

ピッチ系炭素繊維複合材料の特性と応用

Mechanical Properties and Applications of Pitch-Based Carbon Fiber Reinforced Plastics

木村 浩 巳^{*⁽¹⁾} 久保村 健 二^{*⁽²⁾}
Hiromi KIMURA Kenji KUBOMURA

抄 録

新日本製鐵で開発された高性能ピッチ系炭素繊維は、高度に精製されたピッチ（光学的異方性ピッチ）に発現するメソフェーズを巧みに活用したものであり、高強度であると共に、50~80tf/mm²の高弾性率が容易に得られる特徴がある。この高弾性率繊維の特性と、その特性を配慮した複合材料の最適設計及び種々のコンポジット製品について紹介した。

Abstract

Nippon Steel Corporation has developed a high-performance pitch-based carbon fiber by utilizing the mesophase which is produced from a finely refined pitch (optically anisotropic pitch). This fiber features a high strength and a high modulus of elasticity of 50~80 tf/mm². The present paper describes the mechanical properties of the fiber, the optimum design for composite materials in due consideration of the properties of the fiber, and various types of composite products using the fiber.

1. 緒 言

炭素繊維には様々な種類が含まれる。一般的には原料の種類で分類され、ピッチ系、PAN (polyacrylonitrile) 系、レーヨン系、気相成長系などに分けられる。ピッチ系の中でも光学的等方性ピッチを原料としたものは汎用炭素繊維に、光学的異方性(メソフェーズ: mesophase)ピッチを原料としたものは高性能炭素繊維になる^{1,2)}。これら各種の炭素繊維は基本的に異なる繊維特性を持つため、その用途開拓に当たってはそれぞれの繊維の特長を活かした使い分けが重要な鍵となる。

PAN系炭素繊維は進藤³⁾の発明をもとに工業化が図られ、1970年代初め先づ釣竿で商品化され、続いてゴルフクラブのシャフト、テニスラケット、更には軍用機や大型旅客機の主要構造部材として利用されるようになり、先進複合材料(ACM: advanced composite materials)の中心的素材として構造材料や機能材料の軽量化、高機能化に多大な貢献をしてきた。このような用途の展開につれて、20年前は世界で5トン/年でしかなかった需要が、その10年後には1,000トンを超え、現在では7,000トン/年の水準に達している。

一方、高性能ピッチ系炭素繊維は、大谷^{4,5)}にその基本技術のルーツを見いだすことができる。その後、Singer⁶⁾の技術をベースとして、米国 Union Carbide 社でいち早く事業化され、最近では、米国 Amoco Performance Products 社に引き継がれ、新たな事業展開が図られている。

本稿は、ピッチ系炭素繊維を用いた複合材料の特性と、その特徴を生かした、特に高強度、高弾性率を生かしたコンポジット製品について紹介する。

2. ピッチ系高弾性率炭素繊維複合材料の機械特性

高性能ピッチ系炭素繊維は、いまなお発展途上にある新しい技術である。もちろん炭素繊維であるから、PAN系炭素繊維と比較しても、繊維物性の面、用途展開の点、又、技術的にも共通する部分はある。しかしながら、一方ではかなり相違する点もあり、両者を同一の素材とみなせない場合も多い^{7,8)}。

機械特性以外の繊維の諸特性については、例えば密度、熱、電気・磁気的性質、耐酸化性、化学的性質など多くの点で興味ある性質を有しており、ピッチ系の方がPAN系よりも有利な挙動を示す場合は多い。この特性を利用し、機能材料として、あるいは機能性構造材料としての応用が期待される。

一方、現在炭素繊維が広く利用されているのは構造用部材の分野であり、軽量、高剛性、高強度等の特長を利用し、樹脂マトリックス複合材料(CFRP)として利用されている。しかしながら、高弾性率繊維が構造部材として利用されるには、その特性に沿った利用技術の開発が必要である。これは、一般に高弾性率になるほど引張り破断伸びが小さく、脆性になり、取り扱いも難しくなる、繊維のグレードの違いによって強度、剛性が大きく異なる、繊維方向(0度方向)と繊維に直角の方向(90度方向)で大きく特性が異なる、といった理由による。そこで以下では、ピッチ系高弾性率炭素繊維複合材料の構造材料としての利用法を念頭において、引張り・圧縮特性、疲労特性などについて議論する。

