

令和元年6月7日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02424

研究課題名(和文) 導電性を制御可能な航空機構造用CFRPの創出と電撃損傷挙動に関する研究

研究課題名(英文) Electrical conductivity tailoring and lightning strike damage behavior of CFRP for aerospace application

研究代表者

小笠原 俊夫 (Ogasawara, Toshio)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20344244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,710,000円

研究成果の概要(和文)：航空機の複合材構造において、雷撃時の構造安全性を担保することは必須である。そこで本研究では、力学特性、耐熱性、成形性等を維持しつつ、導電性を制御可能な航空機構造用CFRPの創出と雷撃損傷挙動の解明を目的とした。その結果、ポリアニリン(PANI)系導電性樹脂および配向カーボンナノチューブ(CNT)を適用することでCFRPの導電性制御を実現できることを実証した。また、導電性を制御したCFRPに対して模擬雷撃試験による電撃損傷挙動の実験的評価を行うとともに、電気伝導・熱伝導・力学挙動を連成した数値解析を実施することによって、CFRPの導電性と電撃損傷との関係を実験的・解析的に解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、CFRPは比強度・比剛性に優れた構造材料として航空宇宙分野、輸送機器、一般産業分野への適用が拡大している。本研究では、ポリアニリン系導電性樹脂や配向カーボンナノチューブの適用という新しい観点からの技術によりCFRPに対して「導電性制御」という機能の付与を実現したもので学術的な意義は高い。また、耐雷性向上や電磁シールド性・損傷センシング機能の付与など、CFRPの多機能化への応用が可能となったことから社会的な意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：Structure integrity for lightning strike is important for carbon fiber composite aircraft structures. The objective of this study is to establish the basic technology to control the electrical conductivity of CFRP composites by applying electrical conductive polymer (poly aniline, PAN), and aligned carbon nanotube sheet. It was demonstrate to control the electrical conductivity of CFRP without affecting the mechanical properties, and processability. Lightning strike damage was successfully suppressed by controlling the electrical conductivity of CFRP. Coupled thermal, electrical, and mechanical analysis methodology was demonstrated using finite element method, and the relation between the electrical conductivity of CFRP and lightning strike damage was analytically revealed.

研究分野：航空宇宙工学

キーワード：構造・材料 複合材料 雷撃 導電性高分子 ポリアニリン カーボンナノチューブ シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

航空機一次構造への CFRP の適用拡大に伴い、複合材構造に対する落雷対策技術の高度化が益々重要となっている。一次構造に CFRP を適用した機体では、雷撃時の構造安全性確保の観点から、機体全体の電気伝導経路の確保や部材端部やファスナー穴部などにおける放電の防止、落雷による電撃損傷の抑制などの設計上の留意が必要とされている。これは CFRP 積層板の電気伝導度はアルミ合金と比較して相対的に小さく、かつ著しい異方性を示すことに起因している。一般に CFRP の導電率を制御することは困難であるので、現在実用化されている航空機では、設計上の工夫によってこれらの課題を解決している。

一方で落雷による電撃損傷の抑制については、有効な解決策が得られているとは言えない状況にある。一般に、雷撃による CFRP の損傷は局所的であり、機体全体の安全性の観点からはクリティカルな事象ではないとされている。しかしながら航空機の運用後に落雷による損傷部位が確認された場合は機材の継続運用が困難となることも多く、定期運用上の支障となっている。損傷部位の修理コスト負担も大きい。もし CFRP の電撃損傷を著しく抑制することが可能となれば、航空機の信頼性向上と、運用コストの低減に著しい効果が期待できる。更には、機体の電気伝導経路設計や放電の抑制にも相当な効果が見込め、航空機設計における設計自由度を格段に向上させることが可能となる。

