

2023（令和5）年度 修士学位論文

CNFにより繊維-樹脂界面強度を向上させた
GFRPの疲労特性

Fatigue properties of GFRP with improved fiber-resin interfacial
strength by grafting CNF on reinforcements

2024年3月1日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
知能機械工学コース

1265016 野地 俊成

指導教員 楠川 量啓

目次

1. 緒言	3
1.1 研究背景	3
1.1.1 複合材料	3
1.1.2 疲労破壊	4
1.1.3 セルロースナノファイバー (Cellulose NanoFibers ; CNF)	5
1.2 研究目的	9
2. 材料および試験片	10
2.1 使用した主な材料	10
2.2 作製方法	11
2.2.1 ガラス繊維表面への CNF の付着	11
2.2.2 VaRTM (Vacuum assisted Resin Transfer Molding) 法	13
2.2.3 VaRTM 法の応用によるバルク試験片の作製	20
2.3 試験片	21
2.3.1 エポキシ樹脂バルク試験片	21
2.3.2 静的引張試験片	21
2.3.3 疲労試験片	23
3. 実験方法	24
3.1 静的引張試験	24
3.2 疲労試験	25
3.2.1 温度測定	26
3.2.2 白化測定	27
3.3 観察	28
4. 実験結果と考察	29
4.1 静的引張試験	29
4.1.1 エポキシ樹脂バルク試験片	29
4.1.2 静的引張試験片	33
4.2 疲労試験	38
4.2.1 試験片の温度変化	38
4.2.2 SN 曲線	40
4.2.3 剛性の変化	43
4.2.4 白化	44
4.3 観察	48
4.3.1 ガラス繊維への CNF の付着	48
4.3.2 疲労試験の破断面	49

5. 結言	52
文献目録	53
謝辞	55

1. 緒言

1.1 研究背景

2015年9月25日に国連総会で17の国際目標である“持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals；SDGs）”が採択された [1]。国連や国家、民間の様々な組織によって実行されようとしているこの目標は、当初の進捗予定と比較して現在大幅に遅れている。これを達成するために我々材料強度学を学ぶ者が貢献できる事は、再生可能であり環境負荷が小さい材料を用いたエネルギーの効率的な利用方法の探究であると私は考える。具体的には、高強度材料の軽量化、長寿命化を安価で環境負荷が小さい物質を用いて実現することである。軽量化はあらゆる機器のエネルギー効率に直接影響する。長寿命化は製品の製造サイクルに影響し、ひいては製造時の消費資源や消費エネルギーの総量にも影響する。安価で環境負荷が小さい物質であれば、一部の貧困国に経済や環境両面での過剰な負荷を負わずに済む。石油や天然ガスなどの地下資源のように地球上に偏在していない物質であれば尚良い。

1.1.1 複合材料

複合材料は「2種類以上の材料を混合することで、単一の種類の材料では達成できないような特性をもち、構成する材料は異種材料の間に明確な界面が存在し、互いに固溶しない材料」と定義される [2]。一般的な複合材料として繊維強化プラスチック（Fiber Reinforced Plastics；FRP）が挙げられる。FRPとは強化材である繊維にマトリックス樹脂を含浸させることでつくられ、強度・軽さ・耐食性に優れるといった特性を持つ複合材料である。また、FRPの用途は多岐にわたり、航空機や自動車のフレームから薬品タンクや風力発電装置のブレードなど様々な用途で使われている。

強化材である繊維は、一般に大きな弾性率と引張強さをもつ軽量の材料が用いられている。現在はアラミド繊維やガラス繊維そして炭素繊維が主に用いられている [3]。

アラミド繊維は商標であるケブラー繊維としても知られている有機繊維である。高強度、高弾性率を備えており、非常に切れにくく柔軟に曲げることが出来る。特に耐熱性に優れており融点は400~500℃に達する。しかし、FRPの強化材として用いたAramid Fiber Reinforced Plastics；AFRPは、樹脂の耐熱温度の問題から耐熱性を目的とした使用は少なく、その柔軟性から凹凸のある複雑な形状を必要とする際に用いられる。ただし、切れにくいという特性から成形後の加工が非常に難しい [4]。

炭素繊維はアクリルから作られるPAN系と石炭などから作られるピッチ系に大きく分けられる。どちらも非常に大きな引張強度と弾性率をもち、炭素原子からなるので金属と比べて非常に軽い。また、非常に小さい熱膨張率と化学的安定性も備えている。高価ではあるが非常に優れた機械的特性を持つ。FRPはその材料特性から他の構造材と併用されることがほとんどである。その際、機械的結合（ボルトナットなど）や接着、あるいはその両方を行う必要があるが、炭素繊維を用いたCarbon Fiber Reinforced Plastics；CFRPは繊維方向の線膨張係数が非常に小さく、金属のそれと大きく異なる場合が多い。したがって、両者の接合部分には温度変化に起因する熱応力が発生しやすく、温度環境によっては材料寿命が短くなってしまう場合がある。また、炭素繊維は電気伝導性をもつ。炭素繊維と金属のイオン化傾向は乖離しているため、両者が接していると微弱な電流が流れ電食が発生し、場合によっては接合部が破断に至る可能性がある [5]。

ガラス繊維は最も早く実用化された強化繊維であり、炭素繊維には及ばないものの大きな引張強度と弾性率をもち比較的安価である。また、寸法安定性や耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、電波透過性に優れている。工業的には、アラミド繊維や炭素繊維と比較して非常に多くのメーカーが生産してい

ることから安価で安定供給が可能である。ガラス繊維を用いた FRP であるガラス繊維強化プラスチック (Glass Fiber Reinforced Plastics ; GFRP) は、比強度や比剛性が大きく、耐食性や絶縁性にも優れている。また、経済的には比較的安価であるという特徴もある [6]。

SDGs を達成するためには十分な機械的特性はもちろんだが、長期的に使用でき、安価であり、環境負荷が小さい材料が求められている。GFRP は CFRP ほどではないが十分な機械的特性を備えている。また、電気化学的に不活性である事や、優れた耐薬品性、対候性から場所や組み合わせを選ばず長期的に使用することが出来る。また、後述するが、透明な素材である GFRP は何らかの損傷を受けた場合に白化現象が現れることが知られており、それを観察することによって重大な破壊が起きる前にそれを知ることが出来る。これは脆性材料である FRP を安全に長期的に使用する場合に非常に有用な特徴であると考えられる。また、エネルギーの効率的な利用の為、今後は大電力を用いる機械要素が増えることが予想される。GFRP は優れた絶縁性を持つのでその点でも有用である。以上から GFRP は本研究の素材として適している。

1.1.2 疲労破壊

材料に通常では静的破壊を起こさないような小さい負荷を繰返すことによって生じる破壊を、疲労破壊という。同じ材料でも負荷の大きさや加え方により、疲労破壊を生じるまでの繰返し数や剛性の低下、塑性変形、ヒステリシスループの様子などが異なることが知られている [7]。材料の疲労信頼性を評価するためには、その疲労特性を明らかにする必要がある。疲労特性を調べるための試験方法としては応力比 (stress ratio) R または平均応力 (mean stress) σ_m を一定に保持して、応力振幅 (stress amplitude) σ_a を試験片毎に変化させながら繰返し応力 (cyclic stress) を負荷し、破断に至るまでの応力繰返し数 (number of stress cycles to failure) N_f を求める手法が一般的である。応力比 R は繰返し負荷中の最小応力を最大応力で割った商で表される。応力振幅 σ_a は最大応力と平均応力の差で表される。得られた試験結果を S-N 曲線で示し、統計的に回帰することで疲労特性を得る。

S-N 曲線 (S-N curve)

S-N 曲線とは、縦軸に σ_a をとり、横軸に N_f について 10 を底とした対数目盛で示した片対数グラフである。鉄鋼材料といくつかの非鉄金属 (チタン合金など) では明確な疲労限度 (fatigue limit) があり、S-N 曲線が明確に折れ曲がるが、その他の非鉄金属についてはこのような明確な疲労限度が現れず、S-N 曲線が漸次低下する傾向がある。また、多くの場合 S-N 曲線上で線形に回帰される。日本材料学会による標準的な直線回帰モデルを示す [8]。

片対数直線モデル (semi-logarithmic rectilinear model)

$$\sigma = -A \log_{10} N + B \quad (1)$$

但し、 A, B は定数であり、応力振幅を σ としている。

線形回帰法 (linear regression)

直線回帰モデルについては、S-N 曲線上の n 個の実験データから、式 (1) の直線を回帰する。

$$A = -\frac{nS_{xy} - S_x S_y}{nS_{xx} - S_x S_x}, \quad B = \frac{S_{xx} S_y - S_x S_{xy}}{nS_{xx} - S_x S_x} \quad (2)$$

但し

$$S_x = \sum_{i=1}^n \log_{10} N_i, \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^n (\log_{10} N_i)^2, \quad S_y = \sum_{i=1}^n \sigma_i, \quad S_{xy} = \sum_{i=1}^n \{(\log_{10} N_i) \sigma_i\} \quad (3)$$

となる。

白化

GFRP の非破壊検査の方法の一つに白化の観察がある。通常、エポキシ樹脂とガラス繊維は光の屈折率が近いので、樹脂と繊維が隙間なく密着している場合、光が屈折や反射、散乱することなく透過するので透明に見える。しかし、樹脂内部の微小なき裂や、繊維と樹脂の間に隙間が出来た場合には、その空間（真空もしくは空気）の屈折率は樹脂や繊維と大きく異なるため光が屈折や反射、散乱し白く見える。つまり白化は GFRP の欠陥を表しているので、疲労試験中にこれを観察することで損傷の程度を定量化することが出来ると考えられる。

1.1.3 セルロースナノファイバー (Cellulose NanoFibers ; CNF)

近年、GFRP の更なる機械的性質の向上を目的として、ナノサイズの繊維や粒子を添加した際の機械的性質の変化に注目した研究が盛んに行われている。代表的な添加材としては、カーボンナノチューブ (Carbon NanoTube ; CNT) やナノクレイ (NanoClay ; NC)、そしてセルロースナノファイバー (Cellulose NanoFibers ; CNF) などが挙げられる [9]。中でも CNF は鉄の約 25 倍の比強度を持つ植物由来の天然超極細繊維であり、資源量も豊富であることから特に注目されており、既に自動車の内装や外装などで用いられている。GFRP 以外でも、住宅の壁材や断熱材、飲料向けの容器、タイヤや靴底などのゴム製品、ボールペンのインクなどの塗料、化粧品や食品に添加物として広範に用いられている。

セルロースは、植物細胞の細胞壁や繊維の主成分であり地球上で最も多く存在する炭水化物であり、人類が摂取している食物繊維のほとんどがセルロースであり可食性の物質でもあることから安全性は高い。植物由来の CNF は、主に木材を原料とするが、木材のほかにも竹や稲わら、農業残渣 (野菜くずなど)、草本類 (ススキなど)、海藻といった原料からも生成することができる。植物中でセルロースは繊維状に存在しており、セルロース繊維は古くから紙や綿として人類に利用されてきた。セルロースはグルコースが直鎖状に結合した天然高分子である。植物由来のセルロース分子鎖が束になったものはセルロースミクロフィブリル (Cellulose Micro Fibril) もしくは繊維素 (シングルナノファイバー) と呼ばれ、幅は 3~4 nm であり、結晶部、准結晶部、非晶部からなる。植物内では、セルロースミクロフィブリルはさらに束になり、20~40 μm のセルロース繊維として存在している。セルロース繊維をナノスケールである幅 100 nm 以下にほぐしたものは、ナノセルロースと呼ばれる。ISO は、CNF を

“植物素材を機械的に解繊したもので、結晶部、准結晶部、非晶部からなるセルロースマイクロフィブリル単独、もしくは長さ方向の断裂や繊維間の絡み合い、網目状構造を含んだ繊維の集合体からなり、断面方向寸法は3~100 nm、アスペクト比は 10 以上、長さは100 μmより小さいもの” [10]と定義している。CNF と CNT の寸法を表 1.1 に示す。

CNF は、軽量、高強度、高弾性率、低線膨張率といった特徴のほか、セルロースそのものの特徴である再生可能資源、生分解性、生体適合性、有機溶剤耐性などの特徴を有している。特に、機械的特性について表 1.2 に示す。また、比表面積が非常に大きいので、分子認識性や吸着性が著しく向上する。極小サイズであることにより気体等の流体と接した場合の圧力損失が極めて小さいといった流体力学特性を有し、繊維径が可視光の波長よりも短いため光が乱反射し難い。また、高分子が一行に配列していることから電気的特性や力学的特性、熱的特性に優れている。CNF の特性を表 1.3 に示す。

セルロース繊維をナノサイズまで細かく解きほぐす際にはマイクロフィブリルを損傷なくそのまま取り出すことが望ましい。しかし、マイクロフィブリルはヘミセルロースやリグニン等の他の細胞壁成分とともに複雑な多層構造を有する繊維壁を形成している（図 1.1）ため、まずセルロースの精製処理（化学的または酵素的な前処理）を行い、その後に機械装置等を用いた解繊処理を行う必要がある。解繊処理には大きく分けて、機械的処理と化学的処理を伴うものの2種類がある。本研究で用いた CNF は低濃度処理の際に用いられるマイクロフルイダイザー法（対向噴流衝突法）を用いている。これは水に精製処理を施した繊維を分散させスラリーとし、250 MPa程度に加圧した後に加圧したスラリー同士を高速衝突させ、衝突力、圧力差、マイクロキャビテーションにより解繊を行う方法である。衝突の方法は、図 1.2 に示す加圧水を斜向衝突させるウォータージェット（WJ）法である。不純物の混入が極めて少ないことと、連続処理による高効率な生産性が利点である [11]。

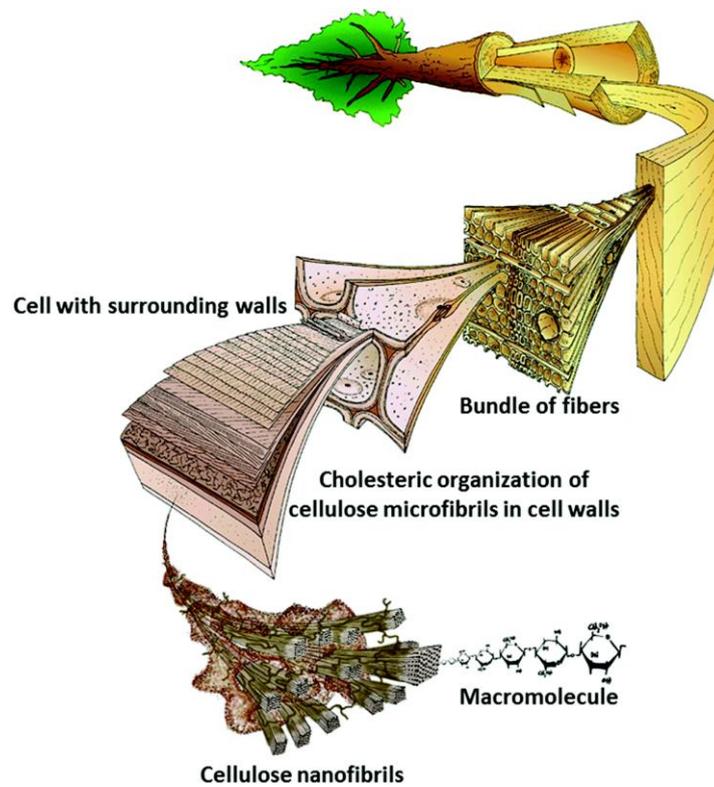
本研究では高知県紙産業技術センターより提供いただいた2.0 wt%CNF を使用した。CNF は通常親水性の物質で樹脂との相性が悪いが、本研究で使用する CNF は樹脂になじむよう表面改質がなされている [12]。

表 1.1 CNF と CNT の寸法 [13]

	CNF	CNT
幅 (nm)	3~100	5~100
長さ	100 μm未満	1~20 mm
非結晶	あり	あり

表 1.2 複合材料に用いられる主な繊維材料の力学的諸元 [10]

補強用繊維	CNF	炭素繊維 (PAN 系)	アラミド繊維	ガラス繊維	鉄 (参考)
密度 (g/cm ³)	1.5	1.62	1.46	2.55	7.67
弾性率 (GPa)	140	230	112	74	206
強度 (GPa)	3	3.5	3	3.4	0.4
線膨張率 (ppm/K)	0.1	0	-5	5	12.1



出典：M. Mitov in Soft Matter 2013, 13, 4176-4206, the original artwork by Mark Harrington, Copyright University of Canterbury, 1996 [14]

図 1.1 樹木から CNF までの階層構造

表 1.3 CNF の主な特性 [10]

機械特性	<ul style="list-style-type: none"> ・ 軽量 ・ 高強度／高弾性率 ・ 耐摩擦性／耐擦過性 ・ 弾性率安定性 (−200°C~200°C) <ul style="list-style-type: none"> ・ 表面平滑性 ・ チキソトロピー性
化学, 生物特性	<ul style="list-style-type: none"> ・ 分子認識性／吸着性 ・ ガスバリア性／透過性 <ul style="list-style-type: none"> ・ 保水性／撥水性 ・ 生分解性 ・ 低環境毒性／生体適合性
その他 (光学, 熱, 電気特性)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 透明性 ・ 紫外線吸収性 ・ 寸法安定性 ・ 高熱伝導性 ・ 電気絶縁性

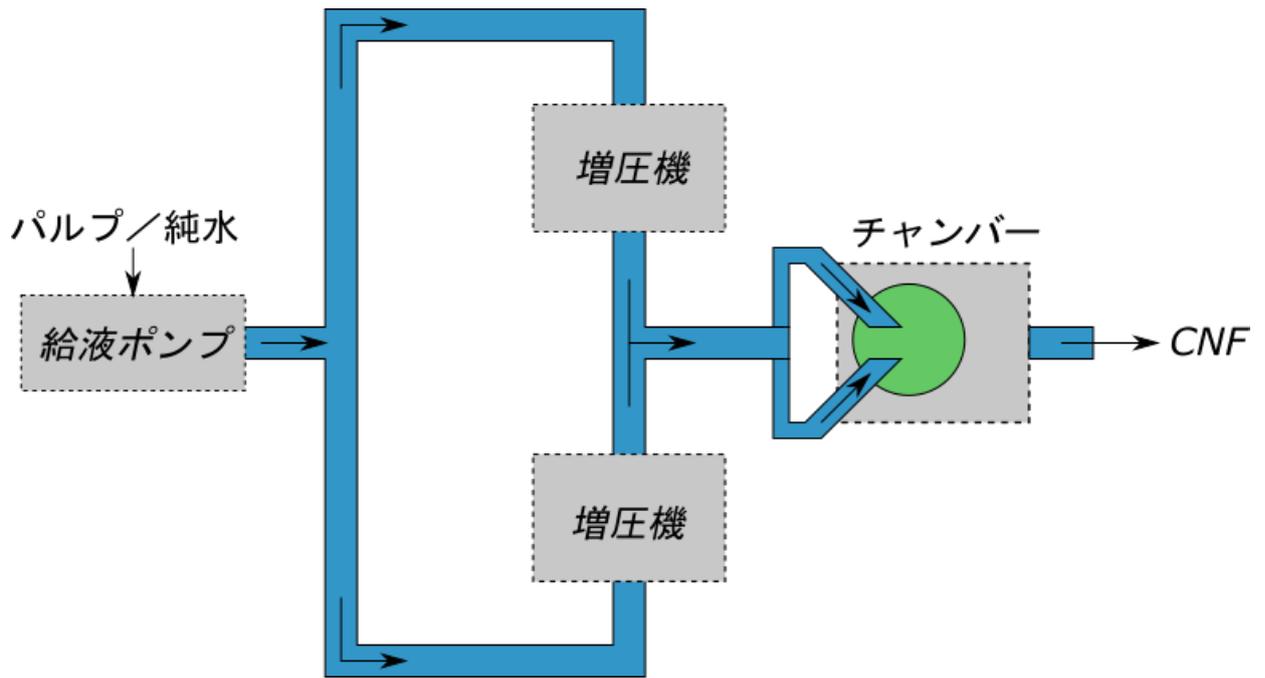


図 1.2 ウォータージェット法概略図 [11]

1.2 研究目的

FRP への CNF の添加方法としては樹脂に混合する方法が最も一般的であるが [15], CNF はヒドロキシ基を持つ親水性の物質であり, そのままではマトリックス樹脂内での分散性が非常に悪い. そのため, 樹脂内で分散させるためにはヒドロキシ基をアセチル基などに置換し疎水化する必要がある. また, CNF はチキソトロピー性により増粘剤としても用いられる材料でもあるので, マトリックス樹脂に混入することにより, 粘度の増加を招く. マトリックス樹脂の粘度の増加は, 後述する VaRTM 成形法において, 気泡や未含浸部などの欠陥につながる. また, CNF の使用量が増えることによるコストの問題が発生する.

