

# C/Al 複合体の界面反応とその引張強度への影響 論文

尹 烟哲<sup>\*</sup>・大蔵 明光<sup>\*2</sup>・市野瀬英喜<sup>\*2</sup>

## Interfacial Reaction of C/Al Composite and Influence of Reaction Product on Its Tensile Strength

Hyung-Suk YOON, Akimitsu OKURA and Hideki ICHINOSE

### Synopsis :

Interfacial reaction between PAN (Polyacrylonitrile) based and Pitch based carbon fibers and pure aluminium was investigated. The C/Al composite was prepared by depositing aluminium on the surface of carbon fiber in vacuum. The degradation in the tensile strength of C/Al composites was associated with interfacial reaction product, which is aluminium carbide ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ).  $\text{Al}_4\text{C}_3$  was observed by transmission electron microscope (TEM) after heat treatment of C/Al composites.

Experimental results is as follows;

(1) The reactivity at the interface between carbon fiber and aluminium differed with the surface structure change, which ascribes to the internal structure of fiber.

(2) The intrinsic crack length ( $C_0$ ) in C/Al composites can be calculated from the relation between the thickness of reaction product and the tensile strength. These values were  $0.036 \mu\text{m}$  and  $0.049 \mu\text{m}$  of PAN based and Pitch based C/Al composites respectively. The relation between the tensile strength ( $\sigma$ ) of composite and the thickness of reaction product ( $X$ ) can also be expressed as follows,  $\sigma = K/(X)^{1/2}$ , where  $K$  is proportional constant.  $K_{\text{PAN}} = 66.4 \times 10^3 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3/2}]$   $K_{\text{Pitch}} = 70.8 \times 10^3 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3/2}]$

(3) The activation energy for the formation of  $\text{Al}_4\text{C}_3$  at the interface was 63 kcal/mol for PAN based carbon fiber and 82 kcal/mol for Pitch based carbon fiber. These results suggest that the reactivity of PAN based carbon fiber is high in comparison with that of Pitch based carbon fiber at the interface. The high reactivity must be due to the amount of edge carbon atoms on the fiber surface.

**Key words :** interfacial reaction ; carbon fiber ; tensile strength ; heat treatment ; aluminium carbide.

### 1. 緒 言

C/Al 複合材料は高比強度、高比弾性率に加えて、優れた高温特性を有し、可動構造材料の面でも大いに期待され、製造法や特性について盛んに研究<sup>1)~4)</sup> されている。しかし、この系の複合材料は炭素繊維とアルミニウムとの濡れにくさと界面での反応による強度の劣化などの問題があり、いまだ実用化に至っていないのが現状である。炭素繊維を補強材料として用いた複合材料の性質は基本的には炭素繊維自身が有する強度や弾性率などの諸物性によって異なるが、特に、マトリックス金属と繊維との界面における相互作用に大きく支配される。それらの界面における反応性の支配因子が炭素繊維の表面構造であることは言うまでもない。しかし、炭素繊維とア

ルミニウムとの界面反応に関する研究は非常に少ない。

本研究では表面構造の異なる高強度 PAN 系と高弾性率 Pitch 系炭素繊維を用いて、それらの表面構造と界面での反応性との関連性及びその界面反応が繊維強度に及ぼす影響について検討すると共に、実際に固相拡散結合法により製造した C/Al 複合材料の機械的性質に及ぼす界面反応生成物の影響について検討した。

### 2. 試料と実験方法

#### 2.1 供試材料

本実験では、高強度 PAN (Polyacrylonitrile) 系炭素繊維 (UTS =  $350 \text{ kgf/mm}^2$ ,  $E = 22000 \text{ kgf/mm}^2$ , Fiber diameter =  $7 \mu\text{m}$ , Density =  $1.77 \text{ g/cm}^3$ ) と高弾性率 Pitch 系炭素繊維 (UTS =  $320 \text{ kgf/mm}^2$ ,  $E = 37000 \text{ kgf/mm}^2$ ) を用いた。

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 12 月 5 日受付 (Received Dec. 5, 1988)

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

\*2 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

$\text{kgf/mm}^2$ , Fiber diameter =  $10 \mu\text{m}$ , Density =  $2.11 \text{ g/cm}^3$  の2種類の炭素繊維を供試材とした。(以下では、高強度 PAN 系を PAN 系、高弾性率 Pitch 系を Pitch 系と記す。)

## 2・2 炭素繊維構造の同定

炭素繊維とアルミニウムとの界面における反応性を調べるために、おののの繊維が持つ構造特性を調べるために、CuK $\alpha$ 線による粉末X線回折測定を行い、PAN系とPitch系炭素繊維の結晶性を同定した。また、TEM(Transmission Electron Microscope) JEM-200CX(加速電圧200Kev)を用いて構造観察を行った。

