銅-炭素短繊維複合材料の熱膨張挙動

国谷 啓一* 荒川 英夫* 滑川 孝*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 12(1985), pp. 1137-1141

Thermal Expansion Behavior of Randomly Oriented Short Carbon Fiber Reinforced Copper Composites

Keiichi Kuniya*, Hideo Arakawa* and Takashi Namekawa*

We have already reported the development of a new copper-carbon fiber composite which possesses the properties of copper, i.e., the excellent electrical and thermal conductivities and the property of carbon fiber, i.e., a small thermal expansion coefficient⁽¹⁾. The properties of the composite were expected to vary depending on the orientation of fibers. When applying the composite to some electronic devices, however, the properties of the composite have to be isotropic.

For this purpose, several experiments were carried out on the composites with random orientation of short carbon fibers. Results obtained in this study were as follows:

(1) The composite with random orientation of short carbon fibers swelled due to the elastic deformation of random-oriented carbon fiber's skeleton at temperatures above 573 K. It was deduced that in a three-dimensionally isotropic composite such as above-mentioned, the copper matrix softened above 573 K was fractured by the repulsive force of carbon fibers which had been elastically deformed and were released at heating, resulting in the swelling of the composite.

This swelling occurred, when the fiber content was over 20 volume percent or the fiber length exceeded 0.5 mm.

(2) It was found that the addition of carbide forming elements such as titanium was effective to prevent the above swelling.

(Received June 26, 1985)

Keywords: short carbon fiber, copper-carbon composite, random fiber composite, fiber reinforced metal, thermal expansion

I. 緒 言

銅-炭素繊維複合材料は、銅をマトリックスとしているため熱伝導性と導電性にすぐれ、また熱膨張係数が負で小さい炭素繊維で強化されているため、繊維含有量を変えることにより目的とする熱膨張係数が容易に得られる、などの特徴を持っている。したがって、高熱伝導性と高導電性を必要とし、且つ構成する材料の組合せにより必要とする熱膨張係数が異なってくる電気部品などには、銅-炭素繊維複合材料は適した材料と思われる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

銅-炭素繊維複合材料は、繊維の配向方法により異方性

が出てくるが、各種電気部品に適用される場合、等方的な性質が要求される。長繊維を用いた2次元等方性銅-炭素繊維複合材料の諸特性については、既に報告した⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。

他方、3次元等方性を得る方法としては、短かく切断した繊維をランダムに配向するのが一般的である。しかしながら、このようなランダム配向材は著者等の実験によると、高温にさらされると繊維/マトリックス界面のはく離による異常膨張が生じる傾向が認められた。そこで本報告では、短繊維を銅中にランダムに配向した銅-炭素短繊維複合材料(以下 Cu-C 短繊維複合材料と呼ぶ)を試作し、熱膨張挙動と炭素繊維量および繊維長さの関係について調べ

* 株式会社日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi)

ると共に, Ti, Zr などの添加による繊維/マトリックス界面の強化について検討した。

II. 実験方法

1. 原料および試料作製方法

繊維としては, 直径約 $7\mu\text{m}$ の単繊維が 3000 本で 1 束になっている PAN 系の高強度炭素繊維を用いた。この繊維の特性については, 前報⁽¹⁾で述べた。

添加元素としては炭素繊維量調整用の銅の他に, 炭化物を形成することにより繊維/マトリックス界面強度を大きくすることを目的として, 炭化物生成能の大きい(炭化物生成の標準自由エネルギー変化が負で絶対値の大きい)Zr, Ti, Nb, V, W, Cr および $\text{Mo}^{(8)(9)}$ を選んだ。これら粉末の平均粒径は, Cr および V が最も大きく約 $62\mu\text{m}$, 次いで Cu, Mo, Ti, Nb が中間で $5\sim 4\mu\text{m}$, W および Zr は細かく, $2.2\sim 1.6\mu\text{m}$ である。

この繊維束を用い, 各単繊維表面に前報⁽¹⁾で述べた方法で約 $1\mu\text{m}$ 厚さの銅めっきをした。これを $0.5\sim 10\text{mm}$ 長さに切断後, 水中でかくはんし短繊維集合体を作製した。一方, 電解銅粉と添加元素粉末(Zr, Ti, Nb, V, W, Cr, Mo)を所定の配合比に調整後, 3% メチルセルロース水溶液中で混合・かくはんし, Cu-X または X 粉スラリーを作製した。この Cu-X または X 粉スラリーは, 後述するように炭素繊維集合体に含浸・混合されるが, これらの粉末と炭素繊維の比重差が大きいため, 繊維が偏析し易い。そこで, 粘性があって容易に繊維と添加元素粉末などが分離せず, しかも加熱後分解飛散して複合材料中に残存しない溶液について検討した。その結果, 3% メチルセルロース水溶液を用いてあらかじめ Cu-X または X 粉スラリーを作っておき, これを短繊維集合体に含浸混合させると, 繊維表面に銅および添加元素粉末が付着して繊維と添加元素などが均一混合されることが分かった。しかも, ホットプレス中にメチルセルロースは分解飛散することも判明したので, これを採用した。

