

© 1988 ISIJ

ホットプレス法による一方向長繊維強化炭素-炭素 (C/C) 複合材料の作製とその強度

論 文

張 東 植*・大 蔵 明 光*

Fabrication of Unidirectional Long Carbon Fiber Reinforced Carbon (C/C) Composites Using Hot Press Process and Their Strengths

Tong Shik CHANG and Akimitsu OKURA

Synopsis:

Carbon fiber-carbon matrix (C/C) composites were fabricated using a simple hot press process. The matrix was prepared from a fine pulverized coke mixed with a carbonaceous bulk mesophase (BM). The fibers were epoxy-resin-impregnated unidirectional long carbon fibers (UD fibers). The maximum temperature and pressure in the hot press process were 600°C and 49MPa, respectively.

The results were as follows:

(1) When one type of fiber (UD-1) was used, the maximum strength was 119 MPa at a BM content of 70% in the matrix and the volume fraction of the fiber, $V_f = 30\%$. When reinforced by another type of fiber (UD-2), the maximum strength reached 130 MPa at a BM content of 80% and a $V_f = 46.4\%$. Both the strengths exceeded that of a commercial C/C composite.

(2) The composites reinforced by UD-2 showed a maximum strength which decreased to 80 MPa after a secondary heat treatment at 700°C to 1500°C.

Key words: composite; carbon-carbon; hot pressing; fine coke; carbonaceous mesophase; reinforcement; unidirectional fiber; strength.

1. 緒 言

著者らは、従来法に¹⁾²⁾に比べ、より簡便な方法による C/C 複合材料の製造を試みている。著者らの方法は、マトリックス用原料として微粉碎したコークスとバインダーを用い、これらの混合物を、炭素繊維と混合してダイス中にそのまま装入するか、あるいは炭素繊維とダイス中に交互に積層し、これをホットプレスすることによって短時間に C/C 複合材料を得ようとするものである。著者らは既に、微粉碎コークスのバインダーとして、コールタールピッチ³⁾や取扱いが容易な Bulk Mesophase (以下 BM と記す)⁴⁾を利用した C/C 複合材料の製造を試みてきた³⁾⁴⁾が、バインダーとして BM を用いた場合には、BM は昇温と共に軟化するが、軟化時の粘性が高いためか、マトリックスが炭素繊維束(クロス織)中に十分浸透せず、高強度が得られないことがわかった。しかし、BM のような粘性の高い炭素質バインダーを用

いる際、樹脂を含浸した炭素繊維を用いれば、繊維束内は樹脂が炭素化したマトリックスで、また繊維束と炭素質マトリックスとの結合は樹脂と BM とが結合することによつて、より緻密な C/C 複合材料が得られ、さらに強度を改善する余地が残されていると予想された。

そこで本研究では、BM をバインダーとするマトリックス原料と樹脂を含浸した一方向長繊維を用いた C/C 複合材料を試作したので、以下にその結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試料

マトリックス用原料はコークス粉とバインダーである Bulk Mesophase (BM) より成る。はじめに、3段階に微粉碎した2種類のコークス(石炭系⁵⁾、石油系)と揮発分の異なる2種類の BM (石油系)を用いてマトリックス単味材の製造を試みたところ、石炭系ピッチコーク

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 12 月 17 日受付 (Received Dec. 17, 1986)

* 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku 106)

Table 1. Proximate analysis, properties, and particle size of pitch coke (a) and bulk mesophase (b).

(a) Pitch coke					
Fixed* carbon (%)	Ash* (%)	Volatile* matter (%)	Apparent density (g/cm ³)	True** density (g/cm ³)	Particle size (μm)
99.15	0.29	0.56	1.370	2.002	3.5
(b) Bulk Mesophase (BM)					
Type	Volatile* matter (%)	QI (%)	C/H	Particle size (mesh)	
Petroleum	33.5	68.4	1.72	20~60	

* : By JIS M 8812 ** : By JIS K 2151

Table 2. Standard specification of unidirectional long carbon fiber prepreg sheets impregnated with resin*.

Kinds	Brands	Epoxy resin content (%)	Thickness (mm)
UD-1	RM-125	37.5±2.5	0.125
UD-2	RM-200	35±2.5	0.2

* : From catalog of Nippon Carbon, Ltd.

スの最小粒度 (3.5 μm) のものと揮発分の高い (33.5%) BM を組み合わせた場合に最高強度が得られた。そのため以下に述べる実験においては、3.5 μm に微粉砕した石炭系のピッチコークスと揮発分が 33.5% の BM を用いた。そして、後で述べるように、コークスと BM の混合比は広範囲に変化させた。ピッチコークスと BM の諸元は Table 1 に示す。

樹脂含浸した炭素繊維は、日本カーボン製のカーボン Z にエポキシ樹脂を含浸した一方向長繊維 (以下 UD 繊維と記す) のプリプレグシートを用いた。プリプレグシートの厚さは 0.125 mm (品番: RM-125) と 0.2 mm (品番: RM-200) の 2 種類を用いた⁶⁾。これらの標準仕様は Table 2 に示す。以下 UD 繊維の厚さの薄い方を UD-1, 厚い方を UD-2 と記す。

