

核融合炉用超電導磁石絶縁材料の
開発に関する基礎的研究

Fundamental study on the development of insulating
materials for fusion superconducting magnets

2022 年

福井工業大学大学院 工学研究科博士後期課程

応用理工学専攻 原子力技術応用工学コース

(平井 正明)

(Masaaki Hirai)

目次

	項
第一章 序論	
第一節 研究背景	1
第二節 絶縁材用有機複合材料の現状	3
第三節 本研究の目的	4
第二章 繊維有機複合材料	
第一節 繊維有機複合材料とは	5
第二節 機械的特性に関する繊維有機複合材料の特徴	6
第三節 真空環境下における繊維有機複合材料	8
第三章 層間せん断試験法の開発	
第一節 開発した層間せん断試験方法	10
第二節 NAL治具ILSSとJIS/ASTMとの比較	13
第三節 液体窒素温度下でのNAL治具ILSS試験	14
第四節 NAL治具ILSS試験方法の構築	15
第四章 層間せん断強度向上の検討	
第一節 FRPの層間せん断強度向上の考え方	18
第二節 実験方法と試験片作製	20
第三節 NAL治具ILSS試験結果	29
第五章 繊維有機複合材料の真空環境下における劣化挙動	
第一節 真空環境下における試験	39
第二節 真空環境下における特性劣化	43
第六章 総括	48
引用文献	51
発表論文	53
講演発表	53
謝辞	54

第一章 序論

第一節 研究背景

世界的にエネルギー需要が拡大していく中で、資源を持たない日本が今後どのような形でエネルギーを確保していくか、方策を検討しておくことは重要な問題である。ドイツでは自国に豊富な石炭資源を持っており、米国では天然ガスや石油などのエネルギー資源が豊富にある。しかし、日本は基柱となるエネルギー資源を持っておらず、逆にエネルギーなどの資源を輸入し、それをもとに製品を作り出し、輸出することで成り立っている貿易立国である。したがって、資源を持たない日本はあらゆるエネルギー源を組み合わせながら、切り抜けることが必要と考えられる。

その日本のエネルギー事情、特に電力に関して考えると、日本の発電方法は大きく 4 つあり、なかでも最も発電量が多いのは「火力発電」でありその割合は約 85%¹⁾である。メリットは安定供給できることであるが、二酸化炭素など温室効果ガスを排出してしまうデメリットがある。次に「太陽光発電」、「水力発電」と続き、前者は場所を選ばないが天候に左右される、また後者は変換効率が高いものの、場所を選ぶという欠点がある。4 つ目が「原子力発電」である。これは発電量が多いというメリットがある一方、使用済燃料の処理が必要であることや、また、2011 年 3 月の東日本大震災のように、ひとたび事故が起こると甚大な被害、影響があることから安全面に対する懸念がある。

どれも一長一短の特徴があるなか、注目されているのが次世代エネルギーの「核融合発電」である。現在、その実現に向けた国際的なプロジェクト「International Themonuclear Experimental Reactor (国際熱核融合実験炉、ITER)」が進行中で、そこには日本・ヨーロッパ・アメリカ・ロシア・韓国・中国・インドが参画し、核融合実験炉 ITER を共同製作している。

ここで、「原子力発電」と次世代エネルギーの「核融合発電」について述べる。「原子力発電」は核分裂反応を利用し、資源のウランに中性子を捕獲させ、分裂するときのエネルギーを使うのに対し、「核融合発電」は、重水素と三重水素が融合する時に出るエネルギーを使う。この「核融合発電」のメリットとして大きく 3 つある。第一に、資源の重水素と三重水素は海水から抽出可能であることから、資源が豊富であることである。第二に、固有の安全性である。核融合は地上では核的暴走(反応が自然に始まったり制御できずに暴走すること)がなく、仮に故障や制御の失敗に対しても自然に反応が止まるため、「原子力発電」の核分裂に比べ、安全対策が比較的容易であることである。

る。第三に、高い環境保全性である。地球温暖化の原因となる二酸化炭素の発生が少なく、低レベル放射性廃棄物は発生するが、その量は少なく、長半減期成分も少ないという特徴がある。

一方で、「原子力発電」から出てくる高レベルの放射性廃棄物(長半減期核分裂生成物； ^{79}Se 、 ^{99}Tc 、 ^{107}Pd 、 ^{129}I などやマイナーアクチニド；超ウラン元素 ^{237}Np のような半減期が数万年以上のもの)が存在するため、放射性廃棄物の量が少ないという意味で、「核融合発電」は低リスクであると言える。

核融合炉発電(ITER)の設計について述べる。核融合反応を起こし維持するためのトラス形状をしたトカマク型の装置である ITER は、真空容器の周りに配置された超電導コイル(トロイダル磁場(TF)コイル、またはポロイダル磁場(PF)コイル)による磁場とプラズマ中に流す電流との作用によりプラズマを閉じ込めることで核融合反応を起こし、エネルギーを取り出す装置である。この超電導コイル(TF や PF コイル)は、超電導に必要とされる極低温を維持するためにクライオスタットの中に置かれ、このクライオスタットの中は真空に保たれている。また、超電導コイルは機械的剛性を担保するため、ターンごとあるいはコイルごとに一体化させている。コイル導体は電気絶縁されており、ターン間どおし、あるいはレイヤー間どおし、更にはコイル容器との間の絶縁を担保するため、ガラスクロス(E ガラスや S2 ガラス繊維)とシアネートエステルやエポキシ樹脂を用い、また更なる絶縁性向上のため、ポリイミドフィルムを貼り合わせた絶縁テープを用いている。またスペーサー材として GFRP(Glass Fiber Reinforced Plastics)積層板を用いることで、高い絶縁性と耐放射線性および構造材としての強度保持を実現している。

この絶縁テープや GFRP 積層板を繊維有機複合材料と本研究では称することとする。この繊維有機複合材料は上記のような ITER など核融合炉の中で重要な役割を果たしている。

このような重要な役割を果たす繊維有機複合材料であるが、大型装置の健全性を担保するため、さらなる特性の改善が望まれている。本研究では、それら材料の問題点を明確にし、具体的改善方法を提案することを目的としている。

第二節 絶縁材用有機複合材料の現状

超電導機器の中で使用されている絶縁材料の代表として、ガラス繊維強化有機複合材料(GFRP)がある。この材料は、実際に核融合実験炉(ITER)や加速器関連の大型設備等のコイルの絶縁材料あるいは構造材料の一部として使用されている。しかし、これら材料は真空環境下や放射線(中性子線を含む)環境下^{2,3)}および極低温環境下で使用されるため、その環境における劣化機構の解明は重要である。また、このGFRPの重要な特性として、機械的強度では層間せん断強度(Interlaminar Shear Strength; 以下 ILSS)、電気的特性では絶縁破壊電圧(Breakdown Voltage; 以下 BDV)がある。このBDVは絶縁性の信頼性評価で重要であるため、その絶縁信頼性を高めるためにGFRPのみでなく、カプトンなどのようなポリイミドフィルムをGFRPの層間に入れたGKやGKGテープを用いることが一般的である。

また、GFRPの中でも特にクロス(織物)や一方向(Uni Direction; UD)材を用いた積層板は汎用の基本的な材料として使用されている。この一般的な熱硬化性樹脂を使用したGFRP積層板の場合、ガラスクロスやUDプリプレグなどのシートを必要枚数積層し、加温加圧して成形される。この時、各シート間は樹脂の接着層のみで密着・接合されており、その層間の接着力すなわちILSSが積層材全体の引張、圧縮、曲げ強度とともに積層板としての重要な特性となる。しかしながら、ILSSは樹脂のみの接着力(すなわち層間のせん断強度)が大きく反映されるため、先に挙げたGK材およびGKG材も同様にILSSが最も弱く、ILSSはGFRP積層板の各機械特性の中で一番強度が弱い特性でもある。ILSSの向上はGKやGKGテープさらにはGFRPの信頼性担保に重要であり、特に極低温など大きな温度勾配がある環境、放射線環境下等においても十分なILSSを有する材料の開発は、今後の重要な開発テーマである。

このILSSの評価や測定する方法はJISやASTMで規定される方法で評価するのが一般的である。しかし、これらJISやASTM法ではスパン幅の狭い3点曲げ試験法で、ILSSを評価しており、特にガラスクロス積層板においては、ほとんどが圧子側からの曲げモードで破壊するため、正確なILSSを評価できていないのが現状である。このような材料においても正確にILSSを測定する方法を開発し、信頼性のあるデータの蓄積が大型超電導機器の設計開発に必要である。⁴⁻¹¹⁾このため本研究では、正確にILSSを測定する方法について検討した。

また、超電導分野での使用環境という観点では、真空下や放射線環境も重要である。核融合のみならず、加速器に利用される超電導機器は、素粒子研究のため必要な機器であり、核融合用超電導機器と同様にGFRPが重要である。加速器の場合、絶縁材料として

重要であるものの、超電導導体の精度良い配置を確保するためのスペーサーの役割を持っている。前述のように、GFRPは無機のガラス繊維と有機の高分子材料(エポキシ樹脂等)から成り立っている。すなわち、繊維と樹脂からなる材料であり、その繊維と樹脂の接着力、および層間の接着力で構造材料および絶縁材料として成り立ち、必要な部位、部品として使用されている。これらの接着力は、繊維や樹脂の種類、およびその樹脂配合や成形条件で大きく影響され、また、その接着力は真空、放射線、および極低温環境にさらされた場合、その劣化挙動や耐性も大きく影響されると考えられる。

しかしながら、この絶縁・構造材料としてのGFRPの複合材料に関わる真空環境下における劣化度や劣化機構を明確にした研究は少なく、これらに関する耐性や評価指標の確立は早急に行う研究テーマである。

第三節 本研究の目的

本研究では、まず ILSS の精度の良好な評価方法の確立を目指している。この評価は GFRP のみならず他の強化材を有する複合材料にも適用が可能である汎用性を有する必要があるため、試験材料として GFRP を中心にしつつ、炭素繊維強化有機複合材料(CFRP)をも評価することを試みた。このため、ガラスクロス(E ガラスおよび S2 ガラス)や炭素繊維クロスを用い、マトリックス樹脂を種々変えた有機複合材料を作製し、JIS や ASTM による ILSS を評価するとともに、それらの問題点を明らかにした。また、その問題点を解決するため新たな ILSS 試験方法を考案し、JIS および ASTM との比較を行った。試験温度は室温のみならず、液体窒素温度でも実施した。さらに、真空環境下における重量減少率を測定し、真空環境における GFRP および CFRP の問題点も検討した。

さらに、最終的には放射線の照射による影響も視野に入れつつ、これらのデータを総括し、従来手法とのデータと対比させ、これら有機複合材料の絶縁性の信頼性向上に向けた新たな試験方法のガイドラインを構築することが、本研究の目的である。

第二章 繊維有機複合材料

第一節 繊維有機複合材料とは

一番古くからなる繊維有機複合材料として、ガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂からなるGFRP(Glass Fiber Reinforced Plastics)が挙げられるが、この製品が実用化されてからすでに半世紀以上の年月が過ぎており、その利用範囲も航空宇宙、一般産業用構造材、絶縁材用、船舶、鉄道、自動車、風車、交通機器、電気通信機器、建築・土木、スポーツ・レジャーおよび生活用品と広範囲に及び、各分野で常に先端材料として注目を浴び、その確固たる地位を占めている。これは、ひとえに複合する素材の開発、複合の効果の設計手法の解析、複合材料の製法の開発が継続的に行われてきたことによる。

例えば、材料開発においては、ガラス繊維に加えて各種炭素繊維(PAN系、ピッチ系)、アラミド繊維(ケブラー[®]、Technora[®])、ポリアリレート繊維(Vectran[®])、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール(PBO)繊維(ザイロン[®])などの有機系高強度、高弾性繊維の素材が開発されてきた。また、樹脂材料については、高強度の熱硬化性樹脂や、優れた機能性を有する数多くの熱可塑性樹脂の開発が進められるとともに、硬化収縮の抑制や更なる機能性付与のための充填剤や添加剤の開発も進められてきた。一方、各種材料構成に対応した新しい成形方法が開発されており、高精度化、大型化、小型化、高速化、自動化、経済化(例：脱オートクレーブ)や連続成形等がある。これらは、ハンドレイアップ法に始まり、プレス法、オートクレーブ法、フィラメントワインディング(FW)法、シートワインディング(SW)法、引抜法から最近では、脱オートクレーブ成形に向けてRTM(Resin Transfer Molding)、VaRTM(Vacuum Resin Transfer Molding)、真空成形法およびADP(Advanced Pultrusion)などの開発が行われ、さまざまな分野の要望に対して対応が可能となってきた。図1にその全体像の模式図を示す。この図の下線で示した組合せが本研究の対象となっている。

このように広範囲で実用化した背景には、複合の効果の設計手法の研究が進められてきたことに他ならない。また、様々な材質の組合せ、材料構成、混合割合の変化により複合材料の物理的・化学的性質の変化が研究され、体系化されてきている。すなわち、これら材料は希望する材料特性の素材を意図的に創造する材料設計が可能な素材であることが明確になってきている。

スクロスを用いるハンドレイアップ法。無溶剤のエポキシ樹脂を加温溶解して樹脂フィルムにし、その樹脂フィルムを繊維(布、クロス)にラミネートして、含浸させて半硬化状態のシート(プリプレグ)を作る Hot Melt(ホットメルト)法。また、無溶剤系樹脂では加温溶解しにくい樹脂や、ラミネート、含浸しにくい形態の場合、有機溶剤を用いて樹脂を溶解して含浸させてプリプレグを作る Wet(溶剤)法がある。いろいろな形態があるが、ほとんどが最終的にはそれら材料(シートやプリプレグ)を何層も積層して、樹脂を加温、加圧し、固めて厚さのある成形体を成す方法となる。¹²⁾

このため FRP という構造そのものに、弱みとして層間の接着力という要素を含んでいる。FRP の場合は、このシート層間にある樹脂の接着力のみで成り立つため、特性を發揮するかどうかはこの接着力次第となる。すなわち、樹脂が繊維と十分に接着しているか、シートとシートの間にある樹脂自体の接着力(凝集力)が十分であるか、が問われることになる。この接着力が十分でないと FRP の構造体として成り立たず、ほとんどの場合、要求や仕様を満足することができない製品となり、使えない材料となる。

したがって、この樹脂の接着力(凝集力)の評価が FRP としては重要な項目の一つであり、これまで FRP の層間せん断試験による ILSS が、一つの評価指標として測定され使われてきており、この ILSS の評価指標が意味するところは非常に大きい。そして、これらの接着力は、繊維や樹脂の種類およびその樹脂配合や成形条件で大きく影響され、またその接着力は真空、放射線および極低温環境にさらされた場合、その劣化挙動や耐性も大きく影響されると考えられる。

次に、GFRP に限らず CFRP など他の有機繊維も含む FRP として、クロス(織物)を用いた有機複合材料における ILSS 試験の課題について述べる。クロスを用いた積層板としての ILSS 試験は、一般的に JIS や ASTM で規定された方法で測定される。しかし、その規定通りに試験を行っても試料の層間でせん断破壊することはほとんどない。JIS や ASTM 規定の ILSS 試験の理論的背景は、ショートスパンで行う 3 点曲げ試験で、曲げ破壊よりせん断破壊が先行するため、層間せん断強度(ILSS)が求まるとの考えである。しかし、実際には試料の層間でせん断破壊することはなく、圧子側からの曲げモードで破壊されることがほとんどである。この理由としては、圧子による応力集中で圧子直下から亀裂が進展したり、樹脂自体の接着性向上や繊維に処理される素材(シランカップリング剤やサイズ剤)により、繊維と樹脂との接着力が向上しているため、層間でせん断破壊しにくくなっていることも理由である。そのため、これまでの JIS や ASTM 法で ILSS 試験をしても規定通り層間でせん断破壊することなく、曲げモードで破壊された見かけ上の ILSS として表していることになっている。このような理由により複合材料としての正確な ILSS を測定する手法の確立は重要でありながら充分でないのが現状である。

核融合実験炉(ITER)や加速器関連の大型設備等のコイルの絶縁材料を考えた場合は、GKやGKGテープが用いられていることは既に述べた。GFRPのみでは絶縁破壊電圧を担保できないため、ポリイミドフィルムをGFRPの層間に入れる事で絶縁信頼性を向上させている。また、コイルの絶縁材料としてのGKやGKGテープに対して、使われる部位や場所、環境状況や応力負荷の状態に対して、信頼性を保つにはポリイミドフィルムとガラスクロスやガラステープとの層間接着力すなわちILSSを正確に把握しておくことが必要であると言える。

第三節 真空環境下における繊維有機複合材料

核融合炉用超電導磁石は、真空、放射線、および極低温(液体窒素や液体ヘリウム使用温度域)の環境下で、材料が使用されるため、そこで得られた有意な知見は宇宙環境下で使用される複合材料に応用が可能と考えられ、求められる材料の特性や評価指標は共通点が多い。

GFRPは繊維と樹脂からなる材料であり、その繊維と樹脂の接着力、および層間の接着力で構造材料および絶縁材料として成り立ち、必要な部位、部品として使用されている。これらの接着力は、繊維や樹脂の種類およびその樹脂配合や成形条件で大きく影響され、また、その接着力は真空、放射線、および極低温環境にさらされた場合、その劣化挙動や耐性も大きく影響される。このように考えられるにも関わらず、絶縁・構造材料としてのGFRPの複合材料に関わる真空環境下における劣化度や劣化機構(真空中では、樹脂の蒸発が考えられ、それによる接着強度の低下が懸念される)を明確にした研究は少ない。

