

9606 塩水環境用FRPの耐熱性向上に関する研究

助成研究者：津田 健(東京工業大学 工学部)
共同研究者：久保内 昌敏(東京工業大学 工学部)
新井 和吉(法政大学 工学部)

一般的な製塩装置では主にステンレスなどが使用されているが、より安価な代替材料が望まれている。その候補として、耐食性に優れるFRPの利用が期待されている。そこで製塩装置の温度環境で長期連続使用するためのFRPの耐熱性の向上を目的とし、無機質粒子の充てんが耐熱性と熱応力へ及ぼす影響について検討を行った。

試験材料には、マトリックス樹脂はエポキシ樹脂を用い、充てん材(フィラー)はアルミナとシリカを用いた。アルミナは充てん量を変化させた。

耐熱性の評価はTMAを用い、正弦波荷重による三点曲げ試験結果を行い、ガラス転移点 T_g は $\tan \delta$ と損失弾性率 E'' より、またHDTは簡易的に複素弾性率 E^* の測定値から評価した。その結果、アルミナ粒子充てん量の増加とともに E^* は増大し、弾性率が上昇しただけHDTも向上するが、 T_g はほぼ一定であった。次に、充てん材の違いを比較すると、シリカのHDTの方がわずかに低く、一方 T_g に差は認められない。これは T_g は樹脂で決まり、HDTは複合材料の弾性率に依存し、さらに、シリカ粒子はクラックが発生するためにアルミナに比べて低い弾性率となるためと考えられる。

一方、耐熱衝撃性は切欠き付き円盤試験片を用いる試験方法により評価した。耐熱衝撃性はアルミナ粒子の充てん量が増加するとむしろ低下した。これは、粒子/樹脂の接着性が弱いことに起因している。他方で、より接着強度がよいシリカの場合には充てん量の増加とともに耐熱衝撃性は向上した。

以上のように、耐熱性について、 T_g はほぼ樹脂の値が反映されるものの、HDTには粒子充てんによって弾性率が増加した分の改善が見られることが明らかとなった。今後の課題としては、繊維強化材が存在した状態でのフィラーの効果についての検討が挙げられる。さらに、実際に安価なFRP材料を目指すためには耐熱性を兼ね備えた安価な樹脂の選択が必要となる。また、弾性率向上のためにはフィラー自体の強度も必要であると考えられる。

一方、耐熱衝撃性の立場からは、粒子の接着性によって耐熱衝撃性が向上したりむしろ劣化する場合があることを示した。高耐熱衝撃性を目指すためには接着が良くかつ粒子強度が高いフィラーが求められることになる。耐熱衝撃性についても強化繊維存在下におけるフィラーの効果を検討する必要があるが、その場合には試験方法・評価方法からの見直しを必要とする。

9606 塩水環境用FRPの耐熱性向上に関する研究

助成研究者：津田 健(東京工業大学 工学部)
共同研究者：久保内 昌敏(東京工業大学 工学部)
新井 和吉(法政大学 工学部)

研究目的

現在、一般的な製塩装置における装置材料には、耐食性を考慮して主にステンレス鋼や銅合金などが使用されているが、これら比較的高価な金属材料も完全な耐食材とは言えず、単に腐食の進行が少し遅いだけに過ぎない。そこで、製塩装置材料としてより安価な代替材料が望まれている。その候補として、耐食性に優れる繊維強化プラスチック (FRP) の利用が期待されている。しかしながら、蒸発缶などの製塩装置を例にとると使用温度環境は 120~140℃ 程度が一般的であり、通常FRPではこのような温度環境下での長期連続使用は困難と考えられる。中にはこういった温度でも十分な耐熱性を持つ樹脂もあるが、高価であったりFRPとしての成形性や耐食性との両立が問題である。また、熱伝導率が低いため、熱応力による影響も無視できなくなる。

