

論 文

ホットプレス法による炭化けい素繊維強化炭素 (SiC/C) 複合材料の作製とその強度に及ぼす繊維の形態の影響

張 東 植*・大 蔵 明 光*

Fabrication of Silicon-Carbide Continuous Fiber Reinforced Carbon (SiC/C) Composites Using Hot Press Process and the Effects of Fiber Forms on the Strength

Tong Shik CHANG and Akimitsu OKURA

Synopsis:

Silicon-carbide continuous fiber reinforced carbon (SiC/C) composites was fabricated using a simple hot press process. Three forms of SiC fiber reinforcement, that is, cloth, mat and unidirectional long fibers (UD fibers) were employed. Fine pulverized coke mixed with carbonaceous bulk mesophase (BM) was used as matrix. In this process, SiC fibers were laminated alternately with the matrix admixture in a die, and then heated to 600°C under a pressure of 49 MPa.

The results were as follows:

(1) The maximum strengths of the composites were the greatest for the UD fiber reinforcements at 121.5 MPa while the cloth and mat reinforcements showed appreciably lower strengths.

(2) After secondary heat treatments at 800°C to 1500°C, the composite reinforced with UD fibers showed excellent strengths above 106 MPa which were greater than that of an as-fabricated commercial C/C composite. The strengths of the composites reinforced with cloth and mat, however, were significantly reduced by the heat treatments.

Key words: composite; SiC/C; hot pressing; fine coke; carbonaceous mesophase; reinforcement; unidirectional fiber; strength.

1. 緒 言

炭素繊維強化炭素 (C/C) 複合材料は、炭素をマトリックスとし、これをフィラーである炭素繊維で強化させた複合材料を意味する。C/C 複合材料は、軽くて耐熱性に優れ、比強度も高いことから、特に宇宙、航空機用の高温部材に実用化されている¹⁾²⁾。さらに、最近では原子炉や核融合炉用材料および骨、関節、人工歯根材などの医療用材料^{3)~6)}としての研究も進められている。このようにマトリックス炭素材料を複合化させて、上記の目的に応用する際には、繊維強化材料としてもつばら炭素繊維のみが用いられている。しかし、炭素材料の繊維強化材料として、炭素繊維に匹敵する別の繊維素材が存在するとすれば、これらの繊維素材もまた炭素材料の強化材としての応用が考えられる。例えば、炭化けい素

(SiC) 繊維は耐酸化性では炭素繊維に優れる他、強度特性も炭素繊維並みであることが知られている⁷⁾。従って、炭化けい素繊維強化炭素 (SiC/C) 複合材料の製造が可能であれば、この材料もまた耐熱材料として利用することの可能性が考えられる。

そこで、本研究では、SiC 繊維を用いて SiC/C 複合材料の製造の可能性を調べると共に、得られた材料については、その諸性状を市販の C/C 複合材料のそれと比較し、試作 SiC/C 複合材料の耐熱材料としての応用の可能性を検討したので報告する。

2. 原料および製造方法

2-1 供試材

マトリックス用の原料は微粉碎コークスとバインダーであるバルクメソフェーズ (以下 BM と記す) より成

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 12 月 17 日受付 (Received Dec. 17, 1986)

* 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku 106)

るが、これらの原料は C/C 複合材料製造時⁸⁾⁹⁾のそれと同じものである。すなわちコークスは 3.5 μm に微粉砕した石炭系のピッチコークスを、BM は揮発分が 33.5% のものを用いた。なおこの種のマトリックス用原料を用いた理由は、前報⁸⁾で述べた実験において最も高い強度が得られたためである。

SiC 繊維は、日本カーボン(株)製のニカロンを使用し、その形態はクロス状(からみ織り)、マット状、一方向長繊維(以下、それぞれを単にクロス、マット、UD 繊維と記す)の3種類であった。ただし、UD 繊維は、繊維束をシート状に開織して使用することを考えたが、この開織技術の難しさから、この繊維についてのみエポキシ樹脂を含浸した一方向プリプレグシートを用いた。

マトリックス用原料(ピッチコークス, BM)の諸元は、前報⁸⁾の Table 1 に示したそれと同じである。SiC 繊維の代表的な性質は Table 1 に、実験に供した SiC 繊維の標準仕様は Table 2 に示す。

2.2 SiC/C 複合材料の製造方法

SiC/C 複合材料の製造工程は、C/C 複合材料製造時⁸⁾と全く同じであった。まずマトリックス原料であるコークス粉と BM とをさまざまな配合比で混合してマトリックス用の混合物を作製する。次に SiC 繊維(クロス, マット, UD 繊維)はいずれの場合にも、これらの繊維を 50×60 mm に切断し、これをひとつの層として、ダイス中にてマトリックス用混合物とを交互に積層し、これをホットプレス焼成した。以下、これを一次焼成品と呼ぶ。一次焼成品の寸法は幅 50, 長さ 60, 厚さ約 5 mm になるよう調整した。また、一次焼成品の一部に高温加熱処理(二次熱処理)を施し、強度の変化を調べた。

Table 1. Typical properties of SiC fiber (NICALON)*.

