

ウィスカライジングによる炭素繊維/炭素 複合体強度改善の試み

勝木 宏 昭* 土井 祐 一*
江 頭 誠*

An Attempt to Improve Mechanical Strength of Carbon Fiber/Carbon Composites by Whiskerizing

by

Hiroaki KATSUKI, Yūichi DOI and Makoto EGASHIRA

Carbon/Carbon (C/C) composites are of importance in the field of aerospace engineering. Two methods have so far been proposed for the production of the C/C composites: impregnation of carbon fiber (CF) fillers with pitch or resin followed by carbonization, and infiltration of the fillers with pyrolytic carbon. But, linkage between the fillers and the matrices is not satisfactory. To improve the linkage, in the present work the effect of whiskerization of the fillers with carbon microfibers has been examined. Pitch-based commercial CF paper was used as a filler. Carbon microfibers of 0.1-0.5 μm diameter and 20-60 μm length were grown on the CF paper by thermal decomposition of benzene at 1100°C in the presence of iron and hydrogen sulfide as catalysts. The resulting whiskerized CF paper was then infiltrated with pyrolytic carbon (PC) under various conditions. Benzene diluted with nitrogen was also used as the source materials of PC. Infiltration with PC was most effective under the conditions of C_6H_6 concentration 4-5%, reactant flow rate 450-600 cm^3/min , and pyrolysis temperature 1100°C. However, it was extremely difficult to fill up the inner space of the CF paper with PC. Thus, many voids were left behind even under the optimum conditions. The three point bending strength of the whiskerized CF paper was only 0.2-0.4 kg/mm^2 , which was lower than that of the as-received CF paper because of deterioration of the CF paper itself. On the other hand, the bending strength of the C/C composite based on the whiskerized CF paper increased to 2-3 kg/mm^2 , but it was approximately the same as that for the composite based on the non-whiskerized CF paper. Only a slight increase in the Young's modulus was attained by the whiskerization treatment.

1. 緒 言

炭素繊維(以下CFと略す)をフィラーとし、それを炭素で固めた材料は高い強度と耐熱性をもつ複合材として注目され、すでに航空機のプレーキ¹⁾やリーディングエッジ²⁾あるいは人工歯根材³⁾などに実用化されている。炭素/炭素複合体(C/C複合体と略す)の製

造は、マトリックス炭素をどのようにCF空隙に効果的に充填するかによって、2つに大別される^{4)~6)}。1つの方法はマトリックス炭素の前駆体、たとえばフェノール樹脂やピッチをCFに含浸させ炭化、黒鉛化する方法であり、他の方法はプロパンなどの炭化水素を原料として化学蒸着(Chemical Vapor Deposition,

CVD法)によって、CF上に膜状の熱分解炭素(Pyrolytic Carbon, PCと略す)を析出させる方法である。これらのC/C複合体は、CFとマトリックス炭素界面での結合が低いため、脆性破壊が起こりやすく、界面結合を増加させるようなCFの表面処理法が望まれている⁹⁾。

ところで我々は、先に数100Åの微小鉄粒子を担持させた市販のCF上で、 C_6H_6 、 H_2S 、 H_2 の混合ガスを1100°C前後で熱分解するとFeS微粒子を成長点として、径0.1~0.3 μm 、長さ50~200 μm の微細なCFが母材CF表面に数万本/mm²の高密度で生成する(Whiskerization)ことを明らかにした^{7~9)}。このようなウイスカライジングを施したCFを強化材としてC/C複合体を作成すれば、CFとマトリックスとの幾何学的からみ合いが増して機械的強度が改善されるものと期待される¹⁰⁾。本研究では、このような観点から市販のCFペーパーをフィルターとし、この上に微細なCFを密生させたのち、その上にPCを析出させることによりC/C複合体の調製を試み、機械的強度に及ぼす効果を調べた。

2. 実験

2.1 CFのウイスカライジング処理

微細なCFを密生させる基材には、呉羽化学(株)製のクレハE-715(黒鉛質)CFペーパー(厚さ約0.4mm)を用い、長さ45、幅10mmに切り出した。まず、これを C_6H_6 中に浸漬して、表面に付着している表面処理剤を除去した。つぎに、0.5mol/l $Fe(NO_3)_3$ 中に一昼夜浸漬し、乾燥後、水素中1100°Cまで昇温して還元し、微小鉄粒子をペーパー上に担持した。透過電子顕微鏡(日本電子(株)100-U型)で観察した鉄粒子径は、300~1500Åであった。また担持鉄量は3~4wt%であった。

