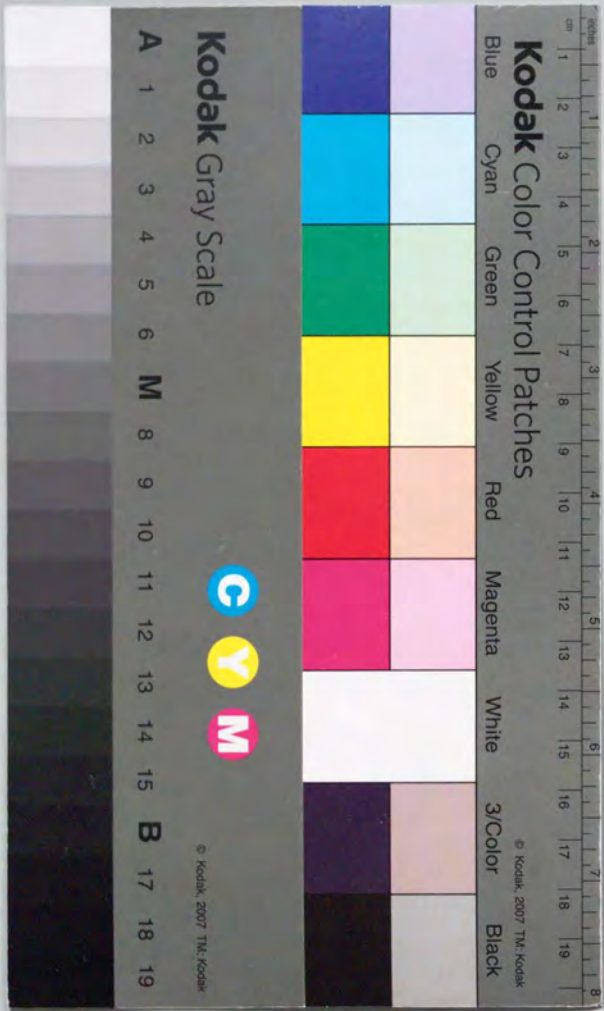


炭素繊維強化炭素複合材料の
力学特性と微細構造に関する研究

濱田 賢一



①

炭素繊維強化炭素複合材料の
力学特性と微細構造に関する研究

指導教官 香山 晃 助教授

材料学専攻 27177 濱田賢一

1995 年 3 月
東京大学・学位論文

目 次

第1章 序論	1
1.1 超耐環境性材料の必要性	2
1.2 C/C 複合材料開発の意義と現状	3
1.3 本研究の概要	3
参考文献	5
第2章 C/C 複合材料概論	7
2.1 緒言	8
2.2 炭素材料の微細構造および解析法	8
2.2.1 X 線回折	9
2.2.2 ラマン分光	12
2.2.3 磁気抵抗測定	13
2.2.4 透過型電子顕微鏡	14
2.2.5 その他の主な微細構造解析手法	15
2.3 炭素繊維	16
2.3.1 炭素繊維の歴史	16
2.3.2 PAN 系炭素繊維	17
2.3.3 メソフェーズピッチ系炭素繊維	18
2.3.4 その他の炭素繊維	20
2.4 炭素マトリックス	20
2.4.1 炭素マトリックスの種類	20
2.4.2 炭素マトリックスの微細構造	22
2.5 C/C 複合材料	23
2.5.1 C/C 複合材料開発の特徴と用途	23
2.5.2 C/C 複合材料の問題点	27
参考文献	34
第3章 炭素繊維の力学特性と微細構造	37
3.1 緒言	38

3.1.1 炭素繊維の力学特性評価	38
3.1.2 炭素繊維の微細構造評価	38
3.2 熱処理による炭素繊維の力学特性変化	39
3.2.1 実験方法	39
3.2.2 結果および考察	39
3.3 熱処理による炭素繊維の微細構造変化	41
3.3.1 実験方法	41
3.3.2 結果および考察	42
3.4 炭素繊維の微細構造—力学特性相関	43
3.4.1 従来の研究にみる微細構造—力学特性相関	43
3.4.2 本研究における微細構造—力学特性相関	44
3.5 C/C 複合材料中の炭素繊維の微細構造と力学特性の変化	44
3.5.1 実験方法	44
3.5.2 結果および考察	46
3.6 結論	50
参考文献	52
第4章 炭素マトリックスの力学特性と微細構造	53
4.1 緒言	54
4.2 実験方法	54
4.3 フェノール樹脂マトリックスの微細構造	55
4.3.1 微細構造の熱処理温度による変化	55
4.3.2 ポア近傍の微細構造	55
4.4 グリーンコーク/フェノール樹脂混合前駆体マトリックスの微細構造	57
4.4.1 ラマンシフトスペクトルの HTT 依存性	57
4.4.2 微細構造の HTT による変化	58
4.5 結論	58
参考文献	60
第5章 C/C 複合材料界面の力学特性と微細構造	61
5.1 緒言	62
5.2 界面力学特性の評価	62

5.2.1 実験方法	62
5.2.2 繊維の押し込み曲線と push-out 挙動	63
5.2.3 push-out 試験における問題点	66
5.2.4 有限要素法による押し込み挙動解析	68
5.2.5 界面強度の HTT 依存性	70
5.3 界面の微細構造観察	71
5.3.1 実験方法	71
5.3.2 繊維側方からの界面微細構造観察	72
5.3.3 クロスセクションの界面微細構造観察	79
5.4 結論	80
参考文献	81
第6章 C/C 複合材料に対する中性子照射効果	83
6.1 緒言	84
6.2 実験方法	84
6.3 炭素繊維に対する中性子照射効果	85
6.3.1 強度に対する影響	85
6.3.2 弾性率に対する影響	87
6.3.3 微細構造に対する影響	88
6.4 C/C 複合材料に対する中性子照射効果	89
6.4.1 曲げ強度に対する影響	89
6.4.2 曲げ弾性率に対する影響	90
6.4.3 微細構造に対する影響	92
6.4.4 試料寸法に対する影響	93
6.5 結論	97
参考文献	98
第7章 C/C 複合材料の力学特性と微細構造の相関	99
7.1 緒言	100
7.2 C/C 複合材料の力学特性の HTT 依存性	100
7.2.1 実験方法	100
7.2.2 FT500Y-UD の結果および考察	101

7.2.3 FT700Y-UD の結果および考察.....	107
7.3 強化繊維の違いによる C/C 複合材料の力学特性の差異	108
7.3.1 FT500Y-UD と FT700Y-UD の力学特性の比較	109
7.3.2 FT500Y-UD と FT700Y-UD の微細構造の比較	111
7.4 C/C 複合材料中の残留応力が力学特性に及ぼす影響.....	112
7.4.1 炭素繊維の弾性率の歪依存性.....	112
7.4.2 C/C 複合材料の弾性率の歪依存性.....	113
7.5 C/C 複合材料中での繊維特性の発現率	114
7.5.1 繊維弾性率の発現率	114
7.5.2 繊維強度の発現率.....	116
7.6 結論.....	118
参考文献	120
結言	121
謝辞	125

第 1 章

序論

1.1 超耐環境性材料の必要性

1957年の史上初の人工衛星打ち上げ以来、国家の威信をかけた米ソ間の激しい宇宙開発競争にともない航空宇宙技術は著しい進歩を見せた。しかしあまりに膨大なコストを要する宇宙計画は徐々に見直しを迫られ、再利用可能な輸送手段が模索されるようになった。そして1980年代からは地球周回軌道への大量輸送手段として宇宙往還機やスペースプレーン計画が各国で起案され、また大陸間極超音速旅客機計画もスタートしている。このような機体の最初の具体化例が米国のスペースシャトルであり、その後も米国の NASP、英国の HOTOL、ドイツの SÄNGER、フランスの STS2000、日本の HOPE、欧州の HERMES などが企画、立案されてきた[1]。これらの機体の設計、開発に際して最も重要な課題のひとつが、大気圏再突入時の空力加熱に耐えうる機体構造材料の開発である。表 1.1[1]に各国で計画されているスペースプレーンの代表的な環境条件を挙げるが、このような極限環境下での使用が可能な超耐環境性構造材料の開発は、スペースプレーン計画全体の成否を左右する重要項目である。すなわち、材料の耐熱温度条件からその範囲を越えないように機体形状、熱制御系、構造設計、飛行経路までが設計、運用上の制限を受けるため、運用性能向上には超耐環境性構造材料の特性向上が不可欠である。逆に設計要求、運用要求により機体構造材料が曝される環境条件は大きく変化するため、要求条件に対する材料の最適設計を可能とするデータベースの構築も急務とされている。

人類が消費する総エネルギーはこの数十年で指数関数的な増加を示してきた。そのエネルギーに占める原子力エネルギーの割合は、1954年に最初の商業用核分裂炉が稼動して以来増加を続けている。近年、地球環境破壊への猛省から化石燃料の大量消費による大気中の CO_2 濃度上昇を抑制する必要性が叫ばれ、エネルギー大量消費型社会からの脱却と代替エネルギー源の開発が進められている。しかし、規制が強まる化石燃料に取って代わりうる新規エネルギー源はいまだ現われておらず、原子力エネルギー源への依存度は今後さらに増加せざるを得ない。しかし核分裂炉の燃料は有限な天然資源であり、また、高速増殖炉での燃料増殖に対する社会的合意も得られていない今日、将来の破滅的なエネルギー危機を回避する次世代エネルギー源として核融合炉の研究開発はその重要性を増している。核融合の研究はプラズマ工学と炉工学との両輪から成り立ってきたが、核融合実験炉の工学設計を控え炉工学、中でも材

表 1.1: スペースプレーンの代表的な環境条件[1]

項目	条件
最高温度:	1800℃(加速上昇時/大気圏再突入時)
最低温度:	-250℃(液体水素燃料タンク壁)
最大動圧:	50kPa(垂直離陸)~100kPa(水平離陸)
最大加速度:	2.5~3.5G
環境雰囲気:	大気圏内…… 解離空気、粒子衝突 大気圏外…… 真空、放射線、 熱サイクル、粒子衝突

料工学の重要性がますます高まっている。特に超高温と高エネルギー中性子の照射に曝されるプラズマ対向材料の高性能化は、プラズマの維持と運転期間の長期化に不可欠であり、超耐環境性構造材料開発の主要なターゲットの1つに挙げられている。

1.2 C/C 複合材料開発の意義と現状

超耐環境性構造材料として研究開発が進められている材料には表 1.2のように各種の先進複合材料、金属間化合物などがある。これら諸材料の中で炭素繊維強化炭素複合材料(C/C 複合材料)は繊維/マトリックスが単一元素から成るため高温でも界面反応を起こさず、また構成元素である炭素は常圧下では融解せず、3447Kで昇華するなど耐熱材料として極めて高い潜在能力を持つ。また黒鉛材料は単結晶で比重が2.25、理論弾性率が1TPa[2]と高比剛性材料として有望であり、航空宇宙用材料としての潜在能力も高い。さらにC/C複合材料は低Z(原子番号)材料であるため、プラズマへの影響が軽微であり同時に低放射化材料でもあるなど、核融合炉プラズマ対向壁材料としての優れた特徴を有している。

このようにC/C複合材料は超耐環境性構造材料として優れた資質を持っており、高性能化、実用化へ向けて高性能繊維、マトリックスの開発による力学特性向上研究が進められている。しかし繊維とマトリックスとの複合化における問題点を定量的に解明し、高性能化に繋げる研究はあまり行われていない。特に繊維強化複合材料において非常に重要な繊維-マトリックス界面に関する知見は乏しく、界面最適化による高性能化は今後のC/C複合材料の研究開発において重要な位置を占めると考えられる。

1.3 本研究の概要

本研究はC/C複合材料の力学特性と微細構造との相関を明らかにし、それに基づいてC/C複合材料高性能化に適した微細構造を提示することを目的としている。本研究におけるC/C複合材料の微細構造-力学特性相関研究手法の概念図を図1.1に示す。繊維強化型複合材料は3つの構成要素、すなわち繊維、マトリックス、界面から成っており、それぞれの要素の力学特性が微細構造に支配されるとともに、3要素が互いに影響を及ぼしあいC/C複合材料の力学特性を支配する。さらにC/C複合材料のマクロ構造、すなわち繊維体積率や強化方法などが加わって最終的な力学、破壊特性を

表 1.2: 超耐環境性構造材料の候補

種類	材料系	代表例
先進複合材料	金属基	W/W
	金属間化合物基	SiC/Ti-Al
	セラミックス基	SiC/SiC
	炭素基	C/C
金属間化合物	Ti-Al系	
	Nb-Al系	

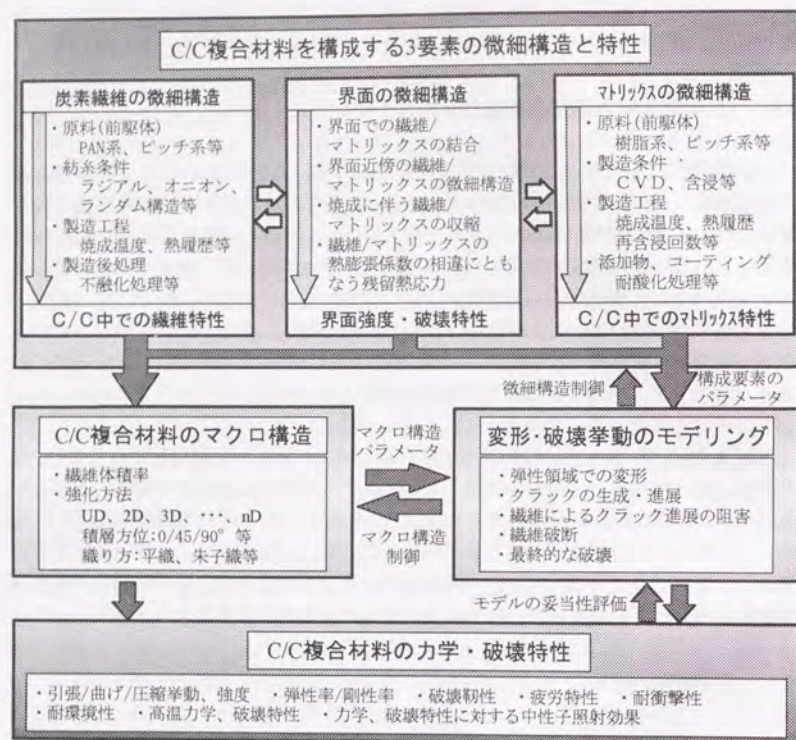


図 1.1: 本研究における C/C 複合材料の微細構造-力学特性相関研究の考え方

決定する。これらの内のある要素が全体の特性に与えている影響を定量的に評価するには、その要素のみを変化させて評価を行う必要があるが、構成要素が相互に影響しあうため実際には困難である。そのため変形、破壊挙動のモデルを作成、検証しそれぞれの影響を浮き彫りにするという手法が必要である。

C/C 複合材料はその製造過程において高温に曝されるため、強化繊維、マトリックスの微細構造、力学特性は複合化前とは異なると考えられる。しかし、製造後の C/C 複合材料から繊維、マトリックスを単体で取り出し、力学試験を行うことは極めて困難である。そのため、C/C 複合材料中での各構成要素の微細構造変化からその力学特性を推定する手法の確立が不可欠である。本研究ではまず、焼成温度制御により微細構造を変化させた炭素繊維の微細構造-力学特性相関を明らかにする。そしてそれを

基に C/C 複合材料中の炭素繊維の力学特性を評価し、複合材料全体の特性と比較して繊維特性がどの程度の効率で利用されているかを評価する。次にマトリックス、界面の微細構造と力学、破壊特性が C/C 複合材料に与える影響を考察し、繊維特性を効率よく利用できる微細構造を明らかにする。さらに中性子照射による通常のプロセスでは得られない微細構造変化が C/C 複合材料に与える影響を考察することにより、微細構造-力学特性相関についての知見を広げるとともに、プラズマ対向材料としての評価を行う。

本研究では C/C 複合材料の力学特性に微細構造が及ぼす影響を明確にするためマクロ構造を一方向強化材に限定し、微細構造解析においてのみ平織積層材も対象とした。また、熱処理により変化した微細構造をパラメーターとして力学、強度特性の評価を行うため、一方向強化材の繊維、マトリックスそれぞれの前駆体は1種類とした。

参考文献

- [1] “平成3年度スペースプレーン用材料の実環境評価技術に関する調査報告書”、日本機械工業連合会、次世代金属・複合材料研究開発協会、1992年
- [2] O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence and T. Weng: J. Appl. Phys., 41(1979)8, 3373.

第 2 章

C/C 複合材料概論

2.1 緒言

炭素材料は炭素化前の原材料の種類、炭素化、黒鉛化過程での処理などにより極めて多様な微細構造をとる。その微細構造を定量的に評価するために種々の解析法に基づく微細構造パラメーターが提案されている。また、微細構造パラメーターでは把握できないナノオーダーの構造解析には透過型電子顕微鏡を用いた組織観察も用いられ、特に繊維マトリックス界面の構造解析に有効と期待される。

C/C 複合材料は炭素繊維と炭素マトリックスからなり、微量の不純物を除けば構成元素が炭素のみである繊維強化型複合材料である。炭素繊維と炭素マトリックスは同様に炭素のみで構成されているにもかかわらず、微細構造の多様性を反映するその特性は様々である。C/C 複合材料はこのような多様な特性をもつ繊維、マトリックスから構成され、さらに複合化に際しての自由度も高いため、極めて広い範囲で特性を変化させることが可能である。

2.2 炭素材料の微細構造および解析法

炭素-炭素原子間には表 2.1 [1] に示すような種々の化学結合が存在し、図 2.

表 2.1: 主な炭素の化学結合と既知、および未知相[1]

Bond coordination	sp^2	sp^2	sp^3	ionic or metallic
	2	3	4	
known	polytine (polytypes)	h-G r-G	c-diamond	
	carumene (polytypes)	i-G (polytypes)	h-diamond (polytypes)	
		C_{60}		
		-i-carbon-		
		-n-diamond-		
unknown	3d- sp^2 Carbophene	bc8	sc bcc fcc β -tin hcp	

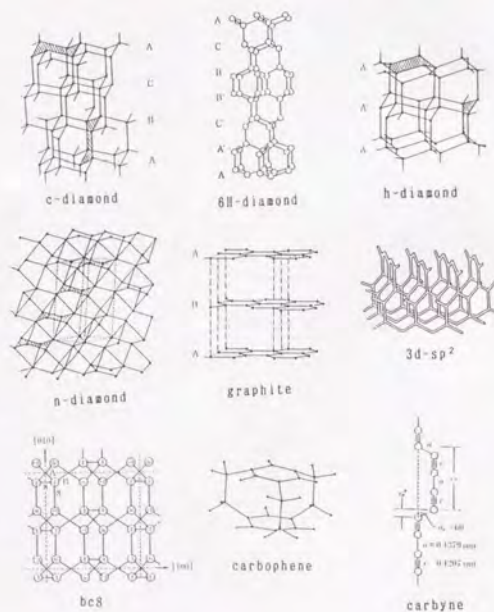


図 2.1: 代表的な炭素の構造[1]

1 [1] に示すような様々な構造の炭素相の存在が検証、考察されている。C/C 複合材料はこの内 sp^2 混成軌道による結合である黒鉛を中心とした組織から構成されている。したがって、C/C 複合材料の微細構造解析では黒鉛構造の解析が中心となる。

黒鉛構造の構成様式を図 2.2 に示す。黒鉛の基本単位は炭素原子の六角網面(ab 面)であり、この平面が c 軸方向に積層した構造をとる。この六角網面構造の面内の広がり、積層方向の厚み、およびそれらの整合性により黒鉛結晶子の特性が決まり、異方性の強いこの黒鉛結晶子の集合状態が黒鉛微細構造の特性を大きく左右する。さらにこの微細構造が集合してマクロ構造を形成し、C/C 複合材料の特性を最終的に決定する。黒鉛の結晶性向上(以下、黒鉛化の進行と呼ぶ)の際は図 2.3 (Marsh-Griffiths モデル [2] を基に作成)に模式的に示すように、この黒鉛結晶子のサイズの増大と整合性向上とが、結晶子間の整合性向上と同時に進行する。図 2.4 に炭素材料において用いられる主な構造解析の手法と解析領域サイズ、解析内容を示す。このうち微細構造解析に用いられる主な手法の概要を以下に示す。

2.2.1 X 線回折

X 線回折は結晶構造解析の有力な手段であり、総合的な構造的特徴を定量的に把握できる利点がある。黒鉛結晶には 3 次元規則性があり、図 2.5(a)[3] に示すように、00 ℓ 面(002, 004 など)、hk0 面(100, 110 など)および hkl 面(112)からの反射が観察される。しかし、黒鉛化の進行が充分でない炭素材料では、図 2.5(b)[3] に示すようなブロードな回折線プロファイルを示す。このようなプロファイルを示す炭素材料は非晶質炭素あるいは無定形炭素(amorphous carbon)と呼ばれるが、完全な非晶質ではなく基本単位はやはり黒鉛の六角網面であり、それらが不規則に積層した構造をとる。このような構造を乱層構造(turbostratic structure)と呼び、図 2.6 に示すように六角網面が平行に積層しているが、c 軸方向には規則性がない。そのため hkl 回折線はまったく認められず、1 枚の六角網面を単位とする 2 次元格子からの回折である特異な非対称性をもつ hk 回折線が観察される。

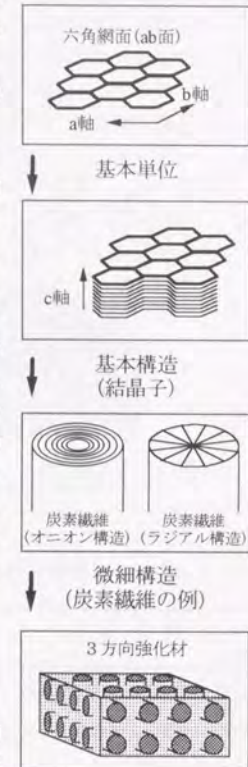


図 2.2: 黒鉛構造の構成様式

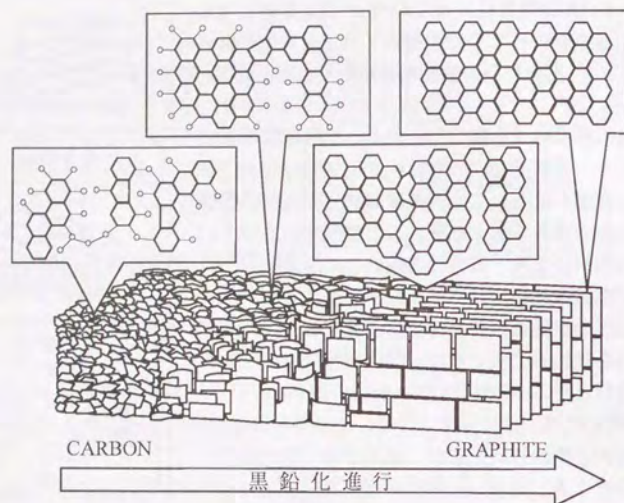


図 2.3: 黒鉛化進行の模式図(Marsh-Griffiths モデル[2]を基に作成)

解析手法	解析領域サイズ			解析内容
	nm	μm	mm	
光学顕微鏡・偏光顕微鏡				マクロ組織、黒鉛の配向性
SEM (走査型電子顕微鏡)				マクロ組織、破断面、結晶方位
磁気抵抗測定				炭素六角網面の配向性
ラマン分光分析				黒鉛の結晶性
XRD (X線回折)				黒鉛の結晶性、結晶構造
TEM (透過型電子顕微鏡)				原子、分子レベルの構造解析
STM (走査型トンネル顕微鏡)				表面の原子レベルの構造解析
EELS (電子線エネルギー損失分光)				表面、微小領域の元素分析 ・不純物、添加元素 ・残存官能基 ・結晶構造解析の補助手段
EDX (エネルギー分散型X線分光)				
EPMA (電子プローブX線分光)				
AES (オージェ電子分光)				
XPS (X線光電子分光: ESCA)				

図 2.4: 炭素材料の構造解析

X線回折において用いられる代表的な構造パラメーターには、回折線プロファイルのピーク角度から算出される平均格子面間隔(d_{00l})、ピークの半値幅から算出される平均結晶子サイズ(L_a , L_c)、結晶配向度などがある。このうち、黒鉛六角網面の配向の程度を示す結晶配向度には数種類のパラメーターが提案されており、 $2\theta = 25 \sim 26^\circ$ 付近に存在する 002 回折線のピークの半値幅や、ピークを $\sin^m \theta$ で近似して得られる m [4]、ピークをガウス関数

$$I(\phi) = (h/\sqrt{\pi}) e^{-h^2 \phi^2} \quad (2.1)$$

で近似し、その配向角の余弦の2乗平均値

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{x/2} I(\phi) \cdot \cos^2 \phi \cdot \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{x/2} I(\phi) \cdot \sin \phi \, d\phi} \quad (2.2)$$

を用いて

$$f = (3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1) / 2 \quad (2.3)$$

と定義する f [5]などが挙げられる。

さらに、六角網面の格子定数 d_{002} [nm]に対し、

$$d_{002} = 0.3440 - 0.0086(1-p) - 0.0064p(1-p) \quad (p < 0.4) \quad (2.4)$$

$$d_{002} = 0.3440 - 0.0086(1-p^2) \quad (p > 0.4) \quad (2.5)$$

と定義される p より $P_1 = 1-p$ と定義する P_1 を黒鉛化度と呼び[6]、黒鉛のグレードを評価するパラメーターとするほか、結晶子内の c 軸方向の格子歪 ϵ_c を

$$\epsilon_c = (d_{002} - 0.3354) (0.3440 - d_{002}) / 0.0043 d_{002} \quad (2.6)$$

[7]もしくは

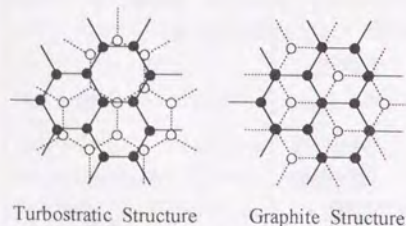
$$\frac{1}{L_c(00l)} = \frac{1}{L_0} + l \cdot \frac{\epsilon_c}{2 \cdot d_{002}} \quad (2.7)$$

ただし l は回折次数、 L_0 は定数

としたり[8]、a 軸方向の格子歪 ϵ_a を hk 回折線から求めた La 値の逆数を $(h^2+k^2+hk)^{1/2}$ に対してプロットした直線の勾配で評価する研究[9]、六角網面の平面度を 004 回折線と 002 回折線の強度比 $I(004)/I(002)$ で評価する研究[10]など、黒鉛化進行の定量評価を行う様々な試みがなされている。

2.2.2 ラマン分光

単一の振動数 ν_0 をもつレーザー光を物質に照射すると、同一の振動数 ν_0 をもつ散乱光(レーリ-散乱光)と振動数 $\nu_0 \pm \nu_1$ ($\nu_1 > 0$)をもつ散乱光(ラマン(Raman)散乱光)とが観測される。ラマン散乱のうち $\nu_0 - \nu_1$ の振動数をもつ成分をストークス散乱、 $\nu_0 + \nu_1$ の振動数をもつ成分をアンチストークス散乱と呼び、入射光とラマン散乱光との振動数差 $\pm \nu_1$ をラマンシフトと呼ぶ。そして、横軸にラマンシフト、縦軸に散乱光の強度をプロットしたものがラマンスペクトルである[11]。ラマンスペクトルでは縦軸は通常任意スケールであり、また横軸は振動数を光速で割った波数すなわち波長の逆数であり、単位は cm^{-1} と表示されることがほとん



- Carbon atoms in the first layer
- Carbon atoms in the second layer

図 2.6: 黒鉛六角網面の乱層構造

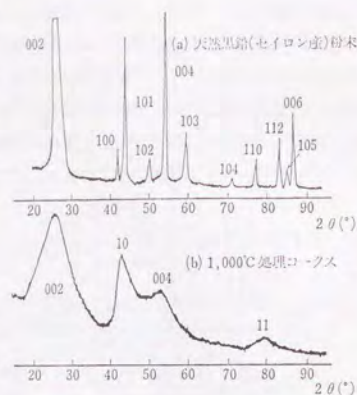


図 2.5: 炭素材料の X 線回折図形[3]

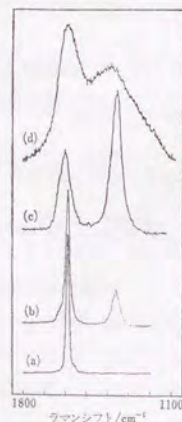


図 2.7: 炭素材料のラマンスペクトルの例[12]

(a)HOPG (highly oriented pyrolytic graphite), (b)熱分解カーボン、(c)グラッシーカーボン、(d)アモルファスカーボン

どである。しかし、SI 単位系では cm^{-1} の使用は認められないので今後は m^{-1} を用いるべきであろう。

図 2.7 に種々の炭素材料のラマンスペクトルの例を示す[12]。黒鉛化の進んだ材料(a)では 1580cm^{-1} 付近に 1 つのラマンシフトピークが観測され、黒鉛化の進行していない材料では 1360cm^{-1} 付近にもう 1 つのピークが観測される。 1580cm^{-1} 付近のピークは六角網面内炭素原子の振動モードに帰属し、黒鉛構造の存在を示す。一方、 1360cm^{-1} 付近のピークの帰属については統

一的な解釈は得られていない[12]が、黒鉛結晶中の種々の欠陥に帰属すると考えられている。また、 1580cm^{-1} 付近のピークの高波数側、 1630cm^{-1} 付近にショルダーバンドが観測されることがあり、このピークは炭素-炭素 2 重結合の振動モードに帰属することから、材料中の非黒鉛化炭素原子の存在を示す指標とされる。

ラマン分光分析において用いられる微細構造パラメーターでは、ラマンスペクトルの 2 つのピークの強度比、 $I_{(1580)}/I_{(1360)}$ を R 値と呼び、結晶子サイズと比例関係にある[13]とされることから広く用いられる。また、黒鉛化進行にともない 1580cm^{-1} 付近のピークが低波数側にシフトし、2 つのピークが鋭くなることが知られているため、 1580cm^{-1} 付近のピークの波数、半値幅をパラメーターとする検討も多くなされており、さらに 1630cm^{-1} 付近のピークと 1580cm^{-1} 付近のピークとの強度比、 $I_{(1630)}/I_{(1580)}$ を非黒鉛化度のパラメーターとする研究[14]などもある。

2.2.3 磁気抵抗測定

磁気抵抗効果は電気抵抗率が磁場の印加によって変化する現象をいう。このような物質に電流を流し、磁場 B を印加したときの抵抗率 ρ の変化率、すなわち磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho$ は、

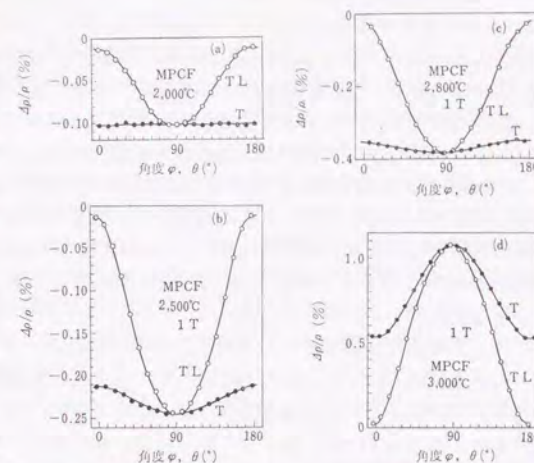


図 2.8: メソフェーズピッチ系炭素繊維における磁気抵抗の方位依存性[16]

$$\Delta\varrho/\varrho = [\varrho(B) - \varrho(0)]/\varrho(0) \quad (2.8)$$

と表される[15]。ここで、 $\varrho(B)$ 、 $\varrho(0)$ はそれぞれ磁場を印加したときとしないときの試料の抵抗率である。炭素材料においては電気伝導は黒鉛六角網面に沿って行われるため、磁気抵抗は層面に対する方位によって強い異方性を示す。これを利用して、磁気抵抗の方位依存性から材料中の黒鉛構造の配向性を明らかにすることができる。図 2.8 に炭素繊維の磁気抵抗測定の結果を示す[16]が、熱処理温度が 2000℃ から 3000℃ へ上昇し黒鉛化が進行するとともに方位依存性が強まっており、黒鉛化にともなう六角網面の配向性向上を示している。さらに、熱処理温度 2800℃ 以下では磁気抵抗値は負の値だが 3000℃ では正の値をとっており、乱層構造から整合性の高い黒鉛構造へと変化したことを示している。

また、異方性の影響を除去した評価を行うため結晶子平均横磁気抵抗、 $(\Delta\varrho/\varrho)_{cr}$ も用いられる[17]。これは、試験片について直交する 3 方向、すなわち磁気抵抗の絶対値の最大値が測定にかかる磁場方向 max、それと垂直な面内で磁気抵抗の絶対値が最小値を与える方向 TLmin、およびこれと直交し磁気抵抗の絶対値の最小値を与える方向 Tmin での磁気抵抗値、 $(\Delta\varrho/\varrho)_{max}$ 、 $(\Delta\varrho/\varrho)_{TLmin}$ および $(\Delta\varrho/\varrho)_{Tmin}$ の和で、

$$(\Delta\varrho/\varrho)_{cr} = (\Delta\varrho/\varrho)_{max} + (\Delta\varrho/\varrho)_{TLmin} + (\Delta\varrho/\varrho)_{Tmin} \quad (2.9)$$

と表し、炭素材料を構成する層面に沿って電流を流し、層面に垂直に磁場を印加したときの磁気抵抗を各結晶子について平均した値に相当する。

2.2.4 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)は材料の内部構造を知る上で強力な手法である。最新の TEM においては倍率は百万倍、分解能は 0.1nm 以下が達成されており、黒鉛結晶子レベルの微細構造モデルの構築に大きな役割を果たしている。

炭素材料の TEM 観察においては、明視野像観察では主に(002)格子像が、暗視野像観察では主に 002、10、11 面が用いられる。黒鉛化の進んでいない材料では、黒鉛六角網面の積層したりボン状の格子像が分岐、旋回、屈曲している像が観察されるが、黒鉛化が進むにつれボン状の像が平行になり、結晶子サイズが大きくなる。また、結晶が重なりあうとその格子間隔に相違のあるときや、同じ格子間隔でも上下がわずかに回転、屈曲している場合には、上部の結晶によって回折された回折波が下部の結晶でさらに回折されるためモフレ線が現れる。モフレ線の解析によった結晶の大きさ、層面の積み重なり枚数、屈曲の曲率を知ることができる。このようなナノスケールでの構造観察から種々の黒鉛結晶子の微細構造[18、19]が提案されているほか、炭素繊維の微細構造解析も盛んに行われている。

維の微細構造解析も盛んに行われている。

また、TEM に電子線エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)を付属させて炭素材料の解析に用いる試みも始まっている。電子線が物質を透過する間に相互作用によって入射電子線のエネルギーからその物質固有のエネルギーの吸収などが起こり透過電子線にはエネルギー損失が認められる。このエネルギー損失のスペクトルを得る手法が EELS である[20]。EELS は TEM に付属させて用いることにより、高分解能像と対応した微視的領域における元素分析、原子配置、化学結合、電子構造に関する情報を得ることができる。炭素材料においては、低エネルギー損失スペクトルにおいて π 電子、 $\pi+\sigma$ 電子によるピークなどが観察され炭素原子の結合状態が解析できるほか、高エネルギー損失スペクトルでは特に非晶質物質の原子配位が解析でき、原子レベルでの構造解析に有力な手段となると期待されている。

2.2.5 その他の主な微細構造解析手法

光学顕微鏡の一種である反射型偏光顕微鏡による試料表面観察により、黒鉛結晶の配向状態を知ることができる。C/C 複合材料においては焼成温度の違いによるマトリックスの配向性の変化を調べるために用いられる[21]など、配向性の相違を簡便に明らかにできる利点がある。

走査型電子顕微鏡

(Scanning Electron Microscope: SEM)はその焦点深度の深さを利用して、試料の形状に関する情報を得るほとんどの場合に用いられる。例えば、試料表面、破断面、表面処理、マクロ欠陥などミリメートルオーダーからサブミクロンオーダーまでの範囲で広く用いられる。黒鉛は良導体ではあるが、低原子番号であるため電子線が透過しやすいという難点もあり、詳細な微細構造解析には試料作製法や観察条件の最適化が必要である[22]。

小角 X 線散乱は繊維中に存在する微小なボイドのサイズ、形状に関する情報を得るために用いられる。散乱パターンからボイドの断面径、長さ、表面積および空隙率を解析することができる[23]。

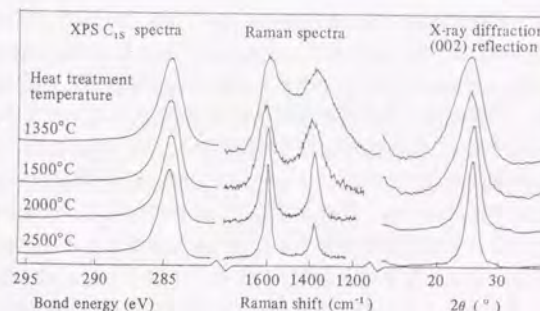


図 2.9: 焼成温度の異なる PAN 系繊維の微細構造解析例[24]

