

ボロン繊維の製造に関する研究

Studies on Continuous Production of Boron Fiber

伊藤 学*・本田 紘一*・大蔵 明光*

Manabu ITO, Kouichi HONDA and Akimitsu OKURA

1. はじめに

現在、エネルギー価格の上昇する中において可動構造材等の軽量化に対するニーズは高まっている。従来の構造材料はこの軽量化の点で限界に達し、今後新たな材料面からの軽量化が要求されている。この実現のために複合材料に大きな期待がもたれている。中でも金属系複合材料^{1),2)}はポリマー系複合材料にない高温特性を持つので、今後の開発が注目されている。金属系複合材料は高強度繊維と金属材料を複合化した材料であり、これはそれぞれの優れた特徴を導きだすと同時に、欠点を補いあって飛躍的に向上した機能を持つ材料でなくてはならない。複合材料を構造材料として利用するためには、大幅な強度、剛性の向上、耐環境性の向上、信頼性の向上が不可欠で、このためにはまず複合化素材の優れた繊維が必要である。特に軽金属系との複合化にとって化学的に安定でしかも軽いボロン繊維^{3),4),5)}の開発が急務とされている。またボロン繊維自体狭義の複合化繊維であり、それ自体の特性も工業材料として十分活用できる等の点を考え、本研究においては工業的規模に必要なスケールアップの基礎資料を得る目的で縦型連続ボロン繊維製造装置の開発研究をおこなった。

2. 実験装置および方法

2.1 縦型反応装置

Fig. 1 に縦型反応装置の概略図を示す。この反応管の特徴はタングステンサブストレートが垂直に送られること、および反応ガスがサブストレートに対して平行に供給されることである。この装置全体はこの反応管、サブストレート加熱用定電圧定電流電源、反応ガス供給系、未反応ガス回収系、タングステンサブストレート駆動系、温度測定系より構成されている。

2.2 実験方法

ボロン繊維の作成はCVD法により行った。実験手順は反応管を十分にN₂ガスで置換し、さらにH₂ガスで置換する。H₂ガスは精製系、流量計を通り、Bcl₃反応

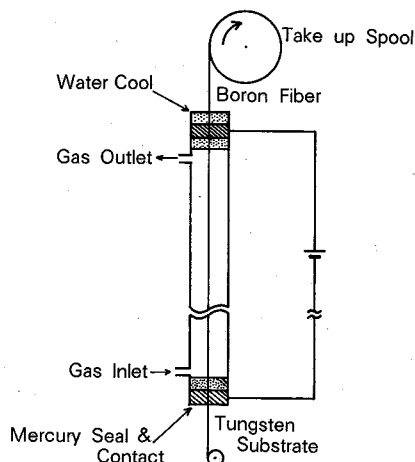
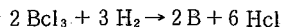


Fig. 1 Schematic View of Vertical Continuous Deposition Apparatus of Boron Fibers

ガスと混合され反応管に導入される。反応管では連続的に供給されたタングステンサブストレートが、水銀電極で直接通電されながら下から上へ移動してゆく。サブストレート表面では次のような反応が起こり、ボロンが連続的に蒸着される。



その結果、タングステンとボロンの反応が起こりポライドが形成されるとともに、連続的にアモルファスボロンが蒸着される。サブストレートは反応管内を通過した後、ボロン繊維として巻き取られる。

実験条件は、サブストレートの反応温度 1100 ~ 1200 °C、反応時間 2, 4, 6, 8, 10分、Bcl₃ の流量 90, 120, 250 cm³ / min とし、H₂ ガス流量は Bcl₃ ガスに対して一定の比率で流した。

強度テストはインストロン型、ロードセル 20kg max. の引張り試験機を使用し、クロスヘッドスピードは 0.8 mm/min とした。ゲージ長さは 20mm とし試験片のチャック部分はアルミ箔にはさみ瞬間接着剤で接着した後、試験機のチャックにセットした。

