

## ボロンフィラメントの強さ\*

森田 幹郎\*\* 竹田 博光\*\* 有馬 逸男\*\*

Mikio Morita, Hiromitsu Takeda and Ituo Arima: Strength of Boron Filament.

Boron filaments are tested in tension and the influence of gauge length on their mechanical properties is discussed. The mean fracture stress increases as the specimen's gauge length becomes shorter due to the decrease in flaw existence probability. The bundle strength which may be used in the "Rule of Mixture" for a composite strength design, is also discussed in relation to the effect of the gauge length of filaments and also to a large variation in filament's strength even if tested at a fixed length.

Effects of heat treatment in various atmospheres on the fiber's strength are also studied, and the necessity of protective coating is pointed out.

(Received July 29, 1972)

### I. 緒 言

複合材料は従来の金属材料と異なり、その特性を設計して作られる材料で、一種の部品とも呼ぶべき材料である。機械的性質を設計するための最も単純化された公式は、いわゆる複合則(Rule of Mixture)で、一方向強化材では次のように表わされる。

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (1)$$

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

ただし  $E_c$ ,  $E_f$ ,  $E_m$  はそれぞれ複合材、繊維およびマトリックスの弾性率、 $\sigma_c$ ,  $\sigma_f$ ,  $\sigma_m$  は、複合材、繊維の破断強度および繊維の破断伸びに対応するマトリックスの引張強さを示す。また  $V_f$  は繊維の体積含有率である。従って  $\sigma_f$ ,  $E_f$  の大きな基材を開発すれば、すぐれた機械的性質を有する複合材料が生まれる可能性がある。こうして各種高強度、高弾性の補強用繊維が開発されたが、そのうち実用に近づきつつある繊維の一つに、ボロンフィラメントがある。

一般に補強繊維は脆性材料が多く、その強さは繊維中に存在する欠陥に支配され大きく変動するが、ボロンフィラメントもその例外ではない。したがって(2)式における  $\sigma_f$  は大きなバラツキを有しており、単純に平均値を用いて評価はできない。また強さは、試験する繊維の長さによ

っても変化するので、どんな条件で求めた値を用いて設計するかも問題である。

ボロンフィラメントの強さが、試験条件によってどのように変化するか、ボロンエポキシ複合材の中ではどのような値になるかを求めたので報告する。

### II. 試 料

試料として、東京芝浦電気(株)金属事業部で試作した繊維を用いた。

ボロンフィラメントは、直径約  $13 \mu$  のタングステン線の表面に、ボロンを化学蒸着した直径約  $100 \mu$  の線材<sup>(1)</sup>で、X線的には無定形の金属ボロンの集合体である。表面には **Photo. 1**に見られるような、とうもろこし状の縞模様が見られる。これは蒸着した時の結晶核の名残りと思われるが、強度にはほとんど関係しない。ボロンフィラメントは、一本ずつ化学蒸着によって製造されるため、ガラス繊維やカーボン繊維と異なり太さはほとんど一定である。同一ロット内での太さの変動を、**Fig. 1**に示す。このように太さがほぼ等しいので、太さによって強度が変化することは、考えなくて良い。

### III. 試 験 方 法

試験片の長さによる強度の変化を調べるため、ゲージ長さを 10, 20, 40, 100 および 160 mm にして、引張試験を行った。掴み方法は、**Fig. 2**に示すように軟質アルミ箔の

\*\* 東京芝浦電気株式会社総合研究所(Toshiba Research and Development Center, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki)

\* 1970年10月第16回超硬高融点化合物(SHC)研究会にて一部報告

(1) 清水 他: 東芝レビュー, 25(1970), 103; 金属材料, 9 Nov. (1969), 34.

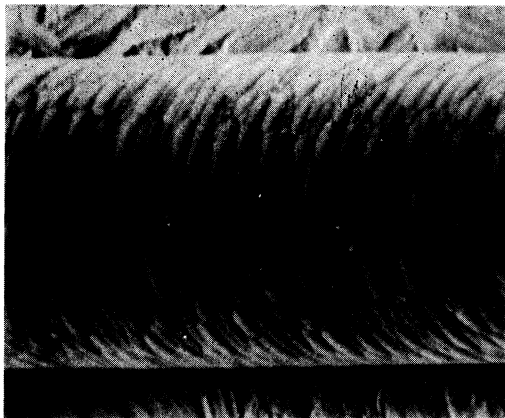


Photo.1 Surface structure of a boron filament (SEM) ( $\times 500 \times \frac{1}{4}$ )

