

# ロール拡散接合法による炭素繊維/アルミニウム複合材料の製造

Fabrication of Carbon Fiber/Aluminum Composite by Roll Diffusion Bonding Process

大 蔵 明 光\*・浅 沼 博\*・若 松 伸\*

Akimitsu OKURA, Hiroshi ASANUMA and Shin WAKAMATSU

## 1. ま え が き

近年、材料に対する要求はますます高くなり、軽量・高強度・高靱性・耐熱・耐食性にすぐれた材料の開発が望まれている。繊維強化複合材料は、比強度、比弾性率が高いために多くの研究が続けられてきた。繊維強化プラスチック (F.R.P.) は、すでに実用化されて広い分野で大量に使用されるようになった。これに対して、繊維強化金属 (F.R.M.) は、F.R.P. よりすぐれた耐熱性を有するために実用化の研究が進められてきたが、一部ポロン繊維/Al 複合材料が特殊な分野で使用されているのみである。炭素繊維強化金属材料 (C.F.R.M.) は、強化繊維としての炭素繊維が将来さらに低価格・高品質・高性能になることが期待されるために、実用化の研究が続けられている。現在、C.F.R.M. の製造法としては、熔融金属浸透法・拡散接合法・粉末冶金法等が研究されているが、繊維とマトリックスの界面の問題、製造工程中における繊維の劣化、生産プロセスの複雑さなどによりいまだに実用化の段階ではない。

本研究では、連続的な生産が可能と考えられる大気中でのプラズマブレー法により、炭素繊維/アルミニウム (C.F./Al) プリプレグシートを製造し、それに続いてロール拡散接合法により C.F./Al 複合材の製造を試みた。以下にその結果について報告する。

## 2. C.F./Al 複合材料の製造方法

C.F./Al 複合材料の製造工程の概略を Fig.1 に示す。今回の実験で用いた炭素繊維は、直径約  $7\mu\text{m}$ 、引張り強さ  $330\text{ kg/mm}^2$ 、比重 1.74、ヤング率  $24,200\text{ kg/mm}^2$  の高強度炭素繊維 (東邦ベスロン社製: Besfight)。炭素繊維は、12,000 本の束で供給されているために、Fig.1-1 に示すようにプロアを用いて繊維を上げ、銅板製のドラムに巻き付ける。炭素繊維を巻き付けたドラムを回転させながらプラズマダイン社製 80 kw-SG-100 プラズマブレーシステムによりアルミニウムを均一に溶射してプリプレグシートを製造する。繊維体積率 ( $V_f$ ) は、溶射アルミニウムパウダーの供給量を変化させることで制御する。製造したプリプレグシートは、約  $120 \times 1,500\text{ mm}$

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

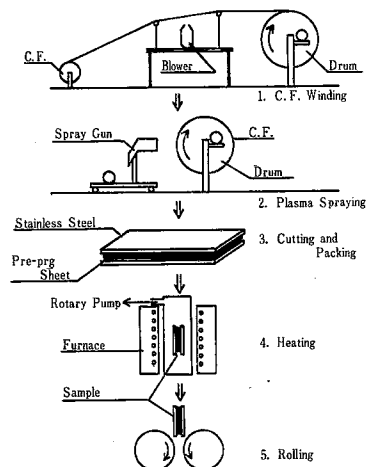


Fig. 1 Schematic Diagram of C.F./Al Composite Fabrication Process

であり、これを  $50 \times 100\text{ mm}$  に切断し、成形された複合材料の厚さが約  $2\text{ mm}$  になるように適当な枚数 ( $V_f = 25\%$  の場合約 40 枚) 重ね合わせる。

プリプレグシートは、Fig.1-3 に示すように厚さ約  $8\text{ mm}$  のステンレス鋼板の間に挿入する。ロール拡散接合法は、プリプレグシートを挿入したステンレス鋼製治具を加熱一定時間保持後、プリプレグシートをはさんだままステンレス鋼板を圧延する。繊維とマトリックスのアルミニウムが完全に複合化するまで、加熱・圧延を繰り返して C.F./Al 複合材料を成形する。サンプルの加熱は、繊維の劣化を防ぐために赤外線ゴールドイメージ炉で急速真空加熱 ( $1 \times 10^{-4}\text{ torr}$ ) した。圧延は、炉中よりサンプルを取り出して大気中で行った。圧延中にサンプルが受ける荷重はロールに取り付けられたロードセルで測定した。荷重の大ききの制御は、ロール間隔を調整して行い、一定の荷重で圧延を繰り返して行なった。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 ロール工程の最適条件

