

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業  
「CNT/CNFを活用した複合材料製成型の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成24年 3月

委託者 中部経済産業局

委託先 一般財団法人ファインセラミックスセンター

## 目 次

第1章	研究開発の概要	1
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	3
1-3	成果概要	7
1-4	当該研究開発の連絡窓口	9
第2章	SiC-CNT添加プリプレグ材料の開発	10
2-1	高粘度樹脂への分散性改善	10
2-2	SiC-CNT粒子適正化改善	10
2-3	SiC-CNT添加プリプレグ材料の試作	16
第3章	電界紡糸CNF不織布の開発	25
3-1	電界紡糸条件及び焼成条件の適正化改善	25
3-2	電界紡糸CNF不織布の試作	27
3-3	不織布の成形性評価	28
第4章	複合材料製成形型成形加工	30
4-1	積層板成形評価	30
4-2	成形型の耐久性評価	36
4-3	モデル成形型の試作	40
第5章	複合材料製成形型二次加工	42
5-1	加工装置の導入	42
5-2	加工性評価	43
第6章	特性評価	53
6-1	構造状態観察	53
6-2	物性取得	55
第7章	プロジェクトの管理・運営	64
7-1	進捗管理・物品管理	64
7-2	研究開発委員会の開催	64
第8章	全体総括	65
8-1	複数年の研究開発成果	65
8-2	研究開発後の課題	67
8-3	事業化展開	67
	参考文献	68

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### 1-1-1 研究開発の背景・研究目的

炭素繊維を強化繊維とする樹脂系複合材料は、金属材料に比べ比強度・比剛性に優れ、疲労強度・耐腐食性にも優れることから、航空機の軽量化（燃費向上）、乗客の居住性向上を可能にするため、今や主要な航空機構造材料として位置付けられている。また、この素材である炭素繊維は、日本が世界シェアの7割を占めており、さらに複合材料構造部材において、Boeing787の主翼、胴体を担うなど、世界の航空機産業の中で確たる地位を占めている。航空機の部品点数は、自動車の約100倍と言われ、Boeing787等の大型機に比べて生産機数が多くなる中小型機では、多くの部材を多量に効率良く生産する技術を確立していくことが必須である。

このためには、複合材料部材を製造する上で重要な位置付けにある複合材料製成型の長寿命化等を図る必要がある。複合材料製成型は、軽量で熱寸法安定性に優れることから複雑形状の部材成形に適し、多用されているが、現状の複合材料製成型は、部材成形硬化の繰返し使用におけるサーマルサイクルにより、樹脂と炭素繊維の熱膨張差が起因したクラックの問題が顕在化しており、長期使用に課題がある。そこで、本研究開発により、長寿命化等に対応した複合材料製成型による複合材料部品の生産技術の確立に取り組むこととする。

#### 1-1-2 研究目標

本研究開発では、長寿命化等に対応した複合材料製成型を作り出すために、一つ目の手段「成型型素材層内対策」として、高度に制御された炭化ケイ素（SiC）粒子を表面分解法によりカーボンナノチューブ（CNT）化した粒子（SiC-CNT）とし、これを樹脂に均一分散させた成型型素材（プリプレグ材料）化する技術を確立する。二つ目の手段「成型型素材層間対策」として、プリプレグ層間に適用する電界紡糸法によるカーボンナノファイバー（CNF）を開発する。図1-1-2-1に示すように炭素繊維層内にナノサイズであるSiC-CNTを添加するとともに、層間に電界紡糸法で形成されたCNF不織布を挿入することでクラックを抑制する複合材料製成型を開発し、図1-1-2-2に示すように最終的には成型型の寿命を2倍以上とする。また、SiC-CNT、CNFが添加・挿入された積層板の賦形・オートクレーブ硬化性、切削・穴明け加工性及び積層板特性の評価を実施し、本研究開発の実現化を図る。

本年度は、3ヶ年研究計画の最終年度として、技術分野として、成型型用成型素材開発（SiC-CNT添加プリプレグ材料、電界紡糸CNF不織布）、開発材料の成形加工性及び二次加工性評価並びに物性評価の観点で平成21、22年度において得られた知見を元に研究開発を実施する。

また、研究開発は素材系・成形加工系・二次加工系の専門別に加え、大学・公的研究機関が参画した共同体を形成して、適正な評価のものに遂行するとともに、エンドユーザー等の立場でアドバイザーが加わることにより、効率的かつ円滑に実施する。

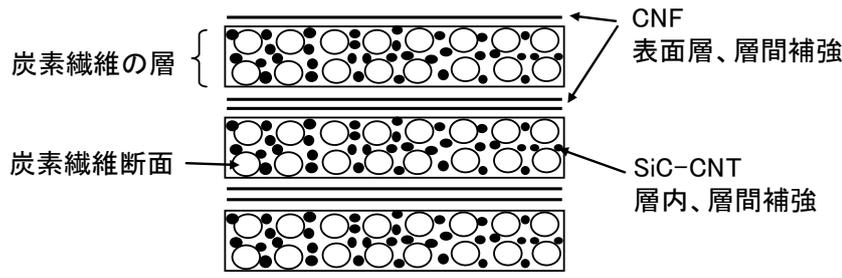


図 1-1-2-1 型成形素材への CNT、CNF 適用

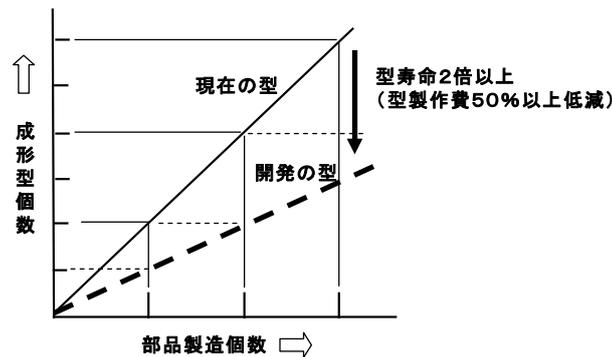


図 1-1-2-2 最終目標値

### 1-1-3 実施内容

#### (1) SiC-CNT 添加プリプレグ材料の開発

成形型素材層内対策として、SiC-CNT 粒子の均質化及び高粘度樹脂への分散性の改善を実施し、SiC-CNT 粒子を対樹脂重量比で添加率 5%以上を目標とするプリプレグ材料を開発する。(担当：三菱レイヨン株式会社、国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所、一般財団法人ファインセラミックスセンター)

#### (2) 電界紡糸 CNF 不織布の開発

成形型素材層間対策としてプリプレグ層間に適用するため、ファイバー形状、分散及び厚み等が均一となる電界紡糸 CNF 不織布を開発する。(株式会社前田技研、株式会社豊田自動織機、国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所)

#### (3) 複合材料製成形型成形加工

アドバイザーである三菱重工業株式会社の助言等を得ながら、試作された SiC-CNT 添加プリプレグ材料及び電界紡糸 CNF 不織布のオートクレーブ硬化による積層板の成形加工性の評価を行う。(株式会社フジワラ)

#### (4) 複合材料製成形型二次加工

アドバイザーである三菱重工業株式会社の助言等を得ながら、成形硬化された積層板の二次加工性の評価を行う。(玉川工業株式会社)