このようにして鉄を担持したCFペーパーをグラフアイト板上に立てて、炉の最高温部に置いた。反応管には内径26mm、長さ600mmの不透明石英管を用いた。なおCFペーパーはガスの流れる方向に対して斜め(約15~20°)に立てて、ガスの接触が良くなるようにした。CFの密生は C_6H_6 を原料とし、すなわち、 C_6H_6 (16%)+ H_2S (3~15%)+ H_2 の混合ガスを50cm³/minの流速で流し、1100°Cで30~60分間熱分解した。 C_6H_6 濃度はマイクロフィーダーによる供給速度で調節した。マイクロフィーダーの針の先端は反応管内80~100°Cの温度領域に置いた。 H_2S は製鉄化学製の純度99.0%以上のものを用いた。

2.2 PCの析出によるC/C複合体の調製

PCの析出は、原料炭化水素ガス、温度および分圧ばかりでなく、熱分解炉の構造や析出基材の形状によっても大きく影響されるので、普遍的条件を決めるのは難しいと言われている¹¹⁾。したがって本研究では、まずC/C複合体を調製する前にCFが密生していないCFペーパーを用いてPCの析出条件を調べた。PCの析出反応は、原料に C_6H_6 を用い、 N_2 をキャリアガスとし、つぎの析出条件で行った。析出温度：1000~1300°C、析出時間：90~480分、 $C_6H_6+N_2$ 流量：200~1200cm³/min、 C_6H_6 濃度：0.8~9.1%。また、ウイスカライジング処理を施したCFペーパーを用いたC/C複合体の場合は、CFを密生させたのち炉冷することなくPC析出反応を同じ条件で行った。

2.3 C/C複合体の評価

CFペーパー表面、内部での微細なCFの密生状態は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)T-100型)により調べた。また、各条件下でのPCの析出状態は、CFペーパー上へのPCの析出速度および供給した C_6H_6 中の炭素のPCへの転換率で評価するとともに、走査型電子顕微鏡によっても観察した。C/C複合体の強度試験は、島津オートグラフIS-5000を用い、3点曲げにより L/d ：約40、ロードセル：100kg、クロスヘッドスピード：2.5mm/minの条件で行った。曲げ強度、曲げ弾性率はそれぞれ次式により求めた。

$$\text{曲げ強度} = \frac{3PL}{2bd^2}, \quad \text{曲げ弾性率} = \frac{mL^3}{4bd^3}$$

ここで P ：破断時の荷重、 L ：スパン長、 b ：試験片の幅、 d ：試験片の厚さ、 m ：荷重-たわみ曲線において最も傾斜の大きい初期直線部分の接線の勾配である。

3. 結果と考察

3.1 CFの密生とPCの析出

図1に実験に用いたCFペーパーの形状を示す。このペーパーは、ピッチ系の黒鉛質の短いCF(2~3mm)を図1のように接着剤で固めてシート化したものであり、通気性は良好である。図2には、約3.5wt%の鉄粒子を担持させたのち、 C_6H_6 、 H_2S 、 H_2 の混合ガスを1100°Cで30分間熱分解させ、微細なCFを密生させたときのCFペーパーの表面((a), (b))および内部((c), (d))の状態を示す。表面には径0.1~0.5 μm 、長さ数10 μm の微細なCFが密生していることがわかる。生成したCFの先端部に存在している粒子(図2(b))はFeSであり、これが成長点⁹⁾となっている。CFの密生は、ペーパーの表面ばかりでなく内部でも良好であったが、内部の方がより微細で短いCFが多く生成して

