

光透過性を有するガラス繊維強化ガラスマトリックス 複合材料の製造と光学特性

Fabrication and Optical Properties of an Optically Transparent Glass Fiber Reinforced Glass Matrix Composite

張 東 植*・香川 豊**

Tongshik CHANG and Yutaka KAGAWA

1. はじめに

光透過性と大きな破壊抵抗を有するガラス繊維強化ガラスマトリックス複合材料が得られれば、この複合材料は光-力学機能を持つガラスとして、航空機用、自動車用、日常生活用にと広範囲の用途が考えられる。たとえば、航空機・自動車用の窓、光学用フィルター、さらに高温用プラント窓材料などへの応用である。

透光性を持つガラス繊維強化ガラスマトリックス複合材料は、強化ガラス繊維とマトリックスガラスの物性値として、屈折率差については ± 0.002 の範囲内が必須であることや、熱膨張係数についてもより一致した材料を選択することによって製造が可能となるといわれている¹⁾。

本研究では、強化ガラス繊維としてオキシナイトライド繊維 (Si-Al-Ca-O-N 系) を使用し、この繊維の屈折率、熱膨張係数に合わせたマトリックスガラスを調成し、この両者を複合させた複合材料を作製し、材料製造の可能性を検討した結果を報告する。

複合材料の製造に先がけ、先に述べた透光性を得る上でマトリックスガラスに必要な要件を考慮して調成したガラス粉末を用い、まずマトリックス単味の製造を試み、その透光性を検討し、さらに配合組成に改善を加えるという要領にて、より透光性のある最適配合組成を決めるための予備実験を試み、繊維とほぼ同様の屈折率、熱膨張係数を持つ透光性に優れたマトリックス用ガラス組成を得ることができた。

本研究では、予備実験で得た最適配合組成のガラス粉末のみを用いて得た複合材料の透光性に関する実験結果についてのみ述べることにする。

2. 実験方法

2.1 繊維およびマトリックス

本研究に用いたガラス繊維は、シリコン・オキシナイトライド (SiAlCaON) 系ガラス繊維 (島津製作所製) で、この繊維は、一本のフィラメント平均径が $12\mu\text{m}$ で 100 本の束からなっているものである。この繊維は、弾性率が 150GPa 、引張り強度が 3GPa で、一般のガラス繊維に比べ高弾性・高強度なことが特徴の繊維である。その他の繊維の物性値は Table 1 に示した。

予備的な実験で、ガラス繊維の屈折率 (1.704) と熱膨張係数 ($7.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) に合うよう調成したマトリックスガラス粉末 (以下 BS-23 と記す) の化学組成と物性値を Table 2 に示す。Table 2 に示したように、BS-23 の化学成分は $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ からなり、このガラスの屈折率 (1.704) と熱膨張係数 ($7.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) をガラス繊維のそれと比べると、後者は若干高いがほぼ一致している。なお、マトリックス用原料としては、このガラスを粒子径が $32\sim 125\mu\text{m}$ に破碎整粒したものを使用した。

2.2 複合材料の製造方法

複合材料は補強形態の異なる 2 種類 (短繊維、長繊維強化) の複合材料を作製した。作製した複合材料の繊維体積

Table 1 Properties of SiCaAlON Fiber.

SILICON-OXYNITRIDE (SiCaAlON) FIBER

DIAMETER -	7-20 μm
YOUNG'S MODULUS -	150 MPa
TENSILE STRENGTH -	3GPa
REFRACTIVE INDEX -	1.704
THERMAL EXPANSION	
COEFFICIENT -	$7.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
CRYSTALLIZATION TEMP. -	900 $^\circ\text{C}$
SOFTENING TEMP. -	>1270 $^\circ\text{C}$

*東京大学生産技術研究所 第4部

**東京大学生産技術研究所 付属先端素材開発研究センター

Table 2 Properties of BS-23 Glass Matrix.

SiO ₂	BaO	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	
31	18	36	15	mol %
YOUNG'S MODULUS -				60 GPa
REFRACTIVE INDEX -				1.704
THERMAL EXPANSION				
COEFFICIENT -				7.9 × 10 ⁻⁶ / °C
CRYSTALLIZATION TEMP. -				> 700 °C
SOFTENING TEMP. -				630 °C

率 (Vf) は、短繊維使用時は Vf=0.05 の一種類、長繊維使用時は Vf=0.05, 0.1 の 2 種類である。

短繊維使用時の製造方法は、ガラス繊維には澱粉が被覆してあるため、先ずこれを除去するためアセトン中で洗滌した。アセトン洗滌後、繊維を繊維長=25~200μm になるよう破碎し、これをマトリックスガラス粉末と十分に混合した後、金型に充填し、残留被覆材と水分を除去するため、この金型を大気中で、500°C, 1hr 保持した。その後、Fig. 1 に示すホットプレス条件にて、大気中にて加圧成形することにより複合材料を作製した。

