

© 1989 ISIJ

 論文
 論 文

単繊維 B/Al 複合体の引張強度に及ぼす α -AlB₁₂ 相の影響

篠原 嘉一*・本田 紘一*²・大蔵 明光*³

Effect of α -AlB₁₂ Phase at Interface on Tensile Strength of Mono-filament B/Al Composite

Yoshikazu SHINOHARA, Koichi HONDA and Akimitsu OKURA

Synopsis:

Laminated B/Al films and mono-filament B/Al composites were prepared by ion plating aluminium onto boron films and boron fibers respectively. The formation of the α -AlB₁₂ phase at the boron-aluminium interface and its influence on the tensile strength of the mono-filament B/Al composite were investigated quantitatively. It was found that the α -AlB₁₂ phases were formed continuously on the boron films and the boron fibers and also partially in aluminium matrix in the determining process of boron-diffusion rate into α -AlB₁₂. The activation energy of the formation of the α -AlB₁₂ phase was 130 kJ/mol. Thermal exposure decreased the tensile strength of the mono-filament B/Al composites due to the formation of the α -AlB₁₂ phases at the interface. Relation between the tensile strength of the mono-filament B/Al composite and the thickness of the α -AlB₁₂ phase was represented by a Griffith's equation.

The α -AlB₁₂ phase is brittle and fractures under small strains, forming notches. The formed notch hastens fracture of the boron fiber, resulting in loss of the tensile strength of the mono-filament B/Al composite. The dependence of the tensile strength of the mono-filament B/Al composite on heat treatment conditions can be expressed by the following equation.

$$\sigma_c = 8.3 \times 10^7 \{ \exp(-16000/T) \times t \}^{-1/4} \text{ (Pa)}$$

where σ_c is the tensile strength of the mono-filament B/Al composite and T and t are heat treatment temperature and time respectively.

Key words: laminated B/Al film; mono-filament B/Al composite; α -AlB₁₂; tensile strength; interface; reaction.

1. 緒 言

FRM (Fiber Reinforced Metal) が外部応力をマトリックスから強化繊維に伝達するためには界面における繊維-マトリックス間の結合を必要とするが、過度な界面反応はその機械的特性に悪影響を及ぼすことは一般的に知られている。B/Al 複合材料はその成形温度の上昇に伴って強度が低下し¹⁾、また、成形体は加熱処理することによっても強度が低下する²⁾³⁾。これらの強度低下は界面における反応によるものであり、B/Al 複合材料の最大の問題点として繊維-マトリックス間の過度な界面反応が挙げられている²⁾。METCALFE, OCHIAI ら及び SHORSHOROV らは反応物層が FRM の強度低下を引き起こすメカニズムをモデル的に数式化したものを報告してい

る^{4)~6)}。しかし、B/Al 複合材料の強度を予測する上で重要な反応生成物の定量的取扱いを行った研究は非常に少ないのが現状である。例えば、AlB₂ の生成の活性化エネルギーを求めた T. A. CHRNYSHOVA らの報告⁷⁾及びボロン繊維上に Al を蒸着した B/Al 複合体を用いて AlB₂ の平均厚みを定式化した落合らの報告⁸⁾があるに過ぎない。

B/Al (1100) 複合材料ではその界面に AlB₁₂ などの B 原子濃度の高いボライドが生成した後 AlB₂ が生成してくること⁹⁾及び B/Al (6061) 複合材料では AlB₁₂ が生成してくること¹⁰⁾が報告されている。これらの報告から B/Al 複合材料の機械的性質を大きく支配する反応生成物として AlB₁₂ が考えられるが、それに関する研究報告はほとんど皆無に等しい。

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 12 月 5 日受付 (Received Dec. 5, 1988)

* 東京大学生産技術研究所 (現: 金属材料技術研究所) (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Now National Research Institute for Metals 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

*³ 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

そこで本研究においては界面反応生成物として AlB₁₂ を取り上げ、AlB₁₂ の生成反応及びその生成が強度に及ぼす影響を明らかにし、界面反応の観点から単繊維 B/Al 複合体の強度を定量的に検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 B/Al 蒸着膜を用いた基礎実験

B/Al 蒸着膜を用いて AlB₁₂ の生成反応を調査した。試料は、 5×10^{-5} Pa の真空下で B を NaCl へき開面上へ 3A/s の蒸着速度で真空蒸着した後、4A/s の蒸着速度で Al (99.99%) をイオンプレーティング (Ar 圧 = 3×10^{-5} Pa) することにより作成した。ボロン膜の厚みは 1 μ m、アルミニウム膜の厚みは 10 μ m である。また、ボロンを真空蒸着する時の基盤温度は室温とした。Al をコーティングする手段としてイオンプレーティング法を用いたのは、他の蒸着法に比べ付着強度が大きいという特徴を利用して、B-Al 接合面に O₂ 及び H₂O が進入してくることを極力防止するためである。

試料の加熱処理はイメージ炉を用いて 1×10^{-4} Pa の真空下で行った。

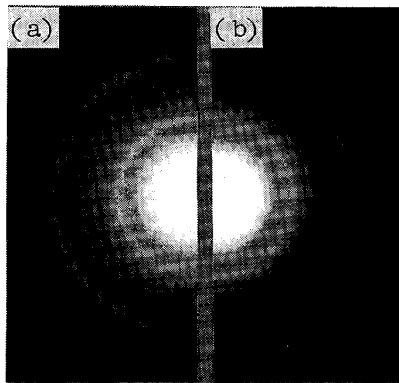


Photo. 1. Electron diffraction patterns of boron fiber (a) and film (b).