## 2・3 C/Al複合体の強度測定及び界面観察

炭素繊維とアルミニウムとの界面における反応性を調べるために、イオンプレーティング装置と膜厚計を用い、炭素繊維を基盤として蒸着速度  $3 \text{ \AA/s}$ 、真空中  $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  の条件下で炭素繊維の表面にアルミニウムを  $0.1 \sim 0.75 \mu\text{m}$  被覆することにより単繊維複合体を作成した。作成したC/Al複合体を高真空イメージ炉を用いてアルミニウムの固相温度範囲のさまざまな条件下で熱処理した。C/Al複合体の強度測定はインストロン型万能引張試験機(TENSILON UTM-II)を用いてゲージ長さ  $20 \text{ mm}$ 、歪み速度  $3.3 \times 10^{-4}/\text{s}$  で引張試験を行い、C/Al複合体の熱処理条件と強度変化の関係を調査した。また、熱処理した試料を微粉碎し、アルコール中に懸濁させ、カーボンで補強したマイクロメッシュ上に試料の破片をすくい上げ、界面での反応生成物をTEMにより同定した。さらに、5N NaOH水溶液により被覆アルミニウムを溶出し、繊維表面のSEM観察を行った。

## 2・4 C/Al複合材料の製造及び界面の観察

PAN系炭素繊維を用いてプラズマスプレー法によりプリプレグシートを作製し、アルミニウムの固相温度範囲でホットプレス法( $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の真空中)によりC/Al複合材料を製造した。複合材料の強度におよぼすプレス温度の影響を調べるために、製造した複合材料は、 $V_f$ を20%、プレス圧力(78.5 MPa)及びプレス時間(15 min)に一定とし、プレス温度  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  及び  $640^\circ\text{C}$  に変化させて製造した。製造した複

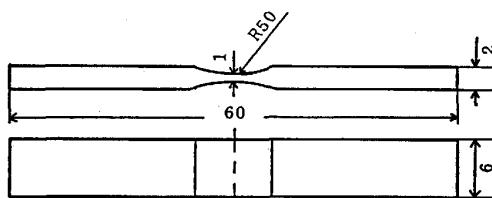


Fig. 1. Shape of tensile test specimen (Size unit, mm).

合材料の引張強度はFig. 1に示すように、厚さ方向に曲率半径50mmで両側0.5mmずつ加工した試験片を用いて測定した。引張試験装置は島津製オートグラフを用い、クロスヘッドスピードは1mm/minで行った。そして、その結果から、プレス温度による強度変化を調べた。また、引張試験後破断面のSEM観察及び $640^\circ\text{C}$ で10h処理したC/Al複合材料の界面をTEMで観察した。

## 3. 実験結果

### 3・1 炭素繊維の構造

Fig. 2にPAN系とPitch系炭素繊維の結晶構造を同定するために行ったX線回折測定結果を示す。Fig. 2のX線プロファイルでわかるように、PAN系炭素繊維は $2\theta=25^\circ$ 付近にブロードな(002)の回折線を示し、一方、Pitch系炭素繊維は $2\theta=26.5^\circ$ にシャープな(002)の回折線を示す。このことは、前者が微細な結晶子から成り立っており、一方、後者がそれと比較して大きな結晶子から成り立っていることを示唆している。

Photo. 1(a)にPAN系、(b)にPitch系炭素繊維の電子線回折パターン及び(002)の格子像を示す。(a)に示すPAN系炭素繊維の回折パターンは、繊維軸に対して垂直方向の(002)の回折ハローと(100)及び(110)の回折環から成り立っており、一方、(b)のPitch系炭素繊維の回折パターンは、繊維軸に対して垂直方向の(002)、(004)及び(006)などの一連の(00l)の回折斑点と(100)、(110)及び(112)などの三次構造による回折環から成り立っている。また、両繊維の(002)の格子像はX線測定の結果とよく対応している。これらの諸測定結果から、PAN系炭素繊維は微細な結晶子の(001)が繊維軸と平行方向に対して比較的ランダムに配向した繊維内組織を有し、一方、Pitch系炭素繊維は、黒鉛構造に近い大きな結晶子の(001)が繊維軸と平行方向に配向した繊維内組織を有していることがわかる。

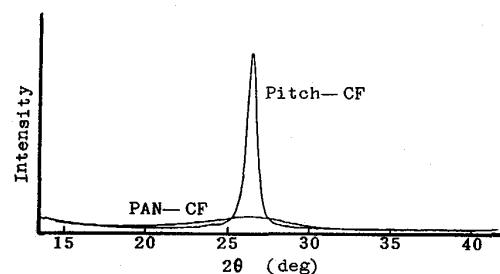


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of PAN based and Pitch based carbon fibers.

