

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 7 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889008

研究課題名(和文) 深部剥離を自己センシングする炭素繊維強化複合材料の開発

研究課題名(英文) Development of carbon fiber reinforcement composites that enable self-sensing of deep delamination

研究代表者

小助川 博之 (KOSUKEGAWA, Hiroyuki)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：00709157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：樹脂と炭素繊維で構成される炭素繊維強化複合材料は、優れた比強度と比剛性のために鉄鋼やアルミ合金に代わる構造材料として期待されているが、その非破壊欠陥診断の方法は未だ確立されていない。本研究では、電気化学的手法を用いることで構造体自身が欠陥の発生を自己検出するスマートな炭素繊維強化複合材料の開発に成功した。このような複合材料は、構造体内部にセンサを埋め込む必要がなく内部欠陥の発生を誘発することがないため、構造物としての高い信頼性を示すことができる。

研究成果の概要(英文)：Carbon fiber reinforced composites, which is composed with resin and carbon fiber, is expected as structural material instead of steel and aluminum alloy due to its superior specific strength and rigidity. However, nondestructive defect diagnosis method for the material has not been established yet. This study succeeded in the development of smart carbon fiber reinforced composites that can detect the occurrence of the defect by itself by electrochemical methods. This kind of composites does not lead the occurrence of inner defect because of not putting sensors inside the material, therefore, has high reliability as structure.

研究分野：複合材料

キーワード：炭素繊維強化プラスチック 層間剥離 自己センシング モニタリング 非破壊欠陥診断 スマート材料

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、その優れた比強度と比剛性のために鉄鋼やアルミニウム合金に代わる構造材料として注目され、航空機や自動車のみならず橋梁の耐震補強など建築分野でも使用され始めている。そのため CFRP に発生する欠陥を早期に検出する技術は、構造物の構造安全性を確保する上で極めて重要である。CFRP に発生する欠陥として、(1)炭素繊維と母材の剥離、(2)炭素繊維の断線、(3)ラミネート積層間の層間剥離などが挙げられる。特に層間剥離は、積層板どうしの層間強度が弱いために他の損傷に比べて容易に発生することが知られている。このため、層間剥離を早期に検出するヘルスマonitoring技術の研究が数多く行われてきている。

これまでに様々な研究チームが CFRP の層間剥離を検出する技術を報告している。轟らは CFRP の構成要素である炭素繊維が有する導電性に注目し、CFRP に電流を流したときに現れる電気抵抗の変化から層間剥離を検出する手法を提案している[1]。しかし、積層板の層間に存在する樹脂層の電気抵抗が高いために、表層近傍の剥離は検出できても深部の剥離の検出は困難である。このように CFRP の電気抵抗を測定する方法では、積層板の厚さ方向の情報を得るための技術が課題となっている。

また、武田らは、CFRP 積層板の内部に Fiber-Bragg-Grating (FBG)を含んだ光ファイバを埋め込み、これをセンサとして機能させることで、深部における剥離などの情報を取得する方法を提案している[2]。この場合、光ファイバと樹脂の界面において剥離が生じやすくなり、そこを起点として CFRP の欠陥に発展する可能性があるため、光ファイバと樹脂の接着強度に留意した設計が必要となる。

以上のことを鑑みると、CFRP にセンサ等のモジュールを埋め込むことなく、かつ深部に発生する層間剥離等の欠陥を検出することができる探傷・モニタリングシステムが必要であることが分かる。

2. 研究の目的

高強度・高信頼性を有する CFRP は、炭素繊維の織物を積層し、熱硬化性樹脂を含浸させ、加圧条件下で樹脂を加熱・硬化させることで得られる。このとき各層の炭素繊維の配向軸を予想される応力分布に合わせて調節することで、CFRP は外部から加わる負荷に耐えられるよう設計される。

ここで CFRP の母材である樹脂部分は、繊維表面に比べて機能付与が容易であることに注目する。本研究は、CFRP の母材に誘電性のセラミクスナノ粒子を付与することで深部剥離を検出できる CFRP の開発を目標とする。この方法は、樹脂自体で欠陥の検出を可能とし、“異物”を内装する必要がないた