まず、考えられるのは、真空および放射線による有機複合材料の重量減少やアウトガスの影響である。特に、真空下で分子量が比較的大きくない樹脂を用いた複合材料の場合、重量減少が大きくなることや放射線がアウトガスの放出を助長することが考えられ、これらによる他機器への影響(光学機器等)を低減するためにも、重量減少やアウトガスの検討は重要である。

次に、宇宙環境を考えた場合の放射線における直接的な影響の問題である。宇宙放射線は陽子を中心とした高エネルギー放射線であるため、その複合材料の劣化は従来の研究における γ 線や中性子線による劣化と異なる可能性がある。特に、陽子は低LET(線エネルギー付与:Linear Energy Transfer)放射線と定義されるが、 γ 線などに比べて比較的高いLETを持った放射線であるため、低LET放射線の γ 線とは劣化の挙動が異なる可能性がある。一方、中性子は高LET放射線に分類されるが、間接電離放射線であるため、照射時の電離や励起の空間分布は陽子のそれとは異なっており、従来の中性子の照射劣化

の結果を宇宙放射線に適用することは問題がある可能性がある。このため、宇宙環境で使われる複合材料に対する照射効果を確認するためには、陽子照射による劣化と中性子およびγ線による劣化度の比較が必要である。さらに、陽子特有の問題として材料の帯電による放電による材料劣化も視野に入れておく必要があると考えられる。

さらに、真空中における樹脂の蒸発は、繊維有機複合材料としての形を保つための有機マトリックス樹脂の喪失となるため、その機械的特性や電氣的性質におよぼす影響を検討する必要がある。機械的特性としては引張、曲げや圧縮強度や層間せん断強度があるが、電氣的性質については、絶縁材料用の複合材料での絶縁劣化が懸念されるため、絶縁破壊電圧 (BDV) などの絶縁性評価は必要となる。

これまで述べてきたように、ガラス繊維強化有機複合材料 (GFRP) は、核融合実験炉 (ITER) や加速器関連の大型設備等のコイルの絶縁材料あるいは構造材料の一部として、真空環境下や放射線 (中性子線) 環境下、および極低温環境下で使用される。特に超電導磁石の絶縁材料や構造材料として GFRP が使用されるが、その重要な特性の一つである層間せん断強度について、真空下や放射線環境下、および極低温環境下における耐性や評価指標の研究は十分であるとは言えない。この手法が確立できたならば、同様の要求がある航空宇宙分野への適用も可能と期待される。

このような現状に鑑み、本研究では真空下および極低温環境下による繊維有機複合材料 (GFRP、GFRP) の劣化機構を研究し、そのような環境においても性能を発揮する繊維強化有機複合材料の設計手法の構築を目指すものである。

第三章 層間せん断試験法の開発

第一節 開発した層間せん断試験方法

3.1.1 概要

材料開発に先立ち、層間せん断試験法の検討を行った。前述したごとく、ILSS の試験法については問題点があるためであり、しかも新たに信頼性向上のための材料を開発したとしたならば、その材料の正確な ILSS 評価が必須と考えられたためである。ここで採用した試験方法は、基本的に目違い切り欠き試験片を長手方向に圧縮することで ILSS を評価する手法である。

この目違い切り欠き試験については、Kobayashi^{5,6)}らが述べているダブルノッチ法による層間せん断強度試験も知られているが、この試験と今回開発した目違い切り欠き試験との違いに、試験片の厚さがある。ダブルノッチ法は 6 mm 厚さの積層板が必要なのに対し、本試験は 2~3 mm の積層板厚さで薄い材料で試験が可能となるように工夫してある。(図 2 参照)そのため、GK 材や GKG 材のテープのように薄い材料や製品を設計する場合の有効性や、そもそも材料の作製が比較的容易となることなどのメリットがある。

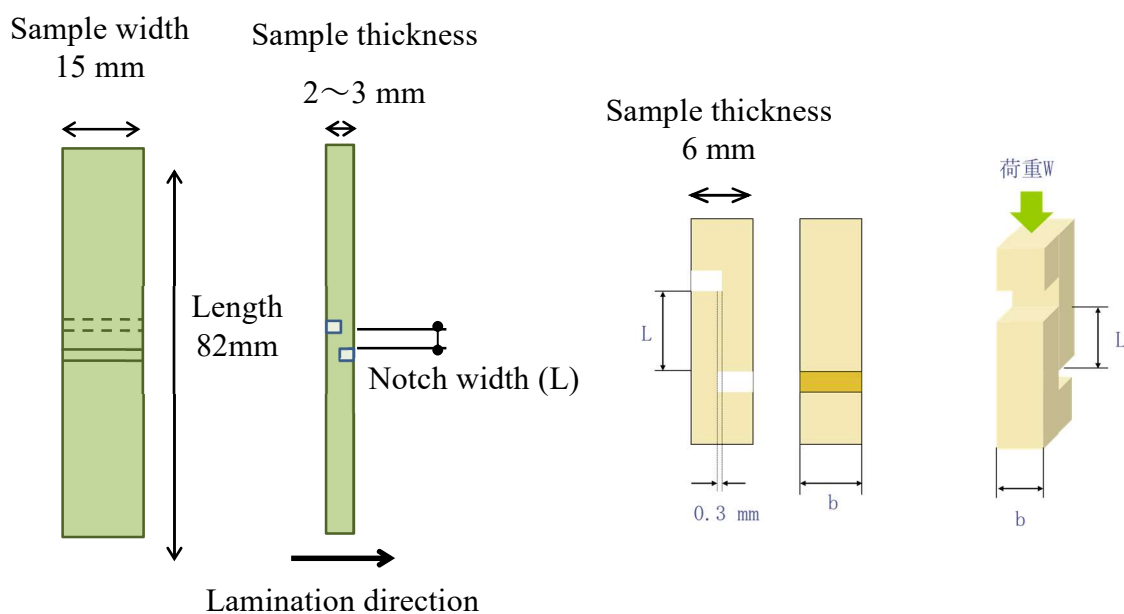


図 2 本研究の試験片(左)とダブルノッチ法との試験片(右)の形状比較
ダブルノッチ法では厚さ 6 mm が必要であるが、本研究法では 2~3 mm でも実施できる。

3.1.2 試料

試験方法の開発に使用した材料は、市販されている汎用の G10 相当の GFRP 積層板で、室温 (RT) あるいは液体窒素温度 (LNT) で実験した。表 1 に使用した GFRP の仕様を示した。

表 1 G10 積層板の仕様

Property	Unit	Specification
Density	g/cm ³	1.60~2.20
Insulation resistance	MΩ	5×10 ⁵
Flexural strength	MPa	314
ILSS	MPa	-

3.1.3 試験片形状

層間せん断強度試験片として試験片形状は、幅 15 mm、長さ 82 mm、厚さ 2~3 mm とし、試験片中央部には目違い切り欠き (ノッチ) を導入した。ノッチは試料の表裏からそれぞれ厚さ中央部まで導入している。ノッチ間隔 (図 3 (L)) を変えた試料を用意した。作製した試験片の形状を図 3 に示した。

一方で、従来の JIS や ASTM 法による試験結果と比較するため、ASTM D 2344 に準拠した層間せん断試験片として、幅 6 mm、長さ 18 mm、厚さ 2~3 mm に加工した試験片も用意した。(後述、第二節)

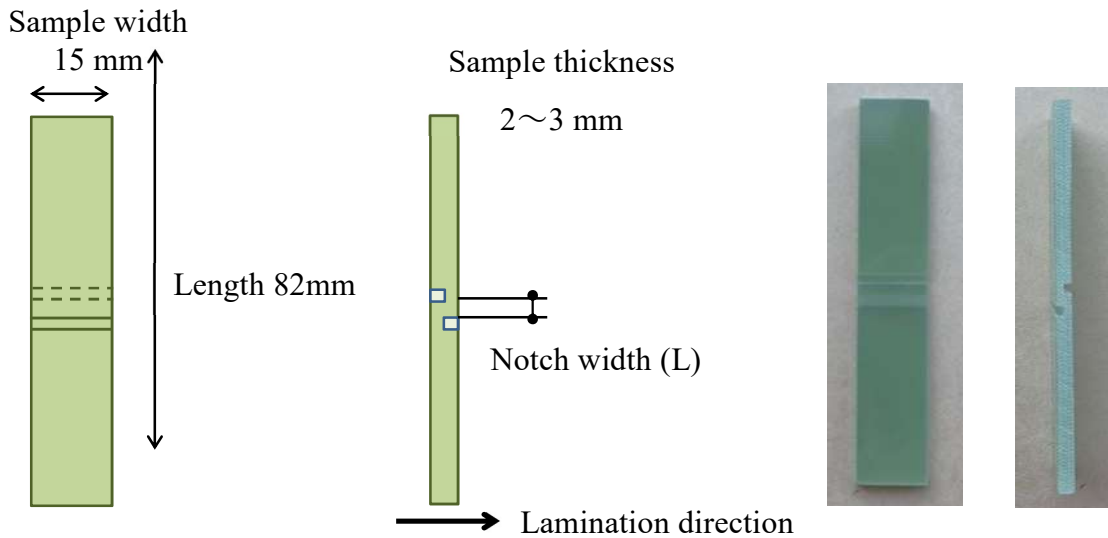


図3 層間せん断試験用切り欠き試験片形状

3.1.4 試験方法

測定はRTで行い、開発したILSS試験法のみLNTでも行った。開発したILSSの試験法は、NAL (National Aerospace Laboratory of Japan) によって開発された治具(図4)を用い、図3に示した形状の試験片で長手方向に速度1.0 mm/minで圧縮し、ノッチ間に層間破壊を導入することによりILSSを求めたもので、本研究ではNAL治具ILSS試験と呼ぶこととした。

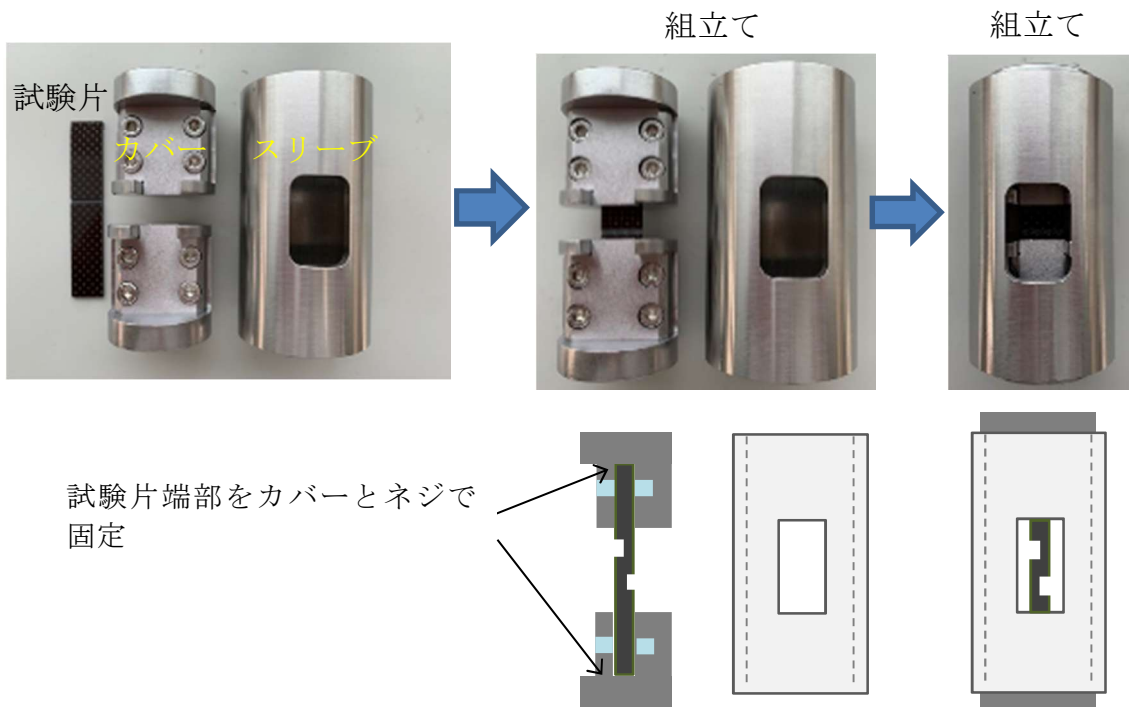


図4 NAL治具を用いた切り欠き試験片の組み立て

このNAL 治具 ILSS 試験の試験治具の詳細を図4に示した。この治具は試験片の両端を固定金具で固定し、スリーブ内に挿入し両端を圧縮することで試験を実施する。図中の“カバー”と表示されている治具に図3の試料をネジで固定し、金具と試料を一体化した後にスリーブに挿入する。このスリーブは、試験片の軸が傾かないようにガイドする役割を持っており、固定金具とスリーブは滑らかな面接触となっている。試験片と一体化した金具の長さは、スリーブより若干長くなっており試験片両端の金具を圧縮することにより、試験片にせん断破壊を起こさせる構造となっている。

第二節 NAL 治具 ILSS と JIS/ASTM との比較

ここで、今回開発したNAL 治具 ILSS 試験の治具を用いた試験法と、同じように圧縮荷重によるJISやASTMでの圧縮試験と比較する。図5にNAL 治具とJIS(ガラス繊維：JIS K 7078、炭素繊維：JIS K 7056)の治具を用いた場合の比較写真を示した。JISの治具では試料の端部がむき出しで、ここに荷重が負荷されるため試験片の端部で破壊することが多い。一方、NAL 治具 ILSS 試験の治具では固定金具で試験片端部をネジ固定しているため、試験片端部の局所座屈を避けることができる構造となっている。このため本実験においては、試験片は端部圧縮破壊や座屈破壊を起こさず、ノッチ間で層間せん断破壊を起こし得る形状となっている。

ASTM(ASTM D695)の圧縮試験でもJISと同じような構造、手法となっている。

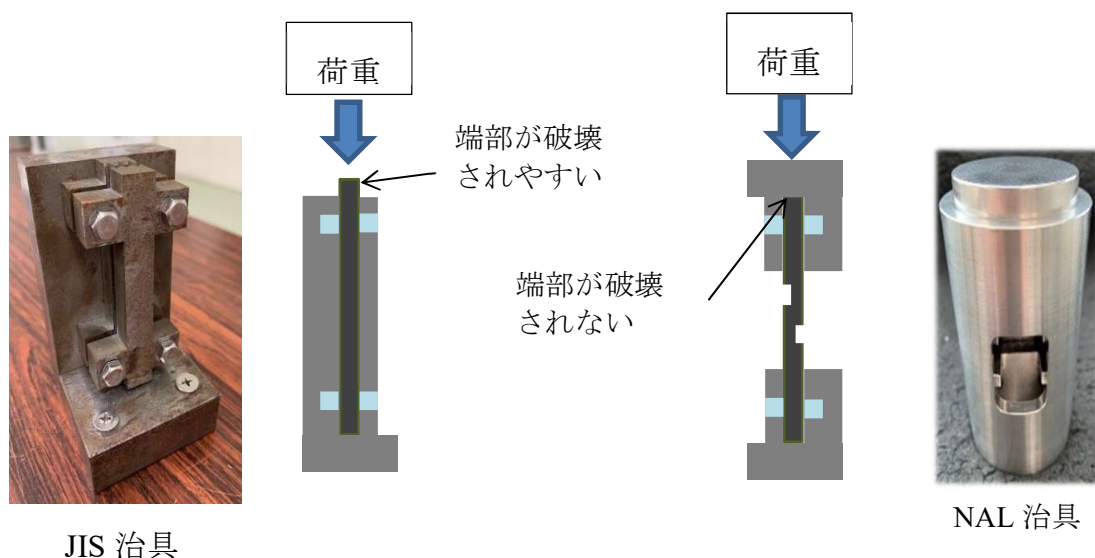
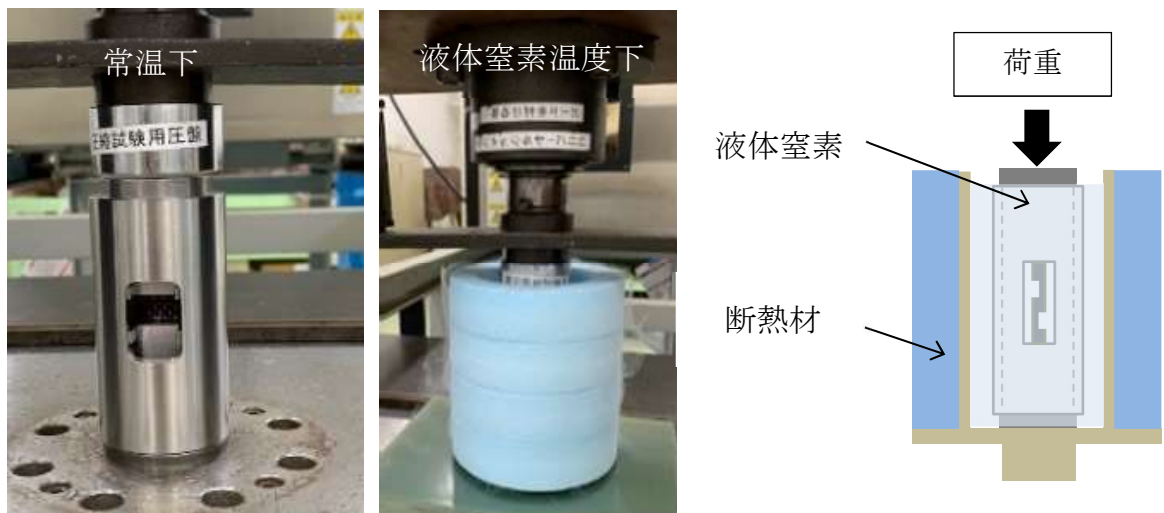