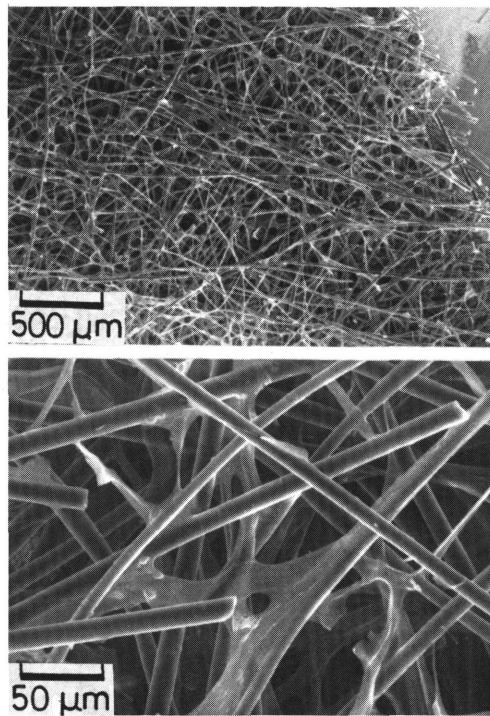


Fig. 1 SEM images of as-received Kureha E-715 CF paper.

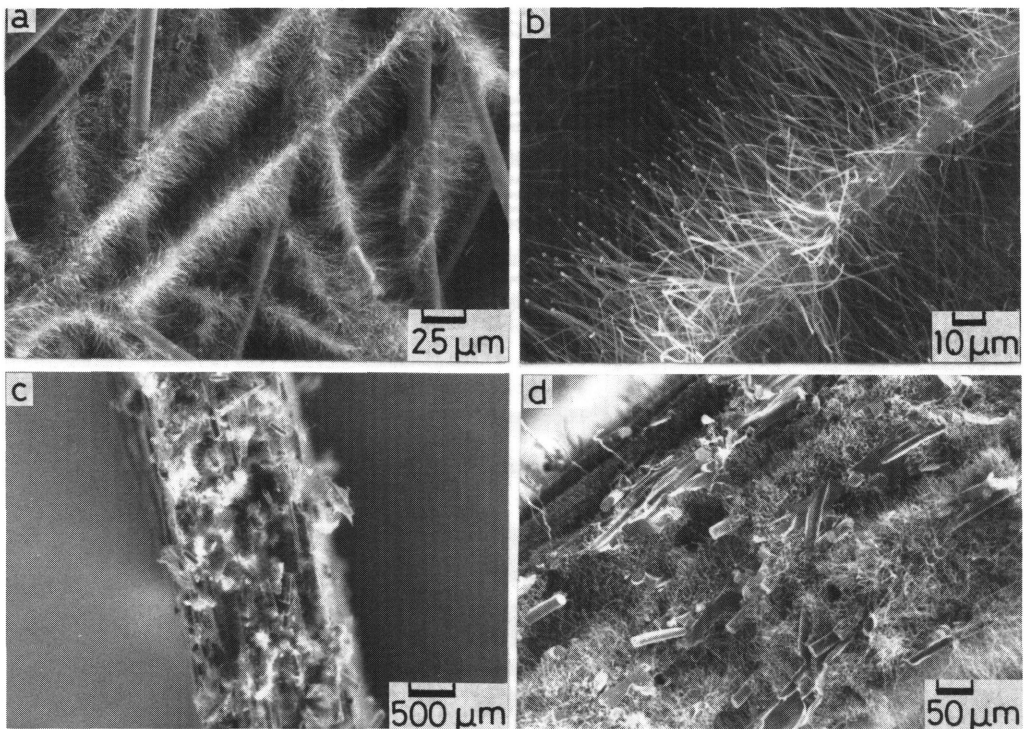


Fig. 2 SEM images of CF paper whiskerized with carbon microfibers.

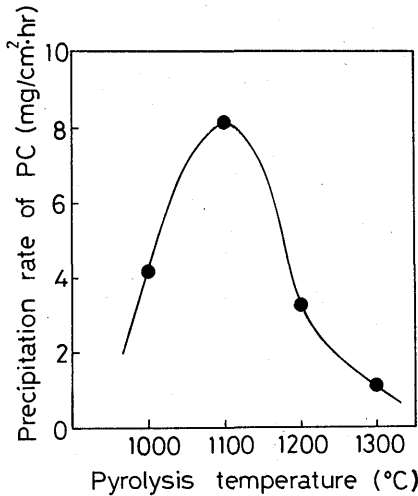


Fig. 3 Influence of pyrolysis temperature on the PC precipitation.