X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS または Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA)は試料表面の元素分析、価数や結合状態に関する情報を得られる。黒鉛材料においては図 2.9[24]に示すように黒鉛結晶に対応するピークが得られ、その半値幅や非対称性からその黒鉛化進行を評価できる[25]。ラマン分光分析では表面からの深さ数十 nm の分析を行うのに対し、XPS 測定では表面数 nm の分析が可能である。

走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)は試料表面の幾何学的原子配列および分光学的特性についての情報が得られる。これまでに、黒鉛表面の原子配列の解析[26]などが行われており、今後は炭素繊維表面や断面の構造解析、界面における黒鉛結晶の結合状態の解析など様々な研究が進められると期待される。

2.3 炭素繊維

2.3.1 炭素繊維の歴史

炭素繊維の歴史[27]は Thomas Edison による白熱灯フィラメントの発明[28]に始まったが、木綿の炭素化に端を発し改良が進められたこの炭素繊維系フィラメントは 1910 年代にはタングステンフィラメントにとって替われ、事実上その寿命を終えた。その後、炭素繊維に再び注目が集まるのは 1950 年代、米ソの宇宙開発競争が本格化した時代である。宇宙飛翔体の大気圏再突入に際しての高温に耐えうる材料が研究され、その結果開発されたのがアブレーション(abrasion、融除)材である。この材料は高温に晒されて融けて分解、蒸発する際に、蒸発潜熱によって熱を吸収するだけでなく、分解ガス層が外気の熱を遮断することにより表面温度の上昇を抑制する。種々の材料がアブレーション材として開発される中、米国の Union Carbide 社の子会社の National Carbon 社がレーヨン繊維を原料とする炭素繊維織物を利用したアブレーション材を、ロケットノズル、大気圏再突入時の断熱材料として開発した。このレーヨン系の炭素繊維はその後も研究開発が進められ、複合材料用強化繊維として宇宙分野での利用が進められたが、後に PAN(Polyacrylonitrile)系、続いてピッチ系炭素繊維の開発が進むと性能面、コスト面ともに競争力を失い 1978 年にその製造は終了した。

次いで登場したのが PAN 系炭素繊維である。PAN 系繊維を加熱すると耐炎性繊維が得られるとの報告は 1950 年になされているが、本格的な研究開発は 1960 年ごろに大阪工業技術試験所で始まった[29]。その後の実用化と量産は日本と英国でスタートし米国が続いたが、製造技術の面では供給量、価格とも日本がリードしている。しかし需要では、全世界で年間約 7,000 トン[30]といわれる消費量のうち米国が約 50%(1987 年度の推定値)を占め、欧州とともに航空宇宙産業での使用が盛んであるが、ソ連邦の崩壊にともなう東西冷戦の終結による航空宇宙分野での需要の変動が注目される。一方、日本を中心とするアジア諸国では利用の中心はスポーツ用品であり際

立った違いを見せている。

ピッチ系炭素繊維は 1970 年に日本の呉羽化学工業社で製造が開始されたが、当初は等方性ピッチを原料としたため力学特性に劣り、等方性ピッチ系繊維は複合材料用強化繊維としてよりも断熱材、摺動材、ブレーキディスクパッドなどとしての利用が中心となっている。メソフェーズ(液晶)ピッチを原料とするメソフェーズピッチ系炭素繊維の生産は 1975 年に米国の Union Carbide 社により開始され、その後の研究開発の進展により PAN 系繊維を上回る特性を発揮するものも開発され、今後の用途開発により現在年間約 200 トン[30]といわれる供給量は大きく伸びると期待される。

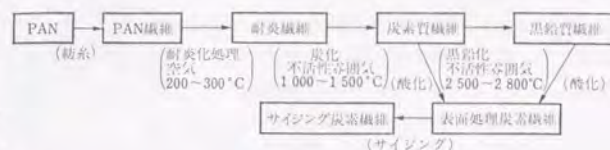


図 2.10: PAN 系繊維の製造工程[31]

2.3.2 PAN 系炭素繊維

図 2.10に PAN 系繊維の製造工程を示す[31]。PAN は化学式 $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN}))_n$ で表される付加重合体で、前処理工程として 200~300℃の空气中で耐炎化処理を行う。得られた耐炎繊維を N_2 ガス中で 1,000 ~ 1,500℃まで加熱し炭素質繊維とする。その後、必要に応じてさらに高温において黒鉛化処理を行い、黒鉛質繊維を得る。

図 2.11に製造工程における化学構造の変化を示す[31]。耐炎化処理工程で酸化された PAN 分子は、はしご型構造に移行する。その後、炭化過程ではしご型分子は縮合反応を起こし、多環芳香族化合物を

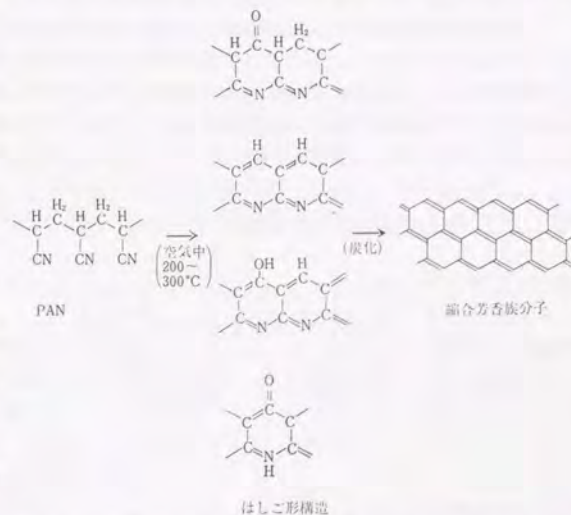
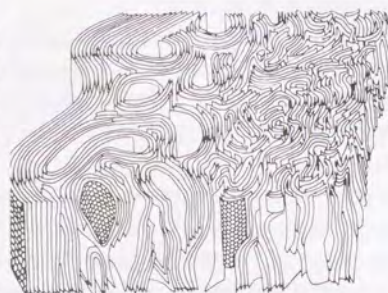


図 2.11: PAN 系繊維の製造工程における化学構造変化[31]

形成して六角網面を広げてゆく。このような工程において六角網面は繊維軸方向に配向し、炭化処理の際に繊維に張力が与えられることによりその配向性を維持する。この配向性の高低が繊維の弾性率の高低と直接結び付くため、製造工程での温度履歴や緊張度により弾性率を制御することが可能であり、一般的に焼成温度が高いほど弾性率は増加する。一方、PAN 系繊維の強度は炭素化過程で



は焼成温度上昇にともない増加するが、黒鉛化過程では逆に減少する。炭素化過程での増加は、芳香族化合物サイズの増大、相互間の架橋の進行、組織の緻密化などによると考えられ、黒鉛化過程での減少は混入無機不純物と炭素との反応によって発生したガスが、空孔を形成するためと考えられている。このため、紡糸原料の精製度や PAN 系繊維表面の清浄度により炭素繊維の強度が大きく変化することが知られている。従来高強度タイプと高弾性タイプとに二分されていた PAN 系繊維だが、このような研究の結果、高強度かつ高弾性タイプの繊維が製造されるようになっており[32]、今後ますますその応用範囲を広げてゆくと期待される。

PAN 系繊維の微細構造は TEM による高分解能観察などにより解析されている[33]が、その構造は高弾性繊維と高強度繊維とは大きく異なることが報告されている[34]。高弾性繊維の場合には図 2.12[35]に一例を示すように、繊維表面と内部とで黒鉛化の程度が大きく異なり、スキンコア構造を示す。スキン部はコア部よりも黒鉛化が進行しており繊維軸方向への配向性が高いこと[36]、また数 nm オーダーのマイクロポアが存在することが知られている。

2.3.3 メソフェーズピッチ系炭素繊維

図 2.13 にメソフェーズピッチ系炭素繊維の製造工程を示す[31]。メソフェーズピッチは主として等方性ピッチから製造されるが、その原料の由来により石炭系

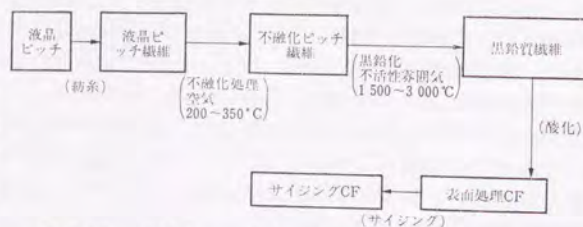


図 2.13: メソフェーズピッチ系炭素繊維の製造工程[31]

ピッチ(コールタールピッチ)と石油系ピッチとに大別される。また、ナフタレンなどの純物質から合成したピッチ[37]を原料とする繊維も研究されている。等方性ピッチは水素化などの化学的処理、溶媒分別、熱処理などの工程を経てメソフェーズピッチ、あるいは同様の異方性、擬似異方性ピッチに調製され紡糸されるが、調製条件などにより繊維の特性は大きく変化する[38]。また、メソフェーズピッチは紡糸時に繊維軸方向に容易に配向し、かつ易黒鉛化原料であるため容易に高弾性炭素繊維が得られるが、紡糸時のノズル形状、紡糸雰囲気温度、紡糸粘度などによりマクロ構造、黒鉛結晶配向性や欠陥構造が大きく変化する[32]。図 2.14 および図 2.15 にノズル形状の例を示すが、このような形状の違いや紡糸中のピッチの流動状態などで繊維のマクロ構造や微視的断面構造が決定づけられる[39, 40]。図 2.16 にメソフェーズピッチ系炭素繊維の断面構造模式図を示すが、ランダム、ラジアル、オニオンなど断面方向のマクロ構造が大きく異なる繊維が製造されている。繊維軸方向の配向性が繊維の弾性率に大きく影響するのに対し、この断面方向の微細構造は繊維の強度特性に大きく影響すると考えられ、弾性率が同程度でも断面方向の黒鉛結晶が微細な繊維の方が高強度であるとの報告[39]がある。このような知見に基づいた原料、プロセスなどの最適化により、高弾性化は容易であるメソフェーズピッチ系繊維の高強度化が進められ、現在では引張り強度 4GPa レベルに達している[30]。今後は 7GPa といわれるピッチ系炭素繊維の微細構造固有の強度[41]を目標に、PAN 系繊維と比較してその低さが問題とされる破断伸びや圧縮強度の向上[42]など、バランスの取れた力学特性を有する繊維の開発が必要であると考えられている[43]。

メソフェーズピッチ系炭素繊維の微細構造に関しては、黒鉛の結晶構造が繊維軸方向に配向した折り重ねシート構造を持つこと、高強度の繊維ほどこのシート構造が微細化していることが、TEM による

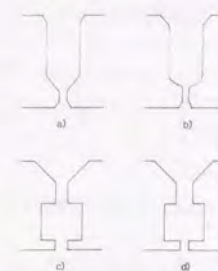


図 2.14: 紡糸ノズルの縦断面形状[32]

a), b): キャピラリー吐出口
c), d): 中間流路拡大

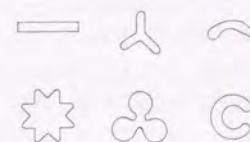


図 2.15: 紡糸ノズルの横断面形状[32]

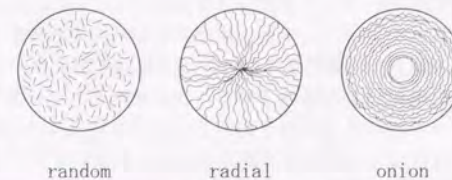


図 2.16: メソフェーズピッチ系炭素繊維の断面構造模式図

高分解能観察などにより示されている[44]。また、黒鉛結晶の一部の配向が繊維軸に平行な方向から大きくミスアライメントになっていることが認められている[45]など、力学特性—微細構造に関する重要な知見が得られている。しかし詳細な観察例は比較的少なく、また繊維の高性能化にともなって様々な断面方向の微細構造を持つ繊維が開発されていることから、今後その重要性はますます高まると考えられる。

2.3.4 その他の炭素繊維

気相成長炭素繊維は低分子有機化合物を微粉繊維金属存在下に加熱し、成長する炭素を気相中で繊維状に成長させて製造される。その直径は1~50 μm 、長さは数 μm から30cmに達するものも得られている。六角網面の配向性が高く、容易に黒鉛化する。特性としては、密度、引張り弾性率は黒鉛単結晶(それぞれ2.25g/cm³、網面方向の理論値で1020GPa[46])とほぼ同等、引張り強度は黒鉛単結晶(網面方向の理論値で180GPa[47])の10%以上のものも存在する[48]。

レーヨン系炭素繊維はレーヨンフィラメントから製造され、最初に工業化された炭素繊維であるが、PAN系、メソフェーズピッチ系繊維に取って替われ現在工業規模での製造は行われていない。レーヨン系で最も高性能な繊維の一つであった Union Carbide 社の Thomel 100 では、引張り強度3.5GPa、引張り弾性率700GPaを達成していた。

等方性ピッチ系炭素繊維は等方性ピッチを原料として製造される。繊維軸方向への微細構造の配向性に乏しいことから強度、弾性率ともに低いが、PAN系、メソフェーズ系に対しコスト面で優位性を持ち、汎用炭素繊維として用いられる。

2.4 炭素マトリックス

2.4.1 炭素マトリックスの種類

C/C 複合材料のマトリックスはその製造法から、CVD (Chemical Vapour Deposition) もしくは CVI (Chemical Vapour Infiltration) と呼ばれる炭化水素ガスを原料とするものと、液状のマトリックス前駆体を原料とするものに大別される。さらに、液状のマトリックス前駆体はピッチ系と樹脂系とに区分される。

CVD 法は原料炭化水素ガスを熱分解し炭素繊維上に直接沈積させる方法で、複雑な形状の繊維織物にもマトリックスを充填できる特徴を持つ。また、C/C 複合材料中のボアやクラックに対してのマトリックス充填を目的として行うものを CVI と呼び、C/C 複合材料マトリックスの緻密化を目的として用いられる。CVD 炭素はその沈積条件により微細構造が変化するが、影響する要因としては原料炭化水素の種類と濃度、熱分解温度、対流時間、熱分解部の形状が重要であるとされている[49]。しかし、微

表 2.2: 各製造法により作製された炭素マトリックスの特徴[52]

Characteristic feature or property	Type of Carbon Matrix		
	CVD	Pitch	Resin
Density	High approx. 2000 kg m ⁻³ , except for isotropic form.	High increases with HTT up to value for graphite.	Low 1300–1600 kg m ⁻³ .
Carbon yield	C directly deposited—no further thermal degradation.	Varies according to pitch composition 50–80% w/w.	About 50% for phenolics increasing to 85% for polyphenylenes.
Porosity	Low, except for isotropic form. Laminar fissures.	Macro-sized gas entrapment pores plus shrinkage and thermal stress fissures.	High microporosity (pore diameter < 1.0 nm) becomes closed above 1000 °C. Macrovoids may be evident, due to vapour evolution during curing of resin.
Microstructure (in the bulk state)	Varies from isotropic to highly orientated laminar forms.	Macro-domains (1–100 μm) showing preferred orientation developed from the mesophase state.	Isotropic—except on the nanoscale, i.e. BSUs are randomly orientated.
Orientational effects within fibre preforms	Strong orientation of laminar matrix with fibre surfaces. Orientation also on crack surfaces within other matrix types if subsequently treated to CVI.	Preferred orientation of lamellae with fibre surfaces—increases as HTT develops the graphitic structure. Modified by pressure pyrolysis.	Preferred orientation at fibre surfaces—but to a much lower extent than other precursors—increases with HTT.
Graphitizability/crystallinity	Laminar forms highly graphitizable, can have L_c and L_a > 200 nm after 3000 °C HTT.	Highly graphitizable L_a , L_c usually less than 100 nm.	Normally non-graphitizing.
Purity/composition control	Controlled by gas phase composition—enables other elements to be incorporated into deposit (e.g. Si, B).	Controlled by source—can be high purity. Not easy to incorporate other elements except as powders.	As for pitch.
Reactivity to oxidizing gases	Very low reactivity for highly oriented pyrographite.	Low reactivity decreases with HTT.	Usually high reactivity due to micro-pore network—decreases with HTT but still relatively high.
Thermal expansion	Depends on preferred orientation—can be highly anisotropic, approaching values for the crystal in the two major directions.	Depends on domain orientation—expansion partly accommodated by lamellar cracks. $1\text{--}5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.	Isotropic in bulk. $\sim 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
Thermal and electrical conductivity	Determined by preferred orientation—approaching single crystal graphite values.	Depends on domain orientation, HTT and internal porosity, increasing with HTT.	Isotropic in bulk.
Young's modulus	7–40 GPa depending upon structure.	5–10 GPa depending on grain size, porosity, and degree of graphitization but up to 14 GPa for very fine (1 μm) grain size materials.	10–30 GPa
Strength	Depends on microstructure and degree of graphitization. 10–500 MPa.	Depends on porosity and pore geometry. 10–50 MPa for most polycrystalline carbons/graphites rising to 120 MPa for very fine grain (1 μm) graphites.	Approximately 80–150 MPa for glassy carbons. Lower for resin carbons, depending on porosity.
Failure strain	0.3–2.0% depending on structure. Higher values at highest deposition/HTT temperatures.	Up to about 0.3% depending on grain size and degree of graphitization.	Up to about 0.4% (largest values for glassy carbons at HTT).

細構造と諸特性との関係には不明な点も多い。

ピッチ系前駆体はコールタールピッチや石油系のピッチを原料とし、有機溶媒で溶液または分散状態として繊維束中に含浸される。ピッチ中には様々な分子量、化学構造の有機物の混合体であり、その種類、混合比率などにより得られるマトリックス組織も大きく変化する。ピッチ系前駆体の問題点としては炭素化収率が低いこと、およびマトリックスの組織が熱処理ではなく主として原料ピッチの種類に依存することである。炭素化収率の低さは炭素化後再含浸を行うことや、加圧下炭素化を行うこと

で対応したり[50]、ピッチに熱処理を行い炭素化したもの(green coke)を原料とすることで改善が可能である。一方、原料ピッチの種類を制御する方法としては溶媒分別によりピッチを分離し、分離した単体ピッチを再調製して組織制御を行う研究が行われている[51]。

樹脂系前駆体としては、従来のプラスチック基複合材料で含浸技術が発達しており、また炭素化収率も高い熱硬化性樹脂が優れているとされ、望ましい前駆体としてはフェノール樹脂、フルフリルアルコールから合成される樹脂、ポリイミド、ポリフェニレン、そして酸化ポリフェニレンが挙げられている[52]。中でもフェノール樹脂とポリイミドは炭素化収率が60%と高く、硬化性ポリフェニレンでは85%に達するものもある。しかし、最も広く用いられている前駆体はフェノール樹脂である。

各製造法により作製された炭素マトリックスの特徴[52]を表 2.2 に示す。

2.4.2 炭素マトリックスの微細構造

CVD 法によって作製された炭素マトリックス中には次の3種類の微細構造が観察されることが報告されている[49]。すなわち、微細な柱状組織(smooth laminar)、等方質炭素(isotropic)、光学的異方性をもつ粗い柱状組織(rough laminar)である。微細な柱状組織は平面状の組織が炭化水素ガス中で形成され基盤表面に直接沈積するため、乱層構造をもつ円錐状の熱分解炭素が基盤上に形成されたものと考えられている。等方質炭素は炭化水素ガス中で黒鉛結晶子がランダムに配向した炭素質微粒子が形成され、基盤上に等方的なボアを有する炭素が沈積したものと考えられている。異方性柱状組織は組織の成長速度が遅い時に得られる高密度で結晶性の高い組織である。これらの組織のうちいずれが形成されるかは CVD の条件によって決まり、例えば沈積温度、炭化水素ガスの種類、濃度、流速などを変化させることで制御できる。一例として沈積温度と原料ガス圧による沈積物の組織変化を図 2.17 に示す[53]。

ピッチ系前駆体は液相で炭素化するが、その過程で光学異方性の小球体、メソフェーズ小球体を形成し、さらにこの小球体が成長するとともに合体しバルクメソフェー

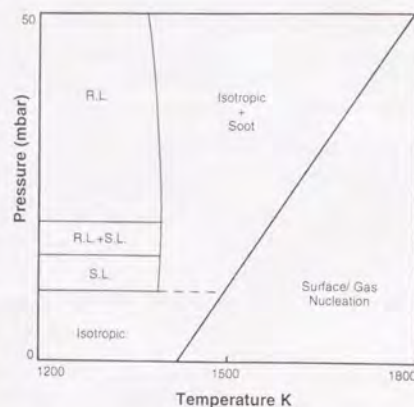


図 2.17: CVD 条件の変化による沈積炭素の組織変化[53]

ズに移行する。このバルクメソフェーズの微細構造は最終的なマトリックスの微細構造を支配するため、バルクメソフェーズの組織制御は重要な意味を持つ。組織制御の手法としては、原料の選択、

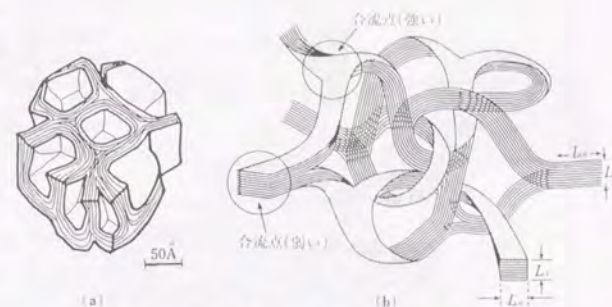


図 2.18: ガラス状炭素の微細構造モデル[61,62]

(a)中空殻モデル、(b)リボン状モデル

改質や昇温速度、圧力などの炭素化条件の制御などがある[54]。メソフェーズの生成および成長速度に比べ小球体の合体による六角網面の再配列の速度が遅いため、非常に大きな均一配向領域を持つ組織が生成することはないが、磁場を印可すると高配向度の組織が得られるとの研究もある[55]。また、異方性領域を与えるピッチと等方性組織を与えるフェノール樹脂とを混合した前駆体を用いると、バルクメソフェーズの光学的組織を幅広く変化させることができる[56]。しかし、マトリックス中では繊維との位置関係により微細構造が異なる[57, 58]など、繊維の存在によるマトリックス前駆体の流動性変化や焼成にともなう収縮などが大きく影響するため、マトリックスの微細構造制御は複雑なものとなる。

樹脂系前駆体を固相でゆっくりと炭素化するとガラス状炭素が得られる。ここで“ガラス”状炭素と呼ぶのは、破断面にガラスと同様の貝殻状模様が見られることに由来し、その硬さとガス不透過性が特徴である。この特徴を発揮している微細構造については様々なモデルが提案された。初期にはX線回折や電子線回折を用いた検討から、 sp^3 混成軌道をとる炭素からなるドメインと sp^2 混成軌道をとる炭素からなるドメインとが酸素原子によって架橋されているとのモデル[59]や、黒鉛のドメイン間を sp^3 混成軌道をとる炭素原子が架橋しているとのモデル[60]などが提案された。その後、TEM による高分解能観察により六角網面の構造を直接把握することが可能となり、図 2.18 に示すような六角網面に囲まれた殻が集合しているモデル[61]や、長いリボン状の六角網面が入り組んでいるモデル[62]が提案されている。

2.5 C/C 複合材料

2.5.1 C/C 複合材料開発の特徴と用途

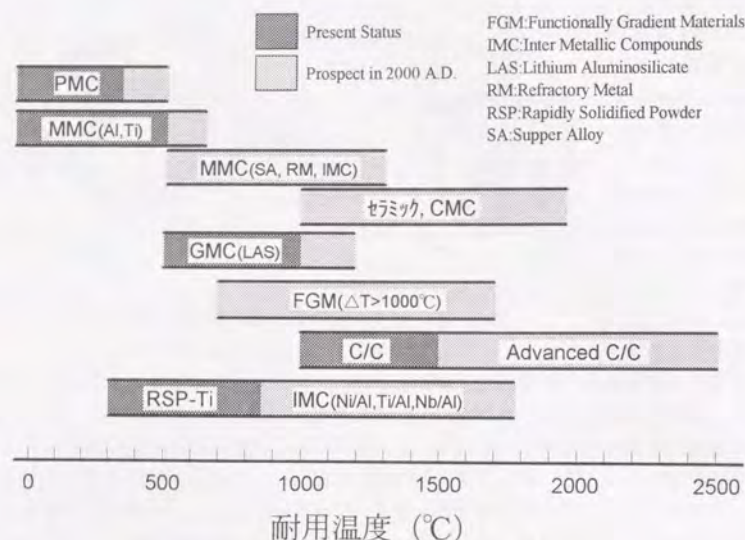


図 2.19: 先進材料の耐用温度([66]を参考)

C/C 複合材料の開発は1960年代初頭に始まり、1962年に最初の研究報告[63]がなされた。当初は既存の繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastic: FRP)と同様にマトリックス前駆体に熱硬化性樹脂を用いた開発研究が進められたが、1970年代にCVD法が開発され高性能なC/C複合材料の作製が可能となり、1973年にスペースシャトルのノーズコーンおよび主翼のリーディングエッジとして採用された。この時使用された素材はレーヨン系炭素繊維を用いたもので、今日の基準からすれば強度特性は低いものの、その優れた耐熱性が評価され最も高温に曝される部分に用いられた。その後、NASA(National Aeronautics and Space Administration: アメリカ航空宇宙局)ラングレー研究所がPAN系繊維織物を積層したC/C複合材料を開発し、面内層間強度が大幅に向上したため強度部材への道が開かれ、用途の拡大が図られた。その後は固体燃料ロケットのノズル[64]や姿勢制御用ロケット(アポジモーター)のノズル[65]、航空機用のブレーキディスクなど航空宇宙分野での使用例が徐々に増えている。日本における研究開発は、国内の航空宇宙産業の規模が小さいためあまり活発ではなかったが、1989年より通産省の次世代産業基盤技術研究開発制度のもとで超耐環境性先進材料の研究が開始され、高性能炭素繊維の開発と複合化技術、耐酸化技術の向上に著しい進歩が見られる。

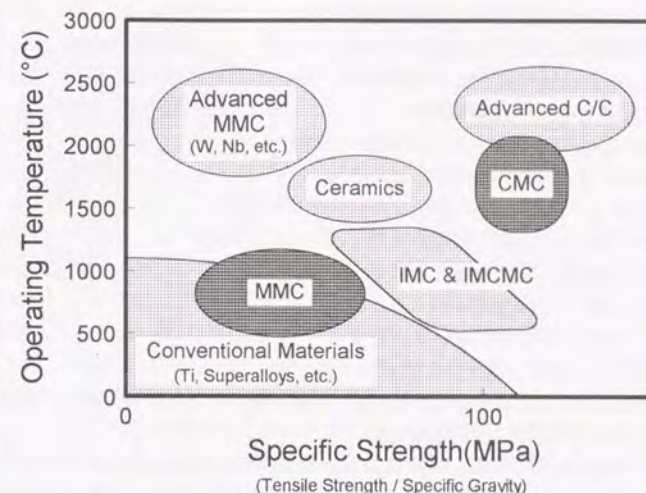


図 2.20: 各種材料の比強度と使用温度([68]を参考)

図 2.19([66]を参考)に現在考えられている先進材料の耐用温度を示す。現在のC/C複合材料では約1500°Cまでの使用が可能であり、現存する先進材料では最も高温域で使用可能な材料の1つである。さらに将来的には耐酸化性を持たせたAdvanced C/C複合材料で最高2500°Cでの使用を目指した開発が進められている。例えば現在の次世代プロジェクトでは、2000°C大気中で20時間加熱後、引張り強度700MPa以上、引張り弾性率200GPa以上であり、かつ1800°C大気中で200時間加熱後、上記の力学特性を保持することを目標値としている[67]。

C/C複合材料はこのような耐熱性に優れ、かつ耐熱衝撃性に富むだけでなく、その比重が黒鉛単結晶で2.25g/cm³、実際の炭素材料ではそれ以下と小さいため比強度、比剛性に優れ、航空宇宙用材料として非常に魅力的である。図 2.20に各種材料の比強度と使用温度を示す([68]を参考)が、現在のところ最も高温で使用されるのはC/C複合材料と、W/Wのような繊維、マトリックスともに高融点金属である複合材料とであるとされている。しかし高融点金属は、例えばWでは19.3g/cm³と密度が大きく、C/C複合材料の航空宇宙用材料としての優位性は明らかである。セラミックス基複合材料の中にも耐熱性、比強度ともに優れたものがあり、開発の進んでいるものもある。しかし化合物であるセラミックスは超高温では化学的に不安定であり、現状では超高温材料としてのC/C複合材料の優位は揺るがないと考えられる。今後は前述のロケットノズル、再突入飛行体の熱遮蔽材などに加え、ジェットエンジン用ローターとしても期待されている。

C/C 複合材料の特徴の一つに優れた耐摩耗性、摺動特性が挙げられる。この特徴および、その重量軽減効果、高耐久性から超音速軍用機、大型旅客機のブレーキディスクとして広く用いられている。地上ではモータースポーツ界の頂点である F-1GP レースにおいてほとんどの車両が採用しており、また高速鉄道などの車両用、産業機械用にも注目されている[69]。C/C 複合材料製ブレーキの長所は、軽量であることに加えディスク温度上昇によっても制動力が減少せず、むしろ増加することにある。そのため航空機や F-1GP カーのように強力な制動を行

いブレーキディスクの温度が非常に上昇しやすい条件ではその有効性は高い。しかし、民間の一般車両のように頻繁なブレーキングを必要としない場合は、ディスクを余熱しなければ制動力を確保できず、コスト面とあわせ実用化は困難と言わざるをえない。

炭素原子は中性子に対する減速、反射効果が大きく、中性子吸収断面積が小さいという減速材としての優れた性質を持つことから、1942年に建設された世界初の原子炉において減速材として使用された。この黒鉛減速軽水冷却型原子炉は現在ではロシアに存在するだけで、他の軽水炉では黒鉛減速材は使われていない[70]。しかし、高温ガス冷却炉では炉心全体に減速、反射材として、高速増殖炉では炉心周辺に遮蔽、反射体として多量に使用されている。また、核融合炉のプラズマ対向壁材料(Plasma Facing Material: PFM)としても期待されており、現在の 3 大トカマク、すなわち日本の

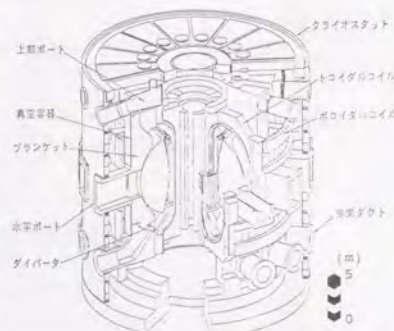


図 2.21: ITER 炉心構造の全体概念[71]

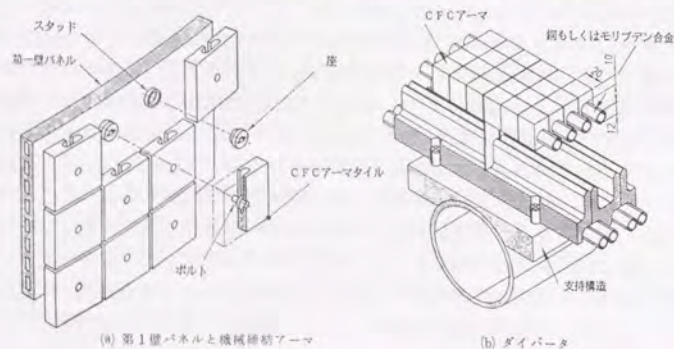


図 2.22: プラズマ対向機器の構造[71]

JT60U(JAERI Tokamak-60upgrade)、欧州の JET(Joint European Torus)、米国の TFTR(Tokamak Fusion Test Reactor)において第一壁やダイバータに黒鉛タイルに加え C/C 複合材料が使用されている。現在までの核分裂炉では C/C 複合材料は使用されていないが、耐熱衝撃性の高さから将来的には有力な候補となるであろう。

近年の 3 大トカマクでのプラズマ臨界条件の達成により、核融合技術開発は次期核融合実験炉である ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor: 国際熱核融合実験炉)へとステップアップした。1988年に4極(日本、米国、欧州、ロシア)協力で開始された概念設計が3年で終了し、現在は工学設計に向けた調整が進められている。ITERの炉心構造概念は図 2.21 [71]に示すように構成され、図 2.22に示す第一壁およびダイバータが直接プラズマに面するプラズマ対向機器である。最も厳しい環境に曝されるダイバータは、概念設計においては 15MW/m^2 の定常熱負荷を除去するとともに、最大で 20MW/m^2 の熱負荷にも耐える性能を要求される。ダイバータ表面はアーマ・タイル中に Cu もしくは Mo 合金製の冷却管がろう付けされ、低温水による冷却を行う。第一壁は表面に機械的に取り付けるアーマ・タイルで覆われる。アーマ・タイルは高い熱伝導率と耐熱衝撃性とを要求されるほか、真空特性、高温による昇華損耗などに優れる必要があり、C/C 複合材料はその有力候補の 1 つである。

炭素材料は生体組織との接着性、親和性に優れており、また、毒性、刺激性がなく、抗血栓性に優れることから生体材料としても利用されている[72]。加えて C/C 複合材料は、摩擦、疲労への耐性があり、生体内で劣化せず、軽量高剛性であるという特徴から、人工関節のステム(骨頭を取り付ける基幹部)、人工歯根の芯材、骨補綴材として研究が進んでいる。特に歯根材、骨補綴としては、炭素材料の空隙に骨細胞が侵入、成長して極めて高い接着性を示すという、他の材料にはない優れた特徴をもつ。

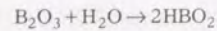
2.5.2 C/C 複合材料の問題点

2.5.2.1 高温での酸化

C/C 複合材料を航空宇宙用構造材料として実用化する際に最も問題となる点は、耐酸化性の欠如である。C/C 複合材料は約 600°C 以上の酸化雰囲気では酸化消耗が激しく、なんらかの耐酸化処理を行う必要がある。例えば、スペースシャトルで用いられた C/C 複合材料は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-Si}$ 粉末中で熱処理を行うことで表面を SiC に改質し、さらに SiO_2 を充填処理したものである。このような処理を行わないと、例えば図 2.23 [73]に示すように 1 時間に約 50%もの重量が容易に失われる。このため、C/C 複合材料の開発研究では、力学特性向上と耐酸化性向上とを平行して進める必要がある。

耐酸化性向上の手法は C/C 複合材料表面に耐酸化層を作ることを目指したものが中心である。 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 以下の低温ではホウ酸系ガラスを表面に塗布することが広く用いられる。この素材は融点 450°C 、沸点 2040°C [74]で乾燥空気中では安定した酸

化物ガラスだが、1000℃以上では空気中の水分と



(2.10)

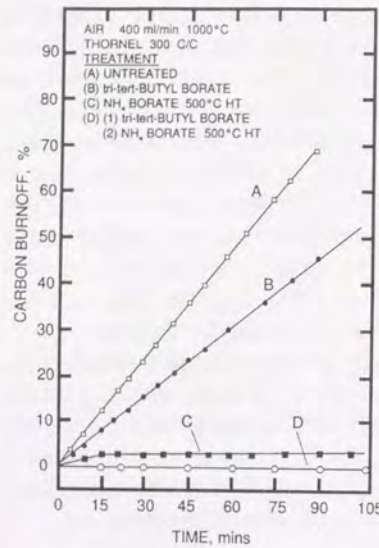


図 2.23: ボウ素系添加物による C/C 複合材料の耐酸化性向上効果[73]

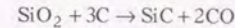
与する方法なども提案されている[76]。このマトリックスへの耐酸化性の付与は、表面耐酸化層の破壊により C/C 複合材料内部が一気に損傷を受けることを防ぐ点でも重要な技術である。

1500~1800℃以下では C/C 複合材料表面へのセラミックコーティングが主流となる。この際に問題となるのは基材である C/C 複合材料とコーティング層との熱膨張率の差である。高弾性率繊維を用いた C/C 複合材料では繊維強化方向で $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下の極めて小さい熱膨張率を示すものもあり[77]、コーティング層の熱膨張率もそれに適合したものが望ましい。表 2.3 [78]に示すように、各種耐熱セラミックスの中でも SiO_2 は C/C 複合材料と同等の低熱膨張率を示す。しかし、 SiO_2 は図 2.24 [79]に示すように 1500℃以上で

表 2.3: 各種耐熱セラミックスの熱膨張率[78]

Material	CTE ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
SiO_2	0.65
Si_3N_4	3.00
SiC	5.00
AlN	6.00
HfN	6.30
HfC	7.00
ZrC	7.50
ZrN	7.50
HfB_2	7.60
ZrB_2	8.30
Y_2O_3	8.60
TiO_2	8.80
Al_2O_3	9.60
ThO_2	10.40
HfO_2 (stab)	10.50
ZrO_2 (stab)	13.40

という反応を起こし揮発減損してしまう。また、 SiO_2 と B もしくは SiO_2 と BN の微粉末を樹脂とともに C/C 複合材料表面に塗布しておき、酸化環境ではこれらが優先的に酸化物を形成し、内部への酸素の侵入を防止するという方法[75]や、マトリックス中に Si、B、Zr、Hf などを添加しマトリックス自体に耐酸化性を付



(2.11)

という反応を起こすため直接の適用は困難と考えられるが、反応速度が遅いため 1700℃での使用が可能との提案[80]もある。次いで低熱膨張率である Si_3N_4 や SiC でも C/C 複合材料の 5~10 倍の値を示すため高温域では熱応力によるクラックの発生を防止する機構が不可欠である。

次いで重要なのはコーティング材料としての酸素不透過性である。 SiO_2 や Al_2O_3 は酸素不透過だが TiO_2 の様に酸素を透過するセラミックスも存在する。また、1000~1800℃の温度域では、多くの酸化物系セラミックスは C/C 複合材料中の炭素と反応して不安定な炭化物と一酸化炭素などのガスを生成する。このような不安定層の生成は基材とコーティング層との健全性に悪影響を及ぼすと考えられる[74]。このような観点から SiC および Si_3N_4 が最も有望な材料と考えられている。すなわち、両者とも C と化学反応を起こさず、酸化環境中では酸素と反応して酸素不透過の薄い SiO_2 のフィルムを表面に形成するためである。ただし、高温においては Si_3N_4 は



(2.12)

と熱分解を、 SiC は表面の SiO_2 と



(2.13)



(2.14)

という反応を起こすため、図 2.24に示すように約 1800~1900℃に上限値がある。

さらに高温域ではセラミックス系では ZrO_2 や HfO_2 が、金属系では Ir が候補とされ

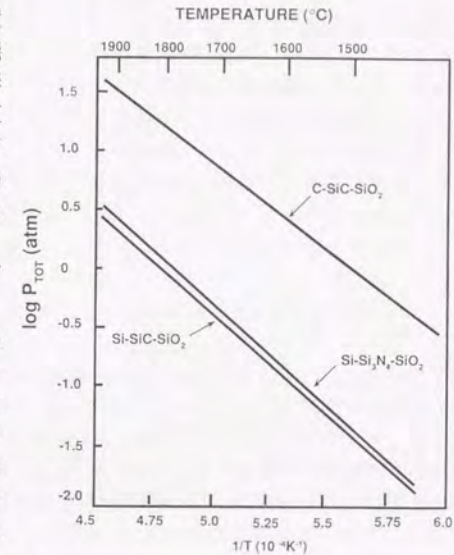
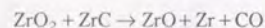


図 2.24: C-SiC-SiO₂、Si-SiC-SiO₂ ならびに Si-Si₃N₄-SiO₂ 系における全蒸気圧[79]

ている。ZrO₂とHfO₂は融点がそれぞれ 2700、2900℃と非常に高いが、2000℃域以上での使用には部分安定化処理が必要であり、それにとれない融点も低下するが十分に使用が可能である。しかし、酸化物系セラミックスは高温で熱分解を起こすほか、比較的酸素を透過しやすいという難点があり、またC存在下では炭化物を生成してCOを放出し、コーティング層を破壊する要因となる。このため、例えばZrにおいてはZrO₂/ZrCのように酸化物/炭化物の2重コーティングという考え方もある。ただし、この場合にも



(2.15)

のように反応してCOを放出し、COの蒸気圧が極めて低いためコーティング層の即時の破壊には繋がらないものの、長期的には界面への損傷を与えようと考えられる。そこでより安定な酸化物/ホウ化物/炭化物の組合せも検討されており、今後その有用性についての検討が行われようとしている。以上のような条件を鑑み、図2.25に1800℃以上で用いられる耐酸化システム概念図[74]を、それぞれの層における候補材料を表2.4に示す。最外層でエロージョンを防止し、第2層で酸素の防止、第3層は第2層と第4層との反応防止、第4層は炭素の拡散防止の役割を分担する。これらの材料の組合せは化学的安定性のみで提案されたもので、熱膨張率のフィッティングなど解決しなければならない問題は多い。

金属系コーティング材料としては、高融点で耐酸化性に富むIrおよびRuが候補となるが、Irの方が大気中での減損率が低く、酸素透過性、炭素透過性とも低いためIrを対象とした研究が進められている[81]。Irの融点は2443℃、炭素と共晶を形成して融点が低下しても2250-2280℃であるが、実際の使用可能上限温度は酸化Ir(IrO₃、IrO₂、IrO)が昇華する温度で決まり、約2100℃である。Irはこの温度域で単体で使用可能な唯一の材料であり、これ以上の温度域では多層構造のシステムが必要と考えられる。

C/C複合材料表面にコーティングを行う際には、CVD法もしくはCVI法が広く用いられる。これら

の方法を用いることで表面に緻密で厚いコーティング層が形成されるが、基材とコーティング層との熱膨張率

表 2.4: 1800℃以上での耐酸化システムで候補となるセラミックス[74]

Erosion Barrier	Oxygen Barrier	Reaction Barrier	Carbon Barrier
Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	ZrC HfB ₂
ZrO ₂	Al ₂ O ₃ (Sapphire) ^b	HfO ₂	HfC TaB ₂ ^b
		TaO ₃ ^b	TaC ZrN ^b
			TiC HfN ^b
			ZrB ₂ TaN ^b

^bSpeculative.

