プラズマスプレー・ロール拡散接合法により製造した 炭素繊維強化アルミニウム複合材料の高温安定性

浅 沼 博* 大 蔵 明 光**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 12(1984), pp. 1198-1203

High Temperature Stability of Carbon Fiber Reinforced Aluminum Composites
Fabricated by the Plasma Spray and Roll Diffusion Bonding Method

Hiroshi Asanuma* and Akimitsu Okura**

Applicability of the combination process of plasma spray and roll diffusion bonding method to the fabrication of CF/Al composites has been investigated. In the present studies, oxidation states of CF/Al composites fabricated by this process (open system) and the stability of CF/Al composites during heating (873 K), which is one of the important properties expected for CF/Al composites, are investigated.

The results are as follows :

(1) In the case of CF/Al composites fabricated by this process, formation of γ - Al_2O_3 on fiber surface occurs.

(2) The γ - Al_2O_3 formed on fiber surface maintains the tensile strength of CF/Al composite during heating at 873 K by inhibiting harmful reaction between fiber and matrix.

The formation of γ - Al_2O_3 is industrially important as a method of fiber coating without additional process and cost.

(Received September 19, 1984)

Keywords : carbon fiber, aluminum, plasma spray, roll diffusion bonding, fiber-reinforced metal, oxidation, high temperature stability, fiber coating

* 東京大学大学院生 (Graduate Student, University of Tokyo, Tokyo)

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

I. 緒 言

繊維強化アルミニウム複合材料の有力な強化繊維として現在注目されているものに、ボロン繊維⁽¹⁾、炭素繊維⁽²⁾、炭化けい素繊維⁽³⁾およびアルミナ繊維⁽⁴⁾がある。中でも炭素繊維は、高比強度、高比弾性率という特性を有するばかりでなく、炭素繊維強化プラスチックとして航空宇宙関係への応用が定着し需要が急増しており⁽⁵⁾⁽⁶⁾、コスト的に有利なため炭素繊維強化アルミニウム(以下 CF/Al と略す)複合材料が有望視されている。

しかし、一方で炭素繊維とアルミニウムは濡れ性が悪く、また高温で容易に反応し脆弱なアルミニウムカーバイド(Al_4C_3)を生成するため⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾、CF/Al 複合材料の製造に関してはこれらの問題を克服すべく様々な方法が検討されてきた⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁶⁾。

筆者らは CF/Al 複合材料の低コスト生産法として期待できるプラズマスプレー・ロール拡散接合法の工学的可能性の検討を行ってきたが⁽¹⁷⁾、本稿では大気中プロセスである本方法により製造した CF/Al 複合材料中に含有される酸化物の分布状態について調査し、またこれら複合材料の高温加熱による強度特性変化について検討した。

II. 実 験 方 法

1. 酸化物の分布状態に関する調査

供試料はプラズマスプレー・ロール拡散接合法により製造した CF/Al 複合材料で⁽¹⁷⁾、プリフォーム化からロール成形まですべて大気中で製造したもの(これを試料 A とする)およびロール拡散接合の繰り返し加熱時のみ真空加熱容器を使用して 0.1 Pa の真空中に保持して製造したもの(これを試料 B とする)の 2 種類である。試料 A は、ロール拡散接合の条件が加圧温度 873 K、ロール加圧荷重(55 mm の試料幅に対し)68 kN で、その引張り強さが繊維体積率(V_f)0.12 で 196 MPa である。試料 B は、最適ロール拡散接合条件すなわち加圧温度 833 K、ロール加圧荷重(55 mm の試料幅に対し)112 kN で製造したもので、その引張り強さは V_f が 0.12 で 312 MPa である。

酸化物の分布状態の調査は、ダイヤモンドペーストを用いて鏡面仕上げした複合材料断面を高真空中でアルゴンイオンでスパッタし表面酸化物を除去後、スパッタを継続し、吸収電流像の観察を行いながら、Auger 電子分光法により酸素分析を行うという方法によった。