本研究では添加方法として, ガラス繊維表面に直接 CNF を付着させる方法を採用する. この方法は少量の CNF でガラス繊維と樹脂の界面強度を直接的に強化することが可能であり [16], CNF の疎水化も不要である. ガラス繊維と樹脂との界面の強化は静的な引張, 圧縮強度よりも曲げ強度や疲労特性などに大きく影響することが知られている. 本研究では, ガラス繊維に直接 CNF を付着させて作製した GFRP について疲労試験を行い, 疲労特性に及ぼす CNF の影響について調査を行った.

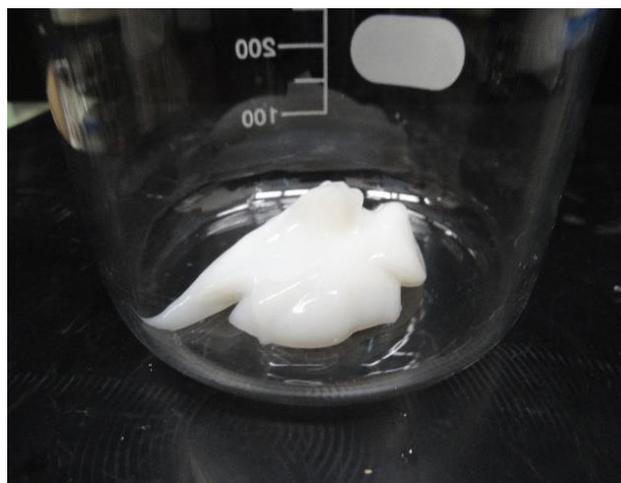
2. 材料および試験片

2.1 使用した主な材料

本研究では以下に示す材料, 方法を用いて GFRP 積層板を作製した. GFRP の成形については Vacuum assisted Resin Transfer Molding ; VaRTM 法を用いた. 強化材として図 2.1 (a) に示す平織ガラスクロス (KS2750, 日東紡, 繊維直径 $9.3\ \mu\text{m}$, 目付 $104\ \text{g}/\text{m}^2$, ガラス密度 $2.6\ \text{g}/\text{m}^3$) を使用した. また, マトリックス樹脂として主剤にはエポキシ樹脂 (jER 801N, 三菱ケミカル株式会社) を用い, 硬化剤にはダイトクラール 3080 (大都産業株式会社) を用いた (図 2.1 (c)). 主剤と硬化剤の混合割合は重量比で $100 : 42.5$ とした. 添加材として用いた CNF は高知県紙産業技術センターから提供頂いた $2.0\ \text{wt}\%$ スラリーを希釈して使用した (図 2.1 (b)).



(a) 平織ガラスクロス



(b) CNF スラリー_2.0 wt%



(c) エポキシ樹脂

(左) 主剤 (右) 硬化剤

図 2.1 使用した主な材料

2.2 作製方法

2.2.1 ガラス繊維表面への CNF の付着

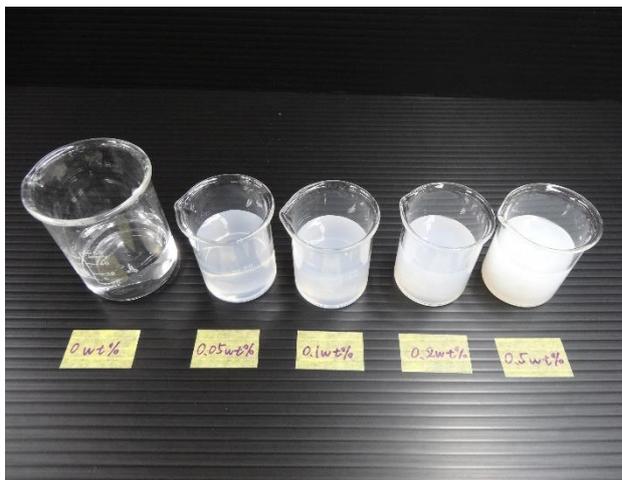
平織ガラスクロスを150×150 mmに切断し、平織ガラスクロスに2種類の方法（スプレー法とバス法）を用いて直接 CNF を付着させた。手順を以下に示す。

スプレー法

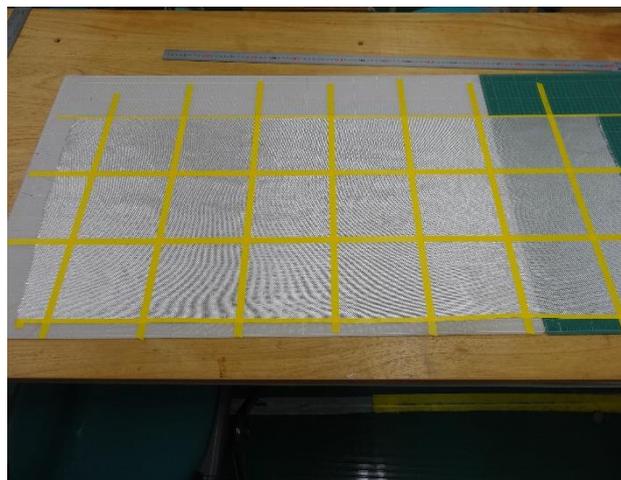
- ① CNF スラリーに、重量割合がそれぞれ0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.5 wt%となるように純水を加えた（図 2.2 (a)）。
- ② 純水を加えた CNF スラリーについて、攪拌機を用いて200 rpmで30 min攪拌した。
- ③ 平織ガラスクロスにマスキングテープを中心線が150mm×150mmとなるように貼りつけた。（図 2.2 (b)）
- ④ マスキングテープの中心線に沿ってカッターを用いて切断した（図 2.2 (c)）。
- ⑤ 切断したガラスクロスの四隅をクリップでハンガーに固定した。
- ⑥ ②で得た CNF 水溶液を霧吹きに入れた（図 2.2 (d)）。
- ⑦ ④のガラスクロスに⑤の霧吹きを用いて両面に5回ずつ噴霧した。
- ⑧ 実験室環境下で12時間以上自然乾燥させた（図 2.2 (f)）。

バス法

- ① スプレー法の手順①～④を行った。
- ② 希釈した CNF 水溶液を、ガラスクロスが余裕をもって入る大きさの容器に適量入れた。
- ③ ガラスクロスをもって1分間 CNF 水溶液に浸漬させた（図 2.2 (e)）。
- ④ 取り出したガラスクロスの四隅をクリップでハンガーに固定した。
- ⑤ 実験室環境下で12時間以上乾燥させた（図 2.2 (f)）。



(a) 調整した CNF 水溶液



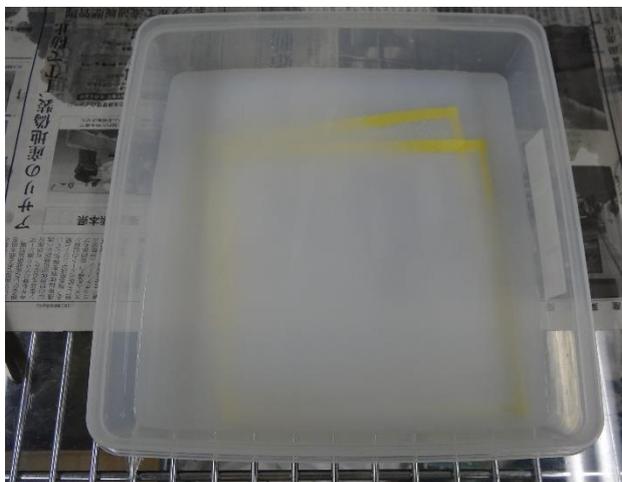
(b) スプレー法_手順③



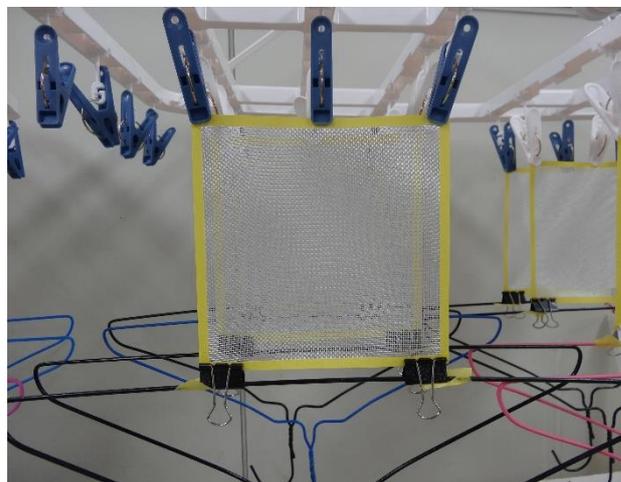
(c) 切断したガラスクロス



(d) 霧吹き



(e) 浸漬



(f) 乾燥

図 2.2 ガラス繊維表面への CNF の付着

2.2.2 VaRTM (Vacuum assisted Resin Transfer Molding) 法

VaRTM 法は、大気圧と真空との圧力差を利用して基材（プリフォーム）に樹脂を含浸させ、高品質の FRP 積層板を作製する方法である。具体的には、成形型の片側を剛体として作製し、他方は真空バッグで覆い真空状態にして型に押しえつけ、樹脂を大気圧と真空ポンプにより得た真空圧との圧力差により引き込み、真空バッグ内に配置された基材に含浸させる。VaRTM 法の特長として、オートクレーブを用いないので、大型化が容易であり製造初期段階での費用を削減できるが、含浸圧力が比較的小さい。また、VaRTM 法はプリプレグを使用しないので、樹脂や繊維の変更、添加物を加えることが可能であり、材料費を大幅に削減できるが、繊維配向性には劣る。また、含浸圧力が大気圧に因るので、粘度の高い樹脂を用いると欠陥が生じやすい。まとめると、安価に様々な形状、繊維、樹脂、添加物を用いて FRP 積層板を作製することが出来るが、機械的な精度（気泡、未含浸部分、繊維配向性）などはオートクレーブ法などに劣る [17][18]。本研究では、ガラス繊維表面に直接 CNF を添加するために本方法を用いた。低粘度のエポキシ樹脂を用い、ガラスクロスの切断方法を工夫することによって機械的精度を高めた。本実験で行った VaRTM 法の手順を①準備、②配置、③パッキング、④含浸の順に以下に示す。使用した主な機械、材料は図 2.3 と図 2.4 に示した。VaRTM の概要図は図 2.5 に示した。

① 準備

(i) 針金を 2 本それぞれ直径 6 mm のビットに巻き付け、長さが 100 mm 程度のバネ状になるように加工した (図 2.6 (a))。

(ii) 耐油ホースを 750 mm で 2 本、スプリングホースを 100 mm と 1000 mm で切断した。

(iii) (i) と (ii) で作製したものを、“バネ-スプリングホース (100 mm) -耐油ホース”と“バネ-スプリングホース (1000 mm) -耐油ホース”となるように組み立て、入り口用ホースと出口用ホースを作った (図 2.6 (b))。

(iv) ピールプライを 175 × 175 mm に切断した。

(v) フローメディアを 150 × 50 mm と 150 × 200 mm に切断した。

(vi) シート綿を 150 × 50 mm で 3 個、150 × 25 mm で 6 個切断した。

(vii) 真空パックを 350 × 500 mm に切断した。

② 配置

(i) アルコール等で洗浄した鉄板上に、シーラントテープで A4 サイズの枠を作った。パッキングの際の気密のために、四隅は切断せず曲げて作った (図 2.7 (a))。

(ii) 枠内にワックスを多めに粗く塗った後に、キムワイプで余剰分を拭き取りワックス跡を消した (図 2.7 (b) (c))。

(iii) 切断したガラスクロスに 15 枚重ねてプリフォームとし、枠中央に配置した (図 2.7 (d))。

(iv) ガラスクロスの上にピールプライを重ね、四隅をマスキングテープで固定した (図 2.7 (e))。

(v) ピールプライの上に切断したフローメディアを図 2.7 (f) のように配置し、マスキングテープで固定した。

(vi) 切断したシート綿をフローメディアの上に図 2.7 (g) のように配置し、マスキングテープで固定した。

(vii) 入口用ホースと出口用ホースを配置し、シーラントテープで枠に固定した。その後、バネを適宜伸ばした (図 2.7 (h))。

③ パッキング

(i) 枠の四隅にシーラントテープを貼り付けた (図 2.8 (a))。

(ii) 各辺に 2 個ずつ真空パックに弛みを作るために真空パック側にもシーラントテープを貼り付けながらパッキングした (図 2.8 (b) (c) (d))。

(iii) 出口用ホースと、真空ポンプと接続したデシケータを繋いだ。

(iv) 入口用ホースをピンチで塞ぎ、真空ポンプを作動させ気密を確認した (図 2.8 (e) (f))。

④ 含浸

(i) エポキシ樹脂について、主剤と硬化剤を重量比100 : 42.5で混合し、攪拌機を用いて150 rpmで15 min攪拌し、デシケータ内で真空ポンプを用いて15 min脱泡した。

(ii) 入口側ホースをピンチで塞いだまま真空ポンプを作動させ、パッキング内の空気を抜いた。その際に真空パックの弛みによる皺がガラスクロス上に発生しないように伸ばしながら脱気した。

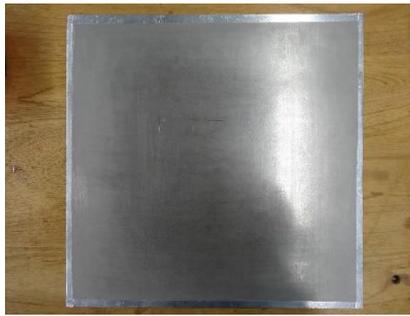
(iii) 入口側ホースを (i) で作製したエポキシ樹脂に挿入し含浸を行った。その際エポキシ樹脂の入った容器は鉄板よりも下方に配置した。

(iv) エポキシ樹脂がガラス繊維とシート綿に含浸し、スプリングホースを満たした段階で入口側ホースと出口側ホースの耐油ホース部分をピンチで塞いだ。

(v) 実験室環境で40 hour以上硬化させた。

(vi) 常温硬化させた GFRP から、スクレイパーやラジオペンチを用いてピールプライなどの副資材を取り外した。

(vii) 乾燥炉を用いて80 °C, 3 hourポストキュア (後硬化) を行い完全に硬化させた。



(a) 鉄板



(b) 高温ペーストワックス



(c) シーラントテープ

TR industries



(d) フローメディア



(e) ピールプライクロス



(f) 針金



(g) インパクトドライバー
ビット (Φ6mm)



(h) スプリングホース



(i) 耐油ホース



(j) シート綿



(k) 真空パック



(l) デシケータ

図 2.3 VaRTM 法で使用した主な機械, 材料_1



(a) ピンチ



(b) 真空ポンプ

アルバック機工株式会社, G-50SA



(c) 攪拌機

アズワン株式会社, SM-103



(d) テフロン製攪拌シャフト



(e) 恒温器

いすゞ製作所, SSR-11S

図 2.4 VaRTM 法で使用した主な機械, 材料_2

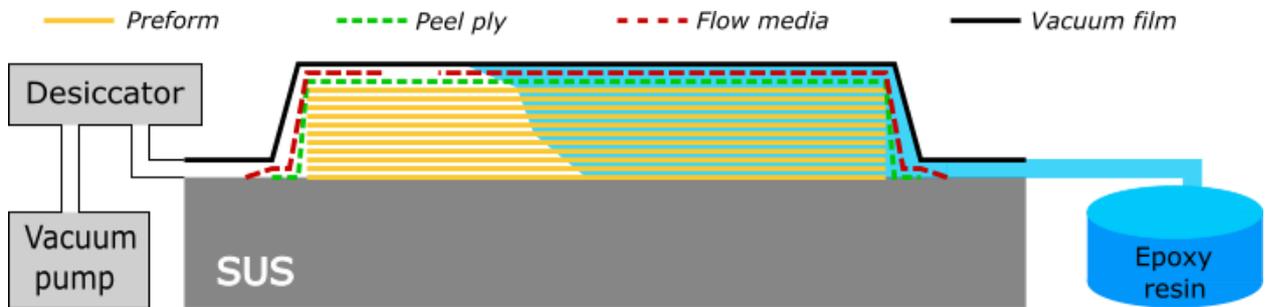
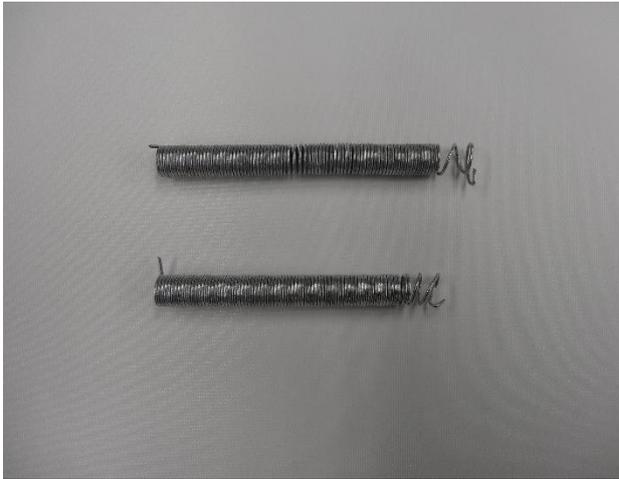


