

ホットプレス法によるクロス織炭素繊維強化炭素 (C/C) 複合材料の作製とその強度に及ぼす含浸樹脂の影響

論 文

張 東植*・金 成山*²・大蔵 明光*

Fabrication of Cloth Weaved Carbon Fiber Reinforced Carbon (C/C) Composites Using Hot Press Process and Strength Effects of Impregnated Resins

Tong Shik CHANG, Chengshan JIN and Akimitsu OKURA

Synopsis:

Carbon fiber-carbon matrix (C/C) composites were fabricated using a simple hot process. The reinforcements were carbon cloth prepreg sheets impregnated with three kinds of resin, that is, coal tar pitch, epoxy and phenol. The matrix was a fine pulverized coke mixed with a carbonaceous bulk mesophase (BM) for a binder. The maximum temperature and pressure during the hot-press were 600°C and 49 MPa, respectively.

The results were as follows:

(1) The strengths of the composites were significantly affected by three factors: the kinds of impregnated resin, the fiber volume fraction (V_f), and the BM content in the matrix. The maximum strength of 83 MPa was attained in the composite reinforced with the coal tar pitch prepreg sheets at a BM content of 50% and a $V_f = 40\%$. With the other types of prepreg sheets, the maximum strengths were much less than 83 MPa regardless of V_f .

(2) The maximum strengths of the composites reinforced with the coal tar pitch and epoxy resin prepreg sheets were decreased by a secondary heat treatment at 800°C to 1 500°C.

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

1. 緒 言

著者らは、ホットプレス法にて従来法¹⁾²⁾に比べ、より簡便でしかも短時間に炭素繊維強化炭素複合材料 (C/C 複合材料) を作製する方法を研究しており^{3)~5)}、その一つの方法として、前報⁵⁾では、一方向炭素繊維にエポキシ樹脂を含浸したプリプレグシートを、マトリックス原料には微粉碎コークスとバインダーである Bulk Mesophase を用いた C/C 複合材料の製造を試みた。この方法の目的は、繊維層内では樹脂の炭素化によつて形成されたマトリックスで、繊維層と炭素質マトリックスとの結合は樹脂とマトリックス中の Bulk Mesophase と

を結合させることによつて、より緻密で高強度な C/C 複合材料を得ようとするところにあつた。その結果、一方向長繊維を用いた一次焼成品は 119~130 MPa の高い強度を示した。そこで、繊維に含浸した樹脂がこれらの材料の強度増に実際に寄与したか否かを調べるため、試料断面の繊維層内でのマトリックスを形成する炭素の素性、繊維層とマトリックス界面での結合状況などを観察したところ、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他、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

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)

*² 東京大学生産技術研究所 (現: 中国北京航空材料研究所) (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Now Institute of Aeronautical Materials, Beijing, China)

るものかの識別ができず、樹脂含浸の強度に及ぼす効果に関しては確認できなかった。

そこで、本研究では、樹脂含浸の強度に及ぼす効果をより明瞭に見知するため、とくにクロス織（1本のヤーンが数千本のフィラメントによつて束を成す）の炭素繊維を用いてクロス強化C/C複合材料の強度に対する含浸樹脂の種類の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試料

マトリックスには、前報⁵⁾と同じく3.5 μ mに微粉砕した石炭系ピッチコークスと揮発分が33.5%の石油系のバルクメソフェーズ（以下BMと記す）の混合物を用いた。

炭素繊維は日本カーボン(株)製のカーボンクロス（品番：3120）を用いた。

クロスの含浸樹脂材としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂（レゾール系）、石炭系コールタールピッチ（以下これをピッチと略記する）の3種類を選んだ。エポキシ樹脂またはフェノール樹脂を含浸した炭素繊維は日本カーボン(株)製市販のプリプレグシートを用いた。ピッチを含浸したプリプレグシートは実験室的に調製して実験に供した。ピッチ含浸プリプレグシートの調製法は、等間隔に何段にも配列したクロスをも180~190°Cに保持したピッチ中に1.5h浸漬した後、大気乾燥して得た。

Table 1. Properties of coal tar pitch.

