

令和元年6月3日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06743

研究課題名(和文) 熱可塑性炭素繊維強化複合材料CFRTPのIH加熱による界面修復技術の開発

研究課題名(英文) Development of repair technology for interfacial debonding by direct heating of carbon fiber in CFRTPs

研究代表者

三宅 卓志 (Miyake, Takushi)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：70503275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：炭素繊維で強化した熱可塑性樹脂マトリックス複合材料CFRTPに発生する繊維/マトリックス界面でのはく離を、CFRTP中の炭素繊維のみを選択的に急速加熱することにより再溶着させる方法を開発した。炭素繊維1本を樹脂に埋め込んだ単繊維試験片を用い、集光型ハロゲンランプで繊維のみを選択的に急速加熱し、加熱前後での引張負荷時に繊維に発生する応力を顕微ラマン分光法を用いて直接、詳細に計測することにより界面の溶着範囲、界面溶着強度の詳細を明らかにした。加熱前後での繊維応力分布から、加熱速度の違いにより界面再溶着範囲や界面強度に差が生じ、加熱速度が速いほど再溶着界面強度が高くなることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マトリックスに熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化複合材(CFRTP)の界面はく離などの損傷修復は、加熱により樹脂を溶融させるだけでは実現できず、圧力を同時に作用させる必要がある。本研究では、樹脂の局所的な急速な溶融を利用し溶融と同時に界面に圧力を発生させる方法を提案した。この方法は、界面改質などに適用できる他、外部からの加圧も必要なく、修復が必要な個所のみにも適用可能である。したがって、コストダウンのため大型部材を一体成形することの多い炭素繊維で強化した複合材料部材において、製造時の部分的な成形不良や使用時の局所的な劣化や損傷により全体廃棄することなく修復しての再利用を可能とする。

研究成果の概要(英文)：A method to repair the de-bonding at the fiber / matrix interface generated in the carbon fiber reinforced thermoplastic resin matrix composites CFRTP is developed by selectively rapid heating of the carbon fibers in CFRTP. Only the fiber is heated with a focused halogen lamp in a single-fiber test piece in which one carbon fiber is embedded in a thermoplastic resin, and the stress in the fiber under tensile load was measured directly by micro-Raman spectroscopy before and after heating. The re-welding range and the welded interface shear strength were determined from measured stress distribution. It was clarified that the difference in the interface re-welding range and the interface strength differ with the heating rate, and the higher re-welding interface strength is attained by the faster heating rate.

研究分野：材料力学

キーワード：炭素繊維強化複合材料 界面はく離 急速加熱 CFRTP 熱可塑性樹脂 再溶着 顕微ラマン分光法 繊維応力測定

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

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化複合材料 CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) は輸送機器への適用が進められているが、輸送機器では使用に伴う損傷の発生が避けられない。コストダウンやデザイン性の観点から大型で一体成形されることの多い CFRP 部材では、修復できなければ部分的な損傷にも関わらず全体を廃棄しなければならないこととなるから、修復の技術の確立が求められている。CFRP のうち、熱可塑樹脂をマトリックスに用いた CFRTTP (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics) は、加熱によりマトリックス樹脂を溶融させることができることから修復に有利と考えられるが、マトリックス樹脂を溶融させると部材形状を保持できないという問題がある。また、十分な炭素繊維 / 樹脂界面の溶着強度を得るためには、樹脂を溶融させるだけでなく数 MPa を超える圧力を同時に作用させる必要がある。したがって、CFRTTP におけるはく離等の損傷の修復には単なるマトリックス樹脂の加熱溶融だけでなく、このような課題の解決が不可欠となる。