図 2.5 VaRTM 模式図

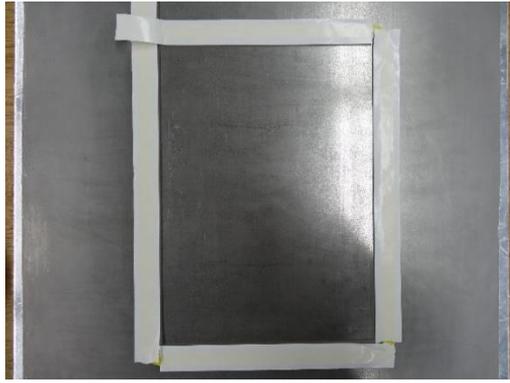


(a) バネ状針金 $\phi 6$ mm

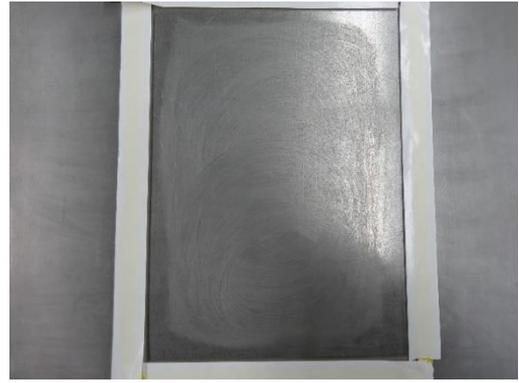


(b) 入り口用と出口用ホース

図 2.6 ①準備図



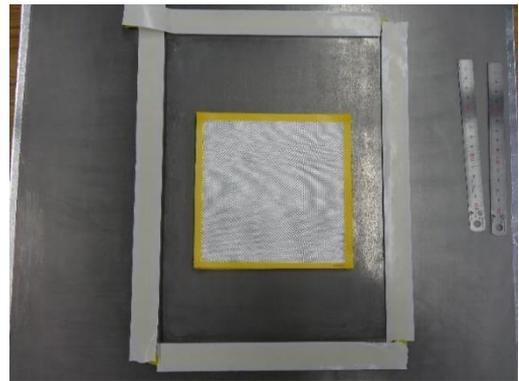
(a) ②配置手順 (i)



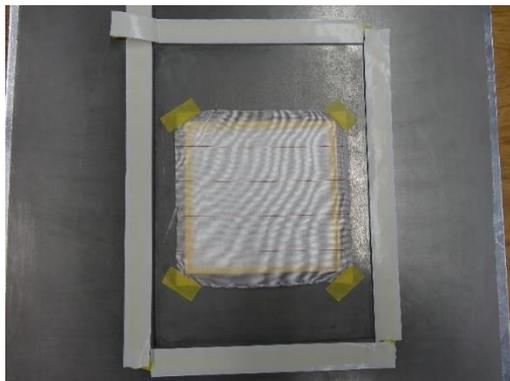
(b) ②配置手順 (ii) _1



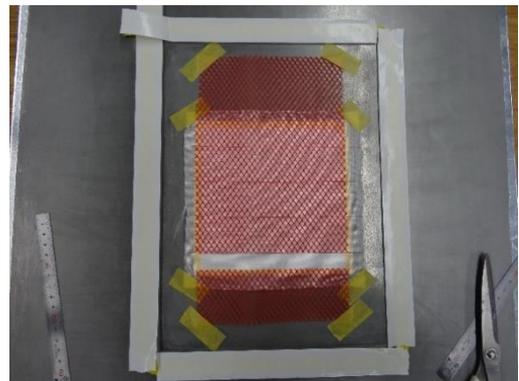
(c) ②配置手順 (ii) _2



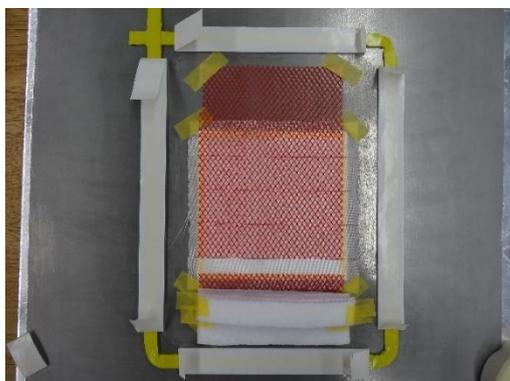
(d) ②配置手順 (iii)



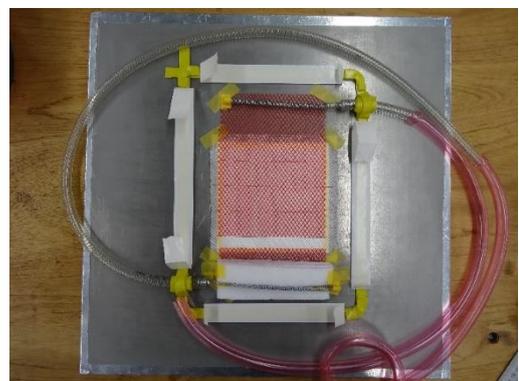
(e) ②配置手順 (iv)



(f) ②配置手順 (v)

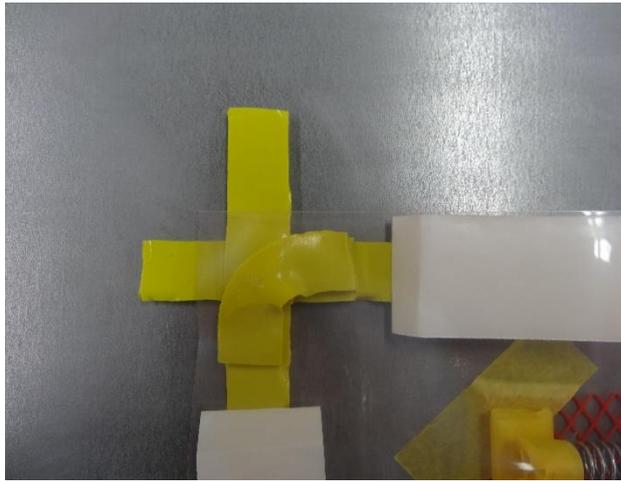


(g) ②配置手順 (vi)

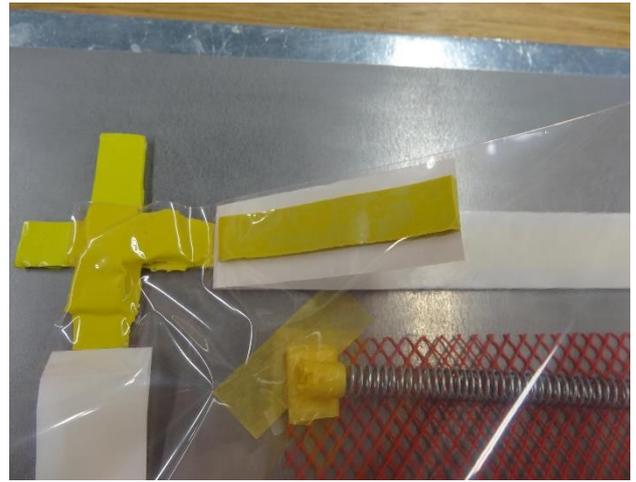


(h) ②配置手順 (vii)

图 2.7 ②配置図



(a) ③パッキング手順 (i)



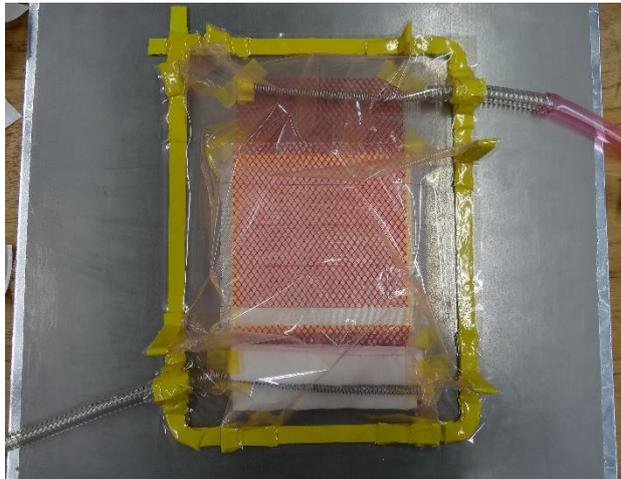
(b) ③パッキング手順 (ii) _1



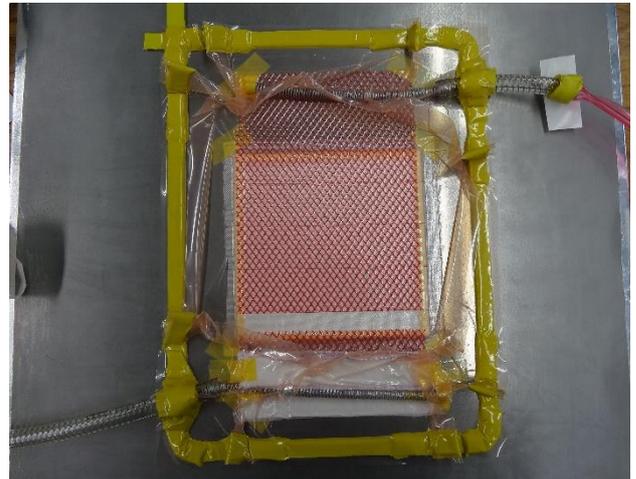
(c) ③パッキング手順 (ii) _2



(d) ③パッキング手順 (ii) _3



(e) ③パッキング手順 (ii) _4



(f) ③パッキング手順 (iv)

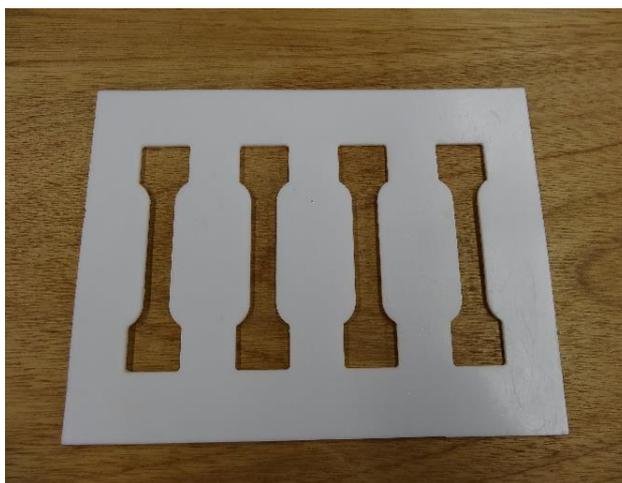
図 2.8 ③パッキング図

2.2.3 VaRTM 法の応用によるバルク試験片の作製

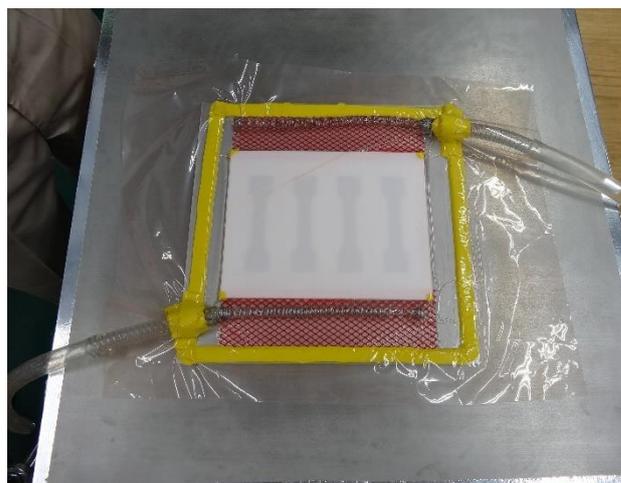
GFRP において母材であるエポキシ樹脂の機械特性を知ることは重要である。その為に本研究で用いるエポキシ樹脂の主剤と硬化剤の組み合わせ、混合割合における機械特性を実験により求めるためにバルク試験片を作製した。本研究で用いたエポキシ樹脂は攪拌の際に多量の空気を含んでしまう。脱泡しつつ成形、硬化させるために VaRTM 法を応用した。2.2.2 節からの変更点を示す。

- ・プリフォームの代わりに、テフロン製のバルク試験型（図 2.9 (a)）とテフロン板を重ねて配置した。

- ・ピールプライを取り外し、フローメディアを入口側と出口側の型と板の間に挟んだ（図 2.9 (b)）。



(a) テフロン製バルク試験片型



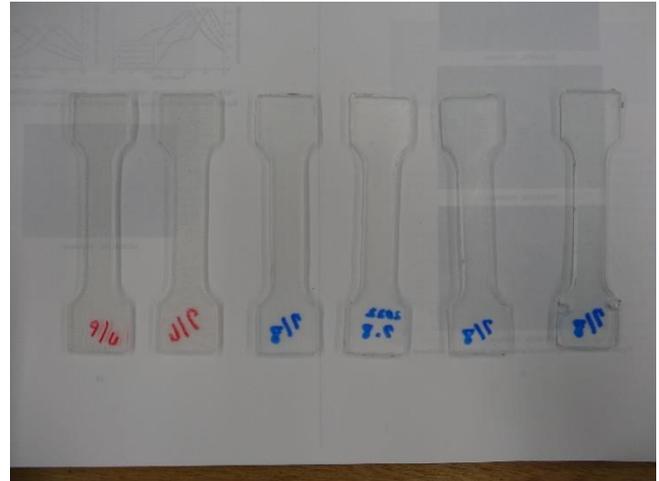
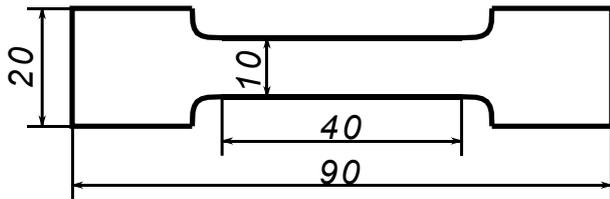
(b) フローメディアの配置

図 2.9 エポキシ樹脂バルク試験片作製図

2.3 試験片

2.3.1 エポキシ樹脂バルク試験片

エポキシ樹脂バルク試験片型の寸法を図 2.10 (a) に示した。厚さは2 mmである。VaRTM 法の応用により成形された実際の試験片を図 2.10 (b) に示した。得られた試験片の端面を 500 番と 1000 番のエメリー紙を用いて研磨し微調整した。試験片中央に長手方向に対して平行と垂直にひずみゲージをそれぞれ取り付けた。



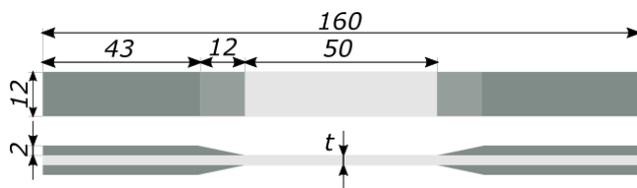
(a) エポキシ樹脂バルク試験片型寸法 (mm)

(b) エポキシ樹脂バルク試験片

図 2.10 エポキシ樹脂バルク試験片整形

2.3.2 静的引張試験片

静的引張試験に用いた試験片の寸法を図 2.11(a) に示した。寸法は JIS K 7164 を参考に決定した [19]。VaRTM 法により成形した GFRP をダイヤモンドカッター (図 2.11 (b)) を用いて切断し、エメリー紙を用いて寸法の微調整と端面の研磨を 1000 番まで行った (図 2.11 (d))。切断の方向は、試験片の長手方向がガラス繊維に平行、垂直になるよう留意した。また、アルミニウム合金製の平板からフライス盤 (図 2.11 (c)) を用いて試験用タブ (図 2.11 (e)) を削り出した。接着は図 2.11 (f) に示す Araltite2011 を用い、A 剤と B 剤を重量割合 100 : 80 で混合し用いた。接着後 70 °C で 1 hour 乾燥炉を用いて硬化させた。試験片中央に長手方向に対して平行と垂直にひずみゲージをそれぞれ取り付けた。



(a) 静的引張試験片寸法 (mm)



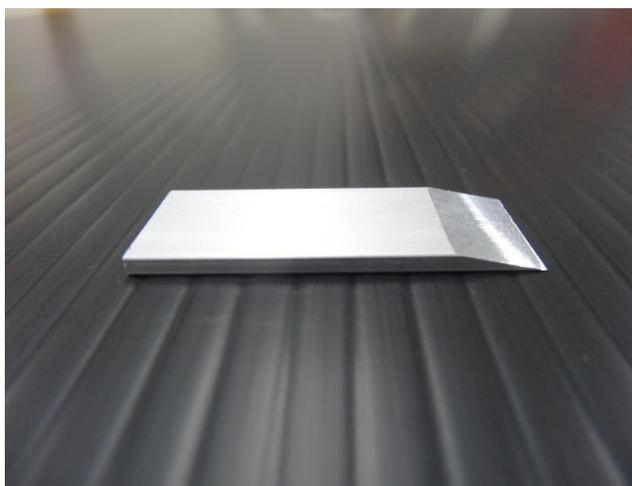
(b) ダイヤモンドカッター
MARUTO



(c) 卓上フライス
コスモ機械株式会社, FK-800



(d) GFRP 静的引張用試験片



(e) アルミニウム合金製タブ

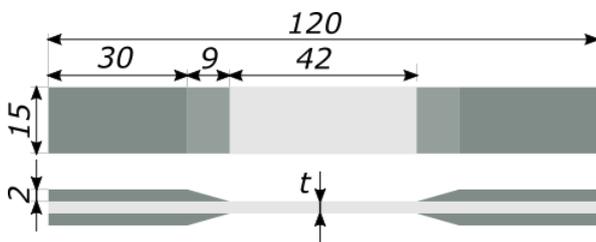


(f) Araldite2011A/B

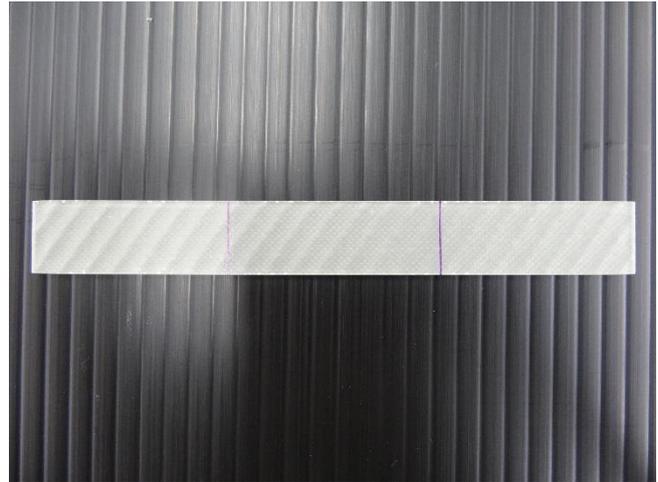
図 2.11 静的引張試験片整形

2.3.3 疲労試験片

疲労試験に用いた試験片の寸法を図 2.12 (a) に示した。VaRTM 法により成形した GFRP をダイヤモンドカッターを用いて切断し、エメリー紙を用いて寸法の微調整と端面の研磨を 1000 番まで行った。切断の方向は、試験片の長手方向がガラス繊維に平行もしくは垂直になるよう留意した。成形した疲労試験片を図 2.12 (b) に示す。続いて、アルミニウム合金製の平板からフライス盤を用いて試験用タブを削り出した。接着は Araltite2011 を用い、A 剤と B 剤を重量割合 100 : 80 で混合し用いた。接着後 70 °C で 1 hour 乾燥炉を用いて硬化させた。



