炭素繊維ペーパー積層による
炭素繊維／炭素複合材の製造小島 昭*・大谷 杉郎**
飯塚 重雄*・長谷川 徹*

(昭和58年8月22日受理)

Preparation of Carbon Fiber Reinforced Carbon
by Lamination of Carbon Fiber PaperAkira Kojima*, Sugio Ōtani**, Shigeo Iizuka*
and Tōru Hasegawa** Gunma Technical College; Toriba-cho,
Maebashi-shi, 371 Japan** Faculty of Technology, Gunma University;
Tenjin-cho, Kiryu-shi, 376 Japan

It was tried to prepare a carbon fiber reinforced carbon (CFRC) plate by the lamination of high performance carbon fiber (CF) paper. A carbon fiber reinforced plastics (CFRP) plate was prepared by laminating 80 sheets of the CF paper which was coated with phenol resin containing some amount of graphite powder, and carbonizing it into CFRC plate (3.5mm in thickness) at a temperature up to 1000°C under nitrogen (Fig. 1).

The CFRC plate underwent the densification, high temperature and hot-press treatments to improve its mechanical strength. The densification treatment did not improve the mechanical strength of the CFRC plate (Table 1). While, by the high temperature treatment (1500°C, 2200°C, and 2500°C), the flexural and shear strength of the CFRC plate remarkably increased and the modulus slightly decreased. The maximum flexural strength was obtained at 2200°C of HTT (Table 2). The thickness of CFRC plate decreased from 3.5mm to 3.2mm with the increase of the treatment temperature from 1000°C to 2500°C (Fig. 4). The X-ray diffraction profiles of the CFRC indicated the growth of graphitic structure at the temperature over 2200°C (Fig. 7). It suggests that the shrinkage of CFRC plate was due to the structural change of the matrix and CF by stress graphitization.

By hot-press treatment (2200°C, 140kg/cm²), the thickness of CFRC plate decreased from 3.5mm to 2.5mm, the bulk density increased to 1.78, the porosity decreased to 12%, and the cross section texture became more homogeneous than that before the treatment. The mechanical properties of this CFRC plate was 150MPa in flexural strength, 39GPa in flexural modulus, and 200MPa in compressive strength, and these values obtained show narrower scatter than that in other cases (Table 2). On the bases of the best properties previously obtained on UD-CFRC samples and of the results in this work, it was assumed that the maximum value of quasi-isotropic CFRC plate is 150–200MPa in flexural strength.

1. 緒 言

* 群馬工業高等専門学校工業化学科：〒371 前橋市鳥羽町 580

** 群馬大学工学部合成化学科：〒376 桐生市天神町

生体用炭素材料に関する研究はこれまでに人工歯根材^{1,2)}、人工心臓弁^{1,2)}および人工靱帯³⁾等について検討が加えられ、一部は臨床試験に供せられ、実用化されて

いるものもある^{4,5)}。著者らは、表面に微細なラーメン (Rahmen) 構造からなる多孔層をもつ炭素人工歯根材 (Fine Rahmen surface carbon implant, 以下FRSインプラントと略記する)を試作し、動物実験に供してきた^{6,7)}。このFRSインプラントは、炭素芯材上にCF (炭素繊維)不織布を貼布し、これにLTPC (低温気相熱分解炭素)を含浸させて、芯材と一体化した表面ラーメン層をつくることにより製造される。その際、ブレード型歯根材の芯材としてはCF繊維を積層して作られたCFRC (炭素繊維/炭素複合材)板を用いてきた。しかし、このCF繊維を積層させたCFRC板は、航空機のブレーキ材料あるいはロケットのノズル等、大型の材料として使用する場合にはあまり問題とならないかも知れないが、人工歯根材のような小型の材料に使用するためには組織のあらすぎることが、特性のパラツキになってあらわれ信頼性を欠くうらみが残る。

そこで、CFが均一に分布した緻密なCFRCをうるために平均繊維長25mmの高性能CFペーパーを、フェノール樹脂をバインダーとして積層させてCFRC板を製造することを試みた。この方法はCF繊維の場合よりもバインダーの塗布および含浸が容易で、そのうえCFペーパー間でCF同志のからみあいが生じ、より三次元的な構造となり布積層よりも比較的等方性の材料となる可能性がある。