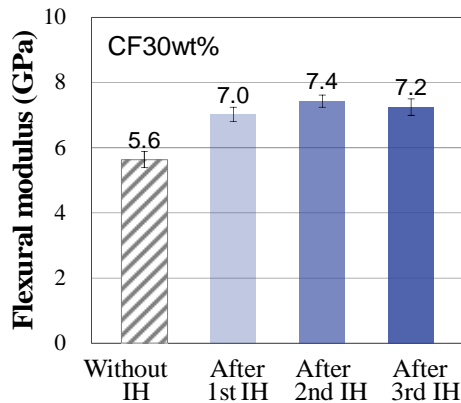


Fig.1 Change in flexural modulus of CFRTTP with repeated IH heating

2. 研究の目的

電磁誘導加熱を用いた炭素繊維の選択的な直接加熱により曲げ弾性率が向上する結果は得られているものの、そのメカニズムや再溶着可能な加熱条件、再溶着した界面の強度と加熱条件との関係などその詳細については明らかにできていない。そこで本研究では、炭素繊維の選択的な急速加熱による繊維/マトリックス界面の再溶着の詳細解明のため、炭素繊維 1 本を樹脂に埋め込んだモデル試験片を用い、顕微ラマン分光法により引張負荷時に繊維に発生する応力を直接測定した。すなわち、Fig.2 に示すように加熱前後における繊維応力分布から界面せん断応力の分布を求め、はく離領域および界面せん断強度を詳細に評価することにより、加熱条件による界面の再溶着領域や再溶着部の溶着強度 (界面せん断強度) の差について検討した。

3. 研究の方法

本研究に用いた単繊維モデル試験片は、高弾性 PAN 系炭素繊維 (三菱ケミカル (株) M46JB) 1 本を、厚さ 1mm のポリプロピレン板 (アズワン (株) PPN-050501) と厚さ 40 μ m の無延伸ポリプロピレンフィルム (東洋紡 (株) P1011) の間に挟んで加圧加熱して、Fig.3 に示す寸法の板

これに対し、我々は MHz 帯の電磁高周波により CFRTTP 内の炭素繊維を直接誘導加熱 (IH; Induction Heating) する技術の適用を試みてきた。その結果、ポリプロピレン (PP) / 炭素繊維 30wt% の CFRTTP 射出成形体中の炭素繊維を IH によって選択的に直接加熱することによって、Fig.1 に示すように曲げ弾性率が向上するという結果を得ている¹⁾。断面観察の結果、加熱後には繊維周りの空隙が消失し繊維と樹脂の溶着が確認できたことから、弾性率の向上は界面の溶着によるものと想定しており、この方法によれば形状を保持したまま界面はく離を修復できる可能性があることを見出している。

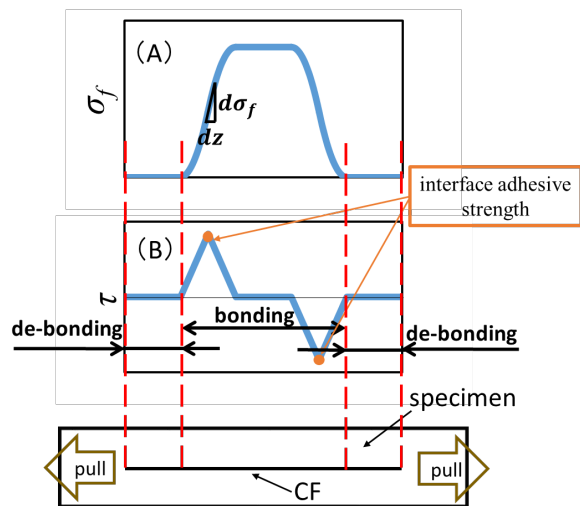


Fig.2 Distribution of axial and shear stress along fiber

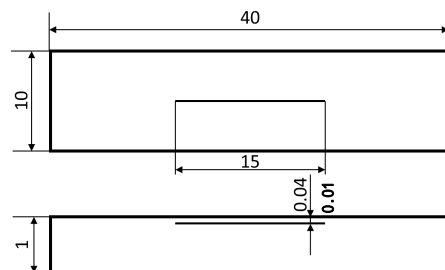


Fig.3 Schematic of single fiber specimen

形状とした。

また、加熱修復実験の手順は Fig.4 に示すようである。最初に、試験片に界面をはく離させるため 100N の引張負荷を加え、引張負荷下での繊維応力を顕微ラマン分光装置 ((株) 堀場製作所 SuperLabRAM) を用いて繊維端から約 1mm の間を走査して測定し、界面はく離が発生している領域を特定した (Fig.4 (I,II))。続いて、集光型ハロゲンヒータ (岩崎電気 (株) IRE182-N) を用いて照射密度 55W/cm²、加熱時間 2~4s で繊維を直接加熱し、界面再溶着を行った。炭素繊維と PP 樹脂のハロゲン光の吸収率に大きな差があることを利用し、炭素繊維のみを選択的に加熱した (Fig.4 (III))。加熱後の界面の再溶着状態を確認するため、試験片を再び引張った状態で、ラマン分光装置により繊維の応力を測定した。まず、はく離を発生させた引張負荷 100N よりも小さい 30N 負荷下で測定を行い、界面が再溶着しているかどうか確認した。その後、はく離を発生させた時と同じ 100N まで負荷した状態で再度繊維応力を測定し、加熱前後での繊維応力分布を比較した (Fig.4 (IV))。

