

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2013～2017

課題番号：25220914

研究課題名(和文) 熱可塑CFRPの直接その場成形プロセスの解明と実用展開

研究課題名(英文) Process Clarification and Practical Realization of Direct In-situ Processing Method of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics

研究代表者

石川 隆司 (ISHIKAWA, Takashi)

名古屋大学・ナショナルコンポジットセンター・特任教授

研究者番号：90358630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 177,800,000円

研究成果の概要(和文)：熱可塑樹脂テープと炭素繊維束を直接含浸・積層し、炭素繊維強化複合材を成形する手法(直接その場成形法)の提案、その各過程の基礎現象の解明、さらに実用に向けた評価法の確立を行った。レーザー加熱による直接その場成形法実証簡易模型を製作し、含浸過程の解析、成形条件の最適化を行い、簡易模型で製作した複合材が熱プレス機で製作した複合材と同等の曲げ強度が得られることを実証した。また、飛翔物の衝突により生じる複合材の挙動を定量的に解析するための高速度3次元計測手法を確立し、樹脂と繊維の界面の接着力、樹脂の特性が衝撃挙動に与える影響を調査し、界面接着強度を向上させる新たな繊維の表面処理手法の目途が立った。

研究成果の概要(英文)：An in-situ forming technique of carbon fiber reinforced thermoplastic (CFRTP) composites is studied, in which impregnation and lamination processes are operated simultaneously in a single manufacturing process. For this purpose, a manufacturing device which consists mainly of a diode laser and a compaction roller is developed. The results show that the bending modulus and strength of CFRTP fabricated by the present manufacturing device are as high as the ones obtained by a conventional hot press machine. A three-dimensional visualization method with high-speed stereo cameras is developed to analyze the deformation dynamics of CFRTP during the impact fracture. The obtained results suggest that the interfacial adhesion between carbon fiber (CF) and resin, and the property of resin strongly affect the impact fracture processes. Based on this observation, a new surface treatment for CF improving the impact strength is proposed for future application.

研究分野：複合材料

キーワード：複合材料・物性 航空宇宙工学 炭素繊維強化熱可塑樹脂 テープレイスメント 衝突破壊

### 1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化複合材料(CFRP)は、同じ重量の構造用鋼と比較して約 10 倍の強度があり、耐食性にも優れるため、製品のエネルギー効率の向上や寿命の拡大に寄与し、持続可能社会に不可欠の材料として期待されている。しかしながら、高強度な CFRP は、素材となるプリプレグ(樹脂を予め染みこませた繊維のシート)や成形設備であるオートクレーブ(高温高压でプリプレグを硬化させる釜)が高価であり、かつ、製作に長時間を要するので、製品が高価なものになってしまう。また、リサイクル性も悪く、オートクレーブのサイズの制限により実用的な製作可能な最大サイズにも限界がある。

### 2. 研究の目的

低コストでリサイクル可能な CFRP の成形法として、プリプレグやオートクレーブを用いず、熱可塑樹脂(加熱により柔らかくなる樹脂)テープと炭素繊維(CF)束を直接、最適方向へ積層し、加熱・加圧、硬化を行う手法(直接その場成形法)を提案し、各プロセスの基礎現象を解明し、さらに実用に向けた評価法を確立する。そして、この方法における、繊維や樹脂の熱伝導、樹脂同士の融着、樹脂の繊維への含浸や、ポイド(気泡)の発生、放出を含むマクロからミクロに至る熱可塑 CFRP(CFRTP)の成形プロセスを解明する。また、成形条件やポイド、繊維配置等のミクロ、メゾレベルの内部構造と CFRTP の強度の関係や超高速現象である CFRTP の破壊プロセスを解明する。これらの現象の解明により、低コスト CFRTP を高強度にするための最適な成形条件と内部構造を探求することを目的とする。

### 3. 研究の方法

直接その場成形法の実現可能性を調べるために、主要部分を抽出した簡易モデルを製作し、レーザーパワー、加圧、送り、繊維や樹脂の種類や厚さ等の成形条件や内部構造と材料中のポイドや材料の強度等の関係を調べる。ポイドの生成、放出に関しては、デジタル顕微鏡等により観察評価する。

