

令和元年6月17日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18782

研究課題名(和文)光学素子への応用を目指したCFRP表面への防湿層形成法の開発

研究課題名(英文) Study of barrier layer on moisture absorption of thin carbon fiber reinforced plastic substrates

研究代表者

栗木 久光 (Awaki, Hisamitsu)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・教授

研究者番号：30252414

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、軽量のX線反射鏡の製作に適した素材であるが、CFRPには吸湿による膨潤変形という光学部品として使用するには致命的となる欠点をかかえている。我々は、CFRP基板に平坦化層を形成し、その上にSiO_x(シリカ)防湿バリアを形成する方法を研究した。実験室環境に比べて100倍以上の加速環境である60℃、100%RHの条件下で防湿性能を評価したところ、バリア層を有していない基板に比べ水分の拡散率が1/500と大幅に低下した。当初立てた目標を達成する試作品の作成に成功した。さらに、表面粗さは10-20 nmであり、反射鏡としての可能性を示す結果も得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CFRPを長期に利用する際や宇宙または真空中で使用する際に、CFRP内の水分量が作成時と比べて変化し、それがもとで変形する。このためCFRPを光学素子や精密部品として使用する際の大きな課題となっている。吸湿対策はこの変形を大幅に軽減する有効な手段であり、CFRPの精密部品への応用を可能とする。また、反射鏡として使用可能なシリカ面が形成できれば、CFRPを容易に光学系に利用することが可能となり、その応用範囲は広い。本研究は、日本の主力技術であるCFRPの可能性を増やすことにつながるものである。

研究成果の概要(英文)：Carbon fiber reinforced plastic (CFRP) has a higher strength-to-weight ratio and forming flexibility than metals, making it suitable for fabricating lightweight X-ray mirrors. However, CFRP has the disadvantages of print-through and deformation due to moisture absorption, which have prevented its use in optical mirrors. To expand the application of CFRP, we studied the formation of a moisture barrier layer on CFRP substrates. We formed a flattening layer a few micrometers thick on a CFRP substrate, following which we coated the substrate with SiO_x as a moisture barrier. The effect of moisture absorption was then evaluated using accelerated aging tests. We found that the diffusivity of the CFRP substrate at 60°C and a relative humidity of 100% was about $2 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ h}^{-1}$, which is 1/500th that of the barrier-less substrate. We also demonstrate potential for a CFRP mirror.

研究分野：X線天文学

キーワード：炭素繊維強化プラスチック 膨潤変形 反射鏡

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

CFRP(炭素繊維強化プラスチック)は、炭素繊維と樹脂から構成される複合材料であり、強度を密度で割った比強度が大きく、軽量・強度が要求される航空・宇宙関連分野で構造系部材としてよく用いられている。また、熱膨張率もアルミの1/10以下であり、温度変化に対する形状安定性が求められる用途で使われることが多い。宇宙観測用望遠鏡は宇宙の詳細観測を目指して開発が進められており、CFRPのこれらの物理特性は望遠鏡の大型化軽量化に適したものになっている。このため、これまで光学部品としての使用を目的とした開発が進められてきた^{[1]-[3]}。しかし、CFRPは樹脂部が気中の水分を吸湿し変形する膨潤変形を起こすことで知られており^{[4]-[6]}、このことは、CFRPを長期に利用する際や宇宙または真空中で使用する際に、CFRP内の水分量が作成時と比べて変化し変形することを意味している。このため膨潤変形はCFRPを光学素子として使用する際の大きな課題となっている。

2. 研究の目的

我々は、CFRPを用いたX線望遠鏡の開発を行っており、その研究の中で吸湿対策について研究を行ってきた。その結果、防湿フィルムを使ってCFRP表面にバリア面を形成することで吸湿を抑制できることを明らかにした^[6]。本研究では、この手法を発展させて、複雑な形状の光学素子にも適用できるようにCFRP表面にシリカ(SiO₂)のバリア面を直接形成する方法を開発する。さらに、バリア面上に反射面を形成し、そのまま反射鏡として使用可能かを評価する。

吸湿対策を施すことで、CFRPの精密部品への応用が可能となり、日本の主力技術であるCFRPの可能性を増やすことにつながる。また、反射鏡として使用可能なシリカ面が形成できれば、CFRPで光学系を作成した後に、反射面を形成することが可能となり、その応用範囲は広い。

