シランカップリング処理したガラス繊維強化型樹脂 (GFRP) 厚肉板の曲げ強度に及ぼす電子線照射の効果

高田 啓 介^{1,*} 岩田 圭 祐^{2,*} 利根川 昭² 西 義 武^{1,2}

¹東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

²東海大学連合大学院理工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 4 (2010), pp. 269-273

© 2010 The Japan Institute of Metals

Effects of Electron Beam Irradiation on Bending Strength of Glass Fiber Reinforced Epoxy Polymer (GFRP) Thick Sheet Treated by Silane Coupling

Keisuke Takata^{1,*}, Keisuke Iwata^{2,*}, Akira Tonegawa² and Yoshitake Nishi^{1,2}

¹Department of Metallurgical Engineering, Graduate School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

²Doctoral Graduate School of Science and Technology, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

Effects of silane coupling treatment and electron beam (EB) irradiation on bending test of glass fiber reinforced epoxy polymer (GFRP) thick sheet were studied. EB irradiation increased the bending strength and its strain of GFRP thick sheet with silane coupling treatment. EB irradiation also enhanced the apparent hardening modulus ($d\sigma/d\varepsilon$) of bending deformation and increased the deformation energy of GFRP thick sheet with silane coupling treatment. The deformation energy depends on the strain improvement at the maximum bending stress of epoxy resin and glass fiber and the interfacial friction force.

(Received October 13, 2009; Accepted January 18, 2010)

Keywords: electron beam, irradiation, silane coupling, epoxy, glass fiber reinforced polymer, bending strength

1. 緒 言

ガラス繊維強化型樹脂(GFRP)は、様々な成型法が適用でき、生産性が高く、大量生産に向いていることから航空機産業からレジャー用品にまで幅広く応用されている¹⁾。しかし、ガラス繊維と樹脂間の接着強度が低いという欠点がある²⁾。もし、接着強度の向上が実現すれば GFRP の応用先の更なる拡大が見込める。

一方で、シランカップリング剤は分子内に有機材料、および無機材料と反応結合する官能基を同時に有する有機ケイ素化合物である。これを用いることにより、有機材料と無機材料の界面における接着強度が増加し、GFRP の強度が向上する³⁾。

本研究グループでは、シリカ系ガラスに電子線(EB)照射を行うとダングリングボンドが生成し^{4,5)}、強度やぬれ性が向上することを確認している^{6,7)}。さらに、広く航空機材料として使われている GFRP 薄板に EB 照射を行うと強度が向上することを確認している⁸⁾。しかしながら、GFRP の EB 侵入深さは 100 μm 程度である。そのため、成形後の GFRP に EB 照射を処理する際には、試料厚さに大きな制約を受け、厚い試料が作製できない。

そこで、本研究では、前処理としてガラス繊維に EB 照射を行い、さらに、シランカップリング処理し、最後に高分子と複合化し、GFRP 厚肉板の機械的性質を向上させることを目的とした。

2. 実 験 方 法

2.1 試料作製

本研究の試料は、ガラス繊維として日東紡製のチョップドストランドマット MC300A を、母材樹脂には日新レジン製のエポキシ樹脂を用いた。ガラス繊維の EDX による金属原子の質量分率は、Si : Ca : Al : Mg : Na = 45.2 : 38.6 : 14.6 : 1.0 : 0.6 であった。また、シランカップリング剤には信越化学製の KBM-603 N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランを使用した。

試料作成手順を以下に示す。

- (1) ガラス繊維マットを 150 mm 角に切断し、EB 照射を行った。
- (2) ガラス繊維マットをアセトンで洗浄した。
- (3) ガラス繊維マットにシランカップリング処理を施しエポキシ樹脂と複合化し、GFRP 厚肉板を作製した。
- (4) 曲げ試験片に加工し、大気圧、100℃(373 K)で1時間乾燥した。なお、試験片形状は 60 mm × 15 mm × 2 mm とした。

* 東海大学大学院生(Graduate Student, Tokai University)

