

# SIP 革新的構造材料内での耐熱 CFRP 研究開発について

宇宙航空研究開発機構 航空技術部門  
構造・複合材技術研究ユニット 石田 雄一

## 要旨

平成 26～30 年度において、内閣府総合科学技術・イノベーション会議 (CSTI) の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP)「革新的構造材料」の一部として、エンジン部品への適用を目的とした耐熱炭素繊維複合材料 (CFRP) の研究開発を進めている。エンジン部品を従来のチタン合金から耐熱 CFRP に置き換えることで、軽量化・高燃費化のみならず、国産シェア拡大が期待できる。本プロジェクトは参画機関は JAXA、(株) IHI、東京理科大、(株) 島津製作所、東京農工大 (平成 27 年度より)、(株) カネカ (平成 29 年度より) で、材料技術 (基礎評価および開発)・成形プロセス技術・高温試験技術の 3 本の柱から成り立っている。本報では、耐熱 CFRP 開発の現状と SIP プロジェクトでの成果について報告する。

## 1. はじめに

航空機の構造材料として幅広く使われている炭素繊維複合材料 (CFRP) の母材はエポキシ樹脂であり、その最高使用温度は 120°C 程度であることから、高温にさらされる部分の軽量化には耐熱 CFRP の開発が望まれている。1960 年代に NASA で開発された PMR-15<sup>1)</sup> や、1990 年代に同じく NASA で開発された PETI-5<sup>2)</sup> など多くの CFRP 用耐熱樹脂が生み出されたものの、耐熱性と力学特性のバランス (PMR-15 はガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 340°C と高いがもろい、PETI-5 は破断伸びが 30% 以上と靱性が高いが  $T_g$  は 270°C と低い) や成形性 (成形中に揮発分を発生する)、コストなどに課題が残り、PMR-15 を除いて実用化された例はほとんどない。このような中、先に挙げた耐熱性と力学特性のバランスの面では、1998 年に宇宙科学研究所 (当時) と宇部興産が共同開発した非対称熱付加型ポリイミド TriA-PI<sup>3)</sup> が課題解決の糸口を見出した。TriA-PI は「剛直で非対称」の化学構造を導入することで、硬化前のイミドオリゴマーでは  $T_g$  を超えると熔融粘度が低くなって賦形性を有し、硬化後樹脂は立体障害で回転運動が阻害されるために  $T_g$  が 340°C と高く、また反応性末端剤 PEPA (PETI-5 と同じ) の効果で破断伸びも 14% 以上と靱性も優れている。この TriA-PI の発展形が国内で研究開発されており、実用化までのハードルは高いものの、その期待度は大きい。このような背景のもと、SIP「革新的構造材料」の A03 ユニットでは、耐熱 CFRP の航空機用エンジン部品への適用技術研究を行っている。エンジン部品の一部をチタン合金から耐熱 CFRP に置き換えることで、軽量化・高燃費化が期待できるだけでなく、耐熱 CFRP が原料・素材から成形まで国産であることからエンジン部品の国産シェア拡大にもつながる。本論文では、SIP プロジェクト内でのこれまでの研究成果概要と今後の展望について述べる。

## 2. 研究技術項目と体制

A03 ユニットでは、材料技術、成形プロセス技術、高温試験技術を三本柱として研究開発を進めている。平成 26～28 年度の各技術項目の概要と研究体制は以下のとおりである (東京農工大は平成 27 年度途中から)。なお、平成 29 年度から株式会社カネカが参画し、主にポリイミド樹脂の改良・開発を担当している。

(材料技術)

- ① 材料特性データ取得（高温力学特性、長期熱安定性評価など：JAXA、IHI、東京農工大）
  - ② 繊維/樹脂界面強度測定法および長期耐久性予測（東京理科大）
- （成形プロセス技術）
- ① 熱分析・化学分析による成形プロセスへのフィードバック（島津製作所）
  - ② オートクレーブ成形プロセスの検討（JAXA、東京農工大、IHI）
  - ③ 成形モニタリングとシミュレーション（東京農工大）
- （高温試験技術）
- ① 高温試験法の開発と標準化（JAXA、IHI、島津製作所、東京農工大）
  - ② 高温引張試験用部分加熱恒温槽の開発（島津製作所）

