

炭素繊維／アルミニウム複合材料の界面について

Study on the Interface of Carbon Fiber Reinforced Aluminum Composite Materials

尹 炯 哲*・大 蔵 明 光*・市野瀬 英 喜*

Hyung Suk YOON, Akimitsu OKURA and Hideki ICHINOSE

1. はじめに

最近、材料に関する要求はますます厳しくなり、軽量、高強度、高弾性率、耐熱性などの特性を同時に満たす材料の開発が望まれている。また、省エネルギー的観点から可動構造材料の軽量化が重要な課題となり、優れた特性を有する繊維強化金属基複合材料が注目されている。その中でもCF/Al複合材料は高比強度、高比弾性率に加えて、優れた高温特性を有し、可動構造材料の面でも大いに期待され、製造法や特性につき盛んに研究されている。しかし、この系の複合材料は炭素繊維とアルミニウムとの濡れにくさと界面での反応による強度の劣化などの問題があり、いまだ実用化に至っていないのが現状である。炭素繊維を用いて複合材料を製造するとき、基本的には炭素繊維自身が有する強度や弾性率などの諸物性が複合材料の性質を支配する重要な因子であることは言うまでもないが、マトリックス金属と繊維の界面挙動にも大きく支配される。本研究では炭素繊維の種類の違いによる界面での反応性とその界面反応が繊維強度に及ぼす影響について比較、検討し、その応用として固相拡散結合により製造したCF/Al複合材料の機械的性質に及ぼす相間化合物の影響について検討した。

2. 試料と実験方法

2.1 炭素繊維とアルミニウムとの界面での反応性

本実験では、Toho Beslon社製(PAN系) (UTS=3.5 GPa, E=220Gpa, fiber dia.=7 μ m, density=1.77g/cm³)とFuji Standard Reserach社製(Pitch系) (UTS=0.84GPa, E=35GPa, fiber dia.=18 μ m, density=1.60 g/cm³)の2種類の炭素繊維を用いて、界面反応と繊維強度の関係および反応性の違いを調べるため、イオンプレーティング法により、炭素繊維の表面にアルミニウムを1.2 μ mを被覆することにより単繊維蒸着複合体を作製し、さまざまな条件で熱処理を行った。熱処理した試

料を5N NaOH水溶液により被覆アルミニウムを溶出し、繊維表面のSEM観察およびTMI社製インストロン型万能引張試験機(TENSILON UTM-II)を用いて、gauge length=20mm, 歪速度=2 \times 10⁻³sec⁻²で単繊維引張試験を行い、界面反応による繊維強度の低下を調査した。また、熱処理した試料を微粉砕し、アルコール中にケンダクさせ、カーボンで補強したマイクロメッシュ上に試料の破片をすくい上げ、透過電子顕微鏡JEM-200CXを用いて加速電圧200KeVにて界面での反応生成物を同定し、熱処理条件および繊維の種類による反応性を比較、検討した。

2.2 CF/Al複合材料の製造および界面観察

PAN系炭素繊維を用いてプラズマスプレー法によりプリプレグシートを作製し、アルミニウムの固相温度範囲でのホットプレス法(5 \times 10⁻⁴Torr)により複合材料を製造した。複合材料の強度に及ぼすプレス温度の影響を調べるため、V_fは20%に一定とし、プレス圧力(78.5 MPa)、プレス時間(15min)、プレス温度500 $^{\circ}$ C、550 $^{\circ}$ C、600 $^{\circ}$ C、640 $^{\circ}$ CでCF/Al複合材料の製造を行った。Fig. 1に示すように、製造した複合材料の厚さ方向にR50で両側0.5mmずつ加工した試験片を用いて引張試験を行った。引張試験は島津製作所製、2tonのオートグラフを用い、クロスヘッドスピード1mm/minで行い、プレス温度による強度変化を調べた。また、引張試験後の破断面をSEMで観察した。

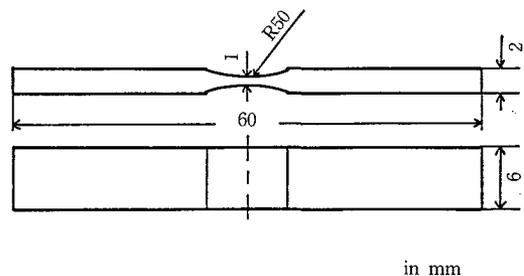


Fig. 1 Geometry of tensile test specimen

*東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

CF/Al複合材料の炭素繊維と反応物の界面，反応物とアルミニウムの界面の結合状態を調べるため，Fig. 2に示すように，製造した複合材料を640°C，10hrで熱処理を行い，樹脂うめをして，断面方向の厚さ0.5mmに切断し，機械研磨で0.1mmまで研磨した。更に，イオン研磨で100~200Åまで研磨した試料を用いて界面のTEM観察を行った。

