複 合 材 料 の 形 態 と 界 面*

長 隆 郎**・沖 猛 雄**

System and Interface of Composite

Takao CHOH and Takeo OKI

1. ま え が き

素材は有機材料、無機材料さらには金属材料に大きく分けられる。複合材料はこれら素材の中から同一素材を含めて2種類の材料を選び出し、混合・接合して作られ、各素材の持つ優れた特性を相兼ねそなえた材料とすることを目的としている。このような複合材料は古くから無意識的に多数使用され、代表的なものはマクロなものとして粘土とわらから作られる土壁、比較的微小なものとしては黒鉛粒子とにかわから作る墨があげられる。しかしながら、第2次世界大戦中に、軽量にして高強度のガラスファイバー強化プラスチックが開発され、航空機や自動車などに使用されて初めて複合材料としての地位を獲得した。その後、炭素、ボロンあるいはアルミナなどの各種繊維が工業的に作られるようになり、これを用いた炭素繊維強化プラスチックが各方面で使用されている。しかしながら、このプラスチックは耐熱性に難点をもつ。そこで現在、耐熱性があり、かつまた軽量にして強度が高い高比強度（＝引張強度/密度）の繊維強化金属（FRM）の研究が盛んになっている。

ところで、この複合材料は2種類以上の物質から構成され、種々の界面を持つ。複合材料がその特性を発揮するにはそれら界面のすべてにおいて、それにマッチした十分な物理的および化学的適合性（Compatibility）をもつ必要がある。その界面ではマトリックスおよび強化材がそれらの組み合わせにより、イオン結合、共有結合、金属結合さらには van der Waals 力などにより結合し、結合強度もそれら結合方式によって変化する。そこで、ここではマトリックス中における複合材の存在形態と界面強度への依存、さらには、これと界面反応あるいは濡れ性との関係について簡単に述べる。

2. 複合材料の形態と結合効果

2.1 粒子分散強化型複合材料

金属基複合材料において微細分散粒子によって強化されるのはマトリックス中の転位の動きが阻止されることであり、降伏応力 τ_y は

$$\tau_y \doteq \tau_m + G_m b / \lambda \quad (1)$$

で示される¹⁾。ただし、 τ_m : マトリックス限界せん断応力、 G_m : マトリックス弾性係数、 b : バーガースベクトル、 λ : 粒子間距離とする。(1)式によれば降伏応力は粒子間距離が小さいほど大きい。

一方、分散粒子直径が数十ミクロンのように大きくなると、複合材料にはもはや転位阻止による強度向上を期待できず、むしろ耐摩耗材料としての機能を発揮する。

2.2 繊維強化型複合材料

(a) 並列長繊維

i) 一軸方向の場合

図-1-(a)²⁾ のA繊維とBマトリックスの2種の材料からなる単純系を考える²⁾。図-1(b)に応力 σ と伸びとの関係を示す。図中、A線は繊維A、B線はマトリックスB、C線はこれらを総合した場合を示す。すなわち、C線はA繊維破断伸び ϵ_1 でA繊維のみが破断し、 $0 \rightarrow C_1 \rightarrow C'$ と移行する。その後はBマトリックスのみで外力に対抗し、Bマトリックス破断伸び ϵ_2 で破断して $C' \rightarrow C_2$ をたどる。なお第1および第2破断強さ σ_{c1} および σ_{c2} は

$$\sigma_{c1} = V_a \sigma_{a0} + (1 - V_a) \sigma_{b1}; \quad V_a > V_{a, \min} \quad (2)$$

$$\sigma_{c2} = (1 - V_a) \sigma_{b0} \quad (3)$$

で与えられ、(2)式は複合則である。ただし、 V_a : A繊維充てん率、 σ_{a0} : A繊維引張強さ、 σ_{b1} : A繊維破断伸び ϵ_1 に対応するBマトリックスの引張応力、 σ_{b0} : Bマトリックスの引張強さを示す。

