

米国における複合材料の現状と動向

解説

田谷 稔*

Status of Research and Use of Composites in the United States

Minoru TAYA

1. はじめに

複合材料の研究開発は米国、日本そしてヨーロッパを中心に行われているといつて過言ではあるまい。このうち研究開発予算の規模と市場の大きさからいつて米国が一番先頭を走っている。複合材料の応用(市場)に関しては米国と欧州は宇宙航空主導型であるが、日本のそれは逆にそれ以外が大部分を示す(Fig. 1 参照)。複合材料は大別すれば構造用材とそれ以外(機能性材)に分けられるが、大部分の研究開発、市場とも前者が圧倒的に多いので、本稿では構造用複合材料に話を絞ることにする。複合材料はまた母材(Matrix)の違いにより三つに大別できる。すなわち、高分子系基(Polymer matrix)、金属基(Metal matrix)そしてセラミック基(Ceramic matrix)複合材(Composite)である。これらを略して、それぞれ、FRP(Fiber Reinforced Plastic)、MMCそしてCMCと以下呼ぶことにする。これらの順序は研究開発の進展と比例している。すなわちFRPが最も進み(Matured stage)、CMCが一番遅れている(Infant stage)状態である。またこれらの順序は使用温度(Use temperature)の順序、低→中→高い温度(=FRP→MMC→CMC)。Fig. 2にこれらの複合材の使用温度限と実用化年代との関係を示す¹⁾。Fig. 2にはカーボン/カーボン(C/C)複合材も載っている。C/C複合材はセラミック基複合材(CMC)の仲間ではあるが、通

常はCMCと別に示されるケースが多い。

米国では複合材料の研究開発の主眼は高温用複合材料である。高温用複合材料の中にはFRPの中での高温用、MMCの中での高温用、CMCそしてC/C複合材が含まれる。本稿では以下、FRP、MMC、CMCそしてC/C複合材についての米国内での現状と動向を簡単に記述する。なお使用された資料は一般に公開されているものに限った。

2. 繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastics)

Fig. 1に示されているように、米国内での最大需要は宇宙航空関連である。これらに使用されている複合材

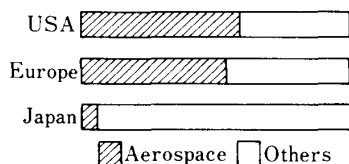


Fig. 1. Application map of composites in USA, Europe and Japan.

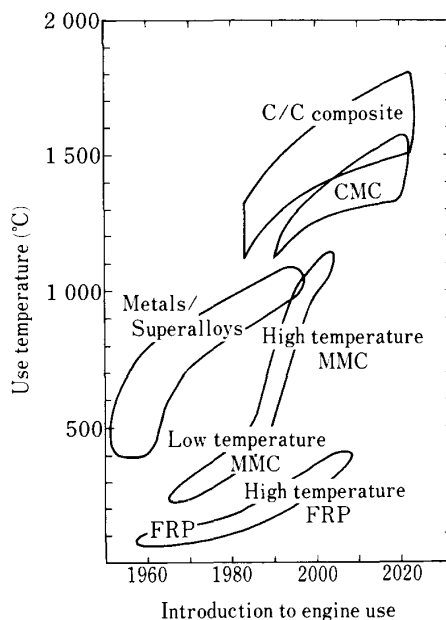


Fig. 2. Relation between use temperature and introduction to engine use for various composite systems¹⁾.

昭和 63 年 3 月 22 日受付 (Received Mar. 22 1988) (依頼解説)

* Associate Professor, Ph. D., Mechanical Engineering, University of Washington, Seattle, WA 98195, USA

Key words : composites ; fiber reinforced plastics ; metal matrix composites ; ceramic matrix composites ; C/C composites ; USA ; severe environmental performance.

は主にグラファイト/エポキシに代表される FRP である。FRP が航空機の第一次、二次構造部材としての程度使用されているかは、全体の表面積に占める割合 (% total wetted area) で表す。Fig. 3 にその%が年代に比例して増加しているのが示されている(ここでは主に民間機ボーイング社の資料による²⁾)。これらの FRP の研究開発は、更に厳しい環境下使用に耐えるものを目指して行われている。厳しい環境とは民間機の場合、高温高湿⇔低温低湿サイクルとか衝撃 (Impact) である。これらの環境下で耐え得るかどうかの評価はボーイング社では次の二つのテストにより行う。(1) Impact を複合材板に直角に与えた後残っている圧縮強度を計る (Compression Strength After Impact, 略して, CAI),