反応状況は 5 V-5 mA で HNO₃ : CH₃OH = 1 : 2 混合液によるジェット研磨を 5 min 行った試料について SEM 及び TEM を用いて観察した。

2.2 単繊維 B/Al 複合体を用いたモデル実験

B/Al 複合体を用いて、界面反応が強度に及ぼす影響を調査した。ボロン繊維は熱 CVD 法により製造したものをを用いた。その製造条件については、反応ガスとして H₂, BCl₃, サブストレートとして直径 12.5 μ m のタングステン線を用い、反応温度及び反応時間をそれぞれ 1448 K 及び 120 s とした。このボロン繊維は外径が 99 μ m、コア径が 17 μ m であり、また引張強度が 3.0 GPa、引張弾性率が 380 GPa である。試料は、ボロン繊維上に Al (99.99%) を 0.2, 0.6 及び 1 μ m の厚みにイオンプレーティング (Ar 圧 = 3×10^{-2} Pa) することにより作成した。

試料の加熱処理は、B/Al 蒸着膜と同一の方法で行った。

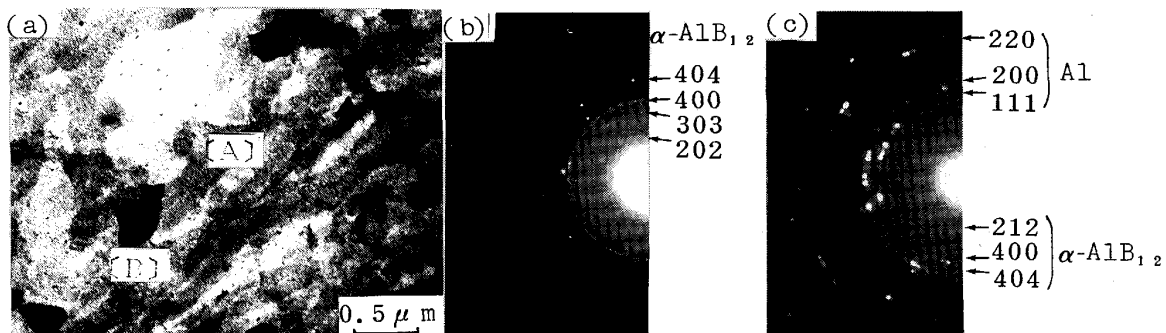
引張強度は、ゲージ長さを 25 mm とし 2.7×10^{-4} /s の歪み速度で測定した。測定数は同一試料について 100 本であり、引張試験片には B/Al 複合体に 25 mm の間隔で Al 箔のタブを接着したものをを用いた。

反応生成物は、Ni フィルターにより単色化した CuK α 線による X 線回折測定、オージェ電子分光測定及び電子回折測定により同定した。X 線回折の試料には B/Al 複合体をガラスホルダーに平行に配列させたものをを用い、B/Al 複合体がディフラクトメーター軸に対して垂直になるように設置した。また、電子回折の試料は、B/Al 複合体をエポキシ樹脂に埋込み断面方向から機械研磨することにより調製した。

3. 実験結果及び考察

3.1 B/Al 蒸着膜を用いた基礎実験

Photo. 1 にボロン繊維及びボロン膜の電子回折パ



(a) TEM image of reaction products (b) Electron diffraction pattern of area [A] and (c) of area [B]

Photo. 2. TEM of reaction products in B/Al film after heat treatment at 833 K for 4 h.

ターンを示す。(a) (b) 共に正方晶による回折環であり、ボロン膜がボロン繊維と同一の正方晶の微結晶であることを示唆する。833 K で 4 h 加熱処理し Al 側からジェット研磨した B/Al 蒸着膜の TEM 観察結果を Photo. 2 に示す。Photo. 2 (a) に見られるように、下地のボロン膜上には山脈上の反応生成物 [A] (以下、反応生成物は [] で表記する) が、その上には黒い反応生成物 [B] が観察される。反応生成物 [A] 及び [B] の制限視野電子回折パターンをそれぞれ Photo. 2 (b) 及び (c) に示す。Photo. 2 (b) は α -AlB₁₂ のデバイシェラー環であり、反応生成物 [A] が α -AlB₁₂ の微細結晶の集合体であることを示す。後述の X 線回折結果からも明らかなように、Photo. 2 (c) にみられる Al のデバイシェラー環以外の回折斑点は α -AlB₁₂ によるものであり、反応生成物 [B] は Al と α -AlB₁₂ との混合相であることを示す。Al の (111) 及び (200) 回折斑点近傍に α -AlB₁₂ の回折斑点が多く存在しその相対強度も大きいことから、 α -AlB₁₂ の生成は Al の (111) 及び (200) との整合性によって支配されているものと考えられる。P. W. HEITMAN ら¹¹⁾によると、FRM の界面に脆弱な反応生成物層が存在する場合、反応生成物層は低歪みで破壊を起こしノッチを形成することによって強化繊維の破壊を早め、その結果として FRM の強度を低下させる。B-Al 界面に生成する α -AlB₁₂ は不均質であるが、 α -AlB₁₂ の破壊が B/Al 複合材料の破壊を引き起こす場合、 α -AlB₁₂ 単相 [A] だけでなく Al と α -AlB₁₂ の混合相 [B] も反応生成物領域として考慮する必要がある。

