

令和元年6月28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：16K06744

研究課題名(和文)連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料のIn-situ界面評価手法の確立

研究課題名(英文) Establishment of in-situ interface evaluation method for continuous fiber reinforced thermoplastic resin composites

研究代表者

仲井 朝美 (Nakai, Asami)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：10324724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料におけるIn-situ界面評価手法の検討・確立と、これらを用いた界面の最適設計である。In-situ界面評価手法に関して、機械的側面と化学的側面から同時に評価する手法を構築した。具体的には、微視的損傷発生・進展挙動のその場観察、ナノインデントーションを用いた界面相の弾性率分布、および、ナノサーマル顕微鏡を用いた界面相の熱物性分布の結果から総合的に評価する手法を構築した。様々な材料系において、成形条件が異なる炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料に対して評価手法を適用し、成形条件がIn-situ界面特性に及ぼす影響を評価可能であることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)の繊維と樹脂の界面接着性を改善することによりCFRTPの実現に大きく近づくことが可能であるため、自動車業界ひいては環境・エネルギー問題を抱える日本社会への貢献は大きなものとなると考えられる。さらに繊維強化熱可塑性樹脂複合材料のIn-situ界面特性評価方法は、研究された事例が少なく、評価方法の確立は大きな意義があるものと考えられる。

得られた成果は自動車分野・航空宇宙分野をはじめとする様々な産業分野への応用が可能である。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to study and establish the in-situ interface evaluation method for continuous fiber reinforced thermoplastic resin composites and to design the optimum interface using these methods. With regard to the in-situ interface evaluation method, a method that evaluates simultaneously from mechanical and chemical aspects has been constructed. Specifically, in-situ observation of microscopic damage generation and propagation behavior, elastic modulus distribution of interphase using nanoindentation, and thermal property distribution of interphase using nanothermal microscope were investigated. Evaluation methods were applied to carbon fiber reinforced thermoplastic resin composites with different molding conditions in various material systems, and it was confirmed that the influence of molding conditions on in-situ interface characteristics can be evaluated.

研究分野：複合材料工学

キーワード：複合材料 界面 In-situ界面 熱可塑性樹脂 界面評価手法 成形条件 連続繊維

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

1. 研究開始当初の背景

近年、熱可塑性樹脂を用いた連続繊維強化複合材料(c-FRTP)が注目を集めている。連続繊維を強化繊維に用いるため高い力学的特性が期待でき、熱可塑性樹脂を用いることでリサイクル性、二次加工性等の利点を得ることができる。この利点を生かして、c-FRTPは、自動車、航空機をはじめとする輸送機器の軽量化に貢献できる材料として期待されている。

このような背景において、NEDOにより「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発(20年度~24年度)プロジェクト」が推進され、高速成形性、二次加工性及びリペア・リサイクル性を備えた革新的な炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)に関する検討がなされてきた。技術戦略マップ上の位置付けとしては、部材分野の技術マップ「環境・エネルギー分野」の「産業機器用部材による省エネルギー・CO₂削減用部材(軽量化・高強度化用部材)」に重要部材として位置づけられている。研究代表者自身も当該プロジェクトに推進委員として参画しており、易加工性 CFRTP の成形技術の開発に携わってきた。欧州においては、2000年から2004年にかけて、Volkswagen、Volvo、Renaultの自動車メーカ3社をはじめ、材料供給メーカ、大学・研究機関など6ヶ国、14の機関がTECABS(Technologies for Carbon fiber reinforced modular Automotive Body Structure)と呼ばれるコンソーシアムを組織し、研究開発が進められた。いずれの研究開発も、成形技術の開発および成形サイクルの短縮化に主眼を置いている。

c-FRTPは繊維と熱可塑性樹脂の界面特性が低いという問題を有しており、様々な研究者が、樹脂の改質や繊維の表面改質を検討している。界面特性には、化学的な界面接着性とぬれ性が含まれており、化学的な接着性が低い場合、樹脂から繊維への力の伝達が低下し、力学的特性が低下する。一方、ぬれ性が乏しい場合、含浸特性が低下し、力学的特性が低下する。さらに、繊維に対する表面処理の目的として、テキスタイル加工等、強化形態作製時の取り扱い性向上が挙げられる。これら化学的な界面接着性、ぬれ性、テキスタイル加工性を考慮した最適界面設計は国内外においておこなわれていない。

「炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の界面接着性および含浸性評価(基盤研究(C))(平成24年から26年)」において、CFRTPの界面特性と含浸特性の関係を明らかにし、界面特性・含浸特性を改善し、CFRTPの力学的特性を向上させることを目的とする研究を実施した。これらの研究成果としてCFRTPの界面特性評価方法を検討したが、成形条件が界面特性に影響を及ぼし、成形品の力学的特性に影響を与えるということが明らかになってきている。一方で、単繊維を取り出して行う界面評価方法では、成形条件の影響を受けて形成された成形品内の界面相(In-situ界面と称する)の評価は困難である、ということも明らかとなった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料における In-situ 界面評価手法の検討・確立と、これらを用いた界面の最適設計である。

3. 研究の方法

1) 微視的損傷発生・進展挙動のその場観察

一方向材料を作製し、90°方向に負荷を加えることにより界面で初期破壊を発生させることが可能である。これを利用し、成形品の界面特性を評価することが可能である。一方で、90°方向の引張試験においては、初期破壊=最終破壊となるため、試験片の取り扱いが難しく、また、成形時の初期欠陥の影響を受けることが明らかとなった。

そこで、90°層を含むクロスプライ積層試験片を用い、引張試験中に90°層内に発生するトランスバースクラックの進展挙動が、評価指標として使うことを提案する。

2) ナノインデンテーションを用いたプッシュイン試験による界面せん断強度評価

界面せん断強度を評価する手法として、プッシュアウト法があげられる。プッシュアウト法とは、繊維一本を電子顕微鏡で見ながら一本ずつ押しぬくという評価である。このプッシュアウト法を適用するにあたっては、実際の成形条件で作製したサンプルで評価できる、という利点がある。一方で、薄片サンプルを作製する必要があり、一般的な実験室では困難であり、また研磨等を利用する場合は、研磨時に界面に損傷が発生する。

そこで、通常の成形品を用いて、先端がフラットなチップで複合材の繊維断面を押し込み、その荷重変位曲線から界面せん断強度を測定するプッシュイン試験を用いて評価する。

3) ナノインデンテーションを用いた微小領域の弾性率評価

走査型プローブ顕微鏡(SPM-9700、島津製作所製)のインデントモードを使用することにより、微小領域の弾性率を取得することができるため、この機能を用いて繊維/樹脂界面近傍における樹脂の弾性率と界面からの距離の関係について検討を行った。試験条件は、最大変位(押し込み量)を200nm、速度を10nm/sとし、ダイヤモンド製圧子を繊維/樹脂界面近傍に押し込み、その時に得られた荷重変位の関係より、微小領域の弾性率を算出した。圧子には、界面に近い領域の情報を得ることができるキューブコーナー型を用いた。

試験片には、成形温度を変えて作製した0/90°積層材料を用いた。成形温度を変えることにより、界面特性に差が生じることが明らかとなっている。

4) ナノサーマルアナリシスを用いた微小領域の熱物性評価

ナノサーマルアナリシス(ナノTA)は、試料表面の微小領域における材料の熱特性を測定する熱分析法で、ナノインデンテーションに用いた走査型プローブ顕微鏡に、ナノサーマルアナリシスシステム(nano-TA2、アナシスインスツルメンツ社製)を複合することにより、試料表面の三次元形状像観察と、ピンポイント熱分析が可能となる。