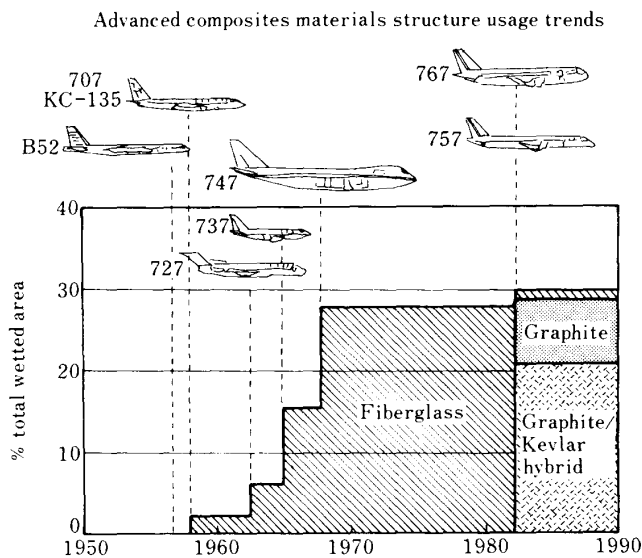


Fig. 3. % total wetted area of composites used in various Boeing made airplanes as a function of years²⁾.

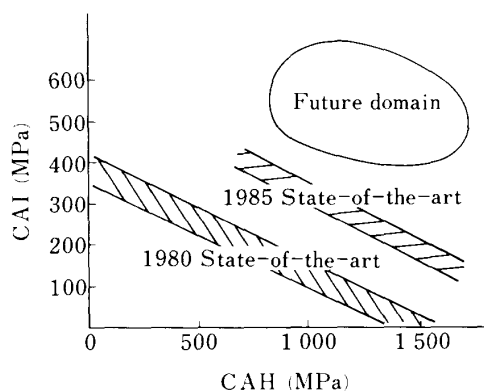


Fig. 4. Performance (compressive strength) of a advanced FRP subjected to two types of severe environment; impact and hygrothermal environment²⁾.

(2) 高温高湿の中に複合材板を浸した後残っている圧縮強度を計る (Compression Strength After Hygrothermally-Soaked, 略して, CAH). CAI を縦軸に CAH を横軸にとつて、種々の FRP の結果をプロットすれば、Fig. 4 のようになる²⁾。すなわち、1980 年、1985 年度、将来の FRP の性能は右上へ移行して、良くなっていく、またいかねばならぬことが分かる。ボーイング社で使用されている Impact テストは、その衝撃速度は 2~3 m/s という遅いものである。それは工具がスパナ等の道具を月曜日の朝などに複合材パネルに落とすと想定しているからである。最近では高速衝撃 (High velocity impact) も評価に加える方向に進みつつある。これは鳥等が滑走中にぶつかる可能性があるからである。

航空機体への応用の他にエンジン回りの構造部材への応用が FRP の大事な応用分野となりつつある。このため高温用 FRP の研究開発が盛んである。高温用 FRP の研究開発はすなわち高温用樹脂 (High temperature polymer) の研究開発を意味する。Table 1 に現在開発中の高温用樹脂のコスト (現在と将来予測) とその使用可能な最高温度を示す³⁾。SCOLA と VONTELL⁴⁾ はこれらの高温用樹脂の高温の耐酸化性評価を行いその結果を Fig. 5 に与えている。これによれば DuPont 製の NR-150 B2 が長時間にわたり高温耐酸化性が一番優れ

Table 1. Candidate high temperature polymers³⁾.

Polymer material	Present cost (\$/lb)	Future cost (\$/lb)	Max. use temp. (°C)
PMR-15	75	30	316
Larc TPI	195	100	300
Therimid IP-600	250	100	288
Avidimid II (NR-150B2)	625	300	316
Ethyl Eymyd L-20	1400	600	275
Ethyl Eymyd L-30	1400	600	275
NASA Langley p-PPQ	1500	600	316

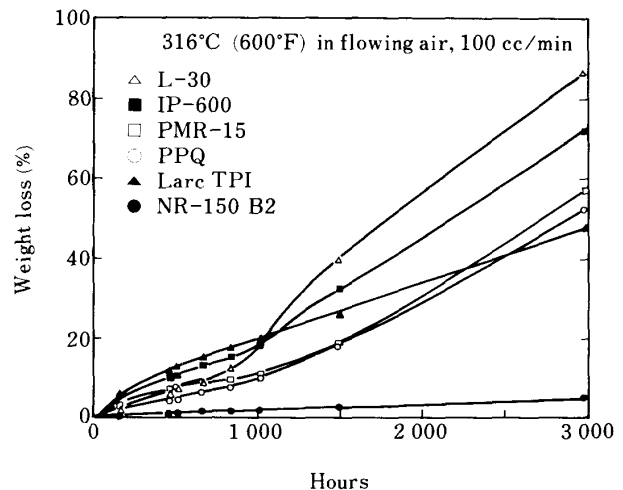


Fig. 5. Weight loss of high temperature polymers subjected to 316°C in air as a function of hours³⁾.