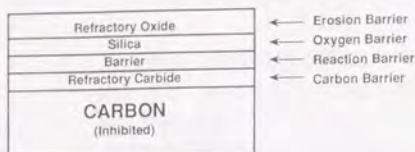


図 2.25: 1800℃以上での耐酸化システム概念図[74]

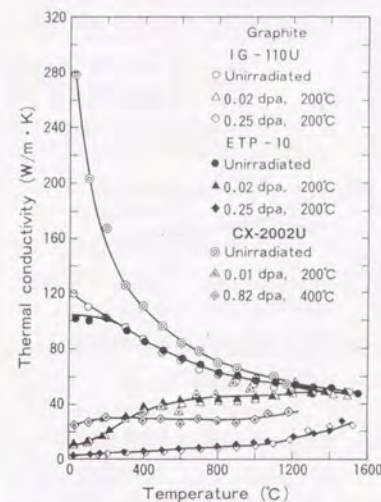


図 2.26: 黒鉛材料の熱伝導度に対する中性子照射と測定温度の影響[84]
(CX-2002UがC/C複合材料、他2試料は等方性黒鉛)

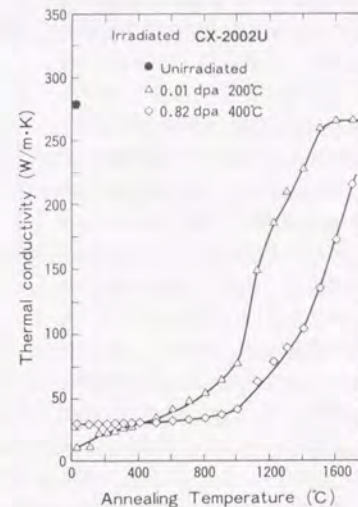


図 2.27: C/C複合材料の照射後焼鈍による熱伝導度回復[84]

の差が大きい場合、熱応力によるクラック発生が深刻な問題となる。その対策として、クラックシールを行うことと拡散反応層を作成することが試みられている[82]。クラックシールはコーティング層に発生したクラックに、ゾルーゲル法によるSiO₂+B₂O₃ガラスなどを充填するもので表面から内部への酸素の侵入を防止する。一方、拡散反応層は表面のコーティング層と基材との熱膨張率の差を一種の機能傾斜によって吸収しようとするもので、C/C複合材料表面の炭素をSiCに連続的に置換しコーティング層との明確な界面を排除し、クラック発生を抑制することを目的としたものである[83]。

2.5.2.2 中性子照射損傷

黒鉛材料は高速中性子の照射により様々な変化を示すが、耐熱構造材料として重要なのは寸法変化、力学特性変化、熱的特性変化である。このうち前の2項目については各論において取り扱うこととし、ここでは熱的特性の変化について概観する。

黒鉛の熱伝導度は中性子照射によって低下するが、特に低温照射かつ照射の初期に

著しい低下を示す。これは導入された原子レベルの欠陥(原子空孔や格子間原子、それらのクラスター)がフォノンを効果的に散乱するためである。照射温度の上昇または照射量の増加にともなう欠陥密度の増加により、原子レベルの欠陥は対消滅または成長して散乱効果の小さい大きなサイズの欠陥となるため、照射にともなう熱伝導度の低下は緩やかになる。このため照射前に高い熱伝導度を持つもの、すなわち欠陥密度が低いものほど照射初期の劣化が著しく、照射温度が高いほど

劣化は緩やかとなる。図 2. 26 [84]に示すように、熱伝導度の高い C/C 複合材料に対する 200℃、0.01dpa の照射では約 30 分の 1 まで劣化するのに対し、熱伝導度の劣る等方性黒鉛に対する同温度、0.02dpa の照射では劣化は約 10 分の 1 である。また、C/C 複合材料に対する 400℃、0.82dpa の照射で劣化は約 10 分の 1 と、200℃での照射と比較して劣化は大きく抑制されている。ここで注目すべき点はこれらの試料の照射前の熱伝導度に大きな差があるのに対し、照射後の差が非常に小さいことである。照射した黒鉛材料のフォノン平均自由行程を l 、照射前のフォノン平均自由行程を l_0 、照射により導入された格子欠陥によるフォノン平均自由行程を l_d とする[84]と、

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_0} + \frac{1}{l_d} \quad (2.16)$$

と表される。高熱伝導度の材料では l_0 は大きな値をとるため、照射後に l_d が小さくなった際には $l \approx l_d$ となり l_0 の大小はほとんど影響を示さない。このため、高熱伝導度の黒鉛材料を用いても照射中の熱伝導度の劣化を抑制する上であまり効果はないことになる。しかし照射温度が高い方が劣化が抑制されること、図 2. 27に示すように 1700℃での焼鈍により照射前の 80%程度まで回復することを考えあわせると、照射温度が高温の場合は高熱伝導材料を使用することで照射中の熱伝導度劣化による寿命を延長できると考えられる。しかし炭素材料は高温中性子照射環境で、照射誘起昇華[85]もしくは単純蒸発を起こして損耗するとともに、プラズマ中の炭素原子濃度を上昇させてプラズマを劣化させる[86]ため、表面温度を 1000℃以下に保つ必要がある[71]と考えられている。また、図 2. 28[87]に示すように高熱伝導材料の方が温度上昇による熱伝導度の劣化が大きく、表面温度を低く保つことが必要である。以上の項目

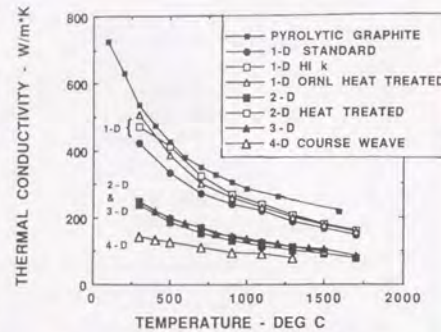


図 2. 28: C/C 複合材料の熱伝導度の温度依存性[87]

や熱応力の緩和、耐熱衝撃性の確保などの諸条件を充足する材料および使用温度の選択が、C/C 複合材料の PFM としての有効性を確立する上での重要な鍵のひとつである。

参考文献

- [1] 近藤建一、平井寿子：炭素、(1992)、No. 155、320-334.
- [2] H. Marsh and J. Griffiths: Extended Abstracts, Inter. Symp. Carbon, Toyohashi, (1982), 81.
- [3] 稲垣道夫：炭素材料工学、日刊工業新聞社、東京、(1985)、4.
- [4] Y. Tanabe, E. Yasuda, K. Yamaguchi, M. Inagaki and Y. Yamada: 炭素、(1991)、No. 147、66.
- [5] 松井醇一：炭素繊維の展開と評価方法、リアライズ社、東京、(1989)、119.
- [6] C. R. Houska and B. E. Warren: J. Appl. Phys., 25(1954), 1503.
- [7] 稲垣道夫：炭素材料工学、日刊工業新聞社、東京、(1985)、79.
- [8] 岩下哲雄、稲垣道夫：第 19 回炭素材料学会年会要旨集、1992 年 12 月、京都、(1992)、54.
- [9] A. Bouraoui and J. Mering: Carbon, 1(1964), 465.
- [10] M. Inagaki: J. Appl. Cryst., 5(1972), 295.
- [11] 浜口宏夫：日本分光学会測定法シリーズ 17 “ラマン分光法”、浜口宏夫、平川暁子編、学会出版センター、東京、(1988)、15.
- [12] 浜口宏夫：同上、179.
- [13] F. Tuinstra and J. L. Koenich: J. Chem. Phys., 53(1970), 1126.
- [14] K. Ashida, K. Kanamori and K. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol., A6(1988), 2232.
- [15] 鏡木裕、菱山幸宥：炭素、(1990)、No. 145、329.
- [16] M. Inagaki, K. Kuroda, N. Inoue and M. Sakai: Carbon, 22(1984), 617.
- [17] 松井醇一：炭素繊維の展開と評価方法、リアライズ社、東京、(1989)、126.
- [18] 白石稔：改訂炭素材料入門、炭素材料学会、東京、(1984)、29.
- [19] G. M. Jenkins and K. Kawamura: Nature, 231(1971), 175.
- [20] 遠藤守信、白石稔、押田京一：炭素、(1990)、No. 144、194.
- [21] 例えば、木村脩七、安田栄一、田中英彦、山田恵彦：窯業協会誌、83(1975)、122.
- [22] 吉田明：炭素、(1990)、No. 141、56.
- [23] 例えば、A. Takaku and M. Shioya: J. Mater. Sci., 21(1986), 4443.
- [24] T. Takagi and A. Ishitani: Carbon 84, Inter. Carbon Conf., Boredeaux, (1984), 148.
- [25] 例えば、T. Takahagi and A. Ishitani: Carbon, 22(1984), 43.
- [26] 例えば、C. H. Olk, J. Heremans, M. S. Dresselhaus, J. S. Speck and J. T. Nicholls: Physical Review B, 42(1990), 7524.
- [27] 松井醇一：炭素繊維の展開と評価方法、リアライズ社、東京、(1989)、1.

- [28] T. Edison, US Patent 223, 898, 1880.
- [29] 進藤昭男: セラミックス, 21(1986)、No. 10、941.
- [30] 佐藤公隆、佐藤文広、富岡紀夫: 炭素、(1993)、No. 157、107.
- [31] 進藤昭男: 日本複合材料学会誌、8(1982)、79.
- [32] 富岡紀夫: 鉄と鋼、75(1989)9、4.
- [33] 例えば M. Guigon, A. Oberlin and G. Desarmot: *Fibre Sci. Techn.*, 20(1984)、177.
- [34] 例えば B. F. Jones and R. G. Duncan: *J. Mater. Sci.*, 6(1971)、289.
- [35] S. C. Bennett, D. J. Johnson and W. Johnson: *J. Mater. Sci.*, 18(1983)、3337.
- [36] 例えば R. J. Diefendorf and E. Tokarsky: *Polym. Eng. Sci.*, 15(1975)、150.
- [37] 例えば I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, H. Otsuka, Y. Sakai and S. Fujiyama: *Carbon*, 28(1990)、311.
- [38] 例えば松村雄次: 石油学会誌、30(1987)、291.
- [39] T. Hamada, T. Nishida, Y. Sajiki, M. Matsumoto and M. Endo: *J. Mater. Res.*, 2(1987)、850.
- [40] T. Hamada, T. Nishida, M. Furuyama and T. Tomioka: *Carbon*, 26(1988)、837.
- [41] S. Chwastiak, J. B. Barr and R. Didchenko: *Carbon*, 17(1979)、49.
- [42] S. Kumar, W. W. Adams and T. E. Helminiak: *J. Rein. Plast. Compo*, 7(1988)、108.
- [43] 佐藤公隆、佐藤文広、富岡紀夫: 炭素、(1994)、No. 161、38.
- [44] M. Endo: *J. Mater. Sci.* 23(1988)、598.
- [45] M. Guigon and A. Oberlin: *Ext. Abstr. 16th Bienn. Conf. Carbon, San Diego*, 1983、513.
- [46] O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence and T. Weng: *J. Appl. Phys.*, 41(1970)8、3373.
- [47] W. S. Williams, D. A. Steffens and R. Bacon: *J. Appl. Phys.*, 41(1970)12、4893.
- [48] 波多野正彦、荒川公平: 工業材料、34(1986)、47.
- [49] J. C. Bokros: "Chemistry and Physics of Carbon vol. 5", Marcel Dekker Inc., New York, (1969)、5.
- [50] E. Fitzer, W. Huttner and L. M. Manocha: *Carbon*, 18(1980)、291.
- [51] 例えば田邊靖博: 学位論文、東京工業大学、(1988).
- [52] B. Rand: "Essentials of Carbon-Carbon Composites", ed. C. R. Thomas, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain, (1993)、67.
- [53] R. Fisher: Ditto, 103.
- [54] 持田勲、光来要三: 炭素、(1984)、No. 116、35.
- [55] Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Inagaki, T. Imamura and H. Honda: *Carbon*, 13(1975)、540.
- [56] 小川一太郎、逆井基次、稲垣道夫: 窯業協会誌、91(1983)、456.
- [57] I. Ogawa, M. Sakai and M. Inagaki: *J. Mater. Sci.*, 20(1985)、17.

- [58] 川村和郎、木村脩七、安田栄一、稲垣道夫: 炭素、(1982)、No. 109、46.
- [59] J. Kakinoki: *J. Acta. Cryst.*, 18(1965)、578.
- [60] T. Noda, M. Inagaki and S. Yamada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41(1968)、3023.
- [61] A. Oberlin, G. Terriere and J. L. Boulmier: 炭素、(1975)、No. 80、29.
- [62] G. M. Jenkins and K. Kawamura: "Polymeric Carbons", Cambridge Univ. Press, (1976)、68.
- [63] B. A. Forvht, J. L. Haviland and A. R. Kinney: *Ling Temco Vought Technical Documentation Report, ASD-TDR-62*, (1962)、352.
- [64] E. Fitzer and A. Gkogkidis: *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 29(1984)、506.
- [65] 垣見恒男、佐藤博: 鉄と鋼、70(1984)14、1659.
- [66] W. G. J. Bunk: 第3回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集、次世代金属・複合材料研究開発協会編、日本産業技術振興協会、(1992)、1.
- [67] 坂本昭: 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集、次世代金属・複合材料研究開発協会編、日本産業技術振興協会、(1991)、11.
- [68] *Aeropropulsion '87, Session 1 - Aeropropulsion Materilas Research: NASA Conf. Publ.* 10003, (1987)、77.
- [69] B. Broquère: *Proc. 4th Int. Conf. SAMPE*, (1984)、279.
- [70] 奥達雄: 炭素、(1991)、No. 150、338.
- [71] 高津英幸、多田栄介、柴沼清、黒田敏公、秋場真人、吉田浩: 日本原子力学会誌、33(1991)8、737.
- [72] 大谷杉郎、小島昭: ファインセラミックス、3(1982)、151.
- [73] D. W. McKee: *Carbon*, 24(1986)、737.
- [74] E. B. Bines: "Essentials of Carbon-Carbon Composites", ed. C. R. Thomas, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain, (1993)、204.
- [75] G. R. Marin, US Patent No. 3,936,574 (1976).
- [76] 例えば山田泰弘、今村健、西久保桂子: 第4回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集、次世代金属・複合材料研究開発協会編、日本産業技術振興協会、(1993)、46.
- [77] 例えば E. Tsushima, J. Takayasu, K. Taniguchi, H. Kobayashi and A. Shindo: 同上、115.
- [78] *Engineering Properties of Selected Ceramic Materials*, ed. J. F. Lynch *et al.*, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA, 1966.
- [79] J. R. Strife and J. E. Sheehan: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67(1988)、371.
- [80] 安田栄一、田邊靖博: 日本複合材料学会誌、16(1990)6、219.
- [81] 例えば田尻桂介: 第3回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集、次世代金属・複合材料研究開発協会編、日本産業技術振興協会、(1992)、83.

- [82] 例えば菅原憲明、小田晴信、柴崎修：第3回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集、次世代金属・複合材料研究開発協会編、日本産業技術振興協会、(1992)、41.
- [83] 例えば M. Kondo, T. Morimoto, A. Kohyama and H. Tsunakawa: Proc. 9th Inter. Conf. Composite Mater., Madrid, 12-16 July, 1993, ed. A. Miravete, Woodhead Publishing Ltd., England, (1993), vol. 3, 703.
- [84] T. Maruyama and M. Harayama: J. Nucl. Mater., 195(1992), 44.
- [85] 例えば J. Roth: J. Nucl. Mater., 145-147(1984), 87.
- [86] M. Urlickson: J. Nucl. Mater., 176&177(1991), 44.
- [87] D. A. Bowers and J. W. Sapp: J. Nucl. Mater., 191-194(1992), 305.

第3章

炭素繊維の力学特性と微細構造

3.1 緒言

3.1.1 炭素繊維の力学特性評価

C/C 複合材料中の炭素繊維の力学特性を把握することは、C/C 複合材料全体の特性を理解する上で非常に重要である。だが、C/C 複合材料中の炭素繊維は複合化過程で高温での熱処理を受けるため、その力学特性、微細構造は複合化前とは大きく異なっていると考えられ、複合化後の力学特性を評価する必要がある。けれども、C/C 複合材料中から損傷を与えずに繊維を取り出して力学試験を行うことは極めて困難であり、可能であったとしても残留応力などが影響する複合材料中と同じ特性を示すとは限らない。そこで複合化前の強化繊維に対し C/C 複合材料と同一の熱履歴を与えた繊維の力学特性を測定し、C/C 複合材料中の繊維の力学特性とみなす、という手法が考えられる。しかし、後述するように同一の熱履歴を経た繊維でも C/C 複合材料中と繊維のみでは微細構造が異なっており、その力学特性も当然異なると考えられる。そのため C/C 複合材料中の繊維特性の評価においては、炭素繊維の微細構造—力学特性相関のデータベースを確立しそれに基づく評価を行う必要がある。

炭素繊維は極めて細い繊維状の形態をとるため、その力学特性評価はほとんどが引張り試験で行われる。引張り試験はその試料形態により単繊維(JIS R7601、ASTM D3379)、ヤーン(単繊維を数千本から数万本束ねたもの、規格なし)、樹脂含浸ヤーン(ヤーンをエポキシ樹脂に含浸、加熱硬化した細い棒状の CFRP、JIS R7601、ASTM D4018)、積層板(CFRP の引張り試験片を用いる、JIS K7073、ASTM D3039)に分類される。これらの方法のうち、樹脂などの影響を受けずに繊維の特性を純粋に測定できる単繊維引張り試験が、微細構造—力学特性相関の解明には適しているため、本研究では JIS R7601 に準拠した引張り試験により炭素繊維の力学特性を評価した。

3.1.2 炭素繊維の微細構造評価

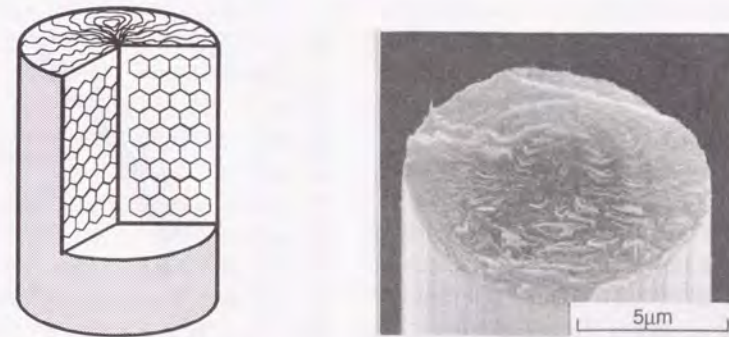
炭素繊維の微細構造解析に広く用いられる手法には X 線回折、ラマン分光、磁気抵抗測定が挙げられる。これらの手法のうち X 線回折、磁気抵抗測定で複合化後の繊維の微細構造を評価するためには、C/C 複合材料中から繊維のみを取り出す必要があるため測定は困難である。仮に可能であっても繊維のみで分析した結果が複合材料中での真の結果と同一である保証はない。これに対し、スポットを絞ったレーザー光を用いて顕微鏡観察下で測定を行う顕微レーザーラマン分光では、試料表面の直径 $1\mu\text{m}$ 、深さ数十 nm の領域を分析でき、非破壊で C/C 複合材料中の繊維とマトリックスとを分離した分析が可能となる。このため本研究では微細構造解析手法として主として顕微レーザーラマンを用い、X 線回折を併用した。また、TEM による微細構造観察も行った。

3.2 熱処理による炭素繊維の力学特性変化

3.2.1 実験方法

供試材にはメソフェースピッチ系炭素繊維の FT500Y を用いた。繊維の破断面 SEM 写真とそれに基づく断面構造の概略図を図 3.1 に示す。この繊維は基本的にはラジアル構造で一部にオニオン構造に類似した構造をもつ。製造工程中の最高温度は 2473K であり、平均直径は約 $10\mu\text{m}$ である。この繊維の微細構造を変化させ、かつ C/C 複合材料中の繊維と比較するために C/C 複合材料と同じ熱履歴で熱処理を行った。熱処理中の最高温度は 2273K 、 2473K 、 2773K とし、最高温度において 1 時間保持した。

繊維の力学特性は JIS R7601 に準拠した引張り試験によって測定した。ゲージ長さは 25mm 、引張り速度は 0.5mm/min とし、大気中、室温で測定を行った。繊維の直径はレーザー光回折法により測定した。



Schematic of Fiber Structure

図 3.1: 強化繊維の断面微細構造

3.2.2 結果および考察

供試繊維の引張り強度のワイブルプロットにおいては、図 3.2 に示すようにプロットが低強度側で回帰直線から大きくずれ、より低強度側にシフトする傾向がみられた。この場合低強度側の繊維は繊維中のボアなどの大サイズの欠陥により破断したが、高

強度側では結晶子レベルの微細な欠陥により破断した、というような異なるメカニズムによる破断が原因で2つのグループに別れたと考えられる。しかし低強度繊維の破断面には大サイズのボアなどは観察されず、両者の破断面に明確な相違は認められなかった。

炭素繊維は非常に細く、脆い材料であり、引張り試験片作製時に損傷を与えてしまい繊維が破断することは多いが、この際に損傷は与えたが破断しなかった繊維も存在すると考えられ、そのような繊維の引張り試験を行ってしまう可能性は充分にある。このような繊維は当然低強度で破断するはずであり、ワイブルプロットにおいて低強度側にシフトしたデータとして現れていると考えられる。シフトしているデータのすべてがこのような原因に由来するとは断定できないが、繊維本来の欠陥により低強度で破断している繊維の存在確率は十分に低いと考え、以下ではこのシフトしているデータを除外し改めてプロットして考察する。

熱処理を行わない as fabricated の繊維と熱処理を行った繊維の引張り強度のワイブルプロットを図 3.3 に、力学特性の単純平均値を表 3.1 に示す。as fabricated の繊維と比較して熱処理を行った繊維、熱処理温度の高い繊維はプロットが全体的に高強度側にシフトし平均強度が上昇したが、2473K と 2773K とでは顕著な相違は認められなかった。一方、ワイブル係数、m 値には明確な熱処理温度依存性は認められなかった。ワイブルプロットが高強度側へシフトし平均強度が上昇した要因は、熱処理による黒鉛化の進行にともない黒鉛結晶の整合性が上昇したことによる欠陥密度の減少と考えることができる。他方、m 値に熱処理温度依存性が認められなかった原因は、メソフェーズピッチ系炭素繊維の強度を支配している欠陥の種類、サイズなどが現在のところ不明であるため明確ではない。

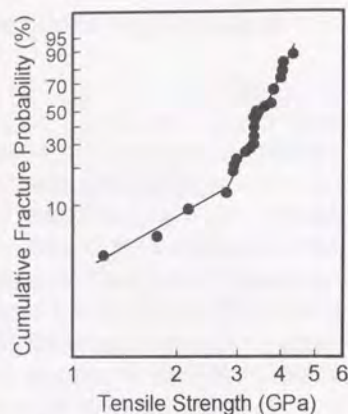


図 3.2: 繊維強度のワイブルプロットの概略図

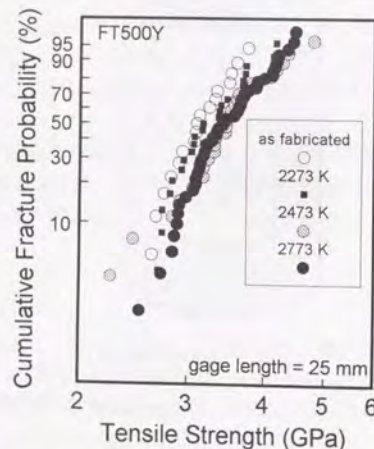


図 3.3: 炭素繊維強度のワイブルプロットに対する熱処理の影響

また、2473K 処理と 2773K 処理とで差がなかった原因は、黒鉛化進行による欠陥減少では結晶子内、あるいは結晶子間といった微小な欠陥が優先して消滅し、大サイズの欠陥は消滅しにくいためと考えられる。

すなわち、2473K 処理の試料ですでに微小な欠陥は充分消滅しており、2773K 処理では大サイズの欠陥が消滅するには至らなかった結果、熱処理の効果が現れなかったと考えられる。繊維の引張り弾性率も強度と同様の結果を示したが、そのメカニズムも同様に黒鉛化進行にともない黒鉛結晶配向性の向上と欠陥の減少であり、2773K 処理では熱処理の効果が現われなかったためと考えられる。

表 3.1: as fabricated および熱処理した繊維の力学特性

繊維	強度(GPa)	弾性率(GPa)	破断歪(%)	m値
as fabricated	3.14	494	0.65	8.2
2273K処理	3.28	573	0.58	6.5
2473K処理	3.48	689	0.50	8.1
2773K処理	3.49	687	0.49	7.1

3.3 熱処理による炭素繊維の微細構造変化

3.3.1 実験方法

供試材は前節と同じものを用いた。繊維の微細構造パラメーター測定には顕微レーザーラマン分光分析を用いた。炭素繊維の微細構造には図 3.4[1]に示すように位置による差異があり、微細構造の比較を行うには同一の位置での比較が必要である。繊維側面表面での測定は単繊維試料の場合は容易であるが、C/C 複合材料中の繊維の側面を研磨で損傷を与えずに露出させることは非常に困難である。そこで、本研究では繊維断面中央部での測定値をもって繊維の微細構造を示すパラメータとすることとした。繊維断面での測定を行うために、試料を樹脂で固化して断面を鏡面研磨して測定試料とした。

顕微レーザーラマン分光には日本分光(株)製の JASCO TRS-600 型分光器とマルチチャンネルディテクター IMD-1000 を用いた。使用レーザーは Ar レーザー(波長 514.5nm)で発振機の出力は 500mW、レーザースポット径は 1 μ m とした。測定は室温、大気中で行った。

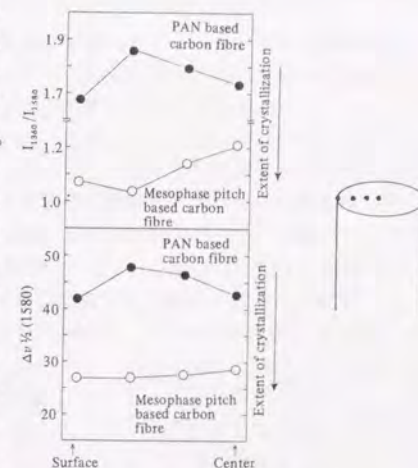


図 3.4: 炭素繊維の断面上の位置による黒鉛化進行の差異[1]

炭素材料では測定箇所の温度上昇を避けるため、測定スポットを移動させながら測定を行うことが多いが、複合材料の場合は繊維、マトリックスのみの測定を行うためスポットは固定する必要がある。このため測定部の温度上昇が避けられず測定結果に影響している可能性があるが、同一試料に

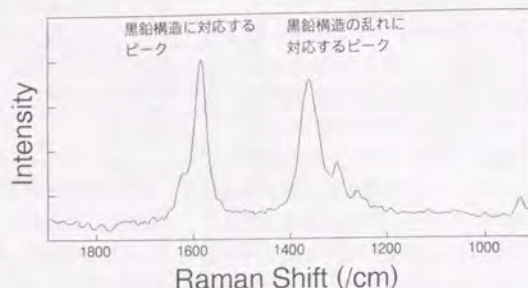


図 3.5: 黒鉛材料におけるラマンスペクトルの例

対し測定可能な範囲で発振出力を変化させた範囲では相違は認められなかった。ただし、異なる試料間では、熱伝導度、輻射率などの違いにより測定箇所の温度上昇が異なる傾向を示している可能性はあり、より正確な測定には試料の温度制御などの手段を取ることが望ましいと考えられる。なお、測定は1本の繊維につき10秒間×10回を行い、異なる10本以上の繊維の測定結果を積算して解析した。

3.3.2 結果および考察

黒鉛材料のラマンスペクトルにおいては図 3.5に示すように黒鉛構造に対応する高波数側のピーク(以下、G(Graphite)ピーク)と黒鉛構造の乱れに対応する低波数側のピーク(以下、D(Defect)ピーク)とが観察される。本研究では両ピークの強度比 $I(G)/I(D)$ をパラメータとして黒鉛化進行の度合(黒鉛化度)を定量化する。この場合、 $I(G)/I(D)$ の値が大きい方が黒鉛化度が高いことを示している。as fabricated の繊維および熱処理を行った繊維のラマンピーク強度比を表 3.2に示す。as fabricated の繊維に比べ、熱処理を行った繊維、また熱処理温度の高い繊維の方が黒鉛化度が高いが、2473K 処理と 2773K 処理とでは同じ値を示しており、両者の力学特性がほぼ同一であることと一致した。前節での考察と同様に黒鉛構造の微小な欠陥が 2473K で充分消滅しており、2773K での処理の効果は低かったためと考えられる。より高温、あるいはより長時間の熱処理により大サイズの欠陥が解消し黒鉛化が進行する可能性は充分にあるが、供試繊維は基本的に軸対称な配向性を持っており、黒鉛が積層した平面的な配向性を持つ構造へと変化するには大規模な構造変化が必要である。このため熱処理温度の上昇による黒鉛化進行は 2473K 以上で飽和し、

表 3.2: 炭素繊維のラマンピーク強度比に対する熱処理の影響

繊維	$I(G)/I(D)$
as fabricated	1.02
2273K処理	1.29
2473K処理	1.63
2773K処理	1.63

2773K までピーク強度比は変化しなかったと考えられる。

3.4 炭素繊維の微細構造—力学特性相関

3.4.1 従来の研究にみる微細構造—力学特性相関

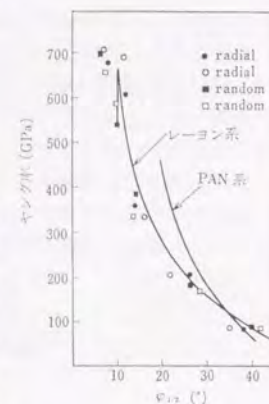
炭素繊維の微細構造とその力学特性との相関に関するこれまでの研究では、繊維の引張り弾性率との相関についての報告例がいくつか見られる。図 3.1 [2] に各種炭素繊維の弾性率と X 線回折の配向関数の半値幅 $\varphi_{1/2}$ との相関を示す。配向関数の半値幅が小さいほど黒鉛結晶の配向性が高く繊維の弾性率が上昇していると考えられる。異なる種類の繊維においても両者の相関のグラフは類似しており、炭素繊維の弾性率は繊維軸方向への黒鉛配向の程度でほぼ一義的に決まると考えられる。この考え方に基けば、黒鉛結晶の配向性から炭素繊維の弾性率を推定できる。TANABE ら[3]は X 線回折の配向関数を基に次のような関数を提案している。すなわち、繊維軸方向と θ の角度をなす結晶のコンプライアンスを $C(\theta)$ とすると、

$$C(\theta) = S_{11} \sin^4 \theta + S_{33} \cos^4 \theta + (2 \times S_{13} + S_{44}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta \quad (3.1)$$

ただし、 $S_{11} = 0.98 \times 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ 、 $S_{33} = 27.5 \times 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ 、 $S_{13} = -0.33 \times 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ 、 $S_{44} = 240 \times 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ 。そしてこのコンプライアンスの総和が繊維の弾性率 E_{calc} であると考え、配向関数 $\sin^m \theta$ を用いて、

$$E_{\text{calc}} = \left[\sum \frac{C(\theta) \sin^m \theta}{\sin^m \theta} \right]^{-1} \quad (3.2)$$

と計算される。図 3.7[3]に弾性率の計算値と測定値の比較を示すが、繊維の種類によらず両者はよく一致している。ただし、TANABE らは言及していないがこの相関においては弾性率の高い繊維の測定値の方が、計算値よりも高弾性側にシフトしている傾向が認められる。高弾性の繊維では黒鉛の配向性向上とともに欠陥の減少も進行していると考えられ、その効果が加算された結果計算値よりも若干高い弾性率を示したのではないかと考えられる。

図 3.6: メソフェーズピッチ系炭素繊維のヤング率と炭素繊維の配向関数の半値幅 $\varphi_{1/2}$ との関係[2]

このように X 線回折を用いた黒鉛結晶配向性の検討から、炭素繊維の弾性率が精度よく推定できる可能性が示されているが、この手法を C/C 複合材料中の炭素繊維に対して適用することは困難である。そこで本研究では顕微レーザーラマン分光を用いた C/C 複合材料中の炭素繊維の評価から弾性率の推定を行う手法を検討した。また、強度についても同様な相関が成立するかについても検討した。