所定の配合比に調整された Cu-X または X 粉スラリーを炭素繊維集合体に真空含浸後, 回転式ミキサーで混合し, 大気中 373K で乾燥固化させた。その後, これを $\text{N}_2 + 8\text{vol}\%\text{H}_2$ ガス中, 24.5MPa , 1273K , 1.2ks (20 min) の条件でホットプレスした。ホットプレス後得られた Cu-C 短繊維複合材料の形状は, 幅 12mm , 長さ 60mm , 厚さ 4mm である。なお, 得られた試料の見掛け密度は添加元素の粒径によって異なる。粒径の大きい Cr, V を添加した試料では添加元素が偏析して繊維量の粗密が生じ易く, 見掛け密度は理論値の $80\sim 95\%$ であったが, その他の場合は, 理論値の 99% が得られた。

2. 熱膨張測定法

Fig.1 に示すように幅 5mm , 長さ 20mm , 厚さ 2mm の試験片を採取し, 示差型熱膨張測定装置により, 熱膨張

Fig.1 Schematic illustration of specimens (mm) and directions for characteristic measurements. (M.D.: Measuring direction.)

係数が既知の石英標準試料と未知試料の熱膨張差から, 目的とする Cu-C 短繊維複合材料の熱膨張率および熱膨張係数を求めた。熱膨張測定方向はホットプレス方向と直角であり, この時の繊維配向率は約 60% である。測定は N_2 または He ガス中, 加熱速度: 0.067K/s , 測定範囲: 室温 $\sim 1073\text{K}$ の条件で測定し, 熱膨張率を求めると共に室温 $\sim 473\text{K}$ までの平均熱膨張係数を計算した。

3. 板厚増加率測定法

異常膨張の度合を知るため, Fig.1 に示すように採取した幅 12mm , 長さ 30mm , 厚さ 2mm の Cu-C 短繊維複合材料を水素雰囲気中で 1073K , 1.8ks (30 min) 加熱して, 加熱前後の板厚の比を測定し, これを板厚増加率と名付けた。板厚増加率測定方向は, ホットプレス方向と平行である。

なお, 試料の状態並びに炭素繊維表面の Ti などの炭化物層は, 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて観察すると共に, X線マイクロアナライザ (EPMA) で線分析した。

III. 実験結果および考察

1. Cu-C 短繊維複合材料の熱膨張挙動

Fig.2 に Cu-C 短繊維複合材料の熱膨張曲線を示す。ここで用いた炭素繊維の長さは 5mm である。図からわかるように, 炭素繊維量が $30\text{vol}\%$ の No.1 試料の熱膨張曲線は繊維複合材料特有のヒステリシスに近い曲線を描いている。これに対し, 炭素繊維量が $50\text{vol}\%$ の No.2 試料の熱膨張曲線は, 473K 前後までは直線的に膨張し, その後徐々に膨張を続けていくが, 773K 以上になると急激に立ち上り, 1073K まで加熱・冷却して観察すると, 試料にき裂が発生していた。なお, Ti を添加した No.3 試料 (Cu- $13.5\text{vol}\%\text{Ti}$ - $47\text{vol}\%\text{C}$) を比較のために示したが, 後で述べるようにこの試料は Ti 添加により繊維/銅マトリックス界面強度が強化されているため異常膨張が生ぜず, 繊維複合材料特有のヒステリシス曲線を描いている。

Fig.3 は, No.2 試料の加熱前後の光学顕微鏡組織, 並びに加熱後の走査電子顕微鏡組織である。 1073K , 1.8ks (30 min) の加熱処理により, 炭素繊維と銅マトリックスが

Fig.2 Effect of fiber volume contents and addition of Ti on thermal expansion of random composites containing 5 mm long carbon fibers.

Fig.3 Microphotographs showing the effect of heat treatment on 50 vol% random fiber composites.

(a) As hot-pressed.

(b) After heat treatment at 1073 K for 1.8 ks.

はく離して試料内部にき裂が発生し、空洞となっている。

Fig.4 は、Fig.2 における No.2 試料の板厚増加率を示す。573 K 前後から温度上昇にともなって板厚増加率が大きくなっていく。

Cu-C 短繊維複合材料に生じる異常膨張現象の要因として、次のように考えられる。短かく切断した繊維をランダム配向すると繊維がからみ合い、綿状のスケルトンとな

Fig.4 Effect of temperature on ratio of thickness after heat treatment to that before heat treatment of 50 vol% random fiber composite.