高分子系複合材料において、無機質粒子を充てんすると粒子表面に高分子が束縛されるためT_gが高くなるという実験報告がある¹⁾。さらに、無機質粒子の充てんによって、熱伝導率が高くなるとともに強度や熱膨張率も熱応力を抑制する方向に働くと考えられる。以上の観点から、塩水環境、中でも製塩装置などに用いるための耐食材料として取りあげるFRPについて、その耐熱性の向上を目的として、無機質粒子の充てんが耐熱性と熱応力へ及ぼす影響について検討を行った。

研究方法

1) 試験材料；

マトリックス樹脂は酸無水物で硬化したエポキシ樹脂を用い、充てん材(フィラー)にはアルミナ粒子とシリカ粒子を用いた。

ここで用いたエポキシ樹脂は、注型用途として一般的に用いられるビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いたが、耐熱性を上昇させる目的で10%ほど脂環式のエポキシ樹脂を加えたものである。硬化剤は無水フタル酸を30phr加えた。

充てん材のアルミナ粒子については、充てん量を0~300phrに変化させ、一方シリカ粒子については100 phrとした。これらの粒子は平均粒子径がほぼ同じく約10~

15 μm のものである。

材料は、樹脂及び充てん材を秤量後、これを 115 °C で真空脱泡しながら約 2 hr 混練し、その後秤量した硬化剤をこれに加えてさらに10min程度混練し、鑄型に注型して 115 °C, 15 hr の条件にて一次硬化を行い、離型後さらに 130 °C, 10 hr の条件で二次硬化して作製した。使用した樹脂の組成を Table 1 に示す。

Table 1 Composition of the tested materials.

	Epoxy resin		Hardener	Filler	
	Bisphenol	Alicyclic	Phthalic anhydride	Alumina	Silica
Neat resin				-	-
Alumina filled	90	10	30	25, 50, 100, 150, 300	-
Silica filled				-	100

2) 耐熱性の評価；

耐熱性の評価は、動的熱機械試験機 (TMA) を用い、2 mm 厚さに注型した板状の粒子充てん樹脂硬化物から 4×12×2 mm に切り出した試験片を用いて、振幅 160 kgf、最小荷重 40 kgf、周波数 0.1 MHz の正弦波荷重による曲げ試験を昇温速度 2 °C / min で行った。試験部はスパン距離 10 mm の三点曲げとなる。

この結果より、ガラス転移点 T_g は $\tan \delta$ および損失弾性率 E'' のピーク温度により求め、また、荷重たわみ温度 (熱変形温度) HDT は、簡易的に動的熱機械試験を利用して、その中の複素弾性率 E^* の測定結果を用いることとして、JIS K 7207 に規定されている最大たわみ量 (0.32 mm) と加える荷重 (1.2 N) に相当する弾性率を与える温度として評価した。

3) 耐熱衝撃性の評価；

熱応力の中でも熱衝撃に起因した割れを取りあげて、我々が提案している切欠き付き円盤試験片を用いた熱衝撃試験方法^{2,3)}により評価した。すなわち、直径 60 mm 厚さ 10 mm の円盤に約 6 mm 深さの切欠きを半径方向に入れたものを試験片とし、これを上下の円形表面が断熱となるようにしてドライアイス浴に投入して熱衝撃を与え、どの温度差以上で先の切り欠きにき裂進展が起きたかを求めて耐熱衝撃性を

評価した。熱衝撃試験方法を模式的に表したものを Fig.1 に示す。

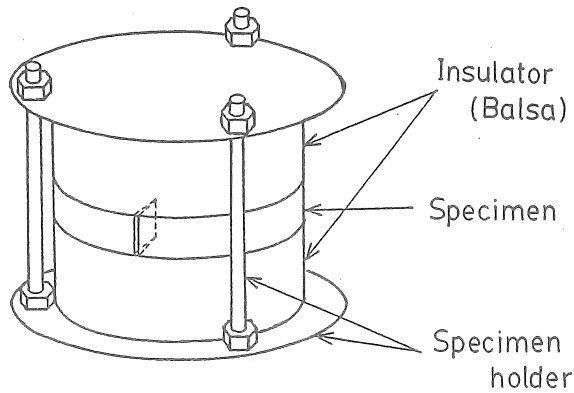


Fig.1 Thermal shock testing method.