2.2 製造方法

Fig. 1 にマトリックス単味材, C/C 複合材料の製造工程を示す。UD 繊維の樹脂含浸プリプレグシートは 50×50 mm に切断し、これをひとつの層として用いた。ダイス中にて繊維層とマトリックス混合物を交互に積層し、これをホットプレスの最高温度と最高圧力を、500°C, 49 MPa にて焼成した。これを一次焼成品と呼ぶ。一次焼成品の厚さは 5 mm とした。なおホットプレスの昇温と昇圧の過程は 3.1 項で詳述する。

2.3 試験方法および組織観察方法

試料の見掛けの密度 (ρ_A) は、重量と水置換法で求め

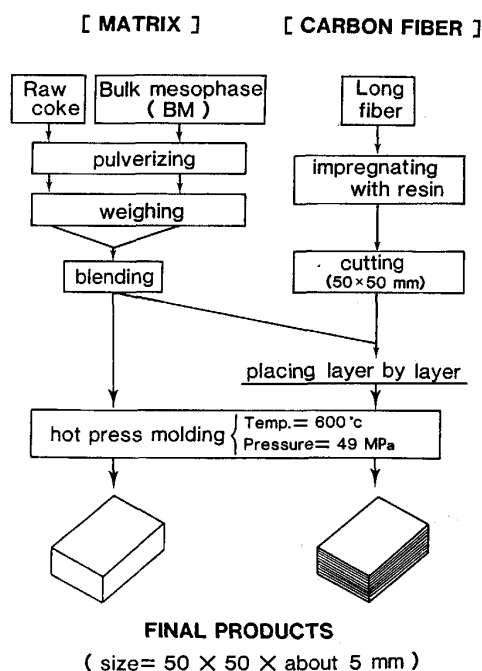


Fig. 1. Fabricating process of Carbon-Carbon composites.

た体積とから算出した。曲げ強度 (σ_{max}) は、厚さ約 5 mm, 幅 8 mm の試験片につき、スパン 20 mm の三点曲げ法で求めた。クロスヘッド速度は 1 mm/min で行い、同一試料の測定数は 6 点である。曲げ弾性率 (E) は、曲げ強度測定時に得られる荷重-たわみ曲線の直線部より求めた。たわみ量は、ロードセルや曲げ試験機本体の変位量を無視し、チャート上に検出された変位量から算出した。従つて、ここで求めた E は正確な値 (絶対値) ではなく、相対的な意味も持つものである。用いた試験機は島津製 Autograph (TYPE, IS-2000) である。

試料の組織観察は、曲げ試験に供した同一試料の試験片 (6 点) から、平均強度 (σ_{max}) に近い値を与えた試験片を 2 点づつ採取し、これを樹脂に埋めて、破断部から遠い位置で切断し、表面研磨後、反射偏光顕微鏡にて 200 倍で行った。

3. 結果及び考察

3.1 ホットプレス時の昇温加圧条件と強度

3.2 項で述べる実験に先だつて、ホットプレス時の昇温昇圧条件と一次焼成品の強度との関係について検討した。昇温昇圧の過程は以下に示す 3 条件 (Fig. 2 参照) で行った。

条件 I : 13°C/min で 500°C まで昇温し、この温度に保ちながら分解ガスの発生がなくなるのを確認して、まず 9.8 MPa で予備加圧し、さらに 1 min 後最高加圧力

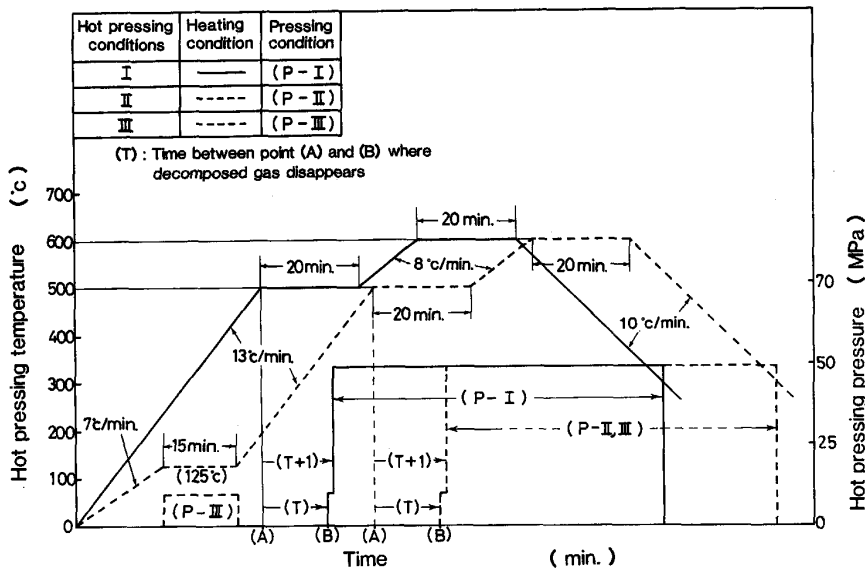


Fig. 2. Hot pressing conditions.

(49 MPa) まで加圧して保持する. この圧を保持したまま 500°C 到達後の 20 min 後に昇温し, 600°C に到達後 20 min 保持して加圧状態のまま自然冷却に入る. ダイスの温度が 300°C 以下に下がってからプレス圧を解放し, 試料を取り出す.