(5) 特性評価

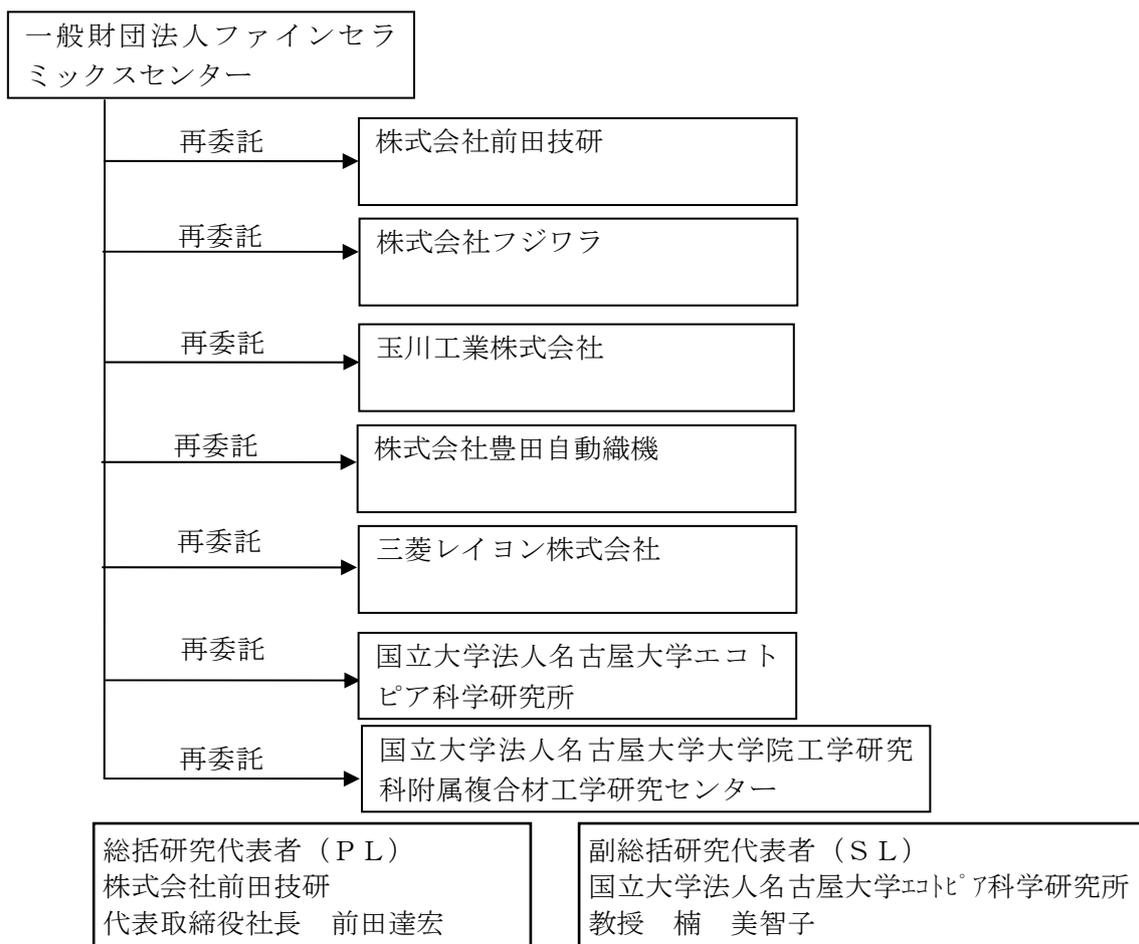
クラック抑制効果の定量化のため、平成22年度事業の成果を踏まえ、成形硬化された積層板の諸特性を評価する。(国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所、国立大学法人名古屋大学大学院工学研究科附属複合材工学研究センター、一般財団法人ファインセラミックスセンター)

(6) プロジェクトの管理・運営

各研究において研究開発が計画通りに進められるように進捗状況を把握するとともに、再委託先の連携等の調整を図る。機械装置の発注、導入及び研究開発委員会の開催を行うことにより、研究開発が円滑に進むよう調整する。また、各機関からの成果報告に基づいて成果報告書のとりまとめを行う。(一般財団法人ファインセラミックスセンター)

1-2 研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

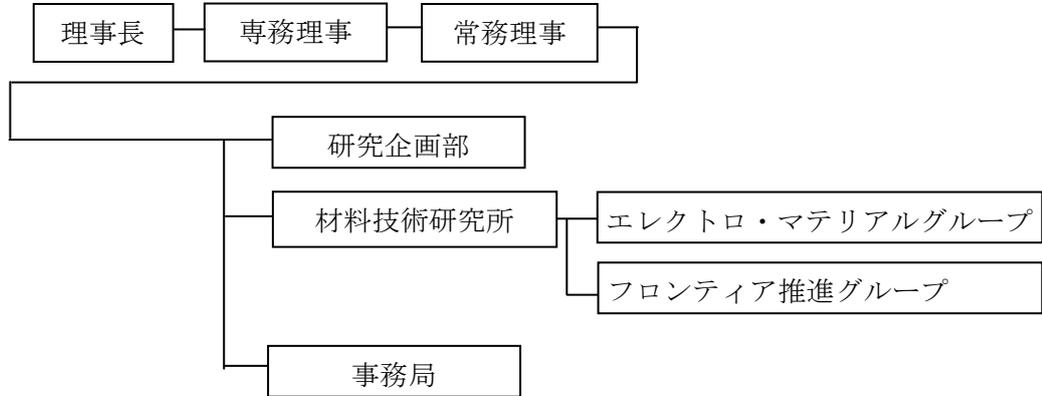
1-2-1 研究組織



1-2-2 管理体制

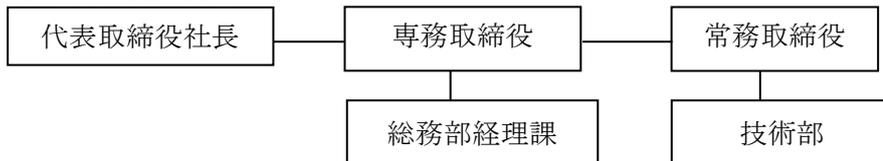
(1) 事業管理者

一般財団法人ファインセラミックスセンター

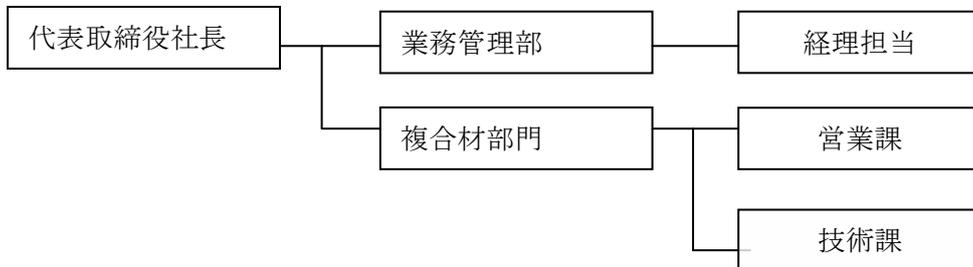


(2) 再委託先

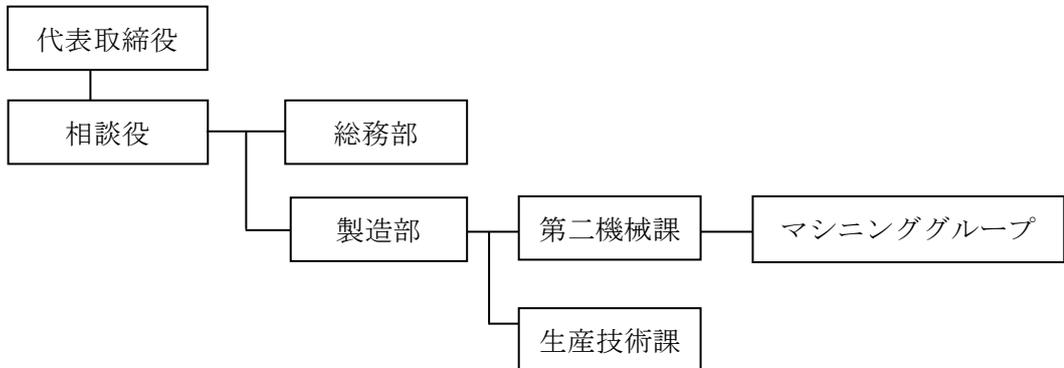
株式会社前田技研



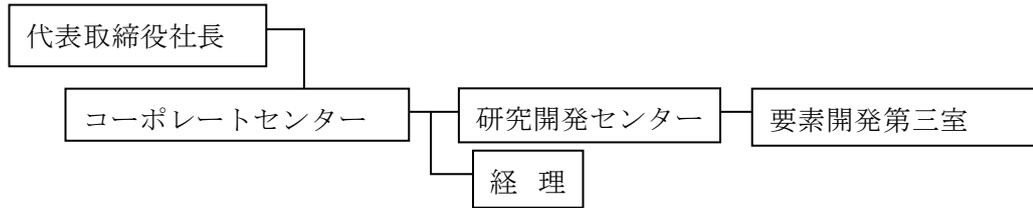
株式会社フジワラ



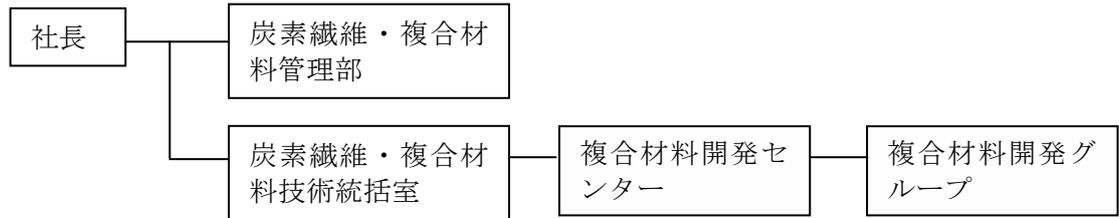
玉川工業株式会社



株式会社豊田自動織機



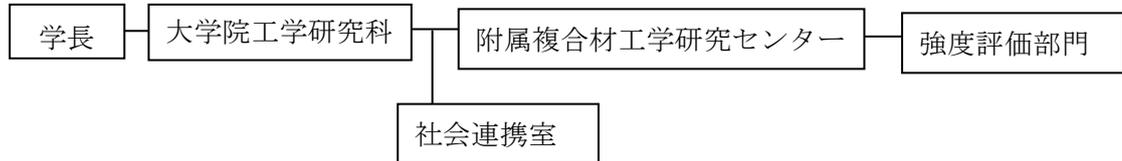
三菱レイヨン株式会社



国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所



国立大学法人名古屋大学大学院工学研究科附属複合材工学研究センター



1-2-3 研究員氏名

(1) 事業管理者

一般財団法人ファインセラミックスセンター

氏名	所属・役職	備考
高橋 誠治	材料技術研究所フロンティア推進グループ 主席研究員	
石川 由加里	材料技術研究所エレクトロ・マテリアルグループ 主任研究員	
山本 義明	研究企画部 課長	管理員
松田 典子	事務局 係長	管理員

