

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06948

研究課題名(和文) 航空機構造への適用を目指した低コスト成形CNT層間強化型熱可塑性CFRPの研究

研究課題名(英文) Costlessly manufactured CFRP laminates with CNTs-toughened interlayer for aircraft structures

研究代表者

宇田 暢秀 (UDA, Nobuhide)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：20160260

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)：結晶性の熱可塑性樹脂であるPPSを母材とするCFRTPの成形時の冷却速度を1～300/minと変化させて成形し、母材樹脂の結晶化度を測定するとともに、冷却速度がモードIおよびモードII層間破壊じん性に与える影響を評価した。成形冷却速度が増加するとモードIおよびモードII破壊じん性値はそれぞれ3.4倍、2.1倍に上昇することを明らかにした。粘性が高い樹脂を用いてCFRP積層板のVaRTM成形を行い、航空機用の複合材料構造で問題となるCAI特性を評価した。PBI被覆単層CNTを用いることによりVaRTM成形CFRP積層板のモードII破壊じん性値が2.5～3倍に向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶性熱可塑性樹脂CFRPの成形時の冷却速度が増加すると、CFRP積層板の層間破壊じん性値が上昇することを明らかにした。また、低コスト成形法として注目されているVaRTM法は粘性が高い樹脂でも適用できることを示し、VaRTM積層板の層間高じん化が単層CNTによって可能であることも示した。これらの研究成果は、製造・成形コストやリサイクル等の活用コストの大幅な削減が期待できる結晶性熱可塑性樹脂CFRPを、航空機構造に適用することの可能性を示すものであり、この研究で得られたCNTによる層間高じん化の結果を考えると、低コスト成形結晶性熱可塑性樹脂CFRPの航空機一次構造への適用も現実的なものになると考える。

研究成果の概要(英文)：Carbon fiber/polyphenylene sulfide (CF/PPS) composites were fabricated using varying cooling rates. These rates ranged from 1 to 300 deg-C/min. The degree of crystallinity in the CF/PPS composites was determined and mode-I and II fracture toughnesses were evaluated. The crystallinity of the CF/PPS was decreased from 34% to 23% with increasing the cooling rate. The mode-I and II toughnesses of the CF/PPS with the highest cooling rate were 3.4 and 2.1 times greater than those with the lowest cooling rate, respectively. CFRP laminates were manufactured by VaRTM method with relatively high viscous resin. CAI properties, which are important characteristics in the aircraft structures, of the laminates were evaluated. The mode-II fracture toughness of the VaRTM CFRP laminates was increased by factors of 2.5 and 3 by introducing SWCNTs-toughened interlayer with PBI polymer.

研究分野：航空宇宙工学

キーワード：航空宇宙工学 航空機構造 複合材料 低コスト成形 熱可塑性樹脂 CNT

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

航空機構造に適用されている炭素繊維強化樹脂 (Carbon Fiber Reinforced Plastics, CFRP) には一般に熱硬化性樹脂が用いられているが、基材製造コストや成形コストが高く、リサイクルが難しいという欠点がある。そのため、製造・成形コストやリサイクル等の活用コストを大幅に削減できる可能性がある熱可塑性 CFRP (Carbon Fiber Reinforced Thermo-Plastics, CFRT) が注目を集めている。熱可塑性樹脂の中でも力学特性や耐熱性に優れる結晶性熱可塑性樹脂を用いた CFRT の樹脂結晶化度と力学特性の関係に関する研究論文は公表されていなかった。一方、低コスト成形法として VaRTM (Vacuum-assisted Resin Transfer Molding, 真空樹脂含浸・硬化) 成形法に関する開発研究が進められていたが、そこで用いられていた樹脂は、VaRTM 用に開発された低粘度の熱硬化性樹脂であり、熱可塑性樹脂のような粘性が高い樹脂を用いた低コスト成形法に関する研究は遅れていた。また、複合材料の強化材としてナノ材料を用いる研究は多数発表されていたが、力学特性に優れる単層 CNT (Carbon Nanotube) を用いて複合材料積層板の力学特性の向上を図る研究の進捗は、単層 CNT の分散性や複合材料母材樹脂との接着性に関する問題が解決できず、芳しくなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、航空機一次構造へ低コスト成形熱可塑性 CFRP を適用することを最終目標として、この低コスト成形 CFRP の成形初期不整と力学特性の低下を定量的に明らかにし、さらに、低下した力学特性を CNT を用いて向上させることである。結晶性熱可塑性樹脂 CFRT の力学特性、特に複合材料積層板の層間の弱さに関係する破壊じん性値と樹脂結晶化度との関係を明らかにする。粘性が高い樹脂を用いた VaRTM 成形法を開発し、成形初期不整の様式や大きさ、および初期不整と成形品の力学特性の関係を求める。単層 CNT の分散性と複合材料母材樹脂との接着性を改善し、単層 CNT を用いて複合材料積層板の層間高じん化を図る。