2.2 EB 照射

EB 照射には EB 照射装置(榊岩崎電気, Type CB175/15/180 L)を用いた。EB 照射処理条件は加速電圧 170 kV, 照射電流 2.0 mA, EB 照射処理雰囲気は酸素濃度 400 ppm 以下の大気圧酸素雰囲気とした。窒素の流量は 1.5 L/s である。EB 照射は試料を 150 mm 角の純アルミニウムの試料ホルダ上に置き, これをベルトコンベアに載せ, 照射を行い, コンベアスピードを 10.0 m/min で処理した。温度の上昇を避けるため, 一回の照射時間を 0.23 秒と一定とした。照射直後における試料の表面温度は 50°C 以下であった。すなわち, EB 照射線量は, 照射回数を増加することにより照射線量を制御した。さらに, 試料であるガラス繊維の片面に EB 照射を行った。なお照射線量の校正は RCD (radiochromic dye) ナイロン線量計(FAR WEST TECHNOLOGY, FWT-60-00: 線量フィルム, FWT-92D: 吸光度測定用専用リーダー)を用いた。EB 照射による EB の侵入深さ D_{th} の算出式を式(1)に示す⁹⁾。

$$D_{th} = 66.7 V^{5/3} / \rho \quad (1)$$

$$V = (D_{th} \rho / 66.7)^{3/5} \quad (2)$$

ここで V は加速電圧(kV), ρ は密度(kgm^{-3})である。ここで, 試料に対する EB の侵入深さを求める場合, EB が EB 源から試料に到達するまでのエネルギー損失を考慮することが必要である。式(1)は電圧と距離の関数であることから式(2)を用いて, EB 通過に伴う電圧降下を電子行程距離とチタン薄板の厚さより算出し, さらに窒素ガス層についても同様に計算を行い, 試料表面での電位の算出を行った。本装置の EB 照射窓はチタン製(密度: 4540 kgm^{-3})であり, 厚さが $10 \mu\text{m}$ の薄板を使用している。また照射窓から試料間は 30 mm であり, 大気圧の窒素ガス(密度: 1.13 kgm^{-3})で満たされていることから, 電子の運動エネルギーはフィラメントより発生された熱電子の発生時の 170 kV から, 試料表面での 128 kV まで低下している。なお, 今回用いたガラス繊維の密度 ρ は 2540 kgm^{-3} である。これらの値から式(1)で計算すると, EB の試料ガラスへの侵入深さは $85.4 \mu\text{m}$ と計算される。さらに, Libby の提案による質量厚さの算出法を用いての侵入深さを式(3)より算出した¹⁰⁾。

$$l_0 = (1/15) V^{5/3} \quad (3)$$

ここで, $l_0 (\text{gm}^{-2})$ は質量厚さである。初期の加速電圧である 170 kV の入射電子に対する質量厚さは約 34.8 gm^{-2} と求まる。また, 式(2)の EB 通過に伴う電圧降下量から Ti 箔および N_2 ガス層の質量厚さ(1.78 gm^{-2} , 0.15 gm^{-2})を求める。入射電子に対する質量厚さから, Ti 箔および N_2 ガス層の質量厚さ差し引いて, その残りの値(32.8 gm^{-2})から試料内への侵入深さを評価した。さらに質量厚さから, 試料到達時の加速電圧を算出し, 式(1)にて EB の侵入深さを計算した結果, $129.2 \mu\text{m}$ である。

なお 1 回あたりの EB 照射線量は $0.043 \text{ kJg}^{-1} (1.13 \times 10^{13} \text{ em}^{-2} = 0.043 \text{ MGy})$ である。ここで, 金属材料に対する照射において一般的単位として用いられる単位時間あたりの電子数密度 $Ng [\text{e}(\text{m}^2\text{s})^{-1}]$ は次式で示す¹¹⁾。

$$Ng = DE / Cg \quad (4)$$

式中の, $DE (\text{Sv/s})$ が単位時間当たりの線量当量, $Cg [(\text{Sv/s}) / \{\text{e}(\text{m}^2\text{s})^{-1}\}]$ が線量当量率変換係数である。ここで, 本研究では 170 kV の加速電圧を用いており, この時の Cg は $0.1649 \times 10^{-13} [(\text{Sv/s}) / \{\text{e}(\text{m}^2\text{s})^{-1}\}]$ である。