(2) 再委託先

株式会社前田技研

氏名	所属・役職	備考
前田 達宏	代表取締役社長	総括研究代表者
住田 悟	技術部 専務取締役	
荒木 一成	技術部 次長	
太田 克己	技術部 課長	

株式会社フジワラ

氏名	所属・役職	備考
谷口 保志	複合材部門 部門長	
吉澤 宏明	複合材部門 技術課 主任研究員	
伊藤 斉	複合材部門 技術課 研究員	

玉川工業株式会社

氏名	所属・役職	備考
村上 重彦	取締役製造部長	
水野 則義	第二機械課マシニンググループ長	
工藤 将和	第二機械課長	

株式会社豊田自動織機

氏名	所属・役職	備考
堀 藤夫	要素開発室第三室 担当課長	
久野 俊	要素開発室第三室 研究員	

三菱レイヨン株式会社

氏名	所属・役職	備考
佐野 智雄	複合材料開発センター 複合材料開発グループ 主任	
原田 行弘	複合材料開発センター 複合材料開発グループ	
牛山 久也	複合材料開発センター 複合材料開発グループ	
森 尚平	複合材料開発センター 複合材料開発グループ	

国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所

氏名	所属・役職	備考
楠 美智子	エコトピア科学研究所 教授	副総括研究代表者
乗松 航	エコトピア科学研究所 助教	

国立大学法人名古屋大学大学院工学研究科附属複合材工学研究センター

氏名	所属・役職	備考
上田 哲彦	大学院工学研究科航空宇宙工学専攻教授	
池田 忠繁	大学院工学研究科附属複合材工学研究センター 強度評価部門 准教授	
仙場 淳彦	大学院工学研究科附属複合材工学研究センター 強度評価部門 助教	

(3) 協力者

氏名	所属・役職	備考
水野 宏	三菱重工業株式会社 名古屋航空宇宙システム製作所 研究員	
山本 元弘	東海カーボン株式会社 開発戦略本部 室長	
大野 浩之	東海カーボン株式会社 研究開発部 研究員	

1-3 成果概要

本年度は、平成21年度から平成23年度までの3年間の研究開発の3年目として、これまでの研究成果を踏まえ、それぞれの開発品の改良を行うとともに、CNT/CNFを活用した複合材料製成型のモデル材を作製し、熱サイクル試験等の特性評価を行った。

成型型の、オートクレーブ成形硬化繰り返し使用を模擬した熱サイクル試験を実施し、熱サイクル数（使用回数）と成型型の寿命を決定するクラックの発生時期の関連付け評価を行った結果、クラックが発生する熱サイクル数は、SiC-CNT 粒子を重量比で5%添加したものは200サイクル、7.5%添加したものは300サイクルであった。無添加のそれが100サイクルで発生するのに対して、実験的にも論理的考察からも明確にクラックの抑制効果を確認することができた。これは、SiC-CNT 粒子のマトリックス樹脂への分散性が飛躍的に改善された等の材料適正化、動的粘弾性評価手法を屈指した成形硬化条件の適正化、論理的考察に基づく材料改良への反映など、個々の技術を効果的に組み合わせることができたためであり、これにより本開発の目標である、型寿命2倍以上を達成することができた。

1-3-1 SiC-CNT 添加プリプレグ材料の開発

平成21年度の結果を踏まえ、平成22年度は0.5 $\mu$ m $\phi$  SiC 原料粉末を採用してのCNT化を主体に研究を実施したが、0.5 $\mu$ m $\phi$  SiC-CNT 粒子に数10 $\mu$ m程の凝集塊が少量残存し、十分な成果を得る事が出来なかった。

本年度は、 $0.5\mu\text{m}\phi$ 原料粒子の単粒子化を計ると共に、生成した SiC-CNT 粒子の凝集体を解す（解砕と称する）事を検討した。原料粒子の単粒子化では、主に、粒成長処理における雰囲気圧力の最適化を行った。また、生成した SiC-CNT 粒子の凝集塊を解砕する為に、加圧解砕法を採用し、静加圧力によって粒子の繋がりを解消させて単粒子の多い  $0.5\mu\text{m}\phi$  SiC-CNT 粉末を得た。それに加えて、粒子表面に塩基性分散剤を塗布することにより、非常に分散性の良い  $0.5\mu\text{m}\phi$  SiC-CNT 粒子を得る事が出来た。

プリプレグは、予め SiC-CNT 粒子を分散させたマトリックス樹脂を離型紙上に塗工した樹脂フィルム形成し炭素繊維シートと合わせ、マトリックス樹脂を炭素繊維シートへ含浸させることで作製した。

プリプレグ作製が可能な SiC-CNT 粒子添加量は 7.5wt%程度であるが、添加量が 5wt%を超えると、炭素繊維シートに樹脂を含浸させる過程で SiC-CNT 粒子が漉し取られる割合が増加することが確認できた。

### 1-3-2 電界紡糸 CNF 不織布の開発

電界紡糸ナノファイバー不織布の製造条件について、紡出したナノファイバーの性状に影響を与えるパラメーターとして、溶液濃度、印加電圧、溶液吐出速度、紡出湿度、紡出温度が影響する事を見出し、諸条件を検討し、均一性が高く、取り扱い性の良い電界紡糸ナノファイバー不織布を得る事が出来た。この電界紡糸ナノファイバー不織布の耐炎化条件、炭化焼成条件を検討し、ひび割れ、歪み等の無い均一性の高い電界紡糸カーボンナノファイバー（CNF）不織布を得た。作製サイズについては、電界紡糸ナノファイバー不織布の段階では、装置の改良により当初の 4 倍程度まで拡大できた。同様に、電界紡糸 CNF 不織布では、炭化焼成条件の適正化および焼成治具の改善により、当初の 3 倍程度まで拡大できた。

この電界紡糸ナノファイバー不織布と炭素繊維織物を積層した成形品を試作評価した。この成型品の衝撃試験を実施した結果、電界紡糸ナノファイバー不織布を挿入することで、成型品の衝撃吸収性能（衝撃後圧縮強度で 10%アップ）が向上することがわかった。

さらに電界紡糸ナノファイバー不織布の複合材料製品の応用展開を検討するため、衝撃吸収部品である自動車搭載用クラッシュボックスのモデル試作を行った。

### 1-3-3 複合材料製成形型成形加工

試作材料の賦形性評価について、SiC-CNT 添加プリプレグ材料をハンドレイアップにより平板上に積層し、良好な賦形性を有する事を確認した。また電界紡糸 CNF 不織布についても同様に評価し、積層作業は可能であるが、延伸性のない薄膜形態を有するため破損しないよう十分注意し取扱う必要があった。

成形硬化性適正化の評価では、動的粘弾性特性試験装置を用いて硬化反応過程におけるプリプレグの粘弾性挙動を測定し、これらの値を基に試作材料に対する成形硬化条件を設定すると共に、SiC-CNT 添加プリプレグ材料および電界紡糸 CNF 不織布を組み合わせた複合材料を製作し、その品質に問題ないことを確認した。

また複合材料製成形型の耐久性について、供試体を製作のうえ熱サイクル試験を実施し評価した。熱サイクル負荷により発生する層間クラックの状況を観察した結果、クラック発生する熱サイクル数の相違から SiC-CNT 粒子無添加の場合と比較し SiC-CNT 添加プリプレグ材料を用いた成形型の耐久性は向上することを確認した。さらにモデル成形型を試作し、試作材料が問題なく適用できる事を確認した。