実験結果

1) 耐熱性の評価；

Fig.2 にアルミナ粒子充てんエポキシ試験片の複素弾性率 E^* の測定結果を示す。粒子充てん量の増加とともに E^* は増大し、このとき、樹脂のみ (neat resin) とアルミ

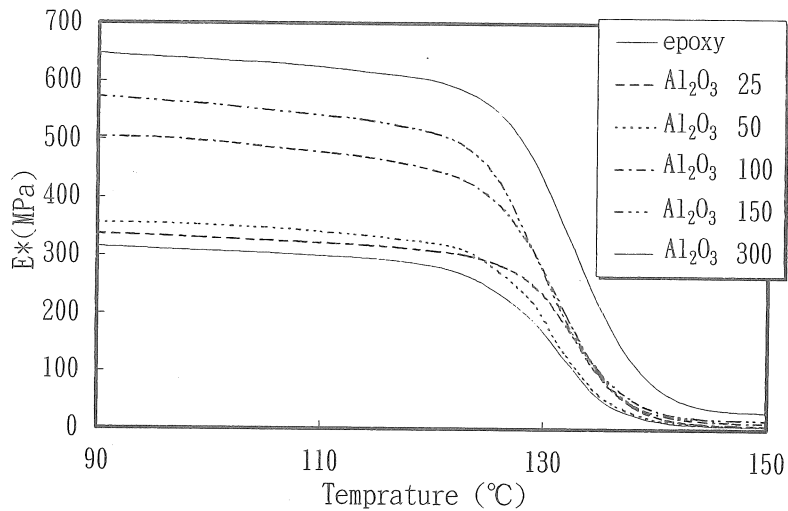


Fig.2 Dynamic mechanical properties of alumina particulate filled resins.

ナ粒子を 300 phr 充てんした複合材料との E* を比較すると、約 300 MPa の差が認められた。したがって、弾性率が上昇しただけ HDT は上昇していることになる。

一方で、 $\tan \delta$ のピーク温度から求められる Tg はほぼ一定であった。HDT と Tg に及ぼすアルミナ粒子充てん量の影響を Fig.3 に示す。

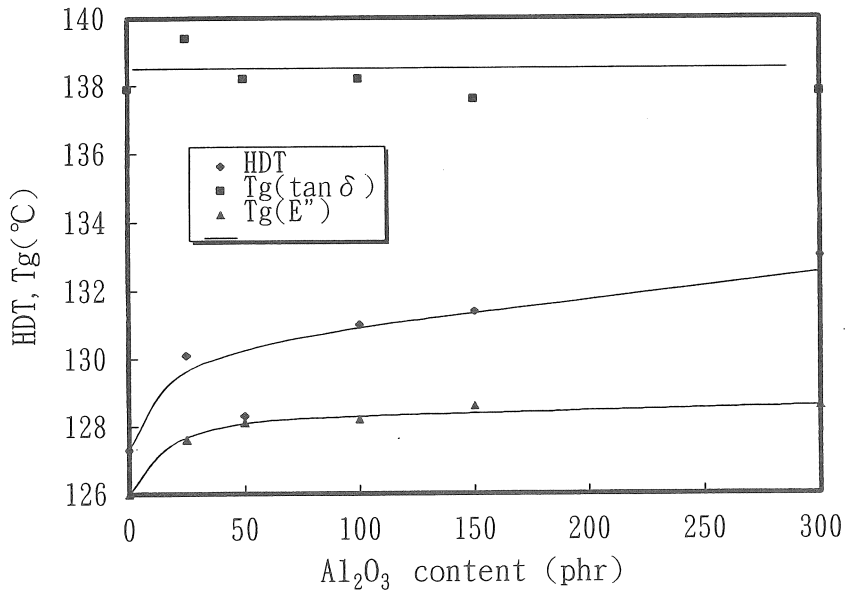


Fig.3 Effect of alumina filler content on thermal resistance; HDT and Tg.