(a) 疲労試験片寸法 (mm)



(b) 疲労試験用試験片

図 2.12 疲労試験片

3. 実験方法

3.1 静的引張試験

エポキシ樹脂と GFRP の機械的特性を把握するために、2.3.1 節と 2.3.2 節で示したエポキシ樹脂バルク試験片と静的引張試験片について図 3.1 に示す万能引張試験機（島津製作所，AUTOGRAPH AG-1000kNG）を用いて引張試験を行った。試験は全て変位制御で行った。試験片断面寸法は、試験前に幅 b [mm]，厚さ t [mm]共に 3 か所ずつ測定し，その平均を試験片の断面寸法とした。

エポキシ樹脂バルク試験片

ヤング率とポアソン比を測定するために，エポキシ樹脂の弾性変形範囲で引張荷重の負荷と除荷を繰り返した後に破断するまで引張った。具体的には負荷のかかっていない状態から，50 Nまで負荷→10 Nまで除荷→50 Nまで負荷→10 Nまで除荷→50 Nまで負荷→10 Nまで除荷を行い，最後に破断するまで引張った。試験速度は全て0.05 mm/minとした。

静的引張試験片

破断するまで引張った。試験速度は全て0.5 mm/minとした。

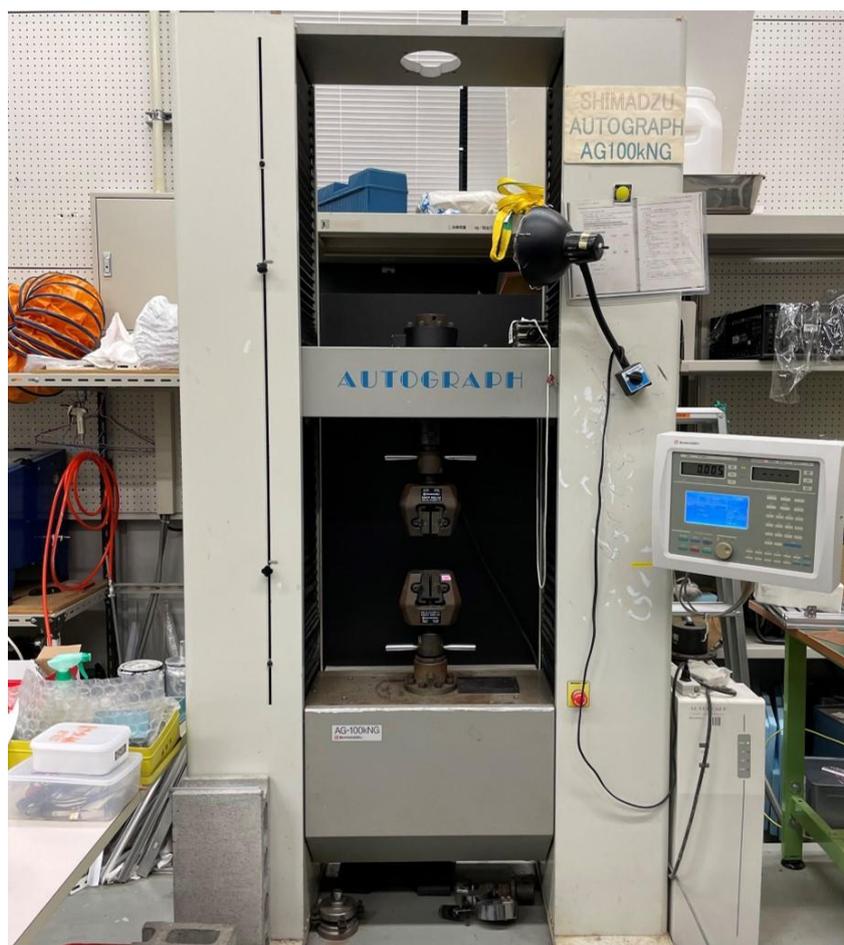
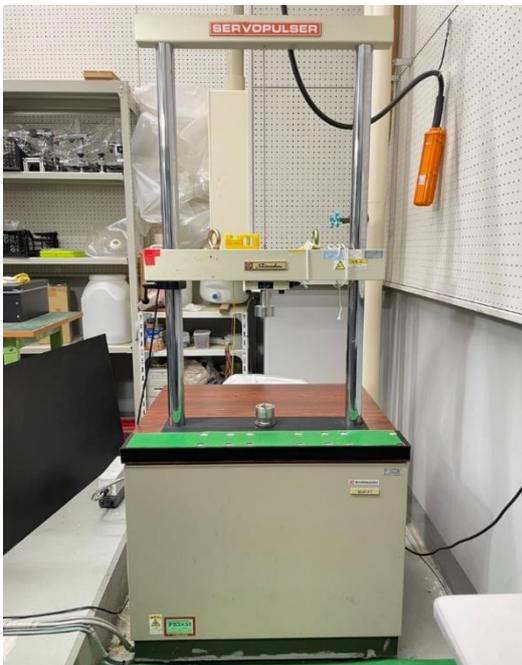


図 3.1 万能引張試験機

3.2 疲労試験

図 3.2 (a) に示す油圧式サーボ疲労試験機（島津製作所，EHF-F1）を用いて疲労試験を行った。試験機の構成はデータロガー（共和電業，EDX-10B）（図 3.2 (b)），コントローラー（図 3.2 (c)），電源（図 3.2 (d)）である。データの記録にはソフトウェア DCS-10A（共和電業）を用いた。試験条件は繰り返し速度 10 Hz，応力比 0，応力波形は正弦波とし，荷重制御により試験を行った。応力比が 0 なので，本実験における σ_{min} は 0 となり，片振りの疲労試験となる。また，応力振幅 σ_a と平均応力 σ_{mean} が等しい。図 3.3 (a) に疲労試験中の負荷の様子を示す。試験中は，繰り返し数が 1250 回もしくは 2500 回毎に荷重と変位の値を 1 秒間 1 kHz で記録した。得られた荷重変位線図の傾きから，その時点での剛性を知ることが出来る（図 3.3 (b)）。また，破断の判定は最大荷重が設定した荷重よりも 0.5 kN 以上小さくなった場合とした。



(a) 油圧式サーボ疲労試験機
島津製作所，EHF-F1



(b) データロガー
共和電業，EDX-10B



(c) サーボコントローラー



(d) 無停電電源セット

図 3.2 油圧式サーボ疲労試験機の構成

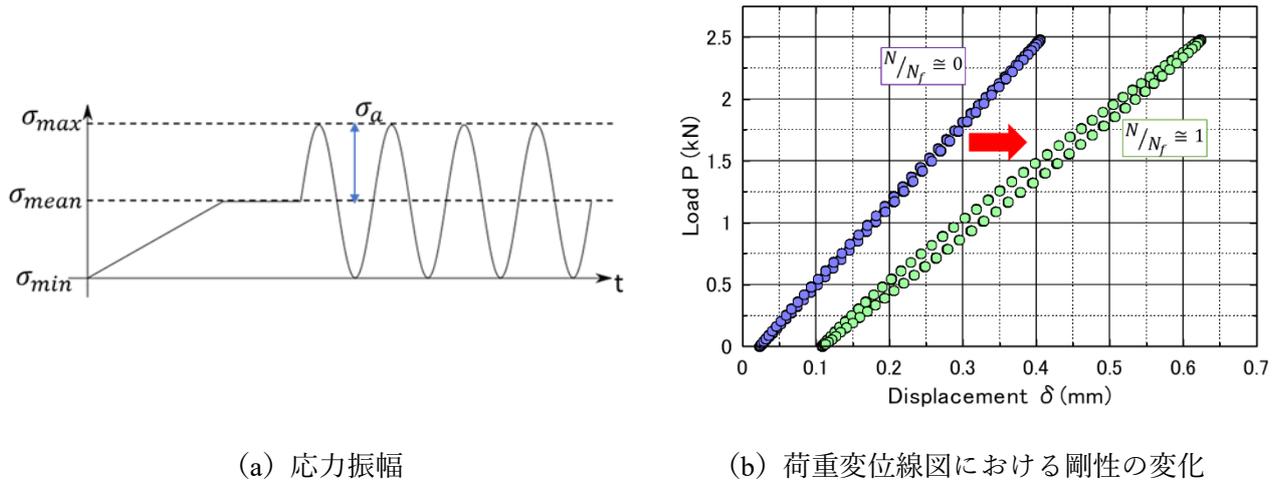


図 3.3 疲労試験における負荷の様子と剛性の変化

3.2.1 温度測定

本研究では、図 3.4 に示すデジタル放射温度センサ (KEYENCE, FT-50A) とスタンドを用いて試験中の試験片の温度を測定した。疲労の過程における試験片の発熱の挙動は疲労の進行過程と密接に関連している事が知られている。特にヒステリシスループと関連が深い。また、負荷周波数が大きくなると急激に増加することも知られており、発熱が大きい場合、正確な疲労特性を得ることが出来ない。本研究では過度な発熱がないか確認することを温度測定の主目的としている。



図 3.4 デジタル放射温度センサ
KEYENCE, FT-50A

3.2.2 白化測定

1.1.2 節で述べたように疲労試験中の白化の観察は重要である。本研究では疲労試験中に繰り返し数 1250 回毎に画像データを取得し、白化を定量化した。得られた画像は 1 ピクセルごとに R (Red), G (Green), B (Blue) の値を備えている。各値は 0~255 までの 256 段階で表されている。1 ピクセルごとに RGB の値の相加平均をとり、更に画像全体で平均をとる。この値を白化の指標とした (図 3.5)。画像データの取得は、図 3.6 に示す USB カメラ (HOZAN, L-836) とズームレンズ (HOZAN, L-815) を用いた。記録用ソフトウェアは LiveCapture3 (Windows10 64bit) を用いた。



図 3.5 白化の定量化の模式図



図 3.6 USB カメラ, ズームレンズ

3.3 観察

図 3.7 に示す走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社, JCM-5000）とスパッタ装置（cressington scientific instruments uk, sputter coater 108auto)を用いた。

- ①アセトンで洗浄した円筒試料台に、導電性カーボン両面テープ（日新 EM 株式会社）で試料を固定した。
- ②スパッタ装置を用いて、スパッタリング法で、白金イオンを試料に付着させ、薄膜を形成した。
- ③薄膜を形成させた資料を走査電子顕微鏡で観察した。



走査電子顕微鏡



スパッタ装置

図 3.7 破面観察で使用した機器

4. 実験結果と考察

4.1 静的引張試験

静的引張試験の結果をエポキシ樹脂バルク試験片と GFRP 静的引張試験に分けてそれぞれ述べる。

4.1.1 エポキシ樹脂バルク試験片

エポキシ樹脂バルク試験片の代表的な荷重変位線図を図 4.1 に示す。

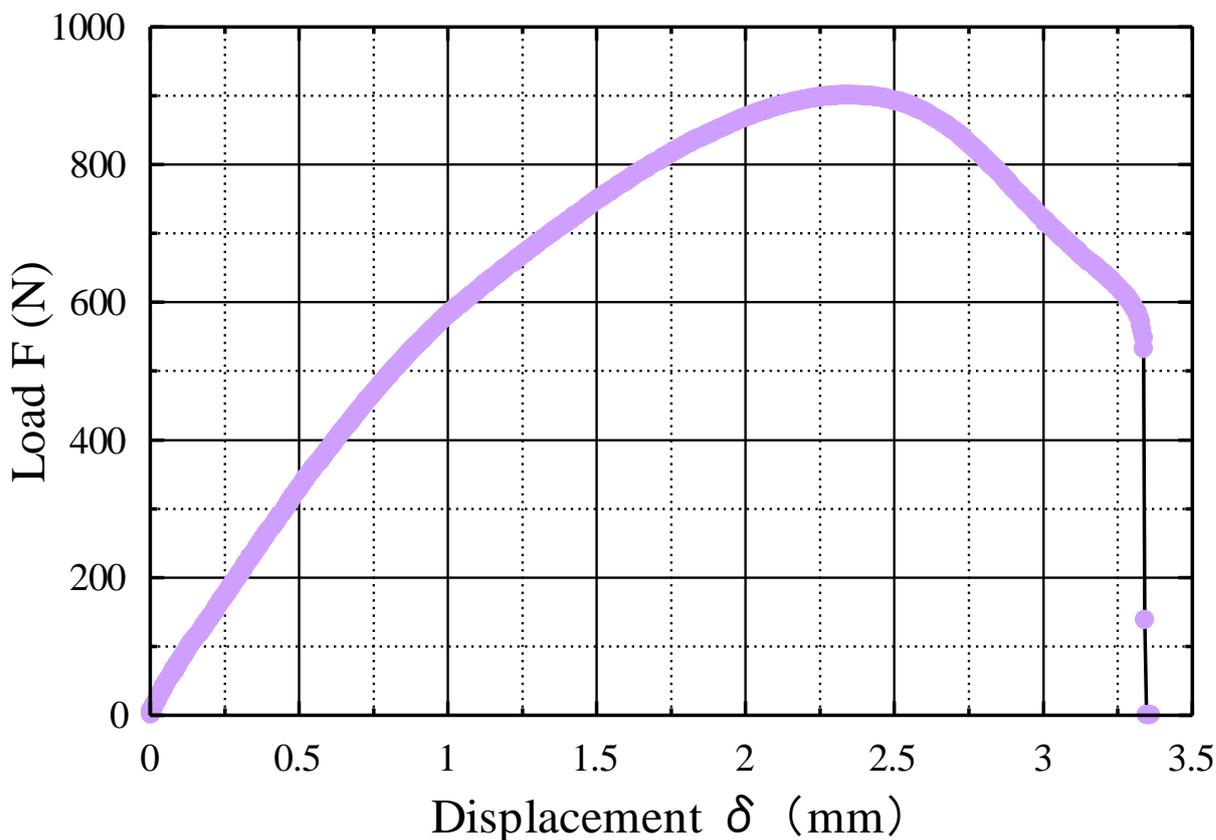


図 4.1 エポキシ樹脂バルク試験片の荷重変位線図

荷重変位線図から、本実験で用いたエポキシ樹脂は延性破壊する事が分かった。この試験片の断面積は事前に測定し、 $2.1 \times 10.4 = 21.84$ [mm²]であり、最大荷重が901.6 Nであることから、引張強さ σ_B は

$$\sigma_B = \frac{901.6}{21.84} = 41.3 \text{ [MPa]}$$

となる。変位に誤差が生じていることを加味しても、明確な弾性変形範囲と塑性変形範囲の境目は特定できないが、少なくとも荷重が200 N付近までは弾性変形範囲であるように見えるので、ヤング率とポアソン比を求めるために50 Nまでの負荷と除荷を繰り返した試験は弾性範囲内で行うことが出来ると分かった。

