

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	C/C複合材料の高密度化と熱的特性の向上
Title(English)	
著者(和文)	早田喜穂
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3933号, 授与年月日:1998年9月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3933号, Conferred date:1998/9/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成十年度学位論文

C/C複合材料の高密度化と熱的特性向上

東京工業大学 材料科学専攻

早田喜穂

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	C/C複合材料の高密度化プロセスと特性に関する研究の背景と課題	2
1.3	本論文の目的	11
1.4	本論文の構成	12
	引用文献	14
	図表	18
第2章	CVI法による高密度化におけるプロセス要素の検討	33
2.1	緒言	33
2.2	CVI法における高密度化制御因子としての温度および圧力	35
2.3	CVI法における高密度化制御因子としてのガス流れ	41
2.4	CVI法における原料メタンの分解過程	43
2.5	結論	46
	引用文献	47
	図表	48
第3章	CVI法によるプリフォームの高密度化	79
3.1	緒言	79
3.2	CVI法による各種プリフォームの高密度化	81
3.3	CVI法における高密度化制御因子としての各種幾何学構造	84
3.4	プリフォームを用いたCVIとモデル実験との対応	89
3.5	結論	92
	引用文献	93
	図表	94
第4章	ピッチ含浸/炭素化法による高密度化におけるプロセス要素の検討	119
4.1	緒言	119
4.2	加圧下におけるピッチの炭素化挙動	121
4.3	プリフォーム構造と高密度化状況	125
4.4	結論	130
	引用文献	131
	図表	132
第5章	ピッチ含浸/炭素化法によるプリフォームの高密度化	157
5.1	緒言	157
5.2	ピッチ系炭素繊維とC/C複合材料	158
5.3	低弾性率炭素繊維のPotential qualityを用いたC/C複合材料の高密度化	162
5.4	結論	169
	引用文献	170
	図表	172

第6章	ピッチ含浸/炭素化法による高密度C/C複合材料とその熱的特性	195
6.1	緒言	195
6.2	ピッチ含浸/炭素化法における熱処理温度の考察	197
6.3	高密度C/C複合材料の熱伝導率	199
6.4	高密度C/C複合材料の熱膨張係数	204
6.5	結論	206
	引用文献	207
	図表	208
第7章	結論	227
	本研究に関連した著者発表論文	229
	本研究以外の発表論文	230
	謝辞	231

第1章 序論

1.1 はじめに

ボーイング757の重量は約110tonであり、離陸時にその時速は360kmに達する。これが緊急離陸停止する場合、そのブレーキのエネルギーは、時速120kmで走行している乗用車800台が同時に急ブレーキをかけたエネルギーに相当し、当然摺動面は著しい高温となる¹⁾。C/C複合材料の最大の用途はこの航空機ブレーキであり、前述の使用環境がこの材料の特徴を示す好例である。すなわち耐熱温度は非酸化性雰囲気下では2500℃以上であり、金属とは約1500℃の差がある。また密度は1.7~1.9g/cm³であり、スチールの約1/4であることから、重量節減は757で約300kg、747で約800kgになるといわれている。

この材料の構造材としての位置づけをみると、**Fig.1.1-1²⁾**のようになる。これはエンジン候補材料としてNASAが整理した例であり、ひとことで表すと、耐熱性があり、比強度、すなわち単位重量あたりの強度が高いということになる。

耐熱性においては、セラミックスも金属を凌ぐが、密度、耐熱温度および耐熱衝撃性においては、炭素材料が圧倒的に優れる。炭素材料の欠点は靱性が低いことであり、小さな欠陥を起点として瞬時破壊に至る。この欠点を繊維強化により補った材料がC/C複合材料である。**Fig.1.1-2³⁾**は炭素材料とC/C複合材料の差を示すために古くより用いられてきた例であり、脆性材料であっても複合化により釘が打てるようになるという証である。

C/C複合材料の最大の市場は航空機用ブレーキであり、世界のC/C複合材料の90%以上がこの用途である⁴⁾。コストは焼結合金の2倍であるが、寿命ははるかに長く、また整備の頻度を減らすことも可能である。ブレーキはフォーミュラー1等のレーシングカーにも採用されており、また時速350kmを超える高速鉄道にも適用が検討されている⁵⁾。この他、ロケットモーターのノズルやスロート、ミサイルのノーズコーン、再突入機のノーズコーンや翼の前端部、各種エンジン部材、核融合炉の耐熱材等がハイテク分野での応用である。一方、工業分野では、ガラス工業の治具、高温用ネジ、ボルト・ナット、高温炉の発熱体やトレイ、ホットプレスのだいすが挙げられる。また人体との親和性が良いことから、人工骨等の医療機器にも適用が検討されている。

最近、C/C複合材料の熱的特性に着目し、電子分野等における熱制御(Thermal management)に用いる動きが活発となってきた。この場合、熱伝導率および熱膨張係数などが重要な特性となるが、これらの熱的特性は強度や弾性率などの力学特性と比較するとデータの蓄積は充分とはいえない。高い熱伝導率を得るためには、C/C複合材料の強化繊維とマトリックスのいずれにも黒鉛化性の高い原料が必要であり、しかもこれらの組合せでプロセスの最適化により高い密度を達成する技術が必要となる。

次節では、高密度化を目的としたC/C複合材料について、既往の研究開発を整理し、現状の問題点を明らかにする。

1.2 C/C複合材料の高密度化プロセスと特性に関する研究の背景と課題

1.2.1. 炭素の多様性

C/C複合材料は、炭素をマトリックスとし、炭素繊維を強化繊維とする複合材料である。まずそのコンポーネントとなっている炭素自身について整理する。

Fig.1.2-1⁶⁾はFlanklinによるモデルである。ひとことに炭素といっても、黒鉛の結晶構造を形成しやすい易黒鉛化性(Graphitizing)から難黒鉛化性(Non-graphitizing)まで多様であり、後述する各種特性もこの構造に大きく依存する。**Fig.1.2-2⁷⁾**は易黒鉛化性炭素の焼成に伴う構造変化についてのGriffithおよびMarshのモデルであり、易黒鉛化性炭素の場合には、高温焼成によりその黒鉛化度、すなわち結晶配向が促進される。炭素材料を高温で使用する場合、通常は想定される使用温度より高い温度において焼成するが、プロセスの最高熱履歴温度が炭素材料の機械特性および熱的特性に大きな影響を及ぼす。

配向度の高い黒鉛の場合、層面方向すなわちa軸方向の結合力は大きく、強度および弾性率は大きな値を示す。また熱伝導率が大きく、熱膨張係数は小さい。一方、層面と直交方向、すなわちc軸方向には全く反対の特性を示す。**Table 1.2-1⁸⁾**は熱分解黒鉛および黒鉛単結晶の特性の一例であり、非常に大きな異方性を示す。**Fig.1.2-3⁹⁾**は黒鉛結晶のa軸方向およびc軸方向の熱膨張率およびその温度依存性、また**Fig.1.2-4⁸⁾**および**Fig.1.2-5⁸⁾**は熱分解黒鉛の熱伝導率について、それぞれa軸方向およびc軸方向の温度依存性を示している。このように易黒鉛化性の炭素は、炭素そのものが異方性を示し、また特性が温度依存性を示すため、材料設計にあたっては、炭素繊維はもちろんのこと、マトリックスについても異方性を考慮する必要がある。

C/C複合材料の各種特性とその温度依存性および異方性は、その生まれ(原料、素材)と育ち(製造プロセス、焼成温度)によっても大きく左右される。以下に、C/C複合材料の個々の成分であるマトリックスと炭素繊維に分けて研究の概要を述べる。

1.2.2 C/C複合材料の製造プロセス

1.2.2.1 C/C複合材料の製造プロセスにおけるマトリックス原料

C/C複合材料の製造法はマトリックスの原料から大きく3つに分類され、それぞれ樹脂含浸/炭素化法、ピッチ含浸/炭素化法、およびCVI法とよばれている。これらの概要を**Fig.1.2-6**に示す。いずれの場合もマトリックス前駆体は有機物であり、プロセスにおいてこれを炭素に転化する、いわゆる炭素化工程を含む。樹脂含浸/炭素化法、ピッチ含浸/炭素化法およびCVI法は、それぞれ固相炭素化、液相炭素化および気相炭素化に該当する。

一般的に熱硬化性前駆体は難黒鉛化性、また熱可塑性前駆体は易黒鉛化性の炭素となり、CVIはその条件によりその両者をとる。プロセスおよび熱処理温度によってマトリックスの密度は当然異なり、Rand¹⁰⁾は**Fig.1.2-7**のように整理している。C/C複合材料の製造法は、基本的にこれら3つの方法のいずれかあるいはその組合せである。

(a)樹脂含浸/炭素化法

樹脂含浸/炭素化法においては、マトリックスの原料としてフェノールあるいはフランなどの熱硬化性樹脂を用い、これらの樹脂と炭素繊維を複合化したものを炭素化あるいはさらに黒鉛化してC/C複合材料とする。この方法はいわゆる従来のFRP(繊維強化プラスチック)の成形技術をそのまま応用できるため、3つの製造法のなかでも広く採用されている。マトリックス原料樹脂を炭素化する場合その収率は100%ではなく、また樹脂が炭素化する際に体積収縮を起こすため、Fig.1.2-6に示したように通常は炭素化後に樹脂を再含浸し、この含浸と炭素化を数回繰り返す。これは緻密化工程とよばれており、この際高温で何回も処理することおよび処理時間が長いことがコストアップの原因となっている。強度向上のため黒鉛粉末を添加する方法および製造期間短縮のためにマトリックスとして自己焼結性を有する粉末を使用する方法などが検討されている。

しかしながら、Fig.1.2-7の整理からも明らかなように、高密度のC/C複合材料製造の見地からは、後述するピッチ含浸/炭素化法およびCVI法のほうが有利である。

(b)ピッチ含浸/炭素化法

ピッチ含浸/炭素化法とは、熱可塑性であるピッチを炭素繊維のプリフォームに含浸し、これを炭素化してマトリックス化するものである。Fig.1.2-6に示したようにピッチ含浸/炭素化法の場合も樹脂含浸/炭素化法と同様に含浸および炭素化を数回繰り返す。炭素化を常圧下で行うと炭素収率が低く、またピッチは液相を経て炭素化されるため、熱分解等により発生するガスにより発泡し、炭素化物のかさ密度が著しく低下する。

ピッチ含浸/炭素化法におけるこれらの欠点を防止するために、加圧下で炭素化する方法が提案され、1970年代の初めより研究されている。英国のMarshら¹¹⁾、ドイツのFitzerら¹²⁾⁻¹³⁾およびHuttingerら¹⁴⁾、また日本の木村および安田ら¹⁵⁾⁻¹⁸⁾が代表的研究例である。

これらは主としてオートクレーブを用いた実験室規模の基礎研究であり、容器自体に温度および圧力の両者がかかるため、容器材料の仕様にもよるが、最高使用条件は600～650℃、圧力15MPa程度が中心であった。これに対し熱間等方加圧(HIP, Hot Isostatic Pressing)装置を用いて、これらの研究が大型装置にて実証されるようになった。この場合容器内外の圧力差は小さく、温度のみを考慮すれば良いことになり、温度および圧力の上限を高く設定できることになる。Lachmanら¹⁹⁾は、HIP装置によりピッチを常圧～103.4MPaの加圧下で炭素化している。その概要をFig.1.2-8に示す²⁰⁾。

この加圧下の炭素化プロセスは、高密度のC/C複合材料製造には好適であるが、高密度化の支配因子が系統的に整理されておらず、プロセスのサイクル数を予測したり、これに基づいて工程を組むことが難しい。さらには、密度を上げるためのプロセスなのか、あるいは気孔率を下げるプロセスなのかによっても工程の考え方が変わってくるが、この点についても十分に検討されているとは言えない。また黒鉛化性の高いピッチ系炭素繊維との組み合わせについても、その研究は十分には行われていない。

(c)化学気相含浸法(CVI法)

化学気相含浸法(CVI法、Chemical Vapor Infiltration)は化学気相蒸着(CVD法、Chemical Vapor Deposition)をC/C複合材料の緻密化工程に応用させたものであり、繊維のプリフォーム内に熱分解炭素を気相より析出させる方法である。**Fig.1.2-9²¹⁾**に示すように炉内に炭素繊維のプリフォームをセットしておき、例えばここにメタンを流せば、原理的には



の熱分解反応により炭素繊維上に炭素が蒸着し、炉の出口からは水素が出てくる。実際には反応はかなり複雑であり、**Fig.1.2-10²²⁾**に示すように、 CH_4 の分解によって生じた気相中の分子の種類によって析出速度および析出物は大きく影響される。**Fig.1.2-11²³⁾**は析出物の構造を温度および圧力から整理した結果である。また炉内の位置によってもその析出速度は異なり、**Fig.1.2-12⁴⁸⁾**に示すように、ガス流れ方向に対するガス温度分布およびガス組成分布によって、析出速度分布が生じることが知られている。このほかカーボンのCVDにおいては、原料ガス種およびその流量などによっても析出速度、その構造は大きく変動し、これらについてはKotlensky²³⁾あるいはBokros²⁴⁾による系統的解説がある。

一方、CVIの場合、プリフォーム表面近傍に優先的に炭素が析出するため、熱分解炭素を内部まで均一に充填することが難しい。工業的には**Fig.1.2-6**に示したようにCVIを数回に分けて実施し、工程間において表面を機械加工し、プリフォーム表面近傍に新たなCVIガスのための経路を確保しているのが実状である。均一性を向上させるため、温度勾配、圧力勾配あるいはパルスCVI等も検討されており、最近になって基礎的検討も行われるようになった。一方、経済的見地から、工業生産には炉の構造がシンプルな等温型(isothermal)が広く用いられている。Fisher²⁵⁾によれば、工業的には約90%のメタンからなる天然ガスを誘導加熱による等温型CVI炉に流し、真空ポンプで引きながら数 $\mu\text{m/h}$ 程度でプリフォーム内に熱分解炭素を析出させ、長い場合には数週間にわたる運転を繰り返している。原料ガスについては、プロパンなども検討されているが、Benzingerら²⁶⁾は速度論的解析からCVIには CH_4 が最も好ましいとしている。

この等温型CVIに関する基礎的検討例は多くない。すなわち析出速度、均一性そしてその構造は、プリフォーム内部への気体分子の拡散とプリフォーム内における析出反応の速度などによって決定されると考えられるが、これらはCVI条件はもちろんのこと、炉内構造によっても影響され、これらのパラメータは殆ど経験的に決定されている。さらに、製造期間の長さはCVI法の欠点であり、このためプロセスに対する操業条件の検討にも時間がかかり、これが基礎研究を遅らせている。また、カーボンのCVIについては、同じ析出速度であっても組織が異なるなど系が複雑であり、温度、圧力、ガス速度などの基本的条件についても、これらがプリフォーム内析出に与える影響を系統的かつ定量的にとらえた研究はない。

1.2.2.2 C/C複合材料の製造プロセスにおける炭素繊維

(a) 市販炭素繊維

C/C複合材料の強化繊維として炭素繊維を比較すると、歴史的にはレーヨン系およびPAN系から始まり²⁷⁾、その後メソフェーズを原料とする高弾性率のピッチ系炭素繊維が出現した。C/C複合材料のマトリックスの破断伸度は0.5%程度であり、炭素繊維の1.0～1.5%と比較しても極めて小さい²⁶⁾。このような脆性マトリックスの複合材料において高い強度を発現させるためには、剛性、すなわち繊維の高い弾性率が必要となる。Table 1.2-1に代表的なピッチ系炭素繊維の特性²⁹⁾を示す。メソフェーズピッチ系炭素繊維は高弾性率の繊維として知られており、他の連続炭素繊維と比較すると、熱伝導率が高い、熱膨張率が小さい、さらには電気抵抗が小さい、化学的安定性に優れる、等その黒鉛結晶構造に由来する特徴を有している。

PAN系炭素繊維については、繊維のグレード、表面処理の有無、C/C化後の熱処理温度の影響などを中心に、繊維の種類とC/C複合材料の機械特性あるいは熱的特性とを関連づける研究がなされている^{30)・34)}。しかし、ピッチ系炭素繊維の場合、熱処理工程における繊維単体の変化に関する報告³⁵⁾は見られるが、どのような仕様の繊維をどのように用いればプロセス上、また製品の特性上好ましいのか系統的な研究は十分とはいえない。

(b) ピッチ系炭素繊維の開発状況

我が国において平成元年度からの8カ年計画として、次世代産業基盤技術研究開発制度の中で超耐環境性先進材料(通称次世代プロジェクト)が進められた。8機関が石油ピッチ系高弾性率炭素繊維^{36)・43)}、2機関^{44)・45)}が石炭ピッチ系高弾性率炭素繊維を取り上げるなど、その素材としての期待は大きい。この中でC/C複合材料と共に、石油ピッチ系炭素繊維の断面構造制御技術、具体的には、ランダム構造、オニオン構造および二重構造の3種類の断面構造を有するピッチ系炭素繊維の開発が実施された。これらの検討例をFig.1.2-8⁴⁶⁾に示す。繊維表面の結晶配列の変化は繊維近傍のマトリックスの組織変化にもつながると考えられ、関川ら⁴⁷⁾はオニオン繊維を用いたC/C複合材料は、圧縮強度および層間剪断強度が10%程度向上すると報告している。この場合、剪断強度向上はマトリックスの組織変化によるものと示唆されている。オニオン構造炭素繊維は酸化特性の向上が認められおり³⁸⁾。繊維表面の結晶配向を制御することにより、化学的安定性が改善されることが示唆されている。

1.2.2.3 C/C複合材料の出発原料、気孔率とかさ密度

気孔率を議論する場合、材料系が異なるとかさ密度の直接比較が出来なくなる。格子常数から計算される黒鉛の理論密度は 2266kg/m^3 であり、黒鉛化度の高いもの、炭素繊維であればピッチ系、マトリックスであれば熱可塑性前駆体のものはこれに近い値を示す。

Fig.1.2-7に示したように、CVD炭素は、等方性組織を除けば約 2000kg/m^3 まで、ピッチ系では熱処理温度に応じて黒鉛の値まで、樹脂系では $1300\sim 1600\text{kg/m}^3$ としている。

一方、炭素繊維の密度は、ピッチ系炭素繊維の密度はTable 1.2-1のとおりであるが、PAN系繊維の場合は、高強度タイプで 1750kg/m^3 、高弾性率タイプで 1850kg/m^3 が代表的である。

1.2.3 C/C複合材料の熱的特性

1.2.3.1 熱伝導率

(a) 炭素繊維の熱伝導率

HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)の熱伝導率は面内で $5000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ とされている⁴⁹⁾。炭素繊維の中で最も熱伝導率の高いものは気相法によるVGCF(Vapor Grown Carbon Fiber)であり、 1130°C におけるCVDによるVGCFを 3000°C にて焼成することにより、 $35\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ が $1950\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ まで向上する⁵⁰⁾。一方、連続繊維ではピッチ系が最も高く、Fig.1.2-14はMohriら⁵¹⁾の報告であり、同じ弾性率であってもピッチ系のほうがPAN系より高い熱伝導率を示す。ピッチ系の報告例として最も高いものは、弾性率 $=900\text{GPa}$ 、熱伝導率 $=1100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の繊維である⁵²⁾。

熱伝導率を向上させる最も簡便な方法は、高い温度で焼成することである。田那村ら⁵³⁾はPAN系で弾性率 230GPa および 392GPa の炭素繊維、ピッチ系で弾性率 539GPa の炭素繊維につき焼成温度と熱伝導率の関係を報告している。Heremansら⁵⁰⁾は、前述のCVDによるVGCFのほか、PAN系炭素繊維を 3000°C 焼成すれば $12\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ が $155\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度となるとしている。またRunnaclesら³⁵⁾によれば、ピッチ系の低弾性率炭素繊維でも 2650°C 焼成後に熱伝導率は $338\sim 382\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ に向上する。

ピッチ系炭素繊維の繊維構造を変えることにより熱伝導率を向上させる試みとして、Edieら⁵⁴⁾はリボン状炭素繊維を試作し、熱伝導率向上が期待されると報告している。この他、Hungら⁵⁵⁾によって、ピッチ系炭素繊維およびHOPGにBrominationを施すことにより比熱が向上することが報告されている。

(b) C/C複合材料の熱伝導率

C/C複合材料の熱伝導性評価と応用については田辺ら⁵⁶⁾の総説に詳述されているが、C/C複合材料の熱伝導率は、使用繊維およびその強化形態、マトリックスの種類、それぞれの体積含有率(V_f および V_m)、熱処理温度などによって決定される。特に一方向材の場合、熱伝導率は V_f に依存し^{57) 58)}、一般には次式で表される。

$$K_c = K_f \cdot V_f + K_m(1 - V_f - V_p)$$

ここで K_c は複合材料の熱伝導率、 K_f は繊維の熱伝導率、 K_m はマトリックスの熱伝導率、 V_p は気孔率である。

強化形態別に見ると、一方向強化材であるUD-C/Cについて、田那村ら⁵³⁾はピッチ系炭

素繊維を用いたUD-C/CはPANを用いたものより熱伝導率が高く、同じPAN系でも高弾性率炭素繊維を用いたものが3000℃熱処理後に高い熱伝導率が得られるとして報告している。ピッチ系炭素繊維は熱伝導率が高いため、高弾性率炭素繊維を用いればVfと共に繊維軸方向の熱伝導率の向上が期待できる。高安ら⁵⁹⁾は、ピッチ系炭素繊維、生コークス+フェノール樹脂系マトリックスよりなり、熱処理温度が3200℃のUD-C/Cを試作し、比熱は密度、Vfによらずほぼ一定であるが、熱拡散率はVfと良い相関があり、結果として

$$\text{熱拡散率} = 4.8 \times 10^{-2} + 6.7 \times 10^{-2} \times Vf$$

の関係をjている。

積層材である2D-C/Cについて、Shihら⁶⁰⁾はピッチ系炭素繊維、CVI+ピッチマトリックスにおいて、x方向とy方向のVfを変え、x:y=1:1とx:y=4:1の場合の2方向の熱伝導率のVf依存性を検討しており、複合則(ROM、Rule of Mixture)よりマトリックスの熱伝導率に対する寄与分を試算している。またEllisら⁶¹⁾はx方向とy方向のVfを変えることにより熱伝導率を制御することを提案している。さらにTanら⁶²⁾はx方向とy方向の炭素繊維の種類を変え、ピッチ系(warp、縦糸方向)+PAN系(fill、横糸方向)の組合せによりC/C複合材料のコスト低減を図っている。

3D-C/Cについて、田那村ら⁶⁶⁾は、PAN系炭素繊維を用いた場合のVfと熱伝導率との関係を調べ、熱伝導率はほぼVfに依存するとしている。

また連続繊維以外のC/C複合材料では、Takatsuら⁶³⁾およびIokiら⁶⁴⁾は各種炭素繊維を用いたフェルトC/C複合材料の熱伝導率を調べ、フェルトの場合にはより等方的なC/C複合材料も可能と報告している。

このようにC/C複合材料の熱伝導率に関する報告は少なくないが、黒鉛化性の高いピッチ系繊維とピッチ系マトリックスあるいはCVI系マトリックスとの組み合わせは多くなく、特に機械特性の高い長繊維強化の熱伝導率の把握と制御については緒についたばかりである。

(c) その他の複合材料の熱伝導率

最も熱伝導率の得やすいUD材はC/C複合材料およびCuマトリックスのMMCである⁵²⁾。また比熱伝導率という意味ではC/C複合材料とCFRPになる。FRPの場合にはマトリックスの熱伝導率を実質上無視することができるので、繊維配向の影響がより理解しやすい。Demainsら⁶⁵⁾によれば、ピッチ系のチョップドファイバー/ポリカーボネート系複合材料のin-planeおよびout-of-planeの熱伝導率はいずれもVfに支配され、また前者では繊維長さ(500~35 μm)にも影響される。また繊維長さ35 μmではin-planeとout-of-planeの熱伝導率はほぼ同じとなる。

Cuマトリックスの場合にはマトリックスの熱伝導率が400W/(m・K)近くあるので、繊維

軸方向の熱伝導率はVfにあまり依存せず、またC/C複合材料と比較すれば熱伝導率の温度依存性が緩和される⁶⁶⁾。

1.2.3.2 熱膨張率

(a) ピッチ系炭素繊維の熱膨張率

理想黒鉛の室温付近における熱膨張係数は、 $-1.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と言われており⁶⁷⁾、ピッチ系炭素繊維も黒鉛化度を上げるとこの値に近づく⁶⁸⁾。Fig.1.2-15はNanjiyo⁶⁹⁾の報告であり、ピッチ系およびPAN系炭素繊維の熱膨張係数を弾性率に対してプロットすると、同一弾性率でもピッチ系のほうが小さな値を示す。このほか、弾性率と熱膨張係数との関係についての計算値と実測値との比較⁷⁰⁾、ピッチ系およびPAN系炭素繊維の熱膨張係数とX線回折より求められるOA(Orientation Angle)との関係⁷¹⁾などに関する考察がなされている。

また繊維軸直角方向については、axialおよびtransverseの熱膨張率と弾性率との関係⁷²⁾が検討されており、ピッチ系炭素繊維のtransverseの熱膨張率は、Sheaffer⁷³⁾の測定値である $12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ とほぼ一致したと結論している。ただしPAN系については両者の結果はあまりよく一致していない。この他ピッチ系炭素繊維のtransverseの熱膨張率をX線データよりpredictし、実測値と比較した例⁷⁴⁾もあり、前記とほぼ同じ値となっている。

(b) C/C複合材料の熱膨張率

田那村ら⁷⁵⁾は、PAN系およびピッチ系UD-C/Cの熱処理温度と熱膨張率との関係を調べ、低弾性率の炭素繊維を用いたほうが熱処理温度の影響は大きいと報告している。Baconら⁷⁶⁾は繊維種がC/C複合材料中のマトリックスの熱膨張係数に与える影響を調べ、石油ピッチ系カーボンおよびフェノール樹脂系カーボンのいずれのマトリックスにおいてもピッチ系炭素繊維のほうがマトリックスの熱膨張係数が小さくなることを報告している。

2D-C/Cにおいても、面内(in-plane)と面外方向(out-of-plane)との熱膨張率に大きな差が生じる。筆者ら⁷⁷⁾はC/C複合材料に耐酸化性を付与するためにセラミックスとしてSiCをコーティングする場合、この熱膨張率の異方性がC/C複合材料とコーティングとの密着性に影響することから、より等方性に近い3D-C/C複合材料が好ましいことを明らかにしている。

C/C複合材料を耐熱材料として用いる場合、熱膨張係数の小さいことは耐熱衝撃性向上につながる。また先にも考察したように、耐酸化コーティングあるいは他の材料との接合を行う場合、基材の熱膨張挙動の把握は極めて重要である。黒鉛化性の高いピッチ系繊維とピッチ系あるいはCVI系マトリックスとの組み合わせは多くなく、特に機械特性の高い長繊維強化の熱伝導率の把握と制御については系統的な研究例は少ない。

(c) その他の複合材料の熱膨張率

これまで述べてきたように、ピッチ系炭素繊維の室温付近における熱膨張係数はマイナ

スである。したがってFig.1.2-16⁶⁹⁾に示すように疑似等方積層 $[0/+45/-45/90]_s$ のCFRPにおいてVfを上げると熱膨張係数はマイナスとなるが、炭素繊維のグレードを選択することにより、ゼロCTEのCFRPを得ることが出来る。

1.2.4 C/C複合材料の機械特性

1.2.4.1 主な機械特性

炭素繊維の特徴が生かせるのは引張特性であり、例えば高い引張強度を目標として平成元年度からの8カ年計画として、次世代産業基盤技術研究開発制度の中で超耐環境性先進材料(通称次世代プロジェクト)が実施された。この次世代プロジェクトは超高温において高い強度および弾性率を有するC/C複合材料の開発を目的とし、将来の宇宙往還機等への適用を目指した材料開発である。Table 1.2-3⁷⁸⁾に示すように平成4年度の間目標を含む8年間計画となっており、特に最終年度における2000℃大気中で加熱後の強度および弾性率の目標値は極めて高いものであった。Fig.1.2-17⁷⁹⁾は次世代プロジェクトで開発されたC/C複合材料の引張特性の一例である。真空中、1800および2000℃においてプロジェクトの開発目標を上回る引張物性を有するC/C複合材料が得られている。高温になると弾性率は低下し、強度は向上する傾向にある。C/C複合材料はマトリックスの破断伸びが小さいため、界面の接着性が小さいほうが引張強度は大きくなる。曲げ強度においては界面の接着性が高いほど、高い値が得られる。一方、層間剪断強度(ILSS)はFRPとの比較においても低目である。かさ密度の上昇、すなわち気孔率の低下と共に、曲げ強度およびILSSの両者が向上する⁸⁰⁾。しかし層間剪断強度の改善が課題である。

1.2.4.2 耐酸化コーティング

(a) SiC系コーティング

C/C複合材料は500～600℃を超えると空気による酸化速度が大きくなるため、高温大気中での使用が想定される場合には、セラミックスでコーティングを行う。耐酸化コーティング材で最も有効な化合物はSiCであり、SiCはセラミックスの中では熱膨張係数が極めて小さいが、C/C複合材料は繊維強化方向の熱膨張係数が極めて小さいため、両者の間には熱膨張係数に大きな差がある。高純度のSiCを膜状にコーティングする手法はCVDであるが、CVDは通常1000℃以上で実施され、成膜後に室温に冷却する過程で、基材との熱膨張係数の差によりコーティング膜に引張の熱応力が生じ、耐酸化膜にクラックが生じる。従来は前記クラックにガラスシールを施し、酸素の拡散を防止していた。

コーティング膜とC/C複合材料基材との接着性改善を目的として、C/C複合材料表面を反応により一部SiC化する拡散反応法が採用されているが、基材の反応により強度が低下するため、これを見込んだ基材の選択が必要となる。筆者らはFGM(傾斜機能材料)により、強度低下の殆どないコーティングを開発した。Fig.1.2-18の例では、FGMコーティングを施した結果として、大気中1600℃において約600MPaの引張強度を示している⁸¹⁾。

このように、コーティングに発生する応力の観点からも、C/C複合材料の熱膨張係数の把握と制御は極めて重要である。

(b) ポストSiC

SiC系の耐酸化温度は1700℃程度といわれており、この温度を超える場合には多層コーティングが必須となる。コーティング素材としては、融点が高く、蒸気圧が低いことはもちろんのこと、酸素透過性が低いこと、結晶形態等が安定であること、下層の材料と熱膨張係数に大きな差がなく、かつ反応性が低いこと、等が要求される。次世代プロジェクトでは、さらに2000℃大気中で加熱後、引張強さ700MPa以上、引張弾性率200GPa以上のC/C複合材料の開発が目標となっており、イリジウム、 Al_2O_3 ⁸²⁾およびHfC⁸³⁾等のコーティング材料が検討された。2000℃大気中での評価を考える場合、C/C複合材料の強度の温度依存性から、その開発の焦点は強度そのものよりもコーティングシステムとなる。これらの多層コーティングを中心に、開発が進められた⁸⁴⁾⁻⁸⁸⁾。

1.3 本論文の目的

1.2節で述べたように、炭素材料はその生まれおよび育ちによって種々の特性を示し、C/C複合材料の場合、炭素繊維とマトリックスとの組合せにより種々のケースが想定できる。

しかしながら、C/C複合材料の高密度を考える場合、そのかさ密度は炭素繊維とマトリックスとの組合せにより、気孔率をパラメータとして計算可能である。Fig.1.3-1はC/C複合材料のかさ密度を気孔率をパラメータとして計算した例である。実線はピッチ系炭素繊維とピッチ系マトリックスあるいはCVIマトリックスとの組み合わせであり、 V_f は60%、繊維の密度 2120kg/m^3 、マトリックスの密度 2000kg/m^3 として計算し、プロットしてある。また破線はPAN系炭素繊維と樹脂系マトリックスとの組み合わせであり、 V_f は60%、繊維の密度 1850kg/m^3 、マトリックスの密度 1500kg/m^3 としてプロットしてある。

ILSS、曲げ強度などの機械特性の向上、また圧力容器の気密性向上などには気孔率の低減が重要となる。一方、気孔率の低下に伴ってC/C複合材料のかさ密度も向上するが、緻密化をCVI法あるいはピッチ含浸/炭素化法で行う場合には、この向上効果が大きい。熱伝導率が求められる用途、ブレーキなどヒートシンクとしての機能も求められる場合にはこの両者について着目する必要がある。

本論文では、このような観点から、三種の緻密化プロセスのうち、CVI法およびピッチ含浸/炭素化法の両者を取り上げ、また原料繊維としてピッチ系炭素繊維を取り上げた。

本論文の目的を以下に記す。

まず、CVI法においては、

(1)プリフォームの内部構造を単純化したモデルを用い、反応温度、圧力および CH_4 供給量の影響について、高密度化の制御因子としての寄与を解明する。

(2)CVI炉内の幾何学構造およびプリフォームの幾何学構造が高密度化に及ぼす影響について明らかにすると共に、高密度化効率の予測可能性を検討する。

また、ピッチ含浸/炭素化法においては

(3)緻密化効率の支配因子を把握し、緻密化速度の予想可能性について検討する。

(4)出発原料繊維の仕様について、プロセスおよびC/C複合材料の特性面から明らかにする。

最後に、高密度のC/C複合材料を製造するためのプロセスを上記二者から選択し、

(5)ピッチ系炭素繊維を強化繊維とした高密度C/C複合材料の熱伝導率および熱膨張挙動を把握し、これらを支配する因子を強化構造別に考察する。

1.4 本論文の構成

本論文は7章から構成され、各章の関係をFig.1.4-1に示した。2章～6章は、前節目的の(1)～(5)に対応する。以下に各章の概要を述べる。

「第1章 緒言」では、既往の研究を整理し、その問題点を明確にした。またこの問題点を受けて、本研究の目的と意義について述べた。

「第2章 CVI法による高密度化におけるプロセス要素の検討」において、2.2章では、細孔を有する黒鉛ブロックを用い、これに CH_4 を原料ガスとしてCVI処理を行い、温度および圧力が細孔内析出物分布に及ぼす影響について調べた。また2.3章では、同じく細孔を有する黒鉛ブロックを用い、ガス供給量を変化させることにより炉内滞留時間を制御し、細孔内析出物分布に及ぼす影響について調べた。さらに2.4章では、 C_2H_2 および C_6H_6 を原料ガスとしてCVI処理を行い、また析出物および気相、液相の分析により、 CH_4 を原料ガスとした場合の分解経路と析出物との関係を考察した。

「第3章 CVI法によるプリフォームの高密度化」において、3.2章では、炭素繊維成形体であるプリフォームを用いてCVI処理を行い、高密度化の状況について調べた。まずプリフォームを構成する炭素繊維の種類、ついで繊維配列構造の影響について考察した。また3.3章では、プリフォームの幾何学構造をモデル化するため、細孔を設けた黒鉛ブロックを用い、プリフォームおよび炉内のジオメトリが析出分布に及ぼす影響について調べた。さらに3.4章では、3.2章および3.3章の考察をもとに、細孔による実験とプリフォームへのCVIの相関付けを試みた。

「第4章 ピッチ含浸/炭素化法による高密度化におけるプロセス要素の検討」においては、4.2章では、ピッチ単体の炭素化挙動について、炭素化圧力等の影響を検討し、発泡を伴うマトリックス前駆体を用いた場合の高密度化の新たなパラメータを提唱した。また4.3章では、プリフォーム構造と高密度化の進行速度を圧力別に検討し、高密度化の制御因子を整理した。

「第5章 ピッチ含浸/炭素化法によるプリフォームの高密度化」においては、5.2章では、ピッチ系炭素繊維およびPAN系炭素繊維を用いてC/C複合材料製造工程を想定した熱処理を行い、熱処理と炭素繊維物性との関係を把握した。また5.3章では、ピッチ含浸/炭素化法における原料繊維として、低弾性炭素繊維を検討した。C/C複合材料製造工程における熱処理により高弾性率炭素繊維に対応する特性が発現することから、Potential qualityを提案した。またC/C複合材料を製作し、強化構造別に高弾性炭素繊維を用いた場合との比較を行った。

「第6章 ピッチ含浸/炭素化法による高密度C/C複合材料とその熱的特性」においては、6.2章では、緻密化処理サイクルの回数を変えずに密度を向上させる手段として、高温熱処理を検討し、熱処理温度について考察した。また6.3章では、ピッチ含浸/加圧炭素化法

によりUD-C/C、2D-C/Cおよび3D-C/C複合材料を製作し、その熱伝導率を把握すると共に、物性を支配する因子と関連づけた。さらに6.4章では、ピッチ含浸/加圧炭素化法によりUD-C/Cおよび3D-C/C複合材料を製作し、その熱膨張係数を把握すると共に、物性を支配する因子と関連づけた。

「第7章 結論」では、本論文のまとめを行った。

引用文献

- 1)Carbon Brakes for Commuters, Commuter World, Nov.-Dec.(1984),26.
- 2)FGMニュース,No.1(1989)
- 3)早田喜穂,燃料協会誌,69-2(1990),134.
- 4)D.L.Schmit, K.E.Davidson and L.S.Theibert, 42nd Int. SAMPE Symposium, May 4-8, 1482-1493 (1997).
- 5)河野,早田,井土,弘,熊谷,保田,日本機械学会第4回交通物流部門大会,267-274(1995)
- 6)Flanklin,R.E.,Acta.Cryst,4(1951),253.
- 7)Griffith,J.A. and Marsh,H., Proc.15th Biennial Conf. on Carbon,(1981),22.
- 8)A.W.Moore, Chemistry & Physics of Carbon, Vol.11 (Edited by P.L.Walker, Jr.) (1973) pp.69-188.
- 9)Entwisle,F., Phys.Letters,2(1962),236.
- 10)B.Rand, Essentials of Carbon-Carbon Composites (Edited by C.R.Thomas) (1993) pp. 67-102, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- 11)H.Marsh, F.Dachille, J.Melvin and P.L.Walker,Jr., *Carbon*,9(1971)159-177
- 12)E.Fitzer and B.Terwiesch, *Carbon*,10, (1972) 383-390
- 13)E.Fitzer and B.Terwiesch, *Carbon*,11(1973) 570-574
- 14)K.J.Huttinger and U.Rosenblatt, *Carbon*, 15, (1977) 69-74
- 15)川村,木村,安田,稲垣,炭素, 1982[No.109],46-52
- 16)木村,安田,安田,田邊,川村,稲垣,炭素, 1986[No.125],62-68
- 17)木村,安田,安田,田邊,炭素, 1987[No.128],30-37
- 18)安田,田邊,木村,福田,炭素, 1988[No.134],191-194
- 19)W.L.Lachman, J.A.Crawford and L.E.McAllister, 2nd International Conference on Composite Materials,1302-1319(1978)
- 20)Carbon-Carbon Composites (Edited by G.Savage) 157-192(1993).
- 21)Carbon-Carbon Composites (Edited by G.Savage) 85-116 (1993).
- 22)J.C.Bokros, *Carbon*, 3, 201 (1965).
- 23)W.V.Kotlensky, Chemistry & Physics of Carbon, Vol.9(Edited by P.L.Walker, Jr.) (1973) pp.173-262.
- 24)J.C.Bokros, Chemistry & Physics of Carbon, Vol.5 (Edited by P.L.Walker, Jr.) (1969) pp.1-118.
- 25)R.Fisher, Essentials of Carbon-Carbon Composites (Edited by C.R.Thomas) (1993) pp.103-117, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- 26)W.Benzinger and K.J.Huttinger, *Carbon* 34 (1996) 1465-1471.

- 27) Technology of Carbon Fiber Composites (J.Delmonte) 388-421.
- 28) C.R.Thomas, Essentials of Carbon-Carbon Composites (Edited by C.R.Thomas) (1993) pp.1-36, Royal Society of Chemistry, Cambridge
- 29) 日本グラファイトファイバー社資料
- 30) E.Yasuda, Y.Tanabe, S.Kimura, M.Manocha, K.Yasuda, M.Takabatake, H.Marsh and A.Azuma, Ext. Abs. Int. Conf. on Carbon '86, (1986) 685-688
- 31) S.Kimura, E.Yasuda and Y.Tanabe, Proc. Int. Conf. Comp. Mat. IV, ,Japan, 1601-1608 (1982)
- 32) S.Kimura, E.Yasuda and Y.Tanabe, Proc. Int. Symp. on Carbon, Japan, 410-413 (1982)
- 33) E.Fitzer et al, Ext.Abs. 4th London Int. Carbon and Graphite Conf. 39-40 (1974)
- 34) E.Fitzer et al, Ext. Abs. 17th Bien. Conf. on Carbon (1985) 314-316.
- 35) J.Runnacles et al, Materially Speaking, 9(2)(1994)
- 36) E.Ejiri et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 105-112 (1993).
- 37) 岡本他, 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム, 33-42(1991).
- 38) 早田他, 第5回超耐環境性先進材料シンポジウム, 301-310(1994).
- 39) 田口他, 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム, 43-51(1991).
- 40) H.Nakayama et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 135-143 (1993).
- 41) E.Tsusima et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 115-123 (1993).
- 42) 佐々他, 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム, 53-62(1991).
- 43) T.Ozaki et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 153-161(1993).
- 44) K.Hirano et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 124-132 (1993).
- 45) N.Sugawara et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 63-72 (1993).
- 46) 次世代産業技術への挑戦, ケイブン出版(1992).
- 47) 関川他, 第7回超耐環境性先進材料シンポジウム, 285(1996)
- 48) R.J.Diefendorf, Reactivity of Solids (edited by J.W.Mitchell) (1969) pp.461-475.
- 49) Y.Touloukian et al, "Thermal Conductivity, TPM, Vol.2", IFI/Plenum, 41(1970)
- 50) J.Heremans et al, Physical Review B, 32(10), 6742(1985)
- 51) M.Mohri, Japan International SAMPE Technical Seminar, 13(1994)
- 52) A.Bertram et al, Naval Engineers Journal, 276(1992)

- 53)田那村,炭素,No.149,220(1991)
- 54)D.D.Edie et al, *Carbon*,31(6),941(1993)
- 55)C.C.Hung, *Carbon*,25(5),679(1987)
- 56)田辺他,炭素,No.136,44(1989)
- 57)J-P. Issi, Carbon and Carbonaceous Composite Materials, 51-63 (1995), World Scientific.
- 58)E.Fitzer and L.M.Manocha, 237-262 (1988)
- 59)高安他,第21回炭素材料学会年会,330(1994)
- 60)W.T.Shih, 39th International SAMPE Symposium, 2157(1994).
- 61)D.L.Ellis et al, Metallurgical Transactions A,24A,43(1993)
- 62)S.Tan et al,39th International SAMPE Symposium,2141(1994)
- 63)H.Takatsu et al, Journal of Nuclear Materials,179-181,344(1991)
- 64)K.Ioki et al, Fusion Engineering and Design 15,31(1991)
- 65)A.Demain et al,PB-93-164770,87(1992)
- 66)D.L.Ellis et al, Metallurgical Transactions A,24A,43(1993)
- 67)A.L.Sutton et al, J.Nucl.Mater.,7,58(1962)
- 68)A.Bertram et al, Naval Engineers Journal,276(1992)
- 69)A.Nanjo et al,3rd Japan International SAMPE,415(1993)
- 70)K.Schulgasser, Materials Science and Engineering,A110,L35(1989)
- 71)Y.Tanabe et al,炭素,147,66(1991)
- 72)G.Wagoner et al,19th Biennial Conference on Carbon,296(1989)
- 73)P.M.Sheaffer,18th Biennial Conference on Carbon,20(1987)
- 74)B.J.Sullivan et al,19th Biennial Conference on Carbon,344(1989)
- 75)田那村他,第18回炭素材料学会年会,116(1991)
- 76)R.Bacon et al,19th Biennial Conference on Carbon,342(1989)
- 77)Y.Sohda et al, Ceramic Transactions, 34,125(1993)
- 78)林俊太, 油圧と空気圧,24-1(1993),12.
- 79)木内他,第7回超耐環境性先進材料シンポジウム,275(1996)
- 80)E.Fitzer,E et al., The Pyrolysis of Pitch and the Baking of Pitch Bonded Carbon /Carbon Composites under Nitrogen Pressure up to 100 Bar, *Carbon*, 11 (1973), 570.
- 81)田口,第2回超耐環境性先進材料シンポジウム,43(1991).
- 82)関川他,第5回超耐環境性先進材料シンポジウム,311-319(1994)
- 83)山内他,第4回超耐環境性先進材料シンポジウム,54(1993).
- 84)菅原他,第5回超耐環境性先進材料シンポジウム,261-271(1994)
- 85)小坂他,第5回超耐環境性先進材料シンポジウム,261-271(1994)
- 86)田尻他,第4回超耐環境性先進材料シンポジウム,73-81(1993)

87)中山他,第5回超耐環境性先進材料シンポジウム,261-271(1994)

88)N.Kiuchi et al., The Mechanical Properties of High Modulus and High Strength Carbon/Carbon Composites at Elevated Temperature, 3rd International SAMPE Symposium (1993),684.

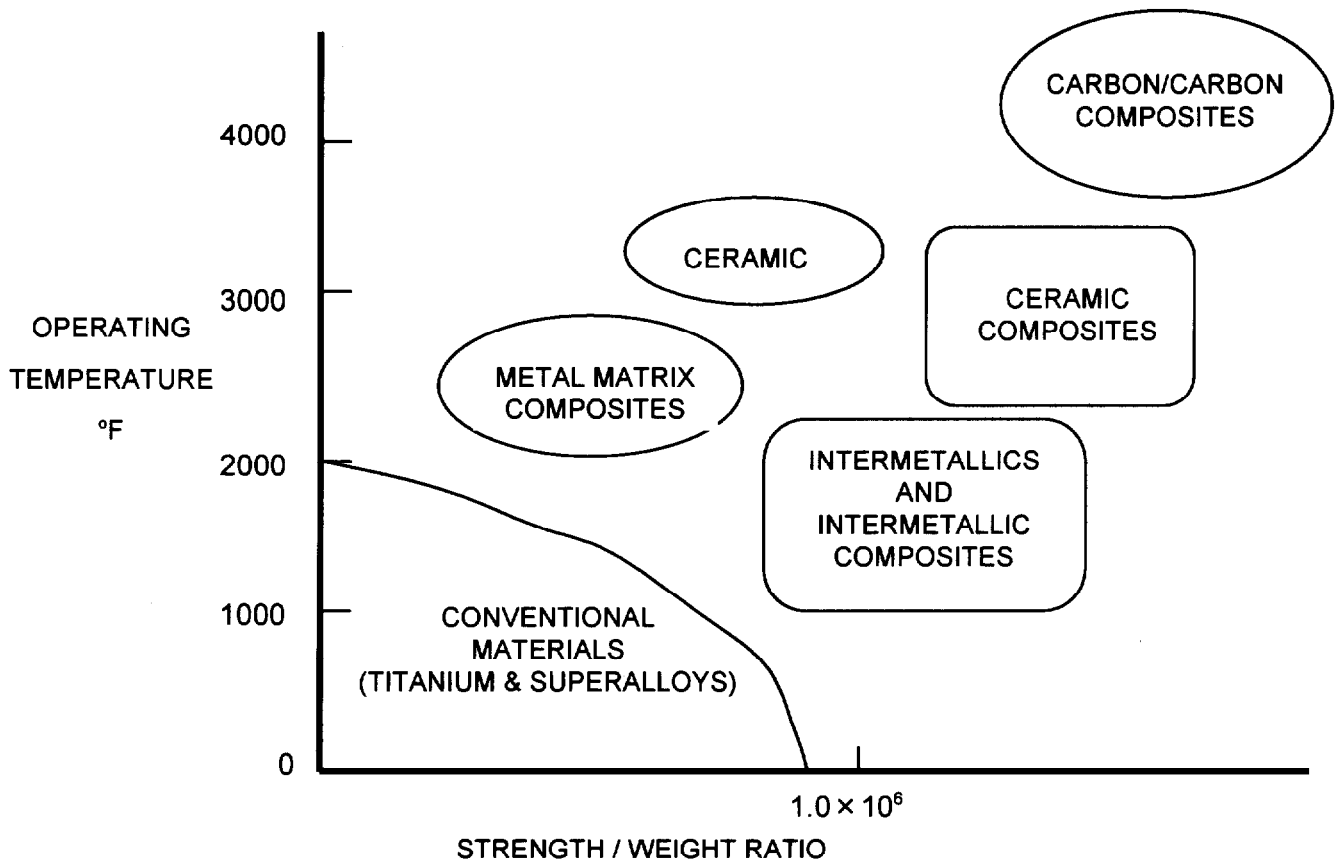


Fig.1.1-1 High Temperature Engine Materials ²⁾

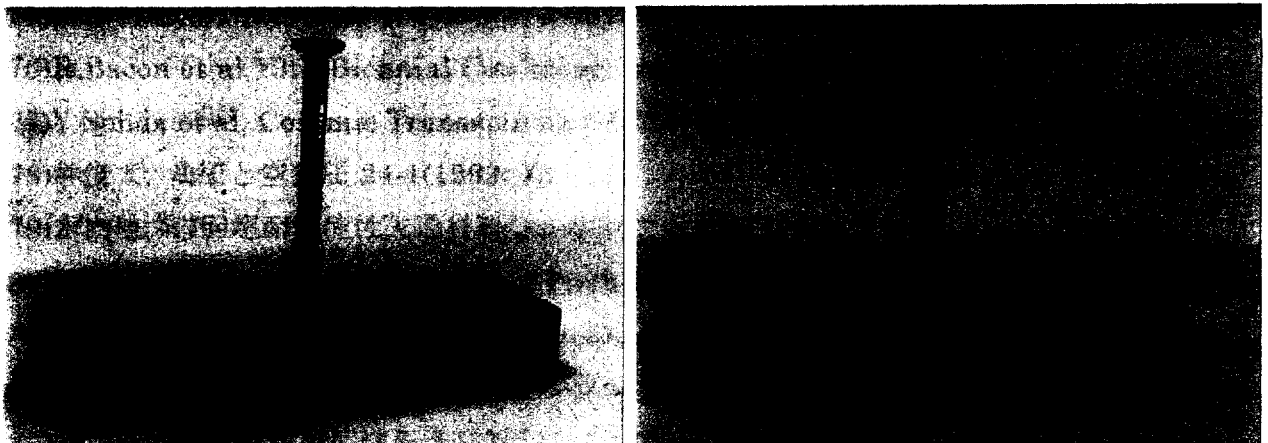


Fig.1.1-2 炭素材料とC/C複合材料³⁾

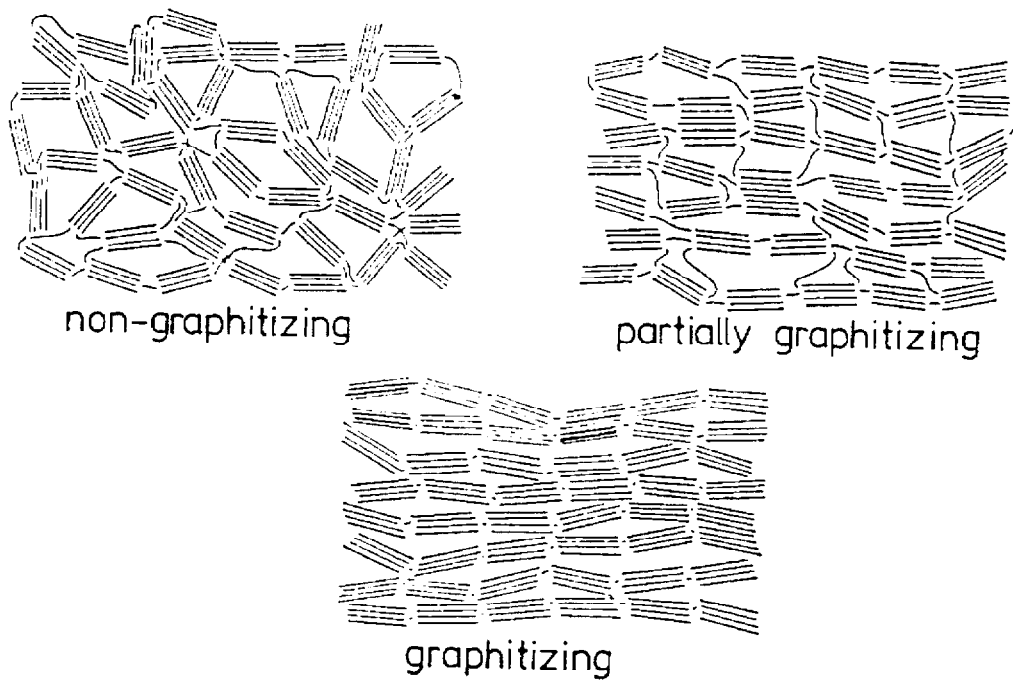


Fig.1.2-1 The Franklin models of carbon structure⁶⁾

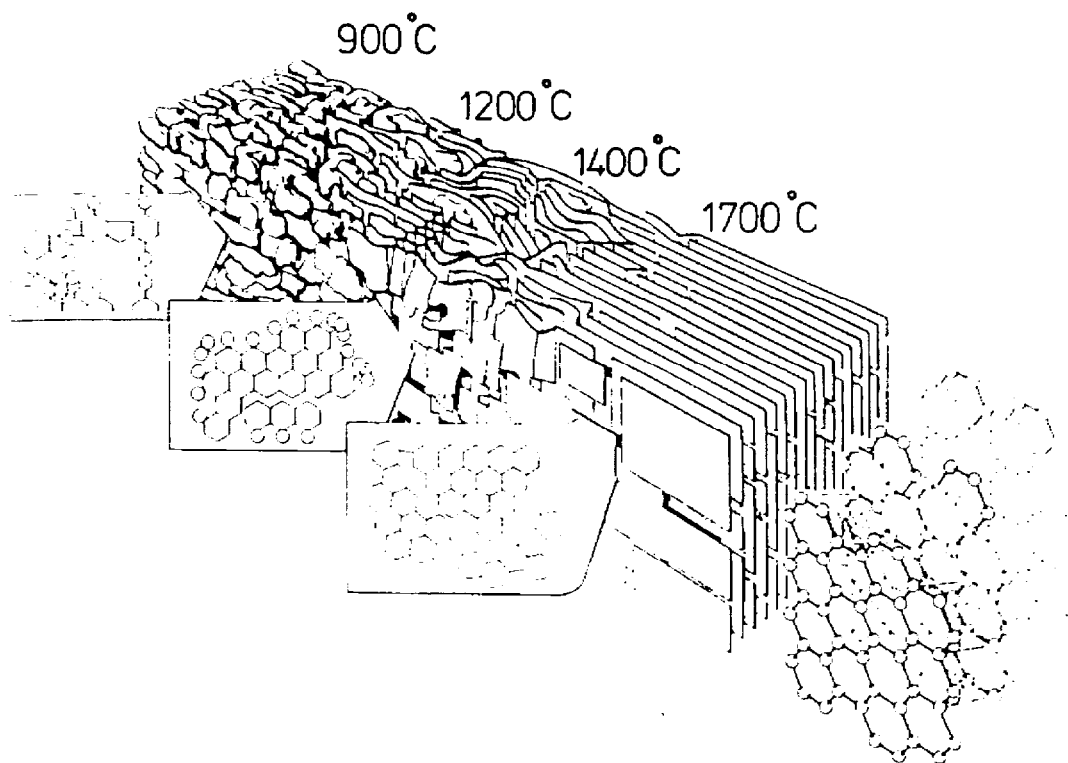


Fig.1.2-2 A schematic model of the changes in lamellar structure of a graphitizing carbon with increasing heat treatment temperature.⁷⁾

Table 1.2-1 Some room-temperature properties of
HOPG and Single-crystal graphite ⁸⁾

Property	Units	HOPG	Refs.	Single-crystal graphite	Refs.
Density	Mg·m ⁻³	2.250 to 2.266	35,38	2.267	
Interlayer spacing	Å	3.354 to 3.359	7,11,38	3.354	45
Thermal conductivity	a-Axis	1600 to 2000	76	200 to 500	76
	c-Axis		76,77	40 to 80	
Thermal expansion	a-Axis	°C ⁻¹	58	-1.5 × 10 ⁻⁶	78
	c-Axis			27 × 10 ⁻⁶	

7: C.A.Klein, J. Appl. Phys., 33, 3338 (1962)

11: J.C.Bokros, Chemistry and Physics of Carbon, Vol.5, 1-118 (1969).

35: A.W.Moore et al., Proc. Roy. Soc. (London), A280, 153 (1964).

38: J.Maire et al., J. Chim. Phys., Apr 1969, 141.

45: W.Ruland, Chemistry and Physics of Carbon, Vol.4, 1-84 (1968).

58: B.T.Kelly et al., Phil. Trans. Roy. Soc(London), A260, 37, 50 (1966).

76: B.T.Kelly Chemistry and Physics of Carbon, Vol.5, 119-215 (1969).

77: C.N.Hooker et al., Proc. Roy. Soc. (London), A284, 17 (1965).

78: J.B.Nelson et al., Proc. Roy. Soc. (London), 57,477 (1945).

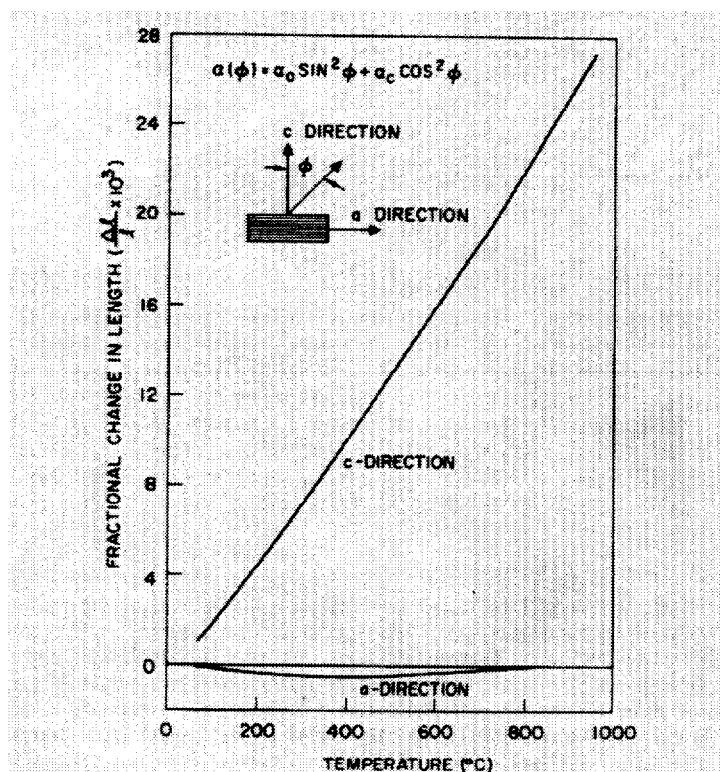


Fig. 1.2-3 Thermal expansion of a graphite crystal
in the principal crystallographic direction⁹⁾

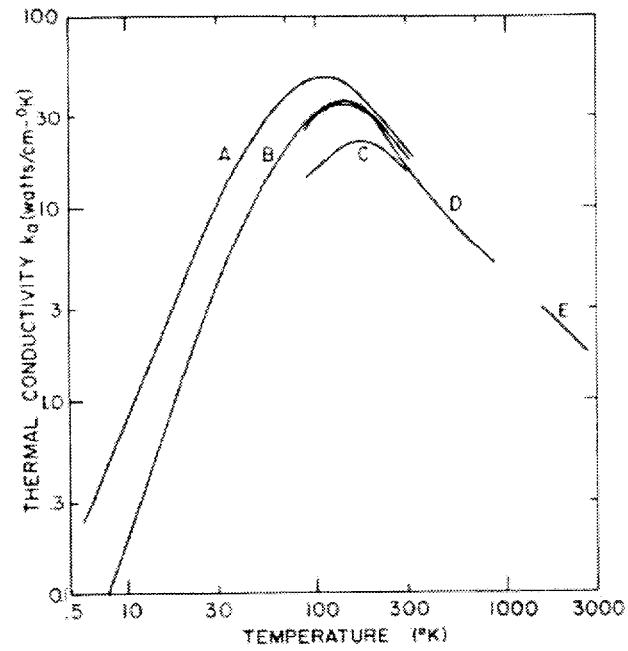


Fig.1.2-4 Basal plane thermal conductivity of highly annealed pyrolytic graphite and compression-annealed pyrolytic graphite⁸⁾.

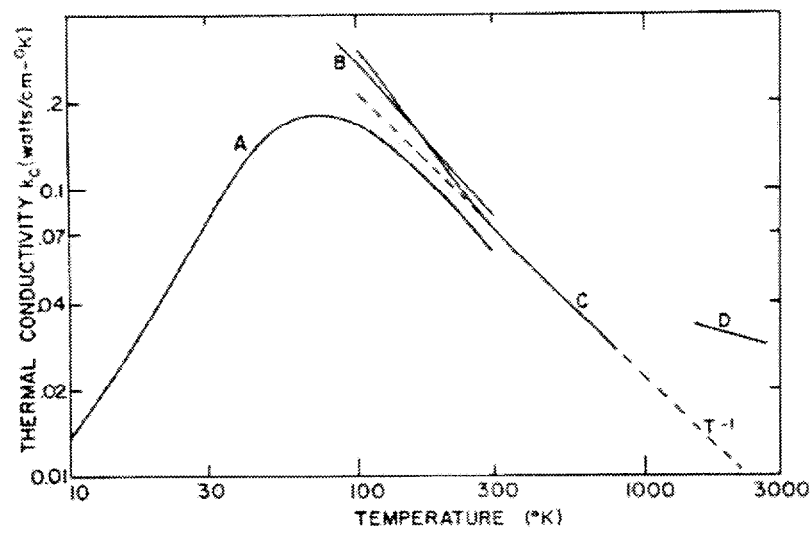


Fig.1.2-5 Thermal conductivity of highly annealed pyrolytic graphite and compression-annealed pyrolytic graphite in the c-axis direction⁸⁾.

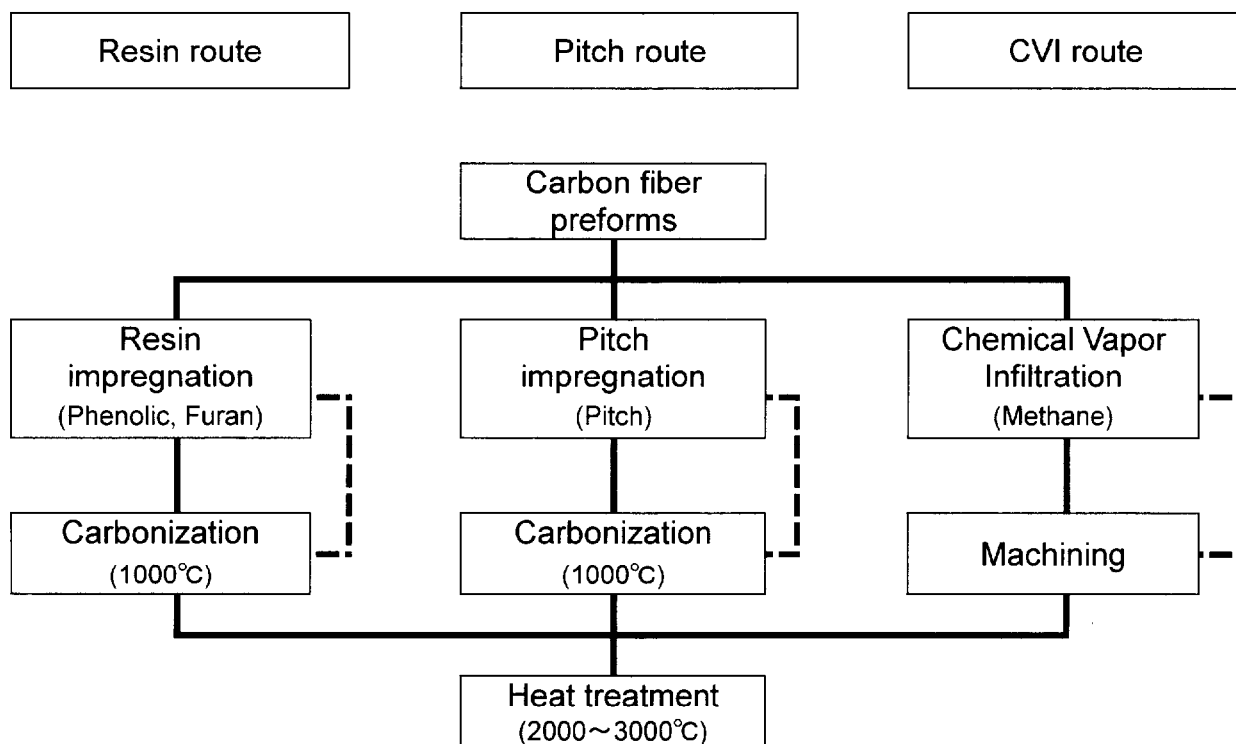


Fig.1.2-6 Fabrication routes of C/C composites.

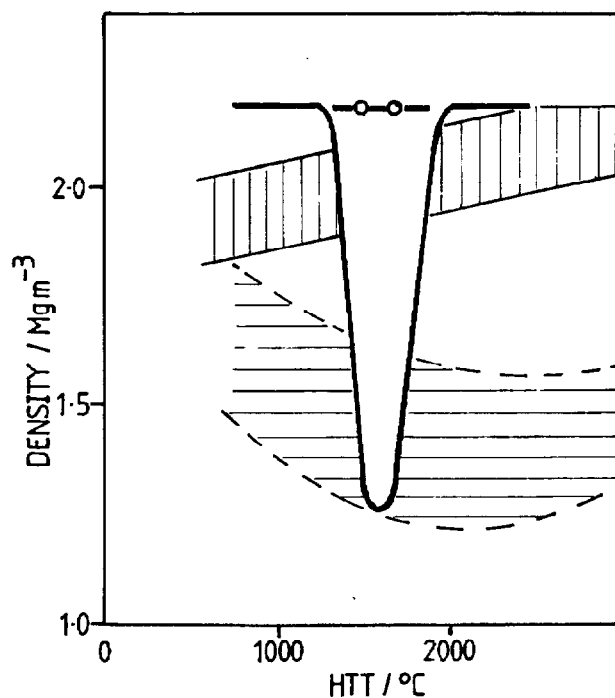


Fig.1.2-7 Comparison of densities developed from resin-based non-graphitizing carbons(=) and pitch-based graphitizing carbons(||) with CVD materials deposited at moderately high hydrocarbon gas pressure(—)¹⁰.

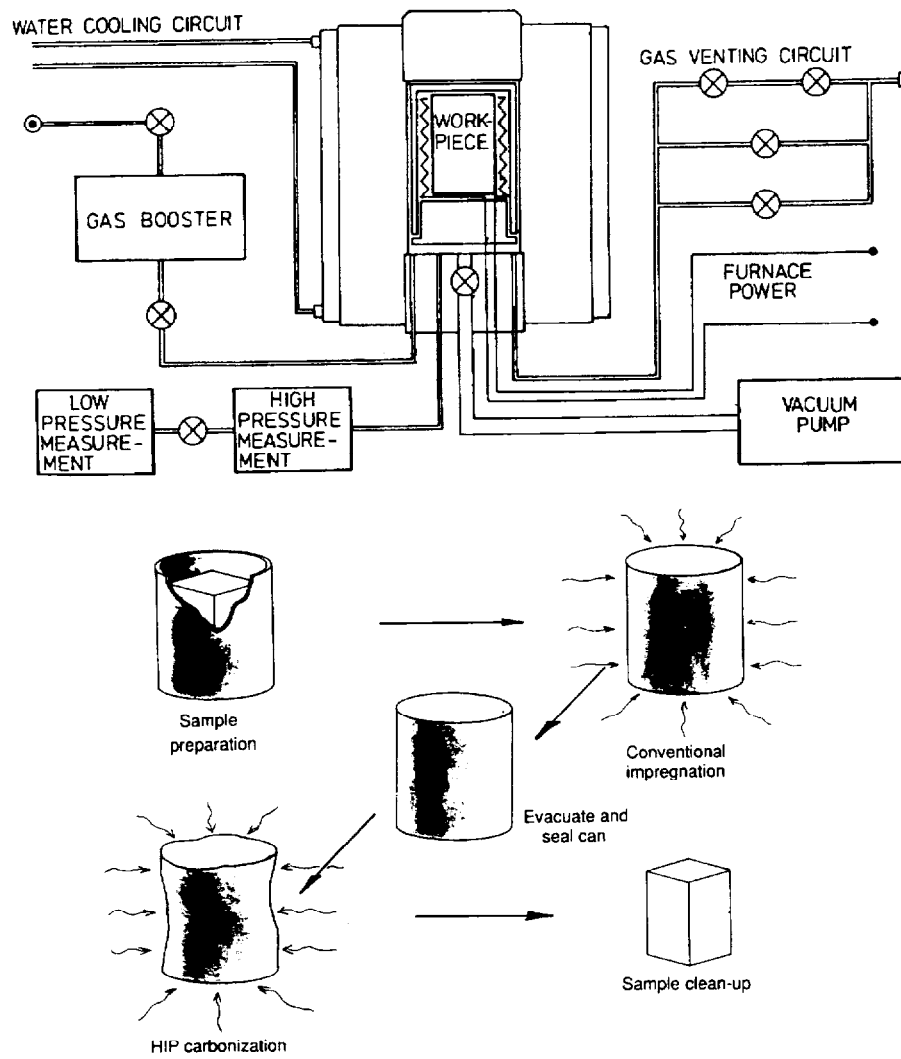


Fig.1.2-8 Schematic diagram of HIPIC process²⁰⁾.

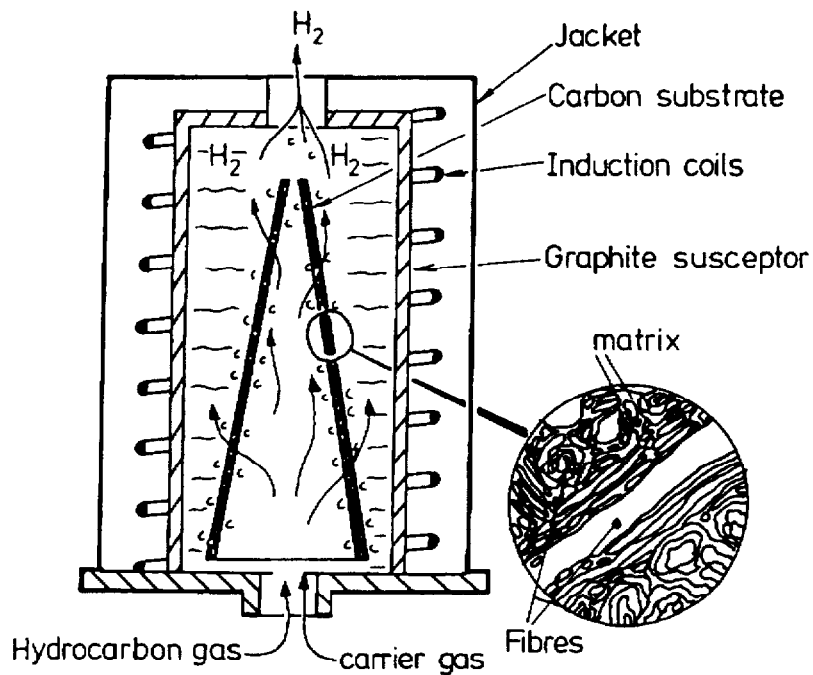


Fig. 1.2-9 The isothermal method of CVD processing²¹⁾.

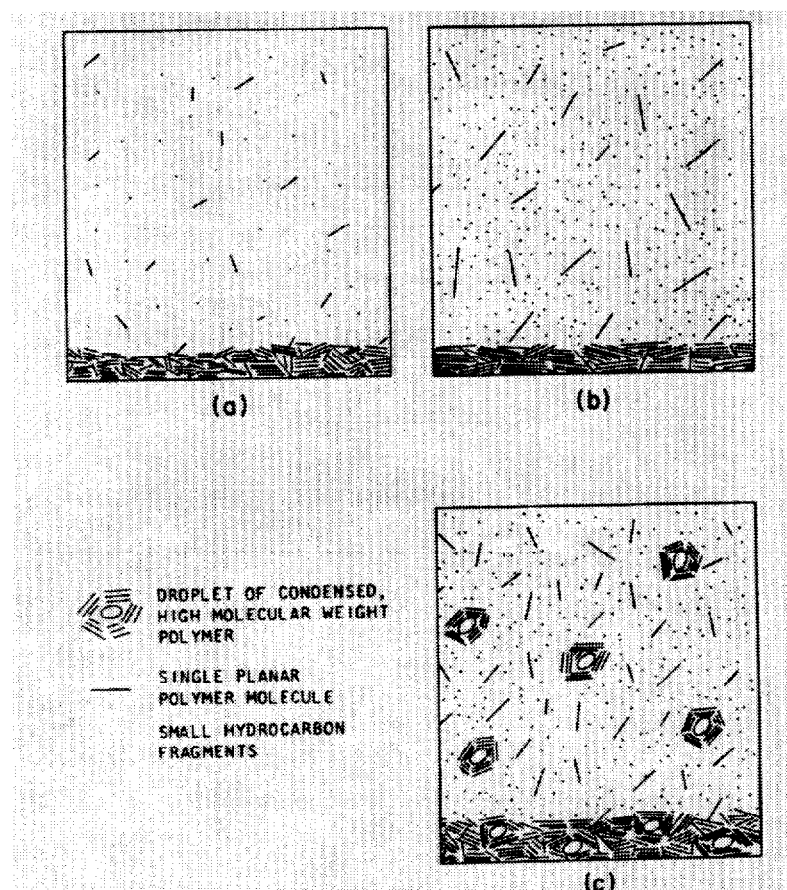


Fig.1.2-10 Idealized schematic diagram of carbon deposition at 1400°C²²⁾.

- (a) low molecular concentration and large bed area, laminar 3
- (b) high methane concentration and large bed area, lamellar 1
- (c) high molecular concentration and small bed area(or longer contact time), isotropic 8

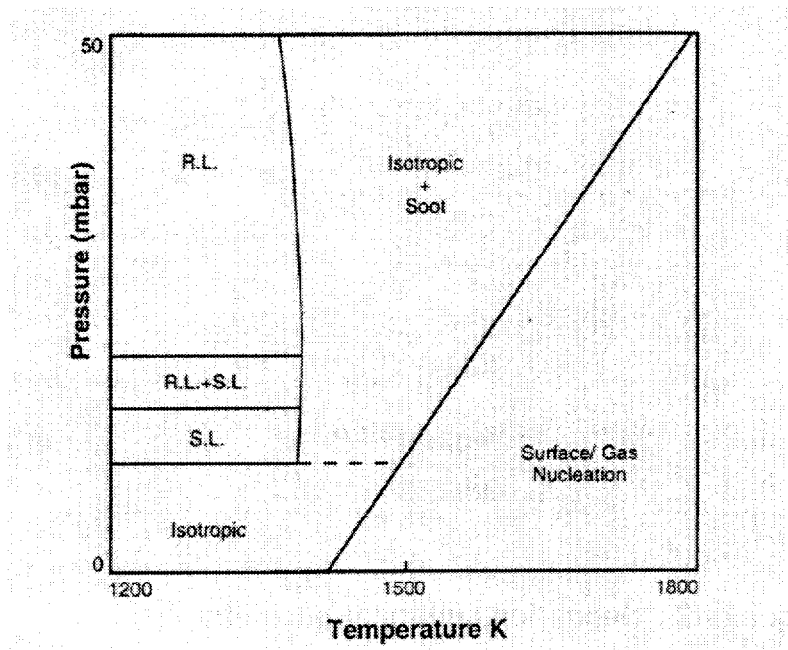


Fig. 1.2-11 Diagrammatic illustration of the effect of temperature and pressure on the structure of carbon produced by CVD⁽²⁵⁾.

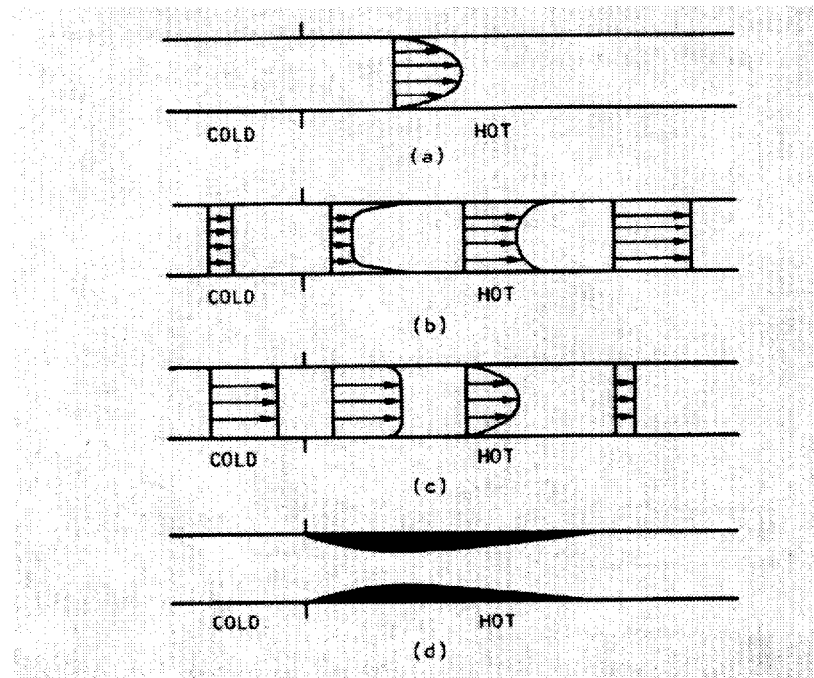


Fig.1.2-12 Deposition apparatus geometry. ⁴⁸⁾

The pyrolysis gas flows into the cold tube, is subjected to rapid heating as it enters the hot tube, and deposits a coating on the wall of the tube.