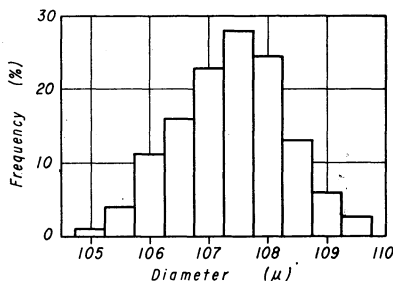


Fig.1 Frequency distribution of boron filaments' diameter (Average diameter :  $107.4 \mu$ , Standard deviation :  $0.93 \mu$ )

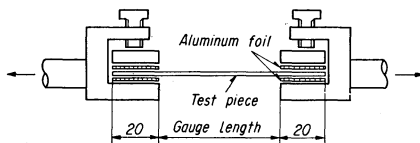


Fig.2 Chacking method for tensile tests

間に挟み両側から締めつける方法をとった。

試験機は Tensilon UTM-II 型 (東洋測機製) である。試験速度はひずみ速度毎分 1% で行った。ただしゲージ長さ 160 mm の試料だけは、試験機の歯車の関係で、ひずみ速度毎分 1.25% を採用した。

一部の試料は、300~800°C まで真空中、水素、窒素およびアルゴン雰囲気中で加熱したのち、常温で引張試験を行ない、加熱の影響をみた。これらのガスは、すべて市販の高純度ガスを用い、露点は  $-40 \sim -50^\circ\text{C}$  である。この場合のゲージ長は 100 mm 一定とした。

さらにエポキシ樹脂を含浸させた複合材をつくり、上記単繊維の強さと、複合材の強さの関係を求めた。

#### IV. 試験結果とその検討

##### 1. 単繊維の機械的性質

単繊維を引張試験した場合の応力-ひずみ線図の一例を

Fig.3 に示す。この図からも明らかなように、ボロン繊維においては塑性伸びは認められず、弾性範囲から急に破断に達する。破断伸び率は約 1% である。弾性率がほぼ一定であるため伸びの小さいもの程強度は小さい。束にした場合、弱いものから順番に切れていきそうである。また Fig.3 の (a) はゲージ長さ 10 mm のもの、(b) は 100 mm のものであるが、破断ひずみ率は 100 mm のものの方が小さい。

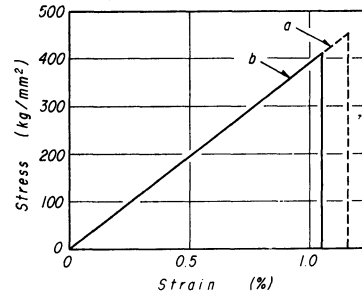


Fig.3 Stress-strain curves of boron filaments.  
a : gauge length 10 mm  
b : gauge length 100 mm

破断後はバラバラに飛散する<sup>(2)</sup> ため、どこから破断したか判断しかねるが、中央で切れているのが多そうである。強度の高い繊維ほど、細かく破断される。

試験片の見かけの伸び  $\Delta l$  は、長さ  $l$  なる試料に荷重  $P$  を加えて試験すると、式(3)で与えられる

$$\Delta l = \frac{4P}{\pi d^2} \cdot \frac{l}{E} + \Delta l' \quad (3)$$

ただし、 $d$  は繊維の直径、 $E$  は弾性率である。また  $\Delta l'$  はその荷重時におけるチャック間でのすべりや、試験機自身の剛性、ひずみゲージ (ロードセル内の) の剛性などにに基づく誤差である。一定荷重で試験を行ない、ゲージ長  $l$  を変化させて  $\Delta l$  を求めると、 $l=0$  にしたときの伸び  $\Delta l'$  が求まるので、真の伸びを求めることができる。

荷重を 500 g 一定とし、各長さの試験片をそれぞれ 20 本試験し、そのときの見かけの伸び  $\Delta l$  を求め、その平均値をプロットすると Fig.4 になる。この点を結んだ直線を  $l=0$  まで延長したときの見かけの伸びが、 $\Delta l'$  に相当しこの試験では 0.016 mm であった。この値を使って  $\Delta l$  を補正し、式(3)を

$$E = \frac{4P}{\pi d^2} \cdot \frac{l}{\Delta l - \Delta l'} \quad (4)$$

として夫々の値を代入すれば、ボロン繊維の弾性率が求められる。この結果を Table 1 に示す。最も確からしい弾性率として、39300 kg/mm<sup>2</sup> が得られた。

引張強さは、Fig.5 に示すように大きくバラついた。これを正規確率紙にプロットすると Fig.6 が得られる。強度分布が一つの直線でない、いいかえると強度低下の原因

(2) 森田 他: 金属学会昭和 46 年度春期大会講演概要, 142.