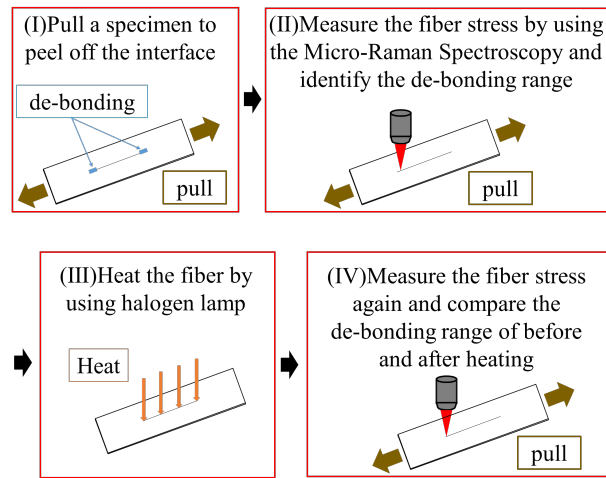


Fig.4 Experimental procedure of heating repair

顕微ラマン分光測定は、波長 633nm の He-Ne のレーザ光を 100 倍の対物レンズにより 1 μ m 径に絞って繊維に照射し、露光時間 20s で行った。ラマンシフトのピーク波数から繊維応力への換算は、単繊維に錘を吊下げて引張応力を加えながらラマンシフトを測定する校正試験により得た応力-波数関係を用いた²⁾。

4. 研究成果

(1) 炭素繊維直接加熱による界面の再溶着状態 (再溶着範囲と界面せん断強度)

・再溶着範囲 Fig.5 (A)に、2s 間加熱を行った試験片での加熱前後での引張負荷時の繊維端から 1000 μ m 範囲の繊維応力 σ_f を示す。加熱前は 100N 負荷時、加熱後は 30N および 100N 引張負荷時の繊維応力分布である。図より、加熱前の 100N 負荷時には、 $0 < z < 380\mu$ m 領域で繊維応

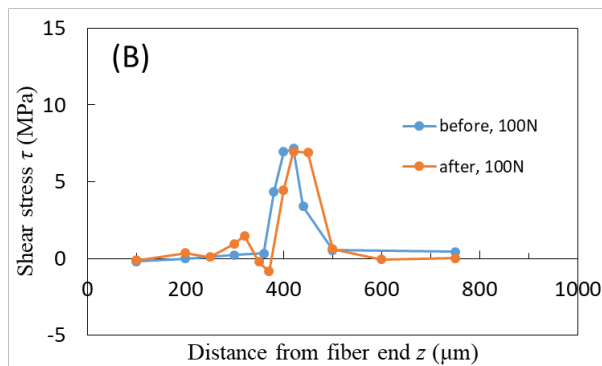
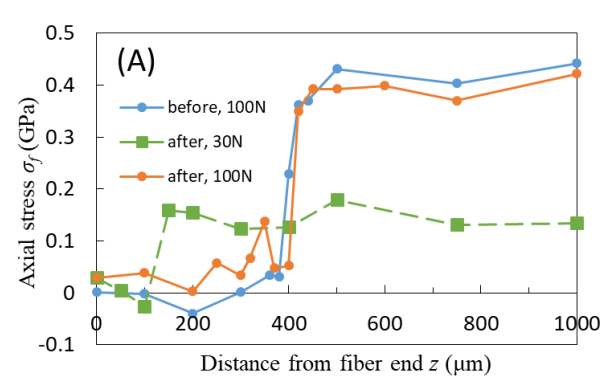


Fig.5 Distribution of (A) axial stress and (B) shear stress from the fiber end before and after heating in the case of heating duration 2s

