炭素—ガラス繊維複合材料の物性 に対する後硬化の影響

堀江 典郎*・大内 公耳**

(昭和50年5月15日受理)

Effects of After-curing on the Properties of the Carbon-glass Composite

Michio HORIE,* Koji OUCHI**

* National Research Institute for Pollution and Resources, Kawaguchi, Saitama

** Faculty of Technology, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido

Effects of after-curing in the air and in N_2 gas on properties of the carbon-glass fiber composite are described.

The after-curing temperatures are 230, 250 and 300 $^{\circ}C$., and after-curing period is about 24 hours.

After-cured composites are carbonized at 1000 $^{\circ}C$ in coke powder. The heating rates are as follows: 5 $^{\circ}C/min$ for the temperatures ranging from the room temperature to 200 $^{\circ}C$, 10 $^{\circ}C/hr$ for temperature ranging from 200 to 280 $^{\circ}C$, 2.5 $^{\circ}C/hr$ from 280 to 500 $^{\circ}C$, and 7.5 $^{\circ}C/hr$ for temperature ranging from 500 to 1000 $^{\circ}C$.

Two kinds of glass-cloth phenol resin laminates are used as the samples; resin content of the sample I is about 30%, and that of the sample II is about 51%.

The effects of after-curing are as follows: No difference of the sample shrinkage by both after-curing and carbonization is observed between the specimen cured in the air and that in N_2 gas at all after-curing temperatures. Moreover, there is no significant difference of glass content, real density, bulk density, and porosity between these samples cured in different atmospheres. The weight loss by after-curing for the sample I in the air is smaller than that in N_2 gas to 250 $^{\circ}C$, but for the sample II, no difference is observed.

Flexural strength of the carbonized sample increases with the after-curing temperature. Flexural strength of the sample after-cured in the air is larger than that after-cured in N_2 gas throughout the curing temperatures investigated.

1. 結 言

著者等は先に新しい材料としてガラス繊維—炭素複合材料を開発し¹⁾, これについて諸性質を報告した^{2)~5)}。

この材料では強度は強化材であるガラス繊維の織り方, およびガラス含有率により最高7 kg/mm²程度の曲げ強度が得られ, 通常の黒鉛または炭素材料に比較するとはるかに強度が高く, またそれがガラス繊維の強化作用によるものであることを明らかにした。

この強度を更に高めようとするのが, 本報文の目的であり, 当初フェノール樹脂の後硬化による成型体をより緊密に硬くすることから出発し, 空気中でこれを行うこ

とにより, 酸化も影響して強度がさらに高まり, 後硬化しないときに比較して, 約2倍になるという結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作成法

(1) 試料板作成条件

原料として使用したガラス繊維強化フェノール樹脂試料板***の作製条件は次の通りである。FRP試料板はブリフレグ法により積層し, 加圧成型法を用いて成型・硬化した。

フェノール樹脂: レゾール型フェノール樹脂

強化材: 平織りガラスクロス

成型温度: 130 $^{\circ}C$

* 工業技術院公害資源研究所: 川口市川口3丁目1番1号

** 北海道大学工学部(前公害資源研究所): 札幌市北区北十三条西八丁目

***Fiber glass Reinforced Phenol resin試料板
以下FRP試料板と書く。

成 型 時 間：2時間

成 型 圧 力：140 kg/cm²

樹 脂 含 有 率：試料Ⅰ 30.3 wt %

試料Ⅱ 51.1 wt %

(2) FRP 試料板後硬化条件

FRP 試料板の後硬化処理は次のように行った。

試料板を長さ約 85 mm，幅 26 mm に切り，環状炉中で N₂ 気流中あるいは開放空気中で後硬化した。昇温条件は

2時間 2時間 2時間 2時間

室温～160℃～200℃～230℃～250℃～300℃

24時間 24時間 24時間 24時間 24時間

であり，230℃，250℃，および300℃処理のものを試料とした。

いずれの場合も後硬化処理後はデシケーター中で放冷した。

(3) 炭化方法

後硬化処理をした試料板をコークス粉中に埋め込み，電気炉中で室温～200℃は300℃/時，200～280℃は10℃/時，280～500℃は2.5℃/時，500～1,000℃は7.5℃/時の昇温速度で1,000℃まで加熱炭化した。