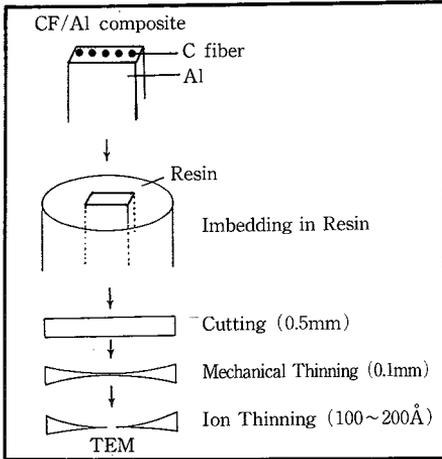


Fig. 2 Preparation of TEM sample (CF/Al composite)

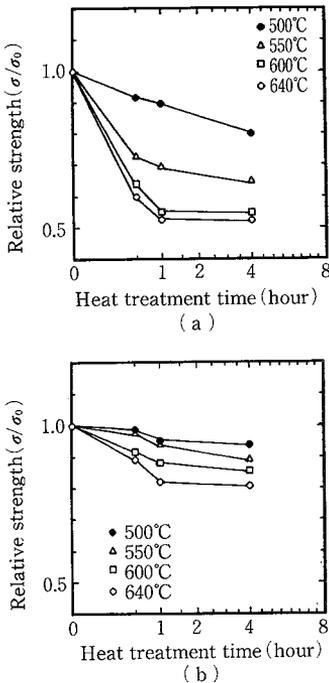


Fig. 3 Relation between relative strength (σ/σ_0) of CF and heat treatment time
 (a) Case of PAN base fibers (b) Case of Pitch base fibers

3. 結果および考察

3.1 界面反応と炭素繊維強度の関係

Fig. 3, に(a)PAN系および(b)Pitch系炭素繊維の相対強度 (σ/σ_0) と熱処理時間，温度との関係を示す。処理温度が高くなるにつれて，また処理時間の経過にしたがって両繊維とも強度が低下することがわかる。Fig. 3(a)のPAN系の場合，処理温度550°Cからの繊維強度の低下が非常に激しく，処理時間よりも処理温度に大きく依存している。Fig. 3(b)のPitch系の場合，処理温度600°Cからの強度低下が大きく，PAN系とPitch系の強度低下を比較すると，Pitch系に比べ，PAN系のほうが大きい。

Photo. 1にイオンプレATING法により，アルミニウムをPAN系およびPitch系炭素繊維に被覆した後，未処理のものおよび640°C，4hr熱処理したものを5N NaOH水溶液で溶出し，表面をSEMで観察した結果を示す。Photo. 1(a)，(c)のように熱処理してない炭素繊維の表面は元の繊維表面と変わらず，被覆過程による強度低下も見られなかった。それに比して，Photo. 1(b)，(d)の640°C×4h熱処理した炭素繊維は，PAN系(b)の場合，表面が荒れていて凹凸が観察され，Pitch系(d)の場合，表面にボイドが観察された。このように界面での

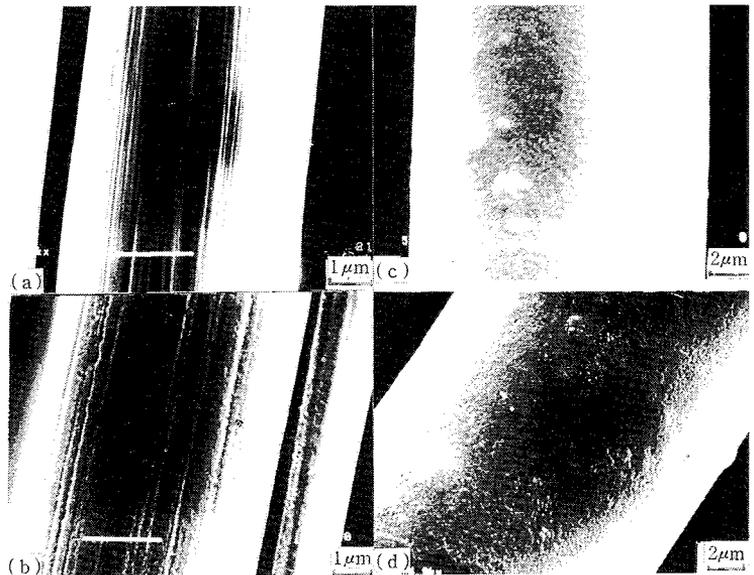


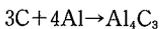
Photo. 1 SEM images of surface of carbon fiber after dissolve the coating Al
 (a) PAN base C. F (No treatment)
 (b) PAN base C. F (H. T. 640°C×4hr)
 (c) Pitch base C. F (No treatment)
 (d) Pitch base C. F (H. T. 640°C×4hr)

