

高強度炭素繊維の界面反応制御によるアルミニウム基複合材料の開発

## 目次

第 1 章	序論	
1. 1	緒言	1
1.1-1	炭素繊維	
1.1-2	炭素繊維複合金属	
1.1-3	ゾルーゲルコーティング	
1.1-4	開織	
1.1-5	熔湯鍛造	
1. 2	研究目的	5
1. 3	研究概要	6
第 2 章	炭素繊維へのゾルーゲルコーティング	
2. 1	緒言	10
2.1-1	ゾルーゲル法について	
2.1-2	炭素繊維について	
2.1-3	開織について	
2. 2	試験方法	13
2. 3	試験結果と考察	15
2.3-1	ゾルーゲルコーティングの形成状態と考察	
2.3-2	粉末 X 線回折結果	
2. 4	まとめ	23
第 3 章	ゾルーゲルコーティング処理した炭素繊維とアルミニウムの複合材料	
3. 1	緒言	25
3. 2	試験方法	26
3. 3	試験結果と考察	28
3.3-1	複合材料断面及び炭素繊維の表面状態観察結果と考察	
3.3-2	単糸強度の引張試験結果と考察	
3.3-3	複合材料の引張試験結果と考察	
3. 4	まとめ	43
第 4 章	$\gamma$ -アルミナを被覆した炭素繊維とアルミニウムの複合材料	
4. 1	緒言	46
4. 2	試験方法	46
4. 3	試験結果と考察	48
4.3-1	コーティングの形成状態と考察	
4.3-2	複合材料の引張試験結果と考察	
4.3-3	複合材料作製温度変更による引張試験結果と考察	
4. 4	まとめ	54

第 5 章	高弾性型炭素繊維とアルミニウムの複合材料	
5. 1	緒言	5 6
5. 2	試験方法	5 6
5. 3	試験結果と考察	5 8
5.3-1	炭素繊維の表面状態及び複合材料断面観察結果と考察	
5.3-2	複合材料の引張試験結果と考察	
5. 4	まとめ	6 5
第 6 章	結論	6 7
謝 辞		6 9

# 第 1 章 序論

## 1. 1 緒言

### 1.1-1 炭素繊維

ポリアクリロニトリルのプリカーサーを炭素化して得られる PAN 系炭素繊維は 1961 年に工業技術院大阪工業試験所の進藤博士により開発された。1970 年ころから工業化が開始されており，当初から航空機関連部材として開発が行われていた。現在生産しているメーカーとしては日本の東レ(株)，東邦テナックス(株)，三菱レイヨン(株)，欧米の Hexcel, Cytec, SGL, Zoltek, 台湾の Formosa Plastics が挙げられ，日本におけるその世界生産量は 7 割を超えるものとなっている。

炭素繊維は比強度，比弾性率が優れていることから，軽量化により航空機や車輛などにおける燃費改善や，発電効率の向上が期待できる風力発電用大型ブレードなどの用途で生産量を伸ばしている。2008 年の経済情勢や航空機メーカーの計画変更により，ここ数年の生産量はおおよそ 3 万トンで推移しているが，環境対策の必要性から，航空機，風力発電，自動車，燃料電池，圧力容器といった用途での需要が高まると予想されている。

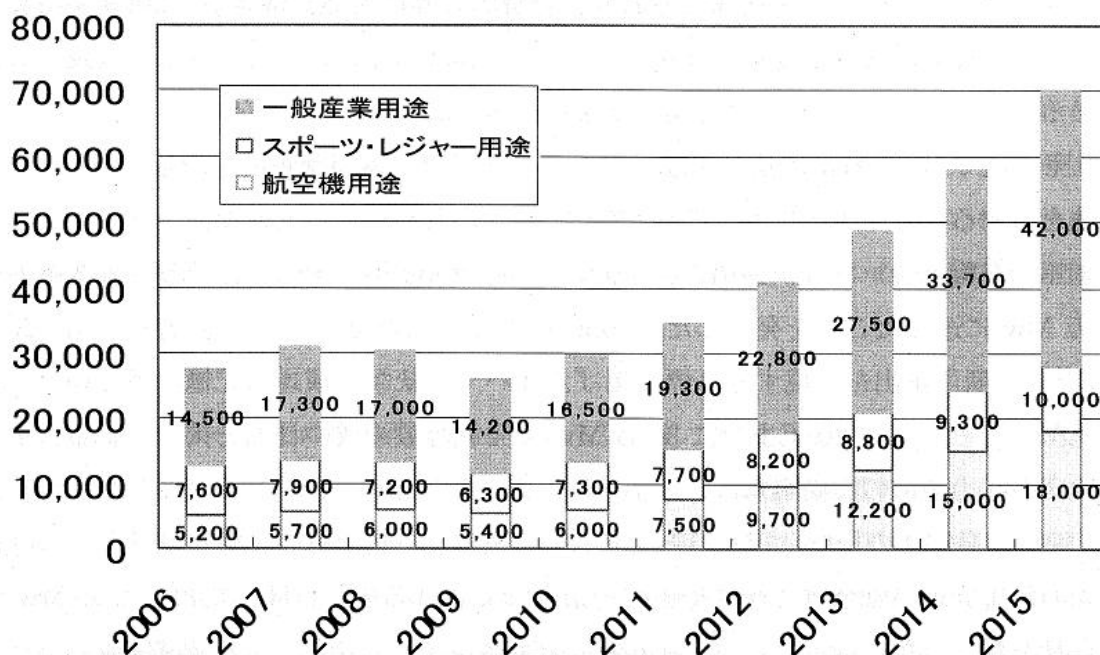


図 1-1. 炭素繊維需要の成長予想 <sup>1)</sup>

PAN 系炭素繊維はメーカー各社で引張強度や弾性率別に品名がつけられており，表 1-1 のように弾性率 230~250GPa の汎用タイプといわれるものから高弾性タイプの 588GPa まだが市場に出ている。ピッチプリカーサーを炭素化して得られるピッチ系炭素繊維の弾性率は 620~935GPa と高弾性が特長である事に対して PAN 系炭素繊維は高強度であることが特徴である。フィラメント

数は 1000～24000 本となっており，フィラメントの直径は 5～8 $\mu$ m 程度で，長さ方向はほぼ無限長と言える．入手できる形態はボビンに巻かれた状態で，一卷き数千 m の有限長となっている．炭素繊維の中では価格面で安価な部類に入るが，弾性率が高いものほど高価となる．

表 1-1. 市販されている PAN 系炭素繊維品番 <sup>2)</sup>

引張弾性率	東レ	東邦テナックス	三菱レイヨン
230GPa	T300, T700SC		
234GPa			TR30S
238GPa		HTA40	
240GPa		HTS40, STS40, UTS50	TR50S
250GPa	T400HB		TRH50
290GPa		IMS60	MR60H
294GPa	T800SC, T1000GB		
295GPa		IMS40	MR40
343GPa	M35JB		
345GPa			MS40
360GPa		HMA35	
377GPa	M40JB		
395GPa		UMS40	HR40
430GPa		UMS45	
436GPa	M46JB		
455GPa			HS40
475GPa	M50JB		
540GPa	M55J	UMS55	
588GPa	M60JB		

PAN 系炭素繊維とエポキシ樹脂を複合化した炭素繊維強化プラスチック (carbon fiber reinforced plastic: CFRP) は軽量かつ高強度な材料となり，テニスラケットやゴルフシャフトといったスポーツ部材から，輸送機器，電子部品，建設，産業機械部品や航空宇宙用途など様々な分野で用途開発が進められており，近年では航空機材料として実用化されて軽量化に大きな効果を果たしている <sup>3)</sup>。

樹脂をアルミニウムなどの金属と置き換えて複合化した炭素繊維強化金属 (carbon fiber reinforced metal: CFRM) の研究も行われており，CFRP 同様に材料の強度や靱性を向上させ，さらには熱伝導特性，電気伝導特性，耐熱性などを付与させた材料となることが期待できる <sup>4)</sup>。

### 1.1-2 炭素繊維複合金属

炭素材料とアルミニウムの複合材料については 1960 年頃から研究が報告されており，近年ではピッチ系炭素繊維や C/C コンポジット，ナノカーボンなど

を用いた研究も行われている<sup>5-6)</sup>。しかしながら、高強力系である PAN 系炭素繊維とアルミニウムの複合材料は、炭素繊維と溶湯アルミニウムが濡れ難いこと<sup>7-8)</sup>、金属炭化物 ( $Al_4C_3$ ) が生成して複合材料強度の低下が生じてしまうことが複合材料として成り立つことの妨げとなっている<sup>9-10)</sup>。

炭素繊維と熔融アルミニウムとの反応による強度低下は、反応によって  $Al_4C_3$  の結晶が繊維の表面に形成されることによるもので、ピッチ系炭素繊維ではその生成量は少ないことから PAN 系炭素繊維よりも熔融アルミニウムによる強度低下が少ない<sup>11)</sup>。PAN 系炭素繊維で作製したアルミニウム複合材料は  $Al_4C_3$  生成物が多く発生して材料破断面は平滑な破面となるが、ピッチ系炭素繊維で作製したアルミニウム複合材料は  $Al_4C_3$  生成物が少なく、破断面は繊維がプルアウトした状態となる。炭素繊維と溶湯アルミニウムが濡れ難いことから、塗れ性を上げるために高温で複合化すると、この  $Al_4C_3$  の生成が多くなる。そして  $Al_4C_3$  生成量が増すにつれて炭素繊維強化アルミニウム複合材料の引張強さは低下する<sup>12)</sup>ことが報告されている。

複合時における別の問題として、酸化性雰囲気においては炭素繊維が酸化劣化することも機械的強度発現の妨げとなる。酸化は PAN 系炭素繊維を製造する際の焼成温度が高いほど受け難くなるが、焼成温度の低い汎用タイプは空気中において約 350℃ から徐々に酸化を受けて質量の減少と強度低下が生じることが報告されている<sup>13)</sup>。

高強力系の PAN 系炭素繊維の価格は、 $Al_4C_3$  の生成が少ないとされる高弾性系の PAN 系炭素繊維やピッチ系炭素繊維に比べて安価であるので、高強力系の PAN 系炭素繊維を用いて作製される複合材料は低コストとなる。

前述の通り、高強力系の PAN 系炭素繊維は複合時に劣化を伴うことから、濡れ性の向上と反応生成物を防ぐ手段について様々な検討が行われており、強化材とマトリックスとの間に界面制御層を設けることにより界面反応を抑制する手法が提案され、機械的強度の向上などに期待が持たれている。その界面制御層としてはニッケルやニッケルコバルト、アルミニウムをめっきや CVD で被覆させた研究などが報告されている<sup>14-18)</sup>。

しかしこれらは、被覆した金属がマトリックスであるアルミニウムと脆い金属間化合物を生成してしまい、それが破壊の起点となって複合材料強度が低下してしまうことが報告されている。また、ニッケルを用いた場合、炭素繊維との反応が生じて炭素繊維中へニッケルが拡散する現象が確認されており、その反応に伴って炭素繊維の黒鉛化が進み炭素強度そのものが劣化していることも報告されている<sup>19)</sup>。

濡れ性の改善及び反応防止のために  $TiCl_4$  と  $BCl_3$  を用いて、繊維に Ti-B の被覆を施した後に熔融金属へ浸透する手法においては、塗れ性は改善されたものの反応防止効果は弱いことが報告されている<sup>20)</sup>。

同じく塗れ性を向上させるためにナトリウムを被覆し、その上に錫を被覆する手法<sup>21)</sup>や、CVD で TiC や SiC をコーティングすることも提案されており、TiC においては 873K まで界面反応を防ぐ効果が見られている<sup>22-23)</sup>。

銅めっきを保護膜としてアルミニウムをプラズマスプレーで付着させ、ホットプレスで複合体にした手法<sup>24)</sup>では、界面反応を防ぐ効果が認められており、低い繊維体積率(Vf)の範囲で複合則に近い複合材料となっている。しかし、Vf40%では複合則より低い強度となっている。この原因は繊維同士の接触とされており、CFRPのような高い炭素繊維含有率(Vf=60%)の材料が作製できない。また、銅がマトリックスであるアルミニウムへ拡散することにより保護膜の減少が生じており、複合材作成の条件によっては強度低下が生じている。

TiB<sub>2</sub>層の被覆で濡れ性の改善と界面反応制御の役割を持たせた手法<sup>25)</sup>では、界面反応を防ぐ効果は認められているが、保護膜形成の手段がCVDであり製造プロセスが高価である。

連続的に液相状態で複合化するプリフォームワイヤの研究も行われており<sup>26)</sup>、そのワイヤで成功した例としてはCVDによるTi/Bの被覆<sup>27)</sup>やC/SiCの被覆<sup>28)</sup>、C単独あるいはC及びSiCのコーティング後に塗れ性改善のためTi/Bのコーティングした報告<sup>29)</sup>などがあるがいずれも強度の発現率が低く、作製された材料がワイヤ状の中間基材であることから、複合材料部材を作製するには更に加工が必要である。

様々な手法が検討される中、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆でAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>の生成反応が抑制される効果を示した報告<sup>30)</sup>がある。この報告の中でAsanumaらはプラズマスプレー・ロール拡散接合法にて炭素繊維/アルミニウム複合材料を作製している。炭素繊維の表面にアルミニウムを付着させてから複合材料を製造するにあたり、大気中での製造であることから酸素が巻き込まれ、この酸素と炭素繊維の表面に被覆されたアルミニウムが反応して $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成され、結果として界面に $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆が施こされた。この $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆がAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>の生成反応を抑制したと結論付けている。しかし、均一な開繊が困難であることから、複合時における炭素繊維が束状になっていたため、束となった部分の繊維は強化繊維としての役割を十分に果たせなかった事が述べている<sup>31)</sup>。

ここでアルミナとアルミニウムの複合化について述べる。アルミナ繊維はデュポン社や住友化学(株)にて製造されている。このアルミナ繊維は1000℃以上の高温に耐え、熔融金属と接触しても反応劣化しにくいことから、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でデュポン社が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で住友化学がそれぞれアルミニウムとの複合化を成功させている<sup>32-33)</sup>。このことから、保護膜としてのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆を用いたアルミニウム複合材料に期待が持てる。

アルミニウム複合材料における炭素繊維の保護膜形成における従来技術としては、CVD(化学気相析出法)、PVD(物理気相析出法)、電子線照射、スパッタリング、めっきなどが挙げられる。従来手法でも均一なアルミナ膜のコーティングは可能であるが、いずれも連続化が困難であるため、生産性が非常に低く、最終製品の価格が高くなるといった問題を有している。

### 1.1-3 ゴルゲルコーティング

近年の薄膜形成技術として用いられているゾルーゲルコーティングは、連続

加工性やコスト面に優位性があり，様々な材料へのコーティングが報告されている<sup>34-37)</sup>。

ゾルーゲルコーティングは金属アルコキシドからなるゾルを加水分解・重縮合反応により流動性を失ったゲルとし，このゲルを加熱して酸化物を得る方法である．ゾルーゲル法よる基材へのコーティングは，(1)複雑形状の基材にコーティングできること，(2)室温から 100℃でコーティングできること，(3)コーティング工程が簡素であること，(4)コーティング溶液がリサイクルできること，(5)プラズマ処理や CVD に比べて経済的に安価であること，などの工業的利点を有している<sup>38-41)</sup>。

#### 1.1-4 開織

炭素繊維は 1K (1000 本) から 24K (24000 本) のフィラメントが束になった状態で製造されているため，その繊維全ての表面に被覆を施す事は困難である．そこで，コーティングにあたり，炭素繊維束にフィラメント束を解きほぐす技術である開織処理を行った。

開織処理は福井県工業技術センターが所有する特許技術<sup>42)</sup>で，無撚の炭素繊維束を繊維に損傷を与えることなく連続的に幅広く解きほぐす新しい方法である<sup>43)</sup>。繊維束を開織することでフィラメントテンションのバラツキが解消され，その結果として繊維強化複合材料の物性が向上することが報告されている<sup>44-47)</sup>。

#### 1.1-5 熔湯鍛造

複合材料の製造法として用いた熔湯鍛造法は高圧凝固鍛造法，加圧鋳造法などとも称される．その製法は熔融したアルミニウム合金(溶湯)を金型に入れ，プレスによって溶湯に数十から数百 MPa の圧力を加えながら凝固させるものである．溶湯を短時間で凝固させるため合金組織が緻密で鑄巣の無い鑄造物をつくるのが可能であり，この製法で製造された鑄造物は他の鑄造法に比べてはるかに良い性質を示す．また，プリフォームと称される強化繊維を溶解金属が含浸し易いように予め積層したものを使用した金属マトリックスの複合素材を作成する方法としては，素早くアルミニウム合金をしみ込ませ一体化させる点で有利な方法である。

この製法による SiC 繊維強化アルミニウム複合材料は，繊維束の隙間にもアルミニウムが含浸した高品質な材料となる<sup>48-49)</sup>ことが報告されている．炭素繊維は多数のフィラメントの束となっており，この隙間に金属を含浸させるには適した手法と言える。

### 1. 2 研究目的

本研究では，炭素繊維とアルミニウムの複合化における前処理として，アルミニウムアルコキシドを用いたゾルーゲルコーティングにより開織処理した PAN 系炭素繊維へアルミナ前駆体薄膜を形成させ，熔湯鍛造法により作製した



炭素繊維/アルミニウム複合材料について研究する．この複合材料のイメージを図 1-2 に示す．

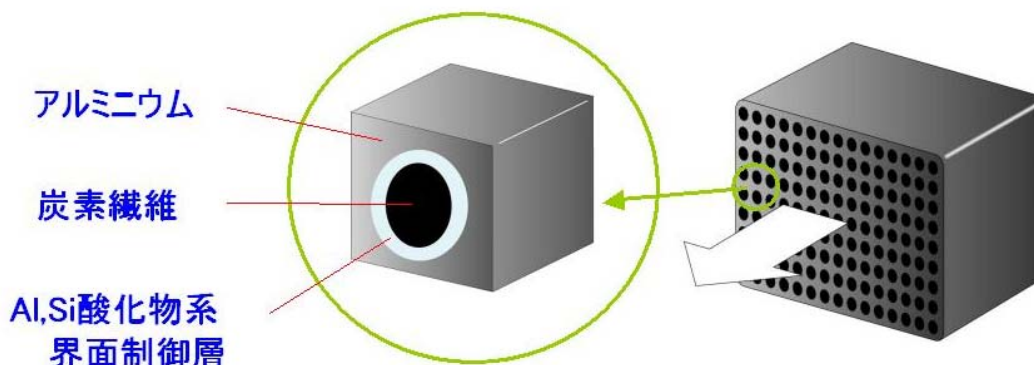


図 1-2. 作製する複合材料のイメージ

### 1. 3 研究概要

本論文は、本章を含め全 6 章で構成されている．以下にその概要を述べる．

第 1 章は序論であり、本研究の背景となる炭素繊維強化複合材料の製造上の問題点と用いた技術の特長についてまとめ、本研究の目的を述べる．

第 2 章では炭素繊維へのゾルゲルコーティングの適正処理条件について、コーティング剤の添加量、コーティング引上げ速度、コーティング回数、熱処理条件を変えて作製した試料の形成状態を調査した．その結果、炭素繊維へのゾルゲルコーティングによるアルミナ膜の作成は可能であることを確認し、最適範囲があることが判った．そして、シランカップリング剤は皮膜の形成状態に影響を及ぼし、また、アルミナの結晶化を阻害することが判った．

第 3 章ではゾルゲルコーティングにより表面を被覆した PAN 系炭素繊維を用いて作製した複合材料の機械的強度と複合材料の状態を調査した．その結果、ゾルゲルコーティングすることで、炭素繊維がアルミニウム中に均一分散した複合材料を作製することができ、複合材料中のコーティングした繊維の周りには厚みが 100nm から 300nm のアルミナ前駆体由来する層が出来ていた．複合材料中の炭素繊維はコーティングの有無によらずアルミニウムと反応して  $\text{Al}_4\text{C}_3$  が生成していたが、アルミニウムの強度の 62.1MPa に比べてコーティングした炭素繊維による複合材料では 288.8MPa まで向上した．コーティングすることで  $\text{Al}_4\text{C}_3$  は生成するものの、アルミナ層が存在する事で界面の強固な密着が緩和され、破断時にクラック進展が抑えられることで強度が向上したものと推察した．

第 4 章では第 3 章において非晶質と思われる  $\gamma$ -アルミナ層を通過してアルミニウムと炭素繊維の反応が生じていること、そしてその複合材料強度は理論計算値に対し低い値となることから、アルミナ層の結晶形態に問題があると考え、結晶質の  $\gamma$ -アルミナ層を表面に処理した炭素繊維を用いたアルミニウム複合

材料を作製し、それらの機械物性を評価した。その結果、コーティングした炭素繊維による複合材料では強度の向上がみられたが、その程度は非晶質のアルミナと変わらない結果であった。γ-アルミナの結晶形態を持つアルミナ層で被覆した炭素繊維においても、複合の際に生じる炭素繊維とアルミニウムの反応はアルミナ層を介して生じることが判った。

第5章では炭素繊維種類ごとの複合材料の強度について調査した。その結果、糸種によって反応の程度が異なり、作製した複合材料は高弾性の炭素繊維ほど高い強度と伸び率が発現する結果を得た。低弾性率の炭素繊維の場合は、コーティングで作製したアルミナ層が存在する事で  $Al_4C_3$  による界面の強固な密着が軽減されて破断メカニズムが変わり、複合材料強度が向上したのに対し、高弾性率の炭素繊維の場合は、 $Al_4C_3$  の生成が少ないために弱い密着の界面となった部分に、 $Al_4C_3$  のような強固な密着力はないが炭素繊維とアルミニウムの熱膨張率の差を緩和する効果があるアルミナ層が存在する事により強度が向上したものと推論している。

第6章では本研究で得られた成果をまとめるとともに、残された今後の課題について言及する。

#### < 第1章の参考文献 >

- 1) 立林康巨；第23回複合材料セミナー講演資料,P.5
- 2) 東レ,東邦テナックス,三菱レイヨン；炭素繊維カタログ
- 3) 平博仁；軽金属,第56巻,第11号,588-591(2006)
- 4) 池上繁,大崎孝；日本複合材料学会誌,6,2,60(1980)
- 5) D.Coupard, J.Goni and J.F.Sylvain, J.Mater.Sci.34(1999)5307-5313
- 6) 杉本公一,小澤啓太；Tanso,No.229,P233-236(2007)
- 7) N.Eustathopoulos, J.C.Joud, P.Desre and J.M.Hicter；J.Mat.Sci,9,P1232-1242(1974)
- 8) 野城清,大西慶治,萩野和巳；軽金属,38,P588-592(1988)
- 9) S.J.Baker and W.Bonfield；J.Mater.Sci,13,P1329-1334(1978)
- 10) R.T.Pepper, R.A.Penty；J.Compo.Mater,Vol.8,No.1,29-37(1974)
- 11) 小原嗣朗,武藤範雄；J.Japan Inst.Metals,Vol.52,No.11,P1063-1069(1988)
- 12) 香川豊,大蔵明光；繊維強化複合金属の基礎,シーエムシー出版,P140(1985)
- 13) 炭素繊維懇話会；炭素繊維の応用技術 増補改訂版,P31(1986)
- 14) 森田幹郎,馬場英一；J.Japan Inst. Metals,Vol.37,No.3,P315-320(1973)
- 15) P.W.Jackson；J.Mater.Sci,5,P9-23(1970)
- 16) E. Lamotte, K. Phillips, A. J. Perry and H. R. Killias；J.Mater.Sci,7,P346-349(1972)
- 17) A.A.Baker, D.M.Braddick and P.W.Jackson；J.Mater.Sci,7,P747-762(1972)
- 18) S.Sarian；J.Mater.Sci,8,P251-260(1973)
- 19) 塩田 一路,渡辺 治；J. Japan Inst. Metals,Vol.38,No.9,P794-800 (1974)

- 20) M.F.Amateau ; J.Compo.Mater,Vol.10,No.4,P279-296 (1976)
- 21) D.M.Goddard ; J.Mater.Sci,13,P1841-1848(1978)
- 22) 小原嗣朗,武藤範雄,今西良文 ; J.Japan Inst. Metals,Vol.43,No.7,P589-594(1979)
- 23) 小原嗣朗,武藤範雄 ; J.Japan Inst. Metals,Vol.44,No.3,P271-276(1980)
- 24) 見村邦彦,奥野攻,三浦維四, J.Japan Inst. Metals,Vol.38,No.8,P757-761(1974)
- 25) S. Ochiai, M. Tanaka, I. Okumura, T. Fujita, M. Hojo and T. Inoue ; Composites,Part A,Vol.30,P451-461(1999)
- 26) 松永格,松田謙治,畑山東明,篠崎賢二,天沼成一,潘進,吉田誠 ; 軽金属,Vol.56, No.1,P28-33(2006)
- 27) 香川豊,大蔵明光 ; 繊維強化複合金属の基礎,シーエムシー出版,P48-53 (1985)
- 28) 藤田和宏,澤田吉裕,本城国明 ; 日本複合材料学会誌 Vol.17,No.2,P80-84 (1991)
- 29) 落合庄治郎,長村光造 ; 軽金属学会誌 Vol.38,No.10,685-694(1988)
- 30) 浅沼博,大蔵明光 ; J.Japan Inst.Metals,Vol.48,No.12,P1198-1203 (1984)
- 31) 浅沼博,大蔵明光 ; J. Japan Inst. Metals,Vol.48,No.11,P1119-1126 (1984)
- 32) 炭素繊維懇話会 ; 炭素繊維の応用技術 増補改訂版,P63(1986)
- 33) 安部康明,藤村和稔,堀切尚三, ; 日本複合材料学会誌,Vol.6,No.3,P89-97 (1980)
- 34) 作花濟夫 ; ゴルーゲル法の応用,アグネ承風社(1997)
- 35) 作花濟夫 ; ゴルーゲル法の科学,アグネ承風社(1988)
- 36) 荻原隆,小形信男,永田憲史,坂本好明 ; Cement Science and Techonology, No54,P141-145(2000)
- 37) T.Ogihara, N.Ogata, Y.Shigekura, Y.Sakamoto, N.Nagata, J.Soc.Mat.Sci,Vol.49,No2,P200-203(2000)
- 38) 作花濟夫 ; Hyomen,32,P212(1994)
- 39) Sanchez C, Livage J, Henry M, Babonneau F ; J Non-Cryst Solid,121,31, (1991)
- 40) Nass R, Schmidt H ; J Non-Cryst Solid,121,P329(1990)
- 41) Brinker C.J, Frye CF, Hurd J, Ashley CS ; Thin Solid Films,201,P97, (1991)
- 42) 特許 3049225
- 43) 川邊和正 ; 繊維機械学会誌,Vol.55,No11,P8-14(2002)4
- 44) 川邊和正,友田茂,松尾達樹 ; 日本繊維機械学会,50,P68-75(1997)
- 45) 川邊和正,松尾達樹,前川善一郎 ; 材料,47,P727-734(1998)
- 46) 笹山秀樹,川邊和正,友田茂,大澤勇,影山和郎,小形信男 ; 日本複合材料学会

誌,30,4P142-148(2004)

47) S.Sihn, R.Y.Kim, K.Kawabe, S.W.Tsai ; *Comp.Sci.Technol* ,67,P996-1008  
(2007)

48) 福永秀春,栗山稔 ; 日本機械学会論文集(C編)Vol.47,No.421(1981)

49) 砥綿真一,山田銃一 ; *J.Japan Inst.Metals*,Vol.50,No.3,P336-341(1986)

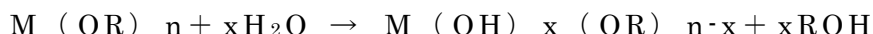
## 第2章 炭素繊維へのゾル-ゲルコーティング

### 2.1 緒言

#### 2.1-1 ゾル-ゲル法について

ゾル-ゲル法とは、種々の金属の有機及び無機化合物の溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって、溶液を酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、生成した多孔質のゲルを加熱して、非晶質ガラスまたは多結晶体を作るプロセスである。現在では、そのほとんどが金属アルコキシドなどの有機金属化合物が出発原料として用いられている。金属アルコキシドの合成には、金属をアルコール中に入れたり、金属の酸化物をアルコールと反応させたり、金属塩化物とアルコールの反応によるものがある。いずれも、金属の価数  $n$  に相当したアルコール ( $\text{ROH}$ ) が金属 ( $\text{M}$ ) と結合して  $\text{M}(\text{OR})_n$  なる化合物を形成する。 $N$  価の金属アルコキシドは、加水分解により生成した金属アルコキシドのモノマー ( $\text{M}(\text{OH})_x(\text{OR})_{n-x}$ ) のアルコキシ基 ( $\text{OR}$  基) と、もう一方のモノマーの水酸基 ( $\text{OH}$  基) が縮合する。縮合形式には、脱アルコール縮合と両者の水酸基同士による脱水縮合がある。どちらも、金属-酸素結合による重合体 (共重合体) を形成するものであるが、その繰り返し単位は非常に短く、一般的にはオリゴマーのレベルであると考えられている。この加水分解・重合反応は、以下のようなプロセスで進行すると考えられている<sup>1)</sup>。

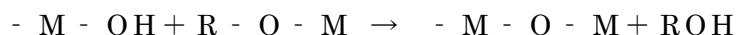
#### (a) 加水分解



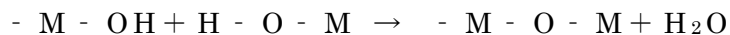
M: 金属

R: アルキル基

#### (b) 脱アルコール反応



#### (c) 脱水反応



このようにして得られる金属アルコキシドの重合体は、ディップコーティングという方法で、セラミックや金属の基盤にコーティングされる。これは、スピンコーティングやスプレーパイロリシスに比べてコストや形状の多様性が優位である。

