

繊維強化プラスチックの低温物性

Mechanical Properties of Fiber Reinforced Plastics under Low Temperature Conditions

この論文は極低温機器に使用される、各種繊維強化プラスチックの機械的性質について検討したものである。液体窒素温度 -196°C と室温で、引張り特性と熱収縮を測定した。

有機繊維強化プラスチックは、プラスチック単体とほぼ同じ特性である。金属繊維強化プラスチックは、 -196°C で破断伸びが小さい。カーボン繊維強化プラスチックは熱収縮が小さい。マイカ基材エポキシプリプレグテープは破断伸びが小さい。

ガラス繊維強化プラスチックは、これらに比較して引張り強度が優れ、特に低温になると破断伸びが増大し、熱収縮を鉄と銅の間にとることができる。低温で特異な応力-ひずみ曲線を示し、マトリックス樹脂は脂環式エポキシよりもビスフェノール形エポキシが良い。

門谷建蔵* *Kenzô Kadotani*

高崎寛和* *Hirokazu Takasaki*

1 緒言

超電導マグネット、超電導ケーブル、超電導回転機など、最近の極低温分野における研究開発には目覚ましいものがある。極低温機器の絶縁構造用部材としては、繊維強化プラスチックが多用される。繊維強化プラスチックは、マトリックスの樹脂と強化繊維基材の組合せ方により、プラスチック単体から金属や無機物質に至る中間の、自由な特性の材料をつくり出すことができる。従来から宇宙ロケットの、水素（沸点 -253°C ）及び酸素（ -183°C ）の液化燃料タンクとして、ガラス、カーボン、ボロン、スチール及び高強度有機繊維を強化材とする、フィラメントワインディング容器が検討されており、データがまとめられている⁽¹⁾⁽²⁾。また最近では、液化メタン（ -162°C ）運搬船の防熱タンクの構造用部材として、ガラスクロスやガラスマットの積層品が検討されている⁽³⁾。

超電導応用機器においては、絶縁材、スペーサ、詰め物、容器、バインド、補強材などに広く用いられる。また樹脂モールドされた超電導コイルは、超電導線と段間絶縁基材、補強基材で強化された異方性プラスチック体として取り扱うべきである。

我々は超電導機器を設計するのに必要な、各種組合せの繊維強化プラスチックの、低温（ -196°C ）における引張り特性と熱収縮率を検討し、強化材の特長を明らかにしたので、その結果について述べる。

2 試験方法

2.1 引張り試験

0.7~2.0mmの厚さに成形された板から、図1に示す寸法のダンベル片を削り出し、引張り試験を行なった。図2は試験用治具を、図3は試験機を示すものである。標点間を50mmとして、破断伸びと初期弾性率とを求めた。