Table 2. Mechanical properties of high temperature polymer matrix composites ⁴⁾

Polymer matrix composites fiber / matrix	Shear strength (MPa)			Flexural strength (MPa)		
	RT	316°C unaged (Ret. %)	316°C aged (Ret. %)	RT	316°C unaged (Ret. %)	316°C aged (Ret. %)
Calion 6000/PMR-15 ⁽¹⁾	103.5	51.8 (50)	51.8 (100)	1 898	1 104 (58)	1 014.3 (109)
Calion 6000/NR-150B2 ⁽²⁾	103.5	48.3 (47)	—	1 553	883 (57)	—
E-glass/NR-150B2 ⁽³⁾	—	—	26.9 (100)	241.5	—	296.7 (123)
HTS/Thermid 6000 ⁽⁴⁾	83.5	55.2 (66)	—	1 346	1 021 (76)	572.7 (56)
HMS/M-PPQ ⁽⁵⁾	42.8	23.5 (55)	11.4 (49)	842	385 (46)	248.4 (64)
Celion 6000/Larc TPI ⁽⁶⁾	69.0	—	—	1 601	—	—

- Ref. (1) R. H. PATER: 13 th SAMPE National Tech. Conf. SAMPE, 13 (1981), pp. 38-52
 (2) D. C. ALDRICH, Dupont High Temp. Workshop, V. Monterey, CA (1985 年 3 月)
 (3) DuPont Data Sheets on NR-150B2
 (4) National Strack and Chem. Corp. Data Sheet on Thermid 6000
 (5) P. HERGENROTHER: NASA Langley Res. Ctr.
 (6) A. K. CLALRE and T. L. CLALRE: 26 th National SAMPE Symp. SAMPE, 26 (1981), pp. 165-178

ていることが分かる。これらの樹脂を母材として、カーボンファイバーで強化した、FRP について剪断強さ (Shear strength) と曲げ強度 (Flexural strength) のデータが Table 2 に与えられている³⁾。Fig. 2 から分かるように、FRP の使用温度が上昇すると、普通の MMC (例えば、アルミ基 MMC) と十分競争できるようになってくる。これらの高温用 FRP の応用はいろいろ考えられるが、一つの例として、航空用エンジンダクトである。従来金属を使用していたものを FRP によつて重量が大幅に軽減できる訳である。

3. 金属基複合材 (Metal Matrix Composites)

次に金属基複合材 (MMC) に話を移そう。MMC は CMC と並んで高温用複合材用といわれているが、Fig. 2 に示すように、使用温度からいうと、低い方は FRP に高い方は CMC、そして中温域は Super alloys 等と競合している。米国内での MMC 研究開発予算は国防省 (ペンタゴン) と NASA から主に出ている。最近では予算の出方が以前より多くなく、むしろ減つた分は CMC 等のより高温用複合材料に使われている。しかしながら、MMC の製造技術は豊富な金属製造技術がかなり流用できるので、CMC の製造技術と比べて、信頼性があるように思われる。それ故 MMC の応用分野はだんだんと多岐にわたつて広まりつつある。MMC を大別すれば高温用と普通 (中温域) 用と二つに分けられる。前者がエンジン (特に航空機用) 部品に主眼が置かれ、後者は宇宙構造材、自動車エンジン部品、スポーツ器具等に主眼が置かれている。以下に高温用 MMC、中温用 MMC について記述する。

米国内での高温用 MMC の研究の中心は NASA-Lewis 研究センターであろう。ここでは宇宙航空用の高性能のエンジンやロケットの部品に使われる高温用材料の研究開発が行われている。特に MMC の研究に関し