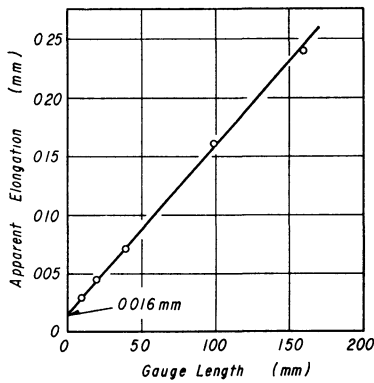


Fig. 4 Elongation of test pieces at a constant load of 500 g

Table 1 Elastic modulus of boron filaments (Tested at a load of 500g)

Gauge length (mm)	Apparent elongation $\Delta l$ (mm)	Average strain $\epsilon = \frac{\Delta l - 0.016}{l}$	Average stress $\sigma$ (kg/mm <sup>2</sup> )	Young's modulus $E = \sigma/\epsilon$ (kg/mm <sup>2</sup> )
10	0.03	0.0014	54.7	39100
20	0.044	0.0014	54.9	39200
40	0.072	0.0014	55.2	39400
100	0.158	0.0014	54.9	39200
160	0.24	0.0014	55.6	39700

は一つではなく、少なくとも非常に大きな欠陥に支配され低応力で破断する部分 A と、小さな欠陥に因る部分 B の二つに分かれている。試験片長さの影響を示したのが Fig. 7 である。平均値は予想通り、ゲージ長さの長くなる程小さくなるが、100 mm 以上ではほぼ一定の値に近づく。

複合材料の中では、繊維 1 本 1 本に、単独に荷重が加えられるのではなく、束として同時に力が働く。したがって束の強度が問題になる。束の中では、単繊維は伸びの小さいものから順次切れていき、切れた繊維はもはやそれ以上

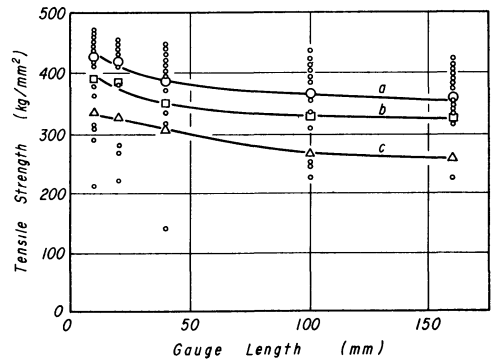


Fig. 7 Variation of tensile strength with gauge length  
a : mean strength  
b : accumulative strength of a bundle  
c : statistical bundle strength after Coleman

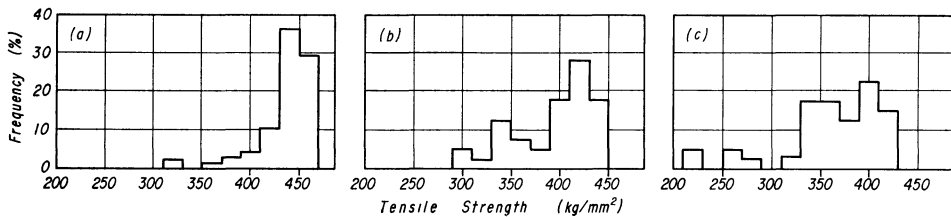


Fig. 5 Frequency distribution of boron filaments' tensile strength gauge length : (a) 10 mm, (b) 40 mm, (c) 160 mm

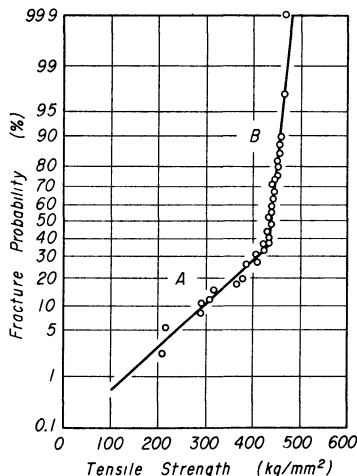


Fig. 6 Fracture probability of boron filaments (gauge length 40 mm)