このためCFペーパーにあらかじめ、バインダーとしてのフェノール樹脂を含浸させておき、所定枚数積層させた後加圧硬化してCFRP (炭素繊維/樹脂複合材)とし、これを炭素化することによってCFRCとした。さらに機械的強度を増すために緻密化処理、2500℃までの高温処理およびホットプレス処理を行ないCFRCの機械的強度の発現がどこまで可能であるか検討し、CF繊維から作られたCFRCと同程度の機械的強度をもつ緻密なCFRCを製造することを目的とした。

2. 実 験

2.1 CFRC板の製造方法

CFRC板の製造方法のフローシートをFig.1に示す。50×50mm²のCFペーパー (PAN系、日本カーボン(株)製、SH-35Z、厚さ0.31mm、目付33g/m²)にバインダーを塗布した。このバインダーの組成は、フェノール樹脂 (群栄化学(株)製、レゾール型、PL-2211)21w/o、黒鉛微粉末 (日立化成(株)製、HITASOL GP-60、粒径1~3μm)9w/o、メチルアルコール70w/oである。バインダー溶液をボールミル中にいれて2日間回転し、黒鉛微粉末の微粉化およびフェノール樹脂中への分散をはかった。CFペーパーにバインダー液を塗布し風乾し

Fig. 1 Preparation of various CFRC.

た後、80℃の乾燥器中に3~5分間いれ、CFペーパーの表面がべとつかない程度まで乾燥した。その際のバインダーの塗布量はCFペーパーの重量の約2倍を目安とした。次にCFペーパーを所定枚数積層させ150℃に加熱してある2枚のステンレス板の間にいれ、3回のガスぬき操作を行ないながら加圧 (17MPa) し、そのままの状態に30分間保持した。その際、2枚のステンレス板の間にスペーサーをいれておき、CFRP板の厚さを調節した。ステンレス板から取り出した後、180℃の乾燥器中に3日間いれてアフターベーキングを行ない十分に硬化させてCFRPを得た。これを横型管状炉中にいれ、窒素ガスを流しながら20℃/hrの昇温速度で1000℃まで加熱し、この温度に1時間保持してCFRC板を製造した。さらにCFRCの機械的強度を増すためにFig.1の下部に示した緻密化処理、高温処理またはホットプレス処理を行なった。具体的な処理法は下記の通りである。

緻密化処理：CFペーパーを40枚積層して1000℃に焼成して作ったCFRC (4-10)をフェノール樹脂メタノール溶液 (60v/o)中にいれ、既報⁸⁾と同様の方法で気泡が発生しなくなるまで超音波照射し、さらに減圧・加圧処理して樹脂含浸を行なった。樹脂溶液中からとり出したCFRC板は充分硬化させた後、前項と同条件で炭素化した。この操作を2回繰り返して緻密化したCFRC (4-10-D)をえた。

高温処理：CFペーパーを80枚積層して1000℃に焼成して作ったCFRC (8-10)を超高温炉 (進成電炉製作所製、SDS-46-1)中にいれ、Arガスを流しながら20℃/minの速度で所定温度 (1500℃、2200℃、2500℃)まで昇温し、この温度にそれぞれ30分間保持し、高温処理したCFRC (8-15、8-22、8-25)を得た。

ホットプレス処理：試料としてCFRC (8-10) (長さ50mm×幅25mm×厚さ3.5mm)を用いた。このCFRC板を5枚、高周波誘導加熱方式のホットプレス装置 (富士電波工業(株)製)の円筒型黒鉛発熱体中にいれ、CFペ

ーパーの積層面に対して、14 MPaの圧力を加えた状態のままで真空にした後、15℃/minの昇温速度で2200℃まで加熱し、この温度に80分間保持してホットプレス処理を行なった。得られた処理後の試料をCFRC(8-22-P)とする。

2.2 CFRC板のLTPC被覆

FRSインプラントを製造する場合の問題点の一つとして、LTPC層と芯材との接着状況がある。そこで、ホットプレス処理をしたCFRC(8-22-P)上へLTPCの堆積を行ない、接着状況を検討した。このCFRC板のみでは高周波誘導加熱装置(日本高周波(株)製、YKN-5)で所定温度まで加熱することができないので、黒鉛ブロック(30×30×30mm³)の感熱体上において加熱した。装置は既報⁹⁾と同様で、原料にはcis-1,2-ジクロロエチレンを用い下記の条件で行なった。