ては 20 年以上の長い研究実績がある。エンジン部品としての MMC の満たさなければならない条件は、高温での高い比剛性、比強度、耐酸化性、形状安定性等である。比剛性、比強度のみに主眼を置くとセラミックファイバー/金属基の MMC が優れているが、これらは耐酸化性、形状安定性に欠けるところが多く、最近では耐熱金属ファイバー/金属基の組合せが見直されてきている。セラミックスファイバー MMC の代表的なものとしては CVD 製の SiC ベースの SCS-6 ファイバー/チタン系合金 (例えば Ti-6Al-4V)⁵⁾ があげられる。しかし過酷な熱サイクル条件下では、セラミックスファイバーと金属基の熱膨張率 (CTE) の差により生じる応力等で機械的性質の劣化や形状不安定が起り得るため、その使用条件は十分注意しなければならない。その点耐熱金属ファイバー/金属基の MMC は高温で長時間使用してもセラミックスファイバー MMC ほどは劣化しないので有望視されている。このタイプの MMC としての例は W-ThO₂/MCrAlY⁶⁾ がある。高温用 MMC 用のファイバーは太い (150 μm ぐらい) 長繊維が良い。これは太いと高温で長時間使用しても、界面での化学反応のためファイバーがだんだん攻撃されても細いファイバーに比べて長持ちするからである⁷⁾。これと対照的なのがセラミック基複合材料 (CMC) に使用される細い長繊維である。細い長繊維を CMC に使用する目的は脆いセラミック母材の破壊じん性 (Fracture toughness) を向上するためである。

次に中温用 (普通の) MMC の動向について述べてみよう。これらの中ではアルミニウム系、マグネシウム系基の MMC が良く研究されている。主応用が宇宙航空構造材、その他の一般産業用と多岐にわたる。宇宙航空構造用 MMC の研究開発は NASA の Langley 研究センター、Air Force の材料研究所などが主力となっている。このうち宇宙構造用 MMC の研究が一番良くやられて

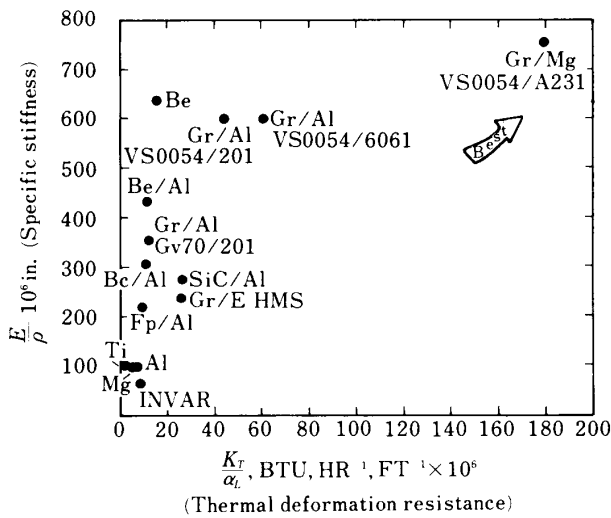


Fig. 6. Specific stiffness vs. thermal deformation resistance of structural materials and composites⁸⁾.

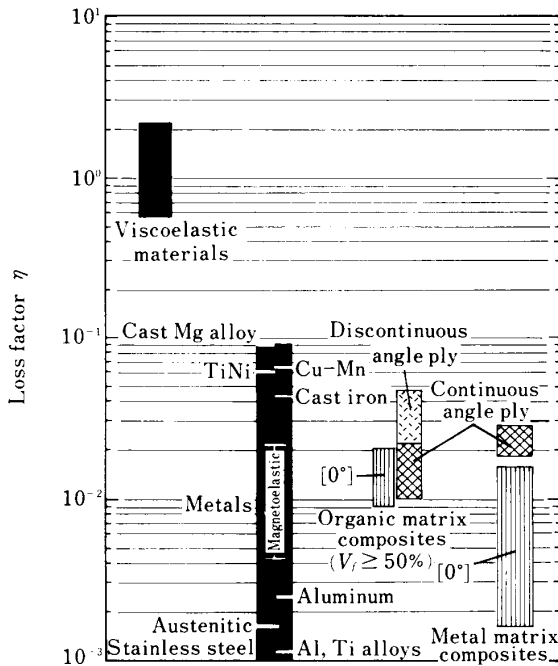


Fig. 7. Loss factor η (damping capacity) of various materials including composites⁹⁾.