#### 1-3-4 複合材料製成形型二次加工

今年度は、複合材料の切削加工の最適化検討を行い、その知見に基づいて切削加工装置を設計し製造し、各種加工実験を行った。実験データのうち、粗さに関しては、研磨等二次加工を必要としないレベル (Ra3.2  $\mu\text{m}$  以下) では、全ての切断条件において殆ど問題は無く市場のニーズにマッチしていることがわかった。ただし、二次加工を必要とするレベル (Ra1.6  $\mu\text{m}$  以下) には到達しなかった。今後は切断速度を更に細分化し、粗さのランクを上げる切断条件を探求することが必要であることがわかった。

#### 1-3-5 特性評価

クラック抑制効果の定量化のため、成形硬化されたマトリックス樹脂板および積層板の諸特性を、評価方法を調査検討した上で取得し、平成21、22年度事業における取得結果等との対比を行うことにより評価した。今年度は論理的な評価を深めるために、SiC-CNT 粒子添加による熱膨張係数の変動や、内部熱残留応力の理論および数値計算などを実施した。構造状態観察では、SiC-CNT 粒子の凝集体が昨年と比較し減少していることが明らかになった。

平成22年度に引き続き論理的評価のためマイクロメカニクス解析と熱応力解析を行い、SiC-CNT 粒子の分散による剛性変化を理論的に明らかにすると共に、実際の樹脂板の試験結果に基づき、SiC-CNT 粒子の弾性率を推定した。また、SiC-CNT 粒子添加前後の樹脂板の熱膨張係数を測定した。

SiC-CNT 粒子を樹脂に分散した積層板の層間破壊靱性を評価することにより、一般的な構造材料として用いる場合の特性値の把握を行った。これらの基礎的物性評価結果、熱サイクル試験結果、および直交積層板の熱応力解析結果を総合的に考察した結果、SiC-CNT 粒子分散により、複合材料成形型の長寿命化が達成される要因となる SiC-CNT 粒子添加による熱応力低減効果が明らかになった。

### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

#### 事業管理者

一般財団法人ファインセラミックスセンター

研究企画部 課長 山本 義明 E-mail: yamamoto@jfcc.or.jp

TEL: 052-871-3500 FAX: 052-871-3599

## 第2章 SiC-CNT 添加プリプレグ材料の開発

### 2-1 高粘度樹脂への分散性改善

#### 2-1-1 分散方法の検討

SiC-CNT 粒子のエポキシ樹脂への分散方法については、昨年度検討したハイブリッドミキサーによる手法が有効であったため、本年度においても継続して本手法を適用した。

#### 2-1-2 SiC-CNT 粒子表面への分散剤の塗布

SiC-CNT 粒子のエポキシ樹脂への分散性改善の方策は、昨年度採用した JFCC・奥原氏開発の分散方法<sup>3)</sup>が最適であるとの実績により、SiC-CNT 粒子の表面に分散剤を超薄膜塗布する、と言う昨年度と同様の方法を採用することにした。

ハイブリッドミキサーにて分散剤を溶解し、その後で SiC-CNT 粒子とキシレンを追加して粒子表面への分散剤塗布操作を実施した。

分散剤塗布工程の後、大型乾燥機によるキシレン除去乾燥を行った。塗布処理直後では、キシレンと CNT 粒子が混合した泥状の形態であったが、キシレンを飛散させて乾燥後は、扁平状の薄膜片となっていた。

そのままの状態では粒子が凝集しているため、解砕作業を行い、扁平な凝集塊を無くした。その後、安全のために真空デシケータ（乾燥機）にて半日以上乾燥を行って、写真 2-1-2-1 の如く、110ml スクリュー瓶に入れて、出荷を行った。

また、分散剤塗布 0.5  $\mu\text{m}$   $\phi$  SiC-CNT 粒子は、漆黒色であり見た目は生成直後の複合粒子と見分けは付かなかった。但し、分散剤が塗布されているために、若干の付着性があり、肌などに付着すると黒色になるが、洗剤で容易に洗い落とすことが出来た。



写真 2-1-2-1 分散剤塗布試料の出荷形態

### 2-2 SiC-CNT 粒子適正化改善

#### 2-2-1 0.5 $\mu\text{m}$ $\phi$ SiC 原料粉末および SiC-CNT 粒子の調整

平成 21 年度の開発研究では、2  $\mu\text{m}$   $\phi$  SiC-CNT 粒子を使用してマトリックス樹脂へ分散を行ってプリプレグ法で CFRP 化を行ったが、CF 表面で SiC-CNT 粒子が漉し取られてしまい、CF 繊維束の内部に浸透出来ないという不満足な結果であった。その主原因は、SiC-CNT 粒子径が過大であるとの判断により、昨年度開発研究では、微小径粒子 0.5  $\mu\text{m}$   $\phi$  SiC-CNT 原料粉末の採用並びに CNT 化を主体に研究を実施したが、0.5  $\mu\text{m}$   $\phi$  SiC-CNT 粒子に数 10  $\mu\text{m}$  程の凝集塊が残存し、十分な成果を得る事が出来なかった。

本年度は、0.5  $\mu\text{m}$   $\phi$  原料粒子の単粒子化を計ると共に生成した SiC-CNT 粒子の凝集体を解す（解砕と称する）事を検討した。原料粒子の単粒子化では、主に、粒成長処理における雰囲気圧力の最適化を行った。また、生成した SiC-CNT 粒子の凝集塊を解砕する為に、

加圧解砕法を採用し、静加圧力によって粒子の繋がりを解消させて出来るだけ凝集塊が残らないように配慮した。

### (1) 実験手順と評価

#### ①SiC 原料の選択と粒成長処理

0.5  $\mu\text{m}$   $\phi$  SiC-CNT 粒子を作製するのは、原料 SiC 粉末の選択と粒成長処理によって、粒子径の狭粒度分布化と SiC 粒子の結晶性の向上、並びに粒子表面の平滑性向上、などが必要となる。そこで、まず、市販の SiC 粉末を購入し、粒子径や形状を調査して、適切な原料粉末を選択した。

この原料 SiC 粉末をまず小型黒鉛るつぼにセットし、ハイマルチ炉専用の大型るつぼ内に装着した後にハイマルチ炉（写真 2-2-1-1 参照）にセットし、実験をスタートした。



写真 2-2-1-1 JFCC ハイマルチ 10000 炉

#### ②SiC 粒子の CNT 粒子化

CNT 化試作では、シート上に粒成長後解砕された SiC 粉末を担持し、所定の櫓型黒鉛治具に挿入して高温雰囲気炉にセットした。（高温雰囲気炉を写真 2-2-1-2 に示す。）高温雰囲気炉では、所定の時間キープした上で、SiC 表面分解法による SiC-CNT 粒子を得た。<sup>1)</sup>

<sup>2)</sup> CNT 化試作の後に、試料を取り出し、TEM 観察を行った。



写真 2-2-1-2 JFCC・高温雰囲気炉

### ③走査型電子顕微鏡（SEM）観察

前記粒成長反応後の試料粉末を解砕した後に微量サンプルを 9ml スクリュー瓶に採取した。スクリュー瓶にエタノールを注入した後、分散処理をし、その直後にピペットにて分散液をとり SEM 観察用のアルミ試料台上に滴下した。その後、SEM 用試料台をホットプレート上で乾燥し、JFCC 所有の日立製作所製・電界放出型走査電子顕微鏡 S-4500 型（SEM と略称する）にて試料サンプルを観察した。使用した SEM 装置の画像を写真 2-2-1-3 に示す。



写真 2-2-1-3 JFCC 所有の SEM 観察装置

### ④X 線回折装置による結晶性評価

表面分解法による SiC 原料からの CNT を生成するには、結晶性の良い素材（粉末）からスタートする必要がある。<sup>1)</sup> そこで、粒成長処理によって生成した粉末 SiC について結晶性を評価する為に X 線回折分析（XRD）を行った。JFCC 所有のリガク製 X 線回折装置を用いて 5 種類の試料を分析した。使用した X 線回折装置を写真 2-2-1-4 に示す。



写真 2-2-1-4 JFCC 所有の X 線回折装置

### ⑤TEM（透過型電子顕微鏡）観察

生成した  $0.5\mu\text{m}\phi$  SiC-CNT 複合粒子は、非常にサイズが小さくまた CNT の結晶性を調べる必要があり、観察手段としては TEM が一番適切である。

JFCC は多くの TEM 装置を所有しているが、サンプル観察に適した JEOL 製 JEM4000FX 型

(電子銃加速電圧=400kV)のTEMを使用した。観察したTEMの外観画像を写真2-2-1-5に示す。CNT化の終了した試料から、少量のサンプルを9mlスクリュウ瓶に採取し、分散処理をした。その後、ピペットで分散液を吸い取り、TEM用マイクロメッシュ上に滴下して観察用試料とした。