Filament diameter	15 μm
Cross-section	Round
Density	2.55 (g/cm ³)
Tensile strength	250~300 (kg/mm ²)
Tensile modulus	18~20×10 ³ (kg/mm ²)
Coefficient of thermal expansion	3.1×10 ⁻⁶ /°C (Parallel to fibers)

* : From catalog of Nippon Carbon, Ltd.

Table 2. Kinds of woven structure of SiC fiber used in this experiment and their specification.

Woven structure	Warp fill (yarn count/inch)	Filaments/yarn	Epoxy resin content (%)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Cloth	5	1000	0	170	—
Mat	—	—	0	80	1.0
UD	—	—	31	248	0.15

UD : Unidirectional long fibers

なお一次焼成時のホットプレス条件、一次焼成品の二次熱処理用試料の選別方法、さらに二次熱処理の方法なども C/C 複合材料製造時に採用した方法⁸⁾と全く同じにした。

2.3 試験方法

複合材料の見掛けの密度(ρ_A)の測定方法、曲げ試験の方法、曲げ試験片の寸法、曲げ弾性率(ヤング率 E)の求め方は前報⁸⁾⁹⁾で述べた内容と同じである。ただし、曲げ強度(σ)の求め方のみ前報とは異なり、荷重-たわみ曲線上の最初の荷重ピーク(Fig. 6 参照)から求めた。また、組織観察用試料の採取方法および組織観察の方法も前報と同じであった。

3. 実験結果及び考察

3.1 一次焼成 SiC/C 複合材料の諸性質

(1) 一次焼成品の組成と欠陥

組織上の欠陥を含まない SiC/C 複合材料の製造の可能性を調べるため、マトリックス中のバインダーの比率(BM 量)と繊維の体積率(V_f 値)を広範囲に変えて一次焼成品を作製した。さまざまな配合条件の中で比較的高い強度を示した一次焼成品の配合条件と、それらの試料表面における未結合部の発生状況を Table 3 に示す。表中の○印は試料表面にき裂が発生しなかつたことを表し、×印は試料端面の繊維層・マトリックス界面に未結合部(前報⁸⁾の Photo. 1 に類似)が発生したことを示している。

同表より、未結合部が発生することなく積層可能な繊維の体積率 V_f の上限は BM 量が高いほど高くなること がわかる。そして、繊維の形態の影響ははつきりしており、クロス強化材では V_f の上限が最も高く 37.2% (BM 量 80% のとき)、UD 繊維強化材がこれに次ぎ 26.6% (BM 量 90% のとき)、マット強化材では最も低く 15.2% (BM 量 60, 80% のとき)に過ぎなかつた。

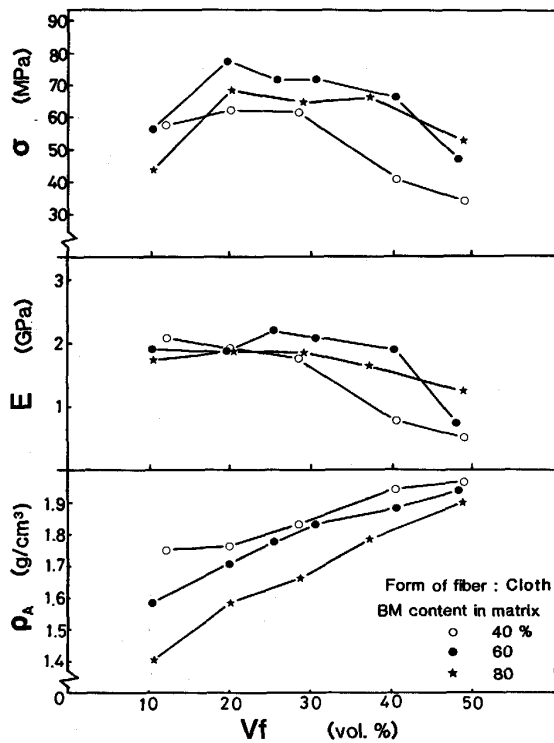
(2) 機械的性質と密度

クロス強化材、マット強化材および UD 繊維強化材の曲げ強度(σ)、ヤング率(E)、見掛けの密度(ρ_A)の繊維の体積率 V_f 依存性を、それぞれ Fig. 1, 2, 3 に示す。ただし、クロスと UD 繊維強化材では、3.4 項で詳述するが、曲げ試験時に荷重のピークが複数個発生し、

Table 3. Bonding situation of primary products using each forms of SiC fiber with changes of *BM* content in matrix and volume fraction (V_f) of fiber.