衝撃破壊試験においては、高速ビデオカメラやドップラー速度計測装置(PDV)を用いた観察や数値シミュレーションにより高速衝突時の動的挙動を解析し破壊機構を解明する。得られた結果を分析し、耐衝撃破壊特性の改善等 CFRTP を高強度にするための最適な成形条件、内部構造を科学的に明らかにする。

### 4. 研究成果

#### 4.1 直接その場成形法の実現可能性評価および CFRTP の成形プロセスの解明

半導体レーザーを熱源とする簡易モデル(L-TP)を図 1 に示す。熱可塑樹脂テープと炭素繊維(CF)束またはプリプレグテープをボビ

ンから供給し、レーザーによる加熱と加圧ローラーによる加圧により樹脂を CF に含浸、積層またはプリプレグを積層する。ズームホモジナイザーにより、出力されるレーザー照射長さや幅が制御され、かつ矩形照射面内のパワー密度が一様となるよう調整されている。

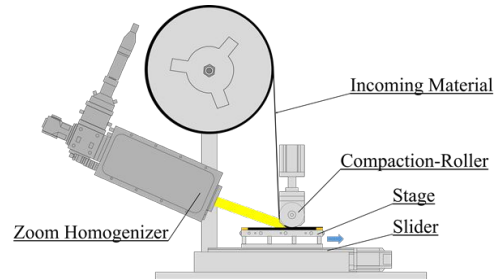


図 1. 半導体レーザーを熱源とする簡易テーププレースメント機モデル

積層性能に関して、ポリアミド樹脂(PA6)と CF から構成されるプリプレグテープから CFRTP 積層板を製作し、レーザーパワーなどの成形パラメータがポイドの発生と各層の融着具合、積層板の曲げ強度などへ与える影響を調査した。ここでは、CF が一様分布した断面構造(U 型)と CF の束が周期的に配置された断面構造(B 型)を持つ 2 種類のプリプレグを用い、その影響も調べた。比較のため、既存の高温ガスによる加熱装置を備えた自動積層装置(G-TP)を用いて、同様の調査を行った。

L-TP では、レーザーパワーのある範囲内では、パワーの増加に伴って成形された材料の強度は増加するが、その範囲を超えると PA6 が気化し、積層板の強度が減少する。G-TP でも同様に、ガス流量のある範囲内では、流量の増加に伴い、強度が増加するが、その範囲を超えると、過度な樹脂流動により積層板の成形が困難となる。また、L-TP、G-TP の最適条件において成形した積層板に関して、従来法である熱プレス機(HP)により成形した積層板と曲げ強度に関して比較すると、L-TP 材、G-TP 材 とともに、U 型では HP 材の 80% 程度、B 型では HP 材の 60% 程度となった。B 型において HP 材は十分な加熱、加圧により CF が層間へ入り込んでいた。

含浸プロセスの原理実証実験のため、加圧ローラー部をレーザービームが透過するガラスで製作したシステムを構築した。図 2 にその概略図を示す。本実験系では、ガラスローラーを使うことで、レーザーエネルギーは直接加圧領域に伝送される。このため、ローラー加圧幅とレーザー加熱幅を独立に変化させることが可能である。

まず、CF が半導体レーザーにより加熱される数百ミリ秒での加熱・冷却過程を実験および数値シミュレーションにより調べた。シミュレーションでのレーザー光の実効吸収率は、CF をランダムに配置したモデルで光

線追跡を行い統計的に評価した。その値を用いてCF束の1次元熱伝導計算を行い、実験データを概ね再現できることを確認した。図3に示すように、加熱終了時(0.3s)の表面温度は、異なる12試料での平均で612.5Kとなるが、CF束内のCF体積含有率の違いにより100K程度ばらつきが存在する。実効反射率(Reflectivity:27%)を用いた数値計算結果は、実験で得られたばらつき内で昇温過程を比較的良好に説明できていることが分かる。完全吸収(Reflectivity:0%)を仮定した計算の場合、ばらつきは変わらないが、実験結果を過大に見積もる傾向にあり、実効反射率を用いて評価することの妥当性を示している。