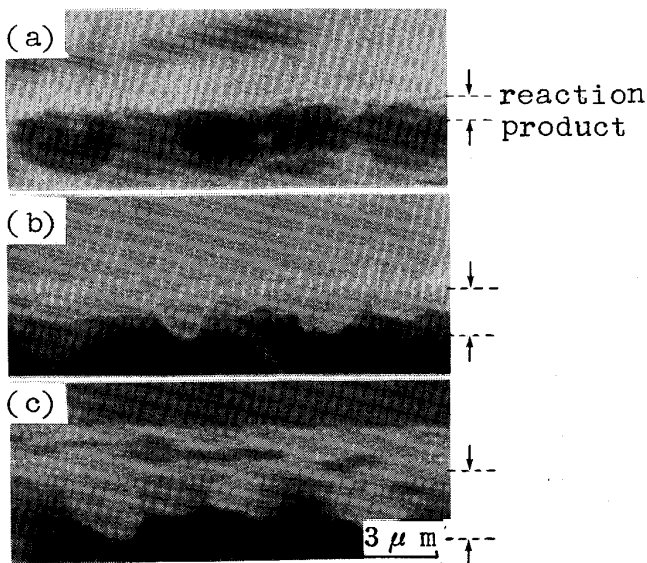


Photo. 3. SEM images of cross section of jet-polished B/Al films after heat treatment at 873 K for 1 (a), 2 (b) and 8 h (c).

B/Al 蒸着膜を 873 K で 1, 2 及び 8 h 加熱処理した後、ジェット研磨した試料の断面の SEM 観察結果を Photo. 3 に示す。下部が Al でその上には反応生成物領域が広がっている。Photo. 3 から、加熱処理時間の増加に伴って α -AlB₁₂ が成長していくことがわかる。B/Al 複合体は反応生成物領域の最も厚い箇所から破壊が進行すると考えられるため、後述の強度との関連で、その最大厚みを評価した。反応生成物領域の最大厚み (x) と加熱処理時間 (T) との関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 中の直線の傾きは 0.52 であり、 K を反応速度定数とすると次式を得る。

$$x = (2 Kt)^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

この (1) 式は、拡散が律速になることを示している。 α -AlB₁₂ の生成反応では Al 中の Al 原子及び B 中の B 原子の拡散が律速になるとは考えにくいことから、 α -AlB₁₂ 中の原子の拡散が律速になっていると考えられる。 α -AlB₁₂ 中を通過する原子としては、Al 原子と B 原子が挙げられる。Al の原子半径が B のそれと比べて大きく α -AlB₁₂ 中の原子の移動速度は Al の方が小さいと考えられることから Al 原子の拡散が律速になる可能性が予測される。しかし、 α -AlB₁₂ の生成は Al との整合性に支配されていることから、B 原子の拡散が律速になっていると考えられる。

B/Al 蒸着膜を 753, 793 及び 833 K で 4 h 加熱処理した後、ジェット研磨した試料の断面の SEM 観察結果を Photo. 4 に示す。下部が B でその上に反応生成物領域が広がっている。Photo. 4 から、加熱処理温度の増加に伴って α -AlB₁₂ の成長が活発化することがわかる。反応生成物領域の最大厚み (x) と加熱処理温度 (T) の逆数との関係を Fig. 2 に示す。反応生成物領域の最大厚みを評価した理由は上述のとおりである。Fig. 2 中の直線の傾きから B 原子の α -AlB₁₂ 中の拡散の活性化エネルギーを計算すると約 130 kJ/mol となる。(1) 式

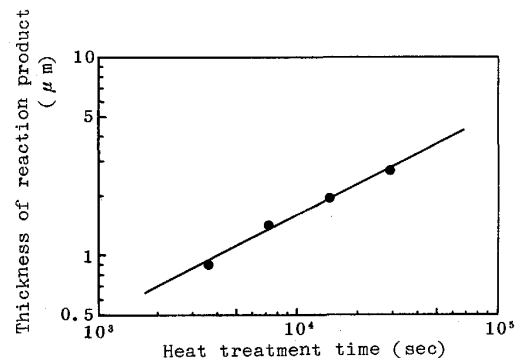


Fig. 1. Thickness of reaction product as a function of heat treatment time at 873 K.

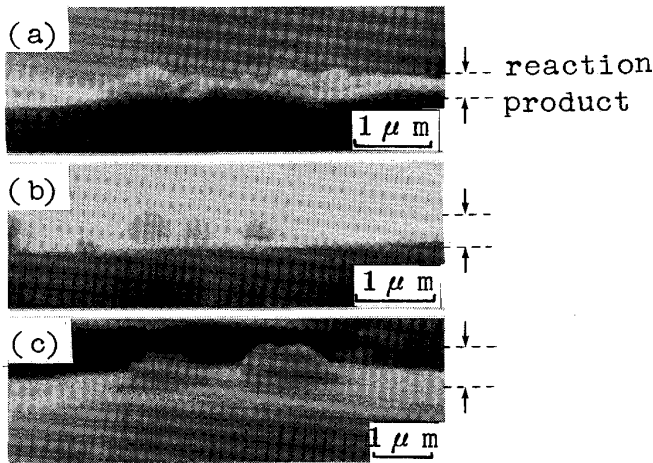


Photo. 4. SEM images of cross section of jet-polished B/Al films after heat treatment at 753 (a), 793 (b) and 833 K (c) for 4 h.

