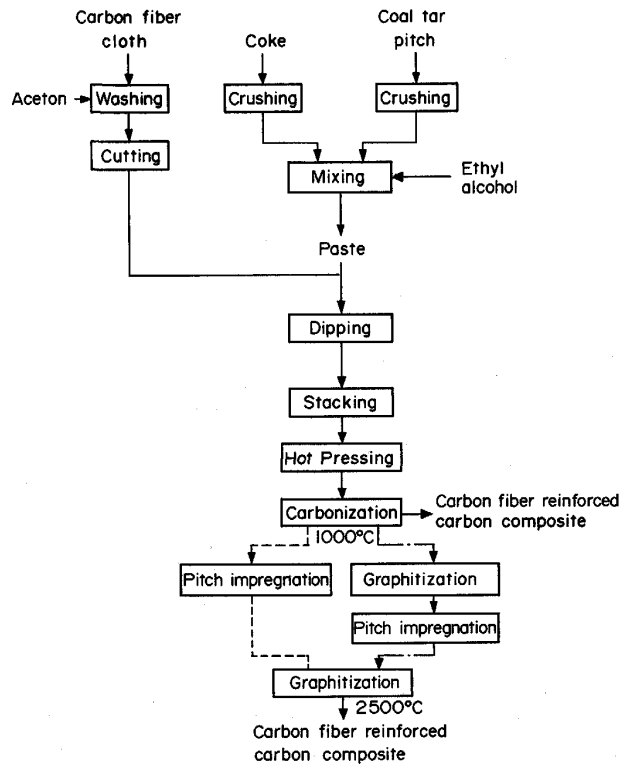


Fig. 1. Procedure of carbon fiber reinforced carbon composite production by hot-pressing.

した。

2.2 炭素繊維/炭素複合材の製造法

炭素繊維/炭素複合材の製造法を Fig. 1 に示す。炭素繊維織物は所定の大きさに裁断後、コークス粉とピッチ粉をエタノールに分散したペースト状の浸漬液中に浸漬し積層、乾燥したものを成型に使用した。炭素繊維/炭素複合材中の炭素繊維含有率(重量比)は、浸漬液中のマトリックス粉濃度を変化させ炭素繊維に付着するマトリックス粉の量を制御して調整した。炭素繊維/炭素複合材製造条件の基礎検討において使用した金型は Fig. 2 に示すような側面加熱方式のもので、これに炭素繊維織物を 17 枚積層して 5 t の圧縮試験機で 50 mm ϕ × 厚み約 2 mm のサイズにホットプレス成型した。

一方、大型材製造条件の検討においては Fig. 3 に示すような上下加熱方式の金型を用い、炭素繊維織物を 170 枚積層して 100 t の圧縮試験機で 200 mm × 100 mm × 厚み約 20 mm のサイズにホットプレス成型した。

得られたホットプレス成型体は粉コークスに詰め窒素雰囲気中 12°C/h の昇温速度で 1000°C まで加熱を行い、4 h 保持後冷却して炭化した。炭化後の黒鉛化処理

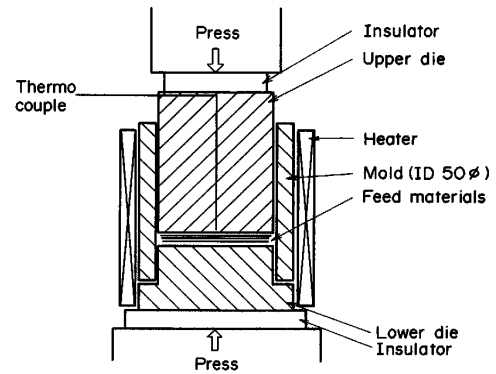


Fig. 2. Hot-press apparatus of 50 mm-diameter.