長繊維で強化した複合材料は、複合化に先だち、短繊維使用時と同様に繊維をアセトンにて洗滌した後、ドラムに巻き取り、一方向に配列した長繊維のシートを作製した。次に、このシートを一層として、別に調製したガラス粉末のアセトンスラリー液とを金型中に交互に充填し、残留揮発分と水分を除去するため、この金型を大気中で 500°C, 2hr 保持した後、ホットプレスして複合材料を作製した。ホットプレス条件は、Fig. 1 と若干異なるがほぼ Fig. 1 に順じて行った。

2.3 複合材料の光学特性

成形した複合材料は、繊維軸に平行な面の表面を鏡面研磨し、繊維・マトリックス界面の微細組織構造と残留熱応力の発生状況、さらに紫外・可視光領域 (波長=0.2~0.7μm) ~赤外光領域 (波長=2.5~5μm) における光透過率の測定を行った。微細組織構造は光学顕微鏡にて、残留熱応力の発生は透過型偏光顕微鏡を用いて観察した。光

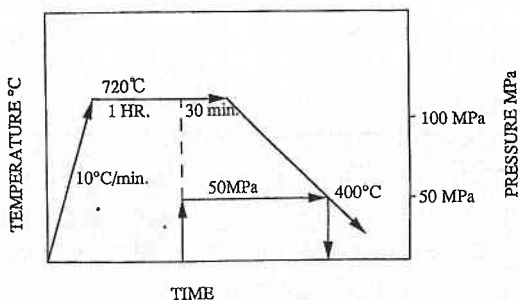


Fig. 1 Processing Sequence for Chopped fiber Composites.

透過率は、紫外~可視光領域については島津製ダブルビーム分光光度計 (形式:UV-240) を用い、赤外光領域は島津製 FTIR-4200 の分光光度計を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 複合材料の微細構造

Fig. 2 は短繊維を 5vol% 含んだ複合材料の外観写真を示したものである。この写真から明らかなように短繊維を 5vol% 含む複合材料は、複合材料を通して下の文字が明瞭に読みとれることから、この材料は可視光領域での透光性が良好であることがわかる。

Fig. 3 の(a), (b)は、夫々短繊維と長繊維を 5vol% 含んだ複合材料の光学顕微鏡写真を示す。この写真から、短繊維を複合化した場合には繊維とマトリックスとの境界に界面が目視されるのがわかる

長繊維使用時も、複合材料中の繊維とマトリックスとの境界に界面が目視される他、ポアーの存在が観察される (Fig. 3(b))。このポアーの発生は、Vf=0.1 の複合材料についてはさらに顕著であった。このポアーの発生は、ホットプレス時の温度が 720°C であることや、Vf が大きいものほどポアーが数多く観察されたことから、この温度ではマトリックスガラス粉末 (軟化点=630°C) の粘性が大きいため繊維の周辺にマトリックスが十分に浸透しなかったためと思われる。

本研究で用いたガラス繊維とマトリックスガラス粉末は、複合化前にはその屈折率 (Nd=1.704) が一致していることから、この両者が理想的に複合化されれば、繊維とマトリックスとの界面は目視されることなく一体化した均質な複合材料が得られるはずである。しかし、作製した複合材料の繊維とマトリックスとの境界には界面が目視されたことから、本研究で用いた繊維とマトリックスは、この両者を複合させた際に、この両者の界面近傍で何らかの原因

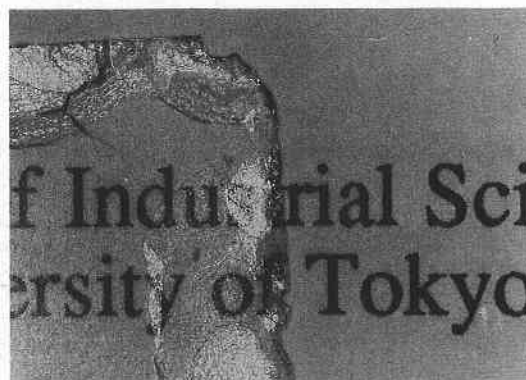
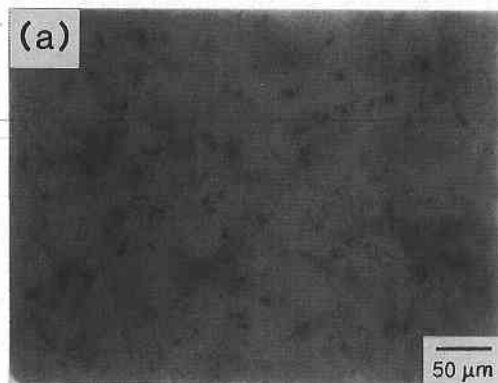
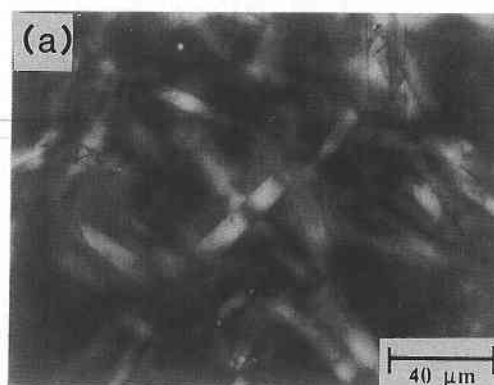