2.3 強度評価方法

本研究では「繊維強化プラスチック曲げ特性の求め方」(JIS K 7017)を参考に, EB 照射処理の曲げ強度への影響について検討した。本研究で用いた曲げ試験は, 3 点曲げ試験を採用し, 試験機には, オートグラフ(榊島津製作所, AG-10E)を用いた。試験速度は 1 mm/min で行った。そして, 荷重と変位の測定結果から, 曲げ応力と曲げひずみを算出した。曲げ応力は式(4)により算出した。

$$\sigma^b = 3FL / (2bh^2) \quad (4)$$

式中の σ^b は曲げ応力(MPa), F は荷重(N), L は支点間距離(mm), b は試験片の幅(mm), h は試験片の厚さ(mm)である。さらに, 以下の式(5)より, 曲げひずみを算出した。

$$\varepsilon^b = 6S_i h / L^2 \quad (5)$$

式中の ε^b は曲げひずみ, S_i は変位(mm), h は試験片の厚さ(mm), L は支点間距離(mm)を示す。

一方, 材料の強度評価について検討するために破壊確率(P_f), 見掛けの硬化率の算出には破壊を伴わないため, 累積確率(P_e)を用いて検討を行った。 P_f , P_e の算出には式(6), (7)のメディアン・ランク法を用いた。

$$P_f = (I_s - 0.3) / (N_s + 0.4) \quad (6)$$

$$P_e = (I_e - 0.3) / (N_e + 0.4) \quad (7)$$

ここで, I_s と N_s はそれぞれ破壊順序数と破壊したサンプル総数である。なお, 破壊順序数とは曲げ試験結果を昇順にランク付けした各試料の順序数である。式中の 0.3 と 0.4 の定数は, 経験的に求められ, 広く用いられている¹²⁾。一方, I_s と N_s もそれぞれ見掛けの硬化率の順序数とサンプル総数である。これらの式は, 破壊や硬化が単純な機構であると仮定すると適用が可能であり, それ程サンプル数が多くなっても傾向をつかめる利点を持つ。なお, サンプル数は 1 条件 17 本とした。

2.4 電子スピン共鳴(ESR)測定

本研究では, EB 照射による試料に対する影響を調べるために ESR 装置(日本電子製, JES-FA200)を用いて, 終端原子間の非結合電子対を測定した⁴⁻⁷⁾。ESR より得られる結果は, 表面および内部の両方の情報を得るが, 内部の影響が強い。

ESR の測定条件は X-band(周波数: $9.4 \sim 9.5 \text{ GHz}$) 100 kHz の磁場変調で室温において行った。またマイクロ波の出力は 1 mW とし, 測定磁場は 317 mT から 327 mT までとした。なお, 試料は石英製試料管内に充填し測定を行った。

さらに, 非結合電子対数の測定には, 標準試料は TEM-POL[(4-ハイドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペロジン-1-オキシル), 089-04191, 和光純薬工業株]と MnO 中の Mn^{2+} を用いた。さらに, 非結合電子対数は, Mn^{2+} と TEMPOL より検出された ESR シグナルを 2 回積分した値

Fig. 1 Bending stress-strain curves at before and after EB irradiation dose.

と試料より検出された ESR シグナルを 2 回積分した面積の比より、試料内の終端原子間の非結合電子対の数を決定した。さらに、本研究では、この値を試料の体積で除した値を終端原子間の非結合電子対密度とした。

3. 結 果

3.1 複合処理による GFRP の曲げ応力-ひずみ曲線変化

Fig. 1 にシランカップリング処理前に 0.864 MGy の EB 照射を行った GFRP の曲げ応力-曲げひずみ線図を、未処理試料の線とともに示す。

この図より、EB 照射を行うと GFRP 厚肉板の曲げ破壊応力と未照射の 190 MPa から 205 MPa に向上し、変形抵抗率が 6.3 GPa から 6.6 GPa に向上したことが明らかとなった。一方、曲げ破壊ひずみは 0.036 から 0.032 と僅かに減少することが明らかとなった。