図5 NAL 治具と JIS 治具の比較

第三節 液体窒素温度下での NAL 治具 ILSS 試験

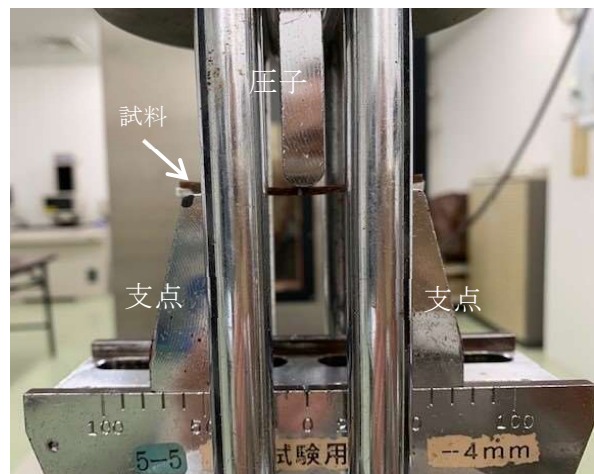
液体窒素温度下(LNT)で実験する場合は、図 4 の治具を試験片と一緒に液体窒素に浸漬することで実施した。図 6 には液体窒素内で実験を実施している様子も示している。本実験においては、ノッチ近傍で応力集中が起こることが予想されたが、JIS あるいは ASTM の ILSS においても 3 点曲げ試験(図 6(b))なので、応力集中が起きることは分かっている。そこで開発した NAL 治具 ILSS 試験が適切な ILSS を得られるかどうかは実際に試験を実施し、得られた ILSS の値やばらつきによって評価することとした。この確認の実験には、表 1 で示した汎用の G10 相当の GFRP 積層板を用いて室温で実験した。試験片数は各水準において 5 とした。



(a)



3 点曲げ試験全体



(b)

3 点曲げ試験風景

図 6 室温と液体窒素温度下における NAL 治具を用いた実験(a)と JIS や ASTM 準拠の 3 点曲げ試験(b)

第四節 NAL 治具 ILSS 試験方法の構築

3.4.1 NAL 治具 ILSS 試験方法の基礎試験結果

表 2 に第三章で述べた試験結果を示しており、表中 No. 1~5 が本 NAL 治具 ILSS 試験で得られた値である。それぞれノッチ間隔を変化させており、番号で区別している。

図 7(a)に試験片の破壊の様子を示すが、ノッチ底から亀裂が層間を進展している状況が見られ、破壊モードはいずれもせん断破壊であることが確認できている。また表 2 には、ASTM の 3 点曲げ試験(図 6(b))で得られたデータ(表中の比較)も示してある。この ASTM で得られた 66 MPa の ILSS の値は、NAL 治具 ILSS 試験の値よりも大きな値となっていることが見て取れる。この ASTM で実施した破壊後の試験片の様子を観察した結果を図 7(b)に示したが、破壊モードは圧子側から破壊が始まった曲げ破壊になっていることが確認できる。この写真中の赤い破線がき裂の経路を示しているが、層間で亀裂が進展しておらず強化織物を横切っており、これが原因で見かけ上高い ILSS を示したものと推定される。

表 2 GFRP(G10)積層板の ILSS 試験結果

No	切り欠き幅(L) × 試験片幅(W) [mm]	層間せん断強度		破壊モード
		[MPa]	標準偏差	
1	0.5L×15W	44	7.0	せん断 (図 7(a))
2	1.0L×15W	57	8.6	
3	1.5L×15W	53	9.3	
4	3.0L×15W	50	1.0	
5	5.0L×15W	50	1.0	
比較*	18.0L×6W	66	2.1	曲げ (図 7(b))

*比較;ASTM D 2344 に準拠した試験

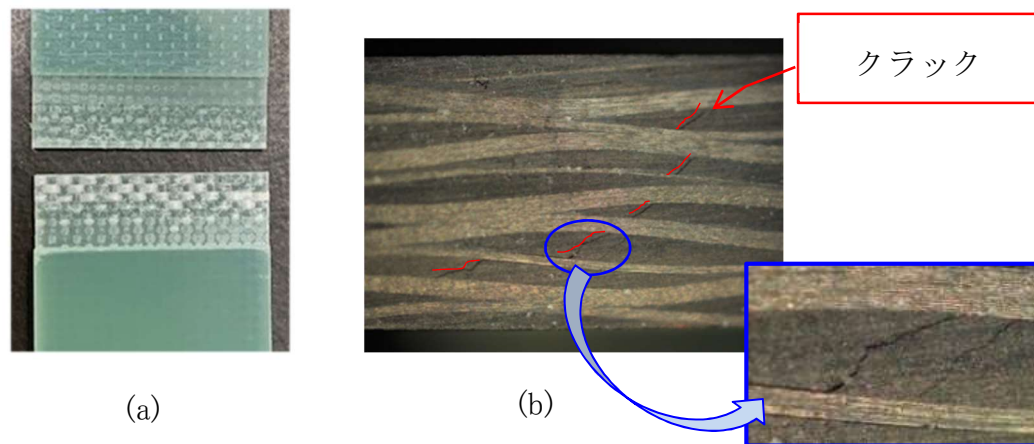


図7 層間せん断試験の破壊モード、(a) ; NAL 治具、(b) ; ASTM 治具

3.4.2 NAL 治具 ILSS 試験と JIS、ASTM の ILSS 試験との比較

JIS や ASTM を用いた場合、ILSS の値は FRP の強化材の形態にも依存することが知られており、特に織物の強化材を使用した複合材料のショートビーム・シェア(3 点曲げ(図 6(b)))では、圧子側から破壊が始まることが多く、問題点の一つとして認識されている。一方、今回開発した NAL 治具 ILSS 試験では、せん断破壊のみが起こっており得られた ILSS の値は信頼性が高いと期待される。

実際、表 2 を見ながら得られた値について考察する。まず、標準偏差であるがノッチ間隔が 3~5 mm においては、標準偏差は ASTM の約 1/2 となっており、ばらつき小さな値が得られている。

一方、ノッチ間隔が 0.5 mm、1.0 mm あるいは 1.5 mm の NAL 法 ILSS 試験の場合は、標準偏差は ASTM 法よりもかなり大きい。ILSS の値そのものも、3~5 mm のノッチ間隔であれば、50 MPa と一定しており、値も妥当と考えられる。一方、ノッチ間隔が 0.5 mm、1.0 mm、1.5 mm と小さい場合、ILSS の値は一致していない。これは、ノッチ底部から亀裂進展が層間に沿って安定に起こるまでに、若干の助走距離を必要としていることを示唆している。このためノッチ間隔が小さい場合は、得られた ILSS 値の信頼性は低いものと推定される。

また、ASTM で得られた ILSS の値のばらつきは大きく、前述したように破壊モードが圧縮破壊と層間せん断破壊の混合になっていることが原因と考えられる。

本研究で開発した NAL 治具 ILSS 試験であれば、ガラスクロス積層板でも、目違い切り欠きの試験片とすることで、層間で確実に破壊させることができ、かつばらつきも少ない精度の高い層間せん断強度の評価が可能であることが明らかになった。

3.4.3 室温と液体窒素温度での比較

この結果を基に、液体窒素温度で ILSS を得る実験を図 6(a) に示した手法で実施した。ASTM(3 点曲げ)では液体窒素容器が大きくなることから、液体窒素の消費量が多くなるという困難さがあった。今回開発した NAL 治具 ILSS 試験法は、比較的容易に実験できる利点を有することも確認された。

試料は、材料調達の関係で G10 相当製品ではないが、同じ E-ガラス繊維を用いたガラスクロス (ECC184:860g/m²、朱子織) と常温硬化タイプのエポキシ樹脂 (epoxy + aliphatic amine) を用いた手塗りによる積層材でプレス成形にて GFRP を作製し、前述の表 2 から得られたように ILSS 値のばらつきが小さいノッチ間隔 3 mm に加工したものである。

この材料を用いて、今回開発した NAL 治具 ILSS 試験を利用して RT および LNT で ILSS を求めたが、その実験の試験結果を表 3 に示した。

表 3 NAL 治具を用いた常温と液体窒素温度下における層間せん断強度

試験片	層間せん断強度 (NAL)	
	常温 (RT)	液体窒素温度 (LNT)
	[MPa]	
GFRP (ECC184/epoxy + aliphatic amine)	49 標準偏差 ; 3.8	80 (40% ↑) 標準偏差 ; 2.9

RT では、G10 相当とほぼ同じ 49 MPa の ILSS 値となり、液体窒素温度では 80 MPa と室温に対して約 40 % の向上となった。これは、LNT では樹脂の凝集力が向上し層間せん断力が高くなったが原因と考えられ、想定されていた結果であった。しかしながら定量的に ILSS の増加の程度を評価できたことは、本研究で開発した NAL 治具 ILSS 試験法が層間せん断強度を測る試験法としての成果の一つであると言える。

第四章 層間せん断強度向上の検討

第一節 FRP の層間せん断強度向上の考え方

繊維強化有機複合材料として使用されている材料は、無機材料のガラス繊維を用いた GFRP や有機材料の炭素繊維を用いた CFRP がある。そして、そのマトリックスは有機材料の高分子材料であるエポキシ樹脂等が使用されている。

無機材料のガラス繊維を用いる場合、無機のガラス繊維に有機のエポキシ樹脂等を効率的に接着させるために、ガラス繊維の表面にシランカップリング処理が施されている。一方、有機材料の炭素繊維には、その表面にエポキシ樹脂等からなるサイズ処理が施されており、炭素繊維をそのまま使用しても有機のエポキシ樹脂等と接着できる構造となっている。

一般的にサイズ剤は、紡糸されたフィラメント(糸)を収束させることと表面保護をする目的で処理され、フィラメントのその後の処理(例えば撚糸や製織工程)で、フィラメントが傷むことを防ぐとともに、その処理が効率的に行うことができるようにする処理剤である。ガラス繊維では通常デンプン系を用いるが、複合材料を製作する際は、これをヒート処理で取り除き、改めてガラス繊維の表面を樹脂との接着性を向上させる目的で処理するが、これをカップリング剤と呼んでいる。本研究では、シランカップリング剤を中心に研究を実施。一方、炭素繊維では、サイズ剤そのものが、繊維や樹脂との親和性を持つ官能基を有する薬剤が使用されている。(図 8 参照)

そして、それら繊維と樹脂の接着力をより向上させる手法も考案されている。例えば新しいシランカップリング剤の開発、また、炭素繊維、ガラス繊維への接着性を付与する処理(例えば低温プラズマ処理、コロナ処理等)が挙げられる。更に、エポキシ樹脂等のマトリックスに接着性を向上させる添加剤を添加したりすることが考えられている。

そこで、本章では上述した第 3 章 3.4.3 項の結果も考慮し、繊維と樹脂の接着力を向上させるには、どのような手法が効果的かを繊維への処理あるいはマトリックスへの添加剤に注目して検討を行った。

さらに、これら層間の接着力やせん断強度は、繊維や樹脂の種類、またその樹脂配合や成形条件の影響を受け、また、晒される様々な環境下(真空、放射線^{5,6)}あるいは極低温)において、その挙動や耐性も環境に大きく影響されると考えられる。ここで

は、GFRP は超電導磁石の絶縁材料を、CFRP は航空宇宙分野の構造材を想定し、極低温への暴露の影響について検討を行うべく、ガラス繊維や炭素繊維を用いた複合材料を対象に繊維に処理を施した場合とマトリックスに添加する材料について検討を行った。

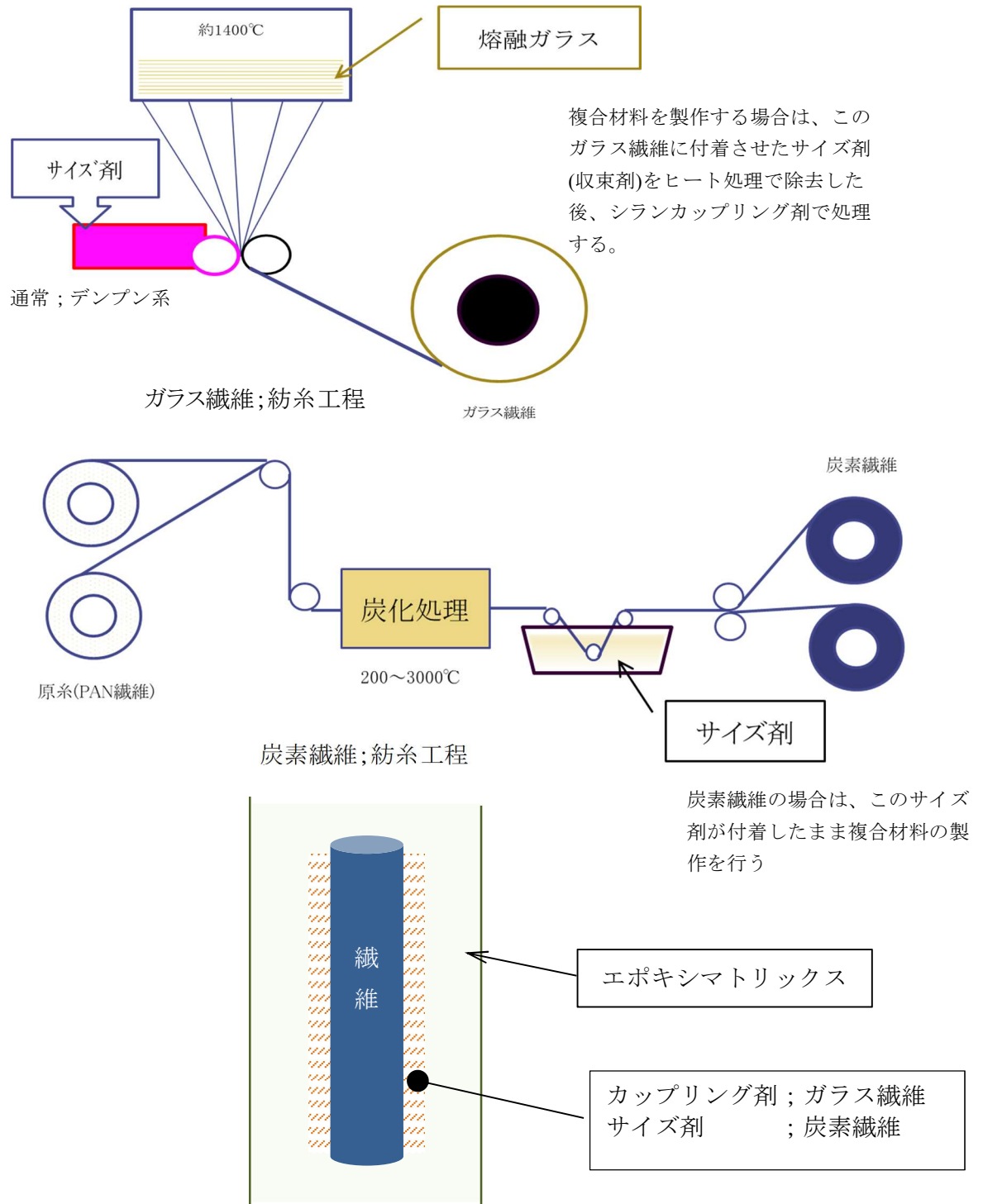


図8 繊維と処理剤の概念図

第二節 実験方法と試験片作製

4.2.1 実験方法

材料開発については以下の 3 つ要因を変化させることにより、その効果を検討した。すなわち (1) マトリックス、(2) 繊維(基材)の表面処理、(3) 強化材の選択 である。

表 4 実験に用いたマトリックスのための配合

No.	Base matrix	additive
①	Epoxy ; Bis-phenol A type Hardener ; aromatic amine	-
②		silane 1 %(functional group;epoxy)
③	Epoxy ; Polyfunctional epoxy Hardener ; anhyderide	-
④		silane 9.1 %(functional group;epoxy)
⑤		polycarbodiimide resin 9.1 %

まず、基本となる樹脂をビスフェノール A 型エポキシ/芳香族アミン系硬化剤とした(表 4①)。さらに、そこに繊維と樹脂との密着性、接着性向上に効果があるシランカップリング剤を 1 %マトリックスに混入した樹脂も用意した(表 4②)。通常シランカップリング剤は強化材の表面処理剤として使用されるものであるが、樹脂の機能性付与として樹脂配合に微量に添加する場合もあり、それに倣って添加した。

一方で、樹脂そのものを多官能エポキシ/酸無水硬化系としたものも用意した。この樹脂は架橋密度が高く、耐放射線性、耐熱性、耐極低温に対応できる樹脂として期待されるエポキシ樹脂系であり、航空宇宙分野で実績のある樹脂配合である(表 4③)。

また、表 4③にシランカップリング剤を主剤となる多官能エポキシ樹脂 100 g に対し 10 g と、9.1 %に相当する重量割合分を添加したものも用意した(表 4④)。これは、従来のガラス繊維の表面処理剤であるシラン処理剤を樹脂の中に混入させ

たもので、表 4②のような微量添加はこれまでも検討されてきていたが、樹脂と繊維の密着性の向上を期待して表 4②の場合よりも多くマトリックス樹脂に混入させたものである。