3. 研究の方法

本研究目標は、シリカバリアをCFRP表面に直接形成すること(バリア性能:2年後の吸湿量が重量比で0.2%以下)、そして、シリカ面を可能な限り平滑(表面粗さ10nm以下)にすることで反射鏡として使用可能かどうか評価することである。我々は、これまでに吸湿対策の研究を民間企業、ならびに、大阪大学(松本)、JAXA(神谷)の協力のもと行ってきた。本研究でも、同じ体制で実施する。その内容を以下に示す。

CFRP表面へのシリカバリア面の形成

愛媛大学から提供したCFRP平板(100mm×100mm、厚み約0.4mm)に対して、協力民間企業にてシリカ層を形成する。今回の開発では、CFRP面にムラなくシリカ層を形成することがカギとなる。そこで、まず、CFRP表面にゾルゲル法によるウェットな成膜法を使用して平坦化層を形成する。そして、その上にシリカ層を形成する。

シリカバリア面を有したCFRP基板の評価

A 吸湿性の評価:バリア性能の評価は愛媛大学にて吸湿による重量変化を1か月間モニターすることで行う。吸湿実験の60%、100%RHの環境は実験室環境の約100倍の加速試験に相当する。
B 平滑面の形成の評価:平滑度は、レーザー顕微鏡(分解能10nm)、干渉計(分解能1nm)等を用いて行う。また、バリア面にX線反射膜を形成し、X線反射率測定から表面粗さならびに反射鏡としての性能を評価する。

4. 研究成果

【防湿効果】バリア性能評価用のCFRPは、100mm×100mm、厚さ約0.38mmの平板である。このCFRP平板の作成にはプリプレグと呼ばれる樹脂を含浸させた炭素繊維を使用した。プリプレグを用いた理由は、CFRPを熱成形のみで製作できる容易さと商用プリプレグを使用することで出来上がったCFRPの品質にばらつきが小さくなることがあげられる。我々は、日本グラフィファイバー社製のE7026B-5Sを8層擬似等方に重ね、真空バギング法を用いて作成した。

次に、協力企業に依頼し、出来上がったCFRP基板にバリアコーティングを実施した。先行研究にて、CFRP基板に直接、シリカコーティングを行うと、CFRP表面の細かい凹凸によりコーティングを均一に行うことができず、バリア性能が著しく劣化することがわかっている。そこで、本研究では、CFRP表面に薄い平坦化層を形成したのち、シリカコーティングを行った。防湿性能の再現性を確認するために2枚(Sample 1, Sample 2)の試料を作成したが、うち1枚(Sample 1)はCFRP表面の濡れ性が悪く、平坦化層とCFRPの接着性が低下していた。

平坦化層の厚みを確認するために、レーザー顕微鏡(LT4000)を使った観察を行った。LT4000には通常の観察モードに加えて、観察した表面の深さ方向の位置を計測するモードがある。このモードを用いて、コーティング層の表面とCFRP内の炭素繊維の表面位置を観察したものが図1である。この図から平坦化層の厚みが2~3μmであることがわかるとともに、炭素繊維の凸凹が平坦化層で滑らかになっていることが確認できる。

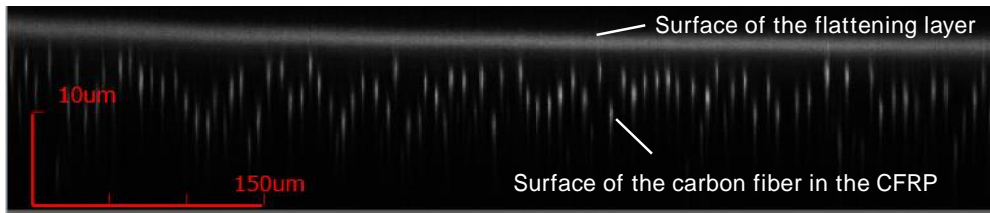


図1 レーザ顕微鏡(OLS4000)で取得した対象物の位置を表面からの深さ方向で示した図。一種の断面図のようなものである。

実験室環境では、防湿対策を行った試料の吸湿がゆっくり進行することが予想されるので、試料を温度 60 °C、湿度約 100%RH の環境におき、加速試験を実施した。杉田ら^[6]によると、この環境は実験室環境の 180 倍程度の加速環境に相当しているとのことなので、本試験では少なくとも 100 倍程度の加速試験になっていると考えている。吸湿試験は次の手順で行った。