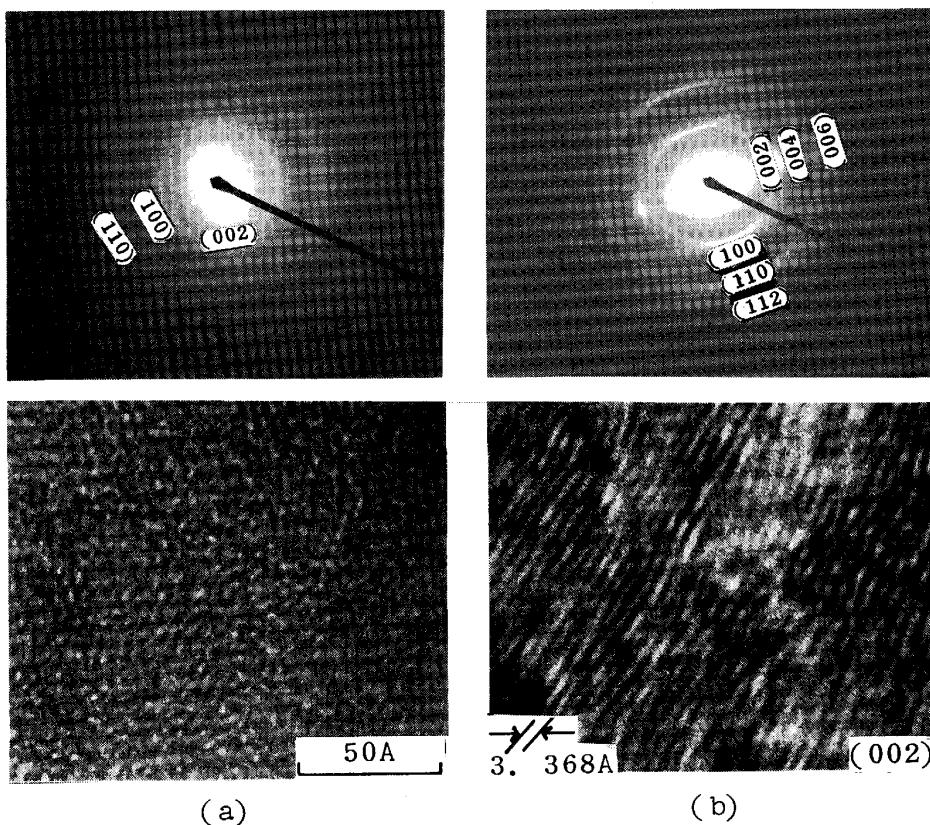


Photo. 1. Electron diffraction patterns and (002) lattice images of PAN based (a) and Pitch based (b) carbon fibers.

Table 1. The effect of coating aluminium to  $\sigma$  and  $E$  of carbon fibers.

Fiber	Al coating thickness ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ )	$E$ ( $\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ )
PAN	—	350	22 000
PAN	0.1	335	22 500
PAN	0.5	345	21 700
PAN	0.75	340	22 100
Pitch	—	320	37 000
Pitch	0.1	325	36 800
Pitch	0.5	315	37 010
Pitch	0.75	322	36 900

### 3・2 C/Al 複合体の強度変化及び界面観察

アルミニウム被覆厚さの異なる各 C/Al 複合体の引張強度 ( $\sigma$ ) 及び弾性率 ( $E$ ) の値を Table 1 に示す。Table 1 に示すように、元の炭素繊維の引張強度 ( $\sigma$ ) 及び弾性率 ( $E$ ) とアルミニウムを  $0.1 \sim 0.75 \mu\text{m}$  被覆した炭素繊維のそれらとの間にはほとんど差が認められなかった。

Fig. 3(a)に PAN 系及び(b)に Pitch 系炭素繊維による、C/Al 複合体の引張強度 ( $\sigma$ ) と熱処理温度及び時間との関係を示す。これらの結果によれば処理温度が高くなるにつれて、また長時間処理にともなって両繊維とも強度が低下することがわかる。Fig. 3(a)の PAN 系

炭素繊維の場合、 $550^\circ\text{C}$ 、4 h から、(b)の Pitch 系炭素繊維の場合、 $600^\circ\text{C}$ 、8 h から著しく強度が低下する。また、PAN 系と Pitch 系両繊維の強度低下を比較すると、Pitch 系炭素繊維に比して、PAN 系炭素繊維の強度低下が大きく、いずれの場合とも、処理時間より処理温度に大きく依存する。また、 $600^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$  の処理では、両繊維の複合体とも元の繊維強度の約  $1/3$  まで低下した。しかし、それ以上処理時間を長くしても強度に大きな変化は認められなかった。

Photo. 2 に PAN 系及び Pitch 系の各炭素繊維を用いた C/Al 複合体の被覆アルミニウムを 5N NaOH 水溶液により溶出した後の各繊維表面の SEM 観察結果を示す。Photo. 2(a), (d) に示すように、熱処理していない単繊維複合体中の炭素繊維の表面は元の繊維表面と変わらず、被覆過程での強度低下も認められなかった。それに比して、Photo. 2(b), (e) 及び (c), (f) の  $600^\circ\text{C}$  で 8 h 及び 24 h 処理した PAN 系と Pitch 系炭素繊維の表面は両繊維とも局部的に損傷が観察され、熱処理温度、時間とともにその損傷が大きくなることがわかる。

Photo. 3 に  $600^\circ\text{C}$  で 4 h 热処理した Pitch 系 C/Al 複合体の界面を TEM で観察した。(a) に TEM 像及び

