

一技術資料一

ピッチ含浸 2D-C/C 複合材の高温処理時における破砕現象の検討

今村 健^{*1}・西久保 桂子^{*1}
山田 泰弘^{*1}・松本 仔郎^{*2}

Bursting of the impregnated C/C composites from the PAN-based carbon
fiber fabric in the course of graphitization process

Takeshi IMAMURA, Keiko NISHIKUBO
Yasuhiro YAMADA and Sirou MATSUMOTO

^{*1} 無機複合材料部 炭素材料研究室

^{*2} 材料化学部 有機プロセス化学研究室

The impregnated C/C composite reinforced with the PAN-based carbon fiber fabrics is often burst-ed into fragments in the course of graphitization process. This bursting would be resulted by the generation of amount of decomposition gas from the PAN-based fiber in the range of 1200 to 1250 . This bursting could be avoided if the PAN-based carbon fiber fabrics or the unimpregnated composites were heattreated up to 1400 or above before the impregnation with pitch.

Key words; 2D-C/C composite, carbon fiber fabric, thermogravitic analysis

1. はじめに

炭素は軽量であり、耐熱性や耐薬品性に優れ、また、高温での力学特性にも優れた特徴を有する材料である。炭素の構造や機能は、出発原料の種類や熱処理、炭素化などの処理方法、過程によって支配される。1次元の炭素材料としては炭素繊維で代表され、出発原料や炭素化処理を制御することによって力学的に優れた柔軟な高性能炭素繊維が開発されている。2次元炭素材料としての炭素フィルムは原料、製造方法の問題を含めて特性に優れた工業材料とはなりえていない。¹⁾³次元炭素材料は製鋼用電極、発熱体等多様な材料として

利用されている。その中でも炭素繊維強化炭素母材複合材 (C/C 複合材) は、軽量、高弾性で高温力学特性に優れた他に代替できない宇宙飛翔体材料として開発が進められている²⁾。

C/C 複合材の製造には、発生した空隙を埋めるための繰り返しの緻密化、炭素化の工程を必要とする。強化材を平織炭素繊維 (PAN 系)、マトリックスをピッチ系炭素とする 2D-C/C 複合材を製造する過程で、数回の緻密化後の C/C 複合材を高温処理すると C/C 複合材が粉々に細片化 (破碎) することがある。その対策として、ピッチで含浸緻密化処理を行う前に毎回複合材を高温 (2400) に処理することによって C/C 複合材の破碎を避けてきた。しかしながら、高温処理には長時間を要することが製造の障害となるので、高温処理時に生じる破碎の原因と対策を検討することが必要となった。

2. 実 験

強化材とした PAN 系炭素繊維織物 (平織) は市販品 (有沢製作所: CFP311) である。2D-C/C 複合材として賦形するための成形用ピッチには石炭系ピッチ (軟化点(sp)=270) を、含浸用ピッチとしてはコールタールピッチ (sp=180) を用いた。2D-C/C 複合材製造工程を Fig. 1 に示す。破碎チェック用の C/C 複合材は Fig. 1 の太実線の流れと太破線(A) の流れを組合わせた工程で製造した。2D-C/C 複合材とするための賦形化には、形枠にピッチ、平織繊維、ピッチ、平織繊維と交互に 6 回積層し、窒素雰囲気下上部押フタをして 410 まで加熱後、上部から 0.2Mpa で加圧したまま 600 まで加熱した。冷却後型枠から取り出し破碎チェック試片としての大きさ (1.2×12×40 mm) に切断した。ピッチ含浸処理は、含浸用ピッチ中に複合材を入れ、常圧 450 で 3 時間熱処理した。取り出した C/C 複合材は沸点温度のベンゼンで 2 時間可溶分を抽出後、不活性雰囲気下 1000 で熱処理した。このピッチ含浸-1000 熱処理を 5 回行った。この緻密化終了後、破碎細片化チェックのために高温で処理した。

高温処理 (1100 以上) としては、1400 までは 1200 /hr., それ以上 2400 までは 600 /hr.の昇温速度とし所定の温度に達した後その温度で 30 分保持した。焼成はアルゴン雰囲気とした。

炭素繊維織物単味での熱処理による重量変化は、約25gの平織繊維を窒素ガス雰囲気下所定温度 (昇温速度 1000 /1hr.) で 20 分保持し、室温まで冷却後重量を天秤で、測定した。炭素繊維平織の塗付剤の除去は、メチルエチルケトン (MEK) 1000ml に 25g の織物を浸漬して超音波洗浄器で 30 分洗浄後、MEK から取りだし、空气中 120 で 1 時間乾燥した。