- (1) 熱真空オープンで試料を乾燥(60 °C, 72 時間)
- (2) 重量測定 (W_d)
- (3) 温度 60 °C、湿度 100%RH の環境に一定時間放置
- (4) 取り出して重量測定 (W_w)
- (5) (3)、(4)を繰り返す。

重量測定では、再現性 1 mg の電子天秤を用いた。また、(4)の重量測定の際は、表面に結露している水分がなくなるまで、しばらく待ってから測定を行なっている。

この方法で得た質量から重量吸湿率 $M(\%)$ を算出した。算出した M の時間変化を図 2 に示す。

$$M(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} 100$$

横軸の Duration は経過時間を「時(hour)」を単位に表しており、(4)の重量測定に要した時間を差し引いている。比較のために、2015 年に実施した未処理(no coating)の CFRP 基板のデータも掲載した。この CFRP 基板の製法、サイズは今回と同一である。未処理の基板と比較したところ、吸湿率が大きく減少していることがわかる。また、800 時間経過したところから、吸湿率が上昇している。600 時間経過した頃から、表面にコーティングのダメージ(ひび割れ)が目視で観測されるようになってきたので、これと関係しているのかもしれない。特に、Sample 1 では、ひび割れの他に円形のダメージが見られるようになった。この円形のダメージは、CFRP 表面が 1 μm 弱浮き上がったような小さな構造が複数集まってできていた。Sample 2 には見られなかったことから、作成時のコーティング層の接着が弱かったことを関係している可能性がある。

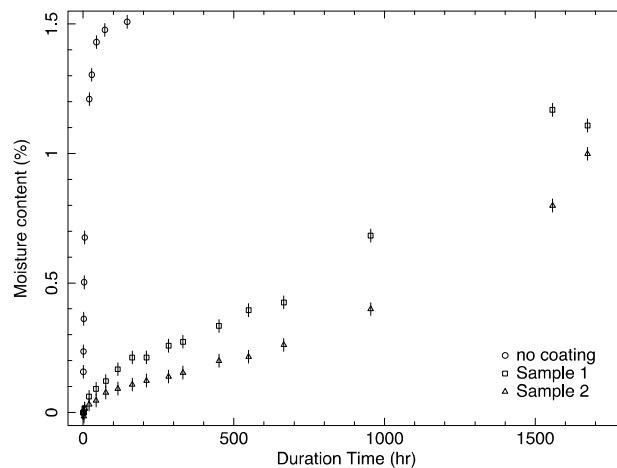


図2 吸湿率(M)の時間変化。試料は 60 °C、100%RH の環境にさらしている。比較のために、防湿処理を行っていないサンプル(no coating)の結果(杉田他より引用)も掲載する。

CFRP 内の吸湿量は次の Fick の法則に従うことが知られている^{[4][5]}。しかし、防湿フィルムを CFRP 基板に貼った場合は、この法則で再現できないことがわかっている^[6]。そこで、我々は、

$$M(t) = M_m \cdot 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi h^2}}, \quad \frac{Dt}{h^2} \leq 0.05,$$

$$M(t) = M_m \cdot \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{h^2}\right) \right], \quad \frac{Dt}{h^2} > 0.05$$

h : 基板の厚み, D : 拡散率

CFRP 基板のダメージに着目し、ダメージを考慮に入れた新しいモデルを作成した。このモデルでは、健全な領域でのダメージ発生確率を α (一定)とし、ダメージ発生はある経過時間 t_{th} 後から見られるという仮定をおいている。これにより、ダメージによる吸湿 $M_d(t)$ は次のようになる。

$$M_d(t) = M_{dm}[1 - \exp(-\alpha(t - t_{th}))], \quad t > t_{th}.$$

ここで、 M_{dm} はダメージによる吸湿の飽和量である。この効果を入れたモデルで測定データをフィットした。このモデルでは、拡散とダメージの両方の吸湿を合わせた吸湿の飽和量 M_{up} が未処理の場合の飽和量と同じ 1.5% であるとした。また、吸湿量の誤差は、電子天秤の重量測定の再現性 (1 mg) から推定した。ベストフィット値を表 1 に示す。図 3 はモデルとデータである。Fick の法則では吸湿率 M を時間の平方根の関数で表していることから、この図では時間の平方根を横軸にとっている。Reduced $\chi^2 \sim 1.2$ となり、データ点がこのモデルでよく再現できていることがわかる。