次に、アルミナ粒子及びシリカ粒子を 100 phr 充てんした樹脂の HDT と Tg を Table 2 に比較する。シリカ粒子充てん樹脂の HDT はわずかに低く、一方、Tg ではほとんど差が認められない。これは、Tg は樹脂で決まるのに対して、HDT は複合材

Table 2 Thermal resistance of 100 phr alumina and silica filled resin.

(°C)	Neat resin	Alumina filled resin	Silica filled resin
HDT	127.3	131.0	129.3
Tg			
tan δ	137.9	138.2	135.5
E''	126.0	128.2	127.2

料の弾性率に依存し、シリカ粒子にはクラックが発生するためにアルミナに比べて低い弾性率となったためと考えられる。

2) 耐熱衝撃性の評価

Fig.4 はアルミナフィラーを 100 phr 充てんした樹脂に対して切欠き長さを変えた試験片の熱衝撃実験結果を、縦軸に温度差をとって、き裂進展が見られた場合を○、見られなかった場合を●で表したもので、横軸は切欠き長さ c を試験片半径 R で規格化したものである。切欠き長さを変えた試験片に対して熱衝撃試験を行うと、樹脂のみを含めて粒子の種類や充てん量に関わらず、この図に示すように c/R が約 0.2 近傍で最小の温度差でき裂進展が見られる。言い換えれば、この長さの切欠きで試験をすれば切欠き長さの影響が少なく、かつ最小の温度範囲で耐熱衝撃性を評価することができる。

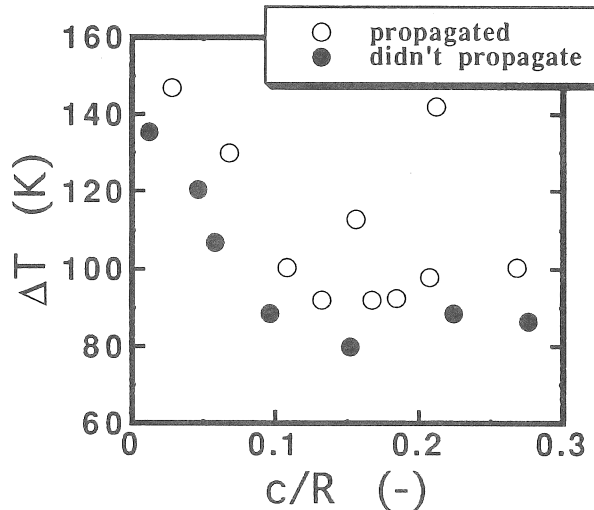


Fig.4 Thermal shock test result with alumina filled resin.

そこで、切欠き長さは $c/R = 0.2$ 一定として、アルミナ粒子充てんエポキシ樹脂の耐熱衝撃性に及ぼす粒子充てん量の影響を示したのが Fig.5 である。100 phr ($V_f \approx 0.2$) 以降でほぼ一定となつてはいるが、粒子充てん量とともにむしろ耐熱衝撃性は低下する傾向にある。熱応力 σ は、温度差 ΔT 、弾性率 E 、膨張係数 α 、熱伝導率 k などと正の相関を持つはずであるから、弾性率が上昇することを踏まえても予想に反する結果となった。これについては、一般にアルミナ粒子はマトリックス樹脂に対して接着性が弱く、この接着性が耐熱衝撃性の低下に起因していることが考えら

れる。

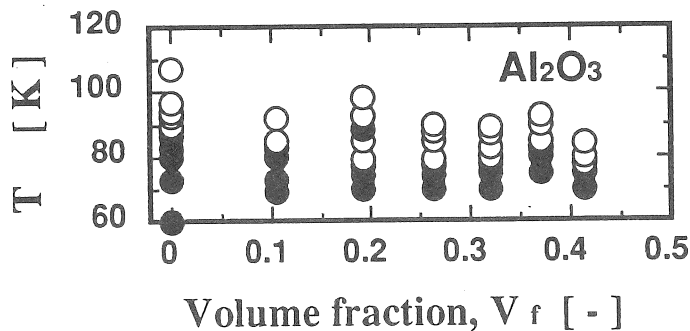


Fig.5 Effect of alumina filler content on thermal shock resistance.