いるようだ。宇宙構造材用 MMC の要求は、比剛性 (E/ρ) が高いこと、熱膨張率 (α) が低いこと、熱伝導率 (K) が良いこと、減衰性 (η) が高いこと、耐真空性が良いこと、そして宇宙線、紫外線等に対して劣化しないことである。Al 系や Mg 系の MMC は他の金属基 MMC に比べて、これらの諸要求を比較的良く満足している。これらの諸要求の中で特に重要なのは、 E/ρ , α_L (L はファイバー軸方向) と K_T (T はファイバーと直角方向) である。つまり MMC 板構造 (または円筒構造) が太陽光線などの温度にさらされては構造物の物性並び

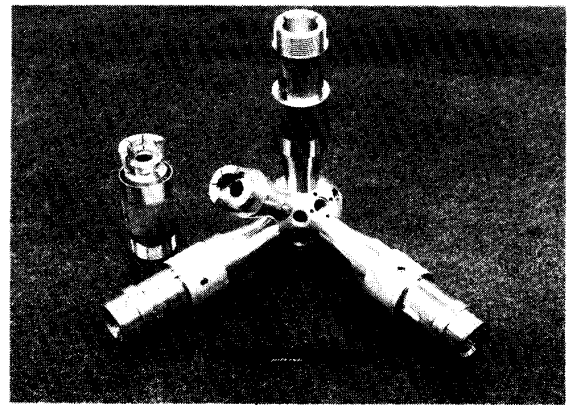


Photo. 1. An example of space structural joints¹⁰⁾.

に形状が安定である必要がある。この三つの要求を別の観点から整理すれば、結局二つのパラメーターに帰着する。すなわち E/ρ と K_T/α_L である。Fig. 6 に宇宙構造材用 MMC, FRP, そして他のいくつかの金属の E/ρ 値と K_T/α_L 値をプロットしてある⁸⁾。これによれば Graphite/Mg MMC が最良であることが分かる。上記の重要なパラメーターの他に最近重要視されているパラメーターは減衰特性を示す Loss factor, η , である。 η の値が大きいほど、動的荷重に対して、早く減衰して止まる。この特性は宇宙構造材用 MMC として非常に大事である。それは宇宙空間には地球上と異なり空気がなくいつたん振動した物が減衰して止まらないからである。Fig. 7 に複合材料 (FRP と MMC) といくつかの金属等の Loss factor, η 値が示されている⁹⁾。これによれば Cross ply をした Graphite/Mg の積層板が MMC の中では高い η 値を持ち好ましいが、逆にアルミやチタン系の MMC は η 値が低く、良くない。

以上長繊維 MMC について話を進めてきたが、宇宙航空関係の応用分野以外で最も有望視されているのが、短繊維 (粒子も含む) MMC であろう。代表的な MMC としては、SiC ウィスカーまたは粒子強化 Al があげられる。これらの短繊維 MMC の有望な理由としては、大量生産に適して (従って比較的安価に製品化できる)、また従来の Powder metallurgy などの方法が使えて、種々の複雑な部品が容易に作れる。機械的性質の向上は長繊維 MMC ほどは向上を期待できないが、少なくとも等方性に近いものができて、長繊維 MMC の欠点の一つである低い横強度を克服できる。引抜き (Extrusion) が可能なので、短繊維を引抜き方向になるべくそろえれば、中空円柱ができて、宇宙用基本構造部材にも使えるかも知れない。またその時一緒に用いるジョイント部品にも使えるであろう。Photo. 1 にそのように宇宙構造部材をつなぐジョイント部品の例を示す¹⁰⁾。

4. セラミック基複合材 (Ceramic Matrix Composites)

さて高温複合材料の有望なチャンピオンである，セラミック基複合材 (CMC) に話を移そう。セラミックスは金属に比べて耐熱温度が高く，エンジン等の高温部品として使用するの原則として有利である。しかし，その破壊じん性値 (K_{IC}) が低いので，部品として使用してもその中にあるマイクロクラックから一挙に最終破断に到る可能性が大であるので，今まではエンジン部品として使用できなかった (例外としては余り荷重の掛からないところ)。ファイバーをセラミック母材に入れて複合化することにより K_{IC} 値を高めることが今の CMC 研究の一つの大事な焦点である。CMC の K_{IC} 値を向上するためにはなるべく細いファイバーを用いファイバーと母材の界面を適当な結合力に保つのがこつである。そうすれば CMC の応力-歪み線を金属のそれのようにすることができる。Fig. 8 に長繊維 CMC の応力-歪み線図 (Stress-strain curve)¹⁾ の一例を示す。線図の一部にギ

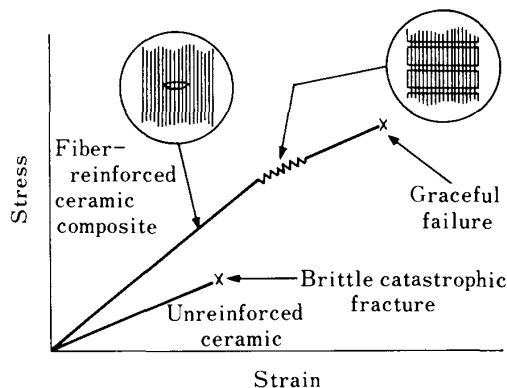


Fig. 8. Schematic stress-strain curves of CMC and unreinforced ceramic¹⁾.

