極低温熱サイクル疲労を受ける平織炭素繊維布強化複合材料への フィラー充填が窒素ガスのリーク防止に及ぼす影響[†]

民秋 実* 藤井 透** 大窪 和也**

Leak Prevention of Nitrogen Gas for Plain Woven CF/Epoxy Composites by Filling Nanofiller under Cryothermal Fatigue

by

Minoru TAMIAKI*, Toru FUJII** and Kazuya OKUBO**

Carbon fiber reinforced plastics (CFRP) are widely used as structural components and are regarded as the major candidates for reducing the structural weight. Especially, application of CFRP to the cryogenic liquid fuel tanks is one of the most yearnings for achieving the drastic weight reduction. To apply CFRP for the fuel tank instead of the aluminium alloy, behaviors of CFRP such as fuel leakage or gas permeation under the cryogenic temperature should be cleared. The purpose of this study is to improve the nitrogen gas permeation properties of Plain-Woven CFRP. To improve the permeation properties of CFRP (V-CFRP), the nanoclay filler, which is montmorillonite is compounded (M-CFRP). The leakage pathway of nitrogen gas through the laminates is also revealed in order to identify the major factor of leakage. The leak rate of CFRP after cryothermal fatigue tests was increased as cyclic number increases. This is because that the interfacial debonding and micro cracks were initiated in CFRP due to cryothermal cycling. The increase of leak rate due to crack initiation was significantly higher than that due to the nitrogen diffusion through the matrix. The micro crack density and crack length of M-CFRP were improved compared to V-CFRP. This is because that the fracture toughness of epoxy resin improved by filling the montmorillonite. Therefore, the leak rate of M-CFRP was decreased, and the permeation properties can be improved by filling montmorillonite. The velocity of diffusion of M-CFRP until reaching steady leakage was lower than that of V-CFRP. It should be said that the montmorillonite, which is the inorganic material plays the role of the obstacle for nitrogen molecule.

Key words:

CFRP, Cryothermal fatigue, Nanoclay filler, Leak test

1 緒 言

構造の軽量化は、航空機、宇宙機(ロケット、衛星)に代表される航空宇宙分野から、身近な自動車、バイクなどの輸送用機器において重要な問題である。特に航空宇宙分野で使用される材料は、より軽量で、かつ高強度、高耐熱性を有する事が必要とされる。近年では、これまで使用されてきた金属材料に置換する形で、複合材料が使用される割合が増加している。その中でも炭素繊維強化エポキシ複合材料(CFRP)は、その優れた比強度、比剛性から金属材料に代わる材料として注目されている。CFRPを、航空宇宙機の燃料タンクに利用する場合、液体燃料は極低温であるため、力学的な外力の負荷以上に環境温度の変化による材料の損傷を考える必要がある¹⁾。また、材料内部に生じる損傷は、タンク材に最も重要な耐リーク特性を低下させる危険性も考えられる。これまで燃料タンク材として CFRP を対象としたリークやき裂発生に関する研究は数多くなされているが^{2)~10)}、耐リーク特性に関しては、荷重やき裂の影響を直接的にリーク量に結びつけた研究が多く、詳細なリーク経路を特定し、リー

ク発生メカニズムを明らかにしたものはない。

そこで本研究では、平織 CFRP が極低温熱サイクルを受ける事により微小き裂が生じる場合の窒素ガスのリーク挙動およびリーク経路を特定すると共に、材料中を透過する窒素ガスのリーク量を低減する方法を提案する。さらに、リーク量の低減メカニズムを明らかにする事で、本研究で想定する液体窒素の充填用途のために使用される平織 CFRP を主材質とする燃料タンクの設計指針を提示する事を目的とする。