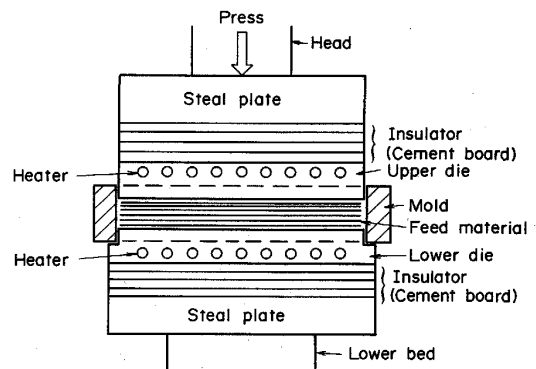


Fig. 3. Large-size hot-press apparatus.

は、アルゴン雰囲気中、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 2500°C まで加熱を行い、30 min 保持して行った。

また、一部サンプルのピッチ含浸処理は、炭化後あるいは黒鉛化後に 225°C で溶融したコールタール系ピッチ(高化式フローテスターでの軟化点: 65°C)中に浸漬して5 mmHgの減圧下で30 min 保持した後、大気圧下で10 min 保持して行った。含浸処理後のサンプルは上記と同様の条件で炭化・黒鉛化した。

2.3 性状試験

得られた炭素繊維/炭素複合材は幅5 mm×厚み2 mm×長さ40 mmに仕上げ、見掛け密度を測定しその後曲げスパン20 mmで3点曲げ試験を行い曲げ強度を測定した。

また、炭素繊維/炭素複合材を樹脂に埋め込み研磨した後偏光顕微鏡による組織観察を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 炭素繊維/炭素複合材の製造条件

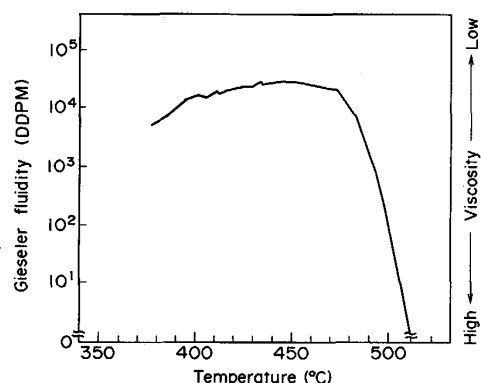
直径が50 mmの小型金型を使用してピッチをバインダーとする炭素繊維/炭素複合材を製造するための基礎条件を検討した。

3.1.1 ホットプレス成型条件 (成型温度)

本検討で使用したピッチは、Table 2に示したようにフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂とは加熱時の軟化溶融～固化特性が著しく異なる。そこで、ピッチを用いた場合の適正ホットプレス成型条件について検討した。

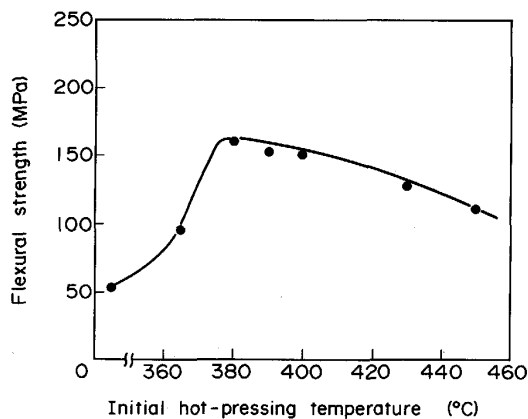
ホットプレス成型の最終温度は、ジーセラープラストメーターを用いて測定したピッチの固化温度から決定した。使用したバインダーピッチ(高化式フローテスターでの軟化点: 265°C)の昇温過程での流動特性をFig. 4に示すが、 480°C 付近から急激に流動度の低下が起こり、約 510°C で完全に固化に至る。ここで、ピッチの固化温度をこえてホットプレス成型を行うと、成型体の収縮が起こるため成型体内部に収縮差に基づいた応力による割れ発生の可能性があり好ましくない。また、本実験に用いた装置の金型内には 10°C 程度の温度分布があるため、成型の最終温度は金型内の最低部温度が 510°C になるように最高部温度を 520°C とした。

一方、加圧開始温度については当初室温からプレスする方法で行ったが、この条件では炭素繊維織物の層間はく離が起こり、炭素繊維/炭素複合材の強度も極めて低かったため加圧開始温度の影響を検討した。ホットプレス時の加圧開始温度を変更して製造した炭素繊維/炭素複合材の曲げ強度をFig. 5に、その顕微鏡組織写真を



Pitch : P-2 Heating rate : $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Fig. 4. Softening property of binder pitch measured by Gieseler plastometer.