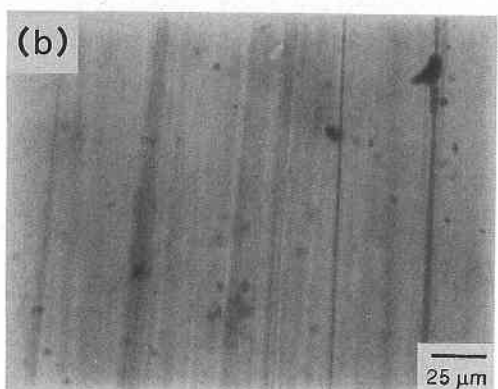
Fig. 2 Macrograph of 5v/o Chopped Fiber Reinforced Composites.



5 v/o CHOPPED FIBERS



POLARIZED LIGHT



5 v/o CONTINUOUS FIBERS

Fig. 3 Microstructure of SiCaAlON Fiber Reinforced Composites.

Fig. 4 Microstructure of 5v/o Chopped Fiber Reinforced Composites.

3.2 複合材料の光学特性

Fig. 5 は、短繊維を 5vol% 含んだ複合材料の紫外・可視光領域 (波長=0.2~0.7 μm) ~ 赤外光領域 (波長=2.5~5 μm) での光の透過率を、粉碎前の熔融ガラスマトリックスのそれと比較して示したものである。この図によると、短繊維を用いた複合材料の 0.4~0.7 μm の可視光領域での透過率はほぼ 40% で、この値は、熔融マトリックスの透過率と比べるとほぼ半分以下である。赤外光領域では、波長が 2.5~3.5 μm の全領域にわたって複合材料の方が熔融マトリックスに比べて光の透過率が大きい、特に波長が 2.5~2.8 μm の領域では複合材料の透過率は 80% ときわめて大きく、この値は可視光領域の透過率に比べても大きいものである。なお、可視光領域では、複合材料を作製することによって、その複合材料の透過率が熔融マトリックスのそれに比べて低下するが、この透過率の低下は、短繊維を用いた複合材料中の繊維とマトリックスの境界には、残留熱応力に起因すると考えられる界面が明瞭に観察されたことから、この界面の発生が複合材料の透過率の低下に大きく寄与したと思われる。

Fig. 6 は、長繊維を用いて作製した複合材料の紫外・可視光~赤外光領域の光の透過率を示したものである。この図から明らかなように、長繊維を 5vol% 含んだ複合材料は、波長が 0.4~0.7 μm の可視光領域では短繊維使用時と同様、ほぼ 40% の透過率を示しているが、赤外光領域では短繊維使用時に比べ透過率は若干低下している。この材料は波長が 2.5~2.8 の領域では 60% 弱の高い透過率を示しており、この値は短繊維使用時と同様、可視光領域の透過率に比べより大きいことを示している。しかし、長繊維を 10vol% 含んだ複合材料の透過率は、可視光、赤外光のいずれについても小さい値であった。

このように長繊維を用いた場合には、Vf を 0.05, 0.1

で屈折率に差が生じ、その結果として界面が目視される原因になったと思われる。

Fig. 4 は、短繊維を 5vol% 含んだ複合材料を、透過偏光光下で観察した微細組織写真を示す。この写真から明らかなように、繊維とマトリックス部とは色が違って見えることから、残留熱応力が発生しているのがわかる。この残留熱応力は、繊維とマトリックスの熱膨張係数の相違に起因するものと考えられる。一般に、光透過性を持つ材料中に残留熱応力が働くと、その材料の屈折率は変化する²⁾ことが知られている。本研究で用いたガラス繊維とガラスマトリックスは、複合化前の屈折率は同一であるが、熱膨張係数の間には $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の差があることから (Table 1, 2 参照)、複合化後の冷却過程で繊維あるいはマトリックス中に残留熱応力を生じて、繊維とマトリックス間に屈折率の差を生じ、その残留熱応力差は特に界面近傍で大きくなり、その結果、複合材料中の繊維とマトリックスの境界が顕微鏡により観察されたものと考えられる。