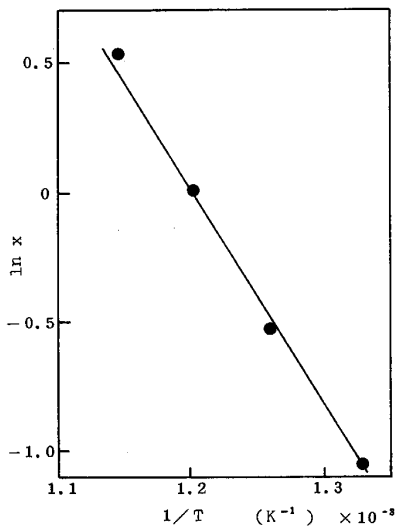


Fig. 2. Arrhenius plots of thickness of reaction product.

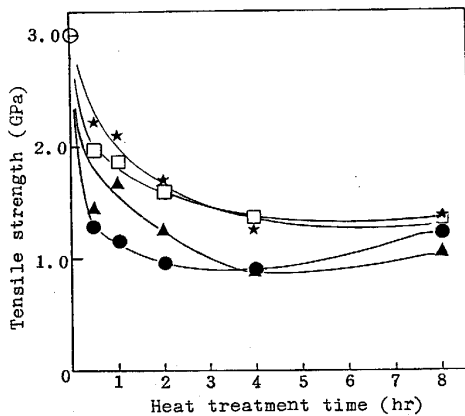


Fig. 3. Tensile strength of mono-filament B/Al composites as a function of heat treatment time at 743 (★), 773 (□), 803 (▲) and 833 K (●).

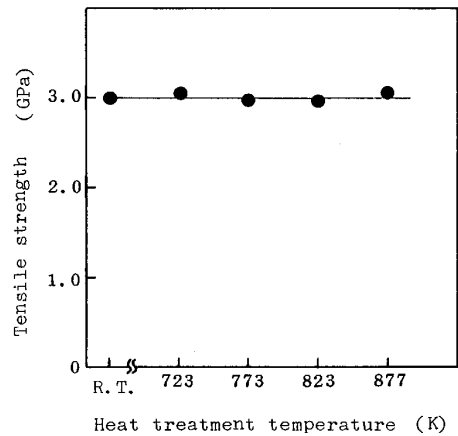


Fig. 4. Tensile strength of boron fibers as a function of heat treatment temperature for 8 h.

中の K は加熱処理温度 (T) の関数として次式で表示できる。

$$K = 1 \times 10^{-8} \times e(-16000/T) \text{ (m}^2/\text{s)} \dots\dots (2)$$

(2)式を(1)式に代入することにより、次式を得る。

$$x = \{2 \times 10^{-8} \times e(-16000/T) \times t\}^{1/2} \text{ (m)} \dots\dots (3)$$

(3)式は、 α -AlB₁₂ の生成領域の最大厚みを加熱処理温度と加熱処理時間の関数として表示したものである。

3.2 単繊維 B/Al 複合体を用いたモデル実験

3.2.1 引張強度に及ぼす加熱処理の影響

B/Al 複合体を 833 K までの所定の温度で 0.5, 1, 2, 4 及び 8 h 加熱処理した後、引張試験を行った結果を Fig. 3 に示す。B/Al 複合体の引張強度は、加熱処理温度が高くなるに従って、また加熱処理時間が長くなるに従って低下し、833 K で 2 h の加熱処理では初期強度の約 1/3 になる。B/Al 複合体の強度低下の原因としては、次のことが考えられる。

- (1) 加熱処理によるボロン繊維そのものの強度低下
- (2) ボロン繊維とアルミニウムとの界面反応

以上のことを確認するために、ボロン繊維を 1×10^{-4} Pa の真空下で 877 K までの所定の温度領域で 8 h 加熱処理した後、引張試験を行った。その結果を Fig. 4 に示す。その結果によれば、ボロン繊維単体では加熱処理のみによる強度低下を示さない。このことは、B/Al 複合体の強度低下がボロン繊維とアルミニウムとの反応に起因したものであることを示唆している。

803 及び 833 K では、4 h に比べ 8 h 加熱処理した B/Al 複合体の引張強度の方が大きくなっている。833 K で 16 h 加熱処理した B/Al 複合体の引張強度が約 1.2 GPa で 8 h のものと同じであること、また、Photo.

8 (b) に見られるように高温長時間の加熱処理によって結晶化した反応生成物がボロン繊維上に大きく成長してくること等から、B/Al 複合体の引張強度の増加は反応生成物の体積増加と関係があると考えられる。

引張強度が低下した B/Al 複合体の破断面の SEM 観察結果を Photo. 5 に示す。Photo. 5 (a) は界面反応生成物、(b) は界面反応生成物を溶出した場合にみられるボロン繊維表面の凹凸である。共に、ボロン繊維とアルミニウムとの反応により界面に出現したものであり、これらが B/Al 複合体の強度低下の原因として挙げられる。

3・2・2 界面反応

773 K で 1 h 加熱処理した B/Al 複合体の X 線回折測定結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から B/Al 複合体の反応生成物は α -AlB₁₂ であることがわかる。833 K で 4 h 加熱処理した後、その断面方向からジェット研磨した B/Al 複合体の断面の SEM 観察結果を Photo. 6 に示