2 実験方法

2.1 供試材料および試験片

2.1.1 平織 CFRP 平織 CFRP 試験片の強化材には平織炭素繊維布(三菱レイヨン: PYROFIL TR3110M)、母材にはビスフェノール A 型エポキシ樹脂(ペトロケミカルス(株): E-828)を用いた。エポキシ樹脂の硬化剤には脂環式ポリアミン(ジャパンエポキシレジン(株): JER キュア 113)を用いた。ハンドレイアップ法を用いて平織炭素繊維布 9 枚を積層(繊維体積含有率 Vf: 50.4%)し、圧力を加えながら

[†] 原稿受理 平成26年10月6日 Received Oct.6,2014 ©2015 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 鈴鹿工業高等専門学校 機械工学科 〒510-0294 鈴鹿市白子町

Dept. of Mechanical Engineering SUZUKA National College of Technology, Shiroko-cho, Suzuka, 510-0294

** 正 会 員 同志社大学理工学部 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷、

Faculty of Science and Engineering, Doshisha Univ, Tatara miyakotani, Kyotanabe, 610-0394

120℃で4時間硬化させた後、徐冷した。こうして得られた厚さ2mmの積層板を、炭素繊維布の一方の繊維束方向が試験片長手方向と一致するように幅20mm、長さ150mmの短冊形に切り出した後、60℃の電気炉内で4時間の後硬化処理を施した。試験片長手方向の繊維束を縦繊維束と呼び、縦繊維束と垂直をなすもう一方の繊維束を横繊維束と呼ぶことにする。

2.1.2 フィラー材料 フィラー材としてモンモリロナイト(白石工業(株): New D ORBEN(有機ベントナイト))を重量含有率で1wt%, 3wt%, 5wt%母材のエポキシ樹脂に充填した。モンモリロナイトは、粘土鉱物の層状フィラーとして、ナノ分野で広く研究対象とされているナノフィラーの一種である¹¹⁾。また、形状は層状を有するため表面積が極めて大きく、樹脂との接触面積が大きいという特徴を持つ。一方で、有機溶剤に添加した場合、その粘度が著しく高くなるため、分散性に問題がある。そこで、樹脂への分散性を改善するため、カチオン性有機化合物とイオン交換反応させたモンモリロナイトを使用した。また、モンモリロナイトを樹脂へ均一に分散させるため、圧力ホモジナイザー((株)エスエムテ)を用いた。樹脂内に混入した気泡は真空脱泡器を用いて十分脱泡した。

2.2 実験方法

2.2.1 極低温熱サイクル疲労試験 極低温熱サイクル疲労試験¹²⁾は、常温環境(23℃±1℃)→極低温環境(-196℃)→高温環境(127℃)→常温環境(23℃±1℃)を1サイクルとし、最大10サイクルの熱サイクルを試験片に与えた。冷却時の温度変化は-20℃/sec、加熱時の温度変化は3℃/sec、各温度での保持時間は90secである。熱サイクル疲労試験後の試験片について、長手方向に対して垂直の断面(cross section)を切り出し、バフ研磨を行った後、光学顕微鏡により内部損傷を観察し、同時に微小き裂も計数した。

2.2.2 窒素ガスリーク試験 本研究で使用したリーク試験機の概略図をFig.1に示す。リーク試験では、窒素ガス圧力を3MPaの正圧(ゲージ圧)に設定し、その時間的圧力低下を圧力変換器((株)昭和測器: HVU-5MPa 形圧力変換器 定格5MPa)を用いて検出した。実質的には、3MPaの窒素ガス封入圧力と大気圧との差圧式リーク試験である。リーク試験に用いた試験片は平板の試験片を直径33mmの円形に加工したものを使用した。一つの試験片に対する試験時間は24時間である。加圧初期の断熱変化や容積変化の影響による圧力変動を考慮して、リーク試験により得られたリーク量から加圧初期に生じる圧力変動によるリーク量を差し引いた値を真のリーク量とした。窒素ガスのリーク量は、測定した圧力から次式により算出した。

$$Q(t) = V \times \frac{\Delta P}{1.013 \times 10^5} \times \frac{60}{t} \quad (1)$$

Fig.1 Leak testing apparatus.