また、架橋剤のポリカルボジイミドを表 4④と同じように 9.1%となる重量割合分を添加した(表 4③)。ポリカルボジイミドは架橋剤であるが、分子中に $-N=C=N-$ で表されるカルボジイミド基を有するポリマーで、エポキシ基やアミノ基と反応し、エポキシの密着力向上の効果があるとされる材料である。

2) 繊維の表面処理

繊維処理は、基本は既に処理されているものを使用した(表 5 の中、表面処理の項目で特別な記載がない場合は既処理繊維を利用した。即ち、炭素繊維ではビスフェノール A 型エポキシ系処理、ガラス繊維では、エポキシシラン系の処理剤である)、表面処理を施した材料は No. 2 である。これはエポキシ系シランカップリング剤を繊維(基材)重量に対し、1 %を繊維(基材)に処理(塗布)し、樹脂は表 4①のビスフェノール A 型エポキシ/芳香族アミン系硬化剤の試料とした。

3) 強化材の選択

使用した強化材は、E ガラス繊維、S2 ガラス繊維、炭素繊維であり、それぞれそれらをクロス(布)に織り上げたものである。

E ガラス繊維のクロスの場合は、織り組織を平織り(plain)と朱子織り(satin)にしたものである。それに伴い、単位面積あたりの重量が異なっている。

S2 ガラス繊維を用いたクロスは平織のみとした。S2 ガラス繊維は、組成がボロンフリーとなっており E ガラスより融点が高く(軟化点 E ガラス : 840 °C、S2 ガラス : 970 °C)、剛性が高い(E ガラス : 72.6 GPa、S2 ガラス : 85.3 GPa)特徴を有する。さらに特筆すべきは、ボロンフリー(特に ^{10}B を含まないことが重要である)となっているので、中性子環境下で核反応を起こさない。それゆえ核反応に伴って放出される α 線(あるいは ^7Li)による劣化をもたらさないため、中性子環境下で耐放射線性を有する材料を製作することができる基材である。

炭素繊維は PAN 系の炭素繊維とし、平織のクロスを用いている。

これらをまとめた材料一覧を表 5 に示してあるが、それぞれの因子のみが異なる材料を抜き出せば、その因子の ILSS に与える影響を明らかにできるよう工夫されている。

表 5 用意した FRP 試料

No.	Fiber	Fabric form (weight)	Surface treatment on fiber	Weave	matrix (表 4)	
1	CF	cloth (200 g/m ²)	-	plain (p)	①;BisA-epoxy/aromatic amine	
2			silane 1 %			
3			-			②;BisA-epoxy/aromatic amine + silane 1 %
4			-		③;Polyfunctional-epoxy/anhydride	
5			-		④;Polyfunctional-epoxy/anhydride + silane 9.1 %	
6			-		⑤;Polyfunctional-epoxy/anhydride + polycarbodiimide 9.1 %	
7	S2 glass	cloth (130 g/m ²)	-	plain (p)	①;BisA-epoxy/aromatic amine	
8			-		③;Polyfunctional-epoxy/anhydride	
9			-		④;Polyfunctional-epoxy/anhydride + silane 9.1 %	
10	GF	cloth (210 g/m ²)	-	plain (p)	③;Polyfunctional-epoxy/anhydride	
11			-		④;Polyfunctional-epoxy/anhydride + silane 9.1 %	
12			-		⑤;Polyfunctional-epoxy/anhydride + polycarbodiimide 9.1 %	
13		E glass	cloth (290 g/m ²)	-	satin (s)	③;Polyfunctional-epoxy/anhydride
14				-		④;Polyfunctional-epoxy/anhydride + silane 9.1 %
15				-		⑤;Polyfunctional-epoxy/anhydride + polycarbodiimide 9.1 %

CF : 炭素繊維

GF : ガラス繊維

4.2.2 試料作製

表5の各試料の作製について述べる。各々のクロス(320 mm幅×320 mm長さ)にマトリックスを手塗りで V_f (繊維体積含有率)55~60%になる樹脂量を塗布し、その後、各FRP積層板として2~3 mm厚さになる積層数(炭素繊維クロス;13枚/バッチ、S2ガラス繊維クロス:28枚/バッチ、Eガラス繊維平織クロス:17枚/バッチ)で、ホットプレス成形(150 °C×1 hr×2 MPa)し、その後アフターキュア180 °C×24 hrを行い、完全硬化させ各FRP積層板を作製した。

この板より試験片を切り出し、室温(RT)と液体窒素温度(LNT)でILSSの測定(NAL治具ILSSとJIS)を行った。また、ILSS以外の評価指標として、圧縮試験と曲げ試験を室温で実施した。

1) 試験の種類と試験片形状

試験はILSS試験と圧縮試験、曲げ試験を実施した。特に、ILSSは前述3章で開発したNAL治具ILSS試験およびJISで規定されている方法(以降JIS-ILSS試験)の2種で実施した。それぞれの試験で試験片形状が異なるので、以下、試験片形状とその試験方法について説明する。

① NAL治具ILSS試験片

試験片は、前述3章で述べた内容の通り、図9に示す試験片形状(幅15 mm、長さ82 mm、厚さ2~3 mm)とし、試験片中央部には目違い切り欠き(ノッチ)が入れている。ノッチは試料の表裏からそれぞれ厚さ中央部まで切欠いてあり、ノッチ間隔はILSSの値のばらつきが小さい3 mm間隔とした(図9)。

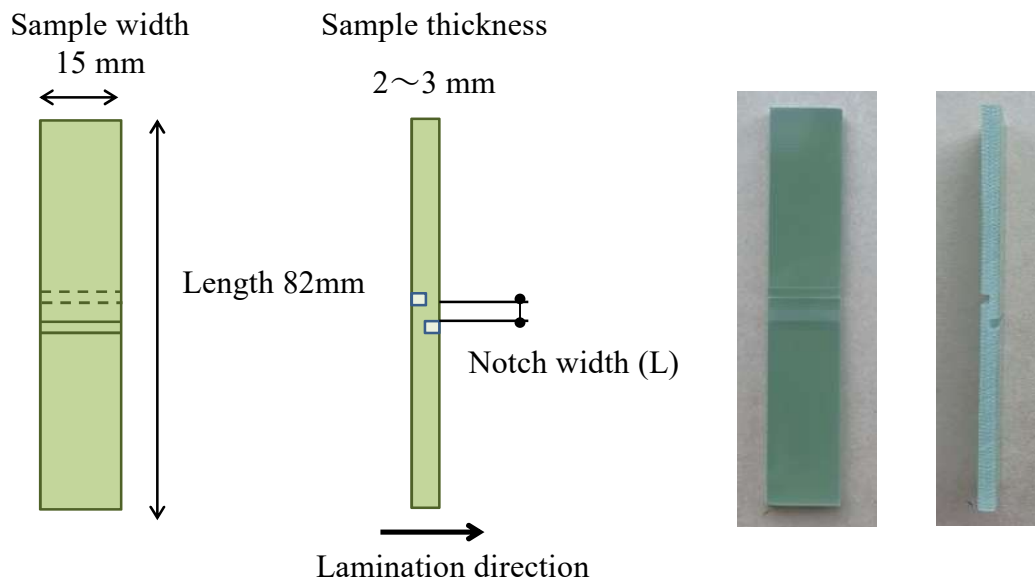


図9 層間せん断試験用切り欠き試験片形状

② JIS-ILSS 試験片

JIS K 7057(GFRP)および JIS K 7078(CFRP)に準拠し、幅 10 mm、長さ 10h(GFRP ; 厚みの 10 倍)および 7 h(CFRP ; 厚みの 7 倍)、厚さ 2~3 mmの試験片を用意した(図 10)。この試験片に対し、3点曲げ試験を行い、ILSS を求める方法である。いわゆるショートビーム・シェアの試験方法である。試験片の支持スパン長と試験片の厚さの比を 5 とすることが推奨されており、本試験でも 5 として実施した(図 6(b))。

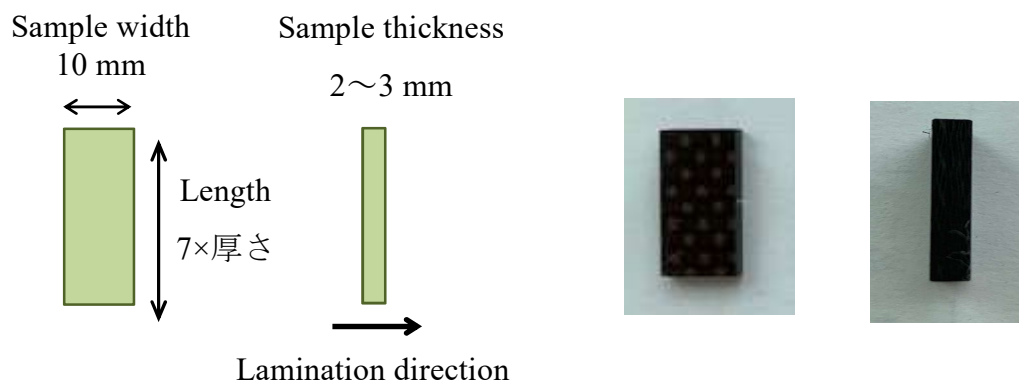


図 10 層間せん断試験用形状

③ NAL 治具用圧縮試験片

薄い試験片であるので、圧縮試験する際は座屈しないように支持して圧縮試験を実施するように JIS や ASTM でも定められている。しかしながら JIS や ASTM では、試験片が治具と接する上下のエッジ部より破壊することが多いため、ここでは NAL が推奨している治具を適用して圧縮試験片を準備した(図 11)。図 4 に示したように、この治具では両端部を厚み方向に抑え、試験片エッジ部に圧縮試験時に大きな力が働かないようにしており、エッジ部からの破壊を防ぐことができるようになっている。試験片は幅 15 mm、長さ 82 mm、厚さ 2~3 mm である。

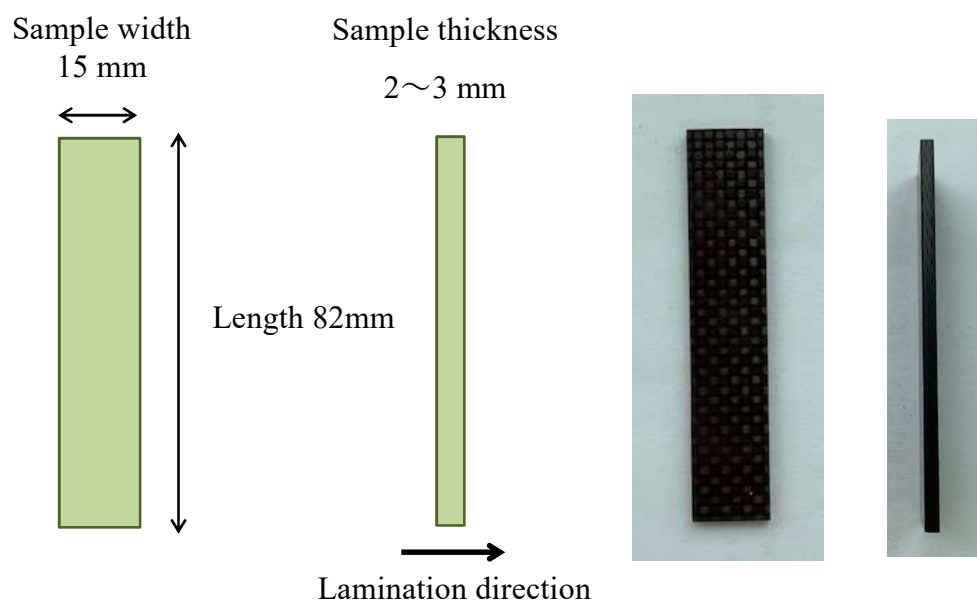


図 11 圧縮試験用形状

④ 曲げ試験片

曲げ試験は JIS K 7017 に準拠し、試験片形状は幅 15 mm、長さ 100 mm、厚さ 2 ~ 3 mm の試験片で、支点間隔は GFRP は 40 mm、CFRP は 80 mm とした (図 12)。

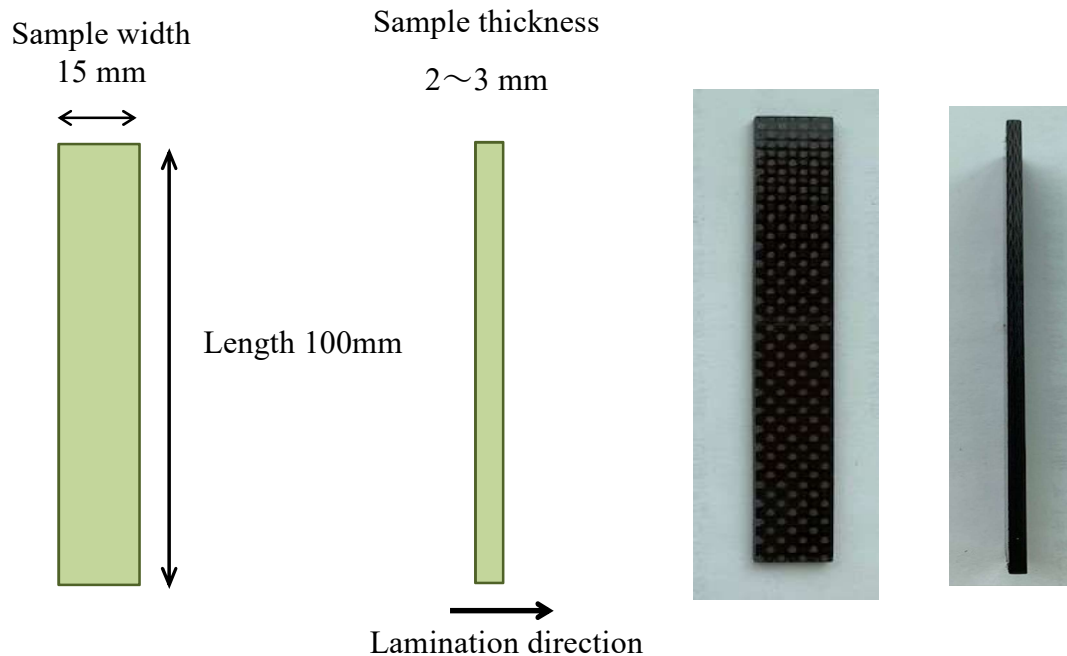


図 12 曲げ試験用形状

2) 試験方法

測定は室温 (RT) で行い、NAL 治具 ILSS 試験のみ RT と LNT で行った。

① NAL 治具 ILSS

前述 3 章の通り、NAL によって開発された治具 (図 13) を用い、図 9 に示した形状の試験片で長手方向に速度 1.0 mm/min で圧縮、ノッチ間で層間破壊させることで、荷重をノッチ面積で除して ILSS を求めた。また、圧縮強度を求める際は、図 11 に示した試験片を用いた。

LNT の実験では、組み立てられた試験片と治具を一緒に液体窒素に浸漬させて、前述した同じように試験を行った。

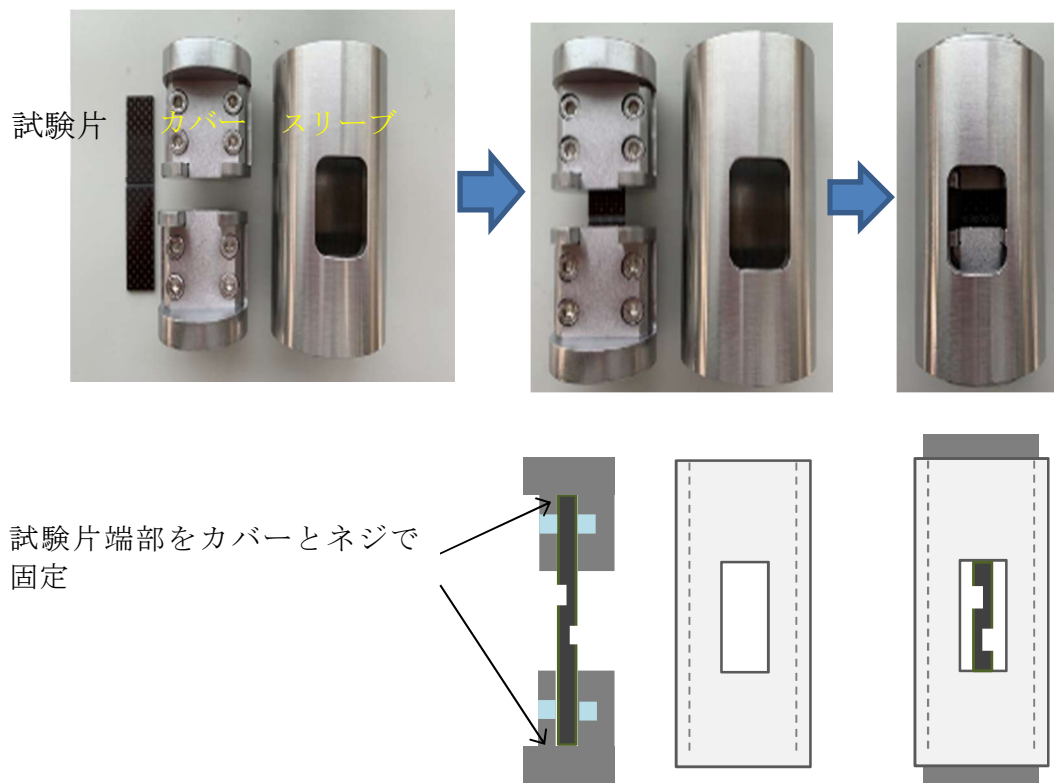


図 13 NAL 治具を用いた切り欠き試験片の組み立て

② JIS-ILSS

JIS K 7057 に準拠した 3 点曲げ試験を行い、ILSS を求める方法である。いわゆる ショートビーム・シェアの試験方法である。試験片の支持スパン長と試験片の厚さの比を 5 とすることが推奨されており、本試験でも 5 として実施した(図 14)。

