

# 繊維強化複合材料の開発研究

## —ホットプレス法による複合材料—

Studies on the Fiber Reinforced Composite Material

— Production of F. R. M by hot press method —

大 蔵 明 光\*・寺 沢 優 一\*\*・本 田 絃 一\*

Akimitsu OKURA, Yuichi TERASAWA and Kouichi HONDA

### 1. はじめに

複合材料の製造として最も広く用いられている方法にホットプレス法がある。この方法は真空中か不活性ガス雰囲気中で加熱しながらプレス成型し、所定の材料を製造するものである。一般の金属材料の加工には完成した技術として広く応用されているが、繊維強化金属材料の製造に利用されてからの歴史は浅く、いまだ種々の問題が残されている。その理由は使用繊維の種類・マトリックスの種類によって製造条件が異なるのと、繊維-マトリックス間の相互拡散の問題、金属間化合物の生成等の問題があるからである。

本稿では炭素繊維、SiC 繊維強化アルミニウム複合材料の製造にホットプレス法を使用し、その製造条件と複合材の強度特性について検討した結果を述べる。

### 2. 実験方法

#### (1) ホットプレスの最適条件の決定

ホットプレス装置の概略図を Fig. 1 に示した。プラズマプレーにより製造したプリプレグシートは成型後約 2 mm の厚さになるように、適当な枚数だけ重ねた ( $V_f$  の調整のためプリプレグシートの厚さがそれぞれ異なる) 後、市販アルミ箔で包み、真空処理後アルゴン雰囲気へ置換し、十分置換された後ホットプレスを行った。この際アルミ箔中に Ti 粉末を混入し、ホットプレス中の酸化を防止した。なおホットプレス用ダイス中への設置の都合上、プリプレグシートの上下に厚さ 0.5 mm のステンレス鋼板を入れ、サンドウィッチ状にしてある。

プリプレグシートは、ダイスが 300~400°C に予熱された状態で設置され、所定の温度に達した後 15 min 間保持し加圧を開始した。加圧法は荷重約 5 ton (~0.8 kg/mm<sup>2</sup>) にて 10 min 間予圧した後、所定の圧力まで 30~60 sec で到達するようにした。

\* 東京大学生産技術研究所 複合材料技術センター(第4部)

\*\* 現KK神戸製鋼所

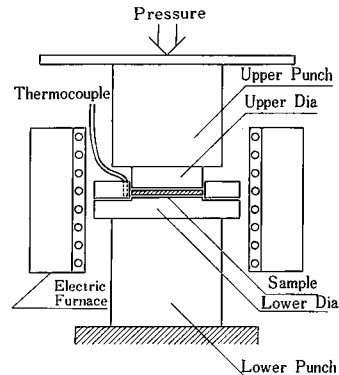


Fig. 1 Schematic diagram of hot press apparatus

加圧終了後はダイスを 300~400°C まで冷却したのち試料をとり出し室温まで冷却した。なお冷却時の処理によっては試料にそりや、曲がりが生じるので均一冷却のため厚さ 10 mm のステンレス鋼板にはさみ冷却した。

ホットプレスの最適条件を決定するために、実験条件として加圧温度、加圧力、加圧時間をそれぞれ 420~610°C、2~9 kg/mm<sup>2</sup>、15~60 min に変化させて試料を作製した。そして引張り強度および組織観察により最適条件を決定した。

#### (2) $V_f$ の測定

$V_f$  の測定には従来より①マトリックス金属を化学的処理によって溶解させ、繊維を抽出する方法、②試験片の断面より、繊維の面積率を求め算出する方法、③マトリックスと繊維との密度差を利用して算出する方法などが用いられている。

本研究では比較的簡便で、非破壊的に測定可能な③の方法によって求めた。

すなわち、

$$\rho_c = \rho_f \cdot V_f + \rho_m (1 - V_f) \quad (2-1)$$

$$V_f = \rho_c - \rho_m / \rho_f - \rho_m \quad (2-2)$$

(2-2)式から  $V_f$  を算出した。なおマトリックスの密度は  $\rho_m = 2.70$  (g/cm<sup>3</sup>)、C.F.の密度  $\rho_{CF} = 1.76$  (g/

研究速報  
 $\text{cm}^3)^{11}$ とし、SiC.Fについては実測値がないため、直径、長さ、重量を測定し算出した。すなわち、 $\rho_{\text{SiC}} = 2.98 (\text{g}/\text{cm}^3)$ とした。

