

繊維強化複合材料への Si の拡散現象

Diffusion of Si to fiber reinforced Al composites

大蔵明光*・酒井茂男**

Akimitsu OKURA and Shigeo SAKAI

1. はじめに

FRM(Fiber reinforced metal)は軽量で剛性をもち、しかも FRP(Fiber reinforced ptlymen)を上回る耐熱性を備えている材料として開発研究が盛んにおこなわれている。¹⁾その中でも炭素繊維強化複合材料は炭素繊維のもつ優れた機械的特性と価格面からみて、非常に魅力ある材料の一つである。

しかし炭素繊維強化複合材料が実用化されるためには製造法、加工法は勿論であるが繊維とマトリックス界面に関しては未だ解決すべき多くの問題があり、現在多くの研究がおこなわれている。²⁾

本研究に使用した複合材料は炭素繊維強化アルミニウム複合材料で、この製法は開織炭素繊維上にアルミニウムをプラズマスプレー法により溶射被覆したプリフォームシートを積層し、ホットプレスにより作成したものである。³⁾この試料を真空中で加熱処理し、試料の加熱条件と強度の関係、および Si の複合材中への拡散の影響を調べた。⁴⁾

Table 1 Properties of carbon fiber

	H.T.Type	H.M.Type
Young's modulus (kg/mm ²)	24200	35000
Fracture stress (kg/mm ²)	330	250
Fracture strain	0.0138	0.0072
Density (g/cm ³)	1.76	1.96

Table 2 Chemical composition of Aluminium Powder (Plasmalloy 100-D) for Plasma Spray, Mesh-325. (Weight percent).

Si	Mg	Cu	Fe
0.062	<0.01	<0.01	0.11

* 東京大学生産技術研究所 複合材料技術センター

** 三菱重工業株式会社名古屋研究所

2. 実験方法

2.1 試料作製

使用炭素繊維は東邦ベスロン社製ベスファイトであり、繊維径は7 μ m程度である。この繊維は12000本の束状で供給されたものを開織し使用した。

繊維の特性値を表1に示す。開織した繊維を巾15cm、直径70cmのドラムに巻つけ、これにアルミニウム粉末をプラズマスプレー法により一定量吹付けプリフォームシートを作製した、使用アルミニウム粉末の組成を表2に示す。

V_f の調整は吹付量により制御した。作製試料はH.T.形繊維使用の場合は V_f :30%、H.M.形では約10%とした。

このプリフォーム素材を約40枚重ねて型台に設置し、ホットプレスにより6cm \times 10cmの板状試料を作製した。ホットプレス条件は560 $^{\circ}$ Cに到達するをまって、初めに0.8kg/mm²の加圧で10min間予圧する。その後圧力を上げて6kg/mm²で30min間プレスする、この板状試料を1.8cm \times 5cmの形状に切断し、諸特性調査試料とした。

2.2 加熱方法

試料は低真空 10^{-1} torrと 10^{-4} torrの真空中で加熱した。なお試料の設置法としては、図1に示すように炉の均熱部に位置するようにしてあるが、1つの方法は不透明石英管内にステンレス管を入れ、その中のポート内に試料を入れてある。すなわち前者は石英管からのSiの拡散をしやすくするため、二重管をさけ、後者は二重管にし、加熱の影響のみを調べ比較した。

プラズマスプレー、ホットプレス法によって作製した試料との比較のため、イオンプレーティング、ホットプレス法によって作製した試料も同様の条件で処理した。

焼鈍条件は次のとおりである。温度範囲:300 $^{\circ}$ C \sim 650 $^{\circ}$ C 保持時間は6h \sim 400hである。

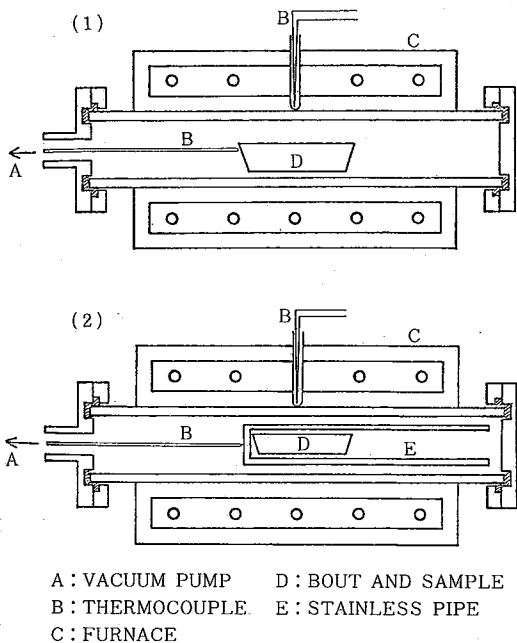


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus

2.3 組織観察および分析

焼鈍後の試料は光学顕微鏡, SEM により観察し, 複合材料内部の C, Al, Si の分析は EPMA, 原子吸光分析法により実施した。なお複合材料の強度は引張試験法によった。