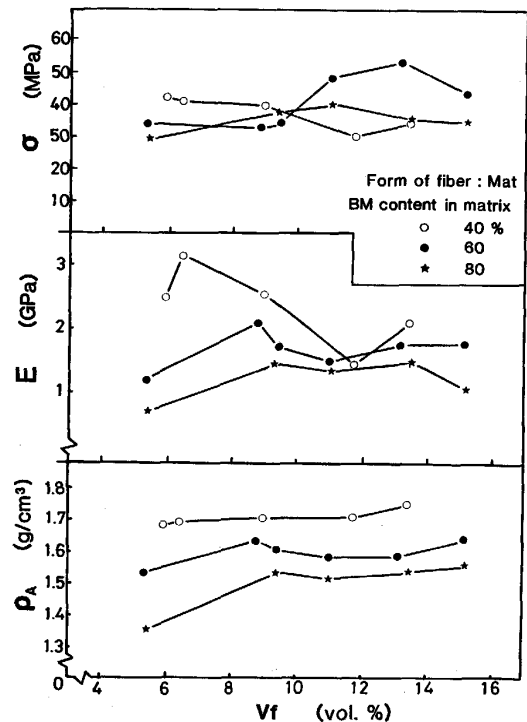
Matrix			Forms of SiC fiber					
Coke	BM content (%)	Volatile matter (%)	Cloth		Mat		UD	
			V_f (%)	Bonding situation	V_f (%)	Bonding situation	V_f (%)	Bonding situation
Pitch coke (particle size=3.5 μm)	40	13.74	— 12.2 20.1~28.6 40.5~49.0	— ○ ○ ×	6~9 11.8~13.5 —	○ ×	—	—
	60	20.32	10.5~19.9 25.6~30.8 40.4~48.1	○ ○ ×	5.4~15.2 — —	○ — —	15.9 20.1	○ ×
	80	26.91	10.8 20.2~37.2 48.7	○ ○ ×	5.5~15.2 — —	○ — —	10.0~14.3 20.4 27.9~39.6	○ ○ ×
	90	30.21	—	—	—	—	14.2~26.6 32.3	○ ×

○ : No cracking × : Non-bonding

Fig. 1. Relation between volume fraction (V_f) and bending strength(σ), Young's modulus(E), and apparent density(ρ_A) of primary products using cloth.

そのピーク荷重がたわみの増加に伴って漸増する現象がみられたため (Fig. 6 参照), 曲げ強度 (σ) は最初のピーク荷重から求めた。

クロス強化材 (Fig. 1) は, どの *BM* 量においても V_f 値がほぼ 20% 以上であり, かつ未結合部の発生していない材料 (Table 3 の○印) が高い曲げ強度を示した。とくに, $BM=60\%$, $V_f=20\%$ のとき強度が最も高かつ

Fig. 2. Relation between volume fraction (V_f) and bending strength(σ), Young's modulus(E), and apparent density(ρ_A) of primary products using mat.

た。一方, V_f 値が高いために未結合部の発生した場合は, 著しい強度低下を示した。マット強化材 (Fig. 2) では, $BM=60\%$, $V_f=13\%$ のとき強度が最大であった。また, UD 繊維強化材では, $BM=80\%$, $V_f=14\%$ のとき極めて高い強度を示した。しかし, V_f 値が 30% 前後のときは未結合部が発生したため強度は極めて低かつた。次にクロス, マット, UD 繊維強化材の最高強度をみると,

おのおの 76.4, 51.9, 121.5 MPa となっており, UD 繊維使用時が最も高い. Fig. 3 に, 試作した C/C 複合材料⁸⁾と市販品の強度をプロットして比較したが, UD 繊維を用いた SiC/C 複合材料の最高強度は, 試作 C/C 複合材料のそれ (130 MPa) に比べ若干劣るが, 市販品 (100 MPa) に比べればより高いことがわかる.