炭素繊維単味での熱処理による重量変化対照試料とした高強度炭素繊維束としては、Z-3R (旭日本カーボン株), T400HB (東レ株), IM400 (東邦レーヨン株) を用い、高弾性炭素繊維束としては M40 (東レ株) を用いた。なお、 $dw_{rt-1000}$ は室温での重量を基準とした 1000 熱処理後の重量減少率を示す。

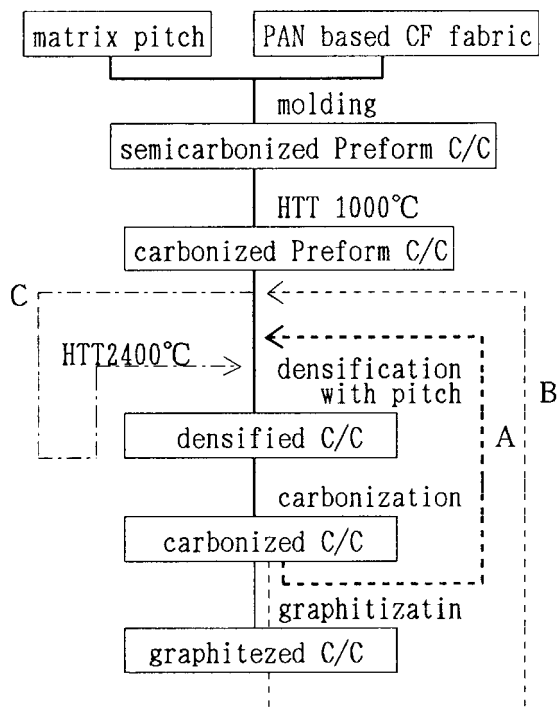


Fig. 1 Schematic layout showing the preparation for 2D-C/C composites.

3. 結 果

含浸-1000 処理による 2D-C/C 複合材の高密度の増加を Fig.2 の試片 A()に示す。含浸-1000 処理を 4 回以上では高密度の大きな増加は認められなかった。また、高密度増加が飽和状態となった高密度の値 (試片 A: 1.45g/cm³) が期待した値まで増加しなかったのは、内部まで十分に緻密化されないままクロズドポアが存在したためと思われる。

ピッチ含浸-1000 処理を 5 回行った 2D-C/C 複合材を 2400 で熱処理すると破碎細片化した。その破碎試片の SEM 観察像を Photo. 1 に示す。(A) にみるように長いもので数ミリ、短いものでは 0.1 mm まで細片化されていた。また、織物の層間が破壊されているため、2D としての織物の形態は認められなかった。(B) は (A) の 50 倍で観察した写真である。繊維破断面は楕円を呈しており繊維軸に斜方向への剪断力がかかったことを示し、相当に大きな、かつ、複雑方向からの応力がかかったものと思われる。

緻密化 2D-C/C 複合材への熱処理温度と破碎細片化の有無を Table 1 に示す。試片 A (Fig. 1 の太線部分と太破線 A の緻密化工程を 5 回繰り返した試片) が今回の破碎チェック試片である。破碎の有無は所定温度に 30 分保持後冷却した試片を目視で確認した。処理温度は 1200 から 1250 の間で含浸 2D-C/C 複合材は破碎細片化することが確認できた。

以前の製造方法である緻密化処理毎に高温 (2400) 処理を行った場合 (Fig. 1 の太線+細破線 B 工程, 破碎チェックは Table 1 の試片 B) には 5 回の緻密化処理によっても破碎現

象を認められなかったことやあらかじめ高温 (2400) 処理した 2D-C/C 複合材に含浸-1000 処理を 5 回行った後での高温処理 (Fig. 1 の太線+鎖線 C 工程, 破碎チェックは Table 1 の試片 C) にも破碎現象が認められなかったことを参考にすると, 破碎原因は平織物に存在すると考え, また, 破碎した場合には容器とした黒鉛坩堝の蓋が管状炉の端まで飛んでいたこと等から, 1200 付近での織物からのガス発生ではないかと推定した。