ナノサーマルプローブを試料表面に接触させ、プローブの先端を一定速度で昇温し、それに伴って生じる試料表面の軟化または熱変化によるプローブの変位量を測定した。プローブ先端の温度が樹脂の軟化点に達したときにプローブの変位量が増加するため、変位量と先端温度の関係より樹脂の微小領域における軟化温度が取得できる。測定跡が $\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度と小さいため、狭い範囲内で局所的な軟化点を測定することができる。軟化点測定と同時に、測定場所と繊維/樹脂界面との距離も測定している。

試験片には、3)と同様に、成形温度を変えて作製した0/90°積層材料を用いた。

4. 研究成果

1) 微視的損傷発生・進展挙動のその場観察

図1(a)にクロスプライ積層板における試験片端面のトランスバースクラック密度とひずみの関係、図1(b)に試験片端面のはく離密度とひずみの関係を示す。

トランスバースクラック密度は、成形温度の増加に伴い減少した。315°は、その他の成形圧力や成形時間を変化させた成形品と比較しても、トランスバースクラック量が顕著に増加した。はく離密度については、352°、390°は、成形温度の増加に伴い減少した。

成形温度の増加に伴い、繊維/樹脂界面の特性が向上するという結果も報告されており、これらの結果が微視的損傷進展挙動として示唆されたと考えられる。微視的損傷発生・進展挙動のその場観察を、In-situ 界面特性評価手法として用いることが可能であることが示された。