Carbon fiber content : 60 wt% Pitch : P-2 Coke ratio : 30 wt%
Pressure : 8 MPa Final hot-pressing temperature : 520°C

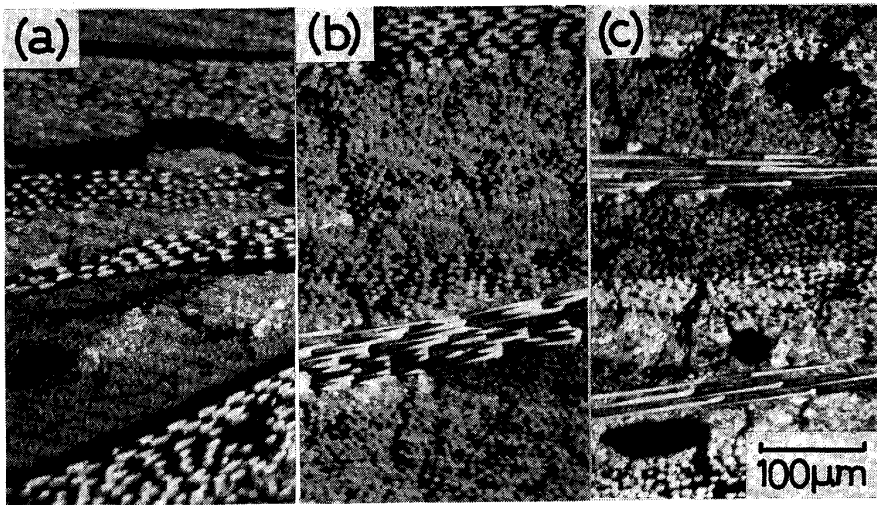
Fig. 5. Effect of initial hot-pressing temperature on flexural strength of carbon fiber reinforced carbon composite.

Photo. 1に示す。

Fig. 5に示すように加圧開始温度を 390°C 近傍にした場合に炭素繊維/炭素複合材の曲げ強度は最高となり、き裂や欠陥の少ない良好なマトリックスを有する炭素繊維/炭素複合材が得られる。これに対して加圧開始温度が 300°C より低い場合は、前述したように炭素繊維織物の層間はく離が起こりやすく、曲げ強度は極めて低い。また、加圧開始温度が 430°C より高くなるとマトリックスに気泡の内包が認められ、曲げ強度は漸次低下傾向を示す。

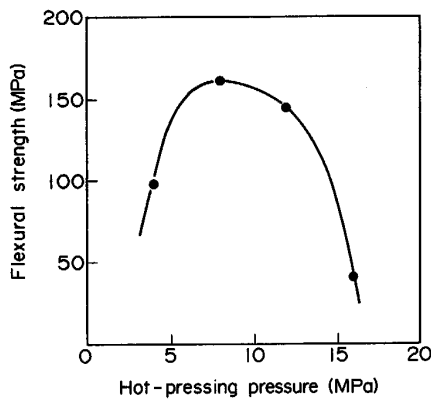
このように加圧開始温度の相違によって、得られる炭素繊維/炭素複合材の性状が変化する理由は以下のように考えることができる。

(1)加圧開始温度が 360°C 以下の場合:ピッチが炭化した直後の極めて粘稠な状態を加圧しながら通過する



(a) Ti=20°C (b) Ti=390°C
(c) Ti=430°C

Photo. 1. Effect of initial hot-pressing temperature (Ti) on microstructure of carbon fiber reinforced carbon composite.