3.4.2 本研究における微細構造-力学特性相関

前節、および前々節の結果より求めた、炭素繊維の引張り強度、引張り弾性率、破断歪のラマンピーク強度比依存性を図 3.8 に示す。いずれの特性もピーク強度比の 1 次関数として表されることがわかる。ここで、ピーク強度比の 1 次関数で表される機構は不明であるが、黒鉛化進行にともなう配向性向上、欠陥の解消により弾性率、強度ともに上昇したと定性的には理解できる。次節以降ではこの相関を用いて C/C 複合材料中の繊維特性を推定する。

3.5 C/C 複合材料中の炭素繊維の微細構造と力学特性の変化

3.5.1 実験方法

供試材はメソフェーズピッチ系炭素繊維、FT500Y を強化繊維とし、グリーンコーク/フェノール樹脂の混合体(混合比 80/20)をマトリックス前駆体とした一方向強化材である。平板上の繊維束に樹脂を含浸、積層後 473K で前駆体中の溶媒を揮発させた後 873K で焼成して C/C 複合材料の前駆体とした。この前駆体を 10K/min の昇

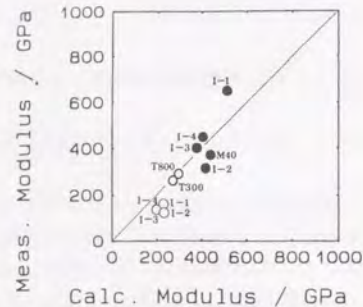


図 3.7: 炭素繊維の弾性率の計算値と測定値の比較

(○:炭素化繊維、●:黒鉛化繊維)[3]

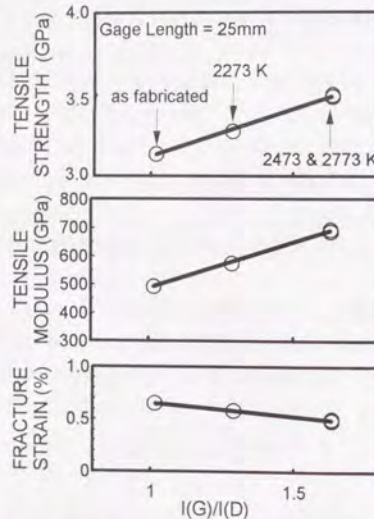


図 3.8: 繊維の力学特性のラマンピーク強度比依存性

表 3.3: 供試 C/C 複合材料の HTT、繊維体積率、密度

HTT (K)	Vr (%)	Density (g/cm ³)
873	37.5	1.42
1473	45.2	1.62
1673	45.1	1.68
1873	45.0	1.68
2073	45.9	1.71
2273	46.6	1.71
2773	48.9	1.82

温速度で設定温度(以下、HTT(焼成温度、Heat Treatment Temperature)まで升温し、1 時間保持後炉冷した。供試材の HTT と各 HTT における繊維体積率(V_r)、密度を表 3.3 に示す。

C/C 複合材料中の繊維のラマン分光分析は繊維のみの場合と同様に、供試材を樹脂に包埋後断面を鏡面研磨し、繊維断面中央部を繊維のみの場合と同条件で測定した。

繊維の微細構造に関する詳細な情報を得るため TEM 観察も行った。試料作成は 2 通りの方法を用いた。1 つは図 3.9 に示す試料粉砕法である。試料を乳鉢中ですり潰し、アルコール中で攪拌した際に浮遊している微細な破片をマイクログリッド上に乗せて観察した。もう 1 つは図 3.10 に示すイオンミリング法である。直径 3mm、厚さ約 0.3mm 以下に繰り抜いた C/C 複合材料を、ディンプルグラインダーを用いて窪み状に研磨し窪み底面で厚さ数十 μm まで薄くする。その後 Ar イオンミリングにより TEM 観察可能な厚さまで薄膜化し、試料とした。ただし、円盤状の一方方向強化材試料は極めて壊れやすかったため、1mm×1.5mm 程度の長方形の試料の端部をディンプルグラインダーで薄くした後、銅メッシュに挟んでイオンミリングを行う方が観察可能な試料の作成成功率は高かった。なお、TEM 観察においては PAN 系繊維を強化繊維、フェノール樹脂をマトリックス前駆体とする焼成温度 1873K の市販の平織積層(2D)C/C 複合材料も対象とし、熱処理による微細構造変化について観察した。

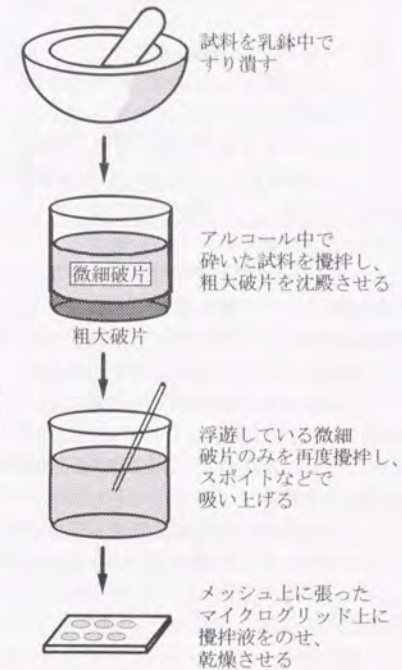


図 3.9: 粉砕法による TEM 試料作成法

3.5.2 結果および考察

C/C 複合材料中の繊維のラマンシフトスペクトルを図 3.11 に示す。HTT 上昇にともない G ピークに対する D ピークの高さが減少するとともに両ピークの半値幅が小さくなっており、G ピークの高波数側のショルダーピークが小さくなっていることとあわせ黒鉛化の進行を示している。しかし、黒鉛化進行とともに通常は低波数側にシフトする G ピークが逆に高波数側にシフトしていることが観察される。繊維軸方向に引張り応力が与えられると G ピークが低波数側に、圧縮応力が与えられると高波数側にシフトすることは知られている[4]が、これまでの研究は繊維側面表面でラマン分析を行ったものであり、繊維断面での検討例は見当たらない。このシフトの機構は、繊維軸方向

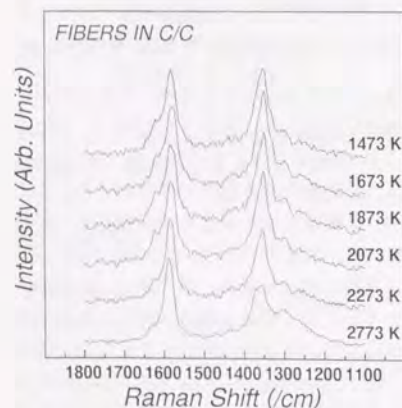


図 3.11: C/C 複合材料中の繊維のラマンシフトスペクトルの焼成温度依存性

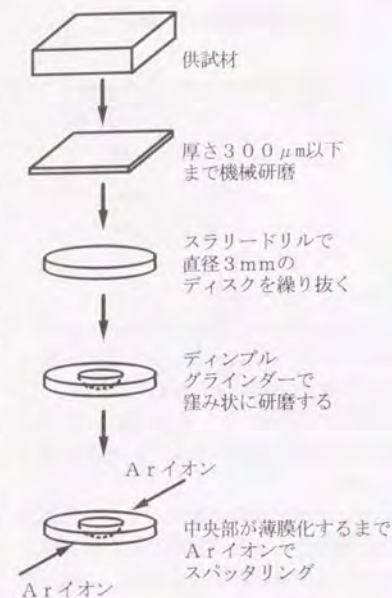


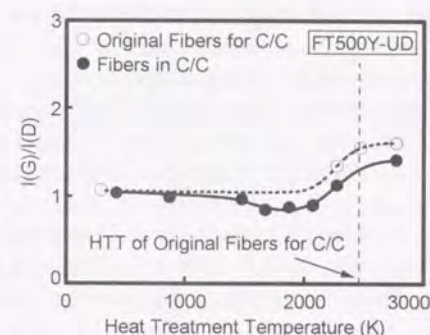
図 3.10: イオンミリング法による TEM 試料作成

への応力の付与によって繊維軸方向に配向している黒鉛結晶の配向性が変化し、見かけの黒鉛化度が変化するものと考えれば理解でき、引張り/圧縮応力により見かけの黒鉛化度が上昇/低下することも説明できる。一方、繊維断面表面では繊維軸方向の応力は 0 であるから、繊維軸方向への応力負荷では変化は表れないが、繊維径方向への応力の影響は表れうると考えられる。この繊維の場合、基本的にはラジアル構造をとるため、繊維径方向への圧縮応力は黒鉛層面を ab 軸方向から圧縮することになり、見かけの黒鉛化度を低

下させると考えられる。C/C 複合材料中の繊維に対する残留応力を直接測定することは困難であるが、以下で考察するように繊維に対しては圧縮応力が働いている推定でき、また HTT の高い試料の方が応力が高いと考えられるため、ここで観察される G ピークのシフトは繊維径方向の圧縮応力が原因と考えられる。

C/C 複合材料中の繊維のラマンピーク強度比と焼成温度との相関を図 3.12: 熱処理した繊維および C/C 複合材料熱処理を行った繊維の結果とともに中の繊維のラマンピーク強度比と HTT との相関に図 3.12 に示す。C/C 複合材料中の繊維では HTT 上昇にともないピーク強度比がいったん減少した後、増加に転じている。ここでいったんピーク強度比が減少する原因として 2 つの原因が考えられる。1 つはマトリックスからの残留応力、1 つは繊維自身の残留応力である。

まず、マトリックスからの残留応力について考察する。C/C 複合材料焼成中にマトリックスは自己収縮するが、炭素繊維は高温で焼成されて製造されているので高温での自己収縮はほとんど示さず、むしろ熱膨張していると考えられる。このため焼成中は繊維に対して軸方向、径方向ともに圧縮応力が掛かっていると考えられる。次に、繊維とマトリックスとの熱膨張率の差について考えると、炭素繊維の熱膨張係数が軸方向では $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (PAN 系繊維 T300、M40 およびメソフェーズピッチ系繊維 P55、P100 の 1000℃での値[5])程度であり、室温付近では負の値を示すが温度上昇にともない正に転じると報告されている。これに対し、径方向では $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (PAN 系繊維、M40-3K の室温～1000℃へ昇温した時の値[6])から $12.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (メソフェーズピッチ系繊維、P-55 の室温での値[7])程度であり、M40-3K の結果においては 1000℃までは温度依存性はほとんどないと報告されている。一方、代表的な等方性黒鉛材料である IG-110U では $4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (350～450℃、カタログ値)、ISO-880U では $6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (同)程度であり、各種の黒鉛質炭素材料で熱膨張率は室温から 1000℃まで温度上昇とともに増加すると報告されている[8]。1000℃以上の高温でのデータの報告例はほとんど見当たらないため、繊維に対する残留熱応力を推定することは困難であるが、軸方向に関してはマトリックスから圧縮応力が残留していると考えの方が妥当であろう。これに対し径方向に関しては、繊維において温度依存性がほとんど見られないのに対し、マトリックス炭素においては正の温度依存性を持つと推定されるため、1000℃以上の高温から室温までの平均値としては繊維とマトリックスの熱膨張率は同程度か、マトリックスの方が大きいこともありうる。さらに、高温での焼成中に繊維に対し圧縮応力



が働いていることを考えると、室温では繊維の径方向に対して圧縮応力が残留していると考えられる。この残留圧縮応力は室温との温度差に比例して大きさが決まるため、HTTの高い試料の方が高い応力を受けていると推定される。繊維に対する残留応力がラマンシフトスペクトルに及ぼす影響については、前述したように繊維側面表面での検討例しかなく、またピーク強度比への影響も検討例が見当たらないが、見かけの黒鉛化度の低下がピーク強度比にも影響するとすればその値が減少することは妥当であろう。

次に、繊維自身の残留応力について考察する。炭素繊維はその製造過程では連続的に高温炉中に引き入れ、引き出されて冷却されるなど常に張力を与えられた状態にある。弾性率向上のため高い張力を加えて製造する PAN 系繊維に対し、メソフェーズピッチ系繊維に加わっている張力は小さいと推定されるが、製造後の繊維軸方向には引張り残留応力が存在すると考えられる。C/C 複合材料中で繊維が焼成される際にはこのような張力は存在せず、むしろマトリックスからの圧縮応力が付与されていると推定される。このような応力状態で高温に曝された繊維ではその残留応力が解消すると考えられる。繊維軸方向の残留応力は黒鉛構造の繊維軸方向への配向性を向上させていると考えられるため、残留引張り応力の解消により繊維の黒鉛化度は低下し、ピーク強度比が減少することになる。

これら 2 つのいずれか、もしくは両方が原因となってピーク強度比がいったん減少を示したと考えられる。

いったん減少したピーク強度比は HTT がさらに上昇すると増加したが、この増加が始まる HTT は繊維製造時の最高温度よりも低温であった。炭素繊維は製造時に連続的に熱処理されるため、最高温度に保持されている時間は比較的短い。そのため、製造時の最高温度よりも低い HTT での長時間の熱処理によってその黒鉛化度が上昇したと考えられる。

ところで、繊維のみで熱処理を行った場合と比較して、C/C 複合材料中の繊維

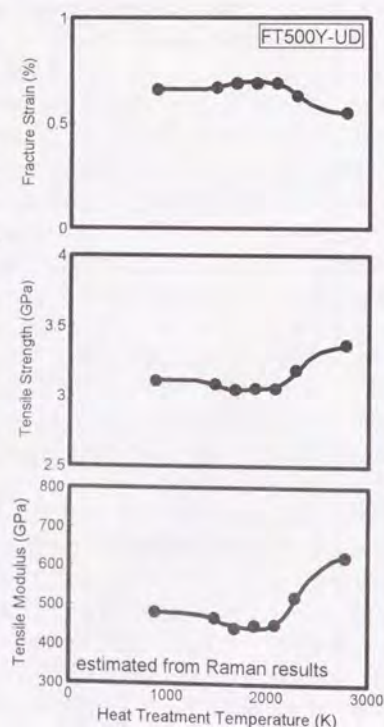


図 3.13: ピーク強度比より推定した C/C 複合材料中の繊維特性

の方が黒鉛化度が低く、このことから C/C 複合材料中の繊維の力学特性を同一の熱履歴を経た繊維の力学特性と同一と評価することができないとわかる。両者に差が生じる原因としては、前述のような焼成中の繊維に対する圧縮応力と、マトリックスの存在による熱処理効果の違いが考えられる。すなわち、炭素繊維の熱処理の際に張力付与により黒鉛の配向性が向上し黒鉛化が促進することは広く知られており、その逆に圧縮応力が付与された場合は黒鉛の配向性が悪化し、黒鉛化が抑制されると推定することは容易である。また、マトリックスの存在により熱処理雰囲気との間に熱勾配が生じ、熱処理の効果が抑制されたとも考えられるが、黒鉛材料は熱伝導率が低くはないためその効果は低いと考えられる。

ここで得られたピーク強度比の結果より推定した C/C 複合材料中の炭素繊維の力学特性を図 3.13 に示す。ここまで考察してきたように、この結果は繊維に対する径方向の残留応力の影響を受けていると考えられ、残留応力下での繊維特性を評価できたと考えられる一方、残留応力が影響しない力学特性に関してはその評価に誤差が生じているとも考えられる。この評価がどの程度正確かは C/C 複合材料の力学特性との相関で評価するしかなく第 6 章で考察するが、少なくとも弾性率に関してはほぼ繊維軸方向への黒鉛の配向性で決定されると推定されるため、真の値に近い評価が可能であると考えられる。

C/C 複合材料中の繊維の TEM 観察像を図 3.14、図 3.15 に示す。メソフェーズピッチ系繊維においては 2273K 以上で微細構造変化が観察された。すなわち、繊維軸方向へ黒鉛層が波打って配向している weavy な構造からより高い配向性を持った構造へ変化していること、同時に黒鉛層の繊維軸方向すなわち黒鉛層面の大きさ、および径方向すなわち積層方向への厚みともに増大していることがわかる。HTT の高い試料の

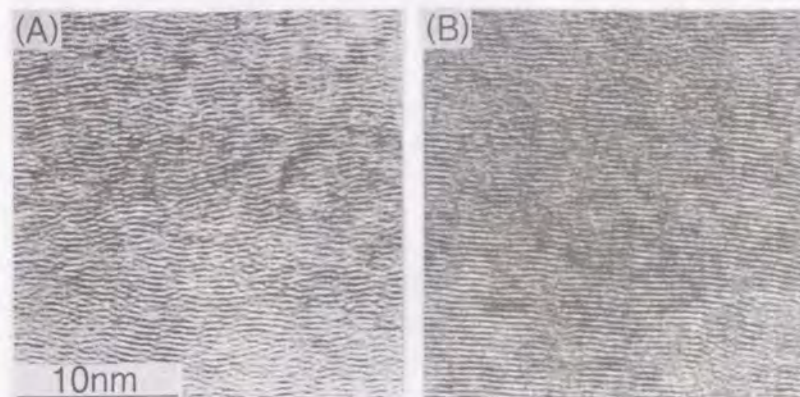


図 3.14: C/C 複合材料中の繊維の HTT による微細構造の変化 (メソフェーズピッチ系繊維、A:1873K、B:2773K)

方がこの傾向は顕著であり、黒鉛結晶の ab 面内、c 軸方向の成長と配向性の向上とが同時に進行していることがわかる。この傾向は 002 の回折パターンからも確認でき、ラマン分光の結果 2273K 以上で黒鉛化度が上昇していたこととも一致する。このような黒鉛結晶子の繊維軸方向への配向性向上により繊維の弾性率が上昇したと考えられ、また結晶子サイズの増大により材料中をクラックが進展する際に結晶子により進展を阻害される確率が増え繊維強度が上昇したと考えられる。一方、PAN 系繊維においても同様に 2273K 以上で黒鉛化の進行が認められ、3073K の繊維では黒鉛化が非常に進んでいることが SAD パターンからも示されている。

最後にメソフェーズピッチ系炭素繊維を断面方向から TEM 観察した像を図 3.16 に示す。積層した黒鉛 002 面が折り畳まれるようにランダムに褶曲している様子が観察される。このような構造は繊維側面からの暗視野像観察から推定され[9]、褶曲構造が繊維内部でのクラック進展を抑制し、繊維の高強度化につながると考えられている。

3.6 結論

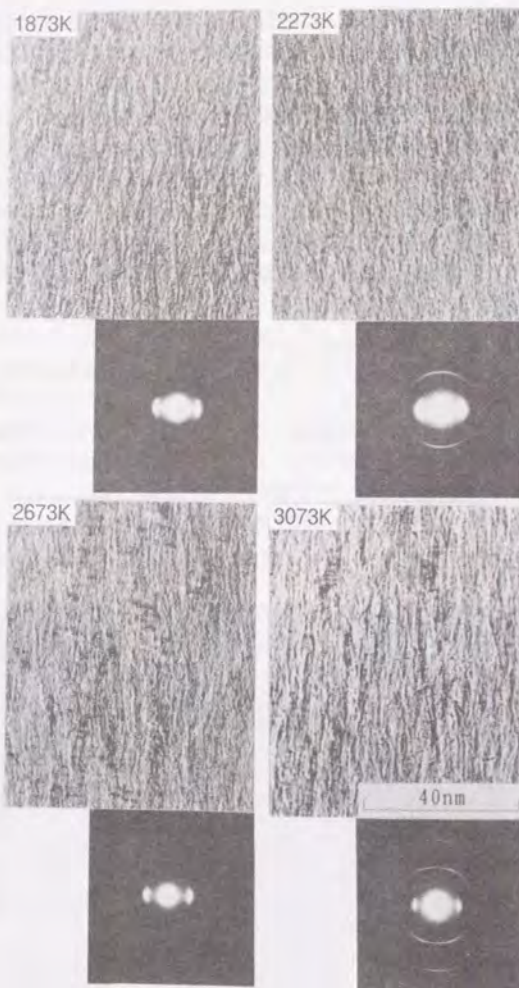


図 3.15: C/C 複合材料中の繊維の HTT による微細構造の変化(PAN 系繊維)

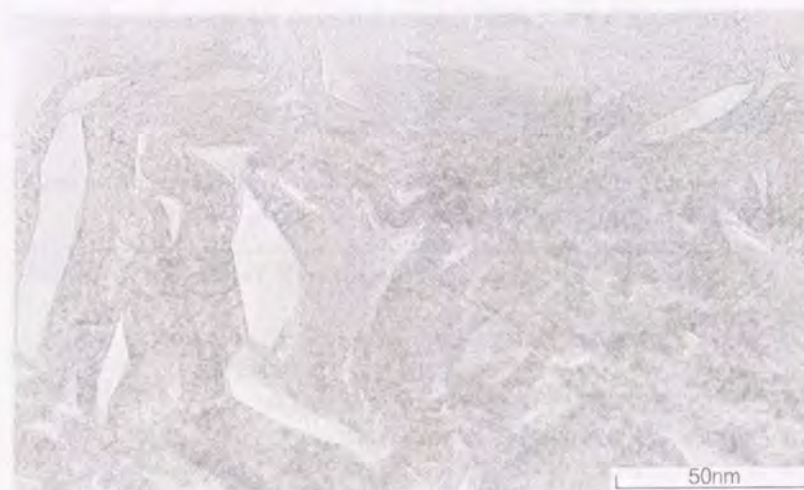


図 3.16 メソフェーズピッチ系炭素繊維の断面微細構造

本章では熱処理を変化させて微細構造を変化させた炭素繊維の力学特性を調べ、繊維の力学特性と微細構造との相関を検討した。さらに C/C 複合材料中の炭素繊維の微細構造変化を基に、その力学特性を評価する手法を提案した。本章で得られた知見を以下に示す。

1. 焼成温度の上昇にともない繊維強度、弾性率は増加した。しかし、2473K 以上の熱処理では特性変化は見られなかった。2473K 以上では微細構造変化も認められなかったことから、繊維の黒鉛化進行が飽和していたと考えられた。
2. 繊維の強度、弾性率、破断歪が顕微レーザーラマン分光分析より求めた微細構造パラメータ、 $I(G)/I(D)$ の簡単な関数として表されることを示した。この関数により C/C 複合材料の炭素繊維の力学特性が評価できる。
3. 同一の熱処理を繊維のみで行った場合と、C/C 複合材料中の強化繊維として行った場合とでは微細構造が異なることを示した。したがって、C/C 複合材料中の繊維特性の評価は C/C 複合材料中での微細構造変化を基に評価する必要がある。
4. 繊維の TEM 観察の結果、焼成温度の高い C/C 複合材料中の繊維では繊維軸方向への黒鉛結晶の配向性が向上しており、弾性率が上昇することと一致した。

5. メソフェーズピッチ系炭素繊維の断面微細構造は、黒鉛層面が褶曲しながら折り重なっていることがわかった。

参考文献

- [1] A. Ishitani, H. Ishida, G. Katagiri and S. Tomita: 1st Int. Conf. Composite Interfaces, eds. H. Ishida and J. L. Koenig, Elsevier Sci. Publ., Netherlands, (1986), 195.
- [2] A. A. Bright and L. Singer: Carbon, 17(1979), 59.
- [3] Y. Tanabe, E. Yasuda, K. Yamaguchi, M. Inagaki and Y. Yamada: 炭素, (1991), No. 147, 66.
- [4] 例えば、N. Melanitis and C. Galotis: J. Mater. Sci., 25(1990), 5081.
- [5] 田辺靖博、安田栄一、町野洋、木村脩七: 炭素、1988、No. 132、2.
- [6] 斎藤保、野村真三、今井久: 炭素、(1991)、No. 146、22.
- [7] P. M. Sheaffer: 18th Bienn. Conf. Carbon, (1987), 20.
- [8] F. J. Vastola and P. L. Walker: J. Chem. Phys., 58(1961), 20.
- [9] M. Endo: J. Mater. Sci., 23(1988), 598.

第4章

炭素マトリックスの
力学特性と微細構造

4.1 緒言

C/C 複合材料のマトリックスについては、主として緻密化を目的とした研究が盛んに行われている。概論でも述べたように CVI 法を用いると極めて緻密でポアの少ないマトリックス組織が得られるが、非常にコストが掛かる点と CVI 可能な試料厚さに限界がある点から、工業的にはあまり利用されていない。現状では、樹脂あるいはピッチ系のマトリックス前駆体を用いて再含浸を繰り返すことにより緻密なマトリックスを得る手法が用いられている。しかし、再含浸処理はコストと時間とを要することから、再含浸なしで緻密なマトリックスを得られる前駆体の開発研究が行われている。本研究ではこのような目的から開発された、グリーンコークとフェノール樹脂との混合体を前駆体とする C/C 複合材料を主な対象とし、比較のために従来広く用いられているフェノール樹脂 100% の前駆体を用いた C/C 複合材料の検討も行った。

微細構造の検討には C/C 複合材料中でマトリックスのみの分析が可能な顕微レーザーラマン分光分析と、TEM による微細構造観察を用い、焼成温度を変化させた際の変化を調べた。

力学特性の検討では微小押し込み試験による評価を試みたが、繊維体積率が高くマトリックスのみを押し込める領域が非常に小さいことに加え、弾性率が低いために押し込み量が小さい領域では荷重が小さくバラツキが非常に大きかったことから、定量的な評価は困難であった。また、マトリックス前駆体のみを同一の熱履歴で焼成して作成したバルクマトリックスによる比較も試みたが、C/C 複合材料中のマトリックスに比べ非常にポアが多く比較材とするには不適切と考えられる上、材料中に多くのクラックが発生しており強度試験を行うことが困難であった。加圧焼成など製造条件を制御すれば、ポアやクラックを抑制したバルクマトリックスの作成は可能であると考えられるが、熱履歴や圧力などの条件の変化は当然微細構造の変化を引き起こすため、比較材の製造手法としては望ましくない。このため本研究では微細構造と力学特性との相関を定量化することはできなかった。

4.2 実験方法

供試材はメソフェーズピッチ系繊維 FT500Y を強化繊維とし、マトリックス前駆体にグリーンコーク 80%、フェノール樹脂 20% の混合体を用いた一方向強化材と、PAN 系繊維を用いフェノール樹脂をマトリックス前駆体とした平織積層の市販材である。グリーンコーク/フェノール樹脂混合前駆体の試料では焼成温度を 1473K から 2773K まで変化させた試料を作成し、フェノール樹脂前駆体の試料は 1873K で焼成されたものを 2273、2673、3073K で熱処理して微細構造を変化させた。

顕微レーザーラマン分光分析は第 3 章と同一の手法を用いた。TEM 試料作成はフェノール樹脂前駆体の試料ではイオンミリング法で、混合前駆体の試料では粉砕法を

中心に一部イオンミリング法を用いた。平織材は薄く加工した際にも比較的形狀を維持したが、一方向強化材である混合前駆体の試料は非常に壊れやすくイオンミリング法による試料作成の過程でほとんどが繊維/マトリックス界面で破壊した。

4.3 フェノール樹脂マトリックスの微細構造

4.3.1 微細構造の熱処理温度による変化

熱処理温度を変化させたフェノール樹脂前駆体マトリックスの微細構造変化を図 4.1 に示す。マトリックス中には黒鉛の 002 面が積層した構造が曲折しており、概論で示したリボン状構造類似の構造を有していることがわかる。熱処理温度の上昇にともない積層厚さが増大するとともに、積層部分が直線的な構造に変化している。これらの変化は黒鉛化進行にともなう黒鉛結晶の成長の結果と考えられる。

4.3.2 ポア近傍の微細構造

フェノール樹脂前駆体マトリックス中には大小のポアが存在する。そのサイズは

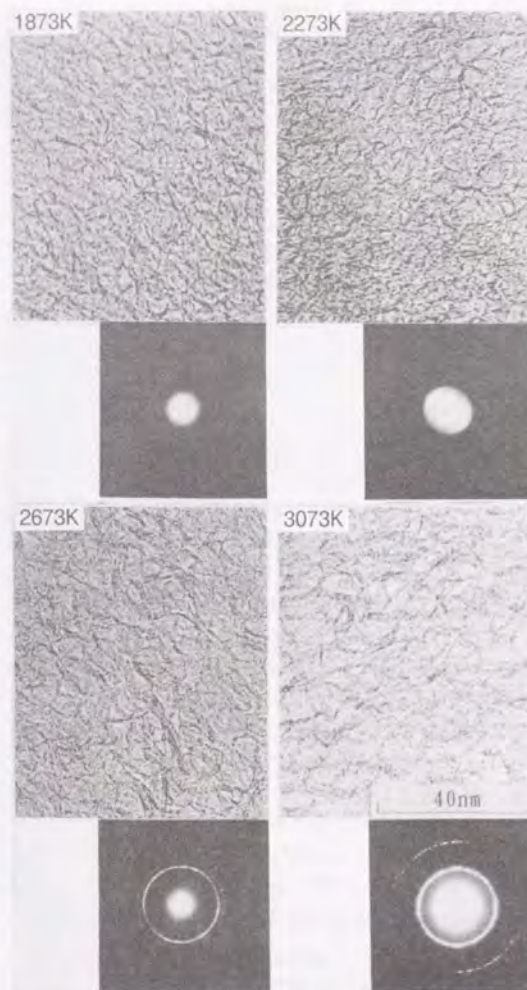


図 4.1: 熱処理温度を変化にともなうマトリックスの微細構造変化

mm オーダーに達するものから、nm オーダーのものまで非常に幅広い。ポアの形成機構は、樹脂の熱分解により生じた気体成分が外部に拡散せずにマトリックス内部で泡状に存在し、そのまま炭素化、黒鉛化したものである。ポア中のガスは温度上昇により膨張するため、ポア周辺のマトリックスには球対称の圧縮応力場が生じる。このためポア表面には殻状の黒鉛層が形成されることになる。

図 4. 2 に熱処理温度を変化にともなうマトリックス中のポア構造の変化を示す。熱処理温度が低いマトリックス中のポアでは表面の黒鉛層は薄く、形状も円環状断面を示しているが、熱処理温度が上昇すると黒鉛層は厚みを増し、形状も多角形断面へと変化している。黒鉛結晶は本来平面状構造であり、黒鉛化進行にともない黒鉛結晶が成長するにつれ円環形状は維持できなくなり、部分的に平面化するため多角形断面に移行すると考えられる。図 4. 3 にポア表面の黒鉛構造を示すが、ポア表面の黒鉛化の進行した部分から黒鉛層のリボン状構造がマトリックス中に伸びている部分が観察される。ポア表面と周囲のマトリックスとの間にこのような化学的結合が存在するため、ポア表面の黒鉛層とマトリックスとの境界は比較的強固に接着していると推定される。また、表面が層状構造であり微小亀裂などみられないことから、このようなポアがクラックの起点となることはなく、むしろクラック進展に対する抵抗になることが予想される。従来の研究[1]では微小なポアの密度は C/C 複合材料の強度に影響せず、C/C 複合材料強度に影響するポアのサイズに閾値があるとの報告があり、この推測を裏付けられる現象であると考えられる。



図 4. 2: 熱処理温度の変化にともなうマトリックス中のポア構造の変化

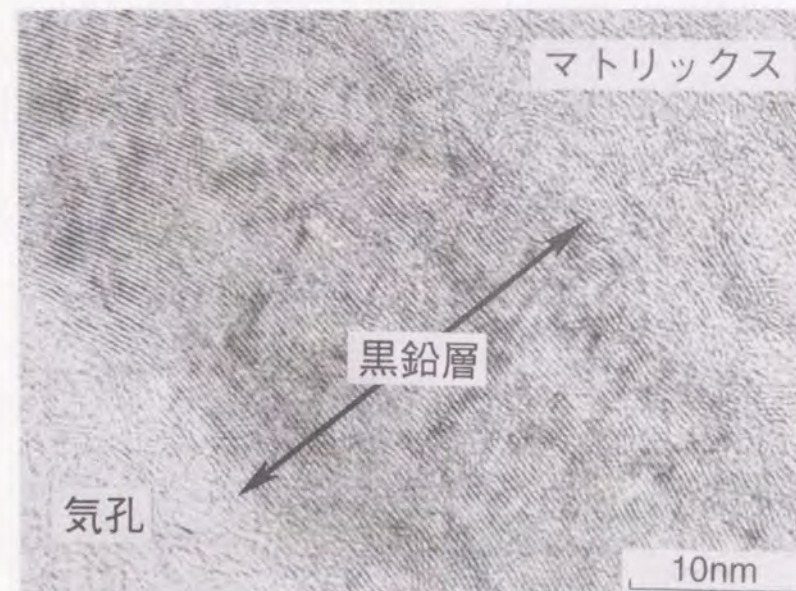


図 4. 3: ポア表面の黒鉛層構造

4.4 グリーンコーク/フェノール樹脂混合前駆体マトリックスの微細構造

4.4.1 ラマンシフトスペクトルの HTT 依存性

HTT の変化にともなう C/C 複合材料中のマトリックスのラマンシフトスペクトルの変化を図 4. 4 に示す。HTT が低い試料では両ピークともブロードでピーク高さも D ピークの方が高い。HTT 上昇につれ両ピークが鋭くなるとともに D ピークの G ピークに対する高さが減少する。また、G ピークが低波数側にシフトし G ピークのショルダーピークも低くなっている。これらの現象からマトリックスの黒鉛化が進行していることがわかり、特に 2273K から 2773K の間で急激に黒鉛化が進行していると考えられる。この温度域で急激に黒鉛化が進行する原因は、既に炭素化が進行しているグリーンコークは低 HTT では構造変化を起こさないが、この温度域で黒鉛化し始めるためと考えられる。

4.4.2 微細構造のHTTによる変化

ピッチ/フェノール樹脂混合物を炭素化した場合、混合方法により得られる組織に違いがあることが報告されている[2]。すなわち、機械的に混合した場合ピッチから生じる粗粒モザイク部分とフェノール樹脂から生じる等方性の部分とが観察され、溶媒を用いて混合した場合微粒モザイクの様な組織が得られるとしている。本研究では混合前駆体を溶媒中で混合しているため、様な組織のマトリックスが得られると考えられ、事実、光学的異方性は観察されない。しかし、TEMで観察すると図4.5に示すようにグリーンコーク

起源の部分とフェノール樹脂起源の部分とが混在していることが観察される。両者が均質に混在せずに、別々に存在することがマトリックスの力学特性に及ぼす影響は不明であり、またHTT上昇により両者の収縮が進行した場合どの様な変化が生じるかなど、詳細は明らかにできなかった。しかし、この両者の混合状態を制御することでマトリックス特性を制御できる可能性もあり、今後のC/C複合材料の研究開発で注目すべき微細構造を新たに指摘することができたと考えられる。

図4.6にグリーンコーク起源のマトリックスの100倍視野像を、図4.7にフェノール樹脂起源のマトリックスを示す。グリーンコーク起源のマトリックスではHTTが低い場合は大規模な構造は観察されないが、HTT=2773Kでは黒鉛構造が非常に発達していることが観察された。フェノール樹脂起源のマトリックスでも同様にHTT=2773Kで黒鉛構造は発達していたが、グリーンコーク起源のマトリックスほど大きな構造はとっていないと考えられた。ここで示したTEM像は粉碎法により作成した試料を撮影したもので、両者の混合状態などの情報は得られなかったが、グリーンコーク起源のマトリックスが顕著に黒鉛化していることからその体積収縮も大きいと考えられ、フェノール樹脂起源のマトリックスとの間に空隙が生じるなど力学特性に大きく影響している可能性が推測された。

4.5 結論

本章では熱処理温度あるいはHTTを変化させたC/C複合材料のマトリックス微細

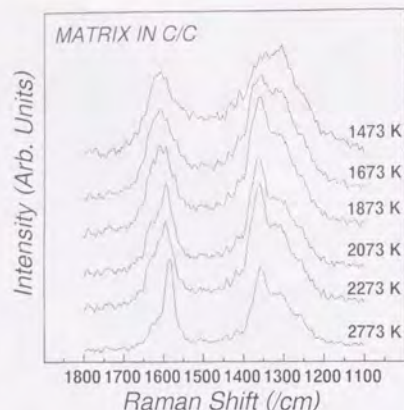


図 4.4: HTTの変化にともなうマトリックスのラマンシフトスペクトルの変化



図 4.5: マトリックス中に観察される混合組織(HTT=2273K)

構造を検討した。本章で得られた知見を以下に示す。

1. フェノール樹脂前駆体マトリックス中には大小様々なポアが観察された。ポアの表面は黒鉛層で覆われており、熱処理温度が上昇すると黒鉛層の厚さは増加した。
2. グリーンコーク/フェノール樹脂混合前駆体マトリックス中にはTEMレベルでは

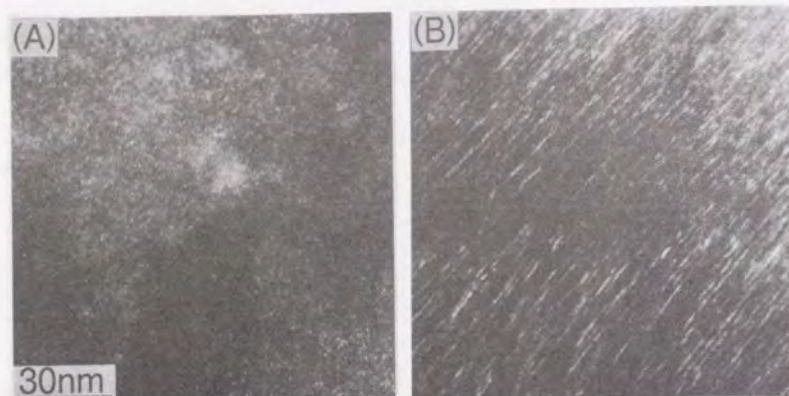


図 4.6: グリーンコーク起源のマトリックスの100 暗視野像(A: 1873K、B: 2773K)

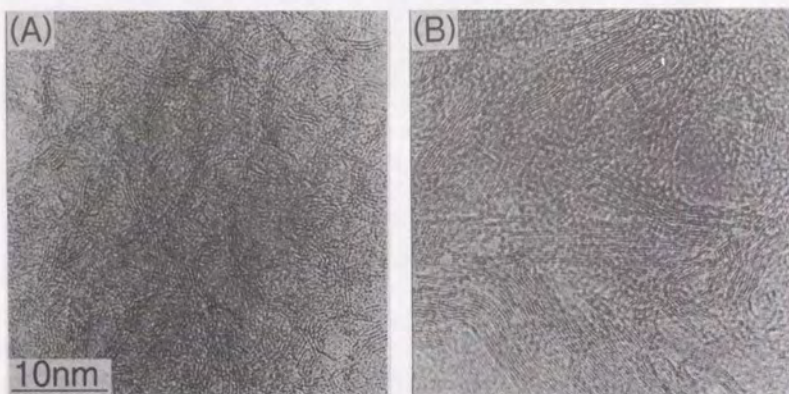


図 4.7: フェノール樹脂起源のマトリックス(A: 1873K、B: 2773K)

両者が別々に存在していることがわかった。HTT 上昇にともないそれぞれの組織は黒鉛化が進行したが、グリーンコーク起源のマトリックスの黒鉛化が顕著であった。

参考文献

- [1] 堀田あいら、木村脩七、大沢栄也、安田公一、松尾陽太郎：第20回炭素材料学会年会要旨集、1993年12月、静岡、(1993)、264.
- [2] I. Ogawa, M. Sakai and M. Inagaki: J. Mater. Sci., 20(1985), 17.