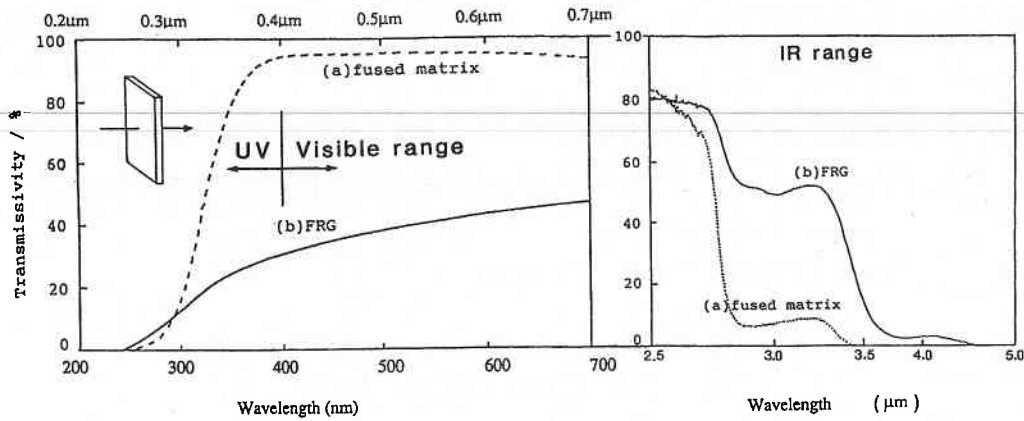


Fig. 5 Transmissibility of Chopped Fiber Composites.

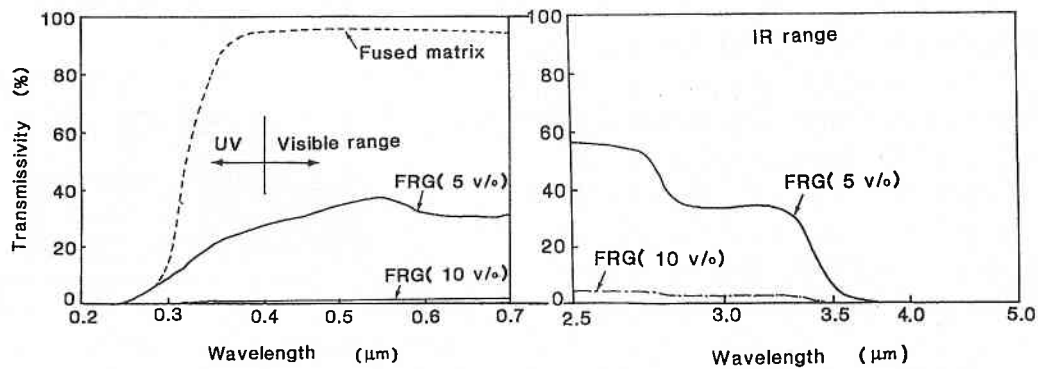


Fig. 6 Transmissibility of Continuous Fiber Composites.

と増していくと、可視光領域と赤外光の2.5~2.8 μm の波長のいずれについても、その透過率が、熔融マトリックスガラスのそれに比べより低下する傾向が見られるが、この透過率の低下は、長繊維を用いた複合材料中には繊維とマトリックスの界面にポアが観察されたこと、またこのポアの発生が $V_f=0.1$ の試料には顕著であったことから、このポアの発生が透過率の低下に大きく影響したと思われる。

4. ま と め

オキシナイトライド (Si-Al-Ca-O-N 系) 繊維と BS-23 (SiO₂-BaO-B₂O₃-La₂O₃) のガラスマトリックス粉末を用い、補強形態の異なる2種類(短繊維、長繊維強化)の透光性を有する繊維強化ガラスマトリックス複合材料を、大気中ホットプレス法にて作製し、得られた材料の組織構造と光透過率の測定結果から、屈折率の等しい繊維とマトリックスを複合化させると、プロセス条件の最適化

により、透光性を有する繊維強化ガラス複合材料を製造しうる可能性が検証できた。また、マトリックスガラスの配合組成をさらに改善する(熱膨張係数を繊維のそれにより一致させる、軟化点を低下させる)ことにより、可視光~赤外光領域における光透過性をさらに改善できる複合材料が得られる可能性が示唆された。

おわりに、試料(繊維とガラスマトリックス)のご提供と光透過率の測定にご協力を頂きました島津製作所中央研究所の水口博義氏、金丸訓明に深く感謝致します。

(1993年12月15日受理)

参 考 文 献

- 1) R.Olson, D. E. Day, and J. S. Stoffer, "Fabrication and Mechanical Properties of an Optically Transparent Glass Fiber/Polymer Matrix Composite," J. Comp. Mat., 26 (8) 1181-1192 (1992).
- 2) H. Aben and C. Guillemet, "Photoelasticity of Glass," Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1993, Printed in Germany.