Carbon fiber content : 60 wt% Pitch : P-2 Coke ratio : 30 wt%
Initial hot-pressing temperature : 390°C Final hot-pressing temperature : 520°C

Fig. 6. Effect of hot-pressing pressure on flexural strength of carbon fiber reinforced carbon composite.

ため、粘稠なピッチが骨材粉を同伴して系外に流出する。このため成型原料はマトリックス不足の状態となり、炭素繊維織物の層間のはく離が起りやすくなる。

(2) 加圧開始温度が 390°C 程度の場合 : 加圧開始時ピッチの粘度が十分低下しているため、加圧によってピッチの流出が起こっても骨材粉は同伴されず、炭素繊維織物の層間には骨材とその粒子間をうめるピッチが残り良好なマトリックスが形成される。

(3) 加圧開始温度が 430°C をこえる場合 : 粒子間に存在するガス成分が完全に系外に逃げだす前にピッチの高粘度化、固化が起こるため気泡が内包され、欠陥の多いマトリックスが形成される。

(成型圧力)

ホットプレス成型の圧力と炭素繊維/炭素複合材の曲げ強度の関係を Fig. 6 に示すが、成型圧力 8 MPa で最

も高強度となった。この結果は、張らの成型圧力 50 MPa 程度までは成型圧力が高いほど曲げ強度が高くなるという実験結果とは相違が認められるが、この原因は今回用いたピッチの流動性が良好なため低い成型圧力でピッチの繊維束内への含浸が行われ、成型体の緻密化が起こったためと考えられる。成型圧が 8 MPa をこえると強度低下が起こるのは、ピッチの流動性が高いため成型圧力の増大に伴って系外に流出するマトリックス量が多くなりマトリックス不足の状態を生じたことが原因と考えられる。

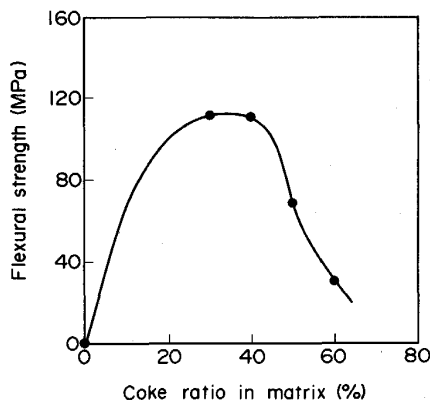
3.1.2 成型原料

(コークス/ピッチ比)

コークスとピッチの配合比率を変化させ、炭素繊維/炭素複合材の曲げ強度に及ぼす影響を検討した。ここで、炭素繊維の含有率(重量比, Wf)が約 60% で一定となるようにするため、浸漬液のマトリックス粉とエタノールの重量比を、1 : 1.6 で一定にして浸漬処理を行った。

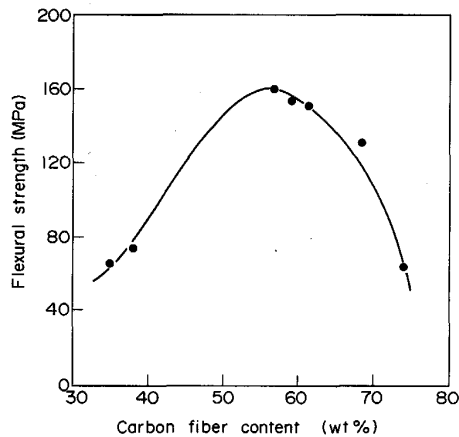
実験結果を Fig. 7 に示すがピッチ 100% では成型後炭素繊維織物が層間ではく離し曲げ強度は極めて低い。これに対してピッチ/コークス = 70 : 30 ~ 60 : 40 の場合には良好なマトリックスが形成され、曲げ強度が最も高い。一方、ピッチ/コークス = 40 : 60 よりピッチの比率が低い場合には、得られる炭素繊維/炭素複合材は低密度で曲げ強度も低い。