電撃（雷撃）による CFRP 構造の損傷挙動については、模擬電撃試験および数値解析に基づいた多くの研究がなされている。その結果、(1) ジュール熱による繊維の昇華、(2) 樹脂の熱分解に起因する層間剥離、(3) 複合材内部での熱分解ガス発生に起因する層間剥離が損傷の大きな要因であることが明らかにされている。ジュール発熱の抑制には CFRP への導電性付与が効果的である。そこで著者らは CFRP への導電性付与を目的として、導電性樹脂ポリアニリン(PANI)をジビニルベンゼン (DVB) で架橋した導電性樹脂 (PANI/DVB) を新たに合成し、これを母材とする導電性 CFRP を開発した。模擬雷撃試験を実施した結果、従来のエポキシ樹脂系 CFRP では著しい損傷（主に層間剥離）が発生したにもかかわらず、導電性を有する PANI/DVB 樹脂系 CFRP ではほとんど損傷が発生しないことが実験的に確認された。しかしながらこれまでに著者らが開発してきた PANI/DVB 樹脂は、一般的な CFRP のマトリクスとして使用されているエポキシ樹脂と比較して、成形性・耐熱性・力学特性が劣っており、航空機用材料としての実用化は現状では困難であるという課題があった。

2. 研究の目的

上述の研究背景を鑑みて、本研究では力学特性、耐熱性、成形性等を維持しつつ、導電性を制御可能な航空機構造用 CFRP を創出することを目的とする。導電性の制御を実現するため、ポリアニリン (PANI) 系導電性樹脂および配向カーボンナノチューブ (CNT) の適用について検討する。また、導電性を制御した CFRP に対して模擬雷撃試験による電撃損傷挙動の実験的評価を行うとともに、電気伝導・熱伝導・力学挙動を連成した数値解析を実施することによって、CFRP の導電性と電撃損傷との関係を実験的・解析的に明らかにする。

3. 研究の方法

(1) PANI 系 CFRP の開発と評価

高い導電性と力学特性の両立を目指し、導電性高分子・ポリアニリン (PANI) とドーパント、硬化ポリマーからなる導電性樹脂について、ドーパント、硬化ポリマーの組成や硬化プロファイルの最適化を実施し、高い導電性(厚み方向 1.0S/cm 以上)と高い力学的特性(曲げ強度 500[MPa]以上)を有する導電性 CFRP の実現を目指した。また、開発してきた導電性 CFRP は、従来のエポキシ系 CFRP に比べ、成形性(粘度及び保存安定性)に課題も有することから、成形安定性の向上についても研究課題として取り組んだ。具体的に、下記の小項目についての検討・評価を実施した。

- ① 硬化ポリマーの検討（高分子化の検討、及びフェノール系の検討）
- ② 新規ドーパントの検討（ドーパントの複合化の検討、及び硬化型ドーパントの適用）
- ③ 混練手法の検討
- ④ CFRP の成形プロセスの検討

各項目の検討を実施する上で、導電性樹脂を試作後、硬化度評価、粘度評価、導電性評価、力学的特性評価を実施することで、優れた導電性樹脂の組成やプロセスを見出した。更に、得られた導電性樹脂を用いて CFRP の成形を実施し、CFRP としての成形プロセスの検討（硬化プロファイル）を行った。成形した CFRP については、特に厚み方向の導電性評価、及び曲げ特性評価を実施した。また、インパルス電流試験装置を用いた模擬電撃試験を行い、電撃損傷挙動を評価した。

(2) CNT 分散系 CFRP の開発と評価

C₂H₂ ガス等を原料とする熱 CVD 法によって垂直配向 MW-CNT アレイ（長さ 0.05~1mm 程度）を成長させ、これを水平方向に引き出すことによって配向 CNT シートを製作した。配向 CNT シートを樹脂リッチ層を有する航空機用 CFRP の層間に挿入することによって、CFRP の電気伝導度の制御を行った。試作した CFRP に対して、微視的観察、電気伝導度測定、力学特性の測定などを実施し、成形性および力学特性に対する CNT シート挿入の影響を調査した。

(3) 雷撃損傷シミュレーション

有限要素法 (FEM) による熱・電気連成解析、熱応力解析等により、電撃荷重が負荷された CFRP 積層板の電撃損傷挙動に関する数値シミュレーション技術の高度化を行った。また熱伝導特性、比熱、熱分解特性を取得し、電撃損傷解析に反映することで、導電性 CFRP の特性と電撃損傷挙動の関係を解析によって明らかにした。実験結果の評価・解析に加えて、電撃損傷に及ぼす樹脂の電気伝導度などの材料物性値の影響についてパラメトリックスタディを実施した。