め、剥離の機会の低減を実現できる。本報告では、誘電性材料である酸化チタンおよびチタン酸バリウムのナノ粒子を樹脂内部に加えた場合の、粒子の分布評価と機械的特性評価、および分極処理により得られた圧電性の評価について報告する。また、圧電性を付与したナノ粒子含有 CFRP の衝撃荷重に対する応答性を検証し、センサを CFRP 内部に埋め込むことなく衝撃や剥離を自己センシングするセンサとしての性能と適用性を評価したので、これも合わせて報告する。

3. 研究の方法

(1) 材料

使用した炭素繊維の一方織物は東レ株式会社製 UT70-60S(厚さ約 1 mm)とし、熱硬化性樹脂は株式会社スリーボンド製の TB2023(主剤)と TB2131D(硬化剤:粘度 0.01 Pa·s、主剤に対して 30 wt%)および TB2163(硬化剤:粘度 1.15 Pa·s、主剤に対して 20 wt%)の 2 液混合溶液とした。誘電性のセラミクスである酸化チタンのナノ粒子は昭和電工株式会社製のスーパータイタニア G-1(メディア径 250 nm)、F-1(90 nm)、F-6A(15 nm)を採用し、チタン酸バリウムのナノ粒子は富士チタン工業株式会社製の HQBT-15M(180 nm)を用いた。

(2) ナノ粒子含有 CFRP の作製

4 重量パーセントの酸化チタンおよびチタン酸バリウムのナノ粒子を自転公転ミキサにより混合した熱硬化性樹脂液を用意し、図 1 に示す真空樹脂含浸法(VaRTM)により炭素繊維のプリフォームへ含浸させ、100°C で 2 時間加熱し、樹脂を硬化させた。炭素繊維のプリフォームは、走査型電子顕微鏡観察(SEM)の試験片として 5 層の UT70-60S プリプレグを [0/90/0/90/0]とした織物(Cross)パターンと一方向のみのパターン(UD)を用意した。曲げ試験を行うための試験片として、[0/90/0]の 3 層構造を有するものを用意した。また、圧電性付与を行う対象となる試験片は、[(0/90/0)₂]の積層体の両面の外層にガラス繊維(有限会社キャスト製、厚さ 0.035 mm)の織物を積層した構造とした。なお、曲げ試験と圧電性付与の試験片には、TB2131D の硬化剤を使用した。

(3) CFRP 内部におけるナノ粒子の分布評価

5 層構造 CFRP の断面を研磨し、SEM により観察した。CFRP のエポキシ溶液の内容と物性、および含浸させた炭素繊維プリフォームのパターンは表 1 の通りである。炭素繊維プリフォームは UD と Cross の 2 パターンとし、繊維の織り方による粒子の含浸の様子の違いを評価することとした。ここで溶液の粘度と含まれる粒子の粒径から、各溶液の拡散係数 D を以下の式(1)により導出した。

$$D = K_B T / 6\pi\eta r \quad (1)$$

ここで、 K_B はボルツマン定数、 T は樹脂の温

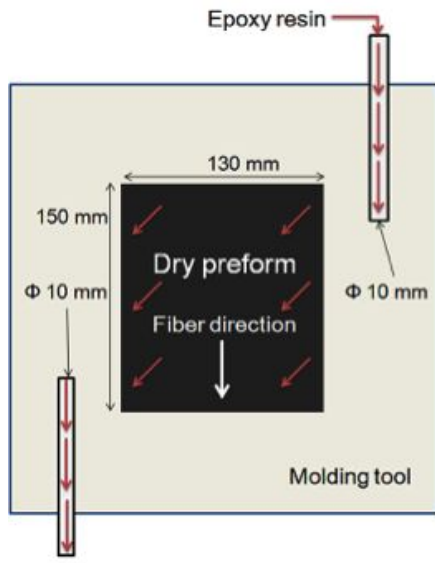


図1 真空樹脂含浸法の概略図。図中のアルミ製のツール上に炭素繊維のプリフォームがセットされ、真空バッグで覆われる。図の下部より真空ポンプを用いてバッグ内部を減圧することで、ナノ粒子を含めた熱硬化性樹脂液は、図の上部より真空バッグ内部に侵入し、プリフォーム中に含浸される。