3.2 複合処理による GFRP の曲げ強度と曲げひずみの向上

Fig. 2 に $P_f = 0.04, 0.50, 0.96$ における GFRP 厚肉板の EB 照射線量と曲げ破壊強度の関係を示す。なお、0.04 は実験結果より算出した P_f の最小値、0.50 は実験結果より算出した P_f の中間値、そして、0.96 は実験結果より算出した P_f の最大値である。この図より、 $P_f = 0.5$ の場合、EB 照射を行うと、シランカップリング処理を施した GFRP は EB 照射線量 0.864 MGy にて曲げ破壊強度が未照射の 189 MPa から 203 MPa に向上したことが明らかとなった。一方、0.864 MGy 以上照射線量が増えると減少することが明らかとなった。

Fig. 3 に $P_f = 0.04, 0.50, 0.96$ における GFRP 厚肉板の EB 照射線量と曲げ破壊ひずみの関係を示す。この図より、 $P_f = 0.5$ の場合、EB 照射線量 0.432 MGy にて曲げ破壊ひずみが未照射の 0.037 から 0.039 に向上したことが明らかとなった。一方、0.432 MGy 以上照射線量が増えると減少することが明らかとなった。

Fig. 2 Changes in bending fracture stress of GFRPs against EB irradiation dose at each fracture probability.

Fig. 3 Changes in bending fracture strain of GFRPs against EB irradiation dose at each fracture probability.

4. 考 察

4.1 複合処理による GFRP の曲げ加工硬化係数の向上

見掛けの硬化率(平均変形抵抗率)は、曲げ応力-曲げひずみ曲線の結果から曲げひずみが 0.01 から 0.02 までの範囲の傾き($d\sigma/d\epsilon$)とした。Fig. 4 に $P_e = 0.04, 0.50, 0.96$ における GFRP 厚肉板の EB 照射線量と見掛けの硬化率の関係を示す。この図より、EB 照射線量 0.864 MGy, $P_e = 0.5$ において見掛けの硬化率が最大の 6.6 GPa を示したことがわかった。一方、さらに照射線量が増えると見掛けの硬化率は減少することが明らかとなった。

4.2 複合処理による GFRP の破壊変形エネルギー

破壊強度やその時のひずみは、硬化率が異なる材料では強度評価は困難である。そこで、硬化率が異なる材料の材料強度を評価するために、荷重-変位曲線の積分値から曲げ破壊までの曲げ変形エネルギーを算出した。Fig. 5 に $P_f = 0.04, 0.50, 0.96$ における GFRP 厚肉板の EB 照射線量と曲げ試験

Fig. 4 Changes in apparent hardening modulus ($d\sigma/d\varepsilon$) of bending deformation of GFRPs against EB irradiation dose at each cumulative probability.

Fig. 5 Changes in deformation energy at bending strength (E_b) force-displacement curve against EB irradiation dose at each fracture probability.

の荷重-変位曲線の積分値から求めた破壊変形エネルギーの関係を示す。この図より、 $P_f = 0.5$ の場合、EB 照射線量 0.864 MGy にて破壊変形エネルギーが最大の 0.58 J となることがわかった。

一方、0.864 MGy 以上に照射線量を増加させると、破壊変形エネルギーは減少することが明らかとなった。

4.3 ガラス繊維の ESR 測定結果と非結合電子対の形成

Fig. 6 に EB 照射前後での標準試料であるシリカガラス、およびガラス繊維の ESR 測定結果を示す。未照射の試料ではいずれも、明確な ESR シグナルは見られない。一方、EB 照射を行った全ての試料で ESR シグナルの存在が確認できる。このため、EB 照射が各試料中に、末端原子間に存在する非結合電子対が存在する可能性を見出した。

Fig. 7 にガラス繊維の末端原子間に存在する非結合電子対密度と EB 照射線量の関係を示す。この図より EB 照射線量が増加するとこれらの電子対が増加することがわかった。

Fig. 6 ESR signals of glass fiber and silica glass before and after EB irradiation.

Fig. 7 Change in density of dangling binds of GFRPs against EB irradiation dose.