キャリアガス：アルゴン
堆積温度：850℃
原料ガス濃度：13 v/o
ガス流量：460 ml/min
堆積時間：2時間

2.3 CFRC板の物性測定

かさ比重：ノギスによって求めたCFRC板の実測体積とその重量から算出した。

真比重：JIS R-7212に準じ、1-ブタノール浸液法により求めた¹⁰⁾。

気孔率(空隙率)：CFRCのかさ比重および真比重から算出した¹¹⁾。

CF含有率：CFペーパーの目付(33 g/m²)と積層枚数からCFRC中のCF含有量を求め、それをCFの密度(1.77)で除することによりCFの占める体積を算出し、CFRC中の含有率(v/o)を求めた。

樹脂炭および黒鉛微粉末含有率：CFRCの全容積からCF含有率および気孔率を差引くことにより、両成分の合計含有率を求めた。

収縮率：各処理の前後における試片の寸法をノギスで測定し、収縮率を算出した。

曲げ強度：万能型試験機(東洋測器(株)製、MODEL UTM-4L)の曲げ試験装置(UT1-04)を用い、三点曲げ試験法でCFペーパーの積層面に荷重を加えて測定した。ナイフエッジの規格は、JIS-6911に定められたもので、支点エッジ先端の曲率半径は2mm、加圧くさび先端の曲率半径は5mmである。支点間距離と試片の厚さとの比(s/d)は10、荷重速度は4mm/min、測定試料数はその他の測定も含めいずれも5ヶであった。

曲げ弾性率：上記曲げ強度測定時の荷重-歪曲線の最も勾配の大きい直線部分の傾きより算出した。

圧縮強度：一般に繊維強化複合材の圧縮強度は測定が難しくJISには定められていないので、次の方法により「見掛け上の圧縮強度」を求めた。測定には万能試験機(島津製作所製、RH-10)を用い、25mm/minの荷重速度で行なった。試料形状は幅5mm、厚さ2~4mm、高さ5mmで、CFペーパーの積層面に垂直および平行方向について測定した。後者の測定に当っては、試験機の測定台上に試料片が直立するようにコンパウンドを用いて固定した。

層間せん断強度：上述の曲げ強度を測定した場合と同じ試験機を用いショートビーム試験法($s/d=5$)により測定した¹²⁾。

2.4 CFRCの構造観察および測定

破断面観察：曲げ強度を測定したCFRC板の破断面を走査電子顕微鏡(日本電子(株)製、JSM T-200)で観察した。

断面観察：CFRC板を埋込用樹脂中に埋包し、研磨した後光学偏光顕微鏡(オリンパス光学(株)製、BM)で観察した。

X線回折測定：粉末にしたCFRCを試料とし、X線回折装置により測定した。

3. 結 果

3.1 CFペーパーの積層枚数による影響

目的とした厚さのCFRC板を作るためには、CFペーパーを何枚積層させればよいかわかるために、下記の予備実験を行なった。まず、スペーサーの厚さを2.0mmとし、CFペーパーを20、40および50枚積層させてCFRC板を製造した。えられたCFRC板の表面は平坦で、ゆがみ、

Fig. 2 Variations of flexural strength, thickness of CFRC plate, and bulk density with number of CF paper sheets.

Spacer thickness: 2.0 mm,
Molding pressure: 17 MPa.

ねじれおよび凹凸等は見られなかった。

CFペーパーの積層枚数と、CFRC板の厚さ、かさ比重および曲げ強度との関係をFig. 2に示した。CFRC板の厚さは、20枚および40枚の場合は1.8mmであったが、50枚の場合は2.4mmでCF量が増加したためにCFRPの段階ですでにスペーサーの厚さ2.0mmまで圧縮することができなかった。CFペーパーの積層枚数がふえるとかさ比重および曲げ強度は増加した。この結果から、2.0mmのスペーサーを用いた場合の最適積層枚数は40枚であると判断した。

この40枚積層のCFRCの炭素化収率は78%、炭素化過程での収縮率は厚さ方向で9%、その他の方向での収縮は認められなかった。

3.2 緻密化処理による影響

前記予備実験のCFペーパーを40枚積層させたCFRC(4-10)を用い、フェノール樹脂含浸により緻密化したCFRC(4-10-D)の比重および機械的強度をTable 1に示した。緻密化によってかさ比重は増加し、気孔率は少なくなった。しかし、曲げ強度および曲げ弾性率等に変化はなく、圧縮強度はむしろ若干減少していた。この結果からすれば、緻密化処理は今回行なった条件ではCFRC板の機械的強度に対しては効果的ではなかった。

