

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05115

研究課題名（和文）リサイクル炭素繊維の性能を復元する表面エッチング処理技術の開発とその効果の検討

研究課題名（英文）Development of surface etching treatment technique to recover the performance of recycled carbon fiber and investigation of its effect

研究代表者

入澤 寿平（Irisawa, Toshihira）

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：30737333

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）から回収されるリサイクル炭素繊維（rCF）の物性を復元するエッチング表面処理技術を確立することである。得られたエッチング処理rCFを熱可塑性プラスチック母材CFRP（CFRTP）への再利用を想定した検討を進めた。rCFの強度低下が熱分解処理時の表面損傷に起因し、さらに表面損傷をエッチングすることで強度が復元可能であることを明らかにした。強度復元したrCFの再利用を想定した検討を行い、繊維長が短くなる射出成形品等では強度復元効果が得られないが、繊維長が長くなる成形方法でCFRPを成形した場合、rCFの強度復元の効果が顕著であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CFRPへの期待の高まりと同時に、世界的にリサイクル技術開発も活性化しており、リサイクル炭素繊維（rCF）の有効活用に関する検討が進められている。一方で、新品のCFから性能低下する点はCFRPに再利用する際の課題であった。この課題が克服できる有効手段が無かった中で、rCFの性能復元としてエッチング技術を着想した点は他の研究とは一線を画す。また、そのメカニズム解明まで行われた学術的貢献は大きい。実際に本研究によって技術は確立され、今後は実用化フェーズの研究に移行する計画であるが、炭素繊維、CFRP分野における国際競争力強化に弾みがつくだけでなく、資源循環の観点から社会的意義も大きい研究となった。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to develop an etching surface treatment technique to recover the mechanical properties of recycled carbon fiber (rCF) recovered from carbon fiber reinforced plastics (CFRP). The obtained etched rCF was investigated for possible reuse in carbon fiber reinforced thermoplastic (CFRTP). It was found that the strength reduction of rCF was caused by the surface damage during pyrolysis treatment, and that the strength could be recovered by etching treatment. The etching effect for rCF was found to be significant when CFRP was molded by using rCFs with long fiber length, while no effect was obtained in injection-molded products with shorter fiber lengths.

研究分野：複合材料

キーワード：炭素繊維 炭素繊維強化プラスチック リサイクル 強度復元 エッチング 表面処理

た. 得られた CFRTP の三点曲げ試験を実施したほか, PA6 と rCF の接着力をフラグメンテーション試験法という手法で界面剪断強度 (IFSS) と臨界繊維長 (繊維と樹脂が破壊することなく, 樹脂に負荷された荷重が繊維に完全に伝達される繊維長) を評価した.

4. 研究成果

(1) rCF の強度低下因子

エポキシ母材 CFRP において, 樹脂を完全に熱分解させるには, 酸化雰囲気であることは既知である. 一方で, エポキシ樹脂および CF の空気中での熱重量測定の結果, エポキシ樹脂は 400-500 °C で分解が促進する一方で, CF は 600 °C 以上で著しい熱重量減少が生じることを明らかにした. すなわち, 空気中で熱分解法で rCF を回収するに際し, 500~575 °C 付近での処理が必要である. 一方で, 500 °C の温度であっても, 完全に CF 表面の酸化分解を抑制することはできず, 本研究において, CF の損傷に時間と温度の因子が大きく作用することをまずは明らかとした.