3. 実験結果と考察

3.1 組織観察

光学顕微鏡および SEM により観察した結果, 低真空, 高真空の両者とも加熱によってアルミニウムマトリックスは再結晶がすすみ粗大化する。

また, 石英管内に露呈している試料は再結晶による粗大化とともに, それらの粗大化した粒界および炭素繊維とマトリックス界面にそって Si が析出していることが確認された。この Si の析出量は処理時間と共に増加している傾向にあり, また炭素繊維周辺に多いことが解る。

プラズマ, ホットプレス法, およびイオンプレーティング, 真空ホットプレス法による試料の典型的組織変化を写真 1, 2 に示した。Al-Si 合金組織に近い部分も存在することが解る。

3.2 X線分析, 原子吸光分析およびオーギュ分析

加熱後の複合材料の組織観察により Si が焼鈍中に拡散することを確認したので, 未処理複合材と加熱後の複合材を X 線分析し, Si の分布を調べた, 典型的なものを写真 3 に示した。

また原子吸光法によって定量分析をおこない, その結果を表 3 にした。

複合材料製造過程における吸着物等の影響を調べるためにオーギュ電子分光法により分析した。得られたオーギュスペクトルの解析は標準スペクトルを用い, 定量には相対感度係数を用いた。定量に用いたオーギュピークは, C(273ev), O(503ev), Al(1396 ev), Si(1622 ev) である。

一次電子ビームを 10 kv としているため, 定量に関してはある程度の誤差が含まれることになる。なお定量値は試料成分が Al, C, O, Si のみと仮定し, 計算により原子濃度 (%) として求めた。オーギュスペクトルの 1 例を図 2 に示した。

加熱処理をしない試料と長時間加熱試料とを比較してみると, O はそれぞれの界面, マトリックス中に存在するが, Si は加熱試料のみに存在することが解る。

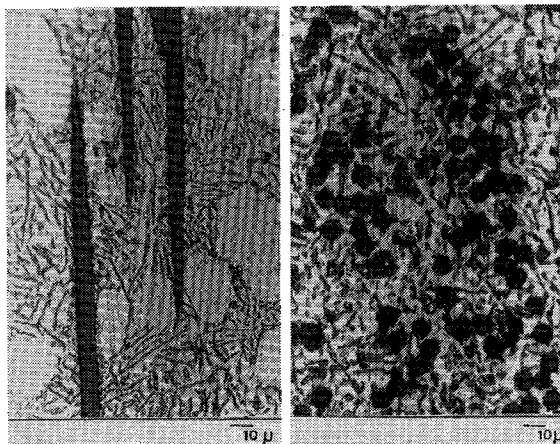


Photo. 1 Optical Micrograph of specimens which fabricated by hot press method in air

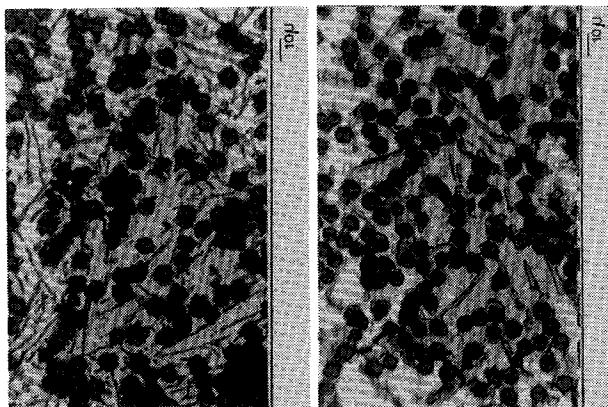


Photo. 2 Optical Micrograph of specimens which fabricated by vacuum hot press method