4. 研究成果

(1) PANI 系 CFRP の開発と評価

高い導電性と力学特性の実現を目指し、①硬化ポリマーの検討、②新規ドーパントの検討、③混練手法の検討、④CFRP の成形プロセスの検討、を実施した。

硬化ポリマーの検討の1つとして、従来用いていたジビニルベンゼン (DVB) に加え、フェノール系ポリマーとの複合化を検討した。図1に示すような複合硬化ポリマーを用いて、PANI/ドーパント/複合硬化ポリマーの複合体を加熱すると、高温での脱ドーピングが生じにくくなり、PANI/ドーパント/DVB 系に比べ高い導電性を示すことがわかった。同時に力学的特性も高くなり、高い導電性と力学特性を実現可能な導電性樹脂を得ることができた。

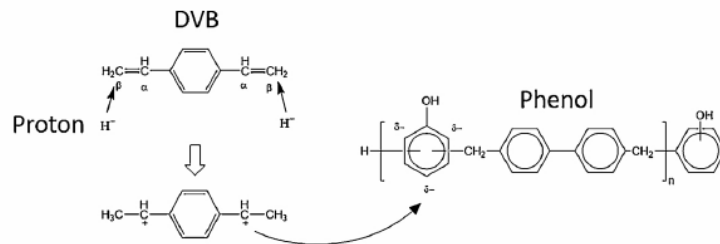
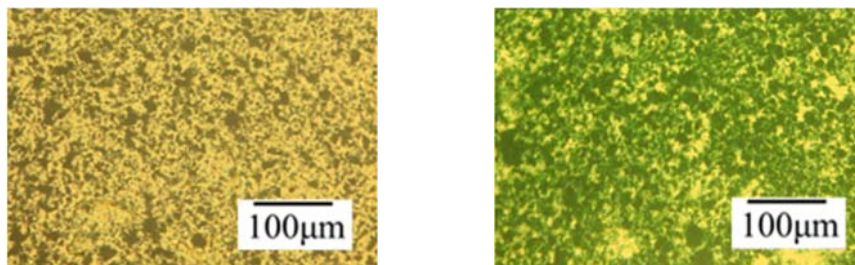


図1 フェノールと DVB の複合硬化ポリマー

また、ドーパントの検討として、低分子ドーパントと高分子ドーパントの複合化を検討した。低分子ドーパントであるドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) に、少量の酸官能基含有高分子ドーパントを混ぜ合わせて微粉末化したものは、保存時冷蔵状態では硬化ポリマーとは反応せず (10 日以上粘度上昇しない)、加熱時には、高分子ドーパントの熔融により DBSA 及び高分子ドーパントが PANI にドープレシつ分散を促進するほか (図2)、硬化ポリマーのカチオン重合開始剤として作用することが分かった。これにより、高導電性と低粘度を維持しつつ、従来の低分子ドーパントのみ使用時に比べて保存安定性を大幅に向上した熱硬化導電性樹脂を作製することができた。さらに、ドーパントの検討として、硬化型ドーパントの適用を試みた。ドーパントが PANI を導電化すると同時に、ドーパント自身も硬化ポリマーとしても反応することで、導電性と力学的特性の両立を図ることを目指したものである。具体例として P-2M をドーパントとして用いることで、PANI/P-2M の硬化型導電性樹脂を実現することができた。この反応はラジカル重合系であり、複合体は保存安定性を有し、成形性の向上 (プリプレグとして保管可能) も同時に達成することができた。導電性樹脂を用いた CFRP のプリプレグ化は世界初のことであり、非常にインパクトが高いものである。

PANI/ドーパント/硬化ポリマーの混練手法の検討では、ビーズミルを用いた湿式処理を試みた。ビーズミルの処理条件 (ビーズサイズ、回転速度、時間および樹脂濃度、組成) の調整によって PANI の粒子サイズと分散状態を制御するが可能となり、ダマにならない均一性と低粘度を両立した硬化型導電性樹脂を作製することができた。