3. 研究の方法

本研究では結晶性の熱可塑性樹脂である PPS (Polyphenylene Sulfide) を母材とする CFRT の成形時の冷却速度を $1 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ と変化させて成形し、母材樹脂の結晶化度を測定するとともに、冷却速度がモード I およびモード II 層間破壊じん性に与える影響を評価する。モード I 試験としては DCB (Double Cantilever Beam) 試験を、モード II 試験は ENF (End-Notched Flexure) 試験を行う。また、試験片破面の性状を観察し、冷却速度がき裂進展挙動に与える影響を考察する。

粘性が高い樹脂を用いて CFRP 積層板の VaRTM 成形を行い、成形初期不整を評価する。成形初期不整によって低下する力学特性、特に航空機用の複合材料構造で問題となる CAI (Compression-After-Impact) 強度の低下を定量的に明らかにする。

単層 CNT を PBI (Polybenzimidazole) で被覆することによって分散性が向上することを確認し、PBI 被覆単層 CNT を VaRTM 成形 CFRP 積層板の層間に添加した試験片を用いてモード I およびモード II 層間破壊じん性試験を行い、単層 CNT による CFRP 積層板の層間高じん化を検証する。

4. 研究成果

(1) 結晶性熱可塑性樹脂複合材料の成形冷却速度が破壊じん性値に与える影響

Tencate 社製のプリプレグ Cetex® TC1100PPS を用いてホットプレス成形によって CFRT 積層板を製作した。このプリプレグには強化繊維として HexTow® AS 4 が、母材樹脂として PPS が用いられている。成形時には PPS 樹脂の融点を超える $310 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温後、ホットプレス機に水冷板と空冷板を追加することによって、PPS 樹脂の結晶化が最も進む結晶化温度付近 ($270 \sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$) で $1 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度を実現した。PPS 樹脂の結晶化度を計測するために、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) を行った。表 1 に CF/PPS 複合材料の樹脂結晶化度を示す。表 1 の試験片 CR1、CR10、CR100、CR300 はそれぞれ冷却速度 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で作製したことを示している。表 1 からわかるように、結晶化度は CR1、CR10 ではあまり変化がないが、全体としては冷却速度の増加に対して減少傾向を示し、CR300 では結晶化度は 23% まで低下した。

DCB および ENF 試験を行い、き裂進展抵抗曲線 (R カープ) を求め、き裂進展開始時の初期じん性値 G_c およびじん性値が上昇傾向を示さなくなったときのじん性値 G_R (以下、定常じん性値) さらに定常じん性値から初期じん性値を差し引いたじん性値の増加量 (R カープの上昇量) G を求め、異なる冷却速度で成形した DCB 試験片と ENF 試験片それぞれについて図 1 にまとめる。図 1 はそれぞれの破壊じん性試験から得られた平均値であり、エラーバーは最大値と最小値を示す。図 1 からわかるように、モード I、モード II のいずれにおいても初期じん性値は冷却速度が速くなると上昇する。CR1 と CR10 の初期じん性値はほぼ同じ値を示すが、CR300 のように冷却速度が速くなると G_{IC} は 3.4 倍ほど、 G_{IIC} は 2.1 倍ほどの上昇を示す。CR100 は CR1 や CR10 と比較すると、 G_{IC} は 1.4 倍程度であるが、 G_{IIC} は 1.9 倍ほどの上昇を示し、モード依存性がある。一方、定常じん性値に関しては、 G_{IR} は CR1、CR10、CR100、CR300 と冷却速度が速くなるにつれて数%ずつ上昇しているが、 G_{IIR} は CR100 や CR300 が CR1 や CR10 の約 2 倍程度の値を示している。なお、CR100 の G_{IR} のばらつきが極端に大き