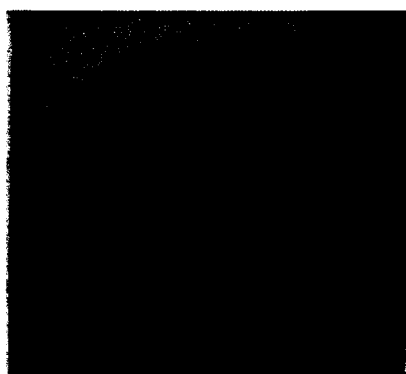
- (a) Under assumed conditions, laminar flow is fully developed in the cold tube and is preserved downstream. Schematic representation of the parabolic velocity profile across the tube.
- (b) Temperature profiles for the pyrolysis gas as it flows down the tube.
- (c) Concentration profiles for the pyrolysis gas.
- (d) Deposition profile along the tube.

Table 1.2-2 市販ピッチ系炭素繊維の代表的特性²⁹⁾Granoc XNシリーズ(単繊維直径 $10\mu\text{m}$)

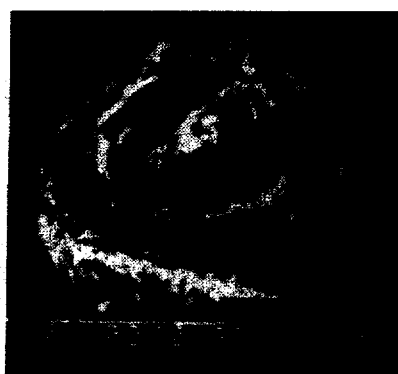
		XN-05	XN-15	XN-35	XN-40	XN-50	XN-60
引張強度	MPa	1180	2350	3730	3730	3730	3530
引張弾性率	GPa	55	145	340	390	490	590
密度	g/cm^3	1.65	1.83	2.05	2.07	2.09	2.12

Granoc YSシリーズ(単繊維直径 $7\mu\text{m}$)

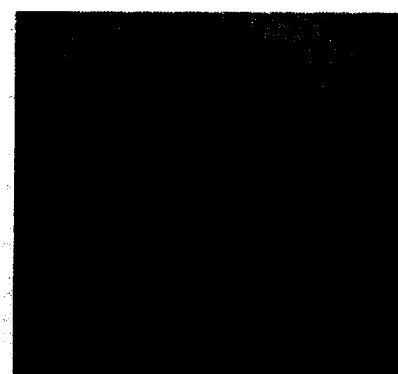
		YS-15	YS-50	YS-60	YS-70	YS-80	YS-95
引張強度	MPa	2650	3730	3530	3530	3530	3530
引張弾性率	GPa	155	490	590	690	760	930
密度	g/cm^3	1.85	2.09	2.12	2.14	2.15	2.19



(a) ランダム構造



(b) オニオン構造



(c) 二重構造

Fig.1.2-13 石油ピッチ系炭素繊維の構造発現⁴⁶⁾

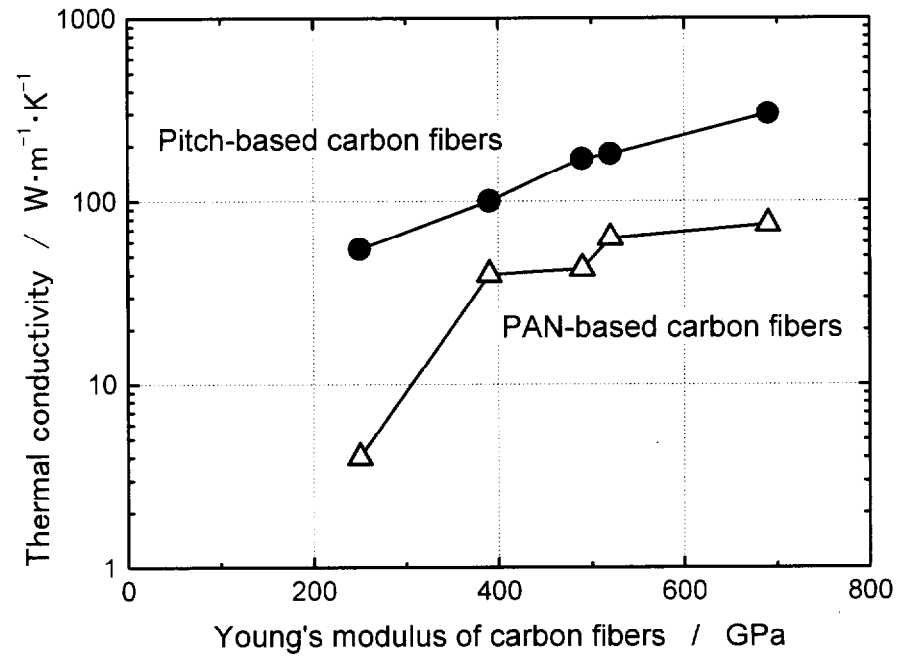


Fig.1.2-14 Thermal conductivity of carbon fibers as a function of fiber modulus.⁵¹⁾

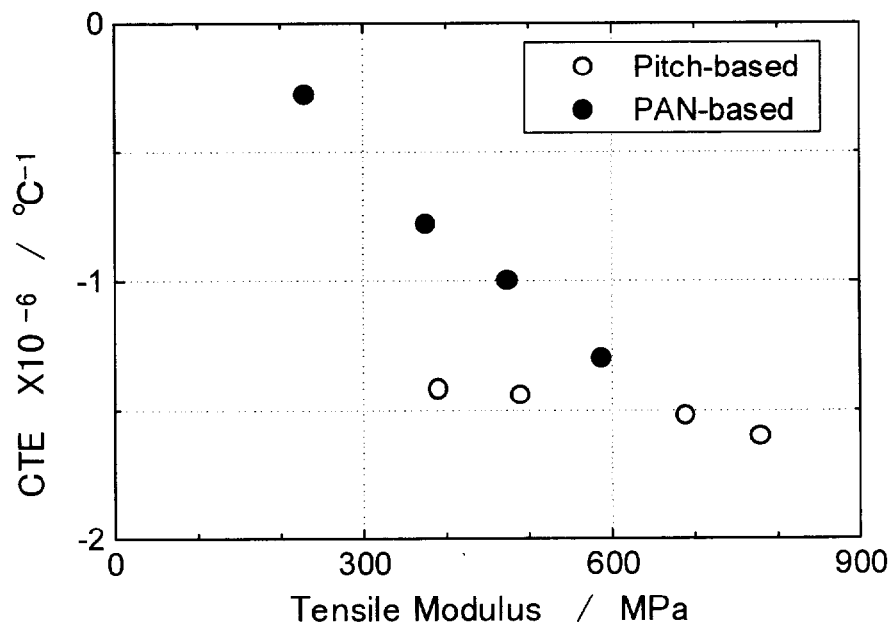


Fig.1.2-15 The thermal expansion of carbon fibers.⁶⁹⁾

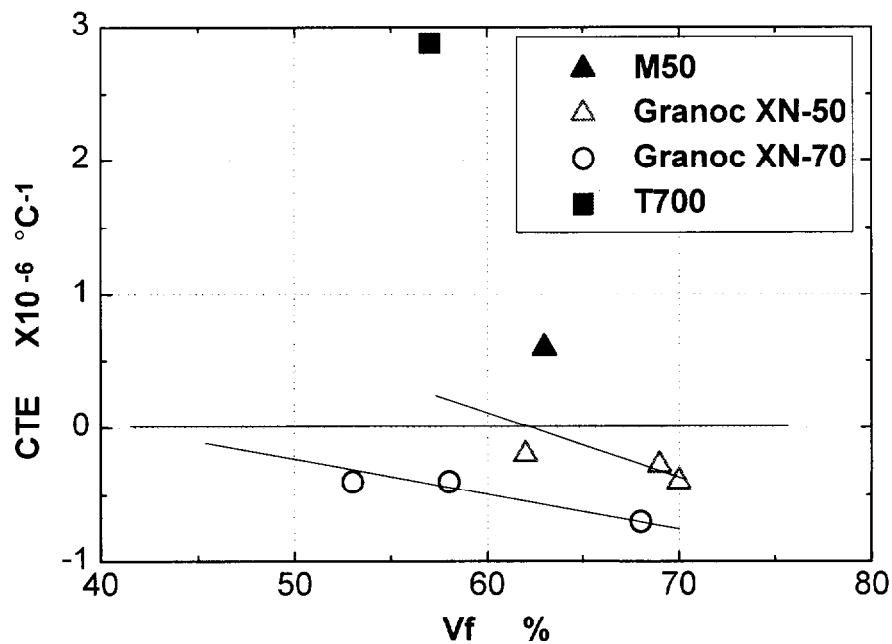


Fig.1.2-16 CTE of quasi-isotropic laminates as a function of Vf. ⁶⁹⁾

Table 1.2-3 超耐環境性先進材料の開発目標 ⁷⁸⁾

炭素繊維/炭素系母材複合材料の中間目標(平成4年度)

2000℃真空中で、下記の力学特性を保持すること。 1700℃大気中で、下記の力学特性を保持すること。	引張強さ	450MPa 以上
	引張弾性率	140GPa 以上

炭素繊維/炭素系母材複合材料の最終目標(平成8年度)

2000℃大気中で 20 時間加熱後、下記の力学特性を保持すること。 1800℃大気中で 200 時間加熱後、下記の力学特性を保持すること。	引張強さ	700MPa 以上
	引張弾性率	200GPa 以上

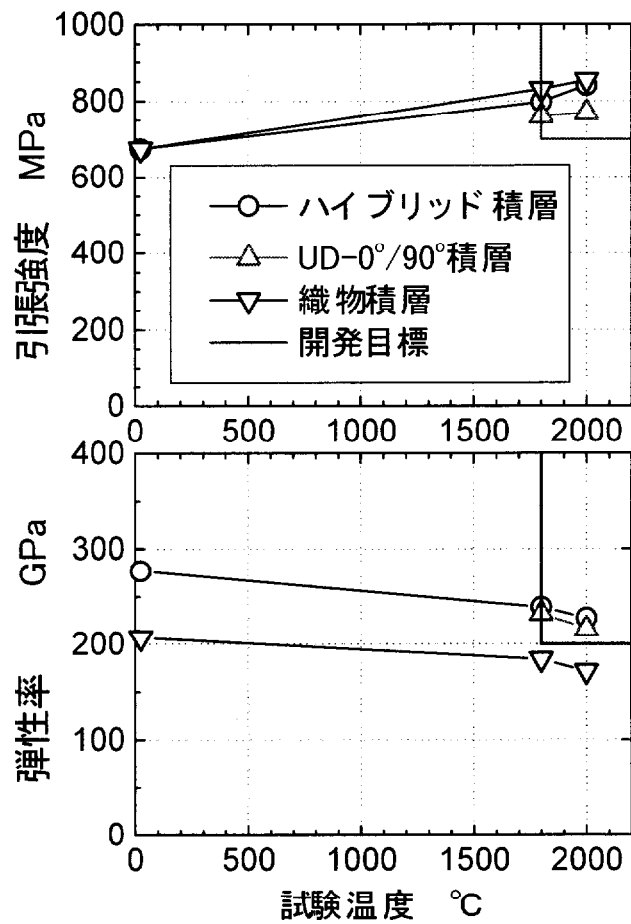


Fig.1.2-17 次世代プロジェクトにおいて開発された C/C の高温引張特性 ⁷⁹⁾

炭素繊維: Granoc XN-70A 、 Fabric: Spread Fabric

Hybrid: Surface = Plain Fabric, Core = UD-0°/90°

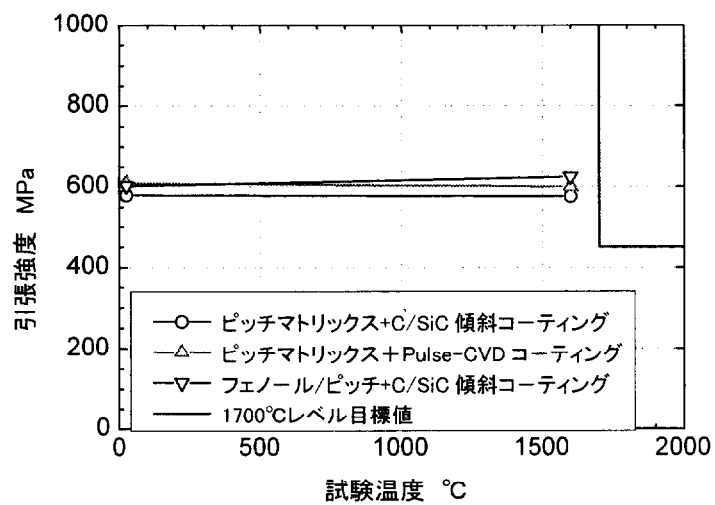


Fig.1.2-18 SiC 系コーティングを施した C/C の高温大気中の引張特性 ⁸¹⁾

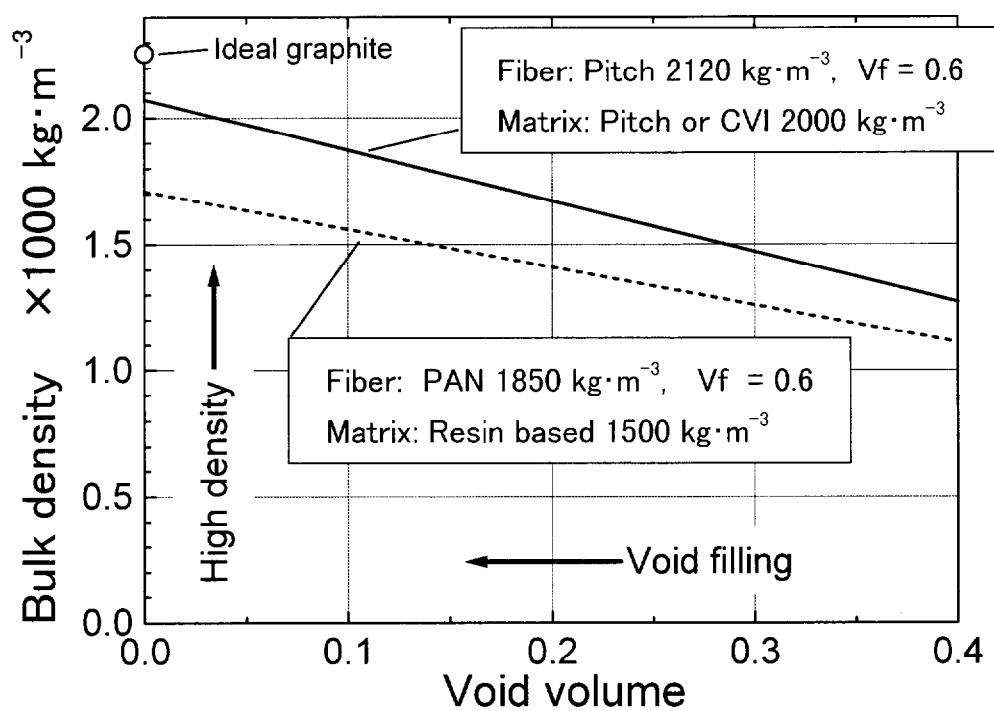


Fig.1.3-1 Relationship between porosity and bulk density of C/C with different combination of sources.

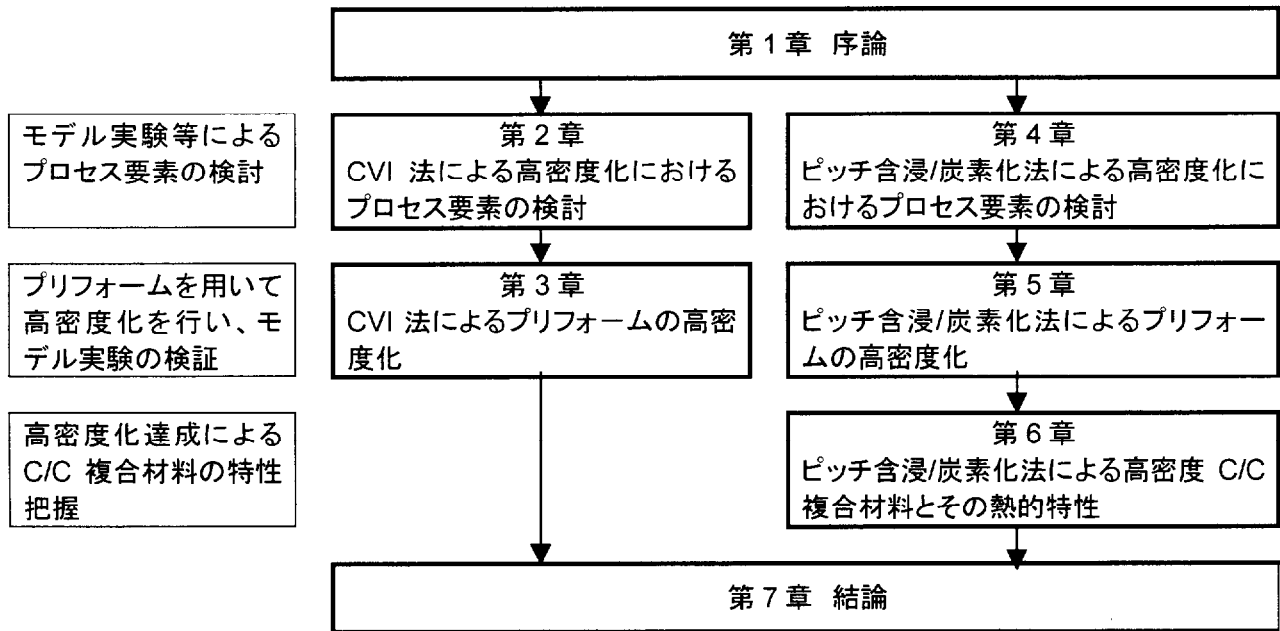


Fig.1.4-1 本論文の構成

第2章 CVI法による高密度化プロセスにおけるプロセス要素の検討

2.1 緒言

カーボンのCVI(Chemical Vapor Infiltration、化学気相含浸法)はCVD(Chemical Vapor Deposition、化学気相蒸着法)をC/C複合材料の製造法として適用した技術であり、例えば航空機ブレーキの大半は、主として炭素繊維より成る成形体(プリフォーム)を炉内にセットし、これに炭化水素ガスを供給して熱分解炭素を炭素繊維上に直接析出させることにより製造されている。

カーボンのCVDにおいては、原料ガス種およびその流量、温度および圧力などを制御することにより、析出速度、その構造は大きく変動し、これらについてはKotlensky¹⁾あるいはBokros²⁾による系統的解説がある。析出物は偏光顕微鏡によって観察される組織から、光学的異方性の高い層状(laminar)をはじめ、等方性(isotropic)およびスス(soot)などに分類される。Lieberman³⁾は析出種(species)には芳香族系とアセチレン系の2種があり、前者は条件により層状組織、等方性組織あるいはスス、後者は等方性組織を生成するというモデルを提唱している。

CVIの場合、プリフォーム表面近傍に優先的に炭素が析出するため、熱分解炭素を内部まで均一に充填することが難しい。工業的にはCVIを数回に分けて実施し、工程間において表面を機械加工し、プリフォーム表面近傍に新たなCVIガスのための経路を確保しているのが実状である。均一性を向上させるため、温度勾配、圧力勾配あるいはパルスCVI等も検討されており、最近になって基礎的検討も行われるようになった。例えば、Lewisら⁴⁾は温度勾配型CVIにおいて熱力学的解析などから析出物の組織を想定している。またDupelら⁵⁾はパルスCVIにおいて黒鉛に設けた長方形断面を有するモデルポアにカーボンを析出させ、深さ方向の微細組織変化を光学的異方性などの観点から調べている。

一方、経済的見地から、工業生産には炉の構造がシンプルな等温型(isothermal)が広く用いられている。Fisher⁶⁾によれば、工業的には約90%のメタンからなる天然ガスを誘導加熱による等温型CVI炉に流し、真空ポンプで引きながら数 $\mu\text{m/h}$ 程度でプリフォーム内に熱分解炭素を析出させ、長い場合には数週間にわたる運転を繰り返している。原料ガスについては、プロパンなども検討されているが、Benzingerら⁸⁾は速度論的解析からCVIには CH_4 が最も好ましいとしている。この等温型CVIに関する基礎的検討例は多くない。すなわち析出速度、均一性そしてその構造は、プリフォーム内部への気体分子の拡散とプリフォーム内における析出反応の速度などによって決定されると考えられるが、これらはCVI条件はもちろんのこと、炉内構造によっても影響され、これらのパラメータは殆ど経験的に決定されている。カーボンのCVIにおける各種パラメータの関係をFig.2.1-1に示す。

等温型CVIにおいてモデル化実験によりCVIの機構を解明しようとする試みはいくつかなされている。Fitzerら⁷⁾はSiCのCVIを細孔に行い、CVI中に細孔入口がSiC析出により閉塞する過程を可視化している。一方、カーボンのCVIについては、同じ析出速度であっても組織が異なるなど系が複雑であり、温度、圧力、ガス速度などの基本的条件についても、これらがプリフォーム内析出に与える影響を系統的かつ定量的にとらえた研究はない。

本研究の目的は、CVI法による高密度化プロセスにおいて、プリフォームの内部構造を単純化したモデルを用い、反応温度、圧力およびCH₄供給量の影響について、高密度化の制御因子としての寄与を解明することにある。

具体的には、プリフォームの内部構造をモデル化するため、黒鉛ブロックに一方が開いている細孔を設け、これにCH₄を原料としてCVIによる析出を行い、各種反応条件が細孔内析出物分布に及ぼす影響について調べた。特にCVIにおける析出速度の炉内均一性が重要と考え、細孔をガス流れの上流および下流の二ヶ所に設け、細孔内析出分布の差を調べると共に、ブロック表面CVDの挙動を調べ、細孔内析出分布の炉内位置依存性を考察した。

2.2章では、反応温度および圧力を変化させ、ガス流れに沿った黒鉛ブロック表面析出速度分布(CVD)および細孔内析出速度分布(CVI)に及ぼす影響について調べた。

2.3章では、原料ガスの炉内滞留時間に着目し、これを制御するパラメータとして原料CH₄の供給量を変化させ、細孔内析出物分布に及ぼす影響について調べた。

2.4章では、分解初期生成物と考えられるC₂H₂およびC₆H₆を原料ガスとしてCVI処理を行い、また析出物および気相、液相の分析に基づいてCH₄の分解経路と析出物との関係について考察した。

2.2 CVI法における高密度化制御因子としての温度および圧力

CVIにおける反応温度および圧力を変化させ、ガス流れに沿った黒鉛ブロック表面析出速度分布(CVD)および2ヶ所に設置した細孔内析出速度分布(CVI)に及ぼす影響について調べた。

2.2.1 実験

(a) 装置および条件

使用した装置は、黒鉛をヒーターとする外熱方式による等温型の熱CVD炉である。その概略をFig.2.2-1に示す。上下二ヶ所に細孔を設けた黒鉛の柱状ブロックを炉内にセットし、原料ガスとして CH_4 を炉の底部よりマスフローメータ(Tylan社製)を介して供給し、ブロック表面および細孔内に熱分解炭素を析出させた。炉の頂部より真空ポンプにより排気を行い、炉の出口にとりつけた圧力調整弁により炉内圧力を制御した。炉内温度は炉の側部にとりつけた二色式光学温度計(Barnes社製EP-1)により黒鉛ブロックの温度を直接測定し、制御した。またCVI炉出口と真空ポンプの間よりガスサンプリングを行い、四重極型の質量分析計により出口ガスを分析した。

CVI条件をTable 2.2-1に示す。ガス流量は標準状態(STP、Standard Temperature and Pressure)における値である。CVI時間については、細孔入口における析出物厚さが50～100 μm となるよう制御した。

(b) 試料

用いた黒鉛ブロックはTable 2.2-2に示す仕様である。本研究ではガス滞留時間の影響を調べるため、ガス流れの上流側と下流側の二ヶ所にCVI用の細孔を設け、炉底部より35～60mmおよび150～175mmをそれぞれLevel-1およびLevel-2とした。すなわち、炉内の上下位置によって原料ガスの滞留時間が異なり、これが炉内における細孔内析出速度のばらつきの指標となる。原料ガスは炉底部より供給されるため、Level-1がガス上流側となる。細孔は黒鉛に機械加工することにより設け、孔径の再現性および細孔内表面の平滑性などから430 μm とした。Fig.2.2-2に黒鉛ブロックの径、細孔深さおよび炉の内径の関係を示す。深さ38mmの細孔において、細孔入口より28mmのところがブロック中心に相当する。この他にも細孔近傍に孔を設け、炭素繊維束をセットして析出物の組織観察に用いた。

(c) 反応後の解析

反応終了後の黒鉛ブロックをエポキシ樹脂に埋め込み、これを研磨して、光学顕微鏡によりブロック表面および細孔内の析出物厚さを2ヶ所の平均より算出した。Photo.2.2-1は細孔入口近傍の析出物分布の例である。

2.2.2 結果および考察

(a) 反応温度とブロック表面の析出物分布

まず黒鉛ブロック表面へのCVD挙動を調べた。**Fig.2.2-3**は、圧力20Torr、CH₄流量270cm³/min(STP)、温度1100℃～1400℃における黒鉛ブロック表面への最大析出速度のアレニウスプロットである。1100～1300℃における活性化エネルギーは54.0kcal/molであった。一方1300℃を超える領域では前記のプロットからは外れた。

この温度領域における炉出口ガスは原料CH₄のほか、H₂、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈、C₄～C₅炭化水素、C₆H₆、C₆H₅CH₃等であった。**Fig.2.2-4**はこれらのガス分析の合計(non-condensable)および炉内析出物(deposit)の合計量であり、図中の液相成分(condensable)は供給した全カーボン量から前記の2者の量を差し引いた値である。高温側では原料CH₄のうちのかなりの部分が液相成分に転化している。析出種(species)がこの液相成分であるとすれば、speciesが気相中に存在するにもかかわらず析出速度が大きくなることとなり、ブロック表面への析出は拡散律速と想定される。HedenおよびWicke¹⁰⁾は、気体と多孔質固体との反応のアレニウスプロットにおいて、温度の低いほうから、Ⅰ：反応律速、Ⅱ：ポア内の拡散律速、Ⅲ：境界層における拡散律速の領域に分類している。**Fig.2.2-3**において、1400℃では、原料CH₄の分解により生成したspeciesはⅢ(境界層における拡散律速)の領域にあると考えられ、また1100～1300℃では、Ⅱ(ポア内の拡散律速)あるいはⅠ(反応律速)の領域になっているものと考えられる。

Level-1およびLevel-2における細孔内部への析出状況の差を調べるため、ブロック表面のガス流れ方向の析出物分布を調べた。**Fig.2.2-5**は用いたCVI炉の炉内温度分布であり、測定は圧力2Torrにおいて、窒素270cm³/min(STP)を供給して実施した。同図にLevel-1およびLevel-2の位置も示した。**Fig.2.2-6**は、ブロック表面のガス流れ方向の析出物分布と反応温度との関係であり、流れに沿った析出分布は、基本的にはDiefendorf¹⁶⁾の考察(第1章のFig.1.2-12)、すなわちガスの温度分布と濃度分布で整理可能である。**Fig.2.2-6**において、高温になると析出速度は大きくなるが、ガスの流れ方向に関する均一性が低下し、CVI炉の底部および頂部付近における析出速度が小さくなる。**Fig.2.2-5**に示したように高温になると炉内の温度分布が大きくなり、これが均一性低下の原因のひとつと解される。

ブロック表面の析出物の組織は、1100℃においてはISO(isotropic、等方性組織)であり、高温になるに従い光学的異方性が高くなる傾向を示し、1300℃以上ではSL(Smooth Laminar、滑らかな層状組織)となった。また低温においてはガス流れ方向に関して組織の変化はあまりないが、高温においては炉頂部すなわちガス下流側のほうが光学的異方性が低くなる傾向となった。

(b) 反応温度と細孔内析出物分布

反応温度1100～1300℃においてはブロック表面へのCVDが拡散律速になっていないと考えられるため、この温度範囲にてCVI処理を行い、細孔内の析出物分布をみた。

Fig.2.2-7は圧力20Torr、CH₄流量270cm³/min(STP)における、Level-1およびLevel-2に設置した径430 μmの細孔内の析出速度である。

細孔入口における析出速度は反応温度と共に大きくなり、前記ブロック表面への析出速度の温度依存性と同等の傾向を示した。また細孔内の均一性に関しては、低温のほうが相対的に良好であったが、これについては(c)で考察する。

(c) 細孔位置と細孔内析出物分布

Fig.2.2-7の結果について、細孔入口における析出速度を1.0として再プロットしたものがFig.2.2-8である。反応温度が低いほうが細孔内により均一に析出している傾向がさらによくわかる。また、Level-1およびLevel-2を比較すると、ガス供給口に近いLevel-1のほうが細孔の内部まで析出が見られる。すなわち、Level-2においては最大析出が細孔入口に位置するのに対し、原料ガス供給口に近いLevel-1を見ると、1100および1200℃においては細孔内部のほうが析出速度が大きくなっている。

仮に細孔内析出が細孔内拡散と細孔内表面反応の比率で整理できるとすれば、触媒などの細孔を有する固体と気体との反応において用いられているThiele則¹¹⁾が適用可能となる。Thiele則によれば、細孔内の分布は下式で表される。

$$\phi = L(4k/dD_C)^{1/2}$$

ここで、Lは細孔の深さ、dは細孔の径、kは表面反応の速度定数、D_Cは反応ガスの拡散係数である。φはThiele係数(Thiele modulus)であり、計算例をFig.2.2-9¹¹⁾に示す。拡散速度に比べて反応速度が大きい場合、すなわちφが大きい場合には分布は急勾配となり、反応速度が小さい場合、すなわちφが小さい場合のほうが、より均一な細孔内析出が起こることになる。

Level-2においては、ほぼThiele則に沿った分布が見られ、低温になるに従いφが小さくなる。したがって細孔内析出は、細孔内拡散と細孔内表面反応の比率でほぼ整理できるものと考えられる。

一方、1100および1200℃においては、Level-1の細孔でThiele則とは異なる分布を示す。理由のひとつとして、Level-1の細孔入口近傍においては原料ガスの滞留時間が短く、熱分解反応があまり進行していないため、析出種が十分な量に達していないことが考えられる。ガスの炉内滞留時間を供給量の逆数と仮定すると、Level-1およびLevel-2の細孔入口に到るまでのCH₄の炉内滞留時間は、それぞれ0.06秒および0.28秒となる。別の理由としては、原料ガスにより細孔入口温度が低くなっていたことが考えられる。

細孔内析出物の光学組織を観察したところ、細孔内部も細孔入口にほぼ対応したが、高温になると、細孔入口よりも内部において光学的異方性が高くなる傾向にあった。細孔内へガスが拡散して行くにしたがい、時間の経過と共に気相中の化学種の組成が変化したことが関係していると考えられる。これについては2.4章で再度考察する。

(d) 反応圧力とブロック表面の析出物分布

圧力を変化させた場合の黒鉛ブロック表面の析出分布をFig.2.2-10に示す。反応圧力は2～50Torr、温度は1300℃、CH₄流量は270cm³/min(STP)である。圧力が高くなると速度は大きくなるが、ガスの流れ方向に関する均一性が低下し、最大析出分布がガス供給口側にシフトし、下流側の析出速度が低下する。

Fig.2.2-11は、反応温度1300℃、CH₄流量270cm³/min(STP)、圧力2～50Torrにおいて、Level-1およびLevel-2に設置した細孔内の最大析出速度である。2～20Torrの範囲においては、最大析出速度と反応圧力とは良い相関にあるが、圧力が高くなるとこの傾向から外れ、この傾向は特にLevel-2において顕著である。

圧力が高くなると、気相中の反応が促進されるが、これと同時にガスの滞留時間も圧力に対応して変化する。分解反応が起こらない場合、Level-1およびLevel-2におけるCH₄滞留時間Rtは下記のように算出できる。

$$Rt = Lx / Lv$$

$$Lv = [(d_2^2 - d_1^2) \times \pi] / [Fr \times (760/Px) \times ((Tx+273)/298)]$$

ここでRtは滞留時間、Lxは炉内加熱部下端からLevel-1あるいはLevel-2までの距離、LvはCVI条件下におけるCH₄の線速度である。またd₂およびd₁はヒーターの内径および黒鉛ブロックの外径、FrはマスフローメーターによるCH₄の供給量(STP)、PxはCVI反応の圧力(Torr)、TxはCVI反応温度(℃)である。

Fig.2.2-12は、CH₄がLevel-1およびLevel-2に至るまでの炉内加熱部における滞留時間につき計算し、本研究における温度および圧力条件下で示したものである。Level-1およびLevel-2におけるガス滞留時間の差は、計算上、温度よりも圧力に大きく依存することになり、特に50Torrにおいては、Level-1およびLevel-2におけるガス滞留時間の差が大きくなる。Fig.2.2-11において、50Torrにてガス下流側のLevel-2において析出速度が20Torrよりもむしろ低下したのは、圧力が高いことにより気相反応速度が増大し、かつ滞留時間が長いことにより析出種(species)が消費されて濃度が低下してしまったためと考えられる。

Photo.2.2-2は反応温度1300℃、CH₄流量270cm³/min(STP)、反応圧力2および50Torrにおいて、細孔近傍にセットしたピッチ系炭素繊維上の析出物のSEM像、Photo.2.2-3は同じく偏光顕微鏡による光学組織である。束内、すなわち炭素繊維間に充填は行いやすい

が、束間には充填しにくい様子が分かる。組織は2TorrにおいてはISO(isotropic、等方性組織)、50TorrにおいてはSL(smooth laminar、滑らかな層状組織)であり、反応圧が高いほうが、光学的異方性が高い傾向にあった。また50Torrにおいては、ガス出口近傍において析出速度に対応して光学的異方性も低下した。

(d) 反応圧力と細孔内析出物分布

反応圧力2～50TorrにおいてCVI処理を行い、細孔内析出分布との関係をみた。

Fig.2.2-13は温度1300℃、CH₄流量270cm³/min(STP)において、Level-1およびLevel-2に設置した径430 μmの細孔内の析出速度分布である。細孔内最大析出速度の圧力依存性はFig.2.2-11で考察したとおりであり、ここでは、細孔入口における析出速度を1.0として析出分布をプロットした。

Fig.2.2-13において、反応圧力の低いほうが内部までより均一に析出していることがわかる。10TorrにおいてはLevel-1のみで細孔内部までの析出が見られるが、2TorrではLevel-1およびLevel-2のいずれにおいても細孔内部まで析出している。高圧側では、分子の平均自由行程が短くなり、細孔入口近傍で析出種を消費してしまうことから、細孔深部における析出速度が小さくなっているものと考えられる。

ここで細孔内への原料ガス分子の移動現象を考察するために、細孔径と気体分子の平均自由行程との関係を考える。すなわちプリフォームあるいはこれをモデル化した細孔へのCVI反応を考える場合、CVI条件下における原料ガス分子の移動現象も合わせて考慮する必要がある。気体の移動を整理するうえでKnudsen number Knを考える。

$$Kn = \text{分子の平均自由行程/流れ場の代表長さ}$$

ここで流れ場の代表長さとは、円管内の気体の流れの場合は管径であり、本研究で用いる細孔を有するブロックの場合には、細孔径に相当する。気体分子の平均自由行程と細孔径との関係をKnudsen number Knで整理するとTable 2.2-3^{11,12)}のようになる。

一方、気体の平均自由行程は温度および圧力によって決定される。Fig.2.2-14は本章で原料ガスとして用いたCH₄の1100℃および1300℃における平均自由行程を圧力に対してプロットしたものである。本研究の範囲内では圧力が平均自由行程に対して大きなファクターとなる。また図中には本章で用いた細孔径430 μmも示した。カーボンのCVIにおいては分解反応を伴うため、多成分系となり、Knudsen numberの定義があいまいとなるが、原料ガスであるCH₄に着目した場合、図中の点線より下側がKnudsen流域、上側がSlipあるいはViscous流域となる。この温度、圧力領域におけるCH₄の平均自由行程は数百 μmと考えられ、2Torrの条件ではCH₄あるいはC₂H₂などは遷移流域あるいはKnudsen流域で、分子が細孔の壁に衝突する確率が高い。実際の析出種はより高分子量と推定され、平均自

由行程がより短いため、気相中の析出種は細孔壁よりも分子同志の衝突の確率が高い流域とも考えられる。

細孔内析出物の光学組織はブロック表面のそれにほぼ対応したが、圧力が高くなっても、細孔入口と内部との差はあまり見られず、むしろ前述のように炉の底部と頂部のほうが差がみられた。

2.2.3 小括

CVIにおける反応温度および圧力を変化させ、ガス流れに沿った黒鉛ブロック表面析出速度分布(CVD)および2ヶ所に設置した細孔内析出速度分布(CVI)に及ぼす影響について調べ、以下の知見を得た。

(1)表面析出(CVD)については、1100～1300℃および2～20Torrの範囲内では温度および圧力に対応して析出速度が大きくなる。一方、細孔内析出(CVI)の均一性を上げるためには、温度および圧力のいずれも低いほうが有利である。

(2) 1100～1300℃の条件下では、ガス流れ方向の析出速度分布は、炉内温度分布および気相中の析出種(species)量によって決定される。

(3)細孔内への析出については、細孔の位置によって支配因子が異なり、ガス流れの下流側では細孔内分布は拡散と析出速度との相対比で決定されるが、上流側では細孔内温度分布、気相中の析出物の量によっても支配される領域が存在する。

2.3 CVI法における高密度化制御因子としてのガス流れ

2.2章と同じく細孔を有する黒鉛ブロックを用い、炉内滞留時間を制御する手段としてガス供給量を取り上げ、ブロック表面の析出分布および細孔内の析出分布より、炉内均一性を調べた。

2.3.1 実験

反応装置、試料および反応後の解析は2.2章に準じた。反応条件についても2.2章にほぼ準じたが、Table 2.3.1に示すようにCH₄供給量を変化させた。同表の範囲内でガス供給量を変化させた場合のLevel-1およびLevel-2におけるCH₄滞留時間の計算値をFig.2.3-1に示す。

2.3.2 結果と考察

プリフォーム内部へのCVIによりその高密度化を行う場合、プリフォームの厚さ方向の均一性、すなわちどの位の深さまでカーボンが析出するかが重要であるが、それと同時にガス流れ方向の均一性、すなわち上流側と下流側との析出深さの差についても考える必要がある。2.2章においては、前者を細孔内へのCVIより考察し、後者についてはブロック表面のCVD分布および細孔内CVI析出物分布の炉内位置依存性より考察した。例えばLevel-1とLevel-2の比較においては、ガス入り口に近いLevel-1のほうがより深くまで析出が起これ、この理由のひとつとして炉内におけるガスの滞留時間を挙げた。

Fig.2.3-2は温度1300℃、圧力20Torrの条件下で、CH₄供給量を90～700cm³/min(STP)と変化させ、Level-1およびLevel-2に設置した径1030 μmの細孔内の析出物分布を見たものである。CH₄供給量が90および270cm³/min(STP)の場合には、Level-1およびLevel-2のいずれにおいても最大析出速度は細孔入り口に位置し、ガス供給量にほぼ比例して析出速度が増加する。しかしながら供給量を上げて450および700cm³/min(STP)とすると、Level-2においては析出速度はガス供給量と共に増加するものの、Level-1においては増加が見られず、また細孔内の最大析出速度も内部へとシフトする。Photo.2.3-1は、ガス供給量が700cm³/min(STP)の条件下でのLevel-1およびLevel-2における炭素繊維上の析出物であり、下流のほうが光学的異方性の高い組織となっている。さらにブロック表面へのCVD速度についても原料ガス供給量の増加と共に大きくなるが、ガスの流れ方向に関する析出の均一性が低下し、析出速度が最大となる位置がガス流れの下流側にシフトする傾向が見られた。

これらより、Level-1の細孔入り口においてはガス滞留時間が短く、気相中の析出種(species)が十分な量に達していないことのほか、析出速度がガス供給量に比例していないことから、ガス供給量が大きい場合には、炉内のガス入口近傍において原料ガスによりブロックが冷却されたことが考えられる。2.2章において算出した活性化エネルギー

54kcal/molからLevel-1とLevel-2との温度差を推算すると、450cm³/min(STP)の場合には約30℃、700cm³/min(STP)の場合には約60℃程度、いずれもLevel-1のほうが低いことが想定される。

Fig.2.3-2においてガス供給量90および270cm³/min(STP)の場合には、Level-1とLevel-2との細孔内析出分布に大きな差が見られず、位置依存性が小さい。そこで細孔径430μmの場合について、細孔入り口析出速度を1として全体を再プロットし、プロファイルの差を調べた。Fig.2.3-3に示すように、90および270cm³/min(STP)ではほぼ同じ細孔内プロファイルを示しており、均一性(位置依存性)と緻密化速度の両立という意味からは270cm³/min(STP)のほうが好ましいことがわかる。なお先に示したFig.2.3-1より、この場合のガス炉内滞留時間はCH₄換算で0.1～0.3秒となる。また、炉の形式は等温型であっても、炉の温度分布のみならず、ガス流れによる冷却効果によってもプリフォーム内に温度分布が生じ、原料ガス供給量がある値を超えると、これがCVDおよびCVIの均一性に大きな影響を与えていることがわかる。

Photo.2.3-2は温度1300℃、圧力20Torrの条件下で、CH₄供給量90および450cm³/min(STP)におけるSEM像であり、450cm³/min(STP)のほうが光学的異方性の高い組織であった。

2.3.3 小括

原料ガスの炉内滞留時間に着目し、これを制御するパラメータとして原料ガスの供給量を変化させることにより、以下の知見を得た。

(1)原料CH₄供給量の増加と共に析出速度は大きくなるが、ある範囲を越えると、ガスの上流および下流で細孔内のCVI分布に差が生じる。すなわちガス滞留時間がある範囲内に納めることにより均一性を保持することが可能となる。本条件下では、前記のガス滞留時間はCH₄換算で0.1～0.3秒であった。

(2)ガス流れ方向の析出分布の均一性を得るためには、等温型の炉であっても、プリフォームの温度分布を考慮する必要がある。

2.4 CVI法における原料メタンの分解過程

CH_4 の熱分解における析出物および気相、液相の分析を行い、気相中の C_2H_2 および C_6H_6 の存在の重要性を調べた。またこれらを原料ガスとしてCVI反応を行い、 CH_4 を原料ガスとした場合の分解経路と析出物との関係について考察した。

2.4.1 実験

反応装置、試料および反応後の解析は2.2章および2.3章に準じた。気相生成物については、CVI炉出口と真空ポンプの間よりガスサンプリングを行い、四重極型の質量分析計により出口ガスを分析した。液相生成物については、CVI後に炉出口近傍に凝縮した生成物を質量分析した。

またLieberman³⁾および田邊ら¹³⁾の報告に基づき、 CH_4 分解の初期生成物と想定される C_2H_2 および C_6H_6 を原料ガスとしてCVI反応を行い、合わせて反応経路の考察を行った。Table 2.4.1に反応条件を示す。

2.4.2 結果および考察

(a) 反応条件と析出物組織

2.2章および2.3章で得られた知見をもとに、反応条件と析出速度および析出物の光学組織を整理したのがTable 2.4-2である。表中、ISOは等方性組織(Isotropic)、SLは配向性の低い層状組織(Smooth Laminar)、RLは配向性の高い層状組織(Rough laminar)を示す。表中の光学組織は、Fisher⁶⁾の観察結果(第1章のFig.1.2-11)とほぼ一致しているが、2.3章でも述べたように、析出速度および析出物の光学組織はガス供給量すなわち炉内滞留時間によっても異なり、供給量が少ない場合には析出速度は小さくなり、析出物の組織は光学的異方性のより低いものとなる。また供給量が多い場合にはこの逆となる。

これらの結果より、以下では CH_4 供給量を変化させることにより生成物分布およびその分析を行い、分解経路についての考察を行った。

(b) 滞留時間と生成物分布

Fig.2.4-2は温度1300℃、圧力20Torrの条件下で、 CH_4 供給量90～700 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$ においてCVIを行った場合の炭素の物質収支である。図中の気相成分(non-condensable)は出口ガス分析の合計量、また析出物(deposit)は炉内析出物の総合計であり、液相成分(condensable)はスス(soot)が生じないと仮定して CH_4 供給量より前記二者を差し引いた値である。これまでの結果から予想されるように、炉内析出物の量は原料ガス供給量と共に増加する。一方、液相成分の生成量を見ると、 CH_4 供給量270 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$ 付近までは原料ガス供給量と共に増加するが、これよりガス供給量の大きいところでは、減少傾向を示し、逆に気相成分が相対的に増加する。より分子量の大きい液相成分が気相成分を経由し

て生成し、この中に析出種が存在すると仮定すると、原料ガス供給量が多くガスの炉内滞留時間が短い場合には、液相成分の量が不十分であり、特に上流側での析出速度が低下するものと思われる。一方、供給量が少ない場合には滞留時間が十分となり、2.3章で述べたように上下細孔の析出バランスが向上する。

(c) 滞留時間と気相生成物との関係

温度1300℃、圧力20Torrにおいて、CH₄流量を270～960cm³/min(STP)の範囲で制御してCVI反応を行い、出口ガスを分析した。この場合、ガスの炉内滞留時間はCH₄換算で0.11～0.42秒となる。Fig.2.4-3はその代表組成である。反応初期にはC₂H₂とC₆H₆の両者が見られる。またCH₄の分解が進むと共にC₆H₆/C₂H₂比が相対的に小さくなる。

Lieberman³⁾は析出種(species)には芳香族系とアセチレン系の2種があり前者は条件により層状組織、等方性組織あるいはスス、後者は等方性組織を生成するというモデルを提唱している。また田邊ら¹³⁾はC₃H₆、C₂H₂およびC₆H₆を用いたCVD実験により、C₆H₆は異方性組織、C₂H₂は等方性組織を生成するのに重要であると結論している。本研究条件下において、炉内滞留時間のより短い領域において光学的異方性がより高い析出物が得られていることを考えると、前記2者の報告と同様に、C₆H₆経由の析出種のほうがより光学的異方性の高い組織となると推察される。

(d) 滞留時間と液相生成物との関係

温度1300℃、圧力20Torr、CH₄流量90および700cm³/min(STP)における炉内凝縮物を分析した。Fig.2.4-4に質量分析チャートを示す。質量番号78、180、190、202、226、250、276、300、324、350および374にピークが観察された。ここでCH₄流量90と700cm³/min(STP)との比較において、光学的異方性のより高い析出物が得られたCH₄流量700cm³/min(STP)における炉内凝縮物に着目すると、質量番号78、202、226および250であった。これらを整理し、質量分析結果より想定される化合物と共にTable 2.4-2に示す。Marshら^{14),15)}によれば、これらのうちPyrene(202)およびNaphthacene(228)についてはメソフェーズ経由で得られる炭素が易黒鉛化性であることが確認されており、CH₄流量700cm³/minの際に検出されたcondensable成分のうち、これらの成分が比較的光学的異方性の高い析出の前駆体であることが想定される。

(e) C₂H₂およびC₆H₆を原料ガスとしたCVI

Fig.2.4-3で考察したように、CVDにおける炭化水素の熱分解反応の初期における主な生成物は、C₂H₂およびC₆H₆である。またLieberman³⁾および田邊ら¹³⁾の報告にもあるように、C₂H₂およびC₆H₆は析出物の光学組織を決定する重要な因子でもある。そこでC₂H₂およびC₆H₆を原料としてCVI反応を行い、速度をCH₄の場合と比較した。水素/炭素比をCH₄と揃えるため水素ガスを供給し、C₂H₂の場合には炭化水素ガス270cm³/minに対

して3倍量($810\text{cm}^3/\text{min}$)の水素、 C_6H_6 の場合には $45\text{cm}^3/\text{min}$ に対して9倍量($405\text{cm}^3/\text{min}$)の水素を供給した。Fig.2.4-5は 1300°C 、 10Torr の条件下で、Level-1に設置した径 $1030\text{ }\mu\text{m}$ の細孔内の析出分布である。

CH_4 を原料とする場合には細孔内部に最大析出速度が存在するのに対し、 C_2H_2 では細孔入口での析出物が多くなり、 C_6H_6 の場合にはこの傾向が更に顕著となる。すなわち、 C_6H_6 、 C_2H_2 、 CH_4 の順に、最大析出部が細孔内部に移動して行く。したがって、 CH_4 のCVIにおいて、析出種はこれら C_6H_6 、 C_2H_2 を経て形成されるものと推察される。

Fig.2.4-6に細孔内で想定される反応の経路を示す。 CH_4 の分解により生成した C_2H_2 および C_6H_6 が更に大きな分子量の析出種となって細孔内に析出するものと考えられ、芳香族系の析出種を経由する場合のほうが析出速度が大きく、また光学的異方性も高くなるが、Fig.2.4-4からも推察されるようにアセチレン系経由のほうが細孔内のより深部までCVIによる析出が到達する。

(f) CVI法における原料メタンの分解過程

これまでの結果をもとに、本条件下における CH_4 の熱分解経路をFig.2.4-7に整理した。同図において CH_4 の分解による C_2H_2 および C_6H_6 の生成については、Fig.2.4-8に示すようにDiefendorf⁽⁶⁾が平衡計算を行っている。本研究におけるCVI条件下において、仮に CH_4 の熱分解が律速過程であるとする、Fig.2.4-8のガス組成より析出速度を算出することができる。析出物の密度を $2.0 \times 1000\text{kg}/\text{m}^3$ とし、Fig.2.2-1におけるCVI炉の幾何学的析出面積を 980cm^2 と置いて析出速度を算出した析出速度をFig.2.4-9に示す。同図には本研究における実験値もプロットしてあり、平衡から予測される析出速度の数分の一となっている。すなわち、Fig.2.4-7において、析出における律速過程は、 CH_4 の分解による C_2H_2 および C_6H_6 の生成ではなく、 C_2H_2 および C_6H_6 を経由してのAcetylenic speciesおよびAromatic speciesの生成、あるいはこれらのspeciesからの析出過程にあると考えられる。

2.4.3 小括

CH_4 の分解における分解経路と析出物との関係について調べ、以下の知見を得た。

(1) C_2H_2 および C_6H_6 経由で析出種が形成され、アセチレン系を経由する場合は析出速度が小さく、組織はより等方的となるが、プリフォーム内を充填しやすい。また芳香族系を経由する場合には速度は大きく、また光学的異方性の高い組織となる。

(2)CVDおよびCVIのいずれにおいても、析出物の組織を決定する大きな支配因子は、芳香族系とアセチレン系の析出種の相対比であり、モニターできるものとしては $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ 比が挙げられる。

2.5 結論

本章の目的は、CVI法による高密度化プロセスにおいて、プリフォームの内部構造を単純化したモデルを用い、反応温度、圧力および CH_4 供給量の影響について、高密度化の制御因子としての寄与を解明することとした。具体的には、カーボンのCVIにおける析出分布および組織について、ガス流れに沿った黒鉛ブロック表面析出速度分布(CVD)および2ヶ所に設置した細孔内析出速度分布(CVI)を調べた。

2.2章では、CVIにおける反応温度および圧力を変化させ、以下の知見を得た。

(1)表面析出(CVD)については、1100～1300℃および2～20Torrの範囲内では温度および圧力に対応して析出速度が大きくなる。一方、細孔内析出(CVI)の均一性を上げるためには、温度および圧力のいずれも低いほうが有利である。

(2) 1100～1300℃の条件下では、ガス流れ方向の析出速度分布は、炉内温度分布および気相中の析出種(species)量によって決定される。

(3)細孔内への析出については、細孔の位置によって支配因子が異なり、ガス流れの下流側では細孔内分布は拡散と析出速度との相対比で決定されるが、上流側では細孔内温度分布、気相中の析出物の量によっても支配される領域が存在する。

2.3章では、原料ガスの炉内滞留時間に着目し、これを制御するパラメータとして原料ガスの供給量を変化させることにより、以下の知見を得た。

(1)原料 CH_4 供給量の増加と共に析出速度は大きくなるが、ある範囲を越えると、ガスの上流および下流で細孔内のCVI分布に差が生じる。すなわちガス滞留時間がある範囲内に納めることにより均一性を保持することが可能となる。本条件下では、前記のガス滞留時間は CH_4 換算で0.1～0.3秒であった。

(2)ガス流れ方向の析出分布の均一性を得るためには、等温型の炉であっても、プリフォームの温度分布を考慮する必要がある。

2.4章では、 CH_4 の分解における分解経路と析出物との関係について調べ、以下の知見を得た。

(1) C_2H_2 および C_6H_6 経路で析出種が形成され、アセチレン系を経由する場合は析出速度が小さく、組織はより等方的となるが、プリフォーム内を充填しやすい。また芳香族系を経由する場合には速度は大きく、また光学的異方性の高い組織となる。

(2)CVDおよびCVIのいずれにおいても、析出物の組織を決定する大きな支配因子は、芳香族系とアセチレン系の析出種の相対比であり、モニターできるものとしては $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ 比が挙げられる。

引用文献

- 1) W.V.Kotlensky, Chemistry & Physics of Carbon, Vol.9(Edited by P.L.Walker, Jr.) (1973) pp.173-262.
- 2) J.C.Bokros, Chemistry & Physics of Carbon, Vol.5 (Edited by P.L.Walker, Jr.) (1969) pp.1-118.
- 3) M.L.Lieberman, 3rd Int. Conf. on CVD, 95-119 (1972).
- 4) J.S.Lewis, W.J.Lackey, S.Vaidyaraman, *Carbon* **35** (1997) 103-112.
- 5) P.Dupel, X.Bourrat and R.Pailler, *Carbon* **33** (1995) 1193-1204.
- 6) R.Fisher, Essentials of Carbon-Carbon Composites (Edited by C.R.Thomas) (1993) pp.103-117, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- 7) E.Fitzer and D.Hegen, Angew. Chem. Int. Ed. engl. **18** (1979) 295-304.
- 8) W.Benzinger and K.J.Huttinger, *Carbon* **34** (1996) 1465-1471.
- 9) T.Jacklowski, R.J.Diefendorf, 15th Biennial Conf. on Carbon, 284-285 (1981).
- 10) K.Hedden and E.Wick, 3rd Conference on Carbon, 249 (1957)
- 11) Carbon-Carbon Composites (Edited by G.Savage) pp85-116 (1993).
- 12) 例えば(社)化学工学会編化学工学便覧, 158(1992)
- 13) 田邊, 安田, 木村, 東, 炭素, **1988**[No.133], 111-114
- 14) H.Marsh and P.L.Walker, Jr., Chemistry & Physics of Carbon, Vol.15 (Edited by P.L.Walker, Jr.) (1979) pp.229-286.
- 15) S.Evans, H.Marsh, *Carbon*, **9**, 733-746 (1971).
- 16) R.J.Diefendorf, Reactivity of Solids (edited by J.W.Mitchell) (1969) pp.461-475.

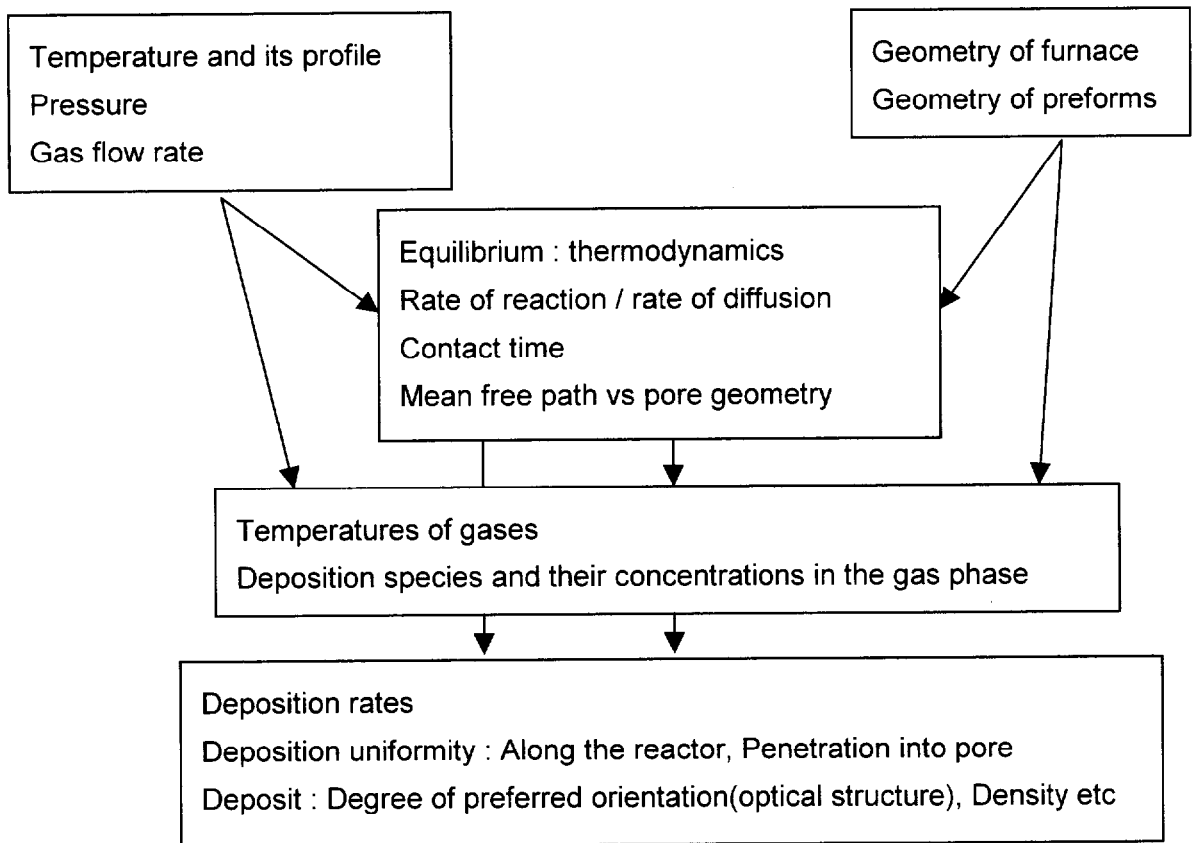


Fig.2.1-1 CVI Densification of preforms.

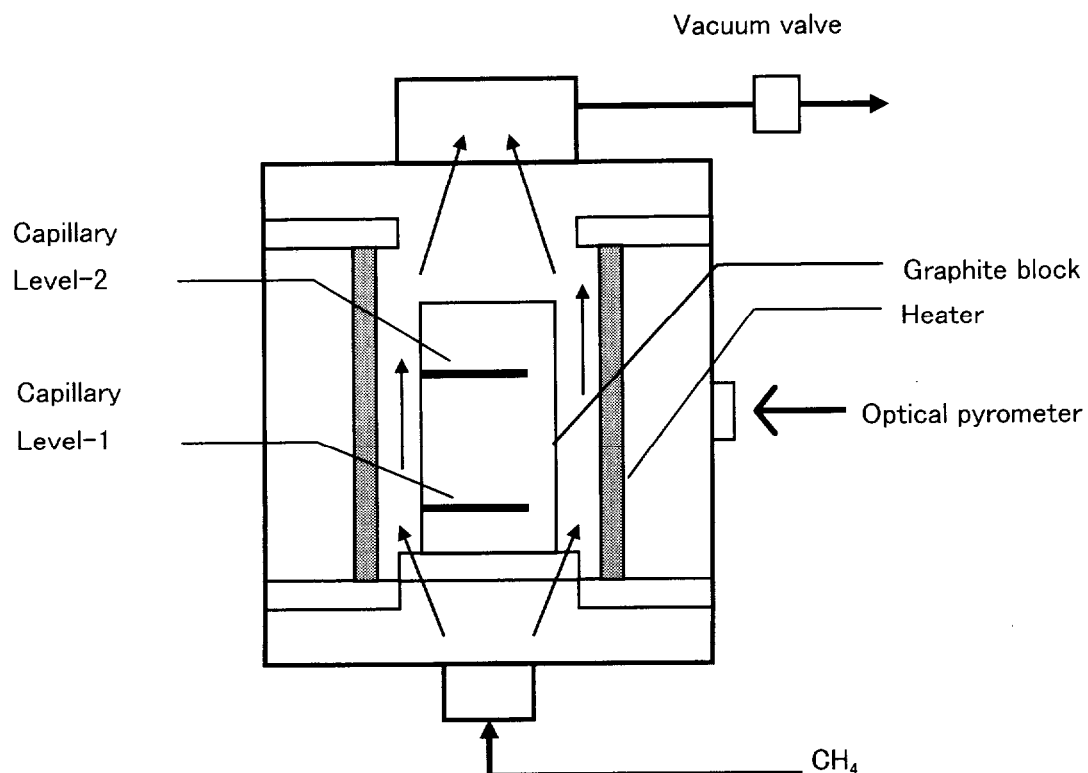


Fig.2.2-1 Schematic diagram of CVI furnace.

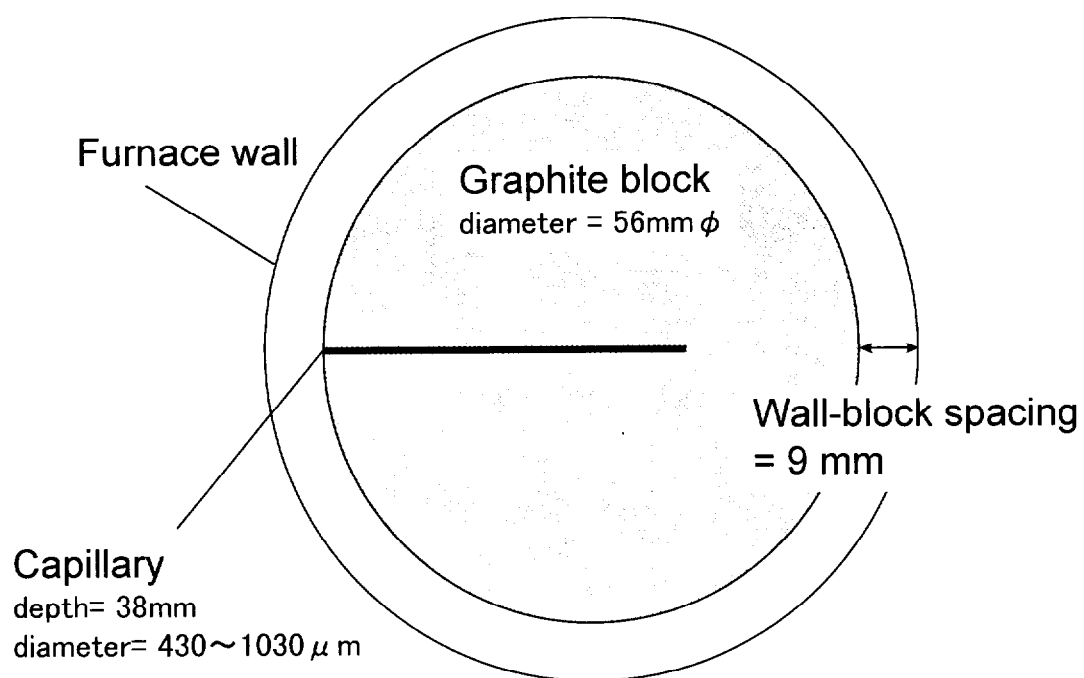


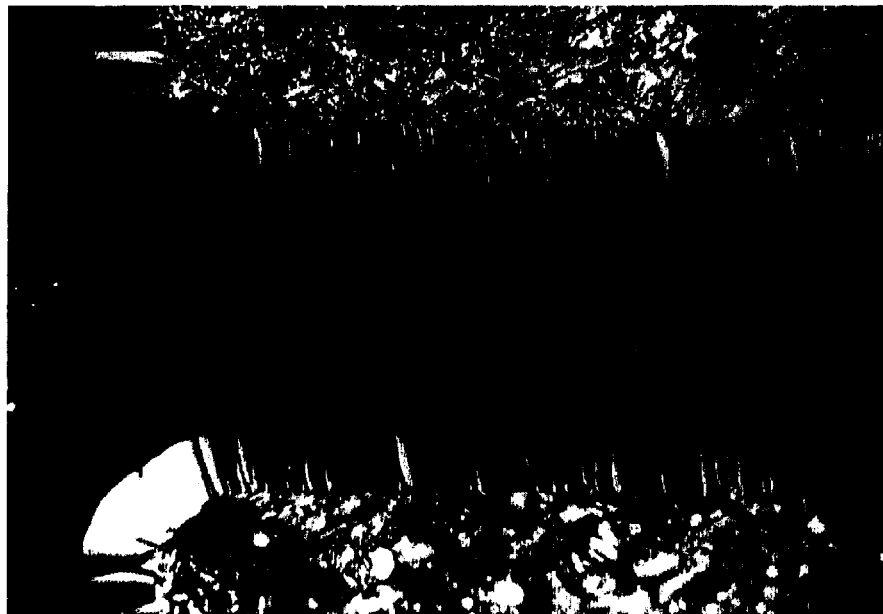
Fig.2.2-2 Cross-sectional view of graphite block.

Table 2.2-1 CVI conditions

Temperature	1100~1400°C
Pressure	2~50Torr
Source gas	CH ₄
Gas flow rate	270cm ³ /min (STP)

Table 2.2-2 Graphite block used in the study

Height		220mm
Diameter		56mm
Wall-Block Spacing		9mm
Capillary	Diameter	430 μ m
	Depth	38mm
	Location	Level-1 35~ 60mm from the bottom
		Level-2 150~175mm from the bottom



400 μm

Photo.2.2-1 Optical microscopic view of deposition profile in a graphite capillary.

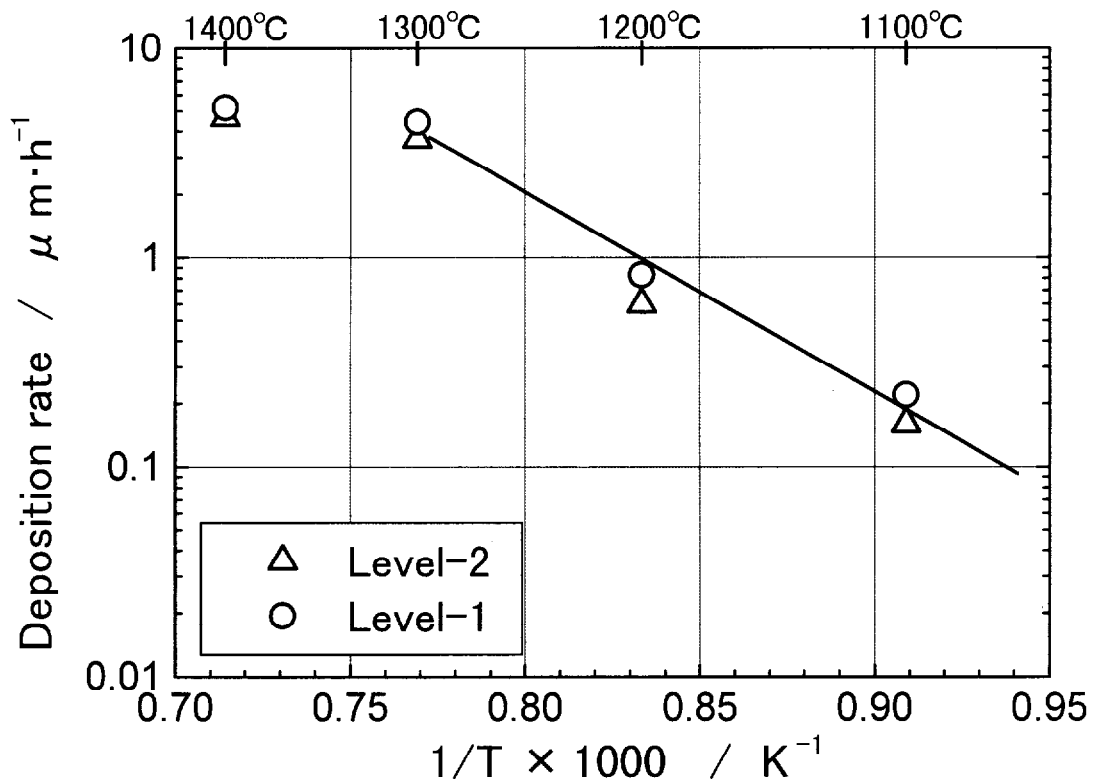


Fig.2.2-3 Maximum deposition rate on the graphite block surface as a function of CVI temperature.

Pressure=20 Torr, CH_4 flow rate=270 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$

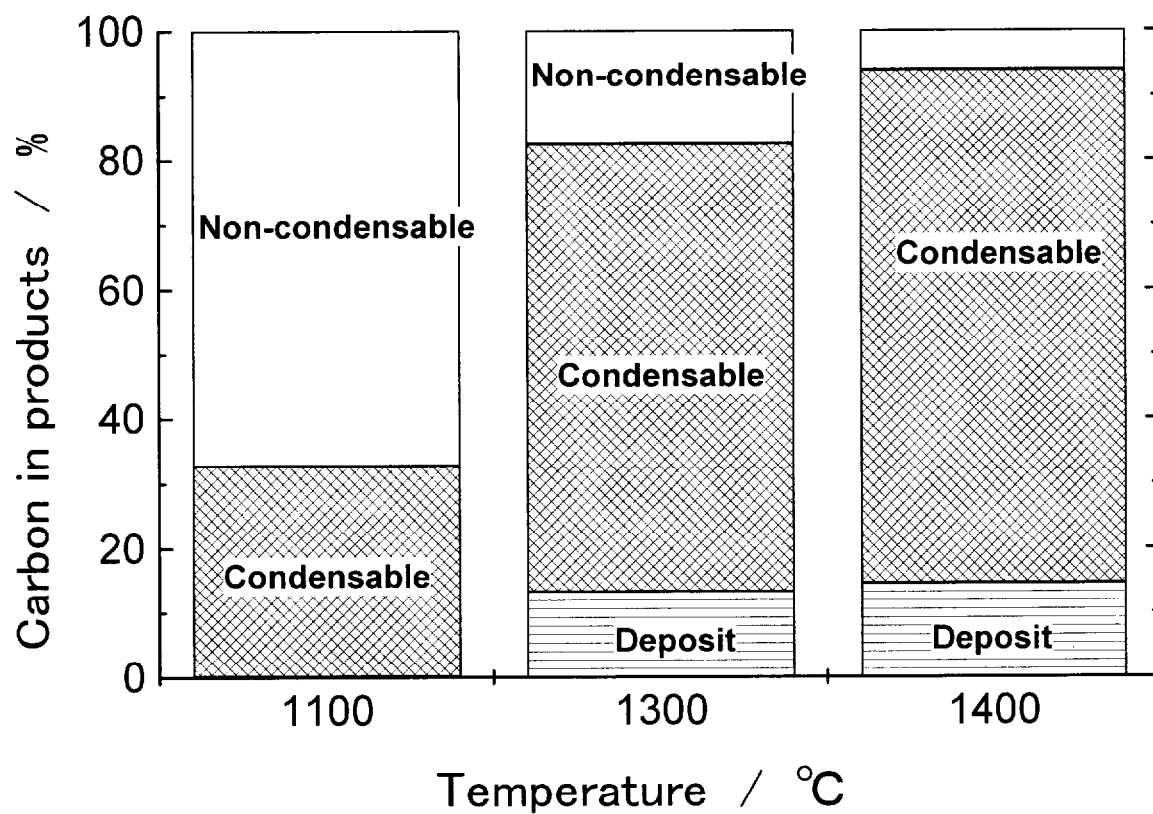


Fig.2.2-4 Carbon balance in products as a function of CVI temperature.
Pressure=20 Torr, CH₄ flow rate=270 cm³/min(STP)

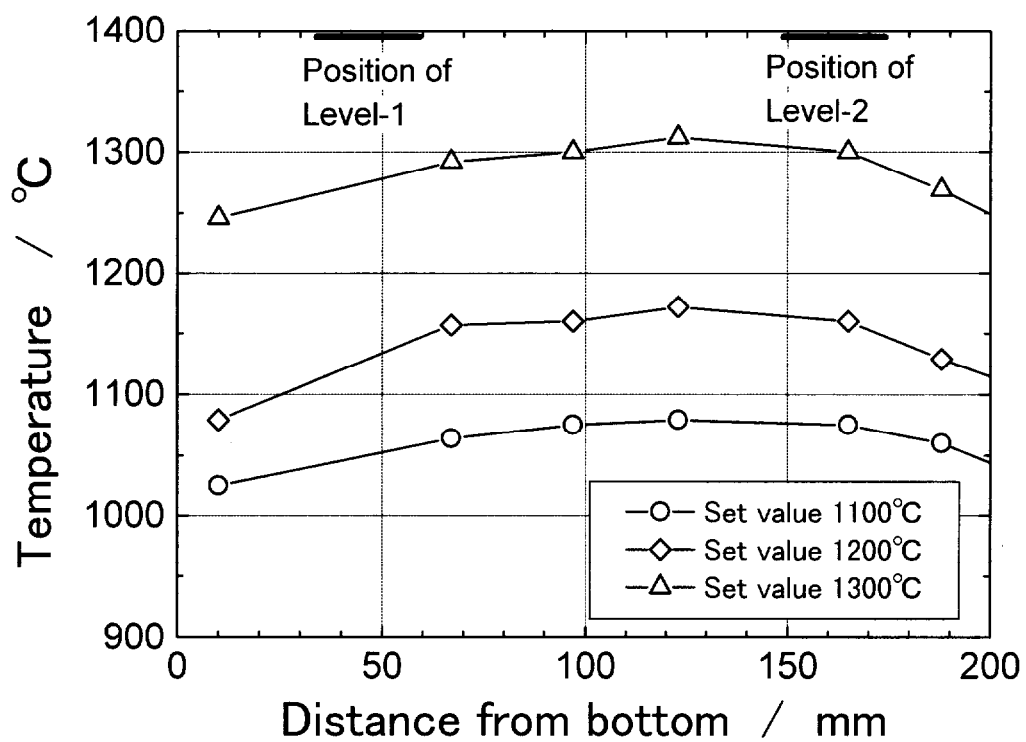


Fig.2.2-5 Temperature profile of the CVI furnace and location of capillaries.