Density (at 80°C)	(g/cm ³)	1.2	
Viscosity (at 80°C)	(cp)	566	
Flash point	(°C)	122	
Softening point	(°C)	30	
Moisture	(wt%)	Trace	
Ash	(wt%)	0.02	
Fixed carbon	(wt%)	31	
Calorific value	(kcal/kg)	9200	
Elemental analysis	QI*	(%)	0.02
	C	(%)	91.1
	H	(%)	5
	N	(%)	1.1
	S	(%)	0.6
	Na	(ppm)	29
	Fe	(ppm)	8

* = Quinoline Insoluble

Table 2. Specification of resin-impregnated carbon cloth prepreg sheets.

Kinds of prepreg sheets	Specification of carbon cloth*						Kinds of resin	Resin content (%)
	Brand	Woven structure	Warp·Fill (yarn count/inch)	Filaments/yarn	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)		
EP-P	3120	Plain weave	12.5	3000	200	0.2	Epoxy	43.5 \pm 1*
CP-P							Coal tar pitch	37 \pm 2.5
PH-P							Phenol	38.5*

* From catalog of Nippon Carbon, Ltd..

こうして得たピッチ含浸プリプレグシートのピッチ含浸率は37 \pm 2.5%であった。Table 1に含浸用コールタールピッチの性状を、Table 2にはカーボンクロスとその含浸プリプレグシートの仕様を示す。以下、エポキシ樹脂で含浸したプリプレグシートをEP-P、コールタールピッチのそれはCP-P、フェノール樹脂のそれはPH-Pと記す。

2.2 C/C複合材料の製造法

クロス強化C/C複合材料の製造工程は、前報⁵⁾の一方方向長繊維を用いた場合と全く同じで、その製法は、まず樹脂含浸プリプレグシートを50 \times 50mmに切断し、これを一層として、ダイス中にてマトリックスの混合物と交互に積層し、これをホットプレス焼成（ホットプレスの最高温度と最高圧力は600°C、49MPa）して得た。これを一次焼成品と呼ぶ。一次焼成品のホットプレス条件も前報⁵⁾で採用した条件と全く同じである。また、一次焼成品の形状・寸法も前報と同じである。

一次焼成品の中で高い強度を示した試料は、その材料を高温（600°C以上）で使用した際の高温性状を調べるために、700~1500°Cでの二次熱処理を施した。二次熱処理方法も前報⁵⁾で採用した方法と同じである。

2.3 試験方法

試験方法は前報⁵⁾で行った方法と全く同じで、見掛けの密度(ρ_A)は重量と水置換法で求めた体積とから算出した。曲げ強度(σ_{max})は、厚さ約5mm、幅約8mmの試験片を用いて、スパン20mmの三点曲げ法により、クロスヘッド速度1mm/minで求めた。曲げ弾性率(E)は曲げ強度測定時の荷重-たわみ曲線の直線部より求めた。従つて、ここで得た E も、前報⁵⁾で述べたとおり正確な値（絶対値）ではない。

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、前報⁵⁾と同じ要領で平均強度(σ_{max})に近い試験片を2点ずつ採取し、これを樹脂に埋めて、破断面をさけて切断し、表面研磨後、反射偏光顕微鏡にて200倍で観察した。

3. 結果及び考察

3.1 一次焼成 C/C 複合材料の性質

3.1.1 一次焼成品の結合状況

C/C 複合材料に要求されることは、含有繊維の体積率 (V_f) が可能な限り高く、かつ繊維束内にはマトリックスが十分浸透しているほか、繊維束から成る繊維層とマトリックス層の界面に未結合部が発生していないことである。ここでは、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。

はじめ、3種類のプリプレグシートを用いて V_f 値をほぼ 20% に保つた上で、焼成前のマトリックス中の BM 量 (以下「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) を広範囲に変化させて一次焼成品を作った。その結果、Table 3 に示すように、いずれのプリプレグシートを用いた場合でもある臨界値以下になると表中の×印で示されるように試料端面のマトリックスと繊維層界面に未結合部 (前報⁵⁾の Photo. 1 と類似) が発生した。個別に述べると、フェノール樹脂含浸プリプレグ (PH-P) 使用時には BM=80~100% において未結合部が発生せず、エポキシ樹脂含浸プリプレグ (EP-P) 使用時には BM=70~100% において未結合部が発生しなかった。PH-P、EP-P に対して、ピッチ含浸プリプレグ (CP-P) 使用時には BM 量が 40~60% という低い値であつても未結合部が発生しないという好結果が得られた。