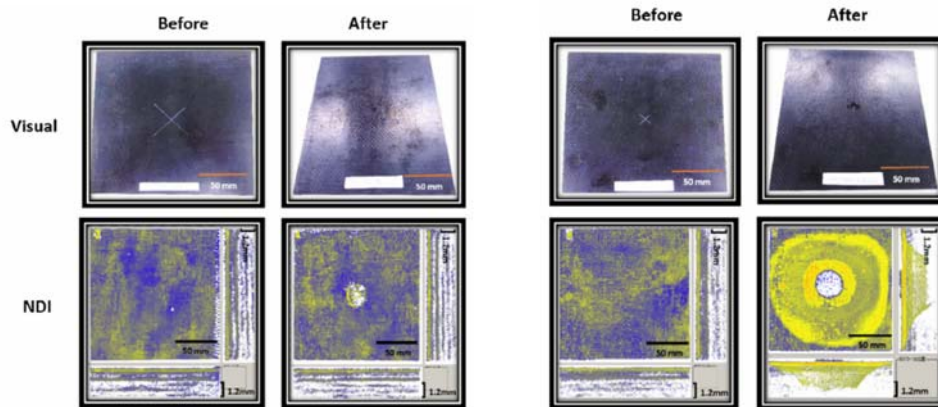
加熱前 (30°C)

加熱後 (120°C)

図2 熱硬化導電性樹脂 (PANI/複合ドーパント/硬化ポリマー) の加熱前後の顕微鏡写真

CFRP の成形プロセスの検討については、特に硬化プロファイルの検討を実施した。PANI/ドーパント/DVB 系樹脂について、硬化温度や硬化時間を変えることで、導電性や力学特性に与える影響を検討した。同じ樹脂組成でも、脱ドーピングと硬化性能の総合作用で最終的な CFRP としての性能が大きく変化することを見出し、導電性制御手法を見出した。最終的に最適化したプ

プロセスを経ることにより、目標であった高い導電性（厚み方向 1.0S/cm 以上）と高い力学的特性（曲げ強度 500[MPa]以上）も実現できた。また、図3に示すように、同じ樹脂でも異なるプロセスをへて製作したCFRPについて模擬雷撃試験によって耐雷性を評価したところ、高い導電性を有するものは雷撃損傷がほとんど生じず、逆に低い導電性を有する者は大きく損傷することを見出し、導電性制御の重要性を示した点で、世界初の成果も得られた。



(1) 高導電性 CFRP (2) 低導電性 CFRP
 図3 模擬雷撃試験による高導電性 CFRP (左) と低導電性 CFRP の雷撃損傷

(2) CNT 分散系 CFRP の開発と評価

面内方向に配向した CNT-sheet と面外垂直方向に配向した CNT-array の 2 種類について検討した。面内配向 CNT-sheet は、多層 CNT array (平均直径 50 nm, 長さ約 1 mm, 静岡大学) から CNT を水平方向に紡績し、これを直径 18 mm のローラーに 50 周ほど巻き取ったものを使用した。垂直配向 CNT array は、基板上に垂直配向成長させた CNT (平均直径 10 ~ 30 nm, 長さ約 50 nm, 日立造船) を使用した。一方向プリプレグは、180℃硬化型の炭素繊維/エポキシ(IMS60/#133, 帝人) を使用した。図4に CFRP の積層方法を示す。面内方向 CNT-sheet を CFRP の繊維方向に対し平行に配した CNT-sheet 0° , 繊維方向に対し垂直に配した CNT-sheet 90° , 垂直配向 CNT シートを挿入した CNT-array の計 3 種類の導電性 CFRP を試作した。成形した複合材料を 15×15 mm に切断し、LCR メータを用いて導電率 σ [S/m] を測定した。

図5に作製した CFRP の導電率の測定結果を示す。繊維方向での導電率は、挿入した CNT シートの方向及び CNT シートの有無に依存せず、ほぼ一定となった。これに対し、繊維直交方向及び面外方向での導電率は、CNT シートを挿入することで導電率の上昇が確認された。また繊維直交方向では CNT-sheet 90° が最も高い導電率 1.1×10^3 S/m を示した。面外(厚さ)方向では CNT-array が最も高い導電率となり、CF/epoxy と比べ 2 桁以上高い結果が得られた。このように、繊維直交方向、及び面外方向の導電率は、配向 CNT を層間に挿入することにより制御できることが実験的に確認された。