ディップコーティング法は、金属カチオンを含む溶液 (アルコール) を調製し、それに基材を浸し、引き上げた後に乾燥、熱処理することにより、数十から数百ナノメートルの膜厚を持つ薄膜が作製できるという非常に簡単な薄膜作製プロセスである。

ゾル-ゲル法は熔融法に比べて低温で複合酸化物を合成できる。

### 2.1-2 炭素繊維について

炭素繊維は PAN 系とピッチ系があり、その性質は原料となる繊維ならびに製造の際の焼成温度によってかなり大きく変わる<sup>2)</sup>。ここでは、PAN 系炭素繊維の製造法を簡単に述べる。

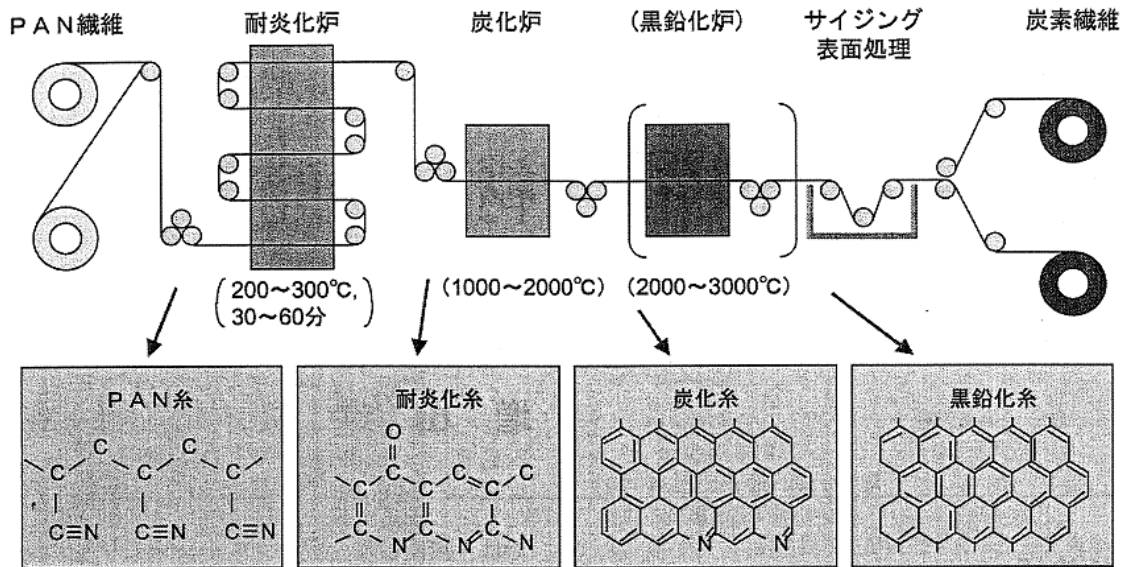


Fig.2-1 Manufacturing process of carbon fiber<sup>3)</sup>

PAN 系炭素繊維は、特殊なアクリルモノマーからプリカーサーを製造し、これを焼成して製造する。まず、アクリロニトリルモノマー、溶剤を重合させて紡糸原液を作成し、紡糸、水洗、後処理を施し、1000 本から数万本のフィラメントの集合体からなる PAN プリカーサーを作る。出来上がった PAN プリカーサーを図 2-1 のように  $200\sim 300^\circ\text{C}$  の大気中で焼成して耐炎化を施し、 $1000\sim 2000^\circ\text{C}$  の不活性雰囲気中で炭素化させ、表面処理とサイジング処理を行って炭素繊維が作られる。また、炭素化の後に  $2000\sim 3000^\circ\text{C}$  不活性雰囲気中で黒鉛化する場合もあり、その後表面処理とサイジング処理を行って作られる。PAN 系炭素繊維は他の補強用繊維に比べて高強度、高弾性率に優れ、構造材料向け用途など幅広く用いられる。このように製造された炭素繊維は 1000 本から数万本のフィラメントの集合体からなる 1 本のヤーンがポビンに巻かれた状態として入手できる。

### 2.1-3 開織について

開織とは繊維束を幅広く薄く広げる加工技術であり福井県工業技術センターが開発した技術である。繊維束を開織することでフィラメントテンションのバラツキが解消され、繊維強化複合材料の物性が向上するといった報告がされている<sup>4-6)</sup>。開織処理のイメージを図 2-1 に示す。

炭素繊維は通常数千～数万本のフィラメント束の状態でも市販されており、1K

(= 1000 本), 3K, 6K, 12K, 24K といった種類がある。

Kawabe らによると, 従来の繊維束をほぐす手法は, 強化繊維束を開繊させるために金属棒や高圧水流, 超音波振動といった手法で行われていたが, 高張力状態での処理のため繊維を傷付け, 毛羽立ちや糸切れが生じさせていた。そこで, 表面処理を施した 2 本のロールをある長さ離れた状態で平行に設置し, かつ 2 本のロール間にはある一定の空気が上から下に一方向へ流れる状態にしておく。そして繊維束を 2 本のロール上部に接触させ, ロール区間長よりある一定長さだけ長くなるようにして, 一方向に一定速度で走行させると, 繊維束波空気流の作用によって下方に放物線状にたわみ, 繊維が解きほぐされる。

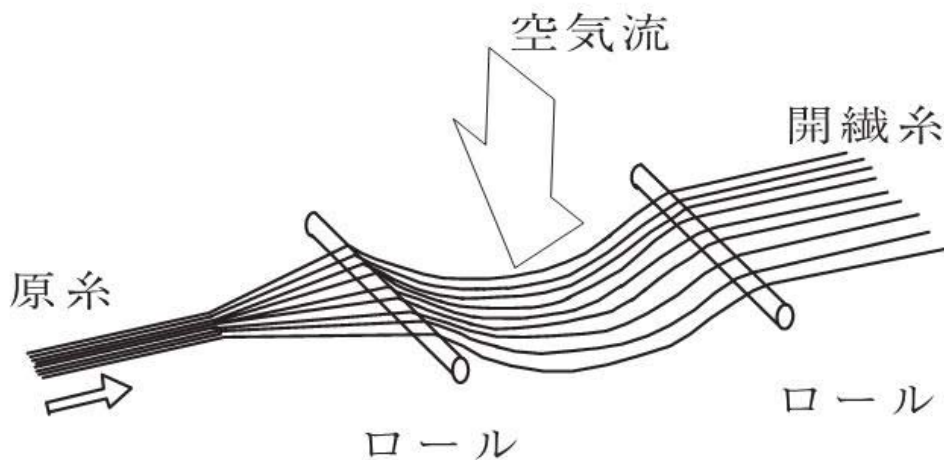


Fig.2-1 Image of Spreading Technology <sup>7)</sup>

この手法を空気開繊と称し, 前述の問題を解決した開繊が可能となった。そのメカニズムとして, 空気流は繊維束に衝突すると, 繊維束両側にまわりこむ様にして流れる。このとき, 繊維束中央付近の空気流速はほぼ 0 に等しく, 繊維束両側の空気流速はある速度を持っている。よってベルヌーイの式

$$1/2 \rho u^2 + P = \text{一定}$$

$\rho$  : 流体の密度,  $u$  は流速,  $P$  は静圧を表す。

から, 繊維束中央付近の圧力  $P_1$  と繊維束両側の圧力  $P_2$  の関係は  $P_1 > P_2$  となり, 繊維束両側の繊維には外側に向かって異動する力が働き, 開繊が始まると述べている。

本章では炭素繊維強化アルミニウム複合材料を作製するにあたり, その前処理として, 開繊処理した PAN 系炭素繊維にアルミニウムアルコキシドを用いたゾルーゲルコーティングを均一に施す条件を調査した。

## 2. 2 試験方法

試験に用いた炭素繊維は汎用タイプの PAN 系炭素繊維 HTA-12K (フィラメント数 12000 本, 弾性率 235GPa, 引張強度 3920MPa, 東邦テナックス製) である. この炭素繊維束を開織処理装置 (ハーモニー産業製) を用いて開織して図 2-2 のように約 7mm であった繊維束幅を 20mm まで広げた.



Fig.2-2 Original and Spread Tow yarn

ゾルーゲルコーティング溶液原料の金属アルコキシドには, アルミニウムセカンダリーブトキシド ( $\text{Al}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3$ , 分子量 246.32, 川研ファインケミカル株式会社製, 以下 ASBD と略す) を用い, 有機溶媒として 2-プロパノール (ケミファイナル株式会社製, 以下 IPA と略す) を用いた. シランカップリング剤として (信越化学工業株式会社製, N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ アミノプロピルトリメトキシシラン以下 SICA と略す) を用いた.

コーティング溶液の調製手順を図 2-3 に示す.

$0.0125\text{mol/dm}^3$  から  $0.5\text{mol/dm}^3$  の範囲で濃度調整した ASBD を 2-プロパノールに溶解した. この溶液を  $80^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱還流した後に室温まで冷却し, 室温で 0~3wt% の SICA を添加してさらに 2 時間攪拌し, 目的の金属アルコキシド溶液を得て, コーティング溶液とした.



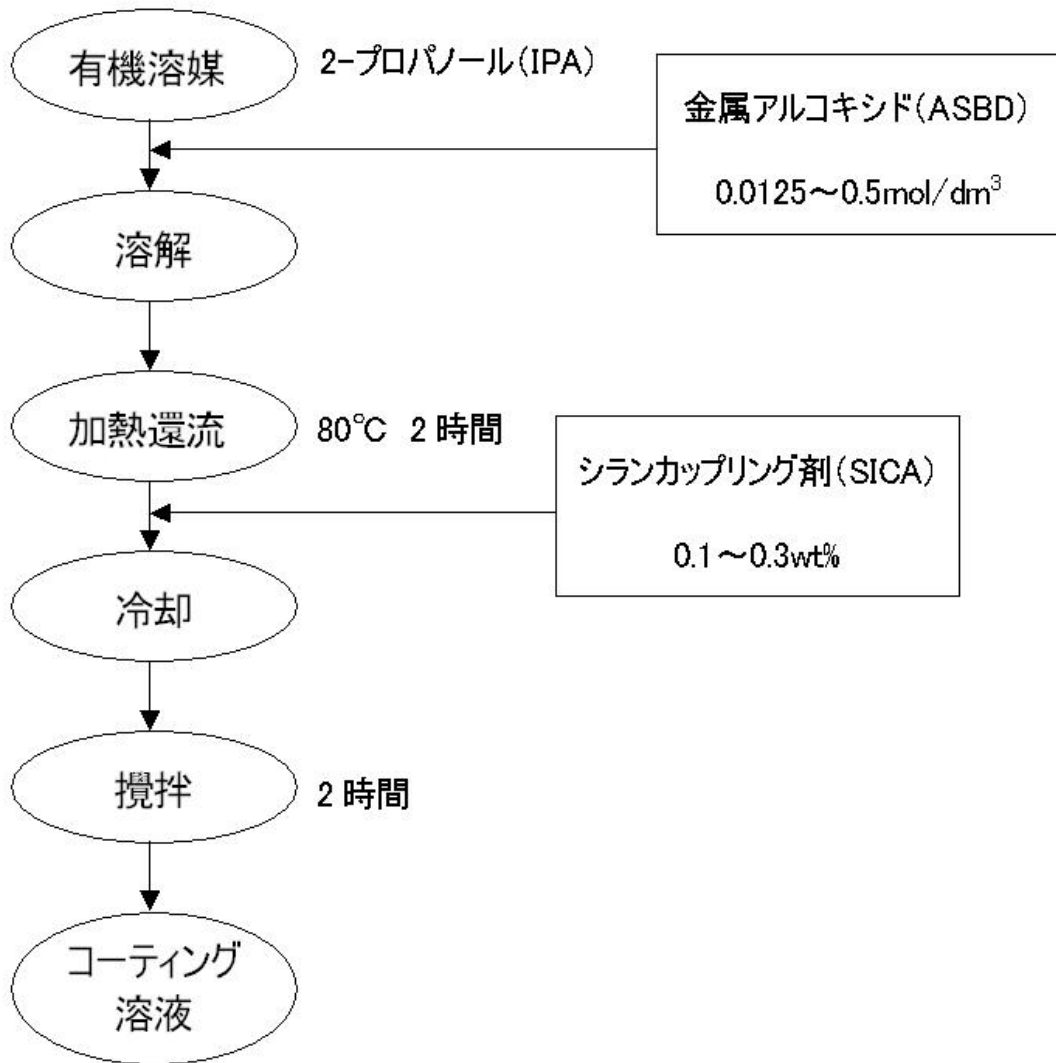


Fig.2-3 Making procedure of coating solution

開織した炭素繊維は所定の濃度で調製されたコーティング溶液に浸漬し，自動ディップコーター(SDI社製)により引き上げた．その後，常温で2時間乾燥し，さらに，120°Cで2時間熱処理してアルミナ前駆体を形成させた．

ここで，炭素繊維とアルミニウムの複合化には熔融したアルミニウムを金型に入れ，加圧しながら凝固させる熔湯鍛造法を用いる．この熔湯鍛造では基材の予備加熱が必要であり，コーティングした炭素繊維をアルゴン雰囲気電気炉中を用いて750°Cで2時間加熱する．ここでは熔湯鍛造前の予備加熱と同時にアルミナ前駆体をアルミナへ結晶化させる．本実験では，アルゴン雰囲気電気炉を用い，昇温速度を0.7~5°C/minの範囲で変更し，750°C雰囲気中で2時間加熱する．その後の冷却速度を1~2°C/minとして常温まで冷却して焼成条件による影響調査試料を得た．

繊維表面状態，コーティング状態及び複合材料の断面観察には走査型電子顕微鏡（SEM，日立製作所製，S-800）を用い，加速電圧 15kV で観察した．コーティングの形成状態は電子プローブマイクロアナライザー（EPMA，日本電子，JXA-8900RL）を用い，加速電圧 20kV，プローブ電流  $6 \times 10^{-8} \text{A}$  で観察した．

粉末 X 線回折は粉末 X 線回折装置（XRD，島津製作所，XRD-6100）を使用した．焼成時の昇温速度及び降温速度は  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  とした．X 線源には  $\text{CuK}\alpha$  線を用い，印加電圧 40kV，印加電流 30mA で  $10^\circ \sim 80^\circ$  の範囲を  $0.02^\circ$  のステップ幅で測定した．

## 2. 3 試験結果と考察

### 2.3-1 ゼルゲルコーティングの形成状態と考察

図 2-4 にシランカップリング剤の添加量を変えてコーティングした炭素繊維表面の SEM 写真を示す．このときの ASBD 濃度は  $0.05 \text{mol}/\text{dm}^3$ ，引上げ速度は  $1 \text{mm}/\text{min}$  である．



Fig.2-4 The coating layer of the carbon fiber surface made by the coating liquid that changed quantity of addition of SICA

シランカップリング剤 0wt%では皮膜が形成されず，付着物が点在した状態であった．シランカップリング剤を添加することで繊維に沿って皮膜が出来ていることから，シランカップリング剤が炭素繊維への塗れ性を改善している，あるいは皮膜形成の補助的役割を果たしているものと思われる．しかしシランカップリング剤の添加量が 3wt%では繊維に沿って形成された皮膜に亀裂が入ることから，シランカップリング剤の添加量には適性値があるものと思われる．

今回の試験結果では 1wt%の添加量が適正であると判断した．これは ASBD 濃度  $0.05 \text{mol}$  に対し，SICA は  $0.036 \text{mol}/\text{dm}^3$  となる．

図 2-5 にコーティング剤の ASBD 濃度を変えてコーティングした炭素繊維表面の SEM 写真を示す．このときの SICA 添加量は，ASBD  $0.05 \text{mol}$  に対し SICA  $0.036 \text{mol}$  とし，引上げ速度は  $1 \text{mm}/\text{min}$ ，乾燥温度は  $120^\circ\text{C}$  で 2 時間処理

とした。

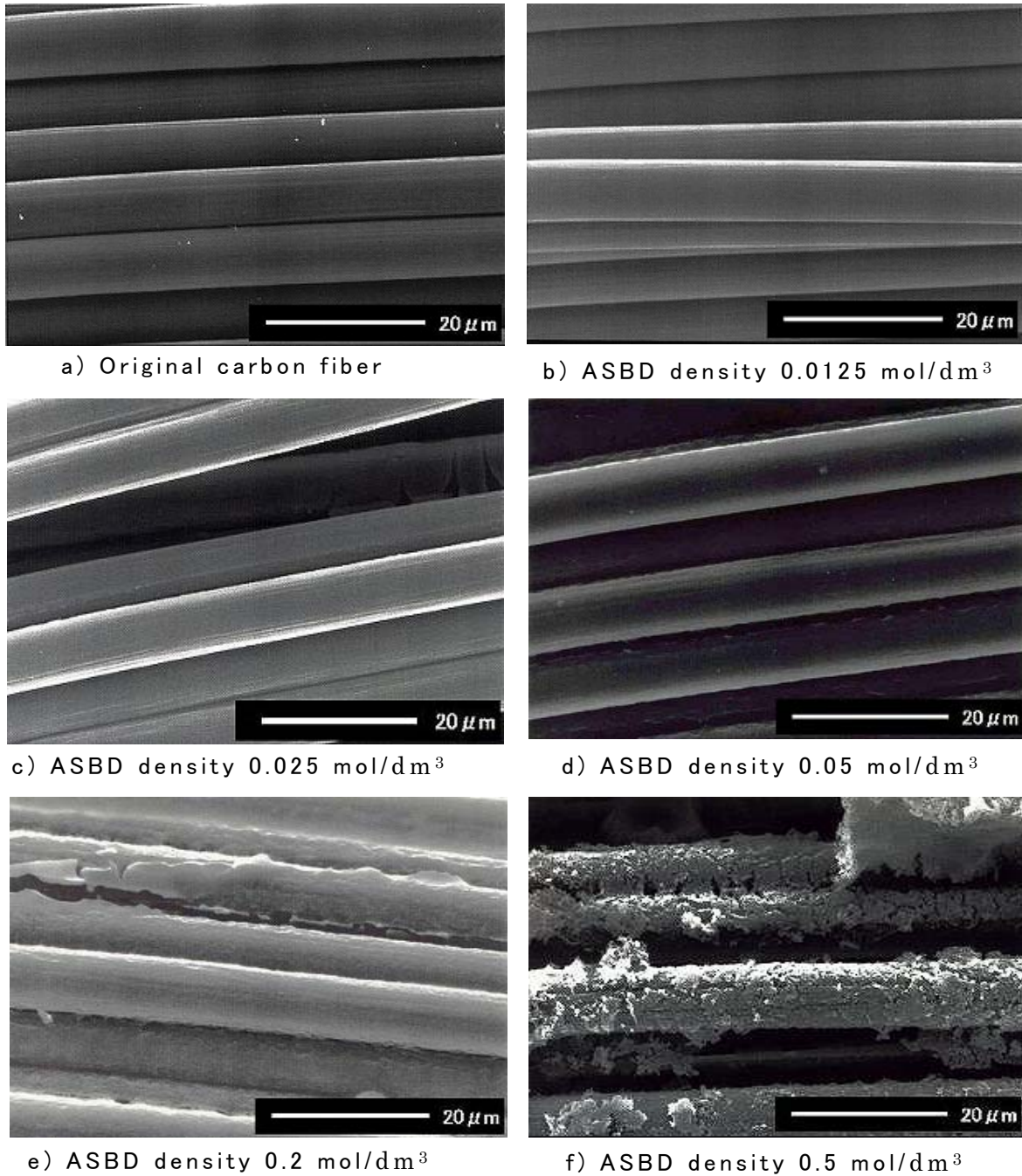


Fig.2-5 The SEM photograph of the carbon fiber surface formed by the coating liquid that changed ASBD density

図 2-5 の結果から ASBD 濃度の増加に伴い、付着量も増加していることが判る。ASBD 濃度 0.5mol/dm<sup>3</sup> では付着したアルミナ前駆体が隣接する炭素繊維同士を接合している。その繊維表面には多くの細かな凹凸と局所的な繊維からの剥離が見られた。これは乾燥時の多量な有機溶剤の揮発が影響しているものと

考えられ、1回で成膜できるゾルゲルコーティングによる限界膜厚を超えているものと言える。ASBD濃度  $0.2\text{mol/dm}^3$  の濃度でコーティングしたものは繊維同士の接合は見られず、繊維は1本ずつ単独で存在していた。その繊維表面には若干の凹凸が見られ、コーティングによりアルミナ前駆体膜が形成されていると想定される。ASBD濃度が  $0.05\text{mol/dm}^3$  以下の濃度でコーティングしたものはいずれも繊維表面は滑らかであり、炭素繊維原糸表面と外観上に違いが見られないことから、アルミナ前駆体膜の存在を確認する為にEPMAの面分析にてコーティング元素の確認を行った結果を図2-6に示す。

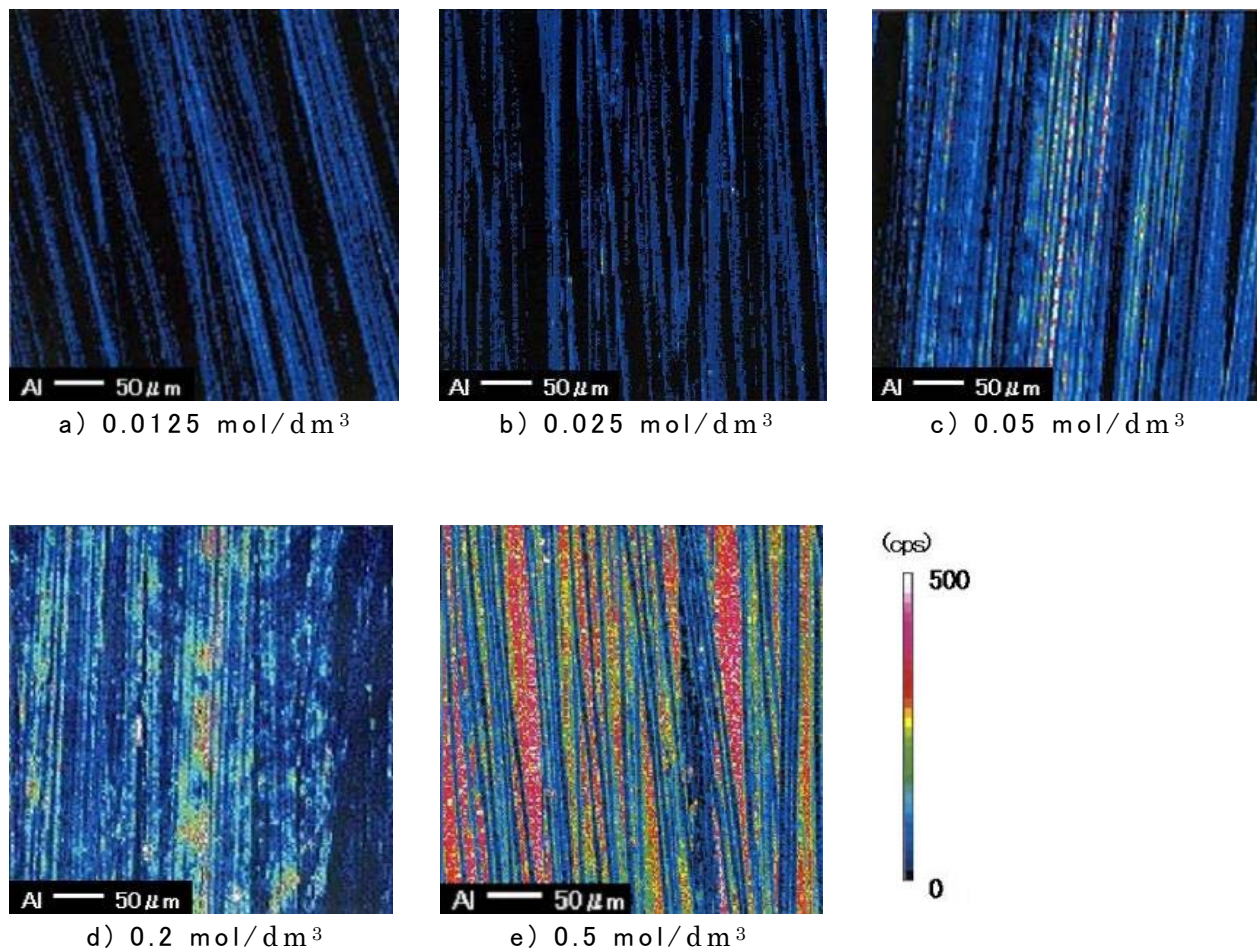


Fig.2-6 The EPMA photograph of the carbon fiber surface formed by the coating liquid that changed ASBD density

図2-6に示したとおり  $0.05\text{mol/dm}^3$  以下の濃度においても炭素繊維に沿ってアルミニウムの元素が存在していることから、アルミナ前駆体のコーティングは均一にできていることが判った。同じスケールで観察したことからASBD濃度によって付着量が変わることも確認された。また、 $0.2\text{mol/dm}^3$  及び  $0.5\text{mol/dm}^3$  のEPMA観察結果においては1本の繊維の中でアルミニウム元素の濃度に変化している様子が見られたことから、ASBD濃度を高くすると均一な膜にならない事が判った。コーティング濃度を  $0.05\text{mol/dm}^3$  以下とすること

で均一なアルミナ前駆体のコーティングができることが判った。

図 2-7 に引上げ速度を変えてコーティングした炭素繊維表面の SEM 写真を示す。このときの ASBD 濃度は  $0.05\text{mol/dm}^3$ 。SICA 添加量は、ASBD $0.05\text{mol}$  に対し SICA $0.036\text{mol}$  とした。

引上げ速度  $10\text{mm/min}$  では表面に多くの細かな凹凸が見られ、付着状況も不均一であった。引上げ速度  $1\text{mm/min}$  と  $0.1\text{mm/min}$  の速度でコーティングした繊維表面は滑らかであり、炭素繊維原糸表面との外観上違いが見られない。アルミナ前駆体膜の存在を確認する為に EPMA の面分析にてコーティング元素の確認を行った結果を図 2-8 に示す。図 2-8 の示したとおり  $1\text{mm/min}$  で引き上げた水準は炭素繊維に沿ってアルミニウム元素が存在していることから均一にコーティングされていることが判る。 $0.1\text{mm/min}$  でコーティングした炭素繊維表面も薄く Al 元素が見られており、量は少ないが均一にコーティングされていることが判った。引上げ速度を上げるほど付着量が増えることは知られており、これらの EPMA 写真においても速度の増加に伴い付着量が増加することが確認された。

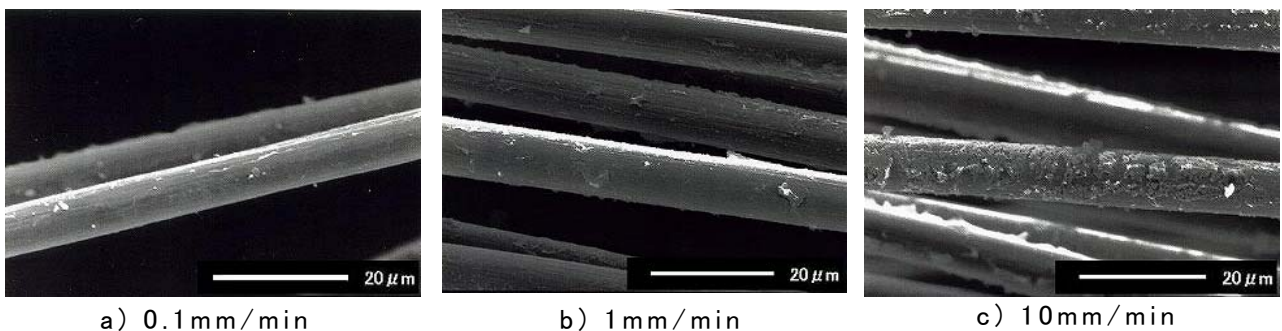


Fig.2-7 SEM photograph of the carbon fiber surface made by a change of the coating speed

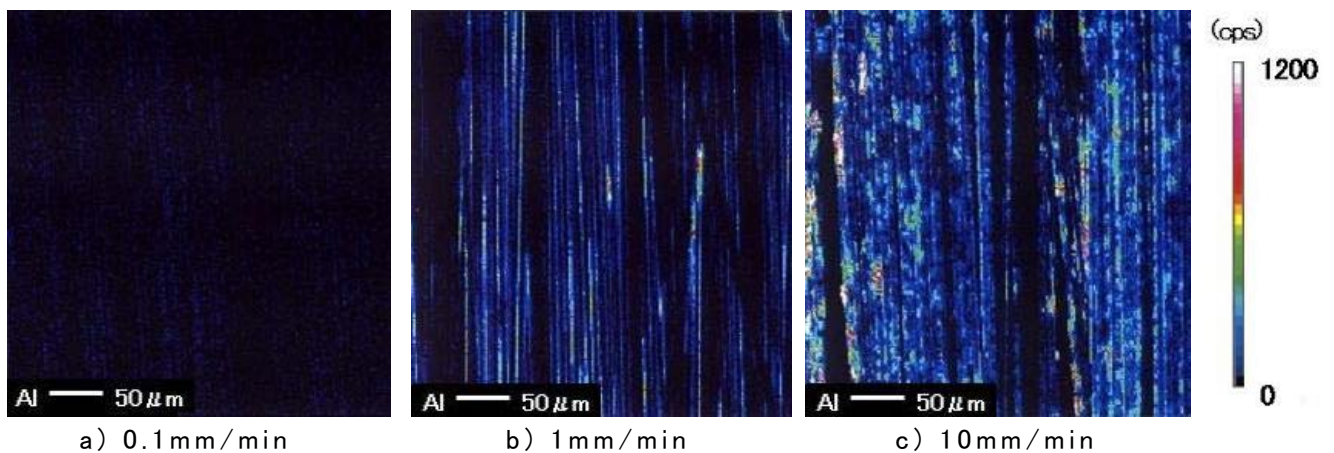


Fig.2-8 EPMA photograph of the carbon fiber surface made by a change of the coating speed