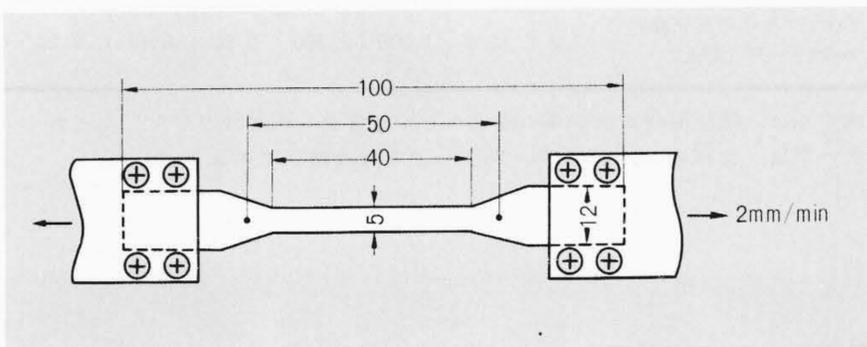


図1 引張り試験片 厚さは成形厚さ（0.7~2.0mm）のダンベル状の試験片で、標点間を50mmとした。

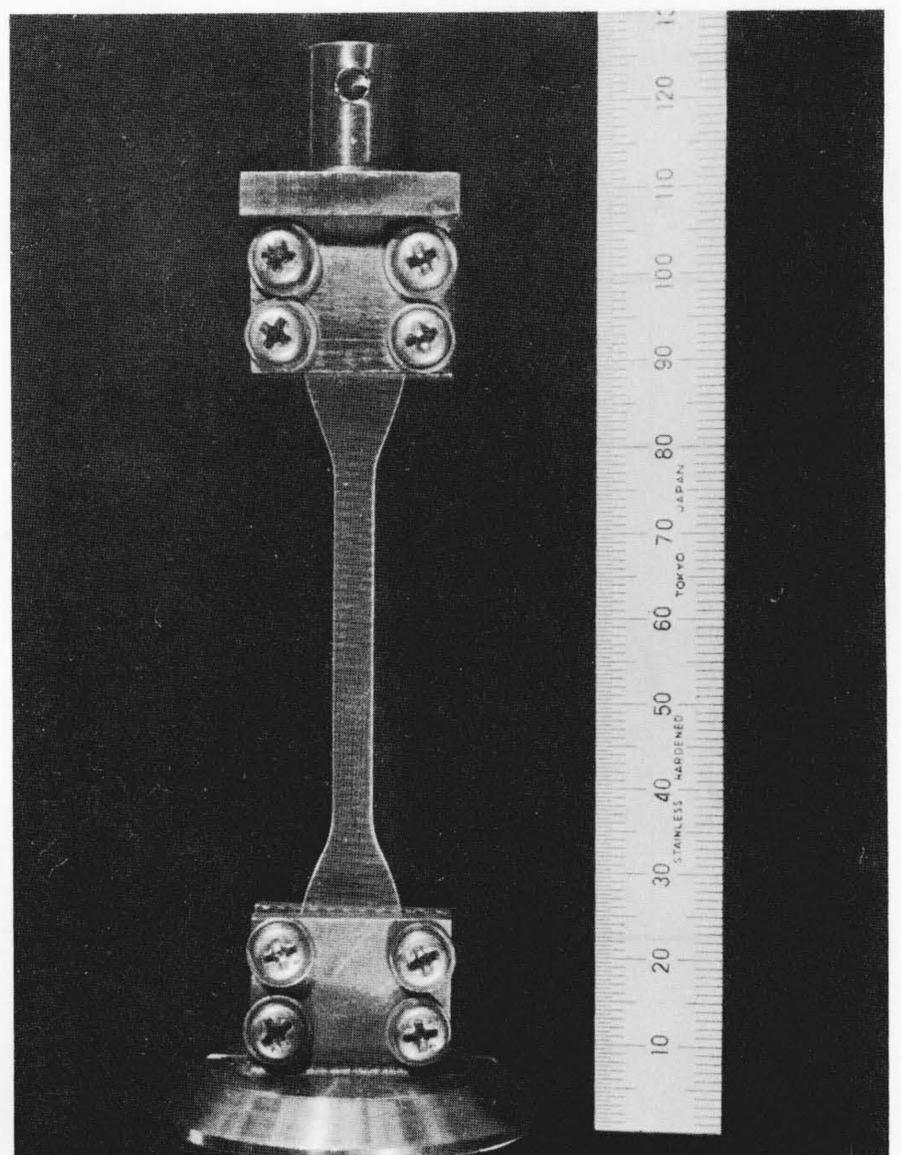


図2 引張り試験治具 全体を液体窒素中に浸せきして試験する。

*日立製作所日立研究所

2.2 熱収縮試験

図4に示すような、短尺片を数枚重ねて細い絹糸でしばった試験片を用いた。石英ガラス管と石英ガラス棒とを用い、20°Cから液体窒素に浸せきしたときの収縮量をダイヤルゲージで読み取り、熱収縮率(20°C→-196°C)を求めた。

3 各種繊維強化プラスチックの低温物性

3.1 一般的な積層材料

プラスチック単体⁽¹⁾⁽²⁾及びプラスチックフィルムや合成紙⁽⁴⁾の低温物性については既に報告されているので、ここでは始

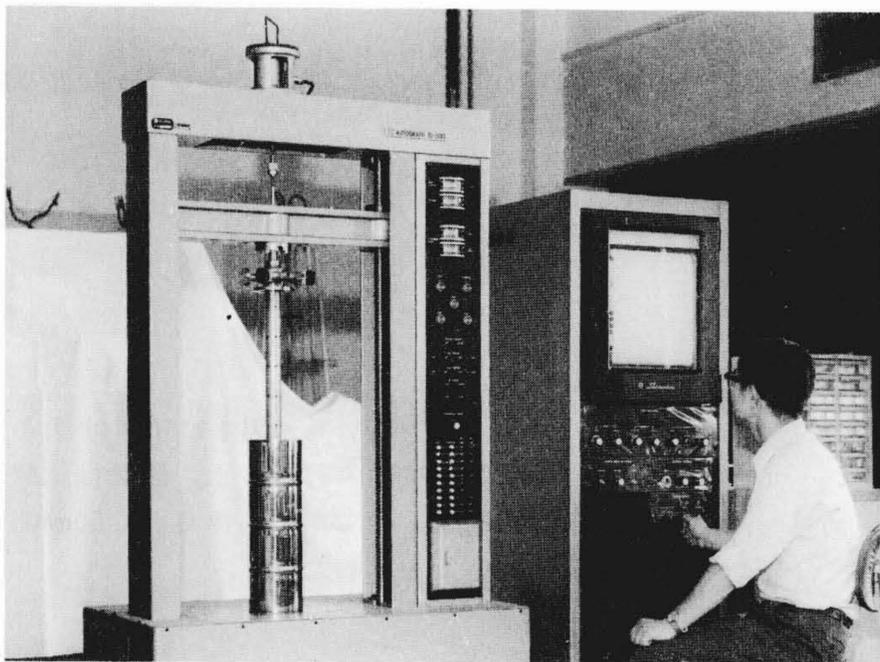


図3 引張り試験機 500kgの小形テンシロンである。試験片はクライオスタット中に置かれる。

表1 一般的な積層材料の特性 セルロース系基材よりガラス基材のほうが優れている。

品名	引張り強さ (kg/mm ²)		弾性率 (kg/mm ²)		破断伸び (%)		熱収縮率(%) 20°C→-196°C	
	20(°C)	-196(°C)	20(°C)	-196(°C)	20(°C)	-196(°C)	沿層	貫層
プレスボード (PB-2)	11.5	12.4	720	1,340	2.2	1.0	0.08	0.98
強化木 (ハードライト, 利昌工業(株))	9.6	15.0	340	490	1.0	0.9	0.24	"
フェノール紙積層板 (LP3IN, 日立化成工業(株))	12.8	13.1	940	1,700	1.4	1.2	0.30	0.73
フェノール木綿布積層板 (LP55N, 同上)	10.0	11.5	700	1,710	"	1.1	0.33	0.76
ポリエステルガラス積層板 (LG6IN, 同上)	36.0	67.5	1,090	1,520	4.4	5.1	0.30	0.65
エポキシガラス積層板 (LE6IN, 同上)	24.0	46.0	1,000	1,310	4.3	5.2	"	0.66

めにごく一般的な積層材料の物性を比較する。表1は低温物性を示すものである。これにより、一般に低温では強さ及び弾性率が增大することが分かる。ガラス基材のものは強さが、またセルロース基材のものは弾性率が著しく増大する傾向がある。破断伸びは、ガラス基材のものは低温で増大し、セルロース基材のものは減少する。従って、粘り強さの点では前者が著しく勝っている。熱収縮率はほぼ同じであるが、沿層方向より貫層方向が大きく、その差はガラス基材のほうが小さい。