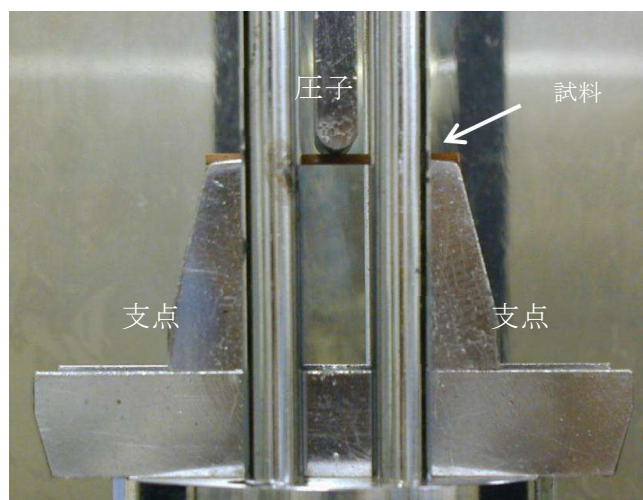


図 14 JIS-ILSS 試験風景

③ NAL 治具圧縮試験

図 13 に示した NAL の治具を用い、両端部を厚み方向に抑え、試験片エッジ部に圧縮試験時に大きな力が働かない試験法で、試験片を長手方向に圧縮することで圧縮強度を求めた(図 15)。



図 15 NAL 治具圧縮試験風景

④ 曲げ試験

曲げ試験は JIS K 7017 に準拠して実施した(図 16)。図 14 と似ているがスパン幅が異なる。曲げ試験のスパン幅は、GFRP の場合 40 mm、CFRP の場合は 80 mm とした。

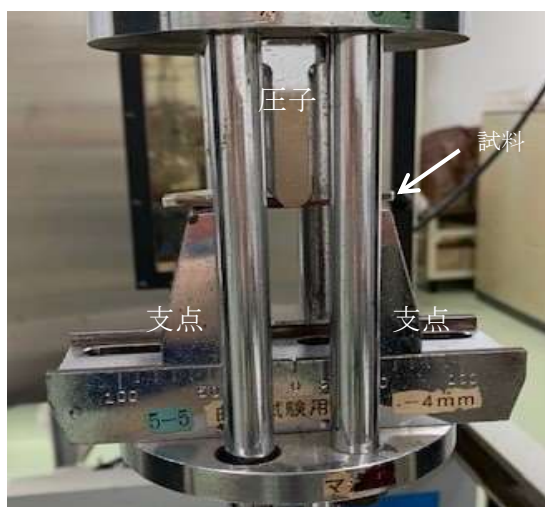


図 16 JIS-3 点曲げ試験風景

第三節 NAL 治具 ILSS 試験の結果

4.3.1 試験結果

本実験において、表 5 で示した各材料を用い各水準 n=3~5 で試験を行い、その結果を表 6 にまとめた。

表 6 試験結果

- ・ (%)は各グループのブランク (網掛け数値) に対する改善効果を示す。
- ・ (p)、(s)はそれぞれ平織、朱子織を示す。

No.	Fabric/matrix	ILSS (NAL)		ILSS (JIS)	Compressive strength	Flexural strength
		RT	LNT	RT	RT	RT
		[MPa]				
1	CF(p)/①(Bisphenol A-epoxy/aromatic amine)	-	-	60	586	1126
2	CF(p)+silane1 %/①	-	-	67	411	810
3	CF(p)/②(①+silane 1 %)	-	-	60	592	1131
4	CF(p)/③(polyfunctional-epoxy)	38	48 (20%)	58	574	1123
5	CF(p)/④(③+silane 9.1 %)	47 (20%)	91 (58%)	59	555	1061
6	CF(p)/⑤(③+polycarbodiimide 9.1 %)	50 (23%)	39 (2%)	43	550	994
7	S2(p)/①(Bisphenol A-epoxy/aromatic amine)	-	-	71	-	831
8	S2(p)/③(polyfunctional-epoxy)	41	50 (19%)	60	448	657
9	S2(p)/④(③+silane 9.1 %)	58 (30%)	80 (49%)	64	447	656
10	GF(p)/③(polyfunctional-epoxy)	43	51 (16%)	57	322	488
11	GF(p)/④(③+silane 9.1 %)	50 (14%)	74 (42%)	57	375	-
12	GF(p)/⑤(③+polycarbodiimide 9.1 %)	46 (6%)	65 (34%)	57	338	-
13	GF(s)/③(polyfunctional-epoxy)	43	48 (11%)	52	436	692
14	GF(s)/④(③+silane 9.1 %)	47 (9%)	56 (24%)	53	472	725
15	GF(s)/⑤(③+polycarbodiimide 9.1 %)	52 (18%)	61 (30%)	56	518	-

4.3.2 シラン処理剤添加の効果

ビスフェノールA型エポキシ/芳香族アミン系硬化剤樹脂へのシラン処理剤の効果を検討するため、表6-No1~3を比較する。いずれも強化材は平織炭素繊維で、ベースマトリックスは、ビスフェノールA型エポキシ/芳香族アミン硬化系である。No2と3の違いは、No2は炭素繊維に直接シランカップリング剤を塗布したものであるが、No3はマトリックス樹脂にシランカップリング剤を混入したものである。試験結果を図17に示した。No.1をベースに比較するとNo.2のILSSは増加したもののFRPとしては逆に圧縮、曲げ強度ともに低下した。また、No3のマトリックスにシランカップリング剤を混入することは、ILSSを含めて常温下での機械的性質に大きな影響は与えないことが明らかになった。

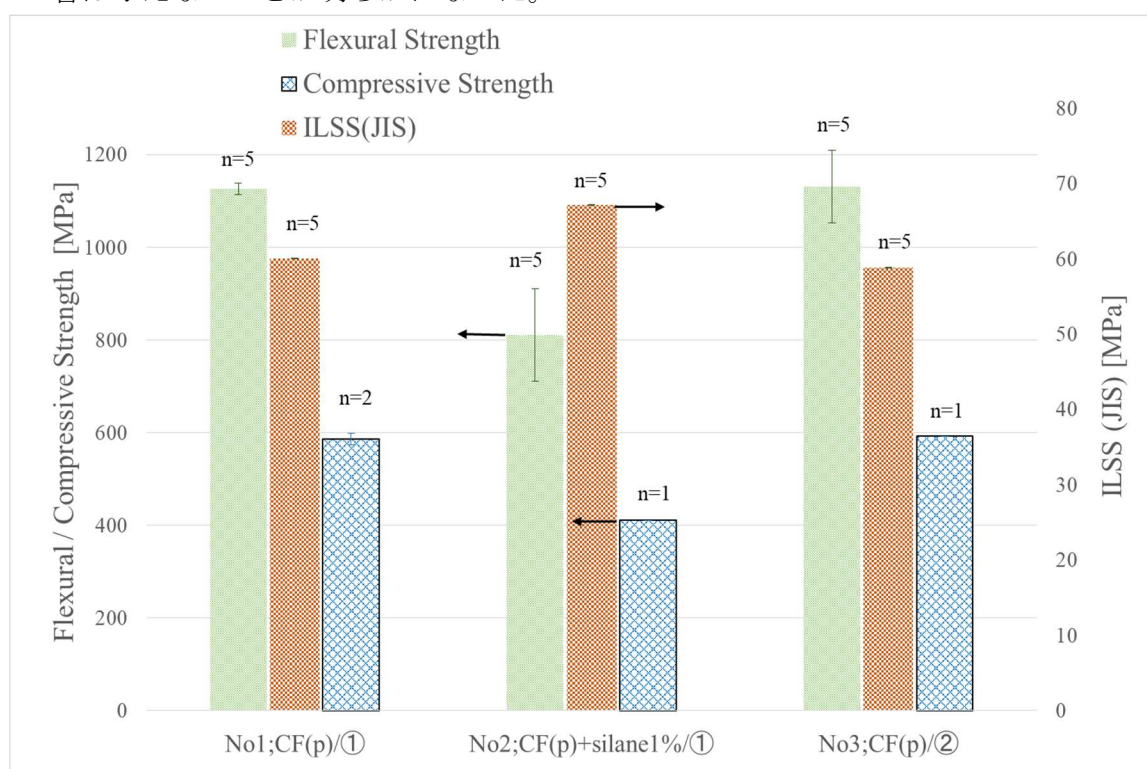
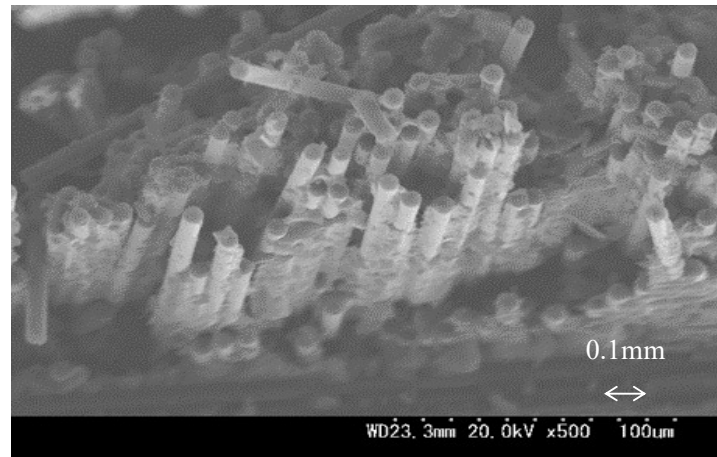


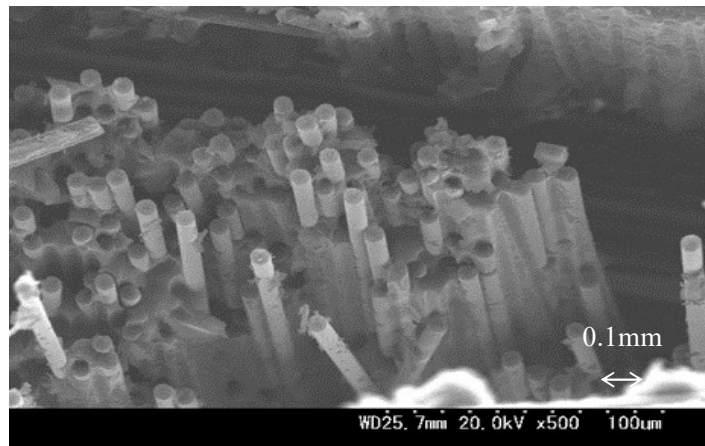
図17 機械的特性グラフ

表6-No2の曲げ強度および圧縮強度低下の原因をSEM観察により調査した。図18に表6-No1~3の曲げ試験における破断面のSEM観察像を示した。繊維の表面を子細に観察すると、No.2のシラン処理した炭素繊維クロス/エポキシの積層板は繊維がむき出しのような状態で、繊維と樹脂が密着していないことが伺える。前述したように炭素繊維には既にサイズ剤は塗布されており、そのサイズ剤は繊維あるいはエポキシマトリックスの接着性を向上させるように工夫されている。しかしながら、クロス表面

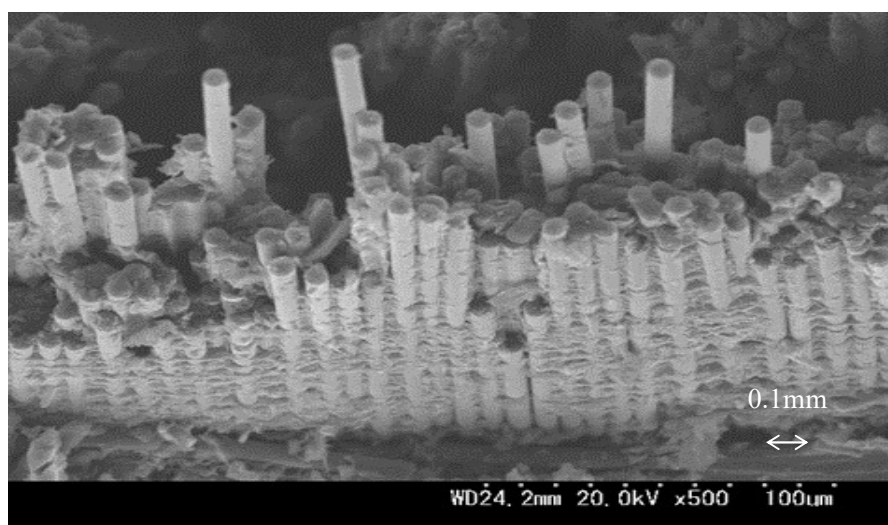
にシランカップリング剤を塗布した場合、カップリング剤の膜が形成されたことでエポキシ樹脂の含浸性を阻害することとなり、繊維と樹脂が十分に密着しなかったためと考えられる。



No.1;CF(p)/aromatic amine



No.2;CF(p)+silane 0.1p/aromatic



No.3;CF(p)/aromatic amine+silane

図 18 No. 1～No. 3 試料の破断面の SEM 画像

4.3.3 多官能エポキシへの添加剤の効果

マトリックスを多官能エポキシ/酸無水物硬化系(表 4③)とした場合と、それにシランカップリング剤を添加したもの(表 4④)、あるいは架橋剤のポリカルボジイミドの添加したもの(表 4⑤)を比較することにより、添加剤の効果について検討する。

まず炭素繊維の平織クロスの場合、表 6-No4~6 を比較すれば添加剤の効果が明らかとなる。S2 ガラス平織の場合は表 6-No8 と 9 を比較すると、シラン処理剤の添加効果が明らかとなる。ここでは、まず再現性の良好な NAL 治具による ILSS に注目し、4つのグループに分けて検討する。つまり、グループ 1(No. 4~6)、グループ 2(No. 8, 9)、グループ 3(No. 10~12)、グループ 4(No. 13~15)のグループである。その ILSS の結果を図 19 に示した。この図には、RT のみならず、LNT のデータも示してある。

グループ 1 には、平織炭素繊維クロスを、グループ 2 には平織 S2 ガラスクロス、グループ 3 には平織 E ガラスクロス、グループ 4 には朱子織 E ガラスクロス強化材として使用している。いずれのグループでも番号の最も小さい試料が、多官能エポキシ/酸無水物を基準マトリックスとしたものである。グループ 2 を除き、番号が増える順に、基準マトリックスにシランカップリング剤を添加したものあるいは基準マトリックスにポリカルボジイミドを添加したものを意味している。グループ 2 のみ、ポリカルボジイミドを添加したものはない。

それぞれのグループ内で見るとシランカップリング剤を、あるいはポリカルボジイミドを添加したものは、ILSS が基準マトリックスとした試料より増加しているのが分かる。

さらに LNT 下での試験についても NAL 治具 ILSS が約 20~60 %向上し、シランカップリング剤を添加した平織組織の種類(No. 5, 9, 11)では、その向上効果が高くシランカップリング剤が添加していないものに比べて約 40~60 %、NAL 治具 ILSS が向上した。

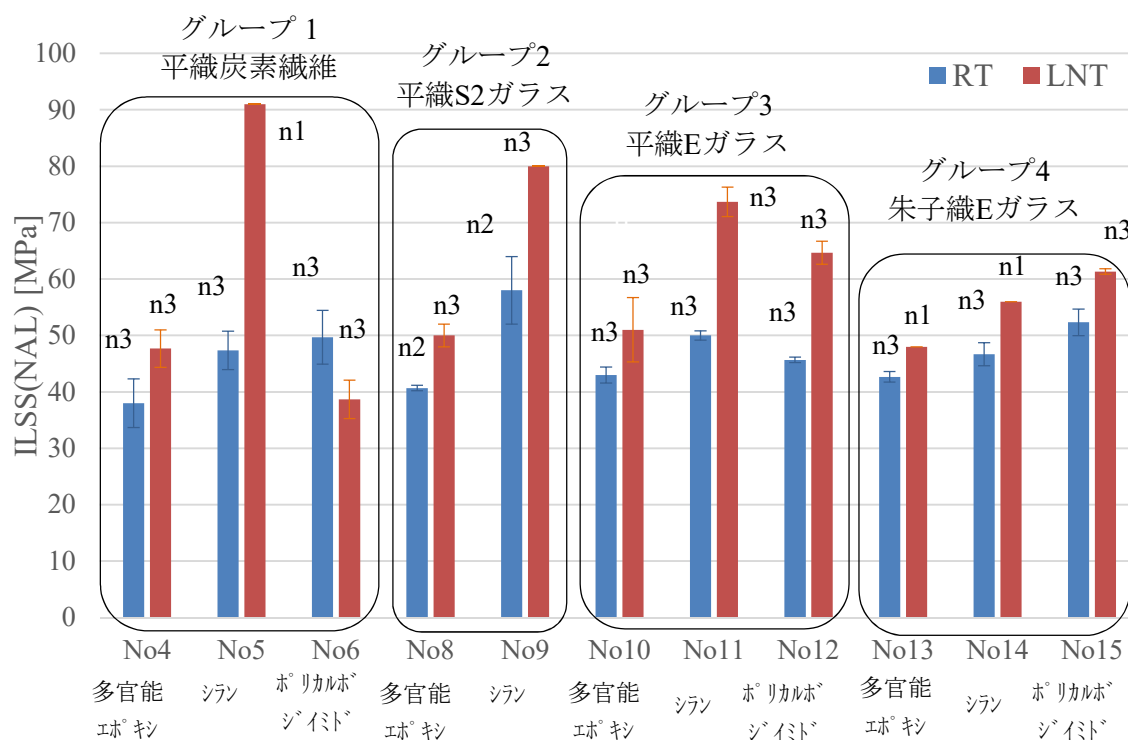


図 19 多官能エポキシへの添加剤の ILSS 試験結果

次に曲げ強度および圧縮強度である。それぞれ平織りのクロスに対し(グループ 1～3)、添加剤を添加したものは、曲げ強度及び圧縮強度のようなマクロ的な機械的特性は NAL 治具 ILSS ほどではなかったが、若干の増加を見た。一方、JIS による ILSS も表 6 に示してあるが、系統的な増加は見られていない。JIS による ILSS は試験時に圧縮側から亀裂が発生し、正確な ILSS となっていないことが指摘されている。NAL 治具 ILSS が試料による系統的变化を示しているのに反し、JIS による ILSS は、そのような系統的变化は見られない。このことから今回開発した NAL 治具 ILSS は、材料開発への有効な手法となることが示されたと言える。