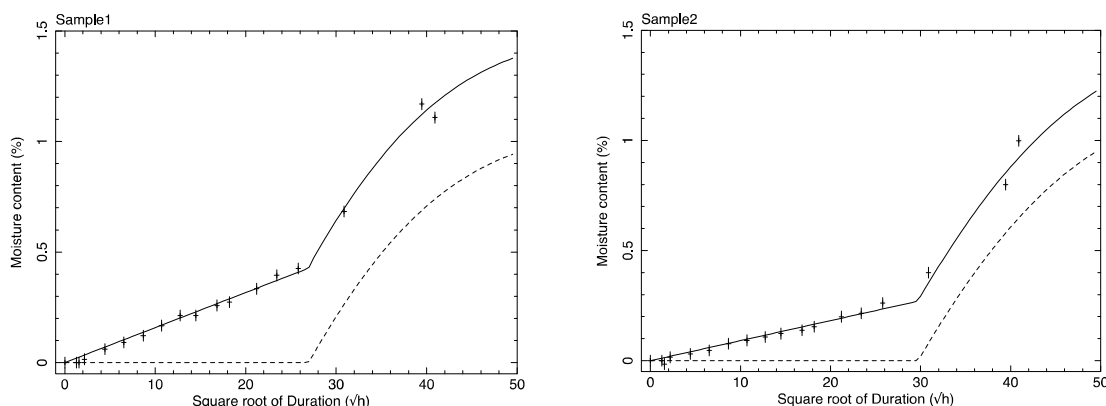


図 3 新しいモデルによる吸収率の再現結果。Dotted line が Fick の法則による吸湿を表し、dashed line はダメージによる吸湿を表す。図 2 と異なり、横軸が時間の平方根になっている。

表 1 ベストフィット値。

	D ($\times 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ h}^{-1}$)	α ($\times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$)	t_{th} (h)	M_{up}	χ^2/dof
Sample 1	3.50 ± 0.83	12.5 ± 3.6	730 ± 200	1.5% (fix)	15.6 (15)
Sample 2	1.15 ± 0.24	9.5 ± 1.1	883 ± 72	1.5% (fix)	18.8 (15)
No coating	968 ± 32	--	--	1.5% (fix)	--

*errors: 1 σ level

Sample 1.2 の拡散による吸湿の増加は $D \sim 2 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ h}^{-1}$ で表され、未処理のものと比較すると、1/500 の低いものとなった。この結果は杉田ら^[6]が行った防湿フィルムの結果よりも良好であり、金属箔を CFRP 表面に貼った場合と同等であった。本研究の目標は実験室環境 2 年で $M < 0.2\%$ を満足することであったが、シリカコーティングにより、これを満足する防湿効果を得ることができた。また、ダメージによる吸湿は、Sample 1, 2 とともに $t_{th} \sim 800$ 時間、 $\alpha \sim 10$ であり、目視では Sample 1 の方がコーティングの剥離が進んでいたが、ダメージによる吸湿には差が見られないという結果となった。ダメージによる吸湿率が向上した約 800 時間は実験室環境で 10 年程度に相当し、実用段階に入ったと考えている。

以上の内容を論文として投稿中である。

【光学材料としての利用の可能性】

平坦化層の上にシリカコーティングすることで、光学材料として応用が可能であると考え、その可能性について調査した。平坦化層の形成はスピコートで行なうため、通常、その痕がはっきりと見受けられる。実際、上記の防湿効果試験で用いたサンプルにもハッキリと痕が見られた。この開発では、その痕ができるだけ減るように、事前にスピコートの条件出しを行なった。

その結果、スピコートの痕はみられるものの、防湿実験用に比べ、その痕は減少した。レーザー顕微鏡で表面粗さを測定したところ、 $\lambda = 10 \sim 20 \text{ nm}$ であり、可視光の反射鏡としては使用可能なレベルである。実際、シリカコーティング後の CFRP に計算機ディスプレイの画像を映したところ、アルミ等の金属膜を成膜していないが、反射像をはっきりと確認でき（図 4）鏡面として利用可能なことがわかる。