図 3 に vCF 各 rCF の引張強度を示す. 予め樹脂の比率が既知 (36 wt%) な CFRP から rCF を回収したが, 10 分刻みで調査し, 樹脂を完全に除去できた時間が図 3 で示した時間 (min) である. vCF と比較して全ての条件において強度低下した. また, 内層・外層の繊維強度低下の度合いが処理温度によって異なることも明らかとした. rCF の強度低下要因として, 空気中下で実施したことによる繊維表面の酸化分解と, 樹脂分解時における繊維/樹脂間の相互作用の 2 つの要因を挙げた. 内層から回収された rCF は樹脂で処理時間の大半保護されることになり, 表面の酸化分解が緩和されたため, 強度低下は少ない. 一方で, 急激な樹脂分解が生じる温度下 (575 °C) では, 繊維/樹脂間の相互作用の影響が大きくなり, 内側から回収される CF も強度低下がある程度大きくなることも明らかとした. なお, vCF のみを 575 °C 20 min 熱処理した hCF は, 内外層にかかわらず 575 °C で回収された rCF の強度よりも 20% 程度高かった. 樹脂分解時に繊維/樹脂間の相互作用は, 界面の接着や樹脂が分解時に生じる酸化力を有するガスなどの影響と予想されるが, rCF の強度低下において樹脂との相互作用を明確化した点は評価されるべき報告である.

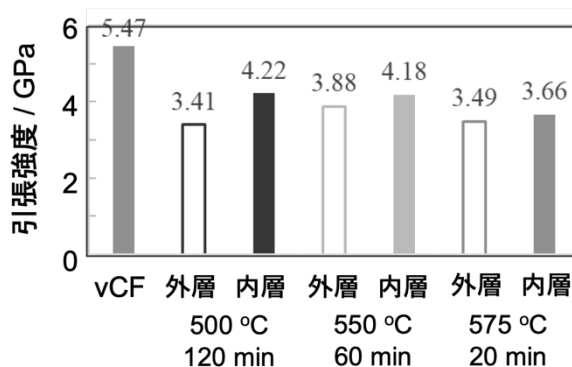


図3 vCF および各 rCF の引張強度

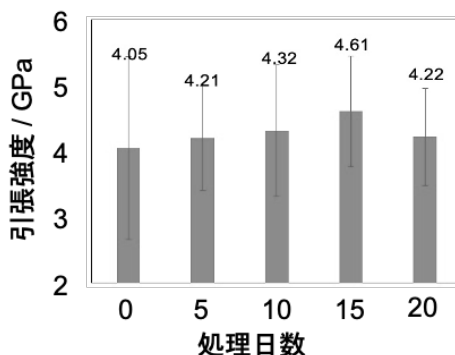


図4 エッチング rCF の引張強度

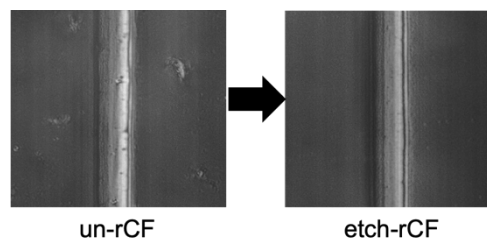


図5 各 rCF のレーザー顕微鏡像

(2) rCF へのエッチング処理による強度復元効果

図 4 に un-rCF と etch-rCF の引張強度を示した. 今回, vCF から, 約 25% 引張強度が低下した rCF にエッチング処理を施すことによって, 15 日間の処理により最大で vCF と比較して 15% の強度低下まで強度は復元した (un-rCF から 14% の増大). CF は脆性材料であり, 欠陥に敏感で強度のばらつきが大きい材料である. ワイブル解析を行った結果, 特に平均強度よりも弱い領域の強度が増大する傾向が観察された. レーザー顕微鏡による表面を観察した結果 (図 5), un-rCF で観察されるサブミクロンサイズの深さの表面傷が, エッチング処理によってスムーズになる様子も認められた. すなわち, 熱分解処理によって生じた大きな欠陥が, エッチング処理によって, 鈍化された結果だと考察される.

(3) etch-rCF を強化繊維に用いた CFRTP

図 6 に各 rCF で強化した CFRTP の曲げ物性をまとめた. 射出成型で得られる CFRTP に関し, vCF を用いた場合の曲げ弾性率と強度は, 16.9 GPa, 281 MPa である. エッチング処理の有無に関わらず rCF を強化繊維に用いた場合, 曲げ物性が高い結果であったが, エッチング処理の効果は認められなかった. 一方で, 不織布を用いた CFRTP に関し, vCF を用いた場合の曲げ弾性率と強度は, 22.3 GPa, 440 MPa であり, rCF を強化繊維に用いた場合, 曲げ物性は遠く