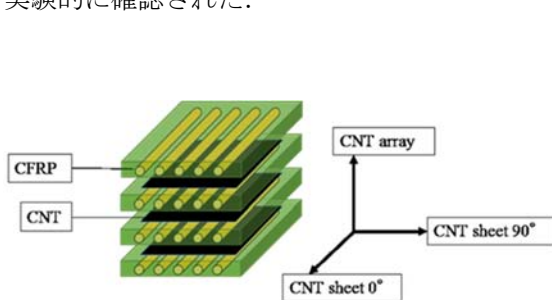


図4 配向 CNT 分散 CFRP の積層構成

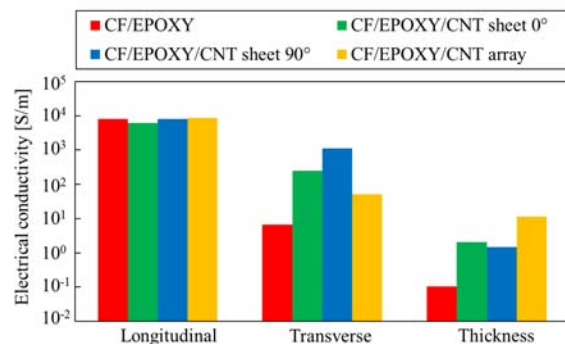


図5 配向 CNT 分散 CFRP の電気伝導度

(3) 電撃損傷シミュレーション

雷撃損傷に関する従来の熱-電気連成解析に対して、熱分解を考慮することで解析の高度化を行った。計算には汎用 FEM ソルバー ABAQUS/Standard を使用した。熱-電気連成解析では、インパルス電流の印加による供試体内部の電位を、後述する電気境界条件のもとで求め、各部に発生するジュール熱を計算する。次に適当な温度境界条件のもとで非定常熱伝導解析を行うことで温度分布を得る。また、得られた温度分布から、各時間における熱分解反応率を計算する。これによって材料の熱分解を考慮した CFRP 雷撃損傷の熱分解を考慮した熱-電気連成解析を行った。更に熱-電気連成解析から得られた温度分布を初期温度として、電流印加後の熱伝導解析を行った。熱分解に伴って CFRP が炭化し、導電率が上昇する現象を模擬するため、導電率を熱分解反応率に対して線形に変化する変数として定義した。導電率は繊維方向、繊維直交方向、板厚

方向のそれぞれに対して定義し、導電率の異方性を考慮している。

図6に炭素繊維/エポキシ複合材料(IMS60/#133)の雷撃試験後の損傷観察例を、図7に雷撃による熱が十分に冷却しCFRPの熱分解が終了した $t = 10 \text{ s}$ のときの各層間ごとのはく離解析結果を示す。図7の中央部分の白色になっている部分が層間がはく離していることを示している。また、コンターは熱分解反応率を示しており、熱分解反応率が100%の場合CFRPの樹脂が完全に熱分解したことを示している。

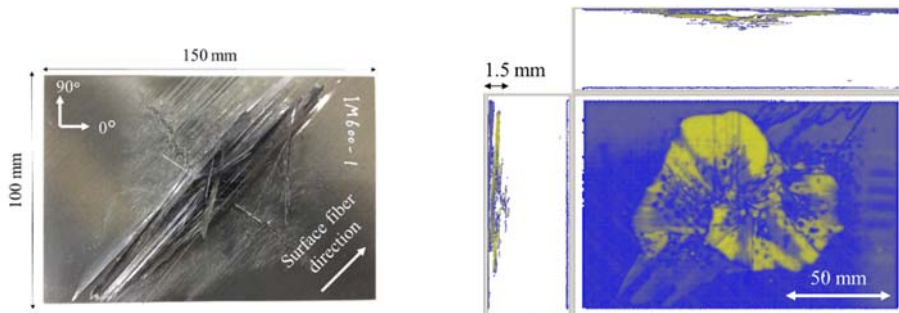


図6 模擬雷撃試験後の損傷観察結果(IMS60/133)

