

機能性複合材料

監修・森田幹郎

71.22P
513

機能性複合材料

監修・森田幹郎

5440/22

OMC シーエムシー



は　じ　め　に

複合材料はニーズに合わせて設計される部品である。ところが、これまで構造材料としての需要の声に押され、複合材料は軽量高强度材料の代名詞のように使われており、力学的機能以外の性質はあまり注目されていなかった。しかし、複合材料のように異種材料を組み合わせると、それぞれの材料のもっている機能を生かした多機能部品を作れるばかりでなく、お互いの相互作用や界面という新しい相の導入により思いもかけない新しい機能を持つ材料が生まれる可能性がある。これはまさに現代の錬金術と呼べよう。

こうした機能は、構造に敏感で、弾性係数のように簡単な理論で説明することが難しく、学問としては未完成の部分が多い。また超電導材料や、逆に絶縁膜のように物性に極端な差があり、体積効果よりも、存在しているかないかの方が特性を支配する場合の多いもの、いわゆる機能材料の常である。

本書では、それらを承知の上で、敢えて機能性複合材料（構造的用途以外という意味で）をとりあげ、開発の途中経過を報告することにした。方針としては、組み合わせる材料のたとえば体積含有率をパラメータにして整理すると、複合材料としての特性がどのように変化するかを主眼にした。この本は、現在第一線で活躍されている方々の御協力を戴いた文字通りの複合材料である。複合材料の範囲が広いため、必ずしも統一した思想で十分貫き得なかったと懸念される節も一部にはあるかもしれない。しかし先に述べたように、たとえばステンレス鋼は、表面に不動態膜をもった複合材料であるが、膜厚と耐食性の関係よりは膜の完全性（ピンホールの有無）と耐食性の関係に関心があるというように、立場によって記述の仕方が異なるのかもしれない、と行間を読みとっていただきたい。

いろいろな機能を大切に、従来の材料とは一味違う知恵を盛りこんだ材料の開発の参考として、本書が役立てば幸いである。末筆ながら、本書の執筆に御協力を戴いた著者各位に、深甚なる謝意を表わします。また本書の刊行にあたり企画から編集まで種々手をわずらわせたシーエムシー編集部の花天寺英雄、小林敏幸、糸井 歩の各氏の努力に敬意を表します。

1986 年新緑の季節

森 田 幹 郎

執筆 者 一 覧 (執筆順)

森田 幹郎 (株)東芝 総合研究所	橋本 康雄 TDK (株) 電波部
鈴木 英元 昭和電線電纜 (株)	小 池 測 東芝ケミカル (株) 開発技術部
森本 貞彦 日立電線 (株)	田村 久明 (株)東芝 医用機器技術研究所
山路 賢吉 日立電線 (株)	西 村 備 住友電気工業 (株) 研究開発本部
小山 健一 電子技術総合研究所	鈴木 修三 住友電気工業 (株) 研究開発本部
久木元 豊 藤倉化成 (株) ドータイト事業部	寺 田 紘 三菱レイヨン (株) 中央研究所
高山 善 信越ポリマー (株)	伊藤 彰義 日本大学 理工学部
後藤 一敏 (株)東芝 重電技術研究所	石川 康司 航空宇宙技術研究所
一ノ倉 明 東芝ケミカル (株) 営業推進部	岡谷 啓一 元:(株)日立製作所 日立研究所
川田淳一郎 旭硝子 (株)	現在:日立ニュークリアエンジニアリング (株)
高見沢秀男 日本電気 (株) 基礎研究所	門谷 建蔵 日立化成工業 (株) 山崎工場
佐野 直克 関西学院大学 理学部	若島 健司 東京工業大学 精密工学研究所
賀集誠一郎 新技術開発事業団 林超微粒子プロジェクト	竹田 博光 (株)東芝 総合研究所
山 田 琢 理化学研究所 高分子化学研究室	田中 健一 日本軽金属 (株) 製錬開発部
重原 淳孝 理化学研究所 高分子化学研究室	菊 地 茂 ダイヤ・ヒトコ・コンボジット (株)
阿部 徳治 信越化学工業 (株) 磁性材料研究所	藤 本 淳 日本電気 (株) 資源環境技術研究所
大内 一弘 東北大学 電気通信研究所	山内 文雄 日本電気 (株) 資源環境技術研究所
堀江 宏通 (株)東芝 総合研究所	林 敬次郎 美津濃 (株) 養老工場
松村 雄介 タイホー工業 (株) 研究製造本部	池島 善之 (株)神戸製鋼所 加古川製鉄所
戸部 光伸 住友電気工業 (株) ゴムプラスチック事業部	遠 藤 紘 新日本製鐵 (株) 中央研究本部
森見 純己 住友電気工業 (株) ゴムプラスチック事業部	橋本 保夫 通商産業省 工業技術院 中国工業技術試験所
岸本 哲夫 住友電気工業 (株) ゴムプラスチック事業部	三嶋 清敬 旭硝子 (株) 研究開発部
若 本 博 (株)東芝 小向工場	神 尾 典 通商産業省 工業技術院 九州工業技術試験所
田中 長博 (株)東芝 小向工場	竹内 敏雄 富士化工 (株)
赤枝 忠義 (株)東芝 小向工場	三好 一雄 三菱電機 (株) 相模製作所
宮崎 謙一 (株)東芝 小向工場	香 山 晃 東京大学 工学部
乾 哲司 日本電気 (株) 資源環境技術研究所	宮本 喜晟 日本原子力研究所
石 野 雄 TDK (株) 電波部	中司 雅文 日本核燃料開発 (株)

目 次

第1章 総 論 森田幹郎

1. はじめに	1	2.4.3 耐熱性	5
2. 複合材料に現われる種機能	2	2.5 力学的機能	5
2.1 電気的機能	2	2.5.1 耐摩耗材料	6
2.2 磁気的機能	4	2.5.2 高減衰能材料	7
2.3 光学的機能	5	2.5.3 高韧性材料	7
2.4 熱的機能	5	2.6 化学的機能	11
2.4.1 熱膨張特性	5	2.7 放射線機能	11
2.4.1 伝達性能, 断熱性能	5	3 おわりに	11