条件 II : 7°C/min で 125°C (樹脂を硬化させるための温度) まで昇温し, この温度で 15 min 保持した後, 13°C/min で 500°C まで昇温する. 以降の昇温と昇圧の過程は条件 I と同様である.

条件 III : 条件 II の 125°C で 15 min 保持する間も 9.8 MPa で加圧する以外は条件 II と同じである.

Fig. 3 に, 繊維 (UD-1) の体積率 (以下 V_f と記す) はほぼ一定 ($\cong 8\%$) とし, ホットプレス条件のみを変えて焼成した一次焼成品のホットプレス焼成前のマトリックス中の BM 量 (以下, 「ホットプレス焼成前のマトリックス中の BM 量」を, 単に「マトリックス中の BM 量」と略記する) と曲げ強度との関係を示す. この図から, いずれの BM 量についても強度はホットプレス条件 I の場合に高い傾向がみられる. またこの図の実線で示した平均強度を見ると σ_{max} は BM 量が高いほど高い傾向がみられる.

以上の結果から, 3.2 項で述べる C/C 複合材料作製時のホットプレス条件は, 最も高い強度を与える条件 I を採用することとし, またマトリックス中の BM 量は 60% 以上を対象とした.

3.2 一次焼成 C/C 複合材料の性質

3.2.1 一次焼成品のマトリックスと繊維の結合状況
マトリックス中の BM 量を 60~100% にしたとき, 一次焼成品の外周部にき裂が発生することなく積層できる繊維の V_f 値の上限について調べた. 得られた結果を

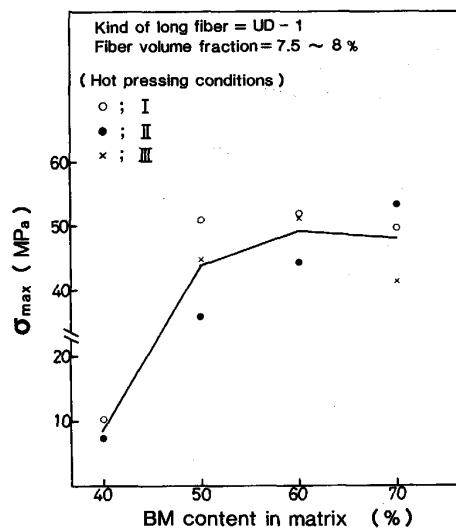


Fig. 3. Relation between BM content in matrix and bending strength (σ_{max}) of primary products molded by each hot pressing conditions.

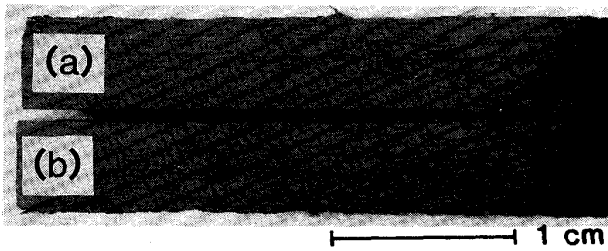
Table 3 に示す. この表中の×印で示した試料は, Photo. 1 に示すごとく, その試料端面のマトリックスと繊維層界面に未結合部を生じたものである.

この表によれば, UD-1, UD-2 のいずれを用いても同一の BM 量においてある臨界の V_f 値があり, この値を超えると未結合部が発生した (表中の×印) ことがわかる. 各繊維において BM 量が高いほど臨界の V_f 値は高かった. また, UD-1 と UD-2 を比べると, UD-2 を用いたときにより高い臨界 V_f 値が得られた. 従つて, 樹脂含浸した UD 繊維を用いて C/C 複合材料を作製する場合には, マトリックス中の BM 量を高めるほど, また一層当たりの厚さの厚い繊維を用いるほど未結合部

Table 3. Bonding situation of primary products with change of volume fraction of long fibers.

Coke	Matrix		Kinds of long fibers			
	BM content (%)	Volatile matter (%)	UD - 1		UD - 2	
			V_f (%)	Bonding situation	V_f (%)	Bonding situation
Pitch coke (particle size = 3.5 μ m)	60	20.32	7.7~25.8	○	—	—
			34.2	×	—	—
	70	23.62	8.3~29.2	○	19.1	○
			33.2	×	31.8	○
			—	—	38.5	×
	80	26.91	17.8~33.2	○	19.9	○
42.2			×	40.2	○	
—			—	46.4	○	
90	30.21	—	—	55.1	×	
		17.4~36.7	○	19.2	○	
		40.4	×	37.3	○	
		—	—	46.1	○	
100	33.50	24.6~41.1	○	27.0~44.8	○	
		—	—	55.6	×	
		53.8	×	54.3	×	

○: No cracking ×: Non-bonding



(a) BM content=70%, V_f =38.5%

(b) BM content=80%, V_f =55.1%

Photo. 1. Generating situation of non-bonding parts at boundary between matrix and fibers on a C/C composite end faces using UD-2 fibers.