る。炭素繊維は弾性体であるため、スケルトンも弾性体になっている。この炭素繊維スケルトンを圧縮し、銅マトリックス内に閉じ込めると、複合材料内部に反発力が内在することになる。このような状態で加熱されると、炭素繊維は高温においても強度が低下せず弾性体を維持しているため、マトリックスの軟化に伴い、繊維/マトリックス界面を起点として炭素繊維スケルトンの反発力によりき裂が発生し、最終的には弾性エネルギーの開放という形で破壊する。

他方、異質の特性を持つ材料で組合わせられることが多い複合材料の熱膨張曲線は、Cu-W 繊維複合材料⁽¹⁰⁾のようにヒステリシス曲線を描く。この曲線に囲まれる面積は、複合材料を構成する素材間の特性差に依存し、これが大きいほど、発生する熱応力も大きい⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。Cu-C 短繊維複合材料の場合、銅と炭素繊維の熱膨張係数が大きく異なっているので、発生する熱応力も非常に大きいと考えられるが、繊維と銅マトリックス間のぬれ性がなく、繊維表面に銅が物理的あるいは機械的に付着しているにすぎない。したがって繊維とマトリックスの結合力は小さく、熱応力が大きくなると繊維/マトリックス界面がはく離しやすい。

異常膨張は、このように繊維の弾性エネルギーが繊維/マトリックス界面の接着強度より大きくなることが主原因となり、更にこれに銅マトリックスと炭素繊維の熱膨張差から生じる熱応力が付加され、繊維/マトリックス界面がはく離して空洞が生じるためと思われる。

2. 熱膨張特性に及ぼす繊維量および繊維長さの影響

Fig.5 に、板厚増加率と炭素繊維含有量の関係を示す。用いた繊維の長さは 5 mm である。図から分かるように、炭素繊維量が 20 vol% 以下になると異常膨張は生じない。

Fig.6 に炭素繊維長さと板厚増加率の関係を示す。繊維長さが 0.5 mm 以下になると、異常膨張は生じないが熱膨張係数が大きくなってしまふ。

短繊維複合材料において繊維強化機構が働くためには、繊維は臨界アスペクト比以上が必要であり、これは繊維とマトリックスの特性によって異なるが、一般に 100 程度である。他方、Cu-C 短繊維複合材料において熱膨張係数が

Fig.5 Ratio of thickness after heat treatment to that before heat treatment at 1073 K for 1.8 ks, versus volume fraction of 5 mm long fiber in random composites.

Fig.6 Thermal expansion coefficient (R.T. ~ 473 K) and ratio of thickness after heat treatment to that before heat treatment at 1073 K for 1.8 ks, versus length of fiber in 50 vol% random composites.

小さくなるのは、繊維強化機構が働き、銅マトリックスの伸びが繊維でおさえられるからである。繊維長さが 0.5 mm の場合、繊維直径は $7\mu\text{m}$ なのでアスペクト比は約 70 であり、繊維長さが 0.5 mm 以下では、臨界アスペクト比以下になる。したがって繊維強化機構の働きが小さくなるため、異常膨張はしないが熱膨張係数も小さくならないと考えられる。

3. 熱膨張特性に及ぼす炭化物生成元素の影響

Fig.7 に添加元素の代表例として、粒径の大きい Cr および粒径の小さい Nb を添加した Cu-C 短繊維複合材料の光学顕微鏡組織を示す。添加元素は原料粉の状態で分散している。このように原料粉に近い形で介在しているのは、

Fig.7 Microphotographs of random composites, as fabricated, containing several carbide forming elements.

(a) Cu-17.3 vol%Cr-44.0 vol%C.

(b) Cu-6.7 vol%Nb-49.0 vol%C.

これらの元素の大部分が銅マトリックスにほとんど固溶せず、化合物も生成しないためである⁽¹³⁾。したがって炭素繊維に接触している元素のみが反応に寄与し、繊維と離れた場所に存在する添加元素は、寄与しない。例えば、Cr の周囲の炭素繊維に、半環状の反応層が認められた。

Fig.8 に、Ti および Zr を添加した Cu-C 短繊維複合材料断面の光学顕微鏡組織、並びに Ti 添加材における炭素繊維部の EPMA 線分析結果を示す。Ti および Zr は前述の他の添加元素の場合と異なり、銅マトリックスに微細分散すると共に、炭素繊維断面外側に白色の反応層が生成されている。また EPMA 線分析結果によると、CK α 線は炭素繊維中心部にピークがあり、TiK α 線は炭素繊維表面の白色層に相当する部分にピークが存在し、これは CK α 曲線と一部重複している。CuK α 線は銅マトリックス部から炭素繊維部に入ると急減する。これらから、顕微鏡組織でみられた炭素繊維外周部の白色層は Ti の炭化物と推察された。