くなっているが、CR100のDCB試験において $G_{IR} = 1 \text{ kJ/m}^2$ 程度の試験片が2本存在したためであり、冷却工程で積層板の中に温度むらが存在し、結晶化度に差がある試験片となった可能性がある。Rカーブの上昇量 ΔG に関しては、CR1やCR10、CR100の G_I はほぼ一定であるが、CR300になると50%ほど小さい。 G_{II} に関しては、CR1やCR10に比べ、CR100やCR300では約2倍増加している。

表1 成形冷却速度とCF/PPS複合材料の樹脂結晶化度の関係

試験片	成形冷却速度 [/min]	樹脂結晶化度 [%]	標準偏差 [%]
CR1	1	34	6.3
CR10	10	35	5.6
CR100	100	26	7.3
CR300	300	23	5.1

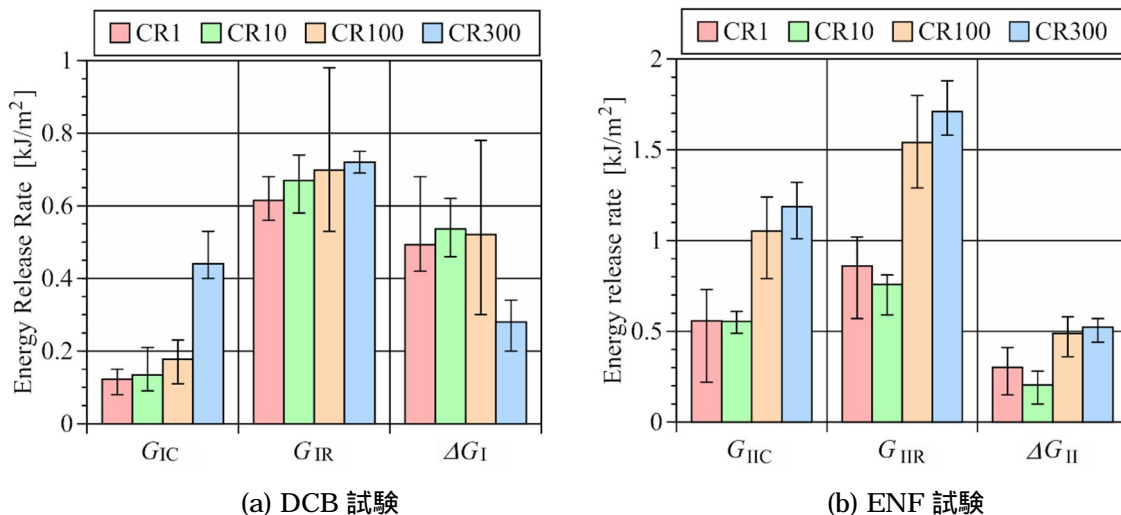


図1 異なる冷却速度で成形したCF/PPS複合材料の層間破壊じん性値

Rカーブの上昇量 ΔG はき裂成長に伴うき裂面の荒れやファイバブリッジングに関係している。図2にCR1、CR300それぞれのDCB試験片で定常じん性値が得られたき裂面の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 画像を示す。図2(a)のCR1では(b)のCR300よりも画像深度方向の手前側に浮き上がった炭素繊維が多数確認されファイバブリッジングが多数発生したことがわかる。樹脂の変形を図2(a)と(b)で比較すると、CR1では確認できないが、CR300には存在する。これらのことを考えると、CR300の G_I がCR1よりも小さい原因はファイバブリッジングが少ないためであり、冷却速度が速くなったCR300ではCR1よりも界面垂直強度が高く、ファイバブリッジングが少なくなったと考えられる。冷却速度が速い場合は、界面垂直強度の向上によって界面がはがれにくくなり、樹脂の変形が大きくなっている箇所もあったが、Rカーブの上昇量 G_I にはファイバブリッジングの寄与が大きく、モードIのRカーブの上昇量は冷却速度が速くなると低下したようである。