の発生に対する臨界の V_f 値を高め得ることがわかった。

3.2.2 強度と密度

Table 3 に示した一次焼成品の見掛けの密度 (ρ_A), ヤング率 (E), 曲げ強度 (σ_{max}) の繊維の V_f 依存性を Fig. 4, 5 に示す。両図において, どの BM 量であつてもはじめは V_f 値の増加とともに強度は増加する。しかし, ある V_f 値以上では強度はかえつて低下し, これは未結合部を発生した試料 (Table 3 の×印) と対応している。従つて, 未結合部が発生しない場合のみ, σ_{max} は V_f 値とともに増加するといえる。また強度に及ぼすマトリックス中の BM 量の効果をみると, UD-1, UD-2 のいずれの場合にも, 最高強度を示す最適 BM 量が存在し, 前者は BM 量が 70% で V_f 値が 25~30% 付近のとき, 後者は BM 量が 80% のとき全 V_f 値にわたつて最高強度を示している。UD-1, UD-2 使用時の

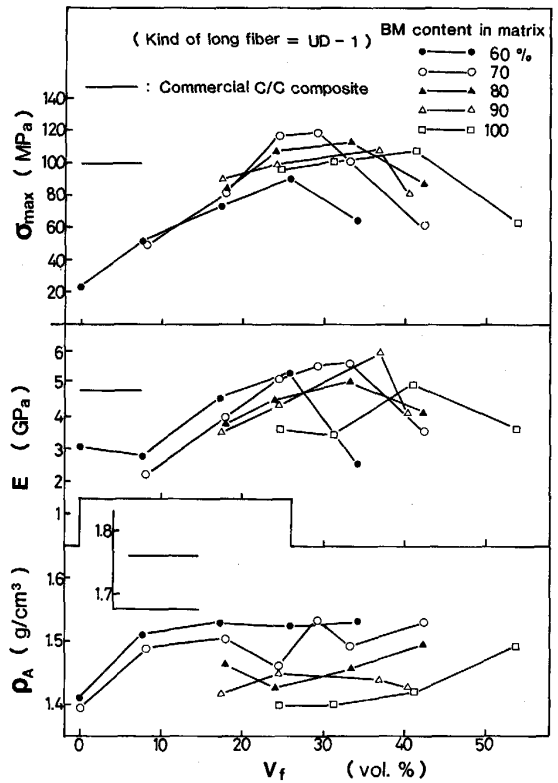


Fig. 4. Relation between volume fraction (V_f) and bending strength (ρ_{max}), young's modulus (E), and apparent density (ρ_A) of primary products.

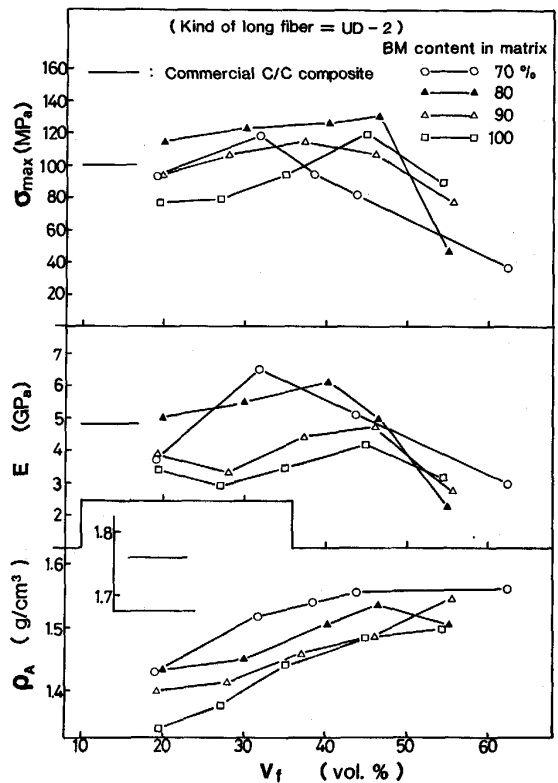


Fig. 5. Relation between volume fraction (V_f) and bending strength (ρ_{max}), young's modulus (E), and apparent density (ρ_A) of primary products.