ここで、 t は時間[sec]、 $Q(t)$ は時間 t におけるリーク量[Pa・m³/sec]、 V は容器内を占める窒素ガスの体積[m³]、 ΔP は初期圧力と時間 t における圧力の差圧[Pa]を表す。なお、 1.013×10^5 は標準状態における大気圧[Pa]である。

試験器に封入された窒素ガスの圧力を圧力変換器により電圧に変換し、サンプリング周波数1Hzでデータロガーを介してコンピュータに転送し記録した。

3 実験結果および考察

3.1 極低温熱サイクル疲労を受けたCFRPのリーク挙動

極低温熱サイクル疲労を受けた平織CFRPの窒素ガスリーク試験結果をFig.2に示す。ここで、Fig.2の縦軸：Leak rateは、単位時間当たりに試験片板厚方向を通過する窒素ガスのリーク量であり、定常リーク量は、1時間当たりのリーク量が5%以下となる値と定義した。

Fig.2より、極低温熱サイクル疲労を与えた平織CFRPの定常リーク量は多少のばらつきはあるものの、極低温熱サイクル数の増加につれて大きくなる傾向がある。無負荷の定常リーク量に比べ10サイクル後の定常リーク量は約2倍に大きく増加している。また、10サイクルの極低温熱サイクル疲労試験後の試験片の内部損傷状態をFig.3に示す。Fig.3より、繊維/樹脂界面のはく離が確認でき、縦繊維束と横繊維束の交差部にも層間のはく離(疑似層間のはく離)が生じていた。このことから、極低温熱サイクル疲労により平織CFRP内部には損傷が生じ、この内部損傷がリーク特性に影響を及ぼしているといえる。

Fig.2 Nitrogen diffusion of V-CFRP.

Fig.3 Internal damage states of V-CFRP after 10cycle.

3.2 フィラー充填平織 CFRP のリーク挙動

通常の平織 CFRP(以下, V-CFRP と呼ぶ)および、フィラーとしてエポキシ樹脂に 3wt%のモンモリロナイトを充填した平織 CFRP(以下, M-CFRP と呼ぶ)を用いてリーク試験を行った。Fig.4 に V-CFRP および 3wt%M-CFRP の定常リーク量と極低温熱サイクル数の関係を示す。ここで、縦軸の各定常リーク量は V-CFRP の 0 サイクルにおける定常リーク量(Fig.4 中の破線)で無次元化している。Fig.4 より、V-CFRP のリーク試験結果と同様に極低温熱サイクル数の増加に従って 3wt%M-CFRP の定常リーク量も増加していることがわかる。しかしその増加量は、V-CFRP に比べて 3wt%M-CFRP の方が小さい。また、各極低温熱サイクル数において V-CFRP の定常リーク量と比較すると、3wt%M-CFRP の定常リーク量は減少していることがわかる。このことから、エポキシ樹脂にモンモリロナイトを充填することで平織 CFRP の耐リーク特性を向上させることができるといえる。

Fig.4 Nitrogen diffusion of V-CFRP and M-CFRP.

3.3 リーク主要因の特定

Fig.2 および Fig.4 に示した通り、極低温熱サイクル疲労を受けた V-CFRP および M-CFRP の定常リーク量は増加した。

Fig.5 Variety of micro cracks after cryothermal fatigue.

一方、V-CFRP および M-CFRP のリーク試験において、0 サイクルの試験片に関して、極低温熱サイクル疲労を与えておらず材料内部に損傷が無いに関わらず、リークが生じた。一般に巨視的な孔のない均一構造の材料の両表面が、異なる圧力もしくは濃度の物質に接している場合、材料中に物質透過が生じるため、母材樹脂中へ窒素ガス分子の透過が生じたと考えられる。リークの主要因について、極低温熱サイクルを受けた平織 CFRP のリーク経路は、微小き裂により形成される空間経路と考えた。極低温熱サイクル疲労を受けた V-CFRP の材料内部を光学顕微鏡により観察した Fig.3 からわかるように、V-CFRP の材料内部には繊維/樹脂界面のはく離および微小き裂(マトリクスクラック)に代表される微視的損傷¹¹⁾が生じている。Fig.5 に代表的な微小き裂の模式図を示す。極低温熱サイクルを受けた試験片に最も多く観察された Type A の微小き裂は、繊維/樹脂界面に対して垂直方向、繊維の半径方向に進展していた。このような微視的損傷の影響により、極低温熱サイクル数の増加に伴い定常リーク量が増加したと考えた。