2.1 一方向強化材の繊維方向応力-歪み特性

ピッチ系炭素繊維を用いた一方向強化CFRPの圧縮と引張りの典型的な応力-歪み曲線を図1に示す。応力-歪み関係は非線形であ

*⁽¹⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 化学研究部 研究員

*⁽²⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 化学研究部 主幹研究員

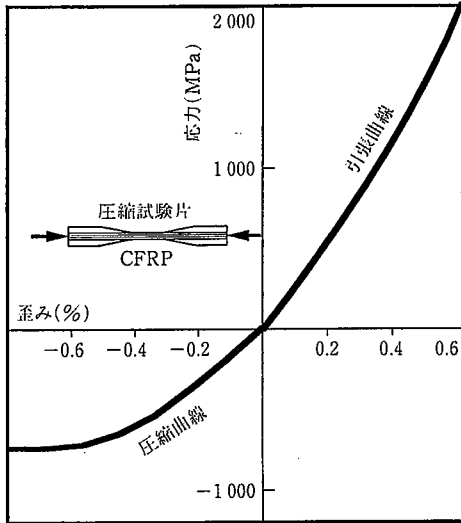


図1 炭素繊維強化複合材料の一方強化材における繊維方向の応力-歪み曲線

り、かつ永久変形を残さない。ピッチ系に限らず、一般に高弾性率の炭素繊維で強化した複合材料の繊維方向の圧縮強度は、引張り強度よりも低いことが大きな特徴であり、使用に当たってはこの点に留意すべきである。一方強化材の特徴を纏めると以下ようになる^{9,10}。

- (1)引張り歪みの増加に従って繊維方向引張り弾性定数が増加する
- (2)圧縮歪みの増加に従って繊維方向圧縮弾性定数が著しく減少する
- (3)引張り、圧縮ともに、除荷した場合は負荷と同じ応力-歪み線上を戻り、応力を完全に除くと永久変形を残さずに回復する

2.1.1 引張り特性

炭素繊維の引張り弾性定数 E は、引張り歪み ϵ の関数として次の関係式で表される。

$$E = E_0(1 + a \cdot \epsilon)$$

ここで、 E_0 は歪みが0の時の繊維方向弾性定数(初期弾性定数)、 a は材料特有の定数で非線形性の度合いを示す。引張り弾性定数の歪みへの依存性は、繊維が軸方向に引っ張られることにより、繊維内部の微小グラファイト結晶が回転し、軸方向に向きを変えると仮定することにより説明される。炭素繊維は弾性率の上昇に従って微小グラファイト結晶が成長し、それと同時に結晶が繊維方向に並んでくる(配向する)。それゆえ弾性率が高くなればなるほど、繊維方向の引張り歪みによる微小グラファイト結晶の繊維軸方向への回転が少なくなり、非線形性の度合いが減少する。このことは、定数 a が繊維引張り弾性定数の増加につれて減少することと一致する。又、グラファイト結晶の回転は可逆的に起こるので、引張りの応力-歪み関係は可逆的である。

2.1.2 圧縮特性

ピッチ系高弾性率炭素繊維を用いた一方強化 CFRP の圧縮側での非線形性は、小さな歪み量で起こり、永久変形を残さないなど、金属の塑性変形とは異なるものであり、材料の中でも特異的である。この特性の原因を、繊維特性以外の特性、例えば樹脂の非線形、繊維の並びの乱れ、樹脂と繊維の界面、複合材料での局所座屈などで説明することを試みたが、いずれも説明は困難であった。樹脂を圧縮した場合や繊維の並びが乱れた場合にも非線形性(弾性定数が次第に減少)を示すが、その時の歪み量はここで考えているよりもは

るかに大きい。更に、応力の除荷と共に永久歪みを残すはずである。界面でのすべりや局所座屈も同様であり、不可逆性と歪み量の小ささから、この非線形性を説明するには無理がある。