研究速報

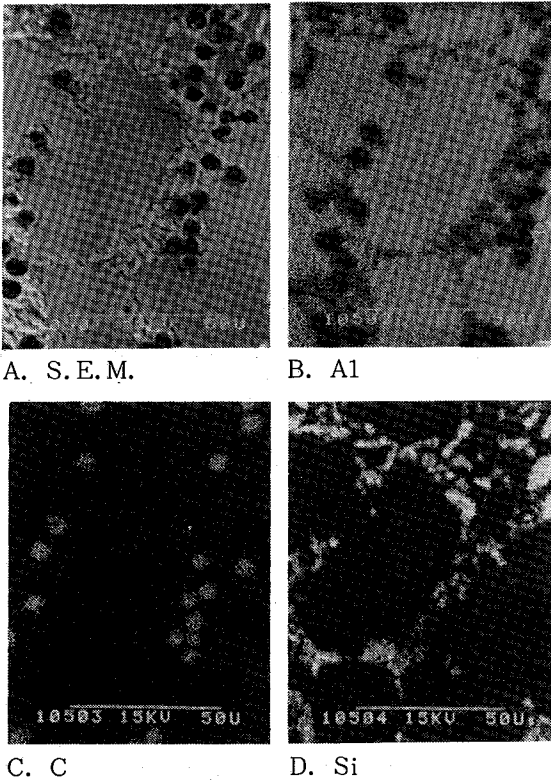


Photo. 3 Electron probe microanalysis of composites

Table 3 Analytical results

Sample	Si (%)
Al Powder	0.0632
H.T. Carbon fiber	0.0481
A-106	10.2
A-303	1.34

Table 4 Analytical results

Sample	Place	Al (%)	C (%)	O (%)	Si (%)
A-100	Matrix	90.5	5.3	3.8	0.39
	Interface	64.8	29.7	5.2	0.33
A-106	Matrix	55.1	11.2	17.3	16.4
	Interface	39.9	26.1	20.3	13.6

600°C, 59 h 加熱処理した試料中の Al は全体として酸化初期の状態にあり, 界面付近の C は化合物 (SiC 或いは Al₄C₃) を生成している可能性が考えられる. 定量値を表 4 に示したが, この値には前述のような測定誤差が含まれること, またスパッタ時間が短かく, さらにオージェ分析が試料表面のスポット分析であることなどを考えると複合材料全体の分析値として評価することは危険で

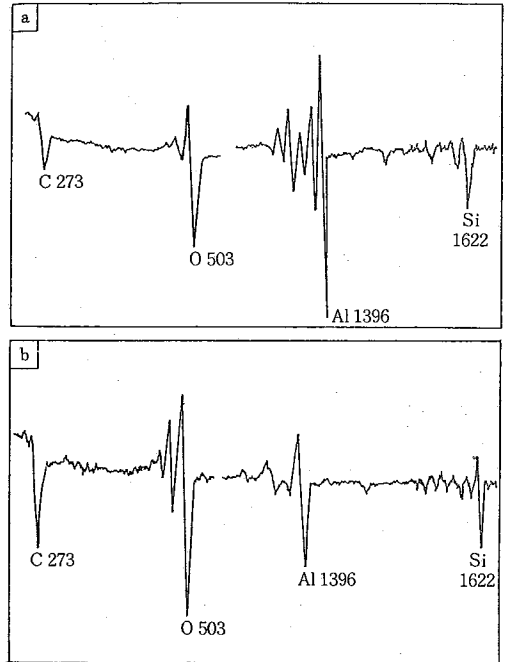


Fig. 2 Auger electron spectro A-106

- a. Matrix
- b. Interface

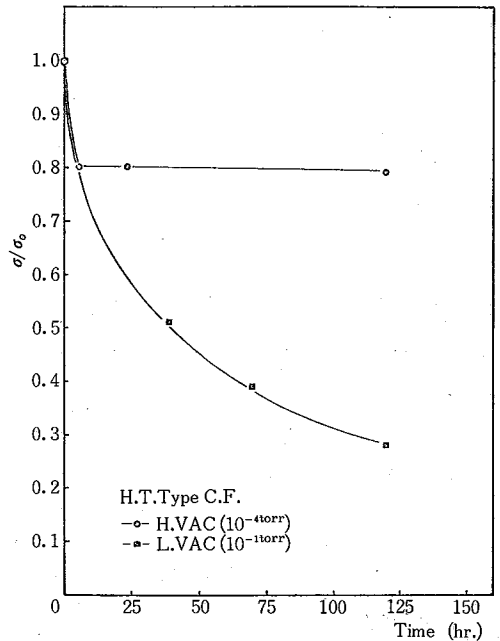


Fig. 3 The relation between annealing time and σ/σ_0

ある.