反応によって、PAN系の場合、反応が強く起こったノッチ状の部分が、またPitch系の場合は繊維表面のポイドが応力集中源になって強度が低下したものと考えられる。

熱処理した試料についてTEMで反応生成物の同定を行った結果を以下に示す。Photo. 2に反応生成物 (Al₄C₃) が同定された代表的な電子回折パターンの指数付けを示す。Alの回折パターン、Al₄C₃の(110)、(012)面での回折パターンが同定された。それらの結果をTable. 1に示す。○印はAl₄C₃が同定された場合で、×印はAl₄C₃が同定されなかった場合である。この結果により、PAN系炭素繊維の場合550°C、4hの熱処理でAl₄C₃が同定された。また、Pitch系炭素繊維の場合は600°C、4hの熱処理条件でAl₄C₃が同定されることから、PAN系炭素繊維はPitch系炭素繊維に比べ、界面での反応性が高いことがわかる。以上の同定した結果から、PAN系とPitch系炭素繊維の反応性の違いは、炭素繊維を形成している平面分子(あるいは、結晶子)の配向すなわち、炭素繊維の表面構造により異なるものと考えられる。

炭素繊維は多少の差こそあれ基本的には黒鉛と類似の構造を持っている。萩原ら²⁾によると、黒鉛構造においては、比較的不活性な(001)面に代表される基底面と活性な(100)、(110)面に代表されるプリズム面が存在し、その活性なプリズム面では多くの場合、表面酸化物を形成しやすいと言われている。また、基底面の比表面エネルギーは0.14Jm⁻²、プリズム面の比表面エネルギーは4.8Jm⁻²が知られており²⁾、炭素繊維の界面での反応性は基底面とプリズム面が表面に占める割合によって異なるものと考えられる。

また、S. J. Baker³⁾によれば、炭素繊維とアルミニウムとの界面でのAl₄C₃の生成は



の反応式で示され、Al₄C₃の生成および成長は拡散による温度と時間の関数として表されている。

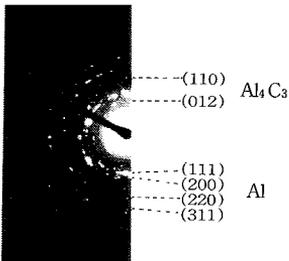


Photo. 2 Indexing of electron diffraction pattern of CF/Al annealed for 4hour at 640°C

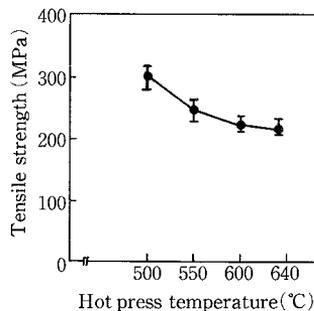


Fig. 4 Relation between tensile strength of C. F/Al composite and hot press temperature

Table. 1 Reactivity of CF and Al examined by electron diffraction

Specimen	PAN-CF		Pitch-CF	
	1	4	1	4
Temp. (°C) \ Time (hr)				
640 °C	○	○	×	○
600 °C	○	○	×	○
550 °C	×	○	×	×
500 °C	×	×	×	×

○ : Al₄C₃ was identified
 × : not identified

3. 2 CF/Al複合材料の強度に及ぼす反応生成物 (Al₄C₃) の影響

Fig. 4にCF/Al複合材料の引張強度とプレス温度との関係を示す。Fig. 4により、プレス温度が高くなるにつれて強度が低下することがわかる。Photo. 3にプレス温度500°Cとプレス温度640°Cで製造した複合材料の引張試験後の破断面をSEMで観察した結果を示す。Photo. 3(a)のプレス温度500°Cでは繊維間へアルミニウムが十分回り込んでおらずその破断面にはプリアウトが観察されるのに比べ、プレス温度640°C(b)の場合、繊維間にアルミニウムが十分回り込み、かつアルミニウム間の拡散も進んでいることがわかる。プリアウトが多く見られるのは界面での結合が弱く、界面を通して応力伝達が不十分であることを示す。プレス温度が高くなるにしたがって界面での結合も進むが、界面反応による強度低下も考

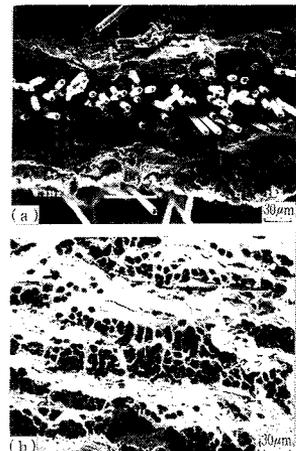


Photo. 3 Fracture surface of CF/Al composites Hot press temperature (a) 500°C (b) 640°C