一方、炭素繊維の径は $6\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ と小さいため、直接、繊維自身の圧縮の応力-歪み関係を測定するのは困難である。しかし、繊維の圧縮強度に関しては、破断片長法、ビエゾレジスタンス法、ループ試験法、リコイル試験法などの方法で間接的ながら測定可能である。そしてこれらの測定法で得られたピッチ系高弾性率炭素繊維の圧縮強度は、応力-歪み関係に非線形性を仮定しないと説明できない。特にリコイル試験結果は、一方炭素繊維複合材料の非線形性が繊維に起因するものと仮定すると定量的に説明可能である¹¹。

以上のことより、非線形性は繊維に起因するものとして、著者ら^{9,10}は、図2(a),(b),(c),(d)に示すような非線形のサブレイヤーモデルを提唱した。まず、繊維を(a)のように幾つかのサブレイヤーから成り立っているものとする。各部分の荷重-歪み関係は(b)に示される通りである。この荷重-歪み関係は完全弾塑性体と同じであるが、除荷した場合に負荷した経路をそのままとどとする。すなわち、オイラー座屈した柱の荷重-歪みのような関係を仮定する。そうすると、荷重-軸方向歪みの関係は(c)に示すとおり非線形となり、かつ負荷-除荷を行った場合に可逆的となる。実際このような応力-歪み関係となるのは各サブレイヤーの一部であり、ある部分が接線剛性を失った場合(d)のような応力伝達が考えられる。

図3に、一方強化材の圧縮歪みと、接線弾性率 E_t と初期弾性率 E_0 の比 E_t/E_0 との関係を示す。図より、繊維の引張り弾性率の増加に従って圧縮の非線形の割合が増加することが分かる。又それと共に、先

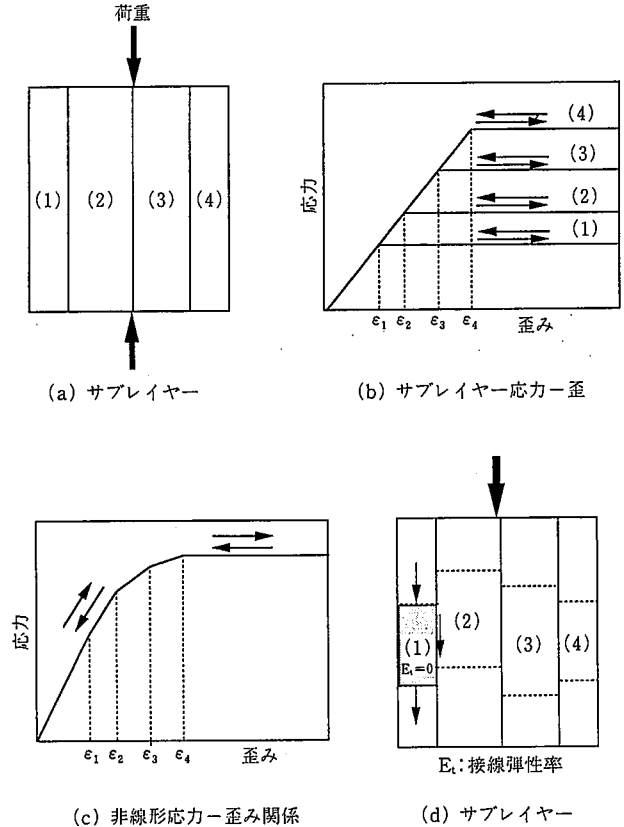


図2 炭素繊維の圧縮における非線形性を説明するためのサブレイヤーモデル

に述べたように圧縮強度は減少する。

ピッチ系炭素繊維は、弾性率が高くなるに従って微小グラファイト結晶が成長して大きくなり、それと共に繊維方向に並んでくる。それゆえに、弾性率が高くなればなるほど各々のサブレイヤーの長さが長くなると考えられる。この結果、小さな荷重で座屈が起こる（：圧縮強度が減少する）と共に、小さな歪みから弾性率を失うこととなり、非線形性の増加と圧縮強度減少とが同時に説明される。しかし、サブレイヤーに相当する要素と炭素繊維の内部構造（例えばグラファイト結晶）との対応関係は明らかではなく、現在研究中である。