2. 高温加熱による強度特性変化に関する検討

供試料はプラズマスプレー・ロール拡散接合法により作製した CF/Al 複合材料であり、製造条件は一定(最適ロール拡散接合条件)とし、 V_f は 0.11 ± 0.01 とした。これを高真空中($<1.3 \times 10^{-3}$ Pa)および比較のため大気中 873 K で各時間加熱した後、複合材料の引張り試験および SEM による破面観察を行った。なお引張り試験は、繊維軸方向

Fig.1 Geometry of tensile test specimen.

および高真空中加熱試料の場合のみ直交方向についても行った。用いた引張り試験片の形状を Fig.1 に示す。

III. 結果および考察

1. 酸化物の分布状態に関する調査

まず試料 A について得られた吸収電流像を Fig.2 に示す。炭素繊維を取り囲む白色領域が観察される。そこでマトリックス中の暗い部分(dark area)およびこの白色領域(white area)を Auger 電子分光法により分析した。

結果を Fig.3 に示す。(a) および (b) はそれぞれ dark area および white area の典型的な Auger スペクトルである。dark area からは酸素はほとんど検出されず、こ

Fig.2 Absorbed current micrograph of sample A. Dark area (a) and white area (b) were oxygen analyzed by Auger electron spectroscopy.

Fig.3 Typical Auger energy spectra of dark area (a) and white area (b).

れは dark area が未酸化のアルミニウムであることを示す。これに対し酸素は white area に局在しており, white area はおそらくアルミニウムの酸化物と考えられる。

Fig.4(b) は, この複合材料のマトリックスを希塩酸溶液中で溶解し取り出した炭素繊維であるが, その表面上に生成層が観察され, これは white area に一致する ((a) はもとの炭素繊維)。

Fig.5 は試料 B について得られた吸収電流像であるが, 試料 A に見られたような white area は見られない。この結果は, 試料をその製造時に, 油回転ポンプによる 0.1 Pa 程度の真空中で加熱し, 真空系の開放はアルゴンガスのリークにより行うという一連の方法が, 試料の酸化を著しく抑制したことを意味する。また, 製造過程における繊維の酸化劣化が押えられたため, 試料の引張り強さが 196 MPa から 312 MPa に改善されたと考えられる。

試料 A および試料 B の吸収電流像の観察により, 両者の酸化の程度に差があることは確認できたが, 試料 B についての炭素繊維表面上の生成層の有無は, 吸収電流像からは判定できない。そこで Auger 電子分光法により, プローブ径を限界まで絞り, 炭素繊維とアルミニウムマトリックスの界面を含む微小領域の酸素分析を行った。

Fig.6 に分析場所および分析結果 (各分析場所の酸素ビ

Fig.4 Scanning electron micrographs of carbon fibers.
(a) As fabricated, (b) taken out of composite (sample A).

ーク)を示す。分析場所 A (dark area) からは酸素はほとんど検出されない。分析場所 B (炭素繊維の中心部) からは, もちろん酸素は検出されない。分析場所 C, D, E, F においては, いずれの場所からも酸素が検出されており, 炭素繊維とアルミニウムマトリックスの界面付近に酸化物が局在していることがわかる。そこでアルミニウムマトリックスを希塩酸溶液中で溶解することにより炭素繊維を取り出し, 超高圧電子顕微鏡により炭素繊維表面上の酸化物の観察を行った結果, **Fig.7(a)** (明視野像) に示すように, 炭素繊維表面上に均一な生成層の存在が確認でき, 電子線回折によりこの薄層の構造解析を行った。Fig.7(b) は得られた回折パターンであり, これより薄層は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることが判明した。なお Al_4C_3 に対応する回折線は確認できなかった。

以上の結果より, 次のことが考えられる。本方法によって製造される CF/Al 複合材料は, 製造過程が開放系のた

Fig.5 Absorbed current micrograph of sample B.