第2章 電気的機能

1 導電材料	12	2.3 極細多心複合超電導線	34
1.1 耐熱導電線 鈴木英元	12	2.4 超電導線の安定化	35
1.1.1 銅系複合導体	12	2.5 完全安定化超電導線	37
(1) 分散強化型合金	12	2.6 交流超電導線	38
(2) 複合材	14	3 導電性塗料 久木元 豊	40
1.1.2 アルミニウム系複合導体	14	3.1 はじめに	40
(1) 分散強化型合金	14	3.2 導電性塗料の分類	40
(2) 複合材	15	3.3 導電性塗料の理論と実際	40
1.1.3 繊維強化複合材料	15	3.4 導電性塗料の構成	43
1.2 クラッド線(Cu/Al, Pt/Mo等)	17	3.4.1 導電性塗料の構成	43
参木貞彦, 山路賢吉	17	3.4.2 フィラーの特性	44
1.2.1 はじめに	17	(1) Ag系	44
1.2.2 クラッド材の構造と製造法	17	(2) 卑金属系	44
1.2.3 クラッド材の目的と特徴	17	(3) 金属複合系	45
1.2.4 クラッド材の諸性能	18	(4) カーボン・グラファイト系	45
1.2.5 クラッドが可能な材料の組合せ	19	3.5 導電性塗料の用途	45
1.2.6 各種クラッド材とその応用	19	3.5.1 印刷回路	45
(1) 板状クラッド材	19	3.5.2 接着	45
(2) 線状クラッド材	27	3.5.3 コーティング(塗料)	45
1.2.7 おわりに	32	3.6 おわりに	45
2 安定化超電導線 小山謙一	33	4 導電性ゴム 高山 徹	47
2.1 はじめに	33	4.1 はじめに	47
2.2 超電導物性と磁束跳躍	33	4.2 導電性ゴムと導電性プラスチックの特 性	48
2.2.1 超電導物質	33	4.3 カーボン分散系導電性ゴム	48
2.2.2 磁束跳躍	34		

4.3.1	ラバーコンタクト	48	(1)	チップ部品取付け部の予備ハンダ	77
4.3.2	エラストマーコネクタ	48	(2)	チップ部品取付けの留意点	77
4.4	導電性ゴムと添加剤	50	(3)	無電解スズめっき品の留意点	77
5.	絶縁材料	51	5.3.6	品質管理	77
5.1	電気用絶縁部品 後編一般	51	5.3.7	おわりに	77
5.1.1	はじめに	51	5.4	セラミック基板 高見沢秀男	79
5.1.2	複合材料への要求特性と技術動向	51	5.4.1	はじめに	79
(1)	耐熱性	51	5.4.2	セラミック基板に求められる特性	79
(2)	耐電界性	52	5.4.3	セラミック基板の製法	79
(3)	耐環境性	52	(1)	混合	79
(4)	機械的特性	52	(2)	造粒	80
5.1.3	電気機器への応用事例	52	(3)	成型	80
(1)	BMC, SMCへの応用	52	(4)	焼成	81
(2)	ボイドレスFRPの応用	53	5.4.4	各種セラミック基板とその特性	81
5.1.4	おわりに	54	(1)	アルミナ基板	82
5.2	プリント基板(リジット板一般)	57	(2)	窒化アルミニウム基板	83
	一ノ倉 明	57	(3)	炭化珪素, SiC基板	84
5.2.1	はじめに	57	5.4.5	多層セラミック配線基板	85
5.2.2	プリント基板の構成	57	(1)	アルミナ多層セラミック基板	85
5.2.3	プリント基板の製造方法	59	(2)	低温焼結多層セラミック基板	86
5.2.4	プリント基板の機能	60	5.4.6	セラミック基板の今後の動向	89
(1)	部品支持機能	60	6	その他の機能(シクロな複合)	90
(2)	回路機能	61	6.1	超格子膜 佐野直亮	90
(3)	部品の機能	65	6.1.1	はじめに	90
(4)	放熱, 耐熱, 耐燃機能	65	6.1.2	ヘテロエピタキシーと超格子	90
(5)	ハウジング機能	67	6.1.3	超格子の機能	91
5.2.5	おわりに	67	(1)	超格子の機能	91
5.3	フレキシブル・プリント配線板	69	(2)	変調ドーピング	92
	川田淳一郎	69	(3)	HEMT	92
5.3.1	はじめに	69	(4)	タイプII組成超格子	93
5.3.2	FPCの材料	69	(5)	歪み超格子	93
5.3.3	FPCの設計方法	71	6.1.4	おわりに	94
(1)	導体間隙と絶縁抵抗	71	6.2	超微粒子 賀集誠一郎	95
(2)	導体間隙と絶縁破壊電圧	71	6.2.1	はじめに	95
(3)	導体幅と電流容量	72	6.2.2	超微粒子の生成	95
(4)	導体ラインの引まし方法	72	(1)	液相法	95
(5)	ランドの設計方法	72	(2)	気相法	95
(6)	補強板とカバーフィルム	72	6.2.3	機能性複合材料としての超微粒子 の利用	97
(7)	スルーホール	74	(1)	超微粒子と高分子バインダーとの混 合ペースト	97
(8)	ショート防止設計	74	(2)	超粒子の表面のコーティング	97
(9)	表面処理	74	(3)	生成超粒子を直接利用した膜づくり	98
5.3.4	製造方法	75			
5.3.5	チップ部品実装上の留意点	77			

6.2.4 機能性複合材料とすでの期待	101	(1) 薄膜化の手法と分子形状	104
6.3 ハイブリッド材料 山田 琢, 重原淳孝	102	(2) 金属フタロニオン類(MPC)	105
6.3.1 はじめに ハイブリッド材料	102	(3) 積層化超薄膜	106
6.3.2 高分子固体電解質	102	(4) 交互積層によるハイブリッド化	106
6.3.3 構造性ハイブリッド	104	6.3.4 おわりに	107