引上げ速度 10mm/min の SEM 写真では表面に多くの細かな凹凸が見られた。この繊維表面を EPMA で拡大して観察した結果を図 2-9 に示す。図 2-9 においても SEM 観察結果と同様に局所的な繊維からの剥離が見られた。この剥離した部分にはコーティング由来の元素が存在しない事から、剥離部は炭素繊維が露出している状態になっていることが判った。

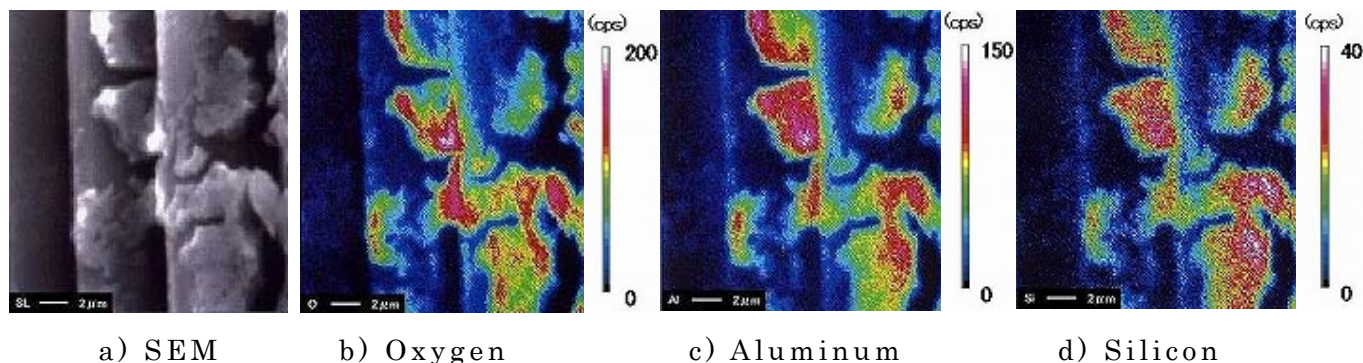


Fig.2-9 Enlarged observation EPMA photograph of the carbon fiber surface made with a condition of coating speed 10mm/min

図 2-10 にコーティング回数を変えて処理した炭素繊維表面の SEM 写真を示す。このときの ASBD 濃度は  $0.05\text{mol/dm}^3$ 。SICA 添加量は、ASBD $0.05\text{mol}$  に対し SICA $0.036\text{mol}$  とした。引上げ速度は  $1\text{mm/min}$  とした。

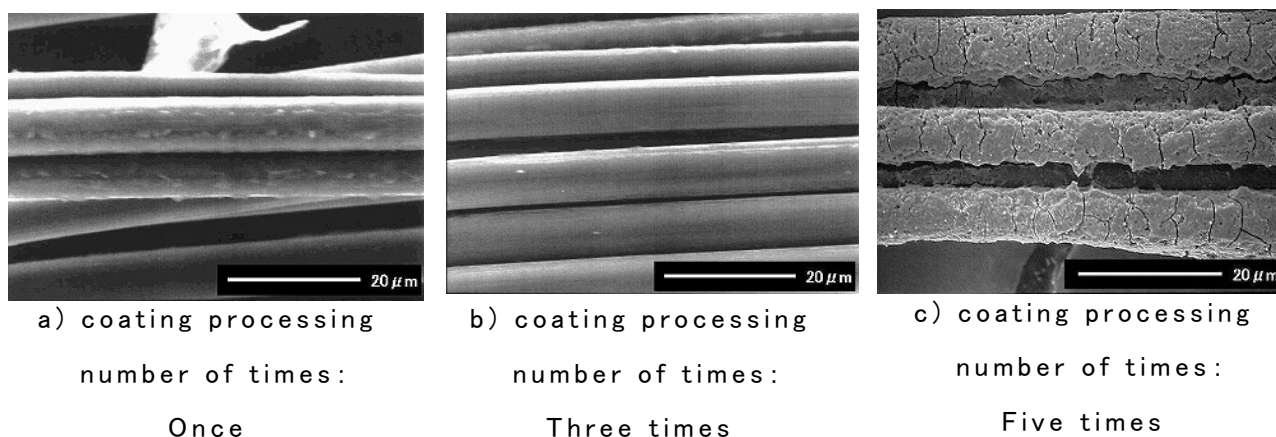


Fig.2-10 SEM photograph of the carbon fiber surface which changed the coating processing number of times

コーティング回数 1 回及び 3 回の繊維表面には欠陥の無い皮膜が形成されたが、コーティング回数 5 回の表面には細かな孔と亀裂が見られた。コーティング回数を増やすことでコーティングの膜厚を増加させる手法は厚膜化の手法として挙げられている<sup>8)</sup>。細かな孔と亀裂ができない範囲でコーティング乾燥を行った後に高温の加熱処理を行い、溶剤やコーティング液に含まれる有機物

を除去した状態としたものを繰り返しコーティングする事で膜厚の増加は可能であるが、本実験の場合、高温の加熱処理は炭素繊維の酸化劣化の危険性をともなう点、繰り返し加熱処理をすることでの高コスト化の点で問題がある。本実験のようにコーティングー乾燥処理のみ行い、これを繰り返して膜厚を増加させる手法では、コーティング膜の表面に細かな孔と亀裂の発生を促進させることになることが判った。本実験の条件でのコーティング回数は3回以下が適正であることが判った。

表 2-1 に 750℃加熱処理における、室温から 750℃までの昇温速度及び 750℃から室温までの冷却速度がアルミナ前駆体膜の状態へ及ぼす影響を示す。この処理は熔湯鍛造を行う際の予備加熱と同時にアルミナ前駆体をアルミナへ結晶化させるために行うものである。

前述の試験において ASBD 濃度 0.5mol/dm<sup>3</sup> は乾燥時に多くの細かな凹凸と局所的な繊維からの剥離が見られたことから条件から除外し、ASBD 濃度 0.2mol/dm<sup>3</sup> 以下の濃度で実験を行った。SICA の添加量は ASBD0.05mol に対して SICA0.036mol とした。引上げ速度は 1mm/min とし、コーティング回数は 1 回とした。コーティングした炭素繊維を 750℃で焼成するに当たり、その昇温速度と冷却速度を変更して処理した各処理試料を SEM 観察してクラックの生成状態を観察した。この結果、ASBD 濃度が 0.2mol/dm<sup>3</sup> の場合、全ての条件でアルミナ前駆体膜にクラックが発生しており、この条件では 1 回で製膜される限界膜厚を超えていることがわかった。

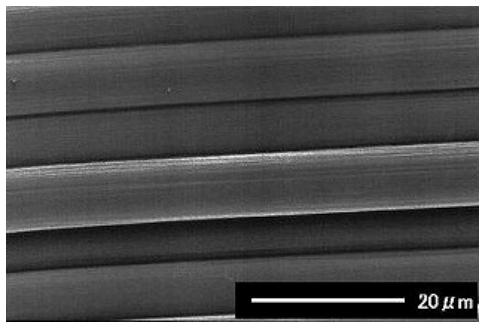
Table 2-1 The influence that heating speed and a cooling rate give to the state of the alumina precursor layer

ASBD (mol/dm <sup>3</sup> )	Heating rate		Heating rate		Heating rate	
	0.7°C/min		2.5°C/min		5.0°C/min	
	Cooling rate		Cooling rate		Cooling rate	
	1.0°C/min	2.0°C/min	1.0°C/min	2.0°C/min	1.0°C/min	2.0°C/min
0.0125	○	○	○	○	○	○
0.025	○	○	○	○	○	○
0.05	○	○	○	○	○	×
0.1	○	×	○	×	○	×
0.2	×	×	×	×	×	×

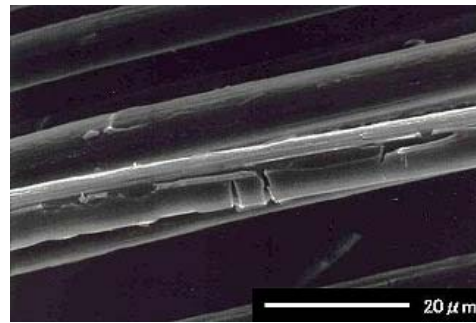
○:Crack free

×:Crack

図 2-11 に 0.2mol/ dm<sup>3</sup> 及び 0.05mol/ dm<sup>3</sup> でコーティングして、昇温速度を 0.7°C/min, 冷却速度を 1.0°C/min として処理した際の SEM 写真を示す。



a) ASBD0.05mol/dm<sup>3</sup>



a) ASBD0.2mol/dm<sup>3</sup>

Fig.2-11 SEM photograph of the carbon fiber surface which changed heating rate and cooling rate

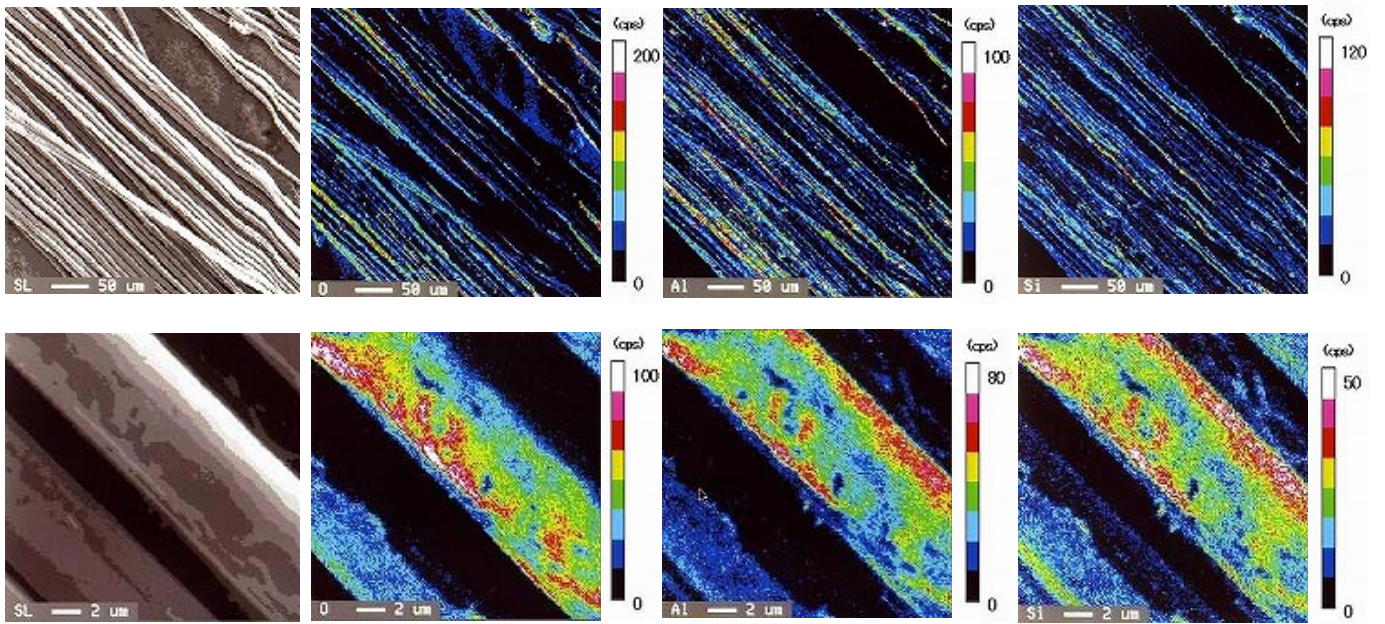
0.05mol/dm<sup>3</sup>の表面は均一な表面となっているが、0.2mol/dm<sup>3</sup>の表面は膜の亀裂及び剥離が生じていることが判る。0.05mol/dm<sup>3</sup>の表面は均一であるために膜の存在が確認できないことから EPMA 観察を行った。その結果を図 2-12 に示す。

この結果から、SEM 観察で均一な表面であった 0.05mol/ dm<sup>3</sup>の表面にアルミニウムの元素が存在しており、焼成後も均一に存在していることが確認できた。一方 0.2mol/ dm<sup>3</sup>では SEM 写真と同様に膜の亀裂及び剥離が確認できた。

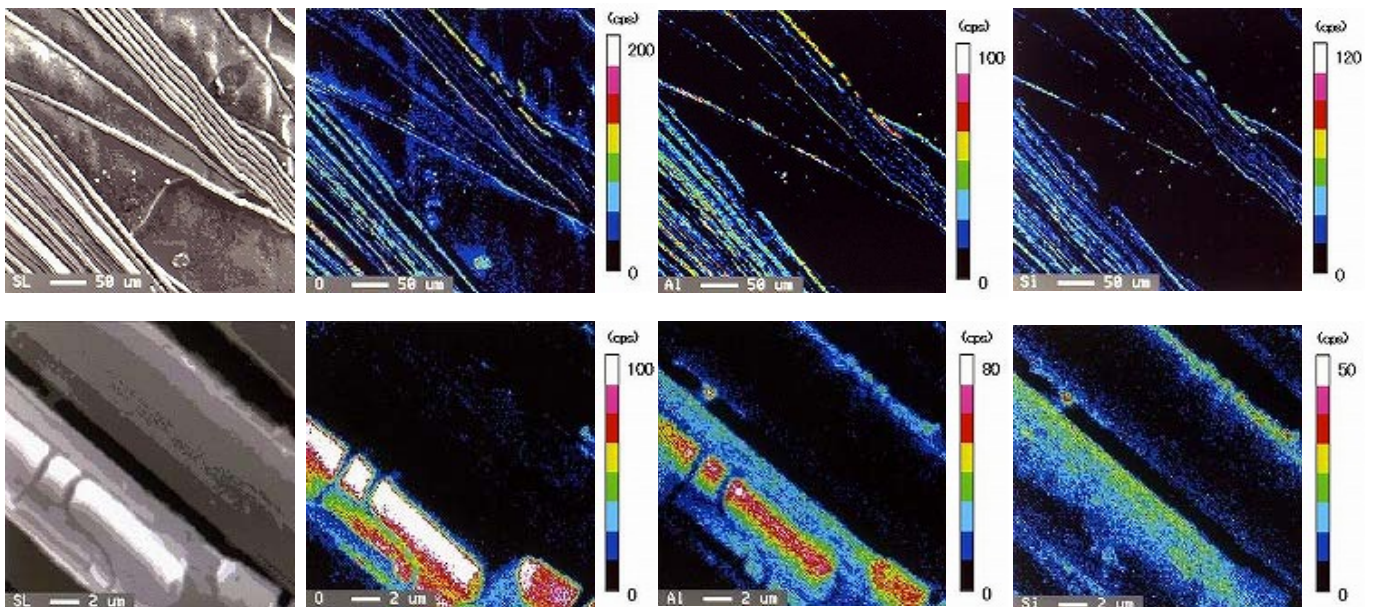
本実験では、ASBD 濃度が 0.1mol/ dm<sup>3</sup>以下の場合、昇温及び冷却速度の調整によってクラックのないアルミナ前駆体膜が得られることがわかった。ASBD 濃度を 0.2mol/ dm<sup>3</sup>以上にすると膜の厚みが増え、昇温の際に揮発する有機成分が多くなるためにクラックが生成し、冷却過程において熱膨張の違いにより剥離が生じたのではないかと考えられる。

複合材料にする際は、炭素繊維を 750℃の予備加熱した状態で、すぐに熔融アルミニウムを流し入れて複合化を行う。よって、炭素繊維の冷却時にはアルミニウムが押し付けられている状態であり、クラックや膜の剥離は生じにくいと考えられる。本実験において昇温過程でクラックや膜の剥離を生じなかった条件であれば、熔湯鍛造時に熔湯アルミニウムと炭素繊維との接触を防ぐためのアルミナ層の形成は可能であると考えられる。





a) ASBD0.05mol/dm<sup>3</sup>



b) ASBD0.2mol/dm<sup>3</sup>

Fig.2-12 EPMA photograph of the carbon fiber surface which changed heating rate and cooling rate

### 2.3-2 粉末 X線回折結果

図 2-13 にコーティングに用いた溶液を 120℃で乾燥し，750℃で焼成して得た固形物を粉碎して粉末 X線回折測定した結果を示す．このコーティング溶液の ASBD 濃度は 0.05mol/dm<sup>3</sup> とし，SICA 添加量は ASBD0.05mol に対し SICA0.036mol とした．

比較として，SICA を添加しないで作製したコーティング液を乾燥し，焼成して得た固形物を測定した．

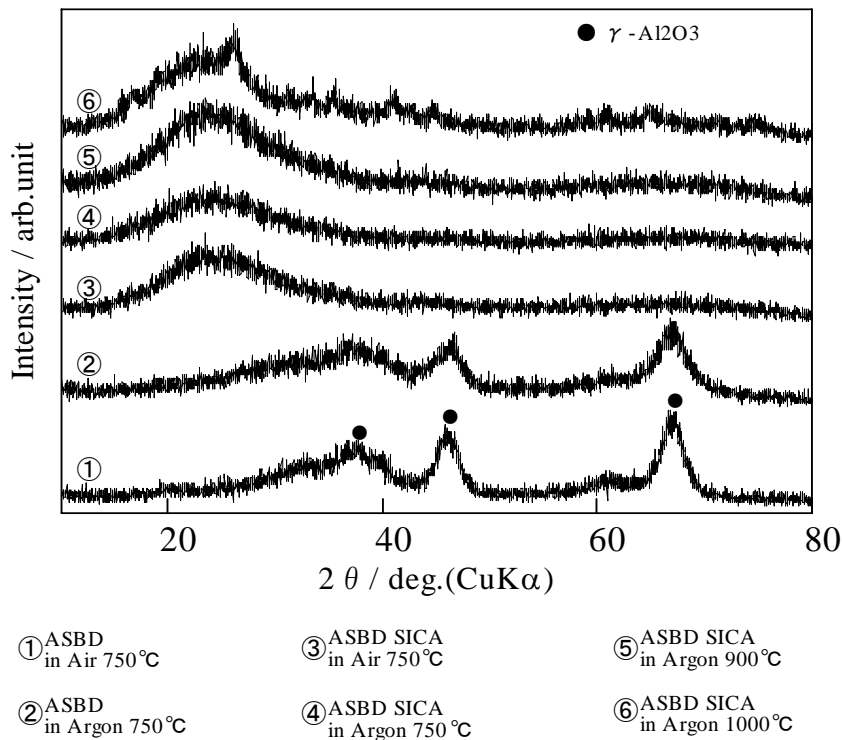


Fig.2-13 The XRD measurement of the coating layer

SICA 未添加のコーティング液を乾燥，焼成して得た固形物は，酸素雰囲気，アルゴン雰囲気ともに 750°C で  $\gamma$ -アルミナとなっている．しかし，SICA を添加したコーティング液を乾燥，焼成して得た固形物は， $\gamma$ -アルミナの結晶は見られなかった．大気中焼成及びアルゴン雰囲気焼成の両方ともピークは見られず，ガラス製の試料台のアモルファスのみが観測された．また，焼成温度を 900°C, 1000°C と上げて測定したところ，900°C ではピークは見られなかったが，1000°C ではかなり弱い， $\gamma$ -アルミナのピークが見られた．

このことからシランカップリング剤は膜の組成や構造に影響を及ぼしていることが考えられる．そのために焼成温度を上げないとピークは出ないと考えられる．また，SICA を添加しないで作製したコーティング液を乾燥，焼成して得た固形物の結果から，アルゴン雰囲気での焼成はピークが出にくくなる傾向があり，SICA を添加したコーティング液でアルミナのピークが出るには，より高温で焼成する必要があるものと思われる．

本実験で炭素繊維に形成したアルミナ前駆体は非晶質の  $\gamma$ -アルミナになっているものと思われる．

## 2. 4 まとめ

炭素繊維強化アルミニウム複合材料を作製するにあたり，その前処理として，開繊処理した PAN 系炭素繊維にアルミニウムアルコキシドを用いたゾルゲル

ルコーティングを均一に施す条件を調査した。

炭素繊維へのゾル-ゲルコーティングによるアルミナ膜の作成は可能であることが判った。

炭素繊維へのアルミナ前駆体コーティングに対して ASBD 濃度, 引上げ速度, コーティング回数, 熱処理条件に最適範囲がある。

ASBD 濃度の増加及び昇温速度の増加に伴う膜厚の増加はアルミナ前駆体膜中にクラックや膜の剥離を誘発した。

SICA は皮膜の形成状態に影響を及ぼし, また, アルミナの結晶化を阻害することが判った。本実験の皮膜は非晶質の  $\gamma$ -アルミナになっているものと思われる。

今後アルミニウムとの複合を行い, ゾルーコーティングによるアルミナ膜の保護効果について調査する。

#### < 第 2 章の参考文献 >

- 1) 作花 濟夫 ; ゾルーゲル法の科学, アグネ承風社, P23
- 2) 島村 昭治 ; カーボンファイバ, オーム社, P52
- 3) 増田 靖久, 北野 彰彦 ; 繊維機械学会誌, Vol.57, No.8, P25-31(2004)
- 4) 川邊 和正, 友田 茂, 松尾 達樹 ; 日本繊維機械学会, 50, P68-75(1997)
- 5) 川邊 和正, 松尾 達樹, 前川 善一郎 ; 材料, 47(1998)P727-734
- 6) 笹山 秀樹, 川邊 和正, 友田 茂, 大澤 勇, 影山 和郎, 小形 信夫 ; 日本複合材料学会誌, 30, 4, P142-148(2004)
- 7) 川邊 和正, 友田 茂 ; 繊維学会誌, Vol.59, No.9, P292-297(2003) .
- 8) 作花 濟夫 ; ゾルーゲル法の科学, アグネ承風社, P91

3.1 緒言

炭素繊維強化金属を作製する手法としては、母材を密着させ、母材の融点以下の温度条件で塑性変形をできるだけ生じない程度に加圧して接合面に生じる原子の拡散を利用して接合する拡散接合法[1]、粉末を混合して押し固めて形を作り、それを焼く事で金属同士を結合させる粉末冶金法、金属を被覆させた繊維をホットプレスなどにより成形する方法などが挙げられるが、いずれも複合の際に繊維方向に垂直な方向に加圧される事により繊維が損傷を受ける。これらの方法においては長繊維の複合材料を作製することは困難である。炭素繊維に損傷を与えずにフィラメント間にマトリックスを充填させるには溶融した金属を浸透させる手法が適している。

連続した繊維を破断することなく、小さな隙間にもマトリックスを浸透させるため、本実験の複合材料の製造法としては熔湯鍛造を用いた。熔湯鍛造法のモデルを図3-1に示す。図中のプリフォームとは、予め成形する形に固定された中間基材である。

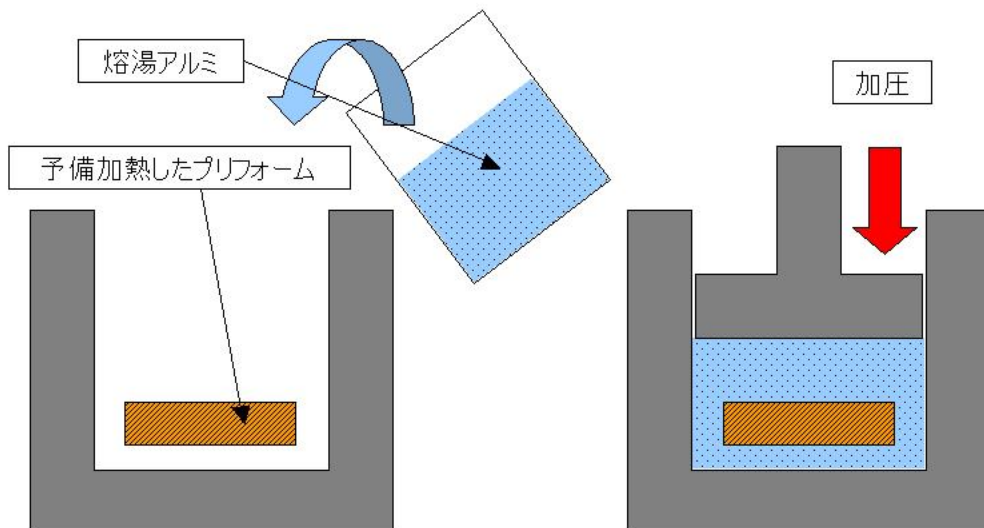


Fig.3-1 Manufacture method of composite materials

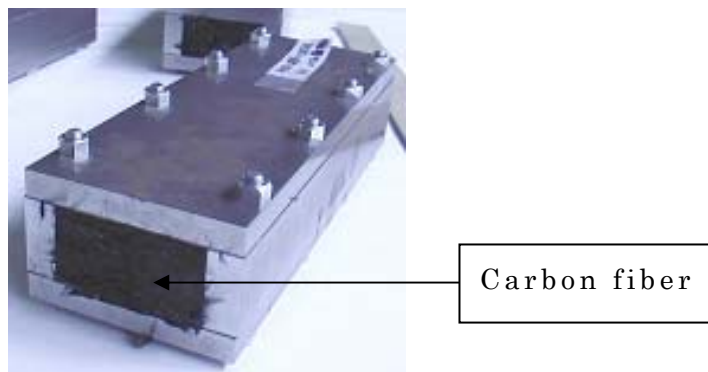


Fig.3-2 Preform

本実験で用いたプリフォーム図 3-2 に示す。図 3-2 のように炭素繊維を一方向に並べて積層し、金型で固定したものをを用いた。熔湯鍛造とは図 3-1 に示したとおり、あらかじめ 750℃で 2 時間の予備加熱処理したプリフォームを金型に投入し、ここに 750℃で溶解したアルミニウム熔湯を注入し、プレス機で加圧して複合材料を作製する手法である [2-3]。

材料の強度、靱性を向上させ、さらに熱伝導特性、電気伝導特性、耐熱性などを付与させた材料となることが期待できる CFRM において、PAN 系炭素繊維とアルミニウムの複合材料は、炭素繊維と溶湯アルミニウムが濡れ難いこと、炭化物 ( $Al_4C_3$ ) が生成して複合材料強度の低下が生じてしまうことが複合材料として成り立つことの妨げとなっている。第 2 章では炭素繊維と溶湯アルミニウムとの反応を制御するためのアルミナコーティング処理条件を検討した。

そこで、本章ではアルミニウムアルコキシドを用いたゾルゲルコーティングにより表面を被覆した炭素繊維とアルミニウムの複合材料を作製して、その機械的強度と複合材料の状態を調査した。

### 3. 2 試験方法

試験に用いた炭素繊維は汎用タイプの PAN 系炭素繊維 HTA-12K (フィラメント数 12000 本、弾性率 235GPa、引張強度 3920MPa、東邦テナックス製) である。この炭素繊維束を開織処理装置 (ハーモニー産業製) を用いて開織して、約 7mm であった繊維束幅を 20mm まで広げた。

ゾルゲルコーティング溶液原料の金属アルコキシドはアルミニウムセカンダリーブトキシド ( $Al(sec-OC_4H_9)_3$  以下 ASBD と略す) を用いた。溶剤には 2-プロパノールを用いた。カップリング剤として (N-β (アミノエチル) γ アミノプロピルトリメトキシシラン以下 SICA) を用いた。

ASBD を 2-プロパノールに溶解し、0.05mol/dm<sup>3</sup> で濃度調整した後、80℃で 2 時間加熱還流後、室温まで冷却し、室温で 1wt% の SICA を添加後 2 時間攪拌し、コーティング溶液を得た。

開織した炭素繊維は所定の濃度で調製されたコーティング溶液に浸漬し、自動ディップコーター (SDI 社製) により 1mm/min の速度で引上げた。その後、常温で 2 時間乾燥し、さらに、120℃で 2 時間熱処理した。この工程を 1~5 回繰り返してアルミナ前駆体を形成させた。

コーティングした炭素繊維を一方向に積層し、プリフォームを作製した。プリフォームの体積含有率 (以下 Vf% と略す) は 60% とした。このプリフォームをアルゴン雰囲気電気炉中で 750℃、2 時間加熱した。これは熔湯鍛造前の予備加熱と同時にアルミナ前駆体をアルミナへ結晶化させるためである。アルミニウムのインゴット (New Zealand Aluminum Smelters Limited 製: 純度 99.8%) は 750℃で溶解し、予備加熱したプリフォームを熔湯鍛造金型に投入した後に溶解したアルミニウムを流し込み、30ton プレス機 (共立産業製) で加圧してプレス機のストローク変化が見られなくなるまで加圧を継続した。このときの圧力は 40MPa であり、加圧時間は 10 分であった。その後、常圧で室温

まで自然冷却して試料を得た。

比較としてコーティングした炭素繊維を一方向に配列し，エピビス型エポキシ 100 部に対し，ジシアンジアミド 5 部，3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル 3 部を添加して作製したエポキシ樹脂を塗布した樹脂含浸シートを作成し，これを 52 枚積層して，オートクレーブにて 120℃で 2 時間熱処理して硬化させた 2mm 厚みの CFRP を作成した。

繊維表面状態，コーティング状態及び複合材料の断面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製, JSM-6340F) を用いて加速電圧 10 kV で観察した。複合材料におけるコーティングの形成状態は電子プローブマイクロアナライザー (FE-EPMA, 日本電子, JXA-8500F) で観察した。加速電圧は測定倍率により 4.0~15 kV とした。断面観察する試料はクロスセクションポリッシャー (日本電子, SM-09010) で作製した。