Fig. 1, 2, 3 において, BM 量一定条件下で V_f 値の変化に伴う ρ_A の変化についてみると, いずれの形態の織

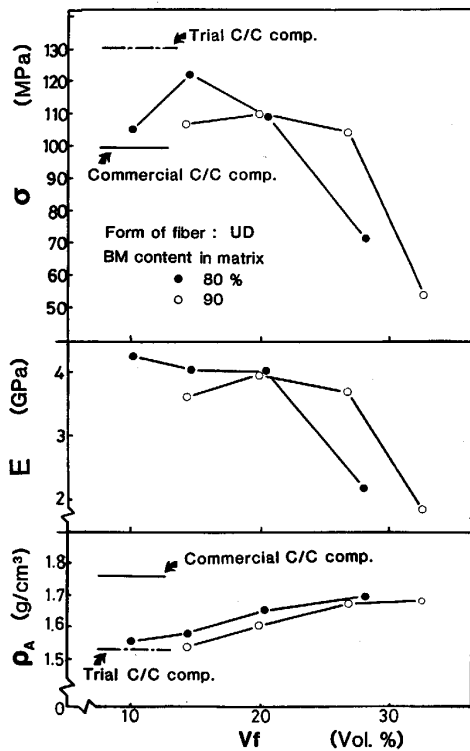


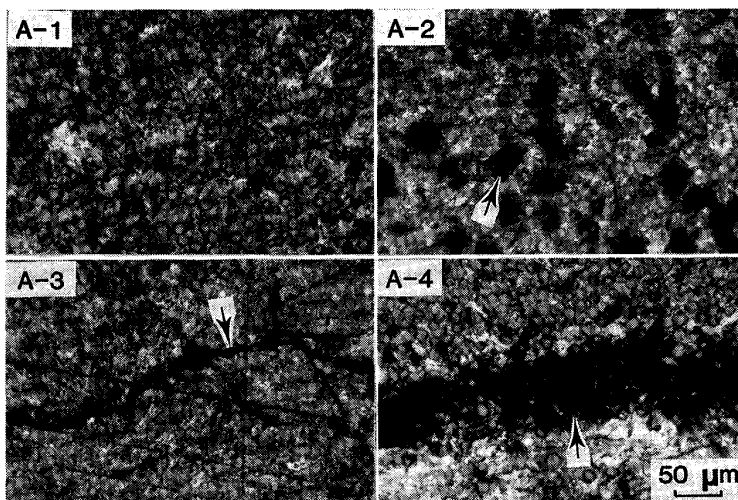
Fig. 3. Relation between volume fraction (V_f) and bending strength(σ), Young's modulus(E), and apparent density(ρ_A) of primary products using UD fibers.

維を用いた場合にも, どの BM 量においても ρ_A は V_f の増加に伴って増大しているが, この効果は, マトリックス自身の ρ_A (BM 量が 60% 以上では 1.4 g/cm^3 以下⁸⁾) よりも繊維自身の密度 (2.55 g/cm^3) の方が高いことによるものである. また同一 V_f 値における ρ_A の変化を見ると, いずれの形態の繊維を用いた場合にも, BM 量の増加に伴って ρ_A の低下がみられるが, これは試料中の残留揮発分が BM 量が高いほど多量存在することによると考えられる.

(3)組織

UD 繊維を用いた一次焼成品 (BM=80%, Fig. 3 の●印の 4 試料) の試験片の断面の偏光顕微鏡写真を Photo. 1 に示す. V_f 値の異なる 4 種類の試料の組織観察結果によると, 同一試料中に観察された特徴的な組織構造が他の試料中にも重複して観察されたことから, Photo. 1 は全試料中に観察された代表的組織のみを示した. なお写真 A-1, A-2, A-3, A-4 に付記してある V_f 値の説明文は, それぞれの代表的組織を, それぞれに付記してある V_f 値の試料から代表させたことを示している.

繊維の V_f 値が 10% の場合には, Photo. 1 の写真 A-1 に示すごとくマトリックス内での繊維の一樣分散性は良好であつたが, マトリックス層内には局部的に $25 \mu\text{m}$ 大の気孔 (写真 A-2 中の↑印) やマイクロき裂 (写真 A-3 中の↑印) の発生が観察された. V_f が 14.3% の場合には, 10% の場合に比べ, マトリックス内での繊維の一樣分散性と気孔の発生状況は同様の傾向を示したが, 写真 A-3 で示すようなマイクロき裂の発生は少ない傾向がみられた. V_f が 20% と 27.9% の場合には, いずれもマイクロき裂の発生はほとんど観察されなかつたが, 前者は, 写真 A-2 で示すような $25 \mu\text{m}$ 大の気孔が



- A-1: $V_f=10\%$
- A-2: $V_f=14.3\%$
- A-3: $V_f=14.3\%$
- A-4: $V_f=27.9\%$

Photo. 1. Polarized light microphotographs of cross section of SiC/C composites hot-pressed at 600°C and 49 MPa, using UD fibers (BM content = 80%).

V_f が14.3%の場合に比べより多く観察され、また後者の試料($V_f=27.9%$)には、50~75 μm 大の気孔が多く観察された他、繊維層・マトリックス界面には写真A-4に示す未結合部(写真中の↑印)の発生も観察された。以上述べたことから、BM量が80%で V_f が14.3%の試料が最も高い強度を示した要因として、気孔やマイクロき裂の発生が少なくかつ未結合部が発生しなかつたことを挙げるができる。

Photo. 2は、クロス強化材の4種類の試料(BM=60%, Fig. 1の●印の V_f 値が10.5, 19.9, 30.8, 40.4%の4試料)断面中に観察された代表的組織の一部を示した。なお写真B-1, B-2の組織写真は、いずれも V_f 値が10.5%の試料から代表させたものである。

V_f 値が10.5%の場合には、ほとんどの繊維束内には写真B-2で示すようにマトリックスの浸透性が悪いため生じたと思われる繊維の欠落部(写真中の↑印)が観察された。さらに試料断面には25~50 μm 大の気孔や写真B-1で示すマイクロき裂(写真中の↑印)の発生も多く観察された。 V_f が19.9%の場合には、 $V_f=10.5%$ の場合に比べて、繊維の一樣分散性が良好でありさらに繊維の欠落部やマイクロき裂の発生が少なく気孔径も小さい(25 μm 大)傾向が認められた。これが $V_f=19.9%$ のとき最も高い強度をもたらした要因であると考えられる。 V_f が30.8%と40.4%のとき組織はほとんど同じであり、マイクロき裂の発生はほとんど認められず、気孔の発生状況も $V_f=19.9%$ のときと同様であつた。しかし、繊維の一樣分散性はあまり良くなく繊維の欠落部があつた。