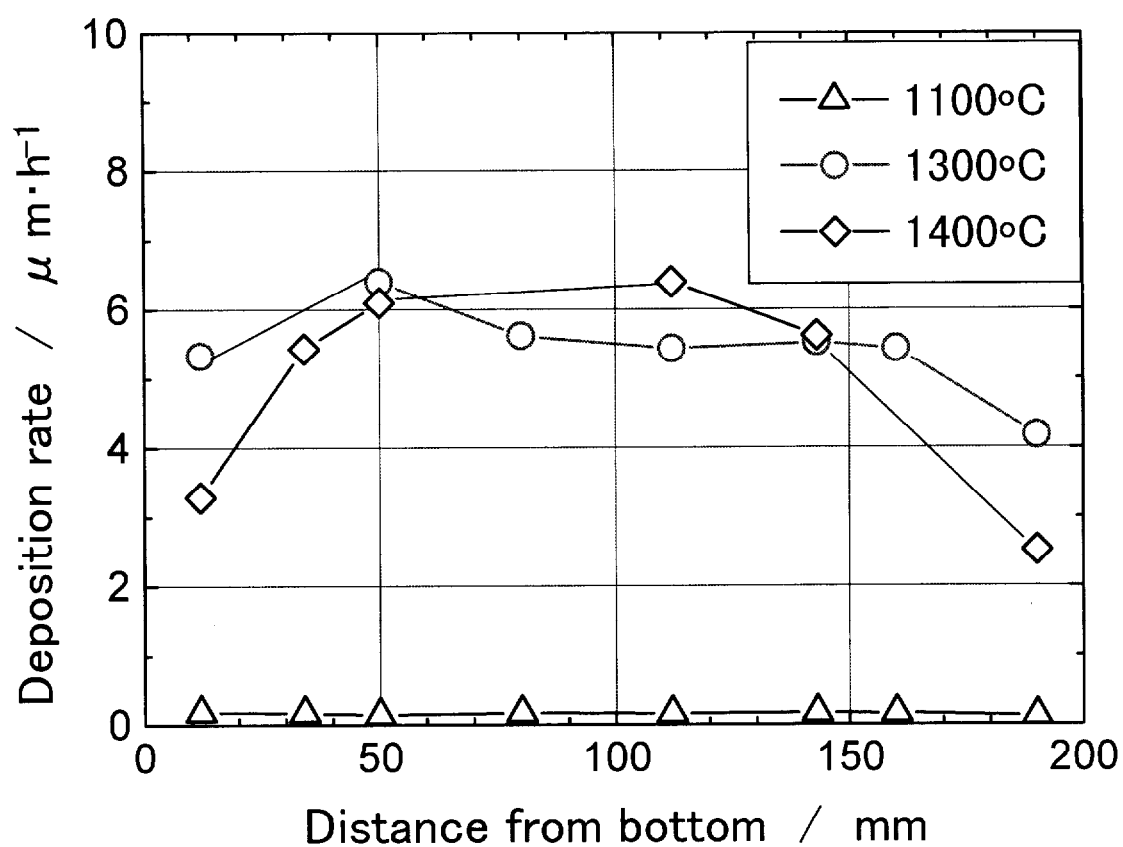


Fig.2.2-6 Deposition profile along the graphite block as a function of CVI temperature.
Pressure=20 Torr, CH_4 flow rate=270 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$

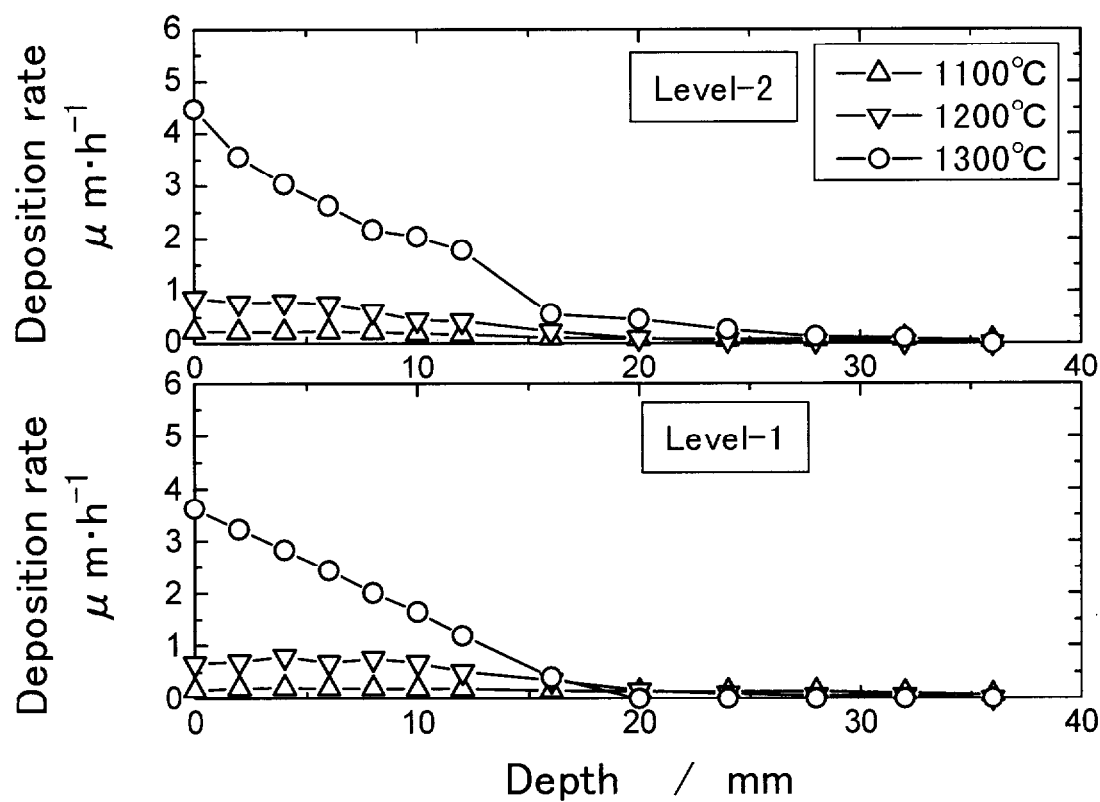


Fig.2.2-7 Infiltration profile in a capillary as a function of CVI temperature.
 Pressure=20 Torr, CH_4 flow rate=270 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$, Capillary diameter=430 μm

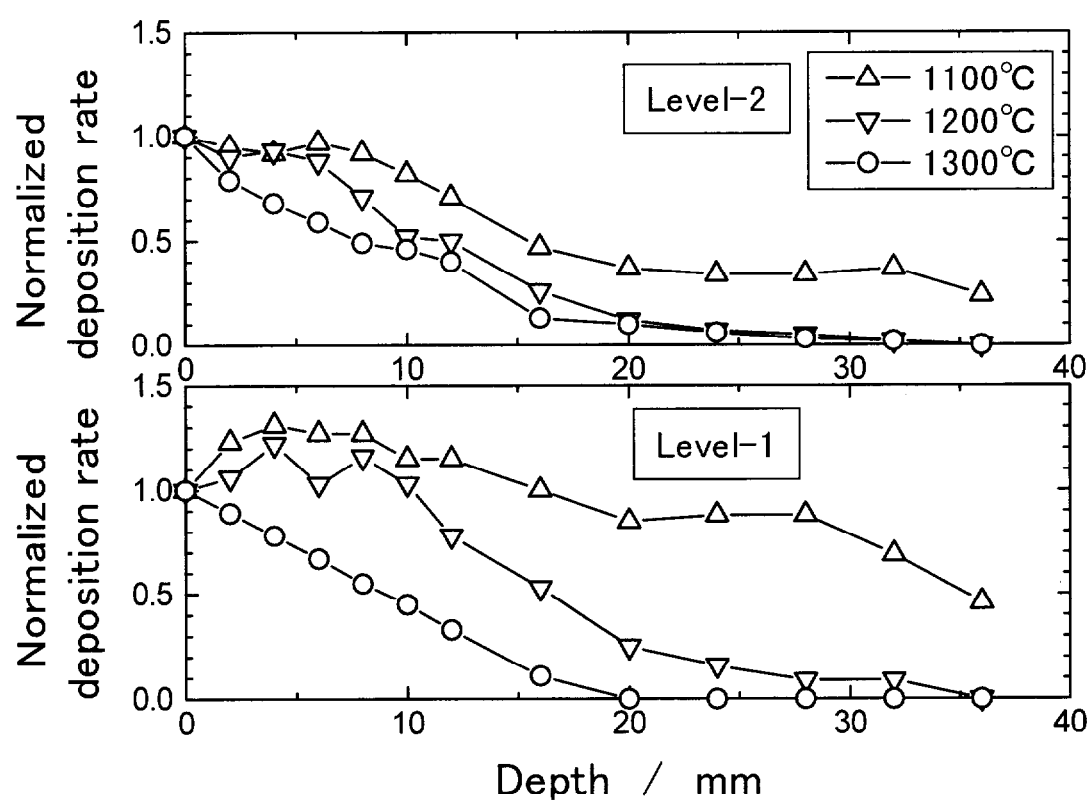


Fig.2.2-8 Normalized deposition rate in a capillary as a function of CVI temperature.

Pressure=20 Torr, CH_4 flow rate=270 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$, Capillary diameter=430 μm

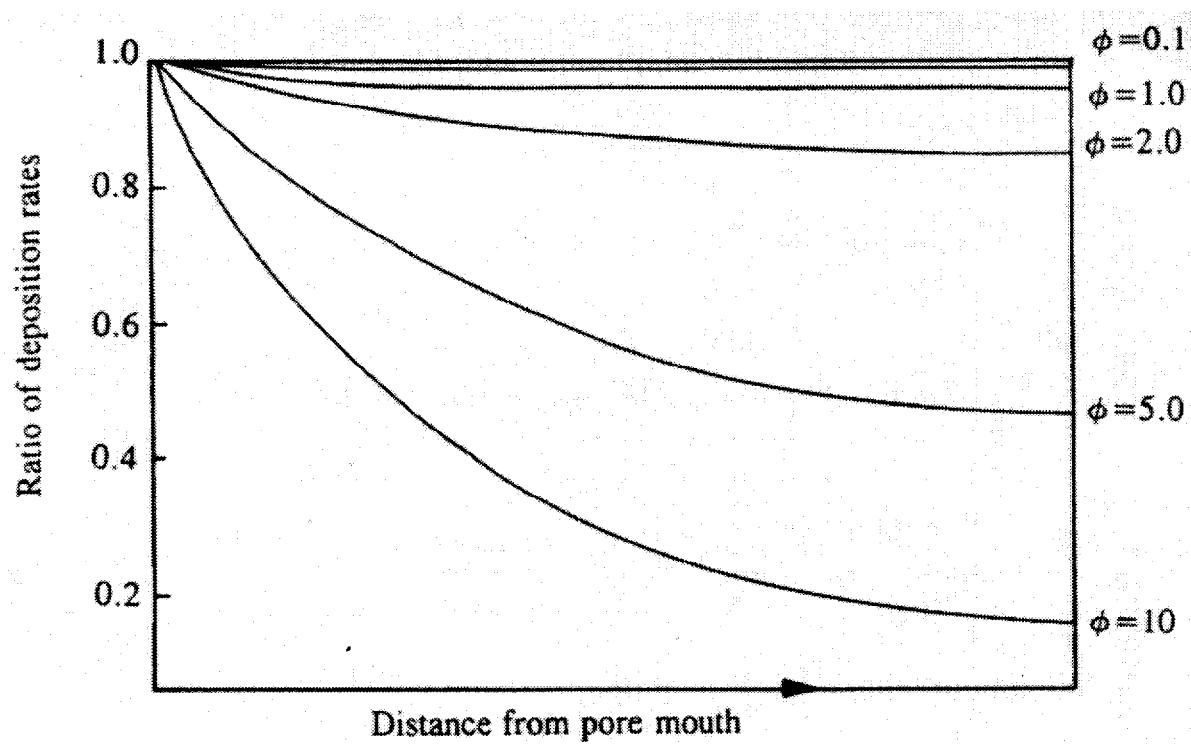


Fig.2.2-9 Theoretical deposition/pore depth profiles; the role of the Thiele modulus⁽¹⁾.

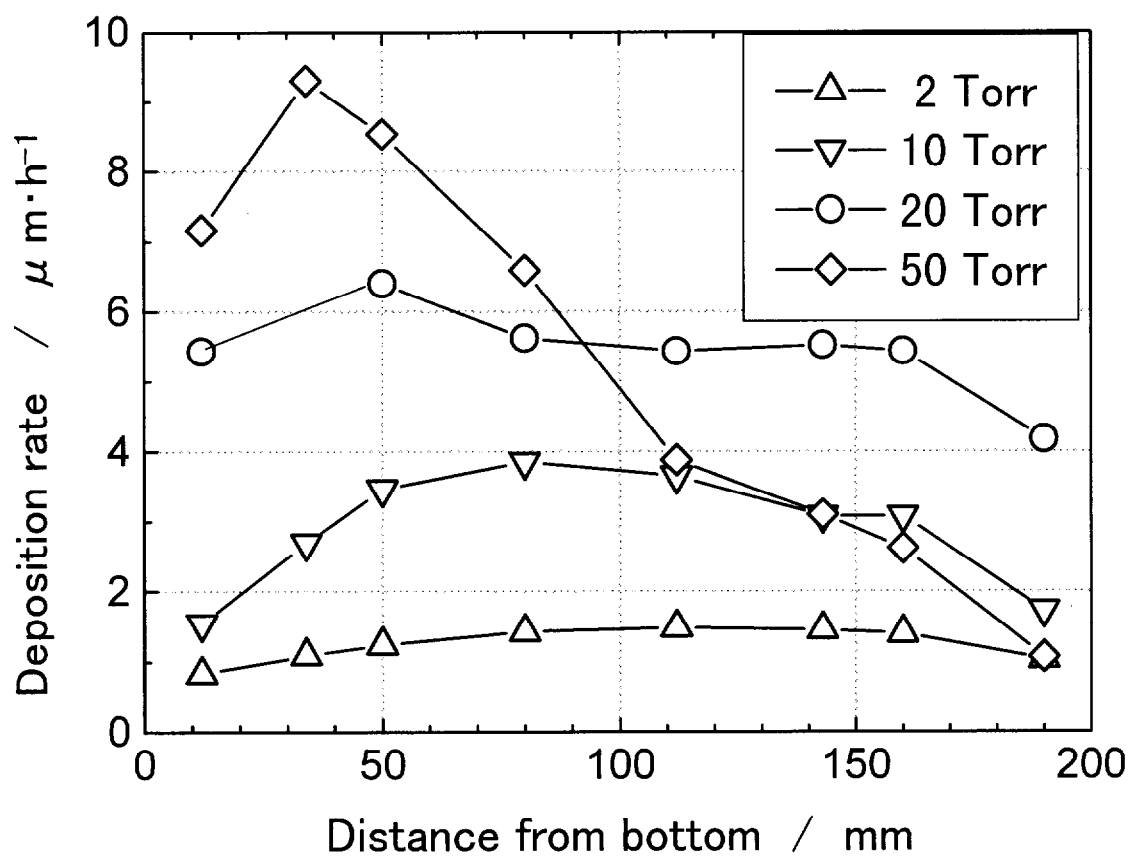


Fig.2.2-10 Deposition profile along a graphite block as a function of CVI pressure.
 Temperature=1300°C, CH₄ flow rate=270cm³/min(STP)

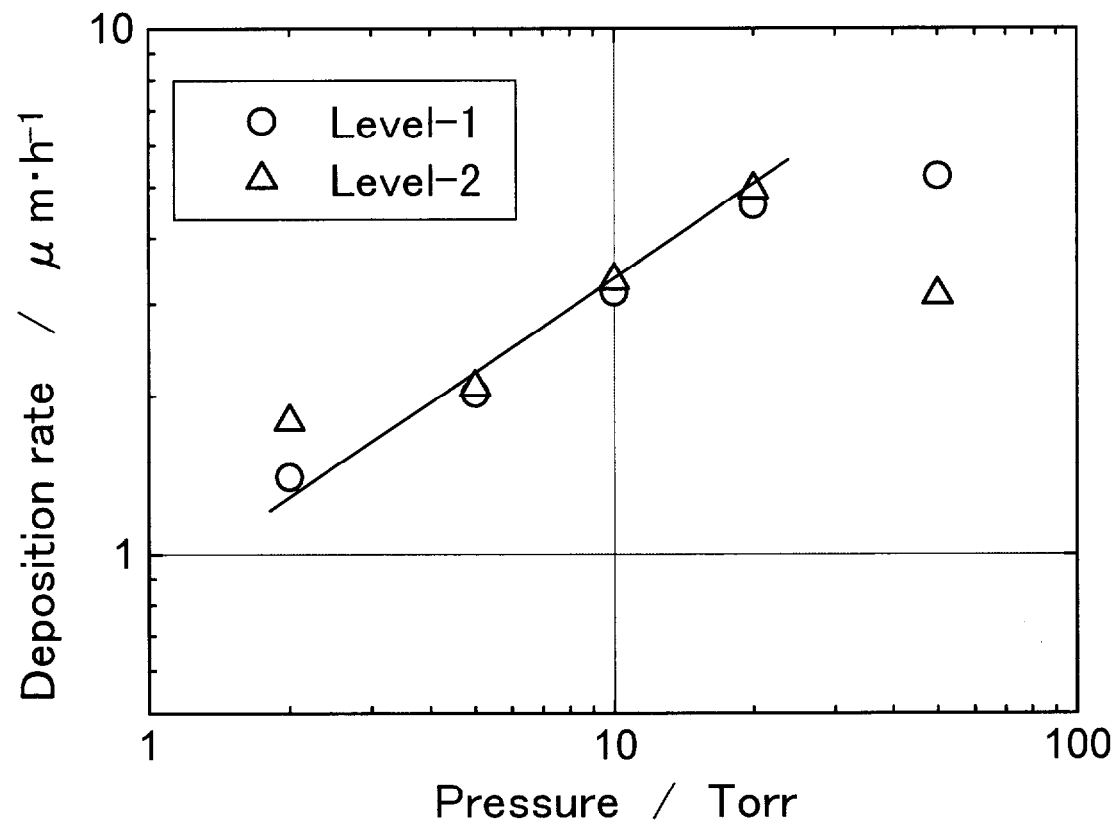


Fig.2.2-11 Maximum deposition rate in a capillary as a function of CVD pressure.
Temperature=1300°C, CH_4 flow rate=270 cm^3/min (STP)

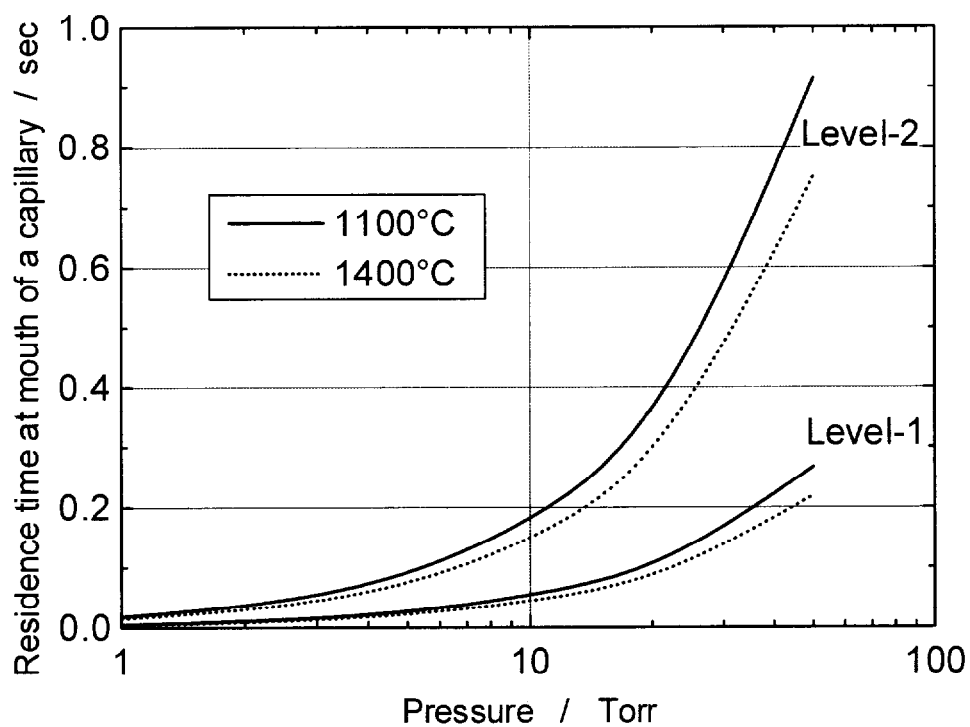


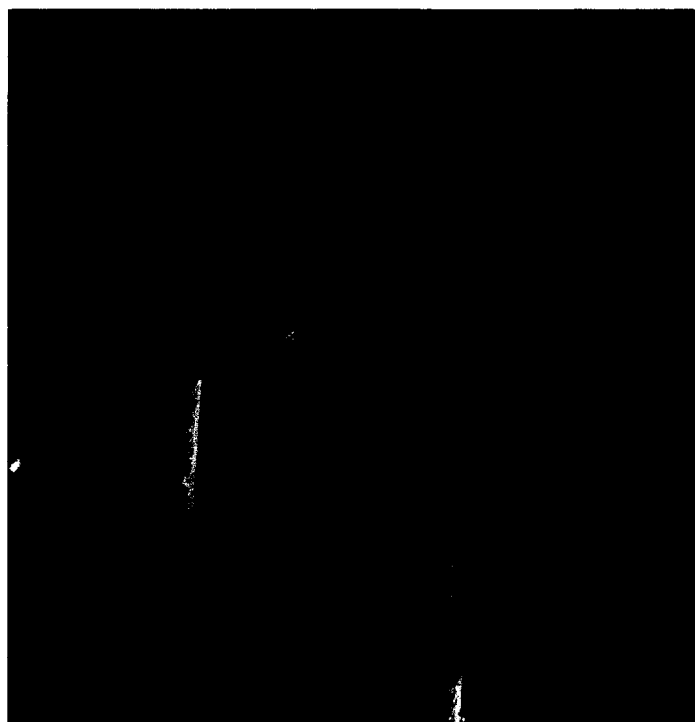
Fig.2.2-12 Calculated residence time of CH_4 at Level-1 and Level-2 as a function of temperature and pressure.

CH_4 flow rate=270 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$

(a) Pressure=2Torr



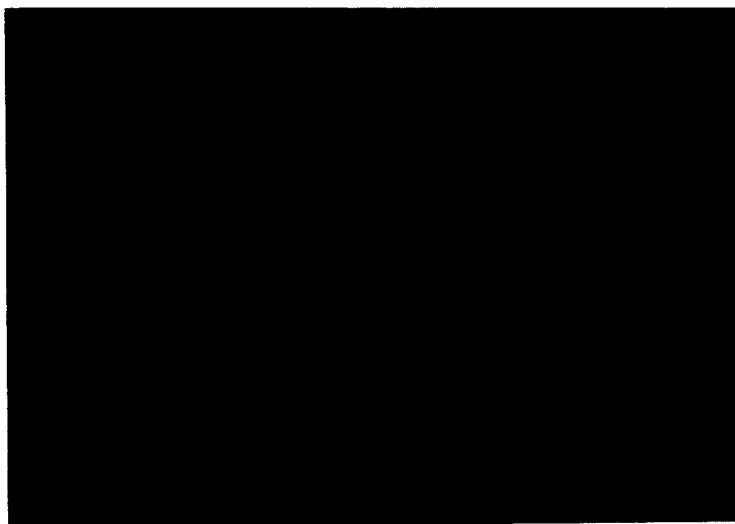
(b) Pressure=50Torr



100 μ m

Photo.2.2-2 Scanning electron microscopic view of deposition on carbon filaments.
Temperature=1300°C, CH₄ flow rate=270cm³/min(STP)

(a) Pressure=2Torr



(b) Pressure=50Torr

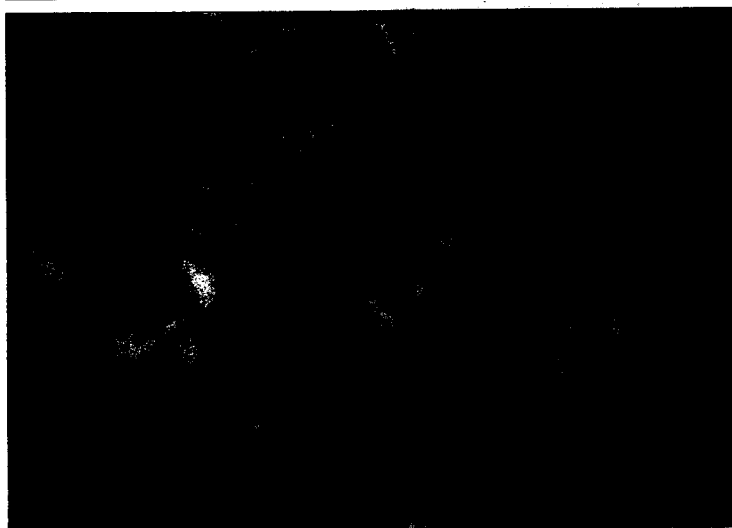


Photo.2.2-3 Optical microscopic view of deposition on carbon filaments.
Temperature=1300°C, CH₄ flow rate=270cm³/min(STP)

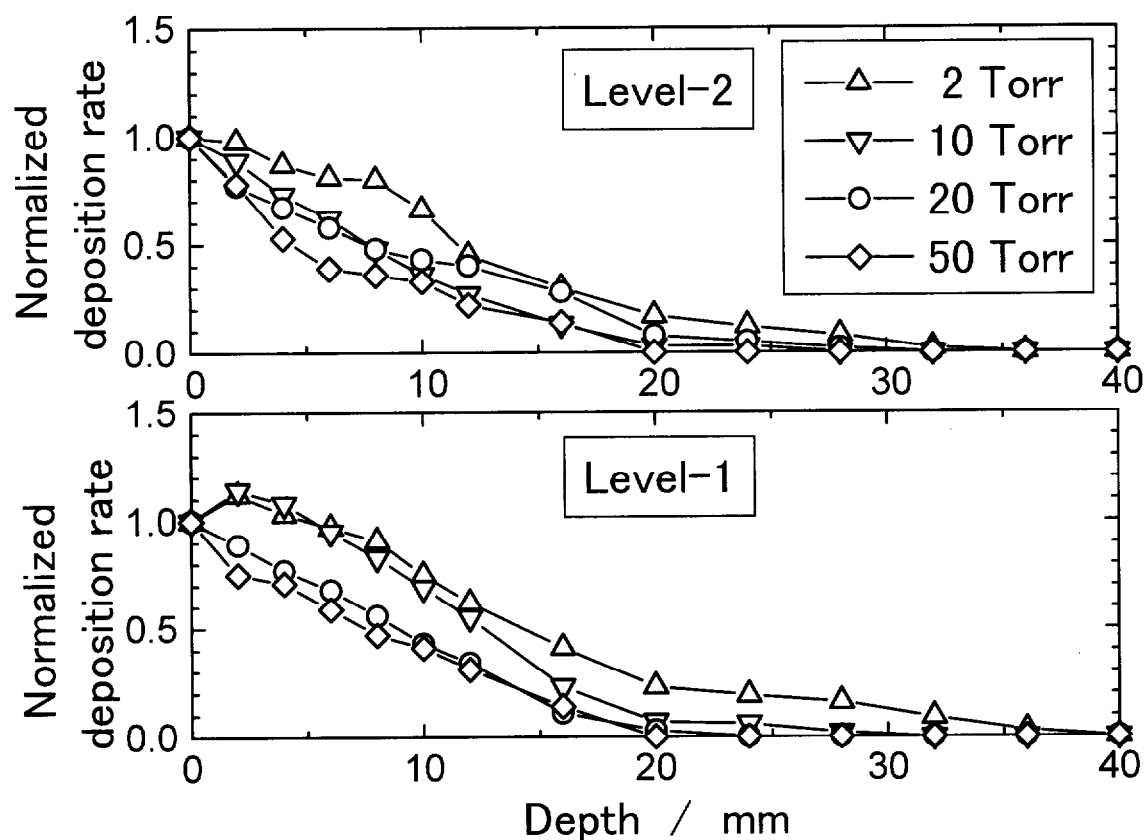
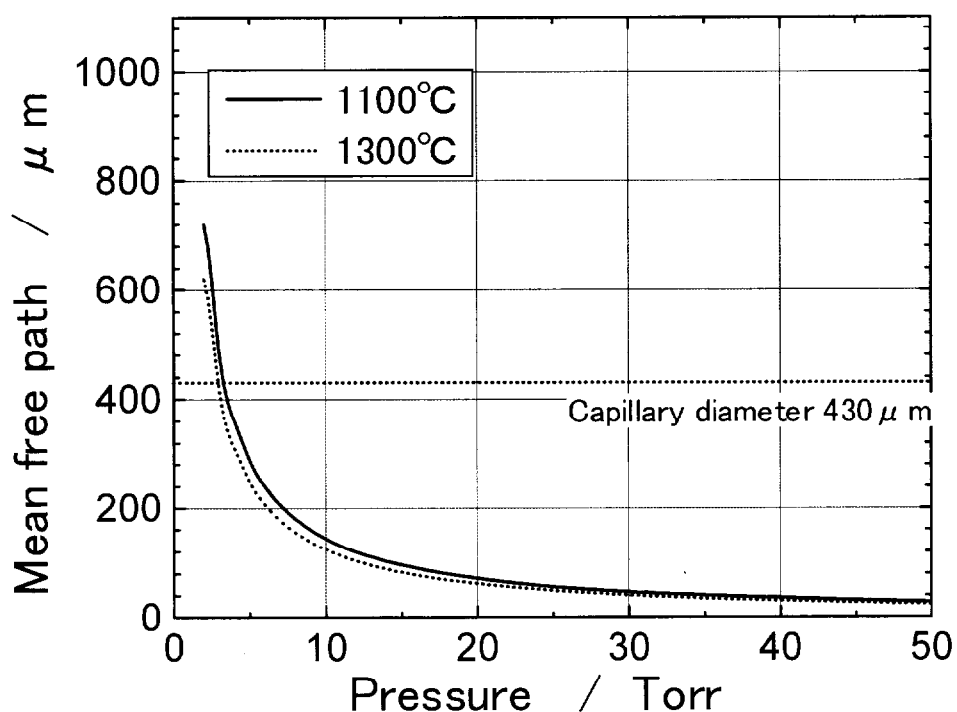


Fig.2.2-13 Normalized deposition rate in a capillary as a function of CVI pressure.
 Temperature=1300°C, CH₄ flow rate=270 cm³/min(STP), Capillary diameter=430 μm

Table 2.2-3 The Knudsen numbers and flow regions^{1), 12)}

$Kn < 0.01$	Viscous Flow	The mean free path is smaller relative to pore diameter, and the diffusion species will collide more times with each other than the pore wall.
$0.01 < Kn < 0.1$	Slip Flow	The mean free path is approximately the same as the pore diameter.
$0.1 < Kn < 10$	Transition Flow	
$10 < Kn$	Knudsen Flow (molecular Flow)	The mean free path is many times larger than the pore diameter, and the gaseous species will collide with a pore wall far more often than with each other.

Fig.2.2-14 Calculated mean free path of CH_4

as a function of temperature and pressure.

Table 2.3-1 CVI conditions

Temperature	1300°C
Pressure	20Torr
Source gas	CH ₄
Gas flow rate	90~700cm ³ /min (STP)

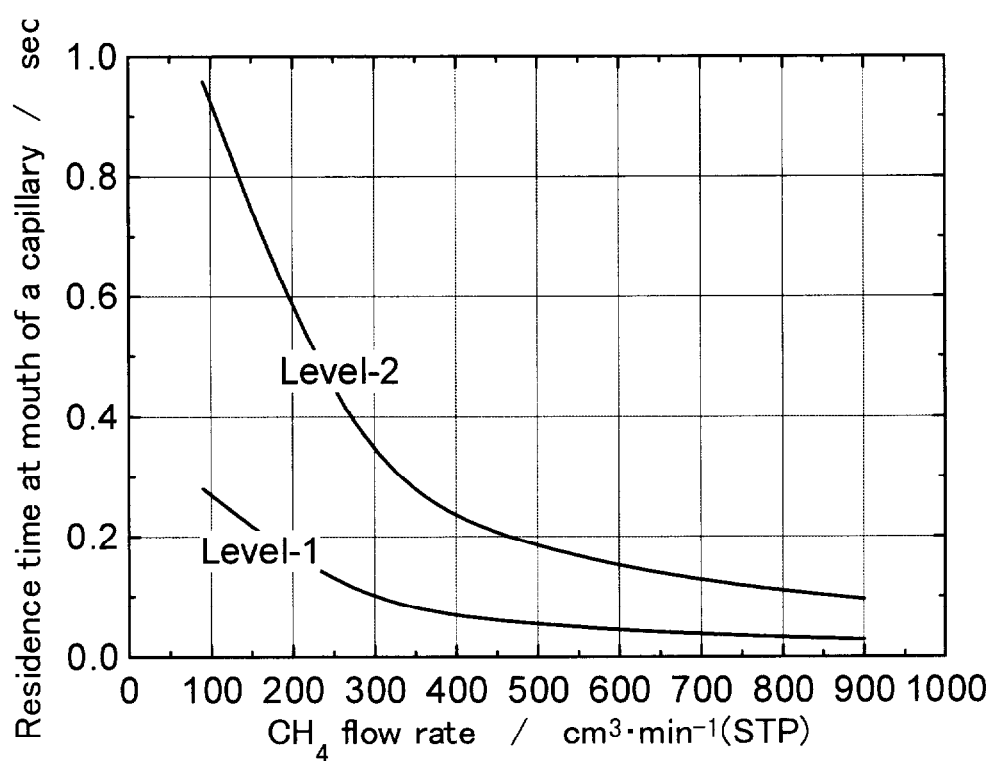


Fig.2.3-1 Calculated residence time of CH₄ at mouth of capillary as a function of flow rate.

Temperature=1300°C, Pressure=20Torr

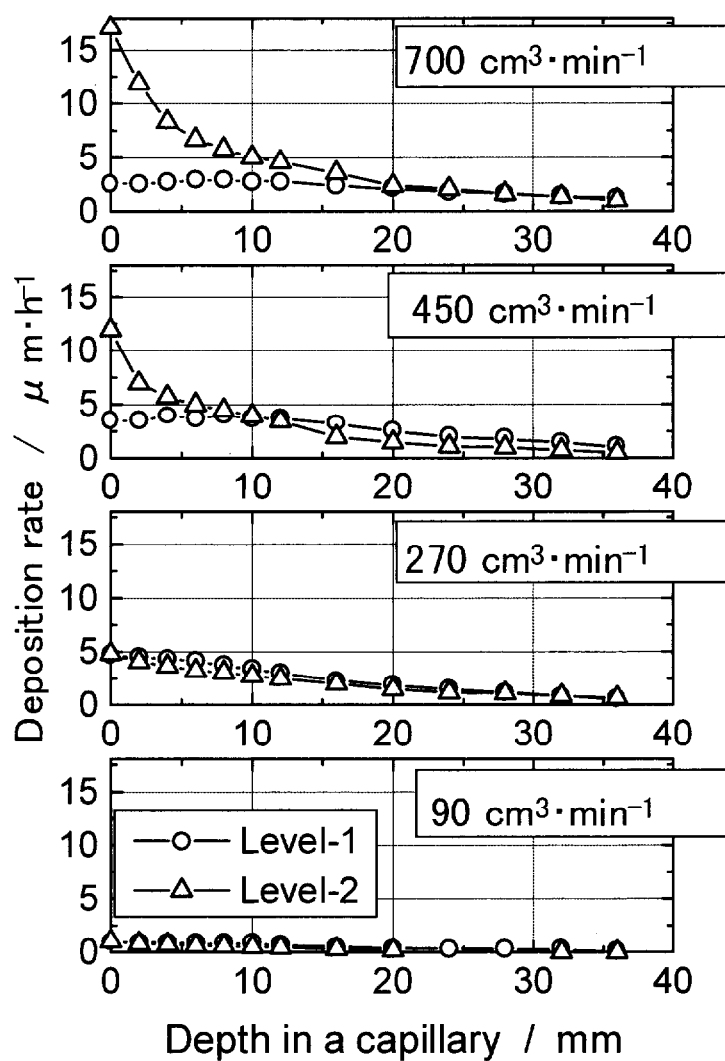
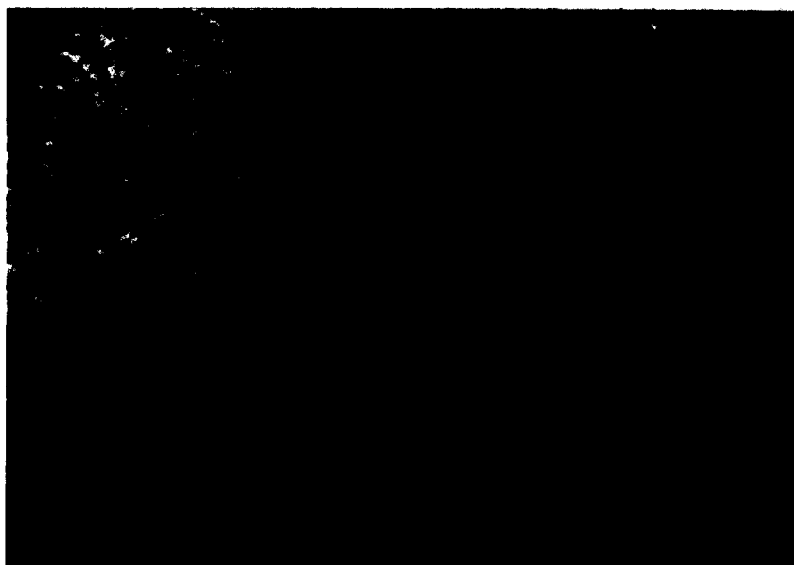


Fig.2.3-2 Deposition profile in a capillary as a function of CH_4 flow rate.
 Temperature=1300°C, Pressure=20Torr, Capillary diameter=1030 μm

(a) Level-2



(b) Level-2

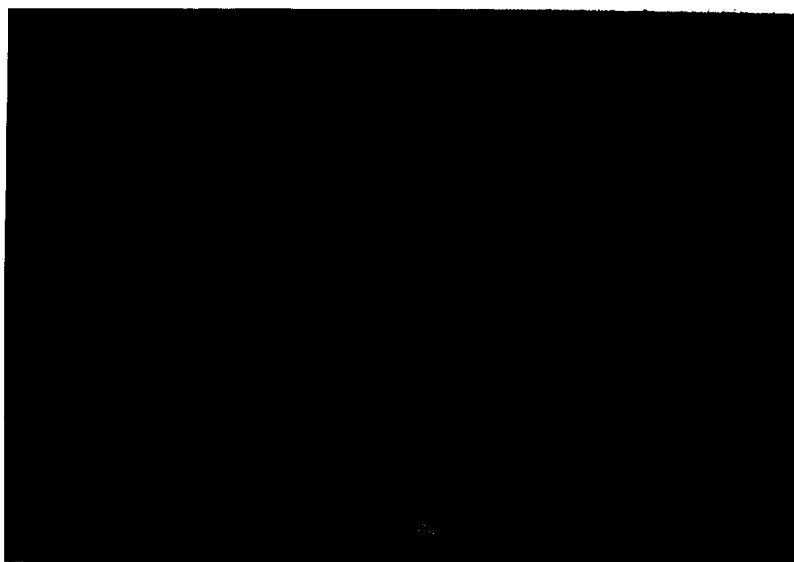


Photo.2.3-1 Optical microscopic view of deposit in carbon fiber bundle.
Temperature=1300°C, CH₄ flow rate=700 cm³/min(STP) ,Pressure=20 Torr

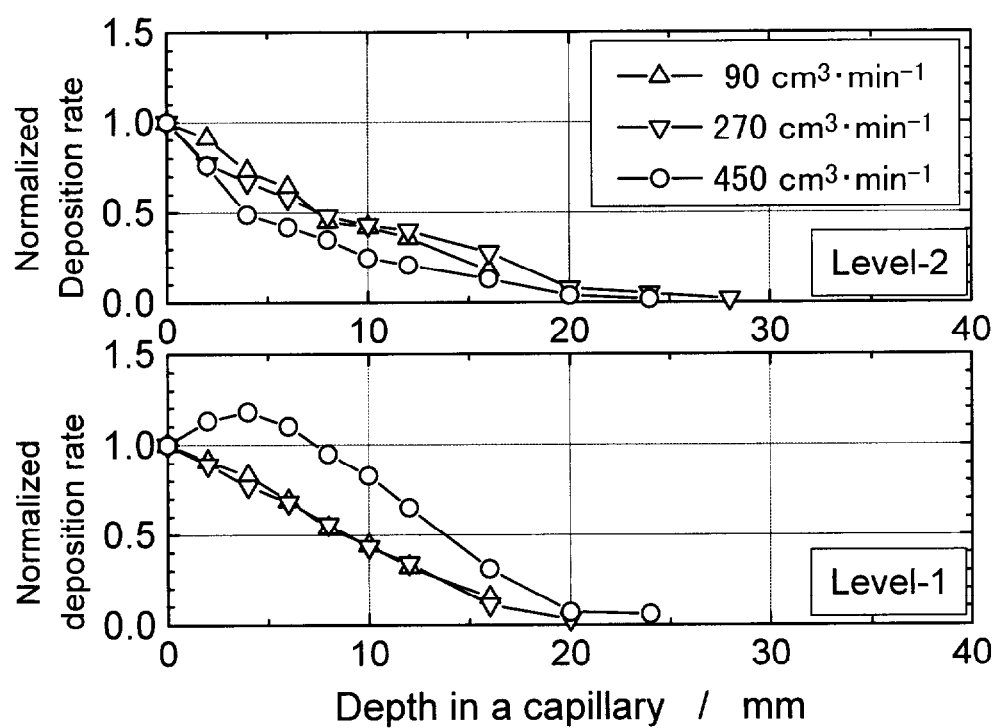


Fig.2.3-3 Normalized deposition profile in a capillary
as a function of CH_4 flow rate.

Temperature= 1300°C , Pressure=20Torr, Capillary diameter= $430\text{ }\mu\text{m}$

(a) CH₄ flow rate
=90cm³/min(STP)



(b) CH₄ flow rate
=450cm³/min(STP)



Photo.2.3-2 Scanning Electron microscopic view of deposition
on carbon filaments
Temperature=1300°C, Pressure=20 Torr

Table 2.4-1 CVI conditions

Temperature	1300°C
Pressure	10~20Torr
Source gas	CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₆ H ₆
Gas flow rate	90~960cm ³ /min (STP)

Table 2.4-2 Deposition rate and optical structure of deposit
at different temperatures and pressures at Level-2.CH₄ flow rate=270cm³/min

	1100°C	1300°C	1400°C
50Torr		1.6~3.1 μm/h SL/RL	
20Torr	0.2 μm/h ISO/SL	5.3~5.4 μm/h SL	5.0~5.7 μm/h SL
10Torr		2.7~3.3 μm/h	
2Torr		1.4 μm/h ISO/SL	

ISO : Isotropic, SL : Smooth laminar, RL : Rough laminar

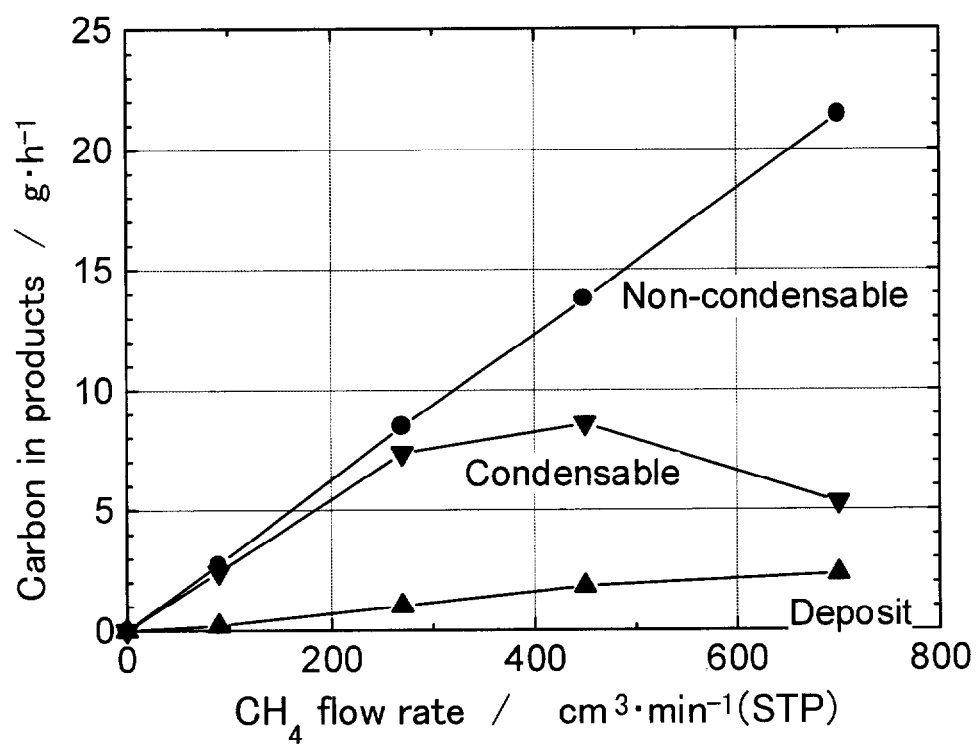


Fig.2.4-2 Material balance of carbon as a function of CH₄ flow rate.
Temperature=1300°C, Pressure=20Torr

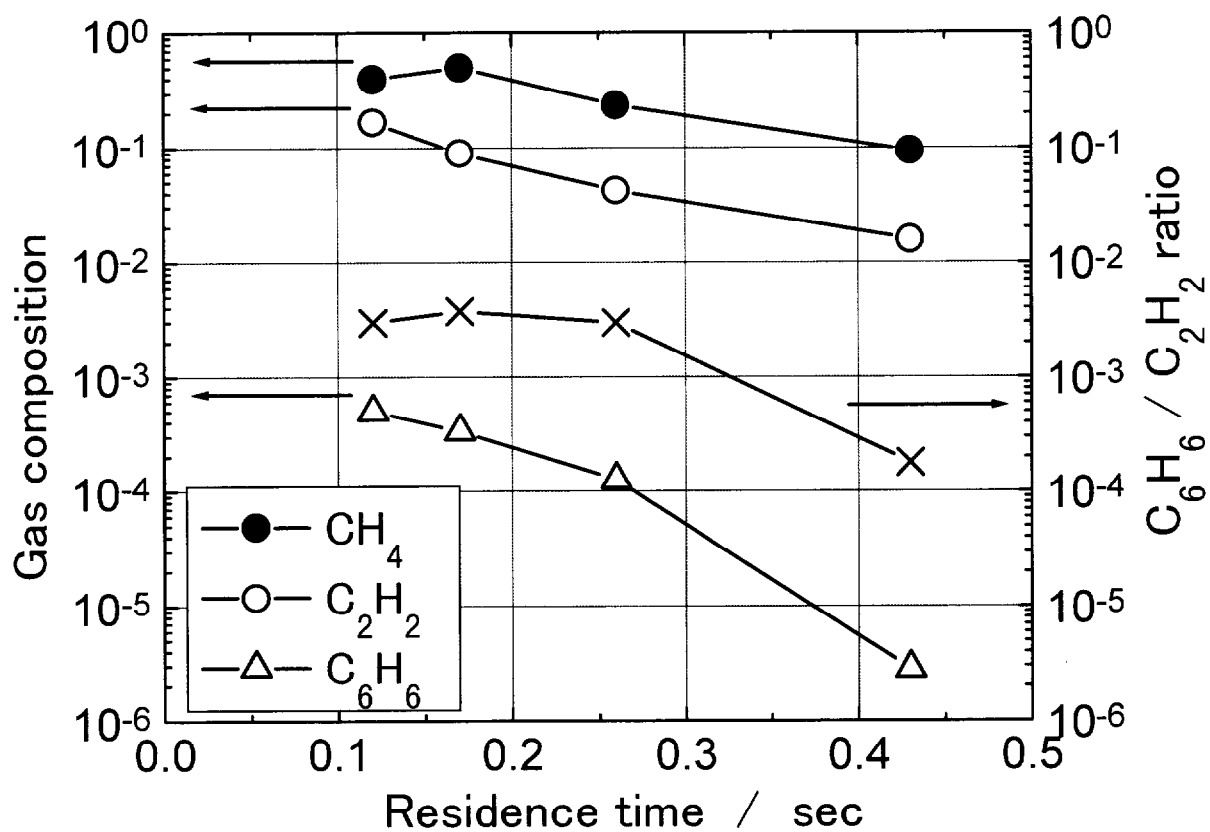
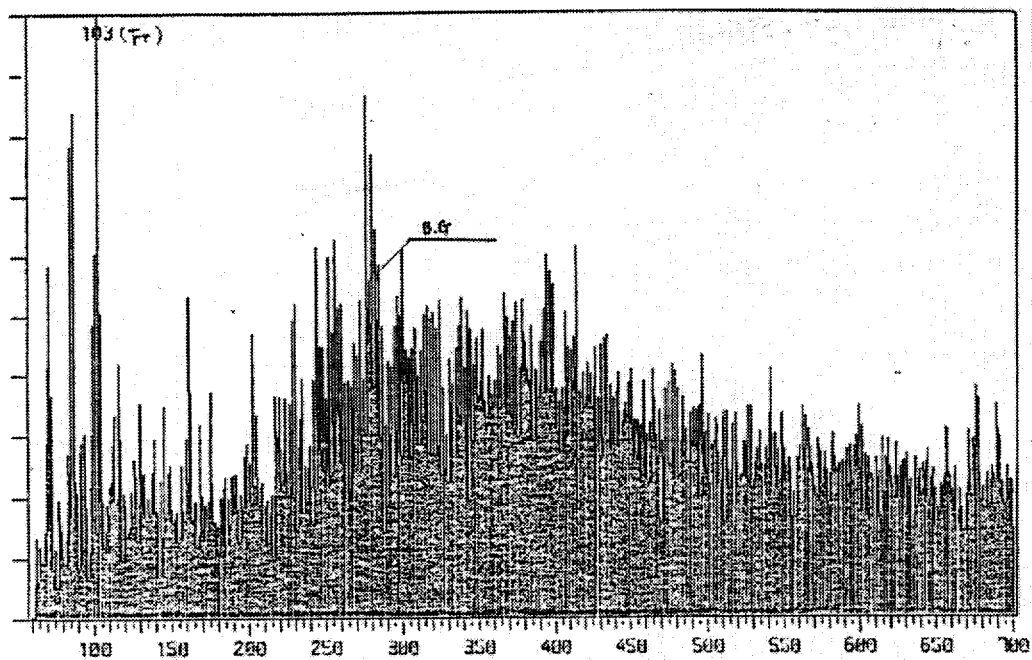


Fig.2.4-3 Amount of C_2H_2 and C_6H_6 as a function of residence time.
 Temperature=1300°C, Pressure=20 Torr, CH_4 flow rate=270 -960cm³/min(STP)

(a) CH_4 flow rate= $90\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$



(b) CH_4 flow rate= $700\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$

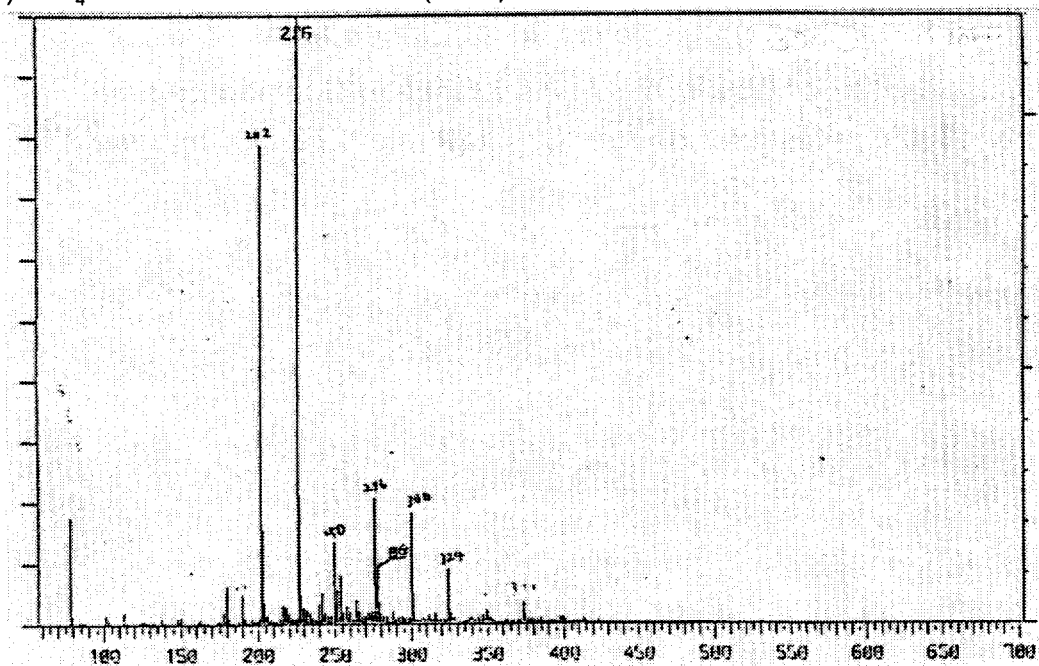
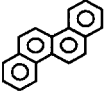
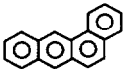
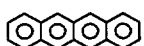
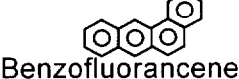
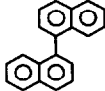
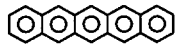
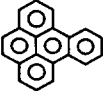
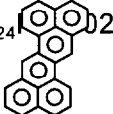
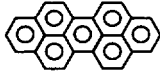
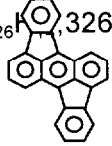
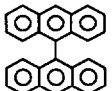
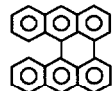
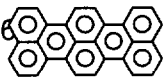


Fig.2.4-4 Condensable product analysis.
Temperature= 1300°C , Pressure=20Torr

Table 2.4-2 Condensable products analysis

Mass number	Flow rate cm ³ /min		Possible hydrocarbons
	90	700	
78		○	Benzene
180		△	Diphenylethane
190		△	
202	△	○	Pyrene(C ₁₆ H ₁₀ ,202) Fluoranthene(C ₁₆ H ₁₀ ,202)  
226	△	◎	Chrysene(C ₁₈ H ₁₂ ,228) Benzophenanthrene(C ₁₈ H ₁₂ ,228)   1,2-Benzanthracene(C ₁₈ H ₁₂ ,228) Naphthacene(C ₁₈ H ₁₂ ,228)   Benzofluorancene 
250	△	○	Perylene(C ₂₀ H ₁₂ ,252) Binaphthyl(C ₂₀ H ₁₄ ,254)  
276	◎	○	1,12-Benzoperylene(C ₂₂ H ₁₂ ,276) Pentacene(C ₂₂ H ₁₄ ,278)   3,4-Benzpyrene(C ₂₂ H ₁₂ ,276) 
300	○	○	Coronene(C ₂₄ H ₁₂ ,300) Zethrene(C ₂₄ H ₁₂ ,302)  
324		○	Peropyrene(C ₂₆ H ₁₄ ,326) Rubicene(C ₂₆ H ₁₄ ,326)  
350			Dianthyl(C ₂₈ H ₁₈ ,354) Dibenzoperylene(C ₂₈ H ₁₆ ,352)  
374		△	Terylene(C ₃₀ H ₁₆ ,376) 

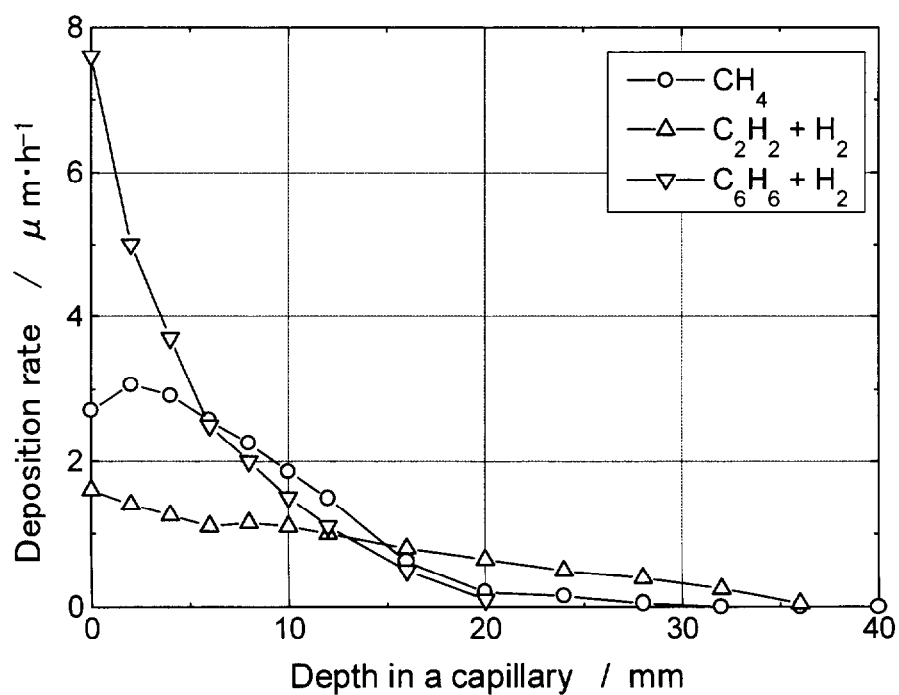


Fig.2.4-5 Deposition profile in a capillary from different source gases.

Flow rate = CH₄ (270 cm³/min)

C₂H₂ (270 cm³/min) + H₂ (810 cm³/min)

C₆H₆ (45 cm³/min) + H₂ (405 cm³/min)

Temperature=1300°C, Pressure=10Torr, Capillary diameter=1030 μm

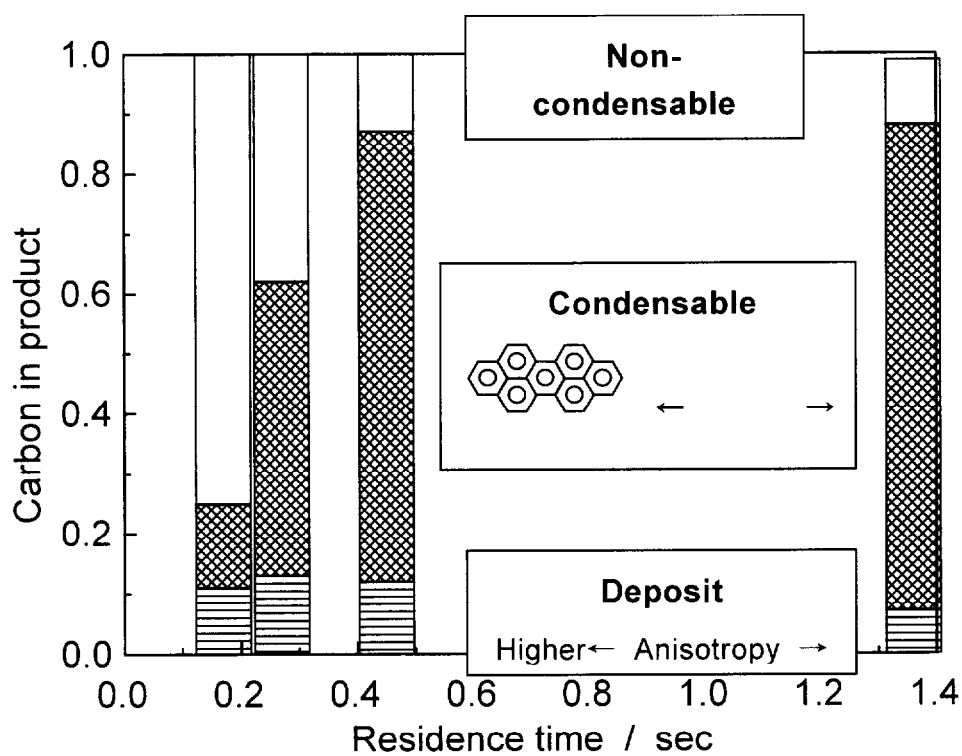
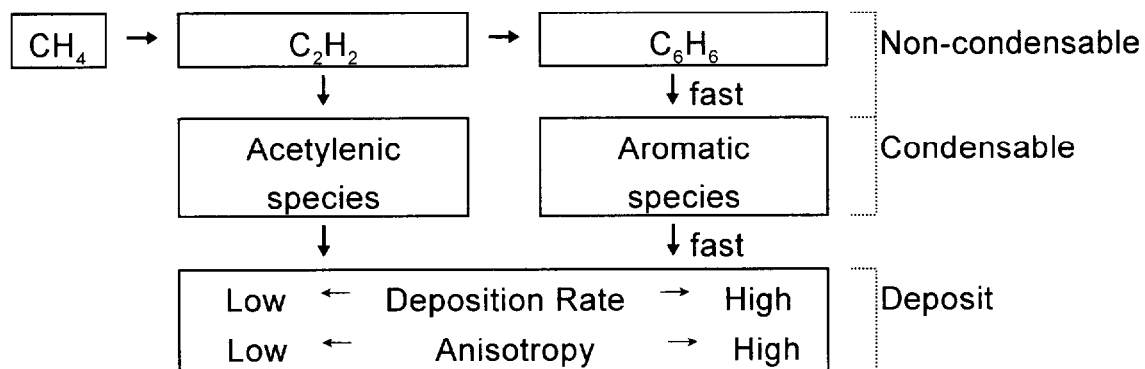
Fig.2.4-6 Summary of product analysis in CH_4 decomposition.

Fig.2.4-7 Proposed mechanism of CVI reaction in a preform.

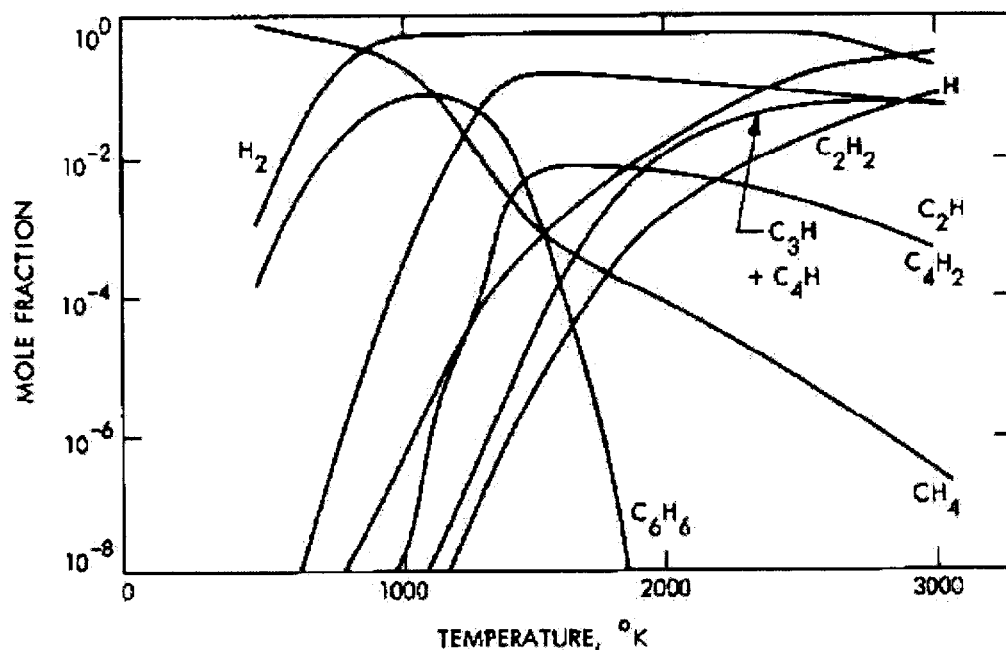


Fig.2.4-8 Calculated equilibrium gas-phase species at 0.01 atm.
Carbon/hydrogen ratio is 1:4. ¹⁶⁾

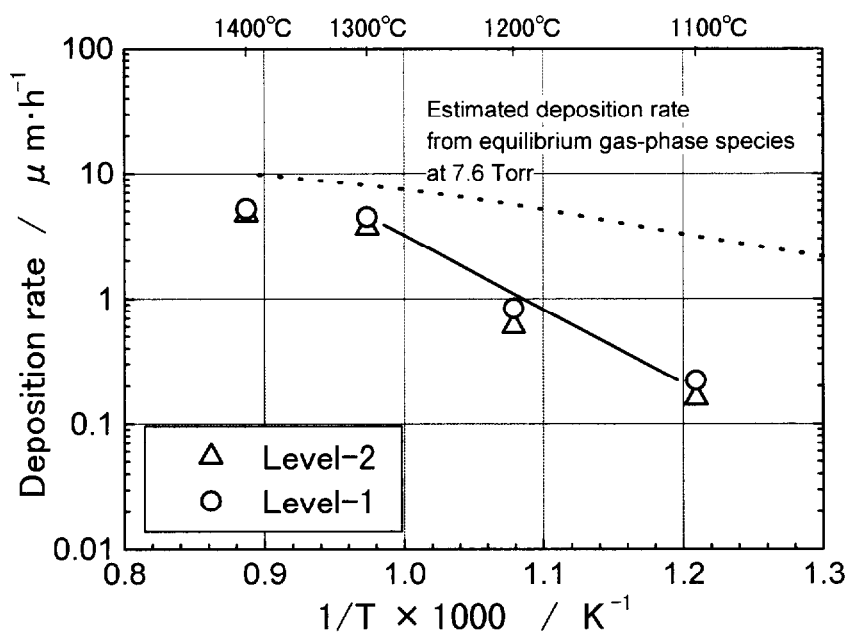


Fig.2.4-8 Estimated and experimental deposition rate

Calculated equilibrium gas-phase species at 7.6 Torr: Diefendorf, 1970

Assumptions; (1) Deposition species are formed through C_2H_2 and C_6H_6 . (2) Rate determining step is conversion of CH_4 into C_2H_2 and C_6H_6 . (3) Density of deposit is 2.0 g/cm^3 . (4) Surface area of deposit is 980 cm^2

第3章 CVI法によるプリフォームの高密度化

3.1 緒言

カーボンの化学気相含浸法 (CVI: Chemical Vapor Infiltration) は化学気相蒸着法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) を C/C 複合材料の製造法として適用した技術であり、例えば航空機ブレーキの大半は、炭素繊維あるいはこれを炭素質バインダーを用いて成形した成形体 (プリフォーム) を炉内にセットし、これに炭化水素ガスを供給して熱分解炭素を炭素繊維上に直接析出させるプロセスにより製造されている。

しかしながら CVD の場合には基板の表面あるいはその近傍における反応のみを考慮すればよいが、CVI の場合にはプリフォーム内部においても析出を行う必要がある。具体的には、プリフォーム表面近傍に優先的に炭素が析出するため、熱分解炭素を内部まで均一に充填することが難しい。工業的には CVI を数回に分けて実施し、工程間において表面を機械加工し、プリフォーム表面近傍に新たな CVI ガスのための経路を確保しているのが実状である。Fisher¹⁾によれば、工業的には約 90% のメタンからなる天然ガスを誘導加熱による等温型 (isothermal) CVI 炉に流し、真空ポンプで引きながら数 $\mu\text{m/h}$ 程度でプリフォーム内に熱分解炭素を析出させ、長い場合には数週間にわたる運転を繰り返している。

一方、CVI 処理において、析出速度、析出物の均一性そしてその微細構造は、プリフォーム内部への気体分子の拡散とプリフォーム内における析出反応の速度などによって決定されと考えられ、当然のことながらプリフォームによっても大きく影響される。例えば General Electric 社の技術者は、 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 200\text{mm}$ のプリフォームを $200\text{mm} \times 200\text{mm} \times 300\text{mm}$ にするだけでも運転条件の変更が必要¹⁰⁾と述べている。このように CVI 処理はプリフォームの寸法はもちろんのこと、プリフォームのジオメトリ、すなわち内部の幾何学構造の他、炉内構造によっても影響され、炉によっても異なると言われている。しかしながらこれらのパラメータは殆ど経験的に決定されている。

出発材となるプリフォームのかさ密度と CVI 後の密度向上との関係を調べた例はいくつか見られる。Kotlensky²⁾はかさ密度 $0.2 \sim 1.4\text{g/cm}^3$ のプリフォームに CVI 処理を行い、プリフォームのかさ密度が高く気孔率の小さい場合には最終到達密度はかえって低くなると報告している。Marinkovic³⁾も繊維体積含有率 (Vf) が高い場合には繊維間の距離が小さくなり、閉気孔を生成し易いとしている。Pierson⁴⁾はプリフォームとなるフェルトの密度を $0.12 \sim 0.23\text{g/cm}^3$ の範囲で変化させ、析出物の組織観察を行い、Vf が大きくなるとガスの滞留時間が増加するため低密度フェルトのほうがモデル化を行い易いであろうと考察している。竹原⁵⁾は織物積層タイプおよび短繊維二次元ランダムタイプの 2 種を比較し、後者のほうが重量増加が大きく、また後者について深さ方向 5mm までの析出物分布を観察し、 $970 \sim 1050^\circ\text{C}$ の間では 970°C において最も均一な析出厚みが得られるとしてい

る。このようにCVI法によりプリフォームを高密度化する場合、プリフォームの幾何学構造はその製品密度に大きな影響を与える。したがってこれらを定量的あるいはモデル化して解明することは極めて重要であるが、これを研究した例は殆ど見られない。

本研究の目的は、CVI法による高密度化において、炉内の幾何学構造およびプリフォームの幾何学構造が高密度化に及ぼす影響について明らかにすると共に、高密度化効率の予測可能性を検討することにある。

3.2章では炭素繊維の成形体であるプリフォームを用いてこれにCVI処理を行い、高密度化の状況について調べた。まずプリフォームを構成する炭素繊維の種類について、ついでプリフォームにおける繊維配列構造の影響について調べた。

3.3章では、プリフォームの幾何学構造をモデル化するため、細孔を設けた黒鉛ブロックを用い、プリフォームのジオメトリおよび炉内のジオメトリが細孔内析出分布およびその位置依存性に及ぼす影響について調べた。

3.4章では、細孔によるモデル実験結果につき、プリフォームのCVI処理との比較により検証を試みた。すなわち3.2章および3.3章の考察をもとに、細孔による実験とプリフォームへのCVIの相関付けを試みた。

3.2 CVI法による炭素繊維プリフォームの高密度化

炭素繊維の成形体であるプリフォームを用いてこれにCVI処理を行い、高密度化の状況について調べた。まずプリフォームを構成する炭素繊維の種類について、ついでプリフォーム構造の影響について調べた。

3.2.1 実験方法

(a) 装置および条件

使用した装置は、黒鉛をヒーターとする外熱方式による等温型の熱CVD炉である。その概略をFig.3.2-1に示す。黒鉛ブロックに設けた孔に2000～6000本の炭素繊維束をセットし(Fig.3.2-1上)、あるいは炭素繊維を成形したプリフォーム(Fig.3.2-1下)を炉内に設置し、所定温度に昇温した後、原料ガスとしてCH₄を炉の底部よりマスフローメータを介して供給して熱分解炭素を析出させた。炉の頂部より真空ポンプにより排気を行い、炉の出口にとりつけた圧力調整弁により炉内圧力を制御した。炉内温度は炉の側部に設置した光学温度計(Barnes社製二色温度計EP-1)により測定し、制御した。反応条件をTable 3.2-1に示す。表中、ガス流量は標準状態(STP、Standard Temperature and Pressure)における値である。

(b) 試料

Table3.2-2に示す4種の炭素繊維およびTable3.2-3に示す2種のプリフォームを用いた。Table3.2-3において、三次元織物とは、2000～6000本の連続繊維をx、yおよびzの三方向に直交製織したものであり、合計の繊維体積含有率(Vf)は0.49と高く、繊維は束状を維持している。一方、フェルトとは、長さ数十mmの炭素繊維をランダムに積層し、これにニードルパンチを行ったものであり、Vfは0.064で高くないが、繊維が一本ずつ分散している。

3.2.2 結果および考察

(a) 炭素繊維の種類と析出速度

プリフォームは炭素繊維より構成されるため、プリフォームにCVI処理を行うということはこの炭素繊維の表面にまずCVD処理を行うとも考えられる。そこで、析出する基材の表面状態の影響を知るため、Fig.3.2-1の上図に示すように、黒鉛ブロックに穴を開け、ここに4種の炭素繊維束をセットし、CH₄を原料としてCVD処理を行って析出速度を比較した。またガス上流側すなわち炉底部側、およびガス下流側すなわち炉頂部側の2カ所をそれぞれLevel-1およびLevel-2とした。温度は1300℃、圧力は2Torr、CVD時間は80時間である。

結果をTable 3.2-4に示す。表中の相対析出速度(relative deposition rate)は、炭素繊維束をセットした孔の近傍のブロック上の析出速度との比であり、析出の絶対速度および相対析出速度のいずれの観点からも、炭素繊維の種類の影響は殆ど見られなかった。また析出物の光学組織はいずれもSL(smooth laminar、滑らかな層状組織)であり、炭素繊維の影響を受けていなかった。これは、CVD炭素の組織は繊維の種類やその表面状態には殆ど依存しないというLorrら⁵⁾の結果とも一致する。

(b) プリフォームのジオメトリと緻密化速度

構造の異なる2種のプリフォーム、具体的には三次元直交織物およびフェルトを用いて、これにCVI処理を行った。プリフォームの仕様はTable 3.2-3に示したとおりである。三次元直交織物はPAN系炭素繊維を用いており、厚さ約4mmのものを75×35mmに切り出した。三次元直交織物の場合、プリフォーム内の空隙は二種に大別でき、糸束内(intra-bundle)および糸束間(inter-bundle)となる。後者はポケットとも呼ばれる。一方、フェルトはピッチ系炭素繊維を用いており、7×10×290mmに切り出した。フェルトの場合、空隙のうち糸束間(inter-bundle)は存在しない。

これら2種のプリフォームに穴をあけ、Fig.3.2-1下図に示したように黒鉛ロッドで炉内に吊り下げてCVI処理を行った。条件については、三次元直交織物では1100℃、2Torr、CH₄流量400cm³/min(STP)、フェルトでは1300℃、10Torr、CH₄流量700cm³/min(STP)とした。すなわち、三次元直交織物には糸束間(inter-bundle)の空隙であるポケットが存在するため、条件としては温度および圧力を低く設定し、分解ガスの平均自由行程が大きくなるほうを選択した。

Fig.3.2-2は三次元直交織物とフェルトとのCVI処理における密度上昇の比較である。前記のように、三次元直交織物(○および△)を用いたCVI処理のほうが温度、圧力ともマイルドであり、CVIにより好適な条件であるが、密度上昇速度はフェルト(●)のほうがはるかに大きかった。Photo.3.2-1はCVI処理10時間、40時間および100時間後の三次元直交織物内部のSEM写真である。糸束内(intra-bundle)には析出が見られるが、糸束によって形成されるポケット(inter-bundle)を充填するには至っていない。三次元直交織物のポケットの一辺は200~300μmであるが、それぞれのポケットが独立していることから、開口部が小さく、CVIの進行と共に閉気孔が形成され、緻密化の促進を阻害したためと考えられる。Photo.3.2-2はCVI処理10および40時間後のフェルトSEM写真である。プリフォーム内の空隙のうち、糸束間(inter-bundle)が存在しないため、比較的均一に充填されることがわかる。竹原ら⁶⁾は織物積層タイプおよび短繊維二次元ランダムタイプの2種を比較し、後者のほうがCVIにおける重量増加が大きいと報告しており、定性的には本研究と同じ傾向を示している。

(c) プリフォーム内のかさ密度分布およびその時間依存性

Fig.3.2-3はFig.3.2-2におけるフェルトのCVIについて、かさ密度分布の時間依存性をプロットしたものである。また同図には炉内温度分布も示した。40時間後のかさ密度を見ると、炉底から72~208mmの範囲ではほぼ $1.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 前後で大きなばらつきはなく、これはこの範囲ではほぼ均一な温度分布が得られているためと考えられる。しかしながらこれに到る10時間後および30時間後の密度分布を見ると、反応開始後はガス供給口に近い上流側(本研究では炉底部)の密度が高くなり、反応時間と共に密度上昇は下流側にシフトしている。

2.2章で議論したように、細孔を有するブロックを用いたCVIのモデル実験の場合には、上流側(炉底部)のほうが細孔のより内部までCVIが起こり、下流側(炉頂部)が先に閉塞する傾向が見られており、上記とは異なる傾向である。この理由については、析出種(species)の消費量の差が考えられる。2.2章のブロックを用いた実験の場合には、析出の基材となるブロックの幾何学的表面積が約 400 cm^2 であるのに対し、フェルトの場合はこれを連続繊維の塊と仮定すると、幾何学的には基材表面積が $32,000 \text{ cm}^2$ となり、約80倍の表面積を有することになる。すなわちフェルトを用いたCVIの場合、CVI開始後、約30時間まではガス流れの上流側においてプリフォームへの炭素析出が起こり、析出種(species)を消費してしまうため下流側での析出が起こりにくくなる。CVI時間の経過と共に、上流側のCVIが進行してプリフォーム表面積が低下すると、フェルトの下流側にも析出するものと考えられる。いずれにしても析出に寄与しているのは気相全体におけるspeciesの量ではなく、プリフォーム近傍のある厚みの層であると考えられる。またこれら気相中のspeciesの量は上流側のspeciesの消費量に依存し、上流側におけるプリフォームの表面積によって決定されることがわかる。

このような観点から、流れの直角方向の気相中のspeciesの濃度分布は重要であり、また壁とブロックとの距離も重要となる。これらについては、3.3章において改めて考察する。

3.2.3 小括

炭素繊維およびその成形体であるプリフォームを用いてこれにCVIを行い、高密度化の状況について調べ、以下のことを明らかにした。

(1)CVIにおける炭素の析出速度は、プリフォームを形成している炭素繊維の種類には殆ど影響を受けない。

(2)プリフォームの構造としては、織物よりもフェルトのほうがCVIによる高密度化を行い易い。

(3)プリフォームのCVIにおけるガス流れ方向の析出速度分布は、炉内温度分布およびプリフォーム近傍の気相中の析出種(species)の量によって決定される。

3.3 CVIにおける高密度化制御因子としての各種幾何学構造

細孔を有する黒鉛ブロックを用い、炉内のジオメトリおよびプリフォームのジオメトリが細孔内析出分布およびその位置依存性に及ぼす影響について調べた。3.2章における考察より、前者についてはヒーター炉壁とブロックとの距離、また後者についてはプリフォーム内部の表面積/体積比の影響に着目した。

3.3.1 実験

(a) 装置および条件

使用した装置は、3.2と同じく黒鉛をヒーターとする外熱方式による等温型の熱CVD炉である。まずガス流れに対して直角方向の析出分布を検討するため、**Fig.3.3-1**に示すように外径50mmの中空の黒鉛円筒内に CH_4 を供給し、この中に径5mmの黒鉛ロッドを5ヶ所に設置してロッド表面にカーボンを析出させた。