炭素繊維の単糸強度の測定は万能引張試験機 (オートグラフ, 島津製作所製, AGS-1kNG) を用いた。測定試料は工程毎に炭素繊維単繊維を各 20 本抜き出し, JIS R 7606 に基づいて図 3-3 に示す試験片を作製し, クロスヘッド速度 1mm/min で測定した。なお, 複合材料からの炭素繊維取り出しについては, 複合材料を 1mol/dm<sup>3</sup> 濃度の塩酸中に浸し, アルミニウムを除去して採取した。

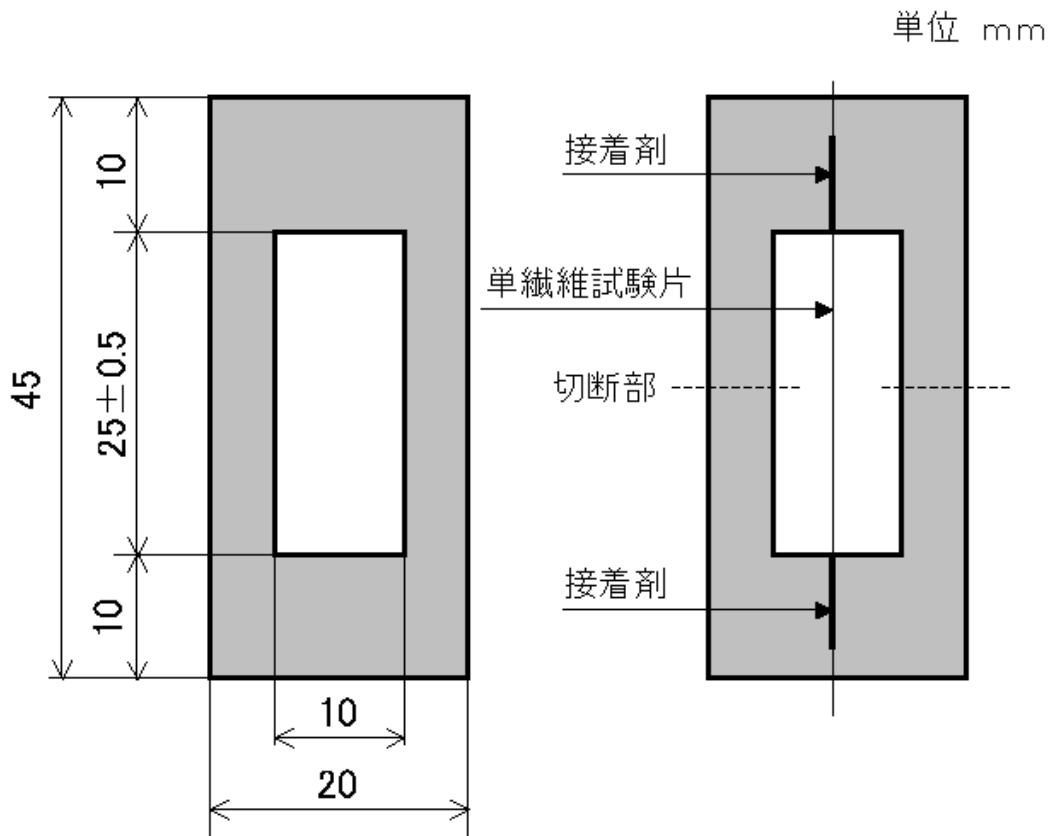
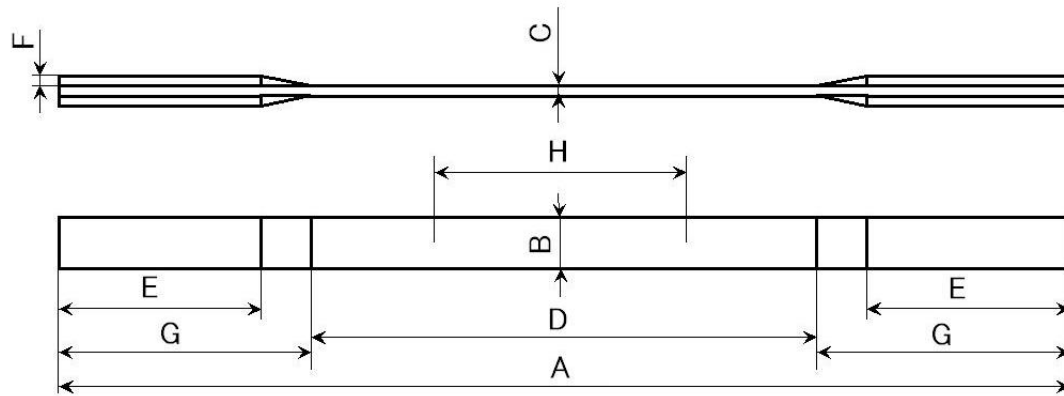


Fig.3-3 Making method of the specimen

複合材料の引張強度等の測定は万能引張試験機 (オートグラフ, 島津製作所

製，AG-IS100kN）を用いた．ひずみの測定はビデオ式非接触伸び計（島津製作所製，DVE-201）を用いた．測定試料は作製した複合材料から図 3-4 に示した試験片を作製し，JIS H 7405 に基づきクロスヘッド速度 1mm/min で測定した．試験片に接着したタブはアルミニウム（A2024）とし，接着剤はアララダイト 2011 を用いた．



試験片の部位	試験片寸法
A 全長	200
B 幅	10±0.1
C 厚さ	2.0
D 平行部長さ	100±0.1
E つかみ部の長さ	40
F タブの厚さ	2.0
G タブの長さ	50
H 標点距離	50±1.0

Fig.3-4 Making method of the specimen

複合材料中の  $Al_4C_3$  生成を調査するために，粉末 X 線回折装置（XRD，マックスサイエンス製，M3X）を使用した．試料は複合材料を乳鉢で砕いた粉体とし，X 線源には  $CuK\alpha$  線を用い，印加電圧 40KV，印加電流 30 で  $2\theta$  が  $10^\circ \sim 70^\circ$  の範囲を  $0.03^\circ$  のステップ幅で測定した．

### 3. 3 試験結果と考察

#### 3.3-1 複合材料断面及び炭素繊維の表面状態観察結果と考察

図 3-5 にコーティングせずに作製した複合材料と 3 回コーティングして作製した複合材料の断面写真を示す．コーティングせずに作製した複合材料は繊維が集合した部分とアルミニウムの集合した部分に分かれて存在している状態になっているのに対し，コーティングして作製した複合材料はアルミニウム中に炭素繊維が均一に分散した状態となっていることがわかる．

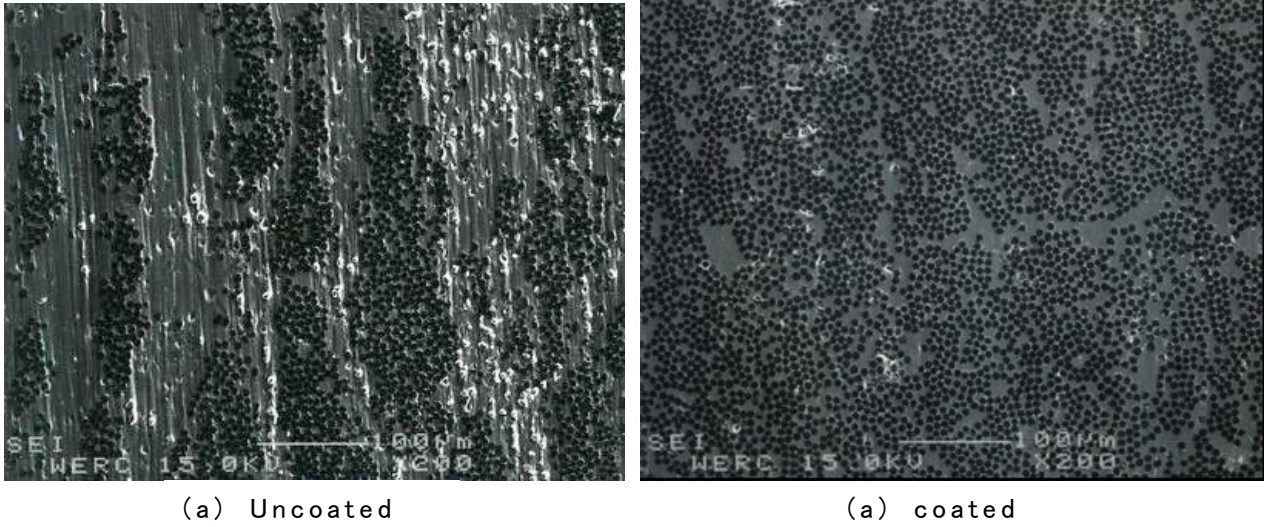


Fig.3-5 Cross section of composite material

コーティングせずに複合化した複合材料とコーティングして複合化した複合材料の断面の反射電子像写真を図 3-6 に示す。

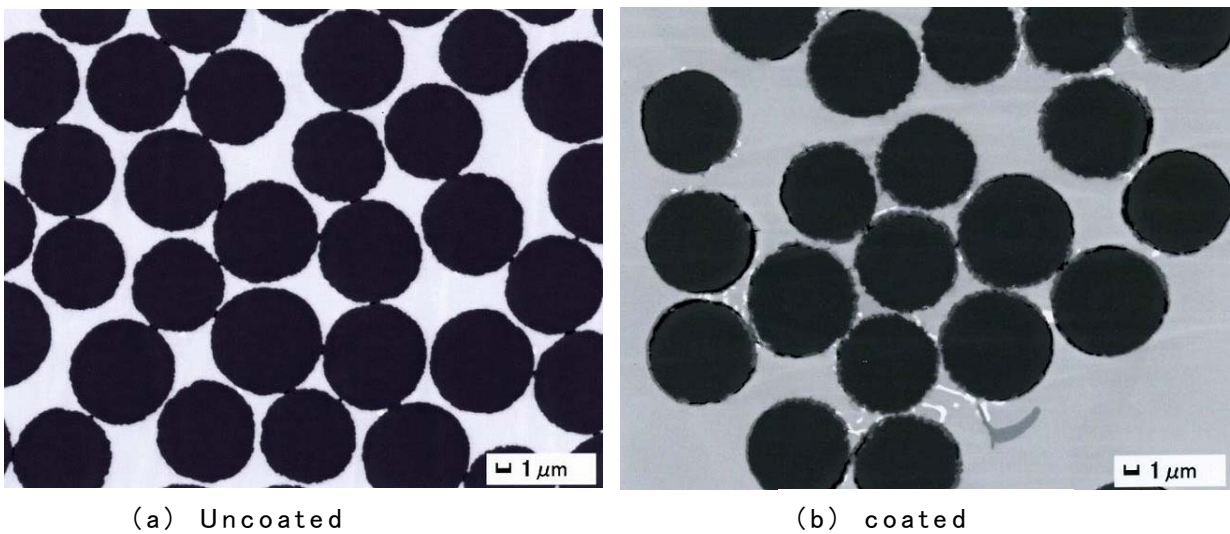


Fig.3-6 Reflection electron image photograph in composite materials section  
( $\times 3000$ )

図 3-6 において、コーティング無しの炭素繊維で作製した複合材料は炭素繊維同士の隣接間隔が狭いのに対し、コーティングした炭素繊維で作製した複合材料は繊維同士の隣接間隔が比較的広がっていた。図 3-5 で観察されたように、コーティング無しの炭素繊維で作製した複合材料は炭素繊維が密集して存在することにより隣接する繊維同士の間隔が短くなり、コーティングした炭素繊維で作製した複合材料は材料中に均一に分散していることで隣接する繊維同士の間隔が長くなるといえる。どちらも開繊処理された炭素繊維であり、複合材料中の炭素繊維含有量も同じであることから、コーティングする事によって



アルミの浸透性を向上する効果があり，炭素繊維が均一に分散した状態の複合材料が作製できることが判った．

また，コーティング無しの炭素繊維で作製した複合材料は隣接する繊維と繊維の間に空洞部が見られるのに対し，コーティングして作製した複合材料にも空洞が見られたが，その空洞は炭素繊維外周に沿って存在していた．この空洞はクロスセクションポリッシャーにて作製した断面試料でのみ見ることができ，研磨剤を使用して作製した試料ではこのような空洞は見られなかった．研磨剤を使用して作製した試料は研磨粉や研磨剤などにより空洞が埋められてしまうことが判った．

図 3-7 に炭素繊維とアルミニウムの界面部分を更に倍率を上げて観察した結果を示す．

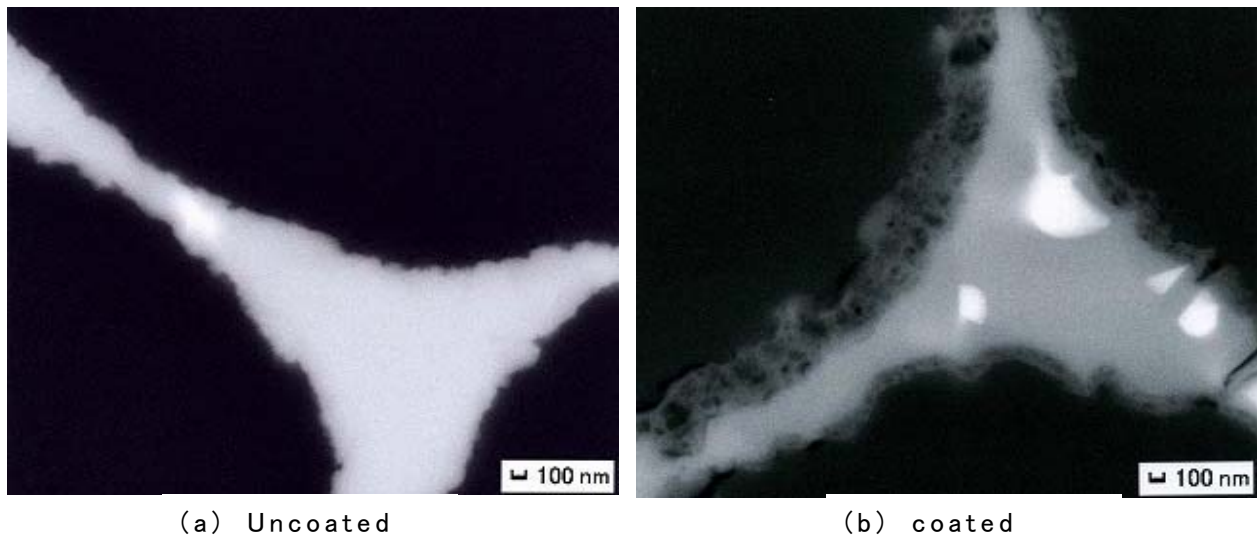


Fig.3-7 Reflection electron image photograph in composite materials section  
( $\times 30000$ )

反射電子像の結果より，コーティングした繊維の周りには炭素繊維やアルミニウムとは異なる層ができていることがわかる．この層の厚みは 100nm から 300nm であった．その層は繊維形状に添った形で形成していた．

コーティングして作製した複合材料に見られた空洞は炭素繊維外周に沿って存在しており，この空洞部分を図 3-8 に示す．

図 3-8 のように層の薄い部分では剥離は見られないが，層が厚い部分は炭素繊維と層が剥離して空洞となっている．この空洞内にはアルミニウムが存在していないこと，剥離した面の形状が炭素繊維表面の形状に同じである事から，複合材料作成後の冷却時に生成したものと考えられる．炭素繊維の繊維軸直角方向の線膨張係数は  $5\sim 6\times 10^{-6}/K$  であるのに対し[4]，アルミナは一般的に  $6\sim 8\times 10^{-6}/K$ ，アルミニウムは  $23\times 10^{-6}/K$  である．ここで見られた空洞は熱膨張率の違いから生じた剥離によるものと思われるが，コーティングしていない炭素繊維で作製した複合材料の断面にこのような空洞は観察されなかった．コ

コーティングしていない炭素繊維は従来知見から  $\text{Al}_4\text{C}_3$  が生成しているものと思われる。この  $\text{Al}_4\text{C}_3$  は炭素繊維とアルミニウムとの結合を強固にするとされており、熱膨張率の違いから来る剥離を防いでいるものと想定される。一方、コーティングした炭素繊維で作製した複合材料は炭素繊維とアルミニウムの間に存在する層が  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成を防いだ、または、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  の強固な結合を阻害する効果があり剥離が生じたものと考えられる。

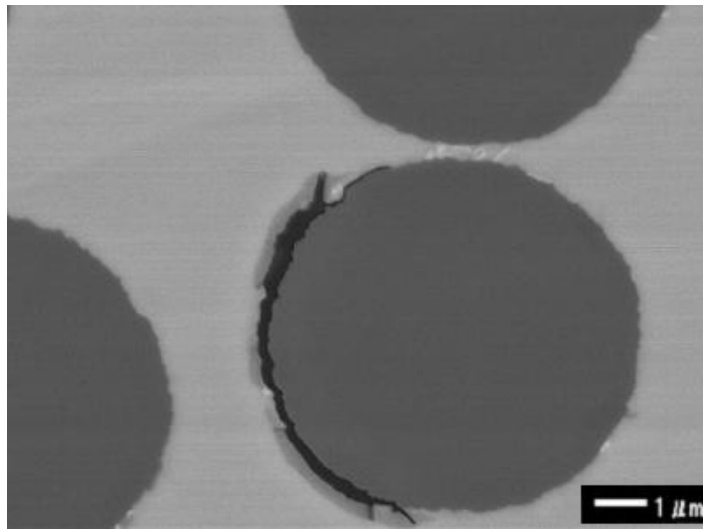
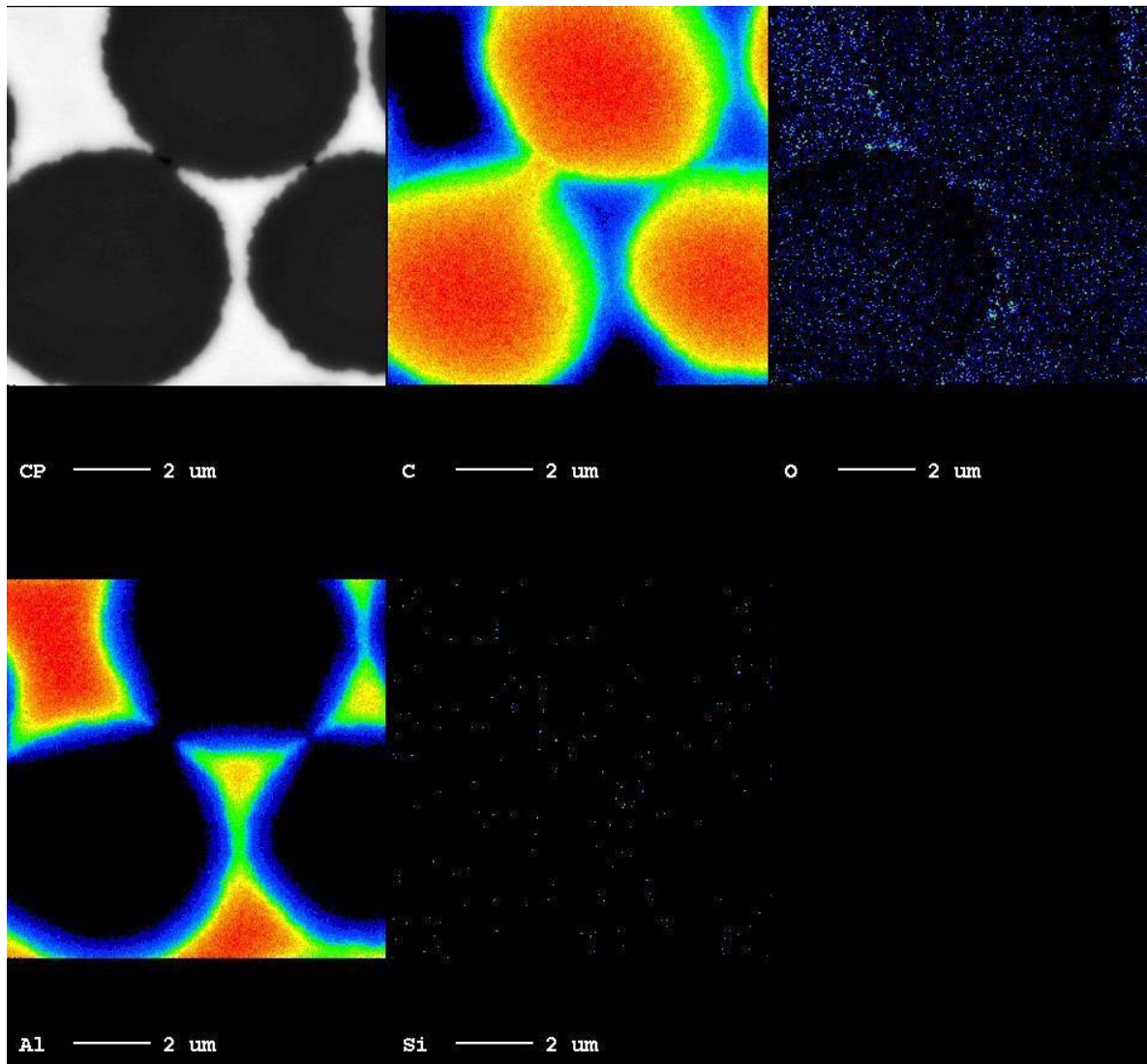


Fig.3-8 Reflection electron image photograph in composite materials section of coated carbon fiber ( $\times 10000$ )

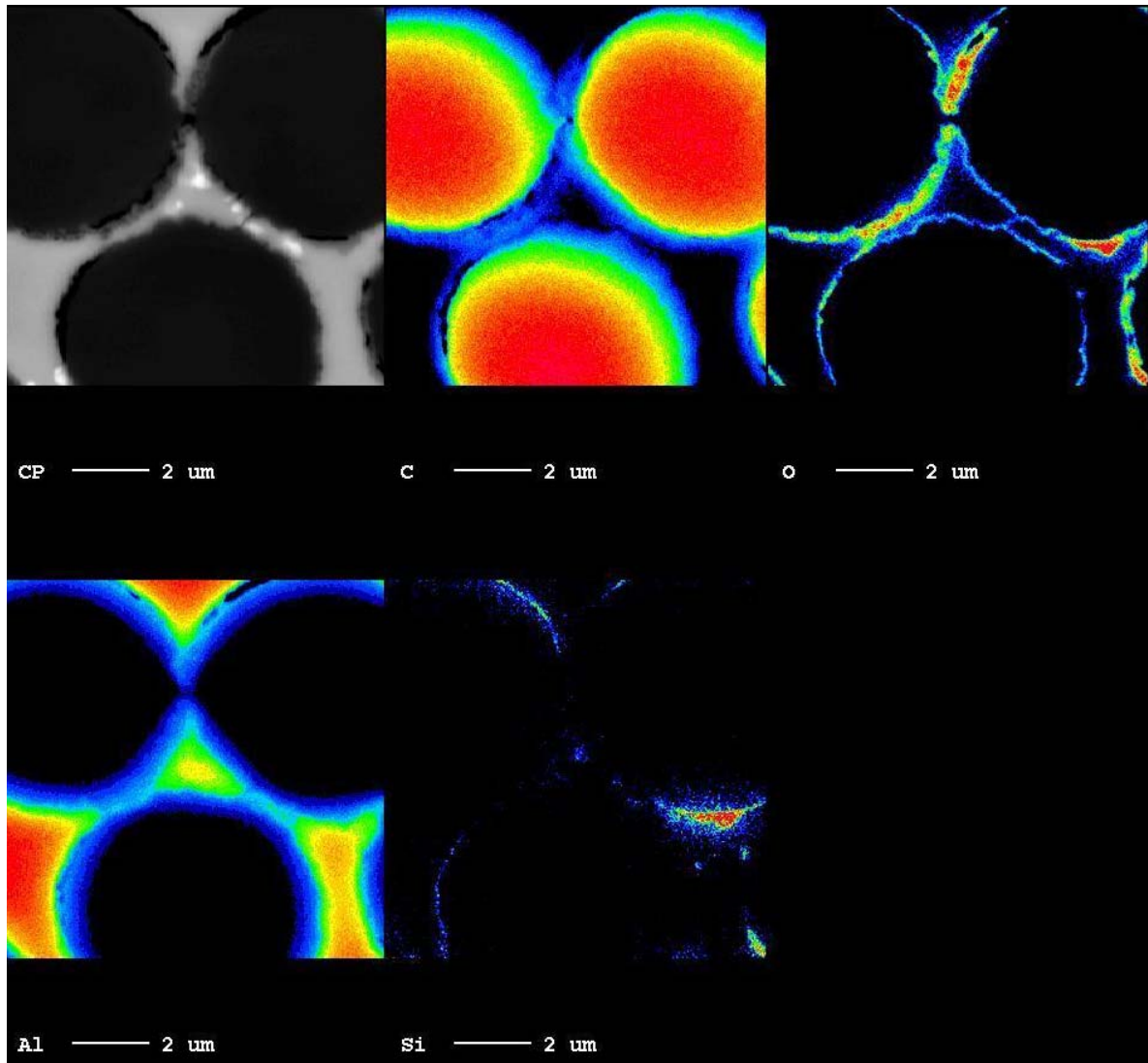
コーティングせずに複合化した複合材料の断面の EPMA 写真を図 3-9 に、コーティングして複合化した複合材料の断面の EPMA 写真を図 3-10 に示す。

コーティングせずに複合化した複合材料の断面においては酸素及びケイ素の存在は見られないが、コーティングして複合化した複合材料の断面には炭素繊維の周りに酸素及びケイ素の存在が確認できる。



CP	Lv	%	C	Lv	%	O	Lv	%	Al	Lv	%	Si	Lv	%
1811		0.0	627		0.0	7		0.0	647		0.0	3		0.0
1584		16.3	554		3.2	7		0.0	570		1.5	2		0.0
1358		4.1	482		28.2	6		0.0	494		7.0	2		0.0
1131		2.1	410		21.5	5		0.0	417		4.4	1		0.0
905		1.4	338		11.7	4		0.1	341		5.0	1		0.0
679		1.2	266		7.5	3		0.5	264		4.3	1		0.0
452		1.9	194		7.8	2		3.0	188		4.6	0		0.2
226		7.3	122		8.3	2		13.8	111		9.5	0		0.0
0		65.7	50		6.8	1		37.0	35		24.6	0		99.8
Ave		546	Ave		366	Ave		45.4	Ave		142	Ave		0.0

Fig.3-9 EPMA photograph in carbon fiber composite materials section not coated ( $\times 10000$ )



CP	Lv	%	C	Lv	%	O	Lv	%	Al	Lv	%	Si	Lv	%
1670		0.0	1227		0.0	77		0.0	1269		0.0	14		0.1
1461		0.2	1108		13.6	69		0.1	1121		0.8	12		0.1
1252		0.3	990		20.8	60		0.3	973		3.1	10		0.1
1043		10.3	871		13.3	52		0.8	826		4.7	9		0.1
835		5.5	752		9.4	44		1.0	678		4.3	7		0.2
626		2.6	634		7.0	35		1.6	530		3.9	5		0.4
417		2.6	515		6.8	27		2.6	383		6.7	4		0.3
208		3.6	397		9.3	19		3.6	235		10.2	2		1.5
0		75.0	278		8.5	10		9.8	87		21.0	0		12.1
Ave		282.0	Ave		754.2	Ave		80.1	Ave		247.3	Ave		85.2

Fig.3-10 EPMA photograph in composite materials section of coated carbon fiber ( $\times 10000$ )

図 3-11 に更に拡大して観察した EPMA 写真を示す。加速電圧 4kV として局所的に面分析を行った。この結果からも炭素繊維とアルミニウムの界面におい



その酸素の分布状態から、炭素繊維の周囲には、 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$  程度のアルミナ層が存在していることが確認できた。また、炭素繊維の形状が乱れており、炭素繊維を覆っているアルミナ層のさらに外側に炭素が拡散していることが判った。図 3-6(b)の反射電子像写真においてほぼ全ての炭素繊維の外周にアルミニウムや炭素繊維とは異なる層が観察されていたことから、複合材料中のほぼ全ての炭素繊維はアルミナ層で覆われているものと考えられる。