最高強度は、それぞれ 119, 130 MPa であり、この強度は図中に示した市販の C/C 複合材料のそれ (100 MPa) に比べより高いことがわかる。

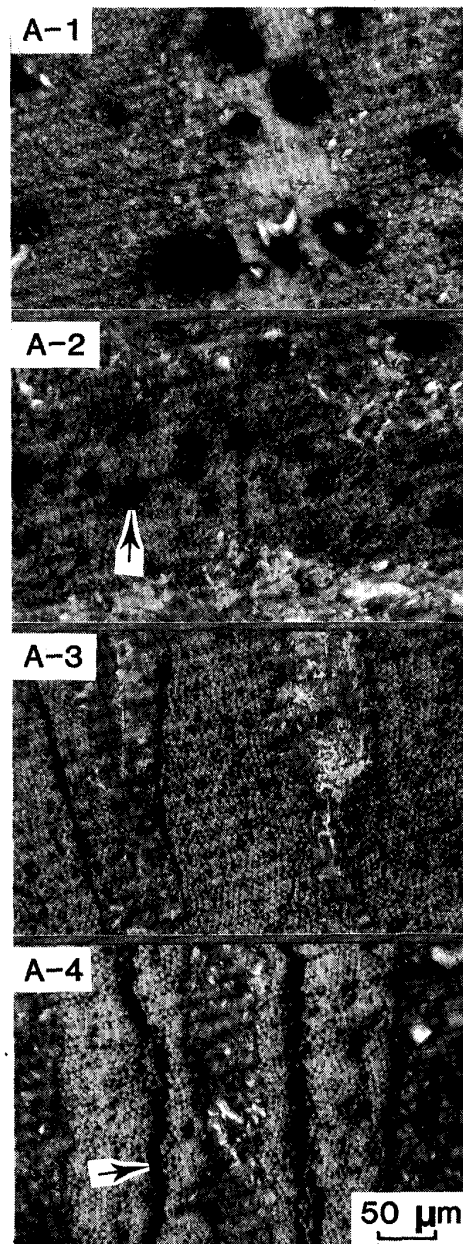
次に、BM 量一定の条件下で V_f 値と ρ_A の変化の対応についてみると、UD-1, UD-2 のいずれを用いた場合にも、どの BM 量においても V_f 値の増加に伴って ρ_A は増大している。この ρ_A の上昇効果は、マトリックス自身の ρ_A (Fig. 4 の BM 量が 60% で、 $V_f=0$ のときの ρ_A は 1.4 g/cm^3 以下) よりも繊維自身の密度 (1.77 g/cm^3) の方が高いことによるものであり、UD-2 を用いた際にはこの効果をよく反映している。また同一 V_f 値における ρ_A の変化をみると、 ρ_A は UD-1, UD-2 のいずれについても BM 量の増加に伴って低下傾向を示す。これは BM 量が高いほど試料中に残留揮発分が大量存在することによる結果だと思われる。

なお V_f 値の変化に伴う ρ_A と σ_{max} の変化の対応関係を見ると、特に UD-2 を用いた際には、未結合部を生じた試料を除けば、どの BM 量についても V_f 値の増加に伴って、 ρ_A も σ_{max} も共に増大しており、両者の変化挙動が対応しているようにみえる。しかし、同一 V_f 値における BM 量の変化に対応する ρ_A の変化と σ_{max} の変化との間にはほとんど対応性がみられない。従って、樹脂含浸した UD 繊維を用いて作った C/C 複合材料の強度に対しては、その材料の ρ_A よりも縦維の V_f 値が大きく寄与すると思われる。また Fig. 4, 5 に、市販の C/C 複合材料の ρ_A を比較のために示したが、試作品の ρ_A は市販品に比べ極めて低い。従って、両者を比強度で比較すると、最高強度を示した試作品 (UD-2, $V_f=46.4\%$, BM 量=80%) の比強度は 84.7 MPa/g で、これは市販品のそれ (56.8 MPa/g) に比べ約 1.5 倍高い。

3・2・3 組織

樹脂含浸繊維を用いた C/C 複合材料の組織構造と強度との対応関係、さらに組織構造と強度に及ぼす樹脂含浸の効果調べるため、断面の組織観察を行った。観察は、UD-2 繊維を用いた際の最も優れた性質を示した試料 (BM=80%, Fig. 5 中の▲印の 5 種類) と最も悪い性質を示した材料 (BM=100%, Fig. 5 中の□印の 5 種類) の 2 系列について行った。これら 2 系列の断面の観察結果によると、同一系列の同一試料中にさまざまな組織構造を示す領域が観察された他、これらの組織構造が他の試料中にも重複して観察されたことから、組織写真は代表的組織のみ示した。

Photo. 2 は、BM 量=80% で、 V_f 値を変えた 5 種類の試料中の代表的組織を示す。Photo. 2 の写真 A-1, A-2, A-3, A-4 の V_f 値の説明文中に記載してある数値は、



A-1: $V_f=19.9\%$ A-2: $V_f=30.7\%$
A-3: $V_f=46.4\%$ A-4: $V_f=55.1\%$

Photo. 2. Polarized light microphotographs of a C/C composite cross section using UD-2 fibers (BM content=80%).

これら 4 種類の代表的な組織を、 V_f がおのこの 19.9, 30.7, 46.4, 55.1% の試料から代表させたことを示している。はじめに 4 種類の代表的な組織について説明する。

写真 A-1 ($V_f=19.9\%$) : 繊維はマトリックス中に一樣に分散しているが、試料の全断面にわたってマトリックス層内および繊維層内に 25~50 μm 大の気孔 (写真中の黒い部分) が発生している。

写真 A-2 ($V_f=30.7\%$): 繊維層とマトリックスとの界面での結合性は良いが、繊維層内部には、マトリックスが十分浸透していないために試料断面の表面研磨時に生じたと思われる繊維の欠落部(同写真中の↑印)がある。

写真 A-3 ($V_f=46.4\%$): マトリックスと繊維とが層状に積層された領域。

写真 A-4 ($V_f=55.1\%$): 繊維内に $20\sim 30\mu\text{m}$ 幅の長いき裂(同写真中の↑印)のある領域。

$V_f=19.9\%$ の場合には、写真 A-1 に示した組織であった。 $V_f=30.7\%$ のときは、写真 A-1 と写真 A-2 の組織をもつ領域が混在しており、さらに局部的にはあるが写真 A-3 の領域があつた。気孔径は $25\sim 50\mu\text{m}$ であつたが、気孔の発生量は $V_f=19.9\%$ のときより少ない傾向がみられた。 $V_f=40.2\%$ と 46.4% のときは、組織が互いに似ており、写真 A-2, A-3 で示される領域とマトリックス中に $25\mu\text{m}$ 大の気孔を含む領域が観察された。また、 $V_f=30.7\%$ のときに比べて、写真 A-3 の領域は多く、気孔の発生量は少なかつた。 $V_f=55.1\%$ の試料 (Table 3 の×印で示した未結合部発生試料) では、ほとんどの繊維層内に、写真 A-2 よりさらに激しい繊維の欠落部と写真 A-4 の組織が多く観察された。