実際、NAL 治具 ILSS はマトリックスへの添加剤の効果は明らかで、いずれも向上していることは注目される。正確な ILSS を求める手法を確立できたために明らかになった事項である。また、他の圧縮強度、曲げ強度の変化とも矛盾はしない。ただし炭素繊維に関しては、繊維そのものが圧縮破壊されやすい特徴を持っているので、圧縮強度、曲げ強度とも低下したものと考えられる。

全体の変化の傾向を表 7 にまとめた。表 7 では、表 4③のマトリックスを使用した FRP と比較して、表 4④⑤(添加剤の効果)のマトリックスを使用した FRP の物性の増減を示している。表 4④⑤のマトリックスを使用することで ILSS が向上していることが見て取れる。

表 7 添加剤の効果

	表 6-Sample number (表 4)	ILSS (NAL)	Compressive Strength	Flexural Strength	ILSS (JIS)
CF(p)	No.4 (③) No.5 (④) No.6 (⑤)	Increase	Slightly decrease	Decrease	Decrease
S2(p)	No.8 (③) No.9 (④)	Increase	No change	No change	Increase
GF(p)	No.10 (③) No.11 (④) No.12 (⑤)	Increase	Slightly increase	-	No change
GF(s)	No.13 (③) No.14 (④) No.15 (⑤)	Increase	Increase	Increase	Slightly increase

マトリックスの種類(③、④、⑤は表 4 に準ずる)

- ③多官能エポキシ/酸無水物
- ④多官能エポキシ/酸無水物 + シランカップリング剤
- ⑤多官能エポキシ/酸無水物 + ポリカルボジイミド

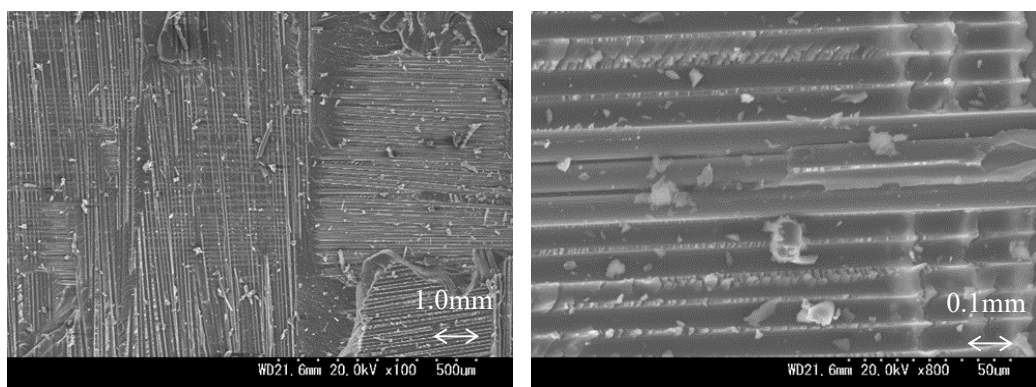
4.3.4 基材組織の違いによる効果

平織 E ガラスクロスの場合は、グループ 3(表 5-No10~12)、朱子織 E ガラスクロスの場合は、グループ 4(表 5-No13~15)の 2 グループの対応するマトリックス材の ILSS を比較すると、基材の組織(織り方)による差異が明らかになる。詳細に NAL 治具 ILSS のデータを見てみると、基材組織の朱子織りにはシランカップリング剤の効果は低い(図 19-No. 13, 14 の比較)、平織り組織には効果が大きいことが分かる(図 19-No. 10, 11 の比較)。この現象は以下のように解釈できる。

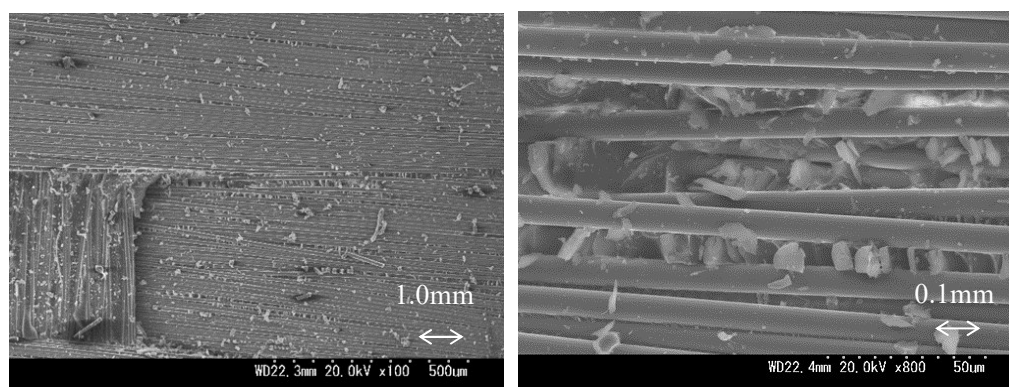
ILSS は、繊維と樹脂との接着強度(界面強度)と、樹脂の強度(凝集破壊強度)のバランスで決定される。平織組織では基材表面が凹凸になっているのに比べ、朱子織組織は基材表面が平滑になっている。このため、平織組織においてはアンカー効果に類似した現象が朱子織組織に比べて頻度が高く起こっており、界面強度の増加が効果的に ILSS の向上に寄与したと考えられる。

4.3.5 シランカップリング剤の効果

シランカップリング剤の効果を図 20 に示した。この写真は表 6-No13(表 4③)と表 6-No14(表 4④)の常温の曲げ試験の破断面を比較したものである。マトリックスに添加したシランカップリング剤により、繊維に樹脂がまとわりつき、絡むように付着している様子が伺える。



No.13;GF(s)/polyfunctional epoxy



No.14;GF(s)/polyfunctional epoxy+silane

図 20 試料 No. 13, 14 の破断面の SEM 画像

シランカップリング剤の効果をガラス繊維の場合と炭素繊維の場合について、化学構造的観点から述べる。

ガラス繊維の場合は、本章第一節で述べたように、ガラスクロスを成すガラス繊維の表面には、すでにシランカップリング剤が処理されたものが一般的で、そこにエポキシ樹脂などのマトリックス樹脂を含浸させて、接着させる構造となっている。図 21 に示すようにガラス繊維の表面に存在する水酸基（空気中に存在している水分により必ず表面には水酸基が存在する）とシラノール基を作っている。これにシランカップリング剤のシラノールとで脱縮合してシロキサンとなり、カップリング剤のエポキシ基と強固な結合を作っている。また、カップリング剤はマトリックス樹脂のエポキシ基と開環重合し、結果的にマトリックスとガラス繊維は強固に結合することになる。これがカップリング剤の役割である。

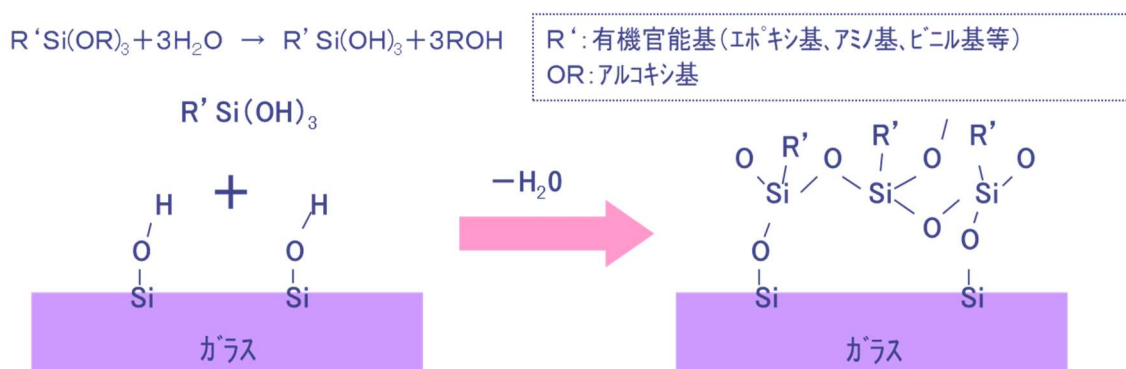


図 21 シランカップリング処理されたガラス繊維とマトリックス樹脂との化学的結合

一方、本研究では、マトリックス樹脂にシランカップリング剤を添加することで、ILSS が向上した。これは上述の機構に加え、マトリックスに添加したカップリング剤の分子量がエポキシマトリックスより小さく、界面近傍で架橋密度に関連する有機官能基の数が増えたためと考えられる。このため、繊維と樹脂との密着性、接着性が向上したと考えられる。但し、既に述べたようにこの効果は、マクロな FRP 強度としての曲げや圧縮には効果が薄く、ミクロな FRP 強度の層間せん断強度に有効に働くことが、実験結果から判明した。これは局所的な架橋密度の向上のため、試料全体のマトリックスの強度や靱性の向上には反映されないためと推測される。

同じようなメカニズムを炭素繊維で考えた場合を図 22 に示した。炭素繊維は本章第一節で述べたように、繊維の周りは主にビスフェノール A 型エポキシ樹脂等がサイズ剤として、付着している。そこにシランカップリング剤が添加された多官能エポキシ樹脂を含浸させると、樹脂の主剤と硬化剤の網目構造の中に、シランカップリング剤が配置されることで、繊維と樹脂との架橋点、架橋密度が向上したため、FRP としての ILSS が向上したと考えられる。この効果も、ガラス繊維と同じようにマクロ的な曲げや圧縮強度には効果が低く、ILSS 強度に効果があることが分かった。

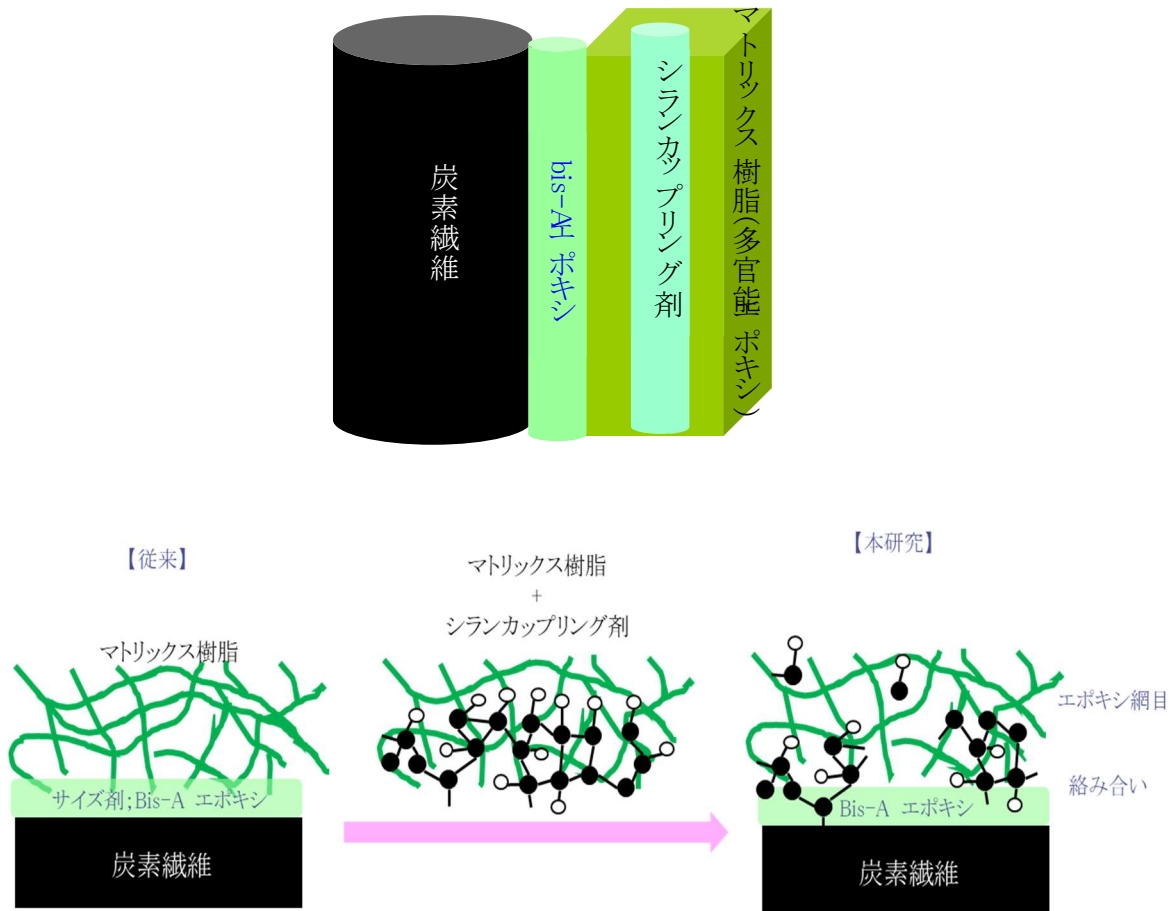


図 22 炭素繊維とシランカップリング剤入りマトリックス樹脂との絡み合い

このようにシランカップリング剤のマトリックス樹脂への添加効果は明らかであるが、その効果については、基材の織組織とマトリックス種により効果の程度が異なることも明らかになった。

また、シランカップリング剤以外の添加剤として、架橋剤のポリカルボジイミドは、分子中に $-N=C=N-$ で表されるカルボジイミド基を有するポリマーで、エポキシ基やアミノ基と反応し、エポキシの密着力向上の効果がある材料とされている。樹脂の改質(エポキシ樹脂との密着性向上)で、シランカップリング剤と比較してみたところ、同じような効果で、マクロ的な曲げ、圧縮強度にはそれほど効果はないが、NAL 治具 ILSS は向上している。また基材組織による効果の違いが見られたのはシランカップリング剤と同様であるが、その効果は逆に朱子織組織には効果があるが、平織組織には効果が低い結果となっている。これは界面破壊と凝集破壊のバランスが、平織と朱子織で異なることを意味しているものと考えられる。特にポリカルボジイミドはマトリックスのエポキシ樹脂の靱性改善に効果があると言われていることを考えると、両破壊のバランスにより織組織の ILSS への影響の程度が異なると考えられる。

また、同じ平織組織でも炭素繊維の LNT 下の NAL 治具 ILSS は低下しているが、ガラス繊維の LNT 下の NAL 治具 ILSS は増加している。これは LNT 下で、炭素繊維とガラス繊維の線膨張係数差と架橋剤のポリカルボジイミドが繊維との絡みとのバランスが異なることを意味しているものと考えられる。特に炭素繊維は低温にすると長手方向に伸長し、半径方向に収縮することが知られており、この挙動が ILSS に反映され、ガラスクロス FRP の ILSS と挙動が異なると考えられる。

また、試験結果には明示していないが、シランカップリング剤の欠点として、 T_g (ガラス転移温度)が $5\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低下することが、多官能エポキシ/酸無水物硬化系で確認できている。しかし、極低温の応用を考えた場合、問題となる変化ではない。特に極低温域では ILSS が $21\sim 58\%$ も向上したことから、これは想定されていた以上の結果であった。

前述 3 章の JIS との差異も改めて確認でき、曲げモードで破壊する JIS の ILSS は、層間せん断破壊する NAL 治具 ILSS よりも高い値を示しており、層間せん断強度という指標に対して、値の信ぴょう性は JIS の ILSS より NAL 治具 ILSS のほうが高いと考えられる。

第五章 繊維有機複合材料の真空環境下における劣化挙動

第一節 真空環境下における試験

5.1.1 はじめに

前章まで GFRP 積層板を中心に、この材料の重要な物性の一つである層間せん断強度に着目して、新たな層間せん断試験法(NAL 治具 ILSS 試験)と、その試験法を用いシランカップリング剤の添加で ILSS が向上することを述べてきた。

本章では、超電導分野および宇宙環境を想定し、真空環境下における有機複合材料の劣化機構の一つと考えられる、真空中における樹脂の蒸発に着目し、繊維とマトリックス樹脂を種々変えた有機複合材料(GFRP および CFRP)を製作し、真空下における重量減少率、熱分析、機械的強度および放射線照射後(吸収線量 5MGy)の真空下における重量減少率の変化を測定し、これら材料と真空暴露による影響を明らかにする試験を実施した。