コーティングして複合化した複合材料の断面に見られた空洞部分を EPMA にて観察した結果を図 3-12 に示す。

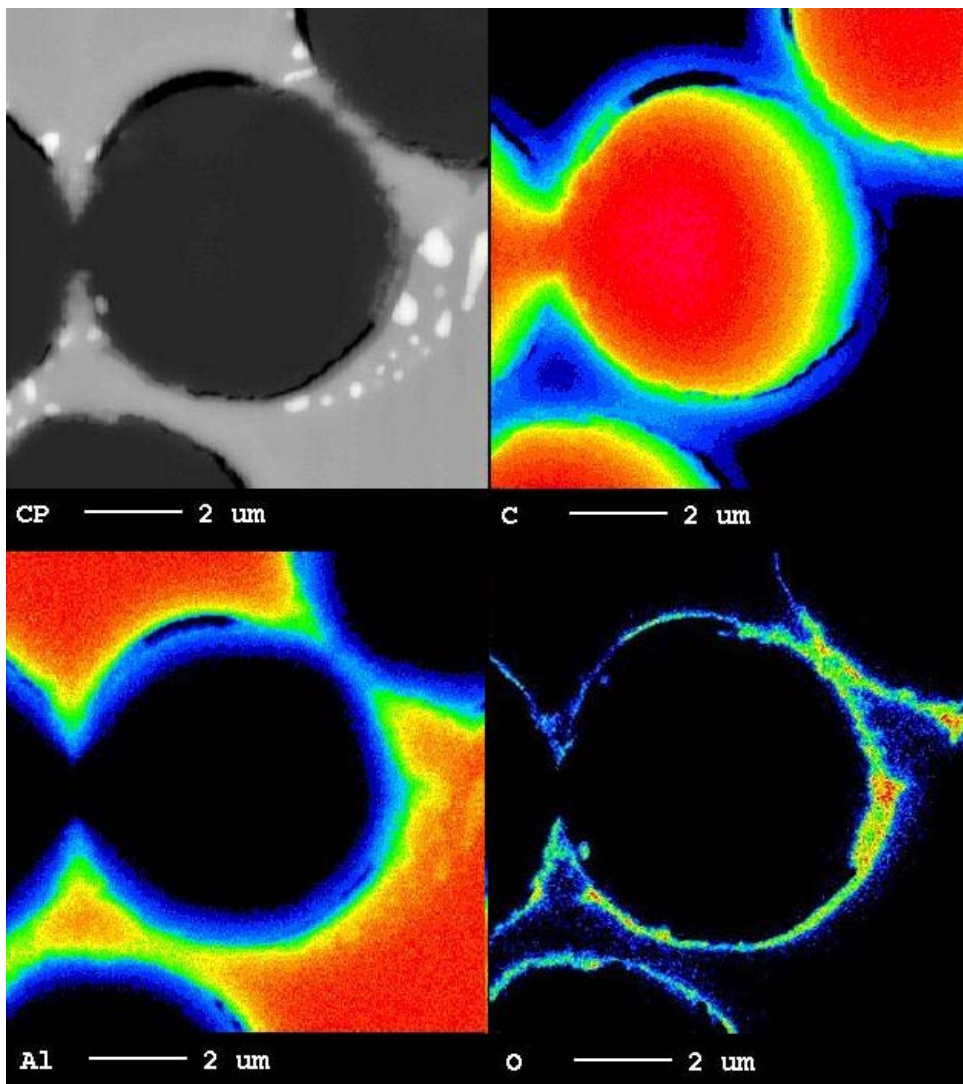


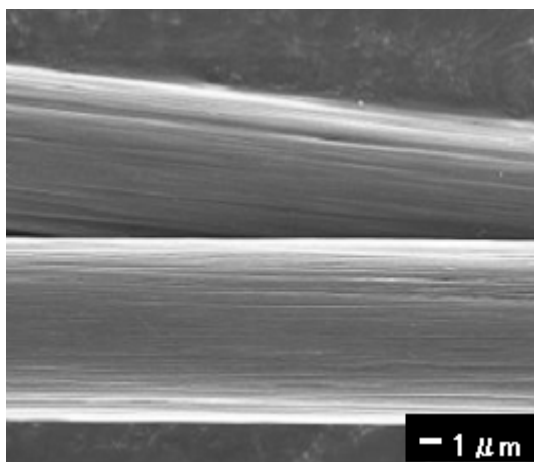
Fig.3-12 EPMA photograph in hollow portion in section of composite materials ( $\times 10000$ )

炭素と酸素、アルミニウム元素の分布状態から、炭素繊維とアルミナ層の間に空洞ができていることが判る。また、炭素繊維から空洞を経たアルミニウム部に炭素元素が分布していることも確認できる。剥離部はアルミナ層と炭素繊維間で生じていることから、アルミニウムとアルミナ層の結合の方がアルミナ

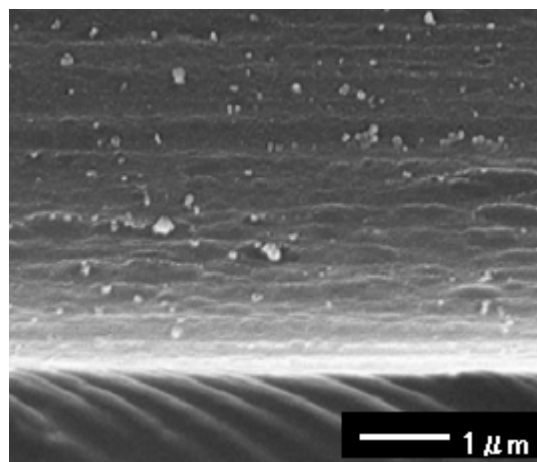
層と炭素繊維の結合より強いことが判った。

これらの反射電子像及び EPMA の結果においてコーティングの有無に関わらず炭素繊維の表面には凹凸が見られた。アルミナ層の形状も変化しており、その形状は炭素繊維表面の凹凸の形状に沿った形で存在している事がわかった。炭素繊維と熔湯アルミニウムの反応が熔湯鍛造直後に生じ、炭素繊維表面の形状が変化した後に熔湯鍛造の加圧により、変化した炭素繊維表面の形状に沿ってアルミナ層の形状が変化しているものと思われる。

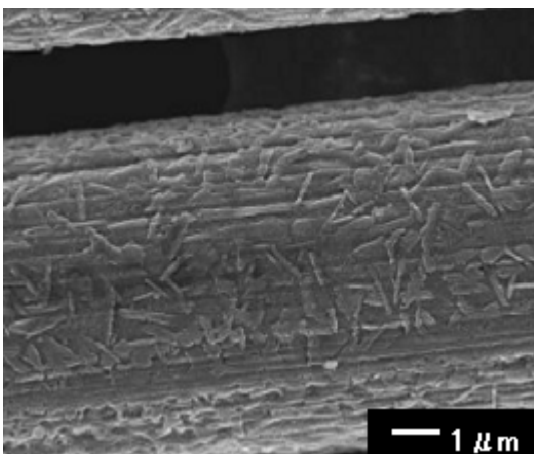
複合材料を  $1\text{mol}/\text{dm}^3$  濃度の塩酸に 48 時間浸漬し、アルミニウムのみを溶解して得た炭素繊維の表面状態を図 3-13 に示す。比較として炭素繊維原糸の SEM 写真を示す。



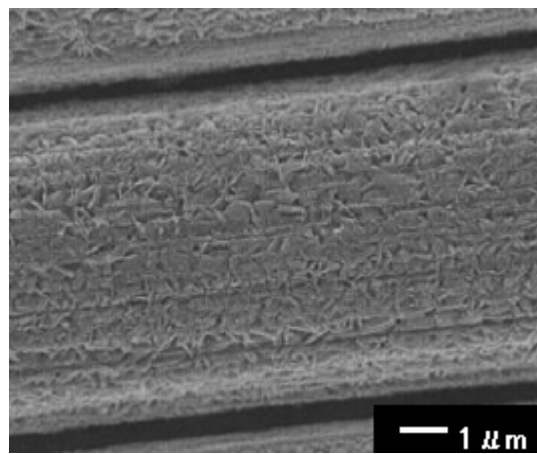
(a) Original Carbon fiber



b) Original carbon fiber heat-treated



(b) Carbon fiber not coated of extraction from composite materials



(c) Coated carbon fiber extracted from composite materials

Fig.3-13 SEM photograph on surface of carbon fiber

図 3-13 から、複合材料から取り出した炭素繊維の繊維径は大きく変化していないが、表面に凹凸が見られた。図 3-13(b)に示した写真は、予備加熱処理を

行った炭素繊維の表面である。繊維表面は凹凸に変化しているが、複合材料から取り出した炭素繊維の表面とは異なるものである。この変化は予備加熱時に混入した酸素により酸化されたためと考えられる。

図 3-14 にコーティングした炭素繊維で作製した複合材料から取り出した繊維表面の EPMA 写真を示す。繊維表面の一部にゾルーゲルコーティングにより形成されたアルミナ層が残っていることが確認できる。繊維表面の形状が凹凸に変化している部分の元素分布状態を見ると、ゾルーゲルコーティング由来の元素は見られなかった。このことから凹凸部分は炭素繊維の形状が変化したものであり、炭素繊維とアルミニウムが反応して変化していると考えられる。

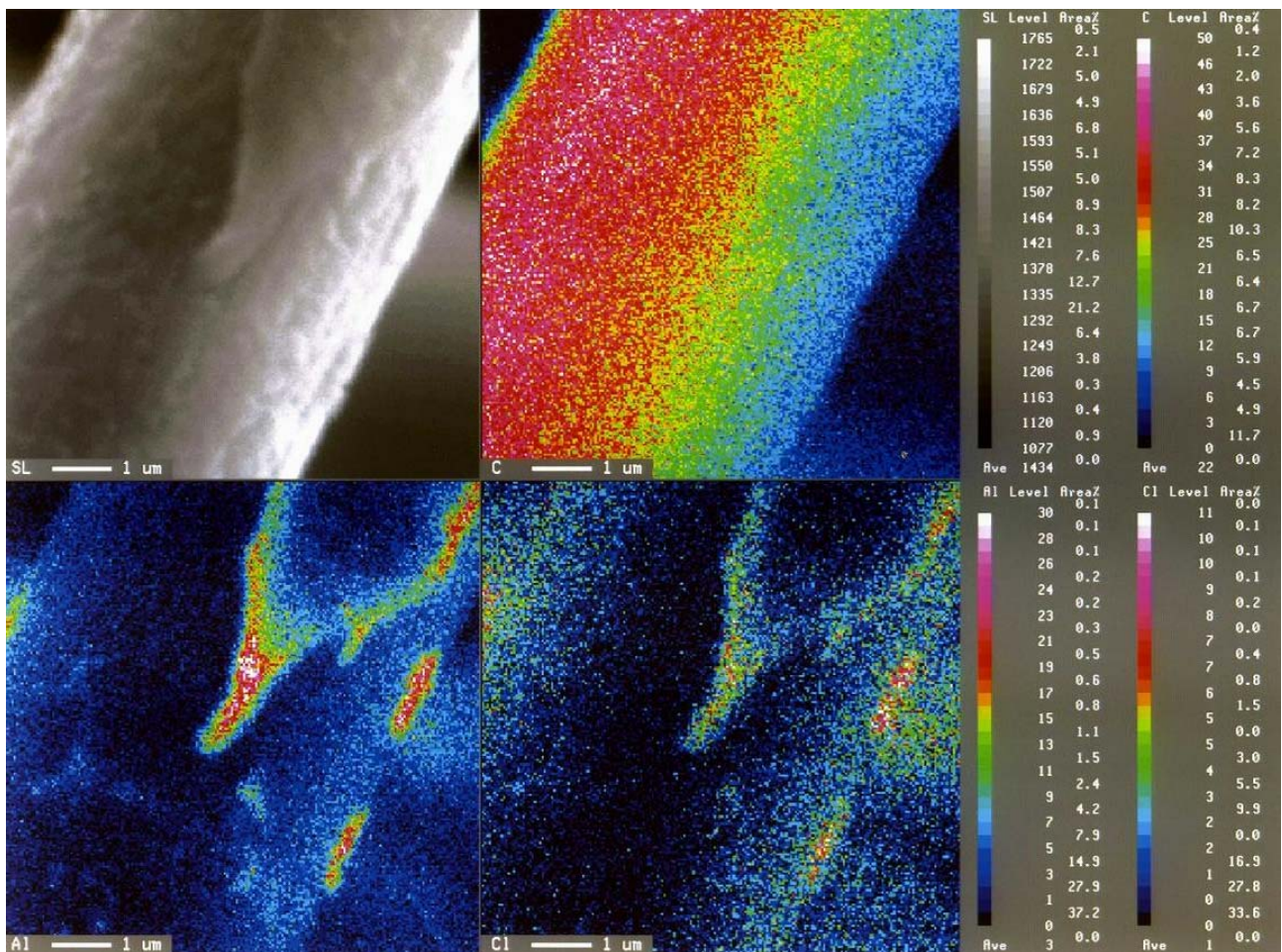


Fig.3-14 EPMA photograph on surface of carbon fiber extracted from coated carbon fiber composite materials

図 3-15 にコーティングした炭素繊維で作製した複合材料の粉末 X 線回折を示す。この図において、僅かではあるが  $Al_4C_3$  の回折ピークが確認された。炭素繊維とアルミニウムとの間で反応が生じていることを示している。



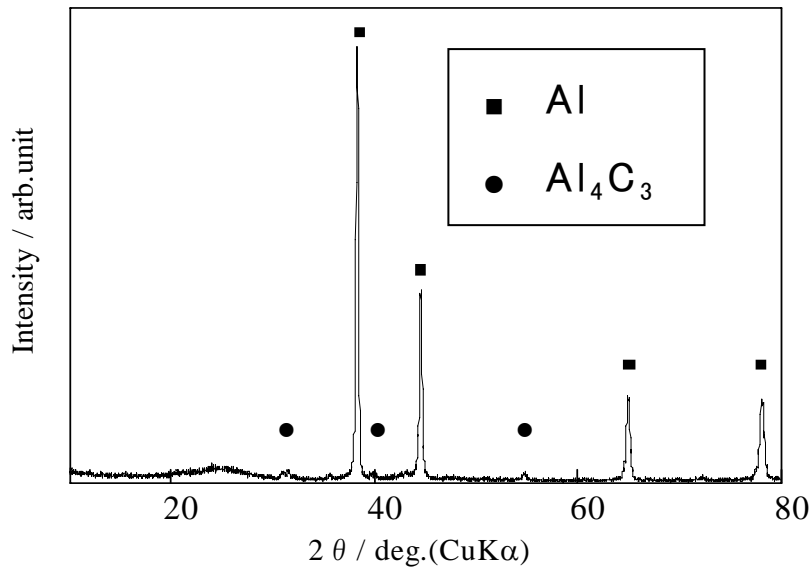


Fig.3-15 XRD pattern of composite material with coated carbon fiber

アルミニウム複合材料において、ピッチ系炭素繊維はアルミニウムとの界面で  $\text{Al}_4\text{C}_3$  はあまり生成しないが PAN 系炭素繊維は生成しやすいことが報告されており [5]，本実験でコーティングした炭素繊維の複合材料においても，その界面に  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成が認められた。

Asanuma らは  $\gamma$ -アルミナで  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の反応制御効果を報告している [6] が，この報告におけるアルミナは結晶質の  $\gamma$ -アルミナである。本実験のアルミナは非晶質であることが  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成に影響しているのではないかと考えられる。

本実験の場合，熔湯鍛造時に熔湯アルミニウムとコーティングされた炭素繊維が接触すると同時にアルミナ層を介して反応が起こり，炭素繊維表面形状が凹凸に変化していると思われる。次に，鍛造の圧力によってアルミナ層が炭素繊維の凹凸形状に沿う形で変形し，その後の冷却過程でアルミニウム，アルミナ層，炭素繊維との膨張率の差で，特にアルミナ層が厚い部分で炭素繊維からの剥離が起こり，空洞が発生したと考えられる。

### 3.3-2 単糸強度の引張試験結果と考察

表 3-1 及び図 3-16 に各工程の単繊維の引張強度結果を示す。ここで作製した複合材料に用いた炭素繊維は，コーティング処理を 3 回行ったものである。炭素繊維は耐薬品性に優れており， $1\text{mol}/\text{dm}^3$  濃度の塩酸に 48 時間浸漬しても強度低下は見られない。

単繊維の引張強度結果において，開繊処理後の単糸強度は開繊前に比べて低下が見られた。これは開繊処理によって繊維表面が傷つけられていることを示唆している。その強度低下率は 4.5%であった。コーティング乾燥後の単糸強度は開繊後に比べて向上が見られた。これはコーティングにより付着したアルミナ層が強度に貢献したためと言える。750°C 加熱処理では単糸強度の低下が

見られた。これは図 3-13(b)に示したとおり，加熱処理時に酸素が混入し，炭素繊維が酸化したためと思われる。コーティングしていない炭素繊維は原糸強度の 80.6%しか発現しなかったのに対し，コーティングした炭素繊維は原糸強度の 93.7%を発現していた。この結果から，コーティングする事によって炭素繊維の酸化に対する強度低下防止の効果が見られた。3回コーティングした炭素繊維を用いて作製した複合材料から取り出した単繊維の引張強度は初期強度に対して 79.1%を発現していた。一方，コーティングしていない炭素繊維を用いて作製した複合材料から取り出した単繊維の引張強度は初期強度に対して 73.3%まで低下していた。

Table 3-1 Monofilament tensile strength of each process

	non-coating process				
	Original	After spread process		After Heat-treatment (750°C)	After composite
Average [mN]	143.22	138.22		115.44	105.01
Minimum [mN]	123.455	120.950		86.311	71.852
Maximum [mN]	167.010	153.558		155.085	130.860
Standard deviation	12.77	11.67		16.83	14.45
Ratio to original	100.0	96.5		80.6	73.3

	coating process				
	Original	After spread process	After sol-gel coating	After Heat-treatment (750°C)	After composite
Average [mN]	143.22	138.22	143.87	134.24	113.29
Minimum [mN]	123.455	120.950	118.043	91.499	84.582
Maximum [mN]	167.010	153.558	179.952	162.352	145.120
Standard deviation	12.77	11.67	18.06	19.69	16.66
Ratio to original	100.0	96.5	100.5	93.7	79.1

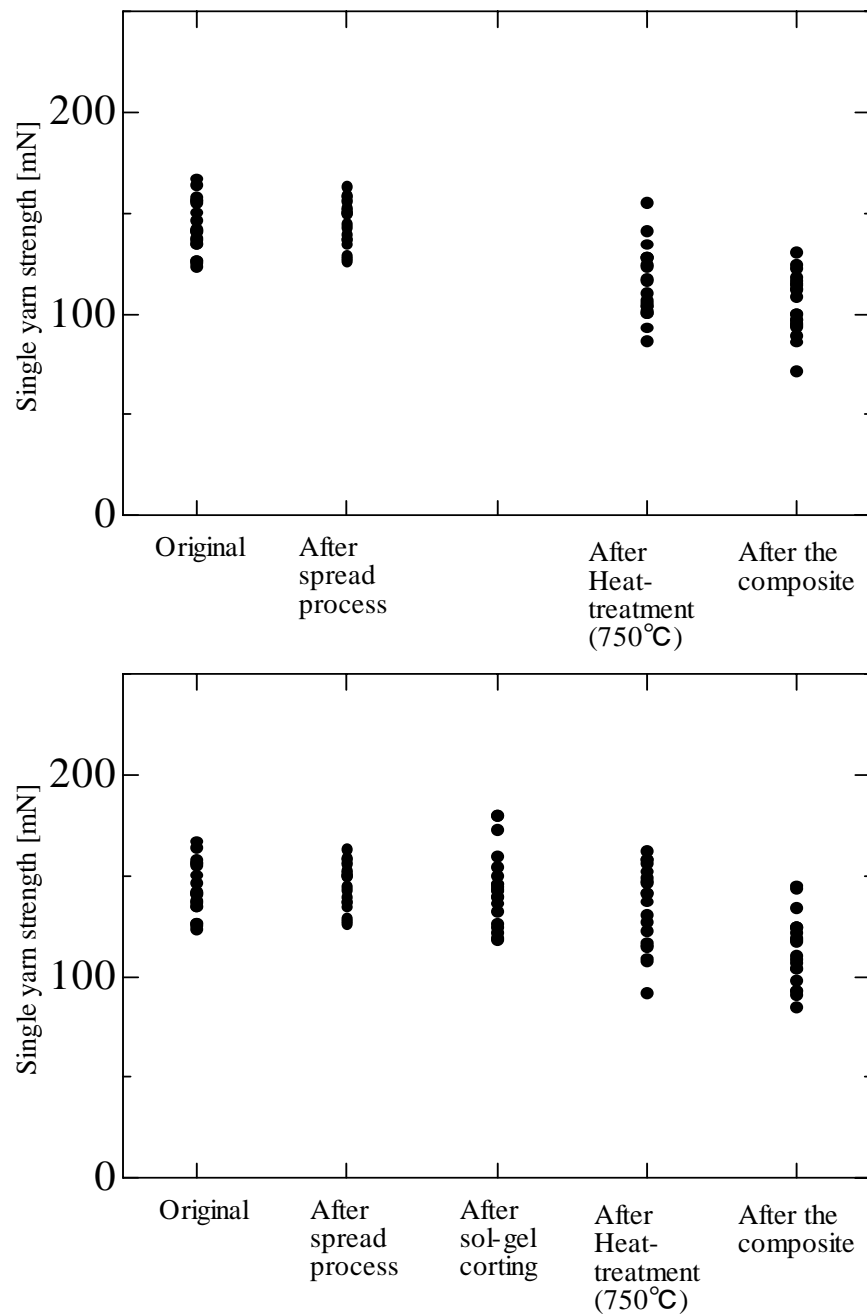


Fig.3-16 Monofilament tensile strength of each process

複合材料中の炭素繊維はコーティングの有無に関わらずいずれも強度低下は見られたが、アルミナ層のコーティングにより引張強度の低下を軽減する効果が見られた。また、その引張強度は初期の強度の約 80%を示しており、補強用繊維としての強度は十分に保持している。

### 3.3-3 複合材料の引張試験結果と考察

図 3-17 に 3 回コーティングして作製した複合材料とコーティング無しで作

製した複合材料の引張強度と本実験で使用したアルミニウムの応力-伸び率曲線を示す。ここで、試験に用いたアルミニウムの伸び率は 15.7%であったが、炭素繊維とアルミニウムの複合材料の伸び率が小さい事から、伸び率が 0.3%までの応力-伸び率曲線を示した。

本実験に用いたアルミニウムの最大点応力は 62.1MPa であった。コーティングしていない炭素繊維による複合材料では 120.2MPa となりアルミニウムの強度に比べて向上している。さらに、コーティングした炭素繊維による複合材料では 288.8MPa まで向上がみられた。いずれもアルミニウムの歪み-応力曲線よりも急勾配な直線を示しており、炭素繊維の特徴が出ている。

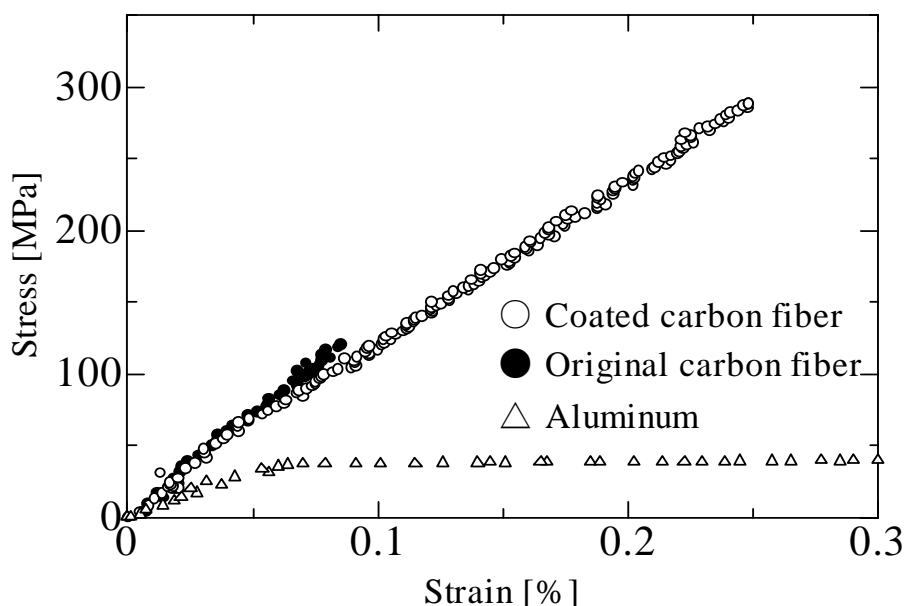


Fig.3-17 Tensile strength of composite materials

コーティングしていない複合材料とコーティングした複合材料を比較すると、破断伸び度、弾性率に差が見られる。コーティングしていない炭素繊維の複合材料は 0.08%の伸び率で破断したが、コーティングした炭素繊維の複合材料は 0.24%までの伸び率を示した。アルミニウム基炭素繊維複合材料の破断の機構は、 $Al_4C_3$ が多く生成すると応力伝達効率が高まり、クラックの進展が引張軸にほぼ垂直方向へ進展して瞬間的に材料破断を起こす[7]ことから、コーティングしていない炭素繊維の複合材料は歪みが小さく、破断強度及び破断伸び率が低い値となった。破壊の起点として、荒れた繊維表面に食い込んでいる部分に応力が集中し、CFから切れているものと想定される。しかし、コーティングすることで、 $Al_4C_3$ は生成するものの、界面にアルミナ層が存在する事で界面の強固な密着が緩和される。その強固な密着が緩和された結果クラック進展が抑えられ、伸び率が大きくなるものと考えられる。弾性率において、コーティングしていない複合材料の弾性率がコーティングした複合材料の弾性率よりわずかに高い傾向にあるのはこの影響が出ているものと考えられる。コーティン

グした炭素繊維複合材料の弾性率は 120.8GPa であり，コーティングしていない炭素繊維複合材料の弾性率は 125.5GPa であった．アルミニウムの弾性率は 70GPa であるので，本実験で得られた複合材料はコーティングの有無によらず炭素繊維へ応力は伝達されている．

複合材料の応力は  $\sigma = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m$  で理論計算値が求められる[9]． $\sigma_f$ は炭素繊維の強度で，Table 3-1 の値と繊維直径を  $7\mu\text{m}$  として計算される単糸強度は 2945MPa であり， $\sigma_m$ はアルミニウムの 62.1MPa， $V_f$ は 60%の一方方向材料である．これらから理論計算値は 1792MPa となる．本試験で作製した複合材料強度は 288.8MPa であり，理論計算値に対し低い値であった．複合材料中の界面の状態が複合材料強度に大きく影響しているといえる．

コーティングした炭素繊維を用いたアルミニウムの複合材料は図 3-18 で示したように炭素繊維へのアルミナ層の付着量で引張強度が異なることがわかる．

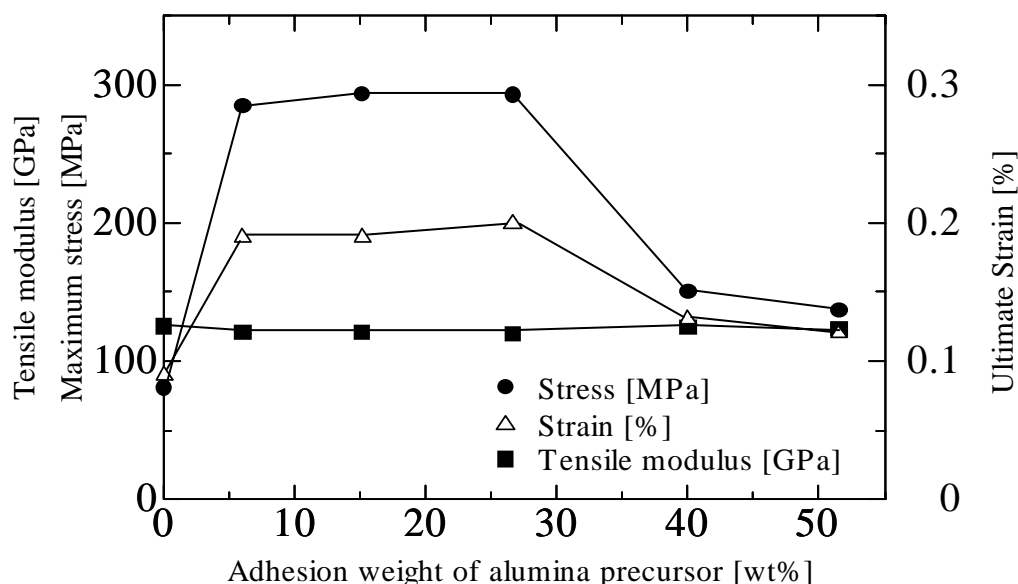


Fig.3-18 Relation between adhesion weight of alumina precursor and mechanical properties of composite materials. (Aluminum Matrix)

本実験では炭素繊維への付着量が 6~27wt%の範囲で破断強度，伸び率が向上することが確認された．付着量が 27wt%を超えると破断強度と伸び率は低下した．これはアルミナ層が厚くなることにより 750℃の予備加熱昇温時に発生したクラックが原因と考えられ，発生したクラックから熔湯アルミニウムが浸透して炭素繊維と熔湯アルミニウムが接触し， $\text{Al}_4\text{C}_3$ が表面上に生成したのではないかとと思われる．

弾性率はコーティングの濃度によらずほぼ同じ値を示しており，いずれの試料においても応力は炭素繊維へ伝達されていることが判った．

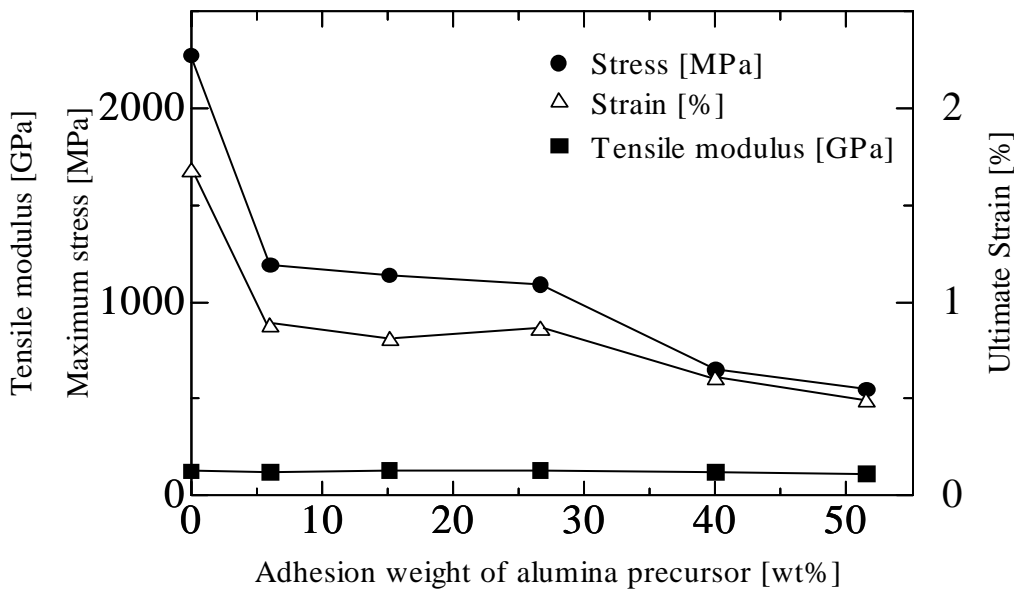


Fig.3-19 Relation between adhesion weight of alumina precursor and mechanical properties of composite materials (Epoxy Matrix)