写真 2-2-1-5 JFCC 所有の TEM 装置

## (2) 結果と考察

### ①SiC原料の選択と粒成長処理

原料SiC粉末として購入した試料のSEM画像を写真2-2-1-6に示す。粒子の色調は薄褐色であり形状は角張っており、また、粒子の寸法も不揃いである。特に、表面の平滑性が無いのでCNT化には向かない表面状態であると判断された。一方、改質のために粒成長処理をした試料のSEM像を写真2-2-1-7に示した。この写真では、微細な粒子は消失し、粒子の寸法も大きくなり揃ってきていた。また、表面のギザギザが無くなって、表面平滑性が良くなっている。尚、粒成長処理後の試料は、薄い緑色を呈していた。

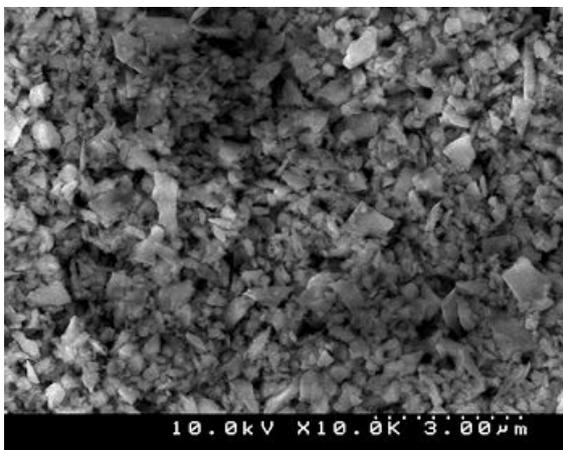


写真 2-2-1-6 購入 SiC 粉末の SEM 画像

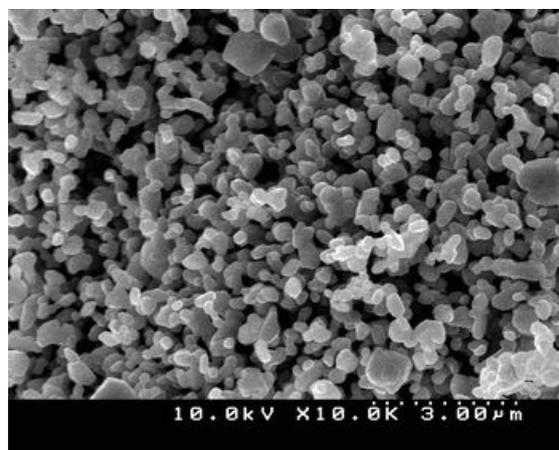


写真 2-2-1-7 粒成長 0.5 μm 品の SEM 画像

XRD データからは、粒成長処理を行ったものは半値幅が減少し、且つ、X 線強度が増加していることが判った。これは、粒成長処理によって SiC 粉末の結晶性が良くなっている事を示している。課題の凝集塊を少なくする方向において最適な原料であると判断された。

なお、平成 21 年度で使用した  $2\mu\text{m}\phi$  SiC 原料と比べると、SiC としての結晶性並びに CNT 化の容易さの点で、 $0.5\mu\text{m}\phi$  品は若干劣る傾向にある事が知られた。又後述するが、本研究における CNT 結晶性の改良に関して、今期の最後に試作を実施した所、今後の CNT 原料品質改良の可能性を見いだすことが出来た。

## ②SiC 粒子の CNT 粒子化

CNT 化処理においては、昨年度と比べ、雰囲気制御方式の適正化及び反応時間・温度の最適化を行って、より効率的な CNT 化反応を行った。更に、製作品の品質安定化のために、反応収率が出来るだけ約 55%程度になる様に反応時間と雰囲気の設定に注力した。複合粒子の製作では、CNT 化反応の後に放置冷却した高温雰囲気炉から処理後の試料を採取し、外観観察並びに秤量などを行った。試作全体の観察では、色調は通常の CNT 品の漆黒色と比べ、所謂黒色（深みの無い若干灰色を帯びた黒色）であった。また試料の反応後重量を反応前重量で割った収率値は、本年度 5 月から 11 月度までの試験品平均値は 55.4%（SiC-CNT 粒子の平均比重=1.77 と算出）であった。尚、昨年度製作した  $0.5\mu\text{m}\phi$  品の平均比重は、偶然であるが、比重=1.77 と同じ値であった。

試作した試料を採取して、CNT 部分の結晶性などを TEM 観察し、写真 2-2-1-8 に示した様に  $0.5\mu\text{m}$  品の粒子の極表面の画像を得た。写真の  $0.5\mu\text{m}\phi$  品では、まだ粒成長処理に課題があるためか、CNT 部の長さも少な目であり、 $2\mu\text{m}\phi$  品と比べ縞目模様も不揃い部分が存在する結果であった。殆ど同じ粒成長処理を行いまた同様な CNT 化処理を行いながら CNT の結晶性が劣る（異なる）のは、粒子の曲率半径の違いにあると思われる。曲率半径の小さい SiC 粒子ほど粒子表面から成長して行く CNT が隣同士で直ぐに衝突してしまい結晶が乱れ易いと考えられる。しかし乍ら、粒子の曲率半径が小さくても CNT 結晶性を向上させる事は可能であるはずである。

そこで、本年度の最後の実験として、試作した  $0.5\mu\text{m}\phi$  複合粒子試作品の一例を写真 2-2-1-9 に示す。CNT 縞模様が細くなり結晶性も良い方向にある。但し、若干含まれる凝集塊の存在は、解砕法の改良によって、更に単粒子成分を増加することが出来るので、最終的に結晶性向上と分散性向上の目標は達成出来る見通しである。

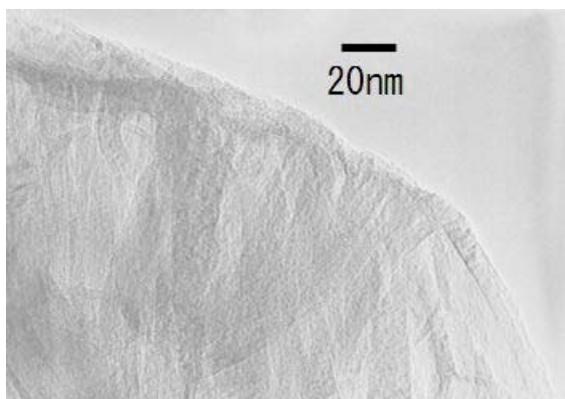


写真 2-2-1-8  $0.5\mu\text{m}\phi$  粒表面の TEM 像

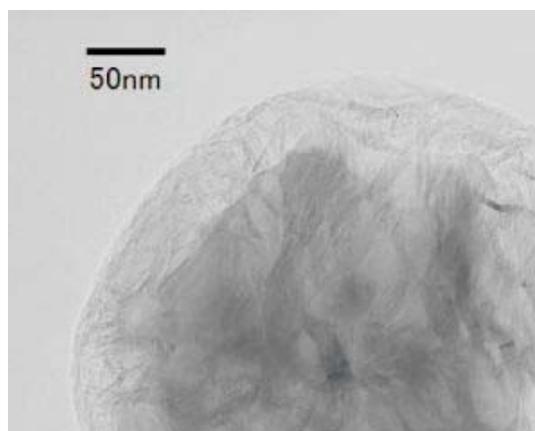


写真 2-2-1-9 複合粒子の一例

今後は、粒成長処理の改良と共に、CNT 化反応の微調整も詳細に行い、より良い表面分解反応（CNT 化）が出来る様検討したい。

### （3）まとめ

本年度事業の主目的である  $0.5\mu\text{m}\phi$  SiC-CNT 粒子を製作したが、昨年度開発の  $0.5\mu\text{m}\phi$  品と比べ、粒成長処理の適正化が実り、CNT 化処理に適した原料 SiC 粉末を得ることが出来た。また、CNT 縞目模様を有する結晶性に優れた粒子を開発出来た。しかし乍ら、詳細に観察してみると、一昨年度の  $2\mu\text{m}\phi$  品と比べ、若干結晶性において劣る所があり、今後は、改良して更に良質な  $0.5\mu\text{m}\phi$  SiC-CNT 粒子の生成を行いたい。

#### 2-2-2 SiC-CNT 粒子の解砕作業と篩分け

前項で述べた SiC-CNT 粒子は、昨年度の課題として、高温度で反応した為に若干粒子同士が結合しているものもあり、解きほぐし（「解砕」と言う）が必要となる。そこで、本年度初期には、メノウ乳鉢を使用して解砕作業を行った。但し、解砕作業は手作業である為に、一部、未解砕部分が残留している事が考えられ、新しく解砕方法の検討を行い、金型とハンドプレスによる静加圧法での加圧解砕処理を行った上で  $60\mu\text{m}$  篩を使用して篩通しを行う、と言う新しい手法を開発した。