今回の実験では、プリプレグシートの製造におけるプラズマブレーの溶射条件は一定で行った。ロール圧延工程中に、複合材料の特性に影響を及ぼす因子として、

研 究 速 報

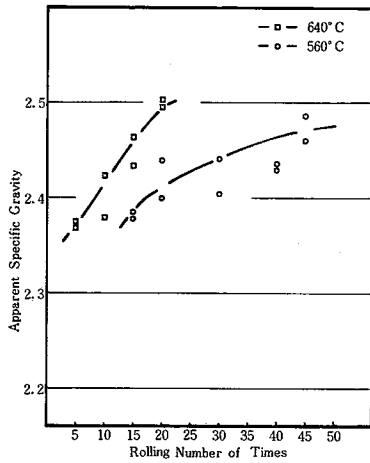


Fig. 2 Relation between Rolling Number of Times and Apparent Specific Gravity at  $400 \times 10^{-6}$  strain

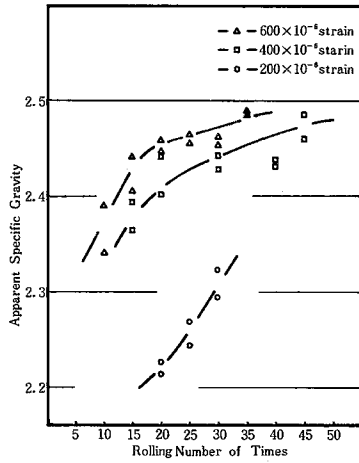


Fig. 3 Relation between Rolling Number of Times and Apparent Specific Gravity (Temp. =  $560^\circ\text{C}$ )

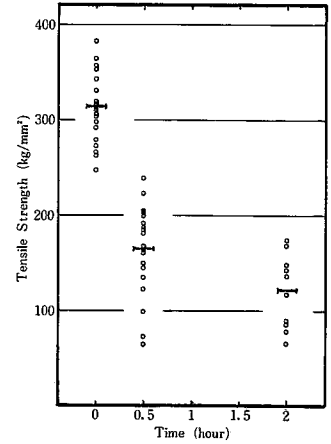


Fig. 4 Relation between Heating Time and Tensile Strength of Carbon Fiber Extracted from C.F./Al Composite with HCl Solution (Temp. =  $640^\circ\text{C}$ )

圧延中の加熱温度、圧延荷重、圧延回数が考えられる。今回の実験では、加熱温度について  $560, 640^\circ\text{C}$  の二点、圧延荷重については、 $200, 400, 600 \times 10^{-6}$  strain (ロールに取り付けられたロードセルの歪み出力量で、それぞれ実際の荷重は、2.3, 4.6, 6.9 ton に対応している) の3点を取り、各条件において圧延回数を変化させて複合材料を製造し最適条件を明らかにした。

プラズマスプレーのプリプレグシートは多孔質であるので、複合化がされたかを判断する基準として複合材料の見かけの比重を採用した。実験に用いた試料の  $V_f$  は、20~25%とした。複合材料の理論的な比重は、2.46~2.50 (繊維の比重=1.74, アルミニウムの比重=2.70として複合則より求めた) となる。

Fig.2に加熱温度  $640^\circ\text{C}$ 、 $560^\circ\text{C}$ において製造した複合材料の見かけの比重と圧延回数との関係を示した。圧延荷重は、 $400 \times 10^{-6}$  strain (4.6 ton) で一定とした。複合化が十分されていないサンプルでは、内部に多くの空孔を含んでいるために見かけの比重は小さくなる。図より明らかなように、加熱温度  $640^\circ\text{C}$ では、15~20回の圧延でほとんど空孔のない複合材料を製造することが可能である。これに対して  $560^\circ\text{C}$ では、40回程度の圧延が必要となる。これは、アルミニウムの変形抵抗が、温度の上昇に伴って低下したことが原因であることは明らかである。したがって、短時間に複合材料を製造するには  $640^\circ\text{C}$ 程度あるいはそれ以上の高温で製造することが必要となる。

