リン酸塩を原料とする炭素繊維/セラミックス複合材料の調製時乾燥条件の機械的性質への影響

星井進介・小島 昭・大谷杉郎*

群馬工業高等専門学校物質工学科, 371 前橋市鳥羽町 580

*東海大学開発工学部素材工学科, 410-03 沼津市西野 317

Effects of Dry Treatment Condition on Mechanical Properties of Carbon Fiber/Ceramic Composite Using Aluminum Phosphate

Shinsuke HOSHII, Akira KOJIMA and Sugio OTANI*

Gunma National College of Technology, 580, Toriba-cho, Maebashi-shi 371

*School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University, 317, Nishino, Numazu-shi 410-03

Preparation of carbon fiber reinforced ceramic composite (CFRC) was tried by low temperature sintering, using a phosphate (ACP) mixture consisting mainly of aluminum phosphate as a matrix material. Carbon fiber (CF) strand (HP, 12 K) was used as a reinforcing material. Prepreg sheets of CF impregnated with ACP were dried at 80°C. Laminated prepreg sheets were heated up to 200°C in a hot press, and then heated in N₂ at 500°C to prepare the CFRC. In this study, the prepreg sheets were heated under continuously generated steam, and its effects on mechanical properties and structure of the CFRC were investigated. Consequently, mechanical properties of CFRC were improved by heat treatment in moist air, showing a bending strength of 516 MPa and a Young's modulus of 55 GPa. Observation on its side surface indicated that few voids were left in the CFRC, which leads to the improvement of adhesiveness between prepregs.

[Received April 16, 1996; Accepted November 12, 1996]

Key-words : Aluminum phosphate, Carbon fiber, Composite, Low temperature sintering, Mechanical properties, CFRC

1. 緒 言

炭素繊維 (CF) とセラミックスとの複合材料 (CFRC) は、高い機械的強度とタフネスを有することから先端複合材料として注目されている。これまでに試みられている CFRC のマトリックスの製造方法は、有機金属化合物を原料とし、それを熱分解する方法^{1)~4)}、セラミックス粉末をホットプレスや HIP を用いて焼結する加圧法^{5)~8)}などがある。これらの方法はいずれも 1000°C 以上、もしくは 1000°C 程度の熱処理を必要とするが、熱エネルギー的な面から、焼成温度は低い方が好ましい。比較的低い焼成温度でセラミックス化する無機物の一つにリン酸塩がある^{9)~11)}。最近では、人工骨などの生体材料を目指して、リン酸塩をセラミックス原料とする研究が行われている。リン酸塩の一種であるリン酸アルミニウムは、熱処理により P-O-Al の強固な結合を形成し、高い耐熱性を有する生成物が得られるが、その特徴として硬化温度よりも耐熱温度が高いことが挙げられる¹²⁾。これまでにリン酸アルミニウムを原料とする耐熱性無機接着剤¹²⁾や耐火物結合剤^{13)~15)}としての利用に関する研究が行われ、リン酸アルミニウムの加熱変化や耐火物の施工と応用、無機接着剤の接着機構、接着強度などに関する報告がある。

これまでに著者らは、補強材として CF を、セラミックス原料としてオルトリン酸アルミニウムを主成分とするリン酸塩を使用して、CFRC の調製及び機械的特性に関する研究を行ってきた^{16), 17)}。これまでの検討結果から、(1)リン酸塩は 200°C で硬化し、成形が可能、(2)加熱時の発泡を抑制し、硬化反応を制御するために充填材 (Al₂O₃ 微粉末) の添加が有効、(3)CF とリン酸塩とのプリプレグを作製し、それを加圧成形する方法が効果的である、などのことが分かった^{16), 17)}。リン酸塩を原料とする CFRC の機械的強度を更に向上させるには、CF とリン酸塩とから形成されるプリプレグの層間はく離を防止し、プリプレグ積層間での接着性を向上させることであると考

えた。そこで本研究は、原料のリン酸塩の硬化初期過程における脱水速度を調節することにより、CFRC の機械的強度がどのような影響を受けるのかについて検討することを目的とした。

2. 実 験

2.1 使用原料

セラミックス原料は、液状のリン酸塩 (アシドホス 120 M, 以下 ACP と略記, 多木化学製) を使用した。ACP は、P と Al のモル比が 2.49 で、その化学的組成は、P₂O₅ 31.0%, Al₂O₃ 8.95%, B₂O₃ 1.55%, MgO 0.94% である。また、ACP の粘度 (30°C) は 200 cps, pH は 1.5, 比重は 1.43 g/cm³ である (多木化学技術資料)。ACP を加熱した場合の発泡抑制及び硬化反応速度の制御のために、Al₂O₃ 粉末 (マルトー製, 粒径 0.05 μm, α 型) を充填材として添加した。CFRC の補強材は、ストランド状 CF (東レ T-300, 12 K, φ7 μm, 1.75 g/cm³) を用いた。