* 昭和62年11月11日本会第79回例会において発表

** 名古屋大学工学部

昭和62年9月29日受理

図1 A, Bおよびその引揃え糸Cの各引張り応力-伸び曲線²⁾

図2 引揃え糸および繊維含有複合材料の第1破断点と第2破断点と混合率との関係²⁾

図2は(2)および(3)式の関係を表す。すなわち、DEは(2)式の第2項、 $0A_0$ は(2)式の第1項を示し、総合して DA_0 となる。またBEは(3)式であり両方を統合すると BC_1A_0 をたどる。なお、 C_1 点の充てん率を $V_{a,min}$ で表すとき、これは $V_{a,min} = \sigma_w / (\sigma_w + \sigma_{a0})$ で与えられ、これ以上の V_a において複合効果が現われる。ただし、 $\sigma_w = \sigma_{b0} - \sigma_{b1}$ とする。図3は連続並列ガラス繊維強化複合材料の引張強さと V_f の実測例を示す。ただし、 V_f : 繊維容積含有率を示す。

ここで注目されることは(2)式に A/B 間接着力が考慮されていないことである。それは図-1(a)に示すように、AおよびBともにつかみ部で固定されていることによる。いま多数繊維が複合化され、全ての繊維が必ずし

図3 連続並列ガラス繊維充てん PS 複合材料の引張り強さとガラス含有率との関係²⁾

もマトリックスに固定されていないか、固定されても弱い接着力の場合には材料破断時に繊維の抜けが生じ、引張強さはそれだけ低下する。したがって、(2)式は繊維破断強さ以上の強い A/B 間接着を仮定している。このことは後述する短繊維でも同様である。

ii) 直交二軸方向の場合

繊維が直交する二軸方向に配列されている場合には45°の方向の強度が低く、一軸方向の引張強さは

$$\sigma_{c1} = \sigma_{f0} \eta_p (V_f/2) + (1 - V_f) \sigma_{m1} \quad (4)$$

で示され、並列の場合よりも(4)式第1項が小さく、低い引張強さになる。ただし、 σ_{f0} : 繊維の引張強さ、 σ_{m1} : 繊維引張破断伸びに対応するマトリックス引張応力、 V_f : 繊維容積含有率、 η_p : 繊維強化効率を表す。 η_p は繊維が交叉する際の曲がりに起因する真直状態からの効率

図4 繊維に生じる応力と繊維長さの関係²⁾

を示し、80～90%になる。

(b) 並列短繊維

長さ l の非連続的な繊維がマトリックス中に一軸方向に平行に充てんされる場合を考える。繊維にかかる引張り荷重の変化 dP は繊維 dx 部分の界面せん断力に等しく、これを τ_{i0} とすると、その変化率は $dP/dx = \pi d \tau_{i0}$ となる。ここで、繊維端近辺の応力集中部分は塑性変形し、 τ_{i0} を一定と仮定すると、積分により $P = \pi d \tau_{i0} x$ が得られる。また、 $P = \sigma_f \pi (d/2)^2$ なので、結局(5)式が成立する。

$$\sigma_f = 4\tau_{i0} x / d \quad (5)$$

すなわち、図4に示すように σ_f は繊維端から中央に向うにつれて直線的に増加する。 σ_f が繊維引張強さ σ_{f0} に達すると繊維は破断する。このときの繊維長さ l_c を限界繊維長さといい、 $x = l_c/2$ を代入すると、(6)式が得られる。

$$l_c/d = \sigma_{f0} / (2\tau_{i0}) \quad (6)$$

ここで l_c/d を限界アスペクト比という。このアスペクト比より大きい値の短繊維を用いると強化効果が得られる。またこの場合の複合材料強度は次式で与えられる。

$$\sigma_{c1} = \sigma_{f0} \{1 - l_c/(2l)\} V_f + \sigma_{m1}(1 - V_f) \quad (7)$$

(c) 無方向短繊維

繊維の複合化をランダムにして y 軸に引張方向をとった場合、長さ l の繊維における y 軸方向有効長さは、 x および z 軸に対して平均して 45° の傾きを考えればよく、 $(\cos 45^\circ)^2 l = l/2$ となる。したがって、繊維による引張効率は $1/2$ に低下し、引張強さ σ_{c1} は(8)式で表される。

$$\sigma_{c1} = \sigma_{f0} \{1 - l_c/(2l)\} (V_f/2) + \sigma_{m1}(1 - V_f) \quad (8)$$