3.4 耐リーク特性に関わる有き裂 CFRP へのモンモリロナイト充填効果

Fig.6 に、極低温熱サイクル疲労試験により発生した V-CFRP および 1wt%、5wt%M-CFRP 内部の微小き裂密度と極低温熱サイクル数の関係を示す。ここで、微小き裂密度は試験片有効断面積 40mm²における各層の繊維束内に発生した微小き裂長さを表す。Fig.6 から、極低温熱サイクル数の増加と共に微小き裂密度は増加するが、その増加量は V-CFRP に比べて M-CFRP の方が約 50%程度低いことがわかる。

Fig.6 Crack density of CFRP after cryothermal fatigue.

Fig.7 に、微小き裂長さの平均値と極低温熱サイクル数との関係を示す。微小き裂の連結が生じないことを仮定した場合、7 サイクルにおける微小き裂長さと 10 サイクルにおける微小き裂長さの差を極低温熱サイクル疲労による微小き裂の進展量と考えると、微小き裂長さは V-CFRP で約 $10.6\mu\text{m}$ 、M-CFRP で約 $5.4\mu\text{m}$ だけ増加しており、M-CFRP の微小き裂の進展長さが約 50%、小さいことがわかった。

V-CFRP に用いたエポキシ樹脂 (V-Resin) と、これにモンモリロナイトを 1wt%, 3wt%, 5wt% 充填したエポキシ樹脂 (M-Resin) を幅 10mm、長さ 40mm、厚さ 2mm に加工し、カッターナイフを用いて長さ 1.5~2mm の初期き裂を導入した試験片を各 5 本用意し、変位速度 1mm/min でモード I 破壊じん性試験を行った。これにより得られた応力拡大係数 K_{IC} を Fig.8 に示す。Fig.8 からわかるように、樹脂の破壊じん性値はすべての含有率において増加し、3wt%M-Resin で増加量約 96.5% と最大となった。両者の破面を SEM により観察した結果を Fig.9~11 に示す。V-Resin の破面は非常に滑らかで平坦であり、試験片に脆性的な破壊が生じたと考えられた。一方、M-Resin の破面は V-Resin と全く異なり、表面は粗く、多くの cavity が確認できた。この cavity は、樹脂試験片の成形時に内部に生

Fig.7 Micro crack length after cryothermal fatigue.

Fig. 8 Stress intensity factor of epoxy resin.

Fig.9 SEM photograph of 1wt%M-Resin after fracture toughness test.

Fig.10 SEM photograph of 3wt%M-Resin after fracture toughness test.

Fig.11 SEM photograph of 5wt%M-Resin after fracture toughness test.

じたボイドによるものとも考えられるが、モンモリロナイトの重量含有率の増加に伴い、cavityの量も増加していることから、破面上におけるモンモリロナイトの凝集体もしくは小片の残存により形成されたものと考えられる。各含有率のM-Resinの破面を見ると、1wt% M-Resinの破面には、き裂の進展方向に沿って浅いリバーパターンが見られた。重量含有率の増加に伴って、3wt%、5wt% M-Resinの破面にはマルチプル破壊の痕跡が確認でき、ミクロレベルでき裂の進展方向が変化したと考えられる。このため、破壊の過程において大きな破壊じん性値が得られたと考えた。特に高含有率のM-Resinのうち、3wt% M-Resinの破面には均一なcavityの存在が確認された。一方5wt% M-Resinの破面には1wt% M-Resinの破面に観察された様な浅いリバーパターンが形成された部分も見られた。これらのことから、Fig.8のような破壊じん性値の大小関係が生じたと考えた。