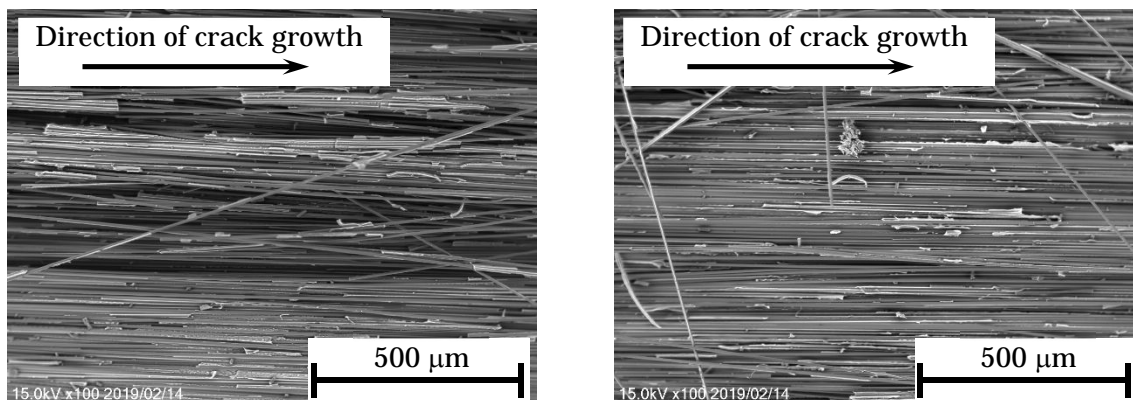
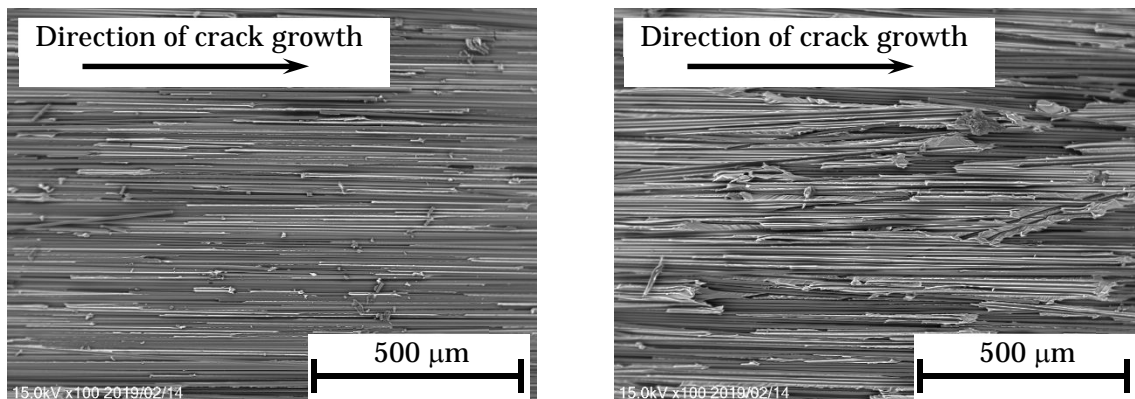


図2 異なる冷却速度で成形したDCB試験片の破面SEM画像

図3にCR1、CR300それぞれのENF試験片で定常じん性値が得られたき裂面のSEM画像を示す。図3からは、DCB試験片とは異なりブリッジングしたような炭素繊維はあまり確認さ

れないが、CR300の方がCR1よりも樹脂の変形が大きいことがわかる。その結果CR300の G_{II} がCR1よりも大きくなったと考えられる。冷却速度が速くなったCR300ではCR1よりも界面せん断強度が高く、ENF試験においてもDCB試験と同様に、CR300では界面がはがれにくくなり、破面には樹脂の変形が顕著になる。