以上、粒子分散型あるいは繊維強化型複合材料の力学特性について述べて来たが、ともに完全接着を前提としている。ところで強度特性の観点からみた場合、二軸あるいは無方向繊維配列でなく並列配列が引張強さが大きい。しかしながら、金属基複合材料、たとえば炭素、炭化珪素あるいはアルミナ繊維とアルミニウムとの複合材料を考えた場合、長繊維をマトリックス内に整然と配列し、交叉しないようにして複合化することは両者の濡れ

性が悪いために難しい。一方、並列短繊維の場合には、複合化後、繊維並列化のために押出加工を行う。この場合、複合化した繊維が破損する場合もあるが、限界アスペクト比を満足することが出来れば、製造上からも長繊維よりも広く利用される材料と思われる。またこのほか超微粒子をマトリックス内に分散する強度特性向上もさることながら、比較的大粒子を分散した耐摩耗性向上を目的とする分散強化型複合材料が将来有望である。

3. 各種複合材料の界面現象

前述のように、力学特性関係式には界面強度の項は入っていない。しかしながら、いずれも完全接着を前提条件とする以上、界面強度は重要な因子である。そこで、以後各種素材間における界面現象について述べることにした。

3.1 静滴法による濡れ性評価

複合材料製造過程では、一方を液体とすることが多い。このとき液体の固体への濡れ状態が両者間の反応あるいは結合性を推定させる。静滴法では次のようなヤングの式が成立する。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (9)$$

ただし、 γ_{SV} : 固体表面張力、 γ_{LV} : 液体表面張力、 γ_{SL} : 固液界面張力を表す。また液体固体間付着仕事 W_a はジュブレの式で与えられる。

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (10)$$

液滴は(10)式で与えられる付着仕事で付着し、界面では何んらかの反応が生じ、そのときの結合方法に応じて結合強度が決まる。種々の結合方法のうち共有結合が最も強い結合であり、また界面生成物が酸化物の場合よりも炭化物のほうが結合力が大きい。以下各種界面について濡れ性、結合力強化について述べる。

3.2 無機/有機マトリックス界面現象

この場合にはシリコン系、チタネート系あるいはアルミネート系など各カップリング材で無機材料表面に表面処理を施し、結合性を高める。たとえば、シランカップリング材を例にとると、 $R-Si(OR')_3$ での R は主にマトリックス有機物と結合する官能機であり、2個の OR' はカップリング同志の反応に、残る1個は無機材料と反応する。

また、 SiO_2 、 TiO_2 あるいは Al_2O_3 は表面に水分を吸着し、表面水酸基を形成する。この水酸基は有機物とのグラフト化により酸化物表面に高分子層を形成させ濡れ性を向上させる。

一方、炭素繊維は空気やオゾンによる乾式酸化、あるいは硝酸や過マンガン酸カリウム—硫酸などによる湿式

酸化により、表面にカルボキシル基、カルボニル基、フェノール性水酸基などの酸性基を導入し、エポキシ樹脂などとの濡れ性、結合力を向上させ、せん断強度を著しく増大させている。

3.3 金属/有機マトリックス界面現象

一般に金属表面の酸化処理が行われている。たとえば、アルミニウムでは重クロム酸ナトリウム—硫酸によるエッチングあるいはリン酸溶液中での陽極酸化により金属表面に凹凸を形成し、結合時のアンカー効果を高めている。また、酸化物表面の水酸基は有機物とのグラフト化により高分子との強い結合がなされる。

ラジアルタイヤにおける鋼/ゴム系界面では金属表面にめっきした黄銅、銅、あるいは亜鉛とゴム中に配合されている硫黄とが反応し、たとえば Cu-S-CH= のような形で強い結合がなされる。また亜鉛めっきでは界面に ZnO , ZnS , ZnSO_4 を形成して結合している。