ガラスローラー系でPA6テープとCF束を重ね合わせた供試体で、レーザーパワーなどをパラメータとして体系的な実験を行い、部分的にはあるが、その場合浸が可能であることを確認した。供試体断面内で一様な含浸形態が得られる最適作動条件パラメータの詳細な探索がさらに必要である。

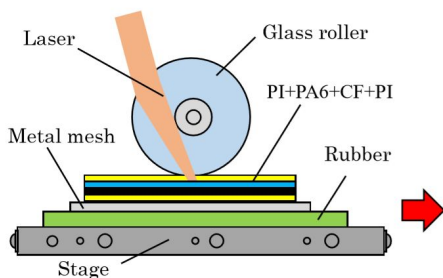


図2. ガラスローラーによるその場合浸システム

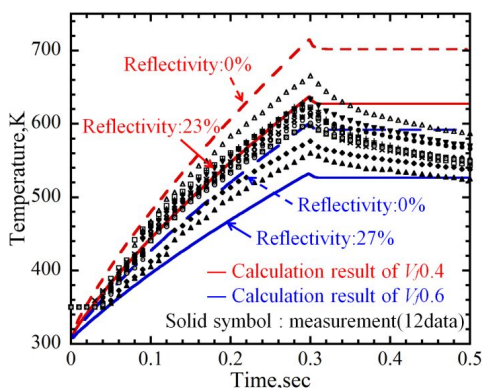


図3. 表面温度履歴の実験と計算の比較

最後に、図1の装置を用いて、PA6テープとCF束を直接その場合浸・積層成形を行った。含浸・積層パラメータとして、レーザーパワー、ローラー加圧力、テープ送り速度の他に、レーザー照射長さ、レーザー照射角度、炭素繊維束中のサイジング剤の処理の有無などを考え、それらが含浸に与える影響について調べた。ただし、第1層はB型プリプレグテープとした。

CFは通常、界面強度の向上や取り扱いを容易にするためにサイジング剤が塗布されている。このサイジング剤によるCF間の拘束をなくし、ある程度分散した状態にすることで、含浸性の向上を期待し、その影響を調べた。その結果、基本的には、サイジング剤を除去すると、含浸性が高くなることが分かった。また、高レーザーパワーでは、サイジング剤が気化するほどCF表面が高温となるため、サイジング剤の事前除去を必要としないことも分かった。したがって、CF表面のサイジング剤は気化するが、樹脂の気化は無視できる程度となるレーザーパワー条件を設定することで良好な含浸性が得られる。

その他の含浸・積層パラメータについても装置の可動範囲内において、最適条件を見つけ、直接その場合浸・積層成形を行った。テープ送り速度は1.8m/minとし、B型プリプレグ上にPA6テープ、CF束の組を20層含浸・積層した。比較のためHPでも同様な積層板を製作し、直接その場合浸・積層成形材が、HP材と曲げ剛性、強度とも同等の結果を得た。定量的な数値目標として、テープ送り速度1.0m/min以上で含浸・積層し、強度をHP材の7割以上とすることを目標としていたので、その目標は達成できた。CF束の一様性、CF束とPA6テープの積層位置の調整や積層中にレーザー位置やレーザーパワーの適切な制御を行うことにより、さらなる高強度材料の成形が期待できる。

安定的に高品質なCFRP製品を製造するために、成形から性能評価までを容易かつ短時間で予測できるツールを提供する必要がある。有限要素解析を用いて、直接その場合浸・積層材の高品質化を目指し、含浸・積層過程解明のため数値シミュレーションに着手した。