他方で、アルミナに比べて接着強度がよいとされるシリカの場合には充てん量の増加とともに耐熱衝撃性は向上した⁴⁾。

考 察

1) 耐熱性の評価；

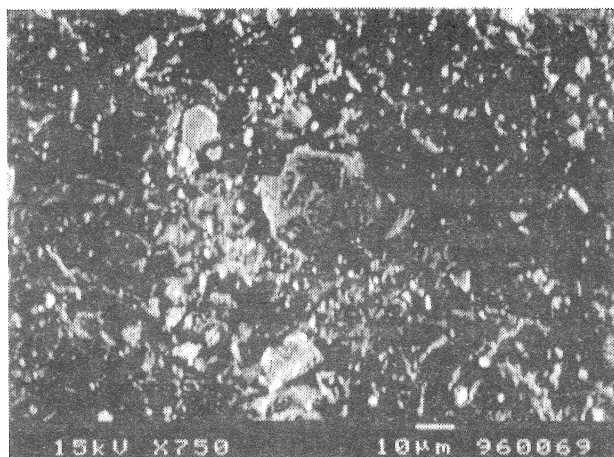
耐熱性の試験結果において、シリカ充てんとアルミナ充てん樹脂とを比較すると、シリカ充てん系の方が少し小さい値となる。これについては、充てんした粒子の機械的性質が寄与しているものと考えられる。

そこで、アルミナ粒子及びシリカ粒子充てん樹脂について、熱機械試験を終えた後の試験片表面の最大荷重が負荷される試験片中央部を取りあげて電子顕微鏡により充てんされている粒子の様子を観察した。これを Fig.6 に比較して示す。予想されたように、アルミナ粒子に関しては Fig.6 (a) に示すように、特に粒子の破壊は観察されないのに対して、シリカ粒子については Fig.6 (b) にあるようにクラックが入ったものが観察された。このように耐熱性向上の目的のためには、充てんした粒子が破壊しないような高強度のフィラーを使用することが求められる。

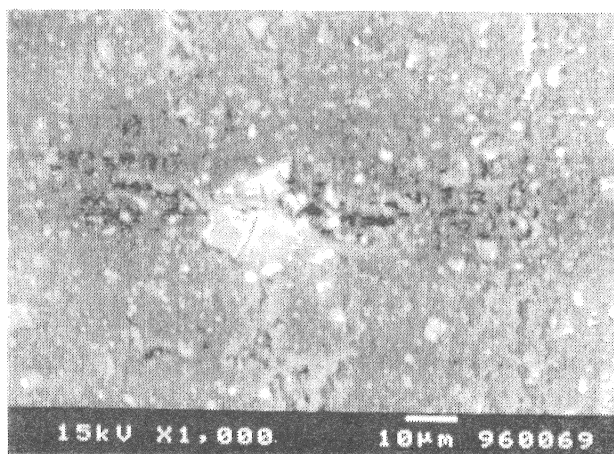
2) 耐熱衝撃性の評価

耐熱衝撃性についても、耐熱性と同様に、シリカとアルミナとではその充てん効果が異なることが明らかとなった。そこで、この場合についても熱衝撃試験における破面（切欠き近傍のき裂進展部）を電子顕微鏡により観察したところ、多数の粒

子の剥離及び剥離して抜け落ちた跡が観察された。この例をFig.7に示す。すなわち、熱応力の発生により粒子/マトリックス界面において剥離が生じ、ここを伝播することによってき裂進展が容易になったものと考えられる。



(a) alumina 100 phr filled resin.



(b) silica 100 phr filled resin.

Fig.6 SEM observation of specimen surface, (a) alumina and (b) silica filled resin.

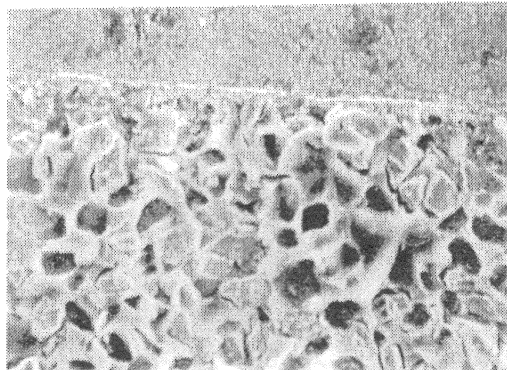


Fig.7 SEM observation of fracture surface of alumina filled resin after thermal shock test .