表1 SEM 観察用 CFRP 試験片の諸特性

	粒径	硬化剤の粘度	プリフォーム	拡散係数
Specimen 1	250	1.15 Pa·s	UD	8.7×10^{-16}
Specimen 2	15	0.01 Pa·s	UD	9.7×10^{-14}
Specimen 3	15	1.15 Pa·s	Cross	7.3×10^{-15}

度、は樹脂の粘度、 r はナノ粒子の粒径である。

SEM による断面観察と同時に、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)を用いてチタン元素の特性 X 線を検出し、CFRP 内部における酸化チタンのマッピング情報を得た。また、得られた EDX のマッピング画像を画像処理ソフトウェア ImageJ により画像処理し、トウ内部の中央、樹脂の導入口、出口、上部と下部の 5 つのエリア(図 2)におけるチタンの元素存在比率(単位体積においてチタンが占める体積の比率)の導出を試みた。このマッピング情報と溶液の拡散係数から、CFRP 内部における酸化チタンナノ粒子の分布を評価した。

(4) 3点曲げ試験

3点曲げ試験には、エー・アンド・デイ社製の TENSILON RTC-1250A を用いた。CFRP を $100 \times 15 \text{ mm}^2$ に切断して3点曲げ試験に用いる試験片を作製した。炭素繊維の配向軸は上の層と下の層が長手方向となるようにした。試験条件は JIS K7074 に基づき、支点間距離を 80

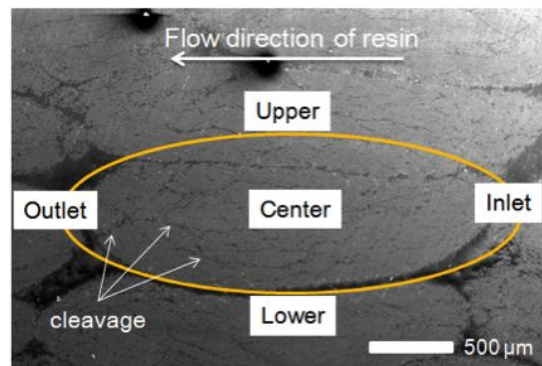


図2 酸化チタン粒子分布を評価するために注目する CFRP 断面における 5 箇所のエリア。Inlet は樹脂注入口側を、outlet は樹脂の注入口側を、Upper と Lower は重力方向に対して上部と下部を、Center はトウの中央部分を、それぞれ意味する。

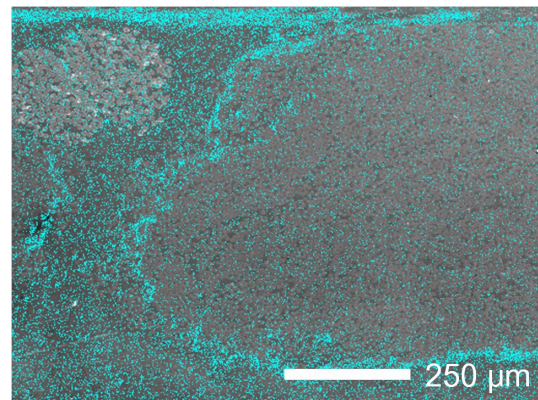


図3 作製した酸化チタンナノ粒子(粒径 15 nm)含有 CFRP の走査型電子顕微鏡像。青いドットが酸化チタン粒子を示す。

mm、試験速度を 5 mm/min として試験を行なった。得られた応力とひずみの関係から、曲げ強度と曲げ弾性係数を計算し、粒子が CFRP に与える影響について考察を行なった。

(5) 分極処理による圧電性の付与と評価

$35 \times 35 \text{ mm}^2$ の形状に成形したチタン酸バリウムナノ粒子を含む CFRP 平板の上下面を銅の電極で挟み、シリコンオイル中に浸漬した。オイルの温度をチタン酸バリウムのキュリー点 125°C よりも高い 150°C に昇温した状態で、CFRP の上下面に対して $1\sim 4 \text{ kV/mm}$ の直流高電圧を印加した。そのまま一定時間保持した後、オイルの温度を 70°C 程度まで下げ、印加を止め、分極を行った。