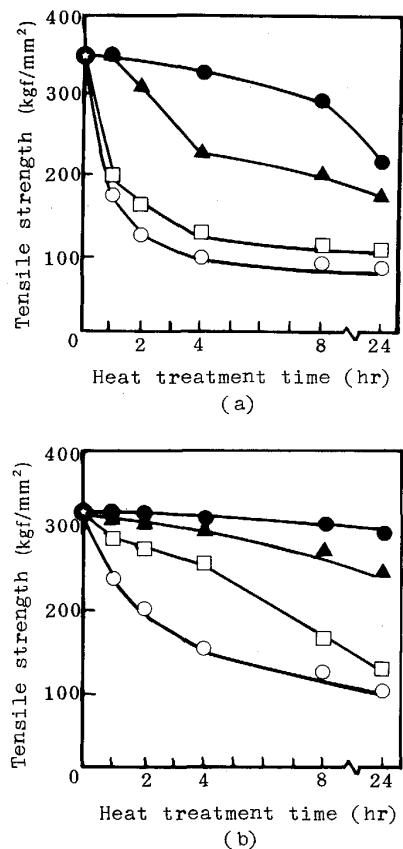
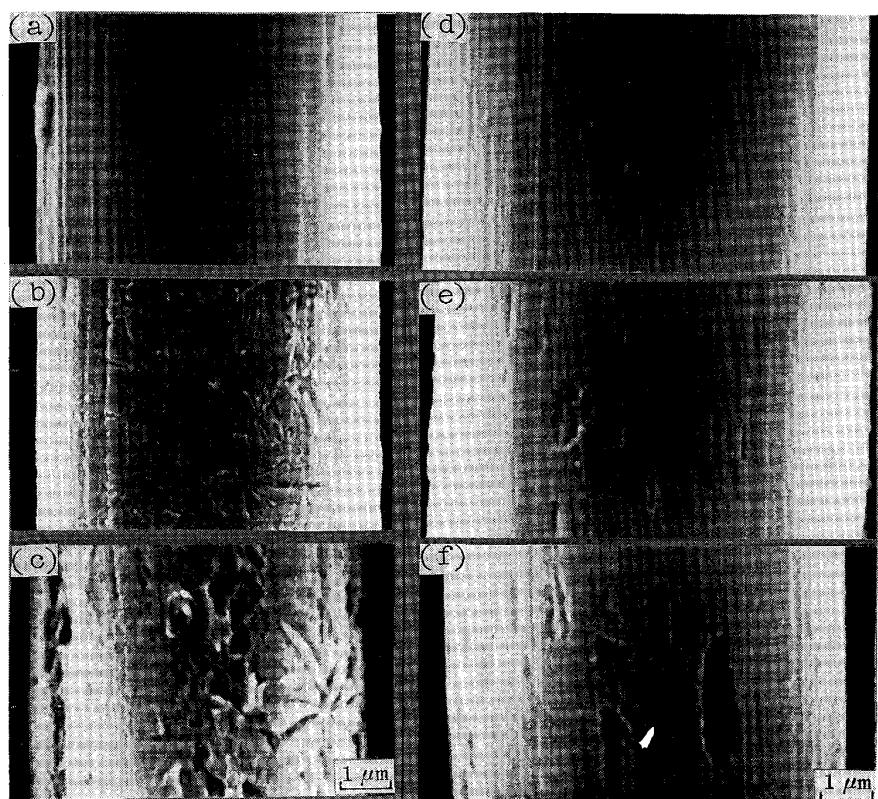


Fig. 3. Tensile strength of aluminium coated (0.5 μm) PAN based (a) and Pitch based (b) carbon fibers as a function of heat treatment time at 500°C (●), 550°C (▲), 600°C (□), 640°C (○).

(b) に電子線回折パターンを示す。(a) に示すように、界面に反応物が生成しており、その界面での回折パター  
ンは(b)に示すように、Al の回折及び Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> の(110), (012) の回折から成り立っていることがわかる。このよ  
うな方法で同定した各 C/Al 複合体の種々の熱処理条件  
における界面反応の状態を Table 2 に示す。○印は  
Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> が同定された場合で、×印は同定されなかつた場  
合である。この結果によると、PAN 系炭素繊維の場合  
は 550°C, 4 h から、一方、Pitch 系炭素繊維の場合、  
600°C, 4 h から Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> の生成が観察された。

### 3・3 C/Al 複合材料の強度の測定及び界面観察

Fig. 4 に PAN 系炭素繊維を用いて製造した C/Al 複合材料 (V<sub>f</sub> 20%) の引張強度とプレス温度との関係を  
示す。プレス温度が高くなるにつれて強度が低下するこ  
とがわかる。Photo. 4 にプレス圧力 (78.5 MPa), プ  
レス時間 (15 min) を一定とし、プレス温度 500°C (a)  
及び 640°C (b) で製造した複合材料の破断面を SEM  
で観察した結果を示す。(a) のプレス温度 500°C では  
繊維束間へアルミニウムが十分回り込んでおらず、その  
破断面には繊維のプルアウトが観察される。しかし、(b)  
のプレス温度 640°C の場合、繊維束間にアルミニウム  
が十分回り込み、かつアルミニウム間の拡散も進んでい  
ることがわかる。繊維のプルアウトが多く見られるのは  
界面での結合が弱く、引張応力に対してマトリックスか



(a) PAN based C. F. (No treatment)  
(b) PAN based C. F. (600°C × 8 h)  
(c) PAN based C. F. (600°C × 24 h)  
(d) Pitch based C. F. (No treatment)  
(e) Pitch based C. F. (600°C × 8 h)  
(f) Pitch based C. F. (600°C × 24 h)

Photo. 2. SEM images of the  
surface of carbon fibers after  
dissolve the coating aluminium.