BM=80% の場合についてまとめると、 V_f 値の増加に伴つてマトリックス中の気孔径と気孔の発生量が減少した。従つて、Fig. 5 の▲印で示した V_f 値の増加に伴う σ_{max} の上昇の原因は、 V_f 値自身の増加に加えて気孔径と気孔の発生量の低下にあるといえる。また $V_f=55.1\%$ での σ_{max} の極端な低下は繊維層内部でのマトリックスの浸透性の悪さとき裂の発生によると考えられる。

なお BM=100% の試料 (Fig. 5 の□印) では⁷⁾、BM=80% とは異なり、どの V_f 値においても試料中のマトリックスと繊維層内に局部的ではあるが、 $10\mu\text{m}$ 以下幅で長さが $600\mu\text{m}$ 以下のマイクロき裂が発生し、さらに気孔径も大きく ($V_f=19.4\%$ のとき約 $100\mu\text{m}$ 、 $V_f=44.8\%$ のとき $25\sim 50\mu\text{m}$) またその発生量も多かつた。これが同図において BM=100% のとき全 V_f 値にわたつて σ_{max} が低い値であつたことの原因であろう。

本研究は、緒言でも述べたように樹脂含浸した繊維を用いれば、繊維層内は樹脂が炭素化したマトリックスで、また繊維層と炭素質マトリックスとの結合は樹脂とバインダーとが結合することによつて、より強力な C/C 複合材料が得られることを想定して試みたものである。その結果、樹脂含浸した繊維 (UD-1, UD-2) を用いた場

合に優れた性状を示すことがわかつた。しかし、Photo. 2 の写真を見る限りにおいては、繊維層内のマトリックスが、樹脂が炭素化して残留したものかあるいは炭素質マトリックスが浸透して生成したものかの識別ができないほか、繊維層とマトリックス界面での結合も、樹脂とバインダーとの結合によるものかあるいは繊維自身とバインダーとの結合によるものかの識別ができない。このことから、繊維に含浸した樹脂が、その材料の強度増に、実際寄与しているか否かについては確認できなかった。

3.3 一次焼成品の強度、組織等に及ぼすホットプレス圧力の影響

この実験では、先に行つた種々の製造条件の中で比較的高い強度を示した条件、すなわち繊維は UD-2, BM 量は 80%, V_f 値はほぼ 30, 45% のものについて行つた。

3.3.1 強度と密度

この条件で作製した一次焼成品のホットプレス圧力の変化に伴う重量損失、 ρ_A , σ_{max} の変化を Fig. 6 に示す。この図から、 V_f 値が 30, 45% のいずれであつてもホットプレス圧力が 49 MPa のとき、一次焼成品の強度 σ_{max} は最大値を示し、以後圧力が増加するにつれて強度が低下したことがわかる。とくに、 V_f 値が 45% のときプレス圧が 73.5 MPa 以上になると著しい強度の低下を示しているが、これは、これらの試料端面の繊維層・マトリックス界面に Photo. 1 に示すような未結合

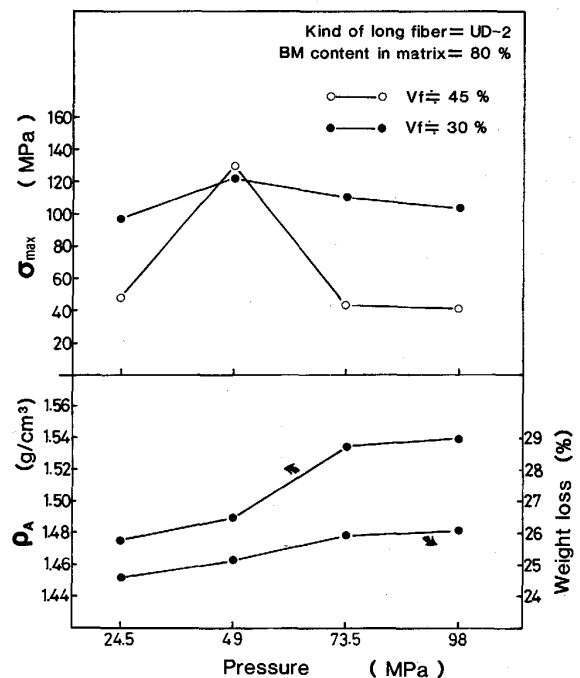


Fig. 6. Change of weight loss, apparent density (ρ_A), and bending strength (σ_{max}) of primary products with hot-pressing pressure.