す。反応生成物は層状の物質 [A] とその上に不均質に生成した物質 [B] とに分類される。反応生成物 [A] 及び [B] について行ったオージェ電子分光測定の結果を Fig. 6 に示す。共に Al 及び B のスペクトルが観測される。オージェスペクトルのピーク高さから次式によって注目元素 (x) の原子濃度比 (C_x) を求めることができる¹²⁾。

$$C_x = H_x / S_x / \sum H_i / S_i \dots\dots\dots (4)$$

H_i は測定元素のピーク高さで S_i は測定元素の感度係数である。(4)式を用いて反応生成物 [A] 及び [B] の Al と B の原子濃度比を求めてみると、

$$Al : B = 1 : 10 \text{ 以上 (反応生成物 [A])}$$

$$= 1 : 1 \text{ (反応生成物 [B])}$$

となる。この測定結果は、反応生成物 [A] が AlB_{above10} であり、反応生成物 [B] が B 濃度の高い Al であることを示している。この結果と X 線回折測定結果とを合わせ考えると、反応生成物 [A] は α -AlB₁₂ で

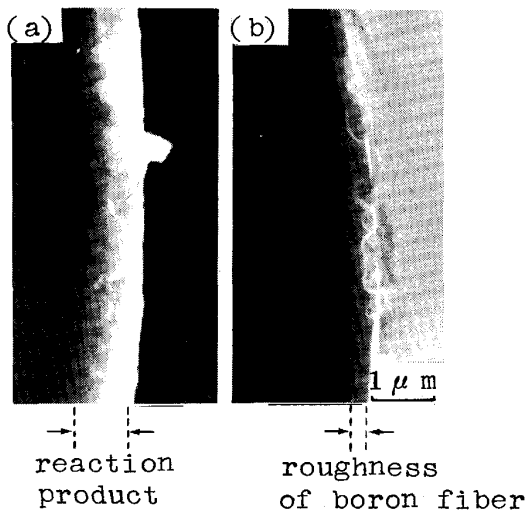


Photo. 5. SEM images of fracture surface of mono-filament B/Al composite (a) and extracted boron fiber (b).

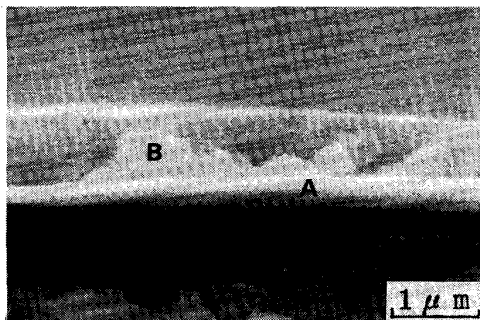


Photo. 6. SEM image of cross section of jet-polished mono-filament B/Al composite after heat treatment at 833 K for 4 h.

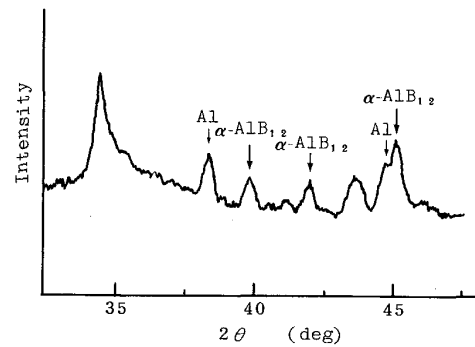


Fig. 5. X-ray diffraction profile from mono filament B/Al composites after heat treatment at 773 K for 1 h.

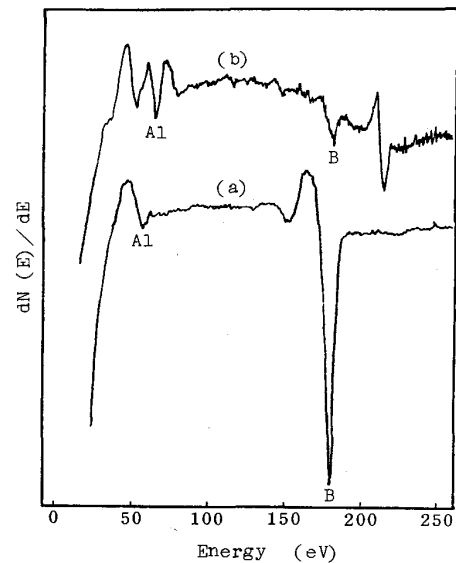


Fig. 6. Auger electron spectra (a) of area A in Photo. 6 and (b) of area B.

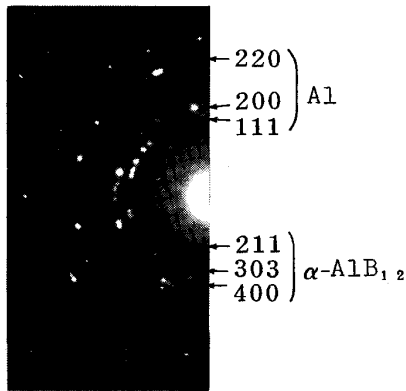


Photo. 7. Electron diffraction pattern of area B in Photo. 6.