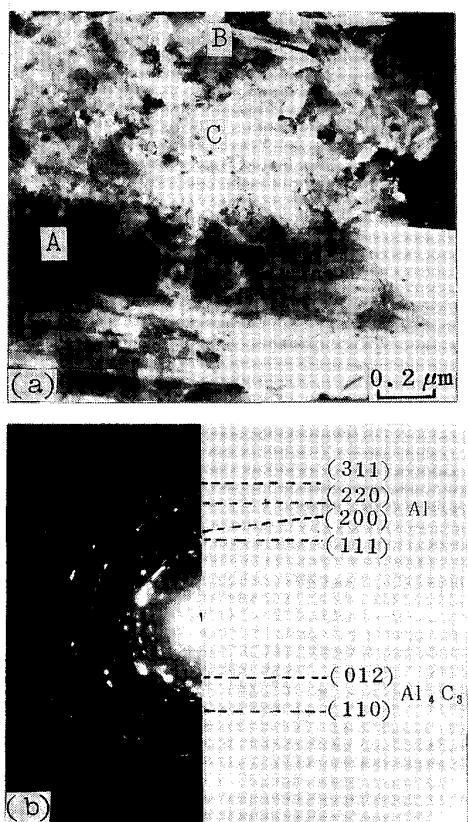


Photo. 3. TEM image of interface (A : carbon, B : Al, C : reactant) (a) and electron diffraction pattern (b) of aluminium coated Pitch based carbon fiber annealed at 600°C for 4 h.

Table 2. The reactivity of carbon fibers and aluminium examined by electron diffraction.

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

○ ; Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> was identified × ; Not identified

ら界面を通して纖維への応力伝達が不十分であることを示す。また、プレス温度が高くなるにしたがって界面での結合も進むが、界面反応による強度低下も考えなければならない。

Photo. 5 にプレス温度 640°C で製造した後、 $5 \times 10^{-6}$  Torr の真空下で 640°C, 10 h 熱処理した C/Al 複合材料の断面を TEM で観察した、(a) の TEM 像及び (b) の電子線回折パターンを示す。観察した結果によれば、炭素纖維とアルミニウムとの間に界面が形成され、その界面に反応生成物 (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) が不均一に生成している。

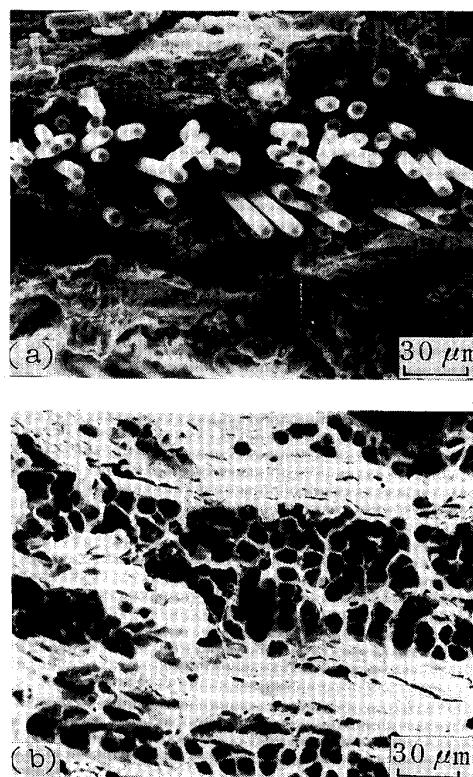


Photo. 4. SEM images of fracture surface of PAN based C/Al composites pressed at 500°C (a) and 640°C (b) for 900 s under 78.5 MPa.

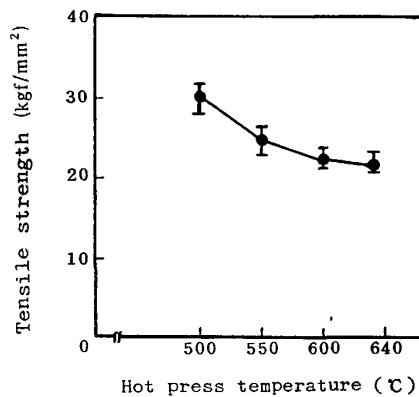


Fig. 4. Tensile strength of PAN based C/Al composites as a function of press temperature for 900 s under 78.5 MPa.

Photo. 6 に C/Al 複合材料の界面の格子像を示す。(a) の PAN 系炭素纖維の格子像は Photo. 1(a) の (002) の格子像と同様であり、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (003) との界面では方向性をもたずく結合している。それに比べ、(b) の Al と Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> の界面では Al (111) と Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (003) とが方向性を持って結合していることがわかる。

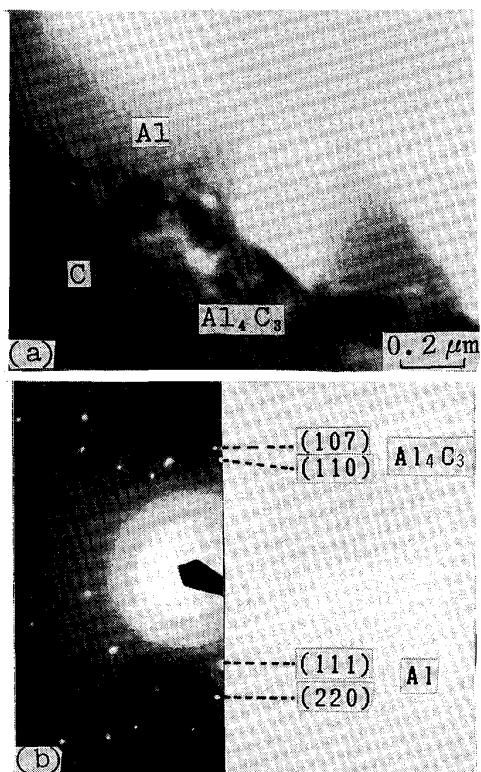


Photo. 5. TEM image (a) and electron diffraction pattern (b) of the interface of PAN based C/Al composite annealed at 640°C for 10 h.