3.3 強度におよぼす長時間加熱の影響

図 3 は 15⁻¹ torr と 10⁻⁴ torr の両条件で処理したもの

研 究 速 報

であり、加熱温度は 600°C である。

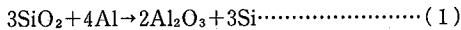
低真空の場合は加熱時間の増加に伴い σ/σ_0 は低下する、高真空の場合は初期の 6h で強度は 20% 程度低下するが、それ以後は加熱時間に関係なくほぼ一定値を示すことが明らかとなった。

低真空処理の場合はオージェ分析でも明らかなように含有酸素が多いことと、炭素繊維表面の吸着空気等によって損傷を受けた結果、加熱時間の増加とともに強度が低下したものと考えられる。

高真空の場合の初期における強度低下は、吸着酸素による劣化であるが、それ以後は界面へ拡散した Si がアルミニウム、繊維間の相互の反応を防げると共に、接着性が改善された結果、長時間加熱しても強度に変化が生じなかったものと考えられる。

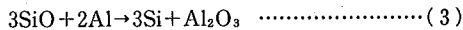
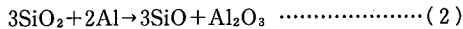
3.4 Si の拡散機構

光学顕微鏡、X 線、原子吸光、オージェ分析の結果、直接真空中で処理した試料には Si が存在し、ステンレス管カバーの試料には存在しないことが確認された、ここで Si の拡散機構を明らかにしておく必要がある。前記のように溶射アルミニウム粉末には Si が極微量であることから、炉芯管 (石英管) 自体が次の反応に従って環元され拡散したものと考えるのが妥当である。



SiO_2 と Al の反応については、ガラス繊維強化アルミニウム複合材の場合 400°C 以上で上記反応が起き、500°C 以上ではこの反応が著しく、複合材自体の性質を低下されることが報告されている。⁵⁾ このガラス繊維とアルミニウムの場合には直接接合しているのであるが、炭素繊維強化アルミニウムの場合には直接接合していなくても上記反応が起こり Si が複合材中へ拡散したものである。

この機構は複合材を構成しているアルミニウムが表面から蒸発し、石英管内壁に蒸着し、 SiO_2 を還元し、SiO を生成する。この SiO はガス状であり、この SiO が複合材のアルミニウムにより還元され、複合材内部へ拡散したものである。この反応は次式に従う。



なお Si の拡散も一定の方向性を持つことが明らかになった。たとえば厚さ方向と繊維軸方向とでは明確な差違が認められる。次にこの方向性に関して考察してみる。

複合材料の製造はホットプレスによっている。この場合の繊維とマトリックスの界面は化学結合でなく、機械的接着である。つまり炭素繊維とアルミニウムとの熱膨

張率の違いによって接合していると考えべきである。そのため、高温になるとアルミニウムが膨張し、炭素繊維界面がルーズになる、このルーズになった界面に沿って Si が拡散した結果、繊維のまわりに Si 濃度が高く、時間の経過に従ってマトリックスの再結晶界面、結晶内に拡散したものと考えられる。

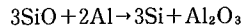
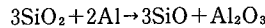
この場合ある程度の Si が入れば、その部分は Al-Si の共晶ができ、一部分液相となるため Si の拡散はより促進される、次に Si の拡散の効果を考察すると、本複合材の界面は物理的接着であるが、多くの場合この界面の一部は化学結合を生ずることがあり、その結果 Al_4C_3 を生成する、この相間化合物は炭素繊維劣化の原因となることはよく知られている。⁶⁾ しかし本研究の結果では界面へ Si が拡散し、強度的に最も弱い相間化合物 Al_4C_3 の生成を抑止したものと考えられる。換言すれば、Si の拡散はこの系の複合材料の高温安定性に好影響を及ぼすということである。

4. ま と め

以上の結果をまとめると次のようになる。

1) 炭素繊維強化アルミニウム系複合材料への Si の拡散は、真空中において SiO_2 が存在すると容易に Al と反応し、材料中へ拡散する。

2) Si の複合材界面への拡散は次の反応過程を経る。



3) 複合材界面への Si の拡散によって、高温特性が改善される。

(1984年5月9日受理)

参 考 文 献

- 1) 革新航空機技術開発に関する研究調査 No. 502 日本航空宇宙工業会編(1981)
- 2) 森田幹郎：カーボン繊維強化複合材料の国内特許金属、アグネ社 vol. 48. No. 4(1978)p. 8
- 3) H. Asanuma, A. Okura: Fabrication of carbon fiber reinforced Al composites by Roll diffusion Bouding. Prog. in SC. and eng. of composites vol. 2 (1982) p. 1435
- 4) 酒井茂男：繊維強化複合材料への長時間加熱の影響 (修士論文)
- 5) Buker. A. A: Glass Tech. vol. 9 Ne. 2 (1968) p. 36
- 6) K. Motoki, A. Okura: Formation of intermetallic compound in composite materials vol. 2 (1982) p. 1281