また同時に機械的強度として、FRP の層間せん断強度(ILSS)を第三章で述べた NAL 治具 ILSS 試験を中心とした検討を進めた。

5.1.2 実験方法

以下に示すように樹脂板および GFRP、CFRP の積層板を作製した。

1) 樹脂板

樹脂の材料は、ビスフェノール A 型エポキシに脂肪族アミンと芳香族アミン硬化系のものと、多官能エポキシに酸無水物硬化系を用い、それぞれ下記に示した所定の配合比と硬化条件で樹脂板を作製した(表 9)。

表 9 樹脂板作製における配合比と硬化条件

樹脂	配合比	硬化条件	アフターキュア
ビスフェノール A 型エポキシ 脂肪族アミン	100 部 100 部	室温×24hr	180°C×24hr
ビスフェノール A 型エポキシ系他 芳香族アミン	100 部 3 部	130°C×1hr	180°C×24hr
多官能エポキシ系他 酸無水物	100 部 120 部	150°C× 1hr	180°C×24hr

2)FRP

炭素繊維および S2 ガラス繊維を用いた織物(クロス)に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂/芳香族アミン硬化剤系および多官能エポキシ/酸無水物硬化剤系を用い、それぞれ 2～2.5 mm 厚さで一辺が 300 mm の積層板を繊維体積含有率 55～60 %となるような樹脂塗布量とし、ホットプレスにより成形した。

また、繊維と樹脂の接着性に着目し、ホットプレスで成形した積層板をアフターキュアしたものと、樹脂の調合時にシランカップリング剤を入れたものを成形した積層板も用意した。表 10 に本実験で使用した FRP の仕様をまとめた。

表 10 作製した FRP 板仕様

積層板	繊維	樹脂
CFRP/アミン	繊維 ; PAN 系炭素繊維 クロス : 200g/m ² 、平織	ビスフェノール A 型エポキシ /芳香族アミン
CFRP/多官能エポキシ		多官能エポキシ/酸無水物
S2-GFRP/アミン	繊維 ; S2-ガラス繊維 クロス : 140g/m ² 、平織	ビスフェノール A 型エポキシ /芳香族アミン
S2-FRP/多官能エポキシ		多官能エポキシ/酸無水物

5.1.3. 試験片形状

- 1) 放射線暴露前後の真空下における重量減少率を測定する試料は、およそ一辺 10mm の正方形に加工して試験片とした。図 23 に試験片の写真および寸法を示す。

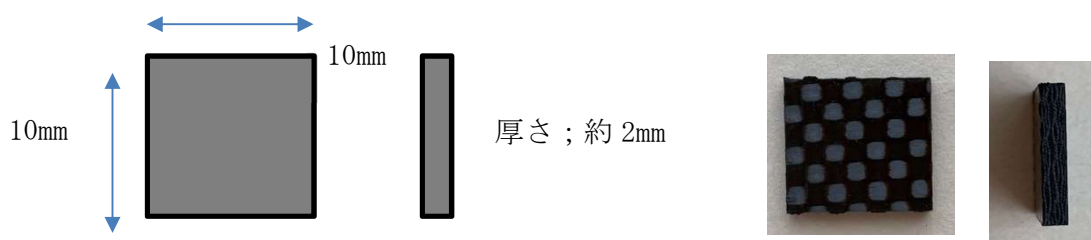


図 23 重量減少率用試験片の寸法

- 2) 層間せん断強度を測定する試料は、第三章で述べた NAL 治具 ILSS 試験用の試料とし、幅 15mm、長さ 82mm、試験片中央部に目違い切り欠きを入れた形状（ノッチ形状）とした。製作した試験片の写真および寸法を図 24 に示した。

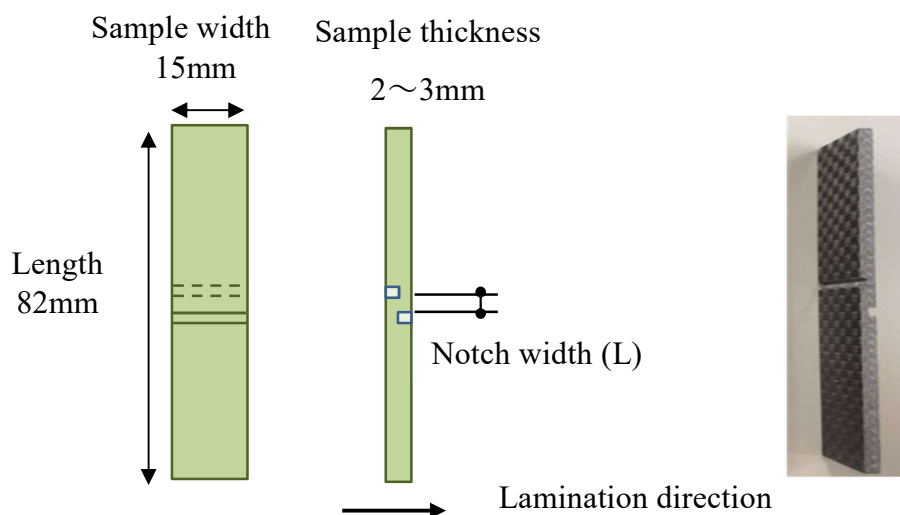


図 24 ノッチ形状 NAL 治具 ILSS 試験用試験片形状

5.1.4 試験方法

1) 真空下における重量減少率

測定は、図 25 に示すように室温でターボ分子ポンプを用い真空度約 1.0Pa 下に樹脂板および FRP 積層板を入れて、重量減少率を経時で測定した。重量測定は大気下で行った。

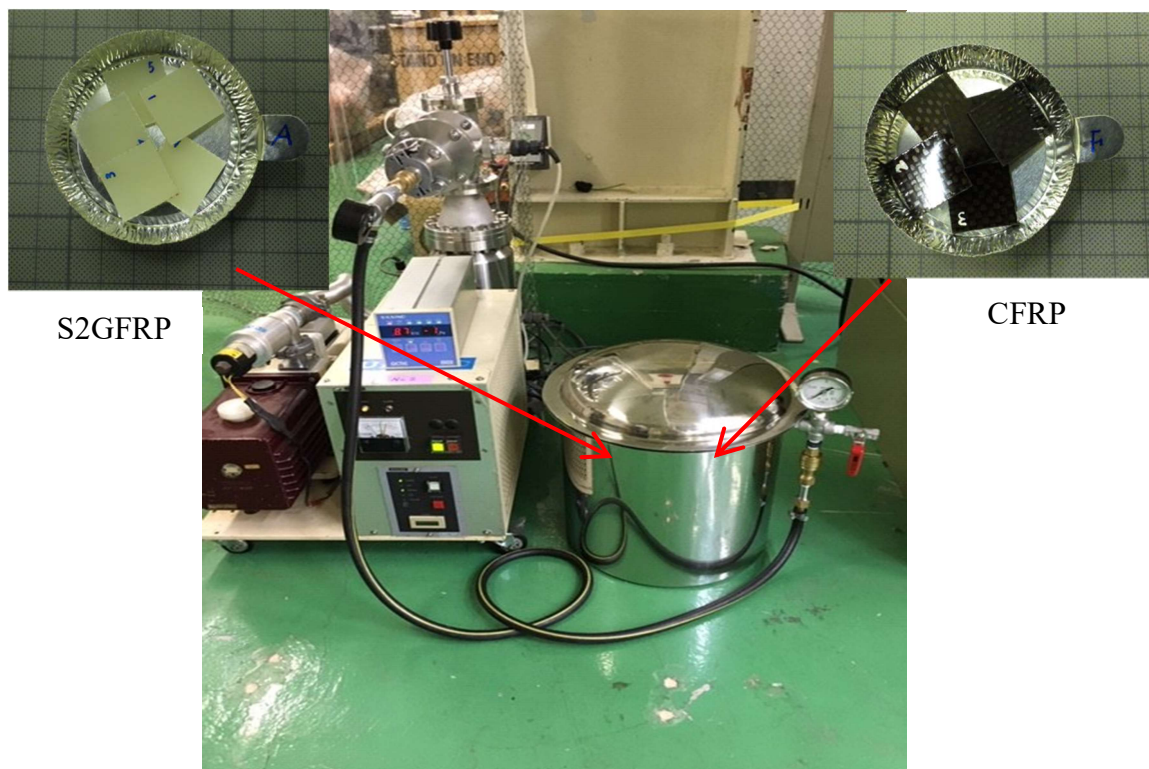


図 25 ターボ分子ポンプを用いた真空暴露試験

2) 開発した NAL 治具 ILSS 試験による層間せん断強度

測定は室温で、第三章で述べた方法で、各種層板からノッチ形状にした試験片で圧縮による層間せん断強度を試験速度 1.0mm/min で測定した。

3) 熱分析

樹脂や FRP の硬化性の評価として、DSC(示差走査熱量測定 : Differential scanning calorimetry)を用いた熱分析で、残存発熱量を測定した。

第二節 真空環境下における特性劣化

5.2.1 真空下における重量減少

1) 樹脂板の重量減少率

図 26 に樹脂板の真空下における重量減少率の結果を示す。図中白ひし形はビスフェノール A 型エポキシ/脂肪族アミン系と黒ひし形はそのアフターキュア材を示し、白丸はビスフェノール A 型エポキシ/芳香族アミン系を示し、黒丸はそのアフターキュア材を示している。また、白四角は多官能エポキシ/酸無水物系を示している。

脂肪族アミンや芳香族アミン硬化系のエポキシ樹脂は、重量減少率が 12 日で約 0.5 %あるが、それらをおよび多官能エポキシを用いた樹脂板は、重量減少がほとんどない。これは、架橋密度が小さい樹脂板は、真空下で未硬化の樹脂が蒸発していると考えられるが、架橋密度が高いアフターキュア材や多官能エポキシの樹脂版は、蒸発しにくいからであると考えられる。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、分子の両端に一つずつエポキシ基を持ち、それが開環重合することにより、三次元網目構造を作る。一方、本研究で用いた多官能エポキシ樹脂は、分子両端に 2 つずつエポキシ基を持つため、多官能エポキシ樹脂の方が架橋密度は高いことになる。

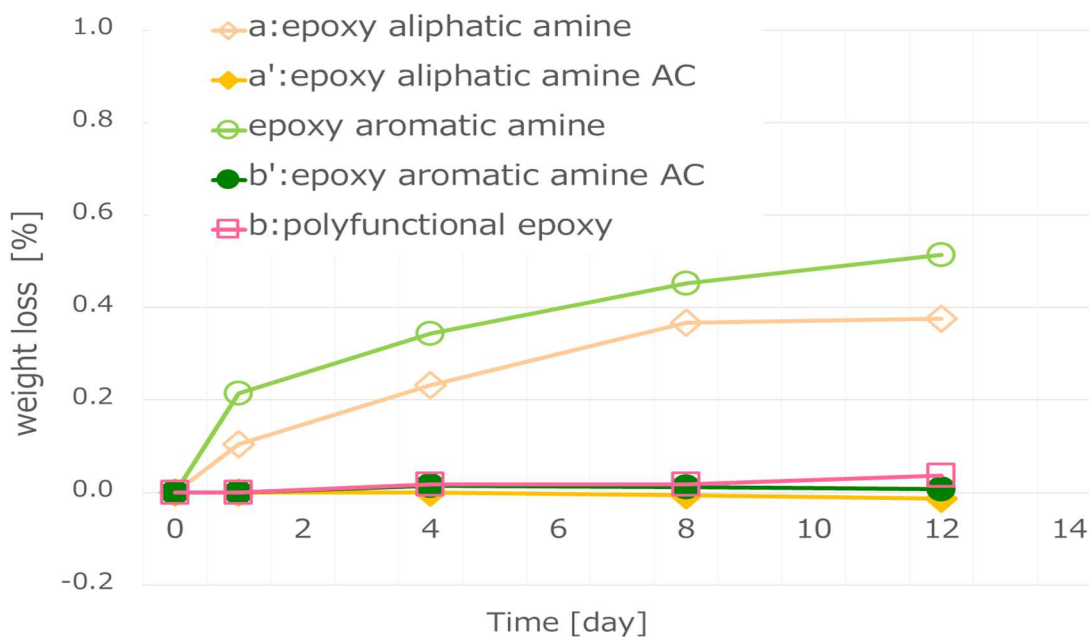


図 26 樹脂板による真空下における重量減少率

2) FRP の重量減少率

FRP の場合の重量減少率を測定した結果を図 27 に示した。

白丸は CF クロス/多官能エポキシ系と黒丸はそのアフターキュア材を示し、白ひし形は樹脂にシランカップリング剤を添加したサンプルを示している。

同様に、白四角は S2 クロス/多官能エポキシ系と黒四角はそのアフターキュア材を示し、黒ひし形は樹脂にシランカップリング剤を添加したサンプルを示している。

樹脂単体の場合、多官能のエポキシあるいはアフターキュアしたものには蒸発が見られなかった材料でも、FRP を製作した場合は、重量減少(樹脂の蒸発)が見られた。この現象は、繊維と樹脂の接着性に起因していると考えられる。この機構を確認するため、樹脂にシランカップリング剤を入れ、接着性を向上させた FRP も作製し、重量減少を測定した。それが白ひし形と黒ひし形である。確かに重量減少率は低下している。

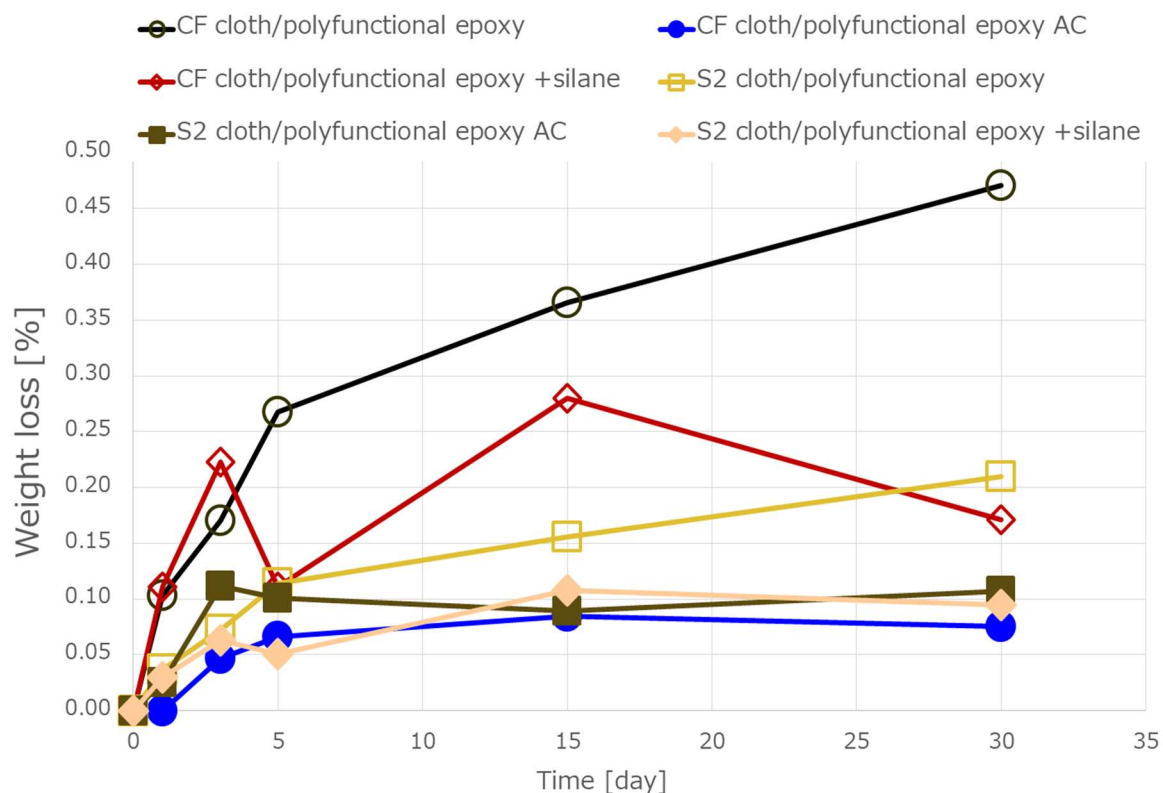


図 27 FRP の真空下における重量減少率

図 26 と図 27 を比較して見てみると、多官能エポキシの樹脂板のみでは、重量減少はほとんどなかったが、多官能エポキシをマトリックスとして FRP にした場合、30 日間の経時で約 0.5 %弱の重量減少率となっている。(図 27 の白丸：CF クロス/多官能エポキシ)

しかし、これをアフターキュアしたり(図 27 の黒丸)、樹脂にシランカップリング剤を入れた FRP(図 27 の白ひし形、黒ひし形)の場合は、重量減少が軽減している。これは、アフターキュアした FRP については、樹脂の硬化剤や低分子の物質が蒸発、すなわち、アフターキュアにより低分子量の未反応の分子が減少したため、重量減少が低減したと考える。また、シランカップリング剤入りの FRP については、繊維と樹脂の密着性・接着性の向上が重量減少の低減に効果的であったと言える。これらのことから、FRP にした場合の真空下での重量減少が起こる理由として、樹脂の硬化剤や低分子の物質が繊維と樹脂の界面や繊維束の中を通じて、蒸発したためと考えられる。

3) 照射後 CFRP の重量減少率

CFRP のアフターキュア前材料とアフターキュア実施材料を放射線照射後の重量減少率を測定した結果を図 28 に示した。

白丸は CF クロス/多官能エポキシの CFRP と、黒丸はそのアフターキュア品を示し、白四角は、その CFRP に 5 MGy の γ 線照射した CFRP と、黒四角は CFRP をアフターキュアしたものに 5 MGy の γ 線照射した試料を示している。