#### 4.2 CFRTPの破壊プロセスの解明

飛翔物の衝突によりCFRTPに生じる挙動を定量的に解析するために、高速度ステレオビデオカメラシステムを用いた高速度3次元計測手法を確立した。

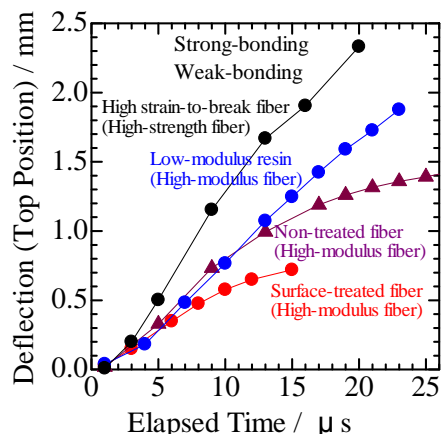


図4. 様々な組成のCFRPの衝撃変形挙動

図4に様々な組成のCFRPに対する衝撃変形挙動の比較を示す。表面処理(Surface-treated; UV オゾン処理にて、含酸素官能基付与)の有無のグラフを比較すると、表面処理をしない場合、界面強度が低下し、たわみ変形速度が大きくなり、破壊時の変形量は大きくなった。低弾性率の樹脂(Low-modulus resin)や破壊ひずみが大きな繊維(High strain-to-break fiber; 低弾性率)を用いた場合も、たわみ変形速度と破壊時の変形量は大きくなった。これらからCFRTPの構成要素であるCFの特性、界面の接着力、マトリックス樹脂の特性が衝撃挙動に大きな影響を与えることを見だし、CFRTPのたわみが大きいほど衝突飛翔体の運動エネルギーを低減できることを高速3次元計測から実証した。また、厚さ数mmの脆性材料を10 $\mu$ m程度の薄い延性材料(積層化剤)を用いて積層化することで、壊滅的な破壊を抑制できることも見いだした。

直交繊維強化CFRTPと一方向繊維直交積層強化CFRTPの比較では、一方向繊維直交積層強化CFRTPのたわみが小さいことが、3次元計測から確認できた。貫通限界速度はたわみによるエネルギー散逸の寄与が大きく、繊維と比較して一方向直交積層はたわみ難いため、貫通限界速度が低くなったと考えられる。

熱処理、UV オゾン処理、シランカップリング処理の表面処理を施したCFとPA6樹脂との界面剪断強度を調べた。UV オゾン処理を施すことで界面剪断強度が増加した。極性力成分ならびに表面自由エネルギーが増大し、極性力成分の増加によりPA6とCFとの間で水素結合が増加したことが考えられる。シランカップリング処理は表面自由エネルギー、極性力成分ともに、熱処理と同程度であるにもかかわらず、界面剪断強度が増加した。マトリックス樹脂の含浸過程でCF上シランカップリング剤がPA6と化学結合した可能性が示唆される。

熱処理およびUV オゾン処理を施した直交繊維強化CFRTPの高速衝撃試験で、貫通限界速度ならびに3次元計測から求めた試料のたわみによって散逸したエネルギーを調べた。UV オゾン処理を施した界面剪断強度が高い、つまりマトリックスと繊維との接着力が大きいCFRTPではたわみによるエネルギー散逸が少なく、結果として貫通限界速度が低くなった。しかし、破片として飛散する量は大きく減少した。衝突痕・貫通痕の形状が異なることから、破壊の様式が変わったためと考えられる。

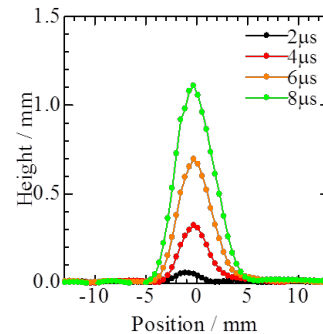
繊維/樹脂間の界面接着力がCFRTPの耐衝撃特性に与える影響を検討した。サイジング剤を除去したCF(表面官能基あり)と、さらに含酸素官能基を除去したCF(表面官能基なし)の2種類のCFを用い、PA6をマトリックスにしたCFRTPと比較のため特性の異なる4

種類のエポキシ樹脂(EP)をマトリックスとするCFRPを製作した。表1に表面官能基ありCFを用いた複合材料の曲げ強度と曲げ弾性率を示す。表1より、マトリックス樹脂の相違が、複合材料の準静的特性に影響していることが分かる。そこで、衝撃破壊試験においては、複合材料の強度と弾性率のいずれもがCFRTPと比較的類似しているEP-AをマトリックスとするCFRPと比較する。

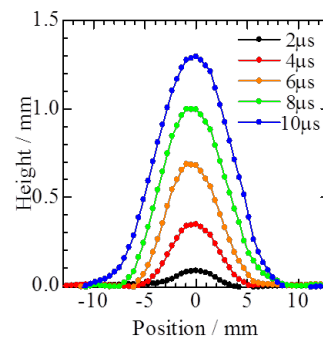
表1. 複合材のマトリックス樹脂の種類が曲げ強度と曲げ弾性率に与える影響

樹脂	強度 [MPa]	弾性率 [GPa]
PA6	705	65
EP-A	987	60
EP-B	1019	62
EP-C	944	45
EP-D	397	42