続いて50 Nまでの負荷と除荷を繰り返した応力ひずみ線図について代表的な結果を図 4.2 に示す。

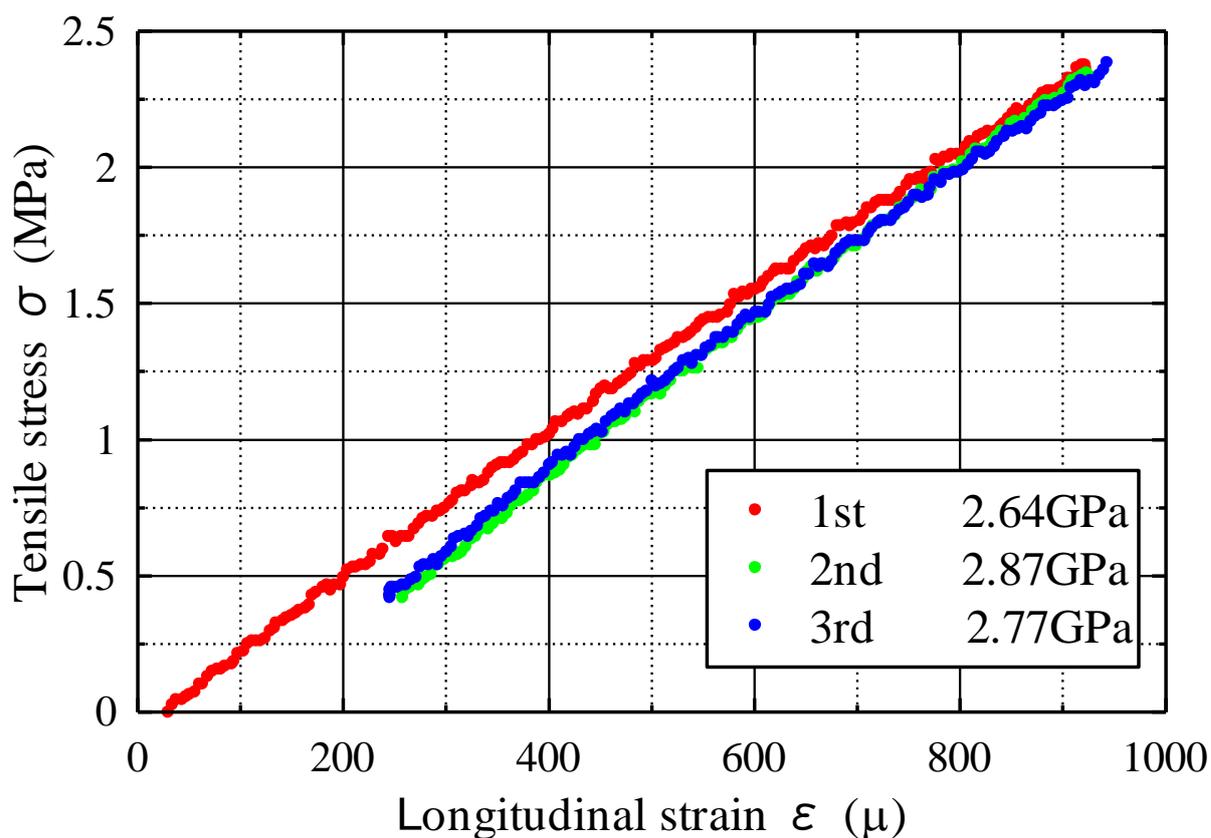


図 4.2 エポキシ樹脂バルク試験片の応力ひずみ線図

ヤング率は応力ひずみ線図の傾きから与えられる。実験から得られた値がグラフ上で直線に回帰できるとして、最小二乗法を用いて各直線の傾きを得た。

最後に試験片長手方向に対して、平行に貼ったひずみゲージと垂直に貼ったひずみゲージの関係を示したグラフを図 4.3 に示す。

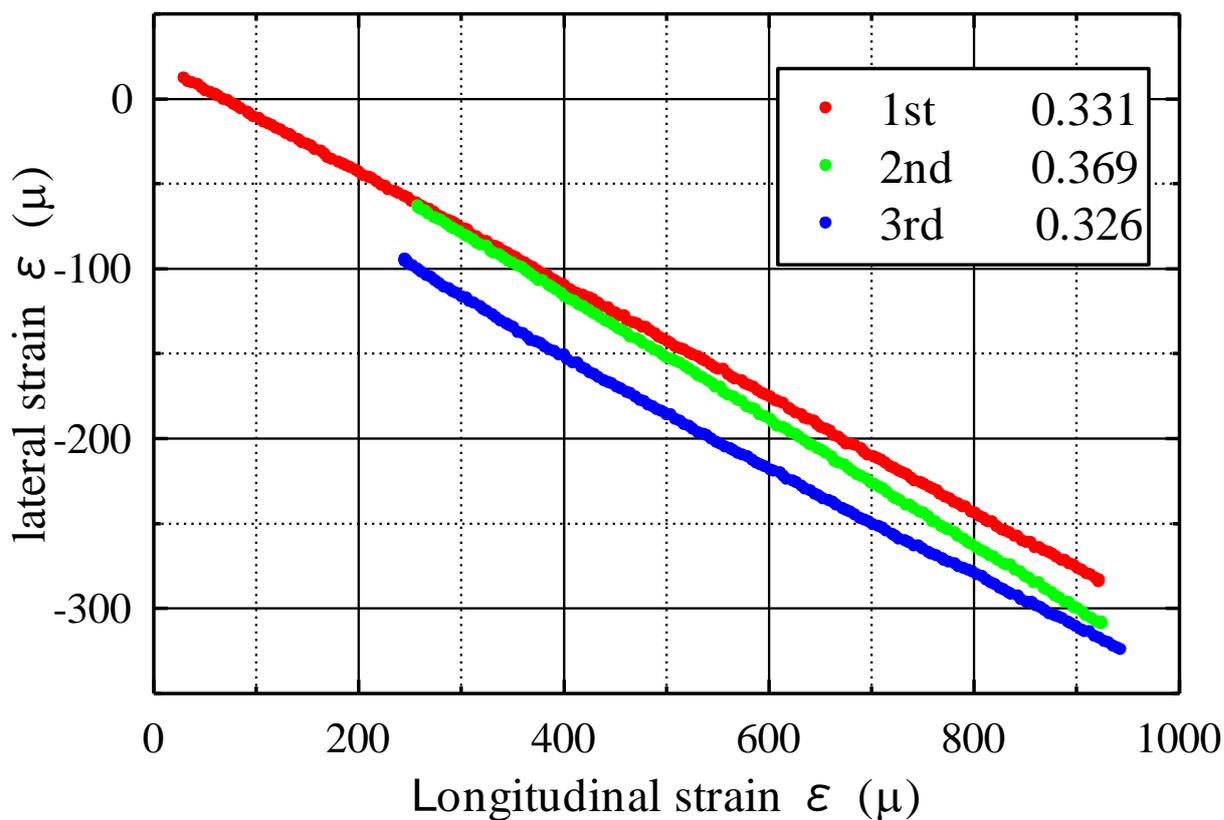


図 4.3 エポキシ樹脂バルク試験片の横ひずみ-縦ひずみ線図

ポアソン比は横ひずみと縦ひずみのグラフの傾きに -1 を掛けることで求められる。ヤング率の場合と同様に実験から得られた値がグラフ上で直線に回帰するとして、最小二乗近似を行い傾きを求めた。

本研究で得られたエポキシ樹脂バルク試験片のヤング率、ポアソン比を表 4.1 にまとめ、引張強さを表 4.2 にまとめた。

表 4.1 エポキシ樹脂バルク試験片のヤング率とポアソン比

試験片番号	ヤング率 (GPa)	ポアソン比 (-)
1	2.34	0.298
2	2.29	0.259
3	2.76	0.342
4	2.94	0.368
5	2.9	0.343
6	3.07	0.371
平均	2.58	0.317

表 4.2 エポキシ樹脂バルク試験片の引張強さ

試験片番号	引張強さ (MPa)
7	42.2
8	15.1
平均	43.6

表 4.1 と表 4.2 から、ヤング率、ポアソン比、引張強さはそれぞれ2.58 GPa, 0.317, 43.6 MPaとなる事が分かった。どの値も一般的なエポキシ樹脂の機械特性の範囲内にある。ヤング率が高い試験片はポアソン比も大きくなる傾向にある事が分かった。

4.1.2 静的引張試験片

静的引張試験片の代表的な荷重変位線図を図 4.4 に示す。

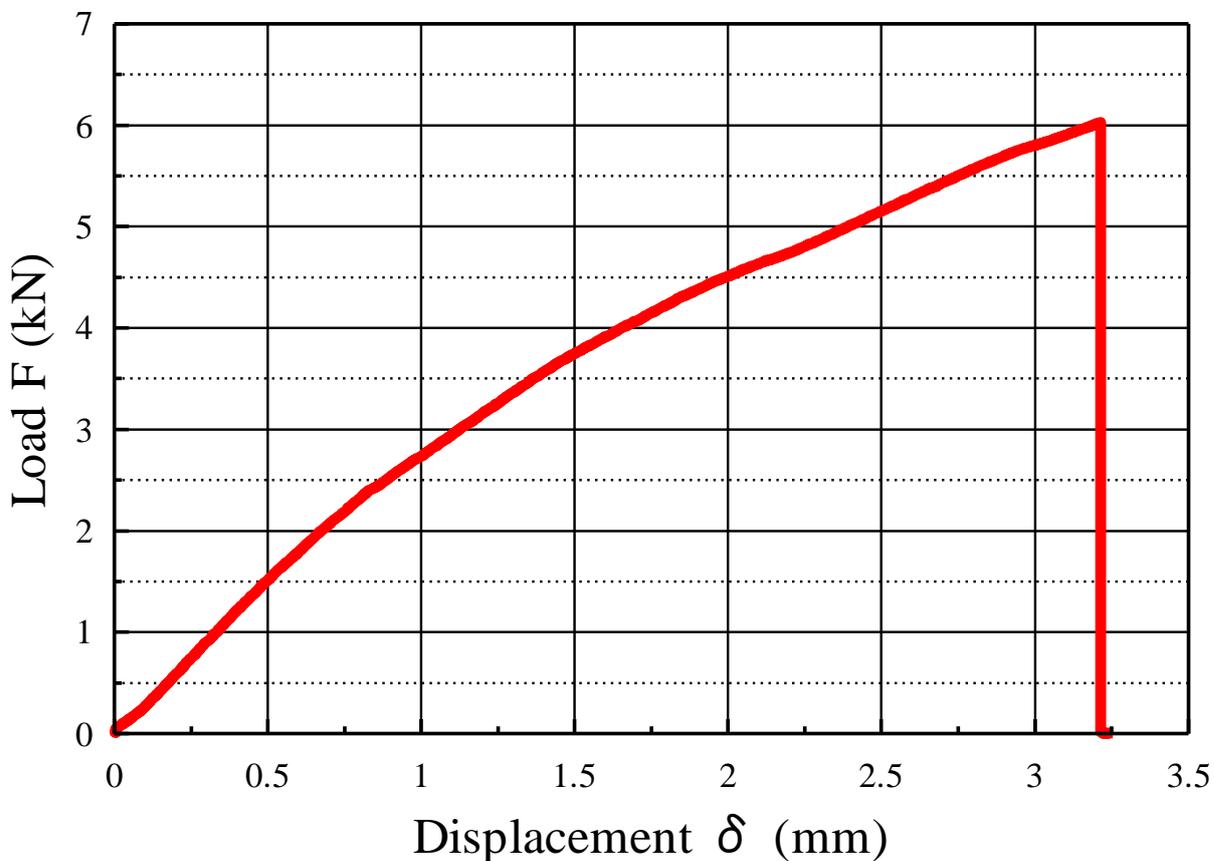


図 4.4 GFRP 試験片の荷重変位線図

図 4.4 から GFRP は脆性破壊する事が分かった。また、エポキシ樹脂バルク試験片と同様に明確な弾性変形範囲を特定できない。変位に誤差がある事を加味する必要がある。この試験片の断面積は $1.75 \times 12.175 \cong 21.31$ [mm²]であり、試験結果から最大引張荷重は6.03 kNとなるので、引張強さ σ_B は、

$$\sigma_B = \frac{6030}{21.31} = 283 \text{ [MPa]}$$

となる。

続いて、ひずみゲージが有効な範囲までの応力ひずみ線図を図 4.5 に示す。

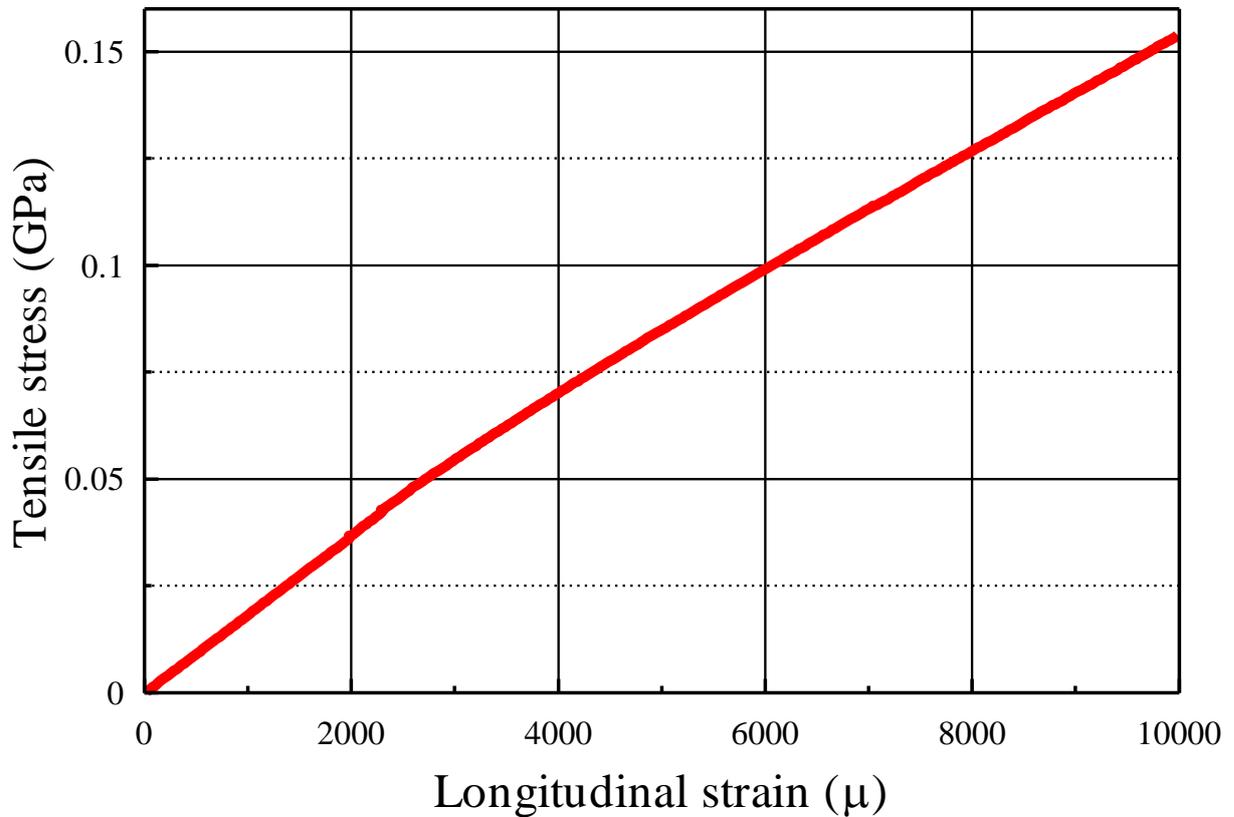


図 4.5 GFRP 試験片の応力ひずみ線図

応力ひずみ線図からも明確な弾性変形範囲は分からない。しかしながら、引張応力が0.05 GPa付近からグラフが屈曲しているように見えるので、1/2の0.025 GPaまでの部分でヤング率を求める。4.1.1 節と同様に応力ひずみ線図上でグラフは直線に回帰しているとすると、最小二乗法を用いてヤング率は18.2 GPaとなった。

最後に弾性範囲内の横ひずみ縦ひずみ線図を図 4.6 に示す。

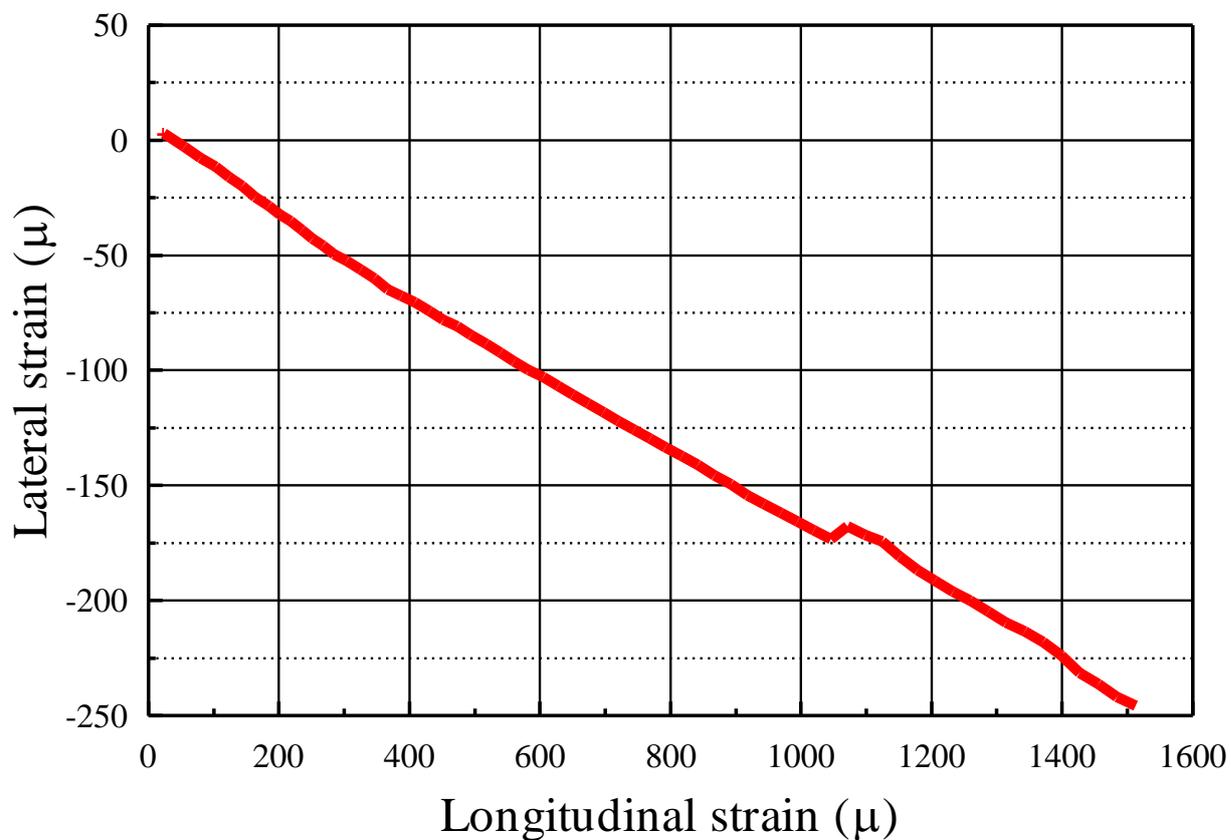


図 4.6 GFRP 試験片の横ひずみ-縦ひずみ線図

ポアソン比は横ひずみ縦ひずみ線図の傾きに -1 を掛けて求めることが出来る。ヤング率の場合と同様に実験から得られた値がグラフ上で直線に回帰するとして、最小二乗近似を行い傾きを求めると、 0.151 となった。

本研究で得られた静的引張試験片のヤング率、ポアソン比を表 4.3 にまとめ、引張強さを表 4.4 にまとめた。

表 4.3 GFRP 試験片のヤング率とポアソン比

試験片番号	ヤング率 (GPa)	ポアソン比 (-)
1	18.2	0.151
2	20.3	0.126
平均	19.3	0.139

表 4.4 GFRP 試験片の引張強さ

試験片番号	引張強さ (MPa)
3	304
4	262
5	249
6	283
7	279
8	262
9	285
10	312
平均	280

表 4.5 静的機械特性

	バルク試験片	GFRP試験片
ヤング率 (GPa)	2.58	18.5
ポアソン比 (-)	0.317	0.139
引張強さ (MPa)	43.7	280
破壊形態	延性破壊	脆性破壊

エポキシ樹脂は、ガラス繊維で強化することによって、いずれの機械特性も著しく向上する事が分かった。GFRP の静的強度はガラス繊維に大きく依存している事が分かった。