表2 各種強化材のエポキシ積層板の特性 マトリックスが同じで強化材が異なる積層板の比較を示すものである。

強化基材*	引張り強さ (kg/mm ²)		弾性率 (kg/mm ²)		破断伸び (%)		熱収縮率 20°C→ -196°C (%)
	20(°C)	-196(°C)	20(°C)	-196(°C)	20(°C)	-196(°C)	
ガラスクロス (日東紡績(株)WE35)	19.5	38.1	760	800	3.18	6.43	0.23
同上 (同上 WE35D)	24.0	35.5	810	900	3.38	4.81	0.27
ガラスクロス(富士ファイバークロス(株)Z1821)	34.0	60.0	980	1,140	3.86	6.51	0.23
ガラスロービングクロス (日東紡績(株)WR-570)	37.8	56.3	1,014	1,090	4.85	6.85	0.20
ガラスマット (同上 MC-500)	13.1	25.0	660	880	2.43	4.51	0.30
ポリエステル不織布	6.7	11.0	234	440	3.39	2.85	0.77
レーヨン不織布	4.8	9.7	250	550	2.26	1.75	0.78
銀めっきナイロン織布	9.7	13.1	230	560	17.8	4.70	0.82
カーボンガラス混織布 (東レ(株)「トレカ」1003)	84.0	84.7	3,080	3,560	3.05	3.09	0.017
同上 (同上、「トレカ」2001)	75.0	78.3	2,750	2,920	3.25	3.03	0.026
同上 (同上、「トレカ」2004)	50.0	55.0	2,550	2,650	2.33	2.32	0.040
スチール織布 (日本精線(株), ナスロン布)	7.9	9.1	574	712	1.50	1.30	0.47
銅線シールドテープ (3M, スコッチテープ24)	3.0	5.5	338	553	1.06	1.10	0.70
ガラス裏打集成マイカテープ (日立化成工業(株))	10.5	12.3	1,600	1,700	0.70	0.70	0.17
ポリエステル不織布裏打マイカテープ (同上)	12.0	15.0	1,900	2,000	0.50	0.60	0.24

注：*は、強化基材にエポキシ樹脂Aを減圧含浸し積層板とした。マイカテープは、エポキシのプリプレグテープをほぼ無圧でキュアした。

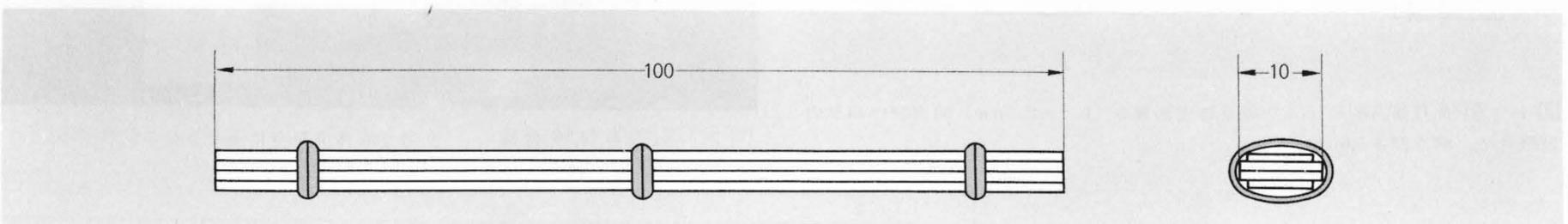


図4 熱収縮率試験片 厚さは成形厚さの短尺片を、数枚重ねて細い糸でしばる。

3.2 強化材の影響

次にマトリックス樹脂を後述の樹脂Aとし、強化材を各種取り上げて検討した。各種基材を約1mmの厚さに重ね、間には離形板を介して積み上げ、ほぼ無圧状態にして樹脂を減圧含浸し、積層板を得た。表2は、これらの積層板の低温物性をまとめて示すものである。次にそれぞれの特徴について述べる。

3.2.1 ガラス繊維基材

ガラス繊維強化プラスチックは、低温で破断伸びが増大するという他の材料には見られない特長をもっている。また熱収縮率が鉄(0.20%)と銅(0.30%)の中間であり、クロスの種類や含有率を変えることにより、どちらも熱収縮率を合致させることができる特長をもっている。ガラスクロス基材は、ガラスロービング基材とガラスマット基材の中間の性質をもっている。ガラスクロスではZ1821のように目の細かい薄いものが良い傾向にある。Z1821クロスでの、45度方向の特性は、引張り強さ17.8(28.8)kg/mm²、弾性率623(865)kg/mm²、破断伸び7.60(6.20)%であった(いずれも()内が-196°Cの値である)。一般に45度方向では強度が小さくなり、破断伸びが特に20°Cで増大し、-196°Cでは小さくなる。

3.2.2 有機繊維基材

有機繊維強化プラスチックの特性は、プラスチック単体の特性とほぼ同じであり、熱収縮率が大きく、破断伸びが低温で小さくなるのが短所である。応力とひずみの関係は図5に示すとおりであり、-196°Cではほぼ直線となる。

3.2.3 カーボン繊維基材

カーボン繊維糸とガラス繊維糸を縦糸とし、ガラス繊維糸を横糸とした混織クロスである東レ株式会社の「トレカ」クロスを基材とする積層板の、縦糸方向の物性を測定した。図5(a)はその応力とひずみの関係を示すものである。

低温でもほとんど物性が変わらないこと、破断伸びは比較的大きいこと及び弾性率が非常に大きく、熱収縮率が非常に小さいことが他に見られない特長である。

3.2.4 金属繊維基材

図5(b)は、スチール繊維織布基材積層板の応力とひずみの関係を示すものである。強度はそれほど大きくなく、破断伸びが小さい短所がある。金属繊維基材は熱伝導が良い特長を

もっている。カーボン繊維基材の熱伝導は比較的良い。またこれらの基材は導電性であるため、シールド電極としての機能も持たせることができる。めっきナイロン布やめっきガラスクロス基材のように、機械的性質の特長を保持したまま、導電性や若干の熱伝導性を付加することもできる。

