

(様式第 5 号)

熱履歴の異なるガラス単繊維の X 線回折による構造変化の確認 Confirmation of changes in fiber structure by X-ray diffraction analysis of single glass fiber with different heat hysteresis

脇坂 港

WAKISAKA Minato

盛坪隆幸

MORITSUBO Takayuki

九州工業大学

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

過熱水蒸気処理を施した熱履歴の異なる 2 種類のガラス短繊維の X 線回折結果より、内部構造の変化を示唆する結果が得られた。この内部構造の変化が、ガラス短繊維の引張試験における強度物性の変化に寄与するものと考えられた。

(English)

Changes in microstructure of single glass fiber with different heat hysteresis by superheated steam treatment were confirmed by X-ray diffraction analysis. These changes considered to be contribute to mechanical properties of single glass fiber after tensile test.

2. 背景と目的

(背景)

本実験課題は、ガラス繊維強化プラスチック（Glass Fiber Reinforced Plastic: GFRP）のリサイクルに関連する。FRP 製品は航空機や自動車、鉄道、風力発電等、広範囲の分野に利用されているが製造時の端材や長期使用後の劣化部品等のリサイクルが非常に重要である。GFRP をリサイクル目的で分解した際、大きく樹脂成分とガラス成分に分類される。樹脂成分については再生樹脂あるいは燃料としての利用が可能であり、それを実現するために樹脂の再生プロセスまたは石油化学原料化プロセス、高効率エネルギー回収・利用システム等の研究開発が行われている。GFRP の分解方法として熱分解法、超臨界流体法、加溶媒分解法等様々な方法があるが、現在事業化されているのは熱分解法を用いたセメント原燃料化技術が唯一のものである。しかし、この技術ではガラス繊維は熔融され、繊維として回収することができない。また他の技術を用いて回収しても分解の際のガラス繊維の強度劣化を防ぐことは難しい。各種分解処理で回収されたガラス繊維を再利用するためには先述の課題を克服する必要がある。

(これまでの実験結果との関係)

これまでに過熱水蒸気処理を用いた GFRP のリサイクルに関する研究を行ってきており、樹脂成分と

ガラス成分に容易に分離・回収が可能であることを報告している。今年度は、ガラス繊維の強度に着目し、ガラス繊維の強度が処理の前後でどのように変化するかを機械的強度試験で確認することにした。GFRPでの検討に先立ち、まずガラス繊維（ロービングとよばれるガラス繊維が数千本集まった束）を用いて過熱水蒸気処理を行った。その後で、ロービングの束を解して得られるガラス単繊維の引張試験を行ったところ、ガラス繊維の種類や処理条件（温度や時間）によって、弾性率などの機械的強度が大きく異なることが示唆された。

（本実験課題の狙いと特色）

ガラス繊維の種類によって、過熱水蒸気処理により、機械的物性の変化が異なるのは、ガラス成分の影響やガラス繊維作成時の延伸とそれに続く緩和プロセスに起因するものと考えられる。本来、アモルファスと考えられているガラスも繊維として引張延伸操作により作成することで、配向や結晶構造が変化する可能性がある。そのことが、過熱水蒸気処理の温度や時間の違いによって、緩和や構造変化を引き起こす可能性を示唆する。本実験は、過熱水蒸気処理によって、種類によって機械的強度物性が低下あるいは増大するという異なる現象が現れる要因として、配向や結晶構造の変化にあると推測し、その確認を行うことを目的とする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本研究の対象であるガラス繊維について、その構造が調査されたことがなく、形成される可能性のある配向や結晶構造の変化は全く未知の状態である。本実験課題では、ガラス繊維の構造調査の第一歩として、ガラス繊維の種類や処理条件の異なる4種類のガラス繊維に対し、以下の2種類の形態でX線回折実験を行う。

1. ガラス繊維の束
2. ガラス繊維の粉末

1. のサンプルでは、束の繊維方向を一定としてX線を照射し、透過法によって繊維図形を測定する。それにより、ガラス繊維の配向もしくは構造変化を確認する。一方、2. のサンプルでは、粉末をガラスキャピラリー(0.7mmφ)に封入してX線を照射し、透過法によって回折像を測定する。それにより、結晶相の有無の確認および同定を行う。1.、2.ともにX線エネルギーは12.4 keV(波長1Å)、室温、2θ角度範囲1°～75°、角度分解能0.014°で測定を行う。