以上の結果から、ピッチ/コークス比が、70 : 30 ~ 60 : 40 で良好な炭素繊維/炭素複合材が製造できると判断される。このピッチの比率は体積比で全組成の 20 ~ 30% に相当し、この値が単一球の最密充填の空隙率に近いことから、炭素繊維と骨材が密に充填しその空隙をピッチが過不足なく埋める状態で最も強度が高くなるものと考え



Carbon fiber content : 60 wt% Pitch : P-2 Pressure : 8 MPa
Initial hot-pressing temperature : 390°C Final hot-pressing temperature : 520°C

Fig. 7. Effect of coke ratio in matrix on flexural strength of carbon fiber reinforced carbon composite.



Pitch : P-2 Coke ratio : 30 wt% Pressure : 8 MPa Initial hot-pressing temperature : 390°C Final hot-pressing temperature : 520°C

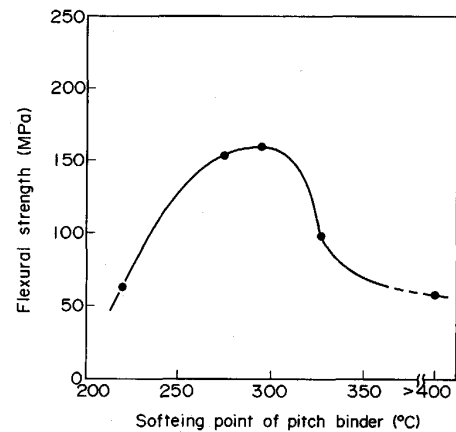
Fig. 8. Effect of carbon fiber content on flexural strength of carbon fiber reinforced carbon composite.

えられる。

(炭素繊維含有率)

炭素繊維含有率と曲げ強度の関係を Fig. 8 に示すが、炭素繊維含有率の増加に伴って炭素繊維/炭素複合材の曲げ強度は増大し、炭素繊維含有率が重量比 60% 程度で最も高強度となる。しかしながら、炭素繊維含有率がこれより多いと炭素繊維織物の層間がはく離して強度低下が認められたが、これは炭素繊維や炭素繊維織物の層間に炭素繊維を接着するのに十分な量のマトリックスが存在しなくなるためと考えられる。したがって、炭素繊維含有率は 60 wt% 程度が好ましいと判断される。

(ピッチ性状)



Carbon fiber content : 60 wt% Coke ratio : 30 wt% Pressure : 8 MPa Initial hot-pressing temperature : 390°C Final hot-pressing temperature : 520°C

Fig. 9. Effect of softening point of pitch binder on flexural strength of carbon fiber reinforced carbon composite.

Table 4. Effect of pitch impregnation treatment on the product properties.

Impregnation process	Flexural strength (MPa)	Apparent density (g/cm ³)
A	130	1.67
B	100	1.65

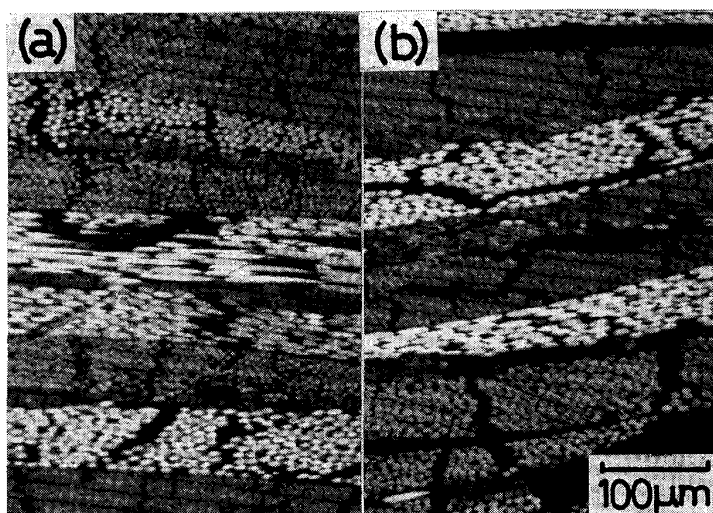
A : Carbonization (1 000°C)··pitch impregnation··graphitization (2 500°C)