3.2.5 マイカ基材

図6は、マイカ基材テープ類の応力とひずみの関係を示すものである。裏打材によって特性が異なり、ガラスクロス裏打ではマイカ層が破断したのち、裏打材単独でかなり伸びてから破断する。ポリエステル不織布裏打では、マイカ層破断と同時に裏打材も破断する。破断伸びが非常に小さいのが短所である。熱収縮率はガラスクロス基材より小さく、銅より鉄に近い。

3.3 樹脂の影響

基材をポリエステル不織布(日本バイリーン株式会社、「バイリーンH8007」)とガラスクロス(日東紡績株式会社、「WE18G」)の2種に限り、含浸樹脂を表3に示すように変えて樹脂の影響をみた。

表3 エポキシ樹脂 強化材は同じとし、樹脂を変えた。

略称	組成	硬化条件	H.D.T. (°C)
樹脂A	脂環式エポキシ: 100 酸無水物: 90 第3級アミン: 0.5	70°C 10時間 更に 150°C 15時間	190
樹脂B	ビスフェノール エポキシ: 100 酸無水物: 60	100°C 24時間 更に 120°C 24時間	100
樹脂C	樹脂Bに可塑剤 (ポリグリコール) 20部添加	"	90
樹脂D	同じく、40部添加	"	70
樹脂E	同じく、60部添加	"	50