部の発生が観察されたことから、この未結合部の発生によるものである。

この図において、 V_f 値が 30% の試料に関しては、重量損失と ρ_A の変化は良く対応している。またプレス圧 49 MPa 以下においては σ_{max} と ρ_A の変化が良く対応しており、 σ_{max} の増加は ρ_A の増加で説明できる。しかし、プレス圧が 73.5 MPa 以上のときは両者の間の対応性が無いので、 σ_{max} の低下を示した要因を考える必要がある。

3.3.2 組織

V_f 値がほぼ 30% でホットプレス加圧力が 49, 98 MPa の試料 (Fig. 6) の破断後の観察を行った。プレス圧が 49 MPa の試料 (Fig. 5 に示した BM 量=80%, $V_f=30.7\%$ の試料に相当) に比較して、プレス圧 98 MPa の試料では、繊維層とマトリックス界面での結合状況や繊維層内でのマトリックスの残留状況は極めて良好であつたほか、マトリックス中には気孔の発生もほとんどみられず、その断面構造は極めて緻密な状況を呈していたが、マトリックス中にマイクロき裂 (き裂幅 10 μm 以下、き裂長さ 400 μm 以下) の発生が観察されたのが特徴的であつた。

このように UD-2 繊維を用いた試料は、プレス圧の上昇に伴いその試料断面がより緻密化することが知られるが、この試料断面の緻密化は、Fig. 6 において、 ρ_A の実測値がプレス圧の増加に伴って増大していることと対応している。しかし、 σ_{max} が低下することとは対応していない。これは、プレス圧の高い試料中にはマイクロき裂の発生が観察されたことから、このき裂の発生が強度低下に大きく影響したと思われる。

3.4 一次焼成品の強度、組織等に及ぼす二次熱処理温度の影響

C/C 複合材料は、とくに高温用部材としては優れた材料であることが知られている。そこで本研究で得た一次焼成 C/C 複合材料を高温 (600°C 以上) で使用した際の高温性状を調べるために、一次焼成品に二次熱処理を施し、二次熱処理後の試料の強度と密度変化を調べた。一次焼成品の二次熱処理は、試料をコークス粉中に埋め込み N_2 ガス雰囲気気下で行った。昇温速度は、550°C までは 5°C/min, 550~1000°C までは 0.5°C/min, 1000~1200°C までは 1°C/min, 1200~1500°C までは 2°C/min とした。所定の温度に到達後 30 min 保持した。

この実験は、UD 繊維を用いて作製した一次焼成品の中で、比較的高い強度を示した製造条件の試料についてのみ行つた。

3.4.1 強度と密度

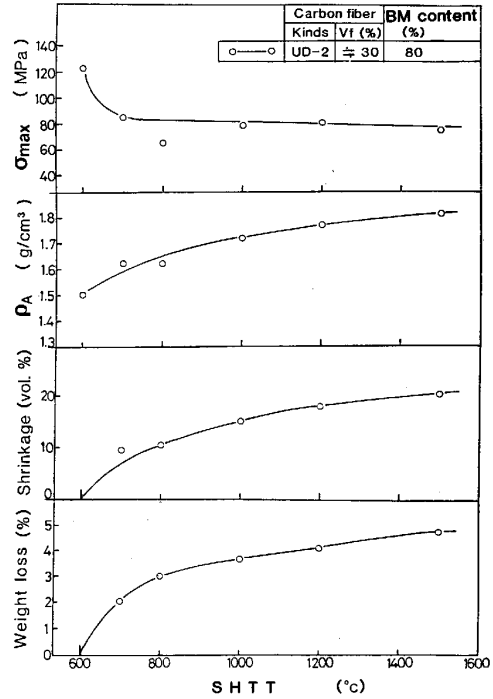


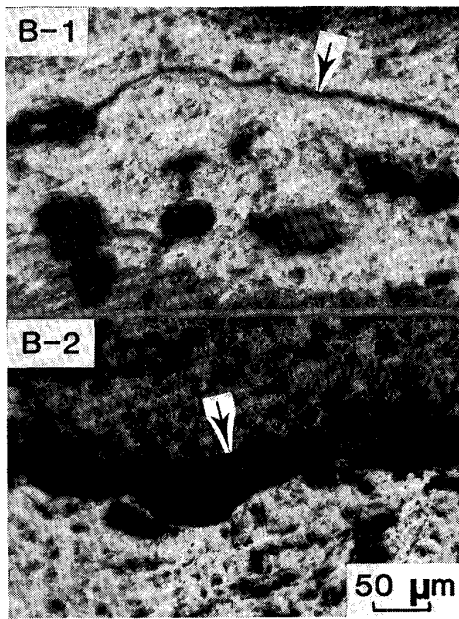
Fig. 7. Change of bending strength (σ_{max}), apparent density (ρ_A), shrinkage, weight loss of specimens with secondary heat treatment up to 1500°C.