今年度の凝集塊改善策として、SiC-CNT 粒子の凝集塊が少ない原料を採用したこと、更には、上記の加圧解砕法を採用することで凝集塊を破壊すること（加圧解砕）、などの効果で凝集性の改良された SiC-CNT 粒子を得ることが出来た。

### 2-3 SiC-CNT 添加プリプレグ材料の試作

SiC-CNT 添加マトリックス樹脂は、予め SiC-CNT 粒子を分散させた液状樹脂を用いることで調製した。プリプレグは、マトリックス樹脂を離型紙上に塗工した樹脂フィルムと炭素繊維シートを合わせ、マトリックス樹脂を炭素繊維シートへ含浸させることで作製した。SiC-CNT 粒子の添加量は 5wt% 添加より多く添加すると、炭素繊維シートに樹脂を含浸させる際に多くの SiC-CNT 粒子が濾し取られることが確認された。これを鑑み試作した SiC-CNT 添加プリプレグの SiC-CNT 粒子の添加量は 0wt%、5wt%、7.5wt% とした。作製したプリプレグは、成形を行うため株式会社フジワラへ発送した。

#### 2-3-1 SiC-CNT 添加マトリックス樹脂の調製

昨年度は SiC-CNT 無添加マトリックス樹脂を調製した後、SiC-CNT 粒子をマトリックス樹脂中へ分散した。しかし、マトリックス樹脂の粘度が高く分散作業が非常に困難であった。このため本年度は、原料の液状エポキシ樹脂に予め SiC-CNT 粒子を分散させることで、SiC-CNT 添加マトリックス樹脂を調製した。SiC-CNT 粒子添加量は 0wt%、0.2wt、0.5wt%、5wt%、7.5wt%、10wt% とした。

いずれの SiC-CNT 粒子添加量の SiC-CNT 添加マトリックス樹脂も問題なく調製できた。しかし SiC-CNT 粒子添加量が増えるにつれマトリックス樹脂に占める固体成分が増えるため、SiC-CNT 粒子添加量を 15wt%、20wt% と増量すると、樹脂調製が非常に困難となると推測された。

##### (1) SiC-CNT 添加マトリックス樹脂調製手順

- ア) ハイブリッドミキサーを用いて液状エポキシ樹脂へ SiC-CNT 粒子を分散させた。
- イ) 前項にて調製した SiC-CNT 粒子分散エポキシ樹脂、固形エポキシ樹脂、及び硬化剤分散エポキシ樹脂をフラスコに秤量した。
- ウ) フラスコを加温しながら内容物が十分に均一になるまで攪拌した。

#### 2-3-2 マトリックス樹脂中の SiC-CNT 粒子分散状態確認

SiC-CNT 添加マトリックス樹脂中の SiC-CNT 粒子分散状態を確認するため、光学顕微鏡を用い蛍光観察した。観察結果を図 2-3-2-1、及び図 2-3-2-2 に示す。また参考として、図 2-3-2-3 に昨年度調製した SiC-CNT 添加マトリックス樹脂の観察結果を示す。

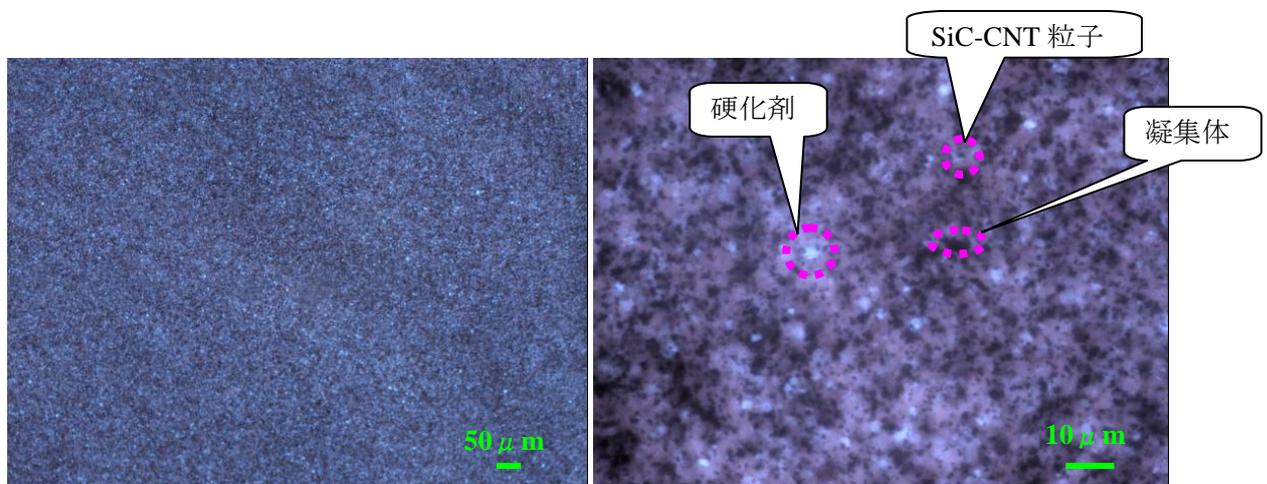


図 2-3-2-1 SiC-CNT 添加マトリックス樹脂 (添加量 : 7.5wt%)

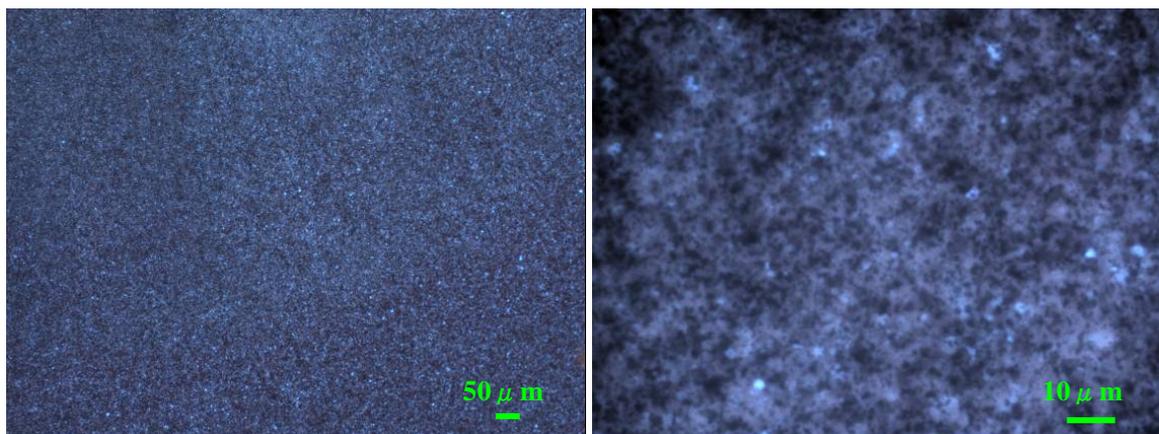


図 2-3-2-2 SiC-CNT 添加マトリックス樹脂 (添加量 : 10wt%)

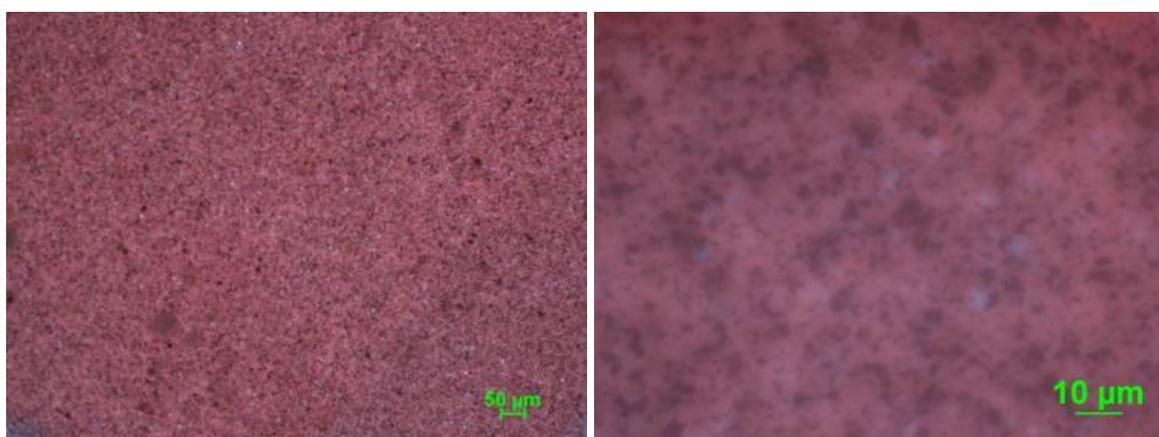


図 2-3-2-3 昨年度調製した SiC-CNT 添加マトリックス樹脂 (添加量 : 5wt%)