C/C 複合材の強化材とした炭素繊維平織物単味 (印 $dw_{rt-1000}=-2.0\%$) の各処理温度域での重量減少率を Fig. 3 に示す。重量減少率は所定温度で 20 分保持後室温に冷却して重量計測値から算出した。処理温度に対する重量減少率 ($-d\%/dT$) は 1200~1250 の間で最大を示していた。平織物にはハンドリング等を容易にするための薬剤が塗付されており, 繊維製造時でのサイジング剤, 平織段階での塗付剤の残存が予想される。これら塗付剤が 1100 ~1400 間での重量減少物質である可能性があったので, その塗付剤除去を目的として MEK で平織物を洗浄した。MEK 洗浄による重量減少は 1.4%であった。MEK 洗浄平織物単味の各処理温度範囲での重量減少率を Fig. 3 に 印で示す。処理温度に対する重量減少率 ($-d\%/dT$) は 1200~1250 の間で最大を示し, 非洗浄平織物単味 (印) の場合とほとんど同じ変化であった。1100 ~1400 間での重量減少物質として, MEK 不溶の塗付剤も考えられなくもないが, この温度範囲での重量減少約 5%が MEK 不溶の塗付剤と仮定すると平織物への塗付剤は約 6.5%となり, 余りにも多すぎる。1000 以上での重量減少物質は炭素繊維織物の塗付剤ではない, あるいは, 大部分は織物の炭素繊維自体に起因することがわかった。

Fig. 4 に対照試料とした高強度炭素繊維束 (Z-3R $dw_{rt-1000}=-2.4\%$, T400HB $dw_{rt-1000}=-2.0\%$, IM400 $dw_{rt-1000}=-1.5\%$) と高弾性炭素繊維束 (M40 $dw_{rt-1000}=-1.2\%$) の加熱重量変化を示す。高強度繊維束は C/C 複合材製造に用いた織物と同様に 1100 ~1400 間で大きな重量減少を示した。また, あらかじめ 1500 に熱処理した高強度炭素繊維束は再度の 1200 ~1250 間での熱処理によっても重量の減少は認められなかった。高弾性炭素繊維束については 1100 ~1400 間での重量減少はほとんど認めれず, 反応が終了するに十分な熱履歴を有していたことが判明した。

1100 ~1400 間での重量減少は主として強化材とした平織物の炭素繊維 (PAN 系) の熱反応によるものである。それに伴う 1100~1400 の間でのガス発生により緻密化した C/C 複合材で内部圧が上昇し, 2D-C/C 複合材の破碎細片化が生じたものと思える。

2D-C/C 複合材に含浸-1000 処理を行った後での高温処理により破碎細片化がおきる現象の原因は 1200~1250 での平織物からのガス発生であると推定できたので, あらかじめ 1400 で熱処理した平織物を出発織物として 2D-C/C 複合材を製造し, 含浸-1000 処理 5 回後の高温処理による破碎細片化が生じるかどうかをチェックした。緻密化処理に伴う嵩密度の変化を Fig. 2 の試片 D で示した。強化材である炭素繊維織物密度が大きくなった故か緻密化に伴う嵩密度は 1.55 まで大きくなった。5 回含浸緻密化を行った C/C 複合材の高温処理結果は Table 1 の試片 D であり, 含浸 C/C 複合材の高温処理による破碎細片化は認

められなかった。

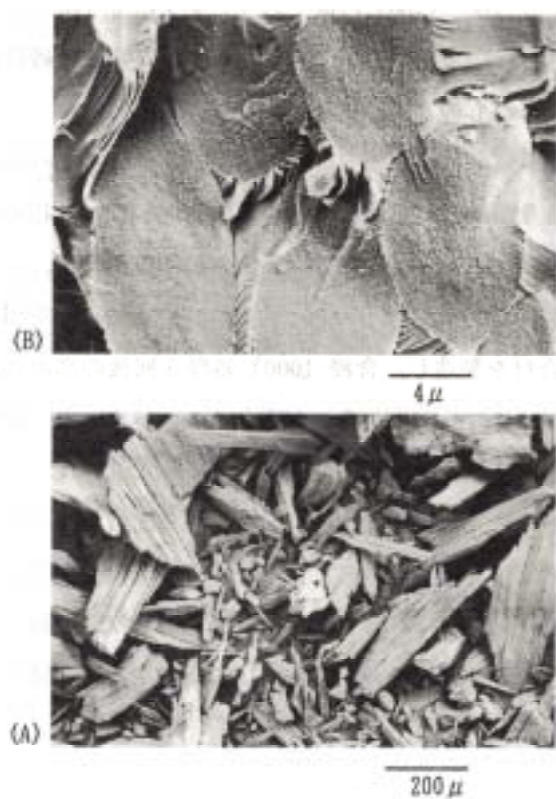


Photo. 1 SEM photographs of the fragments of the bursted composite.