UD-2 繊維を用いて作製した一次焼成品の二次熱処理温度 (以下 SHTT と記す) 変化に伴う重量損失、体積収縮率、 ρ_A 、 σ_{max} などの変化を Fig. 7 に示す。この図によれば、SHTT (同図中の 600°C のみ一次焼成温度を示す) の上昇に伴って、重量損失、収縮率、 ρ_A は共に増大しており、三者の変化は互いに対応している。強度は、一次焼成品を 700°C で二次熱処理した間に急激に低下したが、SHTT が 700°C 以上においてはほぼ一定で、80 MPa の強度を維持していた。

3.4.2 組織

二次熱処理後の試料 (Fig. 7 の○印) の破断後の断面観察は、SHTT が 700°C, 1000°C, 1200°C, 1500°C の試料についてのみ行つた。これら 4 種類の試料中に観察された代表的な組織の一部を Photo. 3 に示した。Photo. 3 の写真 B-1, 写真 B-2 の二次熱処理温度の説明文に、それぞれ 700°C, 1000°C とあるが、この温度は写真 B-1 を SHTT が 700°C の試料から、写真 B-2 は SHTT を 1000°C の試料から代表させたことを示している。

600°C で焼成した一次焼成品 (Fig. 5 の V_f 値が 30.7%, BM 量が 80% のものと同じ) の組織は先に述べたとおりである。SHTT が 700°C では、マトリックス中に約 50 μm の気孔が多く観察され、Photo. 3 の写



B-1: SHTT=700°C B-2: SHTT=1000°C

Photo. 3. Polarized light microphotographs of cross section of specimens secondary heat-treated on primary products using UD-2 fibers (BM content=80%, V_f =30.7%)

真 B-1 に示すマイクロキ裂(写真中の↑印)の発生も観察されるようになった。SHTT が 1000°C, 1200°C の場合には、ほとんど同じ組織を示しているが、700°C の場合に比べ、気孔(50 μm 大)の発生量は減少し、写真 B-1 に示すようなマイクロキ裂の発生はさらに多くなる傾向を示した。また繊維・マトリックス界面では写真 B-2 に示すようなマトリックスの収縮によつて生じたと思われる層間剝離(写真中の↑印)の発生が観察された。SHTT が 1500°C の場合には、マトリックス層内にはさらに多くのマイクロキ裂が、また繊維層内には Photo. 2 の写真 A-2 に比べさらに激しい繊維の欠落部が観察された。

このように一次焼成品を二次熱処理するとマトリックス中にマイクロキ裂が発生するようになり、このキ裂の発生量は SHTT の上昇に伴つてさらに増大する他、断面内の繊維・マトリックス界面で剝離まで発生することがわかる。従つて、このマイクロキ裂の発生と剝離の発生が原因で、Fig. 7 に示す σ_{max} が SHTT の上昇に伴つて低下したものである。

4. 結 言

著者らは、樹脂を含浸した炭素繊維を用いれば、繊維層内は樹脂が炭化したマトリックスで、また繊維層と炭

素質マトリックスとの結合は樹脂とバインダーとが結合することによつて、より強力な C/C 複合材料が得られると想定し、マトリックス原料にはコークス粉とバインダーである Bulk Mesophase を、炭素繊維にはエポキシ樹脂を含浸した一方向長繊維のプリプレグシートを用いて C/C 複合材料の製造を試み、以下のような結果を得た。

(1) UD 繊維を用いた一次焼成 C/C 複合材料は、マトリックス中の BM 量をもつて、また同一 V_f 値のプリプレグシートを積層する場合には、厚さの厚いものを用いる方が試料中の V_f 値をより高めることが可能である。

(2) UD 繊維強化材の強度は BM 量と V_f 値の影響を著しく受けた。UD-1 使用時には BM 量が 70%, V_f 値がほぼ 30% のとき最高強度は 119 MPa を示した。UD-2 使用時には BM 量が 80%, V_f 値が 46.4% の時最高強度 130 MPa を示した。いずれも市販の C/C 複合材料より強かつた。

(3) 樹脂含浸 UD 繊維 (UD-2) を用い、ホットプレス法にて得た C/C 複合材料は、その強度に及ぼす最適プレス圧が存在し、プレス温度が 600°C の場合にはプレス圧が 49 MPa の時最高強度を示した。

(4) UD 繊維 (UD-2) を用いて作製した一次焼成品は、700°C~1500°C で二次熱処理することによつて強度が 80 MPa まで低下した。

このように UD 繊維を用いた一次焼成品は、エポキシ樹脂を含浸した繊維を用いることによつて高い強度を示すことが知られた。しかし、繊維に含浸した樹脂が、その材料の強度増に実際に寄与したか否かについては明らかにできなかった。

本研究を行うに当たつて、Bulk Mesophase を御提供いただいた興亜石油(株)と炭素繊維の御提供をいただいた日本カーボン(株)に対して深く感謝します。

文 献

- 1) E. FITZER and A. BURGER: Abst., Internal Conf. on Carbon Fibers, Their Composites and Applications, London (1971), Paper No. 36
- 2) W. KOTLENSKY: Chem. and Phys. of Carbon, 9 (1973), p. 174
- 3) T. CHO and A. OKURA: Recent Advances in Composites in the United States and Japan, ASTM, STP 864, ed. by J. R. VINSON and M. TAYA, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1985), p. 443
- 4) 安斉正博, 大蔵明光: 生産研究, 37 (1985), p. 265
- 5) 張 東植, 大蔵明光: 炭素, 123 (1985), p. 150
- 6) 日本カーボン(株), カタログ (CFRP CARBOLON-Z) (1984年10月)
- 7) T. CHANG and A. OKURA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 27 (1987), p. 229