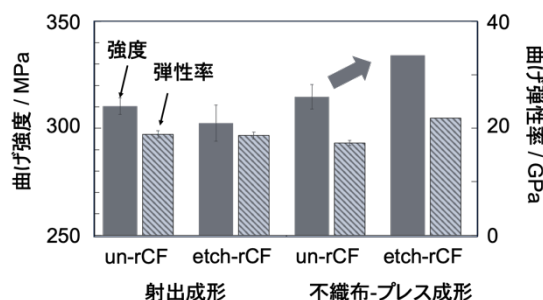


図6 各 rCF 強化 CFRTP の曲げ物性

及ばない結果であったが、ただし、エッチング処理の効果は明らかで、un-vCF を用いた場合と比較して強度は特に 10%高かった。

不連続繊維強化複合材料の強度に関して、ケリー・タイソンモデルによる複合則が知られる。このモデルでは複合材料中の繊維が

臨界繊維長以下の場合には複合材料の強度に繊維強度は影響せず IFSS が作用する。一方で、臨界繊維材料以上の場合には、繊維強度に依存する。射出成形品中の繊維長は、繊維の種類に関わらず、臨界繊維長以下 (150 μm 程度) で CF が存在するため、CFRTP の強度には IFSS が強く影響すると予想される。実際に射出成形品では、rCF、特に un-rCF の強度が高かったのは複合則から予想される結果と一致するものである。しかし、不織布を用いて成形した CFRTP では、臨界繊維長以上で CF が CFRTP 中に存在するため、CFRTP の強度に繊維強度が強く依存する。実際に、vCF を用いた CFRTP の強度が最も高かった結果も複合則から予想される結果と一致するものである。rCF を強化繊維に用いた場合、vCF を強化繊維にした場合より CFRTP の強度は低下するが、etch-rCF の強度還元効果が明確であったのも、複合則から予想される結果と一致した。

表1 各 rCF の PA6 との臨界繊維長および IFSS

Fiber	Treatment time	臨界繊維長	IFSS
vCF	-	576 μm	60.1 MPa
rCF	0 day	529 μm	84.6 MPa
	15 day	384 μm	67.7 MPa

本研究を総括する。CFRP 中から熱分解法で rCF を回収するに際して、vCF と比較して損傷、強度低下は妨げられない。強度の要因は、熱酸化および樹脂との相互作用による CF 表面への損傷に起因することを明らかとした。続いて、熱分解法で生じる繊維表面の損傷をエッチング処理によって繊維強度の復元を試みた結果、熱分解処理時に 25%低下した rCF の強度を 15%低下まで復元することに成功した。さらに強度復元した etch-rCF の再利用を検討した場合、射出成形品のように、臨界繊維長以下で CFRTP 中に rCF が存在する場合、IFSS が CFRTP の強度に強く影響するため、繊維強度を復元する効果を発現することができなかったが、繊維長を長い状態で存在させられる不織布を用いて CFRTP を成形した場合には、繊維強度の復元効果を得られることを明らかとした。