Fig.3は、加熱温度  $560^\circ\text{C}$ で圧延荷重を変化させた場合の見かけの比重と圧延回数の関係を示した。 $200 \times 10^{-6}$  strain (2.3ton)の場合、30回圧延を繰り返しても十分複合化されていない。しかし、 $400 \times 10^{-6}$  strain (4.6 ton)

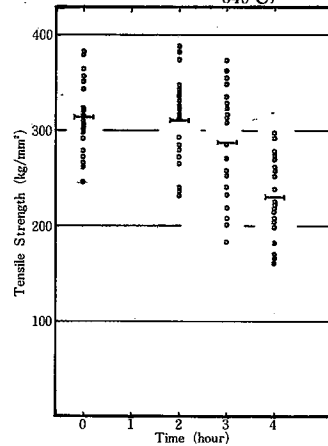


Fig. 5 Relation between Heating Time and Tensile Strength of Carbon Fiber Extracted from C.F./Al Composite with HCL Solution (Temp. =  $560^\circ\text{C}$ )

では、40回程度の圧延を繰り返せば複合化が十分となる。また、 $600 \times 10^{-6}$  strain (6.9 ton)では、15回程度の圧延の繰り返しにより十分複合化する。圧延荷重は、さらに増加させることは可能であるが圧延中に複合材料中の繊維が破断することが考えられ、実際に大きい荷重で製造した複合材料中から抽出した繊維には破断が著しく多い。実際にモデル的に繊維一本を圧延した場合には、一定荷重以上で破断が発生している。

圧延中に複合材料が実際に受ける荷重については、高温での測定が困難なため、室温で測定を行った。その結果、圧延荷重  $200 \times 10^{-6}$  strain (2.3ton)では  $11 \text{ kg/mm}^2$ 、 $400 \times 10^{-6}$  strain (4.6ton)では  $17 \text{ kg/mm}^2$ 、 $600 \times 10^{-6}$  strain (6.9ton)では  $24 \text{ kg/mm}^2$ の圧縮応力が負荷されている。実際の製造時はこれより小さい応力であると

思われるが、ホットプレス法で成形する場合と比較するとかかなり大きな値といえる。ホットプレス法では、約 6 kg/mm<sup>2</sup>で製造が可能である。この差は、ロール法とホットプレス法におけるマトリックスのアルミニウムの変形機構によるものと思われる。すなわち、ロール法では瞬間的に荷重をかけて変形させるのに対して、ホットプレス法ではクリープ変形の要素が強いといえる。

Fig.4 と Fig.5 は、実際に製造した複合材料中から抽出(繊維の抽出は、希塩酸溶液でアルミニウムを溶解させた)した炭素繊維の強度を示した。また、加熱時間“0”のところに加工前の繊維強度を示す。Fig.4 によれば、加熱温度 640°C, 30 分で繊維強度は約 60%に低下する。これは実際の製造時に適用すると圧延回数 5 回程度に相当する。さらに、加熱時間が 2 時間になるとその強度は約 120 kg/mm<sup>2</sup>に低下する。Fig.5 は、560°Cにおける強度を示している。2 時間程度の加熱では劣化はほとんど認められないが、3 時間程度から劣化が始まり 4 時間加熱では、240 kg/mm<sup>2</sup>にまで劣化している。炭素繊維の劣化原因としては次のようなことが考えられる。1) 繊維に吸着していた大気中の酸素による酸化劣化。2) 繊維製造時に生成する内部、表面の構造欠陥。3) マトリックスのアルミニウムと反応して生成する層間化合物。560°Cにおける急激な劣化は、繊維固有の構造欠陥に起因すると思われる。また、640°Cにおける劣化は、カーバイド生成が原因と思われる。炭素繊維を加熱したとき、炭素繊維だけを真空中で加熱した場合ではほとんど劣化しないが、アルミニウムを被覆した場合には真空中でも劣化すると報告されている。<sup>1)</sup>これは、アルミニウムと反応してカーバイドが生成したためと考えられる。

以上の結果から、圧延の最適条件(温度、荷重)が明らかになった。すなわち、製造時の加熱温度は 560°Cとして、圧延荷重 600×10<sup>-6</sup> strain (6.9 ton) で圧延をし、複合材料を成形した。