いた。これはペーパー表面でCFが密生するために、混合ガスがペーパー内部に十分に拡散できなかったためであると考えられる。

つぎにCFペーパー上へのPCの析出条件を調べるために、析出温度、原料濃度、ガス流量の影響について調べた結果を図3～5に示す。まず図3はC₆H₆濃度2.4%、N₂流量400cm³/min、反応時間1時間の条件で、1000～1300°Cの範囲で析出温度の影響を調べたものである。析出速度および炭素転換率ともに1100°Cで最大を示した。ベンゼンの熱分解過程をガスクロマトグラフにより調べた結果¹²⁾では、熱分解は約800°Cで起こり温度の上昇とともに分解率は急激に増加し、1100°Cでは約80%に達するので、1000～1100°Cで析出

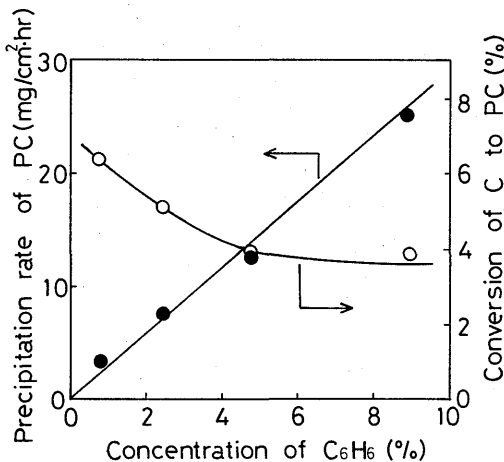


Fig. 4 Influence of C₆H₆ concentration on the PC precipitation at 1100°C.

速度が大きくなったのはC₆H₆の分解率が増加したことによるものと考えられる。1200、1300°Cで析出速度、転換率が低下したのは基板の手前(ガス供給側、約1000～1050°C)でPCが析出してしまったためである。原料濃度の影響については、1100°C、1時間の条件でC₆H₆濃度を0.8～9.1%の範囲で変えて調べた(図4)。全流量は400cm³/minとした。濃度の増加とともにPCの析出速度は直線的に増加したが、グラファイト板や反応管内に沈積するPCやすすの量もしだいに増加するので、CFペーパー上へのPCの転換率は減少する傾向を示した。混合ガス流量については、C₆H₆濃度5%、1100°C、1時間の条件で200～1200cm³/minの範囲で調べた(図5)。流量の増加とともに析出速度は直線的に増えたが、転換率は高々4～5%であり、流量が大きくなると供給した炭素の大半はすすとして反応系外に沈積した。

以上の各条件で析出したPCの形態の代表例を図6に示す。析出温度、C₆H₆濃度が高い場合や流量が大きい場合には、図6(a)～(d)のようにCFペーパーの表面には粒状のPC(多孔質等方性, porous isotropic¹³⁾)が析出しやすく、内部には気孔が存在し緻密な組織とはなっていない。C₆H₆濃度4～5%、混合ガス流量450～600cm³/minの条件では、層状(laminar¹³⁾)、緻密等方性(dense isotropic¹³⁾)のPCが析出しやすく、CFペーパー中の個々のCFもPCで覆れるようになった。

図7には、図2のような微細なCFをペーパーに密生させたのち、各反応条件でPCを析出させて調製したC/C複合体の内部の状態を示す。内部にはまだ空洞部分が存在しているが、ペーパー内部に密生したCF

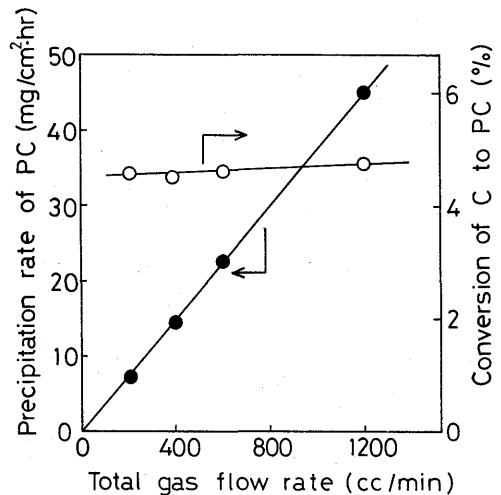


Fig. 5 Influence of reactant flow rate on the PC precipitation at 1100°C.