*東京大学生産技術研究所 第4部

3. 実験結果および考察

3.1 タングステンサブストレートの影響

Fig. 2 に直径 150 μm のタングステンサブストレートを使用し, BCl_3 ガス流量を 90, 120, 250 cm^3/min , 反応時間を 2, 4, 7 分と変化させたときの単位長さ当たりのボロン蒸着量を示す. 蒸着量と反応時間は直線関係が得られ, ボロンの利用率 (蒸着ボロン量 / 供給ボロン量) は一定であることがわかる. また蒸着量は BCl_3 流量が増すとともに増えている. Fig. 3 に直径 20 μm のタングステンサブストレートを使用し, BCl_3 を 250 cm^3/min 一定とし反応時間を変化させたときの単位長さ当たりのボロン蒸着量を示す. この図に示されるように, 2 電極水銀シール反応管によるボロン蒸着量は反応時間に対して直線関係にはならず, 反応時間が長くなるにつれ徐々に減少する. したがってボロン利用率は反応時間が長くなるにつれ低くなることが解る. この理由は反応時間が長くなるにしたがって, 有効加熱帯が短くなるためである. これに対し 3 電極水銀シール反応管は, 温度制御を二カ所で行えるため, Fig. 3 に示されているように直線関係が得られた. 3 電極水銀シール反応管のボロン利用率は, 反応時間 8 分では 14% と 2 電極水銀シール反応管の約 2 倍である.

3.2 ボロン繊維の欠陥について

150 μm タングステンサブストレートを用いて作成したボロン繊維の表面観察を行ったところ, 表面に多数のクラックが見られた. Fig. 4 に示すとおりクラックの間隔は 11 μm もあり肉眼でもはっきりと見ることができる. Fig. 5 の引張り破断面写真によると, タングステンコーアを中心とし放射状にクラックが発生し表面に達しているのが観察される. また放射状のクラックの数は 5~10 本ほどあり反応時間が長くなるにつれ, すなわちタングステンサブストレートのポライド化が進むにつれて多くなる傾向があることが観察された. これらのクラックは一度発生したクラック内に再びボロンが析出していることから, 反応管内でのボロン蒸着過程で発生したものであるといえる. この結果から, クラックの生成原因は, タングステンサブストレートのポライド化による体積の膨張の結果, 内部応力が增大したためであると推察される. また表面に達していないクラックも見られたが, これは初期の段階で発生したクラックがボロンの蒸着によりふさがれ, ボロン繊維内に放射状の空孔として残ったものと考えられる. これらの欠陥が発生した場合, ボロン繊維の引張り強度は低い値をとる.