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 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Irisawa, K. Nishimura, T. Yamamoto, Y. Tanabe, N. Iwashita	4. 巻 77
2. 論文標題 Stress graphitization behavior of c/c composites fabricated from milled short pitch-based carbon fibers and their electrical properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JFST	6. 最初と最後の頁 296-304
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2115/fiberst.2021-0030	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 T. Irisawa, R. Aratake, M. Hanai, Y. Sugimoto, Y. Tanabe	4. 巻 218
2. 論文標題 Elucidation of damage factors to recycled carbon fibers recovered from CFRPs by pyrolysis for finding optimal recovery conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Composites Part B: Engineering	6. 最初と最後の頁 108939
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.compositesb.2021.108939	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 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 14件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 T. Irisawa, I. Shimabukuroi, R. Aratake, Y. Kumon, Y. Yamasaki
2. 発表標題 Circular Design of Carbon Fiber Reinforced Plastics toward 2040
3. 学会等名 Carbon 2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 清水大空，島袋出，入澤寿平
2. 発表標題 CFRTP から回収される樹脂の劣化挙動に関する検討
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 久門勇貴, 山崎勇之介, 梅本晃佑, 新竹礼佳, 島袋出, 入澤寿平
2. 発表標題 リサイクル炭素繊維の特性を活かしたCFRTP作製手法の検討
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 サステナブルかつ近未来な世界に貢献する新たな炭素繊維強化複合材料の設計
3. 学会等名 2023年度繊維基礎講座(繊維学会)(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 脱炭素”に“炭素”繊維で貢献 ~サステナブル炭素繊維と資源循環技術開発の最前線~
3. 学会等名 炭素材料学会 先端科学技術講習会 2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 炭素繊維で溢れた輝く未来を目指して
3. 学会等名 2023年度日本繊維機械学会東海支部講演会(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Irisawa, T. Shimizu, I. Shimabukuro, N. Mori, Y. Iida, S. Kobayashi, Y. Tanabe
2. 発表標題 THE DEVELOPMENT OF CIRCULARLY DESIGNED CARBON FIBER REINFORCED THERMOPLASTICS
3. 学会等名 SAMPE US 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 島袋出, 山崎勇之介, 新竹礼佳, 入澤寿平
2. 発表標題 パージン炭素繊維への液相酸化処理の効果
3. 学会等名 第49回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 入澤寿平, 島袋出, 久門勇貴, 山崎勇之介
2. 発表標題 リサイクル炭素繊維の強度復元に関する研究
3. 学会等名 第49回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 炭素繊維強化プラスチックにおける界面の重要性と研究動向
3. 学会等名 第59回ナノ構造ポリマー研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 炭素繊維強化プラスチックの現状と資源循環から見たリサイクル技術の課題
3. 学会等名 化学工学会第56回 化学工学の進歩講習会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 The study about the sustainable CF RTP with practical application.
3. 学会等名 ACT-16（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 炭素繊維の未来と炭素繊維が描く未来
3. 学会等名 ICCメンバーズフォーラム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 入澤寿平，梅本晃佑
2. 発表標題 種類が異なる炭素繊維の熱分解時における損傷 差異の検証
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入澤寿平, 梅本晃佑, 新竹礼佳, 田邊靖博
2. 発表標題 短炭素状リサイクル炭素繊維の応用
3. 学会等名 ABTECH2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 持続可能社会に貢献する炭素繊維, CFRP の開発
3. 学会等名 2021年繊維学会秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入澤寿平, 新竹礼佳, 山崎勇之介, 梅本晃佑, 木村大輔, 河合正貴, 宝田亘
2. 発表標題 リサイクル炭素繊維の損傷における原因究明
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 炭素繊維の低コスト化の動向と今後の展開
3. 学会等名 炭素繊維協会第35回複合材料セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 使うエコと作るエコの両立した炭素繊維開発とリサイクルまで想定した持続可能型CFRPの開発
3. 学会等名 端機能材料R&Dコンソーシアムオンライン成果報告会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 炭素繊維の未来像 サステナブル社会への貢献
3. 学会等名 化工学会第87回年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 炭素繊維や高分子繊維の新しい展開に向けた革新技術開発
3. 学会等名 名古屋大学協力会「研究シーズ提案」セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入澤寿平，梅本晃佑，新竹礼佳，田邊靖博
2. 発表標題 熱分解処理リサイクル炭素繊維の損傷要因とその特徴から考える再利用方法に関する検討
3. 学会等名 学振117委員会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 既存繊維の高付加価値化を目指した応用技術開発
3. 学会等名 福井大学繊維・マテリアル研究センター研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梅本 晃佑, 入澤 寿平
2. 発表標題 弾性率が異なる炭素繊維に対する熱分解リサイクル処理時での損傷比較
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 サステナブルに貢献する炭素繊維およびCFRP開発
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 入澤寿平
2. 発表標題 既存繊維材料を革新する繊維材料開発
3. 学会等名 繊維学会関東支部2020年度講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 繊維及び繊維の製造法	発明者 入澤寿平, 山本徹也, 吉良亘平	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-135734	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------