得られた CFRP の圧電定数 d_{33} を、準静的圧電正効果法を用いて測定し、CFRP の圧電性を評価した。また、得られた圧電性 CFRP の平板に 300 MPa の衝撃荷重を与え、衝撃の瞬間に CFRP の上下面に発生する電位を、10 Hz のハイパス・フィルタを通した後、信号増幅をせずにオシロスコープを用いて計測した。

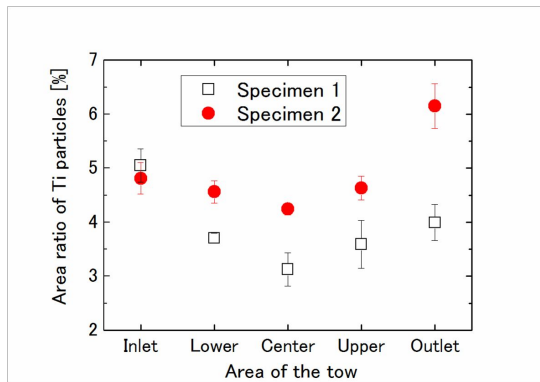


図4 UD プリフォームに対するトウ内部における酸化チタン粒子の存在比率の分布。

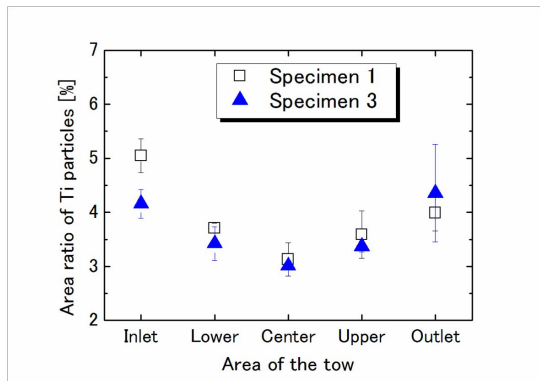


図5 UD プリフォームおよび Cross プリフォームに対するトウ内部における酸化チタン粒子の存在比率の分布

4. 研究成果

図3に示すように、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分析により、酸化チタンのナノ粒子はCFRP内部の炭素繊維の束であるトウとトウの間に多く存在することが観察された。図4にUDプリフォームを対象とした場合において異なる拡散係数を有する酸化チタン粒子の存在比率を、図5にUDプリフォームとCrossプリフォームを比較した酸化チタンの存在比率を示す。大きい拡散係数を有する場合の方が、ナノ粒子がよりトウ内部に浸透しやすい傾向が見られる。UDプリフォームの場合、繊維の開裂の影響もあり、酸化チタン粒子が比較的Inlet部などにとどまりやすい傾向にある。また、プリフォームの型に関わらず、トウ内部における酸化チタンの存在比率は、トウの周囲に比べると高くないことが確認できる。

図6に三点曲げ試験により得られた応力-ひずみ線図を、図7に試験片それぞれの曲げ強度、曲げ弾性率を示す。CF/EPはナノ粒子を含有しない試験片を示し、CF/T₂₅₀、CF/T₉₀はそれぞれ粒径250nm、90nmの酸化チタン粒子を含有する試験片を、CF/B₁₈₀は粒径180nmのチタン酸バリウムを含有する試験片を示す。CFRP内部にナノ粒子を含有させることにより曲げ強度と曲げ弾性率がともに向上している。ナノ粒子を含まないCFRPに比べ