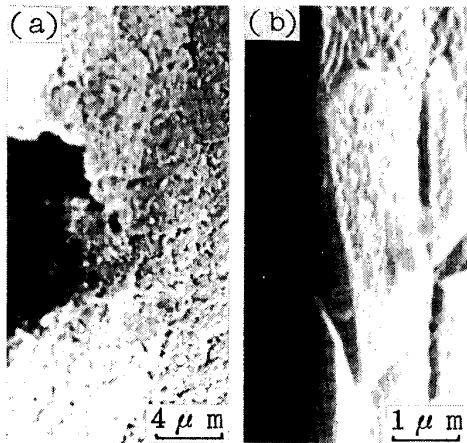


Photo. 8. SEM images of α -AlB₁₂ phase in α -AlB₁₂+Al phase (a) and α -AlB₁₂ phase on boron filer (b).

ある。反応生成物 [B] の電子回折パターンを Photo. 7 に示す。上述の X 線回折結果からも明らかなように、Photo. 7 にみられる Al のデバイシェラー環以外の回折斑点は α -AlB₁₂ によるものであり、反応生成物 [B] は Al と α -AlB₁₂ との混合相であることがわかる。以上の結果から、B/Al 複合体の反応生成物及び反応形態は B/Al 蒸着膜のそれと同じであることが明らかとなった。また、833 K で 4 h 加熱処理した場合、B/Al 複合体及び蒸着膜の α -AlB₁₂ の生成領域の最大厚みは共に約 1 μ m であり、よい一致を示している。これらのことから、B/Al 複合体における α -AlB₁₂ の生成領域の最大厚み (x) を (3) 式を用いることにより加熱処理温度 (T) と加熱処理時間 (t) から算出することが可能である。

3.2.3 引張強度低下の原因

加熱処理した B/Al 複合体の強度低下の原因として、界面に生成する α -AlB₁₂ 内部の欠陥とボロン繊維表面

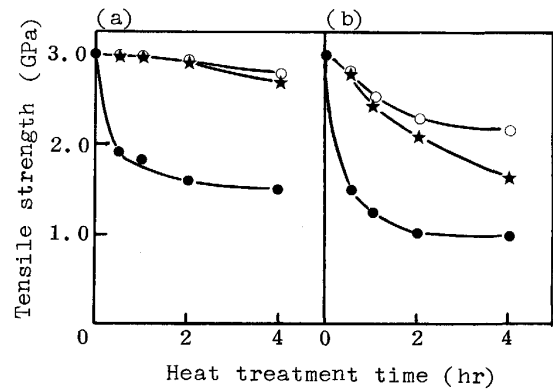


Fig. 7. Tensile strengths of B/Al (●), extracted fiber (★) and extracted and then etched fiber (○) as a function of heat treatment time at 773 (a) and 833 K (b).

に生じる凹凸が挙げられる。777 及び 833 K で加熱処理した B/Al 複合体から 10% NaOH 水溶液により Al のみ溶出した試料 (試料 (E)) 及び更に飽和 NaOH 水溶液により α -AlB₁₂ も溶出した試料 (試料 (E+E)) を作成し、その引張試験を行った結果を Fig. 7 に示す。773 (a) 及び 833 K (b) で加熱処理した B/Al 複合体は加熱処理時間が長くなるに従って急激な強度低下を示す。一方、試料 (E) 及び試料 (E+E) は、773 K で加熱処理した場合、共に強度低下を示さない。それに対して、833 K で加熱処理した場合、試料 (E) 及び試料 (E+E) は共に強度低下を示し、試料 (E) の方が強度低下が大きい。B/Al 蒸着膜の場合と同じように、B/Al 複合体の反応生成物も Al と α -AlB₁₂ との混合相と α -AlB₁₂ 単相とに分類される。Al と α -AlB₁₂ との混合相は、Al を溶出すると Photo. 8 (a) のように蜂の巣状となり、微細なクラックが多数導入される。そして、ボロン繊維との結合もほとんど失われ、触れるだけで剥がれ落ちる状態となる。一方、 α -AlB₁₂ 単相は Photo. 8 (b) のように Al 溶出による影響を受けずボロン繊維との結合も保存される。773 K で加熱処理した場合の反応生成物は大部分が Al と α -AlB₁₂ との混合相であり、従って、試料 (E) 上の α -AlB₁₂ はクラックをボロン繊維に伝播できない。このことが試料 (E) と試料 (E+E) の引張強度に差が生じない原因であると考えられる。833 K で加熱処理した場合、加熱処理時間の増加に伴ってボロン繊維と Al と α -AlB₁₂ との混合相の間に α -AlB₁₂ 単相が成長してくる。試料 (E) の引張強度が試料 (E+E) のそれに比べ加熱処理時間の増加に伴って低くなるのは、成長してくる α -AlB₁₂ 単相の破壊により生じたクラックがボロン繊維に伝播されるためであると考えられる。以上のことから、B/Al 複合体の強度

低下の原因は繊維表面の凹凸ではなく $\alpha\text{-AlB}_{12}$ 内部の欠陥であり、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の破壊により発生したクラックがボロン繊維に伝播されることによって B/Al 複合体の破壊が起こるものと考えられる。この破壊メカニズムは繊維と反応生成物との間に十分な界面強度を有する場合のものであり、落合らも AlB_2 による同様の破壊メカニズムを報告している⁸⁾。

次に、Fig. 3 において 803 及び 833 K で 8 h 加熱処理した B/Al 複合体の引張強度が高くなっていることについて考察する。

一般に FRM では引張弾性率に関して複合則が成立する。ここで、引張弾性率、引張強度及び繊維体積率をそれぞれ E , σ 及び V とし、B/Al 複合体、ボロン繊維、アルミニウム及び $\alpha\text{-AlB}_{12}$ を c , f , m 及び r とすると、B/Al 複合体の引張弾性率は次式で示される。