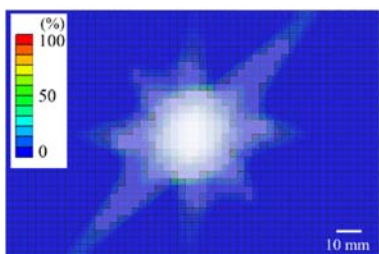


図7 熱-電気連成解析による層間
はく離損傷の解析結果(IMS60/133)

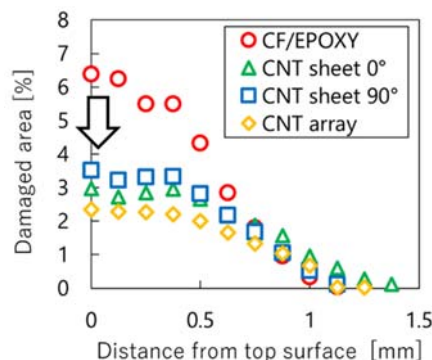


図8 配向CNT分散CFRPの雷撃後層間はく離予測結果(シミュレーション)

解析結果より、全部で32層の積層構成のうち、はく離した層間は上から8層目までであった。熱分解はそれぞれの層間の繊維方向に向かって進行し、層間はく離は熱分解が発生する領域に従って進行していることがわかる。はく離領域が重なった部分は、模擬雷撃試験結果において内部が露出していると推定され、図6と比較すると概ね対応している。模擬雷撃試験の超音波探傷結果である図7と比較すると、はく離領域は相対的に小さいことがわかる。熱分解ガス発生による圧力やアークによる衝撃波、絶縁破壊なども雷撃損傷に影響している可能性が示唆される。

開発されたシミュレーション手法を応用して、前節で説明した4種類のCNT分散CFRPの導電率を用いた雷撃損傷予測計算を行い、雷撃損傷に及ぼす導電率及び電気的異方性の影響について検証と考察を行った。図8にインパルス電流印加終了後10sにおける損傷領域の供試体面積に対する割合と、供試体最表面からの距離の関係を示す。なお熱分解領域を損傷領域と定義した。図3より、導電率によらず表面からの1.5mm以上の深さではほとんど損傷がみられなかった。このことから、電撃による損傷深さは導電率にあまり影響しないことが示唆された。

またCF/epoxyと比較すると、CNTシートを層間に挿入したCNT-sheet 90°・CNT-arrayの方が、損傷面積が全体に減少することがわかった。一方で、CNT-sheet 0°ではCNT-sheet 90°・CNT-arrayよりも損傷面積が大きく、CF/epoxyと比較しても損傷面積がほとんど変化しない結果となった。繊維方向と繊維直交方向の導電率を比べると、CNT-sheet 90°では約1桁、CNT-sheet 0°では2桁の違いがある。また面内方向と面外方向の導電率は、CNT-arrayでは2~3桁、CNT-sheet 0°では3桁以上もの差がある。このことから、繊維直交方向・面外方向での導電率を大きくすることにより導電率の異方性が小さくなり、結果として雷撃損傷の抑制が期待できることが示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計18件)

- ① V. Kumar, Y. Zhou, G. Shambharkar, V. Kunc, T. Yokozeki, Reduced de-doping and enhanced electrical conductivity of polyaniline filled phenol-divinylbenzene composite for potential lightning strike protection application, Synthetic Metals, 査読有、Vol.249, 2019, 81-89. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.02.003>
- ② V. Kumar, T. Yokozeki, T. Okada, Y. Hirano, T. Goto, T. Takahashi, A. A. Hassen, T. Ogasawara,