3.3 高温処理による影響

ブレード型FRSインプラントの芯材用CFRC板の厚みは少なくとも3.5mm程度が必要であるので、前項の予備実験の結果を基にし、4mmのスペーサーを用いCFペーパーを80枚積層させ1000℃で炭素化したCFRC(8-10)を製造し、それについて高温処理を行なった。各HTT(加熱処理温度)における炭素収率をCFRP基準としてFig. 3に示した。2.1の製造条件の項で述べたように、Fig. 3の1000℃までの処理条件は20℃/hrで、それ以上の温度域では20℃/minである。HTTが1500℃まで収率は低下したが、それ以上のHTTでは75%と一定であった。

また、各HTTにおけるCFRC板の厚さおよび収縮率の変化をFig. 4に、CFRP基準(左側縦軸)とCFRC基準(右側縦軸)で示した。CFRC板の厚みはHTTが高くなるにつれてうすくなり、2500℃の場合には収縮率は21%にも達していた。比較のために示したGC(ガラス状炭素)の場合^{13,14)}、HTTが1000℃までに収縮はおわり、それ以上の温度における収縮率は48%と一定であった。

次に各HTTにおけるCFRCの比重、組成および種々の機械的強度をTable 2に示した。HTTが高くなるにつれてかさ比重は高くなっていったが、真比重はHTTが

Table 1 Effects of densification treatment.

	CFRC(4-10)	CFRC(4-10-D)
Bulk density	1.31	1.37
Porosity (%)	31	21
Carbon fiber content (%)	37	37
Resin carbon and Graphite content (%)	32	42
Flexural strength (MPa)	90 (60-120)	90 (80-100)
Flexural modulus (GPa)	24 (15-32)	22 (17-27)
Compressive strength (MPa)	120 (90-150)	90 (70-120)
Interlaminar shear strength (MPa)	9 (8.5-9.4)	8 (7.0-10.0)

Fig. 3 Carbon yield versus heat treatment temperature.

—○— : CFRC plate,
—▲— : Hot pressed CFRC plate,
CFRC (8-22-P).

Fig. 4 Thickness of CFRC plate and shrinkage rate versus heat treatment temperature.

—○— : CFRC plate,
—▲— : Hot pressed CFRC plate,
CFRC (8-22-P),
---●--- : Glassy carbon.

Table 2 Compositions and mechanical properties of various CFRC.

	CFRC (8-10)	CFRC (8-15)	CFRC (8-22)	CFRC (8-25)	CFRC (8-22-P)	CF cloth laminated CFRC*
HTT (°C)	1000	1500	2200	2500	2200	
Hot pressing pressure (kg/cm ²)	—	—	—	—	140	
Bulk density	1.29	1.32	1.43	1.43	1.78	1.50
Density	1.87	1.73	1.90	2.00	2.02	—
Porosity (%)	31	24	25	30	12	—
Carbon fiber content (%)	43	44	47	47	60	—
Resin carbon and Graphite content (%)	26	32	28	23	28	—
Flexural strength (MPa)	↓ 70 ≡ (60-80)	70 ≡ (50-90)	150 ≡ (130-160)	95 ≡ (80-115)	150 ≡ (145-155)	140 ≡ (100-160)
Flexural modulus (GPa)	↓ 47 ≡ (38-57)	42 ≡ (40-44)	40 ≡ (40-45)	23 ≡ (13-35)	39 ≡ (27-52)	40 ≡ (30-70)
Compressive strength (MPa)	↓ 100 ≡ (95-100)	110 ≡ (100-120)	100 ≡ (95-100)	100 ≡ (85-110)	200 ≡ (180-210)	90 ≡ (80-120)
	↓ 80 ≡ (60-120)	110 ≡ (70-150)	80 ≡ (70-80)	60 ≡ (50-70)	60 ≡ (50-60)	80 ≡ (80-90)
Interlaminar shear strength (MPa)	↓ 5.3 ≡ (4.7-7.5)	5.0 ≡ (4.3-5.7)	9.9 ≡ (9.6-10.3)	7.8 ≡ (6.8-9.9)	9.3 ≡ (9.2-9.3)	11.2 ≡ (7.0-13.0)

* Commercially obtained.