(a) CR1 試験片 (b) CR300 試験片
図3 異なる冷却速度で成形したENF試験片の破面SEM画像

(2) 粘性が高い樹脂を用いたVaRTM成形CFRP積層板のCAI特性

RTM汎用樹脂に比べ粘性が5倍程度高い樹脂を用いてVaRTM成形を行った。この樹脂は粘性が高いが、弾性率は1.2倍、破壊じん性値は2.5倍になっており高弾性高じん性樹脂と呼ぶ。炭素繊維ファブリックには目付量を減じた擬似一方向性平織り材とノンクリンプファブリックを用いた。以下それぞれをThin、NCFと呼称する。NCFには太さの異なる2種類の縫合糸が用いられており、太い縫合糸が用いられているものをC-NCF、細い縫合糸をF-NCFとする。

図4にそれぞれの基材を用いてVaRTM成形した積層板の衝撃試験の結果を示す。横軸は衝撃エネルギーを板厚で正規化した正規化衝撃エネルギーを、縦軸は有効はく離直径を板幅で正規化したものを用いている。ここで有効はく離直径とは衝撃荷重によって各層間に発生したはく離の大きさを平均化した大きさである。図4から、NCFでは縫合糸によってはく離損傷が抑制されること、樹脂が高じん化されることによってもはく離損傷が抑制されることがわかる。

図5にそれぞれの積層板の衝撃なし圧縮強度とCAI強度を示す。図5からわかるように、NCFはThinよりも衝撃なし圧縮強度は高いが、CAI強度は同程度であり、NCFの方が衝撃損傷による圧縮強度の低下率が大きい。高弾性高じん性樹脂は汎用樹脂と同程度の結果になっているが、圧縮ジグの不具合が確認されており、不具合解消後に再実験を予定している。

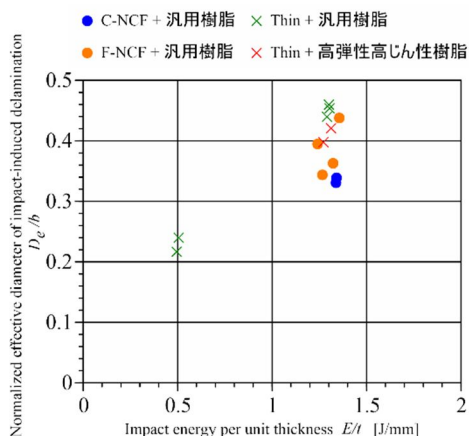


図4 VaRTM積層板に発生した衝撃損傷の大きさ

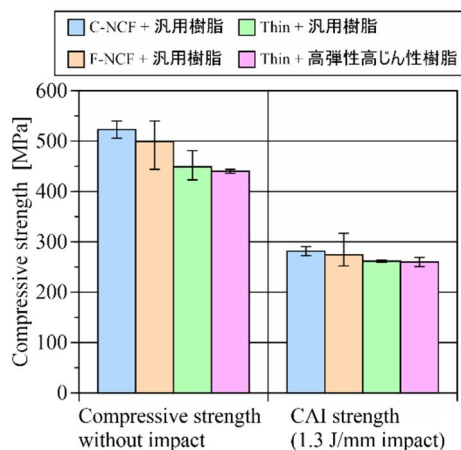


図5 VaRTM積層板の圧縮強度とCAI強度

(3) PBI被覆単層CNTによるVaRTM成形CFRP積層板の層間高じん化

PBI被覆単層CNTをエポキシ樹脂(jER 807+cure W)に混練した。擬似一方向性平織り炭素繊維ファブリックを用いたVaRTM成形一方向強化積層板2枚を半硬化状態で留め、CNT混練樹脂を2枚の積層板の層間に塗布したのち、積層板全体を硬化させ、層間破壊じん性試験用の試験片を作製した。

モードI試験としてはDCB試験を、モードII試験はENF試験を行った。図6(a)と(b)それぞれにDCB試験、ENF試験から得られた破壊じん性値を示す。いずれの図においてもNormal