20 μm のタングステンサブストレートを使用した場合

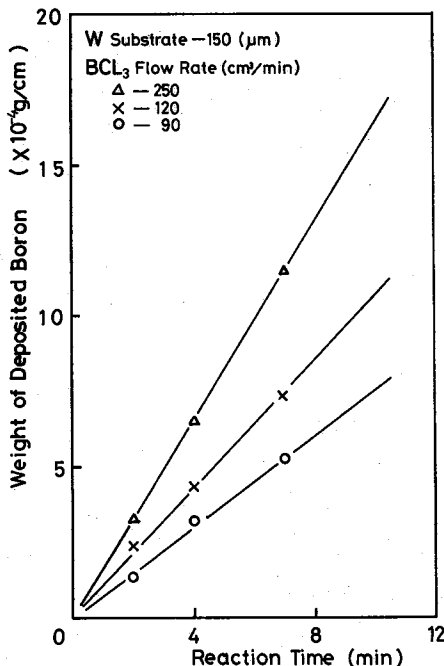


Fig. 2 Effect of BCL_3 Flow Rates on the Deposition Rate of Boron

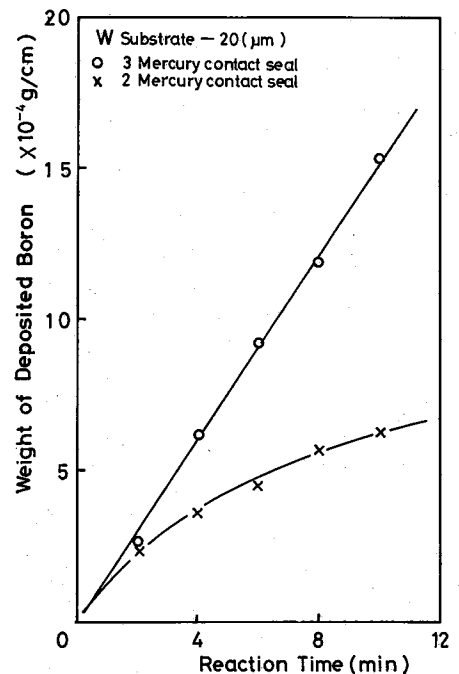
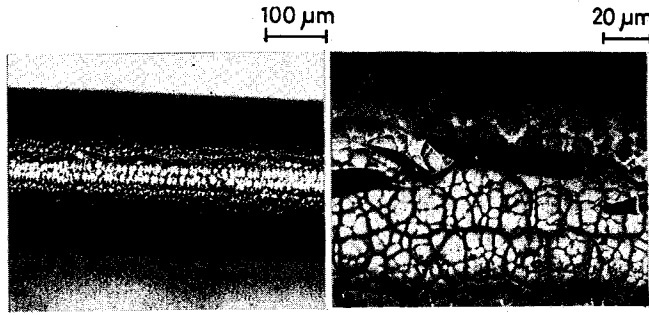
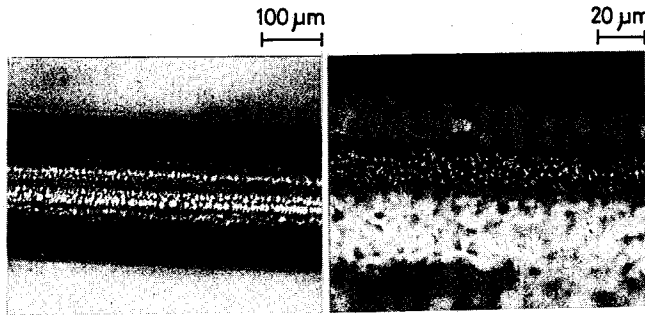


Fig. 3 Weight of Deposited Boron VS Reaction Time

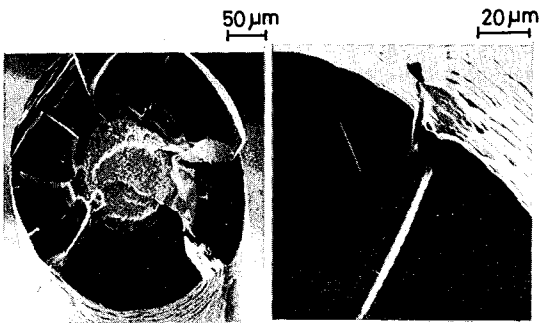


Surface Crack of Boron Fiber by 150 (um) Tungsten Substrate



Growth of Boron in the Surface Crack

Fig. 4 Surface of Boron



SEM micrographs of fracture surface.

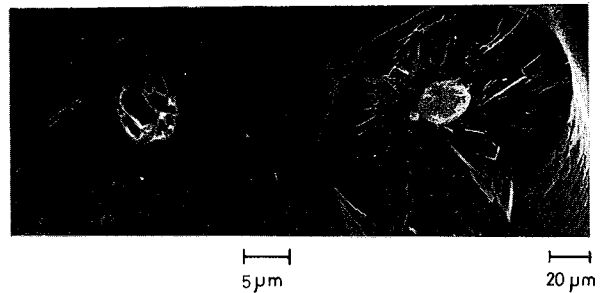


Fig. 6 Voids

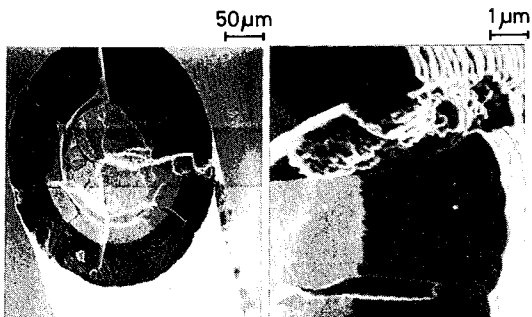


Fig. 5 SEM Micrographs of Fracture Surface Showing Boron Deposition to the Radial Cracks