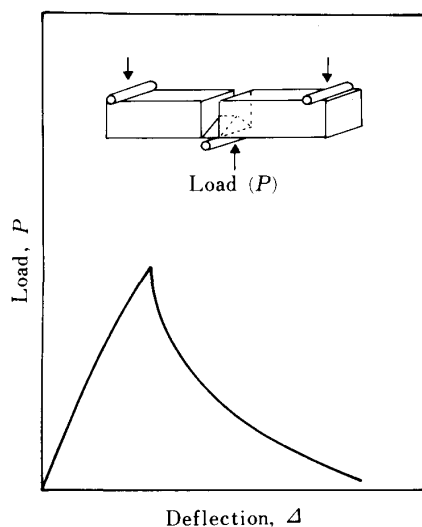


Fig. 9. Chevron-notched three-point bend specimen to measure fracture toughness (K_{IC}) of CMCs.

ザギザがあるが，このギザギザこそ大事なので，なるべく長い間，ギザギザがあつた方がタフな CMC といえる。実際のエンジン部品の多くは複雑な三次元形状をしているものが多い。その場合は短繊維 CMC の方が製品化が容易だから有利であろう。短繊維 CMC の研究開発の焦点はいかに短繊維を母材中に一様に分散できるかである。分散が一様でないと，CMC の物性のばらつきが大きいばかりでなく，その平均値も下がってくる。一般には Fig. 8 のような応力-歪み線図を実験的に得るのは難しいので，曲げ試験の荷重 (P) と変位 (Δ) でもつて代用するが多い。曲げ試験はまた破壊じん性値を求めるにも使用されている。Chevron ノッチをつけた試験片を三点曲げを使つて K_{IC} 値を求めるのが脆性な CMC によく用いられる。Fig. 9 にそのようにして求めた P - Δ カーブが示されている。この P - Δ カーブの P_{max} より下がってくる線の形が実は破壊をいかに止めるかという観点から大事である。Fig. 10 (b) のようなギザギザ型の方が Fig. 10 (a) の直線的に下がっていくよりは何度もクラックが止まつては進むので，より安全に破壊する (これをゆるやかにこわれる—Graceful failure という)。CMC の評価は基本的な機械的性質の把握の他に実際の過酷な使用条件下でどのように挙動するかを見きわめるのも大事である。著者らのいるワシントン大学では，特に過酷な使用条件下での評価試験を種々の CMC について行つている。過酷な使用条件としては熱サイクルと高速衝撃が主なものである。Fig. 11 に熱サイクルの影響が破壊じん性に及ぼすのを調べた結果を示してある。この図から分かることは，一番過酷な熱サイクルの条件，すなわち上限 (T_{max}) と下限 (T_{min}) の差が大きく，サイクル数が多いほど， K_{IC} 値は下がる。米国での CMC の応用は過酷な使用条件下で用いられるのを想定して評価試験を行うので，なかなかこれらの条件に合う CMC を開発するのは容易でない。

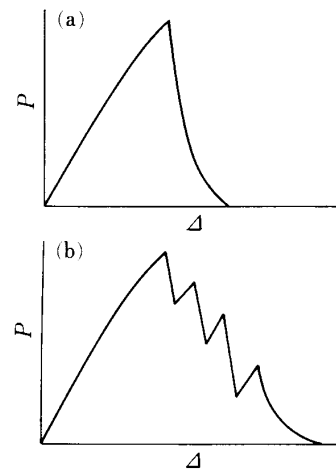


Fig. 10. P - Δ curve of brittle (a) and tougher CMC (b).

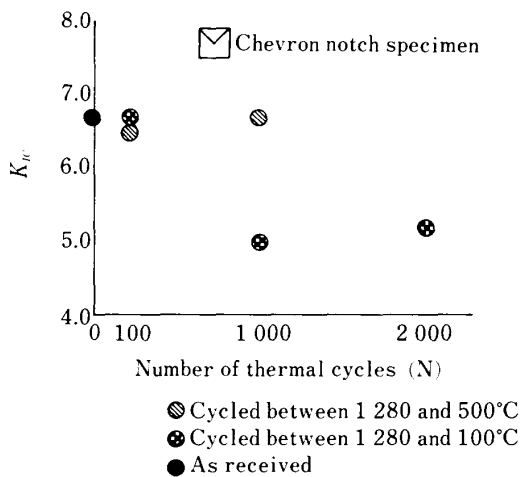


Fig. 11. Fracture toughness (K_{IC}) of the thermally cycled CMC up to N cycles¹¹⁾.