は層間に CNT を添加していない試験片の結果である。図 6 (a) には CNT を 0.5wt%あるいは 0.01wt%添加した場合、(b) には CNT を 0.5wt%添加した場合の結果を示している。図 6 (a) に示した CNT には超音波処理を施しているが、(b) では CNT に超音波処理を行った場合と行っていない場合の比較を行っている。図 6 (b) からわかるように、CNT を添加することによってモード II 破壊じん性の初期値は 2.5 ~ 3 倍に増加した。定常じん性値 G_{IIR} の増加傾向や破面の SEM 観察の結果を考えると、CNT を超音波処理する方が、分散性は向上するようである。一方、図 6 (a) に示したように、モード I 破壊じん性値は CNT 添加による効果が現れておらず、CNT 混練樹脂の作製工程や積層板の成形工程等を検討する必要がある。

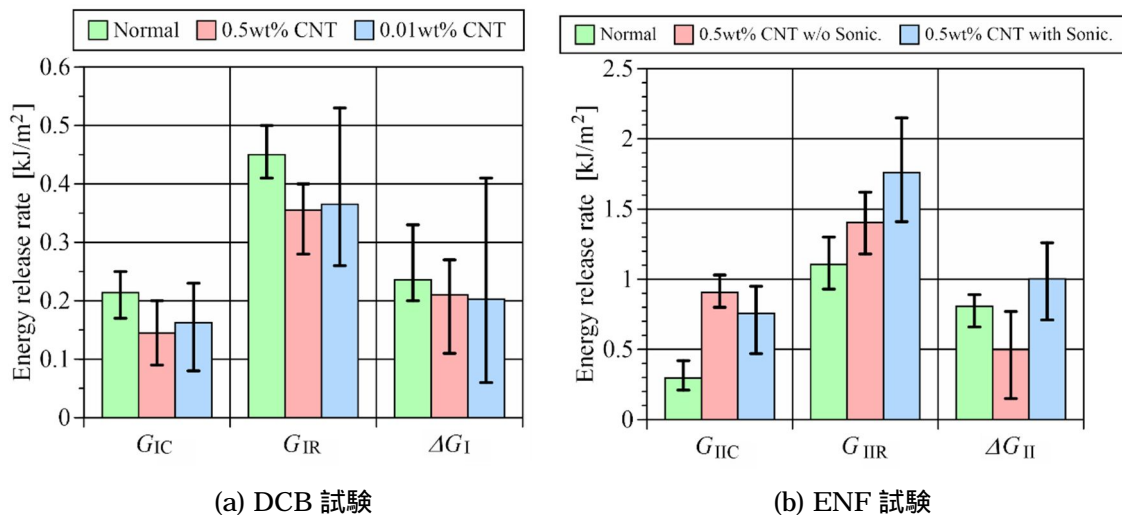


図 6 PBI 被覆単層 CNT を層間に入れた積層板の破壊じん性値

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 中川雄太, 小田壮士, 宇田暢秀, 新本康久, 永井弘人, 小野幸生, 武田真一	4. 巻 45
2. 論文標題 CF/PPS熱可塑性複合材料のモードI, II層間破壊特性に与える成形冷却速度の影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本複合材料学会誌	6. 最初と最後の頁 242-250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wang Bo, Uda Nobuhide, Ono Kousei, Nagai Hiroto	4. 巻 52
2. 論文標題 Effect of micro in-plane fiber waviness on compressive properties of unidirectional fabric composites	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Composite Materials	6. 最初と最後の頁 2065 ~ 2074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1177/0021998317740197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 宇田暢秀
2. 発表標題 複合材料の壊れ方への興味
3. 学会等名 第61回構造強度に関する講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柏原岳人, 宇田暢秀, 新本康久, 平川裕一
2. 発表標題 高じん性CFRPのENF試験によるモードII層間破壊じん性評価
3. 学会等名 日本航空宇宙学会西部支部講演会 (2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takehito Kashiwabara, Nobuhide Uda, Yasuhisa Shinmoto
2. 発表標題 Evaluation of Mode II Interlaminar Fracture Toughness by ENF Test for Toughened Carbon/Epoxy Composite
3. 学会等名 11th Kyushu Univ.-KAIST Symposium on Aerospace Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小田壮士, 宇田暢秀, 永井弘人, 平川裕一, 永安忠
2. 発表標題 CFRTP積層板のモードI, II層間破壊特性に与える成形冷却速度の影響
3. 学会等名 第60回構造強度に関する講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松川杏平, 宇田暢秀, 永井弘人, 平川裕一, 永安忠
2. 発表標題 CT試験を用いたCFRPの界面特性評価
3. 学会等名 第60回構造強度に関する講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森史子, 横関智弘, 森智紀, 武田真一, 宇田暢秀
2. 発表標題 CFRP補強板におけるガイド波の伝播挙動
3. 学会等名 第60回構造強度に関する講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小田壮士, 宇田暢秀, 新本康久, 平川裕一, 永安忠, 小野幸生, 武田真一
2. 発表標題 CFRTP積層板の混合モードI/II層間破壊特性に与える成形冷却速度の影響