今後の課題

以上のように、耐熱性について、 T_g についてはほぼ樹脂の値がそのまま残るものの、HDTとしては粒子充てんによって弾性率が増加した分若干の改善が見られることが明らかとなった。本年度は、熱機械試験機の作製および条件出し的な意味あいから、HDTについては熱機械試験で求められる弾性率から簡易的に求めたが、いわゆる規格試験として求めたHDTとは必ずしも一致しないことが考えられる。実際にはJISあるいはASTM等の規格に合わせたHDTの評価との相関について検討することが必要である。

また、耐熱性に関する本研究の今後の課題としては、先ず、FRP材料を前提としているため、繊維強化材が存在した状態でのフィラーの効果は果たして期待できるかについての検討が挙げられる。さらに、今回は実用材料という立場よりも成形性の問題からエポキシ樹脂をマトリックス材料に選んだが、実際に安価なFRP材料を目指すためには耐熱性を兼ね備えた安価な樹脂の選択が必要となる。

耐熱衝撃性の立場からは、粒子の接着性によって耐熱衝撃性が向上したりむしろ劣化する場合があることを示した。今回は接着性の悪いアルミナにおける耐熱衝撃性を検討したが、高耐熱衝撃性を目指すためには接着が良くかつ粒子強度が高いフィラーが求められることになる。このようなフィラーの選定と上記耐熱性の検討と同様に、強化繊維存在下におけるフィラーの効果を検討する必要があると考えら

れる。しかしながら、その場合には繊維強化材のために現試験方法では耐熱衝撃性を試験的に求めることが困難であると予想されるので、試験方法・評価方法からの見直しを必要とする。

文 献

- 1) L.E.Nielsen, 高分子と複合材料の力学的性質, (1983, 化学同人) 261
- 2) 久保内昌敏, 北條英光, 材料, Vol.39, No.437, (1990) pp.202-207
- 3) 久保内昌敏, 津田健, 谷口裕一, 北條英光, 熱硬化性樹脂, Vol.11, No.4, (1990) pp.201-209
- 4) M.Kubouchi, K.Tsuda, T.Nakagaki, K.Arai & H.Hojo, Proc. ICCM-10, Vol.I, (1995)

A Study on Improvement of Heat Resistance of FRP for Salt Water Condition.

Ken Tsuda and Masatoshi Kubouchi

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology

Kazuyoshi Arai

Department of Mechanical Engineering, Hosei University

Stainless steel is used for salt manufacturing apparatus, then more cheap substitute material is desired. Fiber reinforced plastic which has good corrosion resistance is examined as the substitute, but FRP has low heat resistance. Then, improvement of heat resistance of FRP was examined by inorganic particulate filled resin. Filled-particulate effect on heat resistance and thermal shock resistance was evaluated and discussed.

The heat resistance was evaluated by TMA with sine curve loading of 3-point bending. T_g was obtained by $\tan \delta$ and E'' peak temperature, and HDT was determined by modulus E . HDT increased with particulate content by increasing modulus, on the other hand, T_g was the same as neat resin. Although T_g was same value, HDT of silica filled resin was evaluated lower than that of alumina filled resin. For only silica filled resin, fracture of the particulate was recognized by SEM observation. Then, strong filler was desired for heat resistance improvement.

Thermal shock resistance was evaluated by the thermal shock test using pre-notched disk type specimen. Thermal shock resistance was decreased with alumina filler content. This tendency can be explained by filler / matrix resin adhesion. That was, alumina filled composite had weak adhesion, and then crack would easily propagate along the debonded interface. Then, good adhesion was desired for high thermal shock resistance.

The effect of filler content on heat resistance of FRP should be examined with fiber reinforced composite, and also the matrix resin should be discussed to actual use. The effect of filler on thermal shock resistance of P particulate filled FRP also should be examined.