黒く写っているものが SiC-CNT 粒子、明るく見えている部分が硬化剤であると考えられる。本検討にて調製した SiC-CNT 添加マトリックス樹脂中の SiC-CNT 粒子分散状態はいずれの添加量でも良好であった。また昨年度調製した SiC-CNT 添加マトリックス樹脂中には  $10\mu\text{m}$  程度の凝集体が高い頻度で見られたが、本検討にて調製した SiC-CNT 添加マトリックス樹脂中には  $5\mu\text{m}$  程度の凝集体は多く見られるもののいずれもの添加量の場合も  $10\mu\text{m}$  程度の凝集体はあまり見られなかった。

### 2-3-3 SiC-CNT 添加マトリックス樹脂 三点曲げ試験

調製した SiC-CNT 添加マトリックス樹脂を以下の条件で硬化し、硬化樹脂板を作製した。これを用いて三点曲げ試験を行った。マトリックス樹脂三点曲げ試験結果を表 2-3-3-1 に示す。

#### SiC-CNT 添加マトリックス樹脂硬化条件

180°Cで2時間保持(室温から保持温度までの昇温速度は 1.7°C/min)

三点曲げ試験条件

クロスヘッドスピード：2.0mm/min

スパン／厚み比：16

サンプルサイズ：縦 60mm、幅 8mm、厚み 2mm

表 2-3-3-1 三点曲げ試験結果

SiC-CNT添加量(wt%)	0	0.2	0.5
強度(MPa)	179	175	169
CV	1.4	4.7	2.6
弾性率(GPa)	3.36	3.42	3.50
CV	1.1	0.6	0.6
破断伸度(%)	8.8	6.7	5.9
CV	15.7	10.0	5.2

SiC-CNT添加量(wt%)	5	7.5	10
強度(MPa)	154	147	134
CV	2.9	4.0	6.8
弾性率(GPa)	3.68	3.84	4.07
CV	0.5	1.1	0.4
破断伸度(%)	4.9	4.4	3.7
CV	5.1	6.0	9.9

マトリックス樹脂に SiC-CNT 粒子を添加することで曲げ弾性率が向上した。一方 SiC-CNT 粒子添加に伴い、破断伸度が大きく低下したため曲げ強度は低下した。また図 2-3-3-1 に SiC-CNT 粒子添加量 vs 曲げ強度、及び弾性率のプロットを示す。これから SiC-CNT 粒子の添加量が 0.5wt%以下の場合と 5wt%以上の場合とで、SiC-CNT 粒子添加量に対する曲げ強度、及び弾性率の変化量に差があることが分かる。

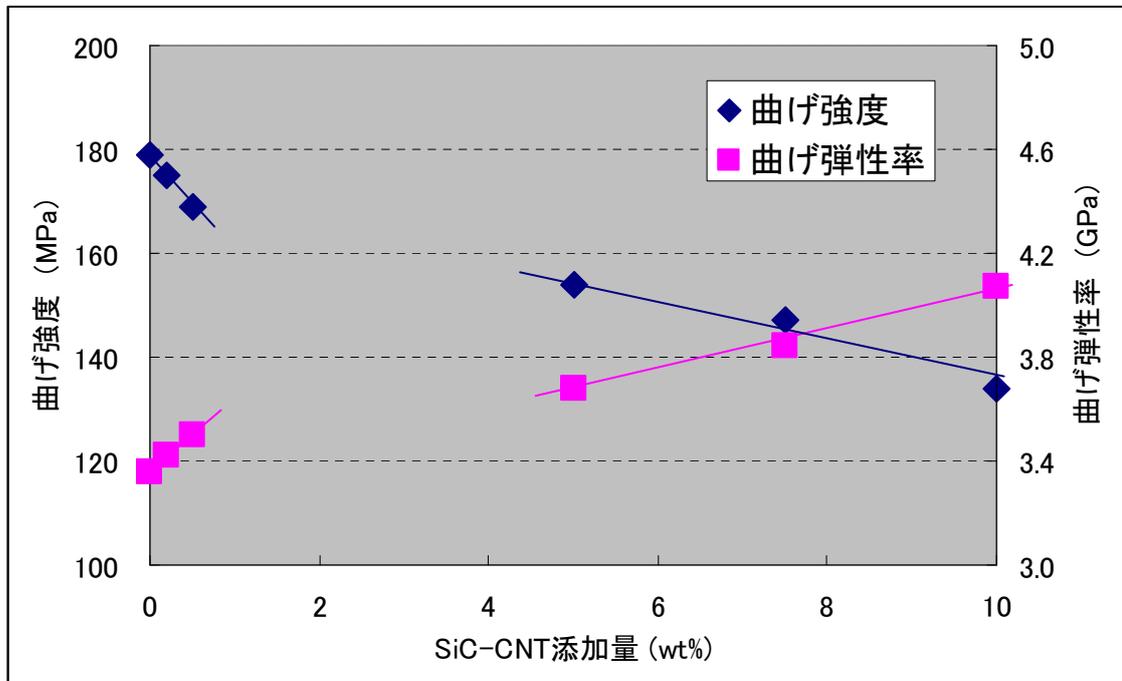


図 2-3-3-1 SiC-CNT 粒子添加量 vs 曲げ強度、弾性率プロット

#### 2-3-4 硬化樹脂中での SiC-CNT 粒子分散状態確認

樹脂三点曲げ試験後の試験体破面を SEM 観察し、硬化樹脂中での SiC-CNT 粒子分散状態を確認した。観察結果を図 2-3-4-1、図 2-3-4-2 に示す。

SiC-CNT 粒子の分散状態は概ね図 2-3-4-1(a)、及び図 2-3-4-2(a)に示すような良好な分散状態であったが、ごく稀に図 2-3-4-1(b)、及び図 2-3-4-2(b)に示すような  $10\mu\text{m}$  を越す凝集体が見られた。硬化樹脂中での SiC-CNT 粒子分散状態は、未硬化樹脂中での SiC-CNT 粒子分散状態とほぼ同じであった。