また、宇宙環境、ペイロードの観点で軽量化を想定し、試料は炭素繊維の複合材(CFRP)で照射実験を実施した。

図 27 と図 28 を比較して見てみると、照射した試料はアフターキュア有無に関わらず、いずれも重量減少が大きくなっている。具体的には、黒丸の CFRP アフターキュア品の 30 日間の経時で約 0.08 %の重量減少率に対し、図 28 の白四角(CF クロス/多官能エポキシ、照射品)と黒四角(CF クロス/多官能エポキシ アフターキュア、照射品)は、30 日間の経時で約 0.25 %となっている。

これは γ 線照射により、エポキシ樹脂の切断が起こり、分子量の小さい成分が発生し、これが蒸発したものと考えられる。

また、シランカップリング剤入りの CFRP について実験はできなかったが、繊維と樹脂の密着性・接着性の向上が、先の図 25 に示したように重量減少の低減に効果的

であったが、その放射線による照射の影響は不明であるため、本材料の宇宙用途として適正を有するかどうかを確認する必要があるが、今後の実験を予定している。

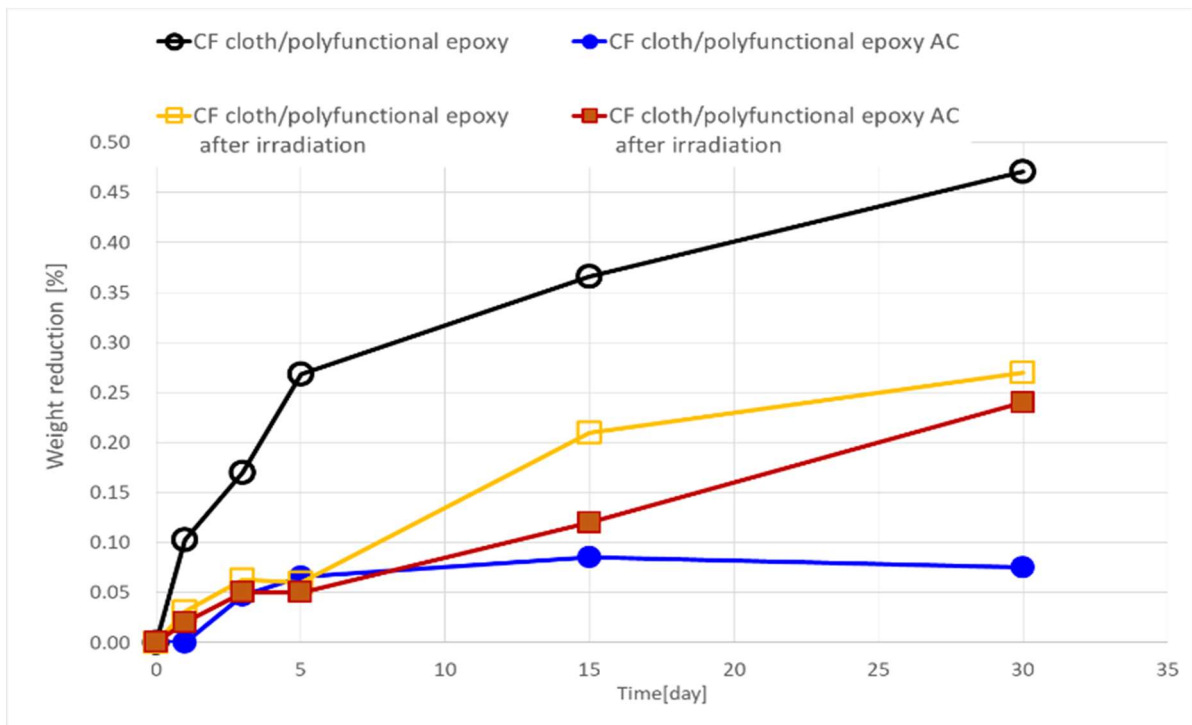


図 28 CFRP の照射後、真空下における重量減少率

5.2.2 層間せん断強度との関係

表 8 に炭素繊維クロスおよび S2 ガラス繊維と多官能エポキシで成形した FRP の層間せん断強度、残存発熱量、および 30 日後の重量減少データを示す。この表から、DSC で残存発熱がいずれも検出できていないことから、硬化はいずれの試料も十分であると言える。

そして、NAL 治具を用いた層間せん断強度(ILSS)は、アフターキュアしたものは値が変わらないが、シランカップリング剤を入れたものは値が向上しており、重量減少も低減している。これは、繊維と樹脂の接着性が向上したためで、それにより、繊維と樹脂の界面および繊維束の中を通じての真空による樹脂の蒸発が軽減したことが明らかになったと言える。

表 8 FRP の層間せん断強度、残存発熱量および重量減少率

Specimen	Weight loss (After 30days) 図 25	Remaining calorie [J/g]	ILSS using NAL jig
CF cloth/polyfunctional epoxy	1.38	Not Detected	38
CF cloth/polyfunctional epoxy AC	0.27	Not Detected	37
CF cloth/polyfunctional epoxy + silane	0.90	Not Detected	47
S2 cloth/polyfunctional epoxy	0.59	Not Detected	41
S2 cloth/polyfunctional epoxy AC	0.43	Not Detected	41
S2 cloth/polyfunctional epoxy AC + silane	0.35	Not Detected	58

第六章 総括

6.1 ILSS 試験法の開発

本報告では、ガラスクロスを用いた有機複合材料(GFRP)を製作し、この材料を対象にとNAL 治具を用いた新しい ILSS 測定方法を開発した。本方法は圧縮によりノッチ間に層間せん断破壊を誘起し、せん断強度を求める手法である。試験温度は、室温(RT)および液体窒素温度(LNT)とした。試験の結果、以下の事が明らかになった。

- (1)NAL 治具と目違い切り欠き試験片を用いた層間せん断試験を実施した。その試験結果から、一般的な ASTM による試験法よりばらつきが小さくかつ層間せん断強度として、より正確と推定できる値を得られることが明らかになった。
- (2)開発した NAL 治具 ILSS 試験の方法で層間せん断強度を得る場合、ノッチ間隔は亀裂が安定に進展する必要がある。このためのノッチ間距離は、本実験の試験片形状では 3~5 mm が適切と推定された。
- (3)LNT の試験結果では、常温硬化エポキシタイプの結果では、層間せん断強度が RT と比較して約 40 %向上した。これは想定されていた結果であるが、定量的に ILSS の増加の程度を評価できたことは、本研究で開発した層間せん断試験法の成果の一つであると言える。

6.2 層間せん断強度の改善

ガラス繊維や炭素繊維クロスに、エポキシ系樹脂を用いた各有機複合材料の積層板材料を対象に、シランカップリング剤の添加により、層間せん断強度が向上(特にLNT)する事が明らかになった。

(1)シランカップリング剤の効果

マトリックス樹脂に添加した試料は、添加していないものに比べて RT で 6~29 %、さらに LNT では 21~58 %、層間せん断強度が向上した。これはシランカップリング剤により、繊維と樹脂の接着性が改善されたためと考えられる。破断面の観察により、

樹脂が繊維に強固に付着している様子が伺えたことから確認できた。

(2) 基材の組織による効果の違い

基材の組織に依存してポリカルボジイミドの効果は、シランカップリング剤と異なることが明らかになった。朱子織には、シランカップリング剤の効果は低い、平織組織には効果が大きく、ポリカルボジイミドはその逆となる。これは、ILSS が界面破壊と凝集破壊のバランスで決定されるのであるが、シランカップリング剤は界面強度に、ポリカルボジイミドは樹脂自体の強度やじん性を向上させるため、織物構造へ異なる効果になったと推定される。

(3) マトリックスへのシランカップリング剤の添加

機械的特性を向上させる手段としての添加剤(シランカップリング)は、基材に塗布するよりマトリックス側に添加したほうが効果的であることが明らかになった。これは、従来の技術の観点からは導き出されない手法であり、本研究で見いだされた手法である。

6.3 真空環境下における FRP の劣化

本報告では、繊維とマトリックス樹脂を種々変えた有機複合材料(CFRP および S2-GFRP)を製作し、真空下における重量減少、熱分析、機械的強度の変化を検討した。また、CFRP にはγ線を照射し、その後、真空下における重量減少を測定した。さらに機械的強度として、本研究で開発された NAL 治具を用いた ILSS 試験を行い、以下の事が明らかになった。

(1) 樹脂版について、架橋密度が小さい樹脂板の真空下における重量減少率は大きい、アフターキュアしたものおよび多官能エポキシはほとんど重量減少しないことから、架橋密度の高い樹脂は真空下で蒸発しにくいと言える。

(2) FRP 板について、多官能エポキシの樹脂単体では重量減少は少ないが、FRP にすると重量減少が生じる。そしてアフターキュアしたものおよびシランカップリング剤入りの FRP は、それぞれ重量減少が低減した。これは、真空下で多官能エポキシ樹脂単体では蒸発しにくい、FRP にした場合、樹脂の硬化剤や低分子の物質が、繊維と樹脂の界面や繊維束の中を通じて蒸発したと推定される。このため、アフター

キュアでは低分子量の未反応の分子の減少、シランカップリング剤では繊維とマトリックスの接着性の向上が重量減少の低減に効果的であったと考えられる。

(3) 5MGy 照射後 CFRP の重量減少は、アフターキュア有無に関わらず照射前のアフターキュア材より多くなった。これはγ線照射により、エポキシマトリックスの切断が起こり、分子量の小さな分子が生成し、これが蒸発するものと考えられる。放射線環境下でマトリックス樹脂の蒸発が促進されることは、長期に真空と放射線にさらされる宇宙空間使用の FRP としては、問題となる可能性があることが明らかになった。本件、さらなる研究の継続を予定している。

(4) FRP 板での NAL 治具を用いた ILSS 試験の結果から、アフターキュアしたものは、アフターキュア前の値と変わらないが、シランカップリング剤入りの試料の ILSS は向上した。ILSS について、アフターキュアすることで樹脂そのものの架橋密度は高くなるが、繊維との接着性が特段向上せず ILSS は向上しない、一方、シランカップリング剤入りでは、繊維と樹脂との密着性・接着性が向上したため、ILSS は向上したと考えられる。

6.4 今後について

新たな層間せん断試験法の確立とそれに伴う高精度の ILSS の評価が可能になったことは、本研究の大きな成果と言える。その成果によってシランカップリング剤含有エポキシマトリックスを開発することができた。本手法は特別な装置も不要でありながら、大きく ILSS を改善できる手法であるため、その汎用性は大きいと考えられる。

今後は、本手法をせん断強度の信頼性評価法として確立させるとともに、放射線の照射前後によるシランカップリング処理剤の有無の効果、さらに液体窒素下での試験も計画しており、高性能有機複合材料の製造方法として技術確立を目指している。

さらに、本研究で開発した評価方法や製造方法を複合材料の設計に反映していくことで、材料としての信頼性向上が図れると考えられ、本研究で開発した手法は、その材料開発の方向性を示すものと考えられる。

引用文献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁：「エネルギー白書 2021」
- 2) T. Kajita: “Detection of neutrinos and cosmic-ray particles,”
Visualization Information 19(1999)13-18
梶田隆章：「Ⅲニュートリノや宇宙線をどのように見るか」可視化情報 19
(1999)13-1
- 3) T. Takahashi: “Space radiation imaging with x-rays and γ rays,”
RADIOISOTOPES, 53 (2004) 85-94
高橋忠幸「X線・ γ 線による宇宙放射線イメージング」(RADIOISOTOPES, 53, 85-
94(2004))
- 4) M. Hirai, S. Nishijima, Y. Toda: “Study on interlaminar shear strength
test method of fiber reinforced organic composite materials,” TEION KOGAKU
Vol. 57 No. X (2022)
平井正明、西嶋茂宏、戸田良彦：「繊維有機複合材料の層間せん断強度試験法に関する研究」, 低温工学 57 (2022)
- 5) K. Kobayashi, Y. Akiyama and S. Nishijima: “Irradiation effect of
insulating material for fusion superconducting magnets at extremely low
temperatures,” Journal of Physics:Conf.Series 897 (2017)1-6
小林 浩二、秋山 庸子、西嶋 茂宏：「極低温下での核融合超電導磁石用絶縁材
料の照射効果」 Journal of Physics:Conf.Series 897 (2017)1-6
- 6) R. Wang, Y. Shindo, K. Horiguchi and K. Sanada: “Double-notch interlaminar
shear strength of g-10cr glass-cloth/epoxy laminates at cryogenic
temperatures,” TEION KOGAKU 32 (1996)18-24
王 瑞、進藤裕英、堀口勝三、真田和昭：「極低温における織物ガラス-エポキシ積
層板 G-10CR の両面ノッチ層間せん断強度」低温工学 32 (1997)18-24
- 7) K. Sonoda, Y. Kaneda, S. Kim and K. Yoshino: “Effect of mechanical stress
on electrical insulating properties of glass fiber reinforced plastic at
cryogenic temperatures,” T. IEEE Japan, 108(1988) 97-102
園田克己、鎌田吉治、金 相賢、吉野勝美：「ガラス繊維強化プラスチックの極低温
における電気絶縁特性に及ぼす機械的応力の効果」, T. IEEE Japan, 108 (1988)
97-102

- 8) Y. Tsukazaki, S. Nishijima, T. Nishimura, S. Ueno, F. Sawa, H. Miyamoto, T. Okada, Y. Ohtani, A. Iwatani and K. Asano: "Irradiation effect on the inter-laminar shear strength of GFRPs at low temperature," TEION KOGAKU Vol. **31** No. 10 (1996) 512-517
塚崎雄一、西嶋茂宏、西浦徹也、植野 祝、澤 史雄、宮本英樹、岡田東一、大谷雄一、岩本晃史、浅野 清: 「GFRP 層間剪断強度の低温照射劣化」, 低温工学 31 (1996) 512-517
- 9) K. Nagashima, H. Tomi, T. Ohtsuka and K. Tanaka: "Study on relationship between ILSS and interlaminar fracture toughness of FRP," The Japan Society of Mechanical Engineers 47 (2005) 331-332
長嶋仁宏、登美博明、大塚貴弘、田中潔: 「繊維強化プラスチックの層間せん断強度と層間破壊靱性の関連性の検討」日本機械学会 47 (2005) 331-332
- 10) Prashanth Turla, S. Sampath Kumar, P. Harshitha Reddy and K. Chandra Shekar: "Interlaminar shear strength of carbon fiber and glass fiber reinforced epoxy matrix hybrid composite," IJREAT International Journal of Research in Engineering & Advanced Technology, 2 (2014) 1-4
- 11) Y. Shindo, R. Wang and K. Horiguchi: "Analytical and experimental studies of short-beam interlaminar shear strength of G-10CR glass cloth/epoxy laminates at cryogenic temperatures," Journal of Engineering Materials and Technology 123 (2001) 112-118
- 12) 社団法人 強化プラスチック協会: 「FRP 構造設計便覧」平成6年9月30日 初版発行

発表論文

- 1) 平井 正明, 西嶋 茂宏, 戸田 良彦 : 繊維有機複合材料の層間せん断強度試験に関する研究, 低温工学・超電導学会, Vol. 57 No. 3, p. 155-159 (2022)
- 2) 平井 正明, 西嶋 茂宏, 戸田 良彦 : 繊維有機複合材料の層間せん断強度向上に関する基礎研究, 低温工学・超電導学会, Vol. 57 No. 3, p. 160-167 (2022)

講演発表

- 1) 平井 正明, 西嶋 茂宏, 戸田 良彦 : 放射線環境に適合した複合材料(FRP)設計のための基礎研究(1B-p06), 2021年5月19日, 第101回 2021年度春季 低温工学・超電導学会, タワーホール船堀 + WEB
- 2) M.Hirai, S.Nishijima, Y.Toda : “New evaluation method for interlaminar shear strength of insulation materials in fusion and accelerator magnet” , The 12th International Forum on Magnetic Force Control(IFMFC2021), Online, Oct. 30, 2021
- 3) M.Hirai, S.Nishijima, Y.Toda : “Fundamental Research for Design of Composite Materials in Vacuum Environments, The 27th International Conference on MAGNET TECHNOLOGY(MT27), Hybrid Conference On-site and Online, Nov.17, 2021

謝 辞

本研究は福井工業大学大学院 西嶋研究室において行われたものです。

本研究を行うにあたり、終始心温まるご指導ならびにご鞭撻頂きました福井工業大学工学部教授 西嶋 茂宏先生に心から感謝の意を表します。また、本研究において、多大なるご助言、ご指導をいただきました福井工業大学工学部教授 砂川 武義先生に深く感謝いたします。

本研究において、実験にご協力いただき、試験装置、実験場所をご提供頂いた福井工業大学工学部教授 三島 史人先生に深謝いたします。

本研究において、 γ 線照射でお世話になりました大阪大学大学院工学研究科 秋山 庸子准教授に感謝いたします。

本研究にあたり、試験治具、試験片作製で支援、協力いただきました株式会社廣瀬製作所 社長 廣瀬 秀和氏、並びに有限会社丸山技研工業 社長 丸山 崇一氏にお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたりご支援、ご協力頂きました株式会社有沢製作所 専務執行役員 戸田 良彦氏に謝意を表します。

また、本研究において、日々の生活面含め私の心身を献身的に支えてくれた妻の真由美に感謝します。

最後に、研究のみならず、あらゆる面で協力とサポートして頂いたすべての方々に深く感謝いたします。

令和4年5月

平井 正明