

耐熱CFRPサンドイッチ構造の開発

JAXA 航空本部 小笠原俊夫 東京理科大学・院生 ○綾部信吾

JAXA 航空本部 石田雄一 東京理科大学 向後保雄

Development of polyimide adhesive film and the application to high temperature sandwich panels

Toshio Ogasawara, Shingo Ayabe, Yuichi Ishida, Yasuo Kogo

Sandwich panels made of CFRP are widely used for structural components of aircrafts, satellites and space vehicles because of their excellent characteristics such as lightweight and high stiffness. Heat resistant Sandwich panels will be required for future aerospace system operated in high temperature environment such as Mars explorer, supersonic/hypersonic transportation systems. The objective of this study is to develop a high temperature sandwich panel of which operating temperature exceeds 250°C. A novel phenylethynyl-terminated PMDA-type polyimide “TriA-X” developed in JAXA was applied for the matrix resin of CFRP and film adhesive. Surface-treated carbon foam was used for the core material. As a result, a sandwich panel made of polyimide CFRP and carbon foam core was successfully fabricated. Mechanical properties of the sandwich panel were evaluated using flatwise tensile tests and three-point bending tests. It was demonstrated carbon/polyimide /polyimide adhesive sandwich panels exhibit more excellent mechanical properties at 200°C as compared with carbon/epoxy /epoxy adhesive sandwich panels.

1 緒 言

サンドイッチパネルは軽量高強度のスキン材、軽量高剛性のコア材、それらを接着させる接着剤から成り、軽量、高剛性といった特徴を有する。航空宇宙分野では、スキン材に炭素繊維強化プラスチック(CFRP)を用いたCFRPサンドイッチパネルが人工衛星や航空機の構造材料として使用されている。しかしながら、現在一般的に使用されているエポキシ樹脂CFRP / アルミハニカムサンドイッチパネルの使用上限温度はエポキシ樹脂及びアルミ合金の耐熱性で決定され、120~150°Cが限界である。現在研究が進められている火星探査機¹⁾、次世代超音速・極超音速機などへサンドイッチ構造を適用するためには200~300°Cという温度域で適用可能な軽量・耐熱CFRPサンドイッチ構造の開発が必要であるが、その実用化の事例はほとんど報告されていない²⁾。耐熱サンドイッチパネルにはスキン材、コア材、接着剤の耐熱化が不可欠である。コア材に関しては高耐熱性、低コストのカーボンフォームが候補として挙げられる。またスキン材、接着剤としてはビスマレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ポリイミド樹脂等が候補となる³⁾。中でも最近JAXAで開発されたカプトン型構造を有するフェニルエチニル末端熱硬化型ポリイミドTriA-Xは、350°Cを超える耐熱性と成形性を両立させた画期的な樹脂である⁴⁾。この樹脂は硬化時に副生成物を生じないことから、熱硬化型接着剤としての利用も期待されている。そこで本研究では、TriA-Xを用いたフィルム接着剤を実際に作製し、常温及び高温でのせん断試験から機械評価を行った。また、作製した接着剤を用いて耐熱サンドイッチパネルを作製し、常温でのフラットワイズ引張試験、常温及び高温での三点曲げ試験から常温及び高温下での機械的特性評価を行った。

2 実験方法

2.1 フィルム接着剤の作製及び試験

フィルム接着剤は、TriA-Xイミドオリゴマー(6量体)を有機溶媒(NMP)に35wt%溶解させた溶液(以下TriA-Xワニス)とガラスクロスメッシュ(E03A, ユニチカ製, 目付24 g/m²)を用いて作製した。Fig. 1にTriA-Xイミドオリゴマーの化学構造式を示す。

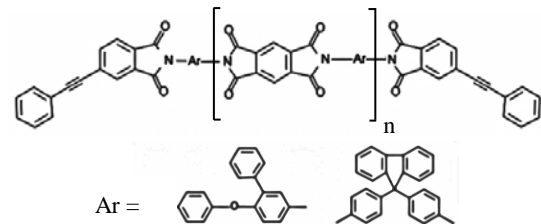


Fig. 1 Chemical structure of TriA-X imide oligomer.