次に、繊維の V_f 値を変化させたときの未結合部の発生の有無について述べる (Table 3 参照)。この調査は、先の繊維の V_f 値はほぼ一定 (20%) でマトリックス中の BM 量を広範囲に変化させて一次焼成品を作製した

際に、EP-P と PH-P 使用時には、いずれも BM 量が 90% のときに最高強度を示したので、この両者については BM 量は 1 段階 (90%) についてのみ行つた。EP-P 使用時には、BM=90% の条件下で V_f を 43.1% まで増加させても未結合部は発生しなかった。PH-P 使用時にも、BM=90% のとき V_f を 49.1% まで積層可能であつた。これらに対して、CP-P 使用時には BM 量が 20~60% という低い値であつても未結合部が発生することなく V_f 値を 43~52% まで高めることができるという利点があることが明らかになつた。この結果は、繊維束内に含浸されたピッチ成分がマトリックス中のバインダー不足分を補うとともに、マトリックス中の BM 成分と結合したことを示すものであり、すなわち、ピッチ成分は繊維とのぬれ性、BM 成分との親和性、さらに BM 成分との結合性の点でも、フェノールやエポキシ樹脂に比べ優れた効果のあることを示唆している。

3.1.2 機械的性質と密度

Table 3 に示した 3 種類のプリプレグシートを用いて作製した一次焼成品の見掛けの密度 (ρ_A)、曲げ強度 (σ_{max}) およびヤング率 (E) の V_f 値依存性を Fig. 1、Fig. 2 に示した。

Fig. 1 の CP-P 使用時の V_f 値変化に伴う σ_{max} の変化をみると、どの BM 量においてもはじめは V_f 値の増加に伴って強度が増加するが、ある V_f 値以上になるとかえって強度の低下がみられる。これらの強度低下を示した試料には、その試料断面の繊維層・マトリックス界面に未結合部の発生が観察されたことから、この未結合部の発生が強度低下の原因となつたと考えられる。従つて、未結合部が発生しない限り σ_{max} は V_f 値の増加に伴って増大することがわかる。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、CP-P 使用時に

Table 3. Bonding situation of primary products with changes of BM content in matrix and volume fraction (V_f) of cloth.

Matrix			Kinds of prepreg sheets					
Coke	BM content (%)	Volatile matter (%)	EP-P		PH-P		CP-P	
			V_f (%)	Bonding situation	V_f (%)	Bonding situation	V_f (%)	Bonding situation
Pitch coke (particle size=3.5 μ m)	20	7.15	—	—	—	—	20~40 52.2	× ○
	30	10.44	—	—	—	—	20.0 29.5~47.4	× ○
	40	13.74	—	—	—	—	19.9~44.4	○
	50	17.03	21.6	×	—	—	20~51	○
	60	20.32	—	—	—	—	20.7~43.0	○
	70	23.62	20.0	○	19.8	×	—	—
	80	26.91	21.7	○	19.9	○	—	—
	90	30.21	11.8~43.1	○	19.7~49.1	○	—	—
100	33.50	19.3	○	18.7	○	—	—	

○ : No cracking × : Non-bonding

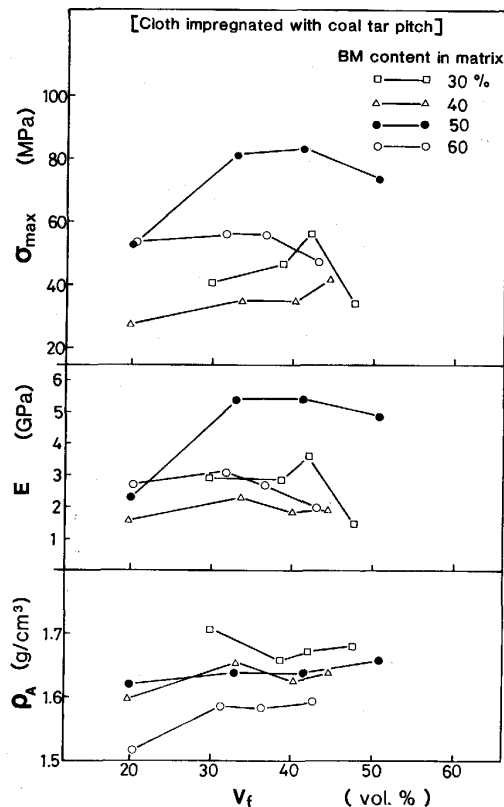


Fig. 1. Relation between volume fraction (V_f) and bending strength (σ_{max}), young's modulus (E), and apparent density (ρ_A) of primary products.