一段式ガス加速装置を用いて、70mm $\times$ 70mm複合材試料に、直径4mmの鋼球を衝突させ、3次元計測法で鋼球の衝突に伴う試料の変形を定量的に計測した。図5に3次元計測結果の例を示す。短時間に生ずる変形の様子が高精度に捉えられている。また、CFRPの方が変形が大きいことが確認できる。



(a)



(b)

図5. 鋼球の衝突による複合材の変形の3次元計測結果例 (a) CFRTP、(b) CFRP

表2は、強度と弾性率に対する官能基の有無の影響を官能基ありの値を100%として示しており、CFRTPは、官能基の影響を大きく受けることが推察される。

表 2 . 強度と弾性率に対する官能基の影響

樹脂	官能基	強度 [%]	弾性率 [%]
PA6	有	100	100
	無	79.2	109.6
EP-A	有	100	100
	無	86.9	95.6

表 3 . エネルギー散逸量と試料飛散量に対する官能基の影響

樹脂	官能基	I 補片 - 散逸量 [J・cm <sup>2</sup> /g]	試料飛散量 [g・cm <sup>2</sup> /g]
PA6	有	35.2	0.076
	無	36.2	0.068
EP-A	有	35.9	0.115
	無	36.2	0.078

表 3 より樹脂の違いおよび官能基の有無によるエネルギー散逸量に大きな違いはないが、飛散量は、官能基ありの CF を用いた CFRP のみ大きいことが分かる。熱硬化性樹脂の EP と比較して、熱可塑性樹脂の PA6 では、CF 表面の官能基の化学反応が少なく、表面官能基の有無に伴う接着強度の差が小さいことに起因していると考えられる。また、CF とマトリックス樹脂との接着性をフラグメンテーション法で評価した。含酸素官能基あり CF の場合、PA6 との接着強度は EP との接着強度の約 50%にまで低下した。この値は官能基なし CF との接着強度と同程度であり、接着性が良いとは言えない。そこで、ある種のシランカップリング剤で CF を表面処理すると含酸素官能基あり CF よりも接着強度が向上した。化学結合あるいは化学結合的な力が働いていると推察している。

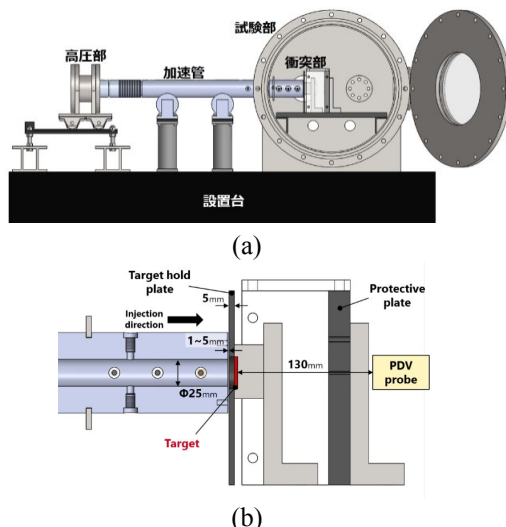


図 6 . 衝撃強度評価装置

(a) 高速飛翔体発射装置、(b) 衝突部拡大図

また、CFRTP に高速物体が衝突する際には、

物体の貫通による破壊に至らずとも、衝突により発生した衝撃波の反射により生ずる膨張波により、CFRTP 内部ではく離破壊(スポール破壊)が生ずる可能性がある。スポール破壊が生じると、膨張波が再度圧縮波として裏面に向かって伝播し、速度の上昇を誘起するので、裏面速度を計測することにより、スポール破壊の有無や破壊強度を見積もることができる。そこで、図 6 に示すような、裏面速度計測にドップラー速度計測装置(PDV)を採用した衝撃強度評価装置を開発した。高速飛翔体発射装置は試料に衝突させ衝撃波を発生させる衝突体を加速する。PDV により高速域の速度が精度良く計測でき、スポール強度の定量評価法を確立した。この装置を用い、CFRTP 積層材のスポール強度を調べたところ、PA6 単体の 50%以下となった。成形時に生じたポイド等により強度が低下したと考えられる。