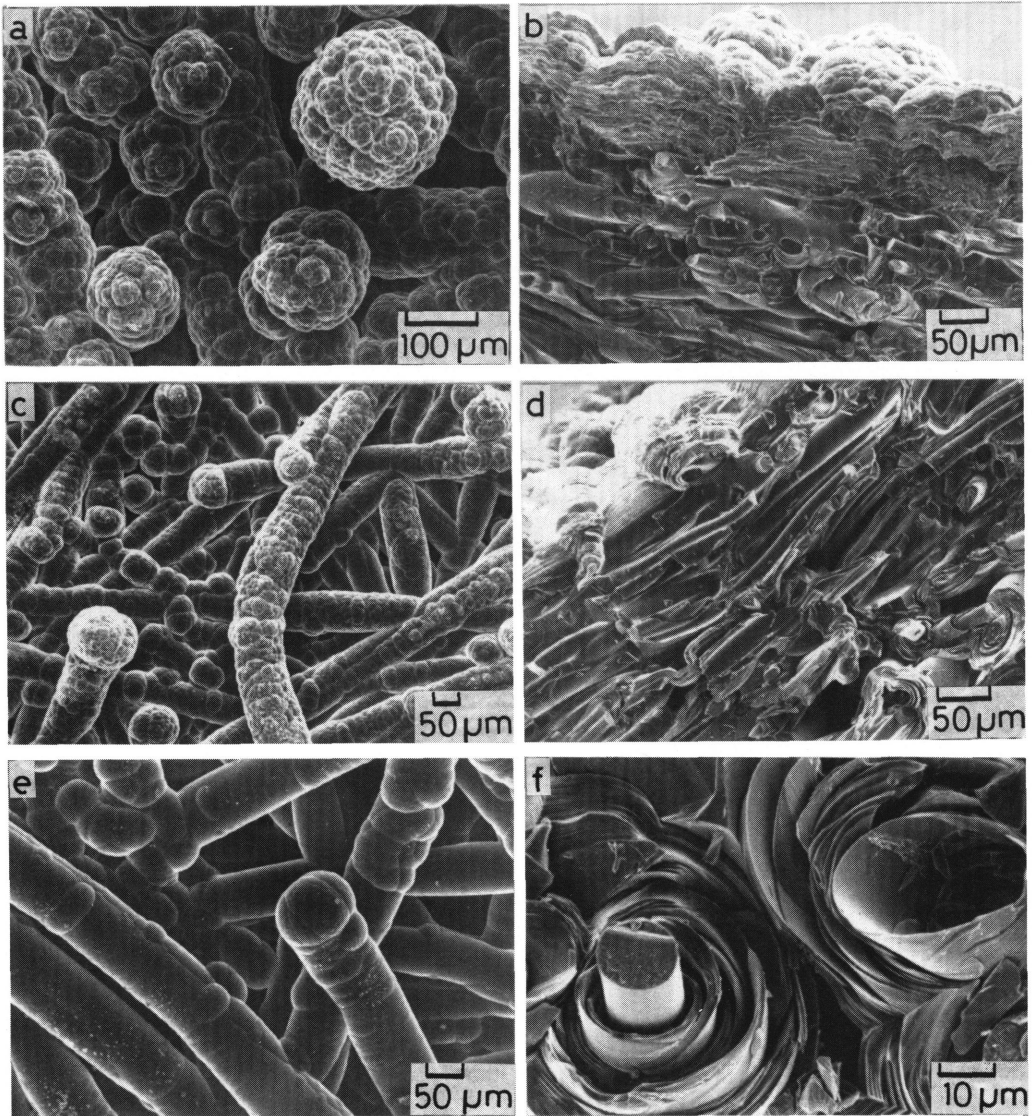


Fig. 6 Morphology of PC precipitated under various conditions.
(a), (b); 1300°C, 5% C₆H₆, N₂+C₆H₆=600–650 cc/min
(c), (d); 1200°C, 7–8% C₆H₆, N₂+C₆H₆=600–650 cc/min
(e), (f); 1100°C, 4% C₆H₆, N₂+C₆H₆=470 cc/min