4.4 非結合電子対の形成と機械的性質

ガラス繊維の ESR シグナルは、シリカガラスの ESR シグナルとは明らかに異なることがわかった。これは、末端原子間の非結合電子対が存在する可能性を示唆している。いずれにしても、Si-O 結合 (794 kJ mol^{-1}) より弱い Ca-O 結合 (398 kJ mol^{-1}) が EB 照射による弾き出し損傷により切れ、非結合電子対が形成し、表面が活性化し、カップリング処理が促進される可能性が高い^{7,13)}。これによりガラス繊維と樹脂間の接着強度が向上し、曲げ強度が向上した可能性が高いと考察した。

なお、EB 未照射および低照射線量域ではシランカップリング処理の過程で発生する生成水が曲げ強度を下げる可能性があるが、0.864 MGy 以上の照射では生成水が外部に放出されたと考えると、シランカップリング処理による曲げ強度の向上を説明できる。

一方、1.728 MGy 以上の EB 照射線量にて曲げ強度や破

壊変形エネルギーが減少している。これは、過剰な EB 照射によりガラス繊維が損傷したためと考えられる。

5. 結 言

本研究では、EB 照射とシランカップリング処理を行ったガラス繊維を用い、ガラス繊維強化高分子 (GFRP) 厚肉板を作製し、曲げ試験で静的強度評価を行った。その結果、以下の事象が明らかとなった。

(1) EB 照射とシランカップリング処理を施した GFRP 厚肉板の曲げ破壊強度が EB 照射線量 0.862 MGy にて向上すること、および照射線量 0.432 MGy にて破壊ひずみが向上することが明らかとなった。

(2) EB 照射とシランカップリング処理によって見掛けの硬化率 ($d\sigma/d\varepsilon$) が照射線量 0.864 MGy にて向上することが明らかとなった。

(3) 曲げ荷重-曲げ変位曲線の積分値から算出した曲げ変形エネルギーは、EB 照射線量 0.864 MGy 以下のとき向上することが明らかとなった。

(4) EB 照射によってガラス繊維にダングリングボンドを含む欠陥状自由体積が発生することが明らかとなった。これにより、ガラス繊維表面が活性化し、カップリング処理が促

進される可能性が高い。すなわち、ガラス繊維-カップリング剤間のぬれ性が向上し、強度が向上したと説明した。

文 献

- 1) D. Hull: *An Introduction to Composite Materials* (in Japanese: *Hukugouzairyou nyuumon*), (Baihuu kan, 1984) pp. 4-8.
- 2) D. Hull: *An Introduction to Composite Materials* (in Japanese: *Hukugouzairyou nyuumon*), (Baihuu kan, 1984) pp. 34-44.
- 3) M. Yamaya: JETI **39** (1991) 97-100.
- 4) D. L. Griscom and E. J. Friebele: Radiat. Eff. **65** (1982) 303-312.
- 5) D. L. Griscom: The Centennial Memorial Issue of the Ceram. Soc. Japan **99** (1991) 923-942.
- 6) K. Iwata, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Japan Inst. Metals **70** (2006) 840-844.
- 7) K. Oguri and Y. Nishi: Mater. Trans. **45** (2004) 1346-1349.
- 8) Y. Nishi and H. Kobayashi and M. Salvia: Mater. Trans. **48** (2007) 1924-1927.
- 9) R. Christenhusz and L. Reimer: Z. Angew. Phys. **23** (1967) 396-404.
- 10) W. F. Libby: Anal. Chem. **19** (1947) 2-6.
- 11) N. Tsoufanidis: *Measurement and Detection of Radiation* (in Japanese: *Housyasen Keisoku no riron to ensyuu*), (Gendai Kougakusya, 1983) pp. 543-552.
- 12) T. Nishida and E. Yasuda: *Evaluation of Dynamic Properties of Ceramics* (in Japanese: *Ceramics no rikigaku tokusei hyouka*), (Nikkan Kogyo Shimbun Sha, 1986) pp. 50-51.
- 13) J. B. Pedley and E. M. Marshall: J. Phys. Chem. Ref. Data **12** (1983) 967-1031.