第3章 磁気的機能

1 プラスチック磁石 阿部徳治	108	2.4.1 二層膜媒体の作成	122
1.1 はじめに	108	2.5 Co-Cr膜以外の垂直記録媒体について	122
1.2 プラスチック磁石の付着づけ	108	2.6 おわりに	123
1.3 ゴム・プラスチック磁石の製法	109	3 磁性複合材料 堀江宏道	124
1.3.1 磁石粉の選択, 形状, 粒度	109	3.1 はじめに	124
1.3.2 磁石粉の表面処理	110	3.2 磁性複合材料の概要	124
1.3.3 結合剤	110	3.3 磁性複合材料の構造と磁気特性	125
1.3.4 製造方法	110	3.3.1 高周波鉄損と透磁率の周波数変化	125
1.3.5 ラジアル異方化成形技術	110	3.3.2 磁性粉占積率と透磁率	127
(1) 多極着磁するための磁石の配向法	110	3.4 材料の諸特性	128
(2) ラジアル異方化成形用金型	110	3.4.1 騒音特性	128
(3) ラジアル異方化成形上の問題点	112	3.4.2 機械的強度	129
1.4 希土類プラスチック磁石	113	3.4.3 温度安定性	129
1.4.1 磁界強度と配向率	113	3.5 磁性複合材料の製造工程	129
1.4.2 肉厚と配向率	113	3.6 磁性複合材料の応用例	129
1.4.3 成形品の脱(消)磁	113	3.7 あとがき	130
1.4.4 音磁	114	4 磁性流体 松村雄介	131
1.4.5 経時変化	114	4.1 はじめに	131
1.4.6 繰り返し再生使用	114	4.2 磁性流体の製法と分散安定性	131
1.5 今後の展望	114	4.2.1 磁性流体の分散安定性	131
2 垂直磁気記録媒体 大内一弘	117	4.2.2 磁性流体の製法	132
2.1 はじめに	117	4.3 磁性流体の一般性状	132
2.2 垂直記録媒体の要件	117	4.4 磁性流体の物性とその応用	133
2.3 Co-Cr垂直記録媒体の特徴	118	4.4.1 粘性とダンパー	134
2.3.1 磁気特性	118	4.4.2 液比重の制御	135
2.3.2 結晶構造	118	4.4.3 画像形成	136
2.3.3 記録の性能	118	4.4.4 シール	138
2.4 垂直記録媒体の作成法	121	4.5 おわりに	138

第4章 電磁波関連材料

1 レドーム 戸部光伸, 森見純己, 岸本哲夫	140	1.2.2 レドーム用材料	143
1.1 はじめに	140	1.2.3 レドーム成形法	144
1.2 クラスIレドーム(飛行体用)	141	1.2.4 今後のクラスIレドーム	144
1.2.1 レドームの設計	142	1.3 クラスII, IIIレドーム(地上用)	144

1.3.1	レドームの種類	145	3.2.2	フェライト複合材料の電気磁気特性	166
1.3.2	レドームに対する性能要求	147	(1)	フェライト複合材料	167
1.3.3	構造設計	147	(2)	フェライト複合材料の誘電率特性	167
1.3.4	電気の設計	148	(3)	混合理論	170
1.3.5	今後のクラスⅡ、Ⅲレドーム	150	3.2.3	フェライト複合材料の化学的・機械的特性	170
2	電波反射材料(宇宙通信用アンテナ反射鏡の応用)		3.2.4	フェライト複合材料の応用例	172
岩本 博, 田中長博, 赤枝忠義, 宮崎謙一	152	(1)	電波吸収体	172	
2.1	はじめに	152	(2)	電磁シールド材	173
2.2	材料に要求される条件	152	3.2.5	おわりに	174
2.3	宇宙用アンテナの構造的分類	152	4	電磁シールド材料 小池 淵	175
2.4	宇宙用アンテナに使用される複合材料	152	4.1	はじめに	175
2.4.1	アンテナ構成部材と複合材料	152	4.2	導電性プラスチックによる電磁波シールド	175
2.4.2	複合材料の特性	152	4.3	フィラー混入による導電化とその機構	175
2.5	設計上の留意点	156	4.4	導電性フィラーのそれぞれの特徴	177
2.6	製造上の留意点	156	4.4.1	導電性カーボンブラックその他粒状材料	177
2.7	おわりに	158	4.4.2	フレック状フィラー	177
3	電波吸収材料	160	4.4.3	導電性繊維	178
3.1	電波吸収体 乾 哲司	160	4.5	現在市販されている導電性成形材料	178
3.1.1	はじめに	160	4.5.1	フレック系導電性成形材料	178
3.1.2	電波吸収体の応用分	160	4.5.2	繊維系導電性成形材料	179
(1)	基本的な事柄	160	4.6	成形加工	179
(2)	電波吸収体の応用	161	4.7	応用特性	180
3.1.3	電波吸収体の設計法	161	4.7.1	流動特性	180
(1)	基本的な事柄	161	4.7.2	電気的特性	181
(2)	電波吸収体の開発	162	4.7.3	機械的特性	181
3.1.4	電波吸収体用材料	162	4.8	おわりに	181
(1)	基本的な事柄	162	5	X線透過性材料 田村久明	184
(2)	電波吸収体用材料の開発	163	5.1	X線透過性の原理	184
3.2	フェライト複合材料		5.2	医用放射線機器への応用	187
石野 健, 橋本康雄	166				
3.2.1	はじめに	166			
(1)	フェライト	166			
(2)	フェライト複合材料	166			

第5章 光学的機能

1	光ファイバ	189	(2)	光ファイバの種類	189
1.1	石英系光ファイバ		(3)	石英系光ファイバの製造	190
西村 隆, 鈴木修三	189	(4)	伝送損失	190	
1.1.1	はじめに	189	(5)	分散特性	192
1.1.2	石英系光ファイバ	189	(6)	強度	192
(1)	光ファイバの構造・材料	189	1.1.3	被覆構造	193