Table 1 The bursting of the densified composites heated to a high temperature

heattreated temperature	Specimen			
	A	B	C	D
2400°C	×	○	○	○
1800	×			
1400	×	○	○	○
1300	×			
1250	×			
1200	○			
1000	○	○	○	○

○ : not bursted × : bursted

Specimen A was densified with the five times of process (A) in **Fig. 1**

Specimen B was densified with the five times of process (B) in **Fig. 1**

Specimen C was graphitized before densification

Specimen D : fabric was heattreated at 1400°C before molding with pitch

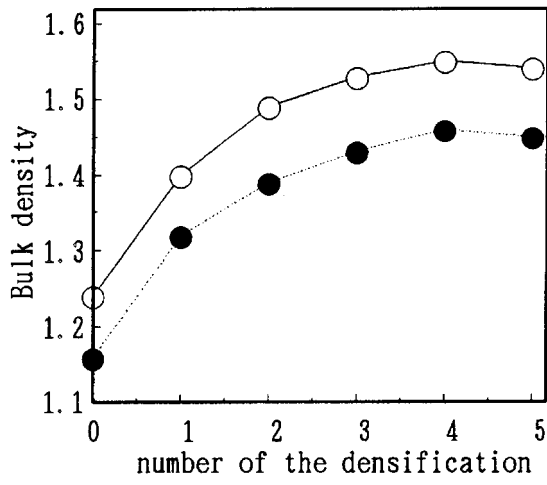


Fig. 2 Bulk density of the composites as a function of the number of the densification

○ specimen D ● specimen A

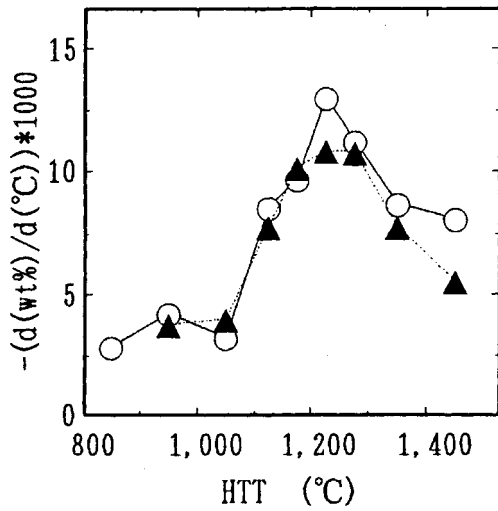


Fig. 3 Weight decrease of the carbon fiber plain fabrics as a function of heat treated temperature.

○ as recieved ▲ MEK washed

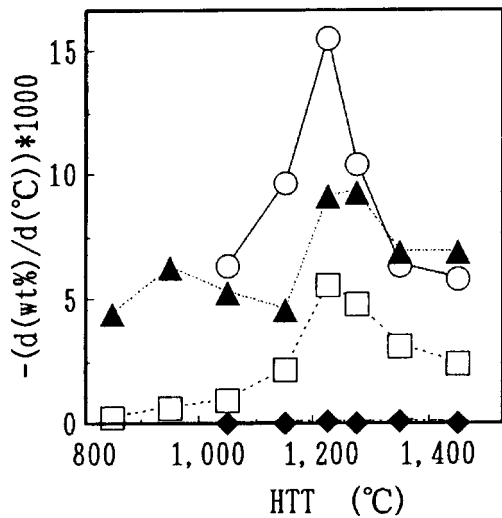


Fig. 4 Weight decrease of the carbon fiber bundle as a function of heat treated temperature.

—○— Z-3R -□- IM400
 -▲- T400HB -◆- M40

4. おわりに

以上の結果から下記のことが判明した。

- 1) 2D-C/C 複合材に含浸-1000 処理を行った後での高温処理による破砕細片化は 1200~1250 の範囲で生じる。炭素繊維 (PAN 系) 平織物単味での処理温度に対する重量減少率は 1200~1250 で最大を示した。これらのことから、破砕細片化の原因は 1200~1250 で繊維織物から発生する分解ガスによる内部圧の上昇であると推定できた。
- 2) あらかじめ 1400 で熱処理した平織物を出発織物として 2D-C/C 複合材を製造することで、含浸-1000 処理後の高温処理による破砕細片化を避けることができた。

文 献

- 1) 斎藤一夫 ; CPC 研究会, 1995(No.6), pp.1
- 2) たとえば, 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田滋, “炭素繊維” 近代編集社(1983), pp.523
 (平成 8 年 5 月 7 日受理)