### 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 9 件)

[1] T. Yamamoto, K. Uematsu, T. Irisawa, Y. Tanabe: Controlling of the Interfacial Shear Strength between Thermoplastic Resin and Carbon Fiber by Adsorbing Polymer Particles on Carbon Fiber Using Electrophoresis, Composites Part A, 88, 2016, pp. 75-78. 【査読有】

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.05.021>

[2] A. Sasoh, T. Imaizumi, A. Toyoda, T. Ooyama: In-Tube Catapult Launch from Rectangular-Bore Aeroballistic Range, AIAA Journal, 53(9), 2015, pp. 2781-2784. 【査読有】

<https://doi.org/10.2514/1.J053540>

[3] K. Sekine, T. Kumazawa, Y. Tanabe: Influence of Joining Interlayer on Impact Damage to Laminated Boron Carbide Ceramics, International Journal of Applied Ceramic Technology, 12, 2015, pp. 1217-1229. 【査読有】

<https://doi.org/10.1111/ijac.12342>

〔学会発表〕(計 41 件)

[1] 吉水大介, 山下雄輝, 市原大輔, 岩川輝, 佐宗章弘: 高速衝突に対する CFRP のスポール破壊強度評価, 平成 29 年度衝撃波シンポジウム, 2018.3.7-9, 仙台市.

[2] 名波則路, 関谷輝, 竹並浩輝, 池田忠繁, 石川隆司: 直接その場成形法における CFRTP の機械的性質に及ぼす因子調査, 第 59 回構造強度に関する講演会, 2017.8.3-5, 福井市.

[3] T. Kawasi, T. Irisawa, Y. Tanabe et.al.: Influence of Matrix Resin on Impact Resistance of CFRP by a Small Sphere,

ISSW31, 2017.6.9-14, Nagoya.

[4] 竹並浩輝, 池田忠繁, 酒井武治, 石川隆司: レーザー及びガス加熱による AFP で製作した CFRTP 積層板の材料特性比較, 第 8 回日本複合材料会議 (JCCM-8), 2017.3.16-18, 東京.

[5] 浅井脩作, 竹並浩輝, 酒井武治, 池田忠繁, 石川隆司: 半導体レーザーによる一方向炭素繊維テープへの熱可塑性樹脂含浸法の開発, 第 53 回日本航空宇宙学会中部・関西支部合同秋期大会講演論文集, 2016.11.25, 名古屋市.

[6] T. Ikeda, T. Sakai, Y. Fujii, T. Sato, A. Yokosu, S. Asai, H. Takenami, M. Arai, T. Ishikawa, K. Moriya: R&D activities on automated fiber placement technology at Nagoya University, 17th US-Japan Conference on Composite Materials, 2016.8.1-2, Sapporo.

[7] 横洲理厚, 藤井保成, 浅井脩作, 市川雄大, 酒井武治, 池田忠繁, 石川隆司: 半導体レーザーによる熱可塑性 UD プリプレグの非常加熱応答特性, 第 7 回日本複合材料会議 (JCCM-7), 2016.3.16-18, 京都市.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://structure.nuae.nagoya-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石川 隆司 (ISHIKAWA, Takashi)

名古屋大学・ナショナルコンポジットセンター・特任教授

研究者番号: 90358630

### (2) 研究分担者

名波 則路 (NANAMI, Norimichi)

日本大学・理工学部・助手

研究者番号: 20755524

佐宗 章弘 (SASOH, Akihiro)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号: 40215752

池田 忠繁 (IKEDA, Tadashige)

中部大学・工学部・教授

研究者番号: 40273271

仙場 淳彦 (SENBA, Atsuhiko)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号: 60432019

田邊 靖博 (TANABE, Yasuhiro)  
名古屋大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 70163607

酒井 武治 (SAKAI, Takeharu)  
鳥取大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 90323047

(3) 連携研究者  
なし

(4) 研究協力者  
吉水 大介 (YOSHIMIZU, Daisuke)