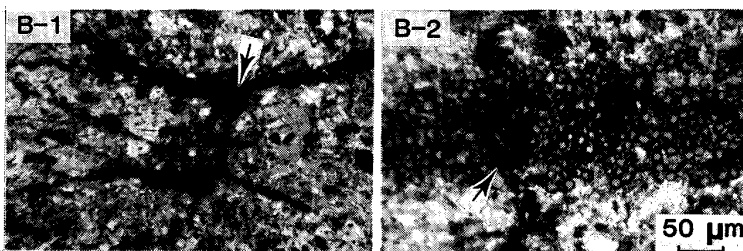
次に V_f が一定(約20%)でBM量を変えたときの組織について述べる。BM=60%の材料(強度が最も高

い、Fig. 1)に比較して、BM量が40%の材料では、気孔径は小さく(20 μm 以下)でマイクロき裂の発生もほとんど観察されなかつたが、繊維の一樣分散性が悪く、繊維の欠落部が多いこと、またBM量が80%の場合には、繊維の分散性は良いが、気孔径が大きく(25~50 μm 大)、マイクロき裂の発生も多かつた。従つて、BM量が40%の繊維の分散性が悪いこと、BM量が80%の気孔径が大きく、しかもマイクロき裂の発生量も多いことが、これらの試料の強度を、BM量が60%の場合に比べより低下させた原因と考えられる。

Photo. 3は、マット強化材の3種類の試料(BM=60%, Fig. 2の●印の V_f 値が9.5, 13.2, 15.2%の3試料)断面中に観察された代表的組織写真である。なお写真C-1, C-2の組織写真は、いずれも V_f 値が13.2%の試料から代表させたものである。

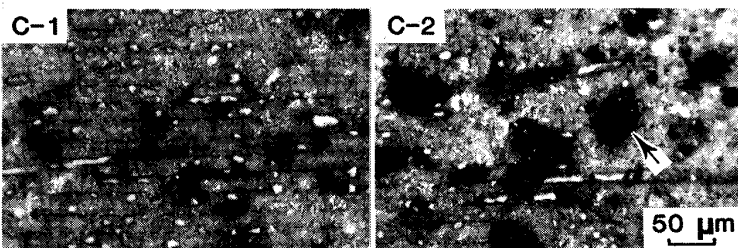
$V_f=9.5, 13.2, 15.2%$ の試料に共通して、繊維の分散状態は例えば写真C-1に示すごとく良好であつた。一方、マトリックス中にはいずれの V_f 値においても写真C-2に示すような20~50 μm 大の気孔(写真中の↑印は50 μm 大)が観察されたが、 V_f 値が高いほど50 μm 大の気孔は減少傾向を示した。次に V_f 値をほぼ一定(約13%)に保ちBM量を80%にしたとき、BM=60%の場合に比べ、マトリックス中での繊維の分散密度がより粗な状態にあり、かつ円形状および複雑な形状の気孔が多く観察され、しかもこれらの気孔径は50~75 μm 大でより大きいのが特徴的であつた。BM=80%の場合、このような組織のために強度低下を示したと考えられる。

3.2 一次焼成品の強度に及ぼすホットプレス圧力の影響



B-1: $V_f=10.5%$
B-2: $V_f=10.5%$

Photo. 2. Polarized light microphotographs of cross section of SiC/C composites hot-pressed at 600°C and 49 MPa, using cloth (BM content=60%).



C-1: $V_f=13.2%$
C-2: $V_f=13.2%$

Photo. 3. Polarized light microphotographs of cross section of SiC/C composites hot-pressed at 600°C and 49 MPa, using mat (BM content=60%).

前節の実験では、ホットプレス時の最高加圧力を 49 MPa とした。この節ではホットプレス時の最高加圧力を 24.5~98 MPa の範囲で変化させたときの曲げ強度 (σ) と見掛けの密度 (ρ_A) の変化、および組織変化について述べる。供試材の組成 (BM 量と V_f 値) は Fig. 1, 2, 3 において比較的高い強度を示した組成を採用した。

(1) 強度と密度

クロス、マット、UD 繊維強化一次焼成品の σ および ρ_A の最高加圧力依存性を Fig. 4 に示す。同図によれば、UD 繊維強化材とクロス強化材 (BM=80%) は、加圧力が 49 および 73.5 MPa のとき高い強度を示し、その他の材料は加圧力 49 MPa のとき高い強度を示した。また、すべての供試材において、 ρ_A は一部例外はあるものの加圧力が高いほど高くなり、材料が緻密化したことがわかる。従って、プレス圧が 24.5 MPa から 49 MPa に増加したときの強度の上昇は、マトリックスの緻密化による強化に起因しているといえる。

(2) 組織

UD 繊維強化一次焼成品では、プレス圧が 24.5, 49, 98 MPa に増加するに伴いマトリックス中の気孔径が 50, 25, 10~15 μm に減少した。また、マイクロき裂 (Photo. 1 の写真 A-3 と類似) の発生は、プレス圧 49 MPa のとき最も少なく、プレス圧 24.5 および 98 MPa のときは若干多かつた。従って、プレス圧 49 MPa のと