### 3 成果概要

#### 3. 1 材料技術

##### ① 材料特性データ取得

国産で入手できるCFRP用ポリイミド樹脂A、B、C、および高耐熱バージョンのビスマレイミドDの合計4種類について、高温強度評価や長期熱評価などを実施。その結果、成形性に優れることから200℃級としてビスマレイミドDを、成形性に難があるものの特性に優れることから250℃級としてポリイミドA (TriA-X<sup>4)</sup>)を候補材として選択した。ビスマレイミドCFRPは180℃3000時間、TriA-XポリイミドCFRPは240℃3000時間後も大きな重量減や強度低下がない(図1)ことが確認された。

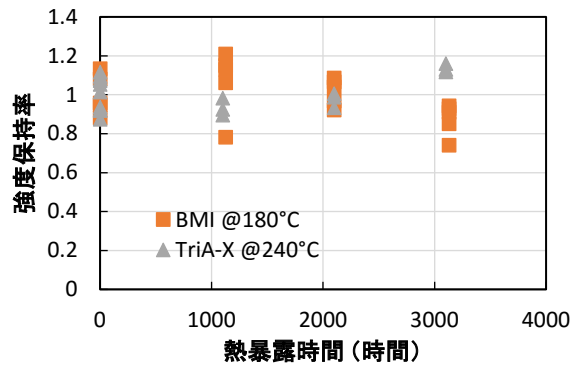


図1 長期熱暴露後の無孔圧縮強度保持率

##### ② 繊維/樹脂界面強度測定法および長期耐久性予測

繊維/樹脂界面強度測定として広く行われているマイクロドロップレット試験では、界面強度を引抜荷重/接着面積で算出する。しかし、引抜荷重と接着面積が比例関係にあるという前提のもとでの算出法であり、樹脂の粘弾性や損傷を考慮すると正確とは言い難い。そこで、この実験結果を境界条件とした数値シミュレーションを行い、より真に近い界面強度を求める方法を提案した。詳細は文献5)を参照していただきたい。数値解析では、樹脂の熱粘弾性を考慮した熱応力および任意の場所での樹脂の損傷を取り入れ、界面破壊は混合モード破壊条件を考慮したCZM (cohesive zone modeling) を用いてシミュレートした(図2)。解析上の繊維応力と実験値を比較し、それらが一致したときの結合力要素の強度を界面強度とした。本プロジェクトでの対象材料であるTriA-Xポリイミド/MR-50R(三菱ケミカル製炭素繊維)では、みかけの界面強度が69MPaであったのに対し、数値解析を組み込んだ界面強度は130MPaとなった。

一方で、耐熱CFRPの横方向引張破壊に関する数値シミュレーションを実施した。上記で得られた界面強度をトランスバースクラック発生解析に適用、二次元でマイクロスケールの破壊解析を実施し、横方向引張破壊に関して温度依存性、ひずみ速

度依存性を明らかにした。界面温度が低いとき、もしくはひずみ速度が速いときは界面破壊支配型の全体破壊が起き、界面強度は温度とひずみ速度に依存しないため、一定の強度を発現することが明らかとなった。一方、温度が高いとき、もしくはひずみ速度が遅いときは樹脂破壊支配型となり、樹脂破壊が温度・ひずみ速度依存性を有するため、全体破壊もそれに伴って温度・ひずみ速度依存性を示すことが明らかとなった。

現在は、これまでに得られた知見を基に、界面特性調査・樹脂特性調査・CFRP特性予測・検証実験を進め、最初に発生するCFRPの損傷であるトランスバースクラック発生の予測、および熱力学的指標（エントロピー損傷）を損傷モデルに組み込んだ耐熱CFRPの様々な負荷（各温度環境での疲労やクリープ、衝撃荷重など）を受けた後の残存強度という形での定量的な長期耐久性予測について研究を進めている。