B : Graphitization (2 500°C)··pitch impregnation··graphitization (2 500°C)

バインダーピッチの軟化点と炭素繊維/炭素複合材の曲げ強度の関係を Fig. 9 に示す。Fig. 9 に示したように、バインダーピッチの軟化点が 300°C 程度で曲げ強度が最大となる。この原因は、軟化点が 300°C 程度までは、軟化点の上昇にともない揮発分が低下して固定炭素量が増加するため強度が向上するが、軟化点が 300°C をこえると、ホットプレス成型中に十分ピッチの粘度が低下しないため、繊維束内へのピッチの含浸性や骨材・炭素繊維に対する接着力が低下し強度低下が起こるためと考えられる。

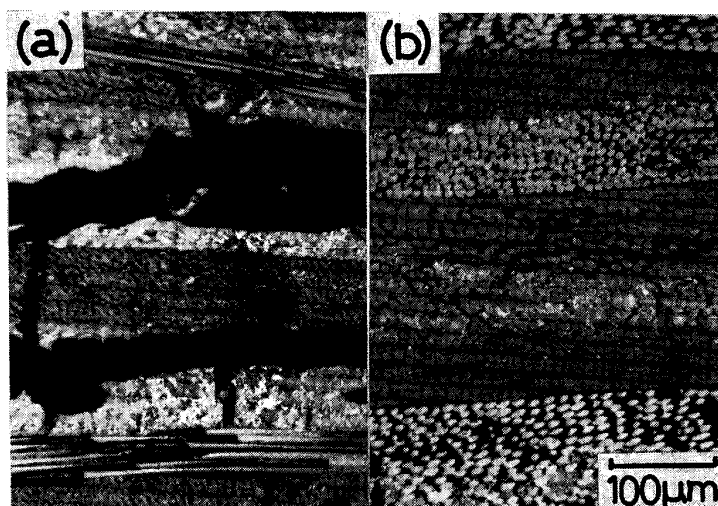
3.1.3 ピッチ含浸処理

本報の方法によるとピッチ含浸等の緻密化処理を行わなくても比較的強度の高い炭素繊維/炭素複合材が得られるが、航空宇宙用の先進複合材料として使用するためには十分な強度とは言えないので、ピッチ含浸処理による強度改善を検討した。ピッチ含浸の効果は黒鉛化前含浸法と黒鉛化後含浸法を比較検討した。結果を Table 4 に示すが、黒鉛化前に含浸処理する方法で強度の向上が著しい。また、含浸処理した炭素繊維/炭素複合材の顕



(a) Impregnation before graphitization
(b) Impregnation after graphitization

Photo. 2. Effect of pitch impregnation on microstructure of carbon fiber reinforced carbon composite.



(a) Temperature difference : 0°C
(b) Temperature difference : 130°C

Photo. 3. Microstructure of carbon fiber reinforced carbon composite produced by large-size hot-pressing.

微鏡観察では、黒鉛化後に含浸処理を行った場合に炭素繊維とマトリックスの間にき裂が多く認められた (Photo. 2)。これは、黒鉛化後に含浸処理した場合、再黒鉛化時炭素繊維の収縮が起こらないためマトリックスとの収縮差に基づいた応力によるき裂が発生するのに対して、黒鉛化前に含浸処理した場合には、黒鉛化時炭素繊維とマトリックスの両方が同時に収縮するため収縮差に基づく応力が低減されき裂の発生が抑えられることが原因と考えられる。

以上のことから、ピッチ含浸法による緻密化処理は炭化後黒鉛化前に実施するのが好ましいと判断される。また、ホットプレス法で製造した炭素繊維/炭素複合材は、簡便な減圧法によるピッチ含浸処理のみで十分な強度改善効果があることが確認された。