は BM 量が 50% で V_f 値が 41.4% のときに 83 MPa の最高強度を示した。

次に、BM 量一定の条件下で V_f 値と ρ_A の変化についてみると、どの BM 量においても V_f 値の増加に伴って ρ_A は増加した。また、一定の V_f 値の条件下で BM 量を増加させると ρ_A は低下した。この変化挙動は、前報⁵⁾のエポキシ樹脂含浸一方向長繊維使用時の結果とも対応しており、この原因は前報でも述べたとおり、 V_f 値の増加に伴う ρ_A の上昇は、マトリックス自身の密度よりも繊維自身の密度の方が高いことによるものであり、また BM 量の増加に伴う ρ_A の低下現象は、試料中の残留揮発分が BM 量が高いほど大量に存在することによる結果であると考えられる。

なお V_f 値の変化に伴う ρ_A の変化と σ_{max} 変化との相関性を検討してみると、試料断面中に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関係がみられない。従って、クロスのピッチ含浸プリプレグシートから得られる C/C

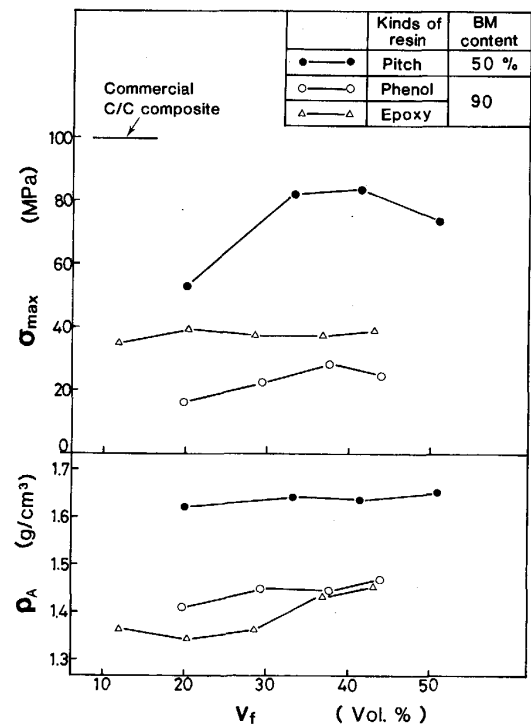
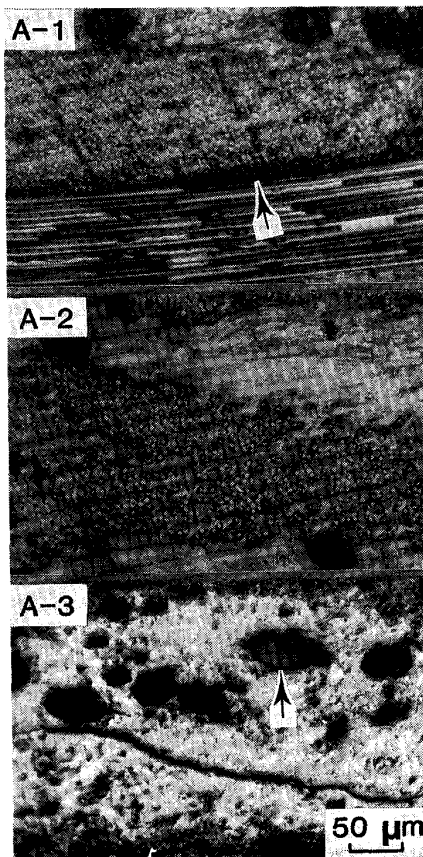


Fig. 2. Comparison of bending strength (σ_{max}) and apparent density (ρ_A) of primary products, using cloths impregnated with various resins.