Fig.6 Oxygen analyzed spots of composite cross section (sample B) and the results of analyses by Auger electron spectroscopy.

Fig.7 Carbon fiber taken out of composite (sample B).

(a) Bright field image and (b) diffraction pattern.

め、プリフォームの段階で吸着した空気がロール拡散接合時の繰返し操作中に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生成する。特に炭素繊維とアルミニウムマトリックスとの界面は機械的接合であり、複合化過程ではルーズで空気にさらされる。従って、ここでは炭素繊維の酸化反応および $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成反応が考えられるが、熱力学的には後者が優先する。その結果、界面には $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被覆を施したと同様の効果があり、 Al_4C_3 の生成反応が抑制されるものと言える。このことは複合材料製造上の重要な知見を示唆していると考えられる。

2. 高温加熱による強度特性変化に関する検討

プラズマスプレー・ロール拡散接合法により得られた CF/Al 複合材料の大気中および高真空中 ($<1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$), 873 K における加熱時間と引張り強さ(繊維軸方向および高真空中加熱の場合のみこれと直交方向)との関係を Fig. 8 に示す。

まず大気中加熱の場合について述べる。△印のプロットは、大気中で加熱した複合材料の加熱時間と繊維軸方向の引張り強さとの関係を示したものである。この場合、引張り強さは加熱時間に依存して著しく低下する。Fig. 9 は 14.4 ks 加熱した複合材料の破面である。(a) は複合材料の表面近傍、(b) は中心部で観察された典型的な破面である。(a) の炭素繊維は (b) に比べ著しく酸化消耗していることがわかる。つまり、複合材料表面に一部を露呈し空気と接触

Fig.8 Relation between tensile strength of CF/Al composite and heating time.

(a) — (b)
Observed positions (transverse section of composite)

Fig.9 Fractographs of CF/Al composite heated at 873 K for 14.4 ks in air.

している炭素繊維はこの部分から複合材料内部に向けて著しい酸化消耗が進行するが、これと比較して複合材料内部の炭素繊維はアルミニウムマトリックスにより酸化消耗が抑制されるということである。

次に高真空中 ($<1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) 加熱の場合について述べる。Fig. 8 の○印のプロットは、高真空中で加熱した複合

材料の加熱時間と繊維軸方向の引張り強さとの関係を示したものである。この場合は、加熱開始から 3.6 ks までは大気中で加熱した場合とほぼ同様の引張り強さの低下傾向を示すが、その後は引張り強さがほとんど変化しないという結果が得られた。Fig. 10 は、これら高真空中で加熱した複合材料の引張り破面である。加熱前 (Fig. 10 (a)) と比べ 3.6 ks 加熱後 (Fig. 10 (b)) は炭素繊維の引き抜けが減少する。86.4 ks 加熱後 (Fig. 10 (c)) は 3.6 ks 加熱後と比較して変化は認められない。Fig. 8 に示した ●印のプロットは高真空中で加熱した複合材料の加熱時間と繊維軸と直交方向の引張り強さとの関係で、引張り強さはほぼ一定しており、これらの複合材料の破面観察結果 (Fig. 11) から、加熱前 (Fig. 11 (a))、3.6 ks 加熱後 (Fig. 11 (b)) および 86.4 ks 加熱後 (Fig. 11 (c)) のいずれの場合も、炭素繊維とアルミニウムマトリックスが反応した痕跡は認められない。