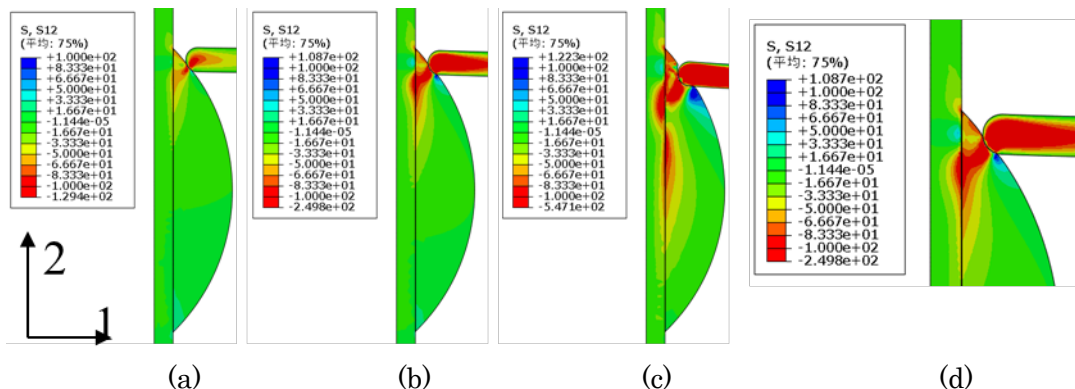


図2 マイクロドロプレット試験の界面はく離における数値解析結果（S12の応力分布）  
 (a) ブレードと樹脂の接触、(b) 界面方向への樹脂破壊の進展、(c) 界面剥離の進展、(d) (b)の拡大図

### 3. 2 成形プロセス技術

#### ① 熱分析・化学分析による成形プロセスへのフィードバック

ポリイミド複合材では、素材であるプリプレグはタック性とドレープ性を持たせるために溶媒を残している。この溶媒（揮発分）を完全に除去してから硬化させないと、できあがった複合材の内部にボイドが発生したり、残存溶媒が可塑剤として働き  $T_g$  を下げてしまう。したがって、成形時の温度・圧力プロファイルを決定するために、プリプレグの熱重量分析（TGA）が有効である。本プロジェクトではさらに、TGA から発生したガスを FT-IR でリアルタイムに化学分析できる TGA-FTIR システムを応用し、ポリイミドプリプレグを  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で測定、溶媒として使用されている N-メチル-2-ピロリドン（NMP）の発生量の温度依存性を調べた。その結果、NMP のガス発生ピークは  $153^{\circ}\text{C}$  と  $230^{\circ}\text{C}$

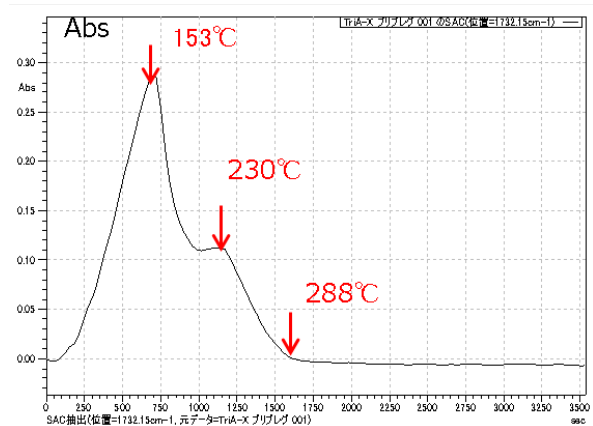


図3 TGA-FTIR で測定した NMP 発生量の温度依存性

にあり、また 288°Cではほぼ揮発が完了していることが示された(図3)。このことは、NMPの沸点が 202°C、硬化前のポリイミド樹脂(イミドオリゴマー)の  $T_g$  は約 230°Cであることから、NMPは沸点以上であっても  $T_g$  以下の温度では樹脂中に抱え込まれており、樹脂の  $T_g$  を超えて初めてすべての NMP が揮発できることを示唆している。なお、この分析は比表面積が大きく、かつ少量のプリプレグを試験片としており、CFRP 成形プロファイルの決定に対しては、積層したプリプレグではより揮発分が飛びにくい(すなわち時間が長くかかる)ことを考慮する必要がある。

現在は成形プロセスへの応用に加え、TGA 測定での小沢法<sup>6)</sup>による耐熱樹脂の空気中での長期熱安定性予測を行い、材料一次スクリーニングの評価時間短縮に貢献している。

## ② オートクレーブ成形プロセスの検討

前項で記述した通り、溶媒を含む TriA-X プリプレグからのオートクレーブ成形では完全な溶媒の除去が難しく、疑似等方 32 層(厚さ約 4 mm)を超えるとボイドが発生し、一見ボイドレスに見える疑似等方 16 層(厚さ約 2 mm)の CFRP でも  $T_g$  が 300°C程度と、樹脂単体 ( $T_g = 356^\circ\text{C}$ ) に比べ 50°C程度低いものであった。そこで、揮発分を完全に除去する目的で、溶媒除去工程と成形工程を分割した二段階成形法を採用した。第一段階では、真空圧で積層体に圧力がかからないようにステンレスボックスを用いて、真空引きしながら加熱して溶媒を除去する。その後いったん取り出し、オートクレーブにて硬化成形を行う。その結果、図4に示すように、64 層の積層板(厚さ約 8.8 mm)においてもボイドやクラックのない品質良好のポリイミド複合材を作製することが可能となった。また、得られた積層板の  $T_g$  は 365°Cと樹脂単体に近い値となり、成形時の課題解決に向け大きく前進した。