3-2 C.F./Al 複合材料の機械的性質

C.F./Al 複合材料の機械的性質については、3 点曲げ強度を測定した。曲げ試験は、島津製 IS-2000 T オートグラフで、スパン 50 mm, クロスヘッドスピード 1 mm/min で試験を行った。曲げ強度は次式より求めた。

$$\sigma = 3Ll/bt^2 \{ L: \text{荷重}, l: \frac{\text{スパン}}{2}, b: \text{試料幅}, t: \text{厚さ} \}$$

Fig.6 に V<sub>f</sub>≒25, 15% の C.F./Al 複合材料の曲げ強度と圧延回数との関係を示した。加熱温度 560°C, 圧延荷重 600×10<sup>-6</sup> strain (6.9 ton) で成形した。

いずれの V<sub>f</sub> の場合も、圧延回数が増加するに従って初めは強度は上昇するが、一定回数で最高値に到達してそれ以後は、圧延回数を増加させるに従い強度が低下す

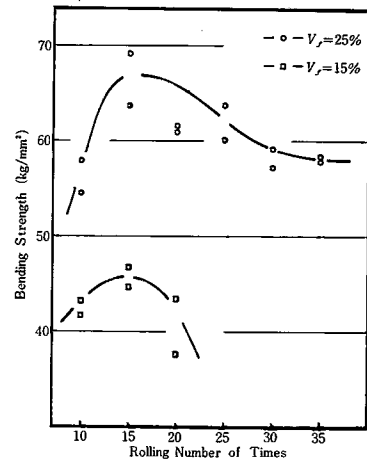


Fig. 6 Relation between Rolling Number of Times and Bending Strength

る傾向が認められる。V<sub>f</sub>≒25%の複合材料では、Fig.3に示したように、15 回程度の圧延では内部に多くの空孔が存在していると考えられるが、この条件において最高の強度が得られている。本来、圧延を繰り返せば複合化が進行し空孔のない複合材料が得られ強度が上昇するはずであるが、逆に強度は低下している。

次にこの原因について考察する。まず繊維自体の強度劣化挙動であるが、Fig.5に示したように560°C 120分(圧延回数 20 回に相当する)では繊維の劣化はほとんど認められない。したがって、繊維の劣化が主原因ではない。その他に考えられる原因は、複合材料中の繊維が圧延工程中に破断することである。一般に繊維強化複合材料の強度特性に関しては、長繊維の複合則次式を適用している。

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (1)$$

σ<sub>f</sub>: 繊維強度 σ<sub>m</sub>: マトリックス強度

これに対して短繊維の複合材料については次式が適用される。

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - V_f) + \sigma_f V_f (1 - l_c / 2l) \quad (2)$$

l<sub>c</sub>: 臨界長さ l: 繊維長さ

上式から明らかのように、繊維の長さが l<sub>c</sub> に近くなる場合には強化繊維としての役割を果たさなくなることがわかる。炭素繊維についての l<sub>c</sub> の値は明らかではないが一般に 100×d (d: 繊維直径) 程度が l<sub>c</sub> といわれている。実際に製造した C.F./Al 複合材料中の繊維を観察すると、アスペクト比 (l/d) が 100 以下である繊維が多数観察され、特に強度が低い試料については顕著であった。この結果は、繊維が製造過程で破断し、複合材料の強度特性に大きな影響を及ぼしていることを意味する。