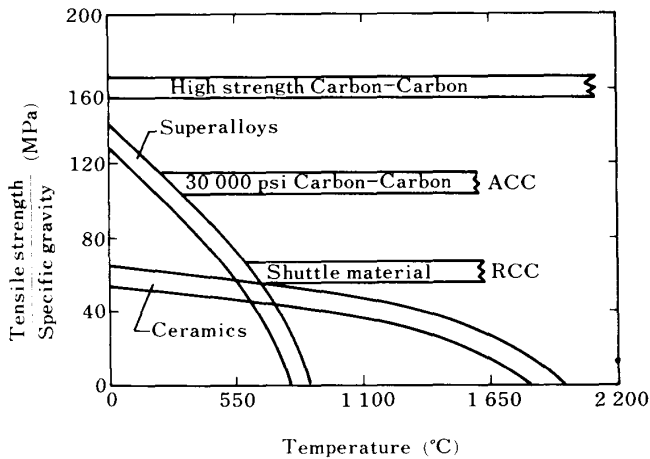


Fig. 12. Temperature dependence of specific strength of superalloys, ceramics and various carbon/carbon composites¹²⁾.

Fig. 2 に示されているように、CMC よりも高い使用温度にカーボン/カーボン (C/C) 複合材がある。米国において C/C 複合材の本格的な研究開発は 1970 年の初めの頃、スペースシャトル用の熱遮蔽板として始まった。一番温度が上がるところはノズルであるが、非常に高温になるため、普通の CMC やセラミックスでは耐えられず、C/C 複合材が見直された訳である。C/C 複合材は Fig. 12 に示すように他の材料に比べて高温域でも比強度 (Specific strength) が落ちない¹²⁾。しかし酸素が少しでも存在すると、600°C ぐらいから、酸化が行われ、カーボンそのものが失われていくという一大欠点がある。従って、スペースシャトルのように短時間使用の場合は、半分使い捨てということで間に合うが、再使用、または長時間にわたり、高温酸化状態にさらされる時は C/C 複合材を使用するのは問題がある。これを克服す

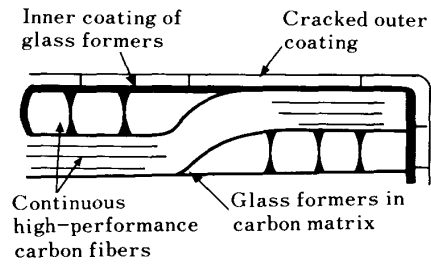


Fig. 13. Schematic view of the subsurface of oxidation resistant C/C composite¹³⁾.

る方法として、C/C 複合材の表面にセラミックまたは何層ものセラミックスのコーティングをするのが良く使われている。米国での現状では、使用温度により三つのクラス分けをしている。すなわち 1400°C まで、1400~1800°C、そして 1800°C 以上である。最初のクラスとしては C/C 複合材の中にガラス状態になるもの、C/C 複合材の表面に同じガラス状物質そしてその上にセラミック (例えば SiC) のコーティングを施す、Fig. 13¹³⁾。このコーティング方法だと、一番厳しい条件、1400°C までの熱サイクル下でも長時間持つことが分かっている。1400°C から 1800°C までの使用温度下に耐える C/C 複合材は米国でも現在いろいろなグループで研究中であるが、やはり B₂O₃ 系のガラスか SiO₂ 等をマトリックス中に入れたり、また、C/C 複合材と上層セラミックスの間に入れたりする (原理的には Fig. 13 と同じ) 方法が一番無難なようである。1800°C 以上の高温に耐える C/C 複合材に合うコーティング方式は米国ではまだ見つかっておらず今後の重要な課題となろう。