写真1は、モノフィラメントをループ状にしたときの圧縮側でのキックバンドの観察結果である¹²⁾。圧縮側の歪みは、複合材料の圧縮試験で得られる圧縮破断歪みの10倍以上の値でも破断には至らない。又、キックバンド発生により、繊維内部で何らかの座屈が起こっていることが推測される。キックバンドが観測されたフィラメントの引張り試験を行ったが、引張り強度の低下は認められなかった。

2.2 横方向特性

一方向強化CFRPの横方向（繊維と直角の方向）の弾性定数と強度は、引張り方向に比して著しく小さい。横方向応力の伝達は繊維方向とは異なり、マトリックス樹脂と繊維が直列に並んでいるもの

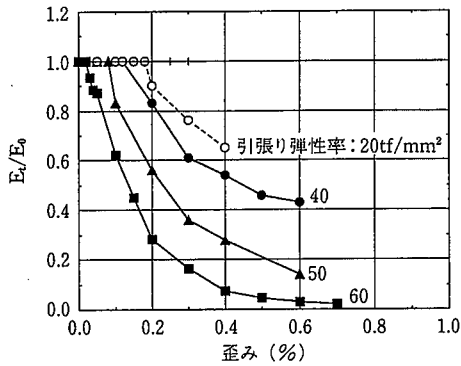


図3 圧縮歪みの増加による圧縮弾性率の変化

と見なすことができ、この点からも繊維方向と比較して強度、剛性が著しく小さいことがわかる。更にピッチ系高弾性率炭素繊維の場合はグラファイト結晶が軸方向に並んでおり、かつ結晶間の結合力が小さいため、繊維が裂けるように破壊しやすい。従って樹脂-繊維界面の結合強度の選択には特別の注意が必要である¹³⁾。

2.3 疲労特性

一般に、CFRPの疲労強度は金属材料に比して高いと言われているものの、ピッチ系高弾性率炭素繊維を用いたCFRPの疲労特性に関してはほとんど研究が進んでいなかった。筆者らは非線形性が疲労強度に及ぼす影響を明らかにするため、圧縮、引張りの応力下での疲労強度測定方法を考案し、評価した^{14,15)}。図4にその結果を示す。圧縮応力によって疲労強度が低下しないことを明らかにし、非線形性の影響はほとんど無いことを確認した。

2.4 ボルト接合強度

複合材料はそれだけで単独に使用されることは少なく、他の金属や複合材料と接合して使用される場合が多い。しかしながら高弾性率炭素繊維複合材料の接合強度に関してはほとんど研究が進んでいなかった。筆者らは、炭素繊維の特性が複合材料のボルト穴強度に及ぼす影響を検討し^{16,17)}、繊維方向の圧縮強度がその強度を支配することを明らかにした。更に、破壊のプロセスを明らかにすると共に、ボルト結合を設計する際の部材の端部からの穴中心の位置と径との関係を明らかにした。図5に一方向複合材の圧縮強度とボルト穴強

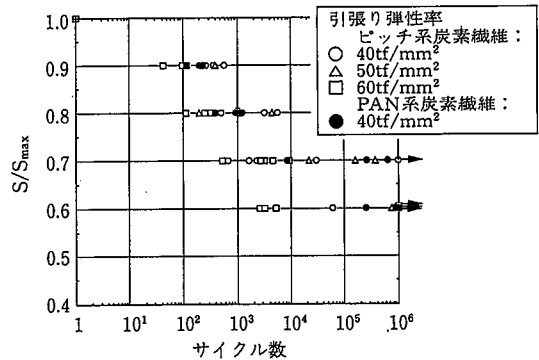


図4 高弾性率炭素繊維複合材の両振り三点曲げ(応力比R=-1.0)による疲労特性。応力振幅は静的強度で除して無次元化している。

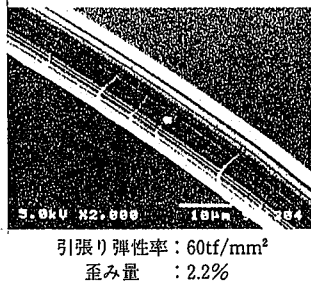
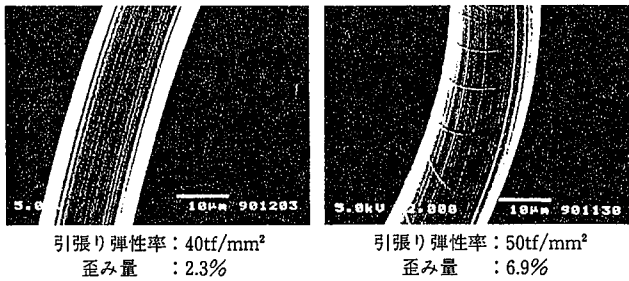