(1) タイト構造心線	193
(2) ルース構造心線	194
1.1.4 おわりに	194
1.2 プラスチック光ファイバー	寺田 弘 195
1.2.1 はじめに	195
1.2.2 プラスチック光ファイバーの種類とその特性	195
(1) プラスチック光ファイバーの種類	195
(2) プラスチック光ファイバー用ポリマ	— 195
(3) プラスチック光ファイバーの特性	196
1.2.3 プラスチック光ファイバーの製造方法	201
1.2.4 プラスチック光ファイバーの伝送損失要因と低損失化	204
1.2.5 プラスチック光ファイバーの用途	208
1.2.6 おわりに	209
2 光磁気機能(光磁気記録)	伊藤彰義 211
2.1 はじめに—光磁気記録概要—	211
2.2 光磁気記録の原理	211
2.3 光磁気メモリ用媒体	212

2.4 磁気光学再生原理	213
2.5 光磁気記録材料用媒体	213
2.5.1 多結晶媒体	214
2.5.2 単結晶媒体	214
2.5.3 ガーネット膜の磁気光学特性	214
2.5.4 希土類遷移金属非晶質膜	215
2.6 非晶質希土類・遷移金属薄膜の特性制御	215
2.6.1 バイアス電圧による変化	216
2.6.2 アルゴン圧による変化	216
2.6.3 補償温度・キュリー温度の組成依存性	216
2.6.4 磁気光学効果および反射率	216
2.7 ディスク構造	217
2.7.1 基板材料	217
2.7.2 保護膜	217
2.8 光磁気ディスク	218
2.9 酸化物媒体	218
2.9.1 ガーネットフェライト	218
2.9.2 スパッタ多結晶ガーネット膜	219
2.9.3 スピネルフェライト	219
2.9.4 六方晶フェライト	219

第6章 熱 的 機 能

1 熱的寸法安定を目的とした機能性複合材料	石川隆司 222
1.1 はじめに	222
1.2 一方向材の熱膨張係数、特に複合則	222
1.3 一方向材の繊維と直角方向の熱膨張係数	224
1.4 積層材の熱膨張係数の計算法	227
1.5 熱膨張係数を制御した積層板	228
1.6 繊維複合材の熱膨張係数の計算法の概要	230
1.7 おわりに	232
2 熱膨張調整材(半導体電極 C/Cu)	国谷啓一 233
2.1 はじめに	233
2.2 銅—炭素繊維複合材料(C/Cu)	233
2.2.1 C/Cu 複合材料の諸特性	234
(1) 熱膨張係数	234
(2) ヤング率	235

(3) ボアソン比	235
(4) 比熱	235
(5) 熱伝導率	235
(6) 導電率	236
(7) 温度サイクル試験・高温放置試験	236
(8) 実効的な熱伝導率	237
2.2.2 C/Cu 複合材料の半導体への応用	237
2.3 おわりに	238
3 クライオスタット用断熱材 門谷建蔵	240
3.1 はじめに	240
3.2 クライオスタットの一般構造	240
3.3 極低温断熱層	240
3.3.1 各種の断熱方式	240
3.3.2 各種断熱方式の性能比較	241
3.3.3 真空多層積層断熱	242
3.3.4 真空中空粉末断熱	243
3.3.5 実用例	243
3.4 極低温断熱支持体	243

3.4.1	断熱支持体用材料	243
3.4.2	実用例	244
3.5	おわりに	244
4	耐熱材料	246
4.1	一方向凝固共晶 若島隆司	246
4.1.1	はじめに	246
4.1.2	DSプロセスの実態	246
4.1.3	DS共晶の金属学的特徴	247
(1)	晶出相の形態	247
(2)	多元化	249
(3)	状態図	250
4.1.4	Nitac 13	252

4.1.5	Cotac 74	252
4.1.6	τ/τ' δ	253
4.1.7	$\tau/\tau'-\alpha$ および $\tau/\tau-\alpha$	254
4.1.8	おわりに	254
4.2	遮熱コーティング 竹田博光	256
4.2.1	はじめに	256
4.2.2	TBC用材料	256
4.2.3	TBCの形成方法	259
4.2.4	TBCの耐久性	260
4.2.5	TBCの適用例	261
4.2.6	おわりに	261

第7章 力学的機能

1	耐摩耗材料	262
1.1	アルミナ繊維強化アルミニウム複合材 田中健一	262
1.1.1	はじめに	262
1.1.2	複合による材料機能設計(摺動表面機能の改善)	262
1.1.3	材料組成の特徴と機能特性	262
1.1.4	用途と加工技術	265
1.1.5	おわりに	265
1.2	C/Cコンポジット 菊地 茂	267
1.2.1	はじめに	267
1.2.2	C/Cコンポジットの製造方法	267
1.2.3	C/Cコンポジットの特性	268
1.2.4	C/Cコンポジットの応用	268
(1)	ロケットノズル	270
(2)	再突入飛行体の熱達へい材	270
(3)	ジェットエンジン・ガスタービン用耐熱材料	270
(4)	ブレーキ用材料	271
2	高減衰能材料	274
2.1	フェライト複合材料 藤本 淳, 山内文雄	274
2.1.1	はじめに	274
2.1.2	フェライトの固化	274
2.1.3	フェライト複合材料	274
(1)	制振材料	274
(2)	遮音材料	278
(3)	構造材料	278
2.1.4	応用	279

(1)	船体振動の防振	279
(2)	除振台	279
2.1.5	おわりに	280
2.2	スポーツ用品におけるハイブリッド複合材料の応用と開発について 林 敬次郎	281
2.2.1	はじめに	281
2.2.2	ゴルフ用具類への複合材料の応用	281
2.2.3	スキー板への複合材料の応用	288
2.2.4	テニスラケットへの複合材料の応用	291
2.3	制振鋼板(1) 柚島雪之	295
2.3.1	はじめに	295
2.3.2	制振材料の種類と構造	295
2.3.3	制振鋼板の基本特性	295
(1)	制振特性	295
(2)	遮音特性	296
2.3.4	制振鋼板の製造法	296
2.3.5	制振鋼板のプレス成形法	296
(1)	破断限界	296
(2)	ボディしわ限界	296
(3)	フランジしわ	296
(4)	プレス曲げ加工	298
(5)	張剛性および耐テント性	298
2.3.6	耐久性	299
(1)	耐熱性	299
(2)	耐食性	299
(3)	疲労特性	299