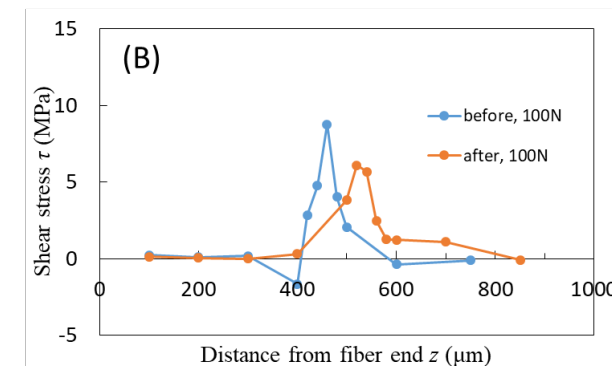
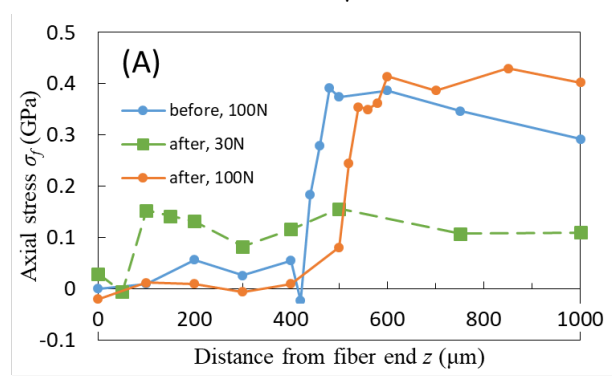


Fig.6 Distribution of (A) axial stress and (B) shear stress of the fiber before and after heating in the case of heating duration 4s

力 σ_f がほぼ零で、この領域では界面はく離していると判断できる。これに対し、加熱後 30N 負荷時の繊維応力分布では、 $z > 100\mu\text{m}$ で繊維応力 σ_f が発生しているから、加熱前にはく離していた $z < 380\mu\text{m}$ の領域が加熱により再溶着していることがわかる。さらに加熱前にはく離を発生させた引張負荷 100N まで荷重を増加させると、 $z < 400\mu\text{m}$ で繊維応力 σ_f がほぼ零となり、この範囲で再度界面はく離が発生したことがわかる。その領域の大きさは加熱前とほぼ同じであることがわかる。

・再溶着界面せん断強度 Fig.5 (B)には、100N 引張負荷時の加熱前後での界面せん断応力 τ を示してある。 τ は、 σ_f の変動の影響を避けるため 3 点移動平均した σ_f より軸方向の力のつり合いを用いて計算した。図より、界面せん断強度は、加熱前後でほぼ同じ値 8MPa 示している。すなわち、本研究で用いた加熱により初期の界面せん断強度とほぼ同じせん断強度まで修復できることがわかった。

(2) 加熱速度による再溶着状態の差 加熱条件を変えて加熱速度を変化させて界面修復した場合の界面溶着状態の違いを、同様に評価した。ハロゲンランプの光束を 1/2 倍、加熱時間を 2 倍とすることで投入エネルギーを一定のまま加熱速度を遅くして加熱を行った。Fig.6 (A)に繊維応力分布を、Fig.6 (B)に界面せん断応力分布を示す。加熱速度が遅い Fig.6 においても、加熱速度が速い Fig.5 とほぼ同様な応力分布が得られている。しかし詳細に見ると、100N 負荷時のはく離領域と界面せん断強度に差が生じていることがわかる。すなわち、Fig.6 (A)より、加熱前にはく離が生じていた $z < 400\mu\text{m}$ の領域が加熱後では $z < 450\mu\text{m}$ に拡大し、Fig.6 (B)より、加熱後の界面せん断強度は加熱前の約 9MPa に対し、約 6MPa に減少していることがわかる。したがって、加熱速度が遅い場合にも界面の再溶着は可能であるが、初期の界面状態にまでは修復できないと言える。Fig.5 と Fig.6 との比較から、繊維の加熱速度が速い方がより強く溶着するという結果が得られた。

(3) 圧力発生メカニズムの検討 繊維の加熱速度が速い方がより強く溶着できるという結果が得られたが、その理由として、界面再溶着には樹脂溶融だけでなく同時に圧力の作用が不可欠であることから、加熱速度の違いが界面に作用する圧縮力の差として現れたためと想定した。再溶着メカニズムを Fig.7 に示すように想定すると、加熱速度が遅い場合には繊維周囲の樹脂がより広範囲に溶融するため、固体状態で変形しない周辺樹脂からの影響が小さくなると考えられる。このメカニズムの妥当性を検討するため、繊維上部の樹脂かぶり厚さを $40\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ に薄くし、溶融膨張時に試料表面から圧力が逃げないようにした試験片を 2s 加熱し、同様に繊維応力分布を評価した。その結果を Fig.8 に示す。図より、かぶり厚さ $40\mu\text{m}$ の結果 (Fig.5) と比べ、100N 再負荷時に発生するはく離領域が拡大し、界面せん断強度が加熱前の約 8MPa から約 6MPa に低下していることがわかる。また試験片表面には、Fig.9 の写真に示すように繊維に沿って溶融再凝固の跡が観察され、かぶり厚さが小さい $10\mu\text{m}$ の方が再凝固跡が広いことがわかる。これらの結果を踏まえると、本研究の加熱修復方法では、界面方向への圧力が溶融と同時に発生しているものと考えられる。