応力を分担できないと仮定すると、残った繊維で今まで負担していた全荷重を支えねばならない(見かけ上断面積の減少と同じ効果)。こうして弱い順に  $i$  本切れたとして、残りの  $n-i$  本で耐える最大の外力を、もとの断面積で除した値が、束の強さである。Fig. 7 には、平均値と同時にこのようにして求めた束の強さも示した。単純な算術的平均値よりもかなり低くなることに注意すべきである。

## 2. ボロン繊維強化複合材料の強さ

マトリックスの中では、大気中で測定された繊維の機械的性質が、そのまま現出するとは限らない。したがって、単繊維の強度から直ちに複合材料の強さが予想できるとするのは、早計に過ぎよう。そこでボロン/エポキシ複合材を作り、両者の間にどのような関係があるのか確かめてみた。

マトリックスにエポキシ系の樹脂, Araldite AY-103,

(Hardener HY-951)を用いてポロンフィラメント 550本を固め、 $150l \times 5w \times 2t$ の短冊状試験片を作った。真空脱泡したのち  $130^\circ\text{C}$  で 1時間硬化させ、チャック部分は Ni 板で補強して引張試験を行った。ひずみ速度は毎分 1% である。

試験結果を Table 2 に示す。

弾性率は、試料 No.5 について求めた。マトリックスの弾性率への寄与は 3% 以下なので無視して、複合則式(1)より繊維の弾性率を逆算すると

$$E_f = E_c / V_f = 39000 \text{ kg/mm}^2$$

となり、単繊維で求めた弾性率  $39300 \text{ kg/mm}^2$  と極めてよい一致をみた。複合材料において、弾性率の複合則が成立することが実証された。

一方強度の方は、複合則より逆算すると  $\sigma_f = 250 \text{ kg/mm}^2$  となり、単繊維で求めた算術平均  $\bar{\sigma} = 362 \sim 427 \text{ kg/mm}^2$  よりはかなり小さな値になる。

複合材料にした場合は、繊維が切れても未だマトリックスのせん断力を通して荷重が伝わるので、応力分担能を失わないはずであるが、この試験では繊維の破断と同時に、マトリックスと繊維の間に大きな剥離が生じた。そのため繊維の切断と同時にその繊維は荷重分担能力を失なうと考えると、マトリックスのない束と同じことになる。先に述べた束の強さと、Coleman の理論<sup>(3)</sup> から求めた束の強さを列記すると Table 3 が得られる。複合材中の繊維束の荷重分担率は 80~100% である。この実験では複合材というより束の強度を求めたという結果になった。

実験に供した繊維には何ら表面処理を施さなかった

が、何らかの処理を行ないポロン繊維とエポキシ樹脂の界面の強度を上げるよう工夫すれば、よりすぐれた結果が得られよう。

#### V. ポロンフィラメントの強さにおよぼす熱処理の影響

ポロン繊維を、アルミニウムなどの金属の補強材として使うことを考えると、複合化に際し多くの場合高温過程を通る必要がある。この過程で繊維が劣化しては困るので、 $300 \sim 800^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱し、引張強さの変化を調べた。熱処理は  $1 \times 10^{-5}$  Torr の真空および不活性ガス中である。

結果を Fig. 8 に示す(算術平均値)。真空中では  $450^\circ\text{C}$  から劣化が始まる。 $600^\circ\text{C}$  では水素あるいは窒素中でもかなり劣化が進む。表面を走査型電子顕微鏡で観察すると、Photo. 2 に示すように、酸化が進行していることが判明する。空气中で熱処理すれば、もちろん評価に耐えぬほど酸化によって脆化する。この温度による劣化は主として表面の酸化による劣化である。ポロンが高温にさらされるおそれのあるときには、予め SiC 被膜や窒化層のような耐酸化被膜をつけておく必要がある。

Fig. 6 の A の部分の中には、表面に存在した欠陥による劣化も考えられる。

#### VI. 結 論

(1) ポロンフィラメントの機械的性質を求めた。引張弾性率は  $39300 \text{ kg/mm}^2$  である。引張強さは試験長に大きく依存し、たとえばゲージ長さ 10 mm では平均  $427 \text{ kg/mm}^2$ 、