光学素子としての可能性を示す結果を得ることができた。また、光学系は反射鏡だけでなく検出器も必要である。我々は微小ピクセルを持つ CMOS センサーの応用に関する研究を進めた。



図 4 シリカコーティングした CFRP による反射像

参考文献

1. R. Borrret, H. Glatzel, and M. Schmidt, "Manufacturing technologies for high throughput imaging x-ray telescopes: XMM CFRP technology compared to the x-ray systems," *Proc. SPIE* **2210**, 348-359 (1994).
2. S. Utsunomiya, T. Kamiya, and R. Shimizu, "Development of CFRP mirrors for low-temperature application of satellite telescopes," *Proc. SPIE* **8450**, 84502R (2012).
3. S. Sugita et al., "Studies of print-through and reflectivity of x-ray mirrors using thin carbon-fiber-reinforced plastic," *J. Astron. Telesc. Instrum. Syst.* **2**, 014002 (2016).
4. J. Trigo, "Dimensional stability characterisation of carbon fiber with epoxy and cyanate ester resin laminates due to moisture absorption," in *Spacecraft Structures, Materials and Mechanical Engineering*, Vol. 386, pp. 371-376 (1996).
5. A. C. Loos and G. S. Springer, "Moisture absorption of graphite-epoxy composite immersed in liquids and in humid air," *J. Compos. Mater.* **13**, 131-147 (1979).
6. S. Sugita et al., "Studies of the moisture absorption of thin carbon fiber reinforced plastic substrates for X-ray mirrors," *J. Astron. Telesc. Instrum. Syst.* **2**(3), 034003 (2015)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1 Awaki, H., Oue, C., Iwakiri, H., Omatsu, M., Yoshida, T., Yokota, T., Ishida, N., Matsumoto, H., “Development of a lightweight x-ray mirror using thin carbon-fiber-reinforced plastic (CFRP)”, Proceedings of the SPIE, 10699, 106993R 査読無

2 Asakura, K. et al (including Matsumoto, H. and Awaki, H.), “X-ray imaging polarimetry with a 2.5- μm pixel CMOS sensor for visible light at room temperature”, accepted for publication in JATIS

〔学会発表〕(計 5 件)

1 Awaki, H., Oue, C., Iwakiri, H., Omatsu, M., Yoshida, T., Yokota, T., Ishida, N., Matsumoto, H., “Development of a lightweight x-ray mirror using thin carbon-fiber-reinforced plastic (CFRP)”, SPIE Astronomical Telescopes + Instrumentation(国際学会), 2018 年

2 粟木久光・大上千智・吉田鉄生・岩切駿・相田望・松本浩典・三石郁之・大塚康司・清水貞行・田村啓輔・中澤知洋・石田学・石田直樹, 「炭素繊維強化プラスチック(CFRP)を用いた軽量大面積 X 線望遠鏡の開発の現状」, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年

3 粟木久光・大上千智・吉田鉄生・岩切駿・相田望・松本浩典・三石郁之・大塚康司・清水貞行・田村啓輔・中澤知洋・石田学・石田直樹, 「炭素繊維強化プラスチック(CFRP)への X 線反射面形成法の開発」, 日本天文学会 2018 年秋季年会, 2018 年

4 粟木久光・松本浩典・三石郁之・相田望・吉田鉄生・中澤知洋・大塚康司・清水貞行・米山友景・井出峻太郎・石田学・前田良知・中庭望, 「レプリカ法に変わる CFRP 上での X 線反射面形成法」, 第 19 回宇宙科学シンポジウム, 2019 年

5 粟木久光・吉田鉄生・相田望・松本浩典・米山友景・井出峻太郎・三石郁之・大塚康司・清水貞行・田村啓輔・中澤知洋・石田学・前田良知・中庭望, 「炭素繊維強化プラスチック(CFRP)への X 線反射面形成法の開発 II」, 日本天文学会 2019 年春季年会, 2019 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

無し

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 松本浩典

ローマ字氏名: Hironori Matsumoto

研究協力者氏名: 神谷友裕

ローマ字氏名: Tomohiro Kamiya

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。