これら本方法により作製した CF/Al 複合材料の高真空中高温加熱試験の結果から次のことが考えられる。

加熱初期 (加熱開始から 3.6 ks まで) の引張り強さの低下は、3.6 ks の試料に、加熱前の試料と同様界面反応の痕

跡がなく、またその試料の繊維の引き抜け長さは加熱前のものと比べ短くなっているつまり繊維強度が低下していると考えられることから、複合材料製造時に材料内部に残留した空気が繊維を酸化劣化させたためと考えられる。本方法のようなプラズマスプレー法により得られる CF/Al プリフォームシートの比表面積は、B.E.T. 法による測定結果では $2.57 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、その密度が $2.59 \text{ Mg}/\text{m}^3$ であることから、単位体積当りの表面積は $6.66 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ と求まり、この値はこのプリフォームシートのほぼ平均厚さに相当する $45 \mu\text{m}$ の厚さのアルミニウム箔の単位体積当りの表面積の約 4 倍ある。また供給される炭素繊維は束の状態であり、開繊時に一部数本から数十本の束状で存在する。従って複合材料製造時に複合材料内部に吸着空気を巻き込むことは充分考えられる。

また、加熱時間が 3.6 ks 以後引き続き界面反応の痕跡が認められず、引張り強さが一定するのは、複合材料製造時に界面に生成した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が Al_4C_3 の生成を抑制したためと言える。

Fig. 10 Fractographs of CF/Al composites.

(a) Before heating.
(b), (c) Heated at 873 K for 3.6 ks (b) and 86.4 ks (c) in vacuum ($<1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$).

Fig. 11 Fractographs of CF/Al composites.

(a) Before heating.
(b), (c) Heated at 873 K for 3.6 ks (b) and 86.4 ks (c) in vacuum ($<1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$).

IV. 結 言

プラズマスプレー・ロール拡散接合法により CF/Al 複合材料の製造を試み、複合材料中に含有される酸化物の分布状態に関する調査および複合材料の高温加熱による強度特性変化に関する検討を行った結果、以下の事項が結論できる。

(1) 本方法により CF/Al 複合材料を製造すると、炭素繊維とアルミニウムマトリックスとの界面に γ - Al_2O_3 が生成する。

(2) この生成層は、CF/Al 複合材料の高温加熱時 (873 K) に炭素繊維とアルミニウムマトリックスとの界面における Al_4C_3 の生成を抑制し、その引張り強さをほぼ一定に保つ。

最後に、本研究の遂行にあたり多大な御助力、御助言をいただいた東京大学生産技術研究所の田中彰博氏、市野瀬英喜博士に深く感謝の意を表する。

文 献

(1) 正木彰樹：工業材料，**31**，13(1983)，52。

- (2) 北村 厚：工業材料，**31**，13(1983)，32。
- (3) 寺西春夫，今井義一：工業材料，**31**，13(1983)，43。
- (4) 安部康明，中谷光久，山蔦浩治：工業材料，**31**，13(1983)，37。
- (5) 進藤昭男：日本複合材料学会誌，**8**，3(1982)，79。
- (6) 大谷杉郎：日本複合材料学会誌，**8**，3(1982)，86。
- (7) G. Blankenburgs: J. Aust. Inst. Met., **14**，4(1969)，236。
- (8) I. H. Khan: Metall. Trans. A, **7A**(1976)，1281。
- (9) S. J. Baker and W. Bonfield: J. Mater. Sci., **13**(1978)，1329。
- (10) 森田幹郎，馬場英一：日本金属学会誌，**37**(1973)，315。
- (11) 見村邦彦，奥野 攻，三浦維四：日本金属学会誌，**38**(1974)，757。
- (12) M. F. Amateau: J. Compos. Mater., **10**(1976)，279。
- (13) 川村広人，坂本 昭，梶川 稔，恩田 孝：三菱重工技報，**13**，3(1976)，142。
- (14) M. Yoshida, S. Ikegami, T. Ohsaki and T. Ohkita: Natl. SAMPE Symp. Exhib., **24**，2(1979)，1417。
- (15) 小原嗣朗，武藤範雄，今西良文：日本金属学会誌，**43**(1979)，589。
- (16) 小原嗣朗，武藤範雄：日本金属学会誌，**44**(1980)，271。
- (17) 浅沼 博，大蔵明光：日本金属学会誌，**48**(1984)，1119。