ガラス基板上的ポリイミドフィルムにアプリケーションを用いて一定の厚さでワニスを塗布し、そこへガラスクロスメッシュを被せ、その上に再度ワニスを一定の厚さで塗布した。その後、溶媒除去のため真空オーブンで熱処理を行った。熱処理条件は50°Cから250°Cまで50°Cごとに30分保持とした。

接着剤の機械的評価を行うためにシングルラップせん断試験を行った。試験片には長さ12×幅8×厚さ2.6 mmのTriA-X CFRP(平織り材, 16ply)2枚を接着面積8×5 mmでシングルラップ接着させたものを用いた。接着条件は310°Cで15分保持, その後370°Cで1時間保持, 圧力は約0.1 MPaとした。Fig. 2にせん断試験用治具と試験片の概略図を示す。試験は常温及び高温状態で行った。常温試験はガラスクロス両面に塗布するワニスの厚さを75 μmとした接着剤(以下75-75接着剤), 同様に100-100接着剤, 125-125接着剤の3種類の接着剤に対して試験を行った。高温試験は常温試験で最も高強度を示した接着剤に対して200°C, 250°C, 300°Cで行った。クロスヘッド速度は1mm/minとした。

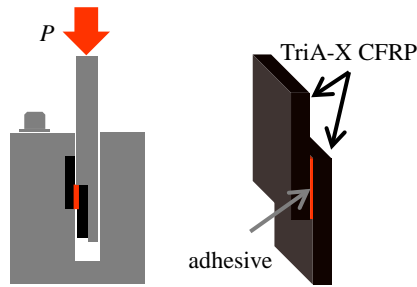


Fig. 2 Schematic of the jig and specimen for single lap shear test.

せん断強度 τ^f は(1)式より算出した。

$$\tau^f = \frac{P_{max}}{A} \quad (1)$$

P_{max} : 破壊時の荷重, A : 接着面積

2.2 サンドイッチパネルの作製及び試験

TriA-X CFRP, および接着剤を用いた TriA-X サンドイッチパネルと, 比較のためにエポキシ CFRP(疑似等方, IMS60, 東邦テナックス), エポキシ接着剤(AF163-2, 住友3M製)を用いたEpoxy サンドイッチパネルの2種類を作製し, フラットワイズ引張試験, 三点曲げ試験を行った。各サンドイッチパネルの構成材料及び接着条件をTable 1に示す。

Table 1 Cure cycle for sandwich panels.

	Epoxy sandwich panel	TriA-X sandwich panel
skin	Epoxy CFRP [0/90/±45] _s	TriA-X CFRP plain fabric, 3ply
core	GRAFOAM FPA-10	GRAFOAM FPA-10 surface-treated
adhesive	AF163-2	TriA-X
cure	122°C(1h)	310°C(15min)→370°C(1h)
cycle	0.1 MPa	0.1 MPa

TriA-X サンドイッチパネルのコア材には接着性向上のために TriA-X による表面処理を行った。表面処理は, TriA-X を一定の厚さでポリイミドフィルム上に塗布し, そこへ GRAFOAM をおいた。GRAFOAM へ 0.1 MPa 程度の圧力を負荷しながら 10 分程度静置し表面へ含浸させた。含浸後, 含浸面を上に向けオープン内で熱処理を行った。熱処理条件は 100°C, 150°C, 250°C でそれぞれ 1 時間保持とした。もう片面にも同様の処理を行った。使用する TriA-X 接着剤はせん断試験で最も高強度を示した接着剤を使用した。また, 三点曲げ試験片は真空バッキングを行い差圧 1 気圧, オープン内で作製した。

フラットワイズ引張試験の試験条件は ASTM C292 に

従った。サンドイッチパネルのサイズを 25×25×25 mm とし, 負荷ブロックはアラルダイトを用いて接着させた。クロスヘッド速度は 0.5 mm/min とした。また TriA-X サンドイッチパネルはコア材への表面処理厚さがそれぞれ 250 μm, 100 μm の 2 種類を作製し, 表面処理厚さの強度への影響を評価した。Fig. 3 にフラットワイズ引張試験の試験形態を示す。



Fig. 3 Test configuration for flatwise tensile test.