写真1 炭素繊維のキックバンド

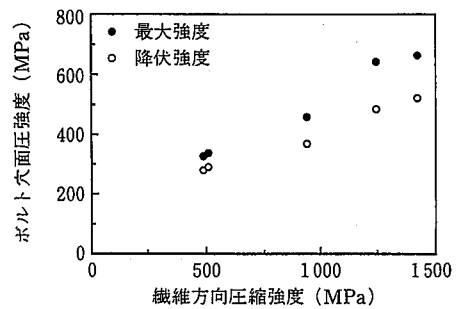
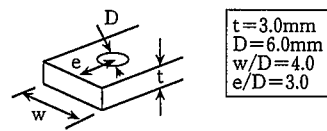


図5 ボルト穴面圧強度と炭素繊維複合材料の繊維方向圧縮強度との関係

度との関係を示す。

2.5 ハイブリッド法による圧縮強度向上

一方向強化炭素繊維複合材料の繊維方向圧縮特性は、多くの場合、ASTM の規格であるセラニーズ法 (ASTM D 3410-75, 試験片形状は図 1 に示した) で評価されている。しかしながらこの方法では、ピッチ系高弾性率炭素繊維による一方向強化 CFRP を圧縮試験した場合には試験片の弾性定数が小さくなること、及び剪断剛性が小さいことにより、試験片に剪断応力で座屈が起こり、その結果剪断破壊に至るため、本来繊維の持っている圧縮破断歪みが得られていないと考えられる。この時の破断面を写真 2 に示す。繊維自身の破断歪みは先に述べたようにセラニーズ法で測定される値よりもはるかに大きいと考えられる。

引張り試験の場合、試験片の破壊は引張り歪みが繊維の引張り破断歪みに至った時に起こる。従って、破断強度の異なる繊維を混合 (ハイブリッド) して試験片を作成すると、引張り歪みがどちらかの繊維の小さいほうの破断歪みに達したときに試験片が引張り破断するため、強度は両方の繊維の強度の加重和より低くなる。しかしながら筆者らは、ピッチ系高弾性率繊維の圧縮の場合にはこの現象が若干異なることを見いだした。

図 6 は、非線形性が大きく圧縮強度の小さい繊維 A と、ほとんど非線形がなく圧縮強度の高い繊維 B とを、異なった比率で混合した圧縮試験片のセラニーズ法による応力-歪み曲線である。図 6 の曲線 C₁ は繊維 A だけの試験片であり、C₂, C₃, C₄ となるにつれて繊維 B の混合割合が増加し、C₅ は繊維 B だけの試験片である。繊維 A 試験片の初期圧縮弾性率は繊維 B の初期圧縮弾性率より高いものの、圧縮弾性率の低下は繊維 A 試験片のほうが繊維 B の試験片よりも著しい。繊維 A 試験片の圧縮強度 (破断応力) 及び破断歪みは繊維 B よりも小さい。図より明らかなように、試験片 C₁ に繊維 B を混合していくと、混合率の上昇につれて破断歪み、破断強度共に向上することが分かる。すなわち、前述の引張りの場合とは異なり、繊維 A の破断歪みが試験片全体の破断歪みを規定することがない。

図 6 には負荷曲線のみを示してあるが、圧縮応力の除荷の経路は図 6 の曲線上をもとに戻ることを確認している。更に、C₁ 曲線の最大圧縮歪みを越えた時点での C₂, C₃, C₄ 試験片の詳細な観察を行った