CNF を添加した GFRP 静的引張試験片についても同様な引張試験を行った。bath 法を用いて CNF の濃度を変化させた試験結果を表 4.6 に示す。

表 4.6 CNF による静的引張強さへの影響

CNF (wt%)	引張強さ (MPa)
0.05	273
0.1	276
0.2	264

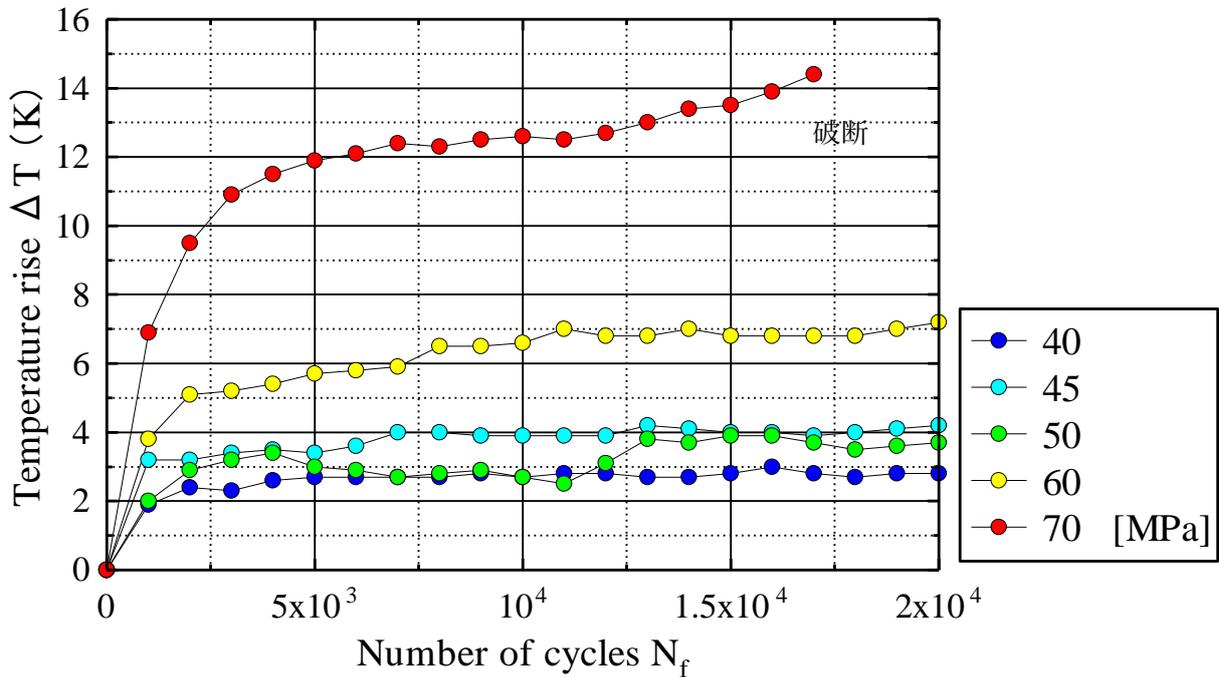
表 4.6 と先の表 4.4 から、CNF のガラス繊維への添加は、引張強さにはほとんど影響しない事が分かった。

4.2 疲労試験

本研究では、応力振幅 σ_a と CNF 濃度を変化させながら破断回数 N_f を取得した。その際にあわせて疲労試験中にデジタル放射温度センサにより試験片の温度変化を取得し、USB カメラにより白化の過程の画像を取得した。また、油圧サーボ試験機から得られる変位と荷重の値から試験片の剛性の変化も算出できた。これらの結果を順に述べる。

4.2.1 試験片の温度変化

疲労試験中の CNF を添加していない試験片表面の温度変化を応力振幅毎に、縦軸に温度変化 ($^{\circ}\text{C}$)、横軸に繰返し数を取り図 4.7 に示す。



4.7 疲労試験中の温度上昇

図 4.7 から GFRP 試験片の温度上昇は初期に急激に増加し、その後は繰返し数が 1 回付近までに定常状態に至る事が分かった。また、応力振幅が大きくなるにつれて定常状態での温度上昇の値は著しく大きくことも分かった。

疲労試験への温度の影響を考えると、温度上昇は 10°C 程度までにしたいので以後の疲労試験では応力振幅は基本的に 65 MPa までとする。

続いて、応力振幅 $\sigma_a = 60 \text{ [MPa]}$ における spray 法を用いて CNF 濃度を変化させて添加した試験片についての温度変化を図 4.7 と同様の縦軸と横軸を用いて図 4.8 に示す。

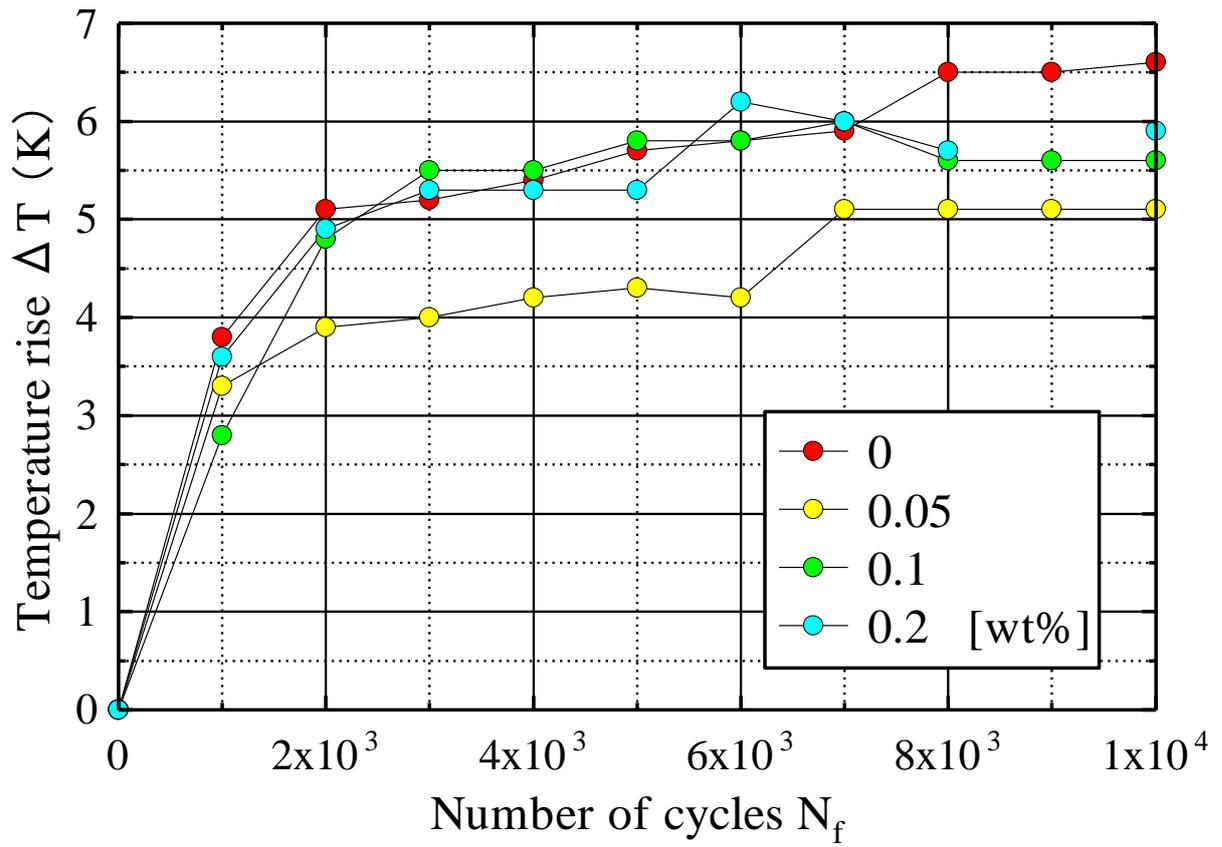


図 4.8 CNF を付着させた試験片の温度変化

図 4.8 から、CNF の付着による疲労試験中の温度変化の有意な差は認められなかった。

4.2.2 SN 曲線

片振り疲労試験の結果を、縦軸に応力振幅 σ_a 、横軸に破断回数 N_f を対数でとる SN 曲線として図 4.9 に示す。先に CNF の有無によってどのように結果が変わるか検証する。

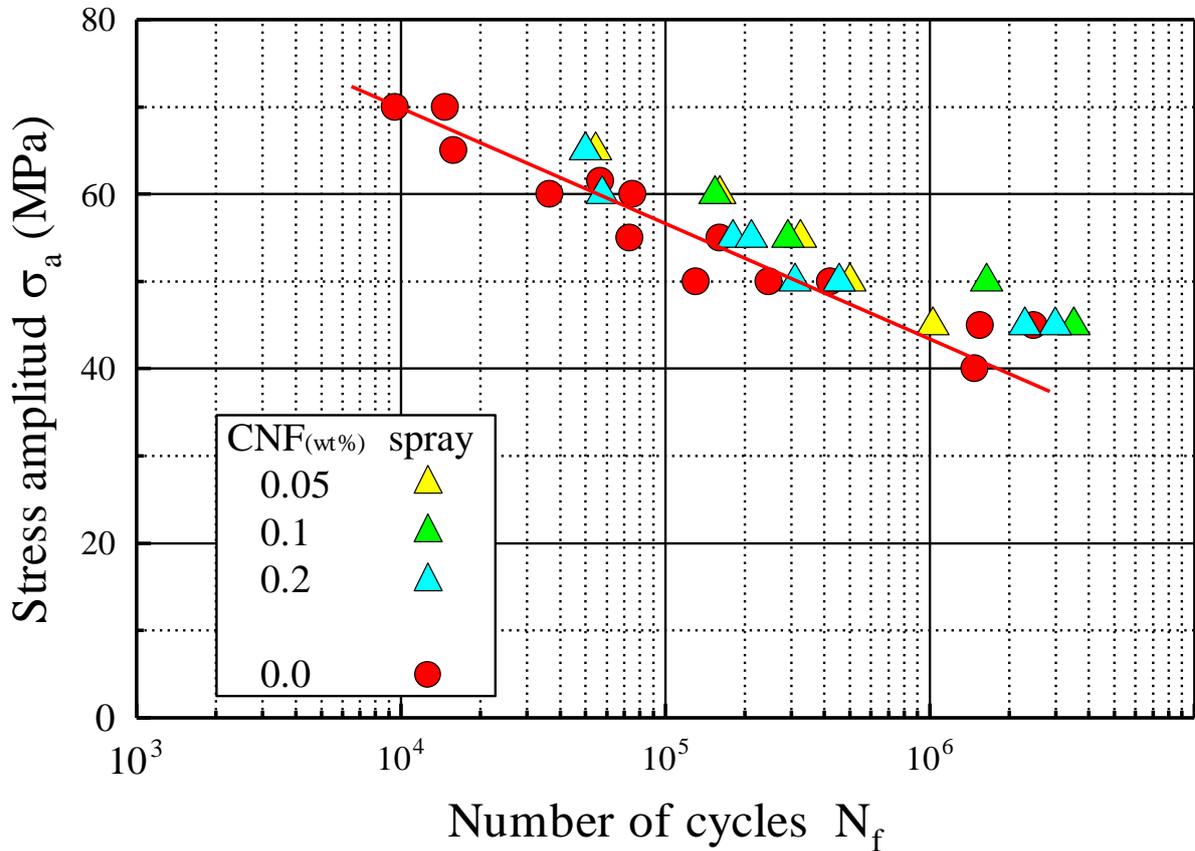


図 4.9 SN 曲線における疲労寿命に及ぼす CNF 添加の影響

図 4.9 から、CNF を添加することによって疲労特性が向上した事が分かる。特に応力振幅の小さい長寿命領域で向上は顕著である。一例として CNF 濃度が 0.1 wt% の場合、 1×10^6 回における時間強度は無添加のものと比較して 20% 程度向上している。無添加の GFRP の回帰直線は式 (1) となるので、最小二乗法を用いて

$$\sigma = -26.328 \log_{10} N + 247.06 \quad (1※)$$

となるので、

$$A = 26.328, \quad B = 247.06$$

となる。

続いて spray 法と bath 法の相違について図 4.10 から検証する。

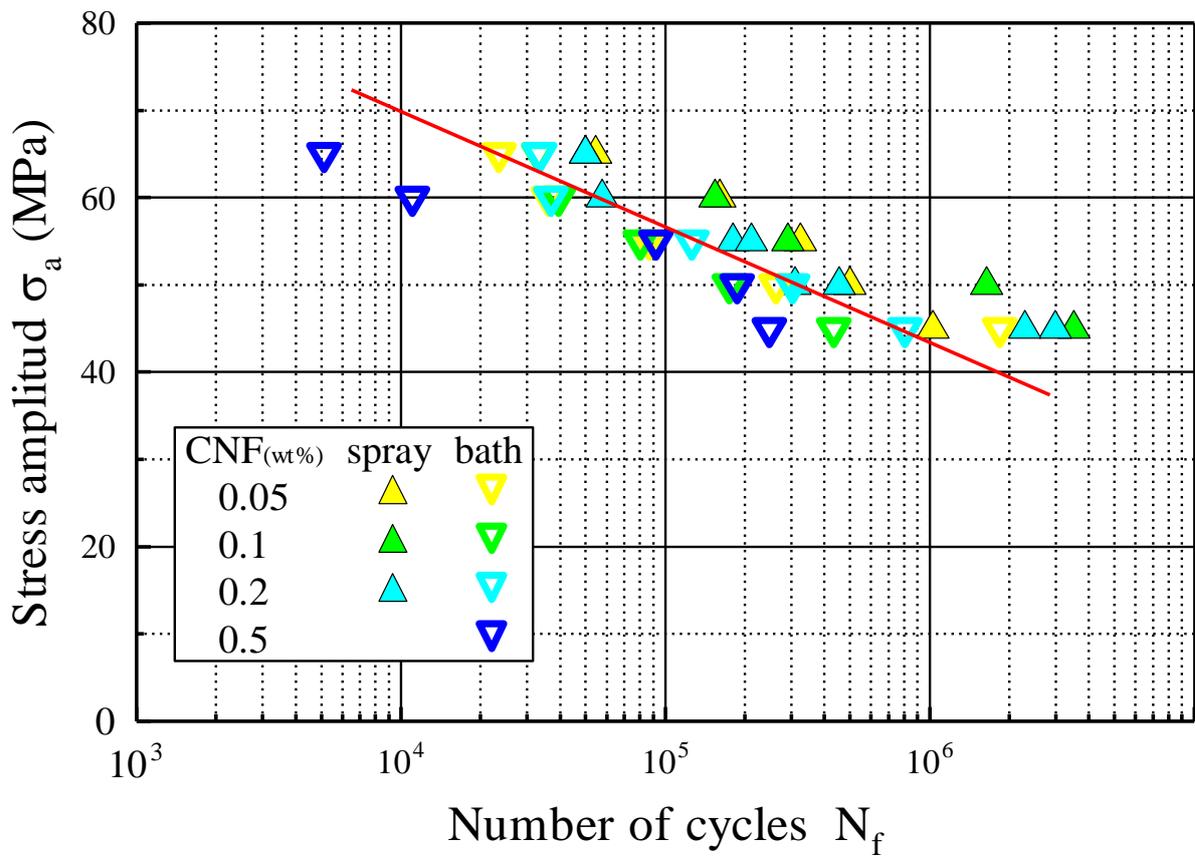
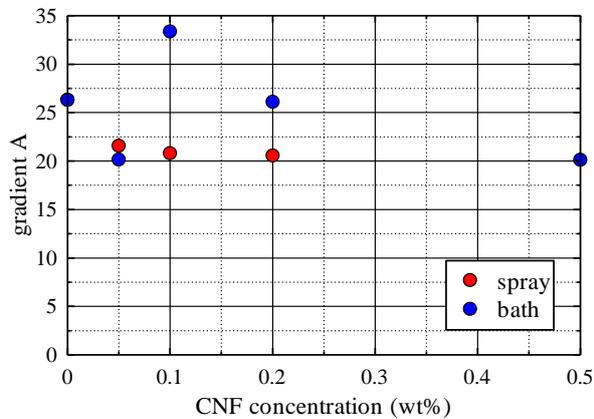


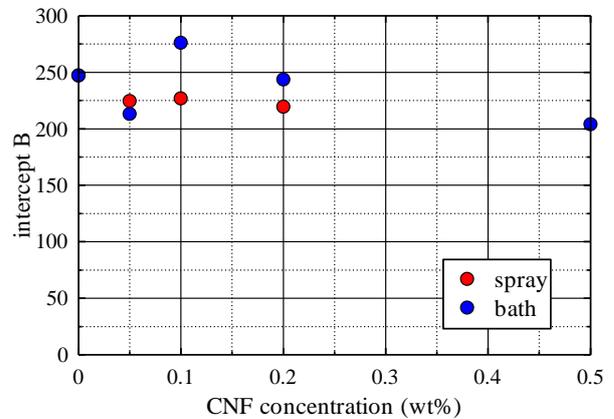
図 4.10 SN 曲線における疲労寿命に及ぼす CNF 添加方法の影響

図 4.10 から、bath 試験片は全体的に spray 試験片よりも疲労特性に劣り、無添加のものにも劣っている部分がある。GFRP の疲労特性を向上させるためには、CNF の添加量や添加方法を適切に選ぶ必要がある事が分かった。

本実験で得られた SN 曲線の傾きと切片について、線形に回帰できる事が知られている。無添加のものについては既に示したがその他のものについても算出し横軸を CNF 濃度として縦軸を傾きと切片としてそれぞれ図 4.11 に示す。



(a) 傾きの変化



(b) 切片の変化

図 4.11 CNF 濃度による SN 曲線の傾きと切片の変化

図 4.11 から CNF 濃度が大きくなると傾き、切片共に小さくなる傾向が見られる。CNF 濃度が大きくなり傾きが小さくなることは疲労特性にとっては好ましいが、同時に切片も小さくなるので、CNF 濃度を大きくすれば良いというわけではない。先述した 0.1 wt% における疲労特性の向上は、傾きと切片がちょうどよく折り合った値なのではないかと考える。

bath 法は spray 法と比較するとばらつきが大きいながらも、濃度の増加に伴って傾きと切片が減少していく傾向は変わらない。bath 法は全体的に疲労特性の改善は見られなかったが適切な濃度を見つけることが出来れば疲労特性の向上は可能であると考えられる。