複合材料は、一方向長繊維のエポキシ樹脂含浸プリプレグシートのそれと同様⁵⁾、その材料の強化に対してその材料の ρ_A よりも、繊維の V_f 値が大きく寄与していると思われる。

Fig. 2 は、それぞれの樹脂種を用いた際に、最も優れた性状を示した試料の V_f 値変化に伴う強度ならびに密度の変化を比較して示したものである。この図によると、強度は PH-P を使用したとき最も低く、EP-P 使用時には幾分高い値が得られた。特にピッチ使用時には、他の二者に比べ強度が極めて高く、最高強度 (83 MPa) は、図中に比較のために示した市販の C/C 複合材料のそれ (100 MPa) に比べれば若干劣るものの、フェノール樹脂使用時の約 3 倍の強度を示した。このことから、含浸樹脂の種類が強度に及ぼす影響が著しく大きいことがわかる。また含浸樹脂の種類による繊維の V_f 値の変化に伴う ρ_A の変化をみると、ピッチ使用時には ρ_A の値が全 V_f 値にわたって極めて高い値を示していることから、この材料は他の二者に比べ、その内部組織がより緻密であろうと思われる。従って、ピッチ使用時の極端な強度増は、この材料の高い ρ_A の効果とも考えられる。またフェノールやエポキシ樹脂使用時には、いずれもその材料の σ_{max} と ρ_A とがピッチ使用時に比べ極めて低いことから、これらの試料内部には気孔やき裂の



BM content=90%, $V_f=36.9\%$

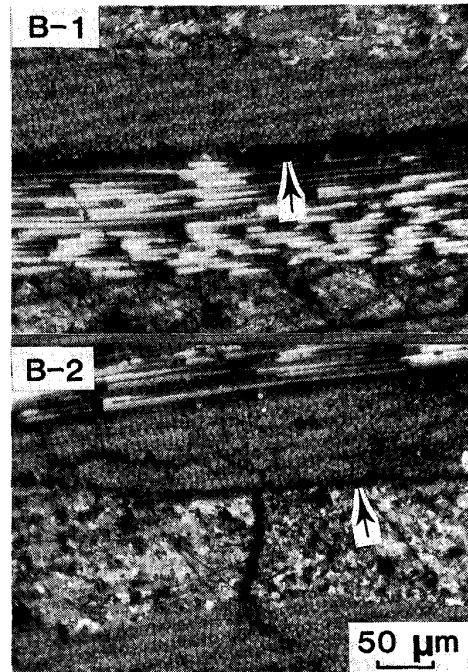
Photo. 1. Polarized light microphotographs of a C/C composite cross section using epoxy resin-impregnated carbon cloth.

発生量がピッチ使用時に比べより多いこと、また繊維とマトリックス層界面での結合状況もピッチ使用時に比べより劣ることを示唆している。このこともピッチ使用時の極端な強度増の一因になっていると思われる。

3.1.3 組織

組織観察は、Fig. 2 の V_f 値がほぼ 40% 付近の試料、すなわち樹脂含浸剤としてフェノール、エポキシ、ピッチを使用し V_f 値が、それぞれ 37.2, 36.9, 41.4% の試料についてのみ行つた。

Photo. 1 はエポキシ樹脂を用いた試料断面の偏光顕微鏡写真を示す。この場合には、繊維束とマトリックス層界面での結合性は写真 A-1 に示すごとく比較的良好であつたが、繊維束内へのマトリックス材料の浸透状況は、写真 A-2 に示すごとく繊維束内にマトリックスが比較的よく浸透した領域と写真 A-1 に示すごとく繊維(縦糸)・繊維(横糸)束界面にはマトリックスが十分浸透していない領域(写真 A-1 中の↑印)が一部観察された。



BM content=90%, $V_f=37.2\%$

Photo. 2. Polarized light microphotographs of a C/C composite cross section using phenol resin-impregnated carbon cloth.

またマトリックス層内の組織は、写真 A-3 に示すごとく 25~50 μm 大の気孔(写真中の↑印)を含む領域と気孔を全く含まない領域とが約半々存在し、このいずれの領域にも写真 A-3 に示すようなマイクロき裂の発生が観察された。