1500℃の場合に最小値を示し、その後再び増加する。CF含有率はHTTが高くなるにつれてわずかながら増加し、空隙率は減少した。また、曲げ強度と層間せん断強度はHTTが2200℃の場合に極大値を示した。一方、曲げ弾性率はHTTが高くなるにつれて減少し、圧縮強度はCFRC板への加圧方向にかかわらずHTTが1500℃の場合に最大値を示していた。

曲げ強度測定時の応力-歪曲線はいずれの場合も降伏点を示すこともなく、典型的な脆性破壊の様子を示す。しかし、2200℃以上の試料では割れても完全に二つに分離はしない。破断面のSEM(走査電子顕微鏡)写真をFig. 5に示した。HTTが1000℃のCFRC(8-10)の場合は、マトリックスからのCFのひきぬけはあまり見られない(Fig. 5(1))のに対し、2500℃で熱処理をうけたCFRC(8-25)では、一部に最長30μm程度のCFのひきぬけがみられた。積層面に平行な方向に圧縮加重を加えた時には、HTTが1500℃以下の場合まず最初層間にクラックが入り、4~5ヶの薄板に分裂するのに対し、2200℃以上の場合にはバナナの皮をむくように試料の上部から裂けはじめ、この亀裂が上部1/3程度に進行するまで下部にはクラックの入ることなかった。また、層間せん断強度を求めた際の破壊挙動は、グニャリと折れ曲りCFペーパーの層間でずれが生じていた。

3.4 ホットプレス処理による影響

CFRC(8-10, 厚さ3.5mm)を2200℃でホットプレ

Fig. 5 Fractured surface of various CFRC.
(1) CFRC(8-10), (2) CFRC(8-25),
(3) CFRC(8-22-P).

ス処理を行ない、CFRC(8-22-P)を作った。この処理で、Fig. 4 上段に示したように試料の厚さは大きく減少した。CFRC(8-10)を基準にすれば、約1mm、28%の収縮、CFRPからみれば1.5mm、約38%に相当する。一方、炭素収率はFig. 3にみられたようにホットプレス処理の有無にかかわらずCFRP基準の場合76%と同様であったからTable 2に示したCFRC(8-22-P)のかさ比重はCFRC(8-10)の1.29から1.78に増加した。また、気孔率はホットプレス処理により31%から12%に減少したので、CF含有率は43 v/oから60 v/oまで増加した。

曲げ強度は150 MPaで、ホットプレス処理をしないCFRC(8-22)の場合と同様であったが、測定値のバラツキの幅は()内に示したように小さくなった。Fig. 5 (3)に破断面のSEM写真を示した。このCFRC(8-22-P)の破壊挙動は脆性で、CFのひきぬけはあまり見られなかった。積層面に垂直に加圧した場合の圧縮強度は200 MPaとホットプレス処理をしないCFRC(8-22)や、織布積層品の場合などに比べ約2倍の強度を示した。積層面に平行方向の圧縮では逆にやや小さくなる傾向がみられる。この時の圧縮破壊状況は、前項の高温処理したCFRC板の場合と同じように上部から裂けはじめていた。

さらにこのホットプレス処理をしたCFRC(8-22-P)板に約150 μm のLTPC層を被覆した場合、曲げ強度は160 MPa、曲げ弾性率49 GPaと、LTPC層を被覆する前よりも高くなり、LTPC層はよい接着状況を示して剥離は見られなかった。

3.5 CFRC板の構造観察

偏光顕微鏡で観察した各CFRC板の断面構造を、Fig. 6に示した。HTTが1000℃のCFRC(8-10)の場合には、左側の低倍率写真でみられるようにCFペーパー間に存在する幅広い層状の空隙が認められると共に、右側の写真でわかるようにCFフィラメントの周囲にも多数の空隙が存在していた(Fig. 6(1))。HTTが2200℃以上になるとCFRC(8-22)の左側の写真にみられるようにCFペーパー間の層状の隙間はなくなっていたが、まだ多数の空隙が認められた(Fig. 6(2))。しかし、ホットプレス処理を行なったCFRC(8-22-P)の場合、空隙は極度に少なくなり緻密な断面構造を示していた。ま

Fig. 6 Optical microstructure of various CFRC.

Fig. 7 Change of (002) diffraction profiles with heat treatment and hot pressing.