第5章

C/C 複合材料界面の 力学特性と微細構造

5.1 緒言

繊維強化型複合材料の強度特性に界面の力学特性が大きく影響することはよく知られており、種々の材料系で繊維の表面処理、界面へのコーティングなどの影響が検討されている。脆性マトリックス複合材料では、繊維によるクラックブリッジング機構による高靱化機構に界面強度特性が大きく影響するため、様々な手法により界面強度の測定が試みられている。

代表的な界面強度の測定法には、プルアウト法[1]、押し込み法[2]、突き出し法[3]、マルチプルフラクチャー法[4]などが挙げられる。本研究で対象としているような繊維体積率の高い多繊維の複合材料にプルアウト法を適用することは困難であり、またマトリックス中に多数のポアやクラックをもともと含んでいる C/C 複合材料にマルチプルフラクチャー法を適用することも困難である。C/C 複合材料では繊維とマトリックスの弾性率が大きく異なるため、突き出し法を適用することは可能と思われるが、ポアなどの影響により圧縮されるマトリックスが早期に座屈、破壊してしまうことも充分予想される。このため本研究では押し込み法が C/C 複合材料には有望であると考え、その適用を検討した。

押し込み試験法は多くの場合ビッカース圧子を用いて行われるが、圧子形状が繊維押し込みの応力場を複雑にすることから、円柱状圧子を用いた検討も行われている[5]。しかし、円柱圧子を適用した研究で対象としている繊維はいずれも直径 $100\mu\text{m}$ 前後と、本研究で対象としている繊維よりはるかに太いものに限られ、直径 $10\mu\text{m}$ 前後の細い繊維を対象とした研究ではビッカースあるいは三角圧子を用いた研究しか行われていない。本研究では三角圧子を用いたが、押し込み深さが大きくなると繊維とともにマトリックスも押し込んでしまう問題が避けられなかった。繊維に比べマトリックスの弾性率が非常に低いため、マトリックスの押し込み量が少ない範囲ではマトリックス押し込みに要する荷重は無視できるが、より精度の高い実験のためには直径 $10\mu\text{m}$ 以下の高強度円柱状圧子の製作が必要である。

繊維-マトリックス界面の微細構造は界面強度特性の理解のために不可欠な情報の一つである。しかし、C/C 複合材料の界面構造の観察はあまり報告されておらず、特にクロスセクションの観察例[6]はほとんどない。本研究ではまず、TEM 試料作成が比較的容易な PAN 系繊維平積層材を対象に、熱処理による界面微細構造の変化を検討した。次いで、本研究で対象としているメソフェーズピッチ系繊維-方向強化材を対象にクロスセクション TEM 試料の作成を試みた。

5.2 界面力学特性の評価

5.2.1 実験方法

供試材にはメソフェーズピッチ系繊維強化の UD 材を用いた。HTT の影響を評価するため、HTT=1473K(繊維体積率 45.2%、密度 1.62g/cm^3)、2773K(繊維体積率 48.9%、密度 1.82g/cm^3) の比較を行った。

押し込み試験片の作製法を図 5.1 に示す。厚さ 1mm 、幅 4mm 、長さ $20\sim 30\text{mm}$ の C/C 複合材料を樹脂パイプ中で樹脂に包埋し、硬化後低速精密切断機で厚さ約 $200\mu\text{m}$ にスライスする。次に両面を機械研磨後、鏡面仕上げし厚さ $100\mu\text{m}$ 以下、できれば数十 μm まで薄くする。最後にアセトン中で樹脂を除去し、試験片とした。試料台は SUS 製の台に YAG レーザーで溝を加工した。溝幅は $100\mu\text{m}$ としたが、さらに溝幅を狭めるため表面を研磨し幅約 $25\mu\text{m}$ の溝も作成した。圧子はダイヤモンド三角圧子とし、図 5.1 に示す面傾斜角を 68° とした。面傾斜角 45° 、 30° の圧子も使い、圧子形状の影響を調べた。

試験は試料台溝上の繊維に対し行った。微小押し込み試験機は(株)アカシの MZT-3 を用いた。本試験機は固定した試料に対しては押し込み位置精度が $\pm 0.5\mu\text{m}$ と非常に高く、本研究で対象としているような細系繊維の中央部を押し込むことが可能である。ただし、ここで用いているような小さい試験片を固定する方法がなかったため、薄い試料の押し込み試験では試料台上に試験片を置いただけで試験を行っている。そのため試料が移動してしまうこともしばしばあり、押し込み試験の成功率があまり高くない原因の一つとなっている。

実験結果のところで示すように、炭素繊維に対する押し込み試験では圧痕が全く残らなかった。繊維の弾性回復能が高いためと考えられるが、面傾斜角の小さい、鋭い圧子で押し込んだ場合のみ圧痕が認められた。圧痕が残らず実際に押し込んだ位置、および範囲を観察することが出来ないため、試験片表面に金蒸着を行い蒸着膜のはがれた範囲から押し込み位置および範囲を確認した。

5.2.2 繊維の押し込み曲線と push-out 挙動

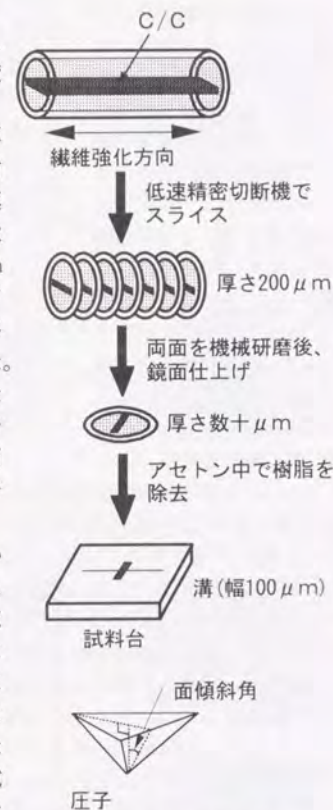


図 5.1: 試験片作製法および圧子形状

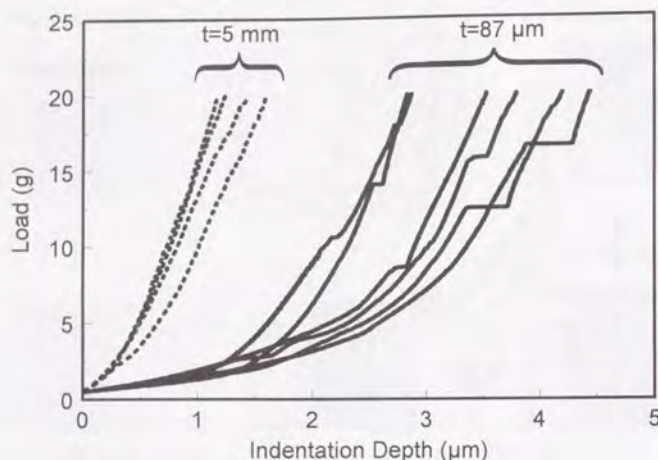


図 5.6: 試験片厚さによる押し込み曲線の差異

(C)のように push-out すると考えられる。この push-out 過程では押し込み曲線の傾きはさらに小さくなり、傾きが負になることも考えられる。push-out が進行し圧子の押し込み量が増えてゆくと、やがて繊維が抜けたマトリックスの縁に圧子が接触し、再び荷重の増加が始まると考えられる。このように押し込み曲線の変化により push-in、push-out 挙動が判断できると期待される。以上のようにこの階段状の部分の荷重から界面剪断滑り強度は算出できるが、界面剪断剥離強度は算出できないと考えられる。

ところで、押し込み試験の際には圧子と試料との接触面積が押し込み量の2乗に比例し、そのため荷重が押し込み深さの2乗に比例すると考えられる。本研究での押し込み曲線も、横軸を押し込み深さの2乗でプロットすると図 5.5に示すように立ち上がりから直線となり、この考えが適用できることを示している。この押し込み曲線が階段状の部分まで直線的に立ち上がっており、push-in 挙動は区別できなかった。原因としては、界面が非常に弱く(A)の部分が極めて少なくほとんど最初から(B)である可能性や、界面の剥離が開始から終了まで一気に起こりそのまま push-out するため(B)の部分がほとんどない可能性などが考えられるが、詳細は不明である。

5.2.3 push-out 試験における問題点

図 5.6に試験片厚さを変化させた際の押し込み曲線の変化を示す。なお、ここで5mmの試験片においては溝のない台上に試験片を置いて試験を行ったが、溝幅に対し

て厚さが極めて大きい
ため溝の有無は試験結
果に影響しないと考え
た。

厚さ 5mm の試験片に
比べ、87 μ m の試験片
においては同じ荷重での
押し込み量が大幅に増
加し、またバラツキも大
きいことがわかる。繊維
の押し込み試験におけ
る押し込み量 δ_{total} は図
5.7に示すように、圧子
が繊維に侵入している
深さ δ_v 、繊維が表面から
滑っている深さ δ_f 、マト
リックスがたわんで沈
みこんでいる深さ δ_m の
和で表される。通常のセ
ラミックス基複合材料
などでは δ_m は無視でき
るほど小さいが、C/C
複合材料のマトリックス
は極めて弾性率が低い
ため、図 5.8に示すよ
うに厚い試験片ではた
わみを無視できるが、
薄い試験片では顕在化
してしまうと考えられ
る。また、押し込み量
のバラツキが大きいのは、
押し込んでいる繊維周
辺の局所的な繊維体積
率のバラツキや、内部
に存在するポアの影響
により局所的な弾性率
に大きな差があるため
と考えられる。このよ
うなたわみの影響を減
少させるためには溝幅
を小さくする必要があ
り、本研究では溝幅を
20~30 μ m 程度に狭く
して試験を行った結果、
たわみの影響が減少す
ることを確認した。し
かし、

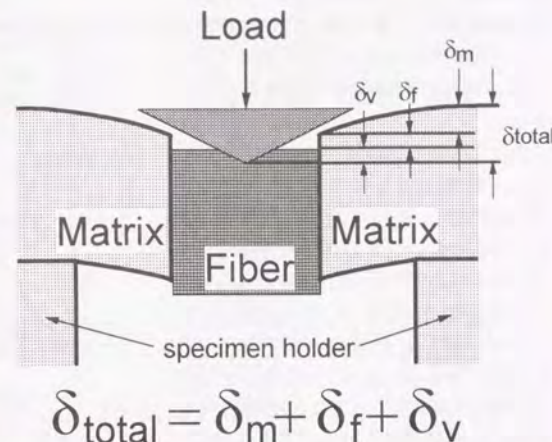


図 5.7: 押し込み時の試験片変形の模式図

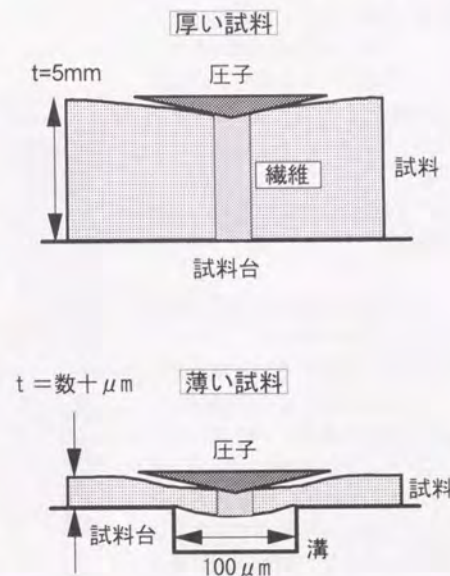


図 5.8: 試験片厚さによるたわみ状況の差異 (模式図)

溝幅が狭くなると繊維中央部を正確に溝の中央部に位置させて押し込みを行うことが困難であり、今後、極めて精度の高い試料移動機構を設置する必要がある。

最後に、押し込み深さが増加した際に圧子が繊維とともにマトリックスをも押し込んでしまう可能性を回避するため、先端の鋭い圧子を用いた検討も行った。圧子の面傾斜角による押し込み曲線の差異を図 5.9 に示す。先端の鋭い圧子では同一押し込み量で負荷できる荷重が大きく減少しており、また除荷後原点に復帰しないことからわかるように明確な圧痕が認められる。これらから圧子先端を鋭角にすることは逆効果であることがわかった。しかし円柱状圧子の製作は困難であり、次善の策としてここで用いた面傾斜角の小さい圧子の先端のみを切断し、角錐台状の圧子とすることなどが考えられる。

5.2.4 有限要素法による押し込み挙動解析

これまでに考察してきたように、押し込み試験の際のマトリックスの変形は非常に大きいと推定される。したがって、圧子が繊維中に実際に押し込まれている量は押し込み深さよりはるかに小さいと推定される。しかし、押し込みの際に圧子先端を直接観察することは困難であり、また試料表面に金蒸着を行っても圧子が接触した境界は明確には観察できなかった。そ

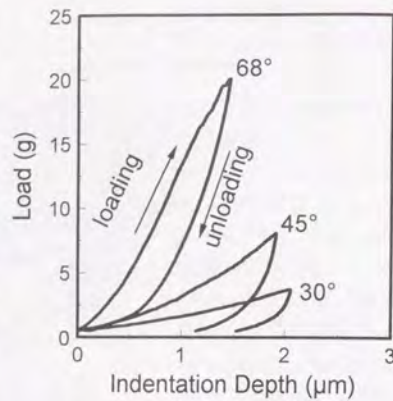


図 5.9: 圧子形状の違いによる押し込み曲線の差異

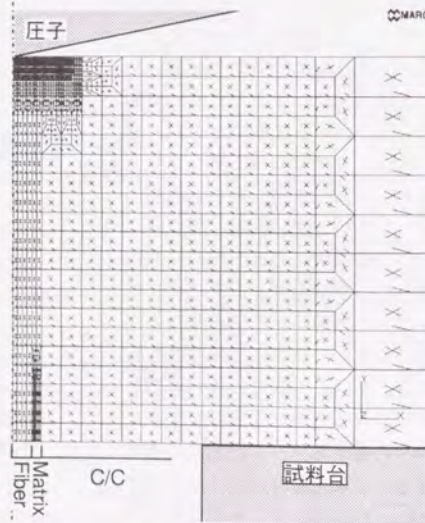


図 5.10: 有限要素法解析で用いた要素分割図

こで、有限要素法により押し込み挙動を解析し、試験片の変形状況、圧子と試験片との接触状況を検討した。

解析の際は図 5.10 に示すような軸対称のモデルを用いた。試験台には円形の穴が開いており、試験片は円盤状で、中心に1本の繊維、その周囲にマトリックス、その周囲はC/Cとした。繊維周囲のマトリックスは繊維体積率 0.5 となるよう

に厚さを決定した。圧子は頂角 136 度の円錐形とし、試料台とともに剛体とした。用いたモデルの各要素のサイズおよび物性値を表 5.1 に示す。繊維の軸方向の弾性率および C/C の弾性率は実測値を用いたが、繊維の径方向およびマトリックスの弾性率は測定できないため C/C の繊維強化方向と直角方向の弾性率と同じと仮定した。またポアソン比、剛性率はこれまでに報告されている代表的な値を用いたが、繊維の ν_{12} 、 ν_{23} は報告例がなく計算が可能な範囲の値を用いることとした。解析の際は圧子の押し込み量を設定し、その際の試験片の変形挙動を調べた。

試料サイズ:	2500×100μm
繊維半径:	5μm
試料台穴半径:	50μm
圧子角度:	68°
隣接繊維との距離:	2.5μm
繊維	E11: 10GPa ν_{12} : 0.01 G12: 20GPa E22: 500GPa ν_{23} : 0.01 G23: 20GPa E33: 10GPa ν_{31} : 0.25 G31: 40GPa 密度 2.1
マトリックス	E: 10GPa ν : 0.25 密度 1.8
C/C	E11: 10GPa ν_{12} : 0.20 G12: 15GPa E22: 150GPa ν_{23} : 0.20 G23: 15GPa E33: 10GPa ν_{31} : 0.25 G31: 25GPa 密度 1.9

表 5.1: 有限要素法で用いた各要素のサイズと物性値

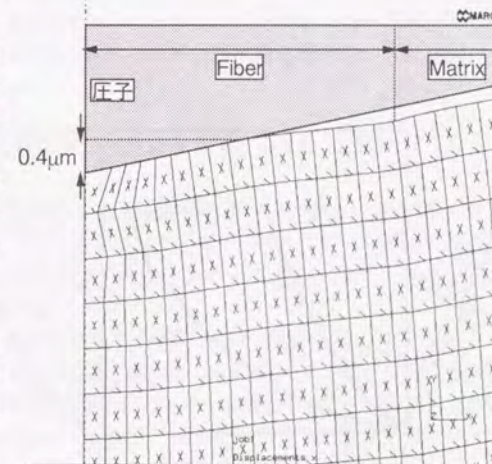


図 5.11: 押し込み量 4μm における圧子先端付近の変形挙動

圧子先端を $4\mu\text{m}$ 押し込んだ際の圧子先端近傍の変形挙動を図 5.11 に示す。圧子先端が繊維に実際に押し込まれている深さは約 $0.4\mu\text{m}$ であり、圧子は繊維とのみ接触していることがわかる。このモデルは実際の押し込み試験とは若干異なる形状であり、また用いた物性値の妥当性の検証も必要ではあるが、押し込み量が数 μm と大きい場合でも圧子は繊維とのみ接触し荷重すべてが繊維に負荷されている可能性が強く示されている。すなわち、push-out の際の荷重を用いて界面剪断滑り強度を算出することは妥当であると考えられる。

5.2.5 界面強度の HTT 依存性

HTT=1473K、2773K の試料の押し込み曲線の比較を図 5.12 に示す。厚さ 5mm の試験片での比較では 2773K の方が同一荷重での押し込み量が減少していることがわかる。これは繊維の黒鉛化進行による高弾性率化が原因と考えられる。薄い試料との押し込み量の差も 2773K の試料の方が減少しており、C/C 複合材料全体の高弾性化によるたわみ量の減少の効果と考えられる。

ここで荷重を繊維側面積で割った値を界面剪断応力として算出した界面剪断応力-押し込み深さ曲線の HTT による差異を図 5.13 に示す。この曲線の傾きは押し込んでいる繊維の弾性率と試験片全体の弾性率とで決まるため 2773K の方が傾きは大きい。試験片の厚さによる影響を無視して平均値を算出したところ、1473K で 76MPa、2773K で 97MPa となり HTT の高い方が剪断滑り強度も高いことを示していた。剪断摩擦力が動摩擦係数 \times 繊維径方向の応力で与えられると考えるなら、HTT の高い試料の方が繊維径方向の残留圧縮熱応力が高いと考えられるためこの結果は説明がつく。

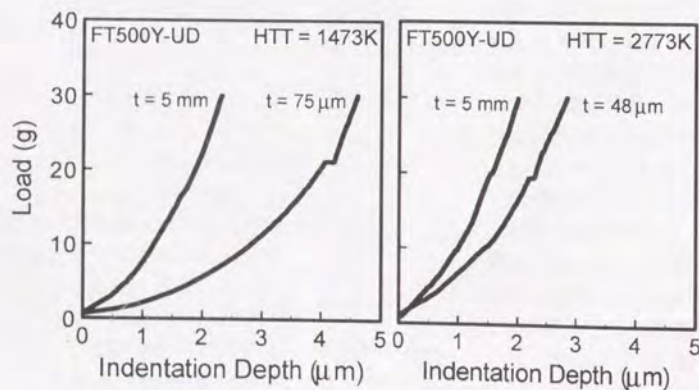


図 5.12: 試験片厚さによる押し込み曲線の差異の HTT による違い

ただし、繊維とマトリックスとの動摩擦係数についての報告例は見当たらず HTT による変化など詳細は不明であり、剪断滑り強度の HTT 依存性を理解するには更なる検討が必要である。

さらに、ここでは無視しているが押し込みの際の繊維上部の変形やポアソン比に従った繊維全体の変形、試験片のたわみにともなう繊維径方向の応力の変化などの影響を定量的に評価しなければ、正確な界面剪断滑り強度は算出できない。ただし、マトリックスの弾性率が極めて低いと考えられるため、試験片が大きく変形していても繊維の径方向の応力変化はあまり大きくないとも考えられる。

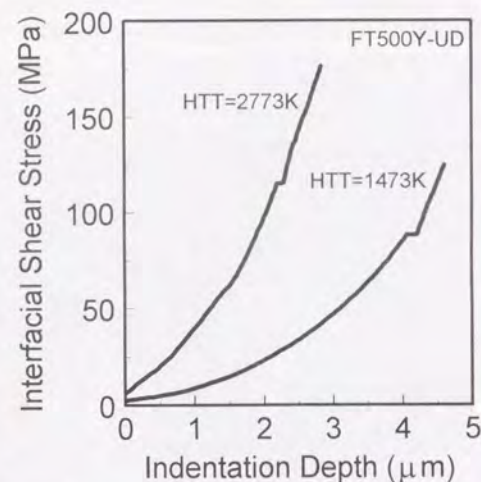


図 5.13: 界面剪断応力-押し込み深さ曲線の HTT による差異

5.3 界面の微細構造観察

5.3.1 実験方法

供試材には PAN 系繊維、フェノール樹脂前駆体を用いた市販の平織積層材 (HTT = 1873K) と、メソフェーズピッチ系繊維、グリーンコーク/フェノール樹脂混合前駆体を用いた一方向強化材 (HTT = 3073K) を用いた。PAN 系の試料は 2273、2673、3073K で熱処理して微細構造の変化を検討した。

試料作成にはイオンミリング法を用いた。平織積層材は直径 3mm のディスク状に繰り抜いて試料を作成したが、一方向強化材のクロスセクション観察試料は極めて壊れやすかったため、押し込み試験用試験片から $1.5 \times 1\text{mm}$ 程度の長方形の試料を切出して、そのエッジ部分をディンプルグラインダーで研磨した上で Cu メッシュに挟んでイオンミリングを行った。

5.3.2 繊維側方からの界面微細構造観察

熱処理により微細構造を変化させた PAN 系繊維/フェノール樹脂前駆体マトリックスの界面を繊維側面方向から TEM 観察した像の代表例を図 5.14 に示す。熱処理温度

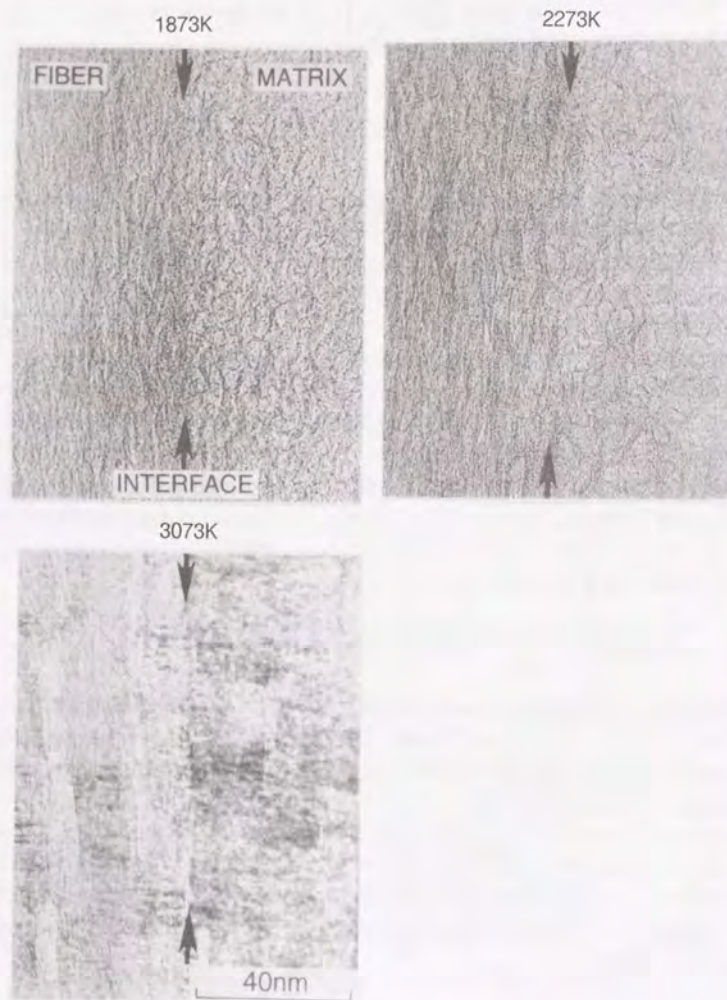


図 5.14: 熱処理による界面微細構造の変化

の低い試料では明確な変化は観察できないが、3073K の試料では界面近傍のマトリックスの黒鉛化が進み、黒鉛層が繊維軸方向によく配向していることが観察される。

HTT=1873K での界面を詳細に観察すると、図 5.15 に示すようにマトリックス中の

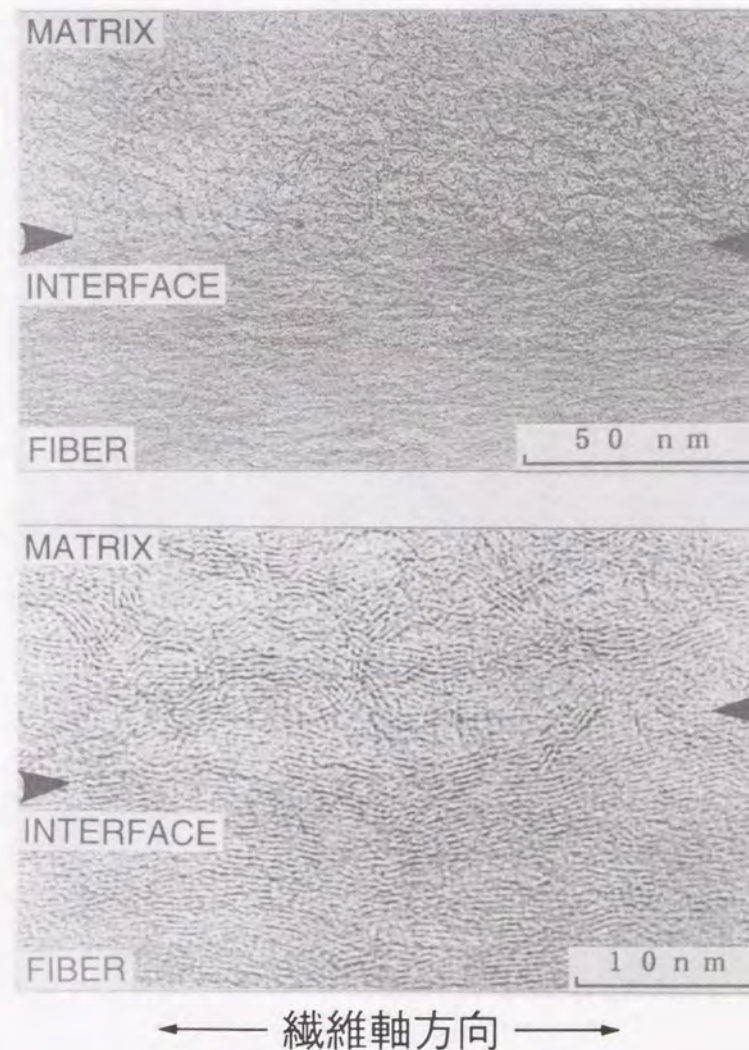
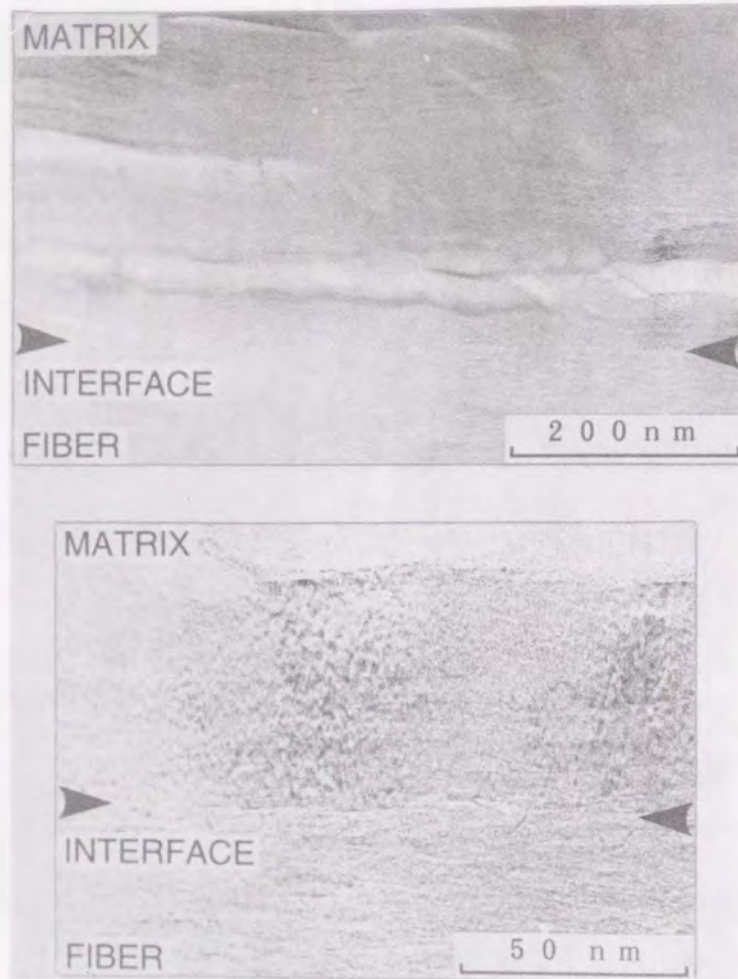


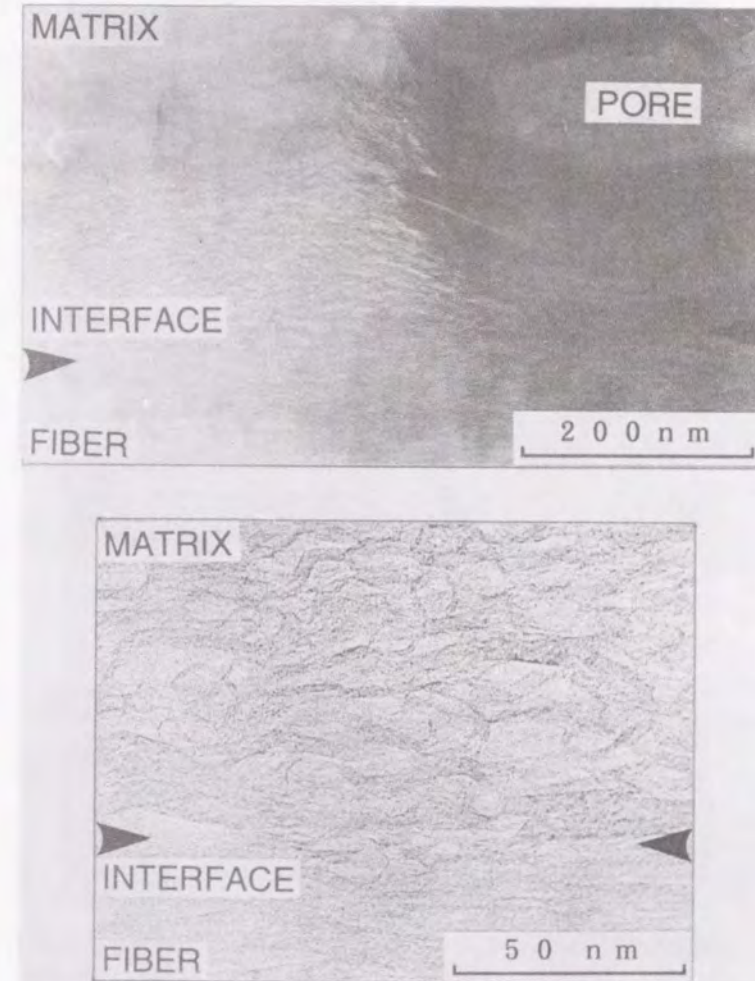
図 5.15: HTT=1873K の試料の界面微細構造

黒鉛構造はあまり発達していない。しかし、界面近傍のマトリックス中の黒鉛層が繊維の黒鉛層と部分的に連結していることが観察され、繊維-マトリックス間に化学結合が存在することを示唆していた。



← 繊維軸方向 →
図 5.16: 2673K で熱処理した試料の界面微細構造

2673K で熱処理した試料では図 5.16 に示すように界面近傍のマトリックスの黒鉛間に位置するマトリックスの黒鉛化が非常に化は進んでおり、黒鉛層が繊維軸方向に配向している様子が観察できた。



← 繊維軸方向 →
図 5.17: 2673K で熱処理した試料の界面微細構造(ポア近傍)

一方、界面近傍のマトリックス中にボアが存在する場合、図 5. 17 に示すようにボアと繊維との進むのに対し、少し離れた場所のマトリックスの黒鉛化はあまり進んで

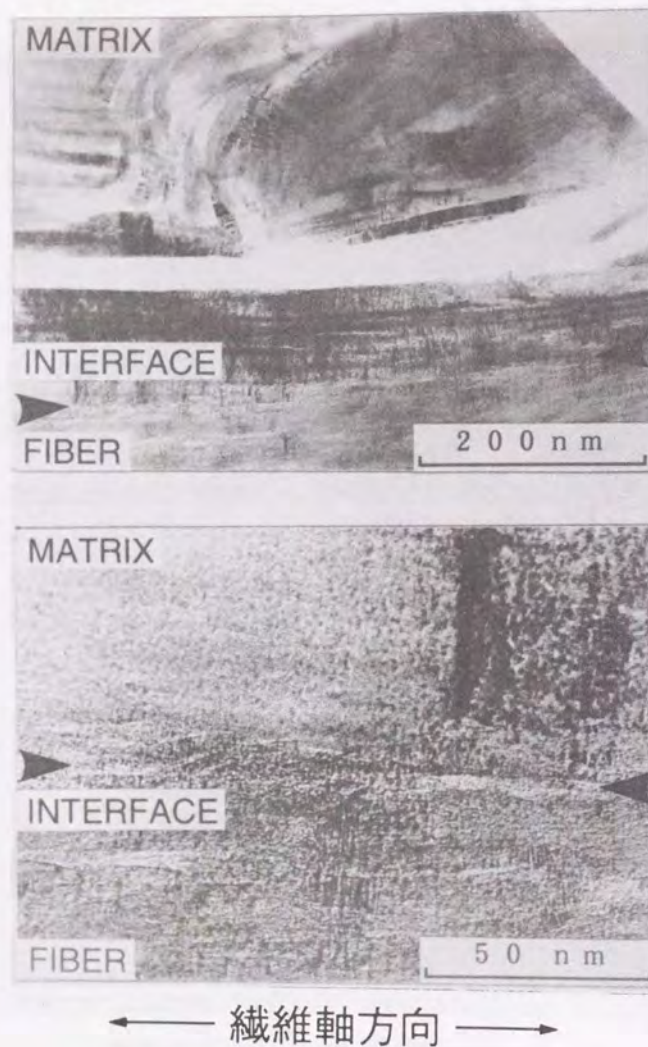


図 5. 18: 3073K で熱処理した試料の界面微細構造

おらず、黒鉛層の繊維軸方向への配向も弱い傾向が認められた。ボアが存在することにより熱処理中のマトリックスに生じる応力場が変化し、ボアマトリックス間の応力が増加するのに対し、その周辺では繊維径方向の応力場が乱され黒鉛層配向が阻害されたと考えられる。