また炉壁とブロックとの距離(Wall-Block Spacing)の析出分布に対する影響を調べるために、**Fig.3.3-2**に示す装置を用いた。すなわち、直径の異なる2種の黒鉛の柱状ブロックを用いることにより、炉壁とブロックとの距離(Wall-Block Spacing)を変化させた。ブロックの上下二ヶ所に細孔を設け、ブロック表面および細孔内に熱分解炭素を析出させた。

いずれの場合も、原料ガスとして CH_4 を炉底部より供給し、炉頂部より真空ポンプにより排気を行い、炉の出口にとりつけた圧力調整弁により炉内圧力を制御した。炉内温度は炉の側部にとりつけた二色光学温度計により黒鉛ブロックの温度を直接測定し、制御した。CVI条件を**Table 3.3-1**に示す。表中、ガス流量は標準状態(STP、Standard Temperature and Pressure)における値である。細孔を有する黒鉛ブロックを用いた実験の場合には、細孔入口における析出物厚さが50~100 μm となるようCVI時間を制御した。

(b) 試料

Fig.3.3-2において用いた黒鉛ブロックは**Table 3.3-2**に示す仕様である。細孔は黒鉛に機械加工することにより設け、孔径の再現性および細孔内の表面の平滑性などから、孔径は430 μm 、715 μm および1030 μm とし、プリフォームの幾何学構造の影響について調べた。また、第2章で考察したように、ブロックの炉内位置によって原料ガスの炉内滞留時間が異なり、これが炉内における緻密化速度のばらつきの指標とするため、ガス流れの上流側と下流側の二ヶ所にCVI用の細孔を設け、それぞれLevel-1およびLevel-2とした。原料ガスは炉の底部より供給されるため、Level-1がガス上流側となる。

(c) 反応後の解析

反応終了後の黒鉛ロッドおよび黒鉛ブロックをエポキシ樹脂に埋め込み、これを研磨して、光学顕微鏡によりロッド表面、円筒表面、ブロック表面および細孔内の析出物厚さを

2ヶ所の平均より算出した。

3.3.2 結果および考察

(a) ガス流れ方向の炉内析出分布

2.2章および2.3章においては、主としてガス流れ方向の炉内析出分布を調べた。ここでは、ガス流れに対して直角方向の析出分布を調べた。Fig.3.3-1に示したように内径32mmの中空黒鉛円筒を炉内に設置し、円筒の直径方向に黒鉛ロッドをガス流れと直角方向となるようにセットしてロッド上の析出分布を測定した。Fig.3.3-3に示すように、円筒内においてガス流れと直角方向にも析出分布が観察された。ガス入り口付近では析出分布は円筒の軸を中心とする凹型であり、円筒炉壁近傍のほうが円筒中心部より析出速度が大きい。円筒からの加熱により、炉壁近傍のほうがガスの温度が高くなるためと考えられる。一方下流に行くにしたがい、分布はフラットとなり、出口近傍では逆に凸型となる。下流側では炉壁近傍の析出種(species)が消費されてしまったため、析出物分布も凸型になったと考えられる。なお析出物の光学組織に大きな差異は見られなかった。

一般に、基盤とガス流れが平行である場合、入口からわずかな距離内で境界層が発達し、流路内の全ての場所で完全に発達した層流速度分布を仮定しても比較的妥当な近似を与えることが期待出来る⁷⁾。装置内流動は層流と考えられ、第1章のFig.1.2-12にて述べたように、Diefendorf⁸⁾は管内における放物線状の流速分布および管壁からの加熱によるガスの温度分布などから考察し、気相中の析出種(deposition species)濃度分布はガス入口近傍ではフラット、下流に行くに従って凸型となると定性的には提案している。一方、3.2章(c)において析出に寄与しているのは気相全体における析出種(species)の量ではなく、プリフォーム近傍の領域における析出種(species)の量であると考察したが、Fig.3.3-3の結果より、本条件下においてはこの領域の厚さはプリフォーム表面から10mm前後と考えられる。

(b) 炉内の幾何学構造

前記のの結果に基づき、Fig.3.3-2に示したようにブロックの直径を変えることにより炉壁－ブロック間距離を変化させ、炉内析出速度と圧力との関係をみた。Fig.3.3-4は、温度1300℃、圧力2～50Torr、炉壁－ブロック間距離が9mmおよび15mmの場合について、ブロック表面の析出速度を圧力に対してプロットしたものである。この場合、析出速度はブロックの中央部において測定した。また原料ガスの炉内滞留時間を揃えるため、炉壁－ブロック間距離が9mmの場合にはCH₄供給量を第2章と同じく270cm³/min(STP)とし、15mmの場合には450cm³/min(STP)とした。

析出速度の圧力依存性を見ると、炉壁－ブロック間距離が15mmの場合には、10Torr付近に最大値が、また9mmの場合には20Torr付近に析出速度の最大値が見られる。析出物は殆どの場合SL(smooth laminar、滑らかな層状組織)であったが、炉壁－ブロック間

距離が15mmで圧力20Torrの場合にはISO(isotropic、等方性組織)となった。炉壁－ブロック間距離が大きくなると、表面反応に対する気相反応の比率が相対的に大きくなり、ある圧力を越えるとsoot生成の傾向を示すと考えられる。すなわちsoot生成を防ぐためには、炉壁－ブロック間距離を小さく設定することにより、気相反応/表面反応の比を小さく抑えることが重要と言える。

炉壁－ブロック間距離を変化させた場合について、圧力と細孔内析出分布との関係を調べた。圧力が20Torr以上の場合には炉壁－ブロック間距離によってはsoot生成の可能性があるため、10Torrおよび2Torrについて測定を行った。結果をFig.3.3-5に示す。同図はFig.3.3-4と同じ実験においてLevel-1およびLevel-2に設置した径430 μ mの細孔内の析出物分布である。細孔内析出の深さおよびLevel-1とLevel-2との均一性の観点から、4者を比較すると、圧力2Torrで炉壁－ブロック間距離9mmの場合が最も良好な結果が得られている。

一方、緻密化速度の観点から析出速度に着目すると、Fig.3.3-4において圧力2Torrの場合には炉壁－ブロック間距離9mmおよび15mmの比較において、ブロック上への析出速度に大きな差は見られないが、10Torrにおいては析出速度がガス供給量にほぼ対応している。したがって、炉壁－ブロック間距離15mmと大きく設定することにより緻密化速度の向上も期待できるように見える。しかしながらFig.3.3-5を見ると、10Torrにおいて炉壁－ブロック間距離15mmとすると、細孔内析出速度の均一性は低下し、緻密化速度の向上は期待できないことが分かる。

次に、原料メタンの有効転化率に着目し、炉壁－ブロック間距離の比較を行った。

Table 3.3-3は原料ガスの析出物への転化率の実験値および推算値である。表中、炉壁－ブロック間距離9mm、20Torrの場合の転化率13.3%は、Fig.2.2-6における実験値である。2Torrの場合の転化率約3.5%は、Fig.2.2-11に示した析出速度は圧力に対してほぼ0.5次であるとの関係から推算した。一方、炉壁－ブロック間距離が15mmの場合には、Fig.3.3-4に示したように炉壁－ブロック間距離9mmの場合も15mmの場合も析出速度に大きな差は見られない。すなわち、原料ガス供給量を270から450 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$ に上げれば、転化率は更に2.1%に低下するということになる。言い換えれば炉壁－ブロック間距離9mmの場合には、15mmの場合と比較して、より少ない原料ガス供給量でほぼ同一析出速度が得られていることになる。

これらより、炉壁－ブロック間距離を小さく設定することにより、より少ない供給ガス量で析出物を得ることが可能となることがわかる。なお、炉壁－ブロック間距離を小さくすれば、炉内の表面積/体積比(S/V)は大きくなり、これに伴って気相中の反応に対するプリフォーム表面反応の割合が大きくなることが想定され、soot発生の確率を下げ、これが有効転化率の向上につながっているとも考えられる。さらに本研究条件下では、ガスの炉内滞留時間を揃えるために炉壁－ブロック間距離が大きい場合には原料の供給量を上げており、ブロックの冷却効果の影響も考えられる。

(c) プリフォームの幾何学構造

3.2章において、CVIによるかさ密度上昇速度はプリフォームの種類に大きく依存することを述べた。ここではプリフォーム自体のジオメトリの影響を調べるために、細孔径を430~1030 μm と変化させてCVI処理を行い、細孔内析出分布との関係をみた。**Fig.3.3-6**はこの場合の細孔径、炉壁-ブロック間距離および原料 CH_4 の平均自由行程の関係を図示したものである。

この場合、細孔径の大きいほうが細孔内部までより均一に析出することが予想される。そこで細孔径を変えることにより細孔内空間の表面積/体積比が変化することに着目し、析出速度を深さ/直径比に対してプロットした。**Fig.3.3-7**は1300°C、10Torr、 CH_4 流量270 cm^3/min (STP)の条件下で、Level-1およびLevel-2に設置した径430~1030 μm の細孔内の析出分布、**Fig.3.3-8**は同じく2Torrの場合である。

ここで細孔内への原料ガス分子の移動現象を考察するために、細孔径と気体分子の平均自由行程との関係を考える。すなわちプリフォームあるいはこれをモデル化した細孔へのCVIを考える場合、CVI条件下における原料ガス分子の移動現象も合わせて考慮する必要がある。気体の移動を整理するうえで用いられているのはKnudsen number Kn であり、下記のように定義される。

$$\text{Kn} = \text{分子の平均自由行程} / \text{流れ場の代表長さ}$$

ここで流れ場の代表長さとは、円管内の気体の流れの場合は管径であり、本研究で用いる細孔を有するブロックの場合には、細孔径に相当する。気体分子の平均自由行程と細孔径との関係をKnudsen number Kn で整理すると、 $\text{Kn} < 0.01$ ではViscous Flow(粘性流域)となり、平均自由行程が細孔径よりも小さいので分子同士の衝突のほうが細孔壁との衝突よりも確率が高くなる。また $0.01 < \text{Kn} < 0.1$ ではSlip Flow(スリップ流域)、 $0.1 < \text{Kn} < 10$ ではTransition Flow(遷移流域)となる。さらに $10 < \text{Kn}$ では、Knudsen Flow(Knudsen流域、molecular Flow)であり、平均自由行程は細孔径の数倍となるため、分子同士の衝突よりも細孔壁との衝突が優先的となる。一方、気体の平均自由行程は温度および圧力によって決定される。**Fig.3.3-9**は CH_4 、 C_2H_2 および C_6H_6 の平均自由行程と本研究で用いた細孔径との関係である。

Fig.3.3-7に示した10Torrの場合には、Level-1およびLevel-2のいずれにおいても、最大析出速度はほぼ同じ深さ/直径比のところに見られ、細孔の体積/表面積比が細孔内の析出分布を決定するひとつの因子となっている。すなわち、10TorrにおいてはSlipあるいはViscous流域と推定され、分子同士の衝突が支配的であり、細孔壁との衝突が律速になっていると考えられる。一方、**Fig.3.3-8**における2Torrの場合には、細孔径430 μm で

はTransitionあるいはKnudsen流域、 $1030\text{ }\mu\text{ m}$ ではSlipあるいはViscous流域と想定され、この流域の違いにより、析出プロファイルが体積/表面積比によって整理できなかったものと考えられる。

3.3.3 小括

細孔を有する黒鉛ブロックを用い、炉内の幾何学構造およびプリフォームの幾何学構造が細孔内析出分布およびその位置依存性に及ぼす影響について検討し、以下のことを明らかにした。

(1)炉内における炉壁とブロックとの距離(Wall-Block Spacing)を制御することにより、細孔内析出分布の位置によるばらつきが小さくなり、また原料ガスの析出物への転化率を向上させることが出来る。

(2)Knudsen Number(気体分子の平均自由行程と細孔径との比)によって整理される流域が同じであれば、細孔内の析出分布は細孔の表面積/体積比にほぼ依存する。

3.4 炭素繊維プリフォームを用いたCVIとモデル実験との対応

これまで述べた細孔による実験結果をプリフォームのCVIにより検証を試みた。すなわちCVI制御因子としての反応条件の影響について考察し、細孔によるモデル実験とプリフォームへのCVIの相関付けを試みた。

3.4.1 実験

(a) 反応装置および条件

Fig.3.4-1に示す装置により細孔によるモデル実験とプリフォームへのCVIの相関付けを試みた。すなわち同図の右に示すように、3.2章および3.3章で用いた黒鉛ブロックのLevel-1とLevel-2との中間位置に直径12mmの孔を設け、プリフォームとして炭素繊維フェルトを孔内にセットした。3.3章の結果に基づき、細孔によるモデル実験およびプリフォームへのCVI実験のいずれの場合も、炉壁とブロックとの距離(Wall-Block Spacing)は9mmとした。CVI条件をTable 3.4-1に示す。CVI後のフェルトのかさ密度を測定し、孔入り口近傍の黒鉛ブロック表面の析出厚さと比較することにより、CVIとCVDの相对比较を行った。

(b) 試料

用いた炭素繊維プリフォームはTable 3.4-2に示すレーヨン系炭素繊維フェルトであり、約10mm×6mm×40mmに切り出し、Fig.3.4-1に示した黒鉛ブロックの孔にセットした。

3.4.2 結果および考察

(a) 炭素繊維プリフォーム内CVIと細孔内CVIとの幾何学構造の関係

3.3章において、細孔内へのモデルCVI実験より、析出プロファイルは細孔の表面積/体積比ではほぼ整理できることを明らかとした。細孔内CVIの結果と炭素繊維プリフォームへのCVIの対応を調べるため、この両者について空隙率と表面積/体積比との関係を算出した。結果をFig.3.4-2に示す。図中、炭素繊維プリフォームは、繊維径 $10\mu\text{m}$ の連続繊維を空間に配置した場合の繊維表面積/空間体積比である。空隙率 V_v が小さいほど、即ち繊維体積含有率 V_f が大きいほど表面積/体積比は大きくなる。また細孔を有するブロックの場合は、円筒形状の細孔を想定した細孔内表面積/体積比であり、細孔の場合には表面積/体積比は空隙率の影響を受けない。細孔径 $430\mu\text{m}$ と $200\mu\text{m}$ とを比較すると、 $200\mu\text{m}$ のほうが表面積/体積比が大きい。

今回用いる炭素繊維プリフォームであるフェルトは繊維体積含有率 $V_f=0.10$ であり、図より、このプリフォームの表面積/体積比は細孔径 $200\mu\text{m}$ の場合の表面積/体積比にほぼ相当する。さらに、この細孔を単位体積中に最密充填して空隙率を0.906としたモデルを想定すれば、細孔内CVIと炭素繊維プリフォームへのCVIを比較する場合、表面積/体積比

および空隙率の両者がほぼ揃うことが分かる。

(b) 小さな径を有する細孔内のCVI析出分布の推算

3.3章では、孔径の再現性および細孔内の表面の平滑性などから、細孔径を430～1030 μm と変化させ、プリフォームのジオメトリの影響について調べた。**Fig.3.4-3**は3.3章の**Fig.3.3-6**における細孔径の影響についてy軸をnormalizeした析出速度として再プロットしたものである。細孔径が異なる場合でも、析出プロファイルは深さ/細孔径の比により整理できることが分かる。この結果に基づき、**Fig.3.4-3**における430 μm のデータ(∇)を代表プロファイルとし、深さ/細孔径の比を用いて、本研究では実験できなかった細孔径200 μm の場合について、2.2章で得られた細孔内プロファイルをもとに、温度および圧力が細孔内プロファイルに及ぼす影響を試算した。**Fig.3.4-5**は温度1100～1300 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力2～20torrにおいて、細孔位置Level-2の細孔内プロファイルを試算した結果である。

同様の手法により、孔径200 μm 未満の細孔についても細孔内プロファイルを推算した。**Fig.3.4-4**は1300 $^{\circ}\text{C}$ 、10Torrについて孔径50～200 μm の細孔内プロファイルの計算結果である。細孔内プロファイルはS/V比、すなわち深さ/細孔径の比により決定されるため、細孔径が小さいほど内部へのCVIが行いにくくなる。言い換えれば、ある空隙率を有するプリフォームを想定した場合、径の小さな細孔が沢山あるよりも、径の大きな細孔が少しあるほうがCVIを行い易いということになる。

プリフォームのかさ密度が高く気孔率の小さい場合には最終到達密度はかえって低くなるというKotlensky²⁾の報告、あるいは繊維体積含有率(Vf)が高い場合には閉気孔を生成し易いというMarinkovicら³⁾の報告は、本章で試算したS/Vによっても整理可能とも考えられ、また後述のように細孔を用いたモデル実験からも予測可能な結果と考えられる。

(c) プリフォーム内CVIと表面CVDとの関係の検証

前項(b)の結果をもとに、1100および1300 $^{\circ}\text{C}$ においてプリフォームにCVIを行った場合のかさ密度の推算を実施した。プリフォームとしては、**Fig.3.4-2**の試算結果に基づき、直径200 μm の細孔を最密充填した空隙率0.906のブロックを想定した。実際にはCVIの進行と共に細孔径は小さくなるが、析出速度および析出プロファイルは一定と近似して計算した。細孔の深さは3mmとし、これはプリフォーム厚さ6mmに相当する。析出物の密度は $2.0 \times 1000 \text{kg/m}^3$ とした。また黒鉛ブロックと炉壁との距離(Wall-block spacing)は両者共9mmである。なお細孔入口の析出速度については本計算には用いていないが、**Fig.2.2-7**より1100 $^{\circ}\text{C}$ の場合には0.235 $\mu\text{m/h}$ 、1300 $^{\circ}\text{C}$ の場合には4.48 $\mu\text{m/h}$ である。これらの計算結果に基づき直径200 μm の細孔が充填される状況を図示したのが**Fig.3.4-6**である。

一方、**Fig.3.4-1**に示した装置により、**Table 3.4-2**に示した空隙率0.91を有する炭素繊維プリフォームを用いて、圧力20Torr、 CH_4 流量270 cm^3/min (STP)において析出を行い、プリフォームのかさ密度(CVI)と黒鉛ブロック表面への析出厚さ(CVD)を比較した。結果

をFig.3.4-7に計算値と共にプロットした。Fig.3.4-7の○、△および□は、それぞれ1100、1300および1400℃における両者の比較である。

高温になると表面CVDがより優先的となり、フェルト内部へのCVIが起こっていないことがわかる。また1100℃の場合にはプリフォームを用いた実験値とモデル細孔を用いた実験からの推算値がほぼ一致した。一方、1300℃の場合にはモデル細孔を用いた実験からの推算したかさ密度は実験値より大きな値となり、1300℃、20torrの条件下では、モデル実験よりも早く閉気孔が生成しているものと推察される。またCVIの進行と共に細孔径は小さくなり、析出速度および析出プロファイルも変化するが、本計算においてはこれら一定と近似して計算しており、1300℃、20torrの条件下のように細孔内析出分布の均一性が低い場合にはこの効果が大きく出たものと考えられる。実際には1100℃のようなマイルドな条件下で工業化されており、これらの領域においては細孔を用いたモデル実験により緻密化状況を予測できるものと考えられる。

3.4.3 小括

細孔を有する黒鉛ブロックを用いた実験結果について、プリフォームを用いたCVI実験結果より検証を試みた。すなわちCVI制御因子としての反応条件の影響について考察し、細孔による実験とプリフォームへのCVIの相関付けを試みた。その結果、炭素繊維プリフォームにCVIを行う場合、プリフォームと同じ表面積/体積比を有する細孔を用いた予備実験により、緻密化状況を予測可能であることを明らかにした。

3.5 結論

本章の目的は、CVI法による高密度化において、炉内の幾何学構造およびプリフォームの幾何学構造が高密度化に及ぼす影響について明らかにすると共に、緻密化状況の予測可能性を検討することとした。具体的には、プリフォームを用いてこれにCVIを行うと共に、細孔を設けたブロックにCVIを行い、プリフォームのジオメトリの影響について、実際の繊維成形体を用いた実験およびモデル実験の両者からアプローチを試みた。また炉内構造について、細孔を設けたブロックを用いてモデルを単純化し、その影響を調べた。

3.2章では、炭素繊維の成形体であるプリフォームを用いてこれにCVIを行い、高密度化の状況について調べ、以下のことを明らかにした。

(1)CVIにおける炭素の析出速度は、プリフォームを形成している炭素繊維の種類には殆ど影響を受けない。

(2)プリフォームの構造としては、織物よりもフェルトのほうがCVIによる高密度化を行い易い。

(3)プリフォームのCVIにおけるガス流れ方向の析出速度分布は、炉内温度分布およびプリフォーム近傍の気相中の析出種(species)の量によって決定される。

3.3章では、細孔を有する黒鉛ブロックを用い、その細孔径を変化させることによりプリフォームのジオメトリ、またブロック径を変化させることにより炉内ジオメトリが細孔内析出分布およびその位置依存性に及ぼす影響について検討し、以下のことを明らかにした。

(1)炉内における黒鉛ブロックと炉壁との距離(Wall-block spacing)を制御することにより、細孔内析出分布の位置によるばらつきが小さくなり、また原料ガスの析出物への転化率を向上させることが出来る。

(2)Knudsen Number(気体分子の平均自由行程と細孔径との比)によって整理される流域が同じであれば、細孔内の析出分布は細孔の表面積/体積比にほぼ依存する。

3.4章では、細孔を有する黒鉛ブロックを用いた実験結果について、プリフォームを用いたCVI実験結果により検証を試みた。すなわちCVI制御因子としての反応条件の影響について考察し、細孔による実験とプリフォームへのCVIの相関付けを試みた。その結果、炭素繊維プリフォームにCVIを行う場合、プリフォームと同じ表面積/体積比を有する細孔を用いた予備実験により、緻密化状況を予測可能であることを明らかにした。

引用文献

- 1) R.Fisher, Essentials of Carbon-Carbon Composites (Edited by C.R.Thomas) (1993) pp.103-117, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- 2) W.V.Kotlensky, Chemistry & Physics of Carbon, Vol.9(Edited by P.L.Walker, Jr.) (1973) pp.173-262.
- 3) S.Marinkovic and S.Dimitruevic, *Carbon* **24**, 691-699 (1986).
- 4)H.O.Pierson and M.L.Liberman, *Carbon* **13**, 159-166 (1975).
- 5)P.Lorr, P.Delhaes, A.Pacault and A.Pierre, *Carbon* **15**, 383-390 (1970).
- 6)竹原,金月,榊本,安田,第22回炭素材料学会年会,54-55(1995).
- 7)CVDハンドブック(化学工学会編集)(1991)pp.700-736.
- 8)R.J.Diefendorf, Reactivity of Solids (edited by J.W.Mitchell) (1969) pp.461-475.
- 9)Carbon Fibers, Formation, Structure, and Properties (Edited by L.H.Peebles) (1994) pp.59-94, CRC press.

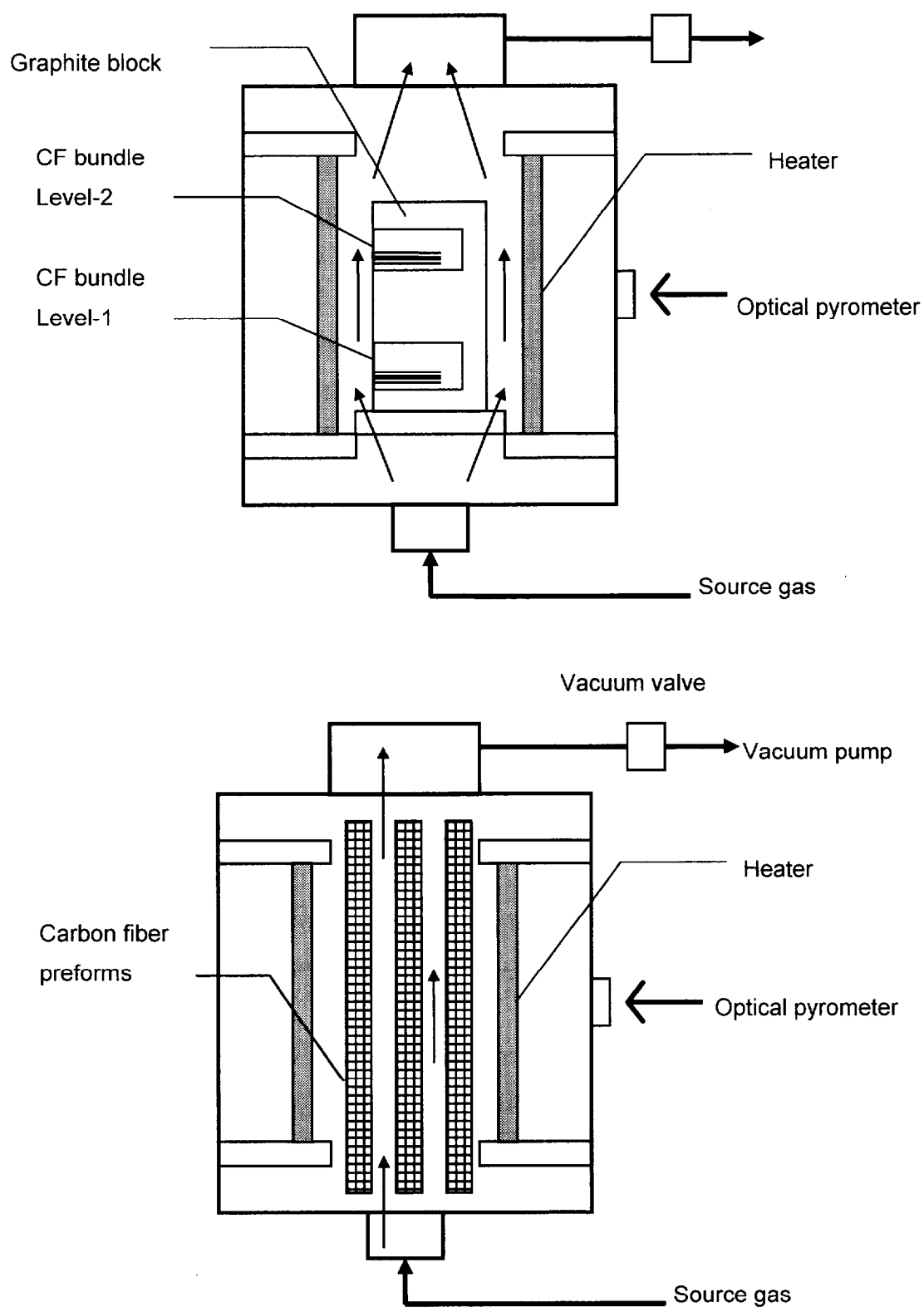


Fig.3.2-1 Schematic diagram of CVI furnace.

Table 3.2-1 CVI conditions.

Temperature	1100~1300°C
Pressure	2~10Torr
Source gas	CH ₄
Gas flow rate	400~700cm ³ /min (STP)

Table 3.2-2 Carbon fibers used in the study.

Class	PAN based			Pitch based
	high modulus	high strength	high strength	high modulus
Grade	Hercules HMS	Hercules HTS	Thornel T300	Thornel Type P

Table 3.2-3 Carbon fiber preforms used in the study.

	Carbon felt	3D fabric
Carbon fibers	Pitch based isotropic	PAN based
Dimension	10 × 7 × 290	4 × 35 × 75
V _f	0.064	0.49
Bulk density	0.1 × 1000 kg/m ³	0.88 × 1000 kg/m ³
Grade	Kureha F-210	Orthogonal

Table 3.2-4 Deposition rate on various kind of carbon filaments.

	PAN based high modulus Hercules HMS	PAN based high strength Hercules HTS	PAN based high strength Thornel T300	Pitch based high modulus Thornel Type P
Level-2	$1.19 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (1.10)	$1.20 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (1.00)	$1.14 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (0.98)	$1.12 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (0.98)
Level-1	$1.35 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (0.97)	$1.14 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (0.95)	$1.39 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (0.96)	$1.14 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (0.98)

() shows Relative deposition rate

Relative deposition rate

= (Thickness around Filaments) / (Thickness on Neighboring Graphite Block)

Temperature = 1300°C, Pressure = 2 Torr, CVI processing time = 80 hours

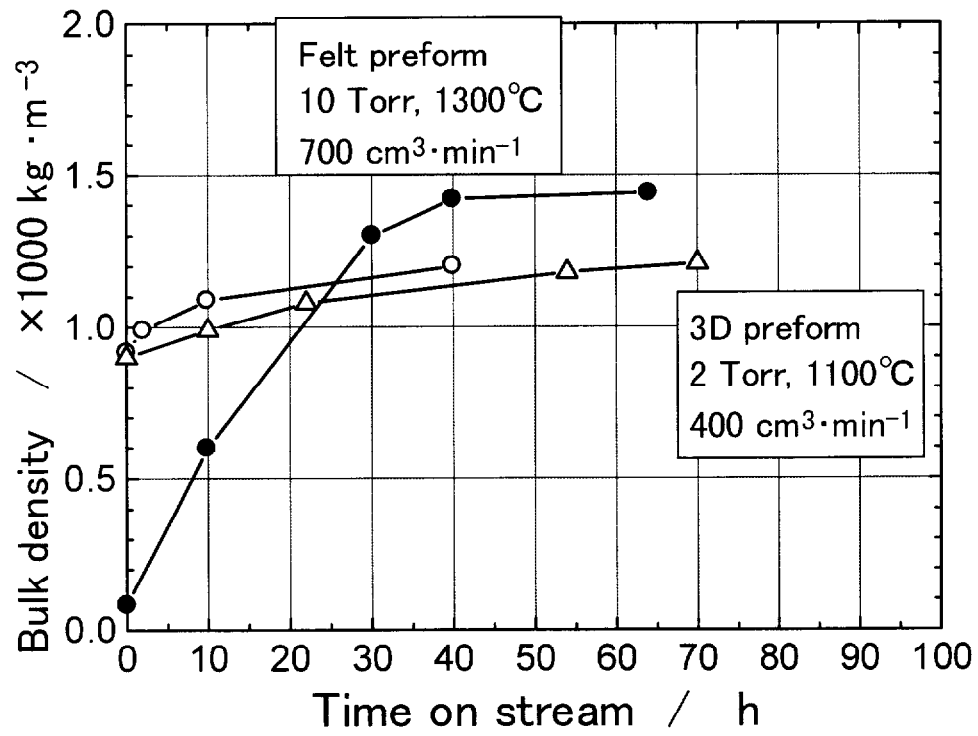


Fig.3.2-2 CVI densification of various preforms.

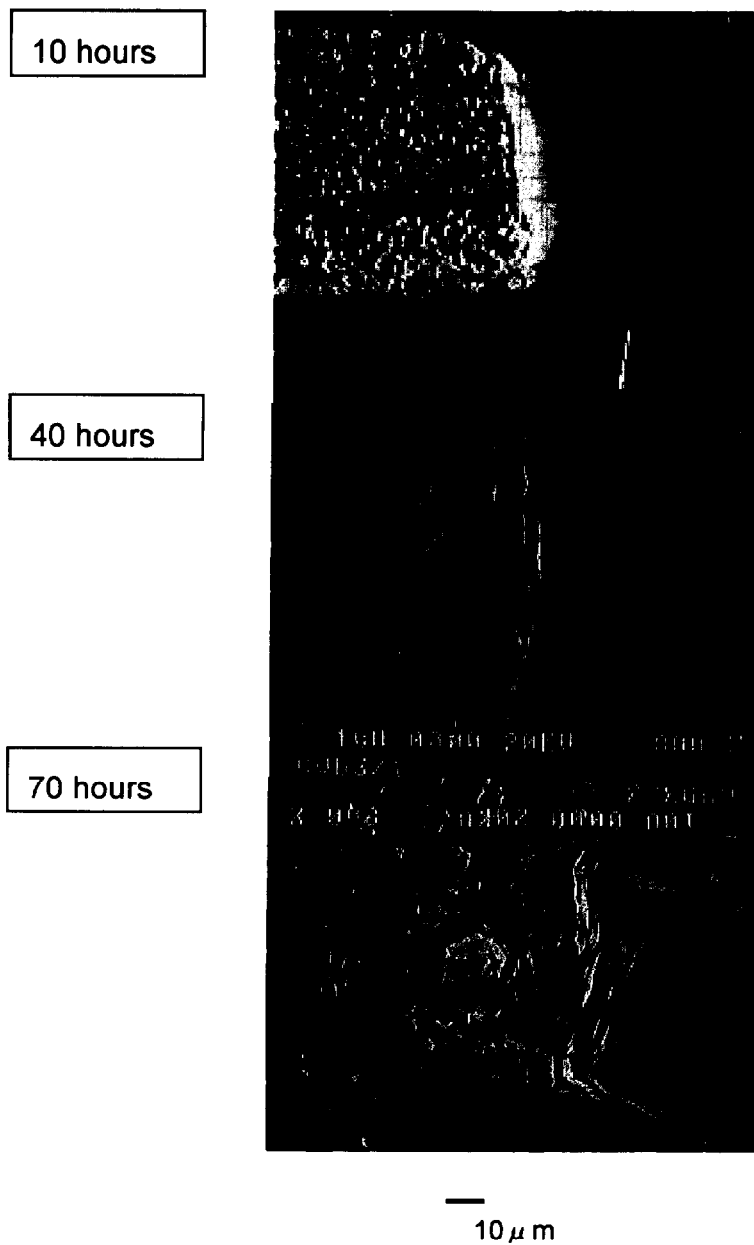
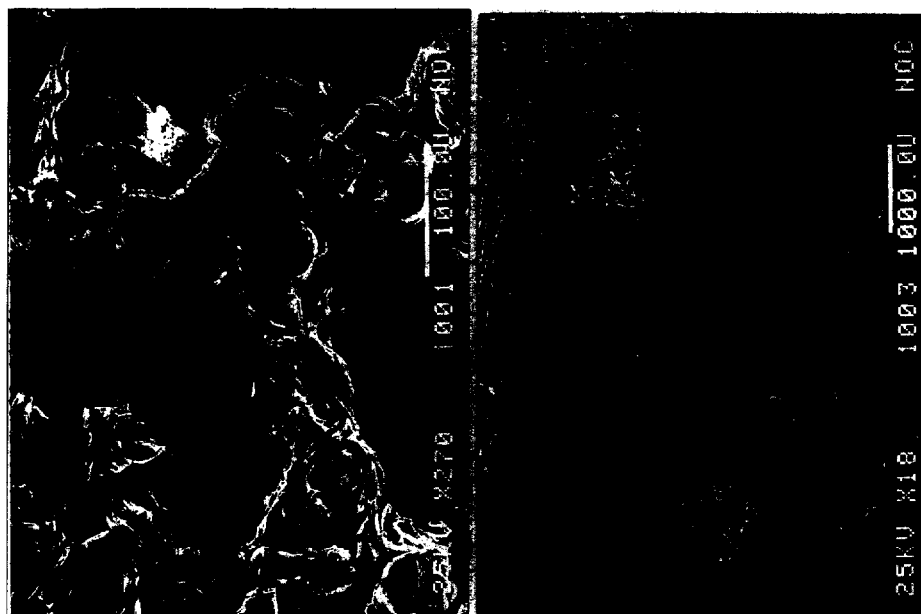


Photo. 3.2-1 SEM view of 3D orthogonal fabric during CVI densification as a function of CVI processing time.

10 hours



40 hours



Photo. 3.2-2 SEM view of felt preform during CVI densification.
as a function of CVI processing time

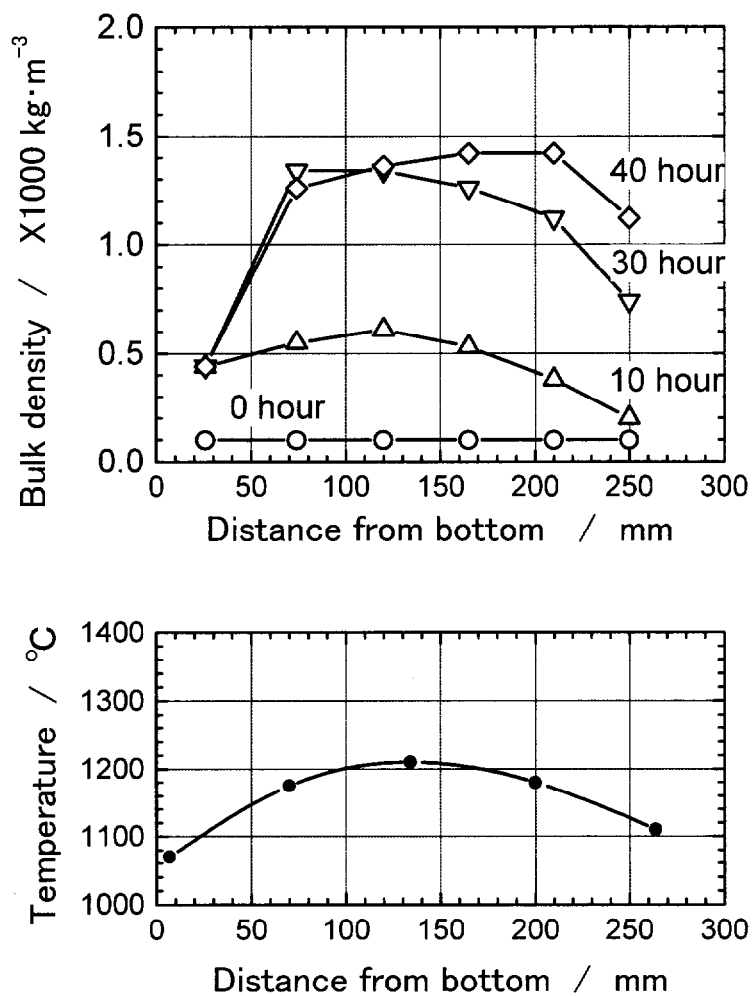


Fig.3.2-3 Density distribution in felt preform
as a function of CVI processing time.

Temperature=1300 $^{\circ}\text{C}$, Pressure=10 Torr, CH_4 flow rate=700 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{STP})$

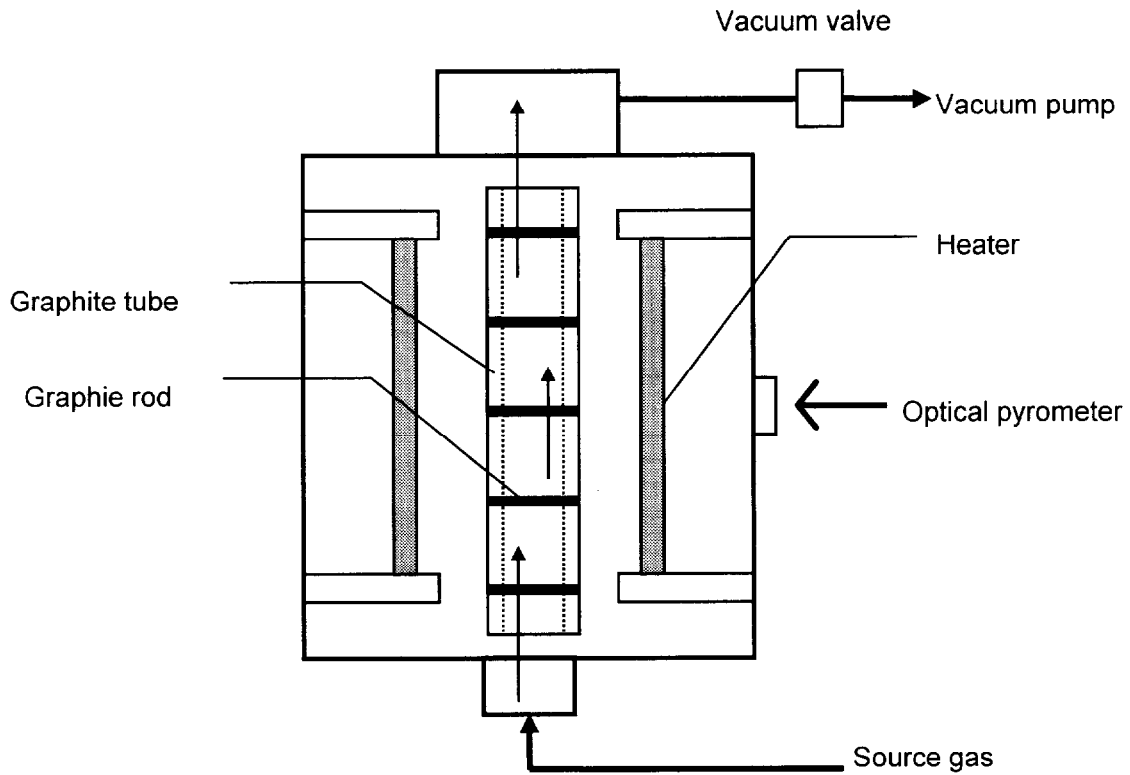


Fig.3.3-1 Schematic diagram of CVI furnace.

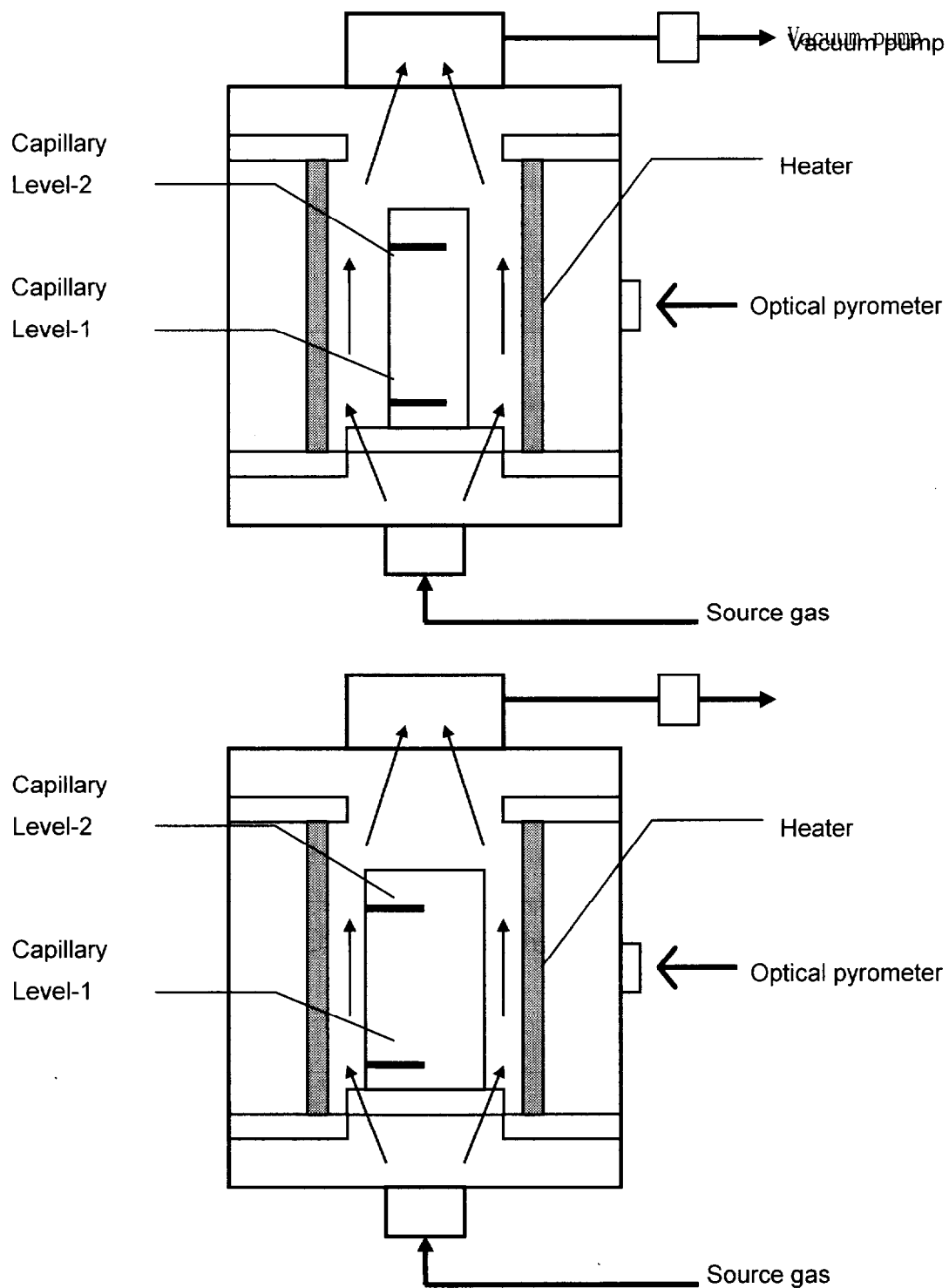


Fig.3.3-2 CVI furnace for wall-block spacing study.
(a) spacing=15mm, (b) spacing=9mm

Table 3.3-1 CVI conditions

Temperature	1300°C
Pressure	2~20Torr
Source gas	CH ₄
Gas flow rate	270~450cm ³ /min (STP)

Table 3.3-2 Graphite block used in the study

Height		220mm
Diameter		56mm
Wall-Block Spacing		9mm, 15mm
Capillary	Diameter	430, 750 and 1030 μ m
	Depth	38mm
	Location	Level-1 35~ 60mm from the bottom Level-2 150~175mm from the bottom

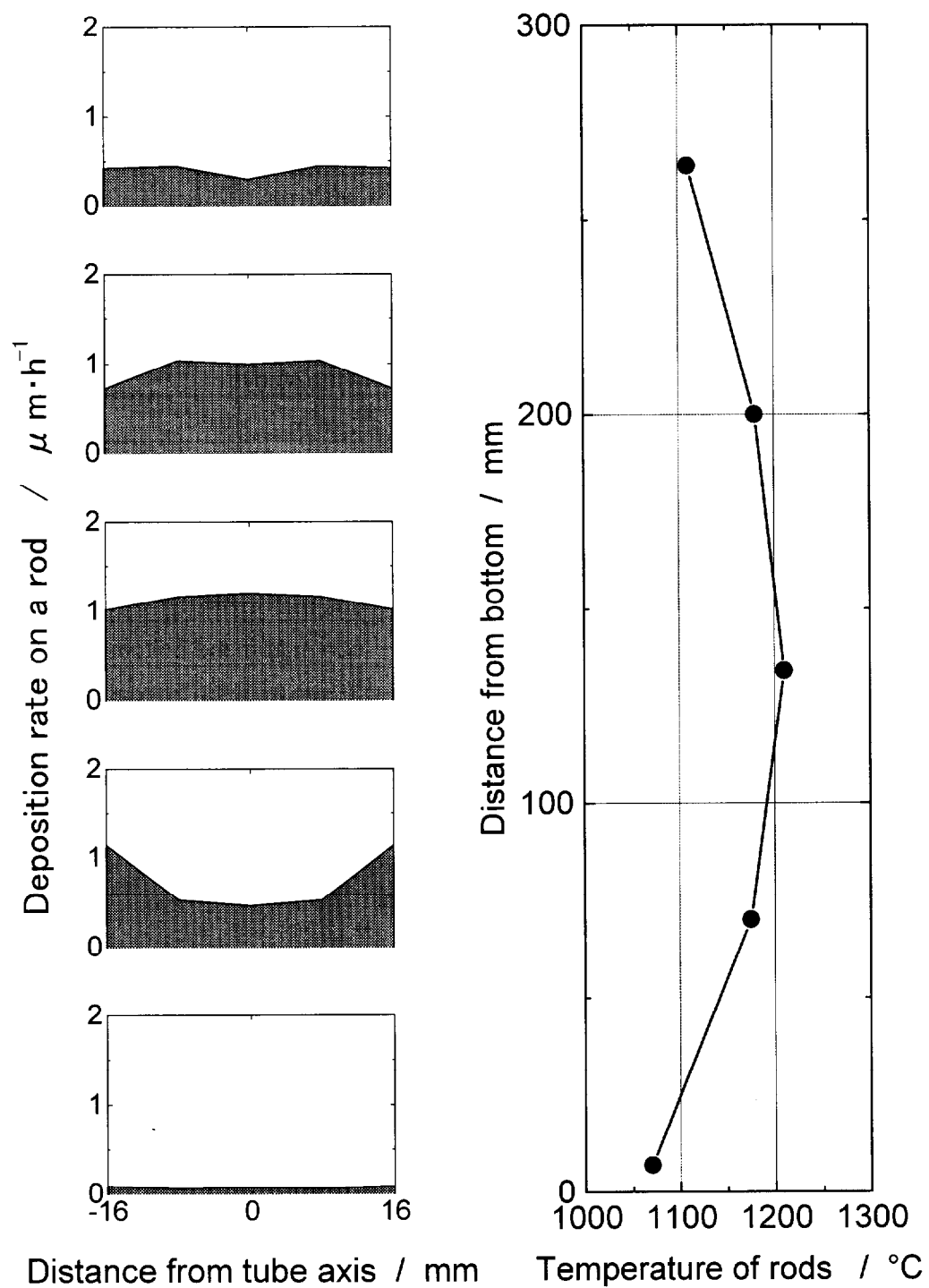


Fig.3.3-3 Deposition on graphite rods.
Temperature=1300°C, Pressure=20Torr

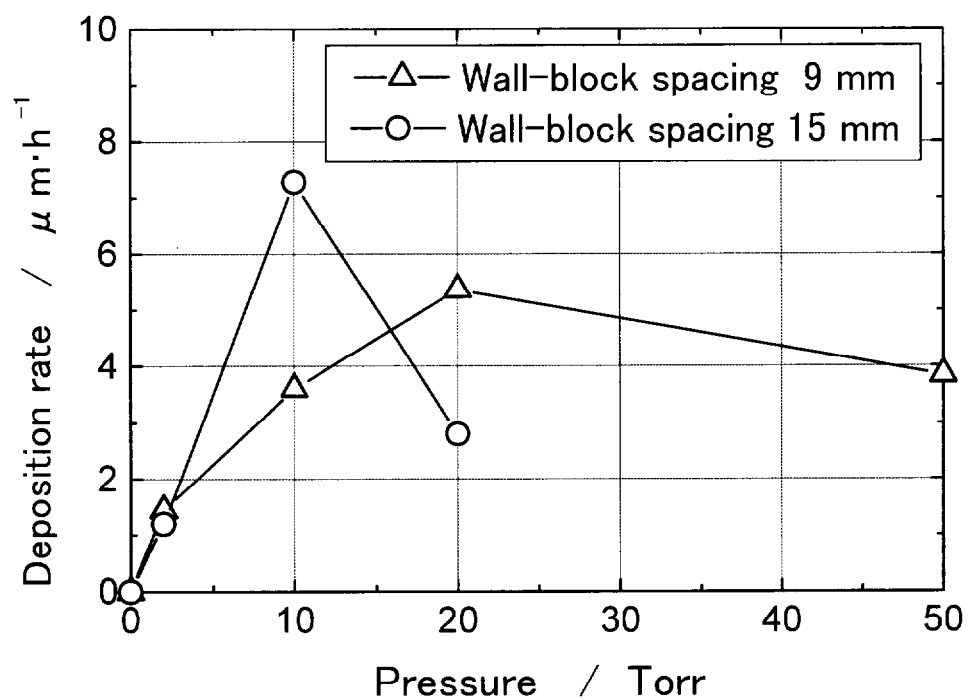


Fig.3.3-4 Deposition rate on graphite block surface as a function of wall-block spacing.

Temperature = 1300°C
 CH₄ Flow rate = 270 cm³/min (spacing: 9mm)
 450 cm³/min (spacing: 15mm)

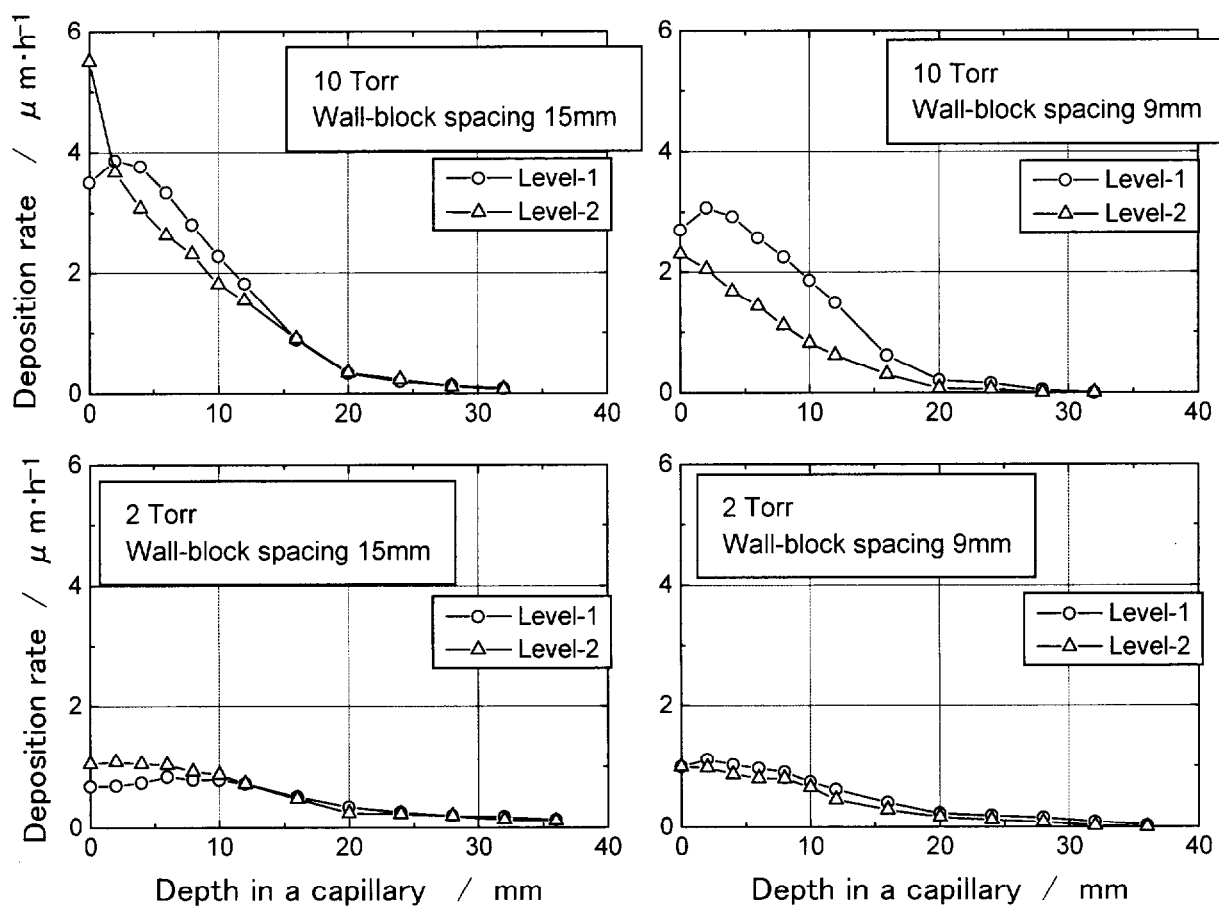


Fig.3.3-5 Deposition profile in a capillary
as a function of wall-block spacing.

Temperature = 1300°C
 Capillary diameter = 430 μm
 CH₄ Flow rate = 270 cm³/min (spacing: 9mm)
 450 cm³/min (spacing: 15mm)

Table 3.3-3 Conversion ratio of CH₄ into deposit.

Pressure	Wall-block spacing = 9mm	Wall-block spacing = 15mm
2 Torr	3.5% * ¹	2.1% * ¹
20 Torr	13.3% * ²	soot formation

Temperature=1300°C, CH₄ flow rate=270~450cm³/min (STP)

*1 Estimated value from Figs.2.2-6 and 2.2-11

*2 Experimental value from Fig.2.2-6

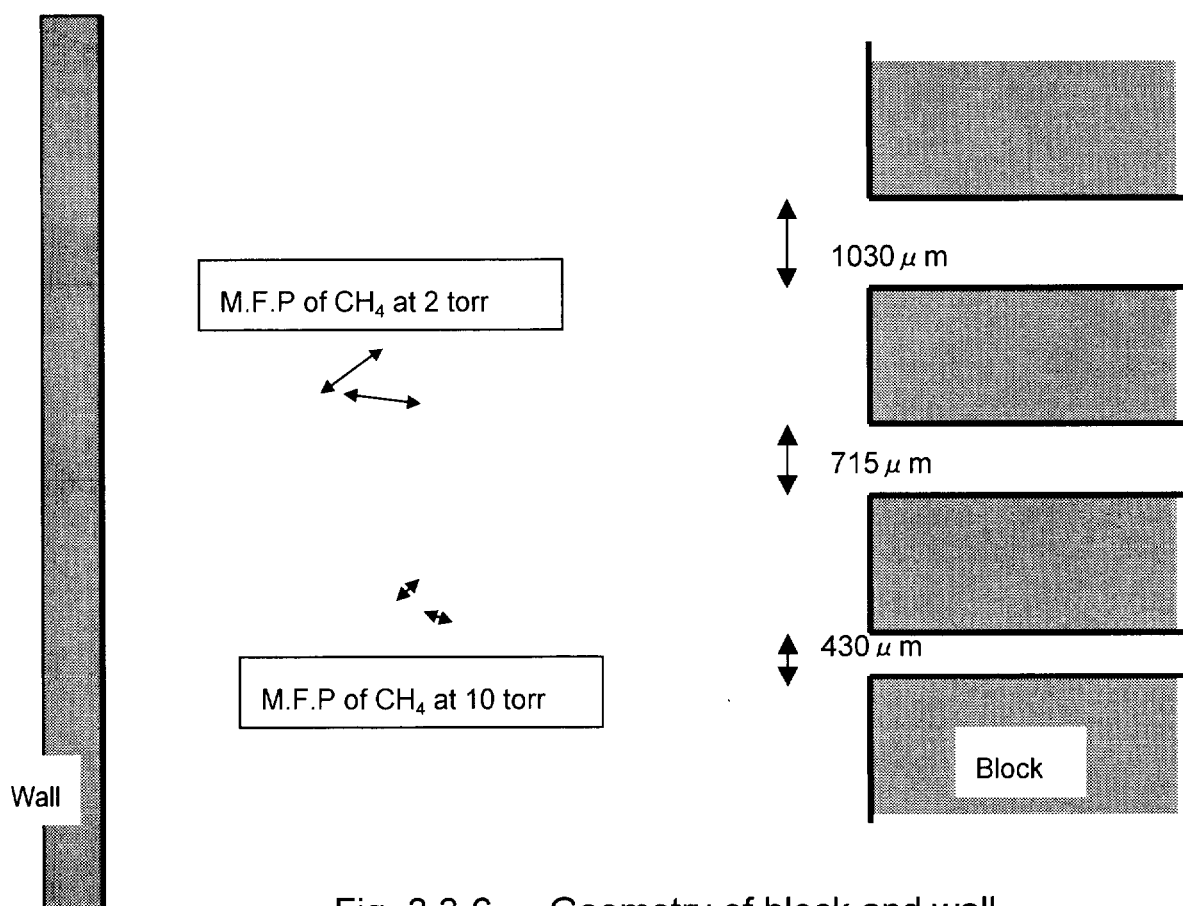


Fig. 3.3-6 Geometry of block and wall.

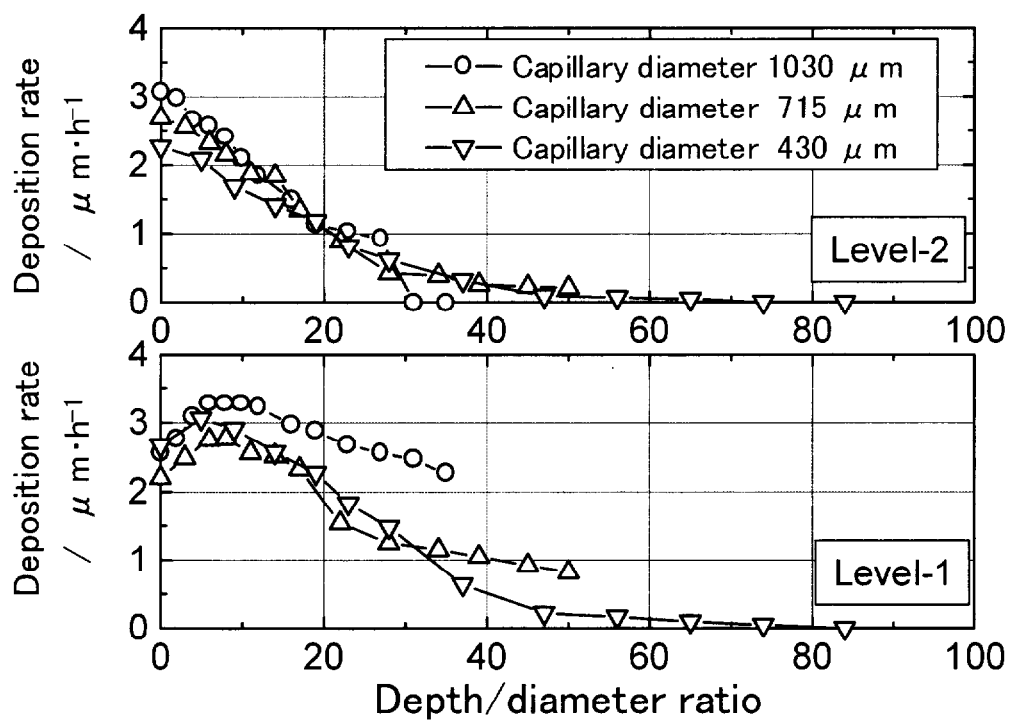


Fig.3.3-7 Deposition profile in a capillary with different diameter at 10 Torr.
Temperature=1300°C, CH₄ flow rate =270 cm³/min

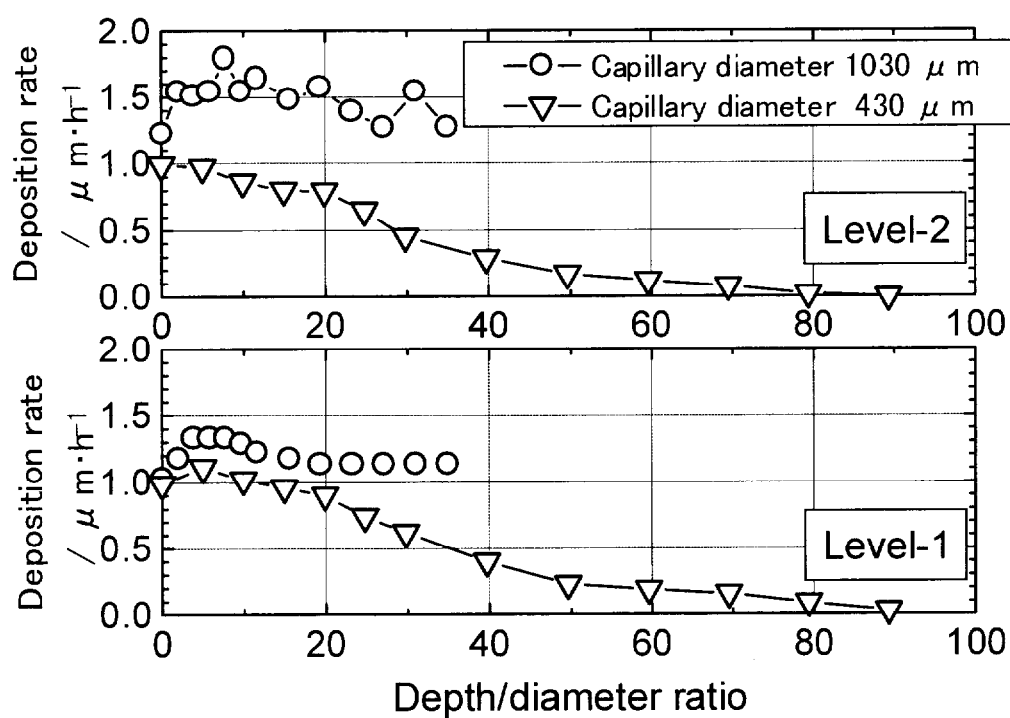


Fig.3.3-8 Deposition profile in a capillary with different diameter at 2 Torr.
 Temperature=1300°C, CH₄ flow rate =270 cm³/min

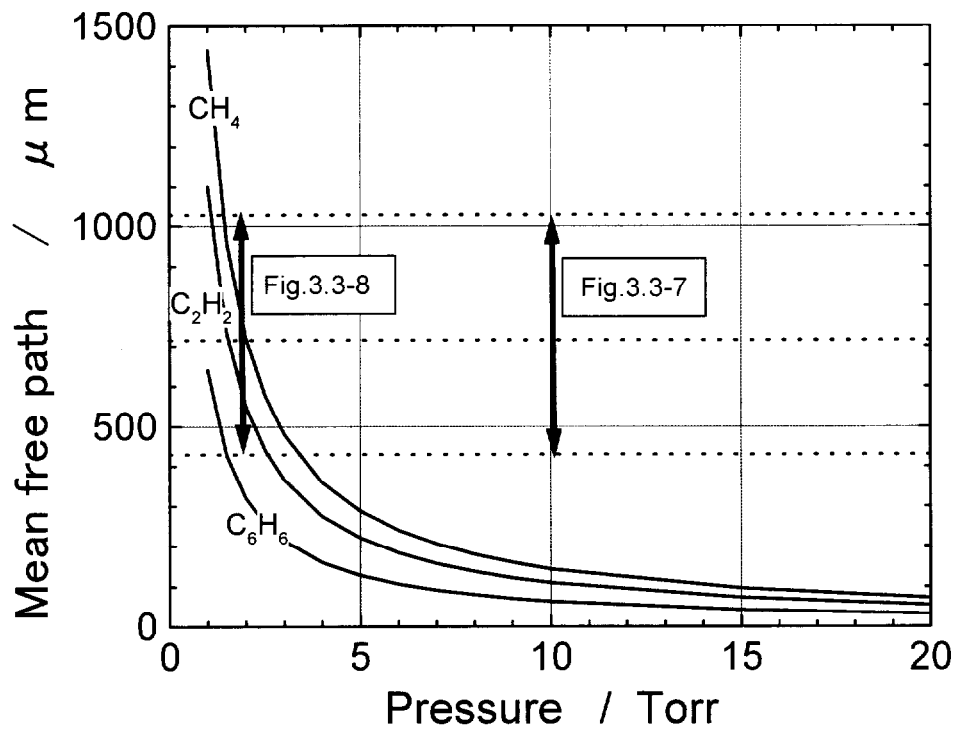


Fig.3.3-9 Calculated mean free path of gases
in contrast with capillary diameter.
Temperature = 1300°C .

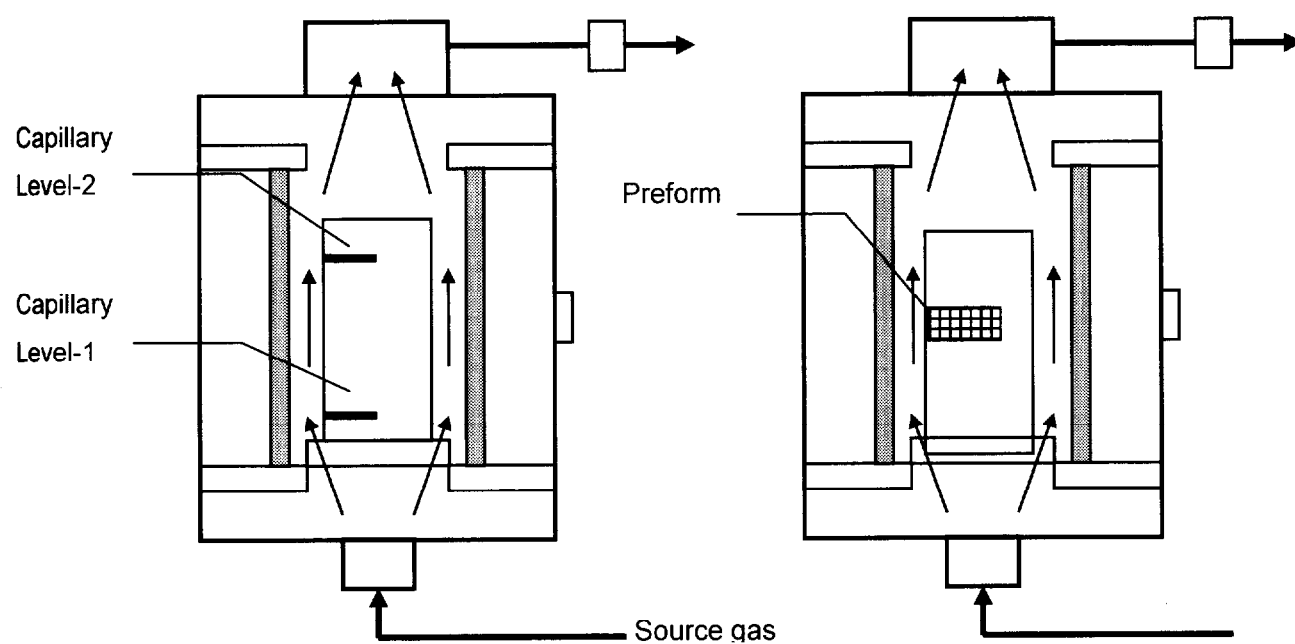


Fig.3.4-1 CVI furnace to compare the capillary study and preform densification.

Table 3.4-1 CVI conditions

Temperature	1100~1400°C
Pressure	2~50Torr
Source gas	CH ₄
Gas flow rate	270cm ³ /min (STP)

Table 3.4-2 Carbon fiber preforms used in the study.

Carbon fibers	Rayon based
Dimension	6 × 10 × 40
Vf (*1)	0.063
Bulk density	0.093 × 1000kg/m ³
Grade	Thonel VDF

*1 Calculated from density of fiber⁷⁾ and bulk density of felt

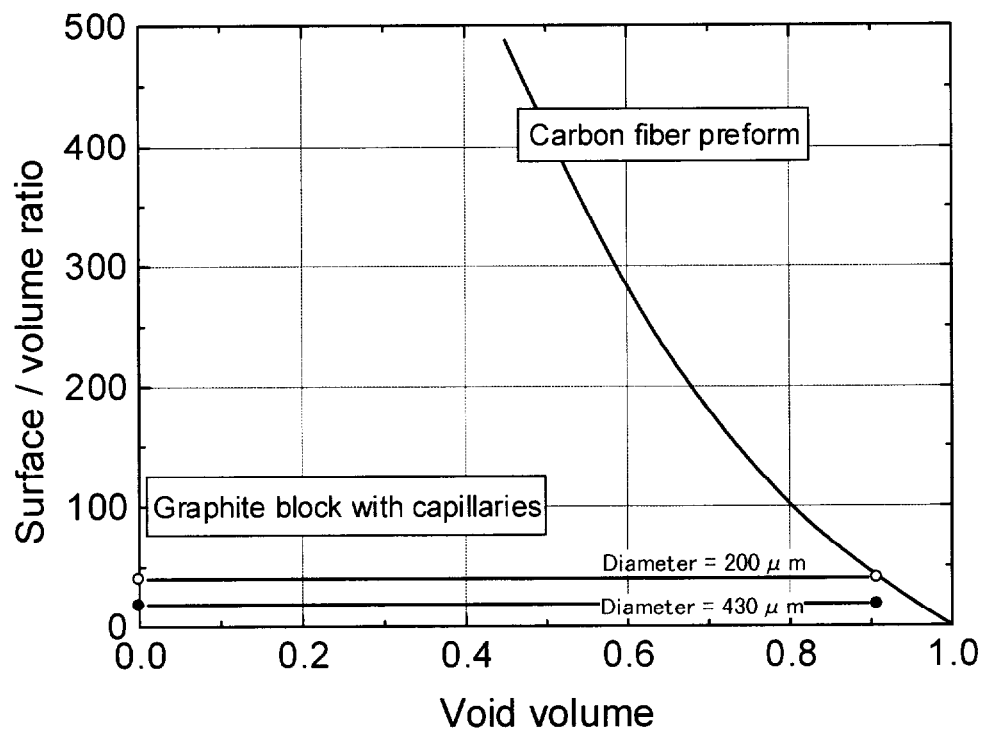


Fig.3.4-2 Surface to volume ratio of preforms and capillaries.

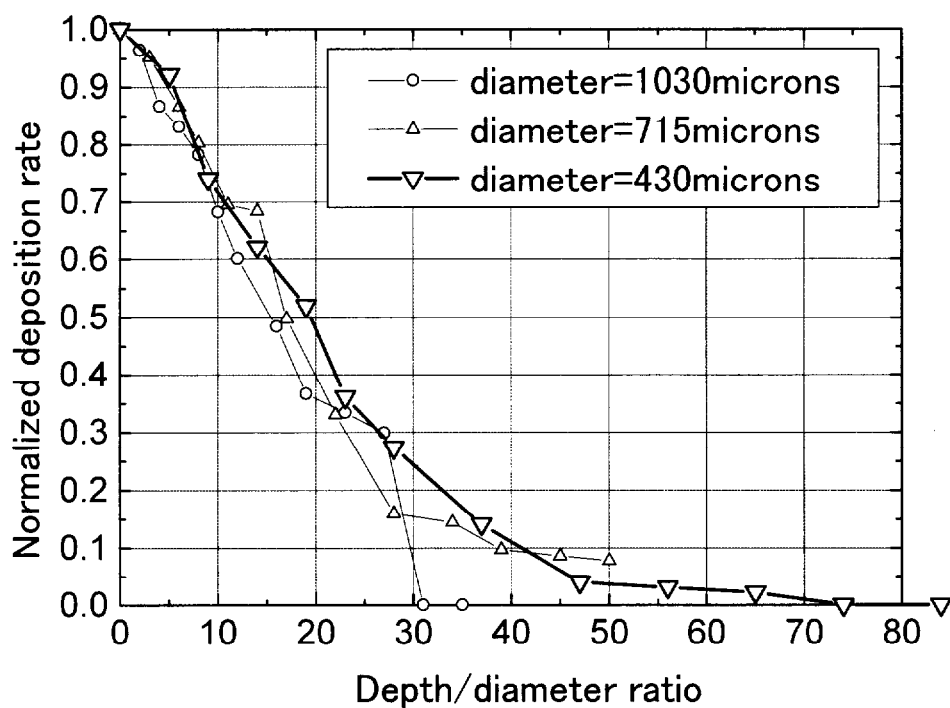


Fig.3.4-3 Normalized deposition rate as a function of capillary diameter.
Temperature=1300°C, Pressure=10Torr, CH₄ flow rate =270 cm³/min, Level-2

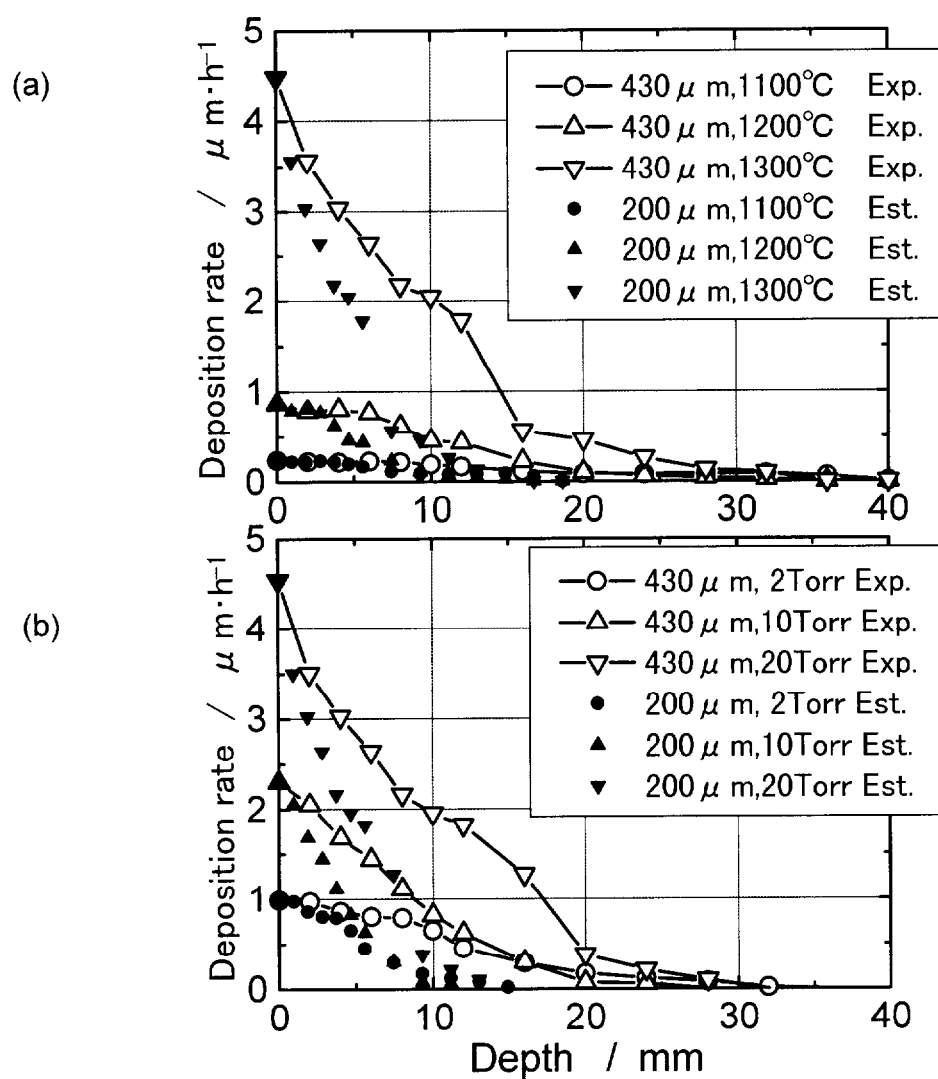


Fig.3.4-4 Estimated deposition rate in 200 μm capillary.