(3) 弾性率の測定

弾性率の測定には横振動自振式内部摩擦測定装置を使用し算出した。

弾性率の算出は

$$E = 0.9635 \times 10^{-8} (l/a), W/b \cdot (f_0)^2 (2-3)$$

ここで、 $E$ : 弾性率 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ),  $l$ : 試片の長さ ( $\text{cm}$ ),  $W$ : 試料の質量 ( $\text{g}$ ),  $a$ : 厚さ ( $\text{cm}$ ),  $b$ : 幅 ( $\text{cm}$ ),  $f_0$ : 共振周波数 ( $\text{c}$ )である。

(4) 引張り試験

試験片は Fig. 2 に示す形状に加工した。常温引張り試験には島津製作所製 5 ton オートグラフを用いた。ただし SiC による複合材については 20 ton オートグラフを使用した。

高温引張り試験には富士電波製 Ther morestor-S を用いた。加熱部は高周波加熱である。予備実験の結果、均熱帯の長さ、温度制御に問題の生ずることを知り、この点への配慮をした。すなわち加熱時に複合材料中の炭素繊維のみに高周波がマッチングし、その結果繊維のみ温度が上がる。また  $V_f$  の違いにより試料内の温度差が大きくなる等の問題が生じた。これの改善はステンレス鋼板の挿入により間接加熱方法をとって制御した。

試験温度はステンレス鋼板の温度が所定温度に達した後、20 min 間保持し (ステンレス鋼板の温度と試料温度が一定になる最低時間を予備実験で確認した) 引張り試験を行った。この際加熱中は零荷重制御を行い、試片の熱膨張によって試片自体に圧縮荷重がかからないようにした。なおクロスヘッドの移動速度は、引張り試験にすべて共通で  $1 \text{ mm}/\text{min}$  とした。

(5) 破面および組織観察

引張り試験後の試片について SEM により破面観察を行った。またホットプレスの条件を決定する場合にマトリックス部が十分にプレスされているか、またマトリックス部の塑性流動が十分かどうかを調べるために、また高温引張り試験後の試片についてもエッチングした後、光学顕微鏡観察を行った。

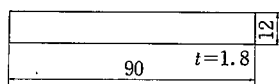
3. 結果および考察

(1) SiC 繊維、炭素繊維の引張り試験

SiC 繊維のゲージ長さを変化させた場合の引張り強度を Fig. 3 に示した。

引張り強度は、ゲージ長さ依存性を示す傾向があり、ゲージ長さ 20 mm のものよりも 100 mm のものの方がやや低い値を示している。これは他の繊維、たとえばボロ

i) Vibration Test Specimen



ii) Tensile Test Specimen

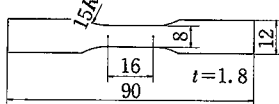


Fig. 2 Schematic illustration of vibration and tensile test specimen

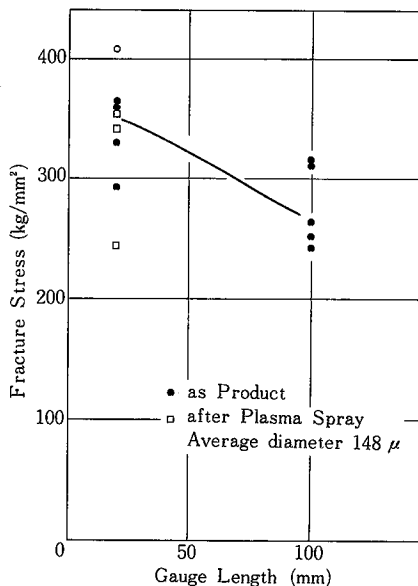


Fig. 3 Fracture stress of Sic Fiber as a function of gauge length

ン繊維<sup>2)</sup>や鉄ウイスキー<sup>3)</sup>についても認められる現象で、これは繊維内部あるいは表面に確率的に存在する欠陥によるものと考えられる。本研究に用いた SiC 繊維は Carbon core に SiC を CVD によって気相蒸着させてあるために SiC 繊維の破壊観察からもわかるように、Carbon core 部と SiC 層との界面に何らかの欠陥が存在し、それが引張り時に応力の集中個所となったものと考えられる。

弾性率についてはゲージ長さ依存性はほとんど見られないが、ゲージ長さ 20 mm のものは 100 mm に較べかなりのバラツキがみられる。これはチャック部をアルミ箱ではさんであるので、設定時の誤差が算出時の歪みに大きく影響し、弾性率のバラツキを生じたものと考えられる。SiC 繊維の特性値を Table 1 に示す。炭素繊維の結果を Table 2 に示した。

Table 1 Propertise of SiC fiber (Avco)  
(Silicon Carbide/Carbon)