図 3-19 に付着量を変えてコーティングした炭素繊維を用いたエポキシ樹脂との複合材料物性を示す。エポキシマトリックスとした場合，炭素繊維へのアルミナ付着量が増加するに連れて破断強度と伸び率が低下した。ここで用いた炭素繊維は原糸に対して表 3-1 に示したように酸化が原因と思われる強度低下はしているものの，複合材料の理論計算値に当てはめても大きく強度低下している。

アルミナ繊維とエポキシ樹脂の複合材料は繊維の強度を発現している[10]ことが報告されていることから，アルミナ層と炭素繊維の密着力がアルミナ層とエポキシの密着力に比べて弱いことを示している。また，アルミナ層が厚くなるほどクラックが発生することから，エポキシ樹脂が入り込んで CFRP 物性は上がるものと考えていたが，実験結果ではアルミナ層の増加とともに破断強度は低下した。これは，アルミナ層が厚くなることで破壊の起点が伸びの短いアルミナ層に生じやすくなっていると考えられる。

エポキシマトリックスとアルミニウムマトリックスの複合材料物性を比較すると，弾性率はほぼ同等の数値となっているが，アルミニウムマトリックス複合材料の破断強度と伸び率はエポキシマトリックスの複合材料の約 25%しか発現していない。コーティングした炭素繊維の複合材料においても  $Al_4C_3$  は生成していることから，この影響により低下していると思われる。

### 3. 4 まとめ

アルミニウムアルコキシドを用いたゾルーゲルコーティングにより表面を被覆した PAN 系炭素繊維を用いて作製した複合材料の機械的強度と複合材料の

状態を調査した。

PAN系炭素繊維の表面をゾルーゲルコーティングによりアルミナ層で被覆することによりアルミニウム中に均一に炭素繊維が分散した複合材料を作製することができた。

複合材料中のコーティングした繊維の周りにはアルミナ前駆体に由来する層が出来ており、その厚みはおおよそ100nmから300nmであった。

複合材料中の炭素繊維はコーティングの有無によらずアルミニウムと反応して $Al_4C_3$ が生成しており、炭素繊維表面が凹凸に変化する様子が見られた。

炭素繊維の表面変化の程度はコーティングの有無で僅かながら異なり、コーティングした繊維表面のほうが凹凸は少ないことがわかった。

複合材料から取り出した単繊維の引張強度から、アルミナ層のコーティングにより引張強度の低下を軽減する効果が見られた。

アルミニウムの強度の62.1MPaに比べてコーティングしていない炭素繊維による複合材料では120.2MPaとなり、さらに、コーティングした炭素繊維による複合材料では288.8MPaまで向上がみられた。

コーティングした炭素繊維で作製した複合材料の断面には繊維の外周に沿って空洞が観察され、コーティングしていない炭素繊維で作製した複合材料の断面にはそのような空洞は観察されなかった。

コーティング層はアルミニウムと炭素繊維の反応を防いでいないが、界面の強固な密着を阻害する効果から、その冷却過程において複合材料に空洞が生じているものと考えられる。 $Al_4C_3$ が生成することにより界面に強固な密着が形成され、応力伝達効率が高まり、コーティングしていない炭素繊維の複合材料は破断強度及び破断伸び率が低くなり、コーティングすることで $Al_4C_3$ は生成するものの、アルミナ層が存在する事で界面の強固な密着が緩和されて一部空洞が存在する。密着が緩和されることで引張軸に垂直な方向へのクラックの伝播を妨げたことにより応力集中が起こり難くなり、コーティングしていない炭素繊維よりも強度が高くなったと考えられる。

エポキシマトリクスとアルミニウムマトリクスの複合材料物性を比較すると、弾性率はほぼ同等の数値となっているが、アルミニウムマトリクスの破断強度と歪みはエポキシマトリクスの複合材料の約25%ほどしか発現しておらず、低いものであった。コーティングを行った炭素繊維のアルミニウム複合材料強度は、 $Al_4C_3$ による低下もあるが、アルミナ層と炭素繊維の密着力がエポキシに比べて弱いことも要因であることがわかった。

### < 第3章の参考文献 >

[1] 圓城敏男,池内健二,村上陽太郎,鈴木信幸; 溶接学会論文集, Vol.5, No.3, P317-323(1987)

[2] 福永秀春,栗山稔; 日本機械学会論文集(C), Vol.47, No.421, P1207-1215(昭和56-9)

[3] 福永秀春,合田公一; 日本機械学会論文集(A), Vol.50, No.453, P1054-1061(昭

59-5)

- [4] 炭素繊維懇話会；炭素繊維の応用技術,シーエムシー出版,P37(1986)
- [5] 大蔵明光；繊維強化複合金属の基礎,シーエムシー出版,P140(1985)
- [6] 浅沼博,大蔵明光；日本金属学会誌,Vol.48,No.12,P1198-1203(1984)
- [7] 落合庄治郎,北條正樹；日本複合材料学会誌,Vol.21,No.2,P37-46(1995)
- [8] 三木光範,福田武人,元木信弥,北條正樹；複合材料,共立出版社,P78(1997)
- [9] 安部康明,藤村和稔,堀北尚三；日本複合材料学会,Vol.6,No.3,P89-97(1980)



## 第4章 $\gamma$ -アルミナを被覆した炭素繊維とアルミニウムの複合材料

### 4.1 緒言

シランカップリング剤は一つの分子中に有機物との反応や相互作用が期待できる有機官能基と、アルコキシ基などの加水分解性基の両者を併せ持つ有機ケイ素化合物である。この特徴的な構造を利用し有機官能基を介して有機ポリマー等と、加水分解性基を加水分解、反応させることにより無機物表面等と化学結合を形成し、化学的性質の異なる両者を強固に結びつける働きをする。シランカップリング剤は、水により加水分解されてシラノールとなり、部分的に縮合してオリゴマー状態となる。続いて、無機質表面に水素結合的に吸着した後、無機材料を乾燥処理することで脱水縮合反応して強固な化学結合となる。ガラス繊維とは異なり、炭素繊維は酸化表面あるいは水酸基を持たない材料であることから炭素繊維とアルミナを結びつける効果は期待が薄い。第2章ではシランカップリング剤の添加によりアルミナ前駆体膜の形成に効果が見られたが、アルミナ前駆体膜は $\gamma$ -アルミナの結晶質になる妨げとなっていることも判った。第3章ではこの非晶質と思われる $\gamma$ -アルミナ層を通過してアルミニウムと炭素繊維の反応が生じていること、そしてその複合材料強度は理論計算値に対し低い値となることも判った。Asanuma らの報告[1-2]によるアルミナ層は結晶質の $\gamma$ -アルミナであることから、アルミナ層の結晶形態に問題があると考えられる。

アルミナコーティング膜を作製する溶液として市販されているアルミナゾル[3]の一つに川研ファインケミカルアルミゾル 10がある。このアルミゾルはアルミニウムアルコキシドの精製品を原料として製造したアルミナゾルで、水を分散媒としたペーマイト型アルミナのコロイド溶液である。表 4-1 にその仕様を示す。

Table 4-1 Specification of Alumina Sol[4]

$\text{Al}_2\text{O}_3$ (w/w%)	10.0
比重(25°C)	1.08~1.09
pH(25°C)	3.5~4.2
粒子形状	粒状
粒子径(nm)	10~20
結晶形	ペーマイト
粘度(mPa·s/25°C)	<50

そこで、結晶質の $\gamma$ -アルミナ層を表面に処理した炭素繊維を用いたアルミニウム複合材料を作製し、それらの機械物性を評価した。

### 4.2 試験方法

試験に用いた炭素繊維は汎用タイプの PAN 系炭素繊維 HTA-12K (フィラメント数 12000 本, 弾性率 235GPa, 引張強度 3920MPa, 東邦テナックス製)で

ある。この炭素繊維束を開織処理装置（ハーモニー産業製）を用いて開織して、約 7mm であった繊維束幅を 20mm まで広げた。

コーティング溶液はアルミゾル 10 を蒸留水に添加して作製した。このときのアルミゾル 10 の濃度は Al のモル濃度が 0.0125, 0.05, 0.2mol/dm<sup>3</sup>となるように調整した。

開織した炭素繊維は所定の濃度で調製されたコーティング溶液に浸漬し、自動ディップコーター(SDI社製)により 1mm/min の速度で引上げた。その後、常温で 2 時間乾燥し、さらに、120℃で 2 時間熱処理してアルミナ層を形成させた。

コーティングした炭素繊維を一方向に積層し、プリフォームを作製した。プリフォーム中の炭素繊維体積含有率（以下 Vf%と略す）は 60%とした。このプリフォームをアルゴン雰囲気電気炉中で 750℃の温度で 2 時間加熱した。アルミニウムのインゴット(New Zealand Aluminum Smelters Limited 製：純度 99.8%)は 750℃の各温度で溶解し、予備加熱したプリフォームを熔湯鍛造金型に投入した後に溶解したアルミニウムを流し込み、30ton プレス機（共立産業製）で加圧してプレス機のスโตรーク変化が見られなくなるまで加圧を続けた。このときの圧力は 40MPa であり、加圧時間は 10 分であった。その後、常圧で室温まで自然冷却して試料を得た。

また、複合材料作成時の温度の影響を調査するため、アルミニウムの熔湯温度とプリフォームの予備加熱温度を 670～830℃まで変更して複合材料を作製した。コーティング溶液の濃度を 0.05mol/dm<sup>3</sup>とし、アルミニウムの熔湯温度とプリフォームの予備加熱温度を変更する以外の条件は従来と同様に行った。

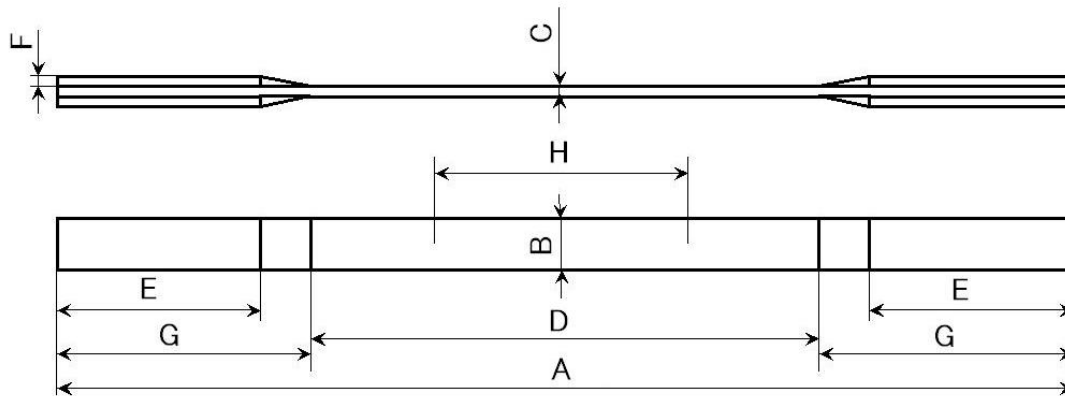
繊維表面状態、コーティング状態観察には走査型電子顕微鏡（SEM, 日立製作所製 S-800, 日本電子製 JSM-6390IH, EDX 付属）を用いて観察した。加速電圧 10kV で観察した。複合材料からの炭素繊維取り出しについては、複合材料を 1mol/dm<sup>3</sup>濃度の塩酸中に浸し、アルミニウムを除去して採取した。

複合材料におけるコーティングの形成状態は電子プローブマイクロアナライザー（EPMA, 日本電子, JXA-8900RL）で観察した。加速電圧は 15kV とした。断面観察する試料はクロスセクションポリッシャー（日本電子, SM-09010）により作製した。

炭素繊維の単糸強度の測定は万能引張試験機（オートグラフ, 島津製作所製, AGS-1kNG）を用いた。測定試料は工程毎に炭素繊維単繊維を各 20 本抜き出し、JIS R 7601 に基づいて行った。なお、複合材料からの炭素繊維取り出しについては、複合材料を 1mol/dm<sup>3</sup>濃度の塩酸中に浸し、アルミニウムを除去して採取した。

複合材料の引張強度等の測定は万能引張試験機（オートグラフ, 島津製作所製, AG-IS100kN）を用いた。ひずみの測定はビデオ式非接触伸び計（島津製作所製, DVE-201）を用いた。測定試料は作製した複合材料から図 4-1 に示した試験片を作製し、JIS H 7405 に基づきクロスヘッド速度 1mm/min で測定した。試験片に接着したタブはアルミニウム（A2024）とし、接着剤はアラルダ

イト 2011 を用いた。



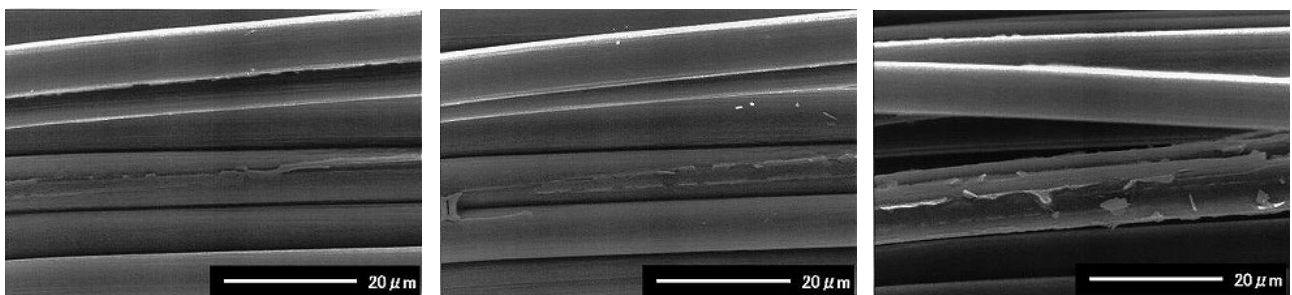
試験片の部位	試験片寸法
A 全長	200
B 幅	10±0.1
C 厚さ	20
D 平行部長さ	100±0.1
E つかみ部の長さ	40
F タブの厚さ	20
G タブの長さ	50
H 標点距離	50±1.0

Fig.4-1 Making method of the specimen

#### 4. 3 試験結果と考察

##### 4.3-1 コーティングの形成状態と考察

図 4-2 にアルミナゾルをコーティングした炭素繊維表面の SEM 写真を示す。



a) 0.0125 mol//dm<sup>3</sup>

b) 0.05 mol//dm<sup>3</sup>

c) 0.2 mol//dm<sup>3</sup>

Fig.4-2 The SEM photograph of the carbon fiber surface formed by the coating liquid that changed Alumina sol density

図 4-2 の結果からいずれの炭素繊維表面においても付着物が認められ，アルミナゾル濃度 0.2mol/dm<sup>3</sup>では付着物の斑が見られた．これらの EPMA 写真を

図 4-3 に示す.

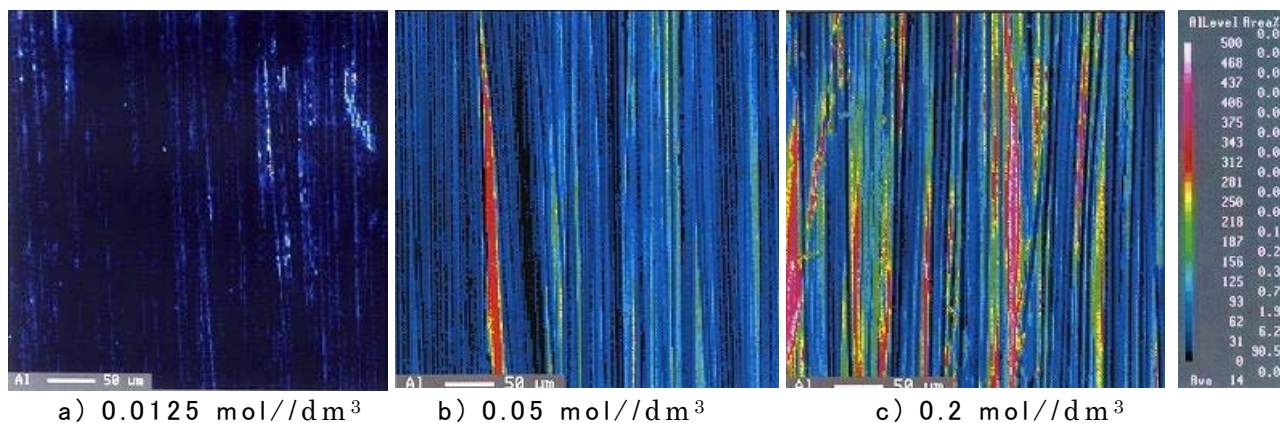


Fig.4-3 The EPMA photograph of the carbon fiber surface formed by the coating liquid that changed Alumina sol density

図 4-3 の結果から，炭素繊維表面にはアルミニウム元素の分布が確認され，炭素繊維表面はアルミナゾルのコーティングにより作製されたアルミナ層で覆われていることが認められた．また，その分布状態から， $0.2\text{mol/dm}^3$  以外の濃度では均一にコーティングされていることが判った．

全章の試験において，冷却速度を緩やかにする事で冷却時の亀裂や剥離は抑えられることから，各濃度でコーティングした炭素繊維を常温から  $750^\circ\text{C}$  までの昇温速度を  $0.5^\circ\text{C/min}$ ， $750^\circ\text{C}$  での保持時間を 2 時間， $750^\circ\text{C}$  から常温までの冷却速度を  $1.0^\circ\text{C/min}$  として膜の状態を調査した．図 4-4 に  $750^\circ\text{C}$  加熱処理後の SEM 写真を，図 4-5 に  $750^\circ\text{C}$  加熱処理後の EPMA 写真を示す．

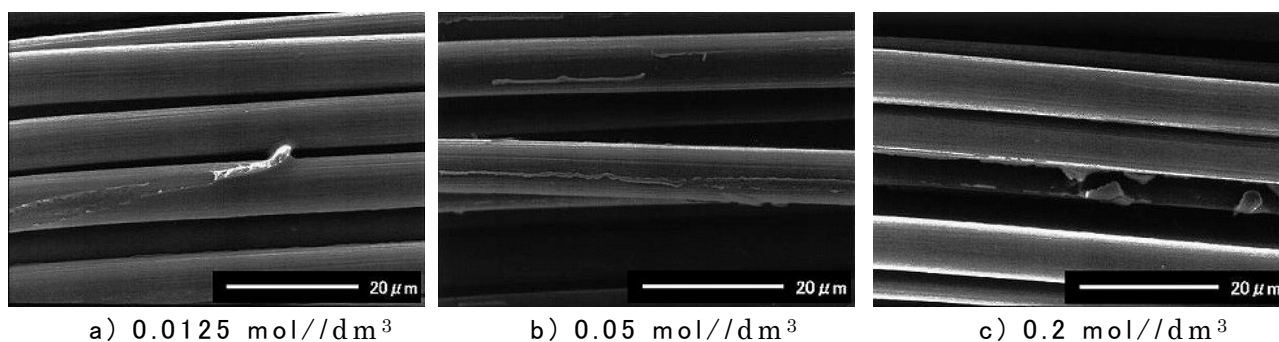
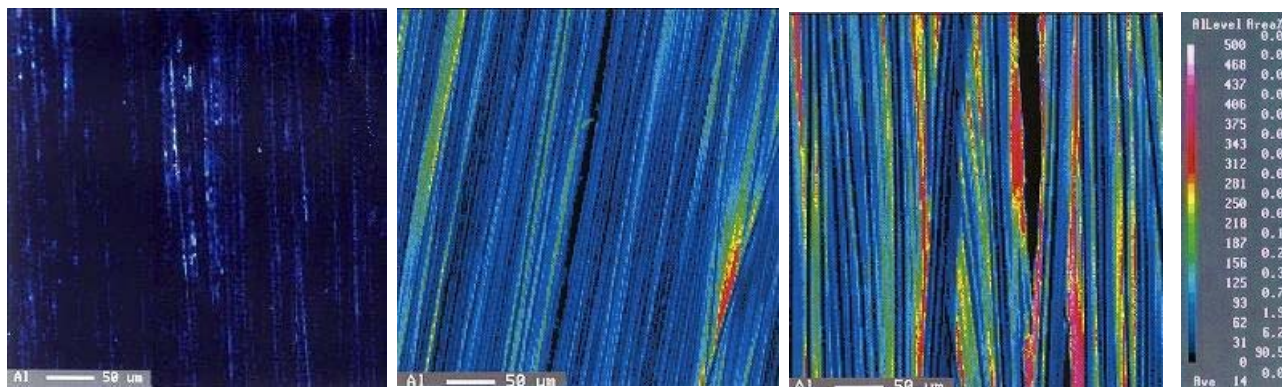


Fig.4-4 The SEM photograph of the carbon fiber surface formed by the coating liquid that changed Alumina sol density (After  $750^\circ\text{C}$ -heat)



a) 0.0125 mol//dm<sup>3</sup>      b) 0.05 mol//dm<sup>3</sup>      c) 0.2 mol//dm<sup>3</sup>

Fig.4-5 The EPMA photograph of the carbon fiber surface formed by the coating liquid that changed Alumina sol density (After 750°C-heat)

図 4-4 および図 4-5 の結果から、750°C 加熱処理後もアルミナ層は炭素繊維表面に存在しており、0.0125mol/dm<sup>3</sup>、0.05mol/dm<sup>3</sup> の濃度においては均一に被覆していることが判った。

図 4-6 にコーティングに用いた溶液を 120°C で乾燥し、アルゴン雰囲気にて 750°C で焼成して得た固形物を粉碎して XRD 測定した結果を示す。

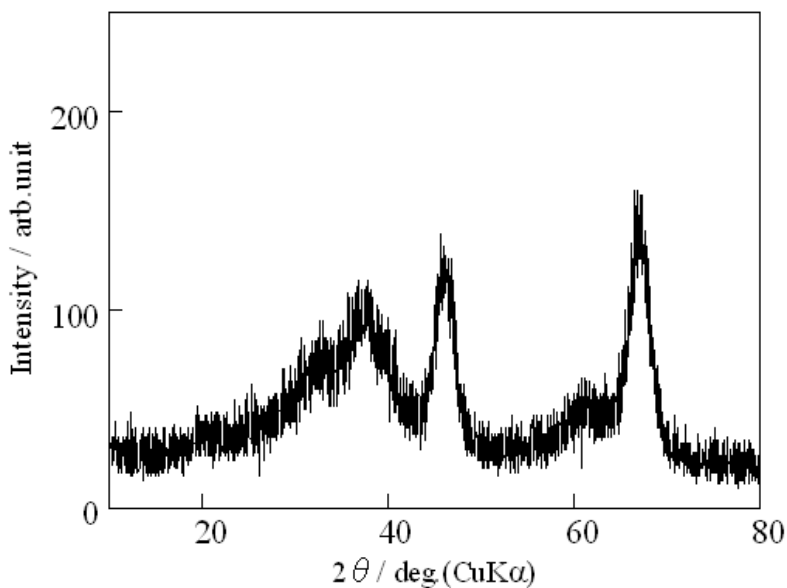


Fig.4-6 The XRD measurement of Alumina-sol

図 4-6 において  $\gamma$ -アルミナのピークが見られた。アルミゾル 10 はアルゴン雰囲気においても 750°C - 2 時間の熱処理で結晶質の  $\gamma$ -アルミナとなることが判った。

図 4-7 に複合材料断面の EPMA 写真を示す。FE-EPMA のような鮮明な画像ではないが炭素繊維の周りには酸素の分布が見られることから、コーティング膜は炭素繊維を被覆した状態で複合材料中に存在する事が認められた。

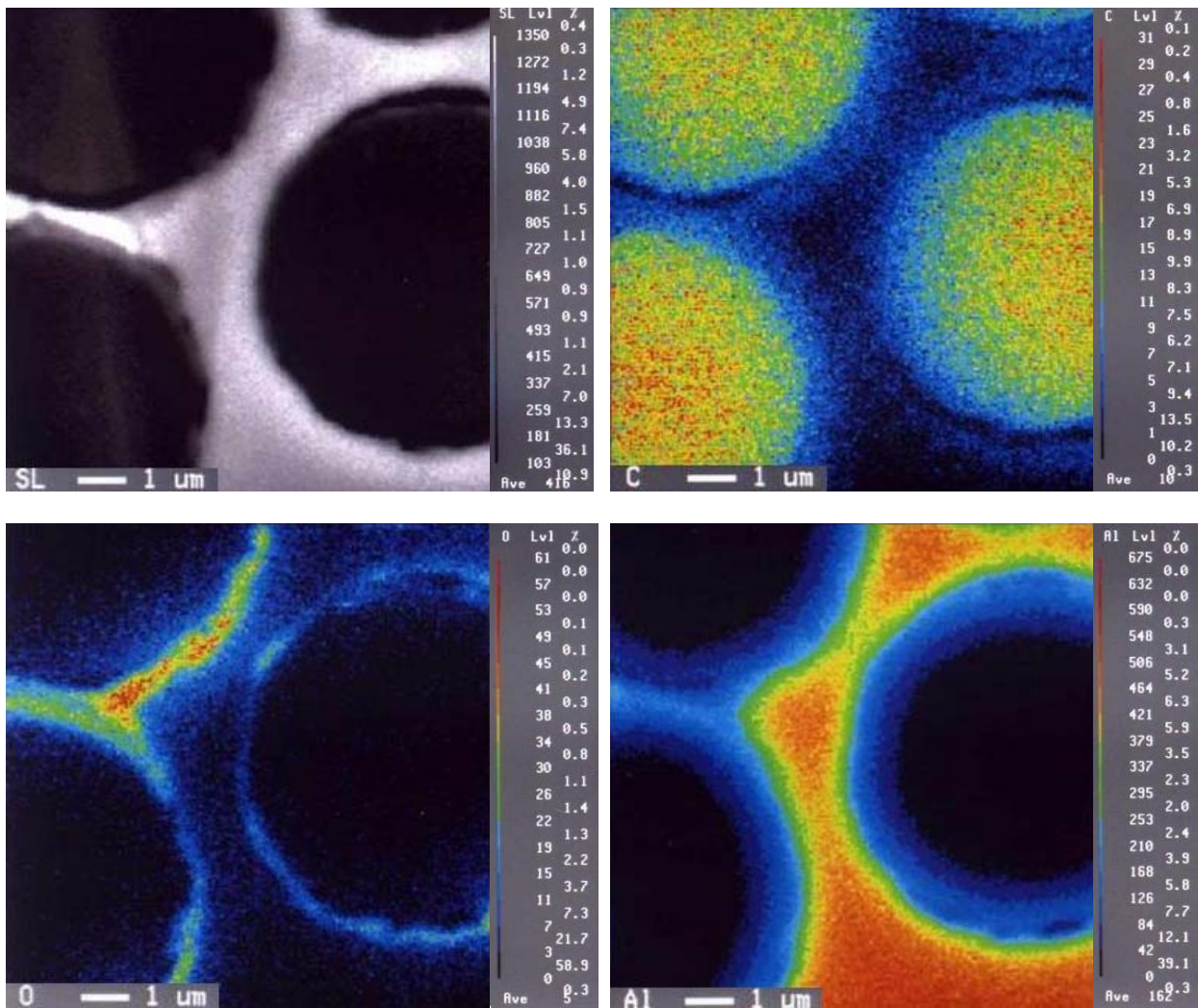


Fig.4-7 EPMA photograph in composite materials section of coated carbon fiber

図 4-7 の炭素の元素分布状態から炭素繊維の周囲に空洞が存在している事がわかる。その空洞部分の酸素の元素分布状態から、空洞を隔ててアルミナ層が存在していることがわかる。また、マトリクスであるアルミニウム中に炭素が存在している事から、炭素繊維とアルミニウムが反応していることが想定される。

#### 4.3-2 複合材料の引張試験結果と考察

表 4-2 にアルミナゾルの濃度を変えてコーティングした炭素繊維で作製した複合材料を  $1\text{mol/dm}^3$  濃度の塩酸に 48 時間浸漬し、アルミニウムを溶解して得た炭素繊維の単糸強度を示す。コーティングした炭素繊維の複合材料から抽出した繊維強度は原糸強度の約 80%を示し、コーティングしていない炭素繊維複合材料から抽出した繊維強度よりも高い値を示した。

Table 4-2 Monofilament tensile strength in composite materials

	Original	Uncoated	Density of coating liquid		
			0.0125 [mol/dm <sup>3</sup> ]	0.05 [mol/dm <sup>3</sup> ]	0.2 [mol/dm <sup>3</sup> ]
Average [mN]	143.22	105.01	111.87	115.67	115.85
Minimum [mN]	123.455	71.852	86.311	92.857	91.499
Maximum [mN]	167.010	130.860	140.860	143.790	145.120
Standard deviation	12.77	14.45	14.17	13.27	12.97
Ratio to original	100.0	73.3	78.1	80.8	80.9

表 4-3 にアルミナゾルの濃度を変えてコーティングした炭素繊維で作製した複合材料物性を，図 4-8 にアルミナゾル濃度 0.05mol/dm<sup>3</sup> でコーティングした炭素繊維のアルミニウム複合材料とコーティングしていない炭素繊維のアルミニウム複合材料の応力-歪み曲線を示す。