3.2 大型材の製造

これまで述べてきた基礎検討結果を基にして、200

mm×100 mm×厚み約 20 mm の大型材をホットプレス成型したが、成型体の厚み方向の中央部付近で、ほぼ成型体全面にわたる大きな横割れの発生が認められた。この場合の炭素繊維/炭素複合材断面の顕微鏡写真を Photo. 3(a)に示すが、マトリックス中に気泡が多く内包されているのが観察された。

この観察結果と、大型材をホットプレス成型した場合には成型時外部に放出されるガス量が極めて少なくなるという現象を合わせて考えると、成型過程で発生したガスが成型体の内部に内包され、これが中央部に集まって横割れの原因になることが推察される。したがって、ホットプレス法により大型の炭素繊維/炭素複合材を製造するためには、成型過程で発生するガスを効果的に成型体から逸脱させることが必要と考えられ、この対策の一つとして上下方向で温度差をつけてホットプレス成型を行う方法を検討した。

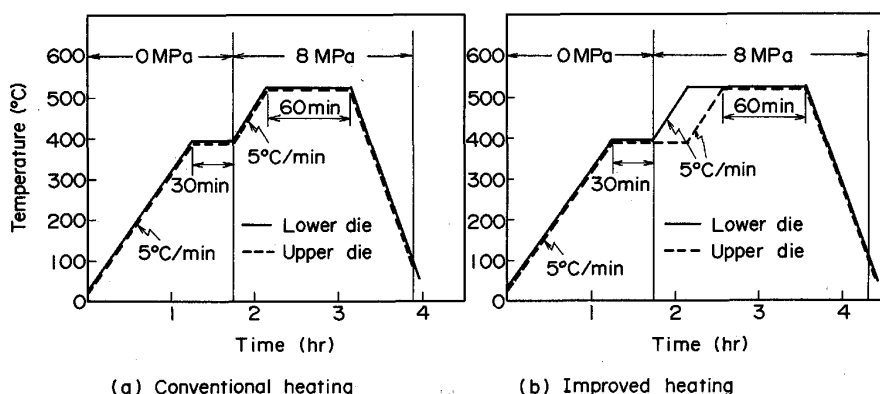


Fig. 10. Heat pattern of hot-pressing.

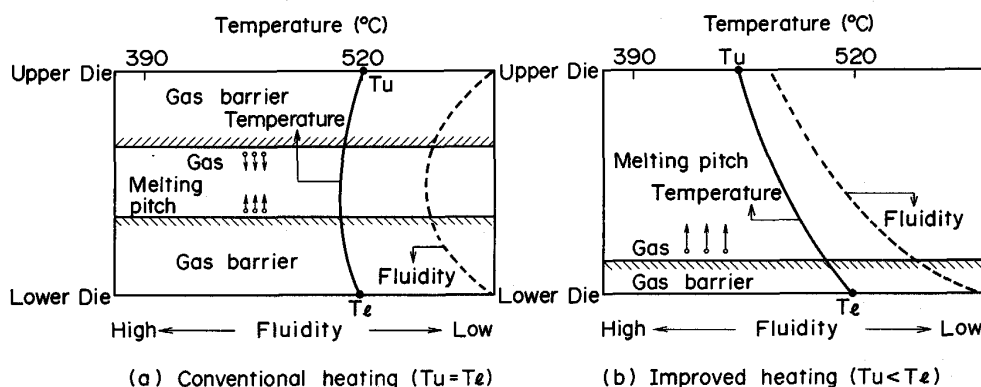


Fig. 11. Schematic expression of hot-pressing.