以上より、母材樹脂にモンモリロナイトを充填することにより破壊じん性値が向上し、熱サイクル数の増加に伴う微小き裂の進展を抑制できることがわかった。微小き裂の進展抑制効果は、リークの主要因である母材樹脂中のマトリクスクラックによる空間経路の形成を防ぐ働きを持ち、この効果により、エポキシ樹脂へのモンモリロナイトの充填が、平織CFRPの耐リーク特性を向上させたと考えた。

3.5 モンモリロナイトの充填により形成される界面

複合材料の損傷や破壊を考える場合、その多くは材料の複合化により生じる界面を起点として生じる。このため多くの場合、界面の存在は複合材料にとってマイナスの効果を与えるものと考えられている。本研究においても、母材樹脂にモンモリロナイトを充填することにより、微小き裂の進展抑制効果が得られ、平織CFRPの耐リーク特性は向上するが、一方で、モンモリロナイトの充填は母材樹脂中に新たな界面を形成することになる。

本研究で使用したモンモリロナイトはナノオーダーのフィラー材料である。Fig.12に示すモンモリロナイトを5wt%充填したM-CFRPの材料内部の光学顕微鏡写真における樹脂リッチ部に見られる黒い異物がモンモリロナイトである。写真上に目視で観察できる程度の大きさのものは全てその凝集体であると考えられる。各含有率で見ると、この凝集体の存在する割合は含有率の増加に伴い大きくなる傾向がみられた。しかし、いずれの含有率のM-CFRPにおいても、極低温熱サイクル疲労試験後の試験片内部に生じた損傷には、モンモリロナイトとエポキシ樹脂の界面はく離は見られなかった。このことから、含有率の増加に伴いモンモリロナイトの凝集体の割合は増加するものの、材料の機械的、熱的特性に影響を及ぼすほどの大きな欠陥としての働きは無いと考えられる。また、モンモリロナイトはエポキシ樹脂と非常にミクロなオーダーで高い接着性・吸着性を有していることも、界面の形成による材料への悪影響があまりないという点で有効で

Fig. 12 Internal state of M-CFRP (5wt%).

ある。

3.6 モンモリロナイト充填による拡散経路の変化

高分子材料は有機物であり、分子鎖が自由運動することのできる自由体積を持つ。一方、無機物は一般的に特定の結晶格子により成っており、自由体積を有さない。このため、窒素ガス分子が高分子内を透過・拡散する際に、無機物フィラーであるモンモリロナイトは、ケイ酸四面体とアルミナ八面体から成る結晶構造を有することから、障害物の役割を果たすと考えられる。モンモリロナイトが窒素ガス分子の透過に際し障害物となれば、同一時刻におけるV-ResinおよびM-Resinの透過速度に影響を及ぼす。透過現象がFickの拡散方程式により説明できると考えると¹³⁾、モンモリロナイトを充填することで透過係数が減少するため、定常状態における透過速度はモンモリロナイトの含有率の増加に伴い増加し、拡散初期においては減少する。これは、モンモリロナイトを充填することでエポキシ樹脂内に形成された界面の存在が原因である。モンモリロナイトの形状は板状であり、圧力ホモジナイザーを用いたことで樹脂内に均一に分散していると考えられる。エポキシ樹脂内の窒素ガス分子の拡散経路は、拡散初期においては、モンモリロナイトを透過することのできない窒素ガス分子は、それを避けるような経路をとりながら高分子内を拡散していくと考えた。

4 結 言

極低温熱サイクル疲労を受ける平織CFRPの耐リーク特性の向上を目的として、リーク経路を特定することによりリークの主要因を明らかにし、モンモリロナイトを充填することの効果を検証した。以下、本研究において得られた結果を示す。