(4) 軸力低下	299	(4) ウィスカー系FRC材料	312
2.3.7 用途および今後の課題	299	3.1.5 FRCの今後の動向	313
2.4 制振鋼板(2) 遠藤 雄	300	3.2 繊維強化コンクリート 三嶋清敏	315
2.4.1 はじめに	300	3.2.1 はじめに	315
2.4.2 制振鋼板の構造と制振機構	300	3.2.2 補強用繊維材料	316
2.4.3 制振特性	300	3.2.3 繊維強化コンクリートの特性	316
2.4.4 制振鋼板の利用・加工性	301	3.2.4 鋼繊維強化コンクリート	317
(1) プレス成形性	302	(1) 組成と製造法	317
(2) 抵抗溶接性	303	(2) 特性と用途	317
(3) 耐久性	304	3.2.5 ガラス繊維強化コンクリート	318
2.4.5 おわりに	306	(1) 組成と製造法	318
3 高靱性材料	307	(2) 特性と用途	319
3.1 FRC 橋樑保夫	307	3.2.6 その他の繊維強化コンクリート	319
3.1.1 はじめに	307	3.2.7 おわりに	320
3.1.2 FRCの基本設計	307	3.3 繊維強化モルタル 神尾 典	321
(1) 繊維とマトリックスの組み合わせ	308	3.3.1 はじめに——繊維強化モルタルと その強化材——	321
(2) 繊維とマトリックスとの化学的、物 理的適合性	308	3.3.2 プレストレス導入法によるガラス 繊維強化モルタル	321
3.1.3 FRCの製造法	309	(1) ケミカルプレストレス (Chemical Prestress) の原理	322
3.1.4 FRCの現状	310	(2) ケミカルプレストレス導入法の実験	322
(1) 金属繊維系FRC材料	310	(3) 結果	323
(2) 炭素繊維系FRC材料	310		
(3) セラミック繊維系FRC材料	311		

第8章 化学的機能

1 耐食FRP 竹内敏雄	328	1.4.2 試験結果の判定	333
1.1 はじめに——耐食FRPについて——	328	1.4.3 使用実績、調査結果例	335
1.2 耐食FRP用材料	328	2 燃料電池用電極板(C/C) 後藤一敏	337
1.2.1 強化用繊維について	328	2.1 はじめに	337
1.2.2 樹脂	329	2.2 燃料電池発電	337
1.2.3 耐食FRPの構成	330	2.3 C/C電極板	338
1.2.4 成形法	331	2.3.1 燃料電池用C/C電極板	338
1.3 耐食FRPの物理的性質および安全率	331	2.3.2 電極板に要求される物性	338
1.3.1 物理的性質について	331	2.3.3 C/C電極板の製造工程	338
1.3.2 安全率	332	2.4 化学的安定性	339
1.4 試験方法	333	2.5 おわりに	340
1.4.1 試験方法	333		

第9章 放射線機能

1 宇宙機器用複合材料 三好一雄	341	1.2 宇宙環境条件	341
1.1 宇宙機器用複合材料の特徴	341	1.3 宇宙環境シミュレート試験	343

1.4	宇宙環境下基路試験	345	3.3.2	被覆粒子とコンパクトの製造	359
1.5	宇宙機器への複合材料の適用	345	3.3.3	被覆粒子の破損機構	360
1.5.1	アンテナ	345	3.3.4	燃料の性能	361
1.5.2	衛星主機体	345	3.4	中性子吸収体	362
1.5.3	太陽電池パネル	347	4	原子炉燃料用被覆管 中司雅文	364
2	核融合炉用材料 香山 晃	349	4.1	はじめに	364
2.1	はじめに	349	4.2	原子炉燃料用被覆管の概要	364
2.2	核融合炉用材料の問題点	350	4.2.1	概要	364
2.3	核融合炉への複合材料の応用	351	4.2.2	使用条件	364
2.3.1	低放射化複合材料	351	4.2.3	化学成分	364
2.3.2	高熱負荷材料	352	4.3	ジルコニウムの概要	364
2.3.3	超伝導マグネット用有機絶縁材料	353	4.3.1	ジルコニウムの製錬	364
2.4	おわりに	354	4.3.2	ジルコニウムの諸性質	365
3	高温ガス炉用機能材料 宮本喜晟	356	4.4	被覆管の製造と集合組織	366
3.1	はじめに	356	4.4.1	製造工程	366
3.2	高温ガス炉の概念	356	4.4.2	加工方法と集合組織	367
3.2.1	高温ガス炉の特徴	356	4.4.3	集合組織と変形特性	369
3.2.2	運転中の高温ガス炉	356	4.5	被覆管の機械的性質および照射の 影響	369
3.2.3	高温ガス炉の使用材料	357	4.5.1	照射成長	370
3.3	燃料	357	4.5.2	照射硬化	371
3.3.1	燃料の特徴	357			

第10章 機能性複合材料の将来展望 森田幹郎

1	新素材の市場	373	3	機能性複合材料の将来 ― 結びにかえて	382
2	材料の価格	377			

第1章 総 論

森田幹郎*

1 はじめに

複合材料は、コースに合わせて設計する材料である。慣用材料は、金属、プラスチックあるいはセラミックスというような縦割りの系列を有していた。これは原子の結合様式でいうと、金属結合、ファンデアールス力、共有結合ないしイオン結合が支配的な材料で、それぞれの学問体系、いわばScienceにまとめられる分類である。それに対し、複合材料は、必要な特性を必要な方向に持たせた横割りの関係にあり、材料というよりはむしろ部品である。したがって、多くの事象の中から共通の原則を抽出して体系づけるScienceとは違い、逆にいかにして個々の要求に対応していくか

というEngineeringの世界である。

したがって、素材はもちろん、最初に無くては困るが、複合材料として顔の目を見るには、まずニーズがなければならぬ。これまでの複合材料は、宇宙・航空機器を中心とする軽くて強い材料を求める声に支えられて発達してきた。そのため、強化プラスチック(Fiber-reinforced Plastics)以下FRPと略す)の名前が示すように、強度ないし剛性を必要とする構造材料、あるいは空間を仕切るための材料が、複合材料の使われる場であるとのイメージが強かった。複合材料の専門家に機械(航空)技術者の多いのもこれを裏づけている。