きの高い σ は気孔径の減少とマイクロき裂の減少によるものであり、プレス圧が 98 MPa まで増加しても高い σ を維持していたのは、気孔径のさらなる減少とマイクロき裂の若干の増加の効果が互いに相殺したためであると考えられる。

なお、クロス強化材 (BM=60%) とマット強化材では、加圧力が 73.5 MPa 以上のとき、これらの試料端面の繊維層・マトリックス界面に未結合部 (前報⁸⁾ の Photo. 1 と類似) の発生が認められたので、この条件下における強度の低下は未結合部の発生によると思われる。

3.3 一次焼成品の強度、密度、組織等に及ぼす二次熱処理温度の影響

SiC/C 複合材の一次焼成品を高温 (600°C 以上) で使用した際の高温性状を調べるために、一次焼成品に二次熱処理を施した。この実験は、Fig. 1, 2, 3 に示した 3 種類の一次焼成品の各グループの中で最高強度を示した試料について行つた。

(1) 強度と密度

二次熱処理温度 (以下 *SHTT* と記す) と曲げ強度 σ 、見掛けの密度 ρ_A 、体積収縮率および重量損失との関係を Fig. 5 に示す。この図から、UD 繊維、クロス、マットのいずれを用いた場合にも、*SHTT* (図中の 600°C のみ一次焼成温度を示す) の上昇とともに ρ_A 、収縮率、

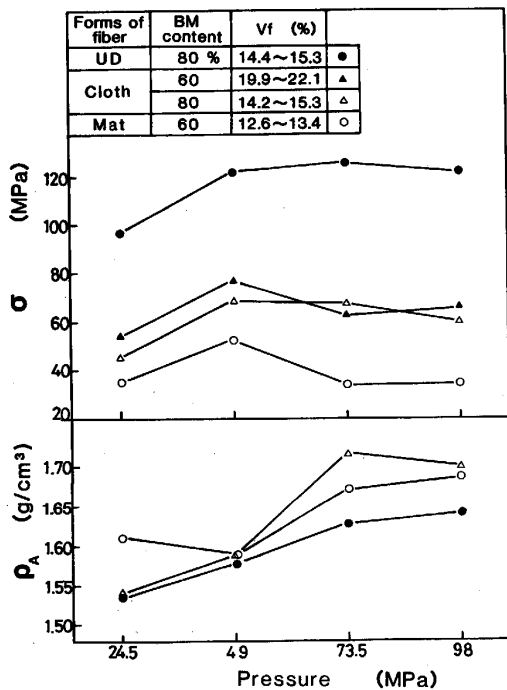


Fig. 4. Change of bending strength(σ) and apparent density(ρ_A) of primary products with hot-pressing pressure.

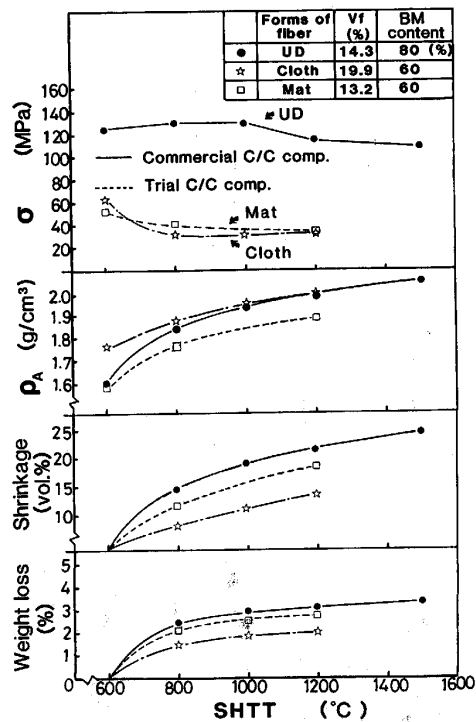


Fig. 5. Change of bending strength(σ), apparent density (ρ_A), shrinkage, and weight loss of specimens with secondary heat treatment up to 1500°C.

重量損失がいずれも増加しており、マトリックスが緻密化したことがわかる。これと類似の現象は、同一マトリックス原料を用いて試作した C/C 複合材料においても認められた⁸⁾⁹⁾。

UD 繊維強化材の σ は、SHTT が 800°C から 1000°C まで上昇したとき若干増加したが、SHTT が 1200°C ~ 1500°C のときの σ は幾分低下した。クロスおよびマット強化材では、800°C 以上の加熱により σ がかなり低下した。従つて、SHTT と σ の関係を ρ_A の変化のみでは説明できない。

また Fig. 5 に、市販の C/C 複合材料の強度 (100 MPa) と UD 繊維を用いて試作した C/C 複合材料の 1500°C 二次熱処理後の強度 (73 MPa)⁸⁾ をプロットして比較した。UD 繊維を用いた SiC/C 複合材料の 1500°C 熱処理後の強度は 106 MPa であり、この強度は、試作並びに市販の C/C 複合材料の強度に比べ、さらに高いことがわかる。