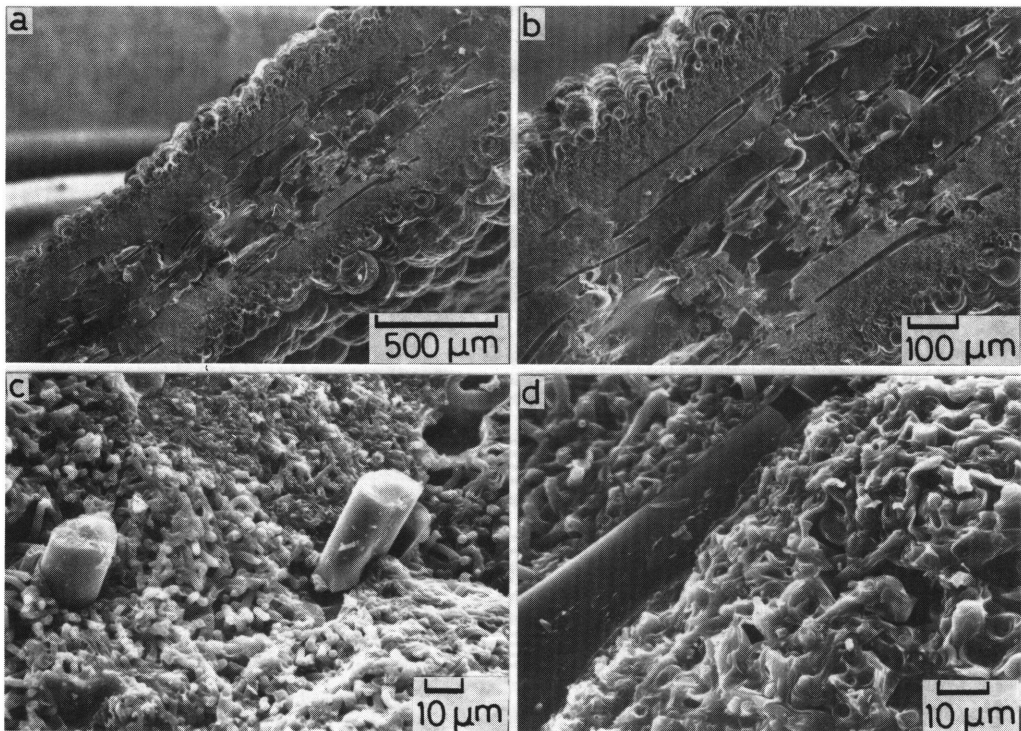


Fig. 7 Fracture surface of the C/C composites based on the whiskerized CF paper.

の間にも PC が析出し、緻密な組織となっている部分も認められた。しかしながら、いずれの条件でもまだ内部が全て均一な状態とはなっていない。とくに CF ペーパー表面に微細な CF を高密度で密生させている場合には、PC の析出が内部まで起こりにくくなり、空洞が多く存在するようであった。このように、PC が内

部まで均一に析出した緻密な C/C 複合体を得るまでにはまだ至っておらず、今後 PC の析出条件についてさらに検討する必要があると考えられる。

3. 2 C/C 複合体の曲げ強度

図 8 には CF ペーパーのみ、PC を析出させた CF ペーパー、微細な CF を密生させた CF ペーパー、およ

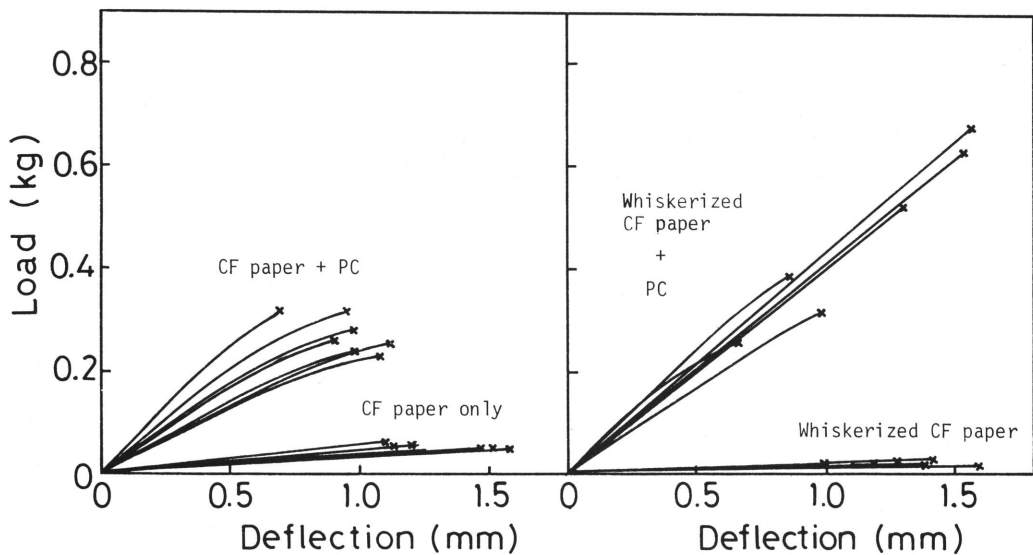


Fig. 8 Load-deflection curves of the CF paper and C/C composites.