TEMP. (°C)	TIME (min) D* (cm <sup>2</sup> /sec)	60	30	15	5	1
600	5.0 × 10 <sup>-8</sup>	751	531	376	217	97
571	2.5 × 10 <sup>-9</sup>	168	119	84	48	22
503	4.2 × 10 <sup>-10</sup>	69	49	34	20	8.9
476	1.9 × 10 <sup>-10</sup>	46	33	23	13	6.0
456	1.1 × 10 <sup>-10</sup>	35	25	18	10	4.5

Table 2 Properties of Carbon Fiber\* (Besfight)

	In this study	Cataloge data
Young's Modulus $E_f$ (kg/mm <sup>2</sup> )	23.8 × 10 <sup>3</sup>	24.2 × 10 <sup>3</sup>
Fracture stress $\sigma_f$ (kg/mm <sup>2</sup> )	282	330
Fracture strain $\epsilon_f$	0.001	0.0138
Density (g/cm <sup>3</sup> )		1.76

(2) ホットプレスと引張り強度

ホットプレスにより複合材料を製造する場合、そのパラメータとして加圧温度、加圧力および加圧時間が考えられる。そこで次のごとく成型条件を設定した。

加圧温度：420, 470, 510, 560, 610°C

加圧力：2, 4, 6, 9 kg/mm<sup>2</sup>

加圧時間：15, 30, 60 min

この設定条件で製造した試験片を前述の寸法に従い機械加工し、引張り試験を行った。なお成型条件を決定するために  $V_f$  をすべて約10%となるように試験片を作製したが、8~18%のパラツキがあったために、 $\sigma_c$  のみの比較でなく、 $\sigma_c/\sigma_{ROM}$  の値を用いて比較した。Fig. 4 に加圧時間 60 min の結果を示した。

まず加圧温度の影響を調べてみると、加圧時間が 60, 30, 15 min のいずれの場合でも、温度510°C以上になると  $\sigma_c/\sigma_{ROM}$  の値はほぼ一定となる傾向を示し、加圧時間が 60 min のものは加圧力が十分であれば、すなわち 9 kg/mm<sup>2</sup> ならば温度 470°Cでも良好な結果が得られることがわかる。

加圧力の影響は加圧時間の長短にあまり左右されることなく、6 kg/mm<sup>2</sup> 以上になると  $\sigma_c/\sigma_{ROM}$  の値がほぼ一定の値となることがわかる。

引張り後の SEM 写真をみると加圧温度 510°C 保持時間 60 min とし、加圧力をパラメータとして考えてみると、加圧力 4 kg/mm<sup>2</sup> の場合のみマトリックス部にポアが残っていることが明らかとなり、プルアウトも認められる。

成型条件 560°C, 9 kg/mm<sup>2</sup>, 60 min の試験片はポア

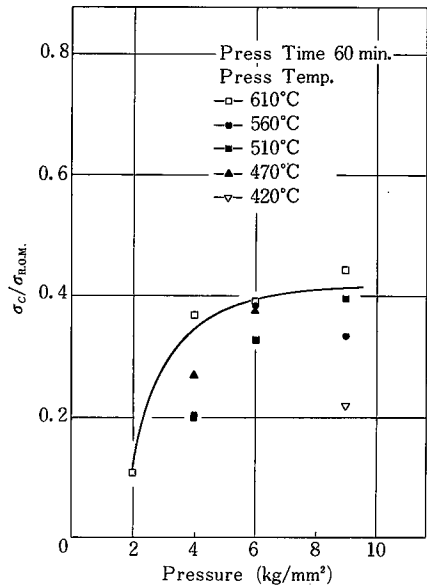


Fig. 4 Effect of pressure of hot press on  $\sigma_c/\sigma_{ROM}$

の存在が認められず、破面にはプルアウトの痕跡もほとんど認められない。マトリックスも延性破壊していることがわかる。また成型条件 560°C, 6 kg/mm<sup>2</sup> の組織観察の結果、この条件でもマトリックスは十分な塑性流動を示し、繊維のまわりを包んでいることがわかる。破断後もプルアウトはほとんど認められず延性破壊が起きていることが確認された。

マトリックス部にポアが存在していると、マトリックス、繊維間の応力伝達が行われなかったり、また引張り試験のときには複合材内のマイクロクラックとしての役割を果たすことが考えられる。したがって複合材の成型にはポアが残らないような条件で製造する必要がある。

次に加圧温度 560°C の場合の予圧から 6 kg/mm<sup>2</sup> まで加圧したときの圧下率と加圧力との関係を Fig. 5 に示した。この図からわかることは、加圧初期で著しく圧下率が增大し、加圧力 5 kg/mm<sup>2</sup> 程度から圧下率はほとんど増加しなくなる傾向を示す。これは多孔質のプリプレグシートが、加圧力の増大に伴い、より密になりさらにマトリックス部の塑性流動が起こり繊維のまわりをうめていくものと考えられる。もちろんプリプレグシート間の拡散も進む、このようなホットプレス法は相互拡散を利用した一種の拡散接合<sup>4)</sup>である。