2.2 物性測定法

(1) 後硬化処理および炭化に伴う寸法変化

後硬化処理前を100として，処理後の寸法と比較する方法をとった。

(2) 後硬化処理および炭化に伴う重量変化

後硬化処理前の重量を100とし，処理後の重量と比較した。

(3) ガラス含有率

試料約2gをとり，600℃空気中で4時間焼成し，焼成後の重量からガラス質は焼成により変化しないと仮定してガラス含有率(重量%)を測定した。

(4) 炭化率

ガラス含有率より，試料板中のガラス質は焼成により変質しないと仮定して炭化率を計算した。

(5) 気孔率

25℃，水中懸吊法で真比重(D)を，寸法および重量から嵩比重(d)を計算し，この両者から次の式で気孔率(P)を計算した。

$$P = \frac{D-d}{D} \times 100 (\%)$$

(6) 曲げ特性

インストロンフロア型 TT-CM 万能材料試験機を使用し，曲げ特性を測定した。

測定条件はスパン 50.8 mm，幅 24～25 mm，試験速度 1 mm/分である。試験方法は ASTM に準じ，曲げ

強度，曲げ歪み，および曲げ弾性率を計算した。

3. 実験結果および考察

実験結果を一括して Table 1 に示した。

後硬化による寸法の変化はあまり明白な差は生じなかった。また後硬化による重量変化は試料Ⅰについては，250℃までは空气中熱処理の方が N₂ 気流中熱処理物に比して小さいが，試料Ⅱではあまり大きな差はない。同じ雰囲気では熱処理温度が高いほど大きい。

炭化に伴う寸法の変化は差がなかった。炭化に伴う重量変化は両試料共に N₂ 気流中熱処理の方が小さく，また同じ雰囲気では熱処理温度が高いほど大きい傾向を示す。

炭化率は両試料共に 250℃までは N₂ 気流中熱処理物よりも空气中熱処理物の方が高くなる傾向を示す。300℃処理では少し傾向が変り，どの雰囲気でも炭化率は向上するが，N₂ 気流中処理の方が炭化率向上効果は大きい。

ガラス含有率，真比重，嵩比重および気孔率(いずれも 1,000℃焼成物についての値を示す。)に対する後硬化条件の影響はあまり明白でない。

曲げ特性については曲げ強度と曲げ弾性率の変化を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

曲げ強度は両試料ともに空气中熱処理の方が，N₂ 気流中熱処理物に比して強度の向上が著しく，また同じ雰囲気では熱処理温度が高いほど大きな値となる。試料Ⅱについては熱処理温度が 250℃までは後硬化の影響は試料Ⅰに比して顕著ではないが，300℃になると強度の向上効果は明白になる。これは炭素量が多いので酸化による強度向上の効果が 250℃，24時間保持では不充分であるからと思われる。

曲げ歪みは小さく，差も明白でない。

曲げ弾性率については，未処理のものは比して後硬化による増大は大きい，試料Ⅰについては熱処理温度の上昇につれて少し減少の傾向が見られるが，試料Ⅱについては逆に増大の傾向が見られる。これは試料Ⅰでは 230℃で急激に増大することと考え合わせて，酸化・後硬化の影響が 300℃程度ではじめて顕著になると考えて良いであろう。

以上述べてきたように本炭素材料の機械的特性を後硬化処理により顕著に向上させ得ることが明白になった。炭化率・比重・気孔率等に明らかな差がないので原因が良くわからず今後の詳細な検討が必要であるが，窒素気流中において温度の上昇とともに強度が上昇していると同時に，窒素気流中熱処理よりも空气中熱処理の方が Fig. 1 に見るようにやや大きい傾向がある。