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m + E_r V_r \dots \dots \dots (5)$$

前述のように、B/Al 複合体の破壊は $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の破壊によって導かれることから、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の破断歪みはボロン繊維及びアルミニウムのそれと比較して小さく、B/Al 複合体の破断歪みは $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の破断歪みによって規制されると考えられる。 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の破断歪みを ϵ_r とすると B/Al 複合体の強度は次式で表される。

$$\sigma_c = E_c \epsilon_r \dots \dots \dots (6)$$

加熱処理時間の増加に伴って界面反応により V_f 及び V_m は減少し、一方、 V_r は増加する。B/Al 複合体では、

$$E_r \gg E_m, E_f \gg E_m$$

とみなせることから界面反応の進行に伴って E_c は増加する。そして、もし、833 K, 8 h の加熱処理でボロン繊維と厚み $1 \mu\text{m}$ のアルミニウムとの反応が終了しているとする $V_m = 0$ となり、この時 E_c は最大値をとることになる。このような考えに立つならば、この処理温度における 8 h 以上の処理時間、例えば、16 h ではもはや B/Al 複合体の E_c は変化せず、8 h の場合と同様最大値をとりその強度も最大値をとることになる。833 K で 8 及び 16 h 加熱処理した時の強度上昇分から複合則を用いて計算すると $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の引張弾性率は 600 GPa 程度となる。また、833 K で 4 h の加熱処理条件が $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の生成による強度低下と引張弾性率の増加による強度上昇分の分岐点となっていると考えられる。

3.2.4 引張強度の定式化

B/Al 複合体の破壊が界面反応により生成した $\alpha\text{-AlB}_{12}$ を起点とすることから、B/Al 複合体の引張強度は $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の生成厚みの関数として定式化することが可能である。 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の生成による強度低下領域(833 K の場合 4 h まで)について引張強度の定式化を

行った。

Al の厚みが 0.2, 0.6 及び $1 \mu\text{m}$ の B/Al 複合体を作成し 833 K で 4 h 加熱処理した後、引張試験を行った結果を Fig. 8 に示す。この条件で加熱処理した場合、厚み $1 \mu\text{m}$ までは反応が進行し $\alpha\text{-AlB}_{12}$ が生成するが引張弾性率の増加による強度上昇は起こらない。そこで、Al の厚みを $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の厚みとした。Fig. 8 中の直線の傾きが -0.49 であることから、B/Al 複合体の引張強度 (σ_c) は $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の厚み (x) の平方根に反比例することになり、次式を得る。

$$\sigma_c = C / (\pi x)^{1/2} \dots \dots \dots (7)$$

ただし、 C は定数である。B/Al 複合体の初期強度は 3.0 GPa であり、Fig. 8 中の直線から外挿すると厚み $0.13 \mu\text{m}$ までの $\alpha\text{-AlB}_{12}$ が生成しても強度低下を起さないうことになる。この臨界厚みにおける定数 C を計算すると、

$$C = \sigma_c (\pi x)^{1/2} = 1.9 \text{ MN/m}^{3/2} \dots \dots \dots (8)$$

となる。*J. V. BOGGIO* ら¹³⁾の報告によると、ボロン繊維の表面エネルギー (γ_s) は

$$2.8 \leq \gamma_s \leq 6.4 \text{ (J/m}^2\text{)}$$

である。そこでこれらの値を用いてボロン繊維の破壊靱性 (K_c) を計算すると

$$K_c = (2 E \gamma_s)^{1/2} \dots \dots \dots (9)$$

$$1.5 \leq K_c \leq 2.2 \text{ (MN/m}^{3/2}\text{)}$$

となり、定数 C とボロン繊維の K_c はほぼ一致する。定数 C を K_c で置き換えることにより (7) 式は次式となる。

$$\sigma_c = (2 E \gamma_s / \pi x)^{1/2} \dots \dots \dots (10)$$

(10) 式は脆性破壊に対するグリフィスの式である。

$\alpha\text{-AlB}_{12}$ が破壊の起点となる場合、その破壊歪みが小さいことから反応層全体にクラックが広がる。一方、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ とボロン繊維との密着性は良く、破壊に関して

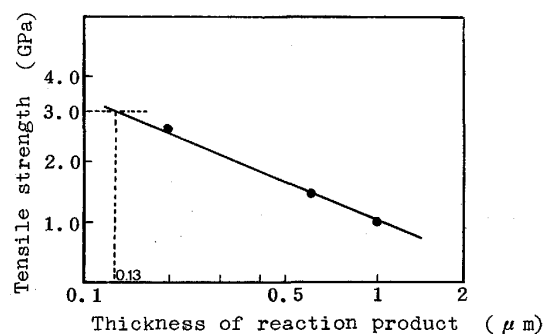


Fig. 8. Tensile strength of mono filament B/Al composites as a function of thickness of reaction product. Range of dotted line may have no influence on the tensile strength of composite material.