フラットワイズ引張強度 F_z^{ftu} は(2)式より算出した。

$$F_z^{ftu} = \frac{P_{max}}{A} \quad (2)$$

P_{max} : 破壊時の荷重, A : 接着面積

三点曲げ試験の試験条件は ASTM C393, D7250 に準拠して実施した。試験片の形状は幅 25×全長 120 mm とした。スキン材の厚さが若干異なることから, サンドイッチパネルの厚さは TriA-X サンドイッチパネルでは 6 mm, Epoxy サンドイッチパネルでは 7.5 mm となる。クロスヘッド速度 0.5 mm/min, スパン長 100 mm とし常温及び 200°C, 250°C, 300°C で試験を行った。負荷部での局部破壊を防ぐため, 負荷ローラーと試験片の間にシリコンゴムシートを挟み込んだ。Fig. 4 に三点曲げ試験の試験形態を示す。



Fig. 4 Test configuration for three-point bending test.

後述するように, 三点曲げ試験では, スキン-コア界面に生じるせん断破壊が支配的だったため, この部分におけるせん断応力で評価を行った。せん断強度 τ_b は(3)式より算出した。

$$\tau_b = \frac{E_1 P_{max}}{16(E_1 I_1 + E_2 I_2)} (t_p^2 - t_c^2) \quad (3)$$

$$I_1 = 2b \int_{\frac{t_c}{2}}^{\frac{t_p}{2}} y^2 dy, \quad I_2 = 2b \int_0^{\frac{t_c}{2}} y^2 dy$$

P_{max} : 破壊時の荷重, E_1 : スキン材のヤング率
 E_2 : コア材のヤング率, b : サンドイッチパネルの幅
 t_p : サンドイッチパネルの厚さ, t_c : コア材の厚さ

3 結果・考察

3.1 フィルム接着剤及びサンドイッチパネルの成形状態

Fig. 5 に作製したフィルム接着剤を示す。



Fig. 5 Photograph of TriA-X film adhesive.

接着剤の成形状態は全体的にはほぼ均質で、ドレープ性を有し、ハサミなどで切断することで任意の形状での使用が可能であるなど、フィルム接着剤として問題なく使用できることが確認された。また低湿度環境下でワニス塗布を行い、熱処理前時に常温で 30 分程度の真空保持を行うことで、良好な成形状態につながることを確認された。これは、ワニスと水分との反応が少なくなることでワニス固まることを防ぎ、真空保持によりワニス中の気泡を除去することで成形時のムラや気泡の発生が抑制されたためと考えられるが、現状では定量的な評価を行うことができていないため今後検討が必要である。課題としては、作製した接着剤ごとに厚さや目付にばらつきがあるため、それを抑制すること、及びタック性を付与し作業性を向上させることが挙げられる。Fig. 6 に TriA-X サンドイッチパネルの X 線 CT による断面画像を示す。

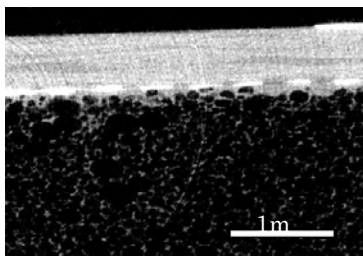


Fig. 6 X-ray CT image of TriA-X sandwich panel.