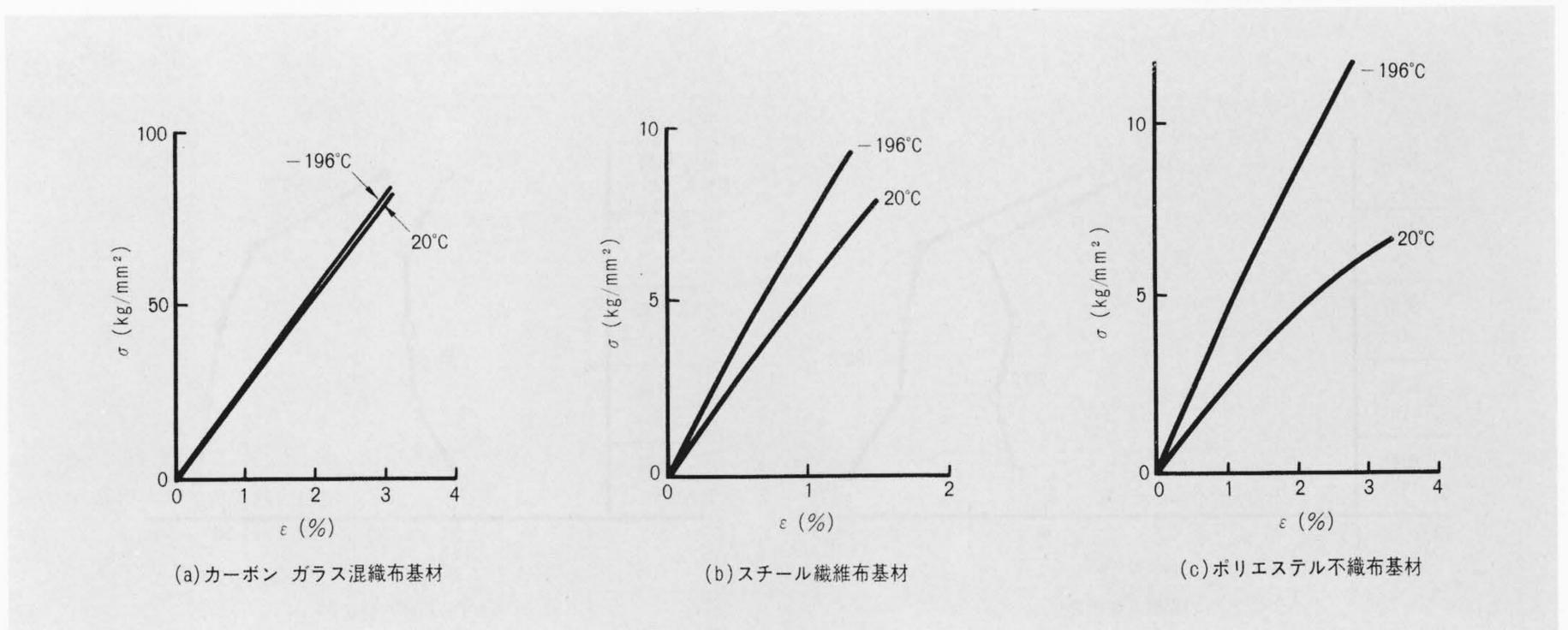


図5 各種基材の積層板の応力とひずみの関係
カーボンガラス混織布基材では、低温でも特性が変わらない。

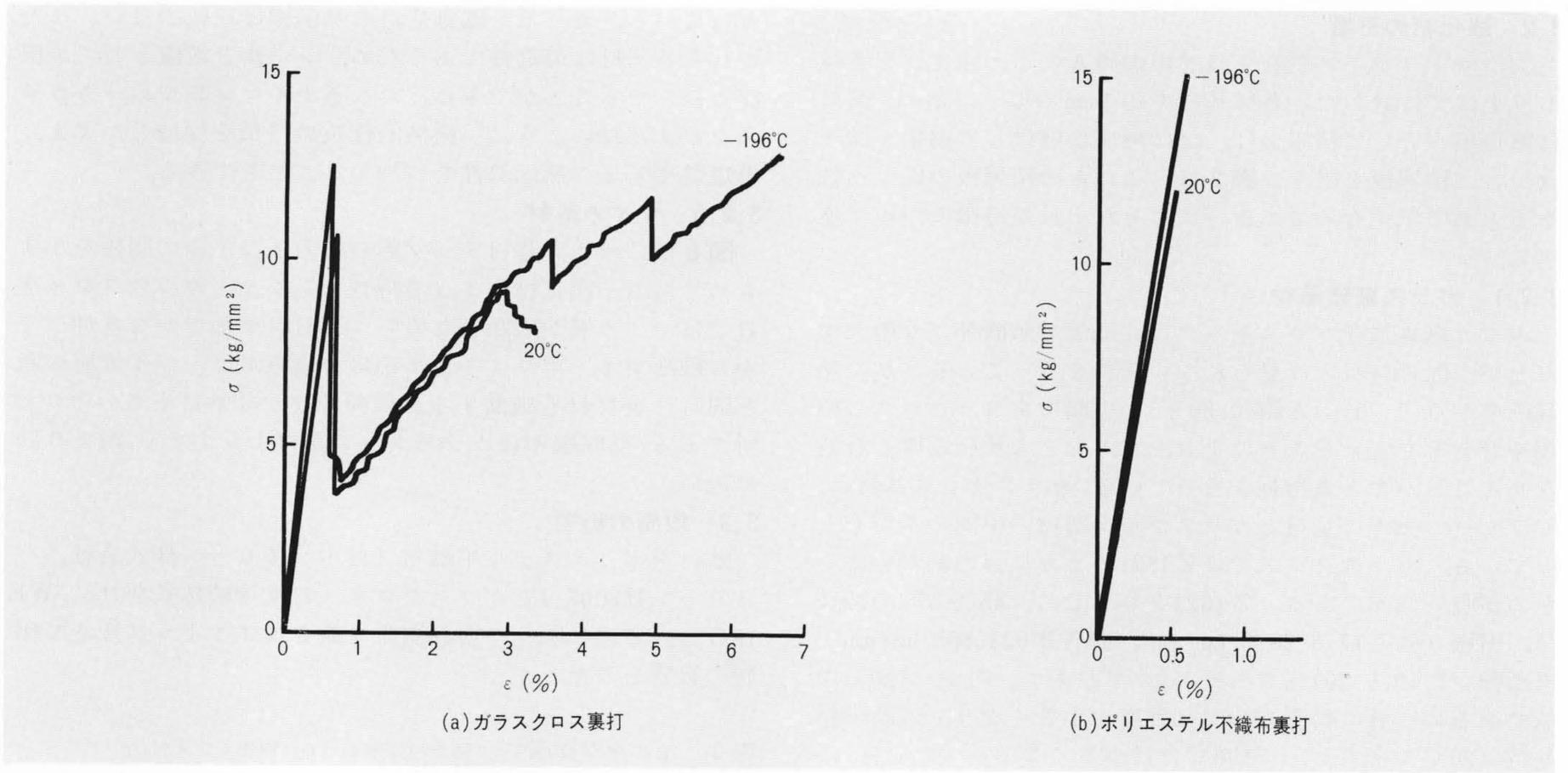


図6 集成マイカ プリプレグ テープの応力とひずみの関係 裏打材により異なることが分かる。

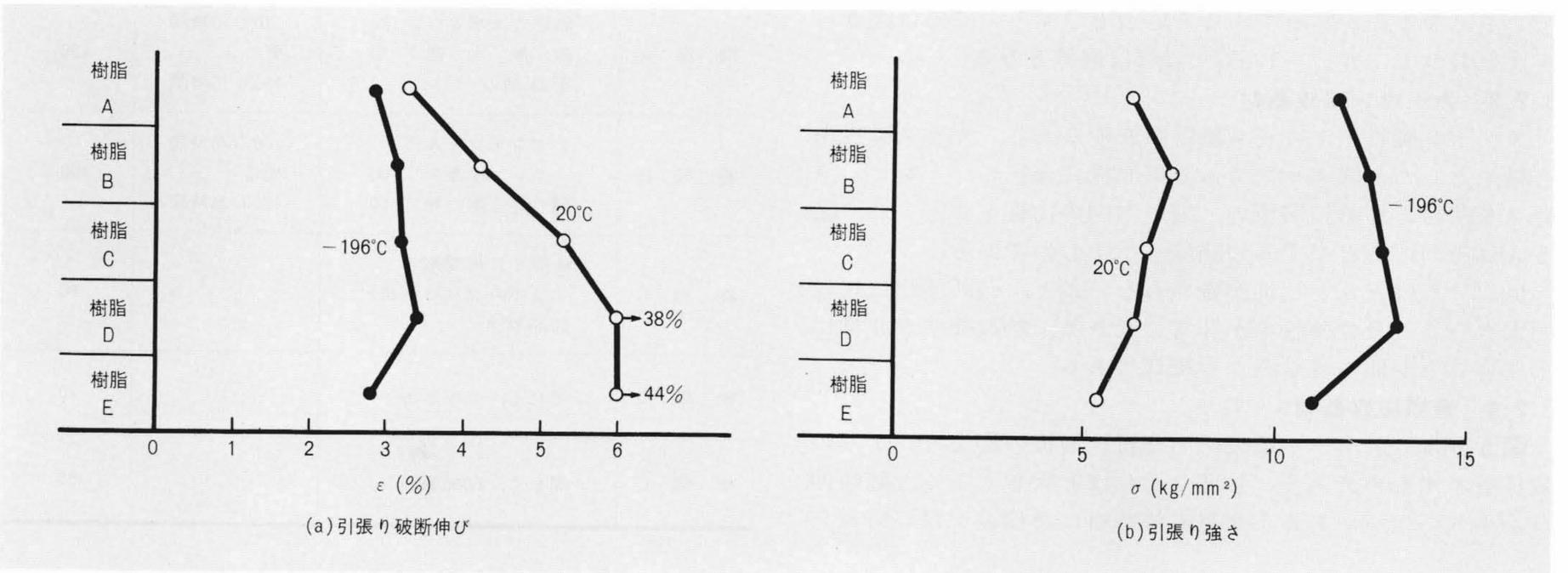


図7 テトロン不織布基材積層板の引張り特性 表3に示した5種のエポキシ樹脂の違いの影響が見られる。

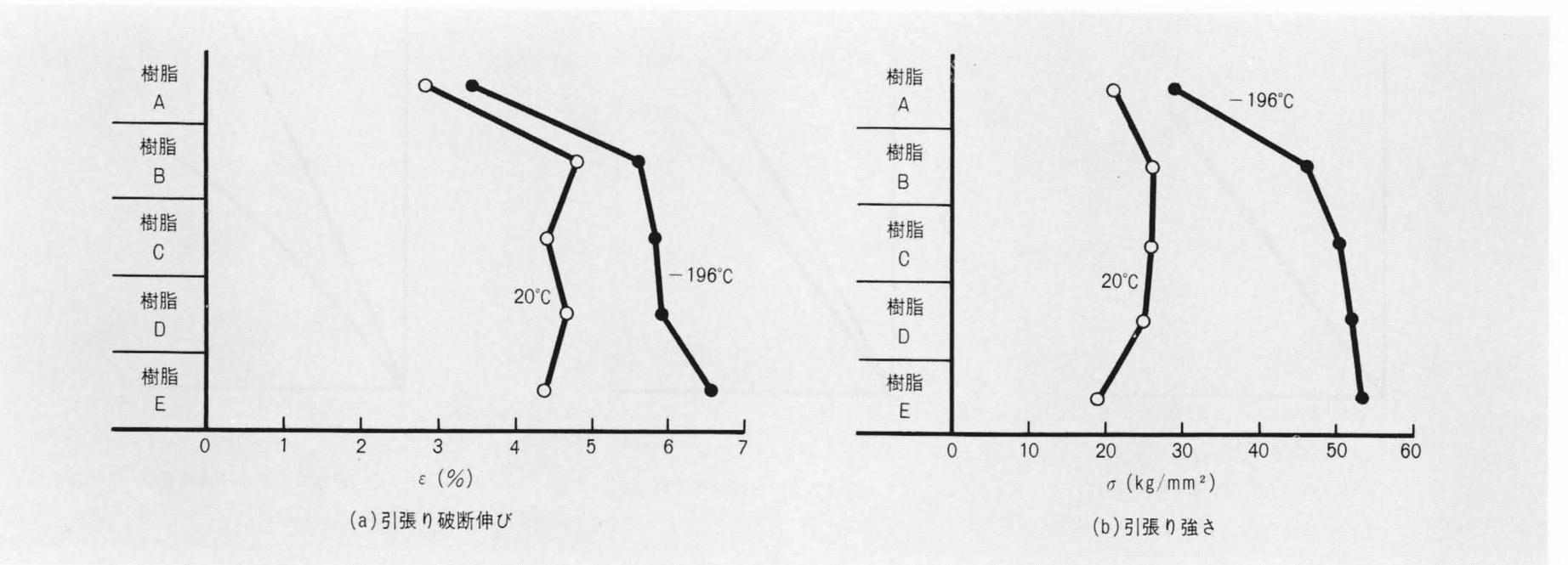


図8 ガラスクロス積層板の引張り特性 表3に示す5種のエポキシ樹脂の違いの影響が見られる。

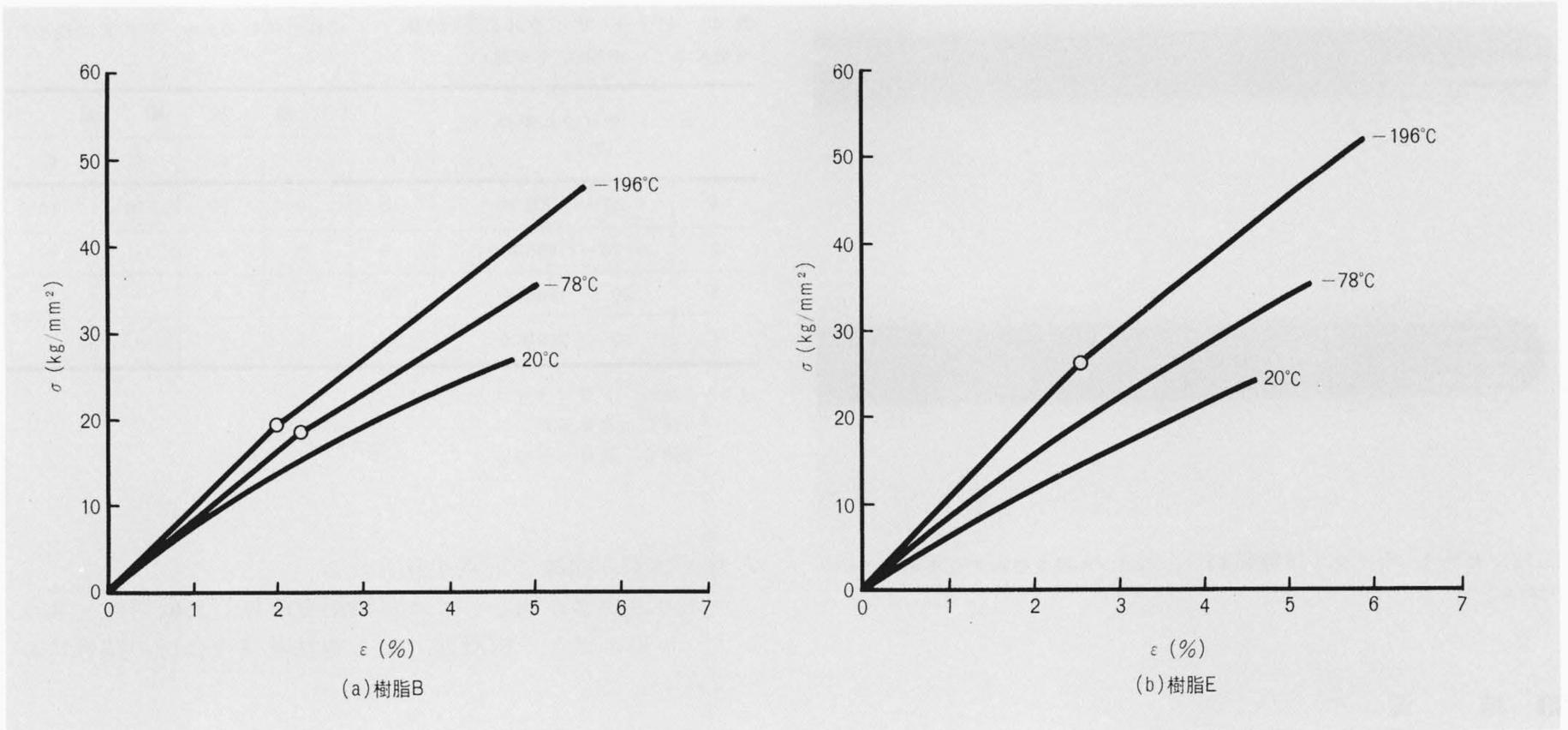