3. 学会等名 第43回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松川杏平, 宇田暢秀, 新本康久, 平川裕一, 永安忠
2. 発表標題 繰り返し負荷を受けるCFRP-CT試験片の界面剥離進展特性
3. 学会等名 第43回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松川杏平, 宇田暢秀, 新本康久, 平川裕一, 永安忠
2. 発表標題 CT試験による炭素繊維強化複合材料の破壊靱性評価
3. 学会等名 日本航空宇宙学会西部支部講演会(2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小田壮士, 宇田暢秀, 新本康久, 平川裕一, 永安忠, 小野幸生, 武田真一
2. 発表標題 速い冷却速度で成形したPPS炭素繊維複合材料の層間破壊靱性値
3. 学会等名 日本航空宇宙学会西部支部講演会(2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤田拓己, 宇田暢秀, 新本康久, 平川裕一, 永安忠, 利光史行, 藤ヶ谷剛彦
2. 発表標題 反応性高分子被覆単層CNT複合材料の引張特性
3. 学会等名 日本航空宇宙学会西部支部講演会(2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyuki Harada, Nobuhide Uda, Yasuhisa Shinmoto
2. 発表標題 Damage Identification of Composite Laminate Using Lamb Waves
3. 学会等名 10th KAIST-Kyushu University Symposium on Aerospace Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古賀拓也, 宇田暢秀, 永井弘人, 平川裕一, 永安忠
2. 発表標題 CFRP積層板ボルト機械継手の低応力域における面圧損傷形態
3. 学会等名 第59回構造強度に関する講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森智紀, 宇田暢秀, 永井弘人, 武田真一, 神田淳
2. 発表標題 複合材積層板におけるLamb波伝播特性と損傷同定
3. 学会等名 第59回構造強度に関する講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古賀拓也, 宇田暢秀, 永井弘人, 平川裕一, 永安忠
2. 発表標題 CFRP積層板機械継手のKnee Point強度と面圧損傷に対するボルト締め付けトルクの影響
3. 学会等名 第42回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉武大就, 宇田暢秀, 永井弘人, 平川裕一, 永安忠
2. 発表標題 CFRP積層板の層間破壊靱性とファイバーブリッジングの速度依存性
3. 学会等名 第42回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Taeyoung Kim, Hiroto Nagai, Nobuhide Uda, Yuji Ohya
2. 発表標題 Vortex-Induced Vibration Analysis of a Brimmed-Diffuser Shroud for a Wind Turbine
3. 学会等名 9th Kyushu Univ.-KAIST Symposium on Aerospace Engineering (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森智紀, 武田真一, 宇田暢秀, 永井弘人, 神田淳
2. 発表標題 Lamb波を用いたCFRP積層板の剥離損傷検出
3. 学会等名 第9回日本複合材料会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古賀拓也, 宇田暢秀, 永井弘人, 平川裕一, 永安忠
2. 発表標題 CFRP積層板ボルト機械継手のKnee Point強度における面圧損傷形態
3. 学会等名 第9回日本複合材料会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉武大就, 宇田暢秀, 永井弘人, 平川裕一, 永安忠
2. 発表標題 CFRP積層板の破壊靱性Rカーブ挙動に及ぼす負荷速度の影響
3. 学会等名 第9回日本複合材料会議
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	藤ヶ谷 剛彦 (FUJIGAYA Tsuyohiko) (30444863)	九州大学・工学研究院・教授 (17102)	
研究 分担者	永井 弘人 (NAGAI Hiroto) (50510674)	九州大学・工学研究院・助教 (17102)	