たCFフィラメント間の平均距離も短くなり、CF密度の高くなっていることも明らかであった (Fig. 6 (3))。

次に高温処理およびホットプレス処理をした試料のX線回折図形を Fig. 7 に示した。HTTが1000℃および1500℃の場合、結晶構造は発達せず添加してある黒鉛微粉末による(002)回折線のみであった。しかし、HTTが2200℃になると $2\theta=26.5^\circ$ のピークの高さがやや高くなり、低角度側へひろがりをもった幅広い非対称ピークとなった。さらに高温処理した2500℃の場合と、ホットプレス処理(2200℃)をした場合のCFRCは、いずれも(002)回折線のピークも高く、するどくなり黒鉛構造の発達したことを示していた。

4. 考 察

布積層で作られたCFRCよりも組織が細かく、試料内の機械的特性のパラッキが少ないCFRCを、CFペーパー積層法でつくることを試みた。そして、ペーパー積層CFRCの機械的強度を増大させるために、緻密化処理、高温処理およびホットプレス処理を行なった。CFRC(4-10)の緻密化は、Table 1 のようにかさ比重を高くし、気孔率を小さくしたが、曲げ強度を大きくするには効果的ではなかった。その理由として、次のことが考えられる。(1)今回緻密化処理に用いたフェノール樹脂はメチルアルコールを40 v/o 含んでいるため、樹脂を含浸する際試料の入っている樹脂溶液を真空デシケーター中にいれ、ポンプで減圧にすると試料からの脱気と共に、メチルアルコールも気化し十分な含浸ができない。(2)硬化過程で、空隙内に含浸された樹脂中のメチルアルコールが除去されるために容積が減少する。(3)炭素化時に、加熱重量減少にともなう新しい空隙が生じるため、最終的に試料内に保持される樹脂炭量は少ない。(4)試料の表面付近に樹脂含浸されると、それよりも内部への含浸は困難になってくる。したがって、CFRCの含浸剤としてはフェノール樹脂よりも炭素収率が高く、溶媒を含まないものを用いる方がこのまじいと考えられる。

ガラス状炭素の容積変化は、HTTが1000℃付近までに完了するのが一般的であった。ところが、今回用いたCFRCはFig. 4に見られるように1000℃以上のHTTでも収縮がつづき、2500℃まではほぼ直線的に増加した。このようなCFRCの高温処理における収縮は、マトリックスの構造変化に関係すると考えられる。そこで、Fig. 7のX線回折図形からマトリックスだけのX線パラメーターを求めようとしたが、CF、樹脂炭および黒鉛微粉末の三成分を含む複合図形で分離が困難なため求められなかった。また、Fig. 5の偏光顕微鏡写真から光学的異方性領域の観察を試みたが、添加してある黒鉛微粉末のた

め識別はできなかった。しかし、木村らはGCとCFとの複合材を黒鉛化温度まで熱処理した場合、CFとマトリックス間の内部応力の蓄積によって、先ずマトリックスがついでCFまで黒鉛化されると報告している¹⁵⁻¹⁷⁾。その他に、Yamada らあるいはP. Caunault らのように、GCと天然黒鉛との複合体を熱処理した場合、GCに著しい黒鉛化が認められる場合もある¹⁸⁻²⁰⁾。Fig. 7に示したCFRCのX線回折の結果でも、HTTが2200℃から黒鉛構造の発達が認められることからすれば、この場合もCFおよび黒鉛微粉末の共存によりマトリックスの黒鉛化が促進されていると考えてよいだろう。GC単独の加熱によりX線回折図形も容積も大きく変化しないことと比較すれば、CFRCの高温での収縮がこのX線的な構造変化と関係のあることは明らかである。Table 2に示した真比重が2200℃以上で増加することと考え合えると、マトリックス炭素の黒鉛化に伴う容積減少によりCFRC全体の収縮が行なわれたものであろう。一方Table 2をみると、かさ比重の増加は2200℃処理までに終り、逆に気孔率は2500℃で明らかに増加している。繊維相互のからみ合いの少ない一方向性のCFRCの場合には、このような気孔率の増加がみられないことからすると、本研究のCFペーパー積層の場合には、2200℃処理物にみられる約20%の収縮率 (Fig. 4, CFRP基準) 以上になると、乱雑にからみ合ったCFがマトリックス炭素の収縮にともなう全体の収縮を妨げているためと考えられる。このためTable 2にみられるようにCFRC(8-22)がかさ比重も大きく気孔率が小さい試料になる。

次に、Fig. 7のホットプレス処理をしたCFRCの回折線ではHTTが2200℃であるにもかかわらず、常圧下で2500℃処理をしたものと同程度の黒鉛化促進が観察される。したがって、加圧処理はCFとマトリックス間の残留応力による黒鉛化をさらに助長し、同時に収縮を妨げているからみ合ったCFの移動を効果的に促進するため大きな収縮を示したものと考えられる。Fig. 5の光学顕微鏡写真の結果もこれらの推測を支持している。