3.4 無機/金属マトリックス界面現象

(1) 炭素繊維/金属系

まず、アルミニウムに例をとると、炭素繊維のように共有結合性のセラミックスはアルミニウムに濡れにくい。一方、高温では炭化物 Al_4C_3 を生成し、繊維の侵食とこの炭化物析出によって繊維劣化を生ずる。濡れ性向上には温度あるいは雰囲気気の調製以外に次の2つの方法が試みられている。

i) 繊維表面の改質

Goddard³⁾ は炭素繊維とアルミニウム間の悪い濡れ性を改善するために、まず炭素繊維に良い濡れ性を示してアルミニウムには溶解し難いナトリウムを繊維表面に被覆し、この上にナトリウムと金属間化合物を作り、かつアルミニウムとは合金化する錫を被覆するナトリウム法を報告した。また Amateau⁴⁾ は $\text{TiCl}_4 + \text{BCl}_3$ 蒸気を 700°C の亜鉛蒸気で還元し、炭素繊維上に Ti-B 皮膜を被覆させ、次いでアルミニウム溶湯に浸漬する Ti-B 法を示した。このほかニッケル^{5,6)} あるいは銅めっき⁷⁾ を炭素繊維上に施し、強度向上を計ってもいるが、ニッケルはアルミニウムと脆弱な金属間化合物 Al_3Ni を形成することが知られている。また、炭素繊維上への SiC ^{8,9)}, TiC ¹⁰⁾ さらにクロム炭化物コーティング¹¹⁾ などを行い、 Al_4C_3 生成阻止と結合強度向上をめざしている。

ii) 合金元素添加によるマトリックスの改質

この点に関しては主に黒鉛台上での静滴接触角の測定によって改質効果が判断されている。すなわち黒鉛—アルミニウム系に関しては Manning ら¹²⁾ が 1.24% 以下の Pb, Mn, Bi あるいは 10% 以下の Si, Cu の合金添加では効果がないことを、森ら¹³⁾ は Ca による若干の効果を報告している。一方、黒鉛試料をアルミニウム中に浸漬後、

黒鉛表面へのアルミニウムの付着状況から濡れ性を評価する浸漬被覆法によれば、IVa 族および Va 族元素により濡れ性は向上している¹⁴⁾。

黒鉛—銅系の濡れ性については Mortimer ら¹⁵⁾ が測定し、黒鉛—アルミニウム系の場合¹⁴⁾ と同様な挙動が報告されている。

(2) SiC/金属系

SiC—Al 系については静滴法による Köhler¹⁶⁾ の報告があり、Mn および Ni の添加効果を示している。一方、木村ら¹⁷⁾ は SiC 繊維に各種金属を蒸着後、1073 K, 1800 秒の加熱により複合体を作り、引張強さが純アルミニウム、Al—1%Ti, Al—5%Si の順に大きくなることを示した。このほか SiC—Al 間反応による Al_4C_3 生成に関する研究^{18,19)}、あるいはこの炭化物生成阻止に ZrC コーティングが効果があるという報告もなされている²⁰⁾。また SiC 試料をアルミニウム中に浸漬して金属の付着状況を観測する浸漬被覆法によれば、アルミニウム中に IVa, Va, VIa 族元素を添加すると SiC との濡れ性が向上している^{21,22)}。

SiC—Ti 系ではチタンは炭化物生成傾向が強く、界面反応が取扱われている。Martineau ら²³⁾ によれば CVD SiC とチタンとの複合材料は $700\sim 1000^\circ\text{C}$ でのアニールにより、第1段階では Ti_3SiC_2 , $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ の生成、第2段階で $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{c})$ sublayer の成長と $\text{TiC}_{1-x}\square_x$ の殻生成への移行がみられる。

Jackson ら²⁴⁾ は SiC—Ni base 超合金 (70at%Ni, 20at%Cr, 10at%Al) 間反応を $700\sim 1150^\circ\text{C}$ において測定し、反応生成物を同定し、Ni および Cr はシリサイドを形成しやすいと述べている。

(3) Al_2O_3 /金属系

Champion ら²⁵⁾ あるいは Carnahan ら²⁶⁾ は真空中でアルミナの単結晶および多結晶上においてアルミニウム静滴接触角 θ を測定した。その結果、多結晶の場合の θ はほぼ定常値に達したが、単結晶 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の θ は時間に対して周期的挙動を示すことを明らかにした。その原因は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 間反応により、蒸気圧が高い Al_2O あるいは AlO の発生が考えられている。いずれにしても、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 間結合は低級酸化物を通して行われる。