びCF密生後PCを析出させたCFペーパーの3点曲げ試験における荷重-たわみ曲線を示す。また表1には各条件で調製したCFペーパーの重量、厚さの結果とともに、たわみ、曲げ強度、曲げ弾性率の結果も合せ示した。

CFペーパーは、短いCFを接着剤で固めてシート化されただけであるので曲げ強度は $0.7\sim 0.8\text{kg/mm}^2$ と弱い。またCFを密生させたCFペーパーでは強度が $0.2\sim 0.4\text{kg/mm}^2$ と半分まで低下した。これは、CFペーパーに鉄粒子を担持させたのち、 H_2 中で 1100°C まで昇温させる時に鉄粒子付近の炭素が水素によりメタン化され、CFの表面が鉄粒子により浸蝕されて多数のピットが生成したためであろう⁹⁾。このようにウイスカライジング処理時にCFペーパーの強度が劣化するという問題点は、今後解決しなければならない点である。つぎに、CFペーパーそのものにPCを析出させたC/C複合体では、PCがペーパー内部まで十分に析

出していないという問題点はあったが、強度はCFペーパーそのものの2~3倍に増加した。また、ウイスカライジング処理を施したCFペーパーを用いた場合の強度も、CFペーパーに比べて2~3倍増加するだけであり、微細なCFを密生させた効果は認められなかった。

曲げ弾性率についてみると、CFペーパーに微細なCFを密生させることにより弾性率は低下しているが、その上にさらにPCを析出させると一桁以上増加した。また、パラツキはあるが、ウイスカライジング処理をしていない複合体よりも若干、弾性率は高くなった。このようにPCをマトリックスとするC/C複合体では、比較的高弾性率を有しウイスカライジング処理もやや効果があることが認められた。しかしながら、現在、ピッチやPCをマトリックスとして製造されているC/C複合体の曲げ強度は $10\sim 40\text{kg/mm}^2$ ¹⁴⁾である。したがって、本研究で調製したものはまだC/C複合体

Table 1 Three point bending strength of some C/C composites.

Sample	Weight of CF paper (mg)	Weight of after reaction (mg)	Thickness (mm)	Deflection (mm)	Strength (kg/mm ²)	Young's modulus (kg/mm ²)
CF paper only	68.9	—	0.40	1.47	0.77	64
	70.0	—	0.40	1.51	0.75	80
	71.2	—	0.40	1.21	0.87	91
	69.4	—	0.40	1.58	0.77	71
	67.1	—	0.40	1.51	0.75	64
	70.8	—	0.40	1.33	0.89	80
Whiskerized CF paper ¹⁾	73.9	76.5	0.45	0.99	0.26	39
	72.8	78.2	0.46	1.41	0.39	56
	76.0	79.3	0.47	1.10	0.26	40
	76.6	76.1	0.47	1.21	0.25	34
	73.7	77.0	0.48	1.28	0.35	48
	76.4	72.6	0.45	1.60	0.26	32
	73.3	72.6	0.47	1.38	0.20	24
CF paper + PC ²⁾	63.4	312.0	0.72	0.99	2.0	550
	64.6	342.4	0.63	0.71	3.0	880
	65.4	336.0	0.66	0.95	2.8	630
	64.6	339.0	0.73	1.12	2.0	520
	63.2	363.2	0.71	0.98	2.5	620
	64.8	318.9	0.62	1.09	2.2	590
	63.3	345.3	0.70	0.91	2.3	710
Whisperized CF paper ¹⁾ + PC ³⁾	70.2	570.5	0.95	0.86	2.5	870
	68.8	612.6	1.01	0.66	1.5	830
	68.9	522.4	1.04	0.97	1.9	780
	74.6	604.2	1.14	1.30	2.6	470
	77.7	577.0	1.02	1.58	4.0	760
	72.1	601.1	1.09	1.54	3.5	660

1) $\text{C}_6\text{H}_6=15$, $\text{H}_2\text{S}=14$, $\text{H}_2=71\%$, Total flow rate=50cc/min, $1100^\circ\text{C}-30\text{min}$.