図4 TriA-X ポリイミド複合材料 ([0/90]<sub>16s</sub>, 64 層) の断面顕微鏡写真

## ③ 成形モニタリングとシミュレーション

ポリイミド CFRP の成形でも二段階成形法の適用により平板ながら 64 層積層板の製作にめどが立ったが、成形の煩雑さを考えると一段階でのオートクレーブによる成形方法の確立が望ましい。しかし、現状では成形条件の検討をトライアンドエラーで行っており、今の方法では一段階法での成形条件の確立には多大な労力や時間を費やすことが予想される。そこで、成形条件の探索をより効率的かつ合理的に進めることを目的として、平成 27 年 12 月から、成形中に発生する揮発ガスを直接モニタリングするシステムと簡易モデル化の研究開発に着手している。積層プリプレグの溶媒除去工程での真空ラインに FT-IR を挿入し、プリプレグから揮発する溶媒のリアルタイムモニタリング手法を開発、実際の成形作業にも運用している。さらに、実験的に取得したプリプレグからの溶媒揮発データを用いた簡略化した拡散

モデルによるモデリング、および有限要素法による溶媒拡散シミュレーションを進めており、成形条件検討の簡略化、短縮化を図っている。

### 3. 3 高温試験技術

#### ① 高温試験法の開発と標準化

耐熱 CFRP をエンジンに適用するには、信頼できる高温強度評価方法でデータを取得する必要があるが、高温での試験法は規格化されておらず、特に 250°C や 300°C での評価では治具や接着剤等で不具合が発生するなど確立されていない。本研究では、高温での引張、圧縮、層間せん断強度など、材料特性を合理的に取得可能な試験方法を確立するとともに、試験法の標準化を目指している。

##### (高温引張試験)

一般的な CFRP の引張試験では、つかみ部のタブ接着または紙やすりの使用でつかみ部破壊およびすべりを回避しているが、250°C や 300°C といった高温環境では接着剤および紙やすりがもたず、そのままでは高温引張試験に適用できない。そこで、①部分加熱電気炉、②部分加熱恒温槽、③全体加熱恒温槽+高温油圧チャックの3種類について検討を行った。②の部分加熱恒温槽については別途後述する。

①の部分加熱電気炉では試験片の中央部のみ加熱し、つかみ部は加熱部の外にある。炉の上下には開口部があるため、対流による温度分布をいかに均一化するかがポイントとなる。本プロジェクトでは、加熱電気炉を上中下の3ゾーンに分けそれぞれ温度制御を行うことで、設定温度 $\pm 2.7^\circ\text{C}$ の均熱域が試験片長手方向に 25 mm 確保できることを確認した。また、③の全体加熱恒温槽+高温油圧チャックでは、

タブ無しの試験片がすべったりつかみ部破壊を起こすことが懸念されたが、実際に試験を行うとほぼすべての試験片において試験片評定部で最終破壊した(図5)。また、評定部 150mm 中、130mm 以上の範囲で温度分布は試験温度 $\pm 2.7^\circ\text{C}$ 以内であり、均熱性に優

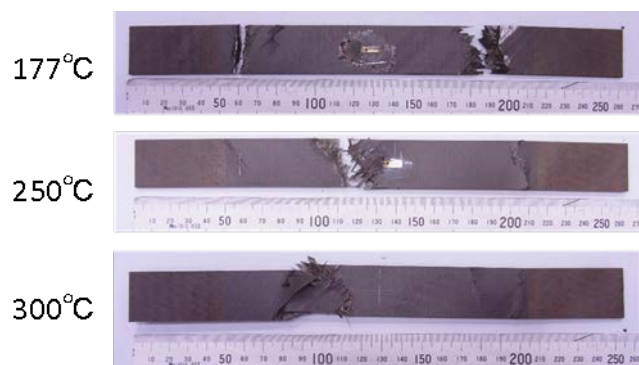


図5 全体加熱恒温槽+高温油圧チャック方式での300°C無孔引張試験後の試験片

れている。比較的短時間で評定部の均熱( $\pm 2.7^\circ\text{C}$ 以下)が得られ、1時間当たり3~4本程度の試験効率を達成できることを確認した。