表 1.1.1 物質のもつ機能の例

1.力学的機能 剛性、比剛性 強度、比強度 凸凹強度 吸音、遮音 振動、防振 弾性、超弾性 塑性、超塑性 摩擦、耐摩耗 疲労特性 靱性、低延縮性 耐衝撃性 異方性	2.熱的機能 クリップ特性 耐熱性 断熱特性 導熱性 耐熱衝撃性 伝熱特性 熱膨張 熱変形、熱応力 形状記憶特性 比熱 発熱、蓄熱 冷媒 高気圧、蒸気、凝固	3.電気的機能 導電性 超電導特性 半導体特性 絶縁性 抵抗特性 誘電性 圧電特性 熱電特性 熱電子放射能 電子移動度 電磁波透過 電磁波吸収 電磁波反射	4.磁気的機能 飽和磁化 透磁率 B-H特性 周波数特性 磁気エネルギー積 ホール効果 磁気抵抗効果 磁気弾性 磁歪特性 4δ効果 電気パルス 断熱消磁効果
5.光学的特性 蛍光特性 感光特性 発光特性 フォトクロミック 光異性化反応 透光性、偏光性 屈折、複屈折 二次電子放出 光電効果 光磁気効果 反射率 選択吸収性	6.化学的機能 耐酸性 耐アルカリ性 耐食性、耐水性 耐酸化性 触媒作用 イオン交換 吸着、脱着 ガス選択透過 水素吸蔵 固体電解質 光反応性 分離膜機能	7.生体機能 組織適合性 血液適合性 生体内分解 非抽出性 非吸着性	8.放射線機能 放射性物質 放射放射線 中性子吸収 中性子減速 X線透過 X線吸収 放射線硬化 放射線劣化

* Mikio Morita (株)東芝 総合研究所

しかし、物質は、構造材料として使われる力学的機能以外に、表1.1.1にはんの一例を示したようにさまざまな機能を持っており、特徴を生かした非構造的用途にも使われている。とくに超微粒子、ウィスカー、超格子膜など、極限の構造を持つ材料は、それ単独では材料として取扱うことがむずかしくまた空気中で変質のおそれもあるので、バックアップのため、他の基質の上に成長させる、あるいはプラスチックなど他のマトリックスに混入して複合体として使用される。

異種材料を組み合わせて作られるのが複合材料である。牧島¹⁾は、二つの物質を混合したときに生じる作用を、表1.1.2のように分類している。力学的複合材料では、線形効果を期待する場合が多い。すなわちAという性質を持つ物質と、Bという性質を持つ材料を組み合わせ、A+Bという性質を持たせるもので、加成則(古典的複合則)を期待している。弾性率Eについて例示すると

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

となるようなものである。

表 1.1.2 複合効果

種 類	現 わ れ 方
1. 線形効果	1. 平均効果 2. 並有效果 3. 相補効果 4. 相殺効果
2. 非線形効果	1. 相乗効果 2. 誘起効果 3. 共鳴効果 4. システム化効果

機能材料でも、もちろん、導電性や誘電体の性質のように加成則が成立つものもあるが、それ以外に界面の存在に伴う非直線的効果をねらうものも多い。現在実用になっているものを、強いて分類すると次のようになる²⁾。

- (1) 組み合わせる材料のそれぞれの特性が、そのまま生かされている複合材料——並有效果

例：GFRPレドーム 力学特性と電波透過能

CFRPベッド 剛性とX線透過能

AFRP回路基板 熱膨張特性と電気絶縁性

C/Cブレーキ 耐熱性と耐摩耗性

- (2) どちらかの材料が、他の材料の特性を100%発露させるための補助材料——相補効果

例：W/Ag 接点材料におけるW

安定化極細多結晶超電導線におけるCu, Al

磁気記録テープ、磁性複合材料における絶縁・結着用樹脂

- (3) 組み合わせることによって新しい性質の生じるもの——相乗、誘起、共鳴効果

例：パイメタル

バリスタ

断熱フォーム材

塗料コーティング

- (4) システム化効果

例：IC, LSI など

本書の題名は「機能性複合材料」となっているが、この言葉は極めてあいまいなものでこのような材料があるわけではない。本書では構造材料として使われていない材料あるいは、力学的機能以外のものに注目した複合材料という意味で、この題名を使っている。実際には、一般名称ではなく、磁気材料とか圧電材料といった固有名詞で取り扱われており、よく考えてみるとこれも複合構造をとっているなど気付きの多い材料である。次節で、いくつかの例について、機能性複合材料がどのようなものであるか説明する。

2 複合材料に現われる各種機能

表1.1.1に挙げた各種の機能をもつ材料を一つ一つ採りあげて論じることは、限られた紙面では不可能なため、複合材料(composite materials)がどのような点で慣用の単一材料(monolithic)と異なるかを中心に、概説^{3)~5)}する。とりあげる順序は、表1.1.1のそれとは若干異なり、本書の目次の順序とする。

2.1 電気的機能

通常の導電材料であるCuは、導電性に優れているが、高温強度はそう大きくない。電気・電子機器の小形化、高性能化が進むに伴い、電流密度も高くなってきたため、必然的に高温特性も要求されるようになってきた。金属の強度を高めるために一般にとられている固溶強化(異種原子を固溶させて合金化する、あるいは析出させる)では、導電率が低下する。これを解⁶⁾決するためには、分散強化や繊維強化合金が必要となる。

またCuの代替としてAlがあるが、強度不足を補う

ため芯材にPb線を用いたAl被覆銅線や、はんだとの濡れ性を良くするためのCuクラッドAl線がある。

クラッド線の目的は、こればかりでなく熱膨張の整合もある。ジュメット線(Dumet wire)⁷⁾と呼ばれる材料は、軟質ガラスに包入する電極線であるが、広い温度範囲でガラスと熱膨張を一致させ、熱応力によってガラスが破損するのを防いでいる。芯金の42%Ni-Fe合金にCuを被せ、再び外側にボレート層を焼きつけたものである。またC/Cu複合材は、熱膨張係数を $2 \sim 12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と調整できるので、パワー半導体用電極材料として期待されている⁸⁾。PtクラッドMo線⁷⁾は電子放射を防止した送信管用グリッド材料である。