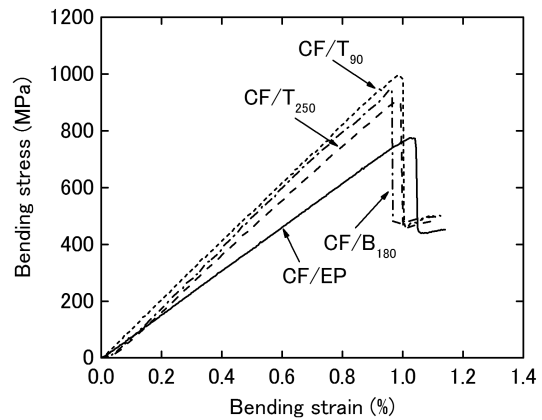


図6 曲げ試験によるCFRPの応力ひずみ線図

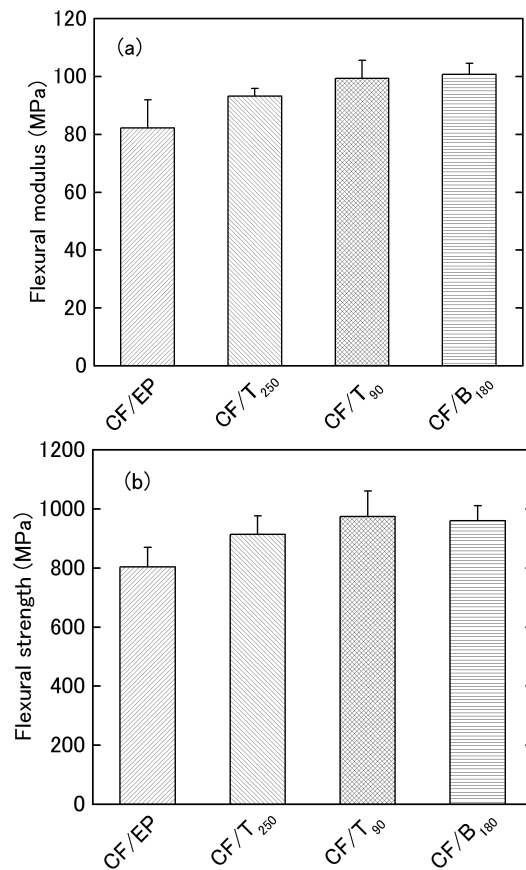


図7 (a)CFRPの曲げ弾性係数、(b)CFRPの曲げ強度

てこれら機械的特性が、CF/T₉₀の場合で最大で20%程度上昇することが確認できる。LewisとNielsenによれば、ナノ粒子を樹脂内部に加えることで、樹脂のせん断弾性係数が上昇するため曲げに対する機械的特性が向上するという[3]。この効果は粒子の粒径が小さいほど大きい。このためCFRPの母材の機械的特性が向上し、CFRPの曲げ強度と曲げ弾性率が上昇したものと考えられる。トウ内部への粒子の浸潤性が向上すれば、CFRPの曲げに関する力学特性がさらに向上すると予想される。

以上の結果から、母材内部にナノ粒子を加える手法はCFRPへの誘電性の付与と機械的

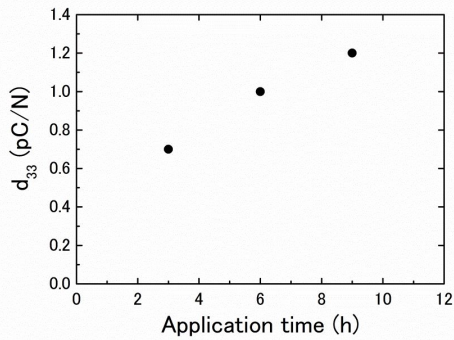


図8 3 kV/mmの直流電圧を印加したことにより得られたチタン酸バリウムナノ粒子を含有するCFRPの圧電定数 d_{33}

特性の向上を同時に実現する方法であることが示された。

チタン酸バリウムナノ粒子を含有したCFRPに一定時間分極処理を施し、得られた圧電定数 d_{33} を測定した結果を図8に示す。印加時間を長くすることによって、1.2 pC/Nの d_{33} を得られることが判明した。この値は、高温センサへの使用が検討されている $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の値 2.6 に比較的近く[4]、センシング材料として期待ができる。

平板状のあらゆる部分において 0.4 pC/N程度の圧電定数を示すCFRP平板に、300 MPaの衝撃荷重を与えた時の電位の変化を図9に示す。比較のために、分極をしていないチタン酸バリウムナノ粒子を含有するCFRPの衝撃荷重に対する電位の変化も図9に示す。分極を施さない場合でも、粒子の強誘電性により若干の信号が検出できるが、分極を行うことで、信号の増幅をすることなく、7 mV程度の電位信号を得ることが示された。この信号はモニタリングセンサとしては十分なものである。また、印加電圧を上げるなどして d_{33} を上げることで、さらに大きな電位信号を得ることが可能である。