2.2 CFRC の作製方法

CF ストランド (長さ 20 cm) を市販の OHP シート (21 × 29.7 cm) 上に同軸方向に配列し、この両端に両面テープをはりつけ固定した。次に、CF ストランド上に ACP 含浸液 (5% - Al₂O₃ 微粉末含有) を筆で塗付した。CF ストランド/ACP 塗布物は、1 d 風乾後、後述する 3 種類の方法で乾燥した。(a)ドライ法 (80°C の乾燥器中で 1 h 加熱する方法)、(b)水蒸気法 (乾燥器中に水蒸気を発生させ、湿潤雰囲気下で加熱する方法。その際、乾燥器中にバットを置き、その中に 20°C の純水あるいは 80°C の温水を入れて加熱し、水蒸気を発生させた。前者を水蒸気法 (20°C)、後者を水蒸気法 (80°C) とした。)。乾燥処理後の CF/ACP プリプレグは、6 × 6 cm ほどの大きさ (CF ストランド 12 本) に切断した。この CF/ACP プリプレグを 5 枚積層し、これを 2 枚のステンレス板の間に挟み、ホットプレス中で加圧・熱処理を行った。ホットプレスでの熱処理は、

まず80℃で、続いて150℃で、最後に200℃の各温度でそれぞれ1h保持した。加圧は150℃に加熱してから30 min後に4 MPaの圧力を加えた。その後は30 minごとにガス抜き操作を2回行いながら加圧加熱した。ホットプレス処理により得られた試料は、小片(1.5×5 cm)に切断し、これを横型管状炉中で窒素ガス流通下、120℃/hの昇温速度で500℃の熱処理(500℃で1h保持)を行い、CFを一方向に配列したCFRC(1.5×5×0.14 cm)を作製した。

作製した試料について、次の測定及び観察を行った。

(1) かさ密度

作製した試料の重量を求め、これをノギスで測定して求めた試料容積で割ることにより算出した。

(2) CF含有率

使用したCFストランドの長さ及び本数から複合材中のCF重量を求め、その値を試料重量で割ることにより、CF含有率(mass%)を、また、CF容積を試料容積で割ることにより、CF含有率(vol%)を算出した。

(3) 見掛け曲げ強度

万能試験機(オリエンテック製、TENSILON UTM-4L型)を用い、3点曲げ試験法により測定した。その際のクロスヘッドスピードは1 mm/min、試料の厚さ(d)と支点間距離(s)との比(s/d)は、20とした。

(4) 見掛けヤング率

見掛け曲げ強度測定時の荷重-たわみ曲線の初期直線部の傾きから算出した。

(5) 組織観察

CFRCの側部のマクロ的組織観察を実体顕微鏡(オリンパス製、SZ-Tr-2)を用いて行った。

(6) 切断面観察

CFRCをダイヤモンドカッターで切断し、その切断面を走査型電子顕微鏡(SEM;日立製作所製、S-2050)で観察した。

(7) プリプレグ乾燥時の乾燥器内温度及び湿度の測定

乾燥器中に二つの温湿度計(佐藤計量器製作所製、No. 7560パルマ精密級温度計付湿度計及びいすゞ製作所製、毛髪式精密温湿度計)を設置し、乾燥時の温度及び湿度を測定した。

3. 実験結果

3.1 プリプレグ乾燥時の重量及び器内湿度の変化

CFストランド/ACP塗布物は、ドライ法、水蒸気法(20℃)及び水蒸気法(80℃)で80℃の乾燥処理を行った。乾燥後のプリプレグの重量減少率は、ドライ法では37.5%、水蒸気法(20℃)では34.6%、水蒸気法(80℃)では34.4%であった。各方法での乾燥処理時の乾燥器内温度及び湿度の変化を図1に示す。乾燥処理時の乾燥器内湿度は、ドライ法では器内温度が80℃に達するまでに低下し、使用した湿度計では測定不能となった。水蒸気法(20℃)の場合は、ドライ法と同様に80℃に達するまでに測定不能となった。しかし、器内温度が80℃に保持されてから30 min後(プリプレグを器内に入れてから40 min後)には、乾燥器中に入れた水が加熱されて、水蒸気を発生するようになり、器内の湿度は徐々に上昇した。一方、水蒸気法(80℃)の場合は、80℃の温水から水蒸気が発生し、器内は水蒸気で充満されていた。そのことから水蒸気法(80℃)は、他の二つの方法よりも湿度は著しく高く、乾燥処理中はほぼ一定の湿度(0.15 kg-H₂O/kg-dry air)を保持していた。

Fig. 1. Relationship between temperature and absolute humidity at dry treatment.