Table 1. Properties of the after-cured samples

Sample number	Methods of after-curing	By after-curing				By carbonization				Carbonized sample at 1000 °C							
		Variation of dimension		Weight (%)	Variation of dimension		Weight (%)	Glass content carbon (%)	Yield of carbon (%)	Real density (g/cc)	Bulk density (g/cc)	Porosity (%)	Flexural strength (kg/mm ²)	Flexural distortion (%)	Flexural modulus (kg/mm ²)		
		length (%)	width (%)		length (%)	width (%)										thickness (%)	thickness (%)
I	No-curing	100	100	100	95.81	95.53	93.20	88.31	78.3	63.2	2.37	2.05	13.7	6.1	0.2	2,924	
II					95.79	95.54	93.20	80.99	57.7	67.0	2.21	1.72	22.2	3.6	0.3	1,294	
I	in N ₂ −230°C	99.93	99.89	99.04	95.71	96.03	94.11	91.02	80.0	59.1	2.37	2.07	12.7	9.4	0.2	5,978	
II		99.86	99.83	98.79	97.00	95.51	95.72	86.08	84.63	59.8	64.7	2.18	1.75	19.7	3.7	0.3	1,438
I	in the air −230°C	99.97	99.84	99.41	98.55	95.39	95.71	94.79	90.09	78.8	62.1	2.34	2.07	12.0	11.0	0.2	5,964
II		99.82	99.84	98.79	96.77	95.36	95.71	85.40	83.67	59.2	64.9	2.19	1.75	20.3	4.6	0.3	1,542
I	in N ₂ −250°C	99.94	99.90	98.44	97.45	96.21	96.39	94.88	91.49	79.0	58.4	2.42	2.03	16.4	10.4	0.2	5,453
II		99.87	99.77	98.53	96.56	95.91	95.77	85.64	84.83	59.1	63.6	2.20	1.73	21.3	4.0	0.3	1,601
I	in the air −250°C	99.95	99.80	99.11	98.04	95.69	95.86	94.23	90.79	79.3	60.8	2.36	2.07	12.3	11.5	0.2	5,775
II		99.82	99.69	98.63	96.34	95.63	95.85	85.67	83.61	59.0	64.6	2.21	1.72	22.2	4.8	0.3	1,548
I	in N ₂ −300°C	99.89	99.59	98.83	97.52	95.61	96.12	92.99	90.87	77.6	65.6	2.37	2.03	14.4	11.8	0.2	5,082
II		99.87	99.93	98.84	95.84	95.67	95.75	96.40	85.89	59.1	65.8	2.16	1.73	20.1	6.0	0.3	2,600
I	in the air −300°C	99.95	100.00	98.92	96.63	95.85	96.20	94.38	90.59	77.7	64.8	2.38	1.96	17.5	12.4	0.2	4,935
II		99.86	99.76	99.79	95.71	95.73	95.96	86.45	83.78	58.7	64.9	2.18	1.66	23.7	7.2	0.3	3,126

Fig. 1. The relation between flexural strength and after-curing temperature

Fig. 2. The relation between flexural modulus and after-curing temperature

4. 結 論

レゾール型フェノール樹脂をマトリックスとしたガラス繊維-炭素複合材料を製造するとき、最初の樹脂複合材料の後硬化を高温および空気中で行うと、曲げ強度を後硬化なしの場合の約2倍程度に増加させ得る。

最高曲げ強度 12 kg/mm^2 はガラス状炭素に匹敵する強度⁶⁾であるが、ガラス状炭素に比して製造は比較的に簡単で、また如何なる形状のものも製造し得るという特徴を有しているので、その用途に応じて適当な処理条件を選び後硬化すれば理想的な物性を持つ材料を得ることができよう。

上述の利点から本材料はある程度の機械的特性を持た

せることが可能であるので、他の耐薬品性、耐熱性等の長所を生かして、構造材料として充分に使用に耐える分野があると考えらる。

文 献

- 1) 日本国特許, 第696,131号, Brit. P. No. 1,291,759, U.S.P. No.76,683
- 2) 堀江・大内他, 工化誌, **74**, [10], 2039(1971)
- 3) 堀江・大内他, 日本化学雑誌, 936 (May, 1973)
- 4) 堀江, プラスチックス・エージ, **20**, [2], 69 (1974)
- 5) M.HORIE. Japan plastics age, **12**, [1], 17(1974)
- 6) 武井 武・河嶋千尋編, 新しい工業材料の科学A-8, 炭素と黒鉛製品, 第8章, 金原出版, (1967)

発 売 中

Battelle Memorial Institute Columbus Laboratories

セラミックスの工学特性データ集

Engineering Properties of Ceramics

A4判 パイプファイル式 770頁 定価 30,000円

National Bureau of Standards

標準粉末X線回折数値集

Standard X-ray Diffraction Powder Patterns

第1集	Vol. 1 - Vol. 5	205物質	392頁	定価 9,000円
第2集	Vol. 6 - Vol. 10	241物質	336頁	定価 9,000円
第3集	M-S-1-M-S-5	315物質	318頁	定価 9,000円

粉末X線回折用指数配当図表

A. Frevel の図表

B. Harrington の図表

A4判 75頁
定価 5,000円

National Bureau of Standards

X線分析用 2θ -d対照表

Tables for Conversion of X-ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing

B5判 160頁
定価 5,000円

Plastics Technical Evaluation Center

ガラス繊維強化プラスチックの耐候性

Weathering of Glass Reinforced Plastics

B5判 156頁
定価 5,000円

発行所: 堀越研究所

お問合せ・お申込は

科学技術社

東京都文京区湯島1-5-31
第一金森ビル(03-815-8163 ㊞113)