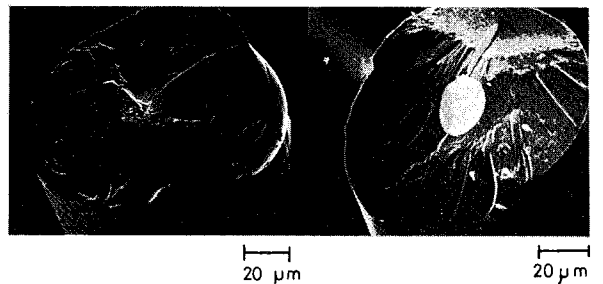


Fig. 7 Radial Crack at Outer Side

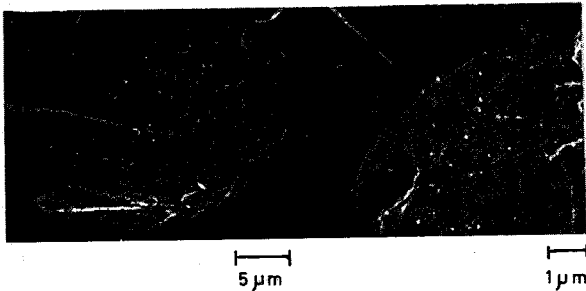


Fig. 8 Radial Crack at Inner Side

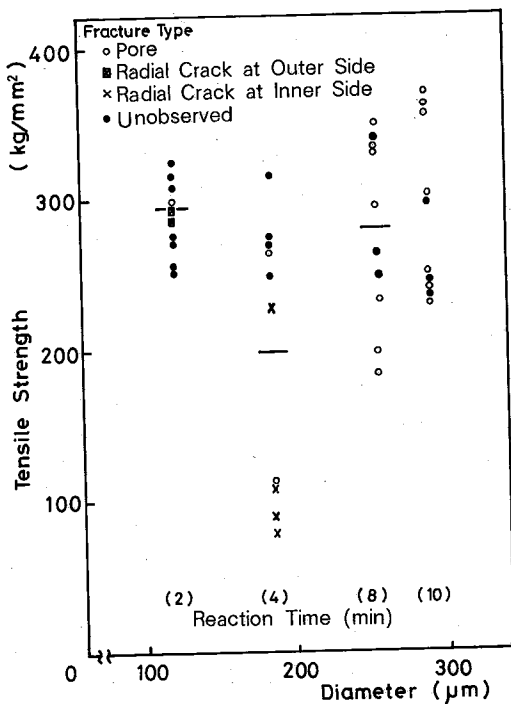


Fig. 9 Tensile Strength of Boron Fiber as a Function of Various Diameter

の欠陥を Fig. 6, 7, 8 に示す。この結果によるとポイドおよび繊維の外側、内側にレディアルクラックが認められ、150 μm サブストレートを使用した場合に観察された表面のクラックや、放射状の空孔は確認されなかった。

3.3 引張り強度について

Fig. 9に20 μmのタングステンサブストレートを使用して作成したボロン繊維の引張り強度を示す。図によると線径の細いボロン繊維の場合はレディアルクラックの内側を起点として破断が起り、線径が大きくなるにつれて外側からの破断が支配的になり、引張り強度も極端に減少していることがわかる。なお反応時間を長くし、繊維径を大きくすることにより焼鈍効果が表れ内部応力によるレディアルクラックの生成が緩和されるものと考えられる。さらに線径を大きくするに従い破断強度を支配する主はポアとなる。

4 ま と め

軽量かつ機械的特性に優れた線径の太いボロン繊維を得るため、150 μmのタングステン線を使用した結果、サブストレート表面にボロンが生成するとともにタングステンボライド層も生成する、したがってすべてのタングステンサブストレートがボライド化を完了する前に取り出すと、繊維内にはW, WB, W₂B₅, WB₄, Bが共存し、これらによる内部応力のためレディアルクラックが多数発生し、目的とする引張り強度を得られなかった。

直径20 μmのタングステン線使用の場合は、表面欠陥の比較的少ない繊維が得られたが、内部のポア、レディアルクラックに起因する破壊が起き、引張り強度は約200~360 kg/mm²程度であった。中には極めて高い強度(400 kg/mm²)を示す繊維もあり、SEM観察の結果内部欠陥が少ないことが明らかになった。

以上の結果にもとずき、現在のCVD装置を改良することにより、より優れたボロン繊維の製作が可能になった。

(1981年10月27日受理)

参 考 文 献

- 1) A. Berghezan "Advances in Composite Materials" (1978. 5)
- 2) I. Crivelli-Visconti "Advances in Filaments and Fibres" (1978. 93)
- 3) G. Diatti "Advances in Composite Materials" (1978).
Applied Science Publishers LTD London
- 4) A.W. Laubengayer et al.; J. chem. Ed. 19. 382' (1942).
- 5) 清水ほか; 東芝レビュー 25巻1号 (1970).