(a) as a function of CVI temperature

(b) as a function of CVI pressure

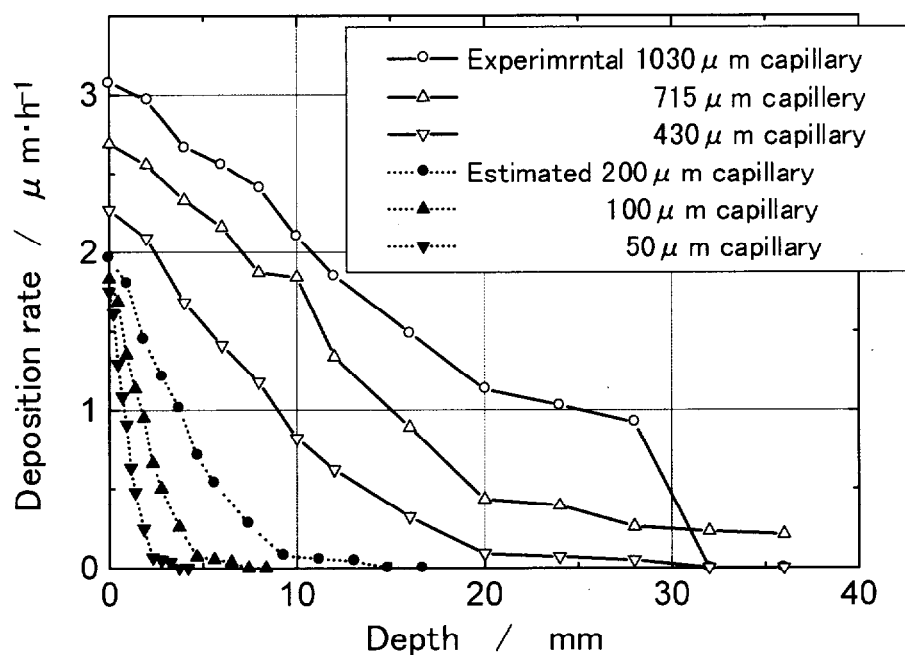


Fig.3.4-5 Experimental and estimated deposition rate as a function of capillary diameter.

Temperature = 1300°C
 Pressure = 10Torr
 CH₄ flow rate = 270 cm³/min
 Capillary = Level-2

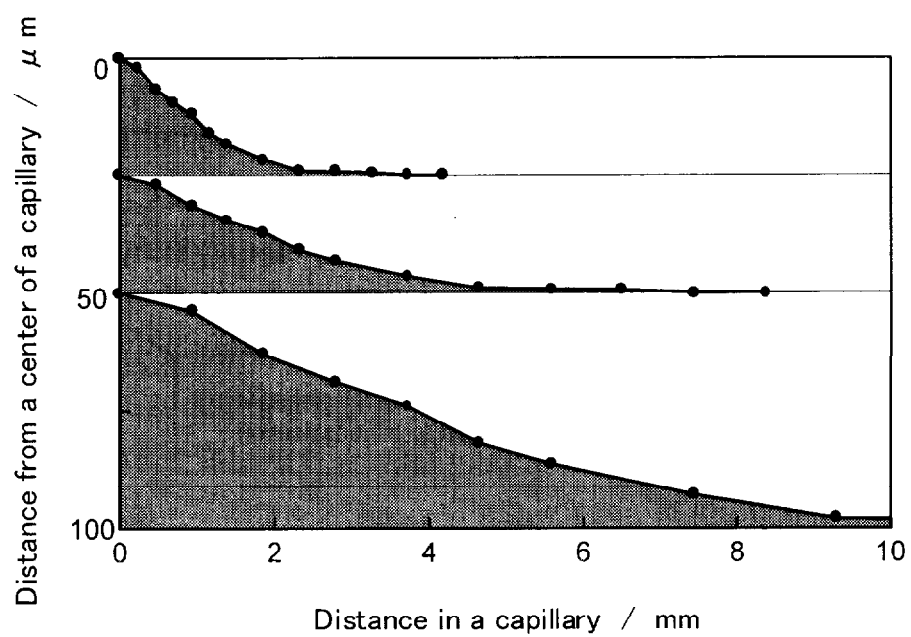


Fig.3.4-6 Estimated deposition profile
as a function of capillary diameter.

Temperature = 1300°C
 Pressure = 10Torr
 CH₄ flow rate = 270 cm³/min

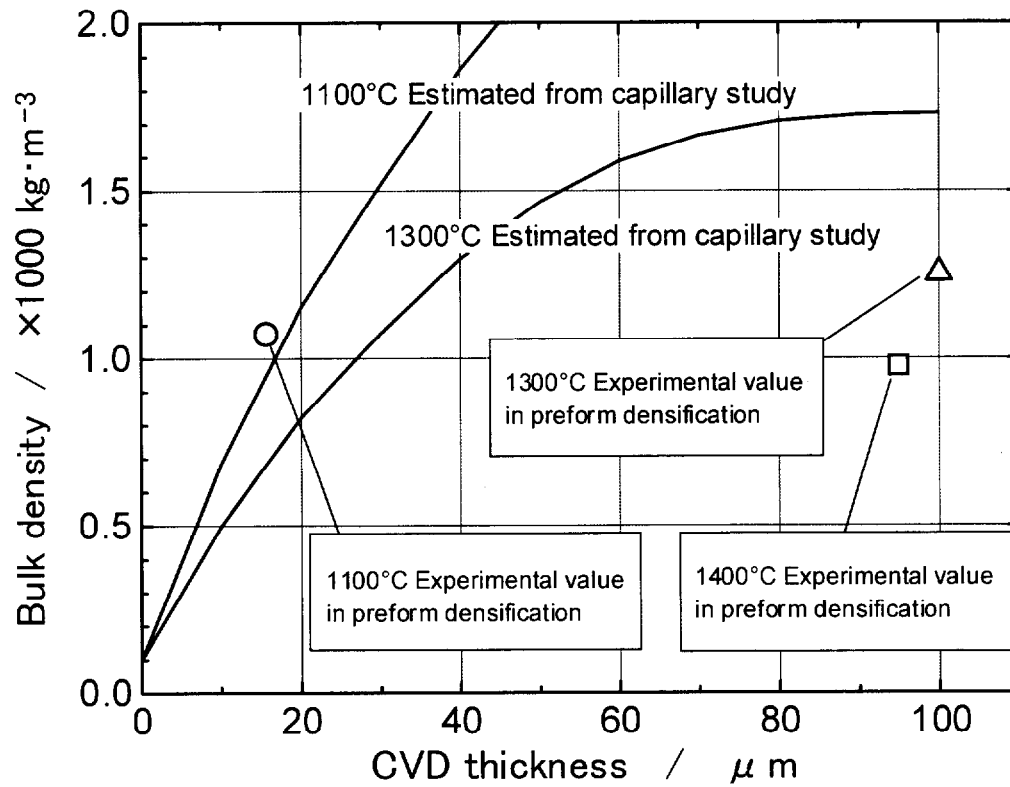


Fig.3.4-7 Estimated and experimental density as a function of CVI temperature.

Pressure = 20Torr
 CH₄ flow rate = 270 cm³/min
 Wall-block spacing = 9mm

第4章 ピッチ含浸/炭素化法による高密度化におけるプロセス要素の検討

4.1 緒言

C/C複合材料の製造においては、主として炭素繊維より成るプリフォーム(preform、一次成形体)の空隙(void)にマトリックスを充填することにより、緻密化を行う。緻密化法は、化学気相含浸法(CVI : Chemical Vapor Infiltration)、樹脂含浸/炭素化法およびピッチ含浸/炭素化法の三種に大別され、第1章の1.2節のFig.1.2-7において考察したように、高密度化という本研究の目的から生成するマトリックスの密度を整理すると、CVI法およびピッチ含浸/炭素化法が有利となる。

CVI法はプリフォームの緻密化方法として工業的に最も広く用いられており、これについては第2章にてプロセス要素の検討を、また第3章にてプリフォームを用いた高密度化の検討を行った。樹脂含浸/炭素化法においては、プリフォームにフェノール樹脂あるいはフラン樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸し、炭素化するが、樹脂の炭素化に長時間を要し、また炭素収率が低い。緻密化にピッチを用いるピッチ含浸/炭素化法は、処理時間あるいは炭素収率において樹脂含浸/炭素化法より有利と言われているが、ピッチが液相を経て炭素化されるため、これを常圧下で行うと熱分解等により発生するガスにより発泡し、炭素化物のかさ密度が著しく低下する。またこの時の炭素収率も十分とはいえない。

ピッチ含浸/炭素化法におけるこれらの欠点を防止するために、加圧下で炭素化する方法が提案されており、1970年代の初めより研究されている。英国のMarshら¹⁾はアスラセンおよびビフェニルを封管中で600℃、3kbarまで加熱し、炭素化物の分析を行っている。さらに6~2000kg/cm²、550℃におけるピッチの炭素化挙動およびC/C製造への適用について報告している。

ドイツにおいては、Fitzerら²⁾⁻³⁾が、昇温速度の大きい条件下でより高い炭素収率を得るために熱処理を加圧下で行っている。具体的には、ピッチを1~100bar(98kgf/cm²)の加圧下において550℃で炭素化して重量減少より収率を検討し、加圧効果は25bar(24.5kgf/cm²)以上で達成されることを報告している。また、加圧下炭素化においても軟化点の高いピッチのほうが重量減少が少ないことを報告している。さらにHuttingerら⁴⁾は2~150bar、温度300~600℃において炭素化の圧力と重量減少について報告している。

また日本においても、木村および安田ら⁵⁾⁻⁸⁾は、コールドロールピッチを用いて、炭素繊維-ピッチ複合体を300kg/cm²で加圧下炭素化し、炭素化反応がほぼ終了した650℃でのピッチの炭素収率は90%以上であり、常圧下加熱処理の50~54%に比べて著しく高くなるとしている。また、最高650℃、20MPaの条件で加圧下炭素化を行い、一定のArガス圧力に制御した加熱(いわゆるisobar)、および温度の上昇に伴い圧力が増加する(いわゆるnon-isobar)の2種の条件において、炭素収率を検討し、isobarの場合1MPa以上では炭素収率は80%以上でほぼ一定、non-isobarでは初圧が2MPa以上で炭素収率は約80%と報告

している。

これらは主としてオートクレーブを用いた実験室規模の基礎研究であり、容器自体に温度および圧力の両者がかかるため、容器材料の仕様にもよるが、最高使用条件は600～650℃、圧力15MPa程度が中心であった。これに対し熱間等方加圧(HIP, Hot Isostatic Pressing)装置を用いて、これらの研究が大型装置にて実証されるようになった。この場合容器内外の圧力差は小さく、温度のみを考慮すれば良いことになり、温度および圧力の上限を高く設定できることになる。Lachmanら⁹⁾は、HIP装置によりピッチを常圧～103.4MPaの加圧下で炭素化し、coke収率の観点からは、6.9～68.9MPaで十分であることを報告している。この結果に基づき、炭素繊維のプリフォームにピッチを真空含浸し、これを封管処理し、容器ごと650℃、68.9MPaの条件下で加圧下炭素化処理を行い、炭素化物を黒鉛化処理した後、再含浸を行っている。また筆者ら¹⁰⁾は、HIP装置の工夫により、この封管作業が不要であることを明らかにしている。

含浸/炭素化法において充填効率がいつも一定であれば、空隙充填はFig.4.1-1のように示され、充填率(void filling)が30～60%であれば、図のように緻密化サイクルと共に空隙率(void volume, Vv)は減少し、かさ密度は1/2乗則的に向上する。例えば空隙充填率が50%であれば、計算上は緻密化回数が5回において空隙の99%が充填されることになる。

空隙に含浸された前駆体は熱処理により最終的には炭素となるが、この場合の重量収率は炭素収率と呼ばれ、通常は、この炭素収率により緻密化効率の整理が行われている。マトリックス前駆体が熱硬化性の場合には、炭素化反応は固相で進行し、体積が大きく変化しないため、炭素収率が緻密化効率の指標となり得る。一方ピッチなどの熱可塑性前駆体を用いた場合には、液相炭素化となり、分解により生成したガスが液相中を通過するため、発泡があり、炭素化した前駆体の全てがマトリックスとしてプリフォーム中に残存するとは限らない。したがって重量基準の炭素収率によりプリフォームの緻密化効率あるいは緻密化速度を予想すると、実工程よりはるかに楽観的なデータとなり、実プロセスに適用できないことが多い。

本研究の目的は、ピッチ含浸/炭素化において緻密化効率の支配因子を把握することにある。また緻密化速度の予想可能性について検討することにある。

4.2章では、ピッチ単体の炭素化挙動について、昇温速度および炭素化圧力の影響を検討し、発泡を伴うマトリックス前駆体を用いた場合の高密度化の新たなパラメータを提唱する。

4.3章では、ピッチ含浸/加圧下炭素化工程におけるピッチの炭素化挙動についてその圧力範囲によって整理を試み、プリフォーム構造と空隙率の観点から、高密度化の制御因子に関して考察する。

4.2 加圧下におけるピッチの炭素化挙動

ピッチを常圧～100MPaにおいて炭素化し、圧力とマイクロ組織、炭素収率との関係を調べた。また緻密化のパラメータとして、収率と炭素化物のかさ密度の両者に着目し、単位体積あたりの炭素収率CyUV(Carbon yield in unit volume)を提案した。ピッチ種および炭素化圧力がこのCyUVにおよぼす影響について検討すると共に、加圧下炭素化のモデルを考察した。

4.2.1 実験方法

(a) 装置および条件

ピッチの炭素化挙動については、ピッチを磁性ルツボに入れ、これを非酸化性雰囲気中、常圧～100MPa加圧下で昇温し、炭素化した。炭素化前後の重量および体積を測定し、これらより炭素収率およびかさ密度を算出した。炭素化条件をTable 4.2-1に示す。

(b) 試料

ピッチとしてTable 4.2-2に示す2種を用い、炭素化条件の影響を比較すると共に、高密度化のマトリックス前駆体としての可能性を比較した。

4.2.2 結果および考察

(a) ピッチの炭素化条件が生成物に及ぼす影響

炭素化条件として、昇温速度と炭素化圧力の影響を調べた。生成物の評価としては、従来は重量基準の炭素収率が主として検討されているが、ここではC/C複合材料の高密度化の因子として、炭素化物のかさ密度にも着目した。

ピッチを常圧、N₂雰囲気下で1000℃まで昇温、1000℃において1時間保持し、この時の昇温速度の影響を調べた。Fig.4.2-1は常圧炭素化における昇温速度と炭素収率および生成物のかさ密度との関係である。図中、炭素収率Cyおよびかさ密度Bdは下記により算出した。

$$Cy = W_2 / W_1$$

$$Bd = V_2 / W_2$$

ここでCyは炭素収率、V₂は炭素化後の体積、W₁およびW₂は炭素化前後の重量、Bdは炭素化後のかさ密度である。

昇温速度を小さくすることにより、炭素化物のかさ密度は上昇する傾向を示す。単位時間当たりの分解ガス発生量が小さくなり、結果として発泡量が少なくなったものと思われる。一方、炭素収率Cyは昇温速度と共に大きくなったが、昇温および保持を合わせた合計の加熱処理時間が短いため、炭素化反応が未完了であったためと解される。

次いで炭素化圧力と炭素収率Cyおよびかさ密度との関係を調べた。Fig.4.2-2は磁性ルツボに充填したピッチを、1.6°C/minで800°Cまで昇温し、800°Cにおいて1時間保持した場合の炭素収率Cyおよびかさ密度である。圧力を高くすることにより、炭素化物のかさ密度および炭素収率Cyは上昇した。炭素収率Cyはある圧力でほぼ飽和し、これ以上の高压処理はあまり効果が無いように見える。この傾向は、例えばFitzerら³⁾、Huttingerら⁴⁾、安田ら⁶⁾の結果と一致する。Fig.4.2-2の場合、炭素収率Cyが飽和する圧力は約1MPaである。一方、かさ密度は10MPa近傍までほぼ増加し、圧力依存性において炭素収率Cyとは若干異なった挙動を示した。

Photo.4.2-1は炭素化後のピッチのSEM写真である。炭素化圧力はそれぞれ0.1MPa、5MPaおよび190MPaであり、気泡の大きさはほぼ圧力に逆比例しており、定性的にはあるがFig.4.2-2における圧力とかさ密度との関係に対応している。

(b) CyUV(Carbon yield in unit volume)による空隙充填効率の予測

4.1章の緒言でも述べたように、含浸/炭素化プロセスのうち、フェノール樹脂あるいはフラン樹脂のような熱硬化性プリカーサを用いるものについては、炭素化が固相であるため体積収縮は生じるものの、充填効率は重量基準の炭素収率Cyでほぼ整理可能である。一方、含浸/炭素化プロセスのうち、ピッチに代表される熱可塑性プリカーサの場合には液相炭素化となり、熱分解により生成した水素あるいは炭化水素ガスによりピッチが発泡し、体積膨張を起こすため、炭素化物の全量がプリフォーム中に残存するとは限らない。したがって炭素化を加圧下で行った場合も、重量基準の炭素収率Cyのみでは、加圧の効果を定量化する事が出来ず、またピッチあるいは炭素化条件を選択する場合に、緻密化の予測あるいは指針とすることが出来ない。

そこで、容器に100%充填されたピッチを炭素化处理し、この容器に残留した生成物のみの重量基準の炭素収率を考える必要がある。これを単位体積当たりの炭素収率CyUV(Carbon yield in unit volume)とし、以下のように定義する。

$$CyUV = Cy \times (V_1 / V_2)$$

Cyは重量基準の炭素収率、V₁は炭素化前のピッチの体積、V₂は炭素化後に得られた生成物の体積である。ここでW₁を炭素化前のピッチ重量、W₂を炭素化後に得られた生成物の重量とすると、 $Cy = (W_2 / W_1)$ であるので、

$$CyUV = (W_2 / W_1) \times (V_1 / V_2) = Bd_2 / Bd_1$$

と表わすことも出来る。Bd₁は炭素化前のピッチのかさ密度、Bd₂は炭素化後に得られた生成物のかさ密度である。これらの概念をまとめてTable 4.2-3に示す。

このCyUVを用いて、Fig.4.2-1における炭素化時の昇温速度の影響およびFig.4.2-2における炭素化時の圧力の影響を再プロットした。Fig.4.2-3は、Fig.4.2-1における炭素化時の昇温速度の影響についてCyUVを算出し、Cyと比較したものである。CyとCyUVは圧力依存性が異なるが、これはCyUVの算出に炭素化物のかさ密度の項を入れたためである。即ち、発泡による体積膨張が無ければ $CyUV=Cy$ であるが、ピッチの炭素化の場合にはCyUVはCyより小さい値となる。

Fig.4.2-4は、Fig.4.2-2における炭素化時の圧力の影響についてCyUVを算出し、これをCyと比較したものである。この場合もCyUVはCyより小さい値となる。また炭素化圧力の影響を見ると、Cyとは異なり、1MPa近傍における飽和が見られない。これはCyUVの算出に炭素化物のかさ密度の項を入れたためであり、緻密化のパラメータ、すなわち空隙の充填効率の見地からは、実プロセスにより近いことが期待できる。これについては、4.3章において改めて考察する。

さらにFig.4.2-4においては、CyUVにより加圧下炭素化におけるピッチ種の影響を検討した。すなわち、2種のピッチ、ピッチA(軟化点100℃)およびピッチB(軟化点285℃)を用い、これらの比較も行っている。ここで興味深い結果は、CyUVの高いのは高軟化点のピッチBではなく、軟化点の低いピッチAのほうであることである。Table 4.2-2に示したように、ピッチBは軟化点が高く、H/C元素比も小さいことから、ピッチAに比べてより重縮合が進んだピッチであることがわかる。したがって重量基準の炭素収率Cyでは当然ピッチBのほうが高い値を示し、これはHuttingerら⁴⁾の軟化点の異なるピッチを用いた炭素収率比較の結果と一致する。しかしながらCyUVを見ると、ピッチAのほうが高い値を示しており、発泡が少なく、空隙充填効率が高いことを示唆している。

Table 4.2-4にこれらの結果を整理した。ピッチAの場合、1MPa炭素化におけるCyUVは0.267、また100MPa炭素化におけるCyUVは0.523であった。表からもわかるように、これらは重量基準の炭素収率Cyの0.734および0.756と比較しても明らかに低い。

Lachmanら⁹⁾は、HIP装置によりピッチを炭素化し、coke収率の観点から圧力は6.9～68.9MPaで十分であることを報告しており、この場合のcoke収率(重量基準)のデータは約0.82～0.86となっている。この数字を用いて緻密化を予測すると、Fig.4.1-1からも予想されるように緻密化2回程度で空隙率は数%となるはずであるが、実際は緻密化を数回繰り返しており、いわゆるCyは緻密化速度の予測に用いるに極めて楽観的な数字であることが分かる。4.3章においては、前記のCyUVの値を用い、実際にプリフォームを緻密化した場合との対応について検討する。

(c) 加圧下炭素化における処理温度の検討

加圧下炭素化において、圧力を上げることにより緻密化効率の向上が期待できることは明らかであるが、工業生産を考えた場合には必要以上に高温領域まで圧力を加えることは得策ではない。そこで加圧下炭素化とこれに続く常圧高温熱処理との組み合わせを想定し、

加圧下炭素化処理の最適温度について検討した。Fig.4.2.4において最もCyUVの高い100MPa炭素化について、HIP装置を用いて、炭素化過程の各温度における炭素化進行状況および炭素化物のボイド充填効率を調べた。

Fig.4.2-5はピッチBの100MPa炭素化における炭素化温度と生成物収率Cyおよび生成物中の炭素含有量である。各温度までの昇温速度は1.6°C/min、保持時間は1hである。図中の炭素分以外は殆ど水素であった。550°C炭素化処理においてすでにピッチは熱可塑性ではなくなっており、Fitzerら²⁾の結果と一致した。ただし550°C、1h処理においては水素分が3wt%以上残存しており、Cyを炭素収率と称するには若干の問題がある。一方、600°Cを超え、800°Cまでは生成物中の水素分は温度と共に減少し、800°Cと1000°Cとでは大きな差はなくなった。

昇温過程においてサンプリングしたガスの分析結果をFig.4.2-6に示す。主要な発生ガスは水素のほか、メタンおよびエチレンであった。1000°Cに達する前に主要発生ガスは殆ど水素となっている。また相対的に分子量の大きい炭化水素は800°C以下の領域で発生していると考えられ、この領域を加圧下で処理することにより、炭素化物の高密度化が達成されているものと考えられる。

これまで述べてきたように、高密度化を考えるうえで炭素化物のかさ密度は、収率と同様に大きな意味を有する。Fig.4.2-7は100MPa炭素化における炭素化物の体積変化である。ピッチは常圧下では375°C近傍から分解を開始するとされており¹²⁾、本研究における100MPa炭素化においても、550°C処理では体積膨張が見られた。700~800°C処理においては、ほぼ原料と同等の体積に戻り、1000°C処理においては、かえって収縮があり、充填効率を考えると、この温度まで100MPaで炭素化処理することのメリットは見られない。

以上の結果より、本研究においては加圧下炭素化処理を1日で終了させる目的から処理温度を800°Cとした。

4.2.3 小結

ピッチ単体の炭素化挙動について、昇温速度および炭素化圧力の影響を検討し、以下を明らかとした。

(1)緻密化効率のパラメータとして、重量基準による炭素収率Cy(Carbon yield)のみでなく、炭素化物のかさ密度にも着目することが重要であり、体積変化の項を導入したCyUV(Carbon yield in unit volume、単位体積当たりの炭素収率)を提案した。

$$CyUV = Cy \times (V_1 / V_2)$$

Cyは重量基準の炭素収率、V₁およびV₂はそれぞれ炭素化前後のピッチおよび生成物の体積である。

(2)CyUVはピッチの炭素化過程における発泡現象の影響も反映するため、Cyより小さい値となり、特に圧力依存性においてCyとは異なる挙動を示した。また軟化点の高いピッチが必ずしもCyUVが高いとは限らず、含浸用ピッチの選択にはCyUVが有効である。

4.3 プリフォーム構造と緻密化挙動

各種構造のプリフォームをピッチ含浸/炭素化法により緻密化し、プリフォーム構造とCyUVおよび緻密化速度との関係について調べた。

4.3.1 実験方法

(a) 装置および条件

Fig.4.3-1にピッチ含浸/炭素化法によるプリフォームの緻密化実験フローを示す。炭素化工程においては、ピッチを含浸したプリフォームを常圧～100MPaで炭素化した。なお一部の実験においてはピッチを減圧下で炭素化した。これらの条件をTable 4.3-1に示す。炭素化物はその後、常圧下、1700～3000℃において熱処理した。

(b) 試料

Table 4.3-2に示すピッチ系炭素繊維のプリフォームを用いた。表中の3D織物とは炭素繊維2,000～24,000本より構成される繊維束(bundle)をx、yおよびzの3方向に製織した三次元織物である。Fig.4.3-2(a)⁹⁾に3D織物の構成を示す。3D織物に存在する空隙(void)には、繊維間、すなわち繊維束内(intra-bundle)の空隙および繊維束間(inter-bundle)の空隙の2種が存在する。後者はポケット(pocket)とも呼ばれる。

2D織物とは繊維束をxおよびyの2方向に製織したものであり、本研究では平織(plain weave)および朱子織(satin weave)の2種を規定の繊維含有率となるよう積層した。

Fig.4.3-2(b)¹¹⁾に2D織物の構成を示す。3D織物同様に繊維束間にはポケットが生じ、空隙として繊維束内および繊維束間の2種が存在する。

フェルトとしては、長さ数十mmの炭素繊維をランダムに積層し、これにニードルパンチを行ったものを用いた。前記2種の織物との比較においてVfは大きくないが、繊維が一本ずつ分散しており、繊維束が存在しないため、空隙は繊維間のみである。

ヤーンマットとしては、繊維束をランダムに積層したものを用いた。織物と比べてVfは小さく、また空隙として繊維束内および繊維束間の両者が存在する。

またピッチについては、4.2章の結果より、主としてTable 4.2-2に示したピッチA(軟化点100℃)を用いた。

4.3.2 結果および考察

(a) プリフォーム中の空隙とピッチ含浸/炭素化による緻密化状況

Photo.4.3-1はピッチ系マトリックスにより緻密化した3D織物であり、平板状織物の面内方向にはx糸およびy糸、また面外方向(厚み方向)にはz糸があり、このz糸を折り返すことにより織物は自立性(free-standing)となっている。Photo.4.3-2は3D織物の緻密化過程における偏光顕微鏡写真であり、ピッチ含浸/100MPa炭素化の繰り返しにおける緻密化1

回目、3回目および5回目である。緻密化の進行と共にポケット内、すなわち繊維束間にマトリックスが充填されており、5回目終了後にはポケットおよび繊維間、すなわち繊維束内のいずれにもマトリックスが見られた。全般的には第4章におけるCVI法よりも、3D織物のポケット内によくマトリックスが充填されていた。

(b) 100MPa炭素化におけるプリフォームの緻密化挙動

プリフォームに3D織物を用い、これに2種のピッチを用いて含浸/100MPa炭素化による緻密化を繰り返し、かさ密度を測定した。**Fig.4.3-3**に結果を示す。図中の計算空隙率(V_v)はマトリックスの真密度を炭素繊維と同じであると仮定して算出した。ピッチとして軟化点の異なる2種を用いたが、緻密化速度に大きな差は見られず、むしろ緻密化の早いのは高軟化点のピッチBを用いた場合ではなく、軟化点の低いピッチAであった。**Table4.2-4**に示したように、重量基準の炭素収率 Cy の比較においてはピッチAおよびピッチBはそれぞれ0.756および0.892となり高軟化点のピッチBのほうが大きい値を示すが、単位体積あたりの炭素収率 Cy_{UV} で比較すると、0.523および0.461と逆転し、低軟化点のピッチAのほうが大きくなる。このように空隙充填効率の見地からは Cy よりも Cy_{UV} のほうがより現実的であることがわかる。

次いで、この Cy_{UV} が実際のプリフォームの緻密化予測にどの程度の精度を有するかを検証するために、2種のプリフォームを用いて緻密化を行い、プリフォーム中の炭素収率と比較した。**Fig.4.3-4**はピッチAを用い、同じく100MPa炭素化によりフェルト型プリフォームおよびヤーンマット型プリフォームを用いた場合のかさ密度および計算空隙率(V_v)である。いずれのプリフォームも繊維体積含有率(V_f)は約0.3であり、両者の差は繊維の分散状態にある。かさ密度はほぼ1/2乗則に近い形で高くなり、フェルト型プリフォームのほうがやや緻密化が早い、その差は極めて小さい。**Fig.4.3-5**はこの場合のプリフォーム中のピッチの炭素収率と Cy_{UV} との比較である。図中のプリフォーム中の炭素収率Carbon yield in preformは下記の式より算出した。

$$\text{プリフォーム中の炭素収率} = V_{PC}/V_{PI}$$

ここで、 V_{PC} はプリフォーム内で炭素化したピッチの体積、 V_{PI} はプリフォームに含浸したピッチの体積である。空隙率(V_v)=0.7~0.2の範囲において、プリフォーム中の炭素収率は**Table 4.2-4**に示した Cy_{UV} の0.523と良い一致を見た。 $V_v=0.2$ 以下では上昇傾向を示し、ボイドが小さくなるとそのサイズ効果が現れると考えられる。またフェルト型プリフォームおよびヤーンマット型プリフォームの両者においてプリフォーム中の炭素収率に大きな差は見られず、いずれの場合も Cy_{UV} を用いて緻密化状況が予測可能であると考えられる。

(c) 1MPa炭素化におけるプリフォームの緻密化挙動

Fig.4.3-6はピッチAを用い、1MPa炭素化により各種プリフォームを緻密化し、かさ密度および計算空隙率を求めたものである。フェルト型プリフォームおよびヤーンマット型プリフォームはFig.4.3-4および4.3-5で用いたものであり、 V_f =約0.3である。また2D織物プリフォームとしては、平織積層プリフォームおよび朱子織積層プリフォームを用いており、 V_f =約0.6で統一してある。計算空隙率を見ると、100MPa炭素化と異なり、1MPaの場合には緻密化回数と共に緻密化効率が次第に低下することがわかる。またフェルト型およびヤーンマット型プリフォームの比較においては、前者のほうが緻密化が早く、繊維が分散していることにより、繊維束間の空隙(いわゆるポケット)がないことが理由と考えられる。また2D織物積層材どうしの比較においては、朱子織積層材のほうが緻密化が早く、繊維束間の空隙が小さいためと考えられる。いずれにしてもこの圧力領域においては、プリフォームのポケットサイズの影響が出やすいことが分かる。

Fig.4.3-7は、Fig.4.3-6のうち、フェルト型およびヤーンマット型プリフォームについて、プリフォーム中のピッチの炭素収率を Cy_{UV} と比較したものである。プリフォーム中のピッチの炭素収率は、Table4.2-4において示した1MPa加圧下炭素化における Cy_{UV} の0.267よりも大きく、重量基準の炭素収率 $Cy=0.734$ との中間の値となった。また緻密化が進行し、 V_v が小さくなるに従い、プリフォーム中の炭素収率は小さくなり Cy_{UV} に近づく。さらに、フェルト型の場合のほうがヤーンマット型より高い値を示し、この圧力領域においては緻密化効率がプリフォーム構造の影響を受けることがわかる。分解ガスが脱泡する際の経路の違いと考えられるが、これについては(d)項で議論する。

ここで Cy_{UV} から予想されるかさ密度および空隙率について、 Cy から予想される曲線と共に実験値と比較した。Fig.4.3-8は、フェルト型およびヤーンマット型の両者について、1MPa炭素化における予想緻密化曲線を $Cy_{UV}=0.267$ および重量基準の炭素収率 $Cy=0.734$ より算出し、これらを実験値と比較したものである。重量基準の炭素収率から算出した場合は実験値と大きく異なるのに対し、 Cy_{UV} から求めたかさ密度は実験値にかなり近いことが分かる。

(d) 1MPa炭素化における緻密化の支配因子

Fig.4.3-5およびFig.4.3-7との比較において、1MPa炭素化による緻密化が100MPa炭素化と異なることを示した。主な相違点は、以下のとおりである。

- ①プリフォーム中の炭素収率がプリフォームの構造によって異なる。
- ②プリフォーム中の炭素収率が緻密化の進行(V_v の減少)と共に減少する。
- ③プリフォーム中の炭素収率がピッチ単体の実験から算出した Cy_{UV} と一致しない。

これらの現象について実験により考察を試みた。

本実験条件下では、プリフォームへのピッチ含浸効率はほぼ100%と考えられるため、緻密化効率の差は炭素化時の空隙充填効率の差となる。また、4.2章におけるピッチ炭素

化物の顕微鏡写真によれば、分解ガスにより生成する炭素化後のピッチ中の気泡は、100MPaにおいては $\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ オーダーであるが、1MPaにおいては $100\mu\text{m}$ オーダーと想定される。一方、Fig.4.3-7における2種のプリフォームの差に着目すると、フェルト型においては繊維単位で分散しているのに対し、ヤーンマット型では繊維束として存在している。すなわち、これらの分解ガスがプリフォーム外へ出る経路としては、繊維束内の数 μm 単位の空隙ではなく、繊維束間の大きな空隙が想定され、分解ガスはこれらの繊維束に沿ってプリフォーム外に出るものと考えられる。

そこでFig.4.3-7の結果について、プリフォーム単位体積(1cm^3)あたりの内部表面積で整理を試みた。すなわち、ヤーンマットについては繊維1000本の束として、またフェルト型については繊維が1本ずつ分散しているものとして、その幾何学的表面積を算出した。また内部表面積がゼロとなるモデルとして、プリフォームなしの緻密化処理を1MPaで実施した。結果をTable 4.3-3に示す。プリフォームなし(monolithic pitch)の場合にはルツボ中にピッチを充填して炭素化し、これにピッチ含浸/炭素化を繰り返した。この場合、含浸/炭素化13回でかさ密度は $1.3 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ となり、これは $V_v=0.35$ に相当する。これから逆算すると平均CyUVは0.077となった。一方、ヤーンマットおよびフェルトの場合はそれぞれ、0.45および0.48であり、プリフォーム中の炭素収率はプリフォーム単位体積(1cm^3)あたりの内部表面積と対応した。脱泡が炭素収率向上のひとつの因子であるとする、炭素繊維表面が脱泡のための発生ガスの通路となっている可能性もある。

もし脱泡が緻密化効率を支配しているのであれば、ピッチ単体の炭素化においてもガス抜けを容易にすることにより空隙充填効率、すなわち炭素化物のかさ密度を上げることが出来るはずである。Fig.4.3-9は、ピッチの炭素化過程における重量基準炭素収率および炭素化後のかさ密度について、圧力の影響をプロットしたものである。同図において、炭素化圧力の検討については加圧領域のみならず減圧下の 10^{-5}Torr まで実施した。減圧下炭素化においては分解反応が促進されるため炭素収率は当然小さくなるが、炭素化物のかさ密度は常圧下よりもむしろ向上する。すなわち減圧下においてはピッチ中に生成した分解ガスが抜けやすくなり、ガスの脱泡のしやすさによってかさ密度が上昇したものと考えられる。

これらの結果より、1MPa近傍においては脱泡の起こり易さがピッチのかさ密度を制御していると考えられ、100MPa近傍における緻密化の制御因子とは異なる。またこの脱泡のしやすさがプリフォームの内部表面積に依存するとすれば、緻密化の進行と共に内部表面積は小さい値となり、プリフォーム中の炭素収率が減少する傾向と一致する。さらにピッチ単体においては脱泡のための経路が殆どないこととなり、この系において算出されるCyUVがプリフォーム中の炭素収率より小さい値を示すことも説明される。なお100MPa炭素化においては、発生する気泡サイズも1MPa炭素化のほぼ1/100と考えられ、気泡の大きさによって脱泡の難易度が決定されるとも考えられる。

これらの結果に基づき、Fig.4.3-10およびTable 4.3-4に加圧下炭素化における緻密化効

率の支配因子のまとめを示した。

4.3.4 小括

ピッチ含浸/加圧下炭素化工程におけるピッチの炭素化挙動をその圧力範囲によって整理を試み、以下を明らかにした。

(1)ピッチ含浸/炭素化工程におけるピッチの炭素化挙動は、その圧力によって2つのカテゴリーに分類することが出来る。

(2)10～100MPaの高圧炭素化領域においては、緻密化は主として分解ガスの発生量抑制効果によって支配される。この場合プリフォーム構造の影響はあまり受けず、CyUVを用いることにより、Cyよりもかなり高い精度で緻密化速度を予測できる。かさ密度はほぼ1/2乗則に近い形で上昇する。この圧力領域においては、繊維束内および繊維束間のいずれの空隙にもマトリックスが充填され、大きなポケットを有するプリフォームに対してはCVI法よりも均一な緻密化が期待できる。

(3)常圧～10MPa近辺での炭素化領域においては、緻密化効率は主として分解ガスの抜け易さによって支配され、プリフォーム構造あるいは空隙率の影響を受ける。緻密化の後段になるとかさ密度は1/2乗則的には上昇しなくなり、プリフォーム中の炭素収率は一定ではなくなる。CyUVを用いた緻密化予測は100MPaの場合ほど正確ではないが、従来用いられてきたCyよりも精度を上げることができる。

4.4 結論

本章の目的は、ピッチ含浸/炭素化法において緻密化効率の支配因子を把握すること、また緻密化速度の予想可能性について検討することとした。具体的には、ピッチ単体によるモデル実験により、発泡を伴うマトリックス前駆体を用いた場合の緻密化効率の新たなパラメータを提唱することとした。

4.2章では、ピッチ単体の炭素化挙動について、昇温速度および炭素化圧力の影響を検討し、以下を明らかにした。

(1)緻密化効率のパラメータとして、重量基準による炭素収率Cy(Carbon yield)のみでなく、炭素化物のかさ密度にも着目することが重要であり、体積変化の項を導入したCyUV(Carbon yield in unit volume、単位体積当たりの炭素収率)を提案した。

$$CyUV = Cy \times (V_1 / V_2)$$

Cyは重量基準の炭素収率、 V_1 および V_2 はそれぞれ炭素化前後のピッチおよび生成物の体積である。

(2)CyUVはピッチの炭素化過程における発泡現象の影響も反映するため、Cyより小さい値となり、特に圧力依存性においてCyとは異なる挙動を示した。また軟化点の高いピッチが必ずしもCyUVが高いとは限らず、含浸用ピッチの選択にはCyUVが有効である。

4.3章では、ピッチ含浸/加圧下炭素化工程におけるピッチの炭素化挙動をその圧力範囲によって整理を試み、以下を明らかにした。

(1)ピッチ含浸/炭素化工程におけるピッチの炭素化挙動は、その圧力によって2つのカテゴリーに分類することが出来る。

(2)10～100MPaの高圧炭素化領域においては、緻密化は主として分解ガスの発生量抑制効果によって支配される。この場合プリフォーム構造の影響はあまり受けず、CyUVを用いることにより、Cyよりもかなり高い精度で緻密化速度を予測できる。かさ密度はほぼ1/2乗則に近い形で上昇する。この圧力領域においては、繊維束内および繊維束間のいずれの空隙にもマトリックスが充填され、大きなポケットを有するプリフォームに対してはCVI法よりも均一な緻密化が期待できる。

(3)常圧～10MPa近辺での炭素化領域においては、緻密化効率は主として分解ガスの抜け易さによって支配され、プリフォーム構造あるいは空隙率の影響を受ける。緻密化の後段になるとかさ密度は1/2乗則的には上昇しなくなり、プリフォーム中の炭素収率は一定ではなくなる。CyUVを用いた緻密化予測は100MPaの場合ほど正確ではないが、従来用いられてきたCyよりも精度を上げることができる。

引用文献

- 1)H.Marsh, F.Dachille, J.Melvin and P.L.Walker,Jr., *Carbon*,9(1971)159-177
- 2)E.Fitzer and B.Terwiesch, *Carbon*,10, (1972) 383-390
- 3)E.Fitzer and B.Terwiesch, *Carbon*,11(1973) 570-574
- 4)K.J.Huttinger and U.Rosenblatt, *Carbon*, 15, (1977) 69-74
- 5)川村,木村,安田,稲垣,炭素, 1982[No.109],46-52
- 6)木村,安田,安田,田邊,川村,稲垣,炭素, 1986[No.125],62-68
- 7)木村,安田,安田,田邊,炭素, 1987[No.128],30-37
- 8)安田,田邊,木村,福田,炭素, 1988[No.134],191-194
- 9)W.L.Lachman, J.A.Crawford and L.E.McAllister, 2nd International Conference on Composite Materials,1302-1319(1978)
- 10)早田他,特公平5-4945
- 11)Carbon-Carbon Composites (Edited by G.Savage) (1993).
- 12)B.Rand, Essentials of Carbon-Carbon Composites (Edited by C.R.Thomas) (1993) pp. 67-102, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

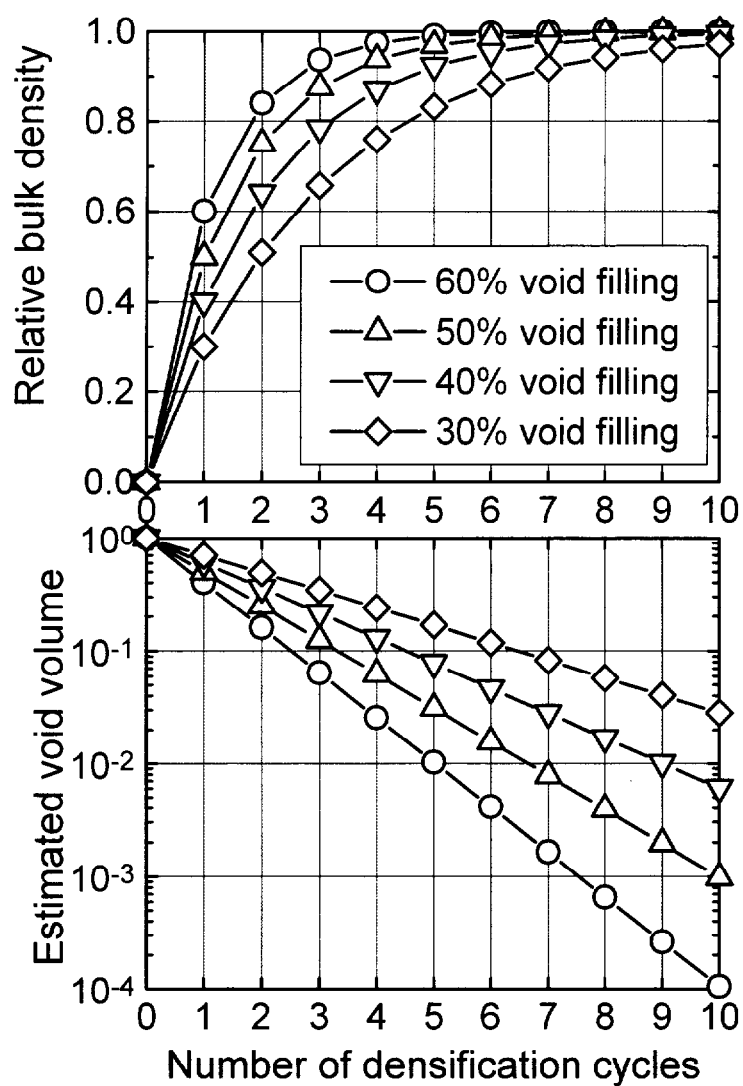


Fig.4.1-1 Calculated void volume and bulk density during densification.

Table 4.2-1 Carbonization conditions used in the study.

Pressure	Atmosphere	Temperature	Average heating rate	Process time
Atmospheric	N ₂	1000°C	0.2°C/min	one week
0.2~1MPa	N ₂	800°C	1.6°C/min	one day
10~100MPa	Ar	800°C	1.6°C/min	one day

Table 4.2-2 Pitch used in the study.

	Softning point	C	H	N	H/C atomic ratio	Mesophase content
Pitch A	100°C	93.4%	6.6%	≤0.2%	0.85	0%
Pitch B	285°C	95.1%	4.9%	≤0.2%	0.62	100%

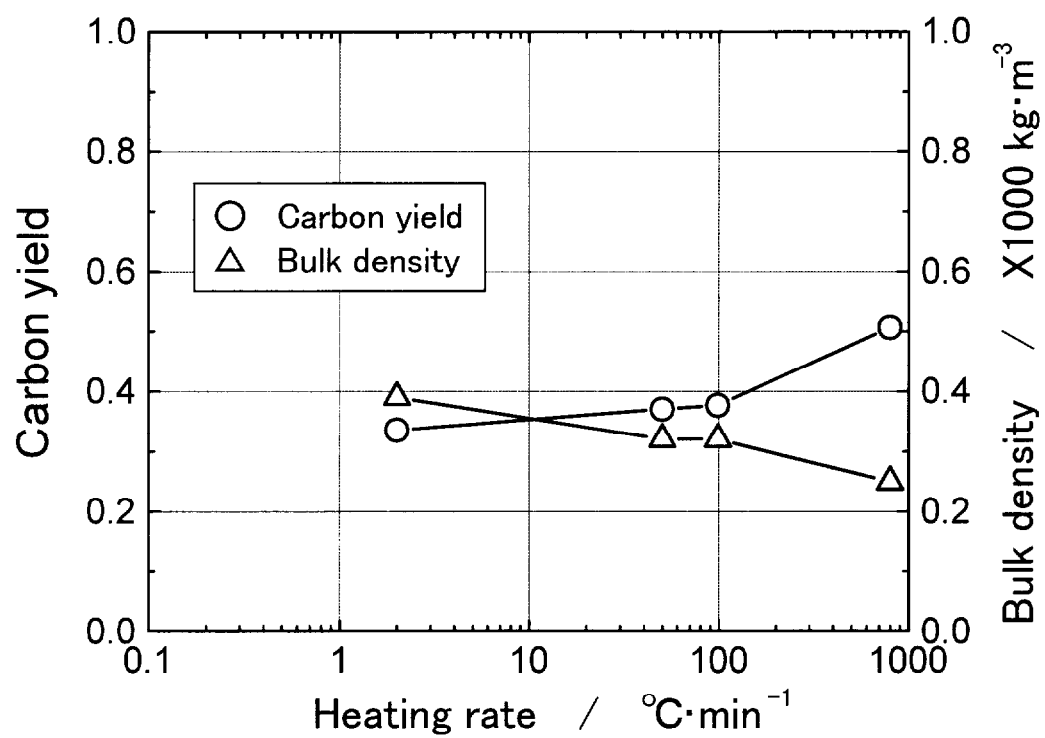


Fig.4.2-1 The effects of heating rate on carbon yield and bulk density of carbonized pitch.

Pressure=atmospheric

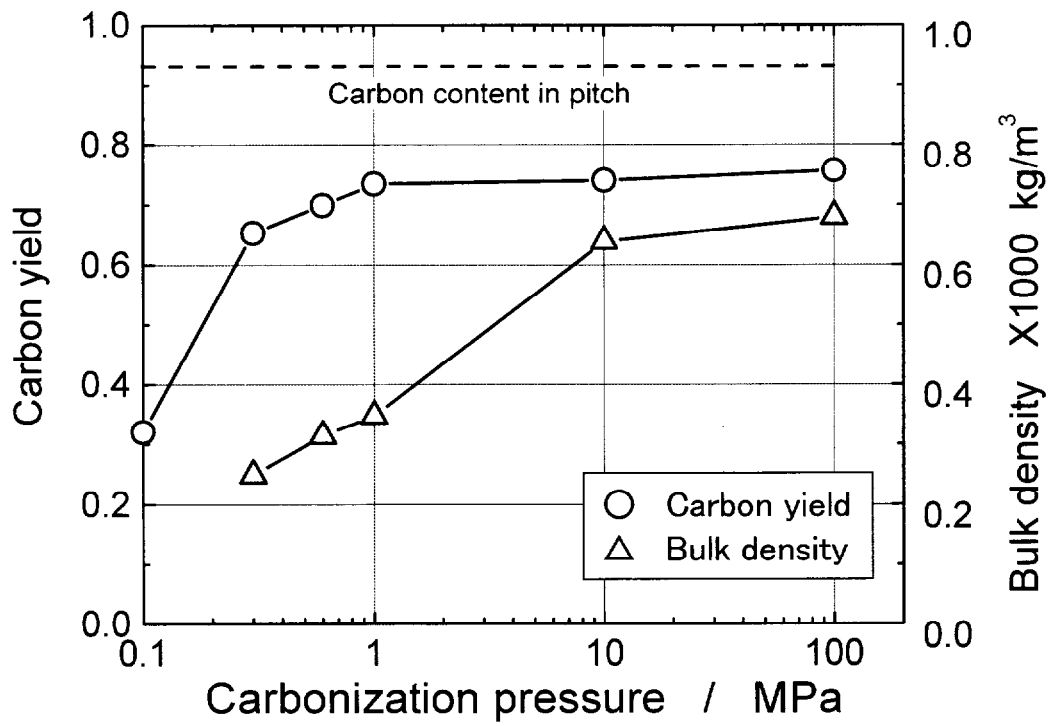


Fig.4.2-2 The effects of carbonization pressure on carbon yield and bulk density of carbonized pitch.

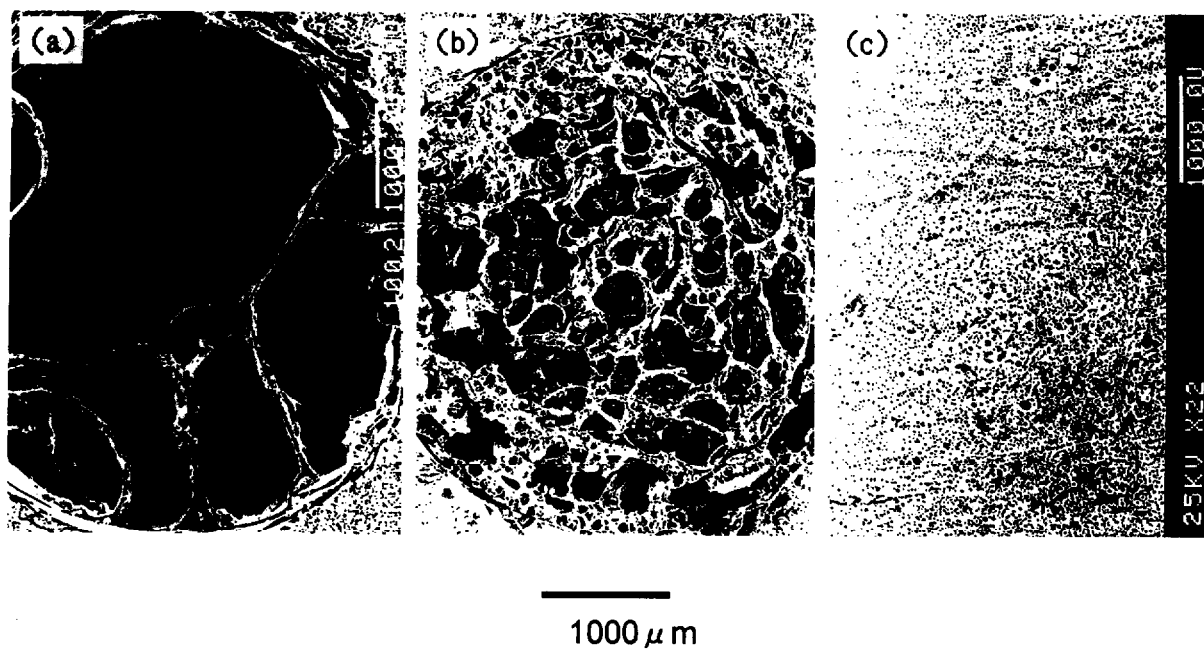
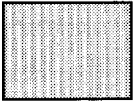


Photo.4.2-1 The microstructure of carbonized pitch.
(a)Atmospheric pressure, (b)5MPa, (c)190MPa

Table 4.2-3 Pitch precursor before and after carbonization.

	Before carbonization		After carbonization	
				
	C_mH_n		C	$+C_xH_y \uparrow + H_2 \uparrow$
Weight	W_1	$>$	W_2	$Cy = W_2 / W_1$
Volume	V_1	$<$	V_2	Volume expansion
Bulk density	$Bd_1 = W_1 / V_1$	$>$	$Bd_2 = W_2 / V_2$	Bd decreasing

Previous works: Cy (重量基準の炭素収率)

$$Cy = W_2 / W_1$$

Proposed: Cy_{UV} (Carbon yield in unit volume、単位体積当たりの炭素収率)

$$Cy_{UV} = Cy \times (V_1 / V_2)$$

V_1 および V_2 はそれぞれ炭素化前のピッチの体積および炭素化後に得られた処理物の体積

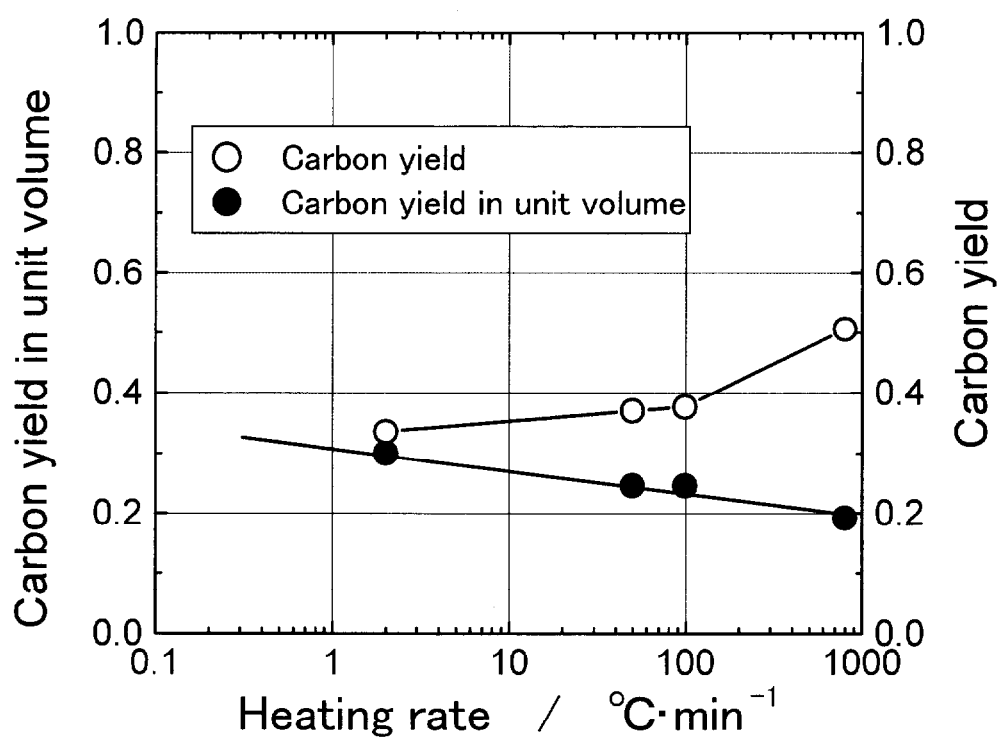


Fig.4.2-3 Effects of heating rate on CyUV and Cy.

Pressure = atmospheric

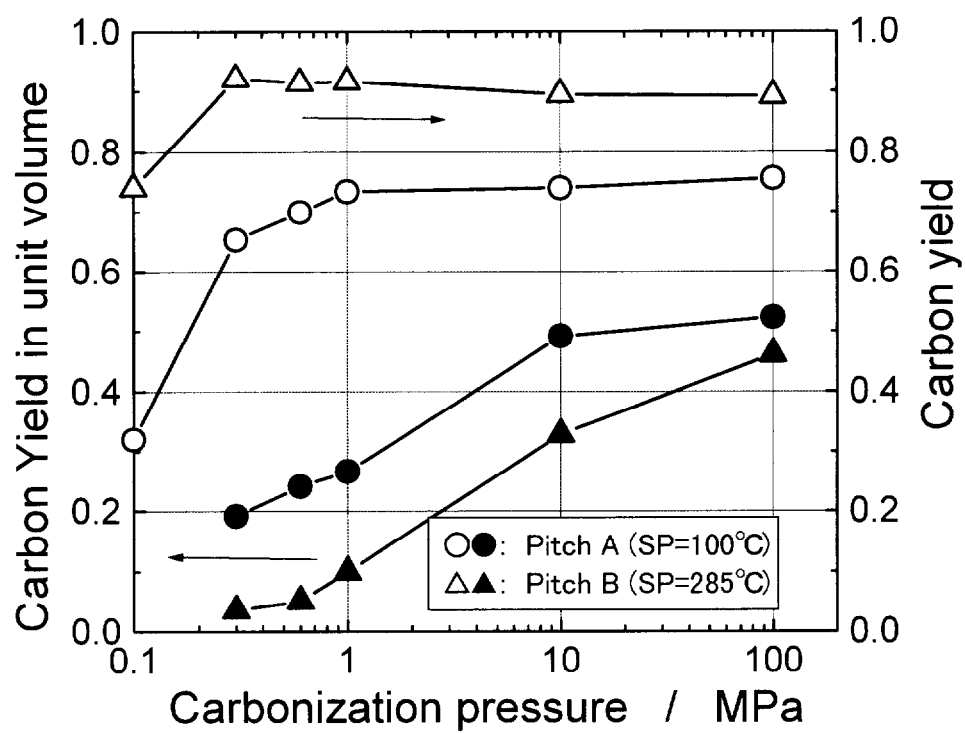


Fig.4.2-4 Effects of carbonization pressure on CyUV and Cy.

Table 4.2-4 Carbon yield in unit volume.

	Carbonization pressure	Bulk density of pitch $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Bulk density of coke $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$	CyUV	Cy
Pitch A	1 MPa	1300	347	0.267	0.734
	100 MPa	1300	680	0.523	0.756
Pitch B	1 MPa	1400	139	0.099	0.895
	100 MPa	1400	646	0.461	0.892

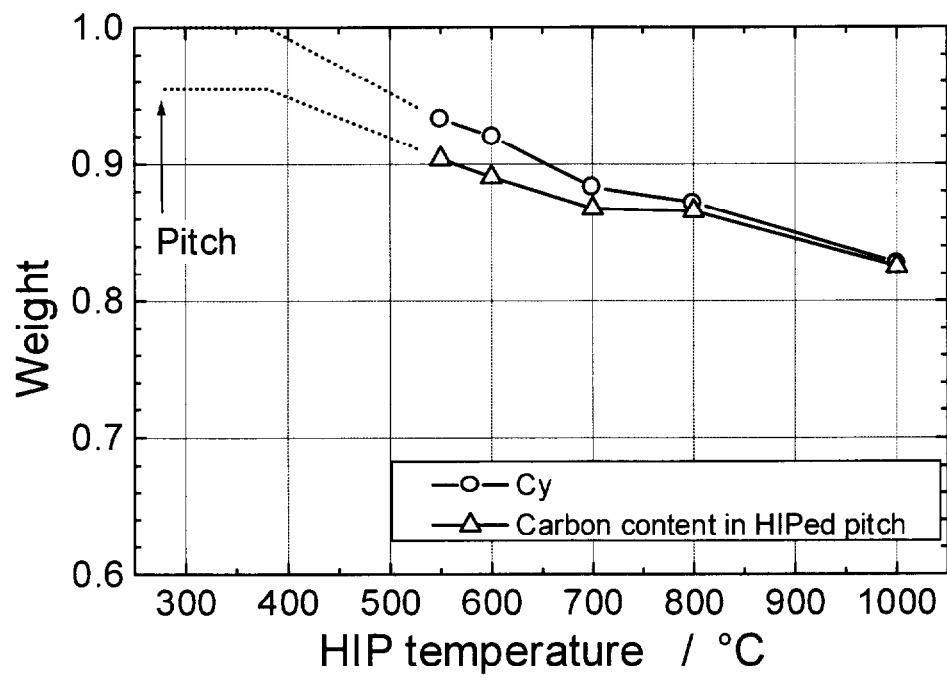


Fig.4.2-5 Carbon yield in HIP carbonization under 100 MPa.

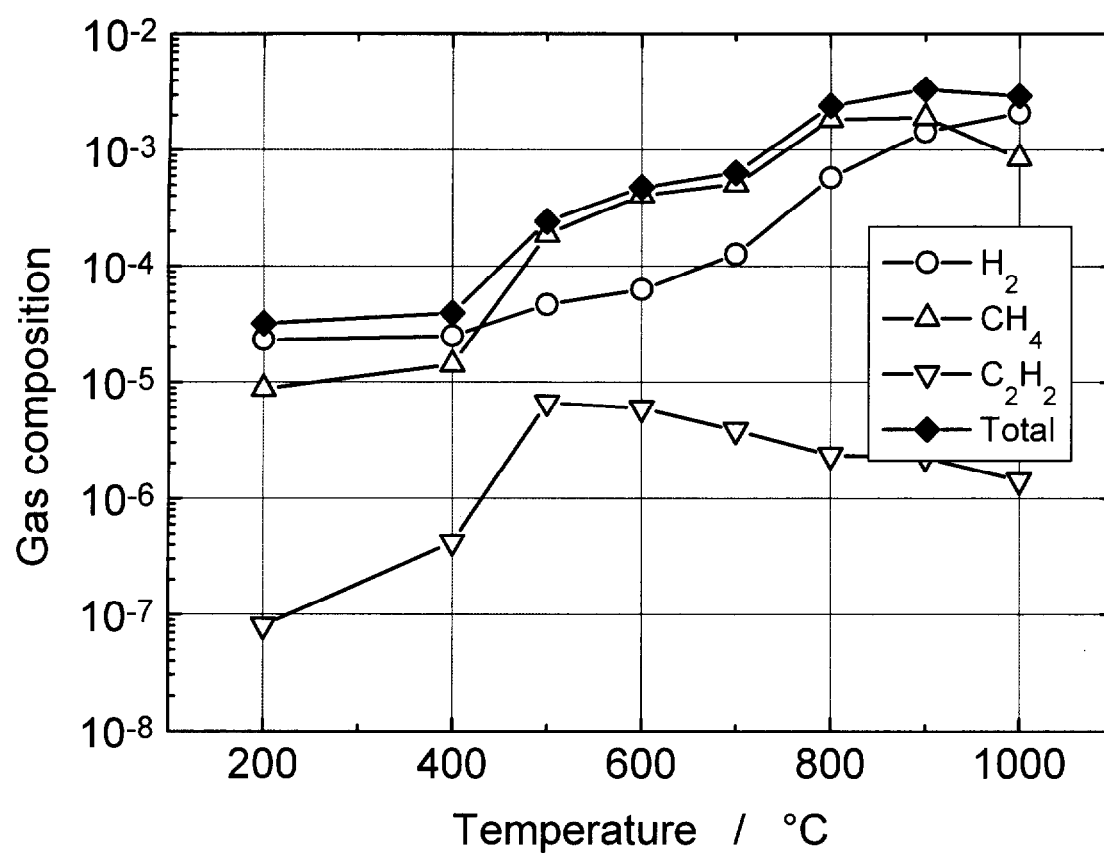


Fig.4.2-6 Gas analysis during HIP carbonization.

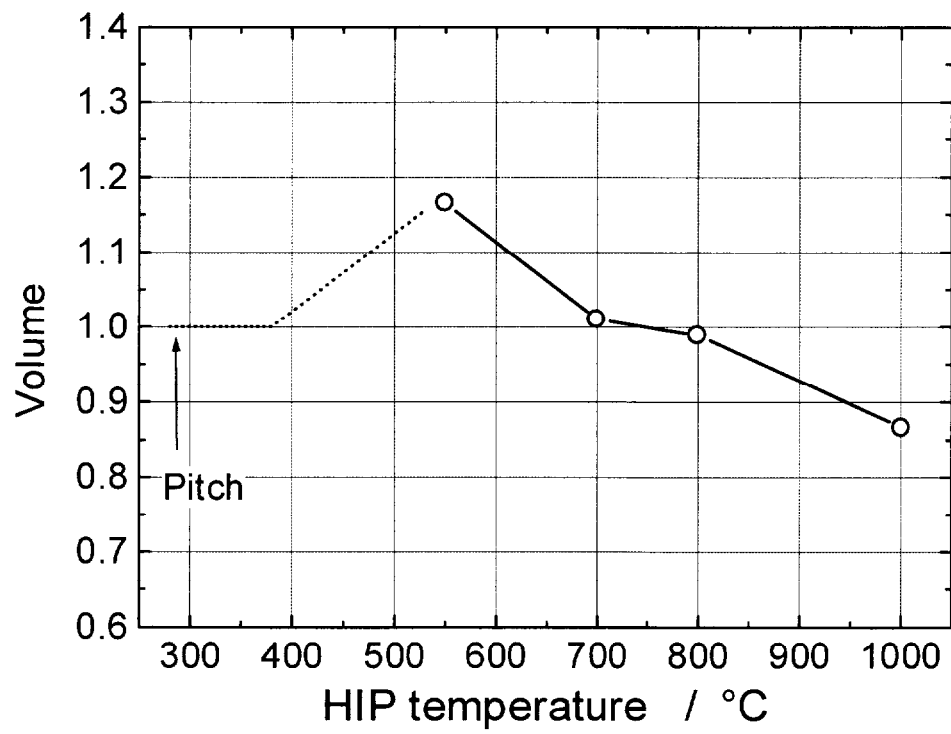


Fig.4.2-7 Volumetric change of pitch in HIP carbonization under 100 MPa.

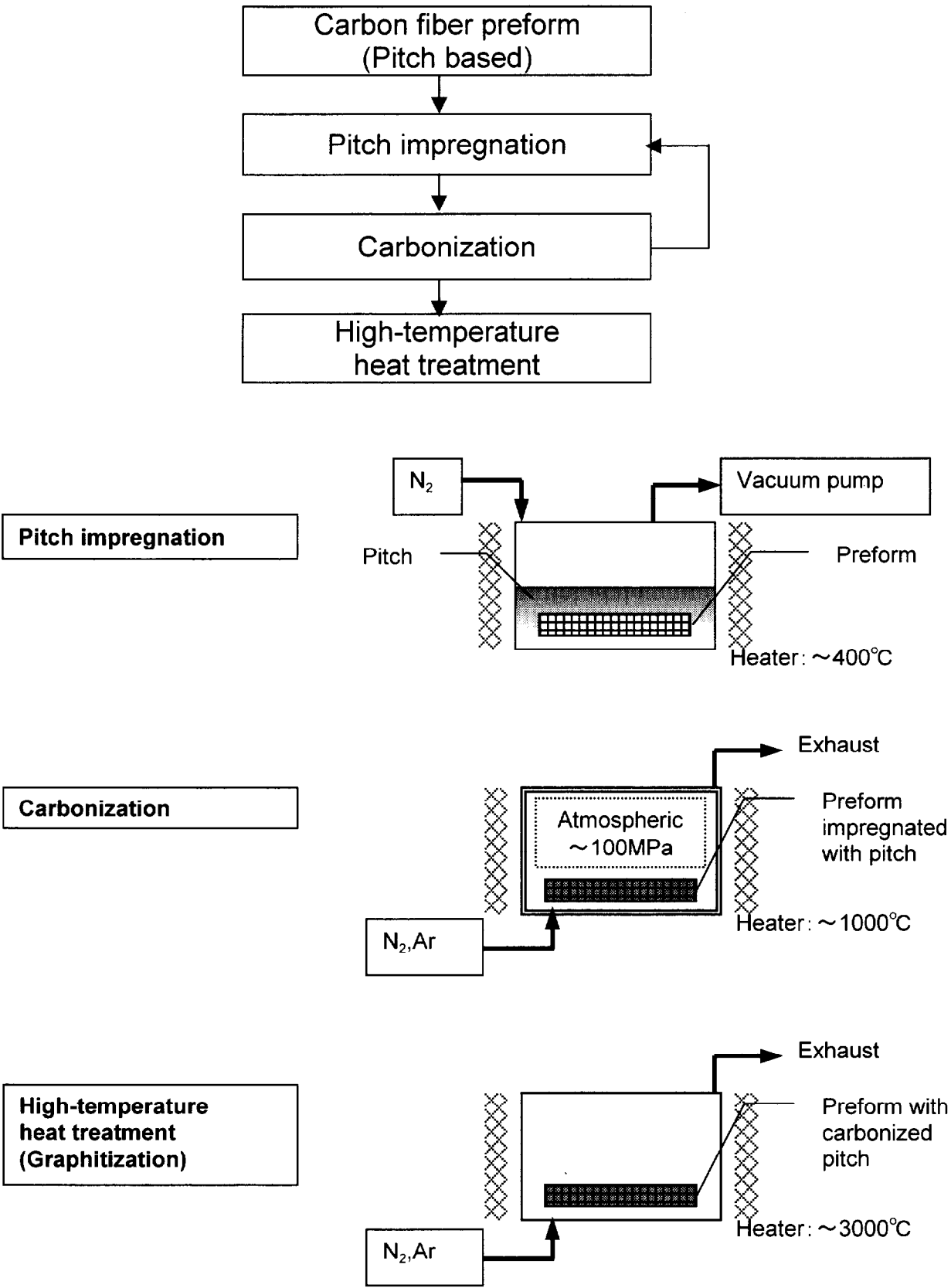


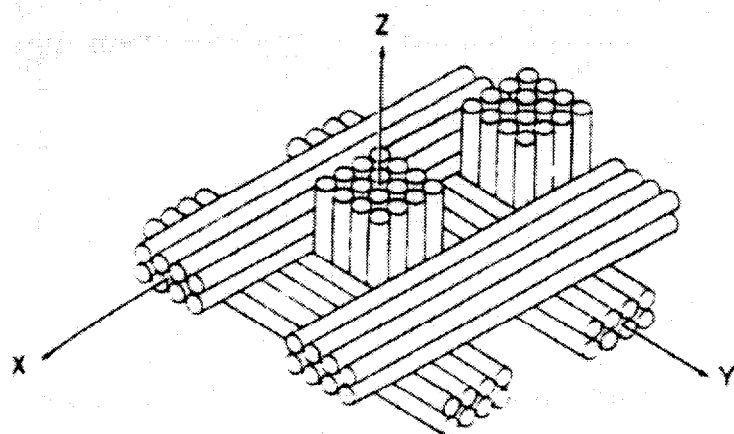
Fig. 4.3-1 C/C fabrication process used in the study.

Table 4.3-1 Carbonization conditions used in the study.

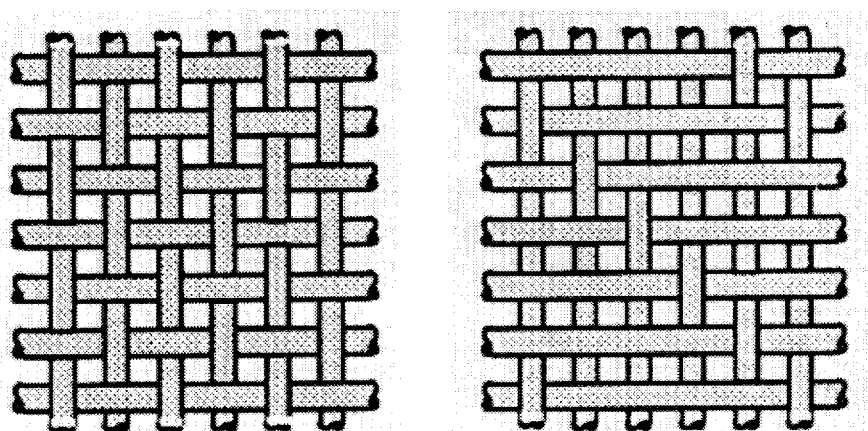
Pressure	Temperature	Process time	Average heating rate
100MPa Ar	800°C	one day	1.6 °C·min ⁻¹
1MPa N ₂	800°C	one day	1.6 °C·min ⁻¹
Atmospheric N ₂	1000°C	one week	0.2 °C·min ⁻¹
Vacuum	800°C	one day	1.6 °C·min ⁻¹

Table 4.3-2 Carbon fiber preforms used in the study

	V _f	
3D fabric	0.55	V _{fx} =0.40 V _{fy} =0.10 V _{fz} =0.05
2D fabric	0.60	
Felt	0.30	
Yarn mat	0.30	



(a) 3D fabric⁹⁾



(b) 2D fabric(plain weave and eight-harness satin weave)¹¹⁾

Fig.4.3-2 The shematic of fabric preform.

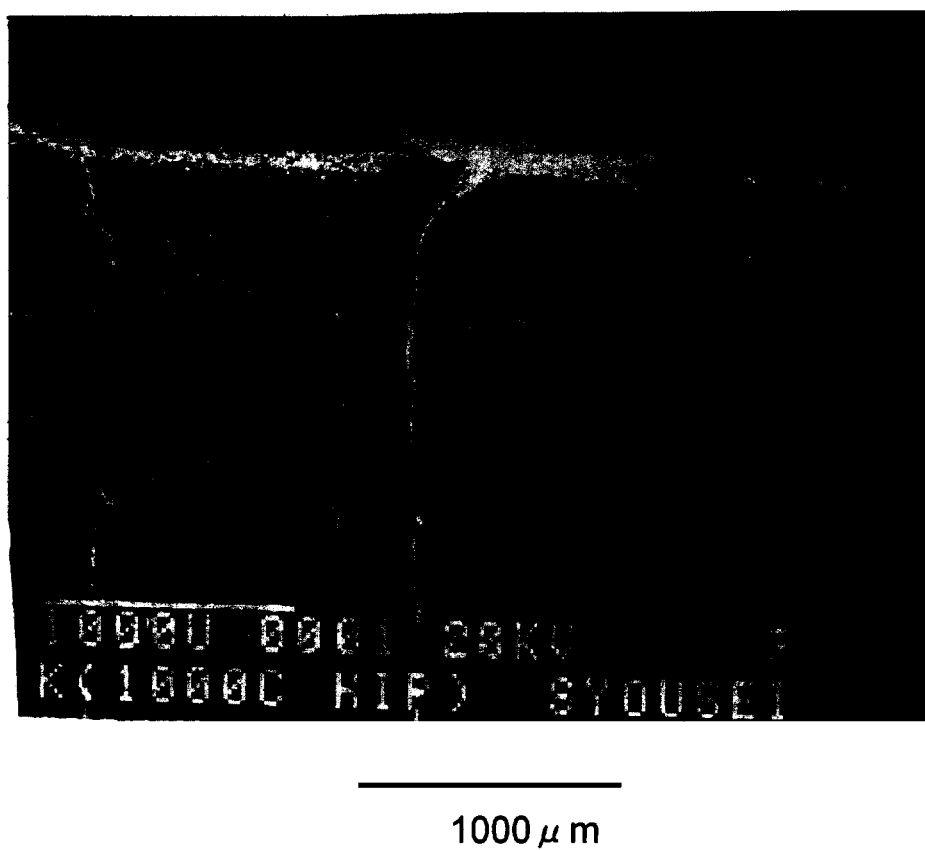


Photo.4.3-1 3D preform densified with pitch.

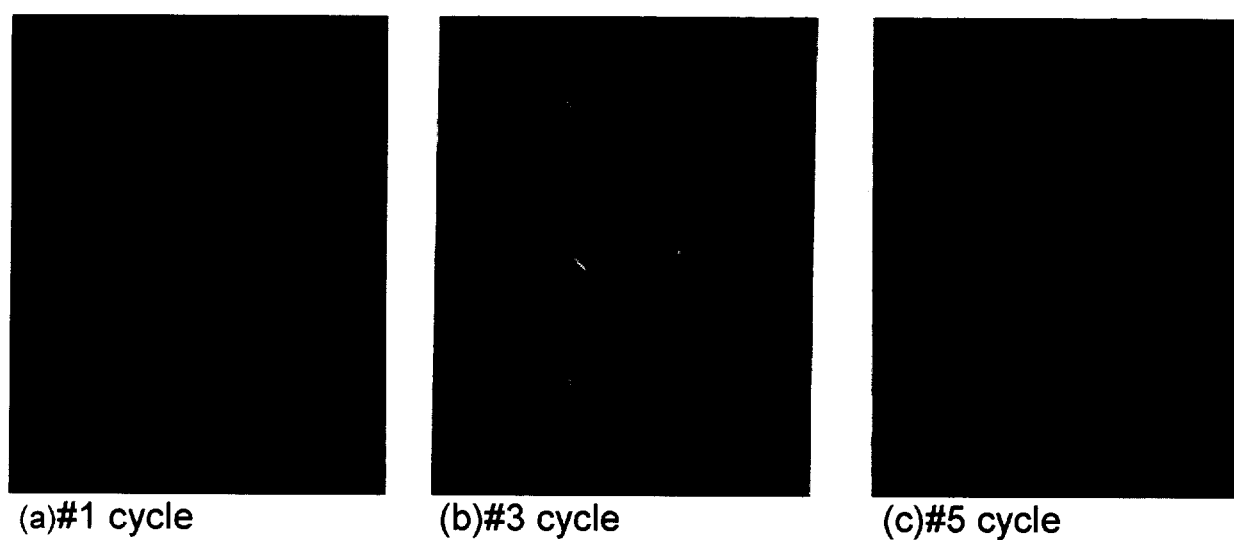


Photo.4.3-2 3D fabric preform during HIP densification with pitch.