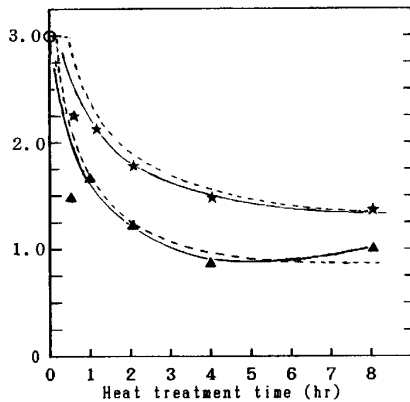


Fig. 9. Variation of tensile strength of mono-filament B/Al composites as a function of heat treatment time at 743 (★) and 803 K (▲). Solid lines are measured and dotted lines are calculated from the equation (11).

は一体のものに見なせる。従って、 α -AlB₁₂ 内のクラックはボロン繊維内部のクラックと考えて良い。このことから、 α -AlB₁₂ の破壊によりボロン繊維表面にクラックが発生しその応力拡大係数がボロン繊維の破壊靱性以上になった時ボロン繊維にクラックが伝播して B/Al 複合体の破壊が起こると考えられる。

(10)式に(3)式を代入することにより次式を得る。

$$\sigma_c = 8.3 \times 10^7 \{ e(-16000/T) \times t \}^{-1/4} (\text{Pa}) \dots (11)$$

(11)式は B/Al 複合体の引張強度を加熱処理温度 (T) と加熱処理時間 (t) の関数として表示したものである。(11)式を用いて 743 及び 803 K で加熱処理した B/Al 複合体の引張強度を計算した結果を Fig. 9 に示す。803 K で 8 h 加熱処理の場合を除いて実測値(実線)と計算値(破線)とはほぼ一致している。8 h でのずれは引張弾性率の増加による強度上昇に起因するものである。このことから、B/Al 複合体の引張強度は、引張弾性率の増加による強度上昇を起こさない範囲において(11)式を用いて加熱処理条件から予測することが可能であることがわかる。

4. 結 言

以上、B/Al 蒸着膜及び B/Al 複合体を作成し、それらを用いて α -AlB₁₂ の生成反応及び反応が B/Al 複合体の強度に及ぼす影響について定量的に検討を行った。その主な点は次のとおりである。

1) B-Al 界面には、 α -AlB₁₂ 単相と Al と α -AlB₁₂ との混合相が生成する。

2) α -AlB₁₂ の生成反応は α -AlB₁₂ 中の B 原子の拡散が律速になっており、拡散の活性化エネルギーは約 130 kJ/mol である。 α -AlB₁₂ の生成厚み (x) は加熱処理温度 (T) と加熱処理時間 (t) の関数として次式で表される。

$$x = \{ 2 \times 10^{-8} e(-16000/T) \times t \}^{1/2} (\text{m})$$

3) B/Al 複合体を加熱処理したときの強度低下の原因は界面に生成した α -AlB₁₂ であり、 α -AlB₁₂ の破壊により発生したクラックがボロン繊維に伝播されボロン繊維が破壊することにより B/Al 複合体の破壊が起こる。

4) B/Al 複合体の引張強度 (σ_c) と α -AlB₁₂ の生成厚み (x) との間には次式が成立する。

$$\sigma_c = (2 E \gamma_s / \pi x)^{1/2}$$

E 及び γ_s はそれぞれボロン繊維の引張弾性率及び表面エネルギーである。

5) B/Al 複合体の引張強度は加熱処理温度 (T) と加熱処理時間 (t) から次式を用いて予測することが可能である。

$$\sigma_c = 8.3 \times 10^7 \{ e(-16000/T) \times t \}^{-1/4} (\text{Pa})$$

最後に、TEM 試料の作成を御指導下さった東京大学の市野瀬英喜博士及びオージェ電子分光測定で御世話になった同大学の藤田大介氏に深謝致します。

文 献

- 1) E. FITZER and G. JACOBSEN: ICCM-IV, 2 (1982), p. 1315
- 2) M. A. WRIGHT and B. D. INTWALA: J. Mater. Sci., 8 (1973), p. 957
- 3) H. H. GRIMES, R. A. LAD and J. E. MAISEL: Metall. Trans. A, 8 (1977), p. 1999
- 4) A. G. METCALFE: J. Comp. Mater., 1 (1967), p. 356
- 5) S. OCHIAI and Y. MURAKAMI: Metall. Trans. A, 12 (1981), p. 1155
- 6) M. K. SHORSHOROV, L. M. USTINOV, A. M. ZIRLIN, V. I. OLEFIRENKO and L. V. VINOGRADOV: J. Mater. Sci., 14 (1979), p. 1850
- 7) T. A. CHERNYSHOVA, A. V. REBROV, S. O. GEVLICH and E. A. GUTAN: Fiz. Khim. Obrab. Mater., 4 (1985), p. 94
- 8) S. OCHIAI, Y. IRIE, K. OSAMURA and Y. MURAKAMI: Z. Metallkd., 74 (1983), p. 44
- 9) I. W. HALL, T. KYONO and A. DIWANJI: J. Mater. Sci., 22 (1987), p. 57
- 10) KIM, M. J. KOCZAK and A. LAWLEY: ICCM-II (1978), p. 487
- 11) P. W. HEITMAN, L. A. SHEPAD and T. H. COURTNEY: J. Mech. Phys. Solid, 21 (1973), p. 75
- 12) D. BRIGGS and M. P. SEAH: PRACTICAL SURFACE ANALYSIS by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (1983), p. 182 [John Wiley & Sons Ltd.]
- 13) J. V. BOGGIO, J. A. SCHWEITZ and O. VINGSHO: J. Mater. Sci., 12 (1977), p. 1692