(2) 組織

UD 繊維強化一次焼成品を、800°C、1000°C、1500°C で二次熱処理した試料 (Fig. 5 の●印に相当) の断面を観察し、これらの全試料の断面中に観察された代表的組織の一部を Photo. 4 に示した。なお写真 D-1、D-2 の組織写真は、SHTT がそれぞれ 800°C、1500°C の試料から代表させたものである。

600°C で一次焼成した段階では、マトリックス中に 25 μm 大の気孔 (Photo. 1 の写真 A-2) が発生していた。800°C、1000°C で二次熱処理すると、Photo. 4 の写真 D-1 に示すような 10~15 μm 大の小さな気孔のみ観察され、かつ気孔の発生量は SHTT が高いほど減少する傾向が認められた。これは ρ_A の増加と対応している。UD 繊維強化材の σ が SHTT=800°C、1000°C で若干増加したことは、気孔径の減少と気孔発生量の減少に起因しているといえる。一方、SHTT が 1500°C のときは、10~15 μm の気孔に加えて写真 D-2 に示す 75~100 μm 大の大きな気孔が若干観察された。この大きな気孔の存在が 1500°C 二次熱処理材の強度低下の原因であると思われる。なお、一次焼成試料中に観察された

Photo. 1 の写真 A-3 に示したようなマイクロき裂は、SHTT が 1000°C の試料にはほとんど観察されなかった。

クロス強化材については、二次熱処理後の試料の表面に繊維とマトリックスの収縮率の差によつて発生したと思われるき裂の発生が肉眼で観察された。従つて、クロス強化材の二次熱処理による強度低下はこのき裂の発生に起因しているといえる。

3.4 SiC/C 複合材料の破壊挙動

(1) 一次焼成品

クロス、マット、UD 繊維強化一次焼成品の曲げ試験時の荷重-たわみ曲線の代表例を Fig. 6 に示す。マット強化材 (同図中の (C)) は、マトリックス単味材と類似した単純な脆性破壊を示した。一方、クロス (B) および UD 繊維 (D) 強化材は、いずれも最初の荷重ピークを示した後にも、第 2、第 3 のピークが現れたたわみの増加とともにピーク荷重が漸増するのが特徴的であった。このように複数個の荷重ピークが現れる材料の曲げ

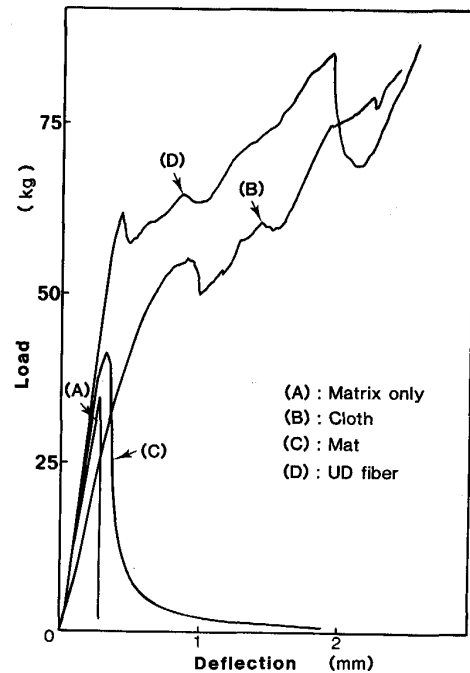
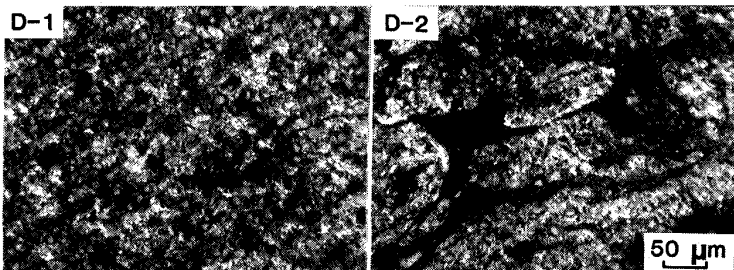


Fig. 6. Load-deflection curves of various SiC/C composites hot-pressed at 600°C and 49 MPa.



D-1 : SHTT = 800°C
D-2 : SHTT = 1500°C

Photo. 4. Polarized light microphotographs of cross section of specimens secondary heat-treated up to 1500°C on primary products using UD fibers (BM content=80%, $V_f=14.3\%$).