4.2.3 剛性の変化

縦軸に初期剛性で正規化した剛性を、横軸に破断回数で正規化した繰返し数をとったグラフを図 4.12 に示す。

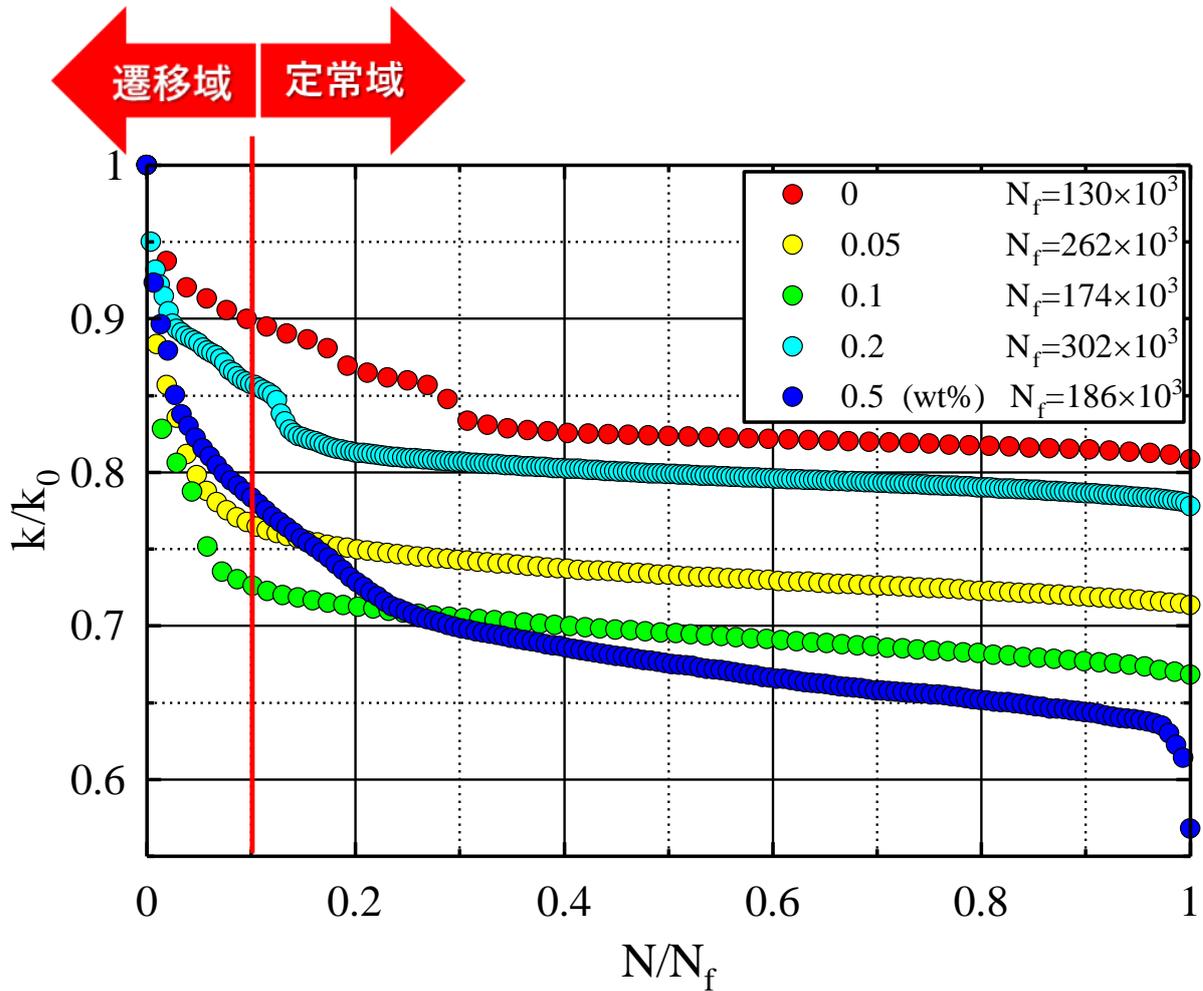


図 4.12 正規化した剛性の変化

図 4.12 から、剛性の減少の割合は線形ではない事が分かる。剛性の減少の割合は、急激に減少する遷移域と緩やかに減少する定常域に分けることが出来る。破断回数と見比べると、遷移域が小さい程破断回数が大きくなる傾向がある。これは CNF の付着方法 (spray 法, bath 法) に無関係に成り立つ。

4.2.4 白化

GFRP 内部の微小き裂に起因する光の散乱，乱反射が白化の要因であることは 1.1.2 で述べた．疲労試験中に得た画像を画像処理ソフトによってグレースケール化し，その RGB の平均値を明度と定義し縦軸にとる．横軸は繰り返し数とし取得した画像を合わせて表示したものが図 4.13 である．

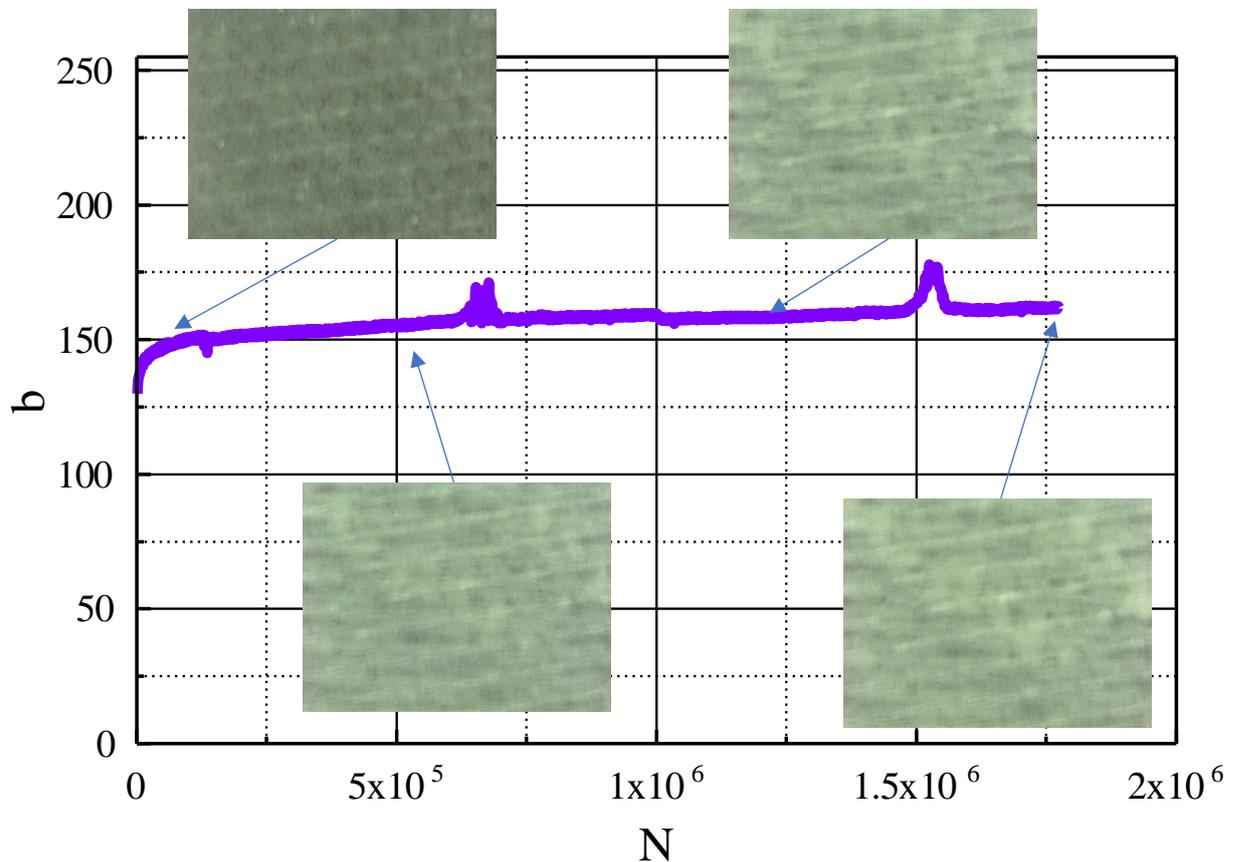


図 4.13 白化による明度の変化の概要

明度は初期に急激に増加し，その後は定常的に緩やかに増加する．途中の外乱は遮光漏れによる太陽からの反射光などなのである．

縦軸に初期の明度で正規化した明度を取り、横軸に破断回数で正規化した繰返し数をとったグラフを図 4.14 に示す。

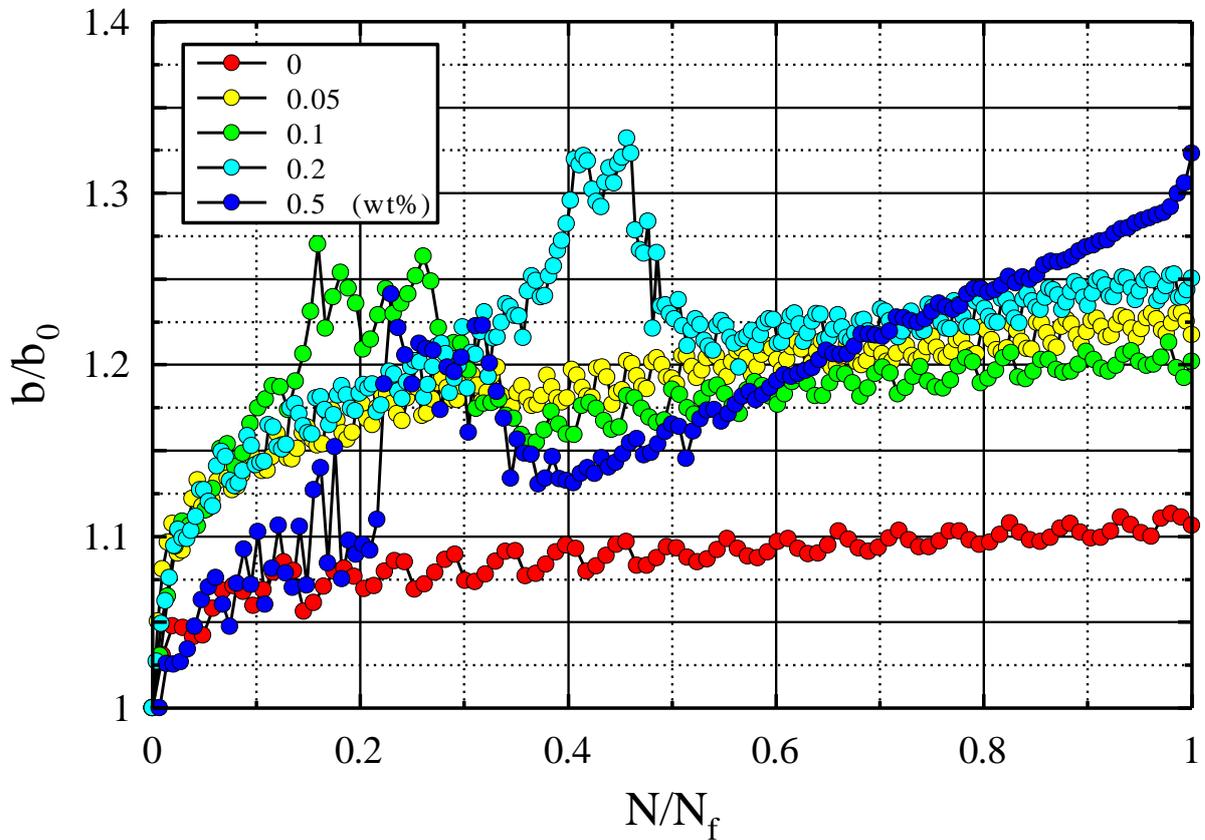


図 4.14 正規化した明度と正規化した繰返し数の関係

図 4.14 から、CNF を添加すると破断時までの明度が大きく増加する事が分かる。明度の増加は微小き裂の増加と同義だと考えることが出来る。よって、CNF を添加するとアンカー効果から樹脂部に塑性変形や微小き裂が生じやすくなるものの、繊維-樹脂界面の剥離は抑制されていると考えられる。しかし、CNF を過剰にガラス繊維に付着させると、樹脂の塑性変形や微小き裂などの損傷が大きくなりすぎ、疲労特性が低下すると考えられる。

図 4.14 の縦軸を反転させたグラフを図 4.15 に示す。

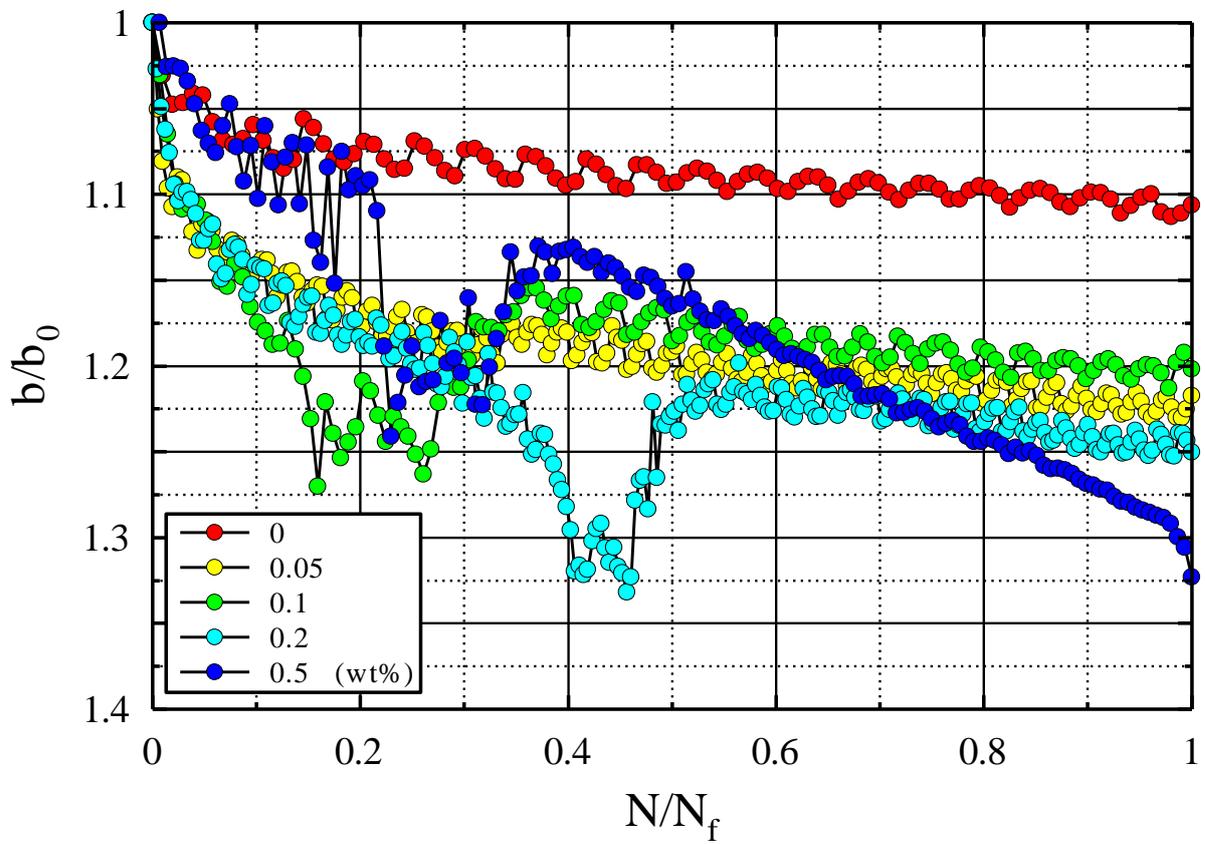


図 4.15 縦軸を反転した図 4.14

図 4.15 は先の図 4.12 と比較すると、明度の増加と剛性の低下の割合が似た傾向を示している。これは剛性の低下が GFRP 内部の微小き裂の増加によるものだということを示唆している。

図 4.14 の横軸を破断回数で正規化せずにグラフにしたものを図 4.16 に示した。

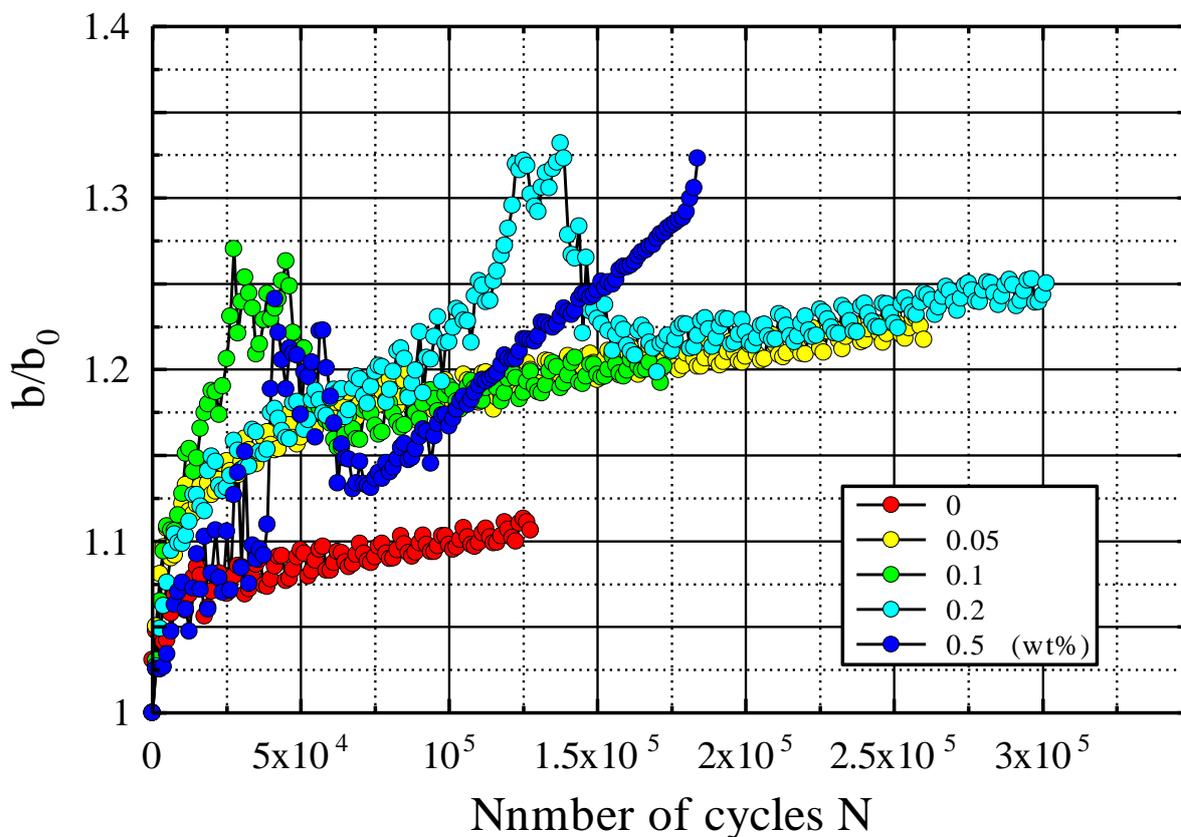


図 4.16 繰返し数と正規化した明度の関係

図 4.16 から明度の増加の割合は、CNF を添加していない場合と比較して、CNF を添加すると初期に急激に増加している事が分かる。これにより、CNF は白化を抑制していない事が分かる。

4.3 観察

4.3.1 ガラス繊維への CNF の付着

本研究では spray 法と bath 法を用いてガラス繊維に CNF を付着させた。SEM 画像では spray 法と bath 法の相違は確認できなかった。CNF が付着したガラス繊維として bath 法で 0.1 wt% の CNF 水溶液を用いたものの観察結果を図 4.17 に示す。