3073K で熱処理した試料では、図 5. 18 に示すように界面近傍のマトリックスの黒鉛化は非常に進行しており、繊維軸方向に配向した黒鉛層の厚さも増している。ここに示した TEM 像では界面近傍のマトリックス中に繊維軸方向のクラックが観察できるが、このクラックがもともと存在したものか試料作製過程で生じたものかは不明で

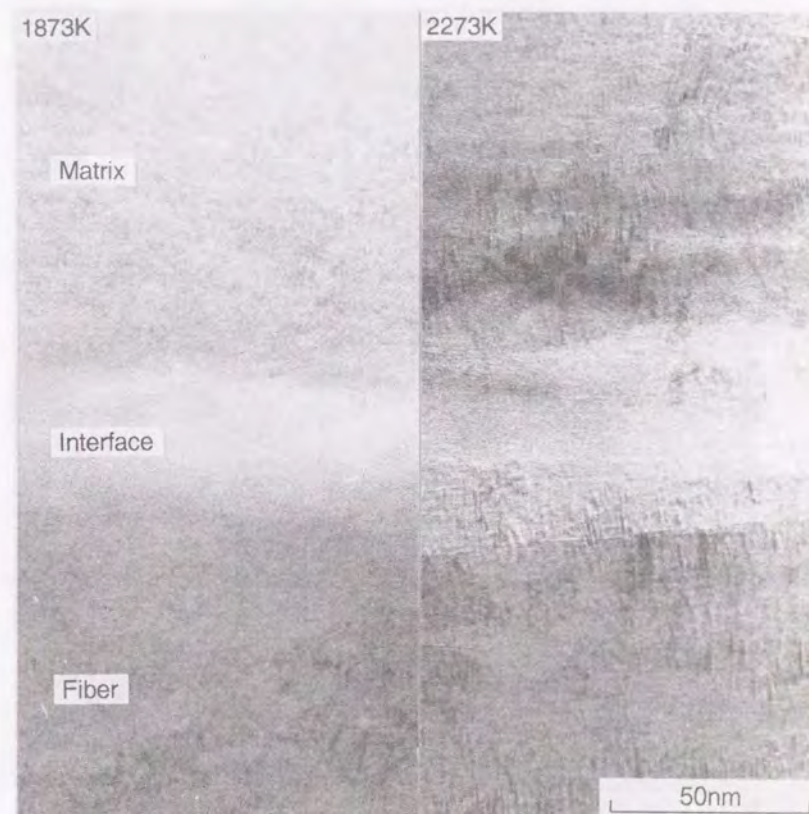


図 5. 19: メソフェーズピッチ系繊維/グリーンコーク、フェノール樹脂混合前駆体マトリックスの界面微細構造の HTT による差異

ある。しかし、繊維近傍のマトリックスではこのように繊維軸方向にクラックが生じやすいことは容易に推定される。これよりマトリックス中を進展してきたクラックが、繊維近傍のマトリックス中で繊維軸方向に分岐しやすいのではないかと推定が成り立つ。C/C 複合材料中のクラック進展を観察することはできなかったため界面でのクラックの挙動は不明だが、界面近傍の黒鉛層が C/C 複合材料の力学、強度特性に与えているであろう影響は充分考慮する必要がある。

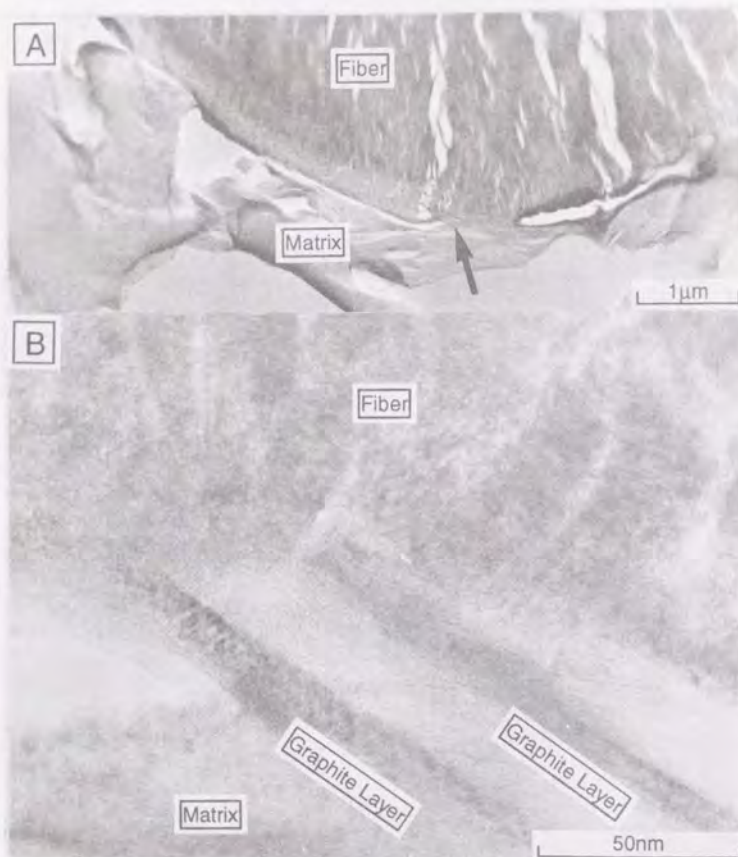


図 5.20: C/C 複合材料界面のクロスセクション TEM 像
(A) 界面付近の研磨状況(矢印が観察場所)、
(B) 界面の繊維-マトリックス間に見られる黒鉛層

一方、メソフェーズピッチ系繊維/グリーンコーク、フェノール樹脂混合前駆体マトリックスの界面でも、図 5.19 に示すように HTT 上昇にともない界面近傍のマトリックスの黒鉛化が進行しているが、フェノール樹脂前駆体マトリックスに比べ黒鉛化の進行しにくいグリーンコークが前駆体の中心であるため、この温度域では顕著な黒鉛化の進行は見られない。

5.3.3 クロスセクションの界面微細構造観察



図 5.20: (C) 界面の黒鉛層とガラス状炭素部

前項では界面の繊維側面方向からの TEM 観察を行ったが、繊維表面が円柱状であるため側面からの観察では繊維とマトリックスの像は必ずオーバーラップし、純粋な界面構造を観察するには適さない。そこで繊維軸方向からの観察を試みたが、クロスセクション試料の作成は困難を極め、HTT の最も高い 3073K の試料のみ試料作成に成功した。このため HTT 依存性は検討できなかった。

図 5.20(A) に TEM 試料の俯瞰図を示す。繊維周辺のマトリックスはほとんど脱落しており、残っている部分も界面は剥離している部分がほとんどである。ごくまれに矢印で示すように観察可能なほど薄膜化しており、かつ剥離していない界面が得られることがあり、界面の観察を行った。しかし、このような界面は非常に強い界面である可能性は高く、このような箇所の観察から一般的な界面構造を論じることは危険である可能性は考慮しなければならない。

界面近傍では黒鉛化したマトリックスに加え、図 5.20 (B) に示すような黒鉛層が観察された。この黒鉛層は剥離しかけている繊維-マトリックス間を連結するように存在しているが、繊維、マトリックスいずれに由来するものかは定かではなかった。し

かし、いずれとも黒鉛層が連結していることから、界面で成長したマトリックス側の黒鉛層が繊維表面と強固に化学結合した層とも考えられる。また、概論でも示したように、メソフェーズピッチ系炭素繊維の表面は黒鉛化が進んでおり黒鉛層が表面に沿って配向していると考えられる。この黒鉛層がマトリックスと結合しマトリックスとともに剥離する過程にあるとも考えられる。このように繊維側の黒鉛化したマトリックスと繊維との間に黒鉛層が存在しているが、繊維-マトリックス間の黒鉛層以外の部分では図 5. 20 (C) に示すようにガラス状炭素に類似した黒鉛化度の低い構造も観察された。3073K で焼成した試料中にこのように黒鉛化の進んでいない構造が残存しているとは考えにくく、界面近傍の黒鉛層が剥離する際に数層で剥離した黒鉛層が ab 面内の整合性を持たずに c 軸方向に堆積している部分を観察している結果などと考えられるが詳細は解明できなかった。

5.4 結論

本章では、C/C 複合材料の界面力学特性の測定と、TEM による界面微細構造観察を試み、C/C 複合材料の繊維の push-out 試験およびクロスセクション観察に成功した。本章で得られた知見を以下に示す。

1. 試料厚さを 100 μm 以下まで薄くすることで C/C 複合材料中の炭素繊維の push-out 試験を行うことができた。
2. 押し込み曲線の階段状の部分で push-out が生じていると考え、その際の荷重から界面剪断滑り強度を算出した。HTT 上昇により界面滑り強度は上昇する傾向を示した。HTT 上昇にともない繊維径方向の残留圧縮熱応力が大きくなることがその原因と考えられた。
3. 繊維に対する押し込み試験では圧痕が全く残らなかった。
4. 界面近傍のマトリックスは繊維軸方向に配向して黒鉛化していた。この黒鉛層は熱処理温度が高いほど厚さが増し、配向性も高くなった。
5. クロスセクションの観察では繊維を取り巻くように黒鉛層が形成されていた。

参考文献

- [1] 例えば P. Lawrence: J. Mater. Sci., 7(1972), 1.
- [2] 例えば D. B. Marshall: J. Am. Ceram. Soc., 67(1984), C-259.

- [3] 例えば本田紘一、香川豊：日本金属学会誌、56(1992)、1360.
- [4] 例えば D. B. Marshall and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., 68(1985), 225.
- [5] 例えば P. D. Warren, T. J. Mackin and A. G. Evans: Acta Metall. Mater., 40(1992)6, 1243.
- [6] R. Pleger and W. Braue: Advanced Aerospace Materials, Springer Publ. Comp., Berlin, (1992), 203.

第 6 章

C/C 複合材料に対する 中性子照射効果

6.1 緒言

C/C 複合材料は核融合炉用プラズマ対向材料として中性子照射下にある際には、1000℃程度の超高温環境下にあることが予想されており、耐中性子照射性など材料の評価を行うには同様の高温での照射による評価を行うことが必要である。しかしながら、中性子照射による微細構造変化とその結果としての力学特性変化の相関には不明な点も多く、両者の基礎的な相関を調べ、さらに力学特性と微細構造との相関についての知見を広げる上で低温での照射による検討には意義がある。本研究では低温、低照射量での微細構造変化と力学特性変化を調べることを中心とし、耐中性子照射性評価の観点から比較的高温で照射量の多い領域での寸法安定性について調べた。

6.2 実験方法

供試材にはメソフェーズピッチ系炭素繊維 FT500Y、FT700N を強化繊維とした一方向強化材、(0/90_{2s}) 積層材を用いた。供試材の諸元を表 6.1 に示す。

表 6.1: 供試材の諸元

	FT500Y-UD	FT700N-UD	FT700N-2D
Fiber Used	FT500Y	FT700N	FT700N
HTT of Fiber	2473	2773	2773
Texture	UD	UD	2D (0/90 _{2s})
Vf (%)	45.9	51.5	56.8
Density (g/cm ³)	1.71	1.73	1.98
Graphitized Temp. (K)	2273	2773	2773
Densification Cycle (times)	0	1	2

す。使用した強化繊維は同じブリカーサーから製造されるもので、最高熱処理温度を変化させることにより特性を制御したものである。C/C 複合材料の焼成は第3章で行ったものと同一の熱履歴により行った。また、FT700N 強化の試料にはマトリックスの緻密化のために再含浸処理を行ったが、これは焼成した C/C 複合材料に対しグリーンコークを含浸させ再度同じ焼成を行ったものである。この処理により C/C 複合材料の密度は高まるが、諸特性の変化はマトリックス緻密化と再熱処理による黒鉛化の進行の両方の影響が現れていることに留意する必要がある。また強化繊維の力学特性変化を調べるため用いた強化繊維と同一の繊維に対する中性子照射実験も行ったが、C/C 複合材料作製の際に黒鉛化が進行している C/C 複合材料中の繊維に対する照射効果とは差異があると考えらるべきである。

中性子照射は日本原子力研究所の混合スペクトル炉 JMTR (Japan Materials Test Reactor) [1] と米国 Argonne 国立研究所の高速増殖炉 EBR-II (Experimental Breeder Reactor-II) [2] を用いた。JMTR では中性子照射フラックス 8.3×10^{14} および

$7.9 \times 10^{15} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$ ($E > 1 \text{ MeV}$) に対し、照射時間 434, 528 時間の照射を行い、照射温度約 350K で照射量 1.3×10^{21} および $1.5 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) の照射を行った。EBR-II では照射温度約 900K で照射量 $1.74 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) の照射を行った。

非照射試料および照射試料の照射後試験は東北大学金属材料研究所大洗施設において、炭素繊維の引張り試験、C/C 複合材料の曲げ試験、X 線回折、TEM 観察を行った。繊維の引張り試験は FT500Y では試験長 5mm、FT700N では 10mm で行った。クロスヘッドスピードは 0.5mm/min とした。C/C 複合材料の曲げ試験は FT500Y-UD では 4 点曲げ試験、FT700N-UD および 2D では 3 点曲げ試験を用いた。4 点曲げ試験では試料形状を $40 \times 5 \times 1.2^1$ (mm) とし、支持スパン、荷重スパンをそれぞれ 30, 10mm とした。3

点曲げ試験では試料形状を $25 \times 4 \times 1.7 \sim 2.0^1$ (mm) とし、曲げスパンを 18mm とした。クロスヘッドスピードは共に 0.2mm/min とした。4 点曲げ試験では試料たわみ量を接触式変位計で計測し、荷重とともに記録した。そこから曲げ応力-歪み曲線を得、それを微分することで曲げ弾性率-歪み曲線を得た。

X 線回折では曲げ試験前の曲げ試験片を試料としたため試料は粉末ではなく、X 線入射方向に繊維が垂直になる方向に試料をセットし測定した。また、TEM 試料は粉砕法により作成した。

6.3 炭素繊維に対する中性子照射効果

6.3.1 強度に対する影響

中性子照射による繊維強度のワイブルプロットの変化を図 6.1 および図 6.2 に、繊維強度の照射量依存性を図 6.3 に示す。照射量 $1.3 \times 10^{21} \text{ n/m}^2$ では非照射材とあまり変化は見られずワイブル係数の変化はほとんどないと考えられた。FT700N では照射

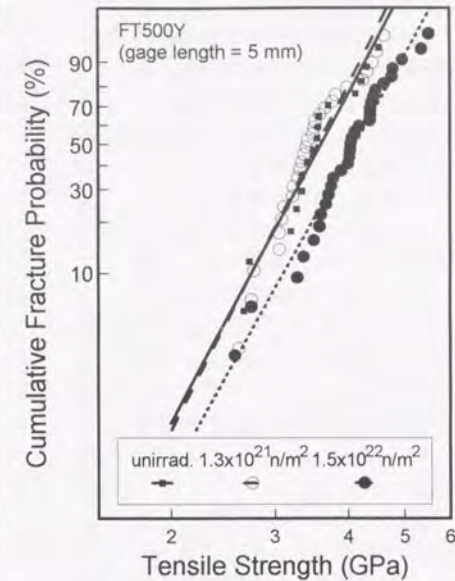


図 6.1: 中性子照射による FT500Y 繊維強度のワイブルプロットの変化

により若干低強度側にシフトしていたが、両者のデータでは著しい低強度を示したデータが複数含まれており、このデータを除外して考えればワイブルプロットはほとんど一致する。照射量がこのレベルでは極めて微細な構造変化しか起こっておらず、強度に影響する比較的サイズの大きな欠陥には変化がなかったため強度特性に変化が見られなかったと考えられる。ただし、繊維強度を決定する欠陥がどのようなものかは不明であるため、照射効果が見られなかったことの妥当性を評価することはできなかった。

照射量が増加するとプロットは高強度側にシフトした。中性子照射により黒鉛結晶から弾き出された炭素原子は主として 002 面間の格子間原子となり、一部は原子空孔型の欠陥に吸収されると考えられる。照射量増加により空孔と格子間原子との対消滅が飽和するとともに、格子間原子密度が増加するとそれらのクラスターが形成されると考えられる。このような空孔型欠陥の減少により破壊の開始が抑制されるとともに、002 面間のクラック進展も抑制され、繊維強度が上昇するのではないかと考えられる。従来の研究[3, 4]でもこのレベルの照射量では繊維強度は変化しないか増加を示しており、 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 前後の照射で初めて強度が増加から低下へと反転する傾向が認められている。この強度低下は、002 面中で弾き出しにより生じた原子空孔が集合してクラスタ

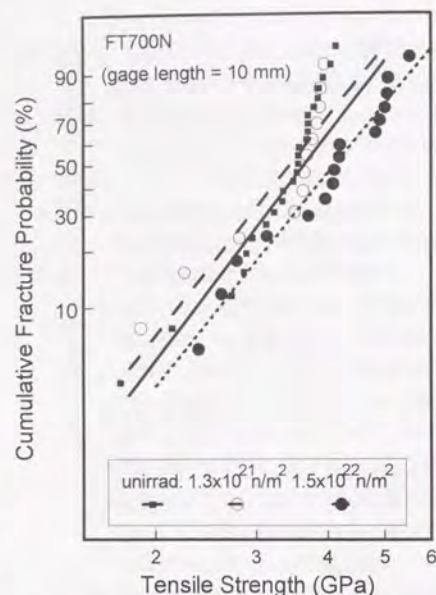


図 6.2: 中性子照射による FT700N 繊維強度のワイブルプロットの変化

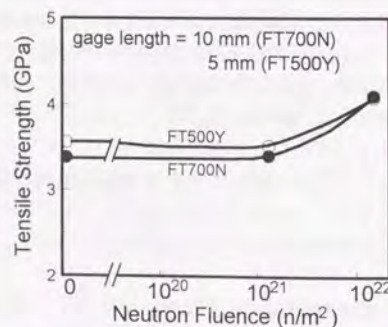


図 6.3: 繊維強度の照射量依存性

一を形成し、新たな破壊の開始点となるためと考えられる。繊維の種類や焼成温度により照射効果は異なると考えられるが、繊維強度からは $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 程度の照射量には十分耐え得ると判断できる。また、黒鉛化の進行した繊維の方が強度上昇率が高いが、これは黒鉛化の進んだ繊維では強度を決定している欠陥のサイズが小さいと推定され、弾き出しを受けた炭素繊維により欠陥が解消されやすいといったメカニズムが考えられる。

6.3.2 弾性率に対する影響

図 6.4 に繊維弾性率の照射量依存性を示す。照射量の増加にともない弾性率が増加し、その増加率は黒鉛化度の低い繊維の方が大きいことがわかる。第 3 章でも論じたように、繊維の弾性率は繊維軸方向への黒鉛結晶の配向性でほぼ決まると考えられるが、むしろ黒鉛化進行にともない様々な微細構造変化が同時進行し、弾性率に影響していると考えられる。中性子照射による微細構造変化では、このような熱処理による黒鉛化進行と逆のプロセスで非黒鉛化が進行するわけではなく、黒鉛配向性以外に弾性率に影響する因子が大きく変化して弾性率を変化させる可能性も考慮しなければならない。

照射にともない弾き出された炭素原子は原子空孔型欠陥に吸収されると考えられ、結晶粒界にもトラップされると期待される。トラップされた炭素原子が空孔と対消滅することで結晶粒界の非整合な部分が解消し、結晶粒が成長することが期待される。照射初期には 002 面からの弾き出し量は少なく、002 面内に新たに生じる格子欠陥密度は低いいため黒鉛層自体の弾性率の低下は少ないと考えられ、結晶成長による弾性率上昇効果が現れたと考えられる。照射量増加により 002 面内の欠陥密度は増加し、原子空孔クラスターが形成されるようになると黒鉛層自体の弾性率も低下すると考えられるが、黒鉛層間の格子間原子クラスターが成長して新たな 002 面を形成するため繊維軸方向の黒鉛層が増加し、結果として繊維の弾性率はさらに増加すると考えられる。最終的には照射により 002 面の照射損傷が激しくなり黒鉛層の弾性率が劣化するため、繊維の弾性率は低下に転じると考えられる。従来の研究[3, 4]でも照射量増加にともない弾性率は増加し、焼成温度の低い繊維の方が増加率が高いこと、増加ののち急激に低下に転じるが、非照射繊維の弾性率を下回るのは 1×10^{23} から $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$

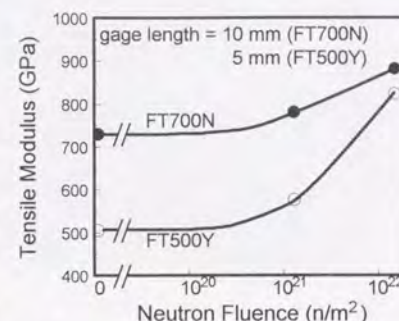


図 6.4: 繊維弾性率の照射量依存性

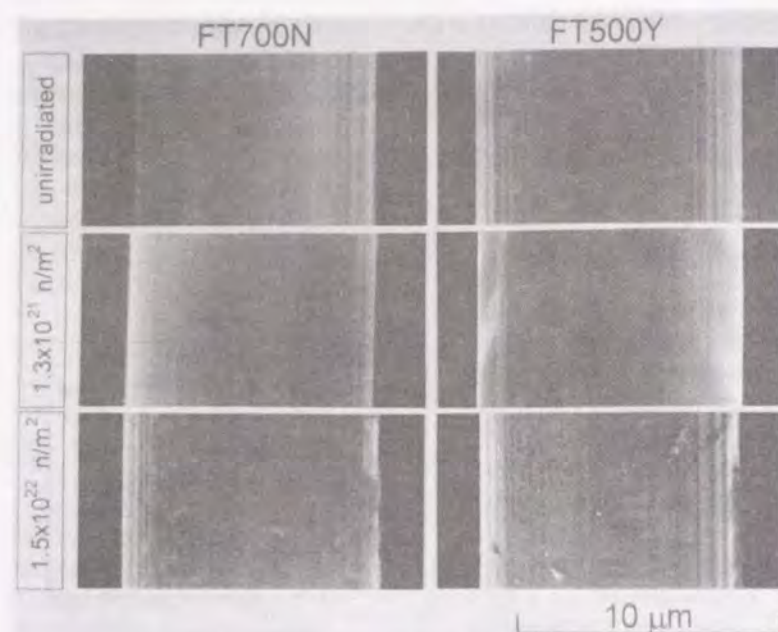


図 6.5: 繊維側面微細構造の照射による変化

程度の照射量であることが示されている。黒鉛化度の低い繊維の方が弾性率の上昇が著しいのは、繊維中に多くの欠陥を含んでいるため弾き出された炭素原子が容易にトラップされ、結晶成長が進みやすいためと考えられる。また、従来の研究結果ともあわせ、繊維弾性率からは $1 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 程度の照射量には十分耐え得ると判断できる。

6.3.3 微細構造に対する影響

照射に供した繊維量が非常に少量であり、かつ引張り試験後に回収できた繊維の量も少なかったため、X線回折などによる微細構造解析は行うことができなかった。引張り試験に供する前の繊維側面のSEM像を図6.5に示す。照射量の少ない試料では変化は認められなかったが、照射量の多い試料では表面に凹凸が観察された。この凹凸は照射にともない黒鉛化が進行した繊維表面の黒鉛粒子と思われるが、詳細は不明である。繊維表面にこのような凹凸が生じると繊維-マトリックス界面力学特性に大きく影響すると考えられ、その定量評価は興味深いテーマであるが現在のところ被照射試料を扱える微小押し込み試験機は国内には存在せず、将来の課題である。

6.4 C/C 複合材料に対する中性子照射効果

材料に対し中性子照射を行う際の照射容積は極めて限定されており、照射効果研究に用いる試料は微小化が要求される。金属材料においては平行部の幅 1.2mm、長さ 5mm、厚さ 0.25mm の引張り試験片が採用されるなど、微小試験片による材料評価法開発は成果を上げている[5]。しかし、高強度の一方向強化型複合材料では通常のサイズの試験片においてもチャック部での滑りや破断が起きやすく引張り試験は困難であり、微小試験片の作製も研磨による繊維破断を回避するためには as fabricated で薄い試料を作成する必要があるなど、C/C 複合材料の微小引張り試験を行うには多くの困難が予想される。そこで本研究では、比較的小さい試験片でも確実な強度試験が可能な曲げ試験により強度特性を評価することとした。特に照射試料は数量が非常に限定されるため、安定した破断試験が可能な曲げ試験にはメリットが多い。しかし、本研究でも問題となったが、剪断強度が低い試料では曲げ試験の際に引張り/圧縮サイドで破断せずに剪断破壊するものがあり、繊維強度を反映した C/C 複合材料の強度特性を評価することができない場合がある。このため微小曲げ試験片による安定した曲げ破断試験を行えるような試験片形状、および試験法の確立が必要である。

6.4.1 曲げ強度に対する影響

図 6.6 に試料破断時の曲げ応力の照射量依存性を示す。

非照射および照射量の多い FT500Y-UD は曲げスパンの比較的大きい 4 点曲げ試験を用いたこともあって、引張りサイドで破断する曲げ破壊を示したが、照射量の少ない試料では試料中央部で剪断破壊を示した。この照射量の少ない試料は試験片が 1 本しか確保できずデータの再現性は確認できなかったが、曲げ破断強度は少なくとも剪断破壊時の曲げ応力よりは高いため、この試料の曲げ破断強度は低照射量ではほとんど変化

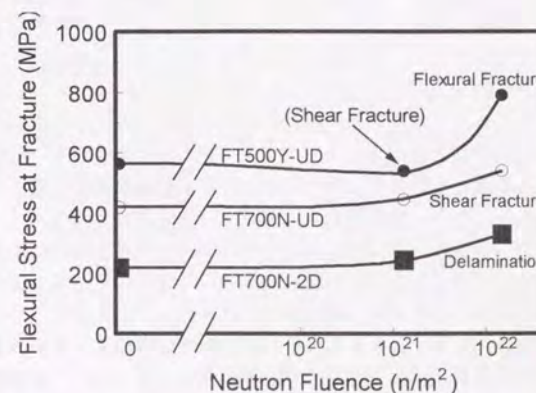


図 6.6: 試料破断時の曲げ応力の照射量依存性

しない僅かに増加すると推定され、照射量 $1.5 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ で約 30% の増加を示していた。FT500Y の繊維強度はこの照射量で約 20% の増加を示しているが、C/C 複合材料中の繊維は焼成により黒鉛化が進行しているため照射による増加率はこれより大きくなっていると考えられる。したがって C/C 複合材料の強度上昇率は繊維強度の上昇率とよく一致すると考えられ、曲げ強度は主として繊維強度により決定されると推定される。

FT700N-UD および 2D では曲げスパンの比較的小さい 3 点曲げ試験を用いたこともあり、剪断破壊および層間剪断破壊を示した。UD 材では繊維強度が高いため繊維破断はほとんど観察されず、試料中央部で剪断破壊を起こしていた。また 2D 材は中央部の $90^\circ/90^\circ$ 層の積層部では全く破断は観察されないが、 $0^\circ/90^\circ$ 層の積層部での剥離が観察された。剪断破壊がマトリックス中で発生するのか繊維-マトリックス界面で発生するのかは判別できなかったため、剪断破壊時の曲げ応力が照射により上昇する機構は不明だが、照射により黒鉛の 002 面間の格子間原子が増加し黒鉛層間の剪断強度が改善されるため剪断破壊が抑制されるなどの機構が考えられた。

6.4.2 曲げ弾性率に対する影響

図 6.7 に曲げ弾性率の歪依存性に対する中性子照射効果を示す。

FT500Y-UD では非照射材と照射量の少ない試料ではほぼ同じ曲線が得られたが、照射量の多い試料では歪 0 付近の弾性率の上昇と、歪増加にともない弾性率の低下が始まる歪量の増加が認められた。FT500Y の弾性率は照射量が少ない段階で約 10% の上昇を示していたが、C/C 複合材料中で黒鉛化が進んでいることから弾性率の上昇率は低下していると考えられ、曲げ弾性率がほとんど上昇しなかったことは合理的である。照射量増加にともない曲げ弾性率が増加する機構も、繊維の弾性率上昇が顕在化した現象と理解できる。また、歪増加にともない弾性率低下は早期の微小破壊が原因と考えられるが、どの様な微小破壊が生じているかは不明である。ただし、繊維の破断歪が約 0.5% 前後であることを考えるとマトリックスもしくは界面での破壊が原因と考えることはできる。照射量が多い試料でこの弾性率の低下傾向が抑制されているのは照射にともないマトリックスの剪断破壊の抑制や、界面接合の改善などが生じたためと考えられるが、機構にかかわらず微小破壊の抑制により繊維の早期破断が抑制されたことが、最終的な曲げ強度の上昇に繋がったと考えられる。

FT700N-UD では照射により試料の歪 0 付近での曲げ弾性率が若干低下する傾向が認められた。3 点曲げ試験では繊維の弾性率に加えマトリックスの剪断弾性率も影響すると考えられるため、繊維弾性率が上昇しても曲げ弾性率が必ずしも上昇するとは限らない。しかし、マトリックスの剪断弾性率に対する中性子照射効果に関してはこれまでの研究報告が見当たらず、本研究でも明らかにできなかったため定量的な影響評価はできなかった。C/C 複合材料中のマトリックスには界面近傍を除けば強い異方性

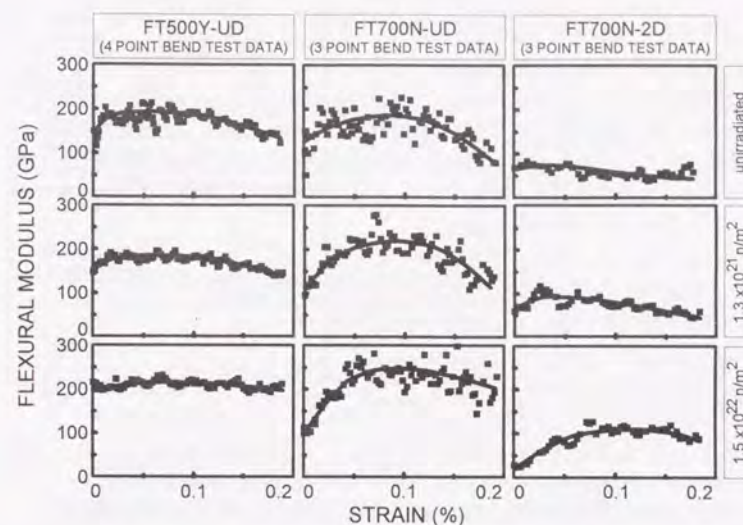


図 6.7: 曲げ弾性率の歪依存性に対する中性子照射効果

は認められず、照射により異方性が弱まる効果は考えにくい。剪断弾性率は単調に減少するとも考えられるが、機構の解明は今後の課題である。それに対し、歪増加にともない弾性率の低下傾向が抑制される現象は同様に観察された。この試料でも曲げ破断時の曲げ応力が照射量増加にともない増加しており、同様の機構による高強度化であると推察された。また、FT700N-2D でも同様に、照射量増加にともない歪 0 付近の弾性率低下と、歪増加にともない弾性率低下傾向の抑制とが認められた。

いずれの試料においても、程度に差はあるが歪 0 から歪増加にともない曲げ弾性率が増加する現象が認められる。特に 3 点曲げ試験を行った FT700N 強化材においてその傾向が顕著である。炭素繊維の弾性率には歪依存性があり、そのため C/C 複合材料の引張り弾性率にも歪依存性があることを次章で示しているが、黒鉛化度の高い試料では依存性は減少するため FT700N 強化材で強い依存性が認められるのは強化繊維の特性が原因とは考えにくい。また曲げ試験の場合、引張りサイドと圧縮サイドの両方の挙動を含んだ結果が得られるはずであり、歪依存性が明確に発現するとは考えにくい。そのためこの現象は 3 点曲げ試験であるがゆえに生じた現象と考えられるが、具体的な原因は解明できなかった。

6.4.3 微細構造に対する影響

X 線回折の結果のうち、002 のピークを解析した結果から C/C 複合材料全体の微細構造変化について考察した。

図 6. 8 に 002 面間距離 d_{002} の絶対値と、非照射材からの変化量の照射量依存性を示す。非照射材の値を比較すると、黒鉛化度の高い FT700N で強化した試料の方が d_{002} が小さい。同じ繊維で強化した試料で差があるのは、再含浸回数が多く熱処理が進んだ FT700N-2D の方が黒鉛化が進むためである。照射により d_{002} は増加するがその増加量はわずかであった。黒鉛化度の高い FT700N-2D の増加量が大きい原因は、黒鉛化度が高い黒鉛中では 002 面の整合性が高いため、初期の弾き出しにより 002 面にトラップされた炭素原子がその整合性を乱す効果が大いためと考えられる。

図 6. 9 に c 軸方向の平均結晶サイズ L_c と平均積層数 L_c/d_{002} の照射量依存性を示す。焼成温度が低く再含浸も行っていない FT500Y-UD が最も L_c が小さいことは合理的であるが、FT700N-UD と 2D とでは L_c の大小関係が逆転しておりその原因は不明であった。一方、平均積層数は黒鉛化度と比例して増加していた。照射量の低い試料では結晶サイズ、積層数ともに減少したが、照射量の多い試料では増加に転じていた。照射初期の L_c 減少は 002 面積層数の減少が影響していると考えられるが、定量的な評価はできなかった。その後の L_c の増加は、弾き出された炭素原子

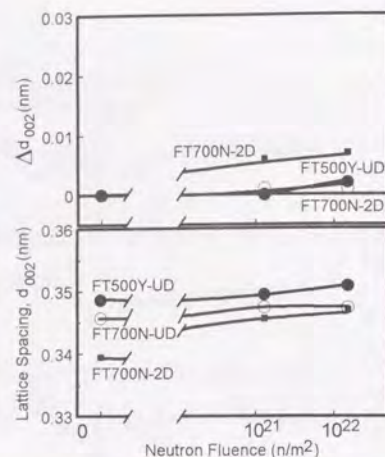


図 6. 8: 002 面間距離と非照射材からの変化量の照射量依存性

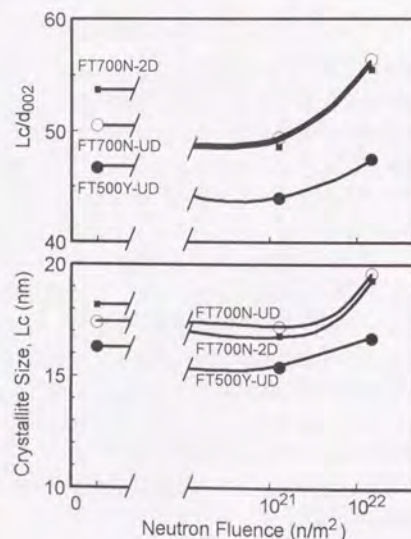


図 6. 9: c 軸方向の平均結晶サイズと平均積層数の照射量依存性

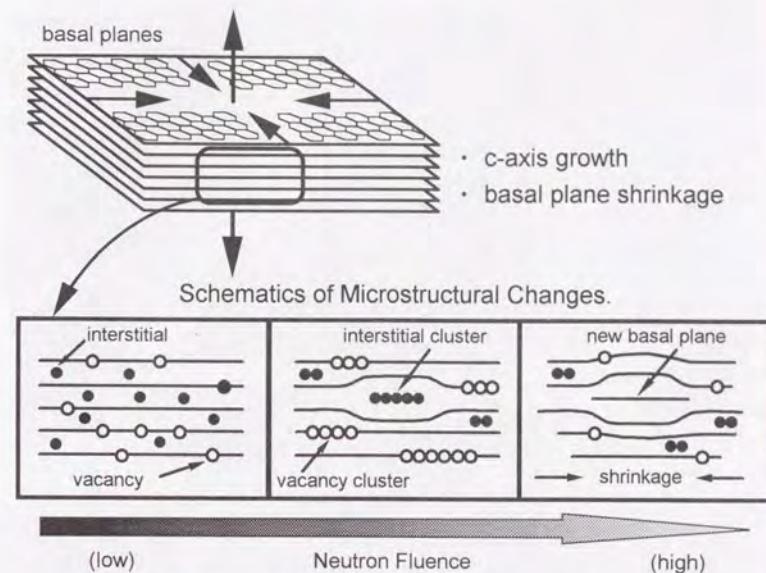


図 6. 10: 中性子照射による黒鉛結晶の寸法変化の機構

が c 軸方向の結晶粒間にトラップされ、隣接結晶粒間の整合性が向上した結果としての粒成長の効果や、002 面積層数増加の効果などが原因と考えられる。照射初期の 002 面積層数の減少の原因は不明だが、その後の積層数の増加は 002 面間の格子間原子クラスターが成長し新たな 002 面となった結果であると考えられる。