以上簡単に述べてきた種々の複合材料の研究はたとえその熱機械的性質が優れているものが製品にできるようになったとしても、実用化の一步手前にこれらの部品加工性を検討する必要がある。この二次加工性 (Machinability) の研究は、日本の方が良くやられてきたと著者は思うが、米国でも最近見直されてきている。FRP 等は比較的二次加工が容易であるが、MMC, CMC などは従来の機械加工で能率良くまた、精密に仕上がらない場合が多い。これを克服する一つの方法は、複合材料部品の最終工程までをトータル方式と考えて、グリーン (Preform) のときにできるだけ、最終形状に近い形に仕上げおき、母材等をそれに合わせて複合化する。これとて、最後の二次加工はある程度しなければならない。従来の二次機械加工は高温用複合材 (MMC, CMC) に適用すると非常に時間を要する。したがって、二次加工研究の中心は、いかに早く複合材料部品の性質をそこなわず、仕上げるかにある。このために最近ではいろいろな新しい二次加工方式が試みられている。例えば MMC や CMC にレーザー加工、放電加工 (EDM)、

Table 3. The surface finishes of SiC_w/Al and TiB₂/SiC composites cut by EDM & Abrasive Waterjet.

Materials	Process	Rate of cutting	Surface finish (μm)
15% SiC _w /Al	EDM	Slow	3.56
		Medium	3.68
		Fast	6.99
25% SiC _w /Al	EDM	Slow	3.05
		Medium	3.73
		Fast	6.99
TiB ₂ /SiC	Abrasive Waterjet	127 mmpm	2.54
		381 mmpm	2.79
		635 mmpm	3.81
TiB ₂ /SiC	EDM	Slow	1.75
		Medium	2.60
		Fast	3.80

Electrode: Brass

Abrasive Water Jet (AWJ), 超音波 (Ultrasonics) 等で加工する技術である。Table 3 に 1/4 インチ厚の SiC_w/Al と TiB₂/SiC の板を EDM と AWJ で加工した結果をのせた¹⁴⁾¹⁵⁾。EDM も AWJ も従来のダイヤモンド加工に比べると 10 倍以上早いですが、表面仕上げは少し粗いようである。

5. おわりに

以上米国の複合材料の研究と動向についておお急ぎで眺めてきたが、米国での研究開発の主眼が非常に過酷な使用条件下でも耐える、特殊な高級品志向であるため、どうしても大量に安価に作るという努力が二の次になっているように著者には思える。この例として、NASA の次世代プロジェクトである National Aero Space Plane (NASP) にはあらゆる最新の複合材料の技術がお金に糸目をつけず、使われるであろうと思われる。一方、米国が有限な人材を上記のような National Project に投入している間、日本とか欧州諸国は膨大な複合材料の民間消費市場を押さえてしまうのではないかと思う。

これを防ぐために、米国政府は米国企業とライセンスを取っていないと、直接外国企業が米国複合材料市場（特に宇宙・軍事関係）に入れないように考えているようである。

以上、著者の浅い知識と情報により、拙ない文章となったが、いろいろな細かい点で、正確さを欠くところありと思います。読者のきたんない御意見を伺えれば幸いです。

文 献

- 1) Aeropropulsion '87 (1987) Nov., NASA Conf. Pub. 10003
- 2) Boeing Commercial Airplane Company, internal document (1985)
- 3) D. A. SCOLA: High Temperature Polyimides Chemistry and Properties, 第2回革新領域セミナー, 先進複合材料の将来, session 2 (1987年5月) [新化学発展協会]
- 4) D. A. SCOLA and J. H. VONTELL: United Technology Research Center (私信)
- 5) P. R. SMITH and F. H. FROES: J. Met., 36 (1984) Mar., p. 19
- 6) D. W. PETRASEK and R. A. SIGNORELLI: Ceramic Eng. Sci. Proc., Amer. Cer. Soc. (1981年7月, 8月), p. 739
- 7) R. A. SIGNORELLI and J. A. DICARLO: J. Met., 37 (1985) June, p. 41
- 8) H. H. ARMSTRONG: SAMPE National Symp., Vol. 2, San Francisco, CA (1979), p. 1250
- 9) Martin Marietta: Interfaces and Damping in Metal Matrix Composites, Final Report to ONR (1986)
- 10) H. W. DURSCH and C. L. HENDRICKS: Advanced Materials Technology '87, SAMPE, ed. by R. CERSON *et al.*, 32 (1987), p. 1569
- 11) M. TAYA and W. D. ARMSTRONG: Symp. on Performane of Comp. in Severe Environments, ASME WAM, Boston (1987), 講演発表
- 12) J. D. BUCKLEY: Ceramic Bulletin, 67 (1988), p. 364
- 13) J. S. STRIFE and J. E. SHEEHAN: Ceramic Bulletin, 67 (1988), p. 369
- 14) E. SAVRUN and M. TAYA: J. Mater. Sci., 23 (1988), p. 1453
- 15) M. RAMULU and M. TAYA: J. Mater. Sci., 印刷中