Table 2記載の機械的特性は、上述の構造との間に相関性が見られる。常圧下での熱処理においては、かさ比重が大きく空隙率も小さい2200℃処理物 (CFRC(8-22)) がもっとも大きな曲げ強度を示す。木村、安田らは、2000℃以下のHTTで作られたCFRCが機械的強度も低く、脆性的破壊を示すのは、ガラス状のマトリックス炭素が炭素化時の収縮によりCFを強くしめつけてよく接しているため、破断の進行に際して発生したクラックが容易にCFを切断するためであると述べている²¹⁾。Fig. 7に示したように2200℃処理物ではマトリックス炭素の黒鉛化が進み始めているのが認められ、木村らの指

摘する点についての改善も強度増加に貢献しているものと考えられる。

2500℃処理物では、弾性率が大きく減少する。この現象はFig. 7 にみられるマトリックス炭素を中心とする黒鉛化の進行と関係するものであろう。曲げ強度も2200℃処理物にくらべ低下しており、この原因の一つは前述した理由による空隙率の増加があげられる。しかし一方向材CFRCでは、黒鉛化の進行にともなってCFとマトリックスとの結合力が弱まり、CFの顕著な引き抜き現象がみられるようになり、強度や靱性が増加した^{8, 21)}。この点では本研究の試料はかなり異なった結果である。Fig. 5 (2) にみられるように、ペーパー積層では2500℃処理物でも30 μ m程度のCFのひきぬけは認められたが、一方向材CFRCにあるような顕著なCFのひきぬけではない。これはCFペーパーが、一方向材CFRCに用いられているような長繊維とくらべれば、長さの短い繊維からなること、および方向がランダムであることの双方が関係しているのであろう。このため、ひきぬけにともなうエネルギーの吸収が効果的に現れず、むしろCFとマトリックス炭素との接着強度の低下の方が比較的大きな影響としてあらわれるため、強度が低下したものと思われる。

ホットプレス試料では、かさ比重の増加、空隙率の減少が顕著であるにもかかわらず、常圧下の同温度処理物(CFRC(8-22))にくらべ強度の改善がなされていない。この結果はやや奇異に思われる。しかし、X線回折の結果(Fig. 7)では、黒鉛化進行の程度は常圧下の2500℃処理物と同等またはそれ以上である。この点からすれば、常圧下2500℃処理物と対比する方がむしろ妥当であろう。この見方からすれば、ホットプレスによる密度増加はあきらかに強度改善につながっている。したがって、ホットプレスによる高強度品の作成条件はマトリックス炭素の黒鉛化程度を、常圧下2200℃処理物程度にするような条件と推測される。ホットプレス処理の効果は、圧縮強度の増加と、試料間のバラツキの著しい減少である。これらはいずれも高密度化と均質化の結果として容易に理解される。

CFRPに関する多くの研究によって、一般に一方向材、二方向材および擬似等方材の機械特性がおおよそ、1, 1/2, 1/3程度の比率になることが知られている²²⁾。本研究のペーパー積層CFRCは、構造的には擬似等方性に属するものである。従って一方向性CFRCにくらべ、1/3程度以下の機械的特性になることはやむをえない。一方向性CFRCの特性については、試料の作成条件、強度測定法などによってかなり違った結果が報告されている。本研究の測定条件に近い条件をとった研究の中で、

もっとも大きい値はCFの容積含有率60~65%、かさ比重1.5~1.7程度の試料で、800~1000 MPaの曲げ強度である^{8, 23, 24)}。従って同程度のCF含有率やかさ比重を前提とすれば、230~330 MPa程度が擬似等方性CFRCに期待し得る範囲と考えてよいだろう。しかし、ペーパー積層CFRCは短繊維であり、かつその配列はCFRPにおける長繊維を用いた、例えば(0 $\pm$ 45/90°)s(sは左右対称を示す)の積層構造をとる代表的な擬似等方性材よりは、更にランダムな配列になっている。これらの点を考えると、この方式によるCFRC板の期待しうる値は、典型的な擬似等方性材について考えた上述の値をかなり下まわらざるをえないかも知れない。ただ、CFRC(8-22-P)の緻密化処理や、より適切なホットプレス処理温度などについての検討が不足しているから、それらの検討によっては、今回のCFRC(8-22-P)について得られた曲げ強度150 MPaよりも大きな特性を期待しうると考えている。