一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 間の濡れ性は、Köhler¹⁶⁾ によれば、Mg は効果ないが、1%Cu の合金で向上し、また森ら¹³⁾ は 2%Ca 以下で Ca の効果を認めている。一方、浸漬被覆法によれば Ca あるいは Ce が $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 間濡れ性を改善する²⁷⁾。なお、アルミニウム中に Cu や Mg を添加すると、 Al_2O_3 との界面に CuAl_2O_4 あるいは MgAl_2O_4 の生成が観察される²⁸⁾。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cu}$ 系についてみると、銅に 6~10%Ti を添加すると、濡れ性は向上し、これにさらに錫を加えると、

その効果は一層大きくなることが知られている²⁹⁾。ただし、錫の単独添加は効果なく、また同時添加ということではインジウムにも錫と同じ効果がある。

また Al_2O_3 -Ni 系に関する Armstrong ら³⁰⁾の研究によれば Ni-Ti あるいは Ni-Cr 系合金は Al_2O_3 と反応し、 Ti_2O_3 あるいは Cr_2O_3 を形成して濡れ性を向上することが示されている。なお、このチタンあるいはクロムの効果については Ritter ら³¹⁾も認めている。また、Wolf ら³²⁾によれば Al_2O_3 台上のアルミニウム静滴接触角は Cu, Mg, Zn により低下し、Pb, V, Mn, Cr, Bi により変化なく、Se, Te, Ge により大きくなることが報告されている。

(4) 分散強化型複合材料系

この材料は SAP (Sintered Aluminium Product) の開発で初めて注目された。これはボールミル内でアルミニウム粉末を混合粉碎し、表面に形成される Al_2O_3 をアルミニウムとともにホットプレス成形後、押出加工により Al_2O_3 をアルミニウム中に分散したものである。このほか ThO_2 をニッケル中に分散したデュボン社の TD ニッケル、またニッケル中に Y_2O_3 を分散したインコ社の ME 6000 があるが、いずれも圧縮成形、押出加工によって作られている。なお分散強化型複合材料には、このほか合金中に選択酸化される成分を添加し、内部酸化によって分散状態にする内部酸化法がある。ただし、この方法では内部に行くにつれて酸化物粒子が大きくなり、不均一性の問題が生ずる。また酸化物固溶体を逆に還元する酸化還元法により金属内に酸化物を分散する場合もある。

いずれにしても、TiC-Ni 系工具材料では Ni 中に約10%の Mo を添加して濡れ性向上を計っているように、分散強化型複合材料においても濡れ性が重要である。

3.5 炭素繊維/炭素複合材料 (C/C 複合材料) 界面現象

製造法を図5に示す。炭素繊維を1次あるいは2次元に積層し、次に炭素マトリックスを形成するために熱可

図5 炭素繊維/炭素複合材料の製造方法²⁾

塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を炭素前駆体として含浸させ、重合硬化後、不活性雰囲気下で炭化させる方法がある。もう一つの方法は高温で炭化水素を分解させ、炭素を直接沈積させる CVD 法であり、さらに必要ならば 2000°C 以上の高温熱処理を行う。なお炭素繊維との密着向上、高密度化を計るために含浸炭化を繰り返したり、あるいは CVD 法と組み合わせることもある。

3.6 繊維/セラミックスマトリックス界面現象

これはセラミックスマトリックスに高強度、高弾性の繊維を複合化した繊維強化セラミックス (FRC) であり、この場合にも化学的および物理的適合性が問題になる。ここで重要なことはマトリックスとしての Al_2O_3 は 1500°C、 Si_3N_4 は 1600°C 以上のように高温で成形するので、この温度において特性が変化しない、また反応しない繊維を選ばなければならない。したがって、タングステンあるいはモリブデン繊維を Al_2O_3 あるいは MgO に複合化することが試みられている。以上が化学的適合性についてであるが、一方、物理的適合性は繊維とマトリックスとの熱膨張係数差であり、この差が大きいほど強度は低下する。なおセラミックスは圧縮強度に強いので、そのような組み合わせ系を選ばなければならない。