- Polyaniline-based all-polymeric adhesive layer: An effective lightning strike protection technology for high residual mechanical strength of CFRPs, *Composites Science and Technology*, 査読有、Vol. 172, 2019, 49-57. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.01.006>
- ③ V. Kumar, S. Sharma, A. Pathak, B.P. Singh, S.R. Dhakate, T. Yokozeki, T. Okada, T. Ogasawara, Interleaved MWCNT buckypaper between CFRP laminates to improve through-thickness electrical conductivity and reducing lightning strike damage, *Composite Structures*, 査読有、Vol. 210, 2019, 581-589. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.11.088>
- ④ V. Kumar, T. Yokozeki, T. Okada, Y. Hirano, T. Goto, T. Takahashi, T. Ogasawara, Effect of through-thickness electrical conductivity of CFRPs on lightning strike damages, *Composites Part A*, 査読有、Vol. 114, 2018, 429-438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.007>
- ⑤ V. Kumar, T. Yokozeki, T. Goto, T. Takahashi, S. Sharma, S. R. Dhakate, B. P. Singh, Scavenging phenomenon and improved electrical and mechanical properties of polyaniline-divinylbenzene composite in presence of MWCNT, *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, 査読有、Vol.14, 2018, 697-708. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10999-017-9397-y>
- ⑥ S. Kamiyama, Y. Hirano, T. Okada, T. Ogasawara, Lightning strike damage behavior of carbon fiber reinforced epoxy, bismaleimide, and polyetheretherketone composites, *Composite Science and Technology*, 査読有、161, 2018, 107-114, DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.04.009
- ⑦ S. Kamiyama, Y. Hirano, T. Ogasawara, Delamination analysis of CFRP laminates exposed to lightning strike considering cooling process, *Composite Structures*, 196, 2016, 査読有, pp. 55-62, DOI: 10.1016/j.compstruct.2018.05.003
- ⑧ Y. Hirano, T. Yokozeki, Y. Ishida, T. Goto, T. Takahashi, D. Qian, S. Ito, T. Ogasawara, M. Ishibashi, Lightning damage suppression in a carbon fiber-reinforced polymer with a polyaniline-based conductive thermoset matrix, *Composites Science and Technology*, 127, 2016, 査読有, pp. 1-7 DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.02.022
ほか 10 報

[学会発表] (計 30 件)

- ① V. Kumar, T. Yokozeki, T. Goto, T. Takahashi, S. Das, Polyaniline: an all polymeric new lightning strike protection material for FRP composites, 18th European Conference on Composite Materials, 査読無、2018.
- ② V. Kumar, T. Yokozeki, S. Pati, S. Manomaisantiphap, T. Goto, T. Takahashi, Tunable electrical conductivity of polyaniline-based CFRP for lightning and static electricity protection, 2017 International Conference on Lightning and Static Electricity, 査読無、2017.
- ③ T. Yokozeki, T. Okada, V. Kumar, T. Goto, T. Takahashi, D. Qian, S. Ito, Y. Ishida, Y. Hirano, K. Tajiri, S. Honda, M. Hiraki, M. Ishibashi, T. Ogasawara, T. Ishikawa, Development of CFRP with improved lightning damage resistance, 2017 International Conference on Lightning and Static Electricity, 査読無、2017.
- ④ S. Kamiyama, Y. Hirano, T. Ogasawara, Experimental and Analytical Studies on Damage Behavior of CFRP Laminates Exposed to Simulated Lightning Current Considering Pyrolysis Reaction, International Conference on Lightning & Static Electricity、査読有、2017 ほか 26 件

6. 研究組織

研究分担者氏名： 横関 智宏、ローマ字氏名：(YOKOZEKI TOMOHIRO)

所属研究機関名： 東京大学、部局名： 大学院工学系研究科

職名： 准教授、研究者番号 (8 桁)： 90425786

研究分担者氏名： 平野 義鎮、ローマ字氏名：(HIRANO YOSHIYASU)

所属研究機関名： 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構、部局名： 航空技術部門

職名： 主任研究開発員、研究者番号 (8 桁)： 20344244

研究分担者氏名： 石田 雄一、ローマ字氏名：(ISHIDA YUICHI)

所属研究機関名： 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構、部局名： 航空技術部門

職名： 主任研究開発員、研究者番号 (8 桁)： 20371114

研究分担者氏名： 高橋 辰宏、ローマ字氏名：(TAKAHASHI TATSUHIRO)

所属研究機関名： 山形大学、部局名： 大学院有機材料システム研究科

職名： 教授、研究者番号 (8 桁)： 60344818

研究分担者氏名： 後藤 晃哉、ローマ字氏名：(GOTO TERUYA)

所属研究機関名： 山形大学、部局名： 大学院有機材料システム研究科

職名： 助教、研究者番号 (8 桁)： 10570864

※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。