##### (高温圧縮試験)

規格化されている室温での圧縮試験法(ASTM-D6641など)は治具の構成上、高温へ適用することは不可能である。そこで、JAXAが提案している圧縮試験NAL-II法を高温試験に適用できるか検討を行った。高温に適用させるため、NAL-IIの治具に、試験片の温度測定やひずみゲージの取り回しに対する改良を施した。その結果、試験片の評定部全体が、試験温度に対して $\pm 2.7^\circ\text{C}$ 以内になることを確認した。また、室温~300°Cの温度域において、圧縮強度およびひずみデータを良好に取得できることを実証した。

##### (高温層間せん断試験)

ショートビーム(SBS)試験は、250°C以上の試験ではローラー直下で試験片が

塑性変形し不適な場合があることがわかった。一方、目違い切り欠き圧縮（DNC）試験法は安定して層間せん断破壊が得られることを確認した。

## ② 高温引張試験用部分加熱恒温槽の開発

上述の通り部分加熱電気炉では温度分布の均一性が、全体加熱恒温槽＋高温油圧チャックではつかみ部破壊やすべりの懸念があったため、部分加熱恒温槽の開発も並行して行っている。一般的な恒温槽（エアオープン）の扉部分に小型の試験室を追加する形で部分加熱を実現する形態を提案し、試作を行った。恒温槽のイメージを図6に示す。本法の大きな利点の一つに、一般的な恒温槽の扉を置き換えるだけで高温引張試験用部分加熱恒温槽となることから、価格的にも抑えられ、広い普及が見込まれる点がある。一次試作後、槽内の空気の流れを制御することで温度分布の均一化を図り、±25 mm 範囲において±2.7℃以内を実現できることを確認した。現在はCFRP試験片を用いて引張試験を実施、全体加熱＋高温油圧チャック法との比較を行っている。

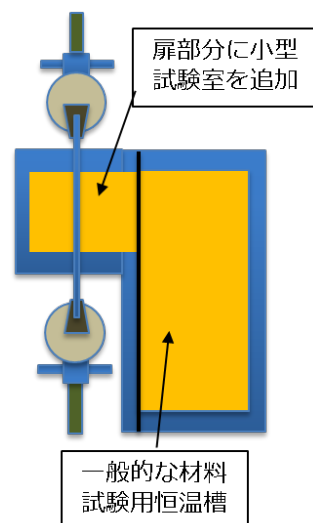


図6 部分加熱恒温槽の概要図

## 4. まとめ

本報告では、SIP革新的構造材料でのA03ユニットにおける活動と成果概要を示した。平成29年度以降はポリイミド樹脂の改良・開発として株式会社カネカが加わり、川上から川下（樹脂開発～分析～素材選択～成形～評価）までがまとまった、産学官連携のとれたユニットとなっている。特に、プロジェクト開始前は成形に苦労していたポリイミドCFRPが、本プロジェクトでプリプレグ塗工機および高温オートクレーブが導入されて開発サイクルが格段に早くなったことにより、平板ではあるが厚さ8 mm超の積層板が得られるまでに至ったことは特筆に値する。また、高温試験技術に関しても、2018年9月のISO会議（ISO/TC 61/SC 13/WG2、大宮）にて提案（予告プレゼン）することを予定している。プロジェクト終了まで残り約1年であるが、各機関の連携・協力のもと、世界に先駆けて耐熱CFRPを素材開発フェーズからエンジン部品開発フェーズにレベルアップできるまで技術レベルを引き上げていく所存である。

## 謝辞

本研究は内閣府総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「革新的構造材料」（管理法人：JST）の支援により実施したものであり、関係各位ならびに参画機関の皆様に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) T. T. Serafini: “Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications”, vol.2, K.L. Mittal, eds., New York; Plenum, (1984), p.957-975
- 2) P.M. Hergenrother and J.G. Smith Jr. : Polymer, 35, (1994), p.4857-4864
- 3) R. Yokota, S. Yamamoto, S. Yano, T. Sawaguchi, M. Hasegawa, H. Ozawa and R. Sato: High Perform. Polym., 13, (2001), p.S61-S72

- 4) M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara and R. Yokota: *Polymer J.*, 44, (2012), 959-965
- 5) 佐藤光桜, 今井えりな, 小柳潤, 石田雄一, 小笠原俊夫: *日本複合材料学会誌*, 43, 1 (2017), 33-39
- 6) T. Ozawa: *Thermochimica Acta*, 203, (1992), 159-165