Pressure = 100MPa
Temperature = 800°C

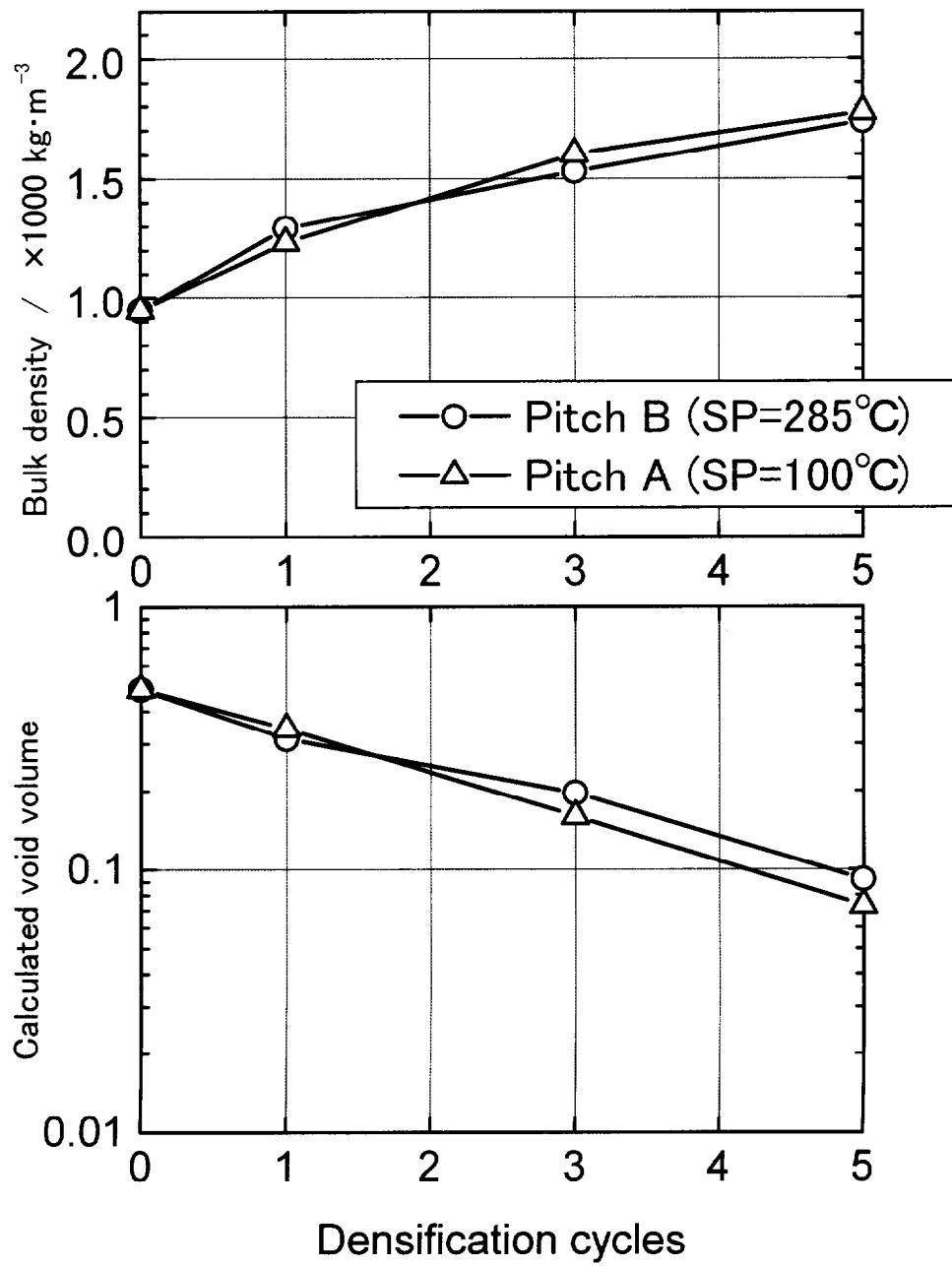


Fig. 4.3-3 Densification of 3D fabric preform with different type of pitch.
Carbonization pressure = 100MPa

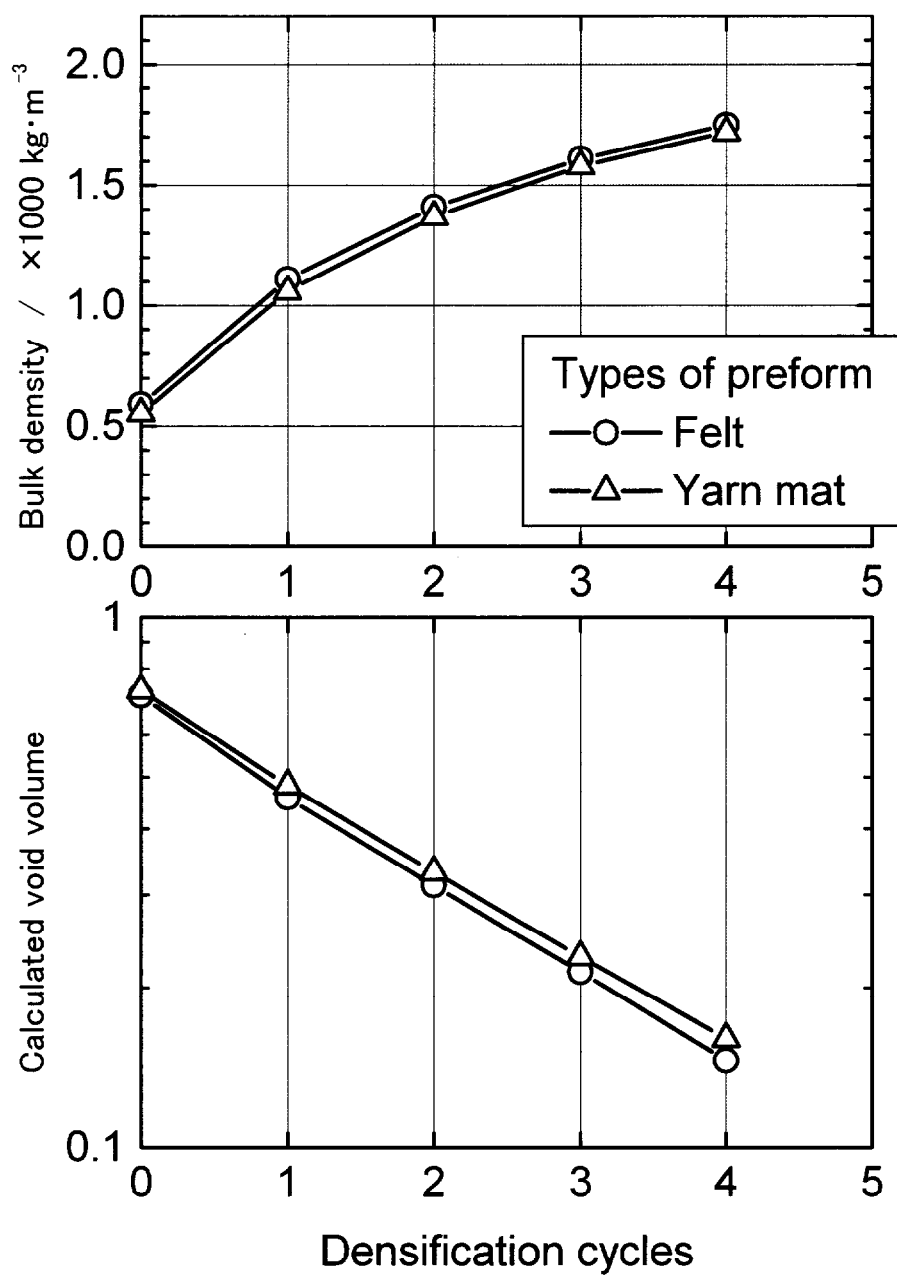


Fig. 4.3-4 Densification of different type of preform.
Carbonization pressure = 100MPa

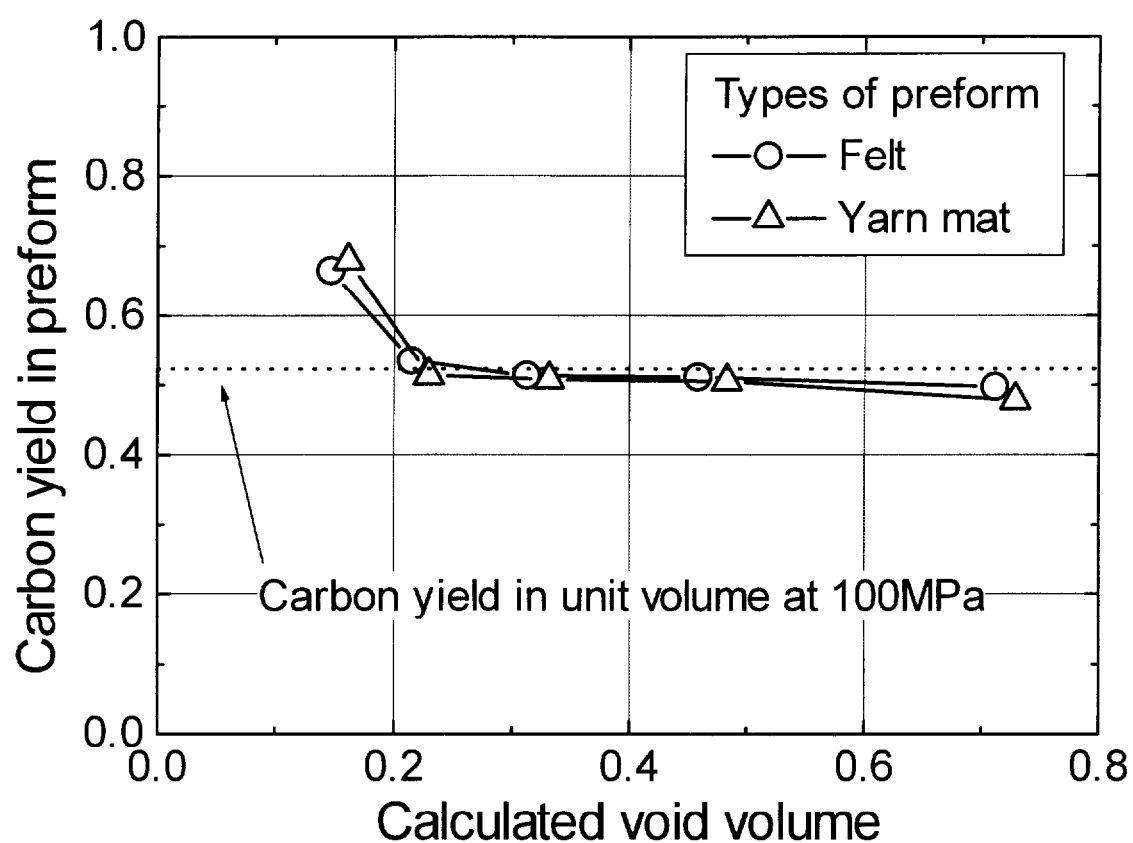


Fig.4.3-5 Carbon yield in preform during C/C densification.
Carbonization pressure=100MPa

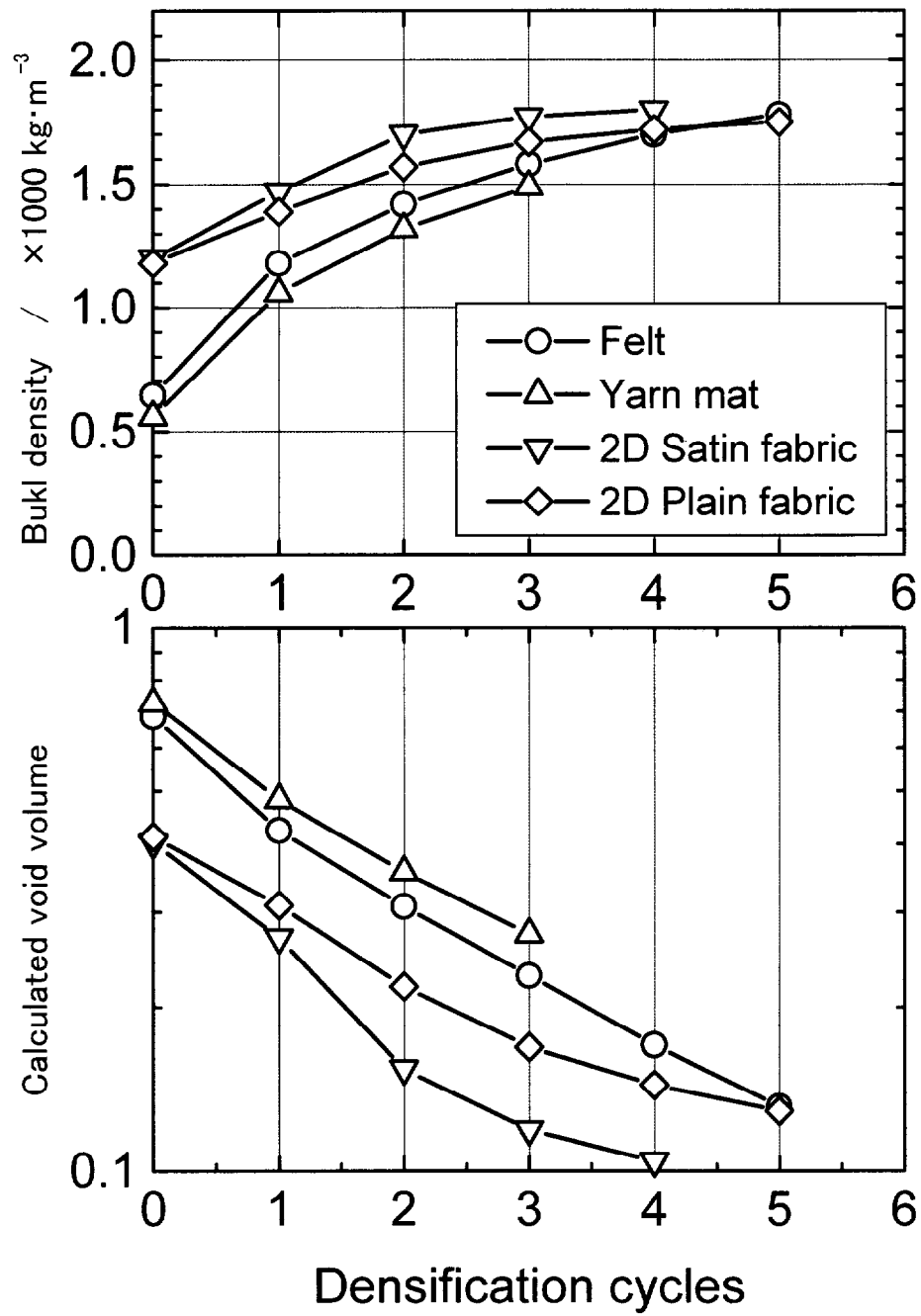


Fig. 4.3-6 Densification of different type of preform.
Carbonization pressure = 1MPa

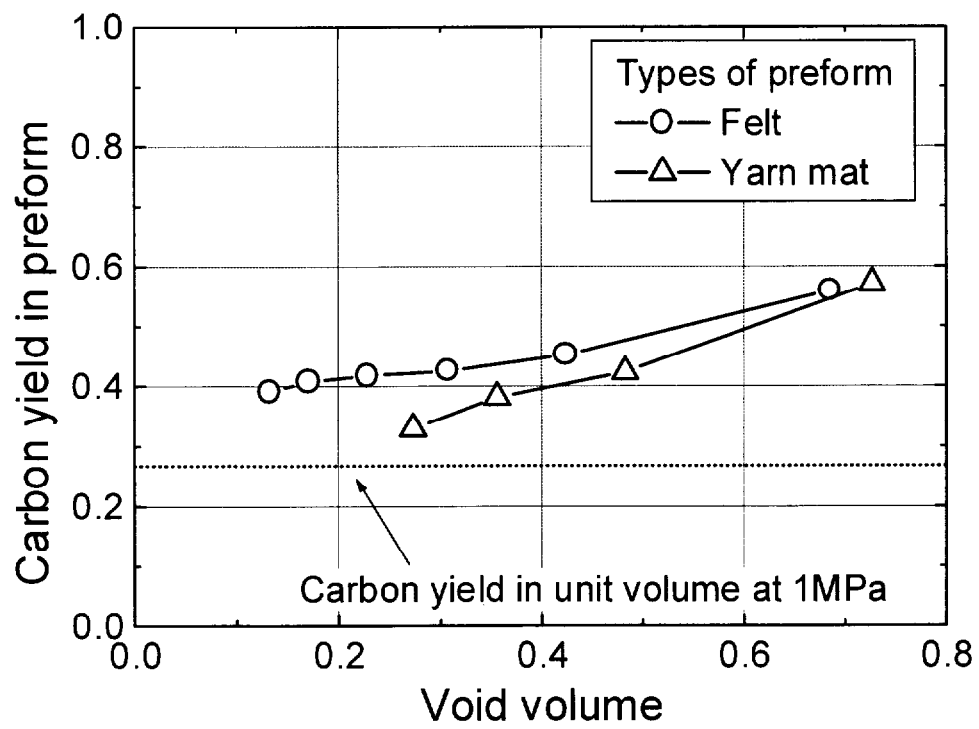


Fig.4.3-7 Carbon yield in preform during C/C densification.
Carbonization pressure = 1MPa

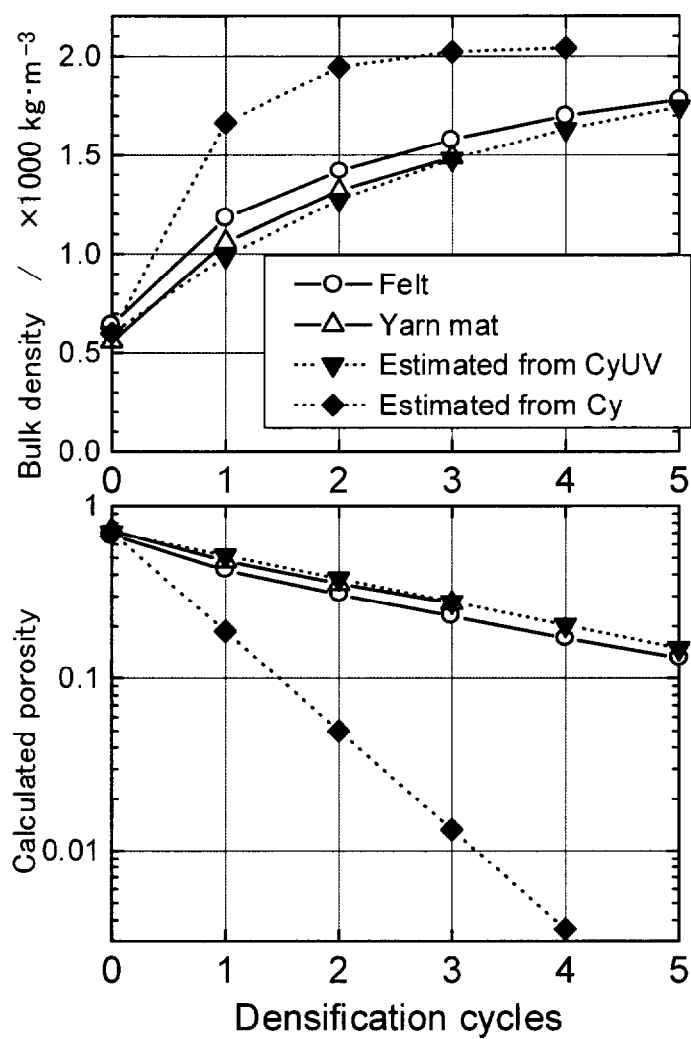


Fig. 4.3-8 Densification of preforms; Experimental and estimated value.
Carbonization pressure = 1MPa

Table 4.3-3 Effects of structure of preform on carbonization behavior of precursor pitch.
Carbonization pressure = 1 MPa

	Geometrical surface area at initial stage	Void volume		Carbon yield in preform in average
		Initial	Final	
Monolithic pitch	zero	1	0.35	0.077
Yarn mat preform	20.9 cm ² / 1cm ³	0.727	0.273	0.45
Felt preform	1,200 cm ² / 1cm ³	0.685	0.132	0.48

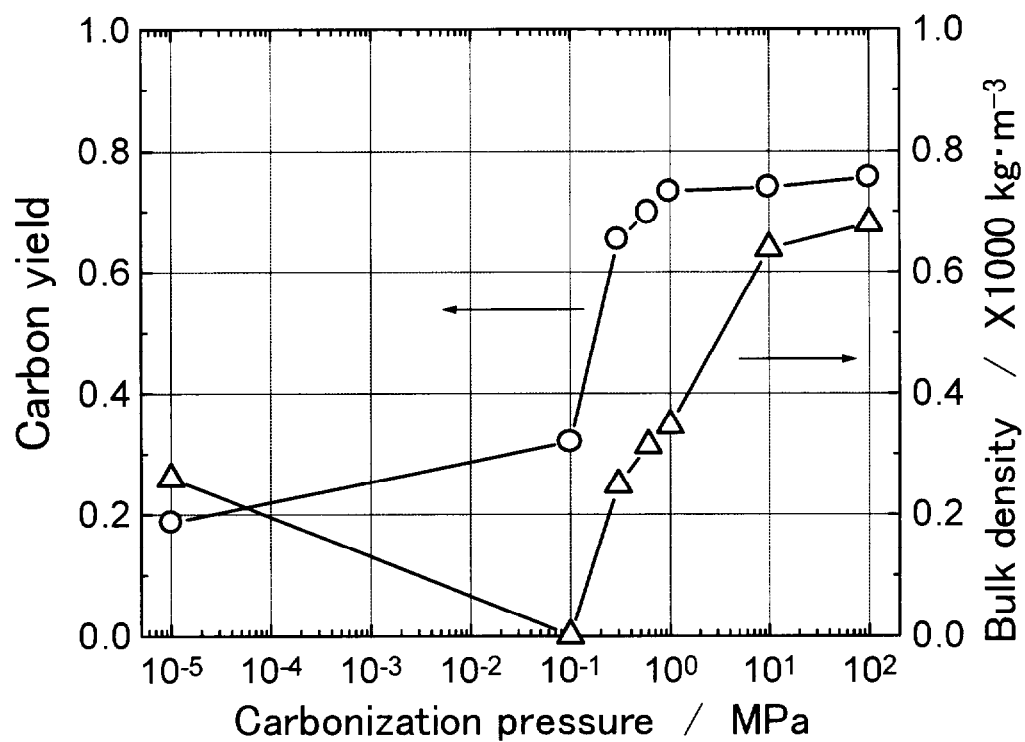


Fig.4.3-9 The effects of pressure during pitch carbonization.

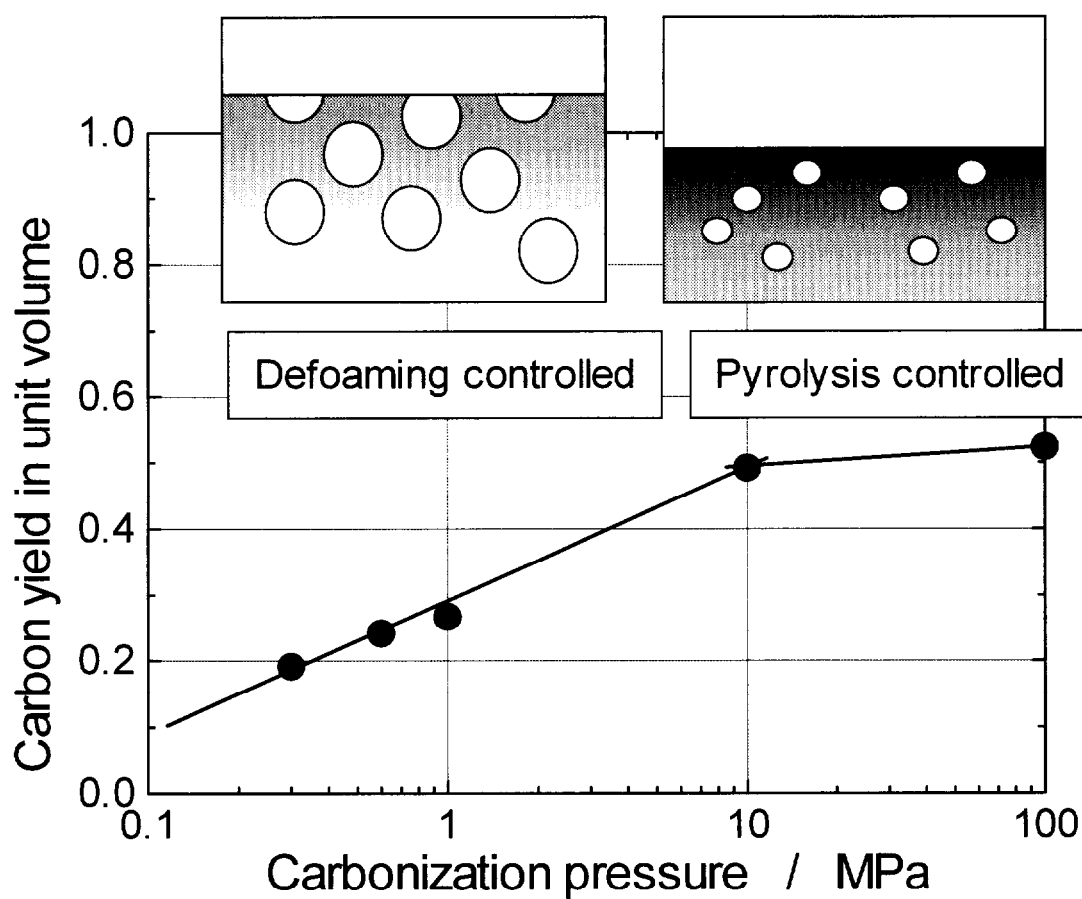


Fig.4.3-10 Summary of Chapter 4.

Table 4.3-4 Summary of Chapter 4.

	～ 10MPa	10MPa ～
支配因子	Defoaming controlled 分解ガスの抜け易さ	Pyrolysis controlled 分解ガスの発生量抑制
Preformの影響	S/Vの影響 (Preform構造、緻密化度)	影響なし
CyUVによる 緻密化速度の予測	精度は低い、 Cyより精度良好	精度高い

第5章 ピッチ含浸/炭素化法によるプリフォームの高密度化

5.1 緒言

ピッチ含浸/炭素化法は、高密度C/C複合材料の製法のひとつとして化学気相含浸法(CVI: Chemical Vapor Infiltration)と共に広く用いられており、特に炭素化を加圧下で行えば高密度のC/C複合材料を得ることが出来、これについては第4章において、実験し、考察した。

一方、C/C複合材料の強化繊維として炭素繊維を比較すると、歴史的にはレーヨン系およびPAN系から始まり¹⁾、その後メソフェーズを原料とする高弾性率のピッチ系炭素繊維が出現した。C/C複合材料のマトリックスの破断伸度は0.5%程度であり、炭素繊維の1.0~1.5%と比較しても極めて小さい²⁾。このような脆性マトリックスの複合材料において高い強度を発現させるためには、剛性、すなわち繊維の高い弾性率が必要となる。我が国においても、平成元年度より8年間に亘って実施された超耐環境性先進材料のC/C複合材料分野において、8機関が石油ピッチ系高弾性率炭素繊維³⁾⁻¹⁰⁾、2機関^{11),12)}が石炭ピッチ系高弾性率炭素繊維を取り上げるなど、その素材としての期待は大きい。

PAN系炭素繊維については、繊維のグレード、表面処理の有無、C/C化後の熱処理温度の影響などを中心に、繊維の種類とC/C複合材料の機械特性あるいは熱特性とを関連づける研究がなされている¹³⁾⁻¹⁷⁾。しかし、ピッチ系炭素繊維の場合、熱処理工程における繊維単体の変化に関する報告^{2),18)}は見られるが、どのようなグレードの繊維をどのように用いればプロセス上、また製品の特性上好ましいのか系統的な研究はなされていない。

本研究の目的は、ピッチ含浸/炭素化法による高密度C/C複合材料の製造において、出発原料繊維の仕様についてプロセスおよびC/C複合材料の特性面から明らかにすることにある。

5.2章では、ピッチ系およびPAN系炭素繊維を用いて、C/C複合材料製造工程を想定した繊維単体の熱処理を行い、炭素繊維特性を把握した。またこれら2種の繊維を用いてピッチ含浸/加圧下炭素化によりC/C複合材料を製作し、空隙率と強度との関係を調べた。

5.3章では、ピッチ系炭素繊維およびピッチ系マトリックスよりなるC/C複合材料の原料繊維として、低弾性炭素繊維を検討した。C/C複合材料製造工程における熱処理により炭素繊維の弾性率および熱伝導率が向上することから、Potential quality(素材が潜在的に有する特性で、複合材料製造過程において発現するもの)を提案した。次いで低弾性炭素繊維を用いてUD、2Dおよび3DのC/C複合材料を製作し、高弾性炭素繊維を用いた場合に対する優位性を強化形態別に明らかにした。

5.2 ピッチ系炭素繊維とC/C複合材料

ピッチ系およびPAN系炭素繊維を用いて、C/C複合材料製造工程を想定した繊維単体の熱処理を行い、炭素繊維特性を把握した。またこれら2種の繊維を用いてピッチ含浸/加圧下炭素化によりC/C複合材料を製作し、空隙率と強度との関係を調べた。

5.2.1 実験方法

(a) 装置および条件

炭素繊維の熱処理については、黒鉛をヒーターとするタンマン炉を用い、非酸化性雰囲気中、1700～2500℃、平均昇温速度25℃/minで実施した。熱処理前後の炭素繊維のフィラメント特性をJIS R7601-1986¹⁹⁾により測定した。繊維の元素分析については、ASTM D5291-96²⁰⁾により、C、HおよびNを求めた。

またC/C複合材料の試作はFig.5.2-1に示すピッチ含浸/炭素化法により行った。図中、炭素化は800℃、100MPaにおいて、また熱処理は非酸化性雰囲気中、1700～2600℃において実施した。C/C複合材料の曲げ試験、引張試験および圧縮試験はそれぞれRIMCOF-S-002²¹⁾、RIMCOF-S-001²²⁾およびRIMCOF-S-003²³⁾により実施した。

(b) 試料

用いた炭素繊維のカatalog値および含浸用ピッチの仕様について、それぞれTable 5.2-1およびTable 5.2-2に示す。

5.2.2 結果と考察

(a) 炭素繊維の熱処理に伴う特性変化

ピッチ系炭素繊維の熱処理を1700～2500℃、窒素雰囲気あるいは真空下で、30分間ずつ繰り返し行い、熱処理後のフィラメント特性を測定した。Fig.5.2-2は、弾性率400GPaの炭素繊維の熱処理回数と弾性率および強度との関係である。2300～2500℃の熱処理では、初回において弾性率が600GPa以上まで向上した。一方2300℃、真空下の熱処理においては強度が低下し、熱処理後の炭素繊維の繊維表面には小さなボイドが見られた。1700℃および2500℃の窒素気流中の熱処理においてはこの傾向が見られないことから、2300℃、真空下の熱処理における強度低下は昇華に基づくものと推定される。以上より2300℃を超える温度領域における炭素繊維単体の熱処理においては、黒鉛の昇華に留意する必要がある。

PAN系およびピッチ系炭素繊維をAr雰囲気下、1200～2800℃において5時間熱処理し、熱処理後のフィラメント特性を比較した。Fig.5.2-3は炭素繊維の熱処理温度と弾性率および強度との関係である。弾性率700GPaのピッチ系高弾性率炭素繊維(○)の弾性率は熱処理温度の影響を殆ど受けず一定であるが、弾性率240GPaのPAN系炭素繊維(△)は熱処

理により弾性率は向上したが、2800℃熱処理においても400GPaどまりであった。これを超える弾性率を得るためには、PAN系高弾性炭素繊維の製造において必須とされている緊張黒鉛化²⁴⁾が必要と解される。なお、木村ら²⁵⁾はPAN系炭素繊維およびフラン系マトリックスとの組合せにおいて、マトリックスが熱処理中に応力黒鉛化を受けることを明らかにしており、C/C複合材料となった場合の弾性率はPAN系炭素繊維単体のデータから予測されるものより高い値となる可能性もある。また岩田²⁶⁾らも600GPaのPAN系高弾性率炭素繊維を用い、熱処理温度2000～2400℃において炭素繊維単体の弾性率には変化はないが、2D-C/Cの弾性率は向上するとしており、C/C複合材料とした場合にはマトリックスの影響も考慮する必要がある。なお、この樹脂系前駆体が黒鉛構造を呈示する現象は、近年の学会関係者間では応力炭素化とも称されており、炭素化過程における発生応力の研究の重要性が再度見直されている。

一方、Fig.5.2-3において、強度については、PAN系の場合に若干ながら低下傾向を示した。Thomas²⁾は炭素繊維を熱処理すると、ピッチ系は3000℃までの領域において強度も弾性率も向上するが、PAN系の場合には弾性率は向上するものの、強度は1400～1500℃に極大値を示し、それより高温ではかえって低下するとしており、その原因としては高温処理による繊維軸方向のクラックを挙げている。同様の結果はSavage²⁷⁾も述べているが、Fitzer²⁸⁾によれば、1967～1981年頃の報告ではPAN系炭素繊維は熱処理によりその引張強度が1300～1600℃に極大値を示していたが、プリカーサの純度を上げることにより1300～2700℃の熱処理後も強度は低下しなくなったとしている。Fig.5.2-3のPAN系炭素繊維に関する強度の測定結果は、極大値を示すほどではないが、熱処理に伴い若干ではあるが低下傾向を示していることから、熱処理前後の炭素繊維の元素分析を実施した。Table 5.2-3はその結果である。ピッチ系炭素繊維の場合には熱処理前にほぼ炭素100%に達しており、熱処理後もこれに変化はない。一方、PAN系炭素繊維の場合には熱処理に伴い、水素および窒素の離脱があり、これらが強度低下の一因とも考えられる。

(b) ピッチ系炭素繊維およびPAN系炭素繊維を用いたC/C複合材料の特性

ピッチ系およびPAN系炭素繊維を用いた3D織物をプリフォームとしてピッチ含浸/炭素化法により3D-C/Cを製作し、緻密化工程における空隙率低下と特性向上との関係を把握した。Fig.5.2-4は、3D-C/Cの緻密化過程における計算空隙率と三点曲げ強度との関係である。図中、ピッチ系炭素繊維は弾性率400GPa、PAN系は弾性率240GPaであり、また計算空隙率 V_v とは、以下の式より算出したものである。

$$BD = D_F \times V_F + D_M \times (1 - V_F - V_v)$$

ここで、BDはC/C複合材料のかさ密度、 D_F は炭素繊維の密度、 V_F は炭素繊維の体積含有率、 D_M はマトリックス炭素化物の密度である。空隙率(V_v)が0.1以上では、いずれの

C/C複合材料も空隙率の低下と共に曲げ強度が増加した。Fitzerら²⁹⁾は、緻密化工程においてかさ密度 $0.9 \sim 1.5 \text{g/cm}^3$ の範囲では、かさ密度の上昇と共に曲げ強度およびILSSのいずれも向上するとしており、Fig.5.2-4におけるピッチ系の結果とは一致する。またKimuraら³⁰⁾は、PAN系炭素繊維とCVDマトリックスあるいは熱硬化性樹脂系炭素との組合せにおいて、開気孔率約22%～約3%の間で四点曲げ強度との関係を調べ、セラミックス材料の強度の経験式³¹⁾とほぼ同様の関係を認めている。

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-B \cdot P)$$

ここで、 σ_0 は気孔率ゼロの強度、Bは定数、Pは気孔率である。Fig.5.2-4におけるピッチ系炭素繊維を用いた3D-C/Cの場合には、空隙率低下に伴う強度向上が上式の関係よりも大きく、織物組織の影響など、必ずしもセラミックスの強度の経験式を適用することはできなかった。

一方、Fig.5.2-4に示したようにPAN系炭素繊維を用いた3D-C/Cの場合には空隙率0.1程度で極大値を示し、それ以上緻密化を進めても強度向上はみられなかった。Fig.5.2-3およびTable 5.2-3において考察したように、熱処理の繰り返しによる炭素繊維の強度低下、あるいは熱処理工程におけるピッチ系マトリックスとの熱膨張挙動のミスマッチにより繊維自体の強度が低下したものと解される。

(c) ピッチ系炭素繊維を用いた2D-C/Cの機械特性

弾性率700GPaのピッチ系炭素繊維を用いて強化形態の異なる2D-C/Cを製作し、室温における機械特性を測定した。Photo.5.2-1は製作した2D-C/Cの断面構造である。図中、平織(plain fabric)は通常の織物で繊維目付は 300g/m^2 である。また開織織物(spread fabric)は目付の低い織物を製織してこれを開織処理したものであり、目付が 105g/m^2 と小さく、薄い織物である。また図から明らかなように、積層材断面における平均クリンプ角が平織より小さく、繊維の直線性がより高い。UD-0°/90°積層物はUDの直交積層材であり、繊維の直線性が最も高く、クリンプ角は実質上0度である。

Photo.5.2-1の断面写真より平織(plain fabric)および開織織物(spread fabric)について最大クリンプ角の平均値を求め、2D-C/Cの室温における引張、曲げおよび圧縮強度をクリンプ角に対してプロットした。Fig.5.2-5に結果を示す。いずれの場合もクリンプ角の影響が見られ、特に引張強度の場合に絶対値も含めてその影響が大きく、繊維の直線性が大きな因子であることがわかる。最大応力説によれば、UD-C/Cの場合、繊維軸と引張応力との角度(θ)が4度以下では繊維の引張強度が現れるが、4度以上ずれると強度(σ)は下記のようにせん断強度(τ)に支配される³²⁾。

$$\sigma = \tau / \sin \theta \cdot \cos \theta$$

またHillら³³⁾はC/C複合材料の引張角度と強度の関係を0度～90度の間で検討し、24度以上ではマトリックスの強度に近づくことを明らかにしている。本研究の場合には、クリンプ角が0度～9.5度の範囲であり、また織物積層の2D-C/Cであることから、これらの結果とは完全には一致を見なかったが、定性的には同じ傾向を示している。

Table 5.2-4は、曲げ試験における強度および弾性率の測定結果であり、弾性率の場合にもクリンプ角の影響が見られるが、強度ほどではなかった。

5.2.3 小括

ピッチ系およびPAN系炭素繊維を用いて、C/C複合材料製造工程を想定した繊維単体の熱処理を行い、炭素繊維特性を把握した。またこれら2種の繊維を用いてピッチ含浸/加圧下炭素化によりC/C複合材料を製作し、C/C複合材料の空隙率と強度との関係を調べ、以下のことを明らかとした。

(1)弾性率700GPa級のピッチ系炭素繊維は、高温熱処理により弾性率および強度とも変化しない。弾性率240GPa級のPAN系炭素繊維は、高温熱処理により弾性率は400GPaまで向上するが、強度は若干低下傾向を示し、その理由のひとつとして窒素の離脱が挙げられる。なお繊維単体の熱処理においては、減圧下での昇華に留意する必要がある。

(2)ピッチ系炭素繊維を用いたC/C複合材料の曲げ強度の向上には空隙率の低減、また引張強度の向上には強化繊維の直線性が重要である。

5.3 低弾性率炭素繊維のPotential qualityを用いたC/C複合材料の高密度化

ピッチ系炭素繊維およびピッチ系マトリックスよりなるC/C複合材料の原料繊維として、低弾性炭素繊維を検討した。C/C複合材料製造工程における熱処理により炭素繊維の弾性率および熱伝導率が向上することから、Potential quality(素材が潜在的に有する特性で、複合材料製造過程において発現するもの)を提案した。次いで低弾性炭素繊維を用いてUD、2Dおよび3DのC/C複合材料を製作し、高弾性炭素繊維を用いた場合に対する優位性を強化形態別に明らかにした。

5.3.1 実験方法

(a) 試料およびC/C複合材料製作プロセス

炭素繊維は市販の繊維であり、Table 5.3-1にそのカタログ値を示す。代表的には高弾性率ピッチ系炭素繊維としては弾性率700GPaのGranoc XN-70A、低弾性率ピッチ系炭素繊維としては弾性率250GPaのGranoc XN-Cを用いた。C/C複合材料の製法は、5.2章のFig.5.2-2に示したピッチ含浸/炭素化法である。C/C複合材料の熱処理は、タンマン炉により非酸化性雰囲気下で実施した。含浸用ピッチはTable 5.2-2に示したものと同一である。

(b) 特性評価

炭素繊維の特性については、5.2章に述べたJIS R7601-1987¹³⁾により短繊維の引張試験を行った。C/C複合材料のかさ密度は重量と体積の比より算出した。C/C複合材料の機械特性については、引張試験、曲げ試験、圧縮試験およびILSSは、それぞれRIMCOF-S-001²²⁾、RIMCOF-S-002²¹⁾、RIMCOF-S-003²³⁾およびRIMCOF-S-004³⁴⁾に準じた。C/C複合材料の高温引張試験については、RIMCOF-S-001²²⁾に準じた。C/C複合材料の熱伝導率はレーザーフラッシュ法により熱拡散率を求め、比熱の文献値³⁵⁾およびかさ密度との積より算出した。C/C複合材料の酸化減量については、熱天秤を用い、乾燥空気気流中においてその重量変化を測定した。

5.3.2 結果および考察

(a) 炭素繊維の特性

Fig.5.2-1に示したC/C複合材料の製造工程を想定して、低弾性率および高弾性率ピッチ系炭素繊維を非酸化性雰囲気下で熱処理を行い、これに伴う炭素繊維の特性変化を調べた。Fig.5.3-1は炭素繊維の熱処理温度と引張特性との関係である。昇温速度は25°C/min, 保持時間は5時間である。参考のため、5.2章で評価したPAN系炭素繊維の結果も図中に示した。弾性率700GPaのピッチ系高弾性率炭素繊維の弾性率は熱処理温度の影響を殆ど受けず一定である。一方、弾性率250GPaのピッチ系低弾性率炭素繊維の弾性率は、2500°C近傍の熱処理により弾性率700GPaの炭素繊維に追いついた。またいずれのピッチ系繊維

も、引張強度は熱処理温度の影響をあまり受けなかった。

(b) 低弾性率ピッチ系炭素繊維のPotential quality

炭素繊維単体の熱処理処理に伴う特性変化に続き、これを原料繊維としたC/C複合材料を試作し、C/C化後の熱処理温度と特性との関係を調べた。Fig.5.3-2は2D-C/Cの熱処理温度と弾性率である。原料繊維として弾性率250GPaおよび700GPaの繊維を用い、これを平織物とし、積層後、ピッチ含浸/炭素化により緻密化した。熱処理温度と共にC/C複合材料の弾性率は向上し、炭素繊維単独の場合と同じように、250GPaの低弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料の弾性率(○)は700GPaの高弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料の弾性率(△)に追いつく。しかしながら、この温度は約2300℃であり、繊維単体における結果よりも温度が低い。また高弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料も2300℃以上の熱処理によりその弾性率が向上し、繊維単体とは異なる傾向を示す。

Fig.5.3-3は、Fig.5.3-2に示した2D-C/Cについて、熱処理温度と熱伝導率との関係を示したものである。低弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料の熱伝導率は、ほぼ2300℃において高弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料の熱伝導率に追いつく。また2300℃以上においては、低弾性率炭素繊維および高弾性率炭素繊維のいずれを用いたC/C複合材料も熱伝導率が向上しており、マトリックス炭素の黒鉛化が寄与していると推定される。

このように低弾性率炭素繊維が潜在的に有している弾性率や熱伝導率などの特性をC/C複合材料製造過程で発現させることにより、炭素繊維製造段階での超高温処理が不要となる。これは緊張黒鉛化を必要としないピッチ系炭素繊維に特有の特性であり、このような潜在的特性を本研究においては、‘Potential quality’と呼ぶ。

本研究で提案する‘Potential quality’とは、「素材が潜在的に有する特性で、複合材料製造過程において発現するもの」であり、この‘Potential quality’を利用したC/C複合材料の製造法を従来法と比較してFig.5.3-4に示す。図において、従来のC/C製造工程(Conventional Method)においては、炭素繊維製造工程にて黒鉛化处理(通常2000℃以上)を経た高弾性率炭素繊維をプリフォーム化し、緻密化工程を経て最終熱処理(2000～3000℃)を行う。一方、‘Potential quality’を利用したC/C複合材料の製造法においては、炭素繊維製造工程において黒鉛化处理を行わず、低弾性率のままプリフォーム化し、緻密化工程を経て最終段階において初めて高温熱処理を行う。

‘Potential quality’を利用したC/C複合材料の製造法の第一の期待効果は、Fig.5.3-4から明らかなように、

(1)炭素繊維製造段階での高温熱処理を省略することが出来る。

にあり、また繊維形状で焼成する場合と複合材料形状で熱処理する場合の炉の有効体積利用率の差も工業的には大きな魅力となる。このほか、

(2)低弾性率炭素繊維の加工性(Process ability、例えばCFの製織性)を生かすことにより、3D織物が製作可能となる。

(3)低弾性率炭素繊維の熱処理中の体積収縮を利用して高密度化が促進される。

(4)熱処理工程におけるピッチMatrixと炭素繊維との膨張収縮挙動のミスマッチが小さくなる。

などが期待効果として挙げられる。期待効果についてTable 5.3-2に整理した。これらについては、(c)、(d)および(e)にて考察する。

(c) 低弾性率ピッチ系炭素繊維を原料繊維とする2D-C/C複合材料

弾性率および熱伝導率に続き、低弾性率ピッチ系炭素繊維を原料とする2D-C/Cについて他の特性を把握した。Fig.5.3-5は2D-C/Cの熱処理温度と引張強度との関係である。

2300℃未満の熱処理では、低弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料の強度は、高弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料よりやや低めあるいはほぼ同等であるが、2300℃を超える熱処理温度ではこれを超える。すなわち、2300℃未満では低弾性率炭素繊維を原料とする2D-C/C中の繊維の弾性率が高弾性率炭素繊維使用材に追いついておらず、強化繊維の弾性率がC/C複合材料の破断伸度、ひいては引張強度を支配しているものと考えられる。一方、2300℃以上の熱処理温度において低弾性率炭素繊維を原料とする2D-C/Cのほうが高弾性率炭素繊維使用材よりも引張強度に優れる原因としては、層間強度の向上などが想定され、これについては、後に再び考察する。

一般にC/C複合材料は引張強度および弾性率には優れるが、構造材としての機械特性のバランスを見たときには、曲げ強度、圧縮強度およびILSSなども重要となる。平成元年度より8年間に亘って実施された超耐環境性先進材料のC/C複合材料分野においては、2000℃における引張特性の開発目標(第1章 Table 1.2-3)³⁵⁾と平行して、これらを含めた5種の機械特性について副目標³⁶⁾が設定された。

Fig.5.3-6は前記5種の機械特性について、原料炭素繊維の弾性率およびC/C化後の熱処理温度の影響を調べた結果である。マトリックス原料としては成形にフェノール樹脂を、また緻密化にピッチを用いた。機械特性のバランスの指標として、超耐環境性先進材料の開発における副目標を用いた。この副目標を図中に破線で示す。高弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料は引張強度および弾性率に優れる傾向が顕著であり、引張強度および弾性率のいずれも副目標を超えるが、他の3種の特性についてはこれを下回る。

Fig.5.3-6において、低弾性率炭素繊維を用いた2D-C/Cについては、熱処理温度を1700℃および2000℃として熱処理温度の影響も調べた。1700℃熱処理の2D-C/Cは弾性率は副目標を下回るが、引張、曲げおよび圧縮強度は副目標値より高い。一方2000℃熱処理のC/C複合材料は圧縮強度がやや低目ではあるが、弾性率、引張強度および曲げ強度が副目標値を超えた。またILSSについては低弾性率炭素繊維を用いたほうが高い傾向を示したものの、CFRPの材料設計より誘導されたとする28MPaの副目標値そのものが高く、本研究においてはこれを超える2D-C/Cはなかった。ILSSを除く、引張強度、弾性率、曲げ強度、圧縮強度の4者については、低弾性率炭素繊維を用いて熱処理温度を制御すれこ

とにより、バランスをとりつつ副目標を満足することが可能と考えられる。この場合、Fig.5.3-6の結果より、熱処理温度は1700℃と2000℃との中間、例えば1850℃程度が想定できる。

これまで述べてきたように、2D-C/Cは積層材であるため、基本的にILSSが低い。このILSSについて原料繊維および熱処理温度の影響を調べた。Fig.5.3-7は、低弾性率炭素繊維および高弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料の熱処理温度とILSSとの関係である。マトリックスはピッチ系である。ILSSは熱処理温度と共に低下する傾向を示すが、低弾性率炭素繊維を用いたC/C複合材料のほうが全般的に高い値を示し、この傾向は熱処理温度が低いほうが顕著である。

またFig.5.3-8は、Fig.5.3-7で用いた2D-C/Cの高温空気中における酸化減量である。酸化条件は800℃で30分であり、炭素の酸化は600～800℃未満においては反応律速であることが知られている³⁷⁾。また熱処理温度、すなわち黒鉛化の進行と共に、酸化を初めとする化学的安定性が向上し、例えば、C/Cの酸化速度は熱処理温度と共に小さくなる³⁸⁾という報告もある。すなわち低弾性率炭素繊維と高弾性率炭素繊維の2種の炭素繊維単体を比較すれば、後者のほうが酸化減量が少ないことが予想される。Fig.5.3-8の1700℃熱処理品においては、前記の観点から予想されるように低弾性率炭素繊維を用いた2D-C/Cのほうが酸化減量が多い。しかしながら熱処理温度が2000℃を超える付近からこの傾向が逆転し、低弾性率炭素繊維を用いた2D-C/Cのほうが酸化減量が少なくなる。また高弾性率炭素繊維を用いた2D-C/Cにおいては、むしろ熱処理温度と共に酸化減量が多くなるという現象が見られる。

C/C複合材料の熱処理工程においては、炭素繊維とマトリックス炭素との間には熱履歴の差に基づく収縮挙動の違いがあり、またそれぞれ熱膨張係数も異なるため、炭素繊維とピッチ系マトリックスとの膨張収縮挙動にはかなりの差が生じ、これが両者の界面などに亀裂となって現れる。高弾性率炭素繊維を原料繊維とする場合には、炭素繊維自体の熱膨張係数が極めて小さく、また剛性も高いため、熱処理工程においてマトリックスとの界面により大きな熱応力が発生し、これが微細な亀裂すなわち酸素の拡散経路になるものと考えられる。高弾性率炭素繊維を用いた2D-C/Cにおいて、熱処理温度と共に酸化減量が多くなるのは、この熱処理に起因する亀裂の影響と考えられる。一方、低弾性率炭素繊維を用いた場合にはこの熱応力が小さく、これが酸化減量の差になったと推定される。

このように、耐酸化性およびILSSのいずれについてもC/C複合材料製造工程における繊維とマトリックスとの界面における挙動に着目する必要がある。低弾性率炭素繊維を出発原料とする場合には熱処理中の熱応力がより小さいと想定される。これらは、Table 5.3-2に示した‘Potential quality’を利用したC/C複合材料の製造法の期待効果のうち、「(4)熱処理におけるピッチMatrixと炭素繊維との膨張収縮挙動のミスマッチが小さくなる。」に該当する。

なお黒鉛の層面のせん断強度は3MPa以下³⁹⁾であり、黒鉛化を進めるとC/C複合材料の

ILSSも低下することになる。マトリックス結晶の配向を抑える方法としてフィラーの添加、また熱硬化性マトリックスを用いる場合には硬化時間の制御なども検討されているが、高弾性率あるいは高熱伝導率など、マトリックスにも黒鉛化度の高さを期待する場合には炭素繊維表面の改質による界面の制御も検討の対象となる。木内ら³⁶⁾は、ピッチ系炭素繊維の表面にSiCを0.5 μm 程度被覆することにより、ピッチ系をマトリックスとする2D-C/CのILSSが12MPaから19.5MPaまで約70%程度向上すると報告している。いずれにしても、2D-C/Cのせん断強度には限界があるものと考えられる。

(d) 低弾性率ピッチ系炭素繊維を原料繊維とする3D-C/C複合材料

炭素繊維およびマトリックス原料に手を加えることなくせん断強度を向上させる方法として、積層直角方向にも繊維を配置する方法、すなわち3D-C/Cを検討した。3D-C/Cは広義にはニードルパンチを用いたフェルト強化材を含めることも出来るが、繊維の特性を最大限に引き出すことができるのは、連続繊維を用いる3D織物である。一般に、炭素繊維の弾性率が高くなると繊維の取り扱い性が低下し、製織工程などその加工に制限が生じる。そこでTable 5.3-2に示した‘Potential quality’を利用したC/C複合材料の製造法の期待効果のうち、「(2)低弾性率炭素繊維の加工性を生かすことにより、3D織物が製作可能となる」に着目した。炭素繊維のハンドリング性については例えばFig.5.3-9に示すClip試験⁴⁰⁾による評価が実施されており、Fig.5.3-10⁴⁰⁾⁴²⁾に示すように弾性率依存性を定量化することが出来る。

2D織物であれば700GPa級の高弾性系でも製織可能であるが、3D織物となると高弾性率炭素繊維では製織が難しく、また製織出来たとしてもそのVfや形状に限界が生じることが想定される。弾性率400GPaおよび250GPaの炭素繊維を用い、VfxおよびVfyが等しく、かつ可能な限りVfzを小さくするようて3D織物の試織を行ったところ、それぞれ合計Vf=0.40および0.47まで製織可能なことが分かった。また700GPa級の高弾性率炭素繊維の場合には、試織中のケバ立ちが多く、3D織物化は困難であった。250GPaの低弾性率炭素繊維を用いた3D織物の場合、x、yおよびzの3方向のVfはそれぞれ、Vfx=0.21、Vfy=0.21、Vfz=0.05であり、これにFig.5.2-1に示した方法でピッチを含浸/炭素化して3D-C/Cを製作した。

Fig.5.3-11は、低弾性率炭素繊維を原料とする3D-C/Cおよび2D-C/CのVfと引張強度との関係であり、図中にはVfx方向の引張強度を示してある。熱処理温度は2000℃である。また図中の実線は、C/C複合材料中の炭素繊維の引張強度が100%発現すると想定した場合のC/C複合材料のVfx方向の引張強度であり、これをROM(Rule Of Mixture、混合則)として表示した。

すなわち、複合材料の強度(σ_c)がROMに従うとすれば、

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot V_m$$

となる。ここで σ_f は炭素繊維の強度、 V_f は炭素繊維の体積含有率、 σ_m はマトリックスの強度、 V_m マトリックスの体積含有率であり、 $V_f + V_m$ に空隙率を加えると1となる。またマトリックスの強度は繊維強度に比べて無視できるので、複合材料の強度は試験する方向の繊維体積含有率に比例する。

Fig.5.3-11において、3D-C/Cの場合には強度発現率はROMの58%であり、2D-C/Cの43%より高い値となった。2D-C/Cの引張試験の場合には層間が破壊の起点となるのに対し、3D-C/Cでは厚み方向のz系の存在により、層間強度が向上し、これが繊維の強度発現率を高くしたものと考えられる。このように低弾性炭素繊維を用いることにより、従来は積層材である2D-C/Cしか対応できなかった領域へ3D-C/Cが適応可能となり、層間強度の向上あるいは繊維強度の発現率の向上が可能となる。

Fig.5.3-12は、3D-C/Cの引張特性の温度依存性を熱処理温度をパラメータとして測定したものである。図中、原料炭素繊維は250GPaの低弾性率炭素繊維、マトリックス原料はピッチであり、熱処理温度は1700~2300℃である。特性は $V_{fx}=0.21$ 方向の値であり、熱処理温度と共に強度および弾性率のいずれも向上する。高温における強度の向上の理由としては残留応力の解放など、また弾性率の低下の理由としては、木内らの提案している炭素繊維のクリープの影響^{5),41)}などが挙げられる。

(e) 低弾性率ピッチ系炭素繊維を原料繊維とするUD-C/C複合材料

これまで用いてきた低弾性率炭素繊維は弾性率が250GPa、引張強度は3530MPaであり、clip試験で高い値を示し、2D織物はもちろんのこと、3D織物化が容易であった。これよりさらに弾性率の低い繊維、例えば150GPa級の繊維は引張強度が2350MPaと低く⁴²⁾、3D織物への適用は必ずしも容易ではない。一方、UD-C/Cの製作においては製織工程を必要としないため、250GPaよりさらに弾性率の低い炭素繊維を原料とすることが可能である。

ここでTable 5.3-2に示した‘Potential quality’を利用したC/C複合材料の製造法の期待効果のうち、「(3)低弾性率炭素繊維の熱処理中の体積収縮を利用して高密度化が促進される。」に着目した。Fig.5.3-13は炭素繊維製造工程における熱処理温度と繊維密度との関係である。また同図において、1000℃以上では熱処理に伴う重量減少が極めて小さいと想定し、1000℃以上の熱処理後重量を一定と仮定した場合の直径の変化を「相対直径の推定値」としてプロットした。同試算によれば1000℃で熱処理した炭素繊維を2000~3000℃で熱処理すると、その直径はほぼ90%まで小さくなることが予想される。

そこで弾性率150GPaおよび200GPaのピッチ系炭素繊維を用いてUD-C/Cを試作し、緻密化回数と試料の寸法変化との関係を調べた。試作はFig.5.3-4に準じ、potential qualityを利用した製造方法であり、熱処理温度は2000℃である。結果をFig.5.3-14に示す。弾性率200GPaの炭素繊維を原料とした場合には繊維の長さ方向および直角方向のいずれにも

寸法変化はないが、弾性率150GPaの炭素繊維を原料とした場合には繊維と直角方向に収縮が生じた。

これらの現象をかさ密度の数値として確認した。Fig.5.3-13はUD-C/Cの緻密化工程における緻密化回数とかさ密度との関係であり、弾性率150GPaの炭素繊維を原料としたUD-C/Cのほうが200GPaの場合よりも高密度化が速く、この現象は緻密化初期において顕著であった。すなわち、弾性率150GPaの炭素繊維のほうが熱処理温度がより低いため、緻密化工程における熱履歴により繊維径が小さくなり、これがUD-C/Cの繊維直角方向の収縮、かさ密度上昇につながったものと考えられる。

このように弾性率150GPaの炭素繊維を原料とした場合には、原料繊維の径方向の寸法変化に基づくSelf-densification効果により、UD-C/Cの高密度化が促進される。

5.3.3 小括

ピッチ系炭素繊維およびピッチ系マトリックスよりなるC/C複合材料の原料繊維として、低弾性炭素繊維を検討し、以下のことを明らかにした。

(1)低弾性率炭素繊維のPotential quality(素材が潜在的に有する特性で、複合材料製造過程において発現するもの)を生かすことにより、炭素繊維製造段階での高温熱処理を省略することが出来る。

(2)2D-C/Cの場合、低弾性率炭素繊維を用いることにより熱処理工程におけるピッチマトリックスとのミスマッチが小さくなり、ILSS、耐酸化性が向上する。また引張特性に偏りがちであった2D-C/Cの機械特性のバランス化を行い易くなる。

(3)低弾性率炭素繊維の製織性(Process ability)を生かすことにより、高弾性率の3D-C/Cが製作可能となる。得られた3D-C/Cは2D-C/Cより炭素繊維強度の発現率が高い。

(4)UD-C/Cの製造において、低弾性率炭素繊維の体積収縮に伴うSelf-densification効果により、C/Cの高密度化が促進される。

5.4 結論

本章の目的は、ピッチ含浸/炭素化法による高密度C/C複合材料の製造において、出発原料繊維の仕様についてプロセスおよびC/C複合材料の特性面から明かにすることとした。

5.2章では、ピッチ系およびPAN系炭素繊維を用いて、C/C複合材料製造工程を想定した繊維単体の熱処理を行い、炭素繊維特性を把握した。またこれら2種の繊維を用いてピッチ含浸/加圧下炭素化によりC/C複合材料を製作し、C/C複合材料の空隙率と強度との関係を調べ、以下のことを明らかにした。

(1)弾性率700GPa級のピッチ系炭素繊維は、高温熱処理により弾性率および強度とも変化しない。弾性率240GPa級のPAN系炭素繊維は、高温熱処理により弾性率は400GPaまで向上するが、強度は若干低下傾向を示し、その理由のひとつとして窒素の離脱が挙げられる。なお繊維単体の熱処理においては、減圧下での昇華に留意する必要がある。

(2)ピッチ系炭素繊維を用いたC/C複合材料の曲げ強度の向上には空隙率の低減、また引張強度の向上には強化繊維の直線性が重要である。

5.3章では、ピッチ系炭素繊維およびピッチ系マトリックスよりなるC/C複合材料の原料繊維として、低弾性炭素繊維を検討し、以下のことを明らかにした。

(1)低弾性率炭素繊維のPotential quality(素材が潜在的に有する特性で、複合材料製造過程において発現するもの)を生かすことにより、炭素繊維製造段階での高温熱処理を省略することが出来る。

(2)2D-C/Cの場合、低弾性率炭素繊維を用いることにより熱処理工程におけるピッチマトリックスとのミスマッチが小さくなり、ILSS、耐酸化性が向上する。また引張特性に偏りがちであった2D-C/Cの機械特性のバランス化を行い易くなる。

(3)低弾性率炭素繊維の製織性(Process ability)を生かすことにより、高弾性率の3D-C/Cが製作可能となる。得られた3D-C/Cは2D-C/Cより炭素繊維強度の発現率が高い。

(4)UD-C/Cの製造において、低弾性率炭素繊維の体積収縮に伴うSelf-densification効果により、C/Cの高密度化が促進される。

引用文献

- 1) Technology of Carbon Fiber Composites (J.Delmonte) 388-421.
- 2) C.R.Thomas, Essentials of Carbon-Carbon Composites (Edited by C.R.Thomas) 1-36, Royal Society of Chemistry
- 3) E.Ejiri et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 105-112 (1993).
- 4) 岡本他, 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム, 33-42(1991).
- 5) 早田, 第5回超耐環境性先進材料シンポジウム, 301-310(1994).
- 6) 田口他, 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム, 43-51(1991).
- 7) H.Nakayama et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 135-143 (1993).
- 8) E.Tsusima et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 115-123 (1993).
- 9) 佐々他, 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム, 53-62(1991).
- 10) T.Ozaki et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 153-161(1993).
- 11) K.Hirano et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 124-132 (1993).
- 12) N.Sugawara et al, Proceedings of The 4th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments, 63-72 (1993).
- 13) E.Yasuda, Y.Tanabe, S.Kimura, M.Manocha, K.Yasuda, M.Takabatake, H.Marsh and A.Azuma, Ext. Abs. Int. Conf. on Carbon '86, (1986) 685-688
- 14) S.Kimura, E.Yasuda and Y.Tanabe, Proc. Int. Conf. Comp. Mat. IV, ,Japan, 1601-1608 (1982)
- 15) S.Kimura, E.Yasuda and Y.Tanabe, Proc. Int. Symp. on Carbon, Japan, 410-413 (1982)
- 16) E.Fitzer et al, Ext.Abs. 4th London Int. Carbon and Graphite Conf. 39-40 (1974)
- 17) E.Fitzer et al, Ext.Abs. 17th Bienn. Conf. on Carbon (1985) 314-316.
- 18) J.Runnacles et al, Materially Speaking, 9(2)(1994)
- 19) JIS R7601-1986
- 20) ぶんせき, 1989(8), 602-609(1989).
- 21) RIMCOF-S-002, AC/C複合材料の室温曲げ試験方法, 平成6年3月22日.
- 22) RIMCOF-S-001, AC/C複合材料の超高温引張試験方法, 平成4年12月1日.
- 23) RIMCOF-S-003, AC/C複合材料の室温圧縮試験方法, 平成6年3月22日.
- 24) Carbon Fibers, Formation, Structure, and Properties (Edited by L.H.Peebles)

(1994) pp.7-26,CRC press

25)木村,安田,田辺,窯業学会誌,93[2],85-95(1985)

26)岩田他、第6回超耐環境性先進材料シンポジウム,353-361(1995).

27)Carbon-Carbon Composites (Edited by G.Savage) 37-84, Chapman & Hall (1993).

28)E.Fitzer, Carbon Fibres and Their Composites (Edited by E.Fitzer) 3-45(1987).

29)E.Fitzer and B.Terwiesch, Carbon, Vol.11, pp.570-574 (1973).

30)S.Kimura, S.Kasuya and E.Yasuda, Proc. Int. Symp. of Factors in Dens. and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, 229-308 (1978).

31)R.Ryshkewitch, J. American Ceramic Society, 36, 65 (1953).

32)D.Hull, An Introduction to Composite Materials, Cambridge Univ. Press (1981).

33)J.Hill, C.R.Thomas and E.J.Walker, Extended Abstract of 11th Biennial Conference on Carbon, 278-279(1973).

34) RIMCOF-S-004,AC/C複合材料の室温せん断試験方法,平成6年3月22日.

35)Physics of Graphite (Edited by B.T.Kelly)(1981), 148-266, Applied Science publication.

36)木内他,第8回超耐環境性先進材料シンポジウム,297-305(1997).

37)P.L.Walker, .Rusinko and L.G.Austin, Adv. in Catalysis, 11, 164 (1959)

38)E.Yasuda, S.Kimura and Y.Shilsusa, Trans. JSCM, 6(1), 14 (1980)

39)E.Yasuda, J.Ariyoshi, T.Akatsu and Y.Tanabe, Proc. Japan-US CCM-VII, 159-166(1995).

40)A.Fukunaga, H.Ohno, H.Takashima and S.Uemura, Proc. 2nd Japan International SAMPE Symposium, 129-136 (1991).

41)木内他,第6回超耐環境性先進材料シンポジウム,267-275(1995).

42)日本グラファイトファイバー社資料.

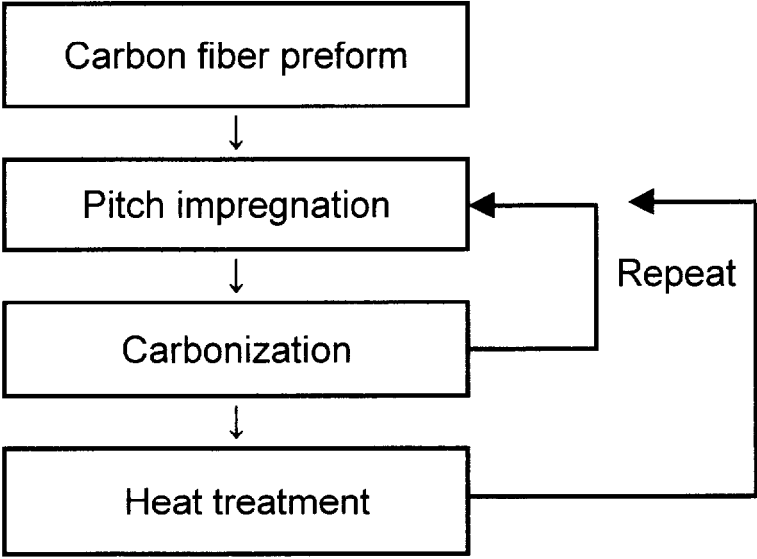


Fig.5.2-1 Densification of preforms
through pitch impregnation / carbonization process.

Table 5.2-1 Carbon fibers used in the study.

		Modulus	Strength
Pitch based	Granoc XN-70A	720 GPa	3630 MPa
Pitch based	Granoc XN-40	400 GPa	3520 MPa
PAN based	Torayca T-300	240 GPa	4000 MPa

Table 5.2-2 Pitch used in the study.

Softning point	C	H	N	H/C atomic ratio	Mesophase content
100°C	93.4%	6.6%	$\leq 0.2\%$	0.85	0%

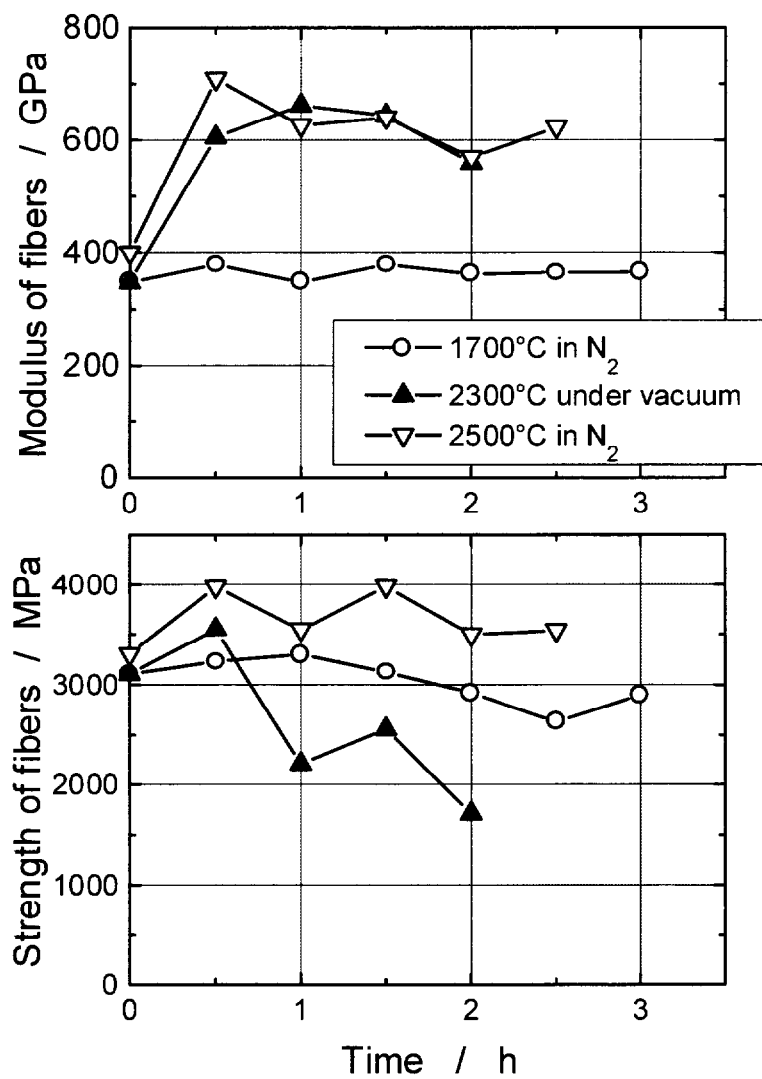


Fig.5.2-2 Mechanical properties of carbon fibers after heat treatment.
Heating rate=25°C/min., Holding time=30min.

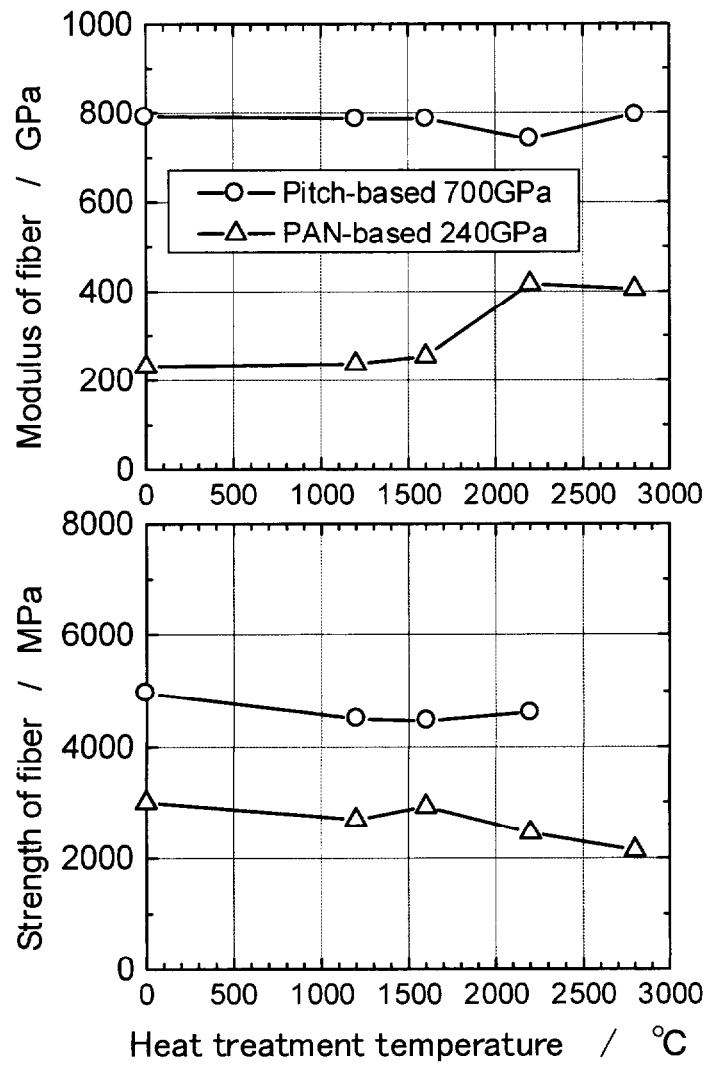


Fig.5.2-3 Mechanical properties of carbon fibers before and after high temperature heat treatment.

Heating rate=25°C/min, Holding time=5 hours

Table 5.2-3 Elemental analysis of carbon fibers before and after heat treatment.

		Before heat treatment	After heat treatment			
			temperature	Number of cycles		
				1	3	5
Pitch based	C	100	2300°C	100		
	H	< 0.2		< 0.2		
PAN based	C	92.5	1700°C in Nitrogen	100	100	100
	H	0.4		0.3	< 0.3	< 0.3
	N	7.1		0.2	< 0.2	< 0.2
			2300°C under vacuum	99.8	100	100
				0.3	< 0.3	< 0.3
				0.2	< 0.2	< 0.2

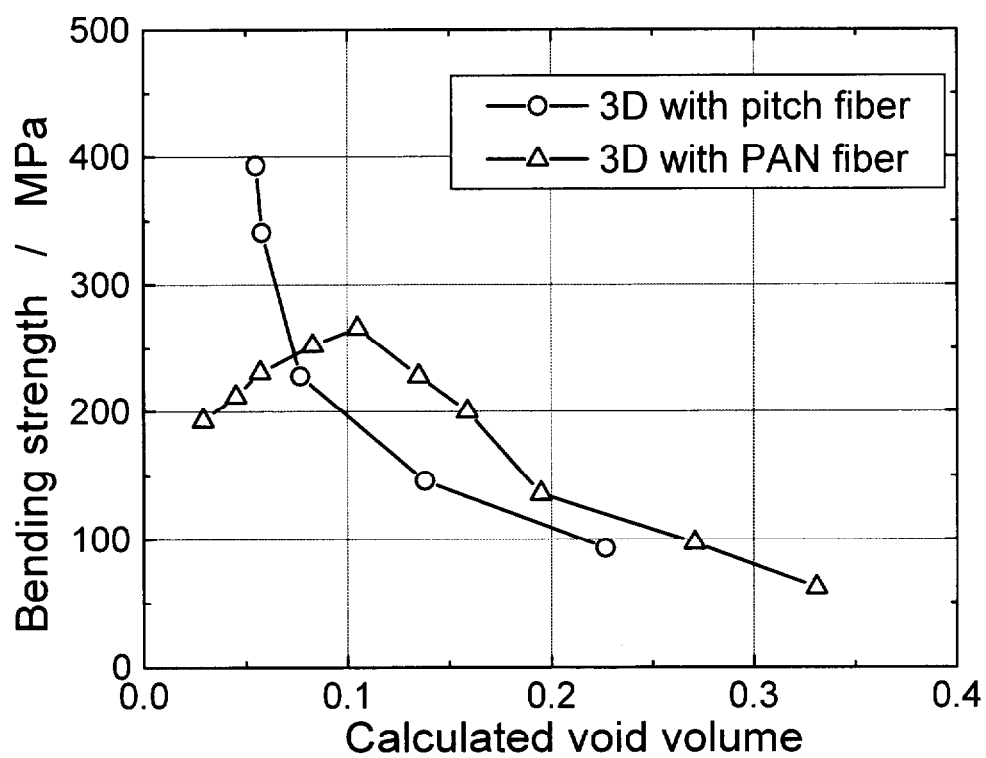
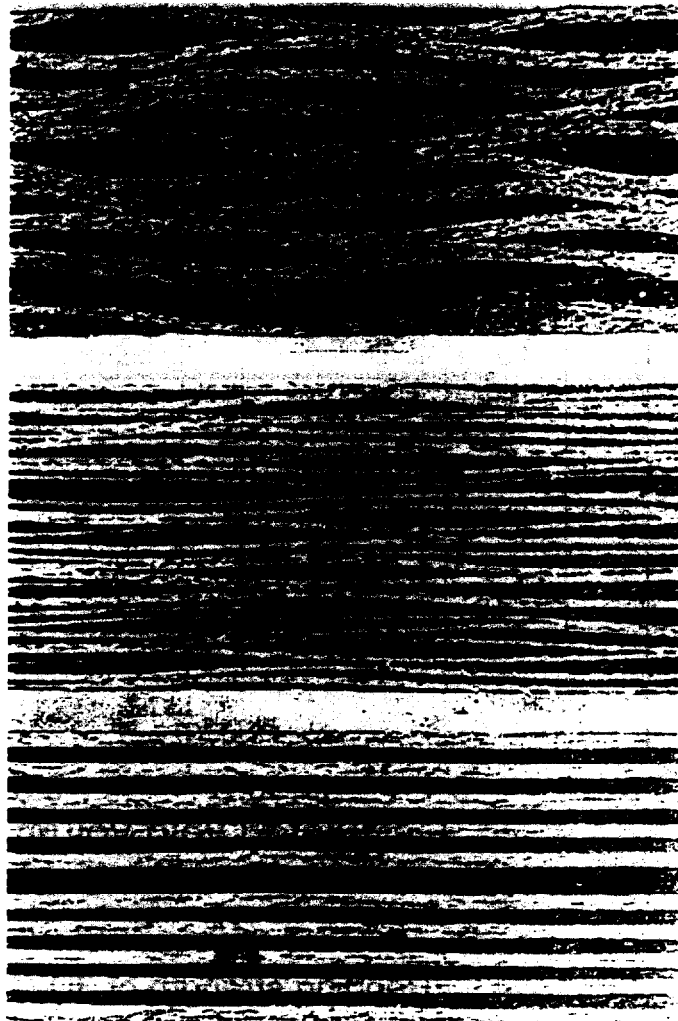


Fig.5.2-4 Bending strength of 3D-C/C as a function of void volume during densification.