Table 2 Tensile strength of BFRP

Sample No.	Load $P(\text{kg})$	Cross sectional area $A(\text{mm}^2)$	Tensile strength $\sigma_c$ ( $\text{kg/mm}^2$ )	Volume fraction* $V_f$	Filament strength** $\sigma_f$ ( $\text{kg/mm}^2$ )	Note
1	1280	34.9	36.7	0.143	256.7	pull out failure
2	1180	31.7	37.2	0.158	235.4	
3	980	24.3	40.3	0.205	196.6	
4	1337	29.2	45.8	0.171	267.8	
5	1207	22.9	52.7	0.218	241.8	

$$* V_f = \text{monofilament area} \times n / A \\ = 0.00908 \times 550 / A$$

$$** \sigma_f \doteq \sigma_c / V_f$$

Table 3 A comparison of BFRP strength obtained experimentally with that predicted from monofilament's result

Gauge length (mm)	Average filament strength $\sigma_f(\text{kg/mm}^2)$	Coefficient of variation $c_v$	Strength factor $K$	Strength of a bundle $\sigma_b(\text{kg/mm}^2)$	Load transfer coefficient
10	427	0.09	0.80	341	0.73
20	417	0.10	0.78	325	0.77
40	394	0.10	0.78	307	0.81
100	369	0.20	0.66	244	1.02
160	362	0.14	0.77	268	0.93

(3) B.D.Coleman : J. Mech. Phys. of Solids, 7(1958), 60.

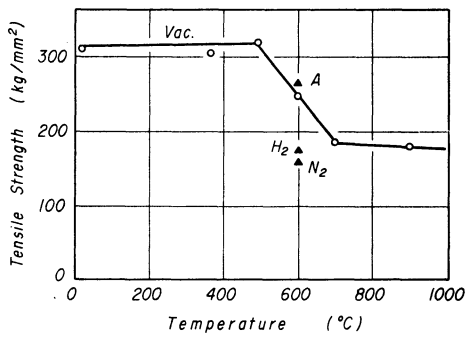


Fig.8 Tensile strength of boron filaments after heat treated for half an hour in vacuum ( $1 \times 10^{-5}$  Torr) and in inert gasses (gauge length 100 mm)

を決め、束としての強さを求める必要がある。

(3) 複合材料中の繊維束の強さと、大気中で求めた繊維束の強さは、必ずしも一致する必要はないと思われる。しかし、B/epoxy による本実験では偶然、ゲージ長さ 100 mm 前後の束の強さと、複合材料の強さが一致した。これは界面の強度が低く、マトリックスを通じての応力伝達が十分に行なわれなかったためと思われる。

(4) ボロン繊維を加熱すると、たとえ不活性ガス中でも、そこに含まれる微量の酸素によって容易に酸化され、劣化する。したがって高温にさらされるおそれのあるときは、予め表面に耐酸化性被膜をつけておくことが、必要不可欠である。

終わりに、本研究の遂行にあたり御討論をいただいた東

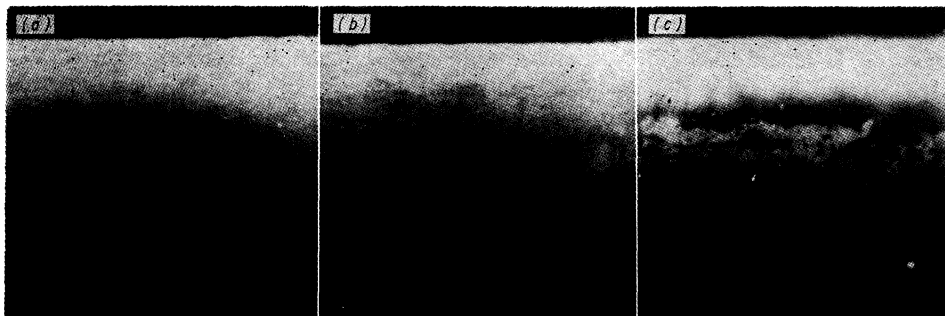


Photo.2 Surface structures of heat treated boron Filaments. Treated at 600°C in (a) vacuum, (b) N<sub>2</sub> gas, (c) H<sub>2</sub> gas (SEM×2000)

100 mm では 369 kg/mm<sup>2</sup> というように、短い程強度は高く出る。

(2) 引張強さは大きくバラつく。したがって複合則に適用するには、算術平均にのみ頼ってはならない。分布の形

京芝浦電気株式会社総合研究所 吉田 宏博士、馬場英一氏に厚く御礼を申し上げるとともに、SEM 写真撮影に協力を戴いた同所横山時雄、伊藤昌行両氏に深甚の謝意を表します。