Photo. 2 はフェノール樹脂使用時の観察結果を示す。この場合には、エポキシ樹脂使用時に比べ、繊維束内の個々の繊維は写真 B-1, B-2 に示すごとく互いに密着しているのが観察されたが、繊維(縦糸)・繊維(横糸)束界面には写真 B-1 に示すような未結合部(写真中の↑印)の発生が多く観察された。また繊維束とマトリックス層界面では写真 B-1 に示すごとく結合性のよい領域と写真 B-2 に示すような未結合部(写真中の↑印)を生じている領域が約半々観察された。またフェノール樹脂使用時には、マトリックス層内にはエポキシ樹脂を用いた場合とは異なり、20 μm 以上の気孔はほとんど観察されなかつた。しかし、マトリックス中に写真 B-2 で示すような繊維と直角方向のマイクロき裂が多く観察された。

このようにフェノール樹脂使用時には、繊維束とマトリックス層界面に未結合部の発生が観察されたが、繊維束内の組織はエポキシ樹脂使用時に比べより緻密であることがわかる。すなわち、このことは、繊維束内での樹

脂が炭素化して形成された炭素の残留性はフェノール樹脂の方が優れるが、これらの樹脂とマトリックス中のBMとの結合性はエポキシ樹脂の方がより優れることを示唆していると思われる。またフェノール樹脂使用時には、繊維束界面や繊維束とマトリックス層界面に未結合部の発生が観察されたが、この未結合部の発生が、PH-P使用時の強度をEP-P使用時のそれに比べ、より低下させた原因と考えられる。

ピッチを用いた場合には、試料全断面に Photo. 3 の写真 C-1 に示すごとく、繊維束とマトリックス層とが交互によく積層された状態で観察され、フェノールやエポキシ樹脂使用時の繊維束とマトリックス層界面や繊維・繊維束界面でみられたような未結合部の発生やマトリックス中にみられた気孔やマイクロき裂の発生はほとんど観察されなかつた。

このことから、ピッチは、繊維束内の個々の繊維との結合性、さらにマトリックス中のBMとの結合性の点でも、フェノールやエポキシ樹脂に比べ、より優位に立っているといえる。また上記の観察結果は、ピッチを用いた材料が、フェノールやエポキシ樹脂を用いた材料に比べ、その内部組織がより緻密であることを意味している。事実、このことは、Fig. 2 に示す見掛けの密度(ρ_A)の実測値が、ピッチ使用時に最も高いこととも対応している。従つて、ピッチ使用時の強度が極めて高いのは、この材料の高い ρ_A もその強度増に一因していると思われるが、材料力学的にみて応力集中の原因となる未結合部、マイクロき裂、気孔などがほとんど観察されなかつたことがその強度増に大きく影響したといえる。

3.2 一次焼成品の強度に及ぼすホットプレス圧力の影響

この実験は、CP-P、EP-P 強化材についてのみ行つた。ホットプレス圧以外の製造条件は、Fig. 2 に示す製造条件の中で比較的高い強度を示した条件を採用した。得られた結果は Fig. 3 に示す。この図から、樹脂含浸剤としてピッチ、エポキシのいずれを用いた場合にも、その一次焼成品の強度はホットプレス圧の増加に伴つて増加しており、これは前報⁵⁾で述べた一方向長繊維強化材(UD)の強度のプレス圧依存性(プレス圧49 MPaのとき最高強度を示した)とは異なつていことがわかる。

Fig. 3 によれば、樹脂含浸材としてピッチ、エポキシのいずれを用いた場合でも、プレス圧の増大とともに ρ_A が増大している。従つて、CP-P、EP-P 強化材のプレス圧の増加に伴う σ_{max} の増加には、この材料の ρ_A の増加が大きく影響したといえる。

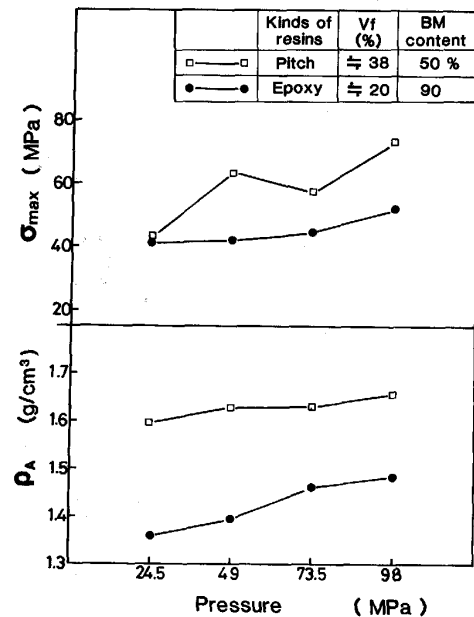


Fig. 3. Change of bending strength (σ_{max}) and apparent density (ρ_A) of primary products with hot-pressing pressure.