1000 μm

Photo.5.2-1 Cross-sectional view of 2D-C/C.

- (a) Plain fabric
- (b) Spread fabric
- (c) UD-0°/90° laminate

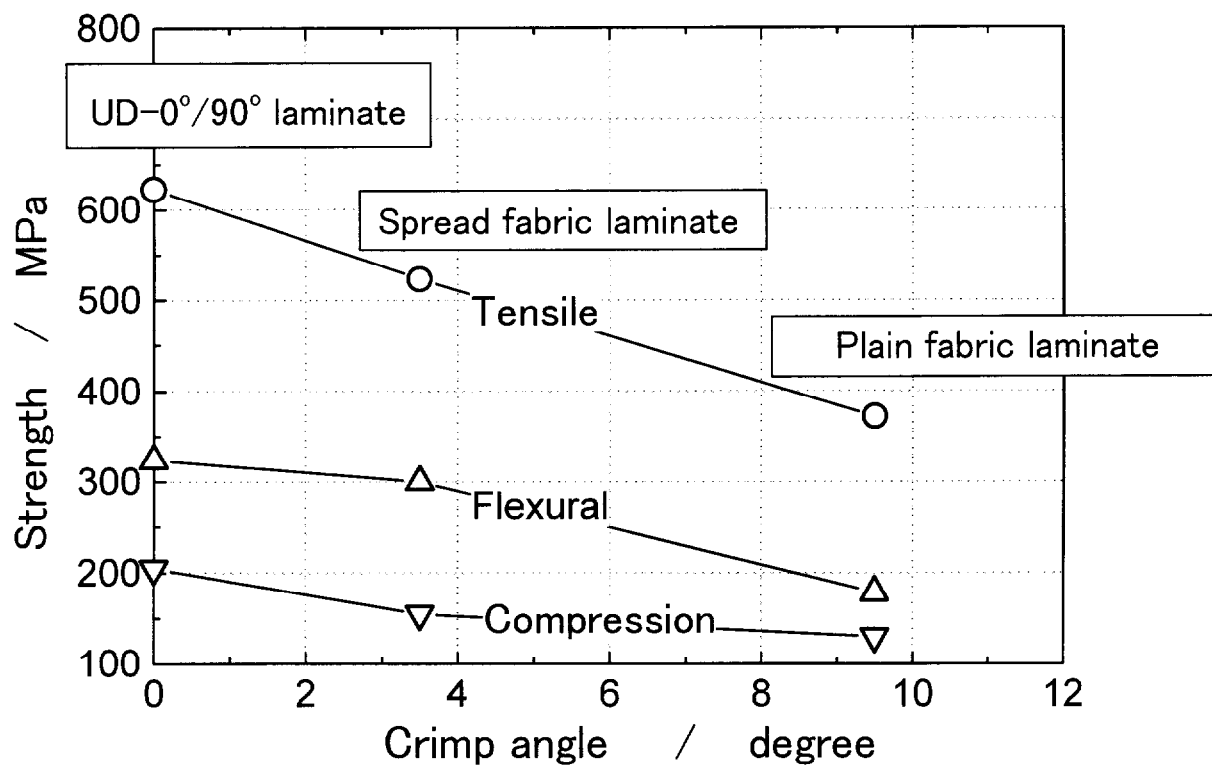


Fig.5.2-5 Strength of 2D-C/C at room temperature as a function of crimp angle.

Table 5.2-4 Flexural properties of 2D-C/C composites.

	Flexural strength	Flexural modulus
Plain fabric	180 MPa	120 GPa
Spread fabric	230 MPa	150 GPa
UD-0°/90° laminate	330 MPa	150 GPa

Table 5.3-1 Pitch based carbon fibers used in this study.

	Modulus	Strength
Granoc XN-15	145 GPa	2350 MPa
Granoc XN-20	200 GPa	2350 MPa
Granoc XN-C	245 GPa	3530 MPa
Granoc XN-40	390 GPa	3730 MPa
Granoc XN-70A	720 GPa	3630 MPa

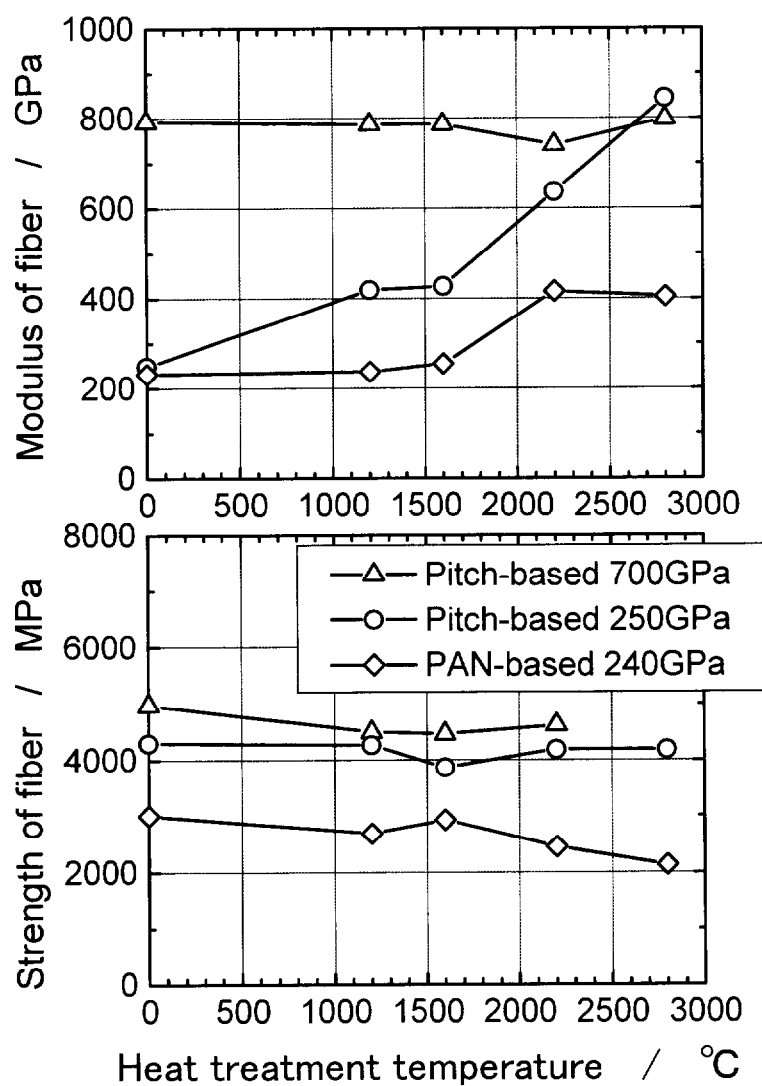


Fig.5.3-1 Tensile modulus and tensile strength of CF as a function of heat treatment temperatures.
Heating rate=25°C/min, Holding time=5 hours

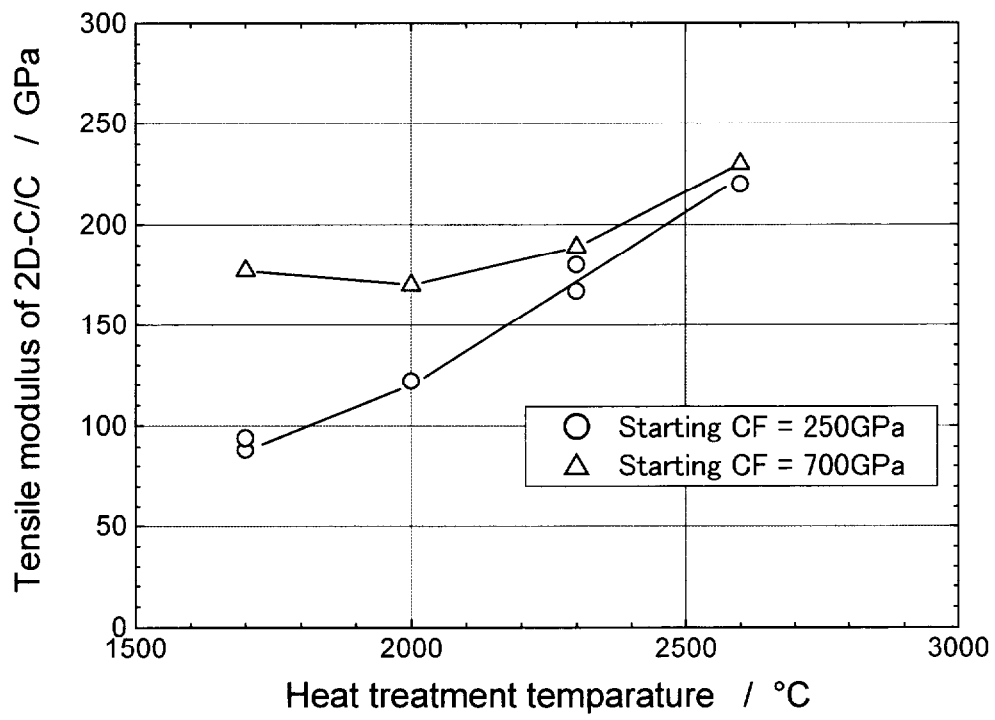


Fig.5.3-2 Modulus of 2D-C/C as a function of heat treatment temperatures.

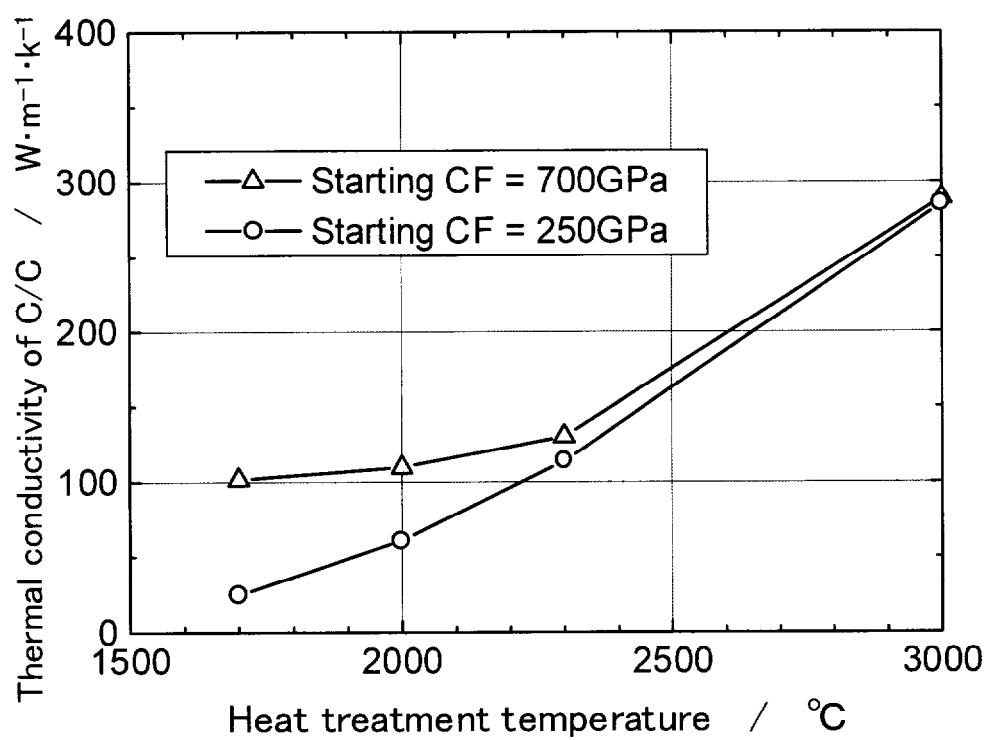


Fig.5.3-3 Thermal conductivity of 2D-C/C as a function of heat treatment temperatures.

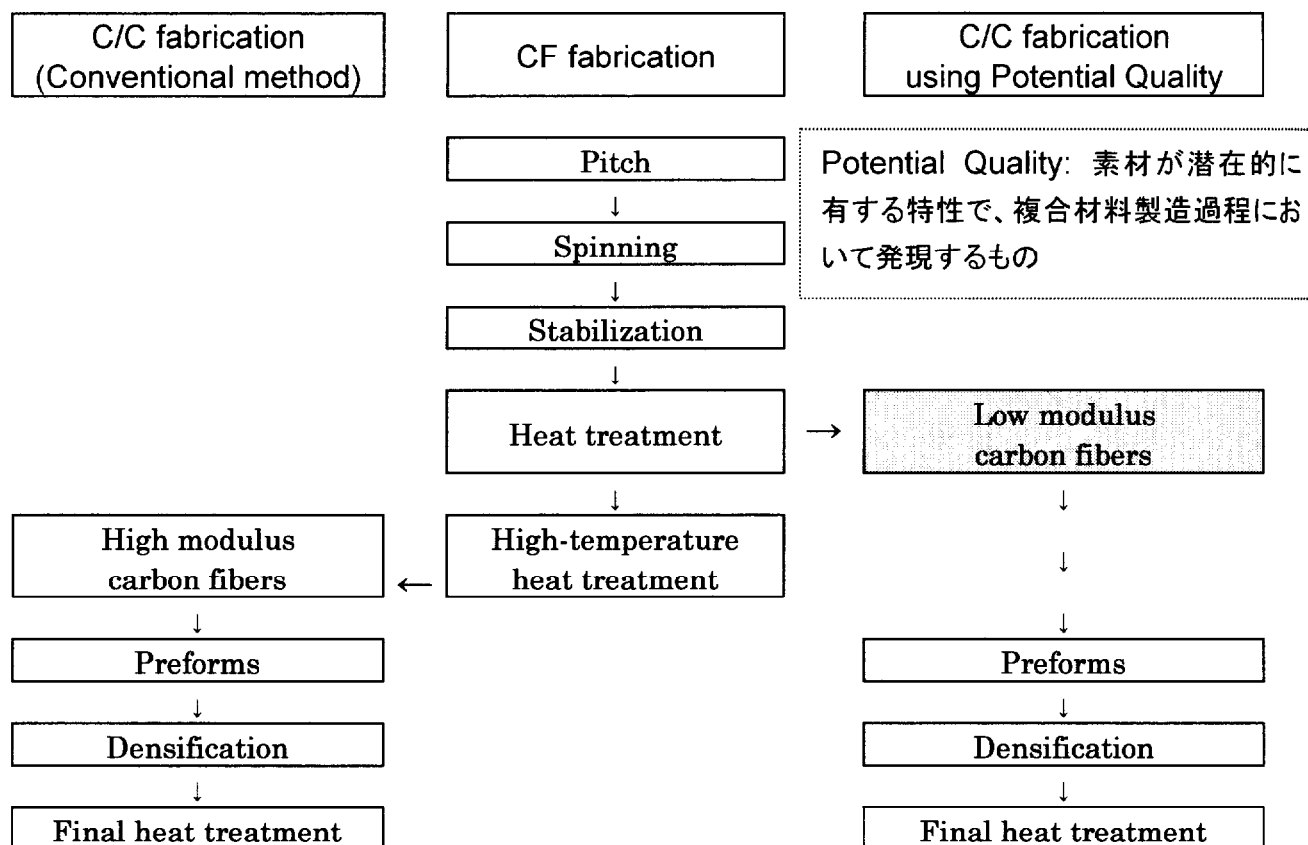


Fig.5.3-4 Fabrication of C/C using potential quality of low modulus pitch based carbon fibers.

Table 5.3-2 'Potential quality'を利用したC/C複合材料の製造法の期待効果

- (1)炭素繊維製造段階での高温熱処理を省略することが出来る。
- (2)低弾性率炭素繊維の加工性を生かすことにより、3D織物が製作可能となる。
- (3)低弾性率炭素繊維の熱処理中の体積収縮を利用して高密度化が促進される。
- (4)熱処理におけるピッチMatrixと炭素繊維との膨張収縮挙動のミスマッチが小さくなる。

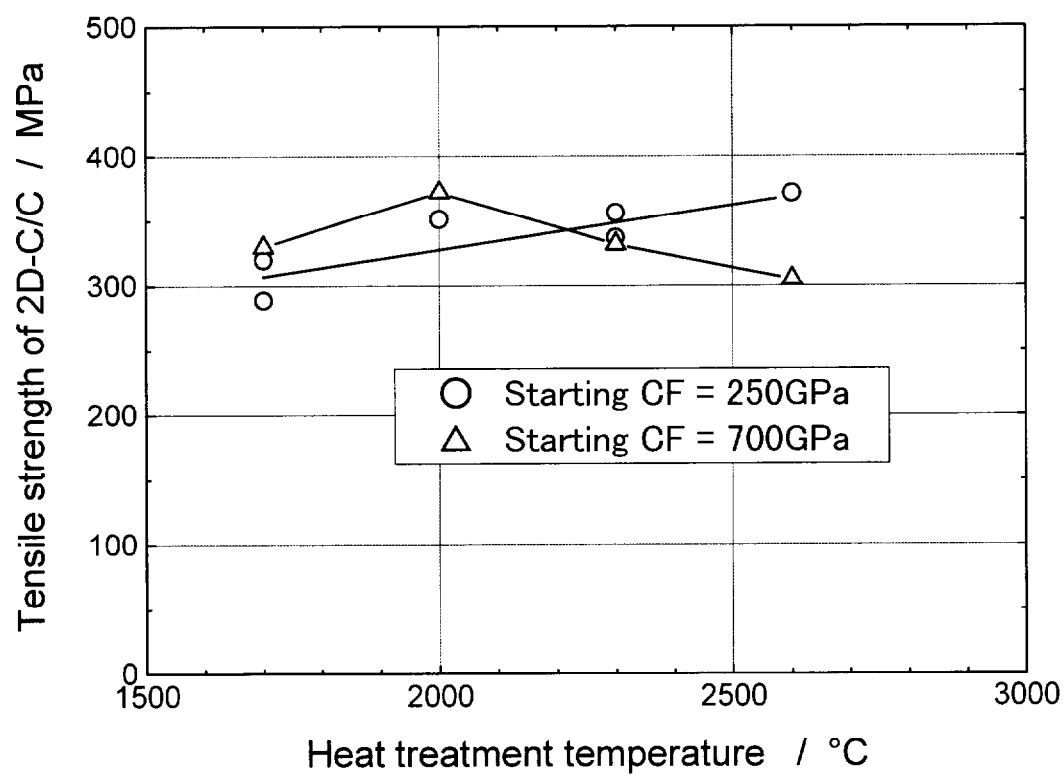


Fig.5.3-5 Tensile strength of 2D-C/C as a function of heat treatment temperatures.

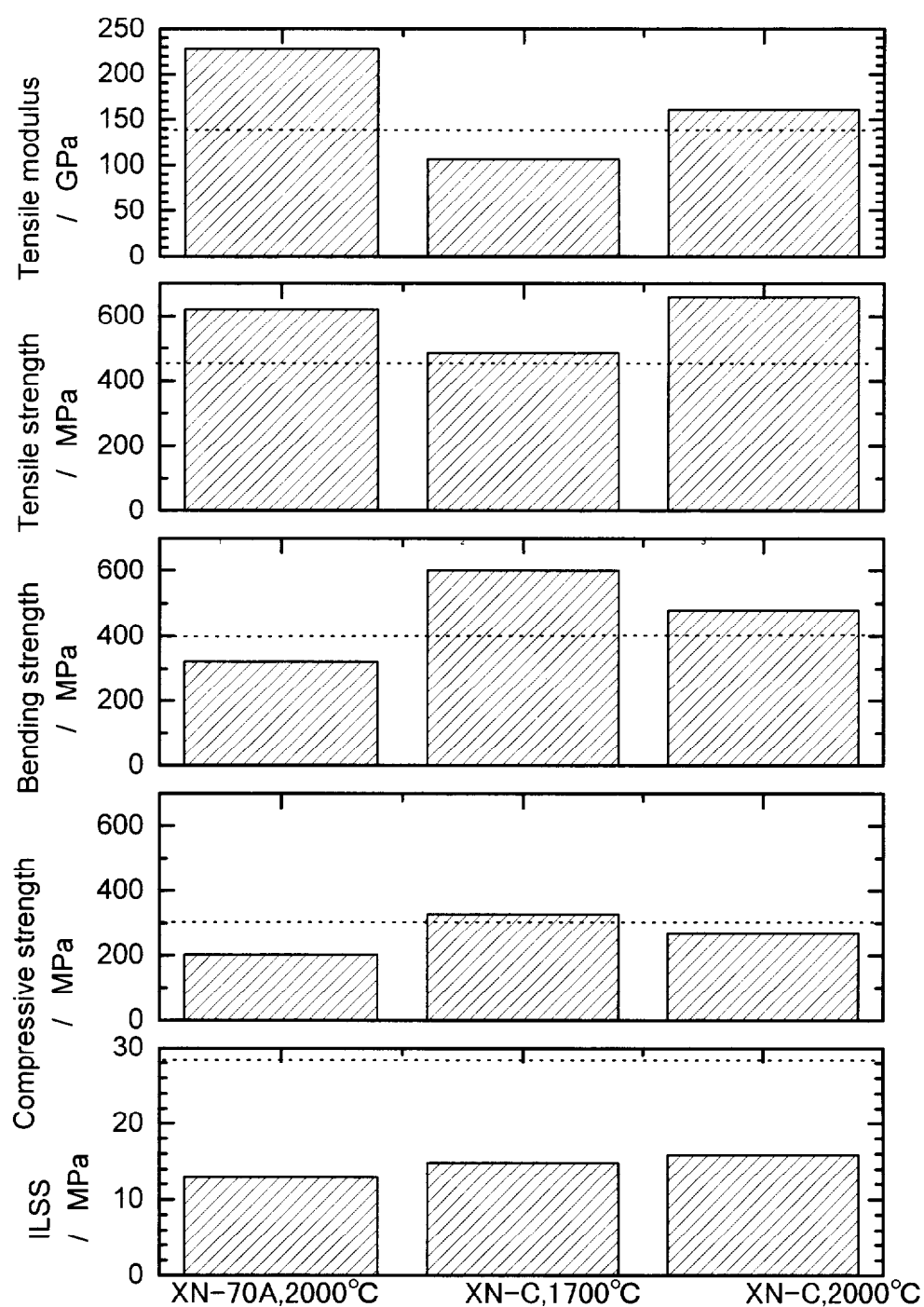


Fig.5.3-6 Mechanical properties of 2D-C/C
as a function of modulus of starting carbon fiber and HTT of C/C.

Matrix=phenolic +pitch,
Broken line=sub-target of Jisedai C/C project

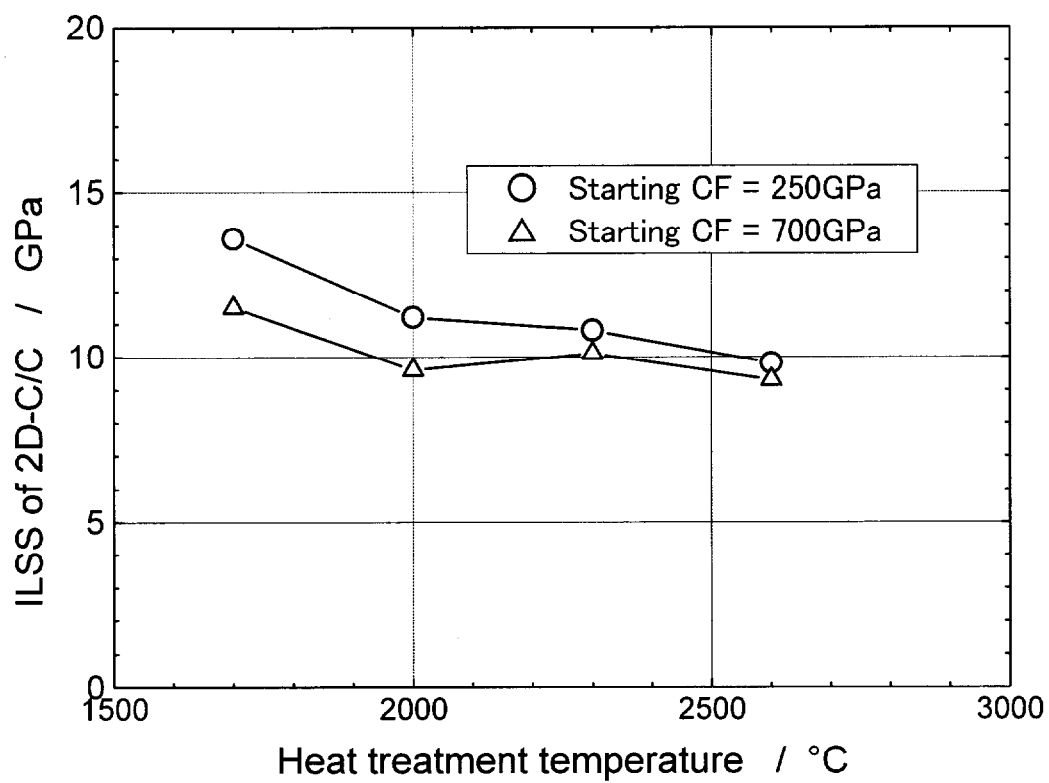


Fig.5.3-7 ILSS of 2D-C/C as a function of heat treatment temperatures.

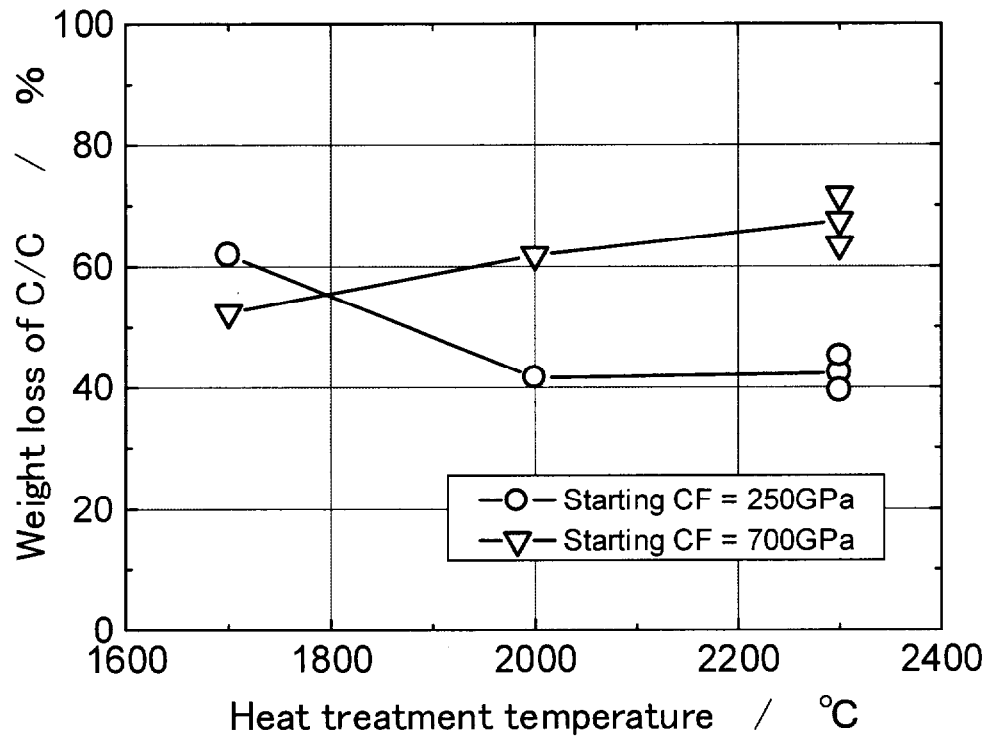
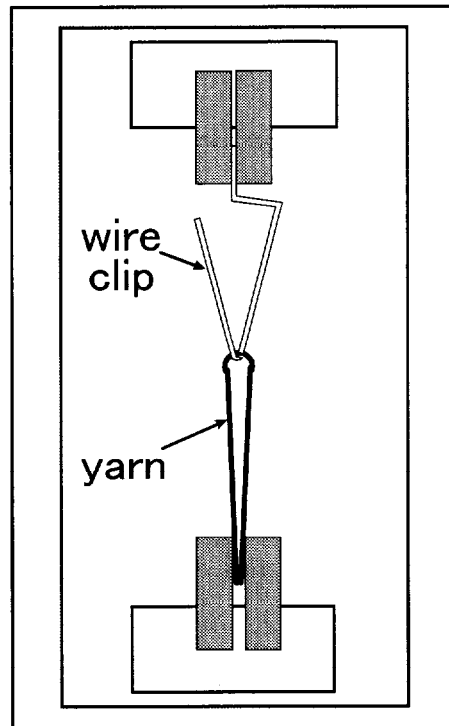
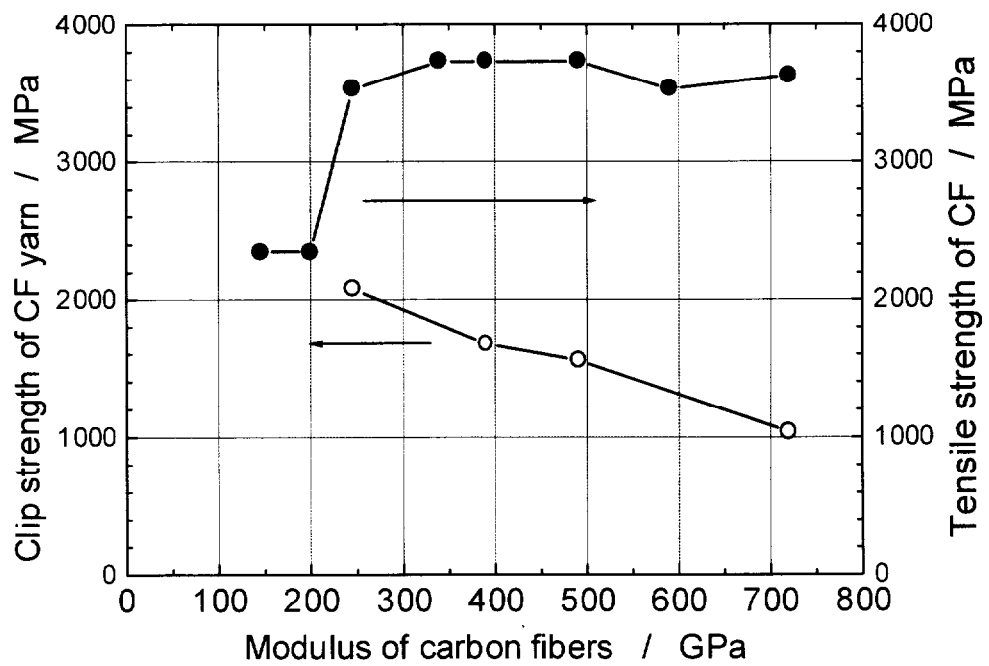


Fig.5.3-8 Oxidation resistance of 2D-C/C
as a function of heat treatment temperatures.

800°C for 30 min. in air flow

Fig.5.3-9 Clip strength measurement.⁴⁰⁾Fig.5.3-10 Clip strength⁴⁰⁾ and tensile strength⁴²⁾ of pitch based carbon fibers as a function of fiber modulus.

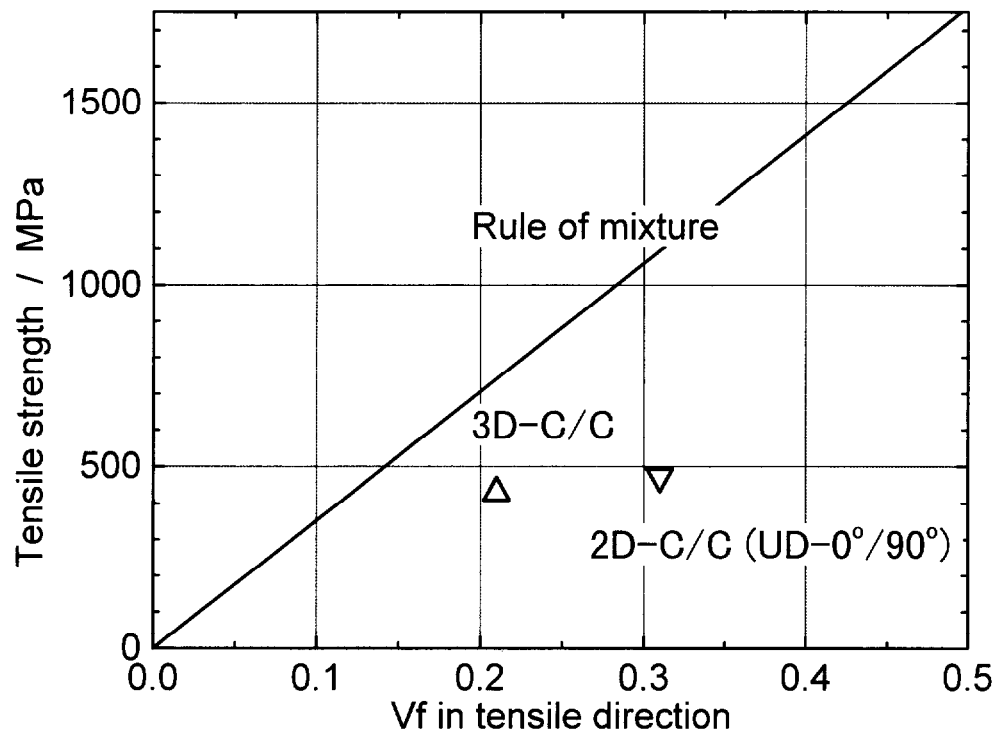


Fig.5.3-11 Tensile strength of C/C as a function of fiber volume fraction.

Starting CF = Granoc XN-C
Matrix precursor = Pitch

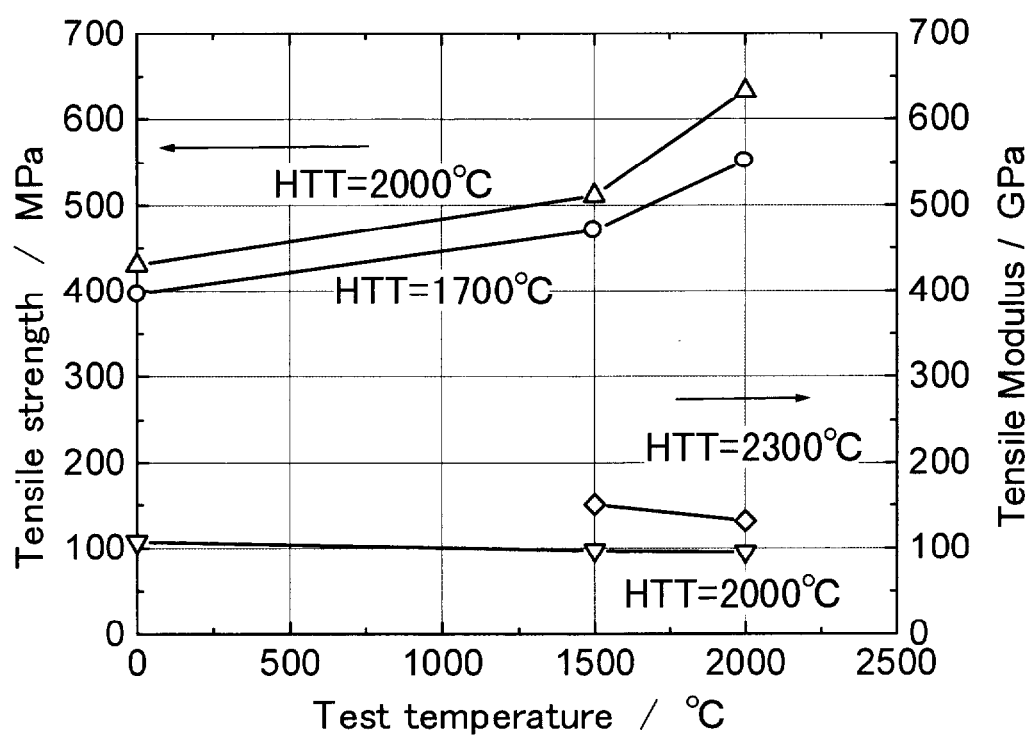


Fig.5.3-12 Tensile properties of 3D-C/C as a function of test temperature.

Vfx=0.21, Vfy=0.21, Vfz=0.05,
 Starting CF =XN-C
 Matrix precursor =Pitch

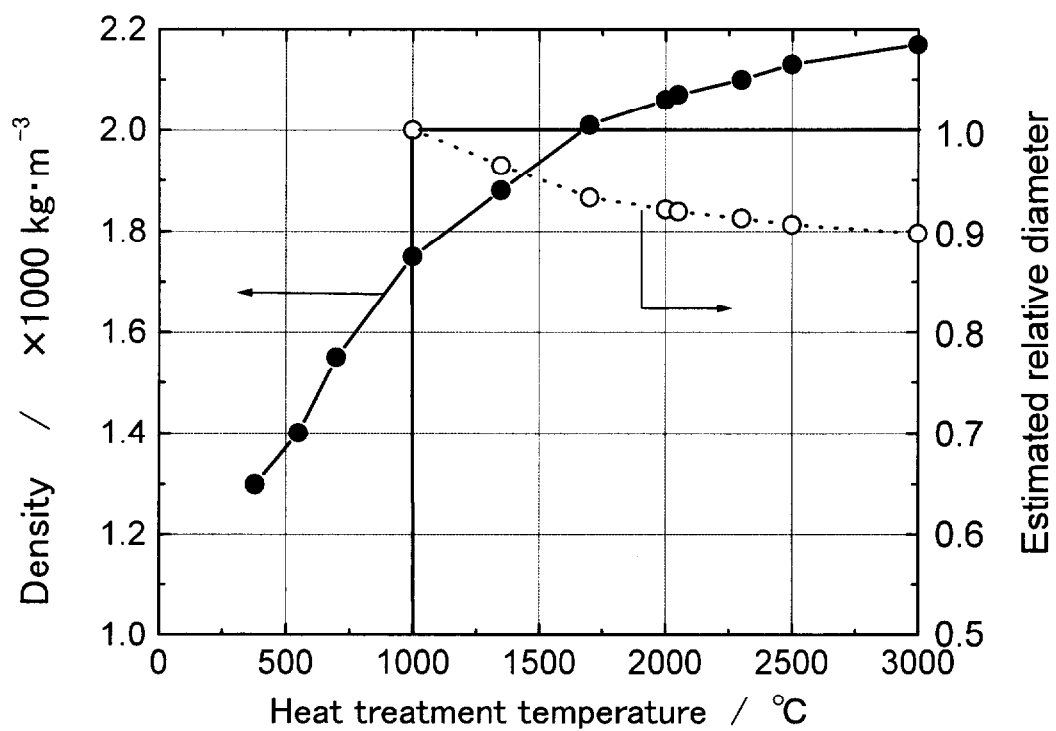


Fig.5.3-13 Density and estimated relative diameter of pitch-based carbon fibers as a function of heat treatment temperature.

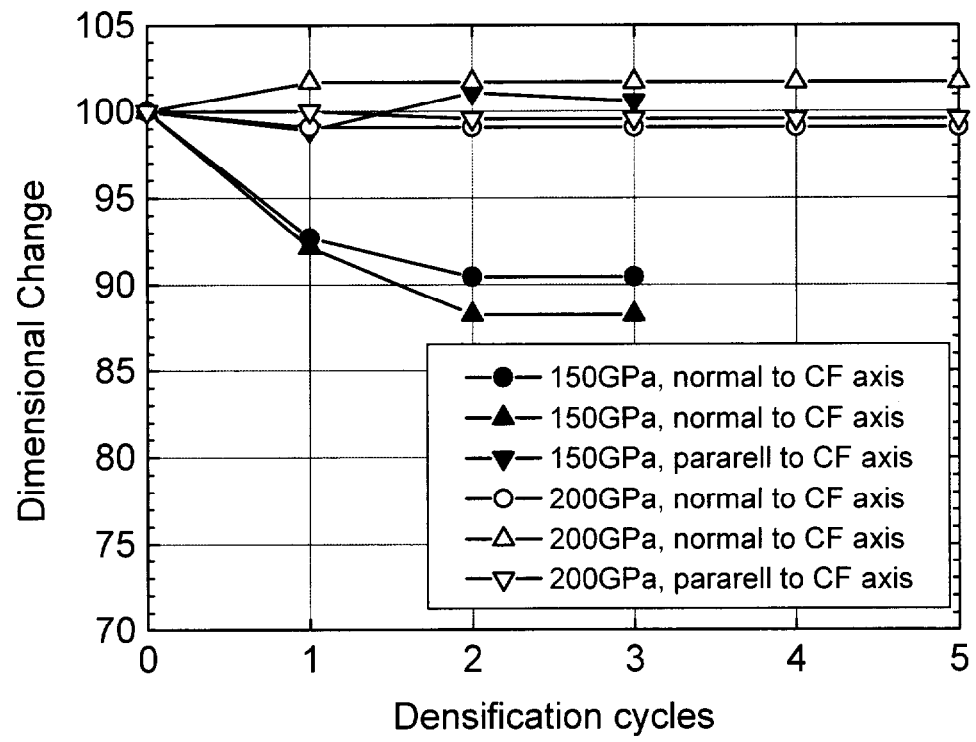


Fig.5.3-14 Dimensional change of UD-C/C during densification.

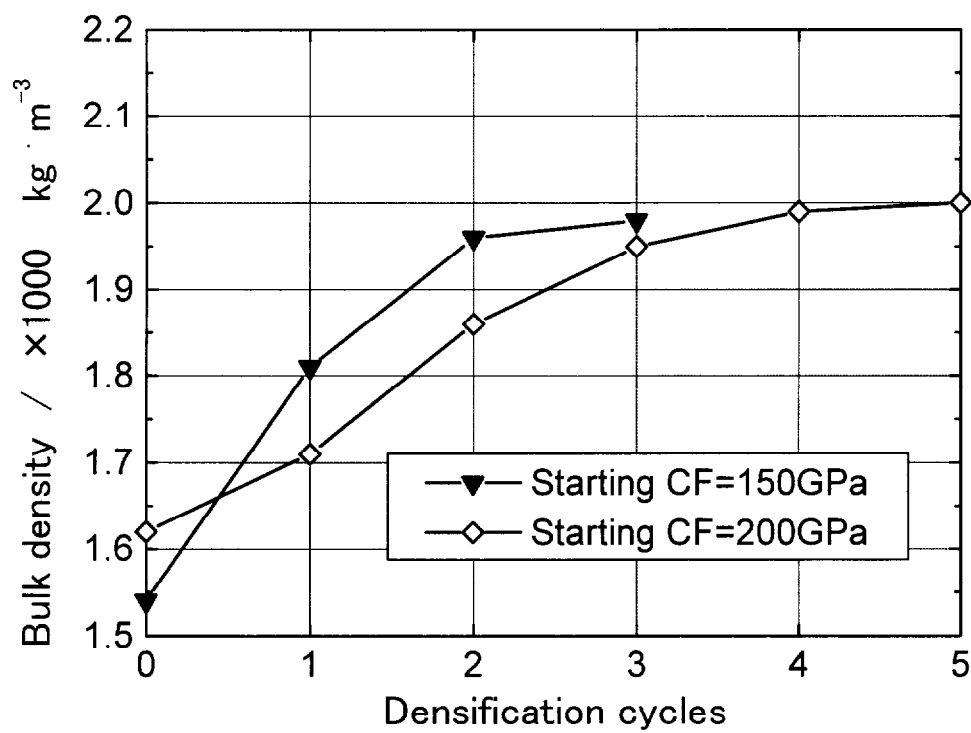


Fig.5.3-15 Bulk density of UD-C/C during densification.

第6章 ピッチ含浸/炭素化法による高密度C/C複合材料とその熱的特性

6.1 緒言

C/C複合材料の製造法をマトリックス原料から比較すると、化学気相含浸法(CVI、Chemical Vapor Infiltration)およびピッチ含浸/炭素化法の二者が、樹脂含浸/炭素化法に比べて高密度のマトリックス形成に有利である。またそれぞれ気相および液相で炭素化が進行するため、固相炭素化である樹脂含浸/炭素化法よりも黒鉛構造に近いマトリックスが得られる。これらのうち、ピッチ含浸/炭素化法は、炭素化を加圧下で行った場合にかさ密度の高いC/C複合材料を製造することが可能となり、特に3D-C/Cのような空隙構造を有するプリフォームに対しては有利である。これらのプロセスについては第2章～第4章で論じてきた。

一方、強化繊維について比較すると、ピッチ系炭素繊維、特にメソフェーズピッチを原料とするものは黒鉛結晶により近い構造をとるため、PAN系あるいはレーヨン系繊維との比較において、弾性率はもちろんのこと、熱伝導率が大きく、また熱膨張係数が小さいなどの特性を有する。ピッチ系炭素繊維を原料とする場合、熱履歴の少ない低弾性率炭素繊維のPotential quality(素材が潜在的に有する特性で、複合材料製造過程において発現するもの)を用いることにより、UD-C/C、2D-C/Cおよび3D-C/Cの製造において、プロセス上、また製品の特性上、好ましい結果が得られ、これについては第5章で論じた。

ピッチ系炭素繊維の各種熱物性は、これをC/C複合材料とした場合に、熱衝撃性、熱伝導率、特に比熱伝導率などの特性につながるが、これをピッチ含浸/加圧下炭素化法によるピッチ系マトリックスと組み合わせることにより、極めて熱伝導率の高いC/C複合材料が期待できる。

C/C複合材料の熱伝導性の評価と応用については田辺ら¹⁾の総説に詳述されているが、使用繊維およびその強化形態、マトリックスの種類、それぞれの体積含有率(V_f および V_m)、熱処理温度などによって決定されている。

強化形態別に見ると、一方向強化材であるUD-C/Cについて、田那村ら²⁾はピッチ系炭素繊維を用いたUD-C/CはPANを用いたものより熱伝導率が高く、同じPAN系でも高弾性率炭素繊維を用いたものが3000℃熱処理後に高い熱伝導率が得られると報告している。ピッチ系炭素繊維は熱伝導率が高いため、高弾性率炭素繊維を用いれば V_f と共に繊維軸方向の熱伝導率の向上が期待できる。高安ら³⁾は、ピッチ系炭素繊維、生コークス+フェノール樹脂系マトリックスを原料としてUD-C/Cを試作し、比熱は密度、 V_f によらずほぼ一定であるが、熱拡散率は V_f と良い正の相関があると報告している。また木村ら⁴⁾は、PAN系繊維/フラン系炭素のUD-C/Cを試作し、繊維軸方向と直角方向の熱伝導率に大きな異方性があること、また超音波の伝播速度より求めたフォノンの平均自由行程とX線回折より求めた結晶子寸法との関係について報告している。

積層材である2D-C/Cについては、面内の熱伝導率に積極的に異方性を持たせる研究例がある。Shihら⁵⁾はピッチ系炭素繊維、CVI+ピッチマトリックスにおいて、x方向とy方向のVfを変え、方向の熱伝導率のVf依存性を検討している。またEllisら⁶⁾もx方向とy方向のVfを変えることにより熱伝導率を制御することを提案している。さらにTanら⁷⁾はx方向とy方向の炭素繊維の種類を変え、ピッチ系+PAN系の組合せによりC/C複合材料のコスト低減を図っている。

3D-C/Cについて、田那村ら⁸⁾は、PAN系炭素繊維を用いた場合のVfと熱伝導率との関係を調べ、熱伝導率はほぼVfに依存するとしている。また連続繊維以外のC/C複合材料では、Takatsuら⁹⁾およびIokiら¹⁰⁾は各種炭素繊維を用いたフェルトC/C複合材料の熱伝導率を調べ、フェルトの場合にはより等方的なC/C複合材料も可能と報告している。

一方、熱膨張係数に目を転じると、田那村ら²⁾は、PAN系およびピッチ系UD-C/Cの熱処理温度と熱膨張率との関係を調べ、低弾性率の炭素繊維を用いたほうが熱処理温度の影響は大きいと報告している。Baconら¹¹⁾は繊維種がC/C複合材料中のマトリックスの熱膨張係数に与える影響を調べ、ピッチ系炭素繊維のほうがマトリックスの熱膨張係数が小さくなることを報告している。

2D-C/Cにおいて、面内(in-plane)と面外方向(out-of-plane)との熱膨張率に大きな差が生じる。筆者ら¹²⁾はC/C複合材料に耐酸化性を付与するためにセラミックスとしてSiCをコーティングする場合、この熱膨張率の異方性がC/C複合材料とコーティングとの密着性に影響することから、耐酸化コーティングを付与する場合には、より等方性に近い3D-C/Cが基材として好ましいことを明らかにしている。

このようにC/C複合材料を機能材料として見た場合、熱物性は極めて重要な特性であるが、黒鉛化性の高い原料を組み合わせ、さらに高密度とした場合の諸特性は充分には把握されておらず、またこれを制御するパラメータも系統的には検討されていない。

本研究の目的は、ピッチ系炭素繊維を強化繊維とし、ピッチ含浸/炭素化法により製造した高密度C/C複合材料の熱伝導率および熱膨張挙動を把握し、これらを支配する因子を、UD、2Dあるいは3D等、繊維の強化形態別に考察することにある。

6.2章では、ピッチ含浸/炭素化法による高密度C/C複合材料の製造において、緻密化処理サイクルの回数を変えずに密度を向上させる手段として、高温熱処理を検討し、熱処理温度について考察した。

6.3章では、ピッチ含浸/加圧下炭素化法によりUD-C/C、2D-C/Cおよび3D-C/C複合材料を製造し、その熱伝導率を把握すると共に、物性を支配する因子と関連づけた。

6.4章では、ピッチ含浸/加圧下炭素化法によりUD-C/Cおよび3D-C/C複合材料を製造し、その熱膨張挙動を把握すると共に、物性を支配する因子と関連づけた。

6.2 ピッチ含浸/炭素化法における熱処理温度の考察

ピッチ含浸/炭素化法による高密度C/C複合材料の製造において、緻密化処理サイクルの回数を変えずに密度を向上させる手段として、高温熱処理を検討した。特に、加圧下炭素化後に常圧における熱処理を行った場合の熱処理温度の影響について考察した。

6.2.1 予想緻密化曲線

炭素化を加圧下で行う場合、用いるSUS容器の高温下における耐圧の制約から600～650℃とすることが多く、この場合、炭素化を完結させるためにこれをさらに常圧下、1000℃近辺で熱処理する。Fitzerら¹³⁾ 600℃において加圧下炭素化を行った後、1000℃、常圧下で熱処理し、ピッチ再含浸を行っている。安田ら¹⁴⁾は650℃において加圧下炭素化を行った後、1000℃、常圧下で熱処理し、ピッチ再含浸を行っている。これらの場合、熱処理は主として炭素化反応を完結させることが主目的と推察される。またLachmanら¹⁵⁾は650℃HIP処理後、ピッチ再含浸の前に黒鉛化を行っているが、その温度に対する記述、考察はなく、また高密度化に対する効果について定量的議論もない。

本研究においてはFig.6.2-1に示す製造プロセスを想定し、緻密化時の最高熱処理温度と空隙率 V_v およびかさ密度との関係を算出した。ピッチ系炭素繊維の熱処理温度と密度との関係を把握した。結果はTable 6.2-1に示すとおりであり、熱処理温度と共に繊維の密度が上昇しており、黒鉛化の進行が示唆される。この傾向はマトリックスについても同様として、緻密化時の最高熱処理温度を800℃、1700℃および2300℃とした場合の空隙率 V_v とかさ密度との関係を算出した。結果をFig.6.2-2に示す。同図においては、密度 $2.10 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ の炭素繊維を用い、 $V_f = 0.6$ 、すなわち $V_v = 0.4$ のプリフォームを高密度化する場合を想定した。すなわち緻密化前のプリフォームのかさ密度は $1.26 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ となる。図中、「熱処理なし」とは、加圧下炭素化後に直ちにピッチ再含浸を行う場合であり、炭素繊維の密度は $2.10 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ 、マトリックスの熱処理温度は800℃で、密度は $1.60 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ とした。「1700℃熱処理」および「2300℃熱処理」とは、加圧下炭素化後に1700℃あるいは2300℃において熱処理を行い、その後ピッチ再含浸を行う場合であり、マトリックスの密度は、熱処理温度に応じてそれぞれ $2.01 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ および $2.10 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ とした。

「熱処理なし」と「1700℃熱処理」とでは空隙率とかさ密度との関係が大きく異なり、また完全に緻密化出来たと仮定した場合のかさ密度は、計算上、それぞれ $1.91 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ および $2.06 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ となり、5%程度の差が生じる。

Fig.6.2-2における「熱処理なし」と「1700℃熱処理」との差を、具体的な緻密化回数に対して再計算した。4.2章の結果より、100MPaにおける加圧下炭素化における単位体積当たりの炭素化収率(CyUV、Carbon Yield in Unit Volume)として0.461を用い、前記密度のマトリックスが空隙に0.461で充填されていくものとした。Fig.6.2-3は、「ピッチ

含浸」「800℃加圧下炭素化」のみを繰り返した場合、および「ピッチ含浸」「800℃加圧下炭素化」「1700℃熱処理」の3者を繰り返した場合の試算である。図中、1,4,7…はピッチ含浸、2,5,8…は加圧下炭素化であり、3,6,9…は1700℃における熱処理であり、○は熱処理を行わない場合、●は1700℃熱処理を行う場合を示している。熱処理工程を加えることにより、かさ密度の上昇は早くなるが、空隙率の低下は遅くなる。

6.2.2 空隙率低下と密度上昇との関係

Fig.6.2-3で考察したように、熱処理工程を加えることにより、かさ密度の上昇は早くなるが、空隙率の低下は遅くなる。この結果をFig.6.2-4に整理した。図中、右下端のプロットはピッチ含浸前の密度、空隙率であり、これにピッチを含浸することにより、空隙率はゼロ、すなわち左端となる。加圧下炭素化により再びプロットは右へ移動し、ピッチ含浸となる。●で示された1700℃熱処理ありの場合には、炭素化後にさらに空隙を拡大し、ピッチの含浸量を上げることになる。すなわち、空隙率を下げるための緻密化であれば熱処理温度を高く設定する必要はなく、100%炭素化が終了すると考えられる1000℃程度で充分とも考えられる。一方、密度を上げる、すなわち高密度化を目的とする緻密化であれば、各工程において高温熱処理を組み込んだほうが効率が良く、また到達密度も高くなることが分かる。

本研究においては高密度C/C複合材料の特性を把握することを目的とし、以下の6.3章および6.4章では、熱処理工程を含む緻密化プロセスを用いることとした。

6.2.3 小結

(1)ピッチ含浸/炭素化によるC/C複合材料の緻密化工程において、ピッチ再含浸の前の高温熱処理により、製品の密度および空隙率のバランスを制御することが出来る。

(2)密度向上を目的とするプロセスにおいては高温熱処理は有効であり、空隙率低下を目的とする場合には熱処理を行わないほうがプロセスが早く終了する。

6.3 高密度C/C複合材料の熱伝導率

ピッチ系炭素繊維を原料とし、ピッチ含浸/加圧下炭素化法によりUD-C/C、2D-C/Cおよび3D-C/C複合材料を製造し、その熱伝導率を把握すると共に、これを支配する因子と関連づけた。

6.3.1 実験方法

(a) 装置および条件

C/C複合材料の熱伝導率については、非定常法による真空理工(株)製レーザーフラッシュ式熱定数測定装置TC7000により熱拡散率を求め、比熱の文献値¹⁶⁾およびかさ密度との積より算出した。測定原理をFig.6.3-1¹⁷⁾に示す。図において、直径約10mmの円板形状の試料片面にレーザー光を照射し、裏面の温度上昇曲線より熱拡散率が算出される。

$$\text{熱伝導率} = \text{熱拡散率} \times \text{比熱} \times \text{かさ密度}$$

(b) 試料

ピッチ系炭素繊維のプリフォームをピッチ含浸/加圧下炭素化法により高密度化し、UD-C/C、2D-C/Cおよび3D-C/Cを製造しこれを試料とした。製造法はFig.6.2-1に準じ、ピッチ再含浸前に高温熱処理を行った。Table 6.3-1に用いたC/C複合材料の仕様を示す。UD-C/Cは炭素繊維を一方向に引き揃えたものであり、繊維軸方向をxとした。2D-C/Cは炭素繊維の平織を積層したものであり、繊維軸方向をxおよびyとした。また3D-C/Cは炭素繊維の三次元直交織物を用いており、繊維軸方向をx、yおよびzとした。

6.3.2 結果および考察

(a) UD-C/Cおよび2D-C/Cの熱伝導率

Fig.6.3-2はUD-C/Cと2D-C/Cの熱処理温度と繊維軸方向の熱伝導率との関係である。いずれの場合も、熱処理温度と共に熱伝導率は向上した。Mohriら¹⁸⁾が報告している市販ピッチ系炭素繊維とPAN系炭素繊維の熱伝導率の比較(第1章 Fig.1.2-14)においては、同一弾性率で比較した場合でもピッチ系はPAN系炭素繊維よりも高い値を示し、また熱伝導率は弾性率の向上と共に高い値を示している。これらより、熱処理による熱伝導率向上の理由のひとつとして炭素繊維の熱伝導率向上が挙げられる。なおFig.1.2-14におけるPAN系炭素繊維の場合、弾性率460GPa以下と500GPa以上では、弾性率と熱伝導率との相関が若干異なり、プリカーサの差も考えられる。

一方、Fig.6.3-2において、UD-C/CのVfは0.66であり、2D-C/CのVfは0.65であるが、熱伝導率測定方向に配向した炭素で考えると2D-C/Cの場合は0.325となる。しかしながら同図においてUD-C/Cは2D-C/Cの倍以上の熱伝導率を示しており、熱伝導率に寄与してい

るのが炭素繊維のみでないことが示唆される。

(b) UD-C/Cの熱伝導率の異方性およびVf依存性

マトリックス炭素の熱伝導率に対する寄与を調べるために、Vfの異なる2種のUD-C/Cを試作し、その熱伝導率を測定した。結果をFig.6.3-3に示す。Vfはプリフォーム製造時の繊維仕込量およびプリフォーム体積より算出しており、0.66および0.75である。いずれも熱処理温度と共に熱伝導率は向上したが、3000℃熱処理後により高い熱伝導率を示すのはVfの低いVf=0.66のUD-C/Cであった。また熱伝導率は非常に異方性が大きく、繊維軸方向/繊維軸直角方向の比は22.5となった。なおMoore²⁸⁾によればHOPGの熱伝導率の異方性は $k_a/k_c=200\sim300$ とされている。またYasuda¹⁹⁾はUD-C/Cの熱伝導率について熱処理温度依存性および異方性を報告しており、本研究も傾向としては一致している。

Photo 6.3-1はUD-C/Cの繊維直交方向のSEM像および偏光顕微鏡像であり、炭素繊維周囲のマトリックスが同心円状に配向しており、ピッチを前駆体とするマトリックスが熱伝導率に寄与していることが示唆される。Fig.6.3-4はJortner²⁰⁾およびZimmer²¹⁾が提唱しているピッチ系マトリックスの炭素繊維近傍における配向モデルであり、本研究におけるUD-C/Cにおいては、このピッチ系前駆体マトリックスが、炭素繊維そのものより熱伝導率に寄与していることが想定される。

ここで本研究におけるC/C複合材料の製造法について、繊維部およびマトリックス部のピッチ系プリカーサの履歴を整理するとFig.6.3-5のようになる。すなわち、ピッチ系炭素繊維はその製造工程において不融化を経ており、三次元架橋により、熔融紡糸工程において形成された結晶配向が乱れることが推定される。一方マトリックスは、不融化工程を経ずに炭素化および黒鉛化工程に至ることになり、結晶構造の乱れが少ない状態でC/C複合材料中に存在しているものと考えられる。

UD-C/Cの成形工程においてVfを極端に小さくすると形状保持性が悪くなり、またVfの均一性も低下するが、さらにVfを下げ、UD-C/Cとして成形の可能な0.50に下げ、高密度化を行い、熱伝導率を測定した。結果をFig.6.3-6に示す。熱伝導率はさらに向上し、 $780\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ を示した。密度 $2.250\sim2.266\times1000\text{kg}/\text{m}^3$ を有するHOPGのa軸方向の熱伝導率は $1,600\sim2,000\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (第1章のTable 1.2-1)とされており²⁸⁾、本研究のUD-C/Cはその39～49%に達することになる。またFig.6.3-5におけるVf=0.75はUD-C/C製造におけるVfのほぼ限界であり、仮に最密充填のVf=0.907が製造出来たととしても、前記の理由により、熱伝導率はVf=0.75のUD-C/Cより低下すると予想出来る。

(c) UD-C/Cの熱伝導率の測定温度依存性と比熱伝導率

高熱伝導率C/C複合材料の用途のひとつは核融合炉壁材などの高温領域であり、より高温における熱伝導率も重要な意味を有する。この場合、既存材料でC/C複合材料と競合するのは金属Cuである。Fig.6.3-7は3000℃で熱処理したUD-C/Cの繊維軸方向および繊維

軸直角方向の熱伝導率の温度依存性である。C/C複合材料は負の温度依存性を示し、室温では銅のほぼ2倍、400℃付近までは銅よりも高い値を示した。

一方、航空宇宙分野では重量当たりの熱伝導率が重要であり、超高温炉材などの用途においても、部材が大型となるとその総重量は支持体の設計思想に大きな影響を及ぼす。ここで、Fig.6.3-7より比熱伝導率(specific thermal conductivity)を算出した。

$$\text{比熱伝導率} = \text{熱伝導率} / \text{比重}$$

Fig.6.3-8は比熱伝導率の温度依存性である。Cuの密度は簡単のため室温における値8.92²²⁾を用いた。熱伝導率の絶対値で比較すると400℃以上では銅のほうが高い値となるが、これを比熱伝導率とすると状況は全く変わり、比熱伝導率においてUD-C/Cを超える材料は報告されていない。また銅の融点は1084℃²²⁾であり、金属の使用限界温度以上で使用可能な高熱伝導率材料はUD-C/Cのみと言える。なおHOPGの熱伝導率はある温度領域以上では T^{-1} に比例することが知られており²⁸⁾、本研究におけるUD-C/Cもほぼこれに従う傾向を示した。

(d) 3D-C/Cの熱伝導率

Fig.6.3-9は繊維体積含有率およびかさ密度の異なる2種の3D-C/Cの熱伝導率である。x、yおよびz方向のVfは異なり、図中ではVfx、VfyおよびVfzを横軸にプロットしてある。

かさ密度 $1.82 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ と $1.92 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ の2種を比較すると、3D-C/Cの熱伝導率はかさ密度と共に向上し、ここでもマトリックスの寄与が想定される。すなわち熱拡散率そのものが向上していることに加え、熱伝導率は熱拡散率、比熱および密度の積により算出されることから、緻密化が極めて大きな意味を有することになる。なお、Fig.6.3-9におけるかさ密度 $1.92 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ の3D-C/Cの熱伝導率 $500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ は世界的にみても極めて高い値である²³⁾。

一方、同じかさ密度で比較すると、熱伝導率はほぼVfの関数となっており、田那村ら²⁾の3D-C/Cに関する報告においても、PAN系炭素繊維を用いていること、かさ密度および熱伝導率の絶対値が低いことを除けば、基本的に本研究と同じ傾向にある。

Fig.6.3-9には、3D-C/Cにおける熱伝導率のVf依存性と共に、Fig.6.3-5において考察したUD-C/Cのデータもプロットした。図から明らかなように、3D-C/CとUD-C/Cでは、熱伝導率のVf依存性が基本的に異なり、3D-C/Cにおいては熱伝導率はVfに正の依存性を示し、UD-C/Cにおいては負の依存性を示す。

(e) UD-C/Cの熱伝導率に対するマトリックスの寄与

積層複合材料の板面に平行な方向および垂直な方向の有功熱伝導率は、それぞれ下式で与えられる²⁹⁾。

$$\lambda_e = V_1 \lambda_1 + V_2 \lambda_2$$

$$1/\lambda_e = V_1/\lambda_1 + V_2/\lambda_2$$

UD-C/Cの繊維軸方向の熱伝導率は上式の線形混合則で整理できることから、Fig.6.3-6における熱伝導率について、炭素繊維寄与分およびマトリックス寄与分の整理を行った。炭素繊維の熱伝導率は、Fig.6.3-9におけるかさ密度 $1.82 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ の熱伝導率より想定される最大値の $460 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とした。計算結果をFig.6.3-11に示す。UD-C/Cにおける熱伝導率の絶対値およびVfに対する負の依存性については、繊維間マトリックスが大きく寄与していることがわかる。またFig.6.3-11のマトリックス寄与分をVmで割り、炭素繊維間のマトリックスの熱伝導率を試算した。Fig.6.3-12に示すとおり、マトリックスの熱伝導率は炭素繊維の値をはるかに凌ぎ、 $1400 \sim 1800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となった。しかしながらVfがある値より小さくなると、熱伝導率は小さくなり、炭素繊維に沿ったマトリックスの配向が困難になるためと想定される。

ピッチ系炭素繊維は、PAN系炭素繊維と比較してより黒鉛構造に近く、これをUD-C/Cとして用いた場合、従来の報告では、例えば高安ら³⁾が報告しているように、複合材料の熱伝導率はVfに正に依存すると考えられてきた。しかしながら本研究のようにマトリックス前駆体を全てピッチとし、ピッチ含浸/加圧下炭素化法によりかさ密度を $2.0 \times 1000 \text{ kg/m}^3$ まで上げることにより、熱伝導率に対するマトリックスの寄与が向上し、強化繊維を超えたものと考えられる。

(e) 3D-C/Cの熱伝導率に対するマトリックスの寄与

同様の試算を3D-C/Cについて実施した。Fig.6.3-12は3D-C/Cにおける炭素繊維とマトリックスの存在形態をUD-C/Cと比較したものである。ここで炭素繊維の繊維軸方向の熱伝導率は、UD-C/Cの場合と同様に $460 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とした。また第4章におけるPhoto 4.3-1より、3D-C/Cにおける炭素繊維束内のVfを0.78とし、炭素繊維束内の空隙は束間の空隙(ポケット)より優先的に充填されるものとして、束内のVmを0.25とした。またVf=0.75の場合の炭素繊維束の熱伝導率については、Fig.6.3-11より繊維軸方向は $1800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、Fig.6.3-3より繊維軸と直角方向は $31 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とした。これらに基づき算出した3D-C/Cにおける各構成成分の熱伝導率に対する寄与率をFig.6.3-13に示す。3D-C/Cの場合、熱伝導率はVfに対して正の依存性を示しているが、その大半は炭素繊維束の熱伝導率、すなわち炭素繊維の熱伝導率および束内で炭素繊維に沿って配向したマトリックスに起因しており、その寄与率は約半々であることがわかる。

6.3.3 小括

ピッチ系炭素繊維を原料とし、ピッチ含浸/加圧下炭素化法によりUD-C/C、2D-C/Cお

よび3D-C/Cを製造し、その熱伝導率を把握すると共に、これを支配する因子と関連づけ、以下の結果を得た。

(1)UD-C/Cの熱伝導率は大きな異方性を示し、繊維軸方向で $780\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、銅のはば2倍の値を示した。比熱伝導率は室温～ 1600°C のいずれにおいても銅より高い値を示した。

(2)UD-C/Cの熱伝導率は、炭素繊維のみならずマトリックスに依存する部分が大きく、 $V_f=0.5\sim 0.75$ の範囲においては V_f に対して負の依存性を示した。

(3)3D-C/Cの熱伝導率は、 V_f に対して正の依存性を示し、最大 V_f 方向で $500\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、銅より高い値を示した。

6.4 高密度C/C複合材料の熱膨張係数

ピッチ系炭素繊維を原料とし、ピッチ含浸/加圧下炭素化法によりUD-C/Cおよび3D-C/C複合材料を製造し、その熱膨張挙動を把握すると共に、これを支配する因子と関連づけた。

6.4.1 実験方法

(a) 装置および条件

熱膨張係数の測定には真空理工(株)製レーザー干渉型の熱膨張係数測定装置LIX-1を用いた。測定原理をFig.6.4-1²⁴⁾に示す。図において、長さ約14mmに切り出した測定試料の両端に2つのミラーの間をセットし、レーザー光を照射してミラーの位置より試料長さの変化を検出し、イメージセンサー上に干渉縞を形成させ、これをマイクロコンピュータで解析する。測定は真空中で行い、室温～700℃の間で昇温速度は2～5℃/minとした。ここでの熱膨張率は室温における寸法との比較より算出しており、また熱膨張係数とは、温度-寸法曲線の傾き、すなわち瞬時熱膨張係数を示す。

(b) 試料

試料として用いたUD-C/Cおよび3D-C/Cは6.3章に準じており、その仕様はTable 6.3-1に示したとおりである。

6.4.2 結果および考察

(a) UD-C/Cの熱膨張挙動

Vf=0.66のUD-C/Cを3000℃で熱処理し、繊維軸方向および繊維直角方向の熱膨張率を測定した。結果をFig.6.4-2に示す。図中の測定範囲では、繊維直角方向には膨張し、繊維軸方向には収縮した。すなわち繊維軸方向と繊維直角方向には熱膨張率に大きな差があり、熱膨張挙動の異方性が大きく、繊維軸方向はほぼ炭素繊維によって決定されていることが考えられる。Nanjyoら(第1章 Fig.1.2-15)²⁶⁾によれば、室温付近における各種炭素繊維の熱膨張係数は、ピッチ系はいずれも負の値を示し、この傾向は弾性率が高いほど顕著となる。またTanabeら²⁷⁾はピッチ系およびPAN系炭素繊維の熱膨張係数とX線回折より求められるOA(Orientation Angle)との関係を調べ、OAの大きいものすなわち配向度の低いものは大きな熱膨張係数を示すが、同じOAで比較するとピッチ系のほうが熱膨張係数が小さいとし、この理由として、ピッチ系とPAN系とでは、結晶子の大きさ、熱膨張係数に対するボイドの影響および黒鉛六員環の配向方向等が異なるためと考察している。これらの報告例と合わせて考察すると、UD-C/Cの繊維軸方向の熱膨張係数はほぼ炭素繊維によって決定されていると言える。

Fig.6.4-3は、Fig.6.4-2を熱膨張率係数に換算し、これをCuと共にプロットしたものである。繊維軸直角方向は金属銅²⁰⁾の1/2以上の値を示しており、UD-C/Cの炭素繊維が接合

面に対して直交していれば、これをCuと接合する場合には可能な範囲と考えられる。

なお、Sheaffer³⁰⁾はピッチ系炭素繊維の直径方向の熱膨張係数を測定し、 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と報告しており、Fig.6.4-3におけるUD-C/Cの繊維直角方向の値と極めて近い。

(b) 3D-C/Cの熱膨張挙動

3D-C/Cの熱処理温度を1000～2300℃の間で変化させ、熱膨張率を測定した。結果をFig.6.4-4に示す。熱処理温度と共に、熱膨張率マイナスの傾向が強くなり、熱処理温度2300℃の場合には、600℃近傍でも室温の寸法に戻っていない。一方、Fig.6.4-5²⁵⁾は弾性率の異なるピッチ系炭素繊維の熱膨張率に関する武藤らの報告であり、いずれも室温～400℃においては負の熱膨張係数を示すが、正の熱膨張係数に転じる温度は高弾性率炭素繊維ほど高温となる。Fig.6.4-4における3D-C/Cの熱膨張率は、Fig.6.4-5に示した炭素繊維単体とほぼ同じ傾向であることがわかる。

3D-C/Cを3000℃において熱処理し、x、yおよびz方向の熱膨張係数を測定した。結果をFig.6.4-6に示す。それぞれのVfは0.40、0.10および0.05であり、熱膨張係数はVfに依存していることがわかる。Vfx=0.40の方向の熱膨張係数はほぼUD-C/Cの繊維軸方向(Vf=0.66)にほぼ等しく、この程度のVfの差は熱膨張係数にはあまり影響を与えていない。Fig.6.4-7はこれらの値をVfに対してプロットしたものであり、3D-C/CのVfz=0.05の方向の熱膨張係数はVfx=0.40の方向との比較においては大きな値を示すものの、UD-C/Cの繊維軸直角方向(Vf=0)と比較すればはるかに小さいことが分かる。すなわち少量の炭素繊維が配向しているだけでその方向の熱膨張係数は極めて小さくなる。マトリックスと比較して炭素繊維の弾性率が圧倒的に高く、Vfの差はあまり大きな影響を与えていないためと考えられる。

またFig.6.4-7には弾性率800GPa級の高弾性率炭素繊維の室温近傍における熱膨張係数である約 $-1.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ もプロットしたが、UD-C/Cの繊維軸方向(Vf=0.66)および3D-C/CのVfx=0.40の方向はほぼこれに近い値となっており、熱膨張係数の場合には熱伝導率に見られたマトリックスの寄与は殆どないと考えられる。

6.4.3 小括

ピッチ系炭素繊維を原料とし、ピッチ含浸/加圧下炭素化法によりUD-C/Cおよび3D-C/C複合材料を製造し、その熱膨張挙動を把握すると共に、これを支配する因子と関連づけ、以下の結果を得た。

(1)UD-C/Cの熱膨張係数は強い異方性を示し、繊維軸方向は炭素繊維によって決定された。

(2)3D-C/Cの熱膨張係数はUD-C/Cとの比較においてより等方的であり、ほぼVfに依存した。ただしVfが0.05程度でも熱膨張係数は極めて小さい値となった。

6.5 結論

本章の目的は、ピッチ系炭素繊維を強化繊維とし、ピッチ含浸/炭素化法により製造した高密度C/C複合材料の熱伝導率および熱膨張挙動を把握し、これらを支配する因子を、UD、2Dあるいは3D等、繊維の強化形態別に考察することとした。

6.2章ではピッチ含浸/炭素化工程における高温熱処理の効果について考察し、以下の結論を得た。

(1)ピッチ含浸/炭素化によるC/C複合材料の緻密化工程において、ピッチ再含浸の前の高温熱処理により、製品の密度および空隙率のバランスを制御することが出来る。

(2)密度向上を目的とするプロセスにおいては高温熱処理は有効であり、空隙率低下を目的とする場合には熱処理を行わないほうがプロセスが早く終了する。

6.3章では、ピッチ系炭素繊維を原料とし、ピッチ含浸/加圧下炭素化法によりUD-C/C、2D-C/Cおよび3D-C/C複合材料を製造し、その熱伝導率を把握すると共に、これを支配する因子と関連づけ、以下の結果を得た。

(1)UD-C/Cの熱伝導率は大きな異方性を示し、繊維軸方向で $780\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、銅のほぼ2倍の値を示した。比熱伝導率は室温～ 1600°C のいずれにおいても銅より高い値を示した。

(2)UD-C/Cの熱伝導率は、炭素繊維のみならずマトリックスに依存する部分が大きく、 $V_f=0.5\sim 0.75$ の範囲においては V_f に対して負の依存性を示した。

(3)3D-C/Cの熱伝導率は、 V_f に対して正の依存性を示し、最大 V_f 方向で $500\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、銅より高い値を示した。

6.4章では、ピッチ系炭素繊維を原料とし、ピッチ含浸/加圧下炭素化法によりUD-C/C、2D-C/Cおよび3D-C/C複合材料を製造し、その熱膨張挙動を把握すると共に、これを支配する因子と関連づけ、以下の結果を得た。

(1)UD-C/Cの熱膨張係数は強い異方性を示し、繊維軸方向は炭素繊維によって決定された。

(2)3D-C/Cの熱膨張係数はUD-C/Cとの比較においてより等方的であり、ほぼ V_f に依存した。ただし V_f が0.05程度でも熱膨張係数は極めて小さい値となった。

引用文献

- 1)田辺他,炭素,No.136,44(1989).
- 2)田那村,炭素,No.149,220(1991)
- 3)高安他,第21回炭素材料学会年会,330(1994)
- 4)木村他,窯業協会誌,93(2)89-95(1985).
- 5)W.T.Shih, 39th International SAMPE Symposium, 2157(1994).
- 6)D.L.Ellis et al, Metallurgical Transactions A,24A,43(1993)
- 7)S.Tan et al,39th International SAMPE Symposium,2141(1994)
- 8)田那村他,第18回炭素材料学会年会,116(1991)
- 9)H.Takatsu et al, Journal of Nuclear Materials,179-181,344(1991)
- 10)K.Ioki et al, Fusion Engineering and Design 15,31(1991)
- 11)R.Bacon et al,19th Biennial Conference on Carbon,342(1989)
- 12)Y.Sohda et al, Ceramic Transactions, 34,125(1993)
- 13)E.Fitzer and B.Terwiesch, Carbon,10, (1972) 383-390
- 14)安田,田邊, 木村,福田,炭素, 1988[No.134],191-194
- 15)W.L.Lachman, J.A.Crawford and L.E.McAllister, 2nd International Conference on Composite Materials,1302-1319(1978)
- 16) Physics of Graphite (Edited by B.T.Kelly)(1981), 148-266, Applied Science publication.
- 17)真空理工(株)カタログ
- 18)M.Mohri, Japan International SAMPE Technical Seminar,13(1994)
- 19)E.Yasuda, S.Kimura and Y.Tanabe, Science and New Application of Carbon Fibers, Int. Symp. 173-181(1984)
- 20)J.Jortner, Proc.Army Symp. Solid Mech.,AMMRC MS 76-2, p81(1976).
- 21)J.E.Zimmer and J.L.White, 14th Biennial Conference on Carbon, 429(1979).
- 22)化学便覧、基礎編(丸善)
- 23)Araki et al, Symposium on Fusion Technology (1997)
- 24)真空理工(株)カタログ
- 25)武藤他,第21回炭素材料学会年会,140(1994)
- 26)A.Nanjyo et al, 3rd Japan International SAMPE,415(1993).
- 27)Y.Tanabe et al,炭素,147,66(1991)
- 28)A.W.Moore, Chemistry & Physics of Carbon, Vol.11 (Edited by P.L.Walker, Jr.) (1973) pp.69-188.
- 29)複合材料ハンドブック(日本複合材料学会編),341,日刊工業新聞社
- 30)P.M.Sheaffer,18th Biennial Conference on Carbon,20(1987)

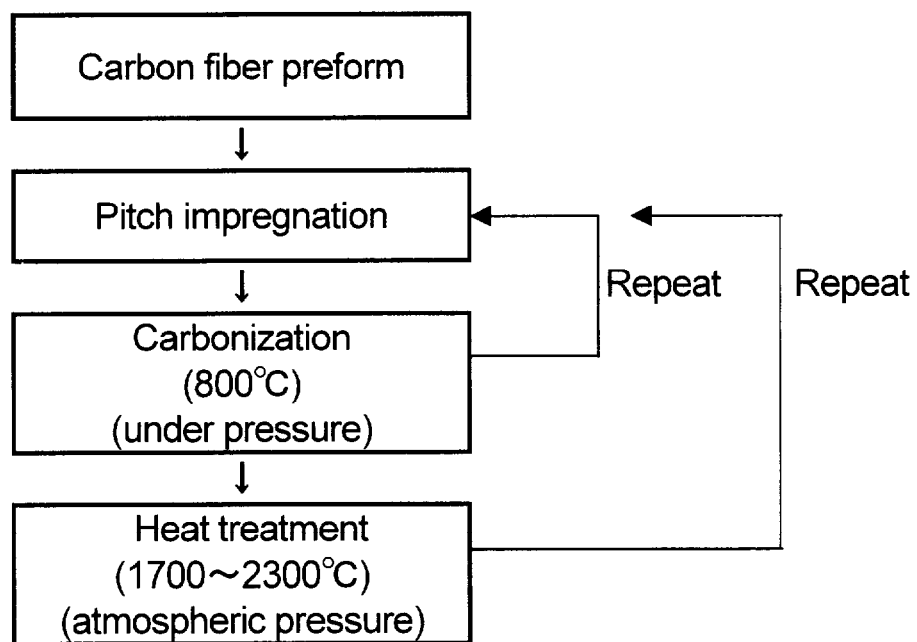


Fig.6.2-1 Densification of preforms
through pitch impregnation / carbonization process.