図9 ガラスクロス積層板の応力とひずみの関係 低温において折点が見られる。



図10 引張り試験片 20°Cと-196°Cでは破断の過程が違う。

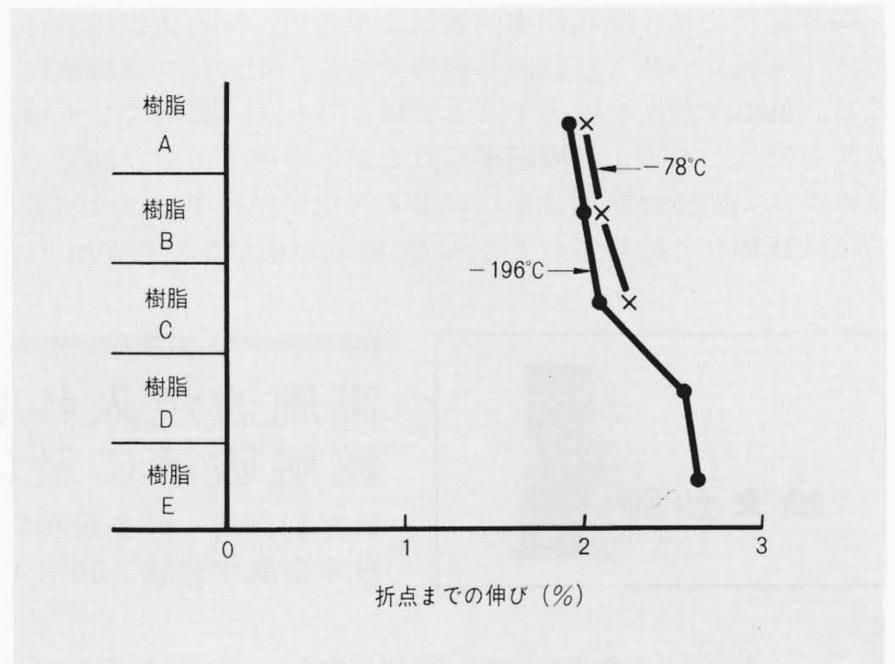


図11 応力-ひずみ曲線の折点までの伸び 樹脂が軟らかいほど、折点までの伸びが大きい。

3.3.1 ポリエステル不織布の場合

ポリエステル不織布は5枚積層し、厚さ1.10mmに成形された。引張り特性は、図7に示すとおりである。-196°Cで比較的強く、破断伸びが大きいのは樹脂Dの場合である。なお熱収縮率についてはほとんど差がない。

3.3.2 ガラスクロスの場合

ガラスクロスは4枚積層し、厚さ0.95mmに成形された。引張り特性は、図8に示すとおりである。-196°Cで比較的強く、破断伸びが大きいのは、樹脂Eの場合である。図9は、応力とひずみの関係を示すものである。低温になるほど、強さと破断伸びが増大する一般的な傾向が見られる。注目すべき点は、-196°Cでは破断ひずみの約40%のあたりに折点が見られることである。図10は試験途中で止めた試験片の例で、樹脂Bの場合を示すものである。20°Cでは、ガラスと樹脂の界面はがれが先行し、しだいに白化が進行する。-196°Cでは、折点を過ぎると樹脂一面に横ひび割れが生じ、界面はがれに

起因する白化は見られずに破断する。図11は樹脂が変わった場合の折点までの伸びを見たもので、軟らかい樹脂ほど大きい。-78°Cにおいては樹脂A、B、Cには折点が見られ、軟らかい樹脂D、Eでは見られない。

3.3.3 ヒートサイクル試験

樹脂のヒートサイクル耐力を比較した。超電導線の代わりに通常のエナメル被覆銅線(ポリアミドイミド線O種、1.0mm)25本を束にし、試験管を利用して、外径8.0mm、長さ100mmに樹脂モールドした試験片を各10個用意した。表4は結果をまとめたもので、4段階の急冷を行ない割れずに残った個数を比較した。図12は、試料と割れ方を示すものである。