3.3 一次焼成品の二次熱処理後の試料の強度、密度、組織

3.3.1 強度と密度

この実験は、Fig. 2 に示した一次焼成品の中で最も高い強度を示した CP-P 強化材 ($V_f \approx 40\%$, BM=50%) および EP-P 強化材 ($V_f \approx 20\%$, BM=90%) について行つた。その結果を Fig. 4 に示す。

同図によると、一次焼成品を二次熱処理するときの温度(以下 SHTT と記す)が高くなるにつれて、両材料とも重量損失、体積収縮率、および ρ_A はともに増大し、三者の変化が互いに対応している。

強度についてみると、EP-P 強化材の一次焼成品(図中の 600°C は一次焼成温度を示す)は 700°C で二次熱処理したとき著しい強度低下を示し、SHTT が 800~1200°C においてさらに低いほぼ一定の強度を示した。これに対して、CP-P 強化材では SHTT が 800°C のときいつたん著しい強度低下を示したが、SHTT が 1000~1500°C に上昇するにつれて強度が増加し、1500°C で二次熱処理したあとの強度はほぼ 45 MPa まで回復した。

このように EP-P 強化材と CP-P 強化材はともに、一次焼成品を二次熱処理することによつて、すべて極端な強度低下を示しているが、これは、これらのすべての二次熱処理後試料表面にはマトリックスと繊維の収縮率の差によつて生じたと思われるき裂の発生が肉眼でも観

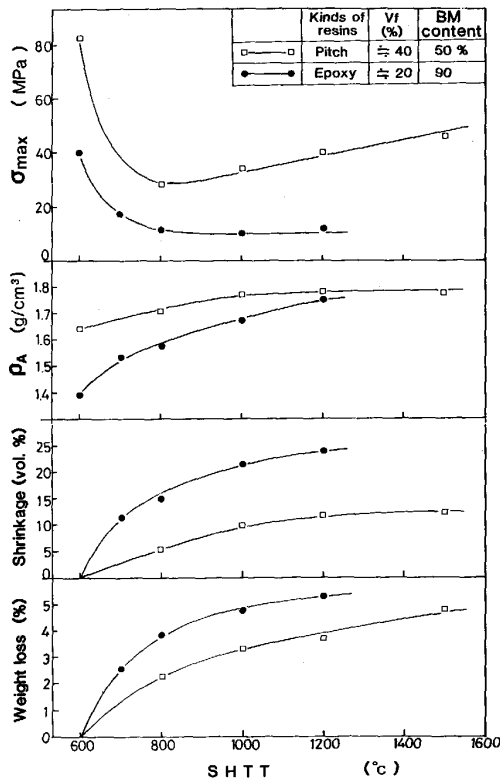


Fig. 4. Change of bending strength (σ_{max}), apparent density (ρ_A), shrinkage, and weight loss of specimens heat-treated up to 1500°C.

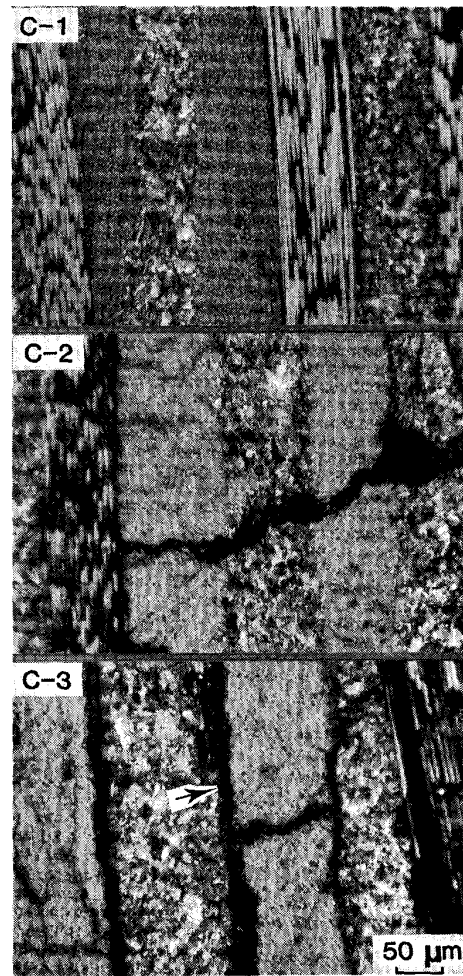
察されたことから、このき裂の発生に起因したものである。しかし、CP-P 強化材の SHTT が 800°C 以上での SHTT の増加に伴う σ_{max} の増加の原因は、試料表面の観察のみでは明らかにできないため、試料断面の組織観察を行った。