純アルミニウムの自己拡散の活性化エネルギーと振動数<sup>5)</sup>は、

$$Q = 142 \sim 145 \text{ kJ/mol}$$

$$D_0 = (1.7 \sim 2.3) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

が妥当であるとされている。ここで Fig. 6 に示すモデ

研究速報

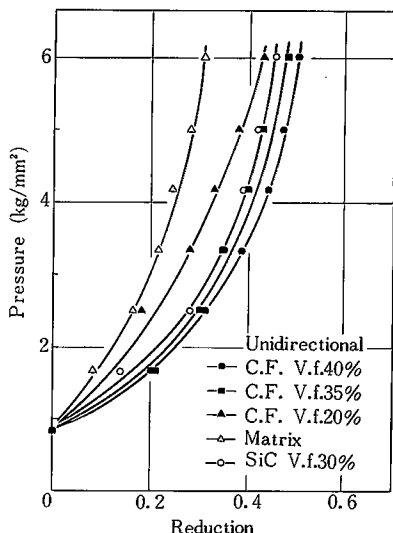


Fig. 5 Relation between reduction and hot pressure

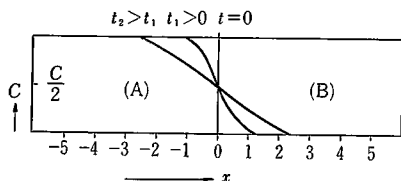


Fig. 6 Diffusion model at surface of contact between (A) and (B) metals

ルを考へてみる。すなわち長さ方向のみの一次元的な拡散を考へると、Fickの第2法則により中心から  $x$  という点の濃度  $C(x)$  は

$$C(x) = \frac{C}{2} \left\{ 1 - \phi \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (3-1)$$

ただし、 $C$  :  $t = 0$  における  $A$  の濃度

$C(x)$  :  $t$  時間後の  $x$  点における  $A$  の濃度

$t$  : 拡散開始からの時間、 $\phi$  : Gauss の誤差関数の値

$D$  : 拡散恒数 いま  $\frac{C}{2} = C_0$  とすれば

$$C(x)/C_0 = 1 - \phi \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3-2)$$

$C(x)/C_0 = 0$  となるときの  $x$  を拡散幅  $d$  と定義する。そして温度と時間をパラメータとして  $d$  を計算すると Table 3 の結果が得られる。

Table 3 Relation between thickness of diffusion zon and pressed time, temperature ( $\mu$ )

	In this study	Cataloge data
Young's Modulus $E_f$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$42.0 \times 10^3$	.....
Fracture stress $\sigma_f$ (kg/mm <sup>2</sup> )	350	336 (480 ksi)
Fracture strain $\epsilon_f$		.....
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.98	.....
Diameter ( $\mu$ )	148	142 (5.6 mil)

Fig. 4 に示した  $\sigma_c/\sigma_{ROM}$  の図から、加圧時間 60 min のときは  $470^\circ\text{C}$  以上、30 min のときは  $510^\circ\text{C}$  以上で比較的良好な複合材の強度が得られている処から、プリプレグシートによる複合材料の製造には最低限上記拡散幅  $d$  が、 $46\mu \sim 49\mu$  以上が必要であることが明らかとなった。

なお、この実験遂行にあたり、ホットプレス装置の使用を許可された2部中川教授および研究室の方々、高温引張り試験機等の使用を許可された1部山田教授および研究室の方々、試料作製に協力いただいた試作工場の方々に感謝いたします。

4. ま と め

まず  $C-Al$  プリプレグシートを重ね、ホットプレス法を使用した場合の条件の設定は、固体間の拡散モデルを使って算出した拡散幅  $d$  が  $46\mu$  以上であれば、プリプレグシート間の接着は十分であることが明らかとなった。この計算結果と実験結果から、プリプレグシートからの複合材の製造は次の条件を充たしておればよいことになる。

加圧力が  $6\text{ kg/mm}^2$  であれば、温度  $470^\circ\text{C}$ 、加圧時間 60 min、 $500^\circ\text{C}$  であれば 30 min、 $550^\circ\text{C}$  であれば 5 min で比較的良好な複合材料が得られる。

(1980年6月9日受理)

参 考 文 献

- 1) Broutman 編 : Composite Materials 1
- 2) 森田, ほか : 日本金属学会誌 36 (1972) 1213
- 3) S. S. Brenner: J. Metals 11 (1962) p. 809
- 4) 平野, : 軽金属 29 (1979) 249
- 5) 幸田, : 日本機械学会講演会概要 (1979) 11