割れは20°C→-196°Cの急冷までにほとんど発生してしまう。脂環式エポキシよりもビスフェノールエポキシのほうが強く特に可塑剤を多く添加した樹脂D、Eが良い。

総合的に見た場合、室温でも比較的強い点も考慮すれば、樹脂Dが良いと思われる。

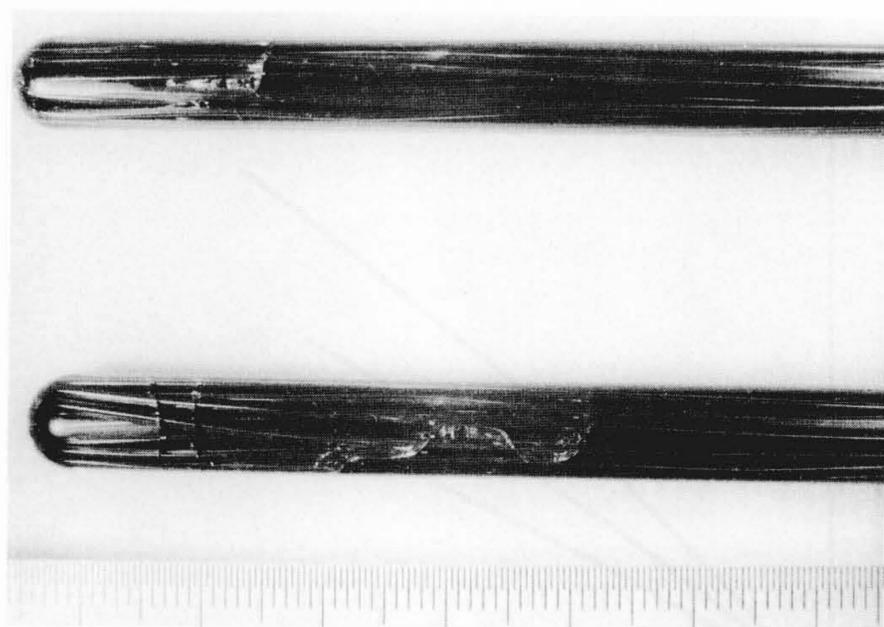


図12 ヒート サイクル試験試料 エナメル線を樹脂モールドしたものである。

4 結 言

繊維強化プラスチックの低温物性に対し、強化材及び樹脂の与える影響が明らかになった。すなわち、(1)マイカ、紙基材や金属繊維基材では、破断伸びが著しく小さい。(2)カーボン繊維基材では、熱収縮率が著しく小さい。(3)有機繊維基材では、未強化樹脂とほぼ同じ特性である。(4)ガラス繊維基材では、低温で強度が増大することはもちろん、破断伸びも増大する特長がある。熱収縮率は鉄と銅の間である。20°Cではガラスと樹脂の界面はがれによる白化が先行する。-196°Cでは破断伸びの約40%のところ、樹脂の横ひび割れが生じ、

表4 ヒート サイクル試験結果 10個の試料のうち、割れずに残った個数である。樹脂D、Eが良い。

ヒート サイクル条件 (°C)		注 型 用 樹 脂				
		A	B	C	D	E
1	20→-78急冷	10	10	10	10	10
2	-78→-196急冷	6	8	"	"	"
3	20→-196急冷	0	6	6	"	"
4	20→-269急冷	"	5	"	"	"

注：-78°C ドライアイスとメタノール
 -196°C 液体窒素
 -269°C 液体ヘリウム

応力-ひずみ曲線に折点が見られる。

マトリックス樹脂としては可塑剤を添加した軟質のビスフェノール形エポキシ樹脂が、耐き裂性及び複合材の特性において良い。

参考文献

- (1) Air Force Materials Laboratory, "Cryogenic Materials Data Handbook" (1965, The Martin Co.)
- (2) D. V. Rosato, R. T. Schwartz, "Environmental Effects on Polymeric Materials" (1968, Interscience Publishers)
- (3) 上村：「FRPの超低温域における諸特性」強化プラスチック 19, 55 (1973)
- (4) 佐藤, 隈：「プラスチック, 合成紙の機械的特性」低温工学 8, 95 (1973)

論文抄録

高周波焼入れした0.4%C鋼のころがり接触破壊に及ぼす残留応力の影響

日立製作所 波多野和好・山田俊宏, 他1名
 日本金属学会誌 39-1, 87 (昭50-1)

一般にカム、歯車などのころがり接触を伴う機械要素は、ころがり接触疲れ強さを増すために種々の表面硬化熱処理が施されている。

表面硬化された部材の機械的性質に及ぼす重要な因子の一つとして、表面近傍に残留する応力が考えられる。残留応力と機械的性質、とりわけ疲れ強さに及ぼす影響については数多くの報告がなされているが、ころがり接触部の破壊と表面部の残留応力の関係を論じた報告は少なく、その結果も研究者によって種々異なっている。

この主な原因は、試験片作製過程において表面の残留応力だけでなく、機械的性質に影響する因子である組織、及び硬さが種々変化することがあり、純粋に残留応力の影響を検討することが困難であるためと考えられる。また、ころがり接触を伴う機械要素は、多かれ少なかれすべりを含むのが普通であり、このすべりに伴う接線力は表面におけるせん断応力を増加させ、且つ最

大せん断応力の作用位置を表面に近づける。従って、表面部の強さが問題となり同時に表面に応力が残留すれば、ころがり接触疲れ強さにもなんらかの影響を与えることが考えられる。

そこでこの研究では、機械的手法で表面部の残留応力だけを変化させ、ころがり接触疲れ強さに及ぼす影響を二、三検討した。

まず、市販のS40C鋼で円筒試験片を作製し、これの外周部を高周波焼入れしてからその内径を機械的に研削し、試験片表面の残留応力だけを-20~-80kg/mm²に変化させ、回転数、及びすべり率一定、且つ潤滑状態でころがり接触疲れ試験を行なった。

まず、表面はく離は接触応力が230kg/mm²以上では、試験前の圧縮残留応力に無関係にほぼ同じ繰返し数でころがり接触部に生ずるが、210kg/mm²以下でははく離が生ずる繰返し数は、圧縮残留応力の増加とともに増大する。

次に、き裂はいずれの場合もころがり接

触表面に発生し、その伝播は接触応力が大きい場合は、表面層に生じた塑性流動層に沿ってころがり方向とは逆に、且つ20~30度の傾斜で進行する。なお、低接触応力の場合は塑性流動層は確認できなかった。

次にくらがり接触断面に観察されたき裂の平均長さや試験前の圧縮残留応力との関係を検討した。その結果、試験終了後の試験片に残存するき裂長さは、試験前の残留応力、及び接触応力によって異なり、低い接触応力、及び試験前に大きな圧縮残留応力が存在する場合、き裂長さは小さい。

以上のように、この実験条件下では、き裂は表面から発生し、これらが接触の繰返しにより伝播、またその他のき裂と連結し、ひいては表面部の一部がはく離するものと推察され、表面部の圧縮残留応力は、き裂の伝播を遅らせる作用をもっているものと考えられる。