Table 4-3 Physical properties of composite materials

Density	Maximum Stress	Ultimate Syrain	Tensile modulus
[mol/dm <sup>3</sup> ]	[MPa]	[%]	[GPa]
0	127.6	0.0882	132.7
0.0125	249.7	0.20022	126.7
0.05	287	0.24625	124.1
0.2	235.2	0.211	120.9

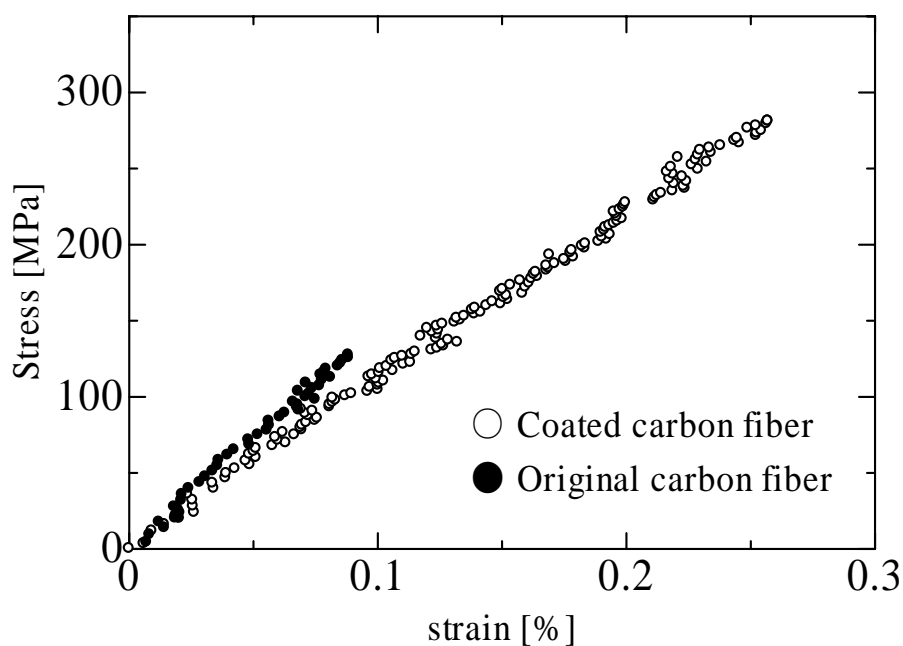
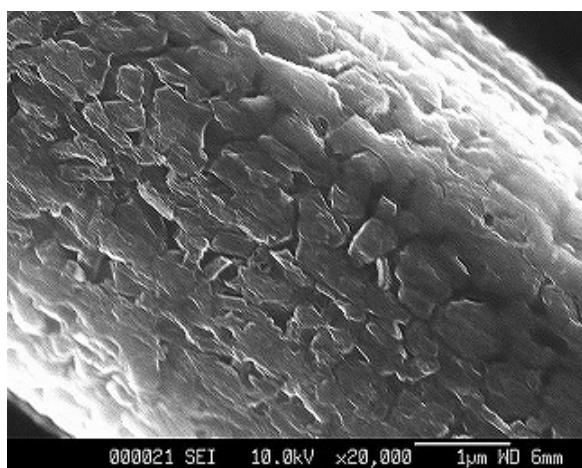


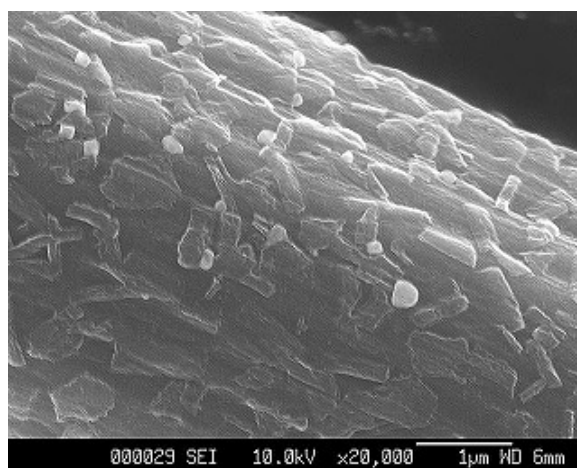
Fig.4-8 Strain-Stress curve of composite materials

本実験に用いたアルミニウムの最大点応力は 62.1MPa である。コーティングしていない炭素繊維による複合材料では 127.6MPa を示しアルミニウムの強度に比べて向上している。さらに、コーティングした炭素繊維による複合材料では 287.0MPa まで向上がみられた。しかし、前章の非晶質と思われるアルミナ層で被覆した炭素繊維のアルミニウム複合材料物性が 288.8MPa であり、ほぼ同じ値となっていた。

複合材料を 1mol/dm<sup>3</sup> 濃度の塩酸に 48 時間浸漬し、アルミニウムのみを溶解して得た炭素繊維の表面状態を図 4-9 に示す。



(a) Uncoated



(a) coated

Fig.4-9 SEM photograph on surface of Carbon fiber extracted from composite materials

複合材料から取り出した炭素繊維の表面にはコーティングの有無によらず凹凸が見られた。この部分の元素分析を行った結果を図 4-10 に示す。その結果、炭素元素以外は検知されないことから、炭素繊維の形状変化による凹凸であることが判った。

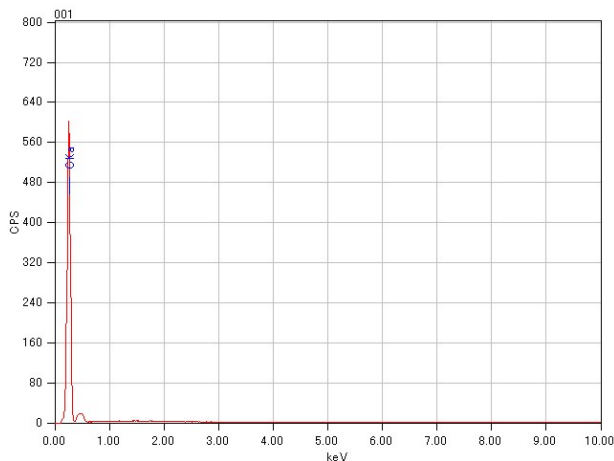


Fig.4-10 Elementary analysis on surface of carbon fiber where shape changes



#### 4.3-3 複合材料作製温度変更による引張試験結果と考察

表 4-4 に温度を変更して作製した複合材料の物性を示す。各温度で作製した複合材料物性に大きな違いは見られない。アルミニウム熔湯温度が高くなるほど  $Al_4C_3$  の生成量が増加することは知られており [5]，界面反応層が厚くなると，破壊強度は低下することも報告されている [6]。本実験におけるアルミナ層で被覆した炭素繊維においても，複合の際に生じる炭素繊維とアルミニウムの反応はアルミナ層を介して生じることから，複合材料作製時の温度が高いほど  $Al_4C_3$  の生成量も増加していると思われる。しかし，炭素繊維表面のアルミナ層が界面の  $Al_4C_3$  による強固な密着を阻害する効果により，生成量に関わらない結果となったものと推察する。

Table 4-4 Physical properties of composite materials

Temperature of aluminum	Temperature of prepreg	Maximum Stress	Ultimate Strain	Tensile modulus
[°C]	[°C]	[MPa]	[%]	[GPa]
670	670	286.7	0.24612	123.7
710	710	279.4	0.23875	125.6
750	750	287	0.24625	124.1
790	790	292.1	0.25214	123.2
830	830	289.7	0.24886	124.0

#### 4.4 まとめ

結晶質の  $\gamma$ -アルミナ層を表面に処理した炭素繊維を用いたアルミニウム複合材料を作製し，それらの機械物性を評価した。

水分散型のアルミゾナゾルを用いて炭素繊維へアルミナ層をコーティングすることは可能であり，また，均一にコーティングできる濃度範囲があることがわかった。この濃度範囲で作製したアルミナ層は  $750^\circ\text{C}$  の加熱処理においても亀裂や剥離を起こさず，炭素繊維に均一に形成されていた。

水分散型のアルミゾナゾルはアルゴン雰囲気においても， $750^\circ\text{C}$  の加熱処理で  $\gamma$ -アルミナの結晶になることが確認された。

アルミニウムの強度は  $62.1\text{MPa}$  であるが，コーティングしていない炭素繊維で作製した複合材料は  $127.6\text{MPa}$  となり，さらに，コーティングした炭素繊維で作製した複合材料は  $287.0\text{MPa}$  まで強度が向上した。

アルミニウムと複合することにより複合材料中の炭素繊維表面は凹凸に変化する様子が見られた。炭素繊維の表面変化の程度はコーティングの有無で僅かながら異なり，コーティングした繊維表面のほうが凹凸は少なくなることがわかった。

複合材料中の炭素繊維の強度は高い値を示したが，複合材料の強度が理論強度に対して低い値であること，複合材料中の炭素繊維表面が凹凸に変化していることから，炭素繊維とアルミニウムの反応が生じて，界面に脆弱な  $Al_4C_3$  が

生成しているものと思われる． $\gamma$ -アルミナの結晶形態を持つアルミナ層で被覆した炭素繊維においても，複合の際に生じる炭素繊維とアルミニウムの反応はアルミナ層を介して生じることが判った．

< 第 4 章の参考文献 >

- [1] 浅沼博,大蔵明光 ; J.Japan Inst.Metals,Vol.48,No.12,P1198-1203(1984)
- [2] 浅沼博,大蔵明光 ; J. Japan Inst. Metals,Vol.48,No.11,P1119-1126(1984)
- [3] 特開平 7-10535
- [4] 川研ファインケミカル(株) ; アルミゾル 10 カタログ
- [5] E.Nakata, Y.Kagawa, J.Materials Science Letters 4(1985)61-62
- [6] Arthur G. Metcalfe ; J.Compo.Matels,Vol.1,No.4,P356-365(1967)

## 第 5 章 高弾性型炭素繊維とアルミニウムの複合材料

### 5. 1 緒言

PAN 系炭素繊維は製造時の熱処理条件によって低弾性率ではあるが高強度タイプ、高い弾性率を示す高弾性タイプが製造される。[1-2] この製造条件の違いにより繊維の表面及び内部の構造は大きく異なってくる。[3]

炭素繊維は不完全な黒鉛微結晶の集合体からなり、結晶網面が繊維軸上に配列した構造である。炭化温度が高いほど黒鉛結晶は成長して繊維軸方向への結晶網目の配列は良くなり、弾性率は高くなる[4]。このような構造の差は金属マトリクスとの反応にも大きく影響する。炭素繊維と熔湯アルミニウムは濡れ難く、黒鉛質のものほどその傾向が強い。それに対して高強度タイプは熔湯アルミニウムと接触することで大きな劣化が生じる。炭素繊維強化アルミニウムの強度において、高強度タイプで強度が出ないのは、外表面に周縁原糸が多く、被覆が存在してもなお Al との劣化反応が進みやすいためとの報告がされている。[5]

黒鉛質である高弾性糸は反応が生じにくい[6]が、ぬれ難い[7]ことは複合化の妨げとなる。第 3 章及び第 4 章においては複合材料におけるゾルゲルコーティングによるアルミナ層の効果を評価した。炭素繊維とアルミニウムの間にアルミナ層を配置させる事で複合材料強度の向上が見られた。しかし、複合則で計算される値に対して低い値であった。これは、炭素繊維とアルミニウムの反応がアルミナ層を通過して反応し、生成した脆弱な  $Al_4C_3$  の影響があると考えられる。炭素繊維とアルミニウムの反応は生じたが、アルミナ層を配置させる事で炭素繊維強度の低下を防ぐ効果が確認された。また、炭素繊維がアルミニウム中に均一に分散された材料となることも確認されており、塗れ性改善に期待が出来る。

そこで  $Al_4C_3$  生成の少ないとされる高弾性炭素繊維を用いて複合材料を作製し、それらの機械物性を評価した。

### 5. 2 試験方法

試験に用いた炭素繊維は東邦テナックス製の各弾性率の品番を入手し、それぞれ開織処理装置（ハーモニー産業製）を用いて開織した。炭素繊維の品番とその開織処理巾を表 5-1 に示す。

Table 5-1 Carbon fiber used for examination

Grade		HTA12K	IM600-24K	UM40-12K	UM55-12K
Tow Sizes		12000	24000	12000	12000
Yield	[g/1000m]	800	810	385	360
Tensile Strength	[MPa]	3920	5790	4900	3820
Tensile Modulus	[GPa]	235	285	380	540
Strain	[%]	1.7	2	1.2	0.7
Filament Diameter	[ $\mu$ m]	7	5	4.8	4.4
Density	[g/cm <sup>3</sup> ]	1.77	1.8	1.78	1.92
original wide	[mm]	7	7	4	4
spreaded wide	[mm]	20	25	10	10

ゾルーゲルコーティング溶液原料の金属アルコキシドはアルミニウムセカンダリーブトキシド ( $\text{Al}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3$  以下 ASBD と略す) を用いた。溶剤には 2-プロパノールを用いた。カップリング剤として (N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$  アミノプロピルトリメトキシシラン以下 SICA) を用いた。

ASBD を 2-プロパノールに溶解し、 $0.05\text{mol/dm}^3$  で濃度調整した後、 $80^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱還流後、室温まで冷却し、室温で 1wt% の SICA を添加後 2 時間攪拌し、コーティング溶液を得た。

開織した炭素繊維は所定の濃度で調製されたコーティング溶液に浸漬し、自動ディップコーター (SDI 社製) により  $1\text{mm/min}$  の速度で引上げた。その後、常温で 2 時間乾燥し、さらに、 $120^\circ\text{C}$  で 2 時間熱処理してアルミナ前駆体を形成させた。

コーティングした炭素繊維を一方向に積層してプリフォームを作製した。コーティングしていない炭素繊維は開織処理のみ行い、一方向に積層してプリフォームを作製した。プリフォームの Vf% は 60% とした。このプリフォームをアルゴン雰囲気電気炉にて  $750^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱した。アルミニウムのインゴット (New Zealand Aluminum Smelters Limited 製: 純度 99.8%) は  $750^\circ\text{C}$  で溶解し、予備加熱したプリフォームを熔湯鍛造金型に投入した後に溶解したアルミニウムを流し込み、30ton プレス機 (共立産業製) で加圧してプレス機のストローク変化が見られなくなるまで加圧を継続した。このときの圧力は  $40\text{MPa}$  であり、加圧時間は 10 分であった。その後、常圧で室温まで自然冷却して試料を得た。

繊維表面状態、コーティング状態及び複合材料の断面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製, JSM-6390IH, JSM-6320F) を用いて観察した。断面観察する試料はクロスセクションポリッシャー (日本電子, SM-09010) で作製した。なお、複合材料からの炭素繊維取り出しについては、複合材料を  $1\text{mol/dm}^3$  濃度の塩酸中に浸し、アルミニウムを除去して採取した。

複合材料の引張強度等の測定は万能引張試験機 (オートグラフ, 島津製作所

製, AG-IS100kN) を用いた. ひずみの測定はビデオ式非接触伸び計 (島津製作所製, DVE-201) を用いた. 測定試料は作製した複合材料から試験片 (幅 10mm, 厚み 2mm, 長さ 200mm) を切出し, JIS H 7405 に基づいて測定した.

### 5.3 試験結果と考察

#### 5.3-1 炭素繊維の表面状態及び複合材料断面観察結果と考察

図 5-1 にコーティングした炭素繊維表面の EPMA 写真を示す. どの弾性率の炭素繊維においてもアルミニウムの元素が均一に分布している. コーティングによるアルミナ前駆体は良好に形成していることが確認された.

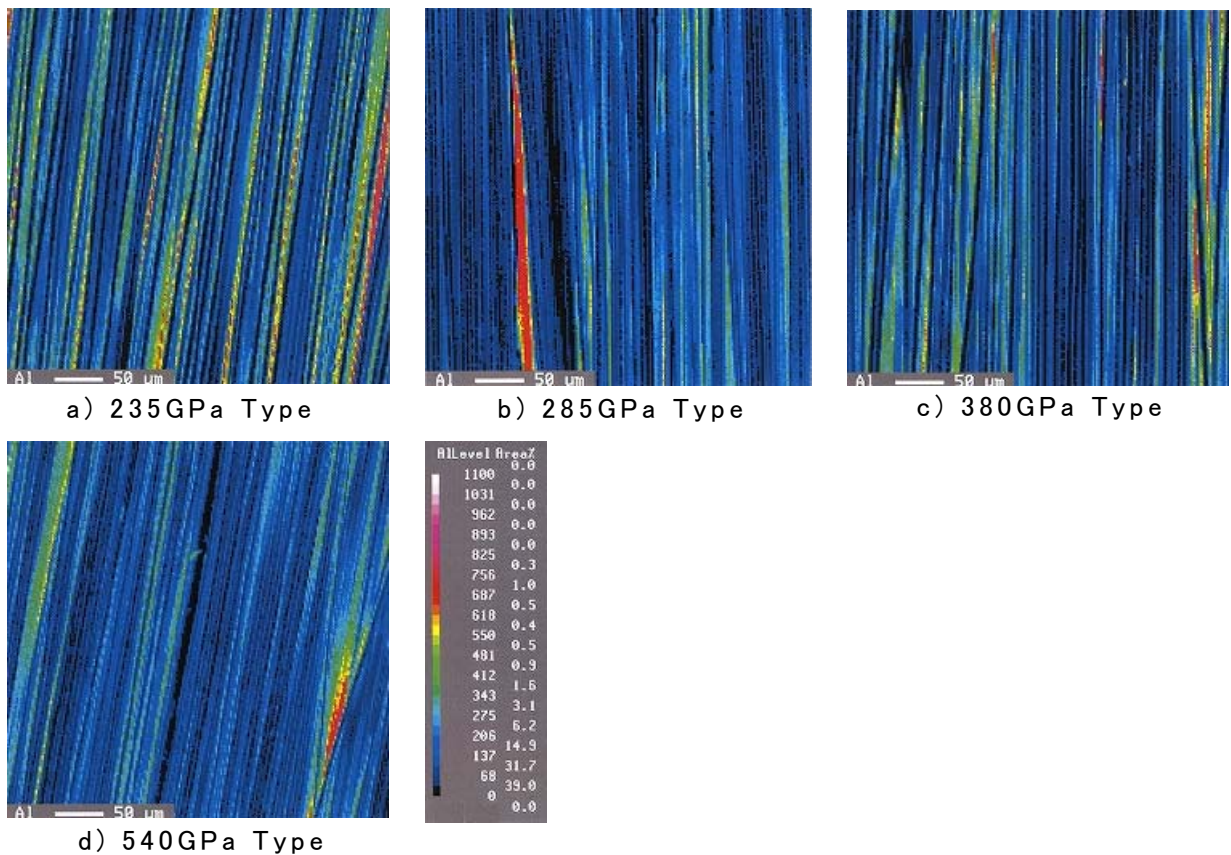
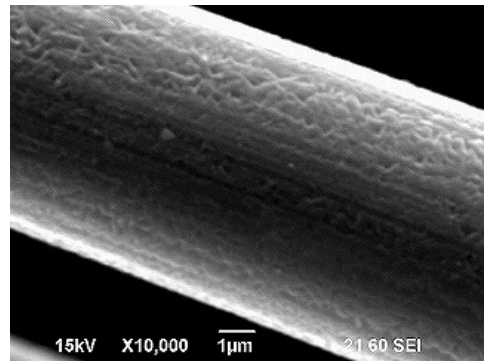
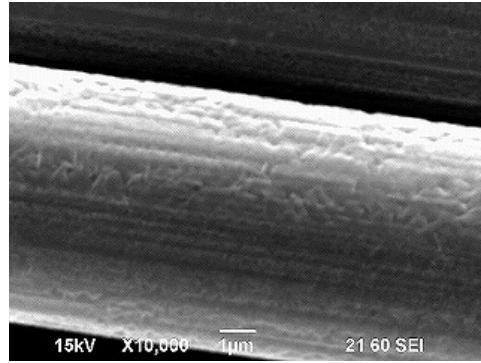


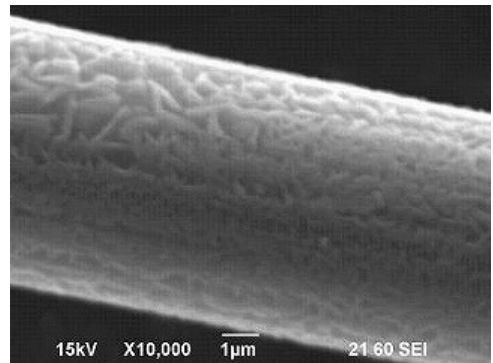
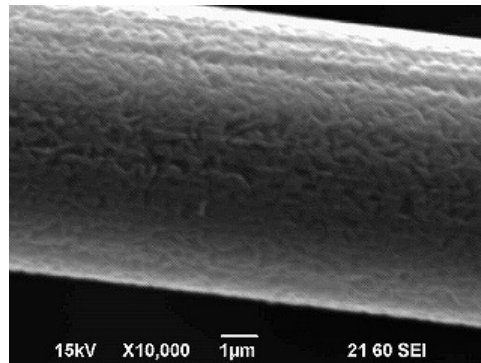
Fig.5-1 The EPMA photograph of the different elasticity modulus carbon fiber surface formed by the coating

弾性率が異なる各々の炭素繊維で作製したアルミニウム複合材料を  $1\text{mol/dm}^3$  濃度の塩酸に 48 時間浸漬し, アルミニウムのみを溶解して得た炭素繊維の表面状態を図 5-2 に示す.

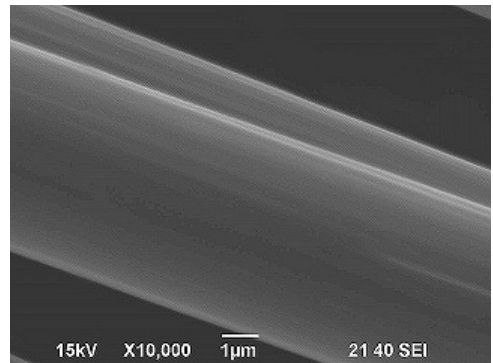
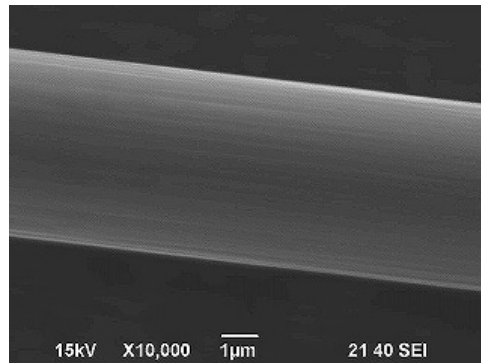
a) 235GPa  
Type



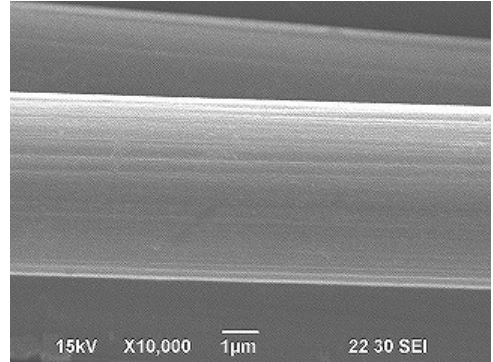
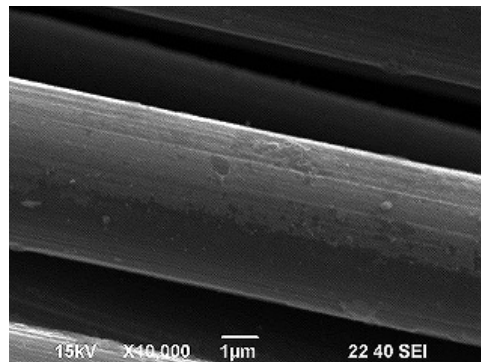
b) 285GPa  
Type



c) 380GPa  
Type



d) 540GPa  
Type



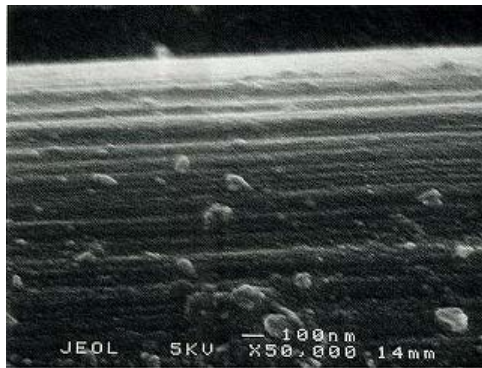
Uncoated

coated

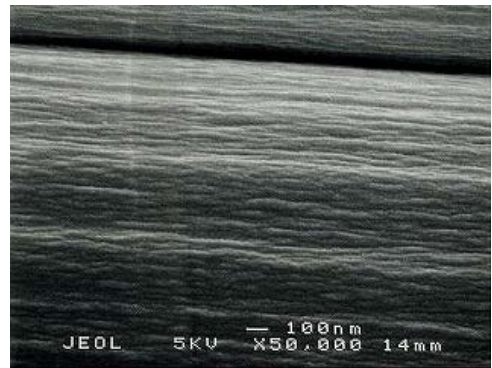
Fig.5-2 SEM photograph on surface of Carbon fiber extracted from composite materials

SEM 写真から繊維径は大きく変化していないが、繊維表面には凹凸が見られ

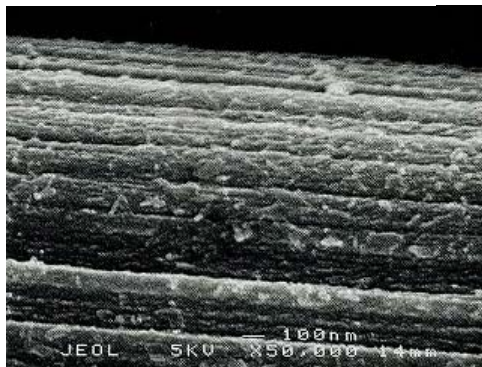
た．炭素繊維の種類によってこの凹凸の変化に違いが見られた．弾性率が高くなるにつれて凹凸の変化は小さくなっており，熔湯アルミニウムとの反応が少なくなっている事を示している．Lab6 型 SEM において 380GPa タイプ及び 540GPa タイプの炭素繊維は凹凸が観察されなかったが，再度試料を抽出し FE 型 SEM で観察した結果を図 5-3 に示す．



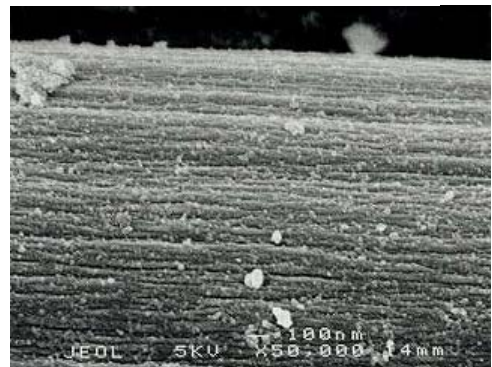
a) Original 380GPa Type



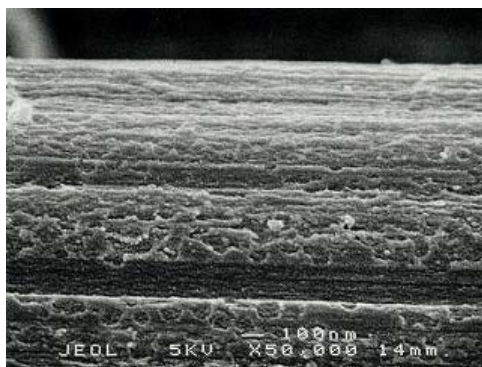
d) Original 540GPa Type



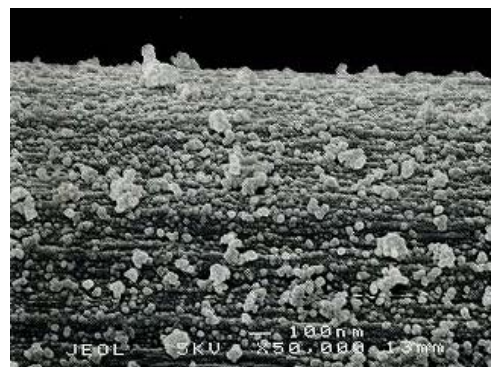
b) Uncoated 380GPa Type



e) Uncoated 540GPa Type



c) coated 380GPa Type



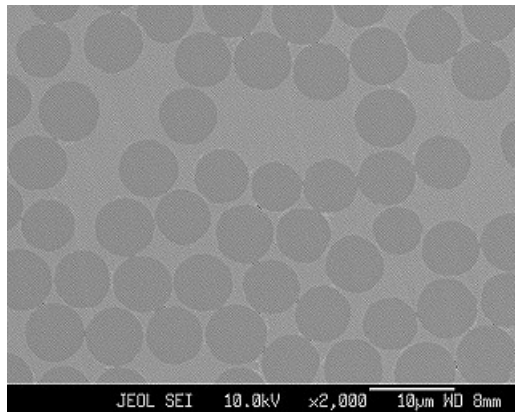
f) coated 540GPa Type

Fig.5-3 SEM photograph on surface of Carbon fiber extracted from composite materials (FE-SEM)

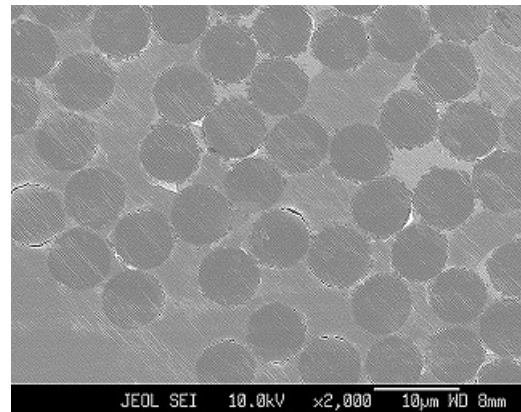
この結果において，380GPa タイプの炭素繊維はコーティングの有無に関わらず繊維表面は凹凸に変化しており，反応が生じていることが確認された．