3.2 CFRCの機械的特性

3種類の乾燥処理法で作ったCFRCの機械的特性を表1に示す。CFRCのCF含有率は、いずれの方法でも30 vol%前後、空隙率は20~23%であった。しかし、CFRCの機械的強度は乾燥方法によって異なった。CFRCの見掛け曲げ強度は、ドライ法の場合(433 MPa)よりも湿潤雰囲気下で乾燥した水蒸気法(20℃)の場合(516 MPa)の方が大であった。それに対し、水蒸気法(80℃)の場合の見掛け曲げ強度は三者の中では最も低いものであった。

3種類の乾燥処理方法で作製したCFRCの見掛け曲げ強度測定時の荷重-たわみ曲線を図2に、強度試験後の試料側面の外観写真を図3に示す。ドライ法及び水蒸気法(80℃)で作製したCFRCは、最大荷重後に荷重が段階的に低下する曲線を示した。そして、強度試験後のこれらの試料は、プリプレグの積層間ではく離が発生していた。それに対し、高い機械的強度を示した水蒸気法(20℃)の場合、プリプレグ間での層間はく離は他の二つの方法の場合と比較して少なかった。そして、この場合の荷重-たわみ曲線は、最大荷重後に一気に荷重が低下する脆性的な破壊であった。また、ドライ法で作製した

Table 1. CF Contents and Mechanical Properties of CFRC Prepared by Various Dry Treatment

Dry treatment method	CF contents (mass%)(vol%)	Porosity (%)	Bulk density (g/cm ³)	Bending strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	
Dry	30	29	20	1.72	433(18)	53(2)
Steam(20°C)	32	31	20	1.70	516(57)	55(5)
Steam(80°C)	31	30	23	1.64	386(26)	41(5)

a value in parenthesis : standard deviation (n=3)

CFRC では一部に繊維軸方向の割れが見られたが、水蒸気法の場合はわずかに引張り側にのみ破壊の跡が認められた。

3.3 CFRC の組織観察

3種類の乾燥方法で作製したCFRCの側面部を実体顕微鏡で観察した(図4)。ドライ法の場合は、CFストランドが存在する部分とマトリックス部分が層状に分れており、CFストランド束の中には、マトリックスが充填されていないことが分かった。よって、CFストランドだけの部分は、複合材中にスリット状の空隙層となって存在しており、これが層間はく離を起こす原因と思われる。一方、水蒸気法(20℃)では空隙が存在しているが、CFストランド束中にマトリックスが充填され、積層した5枚のプリプレグはよく接着していることが認められた。そして、水蒸気法(80℃)は、ドライ法と同様にCFストランドのみの部分とマトリックス相のみの部分が分れていることが分かった。

また、SEMを用いて、最も高い機械的強度を示した水蒸気法(20℃)で作製したCFRCの切断面を観察した(図5)。マトリックスやCFストランド束内部は、緻密でひび割れのない構造であり、CFとマトリックスとの界面に隙間はなく、両者

Fig. 2. Load-deflection curves of CFRC.

Fig. 3. Side surface of CFRC after bending test.

(1) dry process, (2) steam process (20℃) and (3) steam process (80℃).

Fig. 4. Optical micrographs of side surface of CFRC.

(1) dry process, (2) steam process (20℃) and (3) steam process (80℃).

Fig. 5. SEM photographs of cross section of CFRC prepared by steam process (20℃).

の接着状況は良好であることが認められた。

4. 考 察

本研究では、セラミックス前駆体としてACPを使用してCFRCを作製し、その機械的特性について検討した。ACPから緻密な硬化物を得るには、熱処理時に発生する水分を効果的に除去することが必要であった^{16),17)}。そして、脱水反応が早期に進行した場合には、加圧成形時にプリプレグ間にはく離などが起こり、CFRCの成形上に問題があった¹⁷⁾。そのため、単に乾燥器中で加熱するのではなく、水蒸気の充満した湿潤雰囲気下で乾燥処理を行った。その結果、水蒸気法はどちらの方法でも、ドライ法よりは重量減少率が小さく、急激な脱水反応が抑制されたことが明らかになった。

2種類の水蒸気法では、乾燥後における重量減少率はほぼ同じであったが、組織の様子は大きく異なっていた。水蒸気法(20℃)の場合は、数十μm程度の空隙が分散して存在していたのに対し、水蒸気法(80℃)の場合は、ドライ法と同様にプリプレグ積層面に沿って、マトリックスが充填されていないスリット状の空隙が観察された。このスリット状の空隙の存在