研究速報

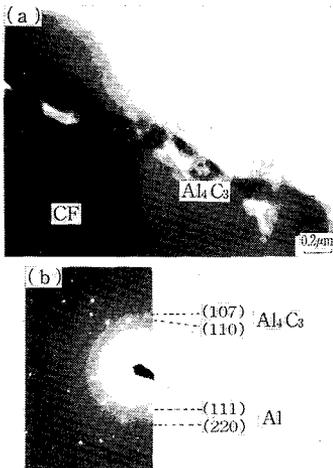


Photo. 4 (a) TEM image and (b) diffraction pattern of precipitate in CF/Al composite

えなければならぬ。Photo. 4にプレス温度640°Cで製造した後、 5×10^{-6} Torrの真空下で640°C×10h熱処理した断面をTEMで観察した(a)明視野像と(b)回折パターンを示す。解析した結果、炭素繊維とアルミニウムとの間に界面が形成され、反応生成物(Al_4C_3)が生成していることがわかった。一般的に⁴⁾、 Al_4C_3 の結晶構造は六方晶系($a_0=3.32 \text{ \AA}$, $c_0=24.89 \text{ \AA}$)の菱面体晶の複雑な構造になっていることが知られており、I. H. Khan⁵⁾によると、界面での Al_4C_3 の生成は炭素とアルミニウムの原子の大きさを考え、炭素原子の大きさがアルミニウム原子の大きさより小さいので、炭素原子がアルミニウムのほうに拡散し、 Al_4C_3 を生成すると指摘している。CF/Al複合材料の界面にこの脆い Al_4C_3 が生成すると、そこから破壊が生じるので、強度が低下するものと考えられる。

Photo. 5にCF/Al複合材料の界面の格子像を示す。Photo. 5(a)のように、炭素繊維とアルミニウムカーバイド(Al_4C_3)の界面をみると、炭素繊維はrandom構造で Al_4C_3 (003)との界面では方向性をもたずに結合されていることがわかる。それに比して、(b)のアルミニウム(Al)とアルミニウムカーバイド(Al_4C_3)の界面ではAl(111)と Al_4C_3 (003)が同じ方向の結晶性を持って結合されており、その界面はエネルギー的にも安定していることがわかる。したがって、界面での破壊はミクロ的には炭素繊維とアルミニウムカーバイド(Al_4C_3)の界面側から始まることが予測できる。

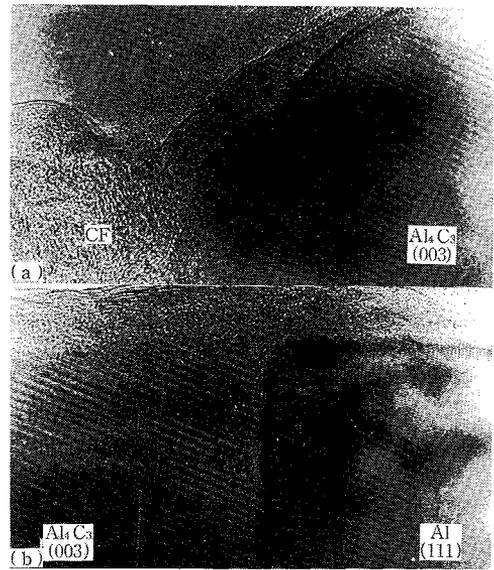


Photo. 5 TEM image of precipitate in C/Al composite

4. 結 言

CF/Al複合材料の強度は炭素繊維とアルミニウムマトリックスの界面に依存し、界面の結合が弱い場合は、繊維とマトリックスの間の応力伝達が十分達成されず、繊維の引き抜け現象が起こる。また、界面において炭素繊維とアルミニウムマトリックス間の結合が進むと、反応生成物(Al_4C_3)が形成され、CF/Al複合材料の強度低下を招く結果となる。

界面での反応性は炭素繊維の表面構造によって異なり、Pitch系に比べ、PAN系炭素繊維のほうが反応しやすく、反応による強度低下も激しいことが明らかとなった。

(1988年3月25日受理)

参 考 文 献

- 1) 萩原茂示, 高橋浩, 東京大学生産技術研究所大型共同研究成果概要, (3)1983, 157.
- 2) J. Abrahamson, Carbon, 11(1973)337.
- 3) S. J. Baker, W. Bonfield, J. Mater. Sci., 13, (1978) 1329-1334.
- 4) G. A. Jeffry and V. Y. Wu, Acta Cryst., 16, 1963, 559.
- 5) I. H. Kan, Met. Trans., vol. 7, 1976, 1281.