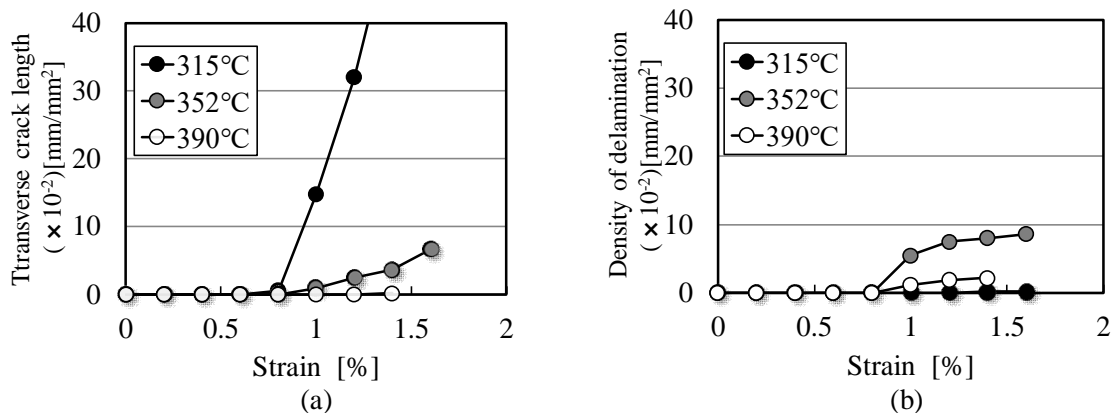


図1 微視的損傷密度とひずみの関係

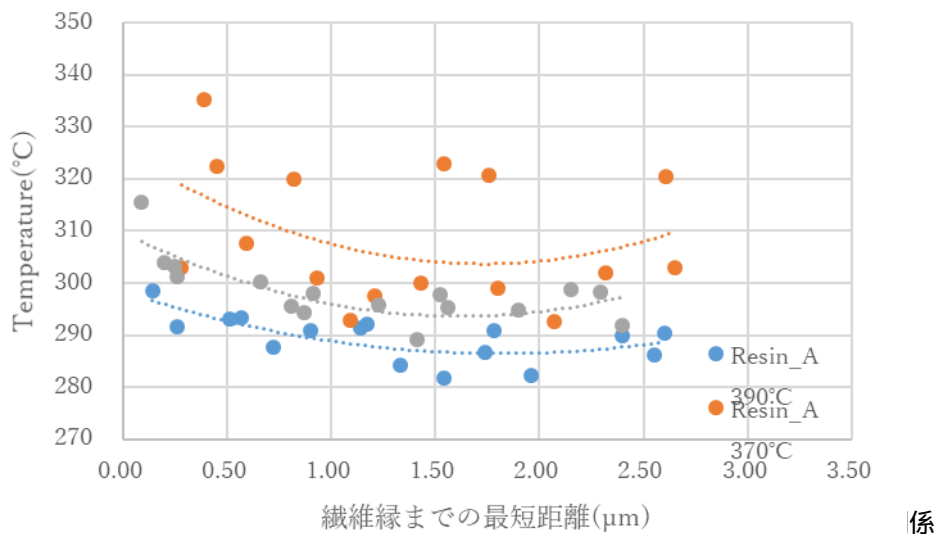
2) ナノインデンテーションを用いたプッシュイン試験による界面せん断強度評価

評価の結果、本研究で用いた材料系および装置系においては、荷重 変位曲線において非線形領域が観察されず、界面せん断強度を算出することができなかった。また、試験片厚さの影響や基板への試験片接着方法による影響も見られたため、研究期間終了後も、引き続き本試験法の適用を検討する。

3) ナノインデンテーションを用いた微小領域の弾性率評価

樹脂の弾性率と繊維/樹脂界面からの距離との関係を図2に示す。この結果より、同じ樹脂材料、同じ強化繊維を用いているにもかかわらず、成形条件の違い(界面特性の違い)によって界面近傍の樹脂の力学的特性が異なっていることがわかった。成形温度が低い試験片では、弾性率が高いところと低いところが混在し、ばらつきが大きいことがわかった。

局所的な弾性率の違いがあきらかにできる本手法により、In-situ 界面特性評価の可能性が示された。



4) ナノサーマルアナリシスを用いた微小領域の熱物性評価

図3に、各試験片の軟化温度と繊維/樹脂界面からの距離との関係を示す。成形温度が高い試験片は比較的軟化点が低く、ばらつきが小さいことがわかった。一方、成形温度が低い試験片では、軟化点が比較的高く、またばらつきが大きいことがわかった。

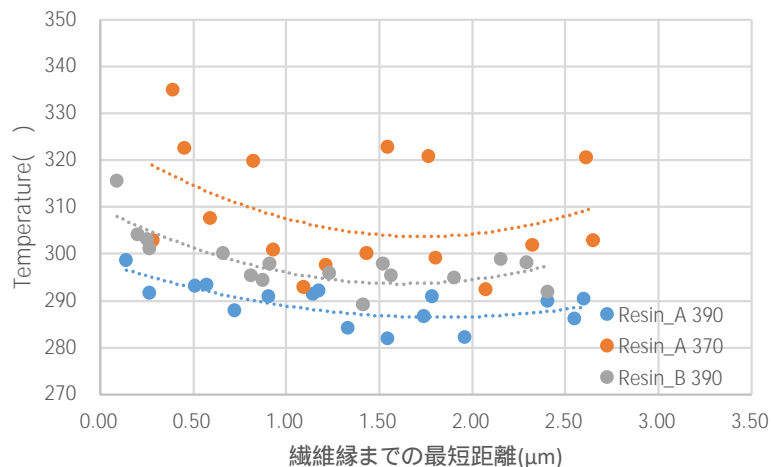


図3 界面近傍の樹脂の軟化温度と繊維/樹脂界面からの距離との関係

軟化点のばらつきの大きい、成形温度が低い試験片のプロープの変位量とプロープ先端の温度との関係を検討した結果、ピークが明確でなく、結晶性の高い樹脂の結果と同様の線図が見られた。この結果より、成形温度が低い試験片では局所的に結晶化が生じるため、軟化点にばらつきが生じたと考えられる。

また、これらの試験片を90°方向に曲げ試験を行った際の強度について検討したところ、成形温度が低い試験片において、他の条件と比較して明確に強度が低いことが明らかとなっている。このことから、軟化点が低くばらつきが小さい試験片の界面強度はより優れていることが示唆された。

この結果より、ナノTAを用いることにより、In-situ 界面評価に使用できる可能性が示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計1件)

仲井朝美、成形条件が成形品の界面特性に及ぼす影響、複合材料界面科学研究会 2019年度シンポジウム

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等：作成中

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

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。