#### 4. 考察

##### 4・1 炭素繊維の構造と界面反応性

炭素繊維は、出発原料、紡糸条件あるいは焼成温度などによって繊維内の組織、構成分子の大きさ、それらに起因する表面構造及び機械的特性などが異なる。炭素繊維の断面構造は、一般にラジアル構造、ランダム構造、オニオン構造がしられている<sup>5)</sup>。萩原ら<sup>6)</sup>は、炭素繊維は多少の差こそあれ一般の固体炭素材と同様に、基本的には黒鉛と類似の構造を持っており、その黒鉛構造においては三つの型の表面が存在していると報告している。

すなわち、(001)面に代表される基底面、(100)面に代表される炭素原子の“Zig zag”型配列のプリズム面、あと一つは(110)面に代表される“Arm chair”型配列のプリズム面である。酸化実験の結果、表面酸化物は主としてプリズム面の活性なエッジ炭素原子に配位し、一方、基底面内の炭素原子は比較的不活性である。したがって、炭素繊維の表面構造及び反応性などの諸性質は繊維を形成している平面分子（あるいは結晶子）の大きさと配向状態により決定されると述べている。また、HENNIGらは<sup>7,8)</sup> 固体炭素の表面酸化ではプリズム面のエッジ炭

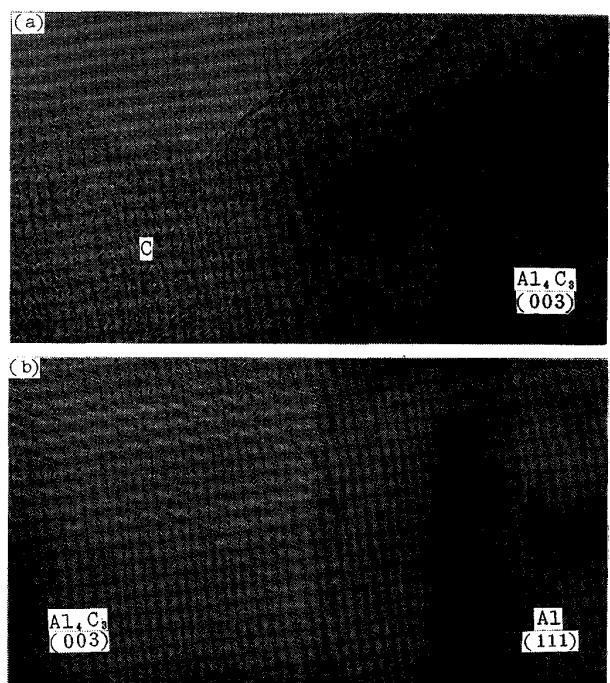


Photo. 6. Lattice images of interface of PAN based C/Al composite annealed at 640°C for 10 h.  
 (a) Interface of carbon and  $\text{Al}_4\text{C}_3$   
 (b) Interface of  $\text{Al}_4\text{C}_3$  and Al

素原子が選択的に酸化されることを確かめている。これらの見解及び研究結果によれば、炭素繊維とアルミニウムとの界面での反応性は、一次的には反応性に富むプリズム面のエッジ炭素原子が繊維表面にどのくらい存在しているかに支配されるものと考えられる。

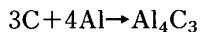
炭素繊維の断面の構造がラジアル構造の場合、表面エネルギーが比較的高い(100)あるいは(110)面に代表されるプリズム面が繊維表面をしめる割合が大きく、一方、オニオン構造の場合は、繊維表面にエネルギー的に安定な基底面(001)がしめる割合が大きくなる。また、基底面の比表面エネルギーは $0.14 \text{ J m}^{-2}$ 、プリズム面の比表面エネルギーは $4.8 \text{ J m}^{-2}$ がしられており<sup>9)</sup>、炭素繊維の反応性は、主として基底面とプリズム面が繊維表面をしめる割合によって異なるものと考えられる。

界面でのアルミニウムとの反応性がPitch系炭素繊維にくらべてPAN系炭素繊維の方が高いことについては、すでに述べたとおりであるが、PAN系炭素繊維を構成している結晶子が小さく、かつその配向もランダムであることより、繊維表面に反応性に富むプリズム面の活性なエッジ炭素原子のしめる割合が多いことに起因する。

##### 4・2 界面反応生成物( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )が強度に及ぼす影響

S. J. BAKER<sup>10)</sup>によれば、炭素繊維とアルミニウムと

の界面での  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成は、



の反応式で示され、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成及び成長は温度と時間の関数として表されている。