ここで、ホットプレス成型過程での発生ガスの挙動に着目すると、通常のホットプレス成型の場合には上下面から同一の温度で同時に加熱を行っているため上下面が中央部より高い温度となり、成型時発生したガスは高温側から低温側、すなわち、上下面から中央部へ向かって移動することが考えられる。これに対して、成型の昇温過程の一部で成型体の上下面に温度差を付け成型体の厚み方向で高温から低温へ連続的に変化するような温度勾配をつけることができれば、発生ガスは成型体の高温側から低温側へ順時移動して外部への逸脱が容易になると考えることができる。

このような成型の昇温過程の一部で上下方向で温度差をつけたホットプレス成型法の効果を確認するため、Fig. 10 に示すようなヒートパターンで成型実験を行った。すなわち、温度差を付け始める温度は 390°C とし、成型の上面を 390°C に保持しつつ成型体の下面を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 520°C に昇温後 520°C で保持し、一方下面が 520°C に到達した時点で上面側を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 520°C まで昇温後 520°C で保持し、下面の 520°C での保持時間が 1h となった時点で上下面の加熱をやめて冷却し成型を完了した。本成型法により、Photo. 3(b) に示すよ

うな割れのない大型材の成型が可能となり、炭化・黒鉛化後の曲げ強度も 200MPa と小型材とほぼ同等の良好な品質が得られた。以上の結果から、温度差をつけてホットプレスする方法が成型時発生する横割れ抑制に極めて有効なことが確認された。ここで従来ホットプレス法、及び温度差加熱ホットプレス法での成型体内部の温度分布とガスバリアー層[†]の状態を Fig. 11 に概念的に示す。Fig. 11 は従来法と本報の昇温過程で温度差をつける方法での、昇温過程での成型体厚み方向の温度、流動性の高さ方向の分布と、それに伴う原料の状態及び発生ガスの移動方向を概念的に示す。本実験の場合成型体の厚み 20mm に対して、横方向が $100\text{--}200\text{mm}$ と大きく、横方向のガスの移動は厚み方向に比べ圧損が大きくガスの移動は厚み方向が主体と考えられる。従来法、すなわち成型体の上下面から均等に加熱する方法では、成型体の上下面の温度が 480°C を超えると成型体上下面にガスバリアー層が形成されると考えられる。このガスバリアー層は温度の上昇に伴って順次内部へ移動するため、

[†] ガスバリアー層：バインダーピッチの流動度は Fig. 4 に示したように加熱温度が 480°C 以上では急激に低下するが、この 480°C 以上の領域はそれ以下の温度領域と比べ著しく通気性の悪い領域と考えられる。この領域をガスバリアー層と定義する。

成型体内部で発生したガスはガスバリアー層に内包され、そのままガスバリアー層の移動に伴って成型体中央部へ集まり、その状態で固化が起こり成型体中央部に横割れが発生すると推定される。一方、成型体の上下面で温度差をつけた場合には、成型体内部で高温から低温まで温度逆転のない連続的な温度分布となるため、ガスバリアー層は成型体の高温側のみに形成されると考えられる。

この場合ガスバリアー層より低温域で発生したガスは通気性の高い低温側から容易に成型体外へ逸脱することができ、ガスの内包なく固化に至るため横割れのない成型体を得られると推定される。

4. 結 論

PAN系炭素繊維織物・バインダーピッチ・コークス粉を原料としホットプレス成型法による炭素繊維/炭素複合材製造条件の検討を行い、以下の結果を得た。

(1)ホットプレス成型は、390～520°Cの温度範囲を8 MPaの圧力で加圧するのが適正である。

(2)バインダーピッチはコールタールを減圧熱処理して得られる軟化点(高化式フローテスター)が300°C程度のものが適正である。

(3)炭素繊維織物とマトリックスの比率は60 wt% : 40 wt%、マトリックス粉中のバインダーピッチの比率は70～80 wt%が適正である。

(4)炭化後、黒鉛化前に炭素繊維/炭素複合材を減圧法によりピッチを含浸することにより、著しく曲げ強度が改善される。

(5)大型材成型時、成型体の上下に温度差をつけることによって成型体内からのガスの逸脱が促進され割れのない成型体を得られる。

文 献

- 1) 安田榮一, 木村修七: 炭素, (1983) 115, p. 196
- 2) 張 東 植, 大蔵明光: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 489
- 3) 張 東 植, 大蔵明光: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 497
- 4) 川崎和憲: HOPE 関連構造材料ワークショップ講演集, IV-4 (1988)