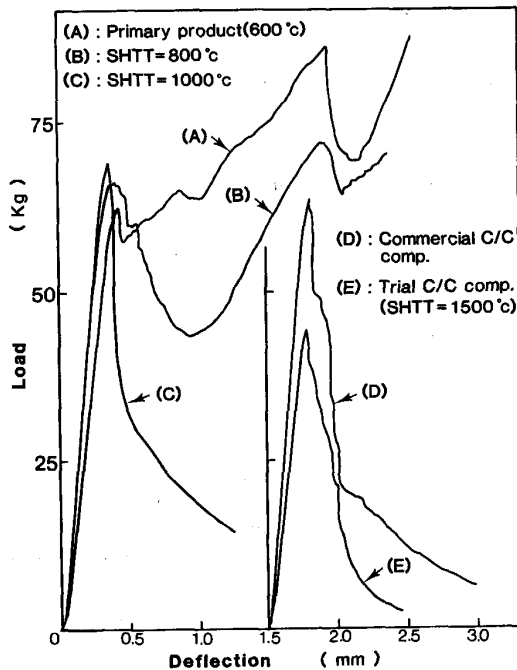


Fig. 7. Change of load-deflection curves of specimens secondary heat-treated up to 1500°C.

強度の評価方法がまだ確立されていないので、本研究においては最初の荷重ピークから求めた曲げ応力 (σ) を用いて、その材料の曲げ強度を表すことにした。

なお、同じクロスと UD 繊維を用いて試作した C/C 複合材料の荷重-たわみ曲線は、最初に最大荷重のピークを示した後、たわみの増加に伴って荷重は漸減するのが知られた。この挙動は、SiC 繊維強化材の場合とは全く異なる。すなわち、このことは SiC 繊維と炭素繊維とはマトリックスとの結合状況が異なることを示唆するものであり、その結果として破壊形態に相違が生じたものと考えられる。

(2) 二次熱処理材

Fig. 7 に、SiC-UD 繊維を用いた一次焼成品の SHTT 変化に伴う荷重-たわみ曲線の代表的なパターンの変化を示す。また比較のために、前報⁸⁾ で述べた炭素-UD 繊維強化 C/C 複合材料の 1500°C 二次熱処理材と市販の C/C 複合材料の曲線も示す。

SiC-UD 繊維強化材を 800°C で二次熱処理した場合 (Fig. 7 の曲線 (B))、一次焼成のままの材料 (曲線 (A)) に比較して、最初のピーク荷重はほとんど同じであったが、その後の荷重の落ち込みが大きかった。SHTT が 1000°C 以上になると (一例を曲線 (C) で示す)、荷重ピークがひとつになり、試作炭素-UD 繊維強化 C/C 複合材料 (曲線 (D)) および市販の C/C 複合材料 (曲線 (E)) の曲線と類似しており、脆い材料に

なることがわかった。

4. 結 言

3 種類の形態の SiC 繊維 (クロス, マット, UD 繊維) を用いて SiC/C 複合材料を簡便なホットプレス法によって作製することを試みた。マトリックス用原料には微粉碎コークスとバインダーであるバルクメソフェーズ (BM) の混合物を用いた。主な結果は次のとおりである。

(1) いずれの形態の繊維を用いても SiC/C 複合材料 (一次焼成品と呼ぶ) の製造が可能であった。一次焼成品の繊維層とマトリックス層の界面に未結合部が発生しないことを条件に繊維の体積率 V_f を高めるには、マトリックス中の BM 量を高めるのが良い。また同一 BM 量では、クロス使用時に限界の V_f 値が最も高く、UD 繊維、マトの順に限界 V_f 値が低下した。

(2) 繊維の形態別にみた最高強度は、クロス強化材では 76.4 MPa (BM 量が 60%, V_f 値が 19.9% のとき)、マット強化材では 51.9 MPa (BM 量 60%, V_f 値 13.2% のとき)、UD 繊維強化材では 121.5 MPa (BM 量 80%, V_f 値 14.3% のとき) であり、UD 繊維強化材が最も強かった。

(3) 一次焼成品を作製する場合最適プレス圧が存在し、プレス温度が 600°C の場合はプレス圧が 49 MPa のとき最も高い強度が得られた。

(4) 一次焼成品を 800°C~1500°C で二次熱処理すると、クロスおよびマット強化材は著しい強度低下を来した。しかし、UD 繊維強化材は 1500°C で二次熱処理しても 106 MPa の強度を示し、これは市販の C/C 複合材料の強度 (100 MPa) より若干高かった。

最後に、本研究の遂行に当たって、SiC 繊維の御提供をいただいた日本カーボン(株)に対して深く感謝します。

文 献

- 1) Aircraft Engineering (1976) Sept., p. 24
- 2) P. R. BECKER: Amer. Ceram. Soc. Bull., **60** (1981), p. 1210
- 3) 大谷杉郎, 小島 照: ファインセラミックス, (1982) 12, p. 151
- 4) S. YANAGISAWA and E. SAIRENGI: Proc. Int. Sympo. on Carbon In Japan (1982), p. 100
- 5) H. BRÜCKMANN and K. J. HÜTTINGER: Biomaterials, **1** (1980), p. 67
- 6) H. BRÜCKMANN, K. J. HÜTTNER and H. J. MAURER: Ext. Abst. 3rd Int. Carbon Conf. (1980), p. 672
- 7) NICALON, Brochure, Nippon Carbon Co., Ltd. (1982)
- 8) 張 東植, 大蔵明光: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 489
- 9) 張 東植, 大蔵明光: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 497