2) $\text{C}_6\text{H}_6=4.3\%$, Total flow rate=470cc/min, $1100^\circ\text{C}-150\text{min}$.

3) $\text{C}_6\text{H}_6=5\%$, Total flow rate=800cc/min, $1100^\circ\text{C}-90\text{min}$.

としての範疇には入らないようである。その主な原因は、微細なCFが複雑にからみ合っている狭い空間部分に、うまくPCが入り込んでいないためである。すなわち、残存した空洞が複合体の欠陥となっているためである。また、ウイスカライジング処理の際のCFペーパー自身の強度劣化も一因である。このように、優れた機械的強度を有するC/C複合体を得るためには、PCの析出をいかに緻密に行うかが最も肝要である。その意味で、本実験結果ははなはだ不十分であるが、ウイスカライジング処理によりわずかでも機械的性質が改善できる徴候も認められたので、今後PCの析出条件を詳細に検討して緻密化の向上、強度の向上を図ってみたい。

4. まとめ

C/C複合体におけるフィラーとマトリックス界面の結合を増加させるために、CFペーパー上に微細なCFを密生させ、さらにその上にマトリックスとしてのPCを析出させた。PCの析出条件について調べた結果、 C_6H_6 濃度4~5%、混合ガス流量450~600 cm^3/min の条件で1100°Cで熱分解すると、緻密な組織のPCが析出する傾向を示した。また、微細なCFを密生させた後のPCの析出では、ペーパー内部まで十分に析出できず、空洞の存在も認められた。CFが密生したCFペーパーの曲げ強度は、ペーパーのみの場合よりも低下した。これは担持した鉄粒子によりCFペーパーが劣化されたためであった。一方、CFペーパーにPCを析出させると強度は、2~3倍増加した。しかし、ウイスカライジング処理したCFペーパーを用いたC/C複合体でも同程度の強度しか示さなかった。微細なCFの密生の効果は、曲げ弾性率のわずかな向上という点だけに認められた。したがって、今後(1)CF密生中におけるCFペーパーの劣化の防止、(2)CFペーパー内部まで均一にPCを析出させる反応条件とPC組織の解明などをさらに検討する必要があると考えられる。

謝辞：本研究は昭和61年度長崎先端技術開発協議会の研究助成金によって行ったものであることを付記する。

文 献

- 1) *Aircraft Engineering*, Sept. 24-26 (1976).
- 2) P. R. Becker, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 1210-14 (1981).
- 3) 大谷杉郎, 小島昭, ファインセラミックス, No.12, 151-63 (1982) 与野書房.
- 4) E. Fitzer and B. Terwiesch, *Carbon*, **11**, 570-74 (1973).
- 5) W. V. Kotelnsky, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 19, ed. by P. L. Walker, Jr. et al., 174-262 (1973).
- 6) E. Fitzer and B. Terwiesch, *Carbon*, **10**, 383-90 (1972).
- 7) H. Katsuki, M. Egashira, R. Hayashi and S. Kawasumi, Ext. Abstr. Intern. Symp. Carbon, New Processing and New Applications, P.493 (1982).
- 8) 江頭誠, 勝木宏昭, 川角正八, 触媒, Vol. 26, 2-7 (1984).
- 9) 江頭誠, 勝木宏昭, 川角正八, 石油学会誌, Vol. 28, 409-12 (1985).
- 10) 江頭誠, 勝木宏昭, 土井祐一, 日本学術振興会117委員会資料, 117-193-A-3 (1987).
- 11) 稲垣道夫, 炭素材料工学, P.169 (1985) 日刊工業新聞社.
- 12) 勝木宏昭, 江頭誠, 川角正八, 長崎大学工学部研究報告, 第16号, 73-79 (1981).
- 13) 大谷杉郎, 真田雄二, "炭素化学の基礎", P. 54-58 (1980) オーム社.
- 14) 安田栄一, 木村脩七, 炭素, No.115, 196-208 (1983).