Fig.7 に V<sub>f</sub> と曲げ強度の関係を示した。V<sub>f</sub> の増加に伴って曲げ強度が増加する傾向が認められる。一般に、

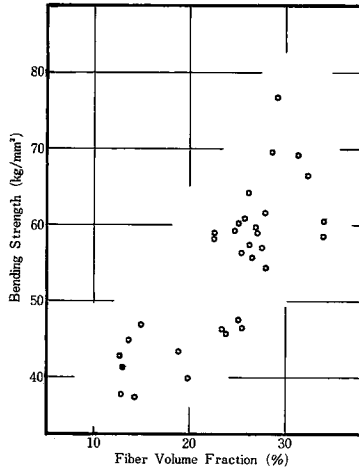


Fig. 7 Relation between Fiber Volume Fraction and Bending Strength

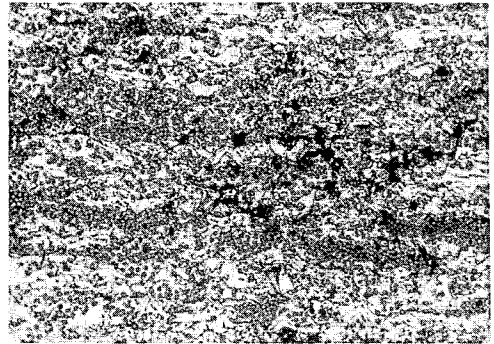
複合材料の引張り強度は、曲げ強度の0.7~0.8倍の値を取るといわれている。<sup>2)</sup> この関係を用いて、(1)式の複合則と比較すると、 $V_f$ に対する強度の増加率は理論値より低い。 $V_f=15\%$ の場合には、複合則の75%程度の強度が得られているのに対して、 $V_f$ が高くなるにつれて複合則との差が大きくなり、 $V_f=30\%$ では複合則の55%程度の強度しか得られていない。この原因は、 $V_f$ が高くなるに従って複合材料中の繊維分布、配向性の影響が大きくなってきたためと考えられる。すなわち、 $V_f$ が低い場合には平均繊維間隔が大きいため、繊維分布、配向性の乱れによる繊維同志の接触や空孔の存在する確率は低い。これに対して  $V_f$ が高い場合には、その確率は高くなる。その結果強化繊維としての効果が減少し、 $V_f$ 上昇に相応するような強度が得られなかったものと思われる。

#### 4. 顕微鏡組織観察

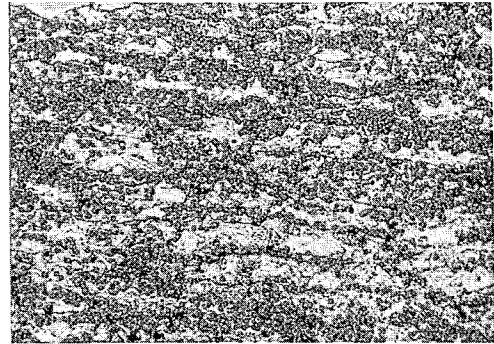
Photo.1に複合材料の顕微鏡組織を示した。Photo. 1 (a)は、圧延回数不足しているためにマトリックス中に多数の空孔が存在している。Photo. 1(b)は、見かけの比重がほぼ理論値に近い値の複合材料の組織写真である。マトリックス中の空孔は消滅しているが、繊維分布の不均一により繊維の密集した部分には空孔が観察された。

#### 5. あとがき

プラズマスプレーによるC.F./Alプリプレグシートの製造とロール拡散接合法による複合材の成形を組み合わせることにより、C.F./Al複合材の製造が可能であることが明らかとなった。その結果、 $V_f=25\%$ で曲げ強度70 kg/mm<sup>2</sup>の材料が製造できた。しかしながら、理論的には  $V_f=25\%$ では、約110 kg/mm<sup>2</sup>の曲げ強度が得られる。この理論値との差の原因としては次のようなことが



(a)



(b)

Photo. 1 Optical Micrographs of C.F./Al Composite

考えられる。繊維自体が持つ欠陥による繊維強度の劣化、繊維とマトリックスの界面の接着の悪さ、繊維の破断、繊維の分布、配向性の悪さ。これらの原因の中で繊維強度の劣化に対しては、低めの製造温度の選択、製造時間の短縮により防ぐことができる。炭素とアルミニウムの濡れ性は悪く、ほとんど濡れないといわれている。今回製造した複合材料の接着は、機械的な接着のみと思われる。界面の接着性の改善および繊維強度の劣化を防ぐためには、SiC、TiC<sup>3)</sup>などで繊維の表面処理を行う方法が取られている。繊維の分布、配向性の悪さが、複合材料の強度に大きな影響を及ぼしていることは明らかである。したがって、プリプレグシートを製造する場合の繊維の拡げ方の問題が今後の大きな課題になるものと考えられる。以上のような問題点が克服されれば、複合材料の特性は改善され実用材料として十分使用されるものと思われる。(1982年5月17日受理)

#### 参考文献

- 1) 酒井茂男：早大修士論文(1982)
- 2) 池上 繁，大崎 孝：日本複合材料学会誌 Vol.6 (1980) No. 2,18
- 3) 小原嗣郎，武藤範雄：日本金属学会誌 Vol. 44(1980) No. 3, 271