断面画像上部の白く見える部分がスキン材、その下側の白い波線のような部分が接着剤、その下側がコア材であ

る。スキン材と接着剤との界面にはボイドなどはみられなかった。またコアとの間にはボイドらしきものがみられるが、これはコア材表面の凹凸であり、接着剤とコア材自体の接着部分にはボイドはみられなかった。以上のことから、スキン-コア間は良好な接着状態であると考えられる。

3.2 シングルラップせん断試験

Fig. 7 に常温におけるシングルラップせん断試験の結果を示す。

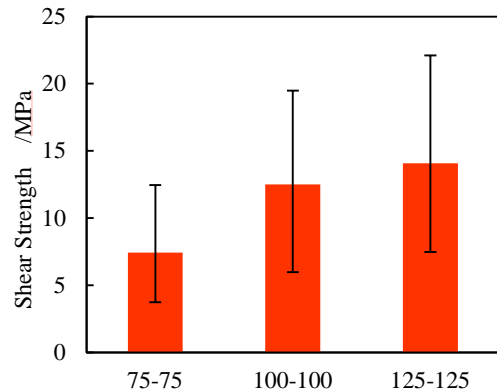


Fig. 7 Result of single lap shear test at room temperature.

接着剤の厚さが増加するにつれてせん断強度の増加がみられた。これは接着剤の厚さ増加に伴う樹脂量の増加が要因であると考えられる。次に、Fig. 8 に高温におけるシングルラップせん断試験の結果を示す。

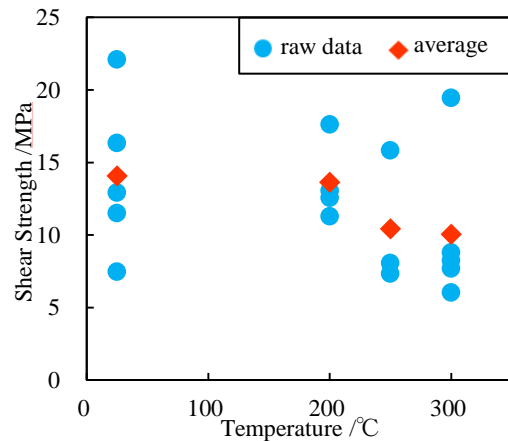


Fig. 8 Relationship between shear strength and temperature.

丸いプロットは各温度での測定値、ひし形のプロットは平均値を表す。200°Cまではほぼ強度低下は無く、200°Cを超えると若干の強度低下が認められた。300°Cにおいても室温比で約 70%と高い強度保持率を示した。以上のことから作製した TriA-X 接着剤は 200°C 以上の高温域においても使用可能であると考えられる。なお、今回作製し

た接着剤は常温、高温どちらも測定値のバラつきが大きい、現状ではその要因が明らかではないため今後検討が必要である。

3.3 サンドイッチパネルのフラットワイズ引張試験

Fig. 9 にフラットワイズ引張試験の結果を示す。

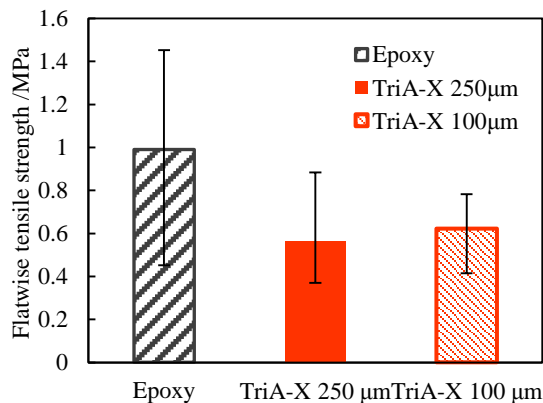


Fig. 9 Result of flatwise tensile test.