安定化極細多芯超電導線も、CuやAlの常電導体の中に、一方向に超電導体を分散させた複合材料である。これは使用中に何らかの原因で超電導状態が局部的に破れたとき、その部分の電流をバイパスするために、大量のCuやAlでくるんだ線である。超電導体としてNb-Tiを用いるときは、線引加工を繰り返して極細多芯線を作る。Nb₃SnやV₃Gaのような金属間化合物を用いる場合には、この化合物の塑性加工は難しいので、まずNb線とCu-Sn線とを複合しておき、熱処理して拡散反応でNb₃Snを形成するなどの工夫がこらされている。FRM製造のお手本となる。

導電性の粒子を、エラストマーやプラスチックに混ぜた材料は、面状の導電体としたり、導電性インキとして、プリント基板の上に印刷されて使われる。またディスプレイ用にも使われる。後述(第4章4節)のように電磁波シールド材料としても使われる。

導電性ゴムで、面白い使われ方をしているのはポリスイッチ^⑧(米国Raychem社)⁹⁾である。これはカーボン粒子とプラスチックの複合体であり、スイッチとして使用されるが、過電流が流れると発熱してカーボン粒子間の距離が開き電気が遮断されるという保護リレーの役目もしている。

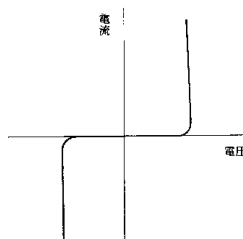
導電性の逆に電気を通さない材料は、絶縁材料である。近代的な複合材料が日本人の目に触れた最初は、戦時中、B-29に使われた絶縁材としてのガラス繊維強化ポリエステルと言われるように、機能材として使われた方が、構造材料よりも歴史が古いと思われる。これも最近では電気絶縁性のみではなく、構造材料としての強度、高温強度、特殊環境での耐食性、極低温域での熱膨張性と電気絶縁性など、さまざまな複合機能を要求されている。

この絶縁材料と導電材料を組み合わせた基板がプリント基板である。単層の基板から、部品を多数実装するために多層基板へと変化しつつある。また、ICの基板も高密度化された発熱量が多くなってきたため、Al₂O₃にAlNのセラミックスになりつつある。基板の中に抵抗やコンデンサーも組み込んだハイブリッド化に進もうとしている。こうしたセラミックスも一つのプリント基板の上に実装していくために、熱膨張率を小さくしたArF RP基板などもでてきた。プリント基板をまとめて第2章5節に解説した。半導体技術はさらに発展し、一つのチップの上にシステムが乗る(System on chip)という時代になるのもそう遠いことではない。

材料をさらに細かくしていくと、超微粒子や、超格子になる。これはそれ単独では材料にならないので、基板やマトリックスが必要である。最後には原子や分子レベルで製造するハイブリッド材料にまで到達するが、現段階では設計できるところまではいっていない。これらの材料を電氣的機能の中に入れるのは異論があるかもしれないが、一つの応用としてこの中で論じた。

誘電体の場合にも、導電材料と同じように、二つのものを混合するとその間に加成則が成り立つ。セラミックコンデンサのようなとき、温度特性の異なる原料セラミックスを混合して焼成することによって、両者の特徴を平均したような温度範囲で使えるようにすることができる。

バリスタと呼ばれる非直線抵抗体は、図1.2.1のような電圧-電流特性を有し、サージを吸収するために使用される。一般にZnO粉末にBi₂O₃、Sb₂O₃などを微量加え焼成したもので図1.2.2のような微細構造を持つ。



$$I = (V/V^c)^{\alpha}$$

C: 種類、材質、構造によって決まる定数

図 1.2.1 バリスタの電流-電圧特性

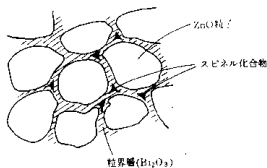


図1.2.2 ZnO パリスタの内部構造

っている。粉界 (Bi_2O_3) に大きな電位障壁を生じバリスタ特性を持つ。バリスタ電圧はZnO粒子径や界面層の厚みに依存するので、複合材料としての設計が可能である。

電磁波に関連する材料¹⁰⁾は、第4章にまとめて示した。電磁波を透過する材料とその応用ということでレドームを例にとった。これはプラスチックやセラミックスのような絶縁材料の特徴である。逆にこれを反射する材料とその応用として、導電性のあるCFRPを用いた、アンテナ反射鏡の例を示した。周波数が高くなるとCFRPの導電率では反射損失が大きくなるため、表面をメタライズ処理する必要が生じる。また面精度の維持が重要な課題となり、温度変化に対して寸法変化がほとんど生じないよう熱膨張係数を小さくするような配慮も必要となり、多機能材料としての複合材料が有利になる。

電磁波を吸収するには、表面では反射せず、内部に侵入してきた電磁波エネルギーを、オーム損 (カーボン粒子や金属繊維)、渦電流損 (フェライト粒子、金属磁性粒子) などによって熱エネルギーに変換する。フェライトを混合したもののほか、応答域化のために金属繊維を同時に練り込んだものもある。主として塗料の形で電磁波の品反射防止のために使われる。

自己の出す不要な電磁波あるいは外からの妨害電波を、反射吸収するので電磁波シールド材料で、導電性塗料や、導電性フィラーを混入したコンパウンド成形体の形で使われる。

第4章5節のX線透過材料は、X線を電磁波とみなしてこの章の中で取り扱ったが、放射線ということで第9章とも関連する。X線遮蔽のためにはPb線を織りこんだクロスなどもPb入ガラスとともに用いられる。