3.3.2 組織

CP-P 強化材の組織観察は、Fig. 4 に示した二次熱処理後の試料の内、SHTT が 800°C, 1200°C, 1500°C の試料についてのみ行った。

Photo. 3 は、一次焼成品と一次焼成品の二次熱処理後の試料の断面の偏光顕微鏡写真を示す。写真 C-1 は一次焼成品の代表的組織である。写真 C-2, C-3 は、SHTT が 800°C, 1200°C, 1500°C の全試料の断面中に観察された代表的な組織で、この両写真 (C-2, C-3) に付記してある SHTT の説明文 (800°C) は、この両写真を SHTT が 800°C の試料から代表させたことを示している。

一次焼成品 (写真 C-1) の組織は先に述べたとおりである。一次焼成品を 800°C まで二次熱処理すると、写真 C-2 に示すような繊維とマトリックス層内に直角に入るマイクロき裂の発生が観察された他、繊維束とマト



C-1: Primary product
C-2: SHTT=800°C
C-3: SHTT=800°C
BM content=50%, $V_f=41.4\%$.

Photo. 3. Polarized light microphotographs of cross section of specimens secondary heat-treated on primary products using pitch-impregnated carbon cloth.

リックス層界面にはマトリックスと繊維の収縮率の差によつて生じたと思われる層間剝離 (写真 C-3 の↑印) の発生が多く観察された。CP-P 強化材を 1200°C で加熱した場合、800°C の場合と同程度のき裂の発生 (写真 C-2 に相当) とやや少なめではあるが層間剝離の発生 (写真 C-3 に相当) が認められた。1500°C 加熱の場合は、1200°C 加熱に比べてき裂の発生および層間剝離の発生が減少している傾向が認められた。

このことから、CP-P 強化材の二次熱処理後の強度と組織観察の結果とは良く対応している。すなわち、800°C で二次熱処理を施した材料にはき裂と層間剝離が多数発生しており、強度 (σ_{max}) は最低であった。しかし、二次熱処理温度が多くなるにつれてき裂と層間剝離

の発生頻度は低下する傾向を示し、これに対応して σ_{max} も徐々に増加したと考えられる。

4. ま と め

著者らは、マトリックス用原料には微粉碎コークスとバルクメソフェーズ (BM) を、炭素繊維には3種類の樹脂を含浸したプリプレグシートを用いて C/C 複合材料を作製し、その強度に及ぼす含浸樹脂の種類の影響を検討し、以下のような結果を得た。

(1) フェノール、エポキシ、ピッチのいずれの樹脂含浸プリプレグシートを用いても一次焼成品の作製は可能であるが、その際マトリックス中の BM 量の適用範囲は、ピッチ含浸プリプレグシート使用時が最も広い。

(2) 3種類の樹脂含浸プリプレグシートを用い、マトリックス中の BM 量をさまざまに変えて作製した一次焼成品の強度は、樹脂含浸剤としてピッチを使用し、マトリックス中の BM 量が 50% で繊維の V_f 値がほぼ 40% のときに最高強度を示し、この強度はフェノールまたはエポキシ樹脂使用時の最高強度に比べ極めて高いことがわかった。

(3) 樹脂含浸クロスを用い、ホットプレス法にて得た

C/C 複合材料は、プレス温度が 600°C の場合にはプレス圧を高めるほどより高い強度が得られた。

(4) ピッチ含浸プリプレグシートを用いた一次焼成品は、83 MPa の最高強度を示し、この強度は市販の C/C 複合材料の強度の約 83% に相当する。しかし、一次焼成品に二次熱処理を施すと強度が低下し、二次熱処理温度が 1500°C のとき強度は 46 MPa まで低下した。

最後に、本研究を行うに当たり、バルクメソフェーズを御提供して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: Ext. 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: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 489