Fig.9 に、添加元素の種類および添加量と Cu-C 短繊維複合材料の板厚増加率の関係を示す。図からわかるように、Ti, Zr および Nb の効果が大きく、特に Ti と Zr は 5 vol% 以上添加すると板厚増加率の減少が顕著である。

各種溶融金属の炭素あるいは炭化物に対するぬれ性に關し、次のような一般的傾向があると言われている⁽¹⁴⁾。溶融金属に種々の元素を添加すると、金属と炭素とのぬれ接触角は添加元素により種々変化するが、炭化物生成能の大きい元素(炭化物生成自由エネルギーが負で絶対値の大きい

Fig.8 Microphotographs of random composites containing Zr or Ti, and line analysis data by EPMA for the specimen (b).

(A) Microphotographs.

(a) Cu-8.7 vol%Zr-47.0 vol%C.

(b) Cu-13.5 vol%Ti-47.0 vol%C.

(B) Line analysis by EPMA.

Fig.9 Ratio of thickness after heat treatment to that before heat treatment at 1073 K for 1.8 ks, of random composites as a function of the amount of additives.

い元素)ほど少量の添加で接触角は小さくなり、ぬれ性が良くなる傾向を示す。

Ti, Zr を添加すると、ある組成比では共晶反応により、マトリックス融点がホットプレス温度 ($1273 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$) 以下を示す⁽¹³⁾。したがってマトリックスが一部溶融状態になり、しかも、これらの元素は炭化物生成能が大きいため、マトリックスと繊維のぬれ性が改善され、繊維表面に炭化物層を形成する。それと同時に、これらは溶融マトリックスと炭化物の界面に拡散し、マトリックスと炭化物の結合をより強くするために作用する。このように炭素繊維/マトリックス界面強度が改善されたため、加熱による板厚増加が阻止されたと推察される。

IV. 結 言

短く切断した炭素繊維を銅中にランダムに配向した Cu-C 短繊維複合材料の熱膨張挙動について検討し、以下の知見が得られた。

(1) Cu-C 短繊維複合材料は、573 K 以上の温度にさらされると、繊維と銅マトリックスがはく離して空洞が生じ、ふくれてしまう。この異常膨張現象は、マトリックスに内在する短繊維スケルトンの弾性応力が主原因となり、繊維量が 20 vol% 以上、あるいは繊維長さが 0.5 mm 以上になると発生する。

(2) 上記異常膨張現象は、Ti, Zr, Nb などの炭化物生成元素を銅マトリックス中に添加することにより、阻止できる。これは炭素繊維表面に Ti などの炭化物層が形成され、炭素繊維/銅マトリックス界面強度が向上するためと推察された。

文 献

- (1) 国谷啓一, 荒川英夫, 金井恒行: 日本金属学会誌, **49**(1985), 291.
- (2) 国谷啓一, 荒川英夫, 金井恒行, 千葉秋雄: 日本金属学会誌, **49**(1985), 906.
- (3) K.Kuniya, H.Arakawa, T.Kanai, T.Yasuda, H.Minorikawa, T.Sakaue and K.Akeyama: *IEEE Proceedings 33rd Electronic Components Conference*, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.,(1983), 264.
- (4) K.Kuniya, H.Arakawa, T.Kanai and T.Yasuda: *IEEE Trans. Components, Hybrids Manuf. Technol.*, **CHMT-6**(1983), 467.
- (5) 国谷啓一, 荒川英夫: 電気学会研究会資料, MR-83-1~5(1983), 35.
- (6) 国谷啓一, 荒川英夫: 複合材料学会, 第61回月例研究会資料, (1983), 13.
- (7) 国谷啓一, 荒川英夫: 複合材料学会誌, **10**(1984), 152.
- (8) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974), 84.
- (9) 日本金属学会編: 金属便覧, 丸善, (1983), 743.
- (10) 国谷啓一, 鈴木秀夫: 日本金属学会講演概要, (1974・4月), 137.
- (11) 中沢興三, 大塚雅彦, 梅川荘吉: 日本金属学会誌, **36**(1972), 1168.
- (12) 複合材料技術集成編集委員会編: 複合材料技術集成, 産業技術センタ, (1976), 488.
- (13) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co.,(1958).
- (14) 戸田莞三, 角田光雄: 表面, **4**(1966), 660.