は、強度測定の際に発生する層間はく離の要因であると考えられる。ドライ法の場合には、乾燥処理時にプリプレグ表面から急速に脱水が進行したために、プリプレグ同士の接着力が低下したのであろう。一方、水蒸気法 (80°C) の場合は、図 1 に示したように他の二つの方法とは異なり、乾燥処理には比較的多くの水蒸気が始めから供給されていた。そのためにプリプレグ表面の ACP は加水分解を起こして $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ や H_3PO_4 が生じたと思われる^{18),19)}。その結果、プリプレグの積層面はバインダー不足となり、スリット状の空隙が生じたと考えられる。

水蒸気法 (20°C) で作製した CFRC の曲げ強度は、CF の引張強度 (3430 MPa) 及び CF 含有率 (31 vol%) とを複合則に当てはめて計算すると 1053 MPa になった。この値と実験値 (516 MPa) とを比較すると、強度発現率は 49% であった。強度発現率が 1/2 程度であるのは、CFRC 中の空隙率が 20 vol% と比較的大きいことに起因しているのであろう。今後は、熱処理温度及びホットプレス時の加圧力の検討、 Al_2O_3 以外の充填材の選択など、作製条件を検討することによってマトリックスがより緻密化されれば、更に CFRC の高強度化が期待できると考えている。また ACP は、200°C の加熱で脱水縮合反応によりセラミックス化し、 AlPO_4 を形成することが明らかになっている¹⁶⁾。ACP (P/Al 比 = 2.49) よりも P 含有量が高い P/Al 比が 2.9 のリン酸アルミニウムを熱処理すると、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ が生成するが、これは 700~800°C から分解を始めることが報告されている¹³⁾。一方、 AlPO_4 については、Stone らの示した状態図²⁰⁾から溶融点が 2000°C 程度であることが推察される。このことから ACP から作られた CFRC も、高い耐熱性を有していると考えられるので、この点についても検討を行う予定である。

5. 結 論

リン酸アルミニウムを主成分とするリン酸塩をマトリックス原料として、CFRC を調製し、その機械的特性向上に関して検討を行った。その結果、CFRC 調製の際、プリプレグシートに対して湿潤雰囲気下で予備乾燥を行うことによってプリプレグ

積層面の接着性が高まり、層間はく離を解消することができた。それに伴って強度が向上するとともに、マクロ的構造への影響も認められた。これらの要因は、適切な湿潤条件下での予備乾燥によって、プリプレグからの急激な脱水とリン酸アルミニウムの加水分解が抑制されたことであると考えられる。

(1995年12月第22回炭素材料学会年会発表)

文 献

- 1) 川村和郎, 藤本司郎, 岩田富雄, 山中清二, 丸山軍二郎, 尾野幹也, 炭素, No. 143, 115-20 (1990).
- 2) 宋 永才, 長谷川良雄, 特殊無機材料研究所編, RISIM Report, 4, 57-116 (1987).
- 3) M. Narisawa, M. Shimoda, K. Okamura, M. Sugimoto and T. Seguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1098-104 (1995).
- 4) 星井進介, 小島 昭, 大井宏志, 諏訪浩史, 大谷杉郎, 炭素, No. 168, 164-68 (1995).
- 5) 岩田美佐夫, 特殊無機材料研究所編, RISIM Report, 7, 119-32 (1990).
- 6) 松尾陽太郎, 金 相東, 安田公一, 大沢栄也, 木村脩七, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 58-62 (1994).
- 7) R. Johansson, *High Temp.-High Press.*, **3**, 719 (1971).
- 8) Y. Ishitobi, M. Shimada and M. Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 458 (1974).
- 9) K. Ioku, K. Yamamoto, K. Yanagisawa and N. Yamasaki, *Phosphorus Research Bulletin*, **4**, 65-70 (1994).
- 10) 浅田雅之, 大神勝利, 中村征四郎, 高橋克明, セラミックス論文誌, **96**, 595-98 (1988).
- 11) T. Kasuga, A. Ichino and Y. Abe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1088-89 (1992).
- 12) 山田興一, 橋本忠紀, 古海好則, セラミックス, **11**, 785-93 (1976).
- 13) 塩田政利, 加藤泰三, 沼田秀二, 旭硝子研究報告, **16**, 89-98 (1966).
- 14) 塩田政利, 加藤泰三, 沼田秀二, 旭硝子研究報告, **20**, 93-102 (1970).
- 15) 谷口泰造, セラミックス, **1**, 66-71 (1966).
- 16) 大谷杉郎, 武田章義, 長井遵正, 林 利幸, 金子友彦, 星井進介, 小島 昭, 炭素, No. 170, 266-72 (1995).
- 17) 星井進介, 小島 昭, 大谷杉郎, 炭素, No. 170, 273-79 (1995).
- 18) 長浜繁夫, 山本 伸, 耐火物, **29**, 415 (1977).
- 19) 鷲尾重昭, 耐火材料, **125**, 16 (1978).
- 20) P. E. Stone, E. P. Egan, Jr., and J. R. Lehr, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 89-98 (1956).