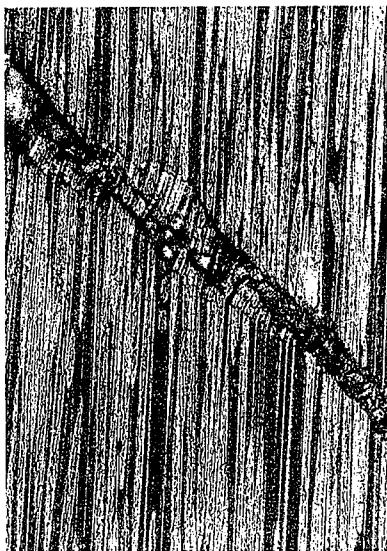


写真 2 CFRP の圧縮破断面

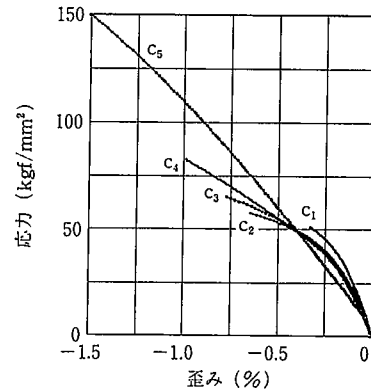


図 6 圧縮強度が小さく非線形性の大きい炭素繊維(C₁)と、圧縮弾性率が小さく非線形性の小さい炭素繊維(C₅)を混合、ハイブリッド化した複合材料の圧縮における応力歪み曲線

が、試験片の繊維 A に相当する部分に何ら破損が見られなかった。従ってこれは、繊維 B の存在により試験片のミクロな座屈が防がれ、その結果繊維 A の持つ本来の破断歪みが引き出され、試験片としての破断歪みが増加したものと考えられる。

この原理を応用して、新日鐵化学(株)より、圧縮強度、圧縮破断歪みの改良されたハイブリッドプリプレグ¹⁸⁾が発売されている。

3. 高弾性率特性を生かした分野への新しい展開

前章で、ピッチ系炭素繊維複合材料は繊維方向に非線形があり、圧縮の非線形が特に大きいこと^{9,10)}、高弾性率炭素繊維は一般的にピッチ系、PAN 系にかかわらず圧縮強度が引張り強度と比較して低いことについて述べた。ピッチ系高弾性率炭素繊維を複合材料として構造物に利用するときにはこのことを考慮する必要がある。以下に、それらの特性を考慮した構造部材として有効な利用方法をまとめる。

- (1) 高曲げ剛性が要求されるが、強度は特に要求されない場合
 - (2) 高引張り剛性と高引張り強度が要求される場合
 - (3) 高引張り強度と高圧縮破断歪みが要求される場合
 - (4) 高引張り剛性と高熱伝導率が要求される場合
 - (5) 高振じり剛性が要求されるが、振じり強度の要求が少ない場合
- この中で、特に(1), (2), (3)に関して現在利用技術の開発が進められている。又、(4)の場合は人工衛星の部材として利用されている。(5)の高振じり剛性の利用は現在探索中であるが、今後利用法が発見されることを期待している。

3.1 CFRP ロール

高曲げ剛性の利用法の典型は CFRP ロールである。プラスチックフィルム、紙の製造ラインなどでは多くの金属製ロールが使用されているが、CFRP 製に置き替わりつつある。ロールの回転慣性力を小さくし、かつ曲げ変形を小さくすることが高性能の製品を製造するうえで欠かすことができない。CFRP の比重は鉄の 1/5 であり、かつ剛性が高いため、この目的には良くなっている。図 7 に示すように、軸方向に配向した繊維は管体の曲げ剛性に、45 度方向の繊維は振じり剛性に、90 度方向は扁平に対する剛性に寄与する。このように繊維の方向と量、繊維の弾性係数を選択することにより、様々な特性を持った管体の設計が可能であり、鋼相当やそれ以上の管体曲げ剛性を得ることも可能である。



±45°：捩じり剛性
±15°：曲げ剛性
90°：偏平剛性

図7 CFRP管体の成形要領。角度は管体の軸方向に対する繊維の方向を示す

以上述べたように、CFRPは比剛性が高く、振動減衰性が高いなど、ロールの素材としては最適である。しかしながら大型のCFRPロールに関しては、従来は成形後の管体の偏平、金属ジャーナル部との接合、耐久性などに問題があり、製品化には至っていなかった。