(4) MHz-IH の活用 本研究では基本メカニズムの検討のため単繊維試験片を用い、単繊維は IH で加熱できないことから、加熱にはハロゲンランプを用いた。一方実際の CFRTP では、MHz 帯の IH により高速に炭素繊維を加熱できることは既の実証済みであるから、本研究で得られた知見の MHz-IH を用いた修復技術への適用を現在試みている。

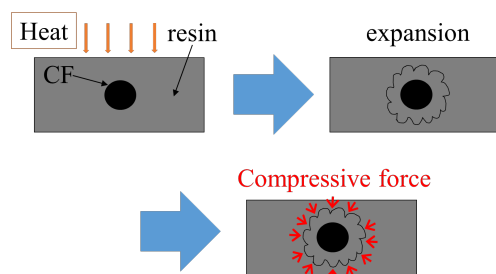


Fig.7 Assumed stress state around a carbon fiber directly heated

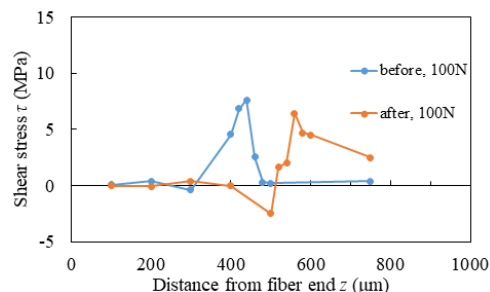
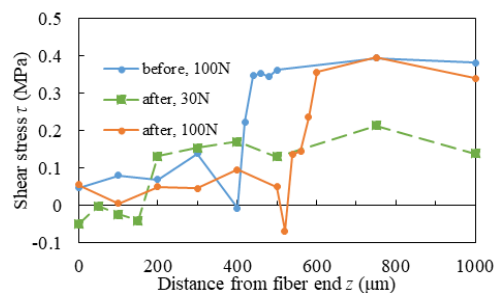


Fig.8 Distribution of (A) axial stress and (B) shear stress of the fiber in case of thinner cover thickness

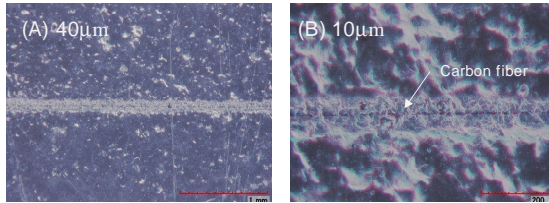


Fig.9 Optical view of specimen surface with cover thickness (A) 40 μ m and (B) 10 μ m

参考文献

- 1) 竹中一也, 三宅卓志 “高周波電磁誘導による炭素繊維直接加熱を用いたCFRTPの界面修復に関する研究” JCCM-6, 2C-11, (2015)
- 2) 三宅卓志, 大野信忠, 水野衛, 山川太一郎 “ラマン分光法による炭素繊維/エポキシ複合材内の破断繊維における応力緩和挙動の評価” 日本機械学会論文集 (A編) 64巻 620号, (1998)

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 3 件)

伊藤雄太, 二村道成, 三宅卓志, 炭素繊維の直接加熱によるCFRTP中の界面はく離の修復-界面応力測定による加熱条件による修復の差の評価-, 材料学会 第10回複合材料合同会議 (JCCM-10), 2019

山口英之, 三宅卓志, 川嶋紘一郎, 高周波電磁誘導加熱を用いた熱可塑性樹脂マトリックス炭素繊維強化複合材料 (CFRTP) のき裂修復, 日本非破壊検査協会 第26回超音波による非破壊評価シンポジウム, 2019

T. Miyake, X. Shen, A. Nagura, Extrusion compression-mold process for discontinuous recycled carbon fiber into long fiber reinforced composites - continuous in-line feed of discontinuous fiber through vent, 18th European Conference on Composite Materials (ECCM18), 2018

〔産業財産権〕

取得状況 (計 1 件)

名称: 炭素繊維強化複合材料成形体およびその製造方法、並びに炭素繊維強化複合材料成形体の修復方法

発明者: 三宅卓志

権利者: 国立大学法人岐阜大学

種類: 特許

番号: 第 6508510 号

取得年: 平成 31 年

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ <http://www1.gifu-u.ac.jp/~cf rp/>

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。