以上の結果より、強誘電性のナノ粒子を母材に含めることで、CFRPそのものが深部剥離を自己検出するセンサとして機能することが十分に期待できることが示された。

<引用文献>

- [1] A. Todoroki, M. Tanaka, and Y. Shimamura, "Measurement of orthotropic electric conductance of CFRP laminates and analysis of the effect on delamination monitoring with an electric resistance change method," *Composites Science and Technology*, vol. 62, pp. 619-628, 2002.
- [2] S. Takeda, Y. Okabe, and N. Takeda, "Delamination detection in CFRP laminates with embedded small-diameter fiber Bragg grating sensors," *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, pp. 971-980, 2002.
- [3] T. B. Lewis and L. E. Nielsen, "Dynamic

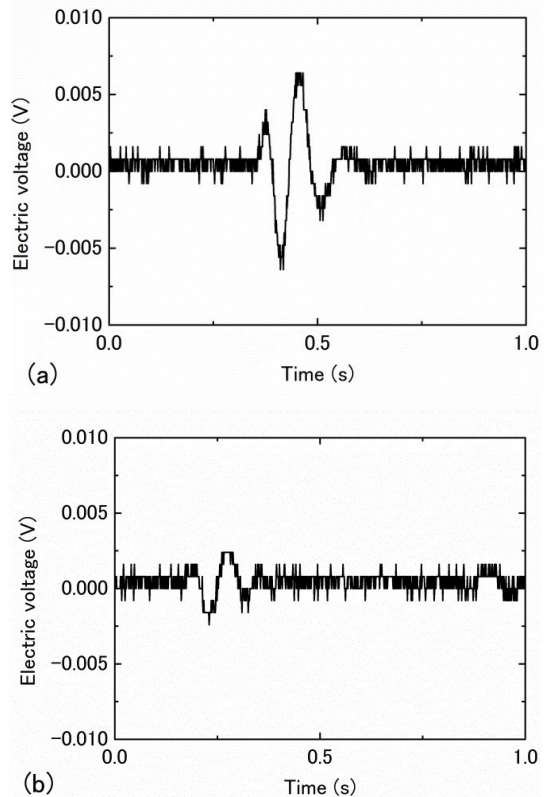


図9 衝撃荷重によりチタン酸バリウムナノ粒子を含むCFRP平板の上下面に発生した電位変化：(a)分極後、(b)分極前

Mechanical Properties of Particulate-Filled Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 14, pp. 1449-1471, 1970.

[4] H. Yan, H. Ning, Y. Kan, P. Wang, M. J. Reece, "Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92 (10), pp.2270-2275, 2009.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 6 件)

紺野飛鳥、小助川博之、三木寛之、高木敏行、ナノ粒子を含有したCFRPの開発と非破壊欠陥診断、安全・安心な社会を築く先進材料・非破壊計測技術シンポジウム、2015年3月16日、那覇

加藤凌、小助川博之、浦山良一、紺野飛鳥、内一哲哉、高木敏行、渦電流探傷法の検出性の向上を目的とする磁性ナノ粒子含有CFRPの開発、東北学生会第45回学生員卒業研究発表講演会、2015年3月10日、八戸

Asuka Konno, Hiroyuki Kosukegawa, Hiroyuki Miki, Toshiyuki Takagi,

Improvement of mechanical properties of CFRP by adding nano-sized TiO₂ particles in matrix, 2015 Annual ELyT Workshop, February 18-21, 2015, Matsushima
Asuka Konno, Hiroyuki Kosukegawa, Hiroyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Investigation of Dispersion of Nano-sized TiO₂ Particle in CFRP by using VaRTM, Eleventh International Conference on Flow Dynamics, October 8-10, 2014, Sendai
紺野飛鳥、小助川博之、三木寛之、高木敏行、エネルギー分散型 X 線解析装置による CFRP 内におけるナノサイズ酸化チタン粒子の分布評価、日本機械学会東北学生会第 44 回卒業研究発表講演会、2014 年 3 月 11 日、米沢
紺野飛鳥、小助川博之、三木寛之、高木敏行、VaRTM 法由来の CFRP 内部におけるナノサイズ酸化チタン粒子の分布評価、安全・安心な社会を築く先進材料・非破壊計測技術次世代高温環境センサ研究会合同シンポジウム、2014 年 3 月 10 日、東京

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小助川 博之 (KOSUKEGAWA, Hiroyuki)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：00709157