4. あとがき

複合材料としては現在主に FRP あるいはサーメットのような金属基分散強化型合金が用いられている。しかしながら、金属基繊維強化複合材料は無機材料/金属間界面での濡れ性に起因する問題が十分解決されず、また製造プロセスも大規模な装置を使用するなど、大量の商品化には多くの困難を抱えている。これら問題解決のために今後一層の研究が待たれるところである。

文 献

- 1) 複合材料の破壊と力学：藤井太一，座古 勝，実教理工学全書，103
- 2) 複合材料と界面：久保輝一郎他監修，材料技術研究協会編，総合技術出版
- 3) D. M. Goddard: J. Mater. Sci., 13 (1978), 1841
- 4) F. M. Amateau: J. Comp. Mat., 10 (1976), 279
- 5) 森田幹郎，馬場英一：日本金属学会誌，37 (1973) 315
- 6) 小原嗣朗，武藤範雄：第7回宇宙航空材料シンポジウム予稿集，(1977)，78
- 7) 見村邦彦，奥野 攻，三浦維四：日本金属学会誌，38(1974)，757
- 8) 正藤和男：日本金属学会誌，42 (1978)，131
- 9) 小原嗣朗，武藤範雄：第9回宇宙航空材料シンポジウム予稿集，(1979)，59
- 10) 小原嗣朗，武藤範雄，今西良文：日本金属学会誌，43 (1979)，589
- 11) A. Miyase, and K. Piekarski: J. Mater. Sci., 16 (1981), 251

- 12) C. R. Manning and T. B. Gurganus: J. Amer. Cera. Soc., 52 (1969), 115
- 13) 森 信幸, 空野博明, 北原 晃, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌: 47(1983), 1132
- 14) 長 隆郎, 沖 猛雄: 軽金属, 36(1986), 609
- 15) D. A. Mortimer and M. Nicholas: J. Mater. Sci., 5(1970), 149
- 16) W. Köhler: Aluminium, 51(1975), 443
- 17) 木村好伸, 鈴木朝夫, 梅川荘吉: 日本金属学会講演概要, (1982. 4), 273
- 18) 井関孝善, 山下和彦, 鈴木弘茂: 窯業協会誌, 91 (1983), 11
- 19) 砥綿真一, 山田銑一: 日本金属学会誌, 48 (1984), 1192
- 20) 金 錫胤, 李 智煥, 山本 襄, 梅川荘吉: 日本複合材料学会誌, 9 (1983), 22
- 21) 沖 猛雄, 長 隆郎, 日比野淳: 日本金属学会誌, 49 (1985), 1131
- 22) 沖 猛雄, 長 隆郎, 日比野淳: 軽金属, 35(1985), 663, 670
- 23) P. Martineau, R. Pailler, M. Lahaye, and R. Naslain: J. Mater. Sci., 19(1984), 2749
- 24) M. R. Jackson, R. L. Mehan, A. M. Davis and E. L. Hall: Met. Trans., 14A (1983), 355
- 25) J. A. Champion, B. J. Keene, and J. M. Sillwood: J. Mater. Sci., 4 (1969), 39
- 26) R. D. Carnahan, T. L. Johnston and C. H. Li: J. Amer. Cera. Soc., 41 (1958), 343
- 27) 長 隆郎, 沖 猛雄: 軽金属学会第70回春期講演概要, (1986. 5), 121
- 28) C. G. Levi, G. J. Abbaschian and R. Mehrabian: Met. Trans., 9A (1978), 697
- 29) R. Standing and M. Nicholas: J. Mater. Sci., 13 (1978), 1509
- 30) W. H. Armstrong, A. C. D. Chaklader and J. F. Clarke: J. Amer. Cera. Soc., 45 (1962), 115
- 31) J. E. Ritter Jr. and M. S. Burton: Trans. Met. Soc. AIME: 239 (1967), 21
- 32) S. M. Wolf, A. P. Levitt and J. Brown: Chem. Eng. Prog., 62 (1966), 74