一般的に<sup>11)</sup>、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  の結晶構造は Al 原子の六角形の層の中に炭素原子の層が入り込み、六方晶系 ( $a_0 = 3.32 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 24.89 \text{ \AA}$ ) の菱面体晶の複雑な構造になっていることが知られている。I. H. KHAN ら<sup>12)13)</sup>によると、界面での  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成は、炭素原子の大きさがアルミニウム原子の大きさより小さいので、炭素原子がアルミニウム相への拡散によるものであると指摘している。また、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成反応は大きく二つの段階に分かれ、初期の段階では纖維表面の活性な炭素原子面からの核となるカーバイドの成長、もう一つはそれぞれのカーバイドの合体による連続的な  $\text{Al}_4\text{C}_3$  層の成長である。Photo. 6 の界面の格子像からみると、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  の成長はアルミニウムの中で起こり、その結果、反応に寄与した炭素の部分が欠陥となり、それが炭素纖維の応力集中源となることが考えられる。また、Photo. 6 の界面の結合状態から、界面での破壊はミクロ的には炭素纖維と  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の界面側から始まることが推察される。従って、C/Al 複合体の破壊については、界面反応により生成した脆弱な  $\text{Al}_4\text{C}_3$  相から破壊が起こり、これに誘発された炭素纖維が破壊し、さらに、複合体の破壊に至るという機構が考えられる。以上のことから、C/Al 複合体の強度低下は、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成厚さの増加に依存するものであることが結論づけられる。

#### 4・3 PAN 系と Pitch 系炭素纖維とアルミニウムとの反応性について

炭素纖維とアルミニウムとの界面反応の定量的な評価は重量測定法<sup>14)</sup>、ガス分析法<sup>15)</sup>等により行っているが、測定誤差が大きいので、いまだに反応の定量法は確立されていないのが現状である。本研究では PAN 系炭素纖維と Pitch 系炭素纖維の表面に異なった厚さのアルミニウムを被覆後、それぞれの厚さをすべて反応させ、その反応厚さと強度との関係から各纖維の反応性の違いを考察した。Fig. 5 に  $600^\circ\text{C}$  で 24 h 热処理した PAN 系及び Pitch 系炭素纖維による C/Al 複合体の引張強度とアルミニウム被覆厚さとの関係を両対数で示す。Fig. 5 のように被覆厚さの増加に伴い強度が低下することがわかる。また、PAN 系炭素纖維の場合、-0.48、Pitch 系炭素纖維の場合、-0.49 のおのおのの傾きをもつ直線関係となる。Fig. 5 の点線で示すように、おのおのの複合体の初期強度と直線との接点での被覆厚さは PAN 系炭素纖維の場合、0.036  $\mu\text{m}$ 、Pitch 系炭素纖維

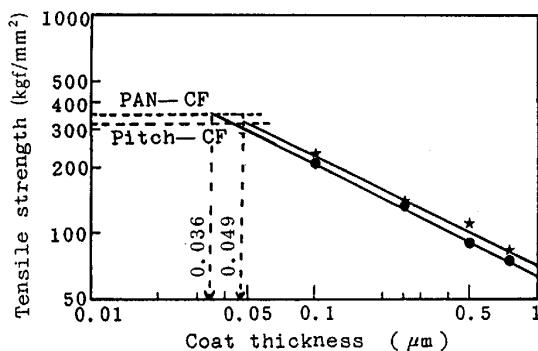


Fig. 5. Effect of the thickness of coating aluminium on the tensile strength of PAN based (●) and Pitch based (★) carbon fibers, after an anneal at  $600^\circ\text{C}$  for 24 h.

の場合、0.046  $\mu\text{m}$  であり、この厚さは複合体自体に内在する欠陥と考え、これを  $C_0$  (Intrinsic crack length) とし、この値が反応による強度低下の臨界値であると考えた。ここで、Fig. 3 に示した結果により、アルミニウムを 0.5  $\mu\text{m}$  被覆し、 $600^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$  で熱処理した複合体の強度はそれ以上長時間処理しても急激な低下がみられないことから、Fig. 5 に示したおのおのの被覆厚さを反応厚さ ( $X$ ) とみなすと、強度 ( $\sigma$ ) と反応厚さ ( $X$ ) との関係は、Fig. 5 の傾き -1/2 の直線関係から次の式が得られる。

$$\log \sigma = -1/2 \log X + \log K \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

(1) 式を整理すると、

$$\sigma = K/(X)^{1/2} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

( $K$ : 比例定数)

の式が得られる。また、Fig. 5 に示した強度と反応厚さの値を(2)式に代入し、おのおのの  $K$  の値を求める

$$K_{\text{PAN}} = 66.4 \times 10^3 [\text{kgf} \cdot \text{m}^{-3/2}]$$

$$K_{\text{Pitch}} = 70.8 \times 10^3 [\text{kgf} \cdot \text{m}^{-3/2}]$$

となる。

Fig. 6 は Fig. 3 の複合体の強度と熱処理条件の関係から、(2)式により計算した反応層の厚さと  $t^{1/2}$  との関係を示す。Fig. 6 に示すようにおのおのの熱処理条件での反応層の厚さを最小自乗法によって整理すると、反応層の厚さと  $t^{1/2}$  が比例関係になることがわかる。すなわち、界面反応による  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成は拡散律速であると言える。Fig. 7 に反応速度係数 ( $k$ ) と  $1/T$  の関係を示す。おのおのの傾きにより、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成エネルギーを計算すると、PAN 系炭素纖維の場合、63 kcal/mol、Pitch 系炭素纖維の場合、82 kcal/mol であり、PAN 系炭素纖維より Pitch 系炭素纖維の方が界面でア