そこで新日本製鐵は、成形技術と設計技術面での技術開発により、軽量、高曲げ剛性で、かつ回転むらの少ない大型長尺ロールを開発した。即ち、長尺のCFRP管体をフィラメントワインディング法で成形することにより、精度の高いマンドレル管体の外径形状をCFRP管体の内径に転写し、金属の機械加工では得られない内径精度の高い管体を実現した。更に、この仕上精度の高さと比剛性が高いことにより、高速でも回転むらが少なく、かつ自重たわみが著しく小さい長尺ロールを実現した。プラスチックフィルムリワインダーのセンサーロールやダンサーロールとして開発された本ロールは、管体長さが7.8m、外径が48cm、重量430kgであった^{19,20)}(写真3参照)。

本技術は、第1回先端材料技術国際会議(1st Japan SAMPE, 1989, 千葉幕張メッセ)をはじめ、幾つかの展示会で新日本製鐵の技術レベルが認められるきっかけとなり、炭素繊維利用技術の向上と拡大に大きく寄与したとして、1992年5月に日本複合材料学会より技術賞を受賞した。

3.2 超高速回転胴

超高速回転機器へのCFRPの適用を検討する場合は、CFRPのみの設計では材料の比強度が支配されるため、高強度の炭素繊維を利用することが自然となる。しかしながら超高速回転機器の場合は、回転胴の内部に金属の管体を使用する必要がある場合も多い。この時は、金属の伸び、すなわち金属の強度が支配的になるので、回転数を増加させるためには金属の変形を抑える必要がでてくる。金属の外側に引張り弾性率の高いピッチ系高弾性率炭素繊維を巻くことにより、内部の金属の変形を抑え、金属だけでは不可能な高速回転を得ることが可能である。炭素繊維のこのような利用方法では圧縮強度は問題にならず、引張り強度と剛性のみを考慮すればよい。

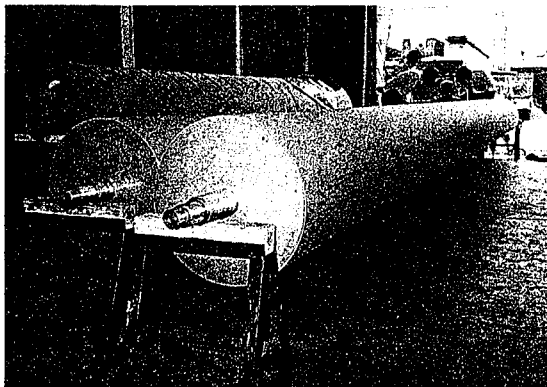


写真3 CFRP製長尺ロール

3.3 引張り部材

ピッチ系炭素繊維は、PAN系と比較して高弾性率領域では圧縮強度は劣るが、引張り強度では遜色がない。又、圧縮破断歪みは比較的大きい。このことを利用した応用法の一つは、部材に引張り荷重をになわせ、圧縮荷重は座屈により荷重が架かるのを避ける方法である。トラス構造物のブレース材の多くはこの方法がとられており、新日本製鐵でも大型構造物への適用を目指した研究を行っている。

3.4 その他の適用

以上、ピッチ系高弾性率複合材料の持つ特異な強度・剛性を有効に利用する方法を議論してきた。その他の利用分野として、軽量、高弾性率を利用したゴルフシャフト、釣竿、ドライブシャフト、X線透過率と軽量性を利用した医療機器、高弾性率と高熱伝導率を利用した人工衛星等でのパネルとフレーム、非磁性性を利用した超電導周りの構造物などがあげられる。

新日本製鐵が開発したモノコック自転車フレーム^{21,22)}(写真4参照)は、高強度繊維複合材料だけでは得られない軽量化と高剛性を得るためにピッチ系高弾性率炭素繊維を使用した。この開発で得られた構造設計技術、異形中空パイプの成形、アッセンブリーなどに関する技術が、その後の新日本製鐵グループの複合材料成形技術発展の基礎となったものであり、本技術開発には、強化プラスチック協会1990年学会賞(論文賞)受賞の栄に浴した。又、写真5に示す炭素繊維強化ケーブルは、従来の鋼製ケーブルに比較して大幅な軽量化が可能であり、高性能ピッチ系炭素繊維の高剛性、高引張り強度の特性を生かし、地下空間の構築、橋梁などの建築材料への広い適用