右側 2 つの棒グラフは表面処理厚さがそれぞれ 250 μm, 100 μm の結果を表しており、強度に顕著な相違はみられなかった。本実験の範囲内では、表面処理厚さの違いが強度へ及ぼす影響は少ないものと考えられる。

TriA-X サンドイッチパネルの破壊はいずれもコアで生じていた。前述の断面画像の観察結果と合わせると、スキナーコア間の接着はおおむね良好であるといえ、Epoxy サンドイッチパネルとの比較であり、60%程度の強度を示した。TriA-X サンドイッチパネルは接着時に高温で熱処理を行っており、Epoxy サンドイッチパネルと比較して接着による残留熱ひずみが大いことが予想される。破壊の様子を比較すると、Epoxy サンドイッチパネルはコアが斜めに破壊しているのに対し TriA-X サンドイッチパネルは接着界面近傍での破壊がみられたことから、残留熱ひずみが強度低下の要因であると考えられる。

3.4 サンドイッチ梁の三点曲げ試験

Fig.10 に三点曲げ試験の結果を示す。

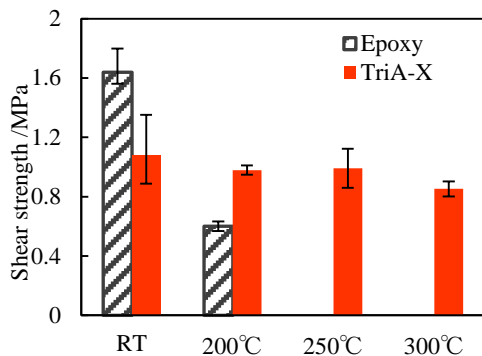


Fig. 10 Result of three-point bending test.

いずれのサンドイッチパ梁においても、温度に関係なく

上下のスキナーコア界面付近で破壊が生じていた。Fig.11 に試験後の TriA-X サンドイッチパネルを示す。



Fig. 11 Photograph of TriA-X sandwich panel after testing.

これは界面付近におけるせん断応力による破壊と考えられる。そこで本研究では、破壊時に生じたせん断応力で三点曲げ試験を評価した。

常温では、TriA-X サンドイッチパネルは Epoxy サンドイッチパネルと比較して約 70 %の強度を示した。一方 200°Cでは、Epoxy サンドイッチパネルが常温比で強度保持率 40%と大きく低下したのに対し、TriA-X サンドイッチパネルはほとんど変化がなく、Epoxy サンドイッチパネルよりも高い強度を示した。さらに TriA-X サンドイッチパネルは 200°C以上の温度域でもほぼ強度変化がなく、300°Cで若干の強度低下がみられたものの、約 80%の強度を保持していた。以上のことから TriA-X サンドイッチパネルは高耐熱性を有していると考えられる。

4 結言

フェニルエチニル末端を有する熱硬化型ポリイミド樹脂 TriA-X を適用したフィルム接着剤を新たに開発し、200°C以上の高温域でも高い接着強度を示すことを確認した。また開発した TriA-X フィルム接着剤を用いて良好なポリイミド CFRP/カーボンフォームコアサンドイッチパネルを作製できることを示した。作製したサンドイッチパネルは、エポキシ系 CFRP サンドイッチパネルと比較して室温の強度の点では劣るものの、200°C以上の温度域においても強度低下のない優れた耐熱性を有することを示した。以上より、TriA-X フィルム接着剤の耐熱サンドイッチパネルへの適用可能性が示唆されたと考えられる。

参考文献

- 1) 鈴木俊之、藤田和央、第 41 回流体工学講演会/航空宇宙数値シミュレーションシンポジウム 2009 論文集、pp.39-42
- 2) 石田雄一ほか、第 3 回日本複合材料合同会議(JCCM-3)講演論文集、pp.327-329, 2012.
- 3) M. Miyachi, et al, Polymer Journal, 44, pp.959-965, 2012
- 4) 小笠原俊夫、石田雄一、横田力男、日本航空宇宙学会誌、54 巻、629 号、pp.161-167, 2006