本研究は昭和58年度文部省科学研究費(試験研究)の援助を受けて行なったものである。

文 献

- 1) J. C. Bokros, L. D. LaGrange and F. J. Schoen, "Chemistry and Physics of Carbon" (ed. by P. L. Walker Jr), **9**, 103 (1972), Marcel Dekker.
- 2) J. C. Bokros, *Carbon* **15**, 355 (1977).
- 3) D. H. R. Jenkins and B. McKibbin and Z. N. Ralis, *Journal of Bone and Joint Surgery*, Vol. 59, p. 53 (1977).
- 4) G. M. Jenkins, *Clin. Phys. Physiol. Meas.* **1**, 171 (1980).
- 5) 大谷杉郎, 小島 昭, ファインセラミックスNo.3, p. 151 (1982).
- 6) 大谷杉郎, 柳澤定勝, 「ファインセラミックスの最新技術」, p. 208 (1982), シーエムシー社.
- 7) Akira Kojima, Sugio Ōtani, Sadakatsu Yanagisawa, Kunio Nijima and Terushi Iwata, *Carbon*, in press.
- 8) 大谷杉郎, 小島 昭, 飯塚重雄, 星野新吾, 神津正史, *炭素* **1983** [No. 113] 53.
- 9) 大谷杉郎, 小島 昭, 小浜裕司, 桜井 智, *日化誌* p. 494 (1979).
- 10) 炭素材料学会編「炭素材料実験技術, 1」, p. 133 (1978).
- 11) 炭素材料学会編「炭素材料実験技術, 1」, p. 134 (1978).
- 12) 大谷杉郎, 木村 真, 「炭素繊維」 p. 339 (1972).
- 13) 佐藤 博, 山田恵彦, *Symposium on Carbon*, IX-3 (Tokyo, 1964).
- 14) Shigehiko Yamada, Hiroshi Sato and Toshiko Ishi, *Carbon* **2**, 253 (1964).

- 15) Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura and S. Yamada, *Carbon* **12**, 249 (1974).
- 16) 木村脩七, 安田栄一, 田中英彦, 山田恵彦, 窯業協会誌 **83**, [3] 1975, 122.
- 17) 木村脩七, 田辺靖博, 高瀬進行, 安田栄一, 日化誌 1981, (9) 1474.
- 18) S. Nakamura, T. Ishi, S. Yamada, Symposium on Carbon, Tokyo IX-6 (1964).
- 19) P. Caunault, D. du. Chaffaut, *Carbon* **6**, 857 (1968).
- 20) R. D. Reiswig, L. S. Levinson, A. A. O'Rourke, *Carbon* **6**, 124 (1968).
- 21) 安田栄一, 田中英彦, 木村脩七, 炭素 **1980** [No. 100] 3.
- 22) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, 「炭素繊維」 p. 281 (1983), 近代編集社.
- 23) G. M. Jenkins, *Carbon* **15**, 33 (1977).
- 24) E. Fitzer, L. M. Manocha, *Carbon* **18**, 291 (1980).

Carbone 84 International Carbon Conference

標記国際会議が1984年7月2～6日, フランス・ボルドーで開催されます。下記特別講演 11 件のほか一般講演(口頭発表およびポスターセッション)が予定されています。

- Carbons : historical aspects - S. MROZOWSKI - H.E. BLAYDEN
- Techniques for studying structures and textures of carbon materials - A. OBERLIN (C.N.R.S. Orléans)
- Artificial graphites - J. MAIRE (Le Carbone Lorraine)
- Carbon fibers : manufacturing, use and economy (TORAY Industries Inc.)
- Carbon based composites and their future - E. FITZER (Karlsruhe University)
- Chemical vapor deposition - R.J. DIEFENDORF (Rensselaer Polytechnic Institute)
- Carbon-carbon composites : modern methods of production - F. TAUZIN (Aérospatiale)
- Properties and uses of carbon-carbon composites - P. LAMICQ (Société Européenne de Propulsion)
- Intercalated fibers and their physical properties - M.S. DRESSELHAUS (M.I.T.)
- Chemical constitution and evolution of mesophase - I.C. LEWIS (Union Carbide)
- Liquid crystals and carbonaceous mesophase - H. GASPAROUX (Bordeaux I University)

一般講演申込は 100 字以内のアブストラクトを 1983 年 12 月末までに送るよう組織委員会は希望しております。また, 参加申込は 1984 年 4 月 25 日までとなっています。

2nd circular および参加申込御希望の方は下記に御請求下さい。

CARBONE 84
Centre de Recherche Paul Pascal
Domaine Universitaire
33405 TALENCE CEDEX, France

なお, 航空券その他にお困りの方は藤田トラベルサービス (Tel. 052-962-6616 担当 片岡) へ御相談下さい。