2.2 磁気的機能

形状異方性を利用した永久磁石も、複合構造をとっている¹¹⁾。すなわち、アルニコ系磁石は、Fe-Co系に富んだ強磁性相が、Ni-Alに富んだ非磁性相の中に分散した構造をとっている。またESD磁石は、それをさらに積層的にすずめ、針状のFeまたはFe-Co結晶を、非磁性のPbなどの中に一方向に分散させたものである。さらに、けい素鋼板の表面に絶縁層をつけ磁気ひずみを零にするような軟質磁性材料¹²⁾も、誘起効果を利用した複合材料ではあるが、本書では割愛し、線形効果を示すもののみを集めた。

プラスチック磁石は、永久磁石に自由な形を与えることができるため、小形モータの部品などに多用されている複合材料である。

磁気記録用には、プラスチックのフィルムや表面に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などを塗布したテープや、ディスクが使われていた。これは、平面内に磁石を並べ、それがどちら向きに磁化されているかで、記録する面内記録方式がとられていたが、これでは記録密度をそう高くあげるわけにはいかなかった。そこで面に垂直に磁化する工夫がなされ、磁化容易軸が面に垂直にあるBa-フェライトを塗布したり、Co-Cr膜を使う方式が行われるようになった。このうち蒸着膜について第3章2節で詳述している。

次の磁性複合材料は、軟質磁性材料の一種である (複合磁性材料として、二種類の永久磁石を貼り合わせたものがリードスイッチなどの材料として開発されたことがあるが、それとは若干意図が異なる)。従来から大量に使われている軟質磁性材料には、けい素鋼を中心とする電磁鉄板と、ソフトフェライトがある。前者は高い磁束密度を有しているが、周波数特性はあまりすぐれているとはいえず、数百Hzまでしか使用できない、一方のフェライトは、高周波数特性は優れているもののフェリ磁性体であるため高い磁束密度は得られないというように一長一短があった。ところが、パワエレクトロニクスの発達に伴い、リアクトル鉄心などに高周波領域まで高磁束密度で使いたいという要求がでてきた。これに応えるのが、磁性複合材料である (図1.2.3)。これは磁性合金の粉末粒子を絶縁して固めたものである。さらに、複合構造を有しているため、制振特性にも優れ騒音を発生しないという効果も有している。

第3章4節の磁性流体では、ハードコピー用の材料

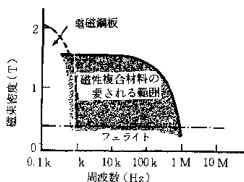


図 1.2.3 各種磁生材料の可使範囲と磁性複合材料の必要とされる領域

である磁性トナーを中心に考えた。

2.3 光学的機能

21世紀は、エレクトロニクスとエネルギーの時代あるいは高度情報化社会だとも言われる。その中心になるのが光通信システムということで、通信用の光ファイバとセンサなどに使われるプラスチック系光ファイバをとりあげた。このほか、多成分系ガラスを用いた光ファイバもある。光ファイバそのものも、屈折率の異なる物質を組み合わせた複合体であるが、さらに外側の保護被覆まで考えると、複雑な複合構造を持っている。

さらに、エネルギー関連では、赤外伝送用の光ファイバや、光異性化反応を利用した蓄エネルギーシステムなど話題は多い。

2.4 熱的機能

2.4.1 熱膨張特性

熱膨張係数は、物質固有の値で、状態と温度を指定すると一義的に決まる。しかし複合材料にして界面でその変形を抑えてやると、ある程度まで熱膨張係数を調整することができる。とくに、カーボン繊維やアラミド繊維という熱膨張係数が零に極めて近いか負の値を持つ繊維が開発されたことから、これらを上手に使うと熱膨張係数が零のものが設計できる。寸法精度のきびしい宇宙通信用のパラボラ・アンテナや、大形宇宙構造用材料として欠かせぬものになっている。ガラスやセラミックスとの接合時にも、熱膨張の不整合を緩和する目的で複合材料が使用されることは、すでに述べた。

2.4.2 伝熱性能、断熱性能

一般的にいうと気体の気体は熱の良導体である。

したがって熱を絶縁するには、プラスチックやセラミックスなど絶縁物を使用すればよい。ところが極低温では、GFRPよりもCFRPのほうが伝熱特性が悪くなり、超電導磁石のコイルスペーサなどにはCFRPが使われる。複合材料の面白いところである。

熱は、伝導、対流、放射によって伝わる。伝熱はかかるためには、対流をさかんにしてやる必要がある。ヒートパイプのウィッグ、熱交換器用沸騰伝熱パイプ表面の多孔質化処理など、繊維や複合技術が使われている。

逆に熱を伝えにくくするには、伝熱特性の悪いセラミックスによる遮熱コーティングや、対流を生じないように気体を閉じこめた形の断熱フォームやマットが使われる。

2.4.3 耐熱性

耐熱材料というときには、高温における強度（力学的機能）と同時に、耐環境性（化学的機能）が求められる。繊維強化材料では、繊維の耐熱性が高いため、マトリックスによって可使温度がきまる。それでもマトリックス単体よりはかなり高温まで使用することかできる。高分子自身の耐熱性もあがってきたため、エポキシ系で180°C、ポリイミド系で300°C近くまで耐えられるものが出現している。またAlやMgなどの軽合金にボロン繊維やカーボン繊維を組み合わせ、400~600°C位まで耐えられる材料の開発が行われている。

1,000°C以上の高温を目標とした材料としては、W/FeCrAlY系や、SiC、Al₂O₃繊維と耐熱合金との組み合わせも考えられている。第6章4節1の一方凝固共晶もこの系列の一つである。図1.2.4^[11]に、タービンブレード用材料の進歩として、どのような材料が開発されたかを示した。

さらに高温ではFRC (Fiber reinforced Ceramics) が考えられる。またアブレーション機能も考慮に入れ、C/Cコンポジットがロケットノズルや、スペースシャトルの超高温部に使用された。これらについては、第7章でも若干触れている。

2.5 力学的機能

近代的な複合材料は先に述べたように軽量高强度材料から開発が始まった。これは表1.2.1に示す多くの高弾性率、高比強度繊維の発達によるところが大きい。補強用繊維としては、ボロン繊維、SiC繊維のような直径の大きい繊維と、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維のように数μmから数十μmという直径を