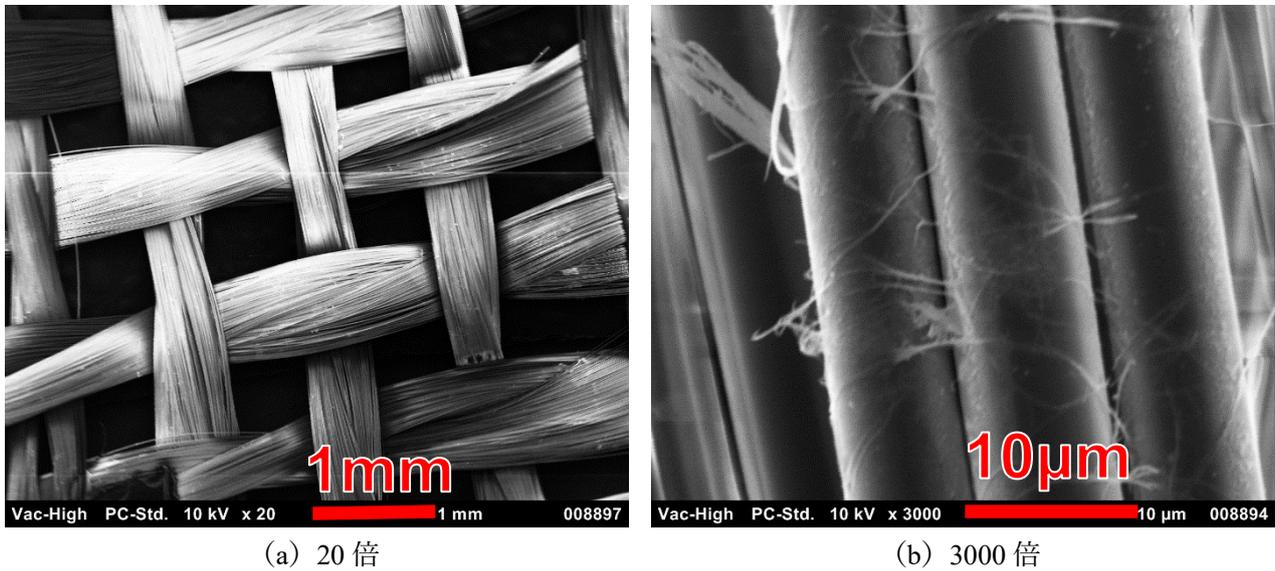


図 4.17 ガラス繊維への CNF の付着の様子

平滑なガラス繊維表面に CNF が糸状に付着していることが確認できた。定量的には確認できないが、CNF がある程度均一にガラス繊維に付着している様に見える。SEM では繊維束の内部までは見えないので、繊維束内部で凝集している可能性はある。

4.3.2 疲労試験の破断面

応力振幅 $\sigma_a = 50$ [MPa]における試験片の破断の様子を図 4.18 に示す。

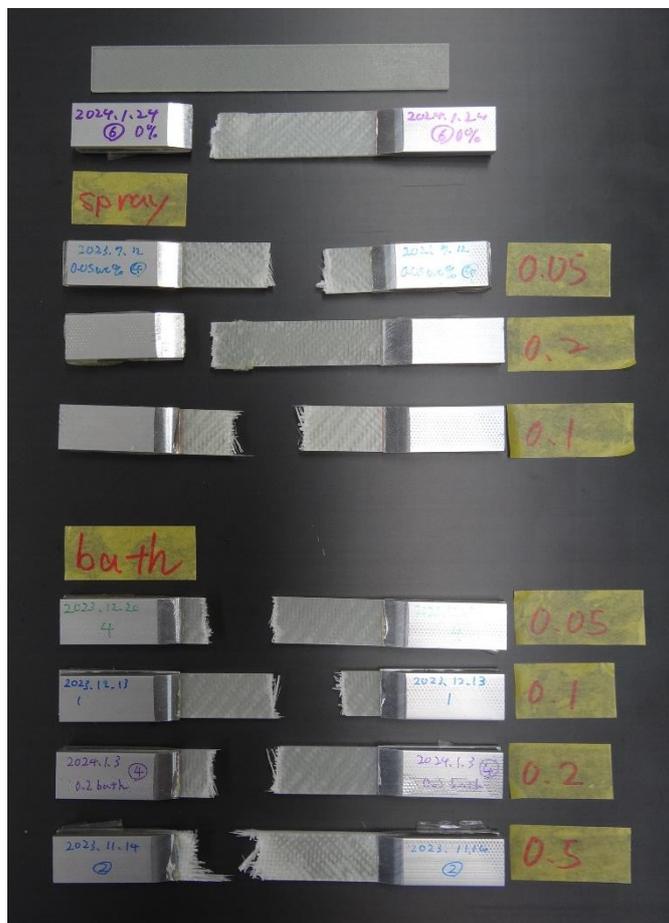


図 4.18 応力振幅 $\sigma_a = 50$ [MPa]における破断後の試験片

図 4.18 から試験片の破断はタブ内部でも起きている事が分かる。タブ内部で破断した試験片は破断回数 N_f が小さい傾向があった。おそらく油圧サーボ試験機でのチャッキングの際に強く締め付けすぎたことが原因ではないかと考える。トルクレンチ等を用いて締め付けトルクを制御するべきだった。

破断した試験片の断面はガラス激しく損傷しており、肉眼では CNF の添加の有無は判別できない。

破断面を大きく映した画像を図 4.19 に示す。

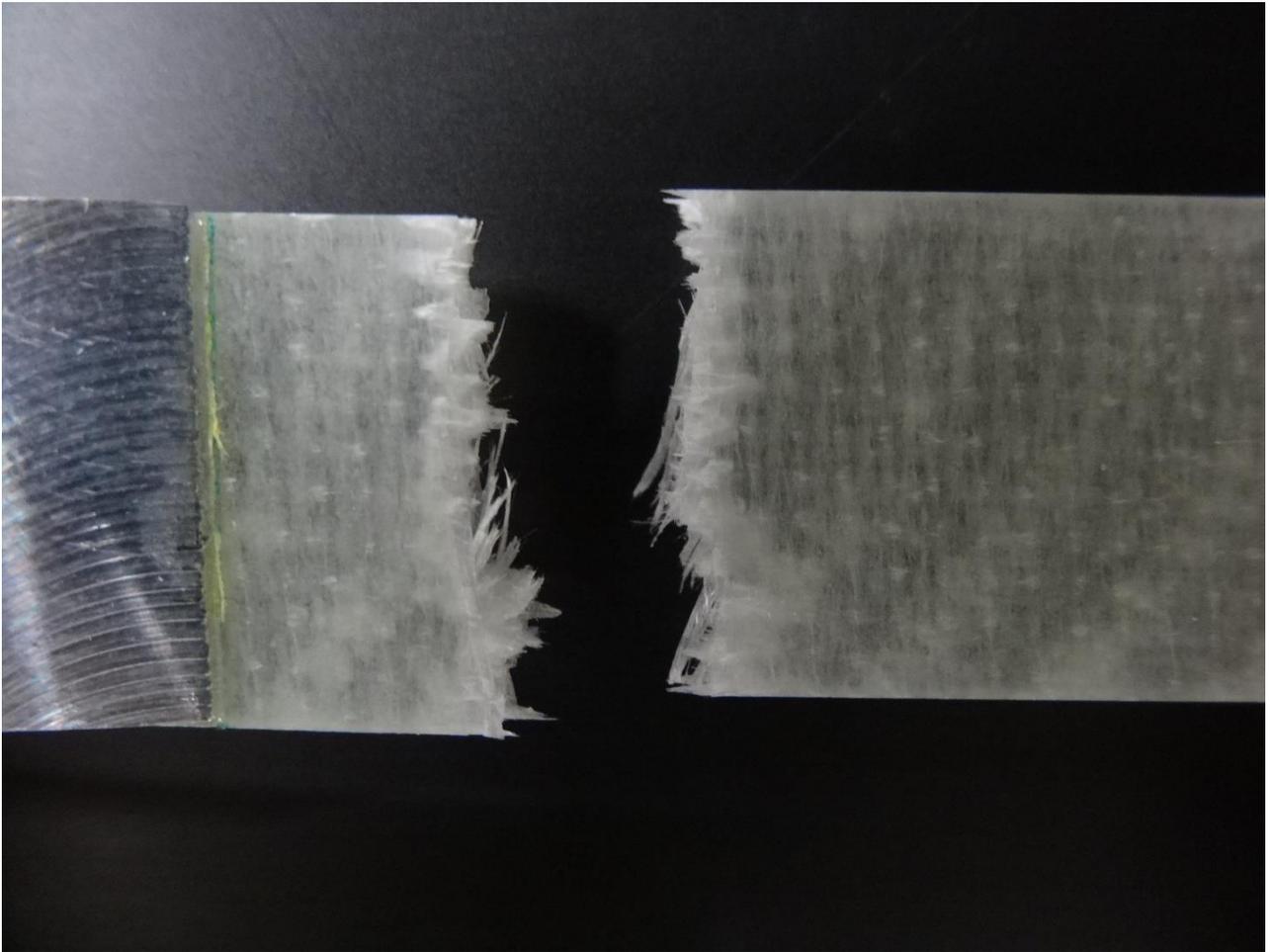


図 4.19 破断面

図 4.19 から、破断部分は非常に激しく白化していることが分かる。つまり、微小き裂が発生、伝播し、最終的に破断に至ることが分かる。非常に丈夫なガラス繊維が GFRP 内部に存在するために微小き裂の発生、伝播がガラス繊維とエポキシ樹脂の界面限定されている事が分かる。微小き裂はガラス繊維に沿って発生、伝播していくと考えられるので、一見ギザギザに見える破断面も恐らく平織ガラス繊維の各繊維方向沿って破断しているのだと考えられる。破断時の衝撃が無ければ、理想的には長手方向に平行、もしくは垂直方向に破断面は走るのではないかと考えられる。

白化の様子を詳細に観察するべく、光学顕微鏡を用いて透過光で観察した様子を図 4.20 に示す。

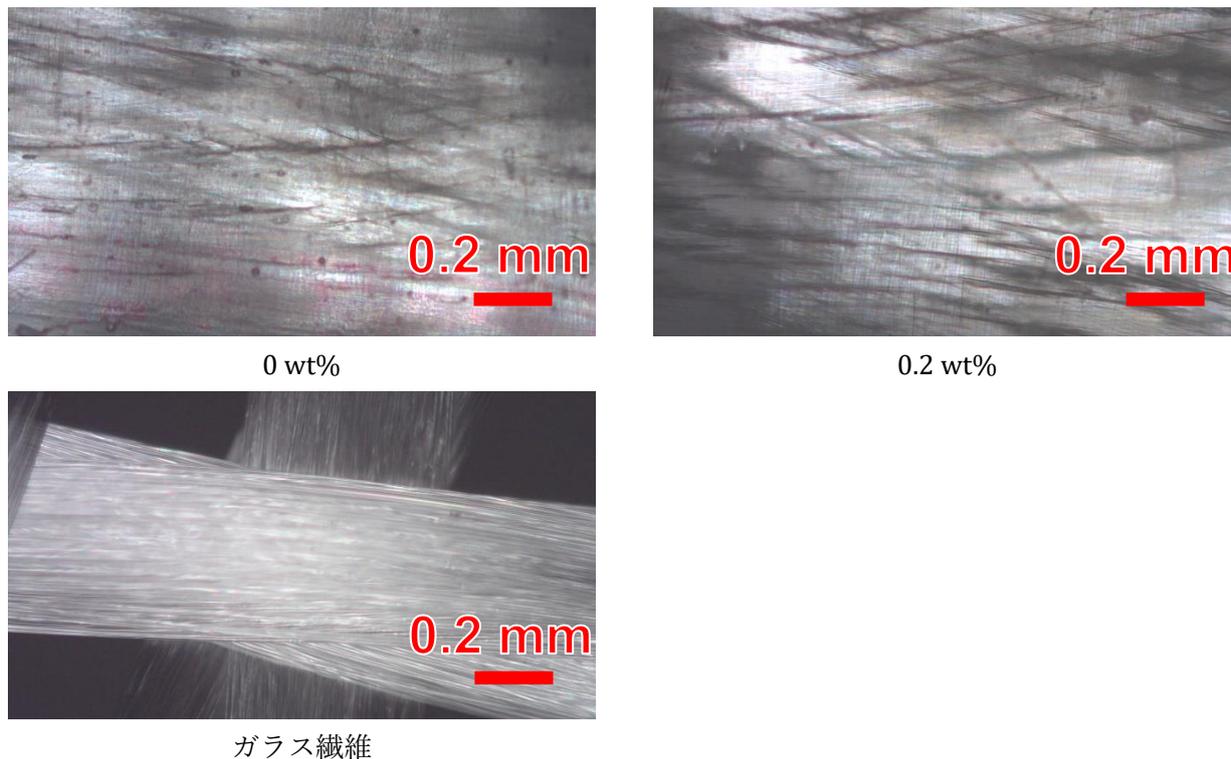


図 4.20 GFRP 内部の白化の様子

図 4.20 から、GFRP 内部の微小き裂がガラス繊維に沿って発生している事が分かる。CNF を添加していない場合、全体にうっすらと微小き裂の影が見えるのに対して、CNF を添加した場合は比較的しっかりとした微小き裂による影が見える。CNF の存在により微小き裂の存在可能な場所が限定され、特定の場所に多くの微小き裂が発生しているのではないかと考えられる。

5. 結言

本研究では、ガラス繊維/エポキシ樹脂界面に CNF を付着させた GFRP について疲労特性の変化を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) CNF をガラス繊維に直接付着させることによって GFRP の疲労特性を向上させることが出来た。
- (2) 応力振幅が小さい程 CNF の付着による疲労特性の向上が顕著であった。
- (3) 疲労による白化現象を定量的に評価することで疲労損傷の程度を推定することが出来た。
- (4) CNF による疲労特性の向上は、微小き裂の増加を促進し、これが GFRP の疲労の進行を抑制している事が分かった。
- (5) 疲労による剛性の変化が、主に微小き裂の増加によるものだと分かった。

文献目録

- [1] United Nations, “Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development,” 著: *Seventieth session*, 2015.
- [2] 強化プラスチック協会, 基礎から分かる FRP -繊維強化プラスチックの基礎から応用まで-, コロナ社, 2016.
- [3] 津田健, “FRP 構成素材入門第一章 FRP とその構成素材,” *日本複合材料学会誌*, 第 巻 4, 第 33, pp. 131-140, 2007.
- [4] 小菅一彦, “FRP 構成素材入門第二章構成素材と種類 有機繊維(アラミド繊維),” *日本複合材料学会誌*, 第 巻 33, 第 5, pp. 188-190, 2007.
- [5] 居谷富士男, “FRP 構成素材入門第二章構成素材と種類 炭素繊維,” *日本複合材料学会誌*, 第 巻 33, 第 5, pp. 178-1587, 2007.
- [6] 南条尚志, “FRP 構成素材入門第二章 構成素材と種類 ガラス繊維,” *日本複合材料学会誌*, 第 巻 4, 第 33, pp. 141-149, 2007.
- [7] 島村昭治, “FRP の耐疲労性”.
- [8] (社)日本材料学会疲労部門委員会, 信頼性工学部門委員会, 金属材料疲労信頼性評価標準 -S-N 曲線回帰法-, (社)日本材料学会, 2004.
- [9] B. G. F. J. K. E. W. Sandeep Kumar, “High performance multiscale glass fibre epoxy composites integrated with cellulose nanocrystals for advanced structural applications,” *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing* 131 105801, 2020.
- [10] 環境省, “セルロースナノファイバー活用ガイドライン,” 2021.
- [11] スギノマシン, “バイオマスナノファイバー-BiNFi-s,” 2020.
- [12] 井上光, “CNF を添加した FRP 積層板の曲げ機械特性,” 高知工科大学 大学院 工学研究科基盤工学専攻 知能機械工学コース, 2021.
- [13] 京都大学生存圏研究所, “セルロースナノファイバーとは,” 2018.
- [14] M. Mitov, *Soft Matter*, 第 巻 13, pp. 4176-4206, 2013.
- [15] A. M. J. P. C. S. K. R. R. P. Y. P. S. T. H. Wahid Ferdous, “Testing and modelling the fatigue behaviour of GFRP composites – Effect of stress level, stress concentration and frequency,” *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 第 巻 23, 第 5, pp. 1223-1232, 2020.
- [16] M. M. SARR, “Improvement of the strength of fiber-reinforced polymer by grafting cellulose nanofibers onto the reinforcements,” A dissertation submitted to the Engineering course, Department of Engineering, Graduate School of Engineering, Intelligent Mechanical Systems, Kochi University of Technology, 2022.
- [17] 岩堀豊 永尾陽典, “VaRTM 成形技術の課題と展望,” *日本航空宇宙学会誌*, 第 巻 57, 第 668, pp. 262-270, 2009.

- [18] 山田直樹, “複合材料成形技術の最前線 5.大型 FRP 構造物に対する真空含浸成形法適用の発展と確立,” *材料*, 第 卷 67, 第 10, pp. 943-949, 2018.
- [19] 日本規格協会, JIS ハンドブック 26 プラスチック I (試験), 日本規格協会, 2020.
- [20] 日本機械学会, 藤本浩司, JSME テキストシリーズ 機械材料力学, 丸善出版株式会社, 2008, p. 42.
- [21] 本間精一, <要点解説>設計者のためのプラスチックの強度特性, 2011.
- [22] 宮野靖 中田政之, 繊維強化プラスチックの耐久性, 共立出版株式会社, 2017.
- [23] 岸肇, “FRP 構成素材入門第二章 構成素材と種類-エポキシ樹脂-,” *日本複合材料学会誌*, 第 卷 6, 第 33, pp. 232-237, 2007.
- [24] 石野光洋, “エンジニアリングプラスチック用ガラス繊維,” *繊維学会誌*, 第 卷 64, 第 10, pp. 336-341, 2008.
- [25] 黒田雅利 境田彰芳 小熊規泰 中川雅央 松村隆 酒井達雄, “プロビット法・ステアケース法の発祥経緯と金属疲労分野への適用と今後の展望,” *材料*, 第 卷 69, 第 3, pp. 190-196, 2020.
- [26] 栗田大樹 菅野晃欽 成田史生, “機械解繊セルロースナノファイバーによる材料強化対象の拡大,” *材料*, 第 卷 71, 第 5, pp. 417-423, 2022.
- [27] G. G. S. C. H. B. G. Sanseep Kumar, “A nanostructured cellulose-based interphase layer to enhance the mechanical performance of glass fibre-reinforced polymer composites,” *Composites PartA:Applied Science and Manufacturing* 148 106475, 2021.

謝辞

本研究を進めるにあたり、助言や丁寧なご指導をしてくださった楠川量啓教授に深く感謝致します。本研究の切欠をいただき、様々な助言を下された高坂達郎教授に感謝いたします。また、同学年で切磋琢磨した澤地真魁氏にも感謝します。最後に、同じ複合材料チームを組ませていただいた田中秀平氏、羽藤愛氏をはじめとした材料強度学研究室の皆様にも感謝いたします。ありがとうございました。