- (1) 平織CFRPの母材であるエポキシ樹脂にモンモリロナイトを充填することにより定常リーク量は減少する。
- (2) 極低温熱サイクル疲労を受けた平織CFRPに生じるリークの要因は、窒素ガスの母材樹脂内への透過現象と微小き裂による空間経路の形成である。この内、リー

クの主要因となるのはき裂(マトリクスクラック)による空間経路である。

- (3) モンモロロナイトを充填することにより樹脂の破壊じん性値は向上し、極低温熱サイクル疲労に伴う微小き裂の進展が抑制される。この効果により、き裂が生じる高負荷環境下においてモンモロロナイト充填平織 CFRP の耐リーク特性は向上する。
- (4) 無き裂材に生じるリークの原因である窒素ガスの透過は、モンモロロナイトの充填により抑制することができる。これは、拡散初期における透過速度の抑制効果によるものである。

参 考 文 献

- 1) S. Kumagai, Y. Shindo, K. Horiguchi and D. Shinohe, "Evaluation of the cryogenic mechanical properties of CFRP woven laminates", *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.66, No.6, pp.657-661, (2002).
- 2) K. Tanaka, "Mechanics approach to small fatigue crack propagation", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part A*, Vol.54, No.497, pp.1-7, (1988).
- 3) H. Ikuno, S. Towata, S. Yamada and Y. Awano, "Thermal fatigue, thermal expansion and mechanical properties of pitch-based carbon fiber reinforced 7075 aluminum alloy", *Journal of Japan Institute of Light Metals*, Vol.44, No.7, pp.379-384, (1994).
- 4) T. Ishikawa, H. Fukunaga and K. Ono, "Design method of composite laminates with a controlled coefficient of thermal expansion", *TETSU-TO-HAGANE*, Vol.75, No.9, pp.1440-1447, (1989).
- 5) T. Yokozeki, T. Aoki and T. Ishikawa, "Matrix crack accumulation behavior in multiple plies of CFRP laminates", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.31, No.1, pp.31-37, (2005).
- 6) S. Ogihara, T. Ishiguro, A. Muto, S. Kobayashi, N. Takeda and A. Kobayashi, "Experimental characterization of matrix cracking behavior in CFRP cross-ply laminates under thermal cycle loading", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.28, No.3, pp.93-102, (2002).
- 7) G. Lubineau, P. Ladeveze and D. Violeau, "Durability of CFRP laminates under thermomechanical loading: A micro-meso damage model", *Composites Science and Technology*, Vol.66, pp.983-992, (2006).
- 8) S. Kobayashi, K. Terada and N. Takeda, "Evaluation of long-term durability in high temperature resistant CFRP laminates under thermal fatigue loading", *Composites: Part B*, Vol.34, pp.753-759, (2003).
- 9) B. Qi, Q. X. Zhang, M. Bannister and Y.-W. Mai, "Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives", *Composite Structures*, Vol.75, pp.514-519, (2006).
- 10) T. Yokozeki, T. Yamagata and T. Ogasawara, "Research on the damage behaviors of CFRP laminates with polymer films for cryogenic tank application", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.34, No.1, pp.3-13, (2008).
- 11) Z.-d. Wang, J.-J. Lu, Y. Li, S. Y. Fu, S.-q. Jiang and X.-X. Zhao, "Studies on thermal and mechanical properties of PI/SiO₂ nanocomposite films at low temperature", *Composites: Part A*, Vol.37, pp.74-79, (2006).
- 12) J. F. Timmerman, M. S. Tillman, B. S. Hayes and J. C. Seferis, "Matrix and fiber influences on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites", *Composites: Part A*, 33, pp.323-329, (2002).
- 13) T. Yokozeki, T. Aoki, Y. Hayashi and T. Ishikawa, "Effects of loads and damages on the gas diffusivity of CFRP laminates", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.28, No.4, pp.134-139, (2002).