Table 6.2-1 Density of carbon fibers as a function of heat treatment temperatures

Heat treatment temperatures (°C)	Density of carbon fibers ($\times 1000 \text{ kg/m}^3$)
380	1.30
550	1.40
700	1.55
1000	1.75
1350	1.88
1700	2.01
2000	2.06
2050	2.07
2300	2.10
2500	2.13
3000	2.17

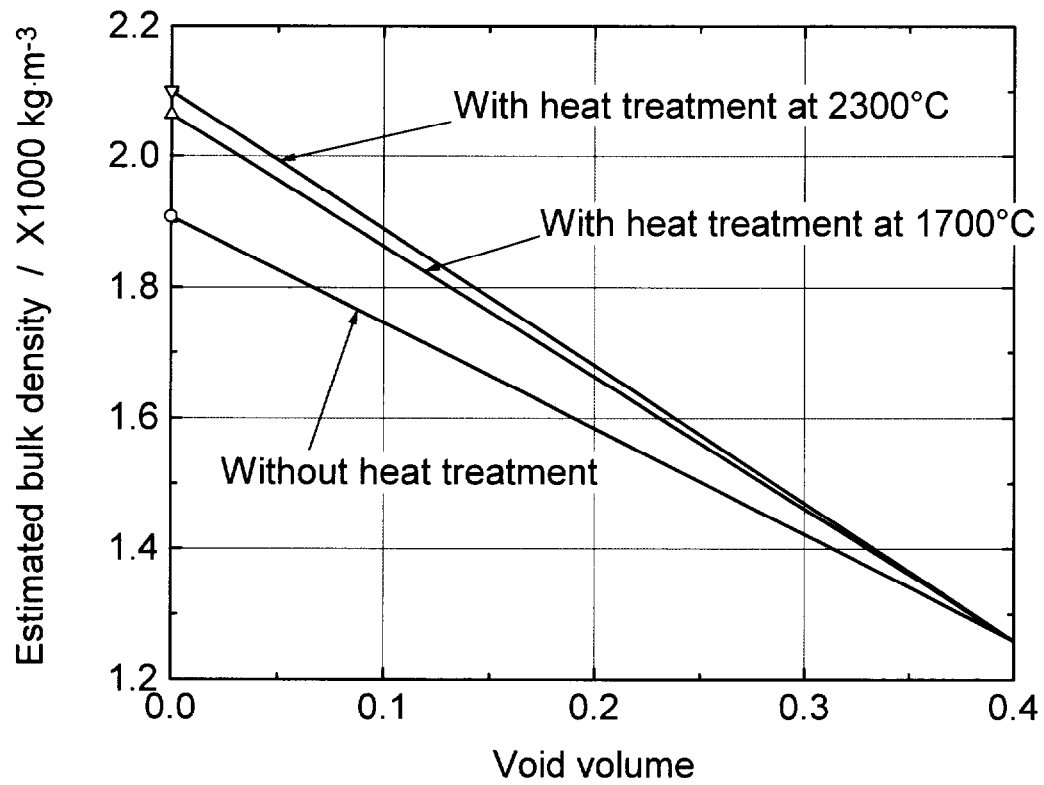


Fig.6.2-2 Estimated bulk density during densification with and without heat treatment..

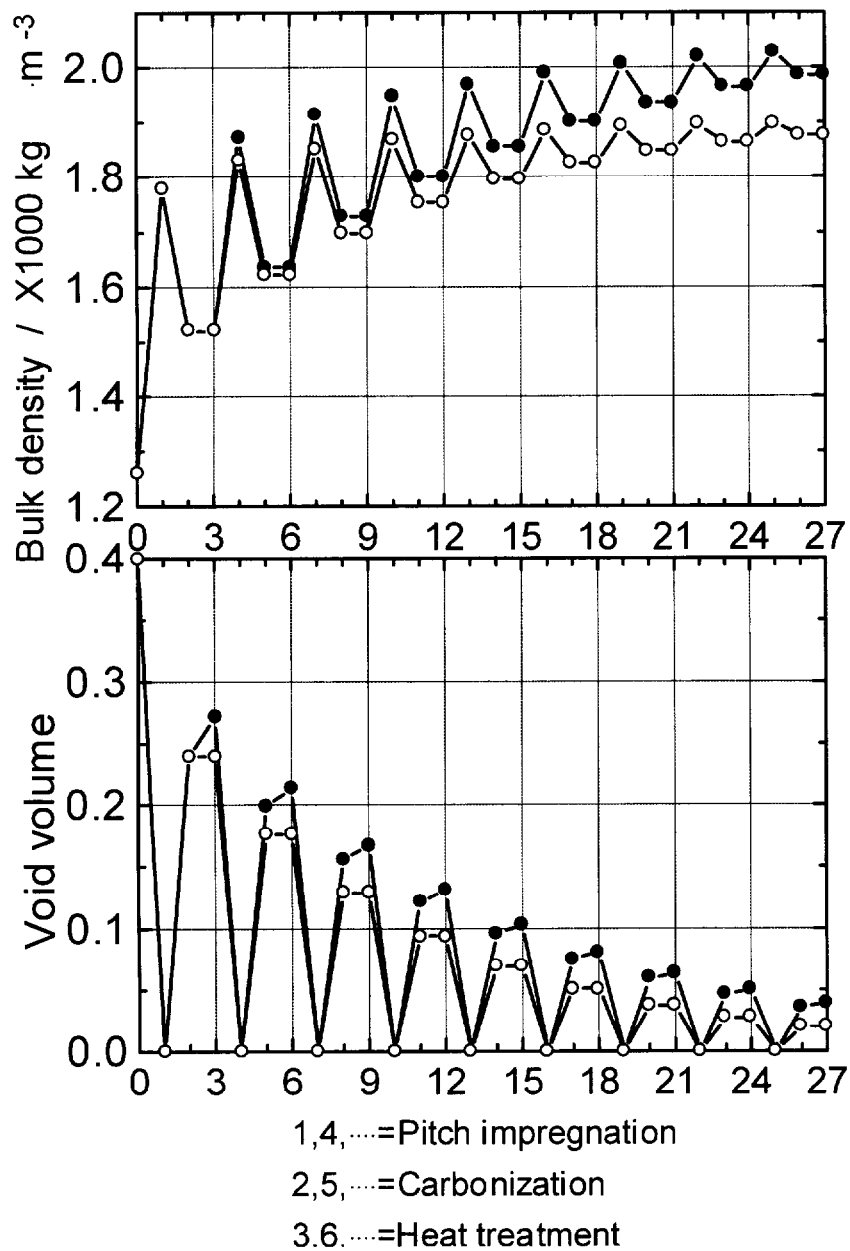


Fig. 6.2-3 Densification with and without heat treatment.

- With heat treatment at 1700°C
- Without heat treatment

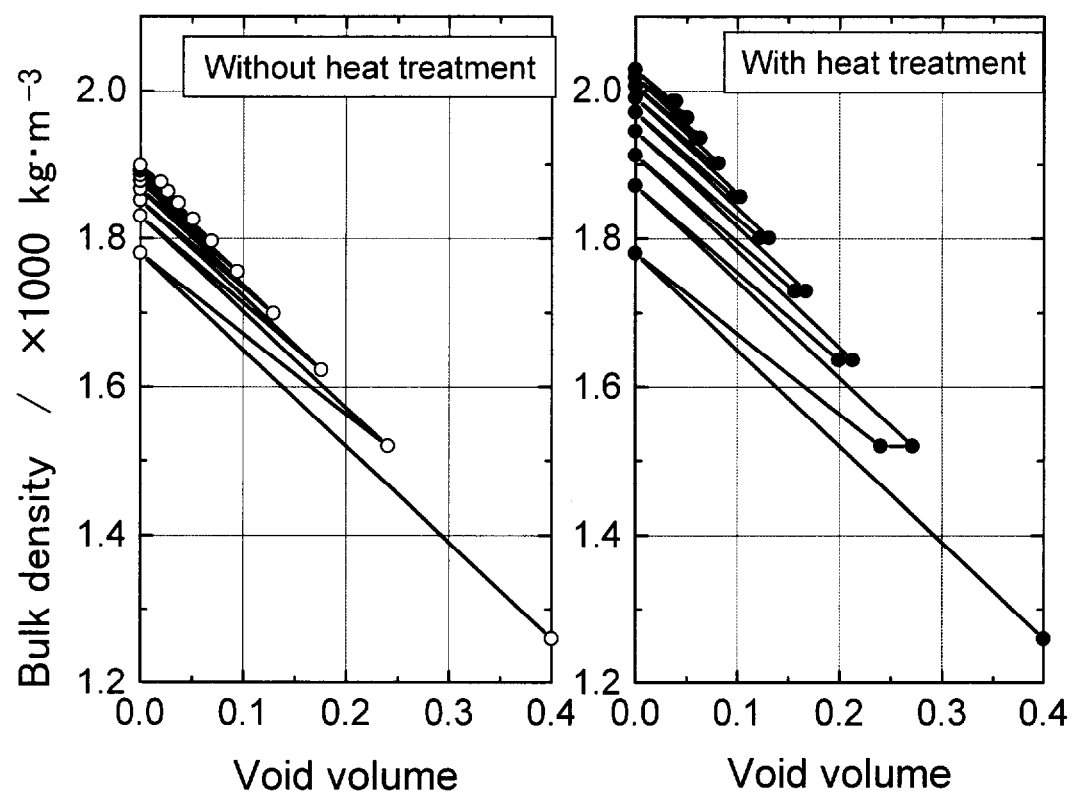


Fig.6.2-4 Estimated bulk density during densification with and without heat treatment.

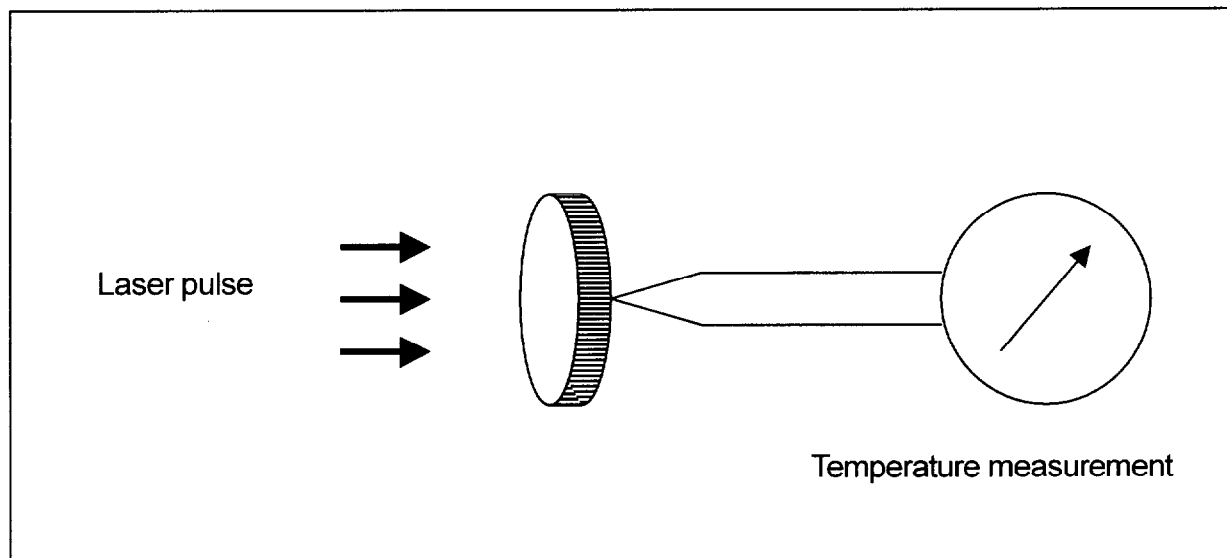


Fig.6.3-1 Measurement of thermal conductivity with laser flash method.¹⁷⁾

Table 6.3-1 Specification of C/C used in the study.

		UD-C/C			2D-C/C	3D-C/C	
Fiber		Pitch-based					
Vf	Vfx	0.50	0.66	0.75	0.325	0.40	0.32
	Vfy	—	—	—	0.325	0.10	0.11
	Vfz	—	—	—	—	0.05	0.07
Matrix		Pitch-derived					
Density	× 1000kg/m³	2.0	2.0	2.0		1.92	1.82

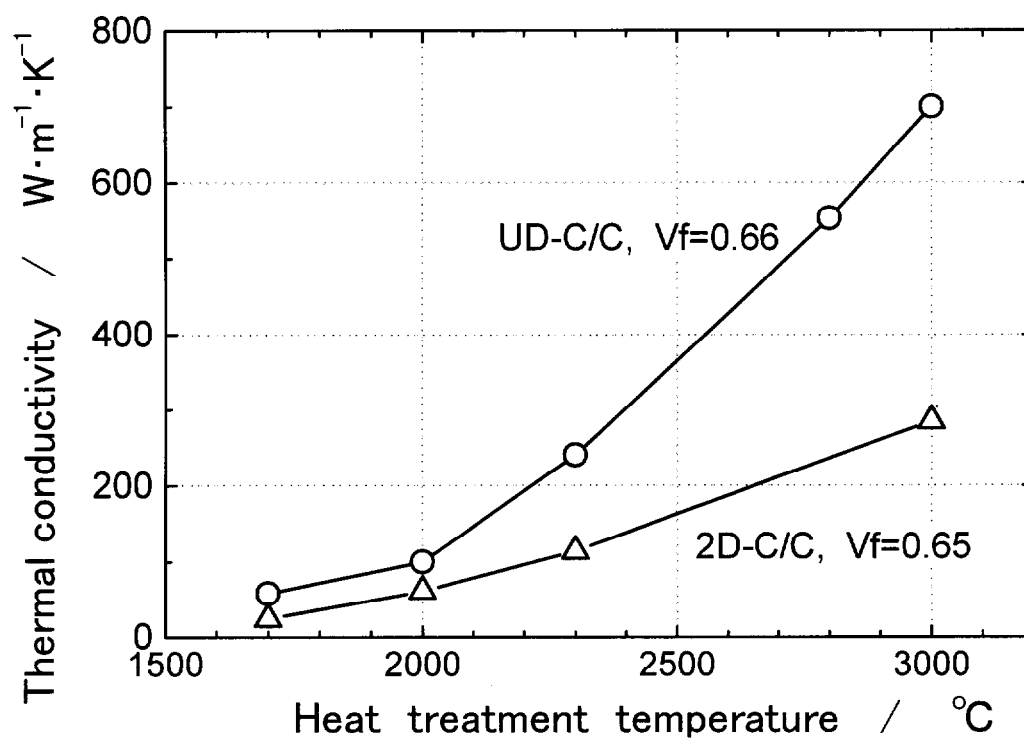


Fig.6.3-2 Thermal conductivity of UD-C/C and 2D-C/C in fiber directions as a function of heat treatment temperature.

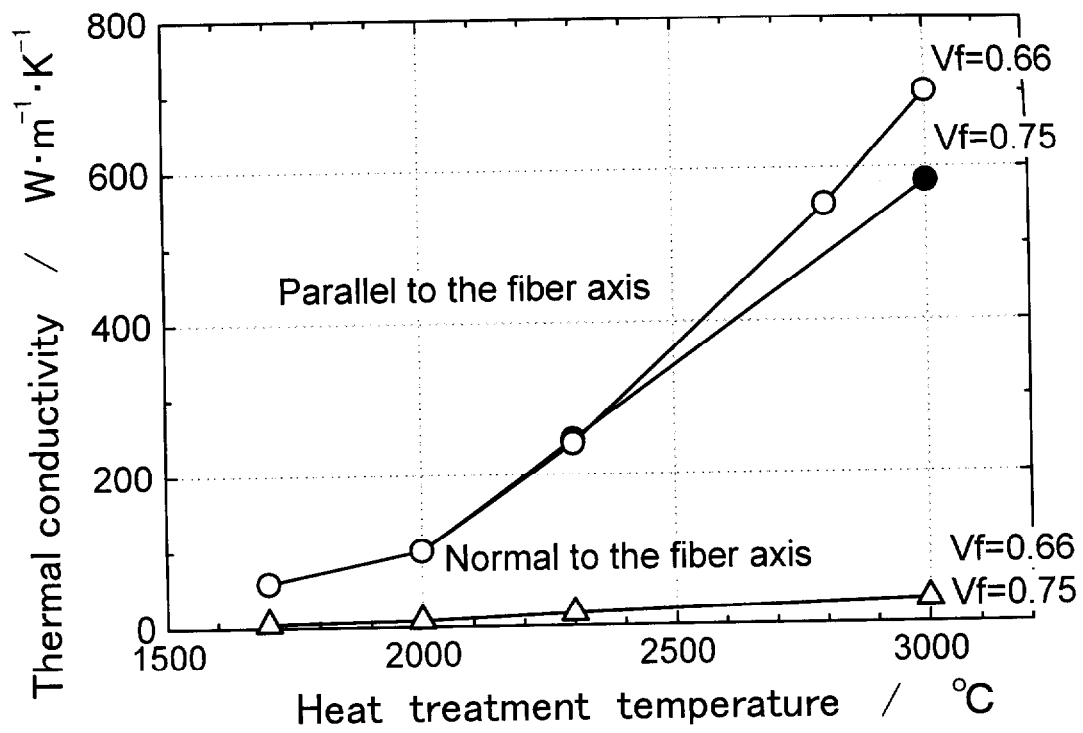
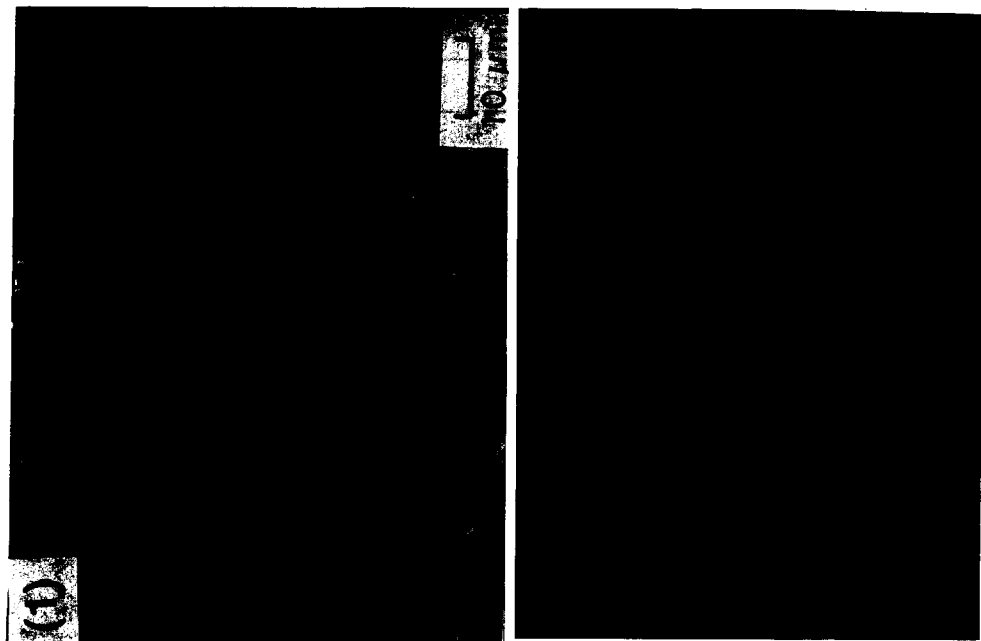


FIG.6.3-3 Thermal conductivity of UD-C/C as a function of fiber volume fractions.



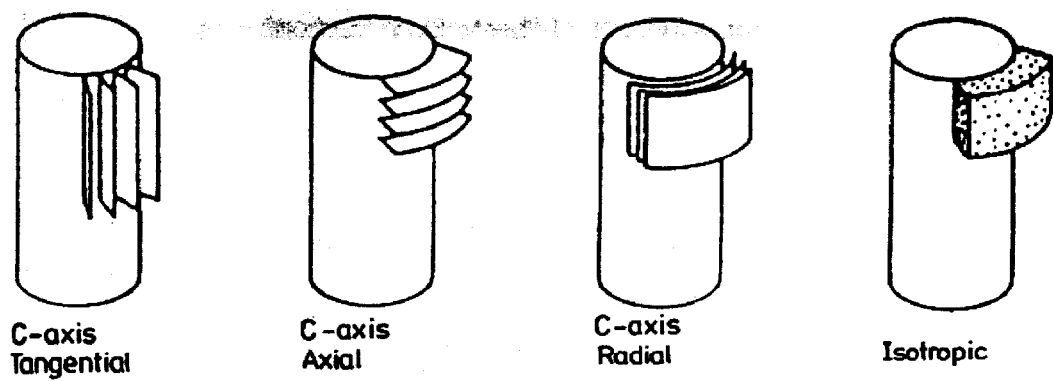
(a)

(b)

10 μ m

Photo 6.3-1 Cross-sectional micro structure of UD-C/C.

(a) SEM, (b) under polarized light



C-axis
Tangential

C-axis
Axial

C-axis
Radial

Isotropic

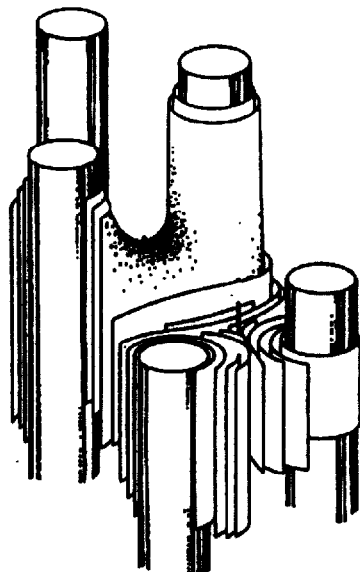


Fig.6.3-4 Orientation of pitch derived matrix around carbon fibers.^{20),21)}

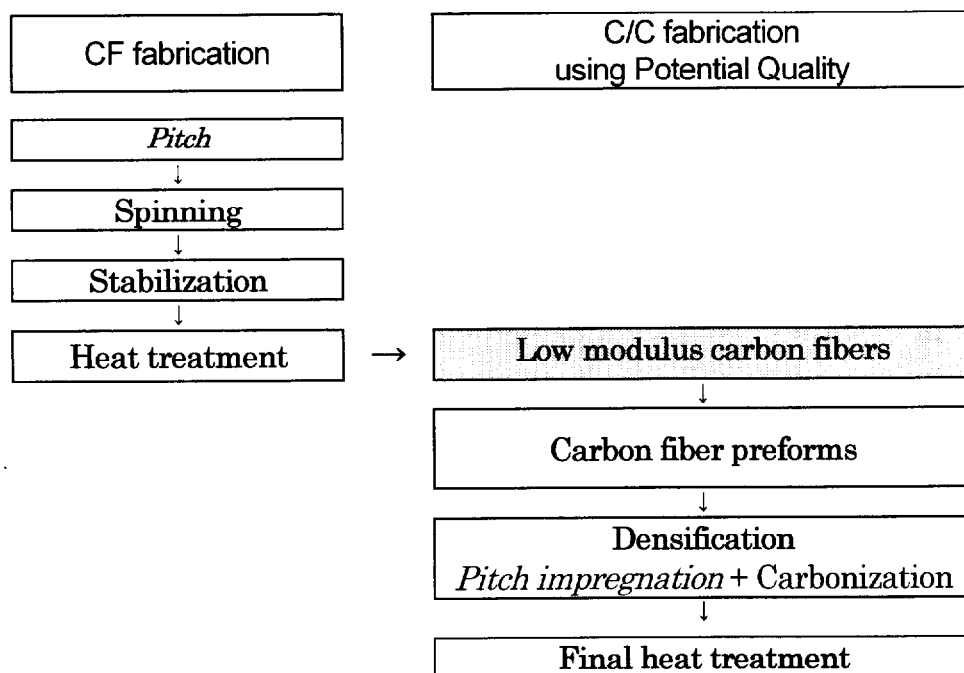


Fig.6.3-5 Fabrication of C/C using potential quality of low modulus pitch based carbon fibers.

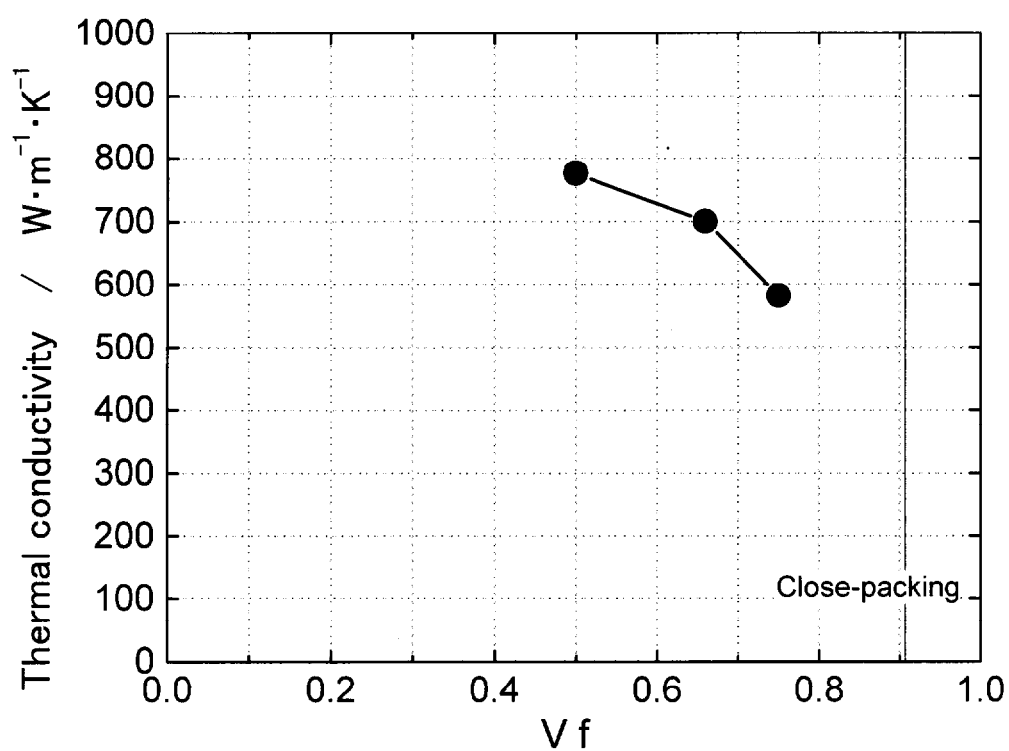


Fig.6.3-6 Thermal conductivity of UD-C/C in fiber direction
as a function of fiber volume fractions.
Heat treatment temperature = 3000°C

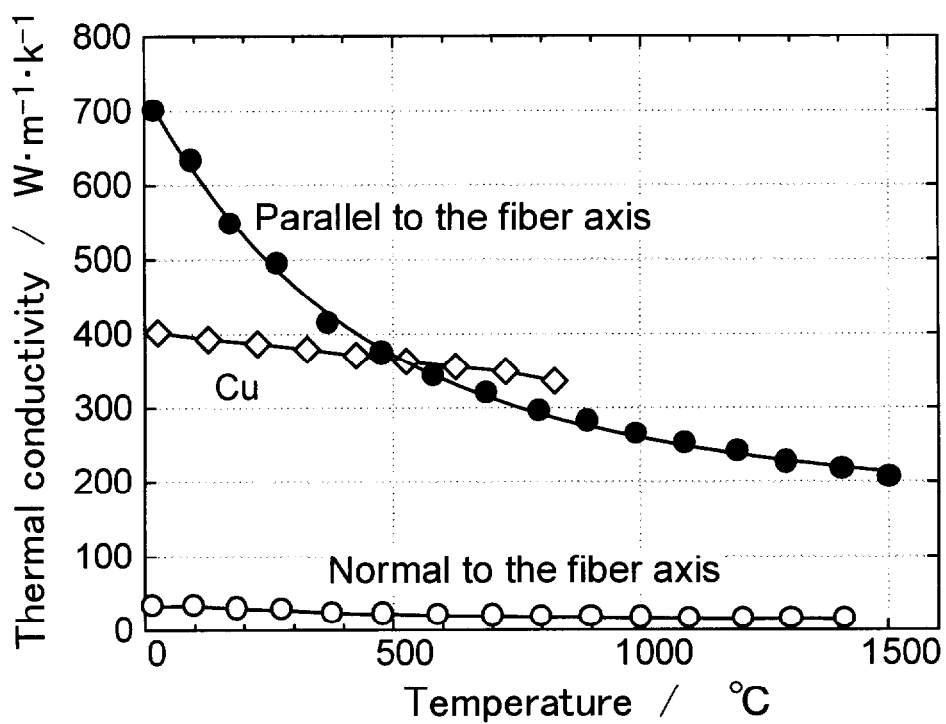


Fig.6.3-7 Thermal conductivity of UD-C/C as a function of measurement temperature.

Heat treatment temperature = 3000°C

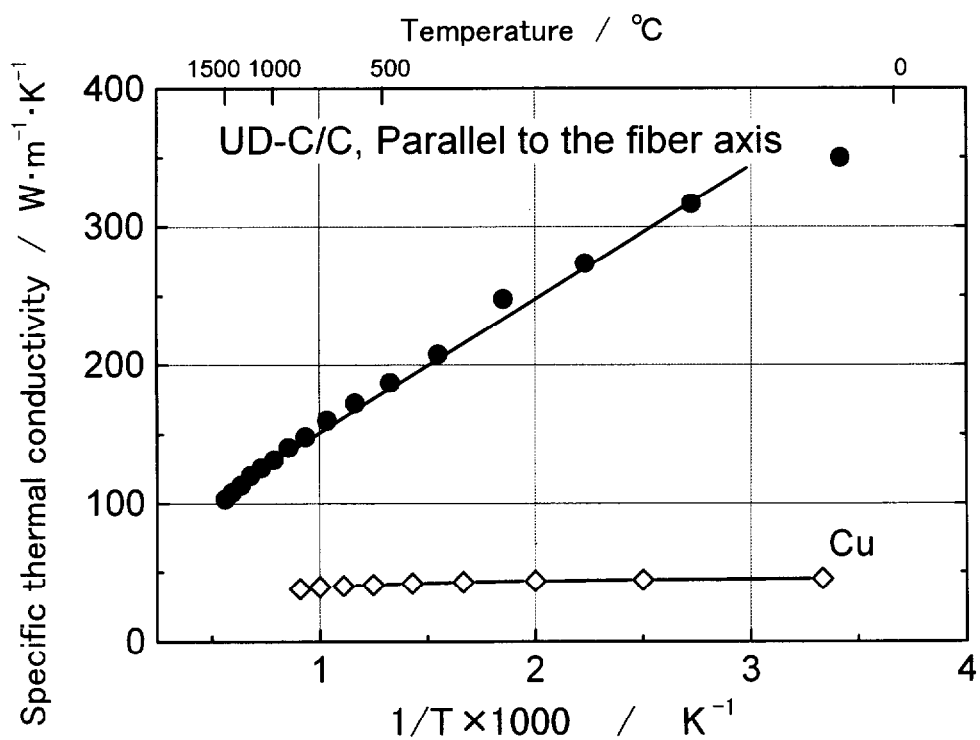


Fig.6.3-8 Specific thermal conductivity of UD-C/C in fiber direction as a function of measurement temperature.

Heat treatment temperature = 3000°C

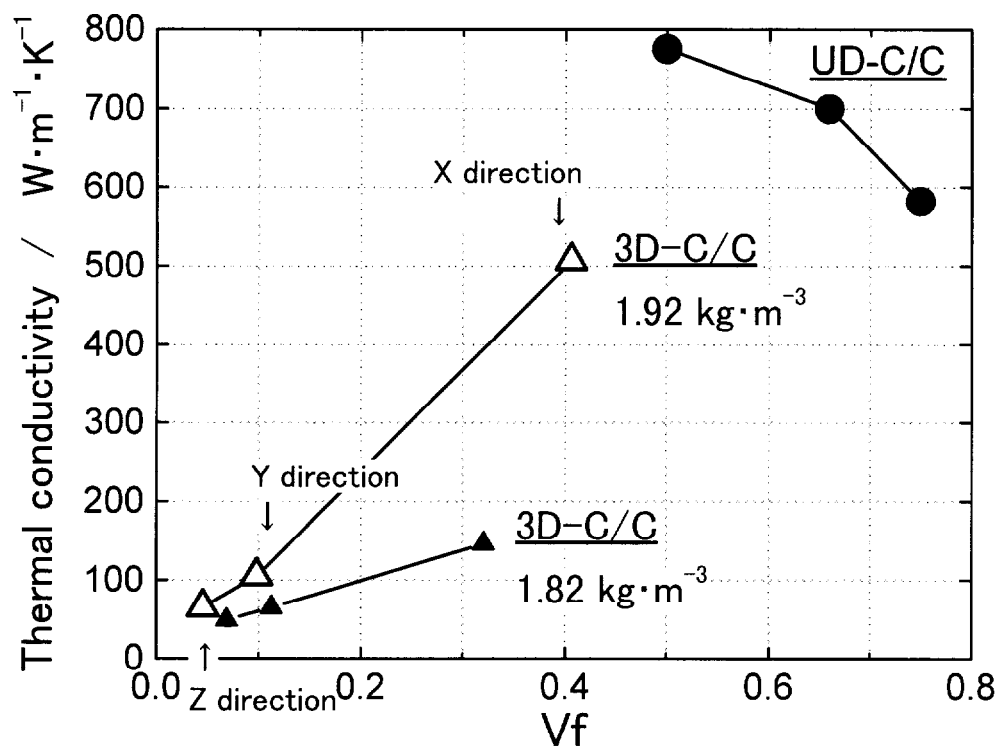


Fig.6.3-9 Thermal conductivity of 3D-C/C and UD-C/C
as a function of fiber volume fraction.
Heat treatment temperature = 3000°C

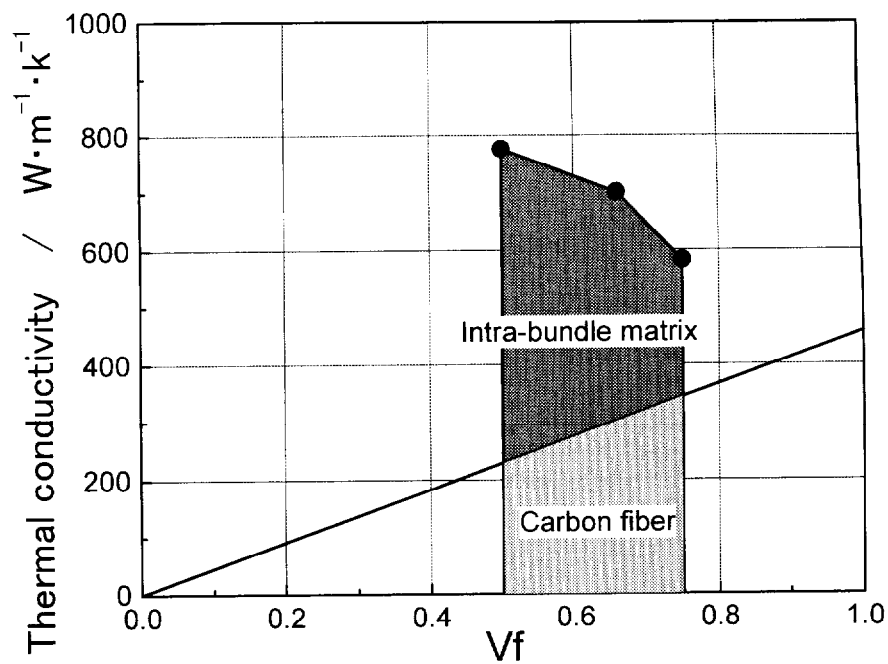


Fig. 6.3-10 Contribution of fiber and matrix to thermal conductivity of UD-C/C

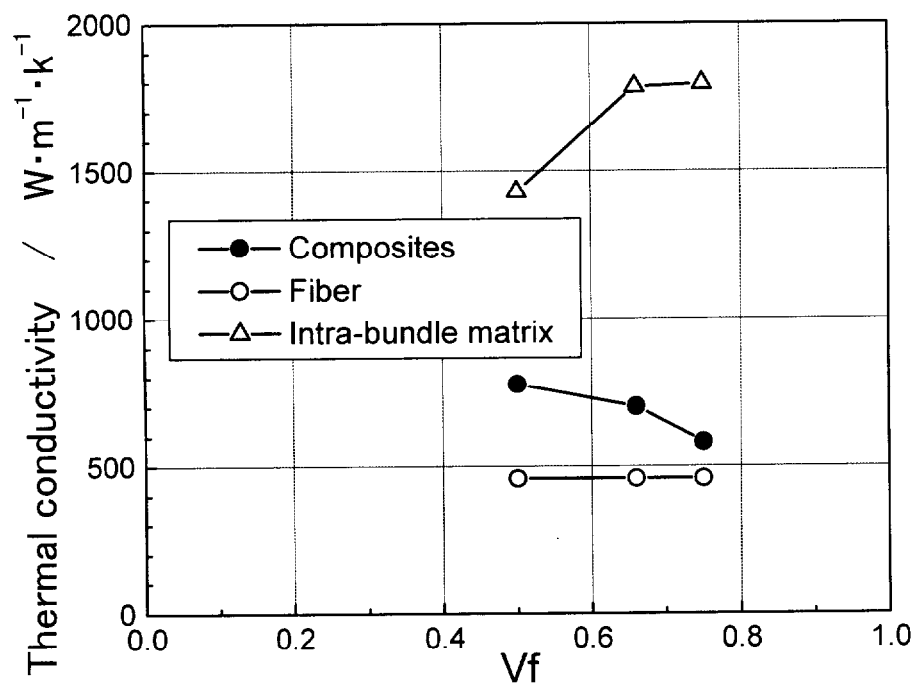


Fig. 6.3-11 Thermal conductivity of each component of UD-C/C

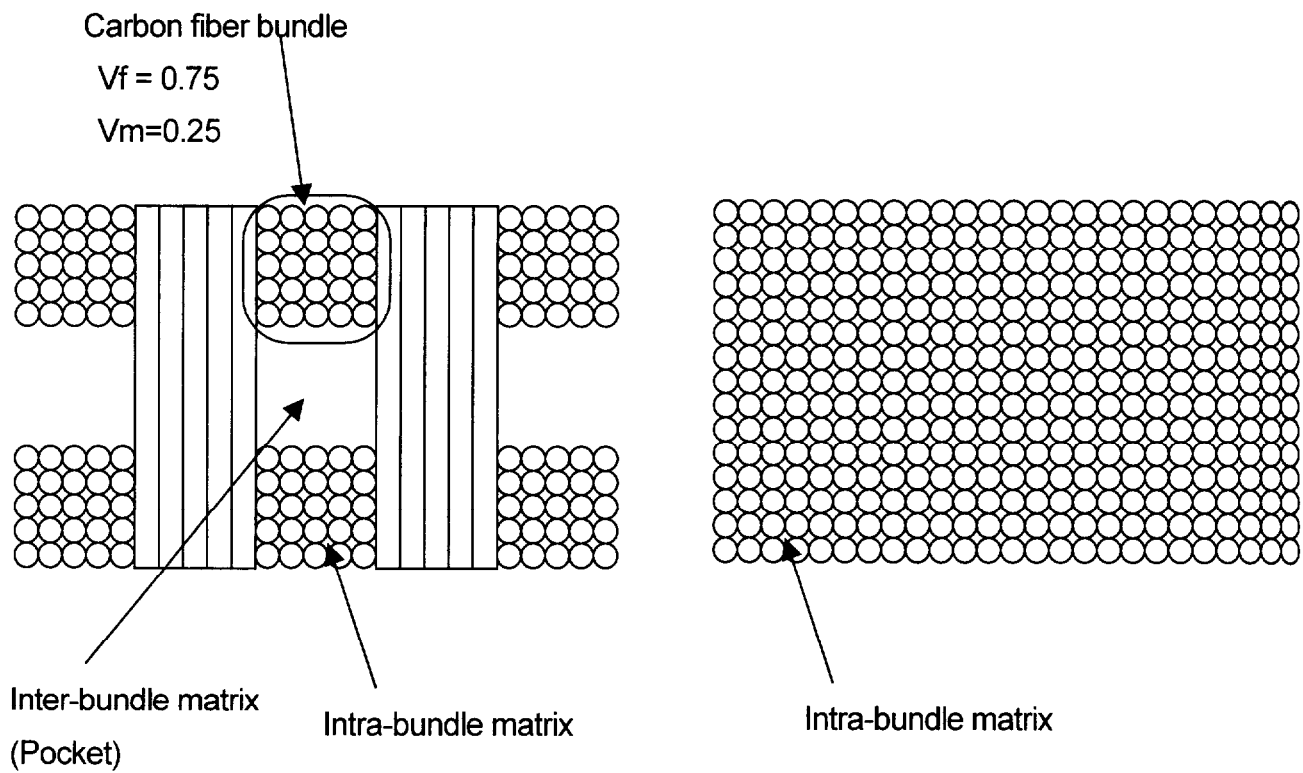


Fig.6.3-12 Schematic cross-sectional view of 3D-C/C and UD-C/C

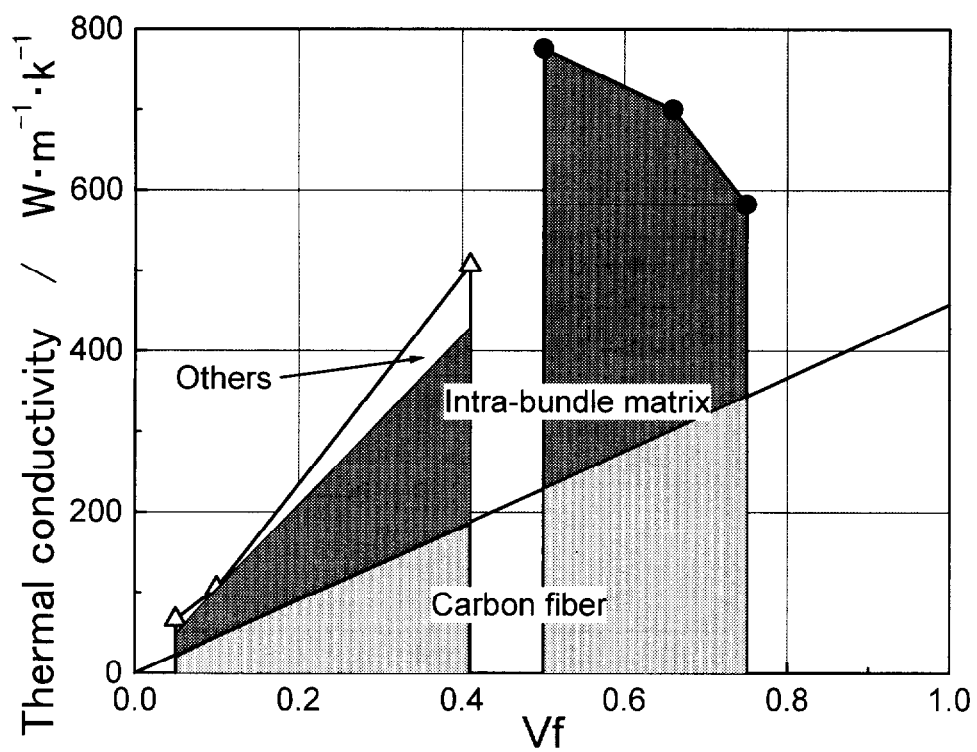
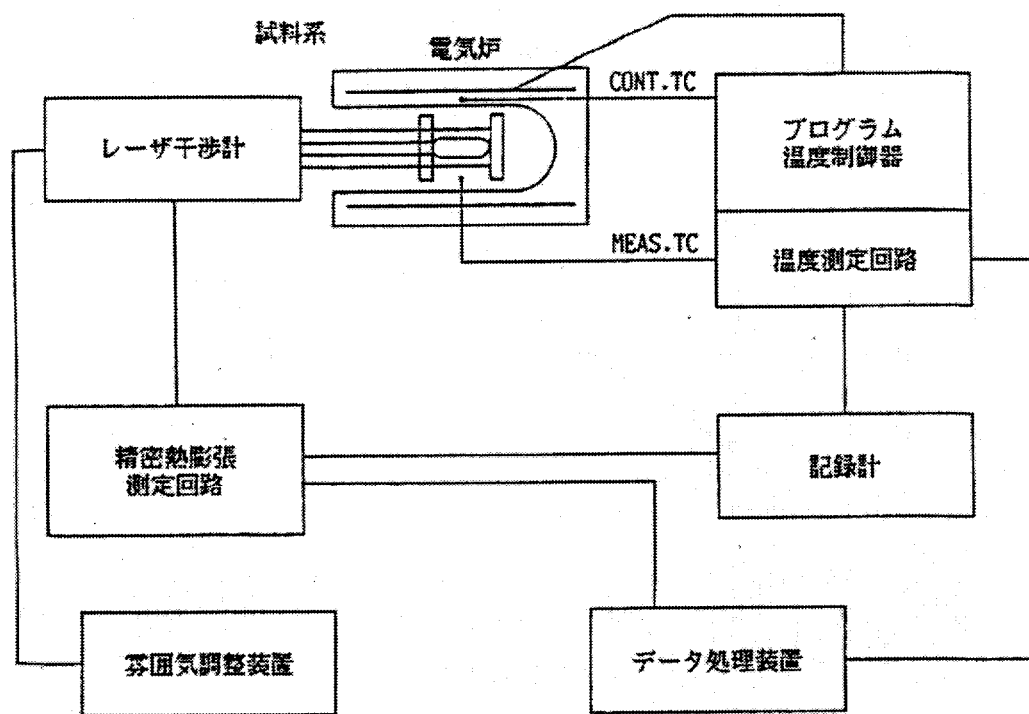


Fig. 6.3-13 Contribution of fiber and matrix to thermal conductivity of 3D-C/C and UD-C/C

Fig.6.4-1 Measurement of thermal expansion.²⁴⁾

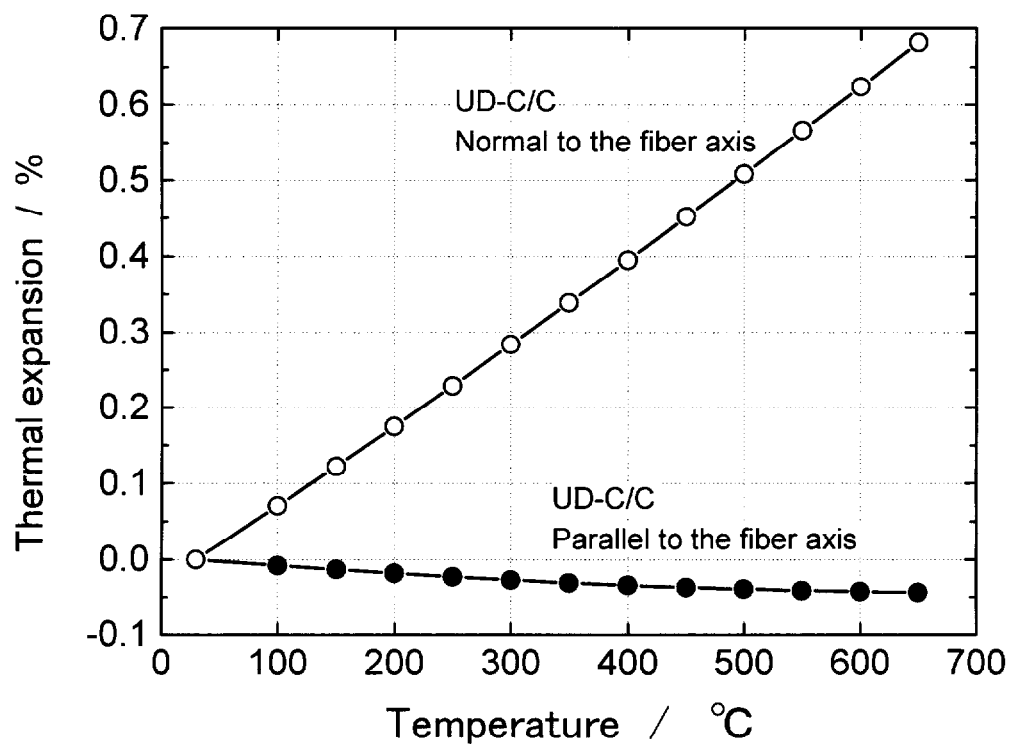


Fig.6.4-2 The thermal expansion of UD-C/C heat treated at 3000°C.

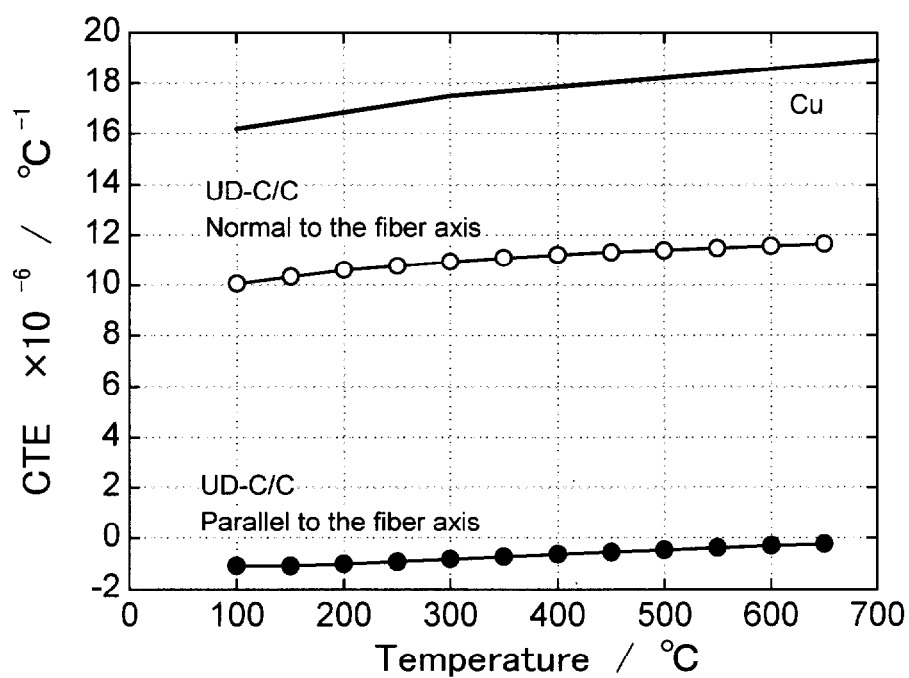


Fig.6.4-3 The coefficient of thermal expansion of UD-C/C heat treated at 3000°C.

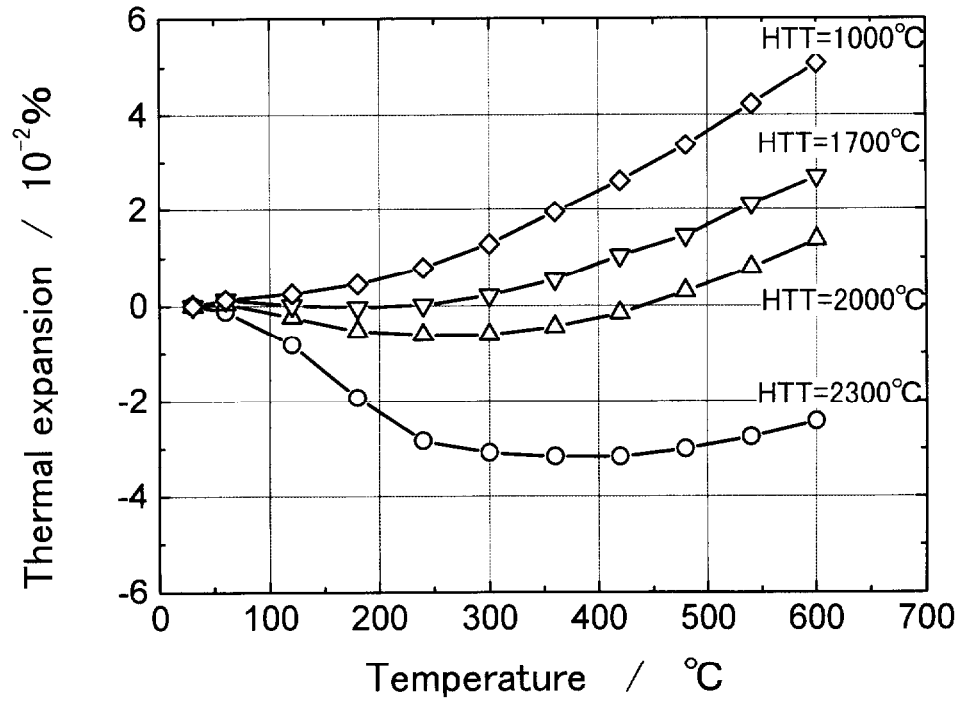


Fig.6.4-4 The thermal expansion of 3D-C/C as a function of heat treatment temperatures.

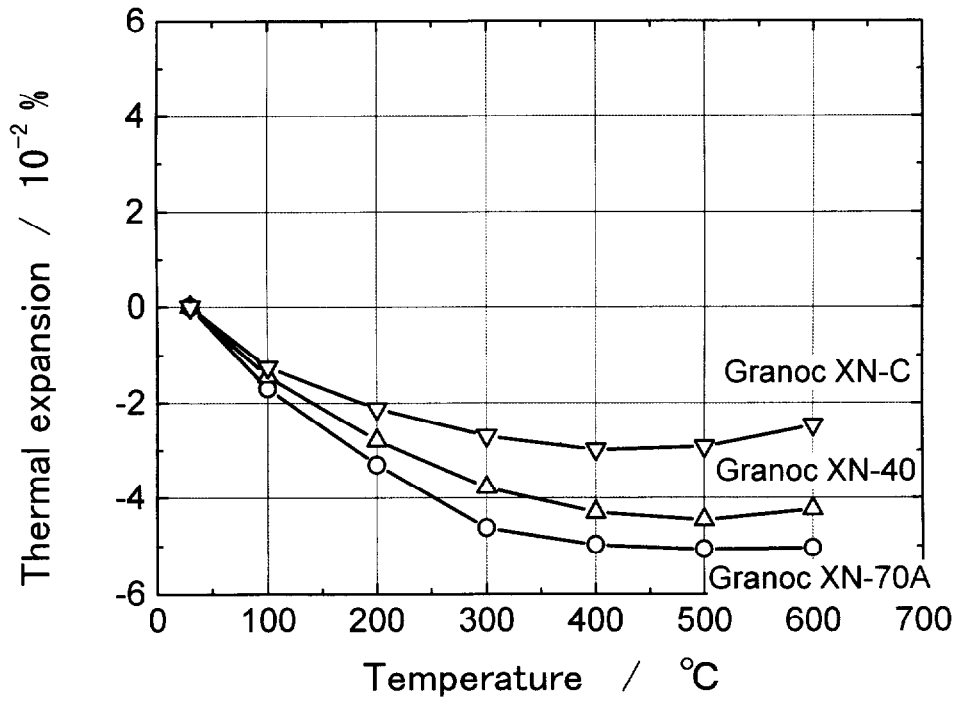


Fig.6.4-5 The thermal expansion of pitch-based carbon fibers as a function of fiber modulus.²⁵⁾

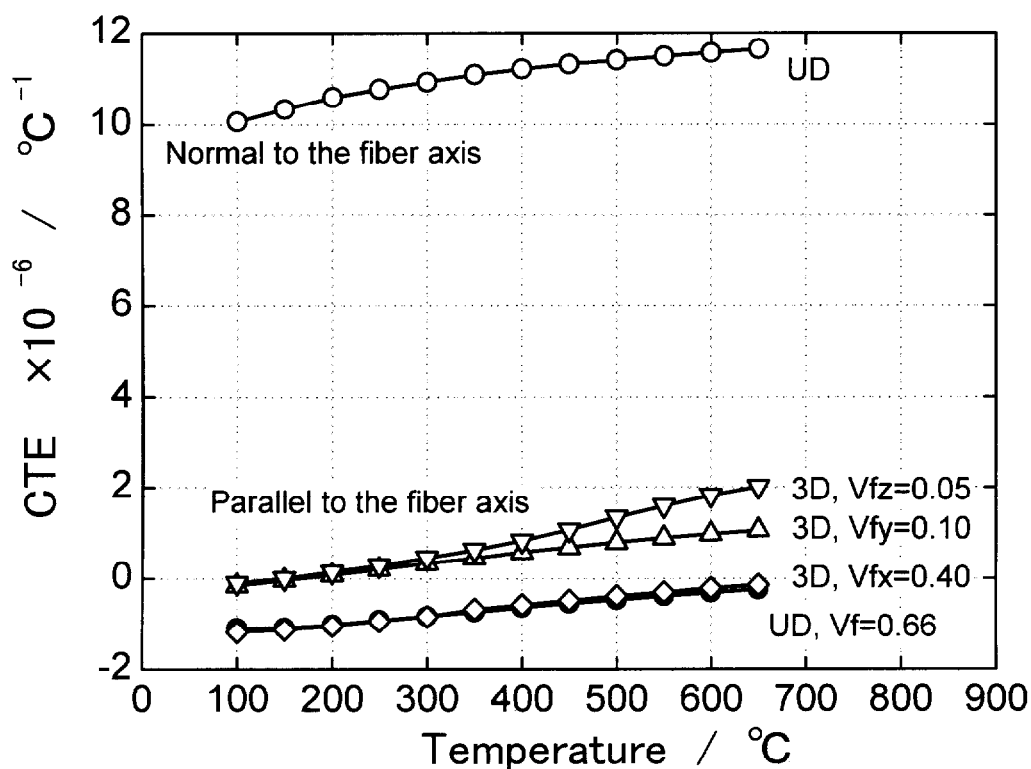


Fig.6.4-6 The coefficient of thermal expansion of UD-C/C and 3D-C/C heat treated at 3000°C .

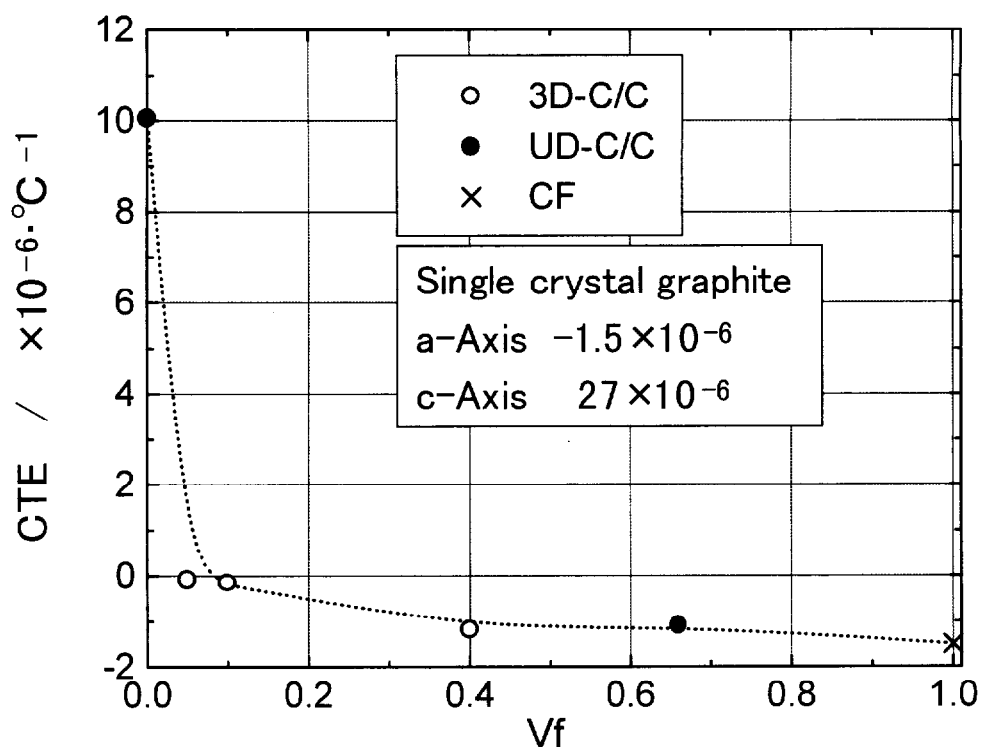


Fig.6.4-7 The coefficient of thermal expansion of UD-C/C and 3D-C/C in comparison with carbon fiber of $780\text{GPa}^{26)}$ and single crystal graphite²⁸⁾.

第7章 結論

本論文は「C/C複合材料の高密度化と熱的特性向上」と題し、全7章から構成されている。まず、緻密化プロセスとして化学気相含浸法(CVI: Chemical Vapor Infiltration)およびピッチ含浸/炭素化法を取り上げ、両プロセスについて、モデル実験によりプロセス要素を調べ、次いで繊維成形体であるプリフォームの高密度化実験を行って、モデル実験を検証した。またピッチ含浸/炭素化法においては、原料繊維の選択についても取り上げた。最後に、これらの結果に基づいて高密度化したC/C複合材料の熱的特性を把握した。

結果として、従来は経験的あるいは極めて精度の低いレベルでしか予測できなかった二つの高密度化プロセスにおいて、モデル実験によりこれまでよりも高い精度で密度上昇を予測できることが可能となり、この場合の支配因子も明確となった。またピッチ含浸/加圧下炭素化法と低弾性率ピッチ系炭素繊維との組合せにより、高密度化されたUD-C/Cおよび3D-C/Cは、従来にない軽量かつ高熱伝導率の材料が製造可能となり、その熱的特性の支配因子も明確となった。以下に各章の要旨を述べる。

第1章「序論」では、C/C複合材料の製造プロセスおよびその特性につき既往の研究を概観し、工業的に用いられている三種のプロセスの中から、化学気相含浸法(CVI: Chemical Vapor Infiltration)およびピッチ含浸/炭素化法の二者を選択した経緯を述べた。また本研究の目的と位置づけを明らかにし、本論文の構成について述べた。

第2章「CVI法による高密度化プロセスにおけるプロセス要素の検討」では、プリフォームの内部構造を単純化したモデルを用い、反応温度、圧力および CH_4 供給量の影響について、高密度化の制御因子としての寄与を解明することを目的とし、以下の結論を得た。

(1)析出の細孔内均一性を上げるには、温度および圧力のいずれも低い方が有利である。

(2)炉内析出の均一性の支配因子は、原料ガスによる冷却効果を含めた炉内温度分布およびガス滞留時間であり、後者については本研究条件下での最適範囲を明らかにした。

第3章「CVI法によるC/Cプリフォームの高密度化」では、CVI炉内の幾何学構造およびプリフォームの幾何学構造が高密度化に及ぼす影響について明らかにすると共に、高密度化効率の予測可能性を検討することを目的とし、以下の結論を得た。

(1)析出速度は、プリフォームを構成している炭素繊維の種類には殆ど影響を受けず、プリフォームの構造としては、繊維束形状を維持している織物構造よりも、繊維が分散しているフェルト構造のほうがCVIを行い易い。

(2)析出速度分布は、プリフォームのごく近傍の気相中の析出種(species)の量によって決定され、プリフォームと炉壁との距離(Wall-block spacing)を制御することにより、細孔内析出分布の炉内で均一となり、また CH_4 の析出物への転換率が向上する。

(3)細孔内の析出分布は細孔の表面積/体積比にほぼ依存し、プリフォームと同じ表面積/体積比を有する細孔を用いたモデル実験により、CVI緻密化状況を予測可能である。

第4章「ピッチ含浸/炭素化法による高密度化におけるプロセス要素の検討」では、緻密化効率の支配因子を把握し、緻密化速度の予想可能性について検討することを目的とし、以下の結論を得た。

(1)既往の研究で用いられてきた炭素収率Cy(Carbon yield)に対して、体積変化の項を導入したCyUV(Carbon yield in unit volume)を提案した。またCyUVを用いることにより、ピッチの炭素化挙動をその反応圧力によって2つのカテゴリーに分類し、論じた。

(2)10～100MPaにおいては、緻密化は主として分解ガスの発生量抑制効果によって支配され、この場合プリフォーム構造の影響はあまり受けず、CyUVにより高い精度で緻密化速度を予測できる。また繊維束内および束間のいずれの空隙にもマトリックスが充填され、ポケットの大きなプリフォームに対してはCVI法よりも均一な緻密化が期待できる。

(3)常圧～10MPa近辺においては、緻密化効率は主として分解ガスの抜け易さによって支配され、プリフォーム構造あるいは緻密化度の影響を受ける。また、CyUVを用いた緻密化予測は100MPaの場合ほど正確ではないが、従来用いられてきたCyよりも精度が高い。

第5章「ピッチ含浸/炭素化によるC/C複合材料の高密度化」では、出発原料繊維の仕様について、プロセスおよびC/C複合材料の特性面から明かにすることを目的とし、以下の結論を得た。

(1)原料繊維の仕様について、プロセスおよびC/C複合材料の特性面から調べ、低弾性率炭素繊維のPotential quality(素材が潜在的にもっている特性で、複合材料製造過程において発現するもの)を提案した。

(2)Potential qualityを生かすことにより、

①炭素繊維製造段階での高温熱処理を省略することが出来る。

②低弾性率炭素繊維の製織性(Process ability)により、高弾性率の3D-C/Cが製作可能となり、得られた3D-C/Cは炭素繊維強度の発現率が高い。

③UD-C/Cの製造において、低弾性率炭素繊維の体積収縮に伴うSelf-densification効果により、高密度化が促進できる。

第6章「ピッチ含浸/加圧炭素化法による高密度C/C複合材料とその熱的特性」では、ピッチ系炭素繊維を強化繊維とした高密度C/C複合材料の熱伝導率および熱膨張挙動を把握し、これらを支配する因子を強化構造別に考察することを目的とし、以下の結論を得た。

(1)UD-C/Cの熱伝導率は大きな異方性を示し、炭素繊維のみならずマトリックスに依存する部分が大きく、 $V_f=0.5\sim0.75$ の範囲においては V_f に対して負の依存性を示した。

$V_f=0.5$ の場合、 $2.00\times1000\text{kg/m}^3$ まで高密度化すると、繊維軸方向で $780\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、銅のほぼ2倍の値を示し、比熱伝導率は室温～1600℃において銅より高い値を示した。

(2)3D-C/Cの熱伝導率は V_f に対して正の依存性を示し、 $1.92\times1000\text{kg/m}^3$ まで高密度化した場合、最大 V_f 方向で $500\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ を示した。

(3)熱膨張係数に関し、UD-C/Cは強い異方性を示し、繊維軸方向は炭素繊維によって決定され、3D-C/Cの場合はより等方的であり、ほぼ V_f に依存した。

本研究に関連した著者発表論文

- 1) 細孔を有する黒鉛ブロックへのカーボンのCVI [2章]
－析出制御因子としての反応温度と圧力－
早田喜穂, R.J.Diefendorf, 炭素, 1997[No.179]153-158。
- 2) 細孔を有する黒鉛ブロックへのカーボンのCVI [3章]
－析出制御因子としてのガス流れと各種ジオメトリ－
早田喜穂, R.J.Diefendorf, 炭素, 1998[No.182]109-114。
- 3) Effect of Carbonization Pressure on Carbon Yield in a Unit [4章]
Volume,
Y.Sohda, M.Shinagawa and M.Ishii, Proceedings for International CMC
Symposium, Composite A, 印刷中。
- 4) ピッチ含浸/炭素化法による高密度化におけるプロセス要素の検討 [4章]
早田喜穂, 品川雅明, 安田榮一, 田邊靖博, 炭素, 投稿準備中。
- 5) The Mechanical Properties of High Modulus and High Strength [5章]
Carbon/Carbon Composites at Elevated Temperature,
N.Kiuchi, Y.Sohda, Y.Ido, Y.Kude, Y.Yamaguchi, M.Taguchi and
K.Nojiri, Proceedings of 3rd Japan Int. SAMPE Symposium, Dec.7-10,
1993 684-689 (1993)
- 6) Potential Qualities of Pitch-Based Carbon Fibers for High Temperature [5章]
Composites,
T.Kohno, A.Mutoh, Y.Kude, Y.Sohda, Proceedings of the 18th Annual
Conference on Composites and Advanced Ceramics, 162-169(1994)
- 7) Thermal management of carbon-carbon composites by functional [6章]
graded fiber arrangement technique,
Y.Kude and Y.Sohda, Proceedings on the 4th Int. Symposium on
Functionally Graded Materials, 239-244 (1996)

本研究以外の発表論文

- 1) Carbon/Carbon Composites Coated with SiC/C Functionally Gradient Materials,
Y.Sohda, Y.Kude, S.Uemura, T.Saitoh, Y.Wakamatsu and M.Niino, Ceramic Transactions, Vol.34,125(1993)
- 2) SiC/C Functionally Gradient Material Prepared by Chemical Vapor Deposition, S.Uemura, Y.Sohda and Y. Kude, The First Int. Symposium on Functionally Gradient Materials,237(1990)
- 3) 化学気相蒸着法によるSi/C系傾斜機能材料の合成と評価, 上村誠一,早田喜穂, 久手幸徳,平井敏雄,佐々木眞, 粉体および粉末冶金,37(2),95(1990)
- 4) Carbon/Carbon Composites for Combustors of Space Planes, T.Suemitu, Matsuzaki, J.Fujioka, M.Uchida, Y.Sohda, Y.Kude, S.Uemura, Y.Kuroda, S.Ueda, and A.Moro, Ceramic Transactions, Vol.34,315(1993).
- 5) A New Process for Manufacturing Advanced Carbon-Carbon Composites Utilizing Hot Isostatic Pressing, J.Fujioka, Y.Nishiyama, T.Nakamura, T.Suemitu, S.Uemura, Y.Sohda, Y.Ido and M.Kawamata, 1st Japan International SAMPE Symp., Nov.28-Dec.1, (1989)
- 6) Development of a New Process for Manufacturing Advanced Carbon-Carbon Composites Utilizing Hot Isostatic Pressing, T.Suemitu, S.Minakata, J.Fujioka, T.Nakamura, S.Uemura, Y.Sohda, Y.Ido and M.Kawamata, 5th Int. Symposium on Advanced Technology in Welding, Materials Processing and Evaluation (1990)
- 7) Evaluation test of C/C composites coated with SiC/C FGM, under simulated condition for aerospace application, Y.Wakamatsu, T.Saitoh, F.Ono, K.Ishida, T.Matsuzaki, O.Hamamura, Y.Sohda and Y.Kude, Proceedings oh the 4th International Symposium on Functionally Graded Materials, 463-468 (1996)
- 8) Application of C/C composites with SiC/C fonctionnaly graded material (FGM) coatings to rocket combustion chambers, N.Kiuchi, Y.Kude, Y. Ido, Y.Sohda, K.Kusaka, M.Tadano, M. Sato and A.Moro, Proceedings of 5th Japan International SAMPE Symposium, Oct. 28-31, 1165-1170(1997).
- 9) High density C/C Composites manufactured with Pressurized Carbonization, Y.Sohda, M.Shinagawa and M.Ishii, Proceedings of 5th Japan International SAMPE Symposium, Oct. 28-31, 1563-1566(1997)

謝辞

本研究は、東京工業大学 応用セラミックス研究所 安田榮一教授のご指導によってまとめ上げたものです。安田教授には終始変わらぬご教示とご鞭撻を賜り、心から感謝申し上げます。また、本論文の審査にあたり、東京工業大学 応用セラミックス研究所 吉村昌弘教授、精密工学研究所 若島健司教授、同 肥後矢吉教授、応用セラミックス研究所 田邊靖博助教授およびProf. Larit Mohan Manochaには、有益なるご討論とご助言、ご指導を頂きましたことを厚く御礼申し上げます。

本研究は、日本石油株式会社 中央技術研究所 第四研究室、同ニューマテリアル研究室および複合材料グループにおいて実施されたものであり、本論文をまとめる機会を与えて下さいました日本石油株式会社 藤原康雄常務取締役および同 毛利三知宏中央技術研究所長に厚く御礼申し上げます。第四研究室長 上村誠一博士およびニューマテリアル研究室長 高島洋明博士(現、日本グラフィートファイバー株式会社)およびRensselaer Polytechnic InstituteのProf. Russel Judd Diefendorf(現、Clemson University)には多くのご指導とご鞭撻を頂きました。心から感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、日本石油株式会社 井土泰二氏(現、日石エンジニアリング株式会社)、林幸宏氏、渡辺裕文氏(現、日本石油化学株式会社)、小林孝至氏、中嶋肇氏、久手幸徳氏、河野岳史氏、向井敬二氏、弘正和氏、木内規之氏、牧野浩氏(現、日石エンジニアリング株式会社)、佐野川豊氏、武藤明男氏、内田大介氏、品川雅明氏、石井光浩氏、杵鞭武氏、元日本石油株式会社 岡本一義氏、吉川正作氏、阿部政男氏を初め、第四研究室、ニューマテリアル研究室および複合材料グループの多くの方に、実験や討論を通じて多大なるご助言とご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

また東京工業大学 応用セラミックス研究所 赤津隆助手を初め安田・田邊研究室の方々には、研究会および発表会などを通じて貴重なご意見を頂きました。厚く御礼申し上げます。

最後に、二年間の社会人博士課程を心から支えてくれた三人の家族、そして勉強は何歳になっても始められることを教えてくれた両親に深く感謝致します。

平成10年9月 早田喜穂