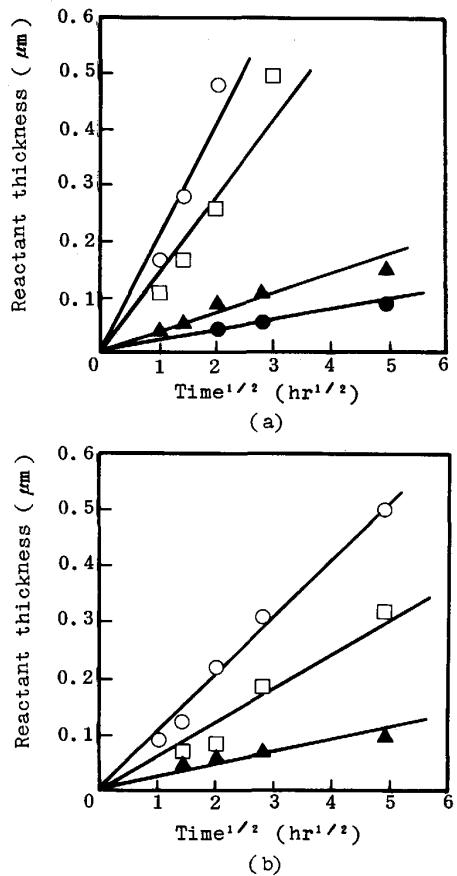


Fig. 6. Reactant ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) thickness of heat treatment time at 500°C (●), 550°C (▲), 600°C (□), 640°C (○) in aluminium coated (0.5  $\mu\text{m}$ ) PAN based (a) and Pitch based (b) carbon fibers.

ルミニウムと反応しにくいことがわかった。

## 5. 結 言

PAN系とPitch系炭素繊維を用いてアルミニウムとの界面反応性について検討した結果、以下の結論を得た。

(1)炭素繊維とアルミニウムとの界面反応性は炭素繊維の表面構造によって異なる。

(2)C/Al複合体の $C_0$  (Intrinsic crack length) は、PAN系炭素繊維の場合、0.036  $\mu\text{m}$ でPitch系炭素繊維の場合、0.046  $\mu\text{m}$ であり、複合体の強度( $\sigma$ )と反応厚さ( $X$ )との関係では、

$$\sigma = K/(X)^{1/2}$$

$$K_{\text{PAN}} = 66.4 \times 10^3 [\text{kgf} \cdot \text{m}^{-3/2}]$$

$$K_{\text{Pitch}} = 70.8 \times 10^3 [\text{kgf} \cdot \text{m}^{-3/2}]$$

の式が得られた。

(3)炭素繊維とアルミニウムとの界面における反応生成物( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )の生成エネルギー( $Q$ )は、PAN系炭素

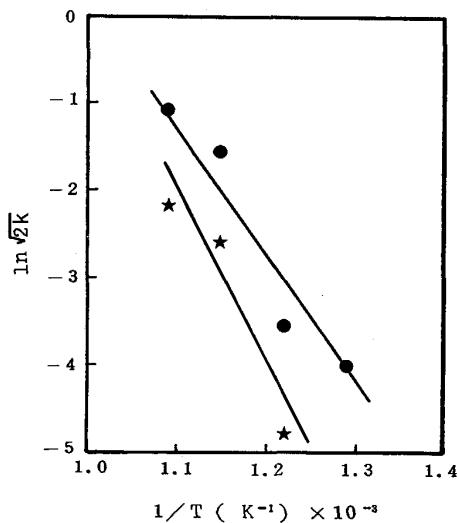


Fig. 7. Relation between parabolic rate constant of reaction and temperature in aluminium coated PAN based (●) and Pitch based (★) carbon fibers.

繊維の場合、63 kcal/mol、Pitch系炭素繊維の場合、82 kcal/molであり、界面でのアルミニウムとの反応性はPitch系炭素繊維に比べ、PAN系炭素繊維の方が反応しやすく、反応による強度低下も大きいことが明らかとなった。

## 文 献

- 森田幹郎、馬場栄一: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 315
- 見村邦彦、奥野攻、三浦維四: 日本金属学会誌, 36 (1974), p. 757
- M. F. AMATEAU: J. Comos. Mater., 10 (1976), p. 279
- M. YOSHIDA, S. IKEGAMI, T. OHSAKI and T. OKITA: Natl. SAMPE symp. Exhib., 24 (1979), p. 1417
- CPC研究会、炭素系原料の有効利用Ⅱ (1984), p. 122
- 萩原茂示、高橋浩: 東京大学生産技術研究所大型共同研究成果概要, 3 (1983), p. 157
- G. R. HENNING: Proc. 5th Conf. on Carbon, 1961, Pergamon, Oxford (England), Vol. I (1962), p. 143
- G. R. HENNING, G. J. DIENES and W. KOSIBA: Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Use of Atomic Energy, Vol. 7 (1958), p. 301
- J. ABRAHAMSON: Carbon, 11 (1973), p. 337
- S. J. BAKER, W. BONFIELD: J. Mater. Sci., 13 (1978), p. 1329
- G. A. JEFFRY and V. Y. WU: Acta Cryst., 16 (1963), p. 559
- I. H. KAN: Metall. Trans., 7 (1976), p. 1281
- G. BLANKENBURGS: J. Aust. Inst. Met., 14 (1969), p. 236
- A. OKURA and K. MOTOKI: Composite science and Technology, 24 (1985), p. 243
- 花野徹、京野哲幸: 第3回先端材料シンポジウム (1987), p. 31