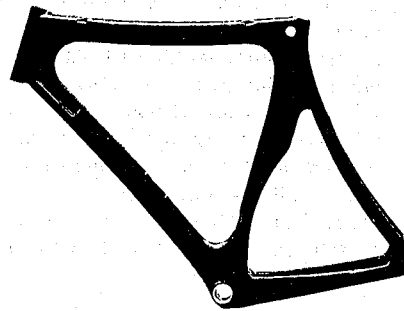


写真4 CFRP製モノコックフレーム

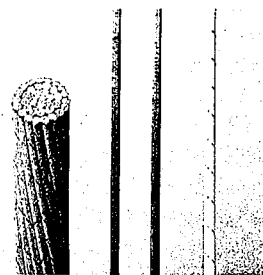


写真5 CFRP製ケーブルの一例

が進められている。

4. 結 び

新日本製鐵においてピッチ系高弾性率炭素繊維の製造技術が進むのと並行して、それを利用した複合材料の評価・利用技術の研究開発も進んでおり、材料の特異な特性の発見とその発現メカニズムの解明、その特徴を利用する技術の開発に著しい進歩がみられた。しかしながら、市場での受け入れは未だ十分といえず、更なる技術開発が要求されている。今後更に的確な技術開発を続けていけば、先進材料として市場に揺るぎない地位を占める日も近いことであろう。

参 照 文 献

- 1) 佐藤公隆, 富岡紀夫: 繊維機械学会誌. 45, 267 (1992)
- 2) 佐藤公隆, 富岡紀夫: 2nd Jpn. Intern. SAMPE Sym. & Exhi. ガイドブック 論文集, 1991-12, p.19
- 3) 進藤昭雄: 大阪工業技術試験所報告. (317), 1961
- 4) Otani, S.: Carbon. 3, 31 (1965)
- 5) Otani, S.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 5, 3715 (1972)
- 6) Singer, L. S.: U. S. Patent 4005183. 1977
- 7) 佐藤公隆: 工業材料. 38, 107 (1990)
- 8) 富岡紀夫: 鉄と鋼. 75, 1418 (1989)
- 9) Kubomura, K., Tsuji, N.: Proc. 36th SAMPE Intern. Sym. San Diego, USA, 1991-4
- 10) Tsuji, N., Kubomura, K.: J. of Materials Science. 27, 3782 (1992)
- 11) Furuyama, M. et al.: to be published in J. of Materials Science
- 12) 樋口雅一 ほか: 第18回炭素材料学会要旨集, 1991-12, p.84
- 13) 久保村健二 ほか: 炭素繊維, CFRP と表面・界面特性. 新化学発展協会ミニシンポジウム予稿集, 1991-12
- 14) Tsuji, N., Kubomura, K.: Proc. 2nd Japan Intern. SAMPE Sym. and Exhi. Chiba, Japan, 1992-12
- 15) 辻信之, 久保村健二: 日本材料学会第20回 FRP シンポジウム, 大阪, 1991-3
- 16) Kubomura, K., Maikuma, K.: Proc. 2nd Jpn. Intern. SAMPE Sym. and Exhi. Chiba, Jpn. 1991-12
- 17) 毎熊宏則, 久保村健二: 材料. 41 (466), 114 (1992)
- 18) 新日鐵化学(株): エスカイノスカタログ
- 19) Kubomura, K.: Proc. 36th SAMPE Intern. Sym. San Diego, USA, 1991-4
- 20) 毎熊宏則 ほか: 日本複合材料学会誌. 19 (1), 26 (1993)
- 21) Kubomura, K. et al.: Proc. 36th Intern. SAMPE Sym. Anaheim, USA, 1990-4
- 22) 木村浩巳 ほか: 強化プラスチック. 37 (2), 10 (1991)