6.4.4 試料寸法に対する影響

完全結晶に近い高配向性黒鉛や炭素繊維において、中性子照射にともなう寸法変化の著しい異方性が報告されている[6]。中性子照射による黒鉛結晶の寸法変化の機構を図 6. 10 [7などを参考に作成]に示す。照射初期には 002 面から弾き出された炭素原子が格子間原子として 002 面間に入る。照射量が増加すると弾き出された格子間炭素原子がクラスターを形成するとともに、002 面内の原子空孔もクラスターを形成する。最終的には格子間原子クラスターは成長して新たな 002 面となり c 軸方向に結晶を膨張させ、逆に 002 面内の原子空孔クラスターは応力を緩和する形で収縮するため ab 面方向では結晶が収縮する。炭素繊維においては図 6. 11 に示すように繊維の構造がラジアル構造、オニオン構造を問わず繊維軸方向に ab 面が配向しているため、中性子照射にともない繊維軸方向に収縮を示す。繊維径方向では c 軸方向の膨張と ab 面

内の収縮とが共に影響するためその挙動は単純ではなく、照射初期に収縮した後膨張に転じる[6, 8]との報告がある。

本研究で用いた試料および PAN 径繊維強化の平織積層材に対し、EBR-II により約 900K において $1.74 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ まで照射した際の、試料の寸法、形状の変化を図 6. 12 から図 6. 14 に示す。2D 材の試料形状変化が著しく、特に

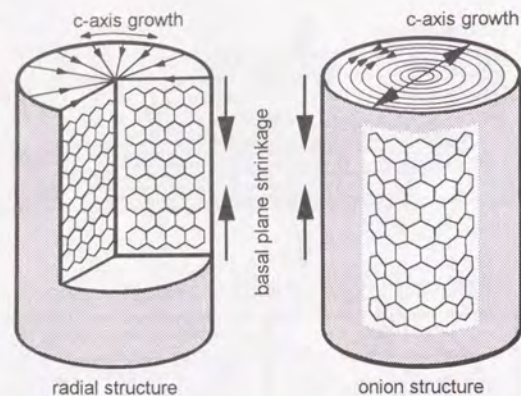


図 6. 11: 中性子照射による炭素繊維の寸法変化の機構



図 6. 12: C/C 複合材料の高照射量での寸法、形状変化

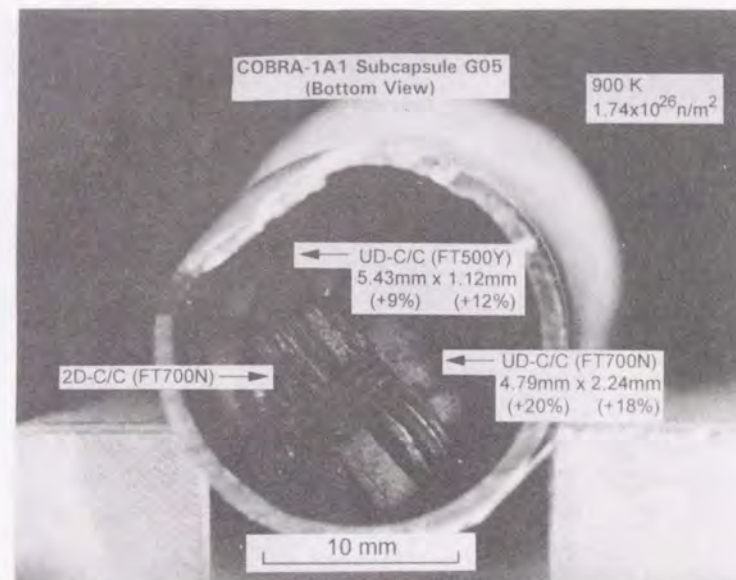


図 6. 13: 一方向強化 C/C 複合材料の中性子照射による断面寸法変化

PAN 系繊維強化の試料は原形を留めていない。PAN 系繊維はメソフェーズピッチ系繊維より黒鉛化が進行していないため熱収縮が激しいことが報告されており[9]、この影響で PAN 系の試料は崩壊したと考えられる。2D 材では隣接する層の収縮方向が 90° 異なるため、層間での剥離が容易に発生し試料形状安定性が低いと考えられる。この意味からは平織材は織物繊維束同士が拘束しあうため形状安定性が高いとも考えられ、事実、崩壊した試料の観察では平織繊維束自体はかろうじて形状を保っており、繊維束間で剥離が発生したことがわかった。

これに対し UD 材では顕著なクラックは見受けられない。これら試料は EBR-II での照射後日本での試験のため搬送を予定中であり、現在のところ精密な寸法測定などは行っておらず試料長さの変化などは不明である。しかし、照射用力プセルから試料を取り出す際に撮影した写真上で断面の寸法変化を計測すると、FT500Y-UD で約 10%、FT700N-UD で約 20% の膨張を示していた。繊維と同様に黒鉛も照射初期に体積収縮を示した後、体積膨張に転じることが示されており[9]、ここで用いた C/C 複合材料においては 10^{26} n/m^2 の中性子照射で既に大幅な体膨張を示していることがわかる。核融合炉用構造材料として評価する場合、寸法変化に関しては照射初期の収縮の後膨張に転じ、照射前のサイズを越えるまでが使用可能と考え、本研究で用いた試料お

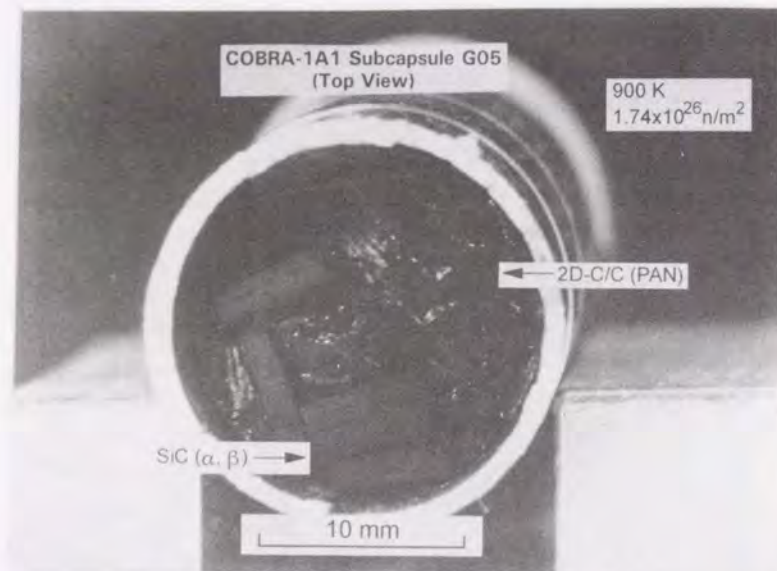


図 6.14: 積層 C/C 複合材料の中性子照射による形状変化

よび照射条件では照射量 10^{26} n/m^2 までの使用は到底不可能であり、1 桁から 2 桁程度低い照射量が耐用限界ではないかと考えられる。むしろ、強化方向を 3D もしくはそれ以上として異方性を弱めることで体積膨張を抑制することは可能と考えられる。しかし、概論でも述べたように高熱伝導率を発揮する繊維の方位を分散させることは、PFM(プラズマ対向壁材料)としての性能を低下させ、熱伝導特性の面で要求性能を満たせなくなることすらありうる。したがって、C/C 複合材料を PFM として開発する際の指針としては、可能な限り熱伝導率が高く、熱膨張率、力学特性、耐熱衝撃性が要求性能を満たす UD 材が対象となるであろう。また、耐用寿命の点では、熱伝導率低下、体積膨張、力学特性低下のいずれかが許容値を下回る照射量が耐用限界となり、現在では特に照射初期での熱伝導率の急激な低下が問題視されている。本研究で対象としている力学特性の観点からは、初期要求性能を満たしていればそれ以上の高強度、高弾性化は必ずしも必要でなく、むしろ力学特性の劣化で耐用寿命を迎えない程度に耐照射性を高める研究が必要である。本研究で行った照射量では力学特性の劣化は認められず、耐照射性向上に結びつく知見は得られなかったが、力学特性の劣化抑制より体積膨張の抑制が寿命向上には効果的であろうと考えられた。

6.5 結論

本章では C/C 複合材料に対する中性子照射により生じる微細構造変化と力学特性変化、および両者の相関について検討した。本章で得られた知見を以下に示す。

1. 照射量 $1.5 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) までの中性子照射で、炭素繊維の強度、弾性率は上昇した。強度の上昇率は黒鉛化度の高い繊維の方が高く、弾性率の上昇率は黒鉛化度の低い繊維の方が高かった。照射により弾き出された炭素原子がトラップされる空隙型欠陥の大きさによる違いと考えられた。
2. 照射量 $1.5 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) の繊維表面には微小な凹凸が認められた。照射にともない繊維表面で黒鉛化が進行した結果と考えられた。
3. C/C 複合材料の曲げ強度は照射にともない上昇しており、その上昇率は繊維強度の上昇率とほぼ一致した。また、歪 0 付近の弾性率も増加し、歪増にともなう弾性率の低下傾向が抑制された。照射による早期の微小破壊の抑制が曲げ強度の増加の一因と考えられた。
4. 照射量 $1.74 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ までの照射で、2D の C/C 複合材料は試料形状を維持できなかった。照射にともなう繊維の軸方向の収縮により積層層間が剥離したためと考えられた。UD の C/C 複合材料は試料形状は維持したが体積膨張が著しく、PFM として評価する場合 10^{26} n/m^2 までの照射には耐えられないことがわかった。

参考文献

- [1] JMTR 照射ハンドブック、日本原子力研究所、(1987)
- [2] Experimental Breeder Reactor No. II, "Experimental Irradiation Subassemblies and Instrumented Facilities, Argonne National Laboratory and University of Chicago.
- [3] B. F. Jones and I. D. Peggs: J. Nucl. Mater., 40(1971), 141.
- [4] B. J. Wicks: J. Nucl. Mater., 56(1975), 287.
- [5] 例えば A. Kohyama, S. Sato and K. Hamada: J. Nucl. Mater., 191-194(1992), 1033.
- [6] 例えば R. J. Price, R. J. Hopkins and G. B. Engle: Proc. 17th Biennial Conf. Carbon, (1985), 340.
- [7] 田辺哲朗、庭瀬敬右: 日本金属学会報、30(1991)2、122.
- [8] W. J. Gray: BNWL-2390, (1970).
- [9] T. D. Burchell, W. P. Eatherly, J. M. Robbins and J. P. Strizak: J. Nucl. Mater. 191-194(1992), 295.

第 7 章

C/C 複合材料の力学特性 と微細構造の相関

7.1 緒言

本研究では C/C 複合材料の力学特性と微細構造との相関を明らかにし、そこで得られた知見を基に C/C 複合材料高性能化に適した微細構造を提示することを目的としている。まず、HTT を変化させることで微細構造を変化させた C/C 複合材料の力学特性変化を解明する。次にここまで検討してきた C/C 複合材料中での繊維、マトリックス、界面の力学特性、微細構造の変化と C/C 複合材料の力学特性変化との相関を検討する。最後に、C/C 複合材料の力学特性を支配している微細構造を浮き彫りにし、微細構造制御による C/C 複合材料の高性能化、材料設計への指針を提示する。

7.2 C/C 複合材料の力学特性の HTT 依存性

7.2.1 実験方法

供試材はメソフェーズピッチ系繊維、FT500Y(製造時の最高温度 2473K)、FT700Y(同 2773K)を用いた一方向強化材であり、以下 FT500Y-UD、FT700Y-UD と呼ぶ。マトリックス前駆体、製造法などは第 3 章の C/C 複合材料と同様である。両試料のそれぞれの HTT における諸元を表 7.1 に示す。

力学特性は 4 点曲げ試験によって測定した。試験片は試料長手方向を繊維強化方向として長さ 40mm、幅 5mm、厚さ 1mm である。曲げ試験の支持スパンは 30mm、荷重スパンは 10mm、圧子および支点の先端は半径 3mm とした。クロスヘッドスピードは 1.9mm/min、すなわち歪速度 $1.7 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ (JIS K 7074 に基づく) とした。試験片のたわみ量は圧子中央部の変位を接触式変位計で測定し、荷重とともに 1s 間隔でコンピューターに取り込み、荷重-たわみ曲線を得た。ここで、P: 荷重-たわみ曲線における任意の荷重、L: 支持スパン、b: 試験片幅、d: 試験片厚さ、D: 荷重 P におけるたわみ量、S: 試験片最外層の応力、r: 試験片最外層の歪とすると ASTM D 790 より

表 7.1: 供試材の諸元

Fiber	HTT (K)	Vr (%)	Density (g/cm ³)
FT500Y	873	37.5	1.42
	1473	45.2	1.62
	1673	45.1	1.68
	1873	45.0	1.68
	2073	45.9	1.71
	2273	46.6	1.71
FT700Y	2773	48.9	1.82
	1473	44.9	1.58
	1873	42.4	1.68
	2273	42.7	1.74
	2473	44.6	1.73
	2773	43.7	1.76
	3073	44.1	1.77

$$S = \frac{PL}{bd^2} \quad (7.1)$$

$$r = 4.7 \times \frac{Dd}{L^2} \quad (7.2)$$

となり、これを基に応力-歪曲線を算出し、さらにこの曲線を微分することにより弾性率-歪曲線を得た。なお、試験環境は室温、大気中である。

7.2.2 FT500Y-UD の結果および考察

図 7.1 に各 HTT における代表的な応力-歪曲線を示す。いずれにおいても荷重 0 付近では直線的に立ち上がった曲線が次第に上に凸な曲線に推移しつつ最大荷重点に到達後、急激に荷重を低下させている。これらグラフから最大荷重点のみをプロットしなおしたものが図 7.2 である。

873K の試料では強化繊維の破断歪より大きな歪で破断していたが、これは HTT が低いためマトリックスが十分に炭素化しておらず延性を有している結果、延性マトリックスの複合材料に類似した破壊様式をとったと考えられる。ただし、ここで測定した繊維の破断歪は試験長 25mm における値であり、試験長によって繊維強度が変化するとともに破断歪も変化すると思われる。このため繊維の破断歪と C/C 複合材料の破断歪の大小を単純には議論できない。1473K の試料では 873K の試料と比較して強

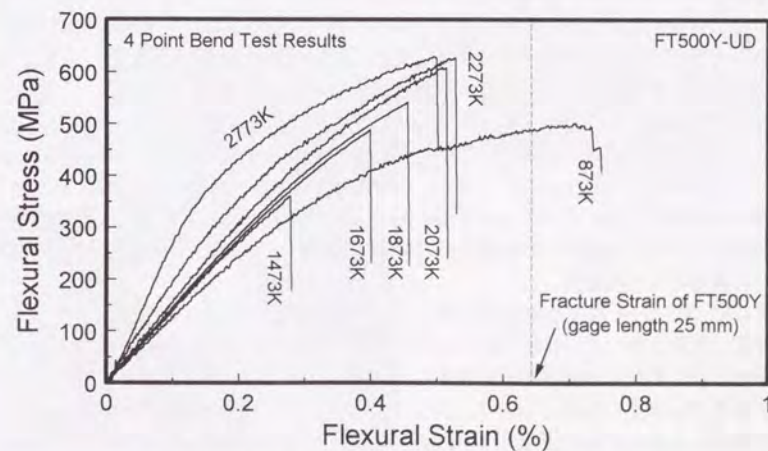


図 7.1: FT500Y-UD の応力-歪曲線の HTT 依存性

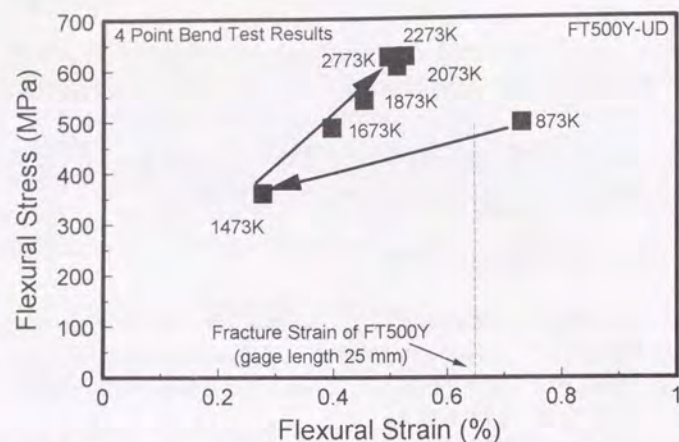


図 7.2: FT500Y-UD の破断応力、破断歪の HTT 依存性

度、破断歪ともに大きく減少したが、さらに HTT が上昇するにつれ強度、破断歪はともに増加していた。そして 2273K で強度、破断歪は最大値をとり、2773K では強度はほぼ変化しないものの、破断歪は減少に転じていた。

曲げ試験における引張りサイドの破断面を図 7.3 および図 7.4 に示す。873K では繊維のブルアウトが若干観察された。これはマトリックスの炭素化が充分ではなく樹脂の性質を残した比較的延性を有するマトリックスであり、また界面滑り強度が低いためブルアウトが生じやすかったためと考えられる。HTT 上昇にともない 1473K ではブルアウトがほとんどない脆性的に移行していた。これはマトリックスの炭素化が進行するとともにマトリックスが脆化し、マトリックス中を容易にクラックが伝播するようになったことと、界面滑り強度が上昇し繊維のブルアウトが起こりにくくなったことが原因と考えられる。しかし、両者のマトリックスの破面を比較した場合その違いは明瞭ではなくいずれも平坦な破面を示しているため、873K と 1473K の差異は HTT 上昇による繊維への残留応力の増加にともなう界面滑り強度の上昇のみが原因と考えることもできる。

さらに HTT が上昇すると繊維のブルアウトは増加し、2773K ではブルアウト長さは非常に大きくなった。一般的にブルアウト長さが大きい方が界面滑り強度が弱いことが知られており、破面観察の結果からは HTT 上昇にともない界面強度が低くなっているように考えられる。しかし、第 5 章での検討で界面滑り強度は HTT 上昇とともに増加しており、破面形態の HTT 依存性とは矛盾している。この原因として次のような機構が考えられる。すなわち、図 7.5 に示すように HTT の低い試料ではマト

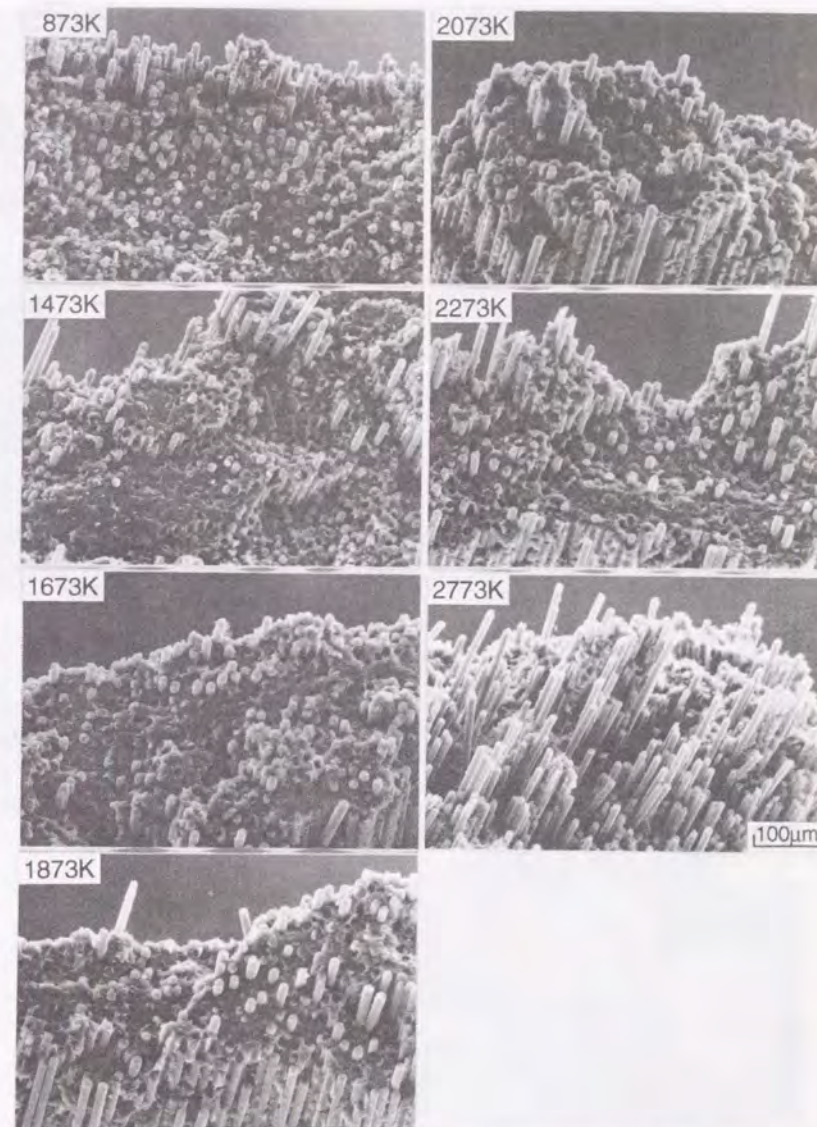


図 7.3: FT500Y-UD の破断面の HTT による差異(全体像)

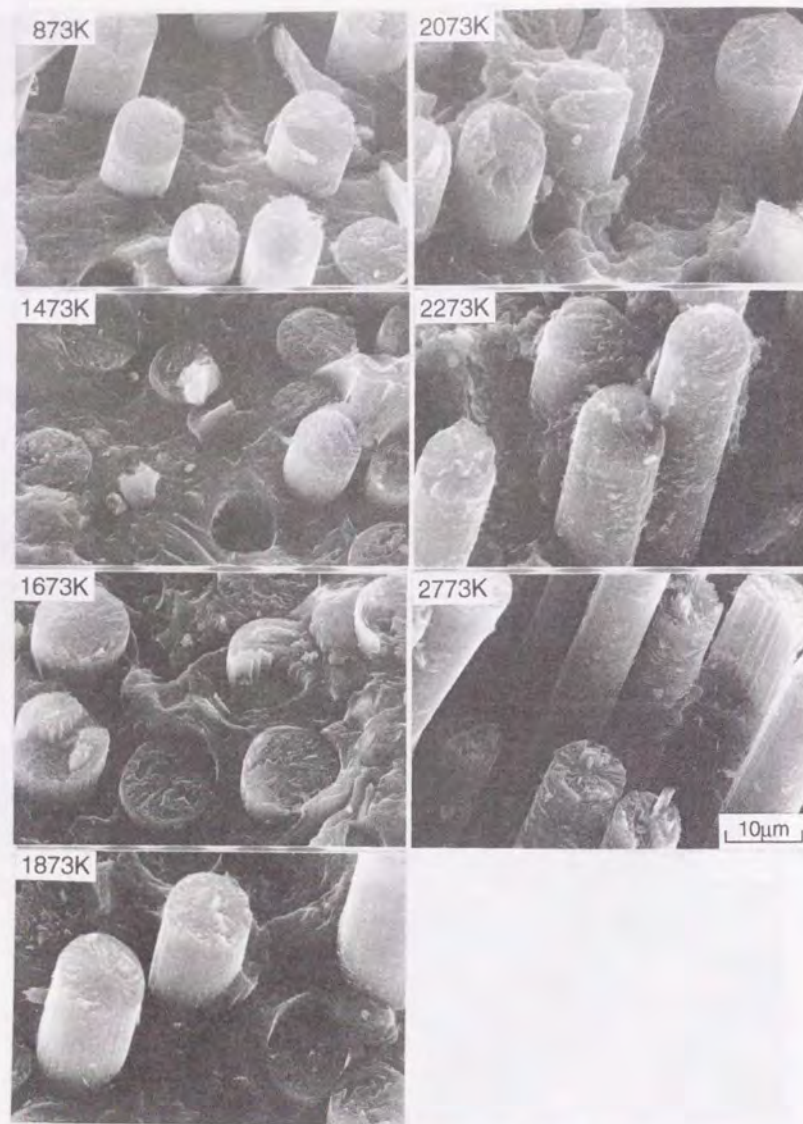


図 7.4: FT500Y-UD の破断面の HTT による差異(拡大像)

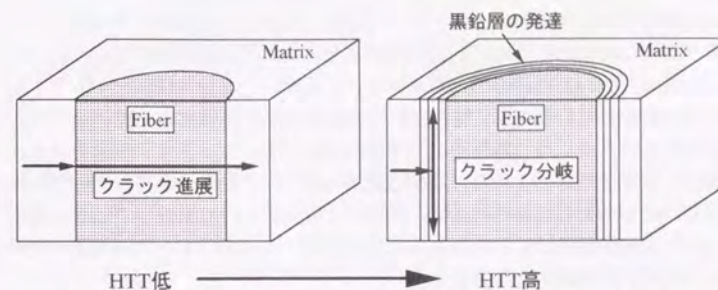


図 7.5: HTT 上昇にともない変化するクラック進展様式の模式図

リックス中を進展してきたクラックが界面で分岐せずに進行し、界面強度が十分に高いためほとんどプルアウトを生じなかった。これに対し、HTT が上昇すると第5章で示したように界面近傍で繊維を取り囲むようにシェル状に黒鉛層が発達し、これに沿って繊維軸方向へクラックが分岐するため、HTT が低い試料よりも界面強度が高いにもかかわらずプルアウト長さが大きくなったと考えられる。あるいは、クラックの分岐は起こらないが繊維近傍の黒鉛層面に沿って新たにクラックが発生し、このクラックに沿って繊維のプルアウトが容易に起こり本来の界面強度が発揮されなかったためとも考えられる。破面観察において HTT の高い試料のプルアウト繊維表面に破片状の付着物が多く観察されるが、この破片状の付着物が繊維の黒鉛化にともない

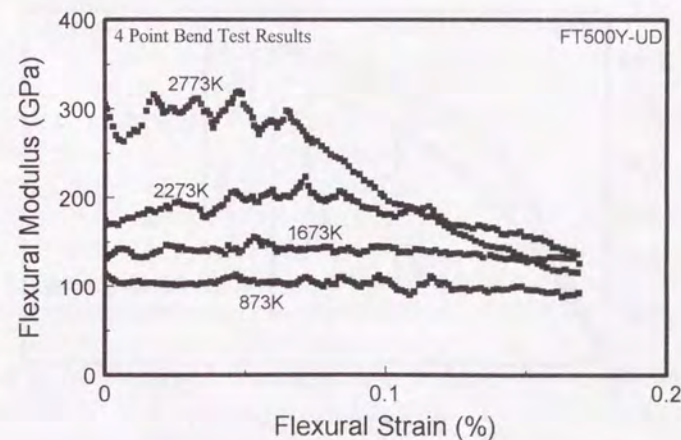


図 7.6: FT500Y-UD の弾性率-歪曲線の HTT 依存性

繊維表面が構造変化した凹凸であるならば、界面滑り強度すなわちプルアウトの際の抵抗が上昇している原因と考えることができる。しかしこの場合、界面強度の上昇とプルアウト長さの増加が同時に起こっていることの理解は容易ではない。むしろこの付着物は繊維近傍の黒鉛層の破片であり、HTT 上昇にともない繊維とマトリックスとが化学的に結合しているため、繊維近傍の黒鉛層での界面の破壊の際に繊維側に残留したものであると考えた方が理解しやすい。繊維のプッシュアウト試験で突き出した繊維表面の観察ではこのような付着物は認められず、本来の繊維表面での滑り強度を測定していたと考えられるが、実際の破壊様式が繊維近傍の黒鉛層の破壊であるならば界面滑り強度が直接プルアウト長さを決定するとは限らないと考えられ、両者が通常と逆の相関を持つ原因と推定される。

破面観察ではマトリックスの破面の差異も観察される。HTT の低い試料の破面は比較的平坦だが、HTT 上昇にともない凹凸の激しい破面に推移する。HTT の低いマトリックスは結晶化が進んでおらずアモルファスカarbonのようにガラス状破面を示すが、HTT 上昇にともない結晶化が進行し、しかも繊維近傍以外は等方的に黒鉛化しているため優先的に破断する方位を持たず凹凸の多い破面が生じると考えられる。このように脆性的な破面から靱性に富むに移行するとともにマトリックス中のクラック進展に対する抵抗も増大すると考えられ、C/C 複合材料の強度、破断歪が増加する原因の1つと考えることができる。ただし 2773K の試料においてはマトリックス全体が繊維強化方向に配向する形で黒鉛化していると考えられ、この結果マトリックス中の剪断強度が低下し C/C 複合材料の曲げ強度が低下していると考えられる。

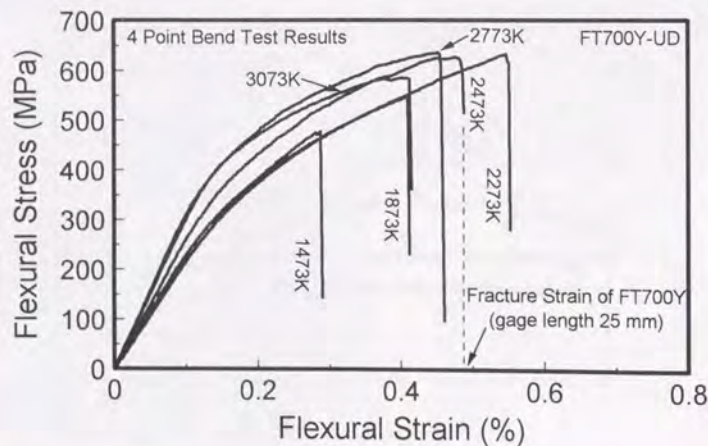


図 7.7: FT700Y-UD の応力-歪曲線の HTT 依存性

応力-歪曲線を微分して得られた弾性率-歪曲線を図 7.6 に示す。873K の試料と 1673K の試料とを比較すると 1673K の試料の方が弾性率が高いが、これは焼成にともなうマトリックスの収縮による繊維体積率の上昇が主な原因である。さらに HTT が上昇すると弾性率は上昇し、最終的に約 300GPa の弾性率を示した。これらのグラフで特徴的なことは、歪み増加にともない弾性率が低下する減少が観察されることである。1673K まではここで示した歪量の範囲内で弾性率の低下を示していないが、2273K では歪量約 0.1% 程度以上で緩やかに減少している。また、2773K の試料では約 0.07% 以上で急激な減少を示している。ここで用いている繊維の破断歪が約 0.5% (試験長 25mm の場合) であることから、この程度の歪量で破断している繊維はほとんどないと考えられる。したがってこの弾性率の低下はマトリックスまたは界面の破壊によるものであろうと判断できる。しかし、HTT の高い試料の方が界面強度が高いことを考えると HTT の高い試料ほど低歪量で界面が壊れるとは考えにくい。このため弾性率の低下はマトリックスの破壊によるものであろうと推測できる。マトリックスの破面観察からは HTT の低い試料の方が脆性的な破面を示しているが、HTT 上昇によりマトリックス中に繊維軸に沿った黒鉛層状構造が形成されている場合、剪断強度の影響のでやすい曲げ試験では HTT の高い試料ほどマトリックスの破壊が起りやすいと考えられ、HTT の高い試料では低歪領域で早期の微視的剪断破壊が進行することにより弾性率の低下が生じると考えられる。また、この早期の破壊の進行が 2773K の試料の最終破断歪を抑制し、2273K の試料と比べ繊維強度が上昇していると推定されるにもかかわらず曲げ強度が上昇しなかった原因と考えられる。

7.2.3 FT700Y-UD の結果および考察

図 7.7 に各 HTT における代表的な応力-歪曲線を示す。いずれにおいても FT500Y-UD と同様に荷重 0 付近では直線的に立ち上がった曲線が次第に上に凸な曲線に推移しつつ最大荷重点に到達後、急激に荷重を低下させている。これらグラフから最大荷重点のみをプロットしなおしたものが図 7.8 である。

1473K の試料では強度、破断歪ともに小さいが HTT 上昇にともない共に増加する。そして 2273K では繊維の破断歪より大きい破断歪を示している。先程も言及したようにここでの繊維破断歪は試験長 25mm での値であり、試験長が変化すれば当然変化する。なぜなら破断まで塑性変形を示さない繊維の場合、破断歪は近似的に強度/弾性率で表されるからである。ここで用いている曲げ試験では荷重スパンが 10mm であり、繊維の破断がこのスパン内、特に中央部近傍に限定されることから破断しうる繊維長さすなわち試験長に相当する繊維長さは 10mm 以下と考えられる。試験長が短くなると強度が上昇し、それにともない破断歪も増加していると考えられる。このため 2273K での破断歪は繊維と同等か繊維よりも小さいと考えられる。

2273K 以上では強度は飽和し破断歪は減少に転じており、3073K の試料では強度の

減少も認められる。ここで破断歪の減少は FT500Y-UD と同様にマトリックスの黒鉛化進行にともなう剪断強度の低下が原因と考えられる。また、3073K の試料では圧縮サイドで破壊が生じており、繊維の黒鉛化進行による圧縮強度の低下が原因ではないかと推定される。

応力-歪曲線を微分して得られた弾性率-歪曲線を図 7.9 に示す。1473K と 2273K ではほとんど同じ曲線を描くが、これはこのように低い HTT では強化繊維の構造、特性に変化はないと考えられ、さらに両者の繊維体積率にほとんど違いがないためであろう。HTT がそれ以上になると繊維の黒鉛化が進み弾性率が上昇するのにともない、C/C 複合材料の弾性率も上昇すると考えられる。一方、弾性率の歪依存性に関しては FT500Y-UD とは異なり HTT の低い試料でも弾性率が歪み増加にともない減少する傾向が認められる。この相違の原因は不明であるが、繊維の弾性率が高いため、繊維の変形能が減少してマトリックスの変形量との差が拡大し、界面の破壊が起こりやすくなるといった機構や、FT700Y の方が繊維近傍のマトリックスの黒鉛化が促進され、その部分が低歪で壊れるといった機構が想像される。なお、HTT 上昇により弾性率の低下が始まる歪量が減少する点は FT500Y-UD と同様であった。

7.3 強化繊維の違いによる C/C 複合材料の力学特性の差異

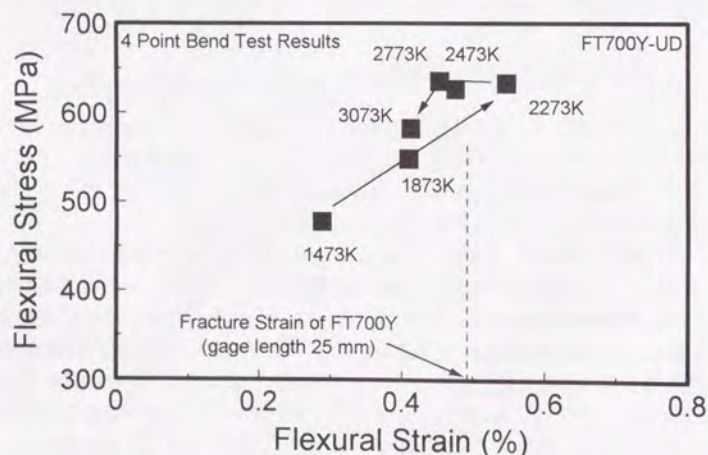


図 7.8: FT700Y-UD の破断応力、破断歪の HTT 依存性

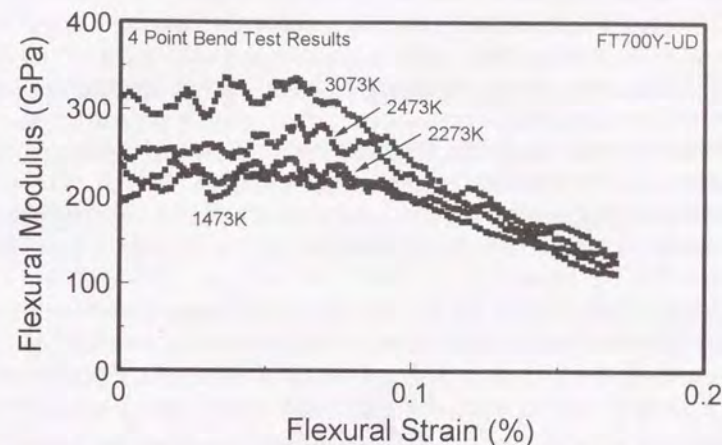


図 7.9: FT700Y-UD の弾性率-歪曲線の HTT 依存性

7.3.1 FT500Y-UD と FT700Y-UD の力学特性の比較

同じ HTT の FT500Y-UD と FT700Y-UD の応力-歪曲線の比較を図 7.10 に示す。

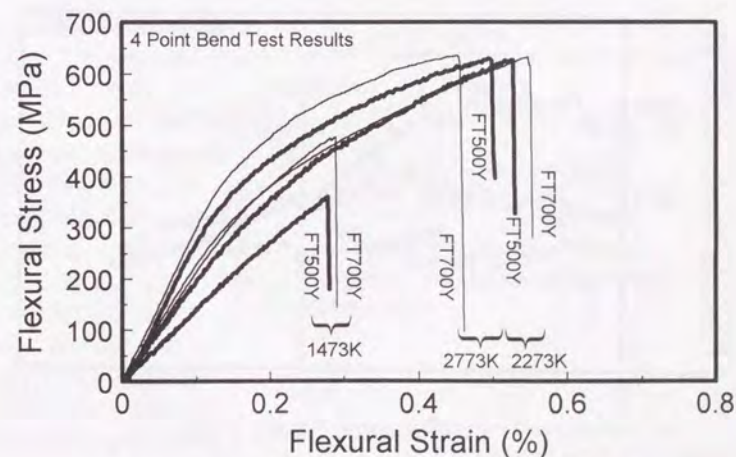


図 7.10: FT500Y-UD と FT700Y-UD の応力-歪曲線の比較

1473K では両者ともほぼ同じ歪で破断しており、最終破断がマトリックスの破断に依存していることを示唆していた。HTT 上昇にともない強度、破断歪ともに増加したが、FT500Y-UD の方が増加率が高く 2273K ではほぼ同じ強度を示した。さらに HTT が上昇すると強度は飽和し破断歪は減少に転じた。このことから本研究で用いた強化繊維—マトリックス前駆体の組合せにおいては、HTT を 2273K 程度で作成した場合に最も曲げ強度特性の優れた C/C 複合材料を作成できると考えられた。この HTT の値は強化繊維の力学特性や熱膨張率などによって変化すると考えられるが、マトリックス中の黒鉛化が過度に進行するとマトリックスの剪断強度が低下し、C/C 複合材料全体の強度の低下を招くため、この温度以上での焼成は特性向上には結び付かないと考えられる。