図1に測定のレイアウトを示す。利用するビームラインはBL15、測定方法はデバイセラー法である。サンプルは、回折計中心に設置されたスピナーに固定される。入射X線は、シャッター通過後にイオンチャンバーで入射強度が計測され、サンプルに照射される。サンプルからの回折像は、X線検出器で計測される。X線検出器には、イメージングプレート(サイズ：20×40cm、カメラ長：286.8mm)を用いる。測定温度は室温である。

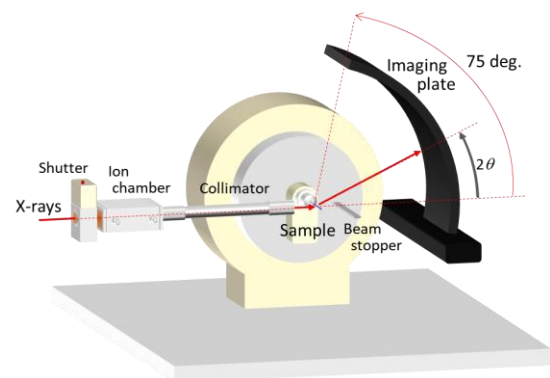


図1. 測定のレイアウト

4. 実験結果と考察

X線回折の結果より、粉末および束状の形態に関わらず、いずれのサンプルにおいても、結晶性を示す明確なピークは確認されなかった(図2)。

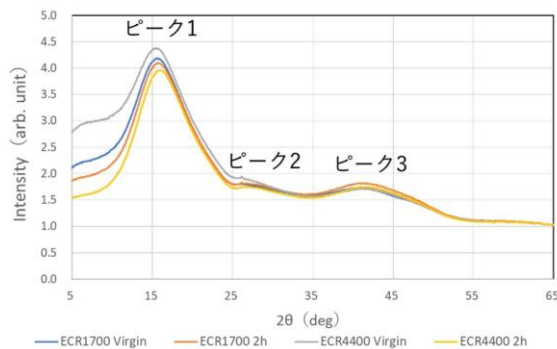


図2. 熱履歴の異なる2種類のガラス繊維のXRDパターン

また、ピークの半値幅などの得られたデータから結晶子サイズと結晶化度を算出すると、両サンプル共に

処理前に比べて処理後に結晶化度が増加したというデータが得られたことから、SHS 処理することによってガラス繊維内部全体の結晶の量は増加し、内部微細構造が変化したことを示唆する結果が得られた。ガラス繊維の種類によって内部微細構造の変化の度合いが異なり、ECR ガラス 1700 に比べて ECR ガラス 4400 の方が結晶化度が大きく増加していた。この要因としては、ガラス繊維製造工程の違いによってガラス内部の構造が大きく異なることや、ECR ガラス 4400 の方が ECR ガラス 1700 に比べて束が太いために、熱処理後の冷却にかかる時間が長く、その分、構造変化の度合いが大きくなったことの 2 つが考えられる。以上のとおり、SHS 処理によりガラス繊維内部の微細結晶構造の変化と、番手により構造変化の度合いが異なることが示唆された。

5. 今後の課題

ガラス繊維の強度低下を抑制することができれば、繊維強化プラスチックなど工業資材の強化材料として再び用いることが期待されている。本実験課題の成果として、ガラス繊維の強度低下におよぼす結晶構造の変化が確認されたことから、GFRP のリサイクルにおける適切な処理条件の指針を与えることが可能になると考えられる。そのためには、処理温度や処理時間が異なる試料について、検証していくことが必要である。

6. 参考文献

なし

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

Chan, C. H., Wakisaka, M., & Nishida, H. (2019). Specific oligomer recovery behavior from cured unsaturated polyester by superheated steam degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 161, 1-6.

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

過熱水蒸気、ガラス繊維、構造変化

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末（2021 年 3 月 31 日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 2022 年 3 月）