540GPa タイプの炭素繊維では，コーティングを施した繊維表面には粒状の付着物が多く存在しており，これはアルミナ層の残存と思われる．コーティングなしの炭素繊維表面は原糸の表面状態と大差ないことから，他の弾性率の炭素繊維に比べてアルミニウムと炭素繊維の反応は少ないと思われる．

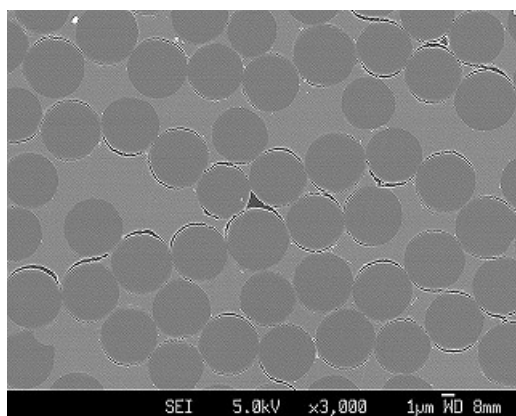
繊維表面変化が最も大きい 235GPa タイプと最も小さかった 540GPa タイプの複合材料断面の SEM 写真を図 5-4 に示す．



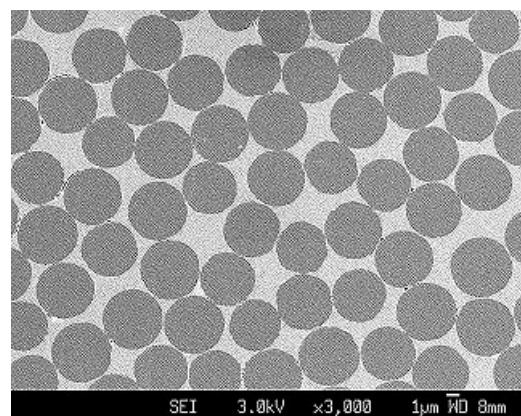
a) Uncoated 235GPa Type



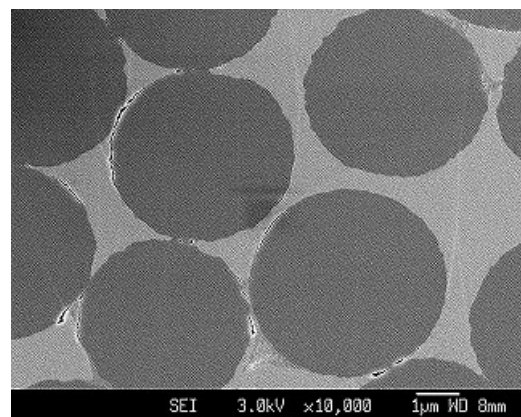
b) coated 235GPa Type



c) Uncoated 540GPa Type



d) coated 540GPa Type



e) coated 540GPa Type

Fig.5-4 SEM photograph in composite materials section

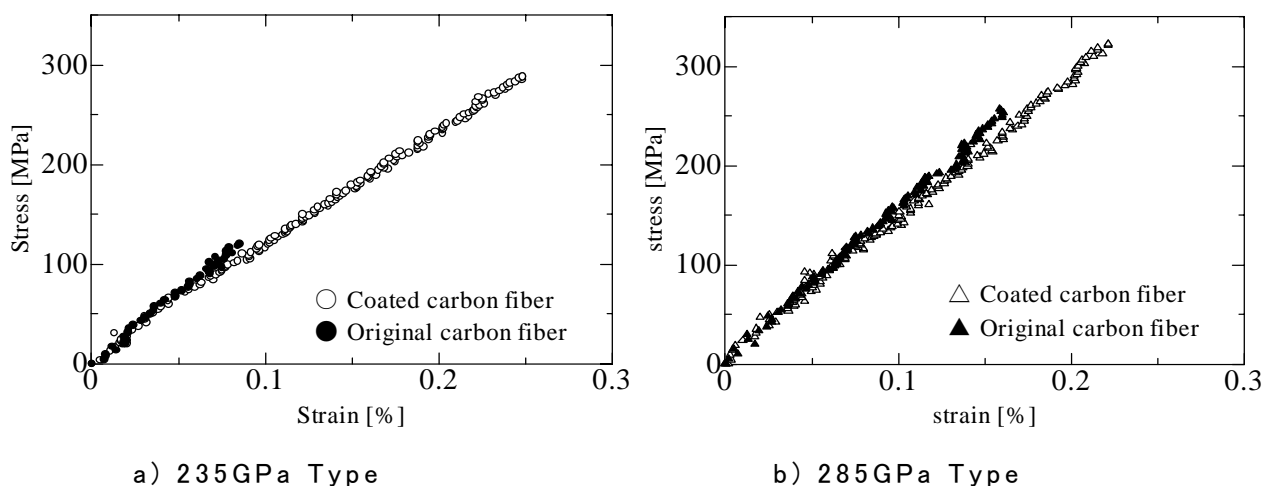


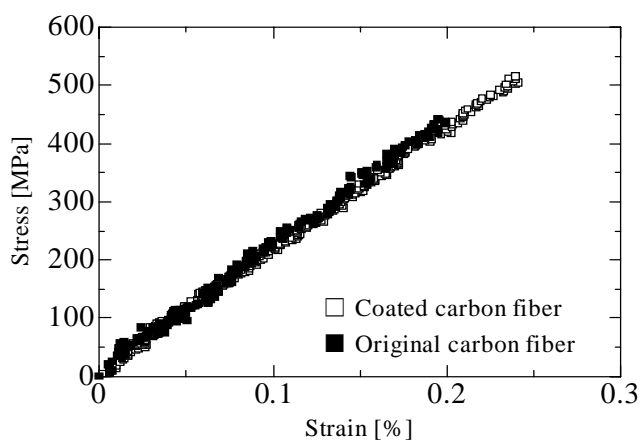
235GPa タイプのコーティングなしの断面には空洞は見られず，第3章で述べた様に  $Al_4C_3$  の生成により強固な界面を持った複合材料になっているものと思われる．235GPa タイプのコーティングありの断面においては炭素繊維とマトリックスの界面部分で剥離した空洞が見られた．

540GPa タイプの炭素繊維においては，コーティングなしの断面に空洞が見られた．その空洞は炭素繊維とアルミニウムの界面に存在し，隣接する炭素繊維の間で空洞が繋がっていた．コーティングありの断面にも空洞は見られたが，コーティングなしの空洞に比べるとその数は少なく，隣接する炭素繊維へは繋がっていなかった．540GPa タイプの炭素繊維は  $Al_4C_3$  の生成量が少ないことから，コーティングなしの炭素繊維とアルミニウム複合材料においてはその界面を密着させる物質が存在しない．そのため，熱膨張率の違いによりこのような空洞ができたと思われる．一方，コーティングを行ったものは，その界面にアルミナ層が存在しており，この層が  $Al_4C_3$  ほど強固ではないが炭素繊維とアルミニウムを密着させる効果があり，熱膨張率の差が緩和されて空洞が防がれていると思われる．

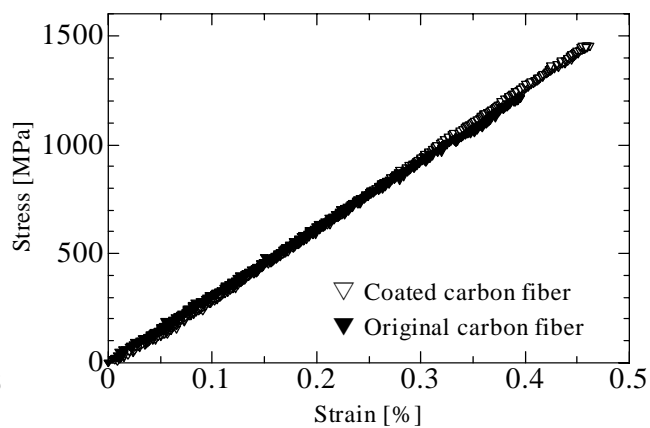
### 5.3-2 複合材料の引張試験結果と考察

図5-5に各弾性率の炭素繊維で作製した複合材料の応力-歪み曲線を示す．いずれの弾性率の炭素繊維においても，コーティング処理した方が破断強度及び伸び率が向上していた．炭素繊維のみの破断強度は表5-1の通り285GPaタイプが最も高く，次いで380GPaタイプであり，540GPaタイプ，235GPaタイプはほぼ同じ値であるが，複合材料の破断強度は高弾性率の炭素繊維ほど高い値となっている．SEM観察にて繊維表面の変化が見られた380GPaタイプ以下の炭素繊維複合材料の伸び率がいずれも0.3%程度であることから， $Al_4C_3$  反応層が影響しているものと思われる．[8]





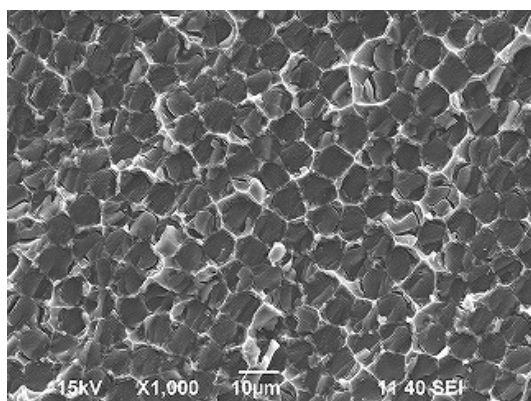
c) 380GPa Type



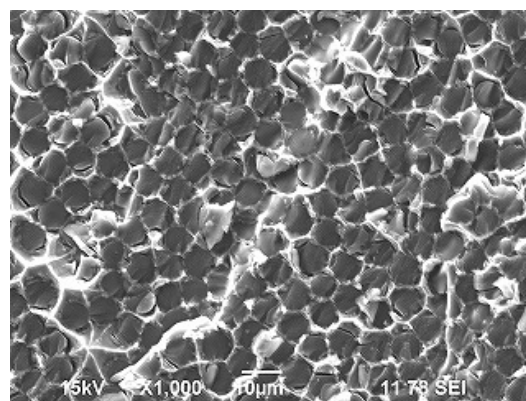
d) 540GPa Type

Fig.5-5 Strain-Stress curve of composite materials

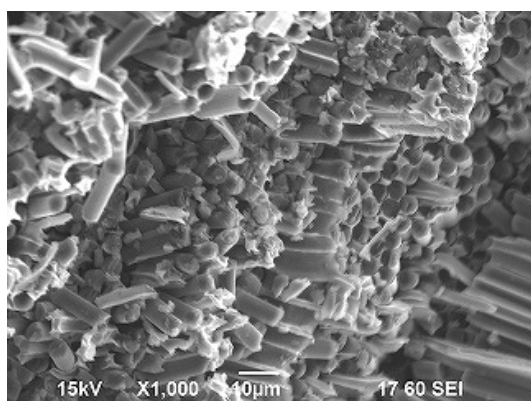
破断面写真を図 5-6 に示す. 235GPa タイプはコーティング処理の有無で破断面に違いは見られず, 試験片の破断面は平滑であった. 540GPa タイプの破断面は凹凸であり, 繊維が引き抜けた様子を示していた. コーティングしたものよりもコーティングしなかった方が引き抜け方は大きかった.



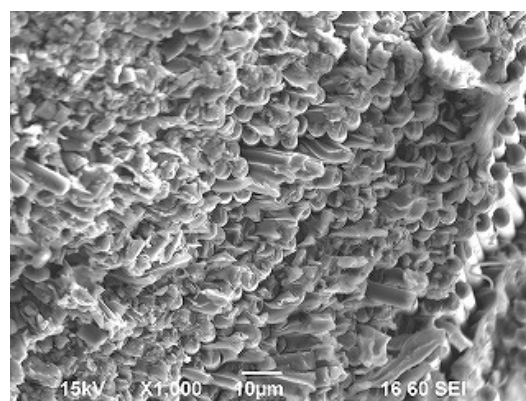
a) Uncoated 235GPa Type



b) coated 235GPa Type



c) Uncoated 540GPa Type



d) coated 540GPa Type

Fig.5-6 SEM photograph on composite materials breaking side

繊維とマトリクスの界面が強固に接着している場合、最も弱い繊維の破断が破壊の起点となり亀裂の急激な伝播をとめない、複合材料の破壊が即座に起きるタイプを脆性型破壊、一方、界面強さが強くいったん生じた繊維の破断がマトリクスの剪断力を通して隣接した繊維への応力集中を生じ、破断した繊維に最も近い隣接繊維の欠陥部分で複合材料が破壊し、プルアウトの多い破面を示す材料は累積型破壊とされ[9]、235GPa タイプも 540GPa タイプも破断点に至るまでが直線であることから脆性型破壊といえる。しかし、540GPa タイプはプルアウトが見られることから累積型破壊に近い脆性破壊である。540GPa タイプは 235GPa タイプよりもアルミニウムと炭素繊維の反応が少なく、界面強度が弱くなっているためと考えられる。コーティングすることで破断面にプルアウトが減少するのは、アルミナ層により界面の密着が上がったためと思われる。

表 5-2 に 540GPa の炭素繊維を用いて作製した複合材料の物性値の平均と変動係数を示す。

Table 5-2 Average and coefficient of variation of composite materials physical properties

	Maximum stress [MPa]	Maximum strain [%]	Tensile modulus [GPa]
Uncoated-1	1216.88	0.395	309.771
Uncoated-2	920.772	0.26816	313.99
Uncoated-3	823.811	0.25916	273.354
Uncoated-4	581.085	0.21162	274.806
Uncoated-5	898.9825	0.30331	292.2885
Average	888.3061	0.28745	292.8419
CV	0.229426	0.212985928	0.057935476

	Maximum stress [MPa]	Maximum strain [%]	Tensile modulus [GPa]
Coated-1	1455.37	0.45981	328.201
Coated-2	1351.11	0.44584	297.261
Coated-3	1474.94	0.46325	321.641
Coated-4	1273.83	0.42972	286.133
Coated-5	1407.46	0.45644	290.919
Average	1392.542	0.451012	304.831
CV	0.05254345	0.026914275	0.055462813

コーティングなしの炭素繊維複合材料強度及び伸び率に対し、コーティングした炭素繊維複合材料は強度及び伸び率の大きな向上が確認された。弾性率においても若干向上している。

最大応力と最大の伸び率の C.V 値を比較すると、コーティングしたものはバラツキが小さいが、コーティングなしのものはバラツキが大きい。これは、高

弾性炭素繊維はアルミニウムとの濡れ性が悪く，アルミニウム熔湯が繊維束中に含浸し難いために不均一材料となっているためと思われる．コーティングする事により塗れ性が向上しアルミが含浸しやすくなる効果によって均一な材料になっていると思われる．

#### 5.4 まとめ

弾性率の異なる炭素繊維にアルミニウムアルコキシドを用いたゾルーゲルコーティングにより表面を被覆して作製した複合材料の機械的強度と複合材料の状態を調査した．

どの弾性率の炭素繊維においても，コーティング層は良好に形成された．

作製したアルミニウム複合材料を  $1\text{mol/dm}^3$  濃度の塩酸に 48 時間浸漬し，アルミニウムのみを溶解して得た炭素繊維の表面状態は，弾性率が高くなるにつれて凹凸の変化は小さくなっており，熔湯アルミニウムとの反応が少なくなることが確認できた．

低弾性率の炭素繊維を用いた複合材料においては，コーティングありの断面に空洞が見られ，コーティングなしの断面には空洞が見られなかった．高弾性率の炭素繊維を用いた複合材料においては，コーティングありの断面にあまり空洞は見られず，コーティングなしの断面は空洞が存在した．その空洞は炭素繊維とアルミニウムの界面に存在し，隣接する炭素繊維の間で空洞が繋がっていた． $540\text{GPa}$  タイプの炭素繊維は  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成量が少ないため，コーティングなしの炭素繊維とアルミニウム複合材料においては，その界面を密着させる物質が存在せず，熱膨張率の違いからこのような空洞ができたと思われる．一方，コーティングを行ったものは，その界面にアルミナ層が存在しており， $\text{Al}_4\text{C}_3$  のような強固な密着力ではないが，炭素繊維とアルミニウムの熱膨張率の差を緩和する効果があり，空洞が防がれていると思われる．

いずれの弾性率の炭素繊維においても，コーティング処理した方が破断強度及び伸び率が向上していた．

また，複合材料の破断強度は弾性率が高い炭素繊維ほど高い値となっていた． $235\text{GPa}$  タイプも  $540\text{GPa}$  タイプも破断点に至るまでが直線であることから脆性型破壊といえるが，コーティングしていない  $540\text{GPa}$  タイプはプルアウトが見られることから累積型破壊に近い脆性破壊である．これは  $235\text{GPa}$  タイプよりも  $540\text{GPa}$  タイプの方がアルミニウムと炭素繊維の反応が少なく，界面強度が弱くなっているためと考えられる．コーティングすることで破断面にプルアウトが減少するのは，アルミナ層により界面の密着が上がったためと思われる

低弾性率 CF で強度向上は，炭素繊維外周に出来たアルミナ層が  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の強固な密着を和らげる効果で破断メカニズムが変わり向上し，高弾性率 CF で硬度向上は， $\text{Al}_4\text{C}_3$  ほど強固ではないが，アルミニウムから炭素繊維への応力伝達を果たす役割を果たす効果により向上しと思われる．

コーティングしたものは複合材料物性のバラツキが小さいが，コーティングなしの複合材料物性はバラツキが大きい．これは，高弾性炭素繊維はアルミニ

ウムとの濡れ性が悪く，アルミニウム熔湯が繊維束中に含浸し難いため不均一材料となっているためと思われる．コーティングする事により塗れ性が向上しアルミが含浸しやすくなる効果によって均一な材料になっていると思われる．

< 第 5 章の参考文献 >

- [1] 西本幸雄；繊維機械学会誌,Vol.55,No.11,P423-430(2002)
- [2] 増田靖久,北野彰彦；繊維機械学会誌,Vol.57,No.8,P25-31(2004)
- [3] 島村昭治；カーボンファイバ オーム社,P23
- [4] 最新複合材料・技術総覧編集委員会；最新複合材料・技術総覧,(株)産業技術サービスセンター,p60
- [5] 進藤昭男；日本複合材料学会誌,8,3,P79-85(1982)
- [6] 島村昭治；カーボンファイバ,オーム社,P184
- [7] 大蔵明光,香川豊；繊維強化複合金属の基礎,シーエムシー出版,P53
- [8] Arthur G. Metcalfe；J.Compo Mater,Vol.1, No. 4, 356-365 (1967)
- [9] 大蔵明光,香川豊；繊維強化複合金属の基礎,シーエムシー出版,P104

## 6. 結論

著者は、本研究で2つの研究成果をあげることができた。

一つ目の成果は、炭素繊維/アルミニウム複合材料において、その炭素繊維にゾルゲルコーティングによりアルミナ層を作製することにより、複合材料強度が向上することである。

炭素繊維にアルミナ層をゾルゲルコーティングで作製するにあたり、ASBD濃度、引上げ速度、コーティング回数、熱処理条件に最適範囲があることを明らかにした。この適正範囲でアルミナ層を施した炭素繊維とアルミニウムの強度の向上は汎用の235GPaタイプから高弾性の540GPaまでのいずれにおいても確認できた。

複合材料強度の向上については、235GPaクラスの炭素繊維で、アルミニウム(99.5%)の4.7倍、アルミナ層による被覆を施していない炭素繊維/アルミニウム複合材料の2.4倍まで向上することが可能であり、540GPaクラスの炭素繊維では、アルミニウム(99.5%)の22倍、アルミナ層による被覆を施していない炭素繊維/アルミニウム複合材料の1.6倍まで向上することが可能であることを明らかにした。

アルミナ層による被覆の有無によらず、複合材料中の炭素繊維は熔湯アルミニウムと反応しており、繊維表面が凹凸に変化していた。弾性率が高くなるにつれて凹凸の変化は小さくなっており、熔湯アルミニウムとの反応が少なくなることが確認できた。また、アルミナ層の被覆による反応の程度は、被覆を施した方が、施さないものよりも少ないこと、炭素繊維自体の強度も被覆を施した方が、施さないものよりも低下の度合いが少ないことから、アルミナ層が熔湯アルミニウムとの反応を抑える効果がわずかながらあることが確認できた。しかし、アルミナ層を施した炭素繊維複合材料の粉末X線分析において、アルミニウムカーバイド( $Al_4C_3$ )の存在が確認されたことから、反応を完全に遮断できるものではないことが判った。

強度を向上させるためのアルミナ層の付着量には適性値があり、この値を超えると複合材料強度は低下する事を明らかにした。アルミニウム複合材料強度は、 $Al_4C_3$ による低下もあるが、アルミナ層と炭素繊維の密着力がエポキシに比べて弱いことも要因であることがわかった。

次に複合材料の強度が向上したメカニズムについて考察した。その結果、低弾性率の炭素繊維の場合は、アルミナ層はアルミニウムと炭素繊維の反応による $Al_4C_3$ の生成を防いでいないが、抑制する効果があることと、炭素繊維/アルミニウム間にアルミナ層が存在する事で $Al_4C_3$ による界面の強固な密着を阻害する効果により、引張軸に垂直な方向へのクラックの伝播を妨がれたことにより応力集中が起こり難くなり、強度が高くなったと推察した。

高弾性率の炭素繊維の場合は、アルミニウムと炭素繊維の反応による $Al_4C_3$ の生成が少ないことから、密着強度が弱くなっている炭素繊維とアルミニウムの界面に、 $Al_4C_3$ ほど強固ではないが、アルミナ層の存在がアルミニウムから

炭素繊維への応力伝達を果たす効果があると推察した。

二つ目の成果は炭素繊維/アルミニウム複合材料において、その炭素繊維にゾルゲルコーティングによりアルミナ層を作製することにより、炭素繊維と熔湯アルミニウムの塗れ性を向上することである。

PAN 炭素繊維をゾルゲルコーティングにより表面を被覆することでアルミニウム中に均一に炭素繊維が分散した複合材料を作製することができた。炭素繊維はアルミニウムとの濡れ性が悪く、アルミニウム熔湯が繊維束中に含浸し難いことから、不均一材料となりやすいものである。しかし、コーティングする事により塗れ性が向上したことによってアルミが含浸しやすくなり均一な材料になっていると思われる。

この塗れ性の改善により、コーティングなしの複合材料物性のバラツキに対し、コーティングしたものは複合材料物性のバラツキが小さくなっていると思われる。

残された課題について以下に述べる。

まず、炭素繊維とアルミニウムの反応を防ぐための方法として提案したアルミナコーティングは、炭素繊維とアルミニウムの塗れ性の向上に効果が認められたが、炭素繊維とアルミニウムの反応を十分に防いでいないことから、この改善に課題が残る。炭素繊維の強度発現率が高かった高弾性率の PAN 系炭素繊維は高価格であり、複合材料コストが高くなってしまうことから、低弾性率の炭素繊維に対しても効果が認められるアルミナ以外の反応制御層での問題解決に期待する。

次に、本研究で得られた複合材料は試験片作製程度の大きさであるが、実用部品製造の為には大型化が必要となる。形状が大きくあるいは複雑となると、異なる熱膨張率を持った材料の複合材料であることから、目標形状とのズレや寸法安定性などの問題が予想される。今後は大型の複合材料を作製し、その複合材料製造にかかる問題点調査を行う予定である。

## 7. 謝辞

本研究を遂行するにあたり，多くの方々にお世話になりました．

博士課程の主指導教官である萩原隆教授には多くの指導を頂きました．心よりお礼を申し上げます．

また，本研究は，JST 委託開発事業によって行われたものであることをここに記して，ここに深く感謝の意を表します．

若狭湾エネルギー研究センター笹瀬雅人研究員，長友仁郎氏，福井大学工学部米沢晋助教授，日本電子株式会社原野祐輔氏には表面分析に関しての的確な助言とご指導を頂きました．多大なご迷惑をおかけしたことをお詫びするとともに，深く感謝の意を表します．

福井工業大学機械工学科羽木秀樹教授からは研究を進める上での金属材料面からの貴重な助言，協力を頂きました．ここに深く感謝の意を表します．

福井県工業技術センター川邊和正，笹山秀樹，増田敦士氏には，開織技術，物性測定および評価について多大なるご指導を賜りましたことを深く感謝申し上げます．

株式会社エー・エム・テクノロジー鈴木信幸社長には熔湯鍛造について多大なるご指導を賜りましたことを深く感謝申し上げます．

福井大学卒業生の吉田昌樹氏，浦貴博氏には，数多くの実験にご協力賜りましたことを深く感謝申し上げます．

サカイオーベックス株式会社 故 三田村庄一会長，松木伸太郎社長，竹林久一テクニカルセンター所長，青木繁周 元 技術顧問には研究する貴重な機会をお与えくださり，さらに仕事上のご配慮を賜りましたことを深く感謝申し上げます．

サカイオーベックス株式会社テクニカルセンター複合部材開発グループ 志村齊氏，加藤雄士氏には数多くの実験にご協力賜りましたことを深く感謝申し上げます．また，本論文をまとめるにあたり，様々な形で多大なるご協力をいただきましたサカイオーベックス株式会社テクニカルセンターの仲間達に心より感謝いたします．

多くの方々のお力添えがあってこの論文をまとめることができました．有難うございました．



## 博士論文内容の要旨

専攻名 ..... ファイバーアメニティ工学専攻

講座名 ..... インテリジェントファイバー工学講座

氏名 .....

1 論文題目（英文の場合は、和訳を付記すること。）

..... 高強度炭素繊維の界面反応制御によるアルミニウム基複合材料の開発 .....

2 要 旨（和文 2,000 字程度又は英文 800 語程度にまとめること。）

..... 炭素繊維強化金属複合材料は材料の強度や靱性を向上させ、さらには熱伝導特性、電気伝導性、耐熱性などを付与させた材料となる事が期待できる。しかし、PAN系炭素繊維とアルミニウムとの複合材料は、炭素繊維と熔湯アルミニウムが濡れ難いこと、炭素繊維と熔湯アルミニウムが反応して生成した炭化物 ( $Al_4C_3$ ) が複合材料の強度を低下させることが問題として報告されている。従来の研究内容では、炭素繊維とマトリックス金属との塗れ性向上と反応生成物を防ぐ手段として、炭素繊維とマトリックスとの間に界面制御層を設ける方法が提案されており、様々な炭素繊維の表面処理が検討されているが、作製された複合材料の機械的強度はいずれも低い。また、従来の保護膜形成の手法として挙げられる CVD 法やめっき法の連続繊維への適用は均一性や経済性に問題がある。一方、溶剤を利用した薄膜形成技術であるゾルーゲル法は連続加工性やコスト面で優位性があり、様々な材料へのコーティングが報告されている。

..... そこで、本研究はゾルーゲル法により PAN 系炭素繊維にアルミナ前駆体をコーティングし、炭素繊維の表面状態、機械的特性への影響について詳細に検討した。本論分は6章より構成される。

..... 第1章では、本研究の背景となる炭素繊維強化複合材料の製造上の問題点と複合化技術の特長について概説し、本研究の目的を述べた。

..... 第2章では、ゾルーゲルコーティングの適正処理条件について研究し、その結果、炭素繊維へのゾルーゲルコーティングによるアルミナ膜の作製が可能であることを見出し

専攻名	ファイバーアメリティ 工学	講座名	インテリジェント ファイバー工学	氏名	
その最適範囲を明らかにした。また、シランカップリング剤の添加が膜の形成と密着性に影響を及ぼしている事、及び、アルミナの結晶化を阻害する事を明らかにした。.....					
..... 第3章では、ゾルーゲルコーティングにより表面を被覆した PAN 系炭素繊維を用いたアルミニウム複合材料の機械的強度について検討した。その結果、炭素繊維がアルミニウム中に均一に分散した複合材料となること、及び、炭素繊維の周りにはアルミナ前駆体に由来する層が存在している事を明らかにした。また、複合材料中の炭素繊維はコーティングの有無によらずアルミニウムと反応して $Al_4C_3$ が生成するものの、コーティングにより複合材料の強度は向上することを明らかにした。この理由として、アルミナ層が存在する事で界面の強固な密着が緩和され、破断時にクラックの進展が抑えられて強度が向上したものと推論した。.....					
..... 第4章では、結晶質の $\gamma$ -アルミナ層を表面処理した炭素繊維とアルミニウムの複合材料を作製して機械的特性を検討した。その結果、コーティングにより複合材料の強度は向上したが、その効果は非晶質アルミナと同じであることを明らかにした。また、 $\gamma$ -アルミナ層で被覆した炭素繊維とアルミニウムとの反応はアルミナ層を介して起こることを明らかにした。.....					
..... 第5章では、異なる種類の炭素繊維による複合材料の強度について検討した。その結果、高弾性の炭素繊維ほど高い強度と伸び率を示す事を明らかにした。低弾性率の炭素繊維では、コーティングによるアルミナ層の存在により、 $Al_4C_3$ による界面の強固な密着が軽減されて破断メカニズムが変わることで強度が向上したのに対し、高弾性率の炭素繊維では、 $Al_4C_3$ の生成が少ない為に弱い密着の界面となった部分を補い、また、炭素繊維とアルミニウムの熱膨張率の差を緩和する効果があるアルミナ層が存在する事により強度が向上したものと推察した。.....					
..... 第6章では、本研究で得られた結論を総括し、今後の課題について述べた。 ..... ..... ..... .....					