同じ HTT の FT500Y-UD と FT700Y-UD の弾性率—歪曲線の比較を図 7.11 に示す。FT500Y-UD では 1473K と比較して 2273K での弾性率が上昇し、FT700Y-UD の 1473K、2273K に近い値を示している。FT500Y-UD 中の繊維が HTT=2273K で黒鉛化が進行していることは第3章で示したが、黒鉛化進行の結果 FT700Y-UD 中の繊維と同等の微細構造を取るようになったと考えれば両者の弾性率の差が縮まったことは説明できる。これに対し FT700Y-UD 中の繊維は製造時の最高温度が高いためこの程度の HTT では黒鉛化が進行せず曲げ弾性率は変化しなかったと考えられる。さらに HTT が上昇すると両試料の弾性率はほぼ等しくなるが、弾性率が低下を始める歪量は FT500Y-UD の方が小さい値を示した。この差の原因は不明であり、最終破断の歪量が FT500Y-UD の方が大きいこととの因果関係も明らかではないが、焼成後の繊維特

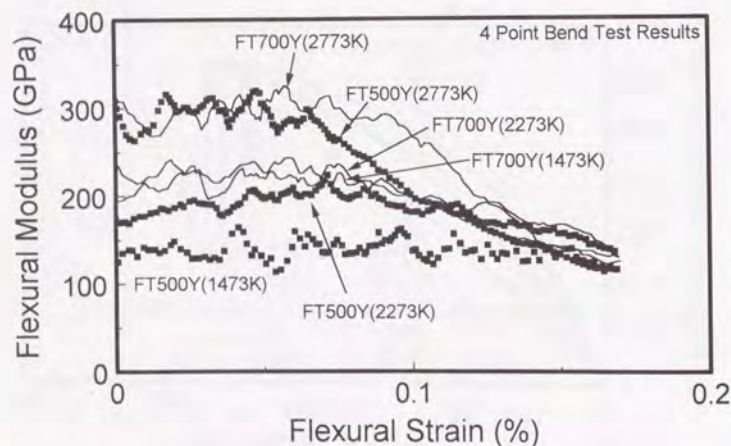


図 7.11: FT500Y-UD と FT700Y-UD の弾性率—歪曲線の比較

性が類似していても焼成中には特性の差が存在しており、その結果界面やマトリックスの特性になんらかの差が生じた結果ではないかと考えられる。

7.3.2 FT500Y-UD と FT700Y-UD の微細構造の比較

歪量 0~0.05% での平均の弾性率を図 7.12 に示す。両試料とも HTT 上昇にともないある HTT 以上で弾性率の急激な上昇を示しているが、両試料ともその HTT は繊維の製造時の最高温度より約 400K 低い温度である。これは C/C 複合材料製造時に焼成温度に保持されている時間が 1 時間と長いのにに対し、繊維が製造工程で最高温度に保持されている時間は非常に短く約 30 秒 [1] であるためと考えられる。ここで熱処理の効果を定量化してみる [2]。温度 T_1 、 T_2 [K] における熱処理時間をそれぞれ t_1 、 t_2 [s] としそれぞれの条件における黒鉛中の炭素の自己拡散効果が等しいとすると、黒鉛の活性化エネルギーを H 、気体定数を R として

$$t_1 \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{R \cdot T_1}\right) = t_2 \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{R \cdot T_2}\right) \quad (7.3)$$

したがって

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp\left[-\frac{H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (7.4)$$

という関係が成り立つ。

ここで H は約 900 kJ/mol と考えられる [2] ので、1873K での 3600 秒の熱処理は FT500Y の製造時の最高温度 2473K での 0.003 秒の熱処理に、同様に 2073K × 3600 秒は 2473K × 0.8 秒に、2273K × 3600 秒は 2473K × 76 秒の熱処理にあたる。2473K × 0.8 秒に相当する熱処理で繊維の黒鉛化がどの程度進行するかは議論の余地があるが、第3章で示

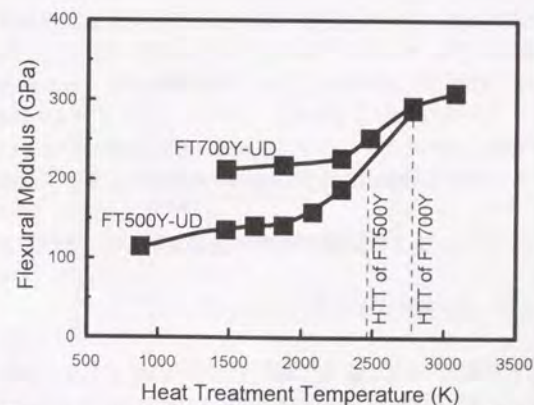


図 7.12: FT500Y-UD と FT700Y-UD の弾性率の焼成温度依存性の比較

したように C/C 複合材料中の繊維のラマン分光分析からも約 2100K 以上の HTT では黒鉛化の進行が認められることから、曲げ弾性率の上昇が認められる程度に黒鉛化が進行していることは合理的であると考えられる。

X 線回折より得られた平均格子面間距離 d_{002} の HTT 依存性を図 7.13 に示す。HTT 上昇にともない d_{002} がいったん増加し

た後減少に転じていることがわかる。ここで見られるいったん d_{002} が増加する領域は第3章で示したラマン分光の結果で繊維のピーク強度比が低下する領域と一致しており、繊維の黒鉛化度が低下していることを示唆している。X 線回折のデータはマトリックスをも含んだ解析結果であり、マトリックスの d_{002} の変化の影響を評価しなければならぬが、X 線回折における 002 のピークはマトリックスより黒鉛化の進んだ繊維の構造を主として反映していると考えられるため、 d_{002} の増加は繊維の微細構造変化の結果であると推定される。

HTT=2773K で比較した場合 FT500Y-UD の方が d_{002} が小さくなっており、FT700Y-UD の 3073K での値と同等となっている。両繊維は同じブリカーサから製造している繊維であり FT500Y の方が黒鉛化が進行しやすい必然は特になが、FT500Y の方が繊維製造時に与えられている張力に由来する残留応力の解消が容易に進行し、その後の黒鉛化が進行しやすいといった機構があるとも考えられる。HTT が高い試料ではマトリックスの黒鉛化も進行しておりマトリックスの剪断弾性率が低下していると推定でき、C/C 複合材料の弾性率を低下させる要因となっている可能性はあるが、ここでの結果からは黒鉛化進行にともない曲げ弾性率は単調に増加すると考えられる。

7.4 C/C 複合材料中の残留応力が力学特性に及ぼす影響

7.4.1 炭素繊維の弾性率の歪依存性

炭素繊維、あるいは炭素繊維強化複合材料の引張り弾性率が引張り歪、あるいは引張り応力に比例して増加する現象(応力剛化または歪剛化現象)は単繊維[3、4]、樹脂含浸ヤーン[5、6]、一方向強化材[7、8]などで多数報告されている。日本工業規格 JIS

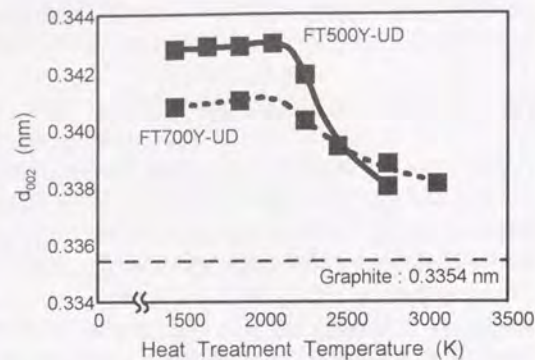


図 7.13: FT500Y-UD と FT700Y-UD の平均格子面間距離 d_{002} の比較

R7601 およびドイツ工業規格 DIN/LN 29965 ではこの特性を考慮して炭素繊維の弾性率を算出する際の伸びまたは歪の範囲を規定している。複合化した材料に関しては、複合材料中での繊維の屈曲、偏角、旋回による配列の乱れが引張り応力により是正されることで弾性率が増加するとの考えもあるが、単繊維の引張り試験結果からも弾性率の歪依存性が確認されており[9]、この現象は炭素繊維固有の特性であると考えられる。炭素繊維に引張り応力を負荷した際の微細構造変化を X 線回折で調査した結果[10]、黒鉛層面の配向性の向上が確認されており、繊維軸方向の黒鉛配向性の向上が弾性率向上の原因と考えられる。本研究で用いた繊維に関してもこの依存性を調査しようと検討したが、繊維の破断歪が極めて小さいため、たとえば文献9では試験長 900mm で試験を行うなど試験長を非常に大きくする必要があり、実験が極めて困難なため測定はできなかった。そこで C/C 複合材料の弾性率の歪依存性から繊維の歪依存性を検討することとした。

7.4.2 C/C 複合材料の弾性率の歪依存性

供試材には HTT=1473、2273、2773K の FT500Y-UD を用いた。ただし、この内 2273K の試料のみ HTT 依存性を検討した試料とはロットが異なり、繊維体積率などが異なる。試験片厚さは 1mm、幅 5mm、試験長 25mm、歪み速度は $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした。試験片にはアルミニウム製のタブを接着剤で装着して試験を行ったが、試験片の破断以前にタブが滑ったり、タブの端部で破断が起こるなど引張り破断強度を測定することは困難であった。歪の測定は歪ゲージを用い、タブとの滑りが生じるまでを解析した。

引張り試験を行って得られた応力-歪曲線を微分してもとめた弾性率-歪曲線を図 7.14 に示す。いずれの試料でも引張り弾性率は歪量に比例して増加し、HTT=1473、2273K の試料では歪量 0.1% 増加に対し約 30% の増加を、HTT=2773K の試料では同じく約 10% の増加を示している。

この増加率は従来の PAN 系繊維のデータから見ると非常に大きい、メソフェーズピッチ系繊維強化 C/C 複合材料のデータで同程度の増加率を示しているもの[11]もあり、繊維のタイプによって増加率が異なることも考えられる。

このように炭素繊維の弾性率は繊維の歪(むしろ応力と考えてよい)増分に比例して増加すると考えられるため、

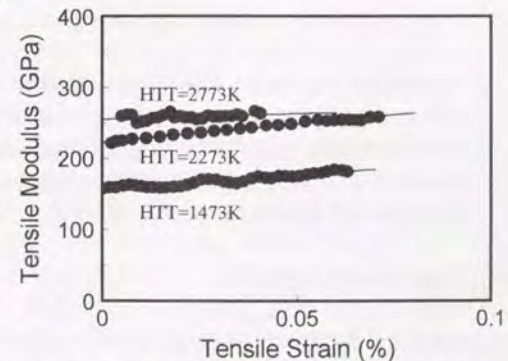


図 7.14: C/C 複合材料の引張り弾性率-歪曲線

C/C 複合材料中での繊維軸方向の残留歪により C/C 複合材料中の繊維の弾性率は変化していると推定される。FRP 中の炭素繊維の残留歪(もしくは残留応力)をラマン分光を用いて測定する研究は多数報告されており[12]、C/C 複合材料においても同様の原理で測定は可能と考えられるが、FRP とは異なりマトリックスを微小領域だけ除去して C/C 複合材料中の繊維側面を損傷を与えずに露出させることは困難であり実際の測定はできなかった。しかし、HTT の高い試料の方がマトリックスの熱収縮の度合いが高いため残留圧縮歪は大きいと推定され、HTT の高い C/C 複合材料中ほど繊維の弾性率は本来の弾性率より低くなっていると考えられる。

しかし、この弾性率の歪依存性には従来報告されているように HTT 依存性があることが報告されており[11]、HTT=2773K の C/C 複合材料では依存性をほとんど示さないことが報告されている。本研究では HTT=2773K でも弱い依存性が認められたが、いずれにせよ HTT が高くなると依存性が弱くなる傾向は一致している。繊維の黒鉛化が進み繊維軸方向への黒鉛構造の配向性が向上すると、応力の付与により黒鉛構造が繊維軸方向へ強制的に配向する余地がなくなり弾性率が上昇しないと考えればこの現象は理解できる。したがって、HTT の高い C/C 複合材料中では残留歪が高くて繊維の弾性率の低下はほとんどないと推定される。

また、現在までに報告されている残留歪の効果は全て繊維軸方向に関するものであり、繊維系方向の残留歪の効果について言及した報告は見当たらない。炭素繊維の歪剛化現象が先程述べたように繊維軸方向への黒鉛配向性の向上によるとすれば、ラジアル構造の繊維において繊維系方向への圧縮応力は繊維中の黒鉛結晶の ab 方向からの圧縮応力にあたり、黒鉛配向性を悪化させる効果を持つと推定される。したがって、繊維のタイプにもよるが系方向の残留歪が弾性率に及ぼしている影響を評価しなければ C/C 複合材料中での繊維の弾性率を正確に評価することはできない可能性がある。

7.5 C/C 複合材料中での繊維特性の発現率

C/C 複合材料中での繊維の力学特性が C/C 複合材料の力学特性にどの程度寄与しているか、言い換えれば繊維特性がどの程度有効に利用されているかを検討することは、C/C 複合材料の微細構造が力学特性向上の観点から適しているか否かを判断する上で重要な基準となる。ここでは繊維の弾性率、強度が C/C 複合材料中でどの程度発現しているかを評価し、微細構造との相関を検討する。

7.5.1 繊維弾性率の発現率

これまでに評価してきた C/C 複合材料の曲げ弾性率(歪量 0~0.05%の平均値)を、ラマン分光分析により推定した C/C 複合材料中での繊維の弾性率と比較する。C/C 複合

材料の弾性率を E_{CC} 、繊維の弾性率を E_f 、繊維体積率を V_f とし、マトリックスの弾性率は繊維に比べ極めて低いと推定されるため無視すると、単純複合則より期待される弾性率に対する C/C 複合材料の弾性率の比率すなわち繊維弾性率の発現率 $Eff(Mod)$ は、

$$Eff(Mod) = \frac{E_{CC}}{E_f \cdot V_f} \quad (7.5)$$

と表される。図 7.15 に繊維弾性率の発現率の HTT 依存性を示す。HTT が低い試料では 60% 強しか有効利用していないが、HTT=2773K では約 95% と繊維特性をほぼ完全に発現している。

HTT が低い試料で繊維弾性率発現率が低い原因はいくつか考えられる。まず 1 つは複合化の際に繊維が損傷を受け破断している可能性である。C/C 複合材料のように高温で焼成して製造する複合材料では繊維が損傷して破断することは十分に可能性がある。しかし、HTT 上昇により発現率がほぼ 100% まで増加することから C/C 複合材料中の繊維破断はほとんどないと考えざるを得ない。

次に、そもそも繊維の弾性率の評価がずれている可能性がある。繊維の弾性率の歪依存性については述べたが、本研究で用いている繊維の場合、JIS 規格に基づいて測定すると歪量約 0.1% 強~0.3% 弱の範囲の平均値、すなわち歪量約 0.2% での弾性率を求めることになる。C/C 複合材料の結果より推定して FT500Y では歪量 0.1% 増で弾性率が約 30% 増加し得ると考えられるため、歪量 0% 近傍と 0.2% 近傍とでは約 60% もの違いがある可能性がある。黒鉛化の進行した繊維では弾性率の歪量依存がほぼ消滅するため歪量 0% 付近の弾性率を歪量 0.2% 付近で評価した値と同じと考えてよいが、黒鉛化が十分に進行していない繊維では歪量 0% 付近での弾性率は歪量 0.2% 付近で評価した弾性率より低いと考えるべきであろう。したがって、これまで行ってきたラマン分光でのピーク強度比と弾性率の相関の評価を歪量 0% 付近で適用する際には、黒鉛化の十分に進行していないピーク強度比の小さい領域で低弾性率側にシフトして評

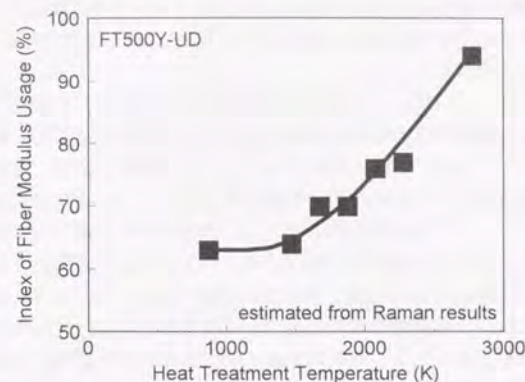


図 7.15: 繊維弾性率発現率の HTT 依存性

価する必要がある。本研究ではこのシフト量を定量化することはできなかったが、このような評価のずれが繊維弾性率発現率が低 HTT で低く算出された原因のひとつと考えられる。

さらに C/C 複合材料中の繊維弾性率に影響する要因である残留圧縮応力も考慮する必要がある。繊維断面表面でのラマン分光分析では、繊維軸方向の残留応力は影響せず、したがってラマン分光の結果から推定した C/C 複合材料中の繊維の弾性率には繊維軸方向の残留応力の影響は含まれていないと考えられる。HTT が高い試料のマトリックスの方が熱収縮が大きく、繊維に対する軸方向の残留圧縮応力は高いと考えられるため、HTT の高い試料の方がラマン分光の結果より推定した弾性率より一層低い弾性率を示していると考えられる。しかし、同時に HTT が高く黒鉛化の進んだ繊維においては弾性率の歪依存性が弱くなるため、残留応力による弾性率の低下は抑制されることになる。本研究ではこの両者の効果を定量的に評価することはできなかったが、C/C 複合材料中の繊維の弾性率がラマン分光の結果から評価した弾性率より低くなる要因の 1 つであると考えられ、繊維弾性率発現率が低 HTT で低く算出された原因のひとつと考えられる。また、繊維径方向の残留圧縮応力が弾性率の低下を招くか否かは不明であるが、これも繊維弾性率発現率が低 HTT で低く算出された原因のひとつである可能性はある。ただし、繊維断面のラマン分光の結果はこの残留圧縮応力の影響を受けており、そこから評価された弾性率は残留応力の影響を加味した結果であるとも考えられ、径方向の残留応力に関しては修正の必要はないとも考えられる。

このように HTT の低い領域で繊維弾性率発現率が低く評価される要因はいくつかあり、C/C 複合材料中での正しい繊維弾性率を用いれば発現率はほぼ一定の値を取る可能性もある。HTT が最も高い試料での評価がほぼ 100% であることからラマン分光による弾性率の評価は有効性を持つと考えられる。HTT が低く繊維の黒鉛化が十分に進行していない場合は、C/C 複合材料中の残留歪の定量的評価を行いそれによる弾性率への影響の定量評価を加味することで、C/C 複合材料での繊維弾性率を正確に評価できるようになると考えられる。

7.5.2 繊維強度の発現率

これまでに評価してきた C/C 複合材料の曲げ強度を、ラマン分光分析により推定した C/C 複合材料中での繊維強度と比較する。C/C 複合材料の強度を σ_{CC} 、繊維の強度を σ_f 、C/C 複合材料の破断歪を ϵ_{CC} 、繊維の破断歪を ϵ_f 、繊維体積率を V_f とし、繊維の応力は応力 0 から破断まで歪に比例すると考え、またマトリックスの強度は繊維に比べ極めて低いと推定されるため無視すると、単純複合則より期待される強度に対する C/C 複合材料の強度の比率すなわち繊維強度の発現率 Eff(Str) は、

$$\text{Eff(Str)} = \frac{\sigma_{CC}}{\sigma_f \cdot \frac{\epsilon_{CC}}{\epsilon_f} \cdot V_f} \quad (7.6)$$

と表される。ただしここでは C/C 複合材料破断時の繊維応力をその時の歪から

$$\sigma_f \cdot \frac{\epsilon_{CC}}{\epsilon_f} \quad (7.7)$$

として破断時の繊維応力から期待される強度を用いた。

図 7.16 に繊維強度発現率の HTT 依存性を示す。ここで用いている繊維強度は試験長 25mm での推定値であり、試験長が変化すれば当然変化する。C/C 複合材料中での強度を評価する適切な試験長は不明であるが、破断が荷重スパンの内側でのみ起こることを考えれば試験長は 10mm 以下と考えることができよう。したがって C/C 複合材料中での繊維強度はより大きな値となる。しかし繊維の弾性率は試験長に関係なく一定であるため、繊維の破断歪は強度と同じ比率で増加すると考えられる。したがって C/C 複合材料破断時の繊維応力は試験長に無関係に一定であると評価される。つまり繊維強度発現率が 100% に遙かにおよばない原因は試験長の評価の差による強度の差ではないと考えられる。

HTT=873K の試料では繊維強度発現率は約 40% と低いが、HTT 上昇により約 60% まで向上する。しかしさらに HTT を上昇させると発現率は低下に転じ、HTT=2773K では約 45% 程度まで減少する。HTT=873K の発現率が 1473K と比べ大幅に低い原因は、マトリックスの黒鉛化にともなうマトリックスの破断歪の減少であると考えられる。すなわち HTT=873K では C/C 複合材料の破断歪は繊維の破断歪を越えており、C/C 複合材料破断時にその繊維の半数以上は既に破断していると考えてよい。したがって破断時の実効的な繊維体積率は負荷前の値を大きく下回っており、これを補正すれば発現率は大きく向上すると考えられる。これに対し 1473K では C/C 複合材料の破断歪は

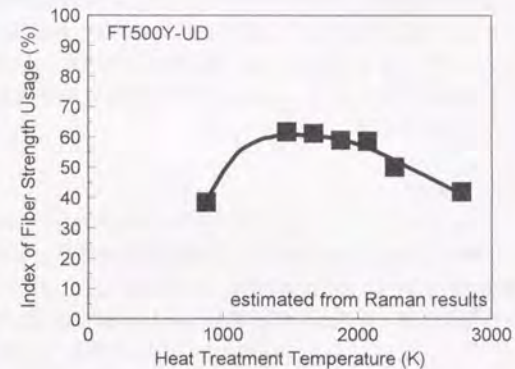


図 7.16: 繊維強度発現率の HTT 依存性

繊維のそれより非常に小さく、C/C 複合材料破断時に既に破断している繊維はほとんどないと考えてよい。

HTT の高い領域で HTT 上昇にともない発現率が減少する原因は繊維の破断歪の減少と、マトリックスの黒鉛化進行によるマトリックス中の剪断強度の低下が原因と考えられる。すなわち、C/C 複合材料の破断歪が HTT 上昇にともない増加する一方で、繊維の破断歪が減少するため、C/C 複合材料破断時に既に破断している繊維の割合は HTT 上昇にともない増加すると考えられる。また、マトリックスの剪断強度が低下すると、剪断強度の影響を受けやすい曲げ試験では特にマトリックスの剪断破壊が早期に起こり、繊維に対する応力の伝達能力が低下すると考えられる。このため C/C 複合材料破断時の繊維が分担している応力は歪量から評価する応力より低いレベルに留まっていると考えられる。以上の2つの機構により HTT 上昇にともない繊維強度発現率が低下すると考えられる。この結果より強度特性の向上には HTT を約 2200K 程度に留めるべきであり、それ以上の HTT では繊維強度を有効に利用することはできないと考えられる。

7.6 結論

本章では焼成温度を変化させて微細構造を変化させた C/C 複合材料の力学特性と微細構造を調べ、両者の相関について検討した。さらに、C/C 複合材料の力学特性の高性能化に適した微細構造を考察した。本章で得られた知見を以下に示す。

1. C/C 複合材料の曲げ強度は焼成温度の増加にともない増加した。増加の要因としては黒鉛化進行による強化繊維の高強度化と、界面近傍のマトリックス中に発達した黒鉛層によるクラック進展の阻害効果が考えられた。
2. 焼成温度が 2473K 以上では強度は飽和し、3073K では圧縮サイドでの破壊が観察された。焼成温度が高い試料ではマトリックスの黒鉛化が進行した結果、剪断強度が低下し、さらに高温では繊維の圧縮強度が大きく低下したためと考えられた。
3. 焼成温度の高い試料では弾性率の増加も観察され、同時に歪増加にともなう弾性率の低下傾向が抑制された。この現象は照射により早期の微小破壊が抑制された現象と同様の結果と考えられ、曲げ強度が上昇した要因の1つと考えられた。
4. 繊維の弾性率は焼成温度の高い試料中ではほぼ 100%発現していたが、焼成温度が低い試料中では 60%程度であった。この現象は、黒鉛化度の低い炭素繊維に見られる応力剛化現象によるものと考えられ、C/C 複合材料中で繊維に働いている残留熱応力の効果を定量化することにより、黒鉛化度の低い繊維の C/C 複合材料中での弾性率

を正確に評価できる可能性が示された。

5. 繊維の強度は焼成温度の高い試料中では発現率が低下した。マトリックスの黒鉛化による剪断強度の低下が原因と考えられ、曲げ強度向上には焼成温度を 2273K 程度にとどめる必要があると考えられた。
6. 焼成温度の上昇により C/C 複合材料の界面剪断滑り強度は増加したにもかかわらず、繊維のプルアウト長さは著しく増加した。界面近傍のマトリックス中に形成された繊維軸方向に配向した黒鉛層がクラック進展を阻害する効果が大きかったと考えられ、微細構造制御により強い界面強度と、長いプルアウトの両立が可能であることが示された。この手法は他の繊維強化型複合材料にも適用可能であると考えられ、繊維強化型複合材料の高性能化につながる新たな手法を示すことができた。

参考文献

- [1] 高安潤：私信
- [2] 芹澤久、佐東信司、香山晃：第 21 回炭素材料学会年会要旨集、1994 年 12 月、東京、(1994)、146。
- [3] G. J. Curtis, J. M. Milne and W. N. Reynolds: *Nature*, 220(1968), 1024.
- [4] C. P. Beetz, Jr. and G. W. Budd: *Rev. Sci. Instrum.*, 54(1983), 1222.
- [5] 温品恭彦、松井醇一、伊藤基：繊維学会誌、42(1986)、T-182.
- [6] J. D. Hughes: *J. Phys. D.*, 20(1987), 276.
- [7] W. H. van Dreumel and J. L. Kamp: *J. Compos. Mater.*, 11(1977), 461.
- [8] 石川隆司、松島正道、林洋一：日本複合材料学会誌、12(1986)、8.
- [9] 温品恭彦、松井醇一、伊藤基：日本複合材料学会誌、15(1989)、210.
- [10] A. Fourdeux, R. Perret and W. Ruland: *Carbon Fibers, Their Composites and Applications*, The Plastic Inst., London, (1971), 57.
- [11] 平野兼次、成田暢彦、河野太郎、佐藤真樹：第 5 回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集、次世代金属・複合材料研究開発協会編、日本産業技術振興協会、(1994)、241.
- [12] 例えば R. J. Young and R. J. Day: *British Polymer J.*, 21(1989), 17.

本研究はC/C複合材料の力学特性と微細構造との相関を明らかにし、それに基づいてC/C複合材料高性能化に適した微細構造を提示することを目的とし、C/C複合材料の3要素、繊維、マトリックス、界面それぞれの力学特性と微細構造を調べ、両者の相関を解析したものである。本研究の内容と得られた成果を以下に列記する。

1. 炭素繊維の力学特性と微細構造

C/Cの高性能化には炭素繊維の高性能化が重要だが、高温で焼成するC/Cでは複合化前の繊維の高性能化だけでなく、焼成後の力学特性を向上させることが重要である。PAN系繊維強化C/Cは高温で焼成するとPAN系繊維の特性を反映して弾性率が上昇し、強度が低下する。これに対しメソフェーズピッチ系繊維強化C/Cは、高温での焼成により強度、弾性率ともに増加を示し、C/C強化繊維により適した特性を持つことがわかった。この力学特性変化は繊維軸方向と繊維断面内の微細構造変化、双方の効果であり、紡糸条件などにより幅広く組織、微細構造を制御できるメソフェーズピッチ系繊維を用いることで、C/Cの材料設計の幅が広がると考えられる。

2. 炭素繊維の力学特性—微細構造相関

炭素繊維の力学特性はC/Cの力学特性に大きく影響するため、C/C中での炭素繊維力学特性を評価することは、C/C高性能化手法の確立に不可欠である。本研究では、C/C中の炭素繊維の微細構造が同一の熱処理を行った繊維の微細構造とは異なることを示し、C/C中の繊維の力学特性はC/C中での微細構造変化から評価する必要があることを示した。そして、炭素繊維の力学特性がラマン分光より求めた微細構造パラメータの簡単な関数で表されることを示した。この関数を用いてC/C中の炭素繊維の力学特性を評価した結果、C/Cの曲げ強度、曲げ弾性率との相関が確認でき、本手法による繊維の力学特性評価の有効性を示すことができた。

3. 炭素マトリックスの力学特性と微細構造

フェノール樹脂を前駆体とするマトリックス中には多くのボアが生成され、緻密なマトリックスを得るには再含浸などの処理が必要であったため、炭素化の進んだグリーンコークをフェノール樹脂と混合して前駆体とし、再含浸なしで緻密なマトリックスを得ることに成功した。TEM観察により、マトリックス中ではグリーンコーク起源のマトリックス中にフェノール樹脂起源のマトリックスが分散していることを示した。焼成温度上昇にともないグリーンコーク起源のマトリックスでは大規模な結晶成長が認められたのに対し、フェノール樹脂起源のマトリックスではリボン状構造が観察され黒鉛結晶はあまり成長していなかった。マトリックスの黒鉛化が進行すると剪断強度が低下するが、このフェノール樹脂起源のマトリックスを上手に分散させ、黒鉛化の進行したマトリックスの脆性を抑制できれば、焼成温度の高いC/Cの特性劣化を抑止できると考えられた。

4. マトリックス中のボアの微細構造

本研究ではフェノール樹脂を前駆体とするマトリックス中にnmからmmオーダーの様々なサイズのボアを観察した。ボア表面のマトリックスは顕著な黒鉛化を示しており、焼成温度の上昇により表面黒鉛層が成長するとともに多角形断面に移行していることを確認した。

5. C/C界面の力学特性

本研究では直径10 μ mの繊維中央部を正確に押し込み可能な、押し込み位置精度 $\pm 0.5\mu$ mの微小押し込み試験機を開発し、繊維のpush-in、push-out試験について試験法の開発、評価法の確立を目指した検討を行った。

繊維の押し込み試験では繊維がpush-inしても、荷重—押し込み深さ曲線上でのpush-inした位置が判別できなかった。これに対し、push-outしたと考えられる位置は容易に判別できた。薄く研磨した試料を用いてpush-out試験を試みた際には試験片全体のたわみが非常に大きく、試験結果への影響が予想された。有限要素法解析による押し込み状況の解析では、圧子が繊維に潜り込んでいる量は押し込み量の10%程度であった。

繊維がpush-outした場合は、push-out時の荷重を繊維側面積で除した値を界面剪断滑り強度と評価した。その結果焼成温度の上昇により界面剪断滑り強度が増加すると考えられた。焼成温度上昇にともない滑り強度の増加は、繊維径方向への残留圧縮熱応力の増加と関連付けられた。この残留応力を高くすれば界面剪断滑り応力は高くなるが、同時に繊維軸方向の圧縮応力も高くなるためC/Cの弾性率低下を招くと考えられた。

6. C/C界面の微細構造

C/C界面の繊維側面、および繊維断面方向からの観察が可能なTEM試料作製法を開発し、観察を行った。焼成温度の上昇にともない、C/C界面近傍のマトリックスの顕著な黒鉛化が観察された。この黒鉛層は繊維表面に平行に配向しており、焼成の際のマトリックス収縮にともない生じた圧縮応力場による応力促進黒鉛化と考えられた。

7. C/C複合材料に対する中性子照射効果

核融合炉用材料として考えた場合、C/Cへの要求性能のうち熱伝導率に対する要求は非常に厳しい。本研究では熱伝導率の高い、すなわち、黒鉛化度が高い炭素繊維、およびそれを用いたC/Cへの中性子照射による諸特性の変化、両者の相関を検討した。

炭素繊維、C/Cの力学特性は照射量 1.5×10^{22} (n/m²)までは向上した。また、歪増にともない曲げ弾性率の低下が照射により抑制されることを見出し、早期の微小破壊の

抑制が曲げ強度を上昇させると考えられた。一方 1.7×10^{26} の照射では試料の寸法安定性は失われていた。よって、耐用照射量の上限は 10^{25} 前後と考えられ、この照射量域までの力学特性、熱伝導率を最適化する繊維、マトリックスの選択、製造方法の開発などが必要である。

8. C/C 複合材料の力学特性と微細構造の相関

焼成温度により微細構造を変化させた C/C を用い、繊維、界面の力学特性、微細構造と C/C の力学特性との相関を検討した。焼成温度の上昇にともない C/C の曲げ強度、曲げ弾性率は増加した。曲げ強度の増加は繊維強度の増加とマトリックスの破断歪増加の相乗効果、曲げ弾性率の増加は繊維弾性率の増加と繊維の黒鉛化進行による弾性率の歪依存性減少の相乗効果であると考えられた。一方、焼成温度 2273K 以上で曲げ強度は飽和したが、これはマトリックスの黒鉛化進行による剪断強度の低下が原因と考えられた。

C/C 中の繊維特性評価に基づく C/C の曲げ弾性率の評価では、繊維弾性率と繊維体積率とから期待される値を充足している割合を繊維弾性率の発現率として評価を行った。焼成温度の低い試料では発現率が低かったが、焼成温度上昇にともない発現率はほぼ 100% を満すことを示した。発現率の焼成温度依存性は、繊維の黒鉛化度の差異による弾性率の歪依存性の変化、および C/C 中の繊維に対する繊維軸方向の残留圧縮熱応力場の存在により理解できた。

破断面観察の結果、焼成温度の高い試料の方が繊維のプルアウト長さは大きく、C/C の強度が高かったことと一致した。しかし、プルアウト長さの焼成温度依存性と界面剪断滑り強度の焼成温度依存性とは矛盾していた。C/C 界面には繊維軸方向に配向して発達した黒鉛層が観察されることから、マトリックス中を進行してきたクラックがこの黒鉛層で界面に沿って分岐することにより、界面剪断滑り強度が強いにもかかわらずプルアウト長さが大きくなったと考えられた。

以上のように、C/C 中の炭素繊維の力学特性をその微細構造から評価し C/C の力学特性との相関を基に、炭素繊維の力学特性が効率よく発揮される C/C の微細構造を提示し、微細構造制御による C/C 高性能化の指針を示すことができた。特に従来の知見とは全く逆に、界面近傍の微細構造制御により界面強度を低下させずに繊維のプルアウト長さを保つことが可能であることを示した。この手法は他の繊維強化型複合材料においても適用可能と考えられる。

謝 辞

卒業論文以来一貫しての指導教官である香山晃先生には、本研究のあらゆる面で御指導、御教示をいただきました。また、本論文をまとめる上で多くの御助言をいただきました。香山先生には海外での研究発表の機会を与えていただくなど研究内外で啓発されることも非常に多く、研究室での 6 年間はとても貴重な時間でした。心より感謝致します。

東京大学先端科学技術センターの岸輝雄教授、材料学科の伊藤邦夫教授、宇宙科学研究所の栗林一彦教授、船舶海洋工学科の金原勲教授、システム量子工学科の寺井隆幸助教授には論文審査に際し大変お世話になりました。御礼申し上げます。

材料強度学研究室の佐東信司博士には、本研究の実験全般において御指導をいただきました。同じく幸野豊博士にも貴重な御助言をいただきました。工学部総合試験所の綱川英男助手には TEM 観察において御指導、御協力をいただきました。中性子照射実験においては、東北大学金属材料研究所付属大洗施設の皆様にお世話になりました。供試材の作製では(株)東燃の津島栄樹氏、高安潤氏に御便宜を図っていただきました。深く感謝の意を表します。また、日本学術振興会の存在は研究生生活を送るにあたり心強いものでした。

研究室の先輩である加藤雄大博士からは大学院生の正しい研究生生活を学びました。X 線による構造解析および有限要素法解析では芹澤久君の、C/C 複合材料の力学特性評価では野島直君の、繊維の力学特性評価では菅原正人君の、繊維の押し込み試験では渡辺健一郎君、佐藤通隆君の御協力をいただきました。また、研究室の院生、学生、歴代の秘書の皆様、材料系学科事務室の皆様にも大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。最後に、これまでの学生生活を支援して頂いた両親に深く感謝致します。

1995 年 3 月
濱田賢一