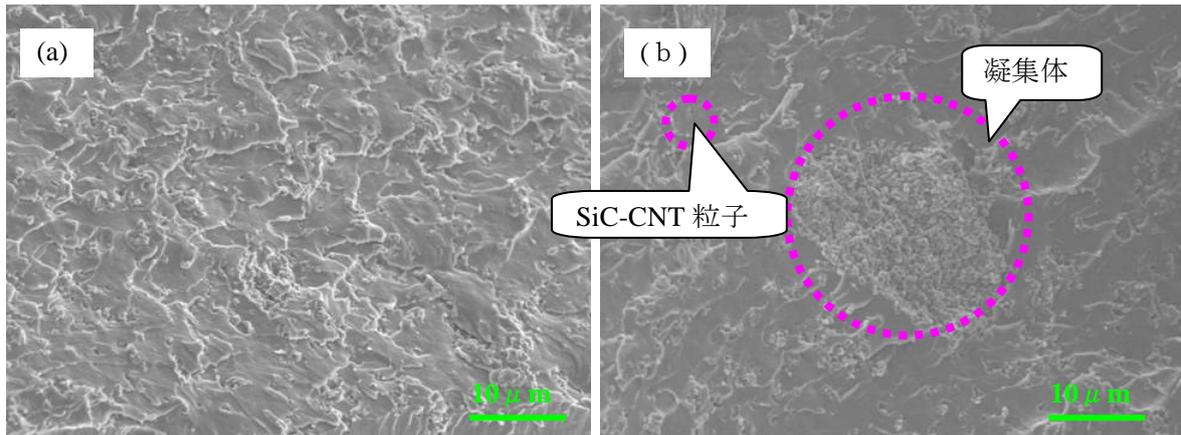


図 2-3-4-1 硬化樹脂の SEM 観察結果 SiC-CNT 添加量：7.5wt%

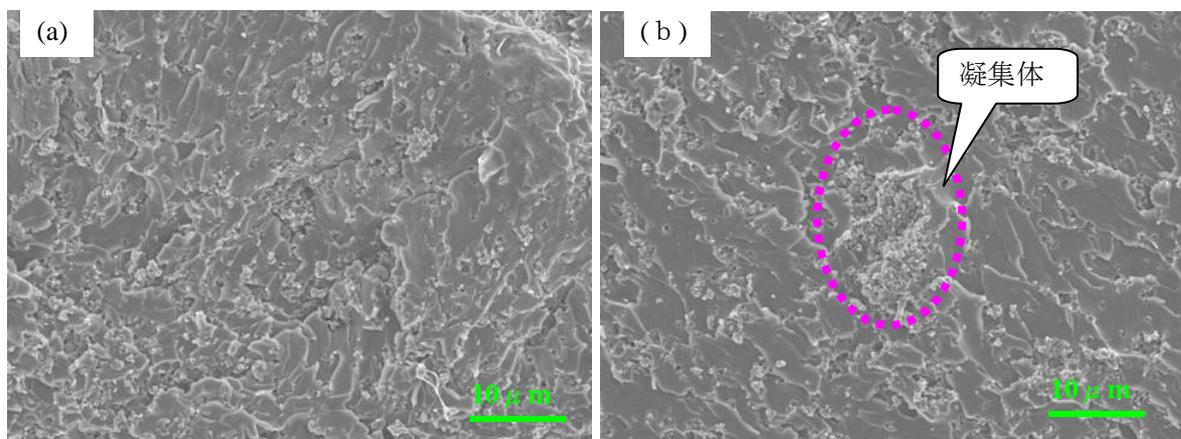


図 2-3-4-2 硬化樹脂の SEM 観察結果 SiC-CNT 添加量：10wt%

#### 2-3-5 SiC-CNT 添加プリプレグの試作

プリプレグの作製はコンマロールコーターを用いて樹脂フィルムを作製した後、ドラムワインダーを用いて炭素繊維と樹脂フィルムとを合わせる事でプリプレグを作製した。プリプレグ作製手順の詳細を以下に示す。試作した SiC-CNT 添加プリプレグの SiC-CNT 粒子の添加量は、0wt%、5wt%、7.5wt%、そして SiC-CNT 粒子の添加量増加検討として 10wt% SiC-CNT 添加プリプレグを少量作製した。

SiC-CNT 粒子添加量を増やすことで樹脂調製に大きな問題は生じなかった。また添加量の違いにより樹脂フィルムの作製し易さ、炭素繊維シートへの含浸し易さに大きな違いは見られなかった。

(1) 樹脂フィルムの作製

- ア) オープンでマトリックス樹脂を保温した。
- イ) 保温した樹脂をコンマロールコーターに供し、離型紙上に樹脂を塗工した。

(2) プリプレグの作製

- ア) ドラムに巻きつけた樹脂フィルム上に炭素繊維(パイロフィル TR 50S-15L AD、三菱レイヨン株式会社製)を引き揃えた。
- イ) 引き揃えた炭素繊維上にさらに樹脂フィルムを巻きつけた。
- ウ) 樹脂フィルムを張り合わせた炭素繊維シートを取り外した。
- エ) 樹脂フィルムを張り合わせた炭素繊維シートを加熱されたベルトプレスを通して、樹脂を炭素繊維シートへ含浸させた。

試作したプリプレグ FAW、レジンコンテンツを、表 2-3-5-1 に示す。プリプレグの仕様は昨年度と同様に FAW : 145g/m<sup>2</sup>、レジンコンテンツ : 37%を目標値とした。目標値に対して概ね良好なプリプレグを試作することが出来た。

表 2-3-5-1 試作プリプレグの FAW、及びレジンコンテンツ

プリプレグ	目標	SiC-CNT無添加	SiC-CNT5wt%添加	SiC-CNT7.5wt%添加
FAW (g/m <sup>2</sup> )	145	142	144	144
レジンコンテンツ (%)	37	38	38	38

FAW とレジンコンテンツは以下の方法によって求めた。

- ア) プリプレグを 100mm 角に切り取り、質量を測定する。
- イ) 溶剤で樹脂成分を抽出した後、抽出残分から溶剤を乾燥し、抽出残分の質量を測定する。
- ウ) 100mm 角のプリプレグの質量と、抽出残分の質量から、下式により FAW とレジンコンテンツを算出する。

$$\text{FAW (g/m}^2\text{)} = \text{抽出残分質量 (g)} \times 100$$

$$\text{レジンコンテンツ (\%)} = (\text{プリプレグ質量 (g)} - \text{抽出残分質量 (g)}) \div \text{プリプレグ質量 (g)} \times 100$$

2-3-6 コンポジット中での SiC-CNT 粒子分散状態確認

SiC-CNT 添加プリプレグを用いて成形板を作製した。積層構成、硬化条件を以下に示す。この断面を光学顕微鏡を用い蛍光観察した。観察結果を図 2-3-6-1~2-3-6-5 に示す。また参考として昨年度作製した SiC-CNT5wt%添加プリプレグ成形板の 90° 方向断面写真を図 2-3-6-6 に示す。

積層構成 : [0]4

SiC-CNT 添加プリプレグ硬化条件

昇温速度 : 1.7°C/min

保持条件 : 180°C、2時間

炭素繊維層と炭素繊維層の間に多くの SiC-CNT 粒子凝集体が見られた。添加量 10wt%の方が添加量 7.5wt%の場合と比較して、見られた凝集体の大きさは大きく、頻度も高かった。未硬化樹脂中では成形板断面に見られたような大きな凝集体が高頻度で見られなかったことから、樹脂フィルム化過程、プリプレグ化過程、成形・硬化過程のいずれかの工程

で SiC-CNT 粒子の分散状態が変わったと考えられる。中でも昨年度までの検討結果からプリプレグ化の過程で分散状態が大きく変化した可能性が高い。SiC-CNT 添加マトリックス中には  $5\mu\text{m}$  程度の比較的小さな SiC-CNT 粒子凝集体は多く存在していた。このため炭素繊維束を引き揃えた炭素繊維シートへ SiC-CNT 添加マトリックス樹脂を含浸してゆくと、徐々に濾別された SiC-CNT 粒子凝集体により炭素繊維フィラメント間が詰まってゆき、結果 SiC-CNT 粒子添加量に伴いより多くの SiC-CNT 粒子が濾別されたと考えられる。

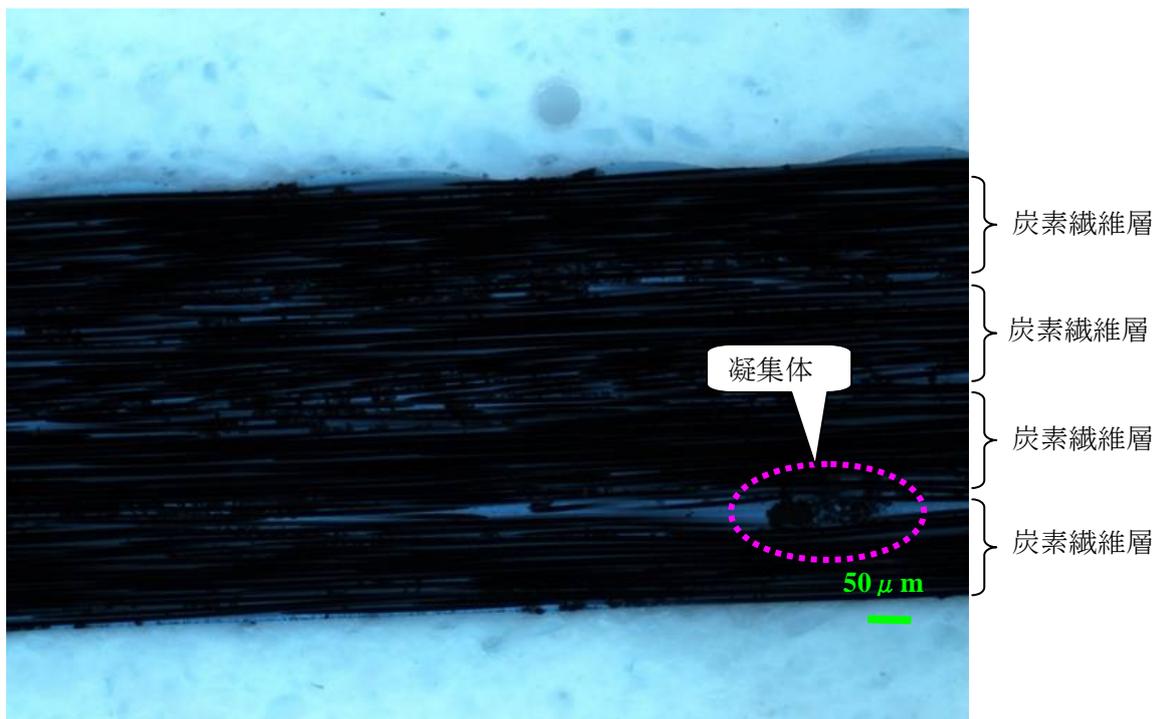


図 2-3-6-1 SiC-CNT 粒子 7.5wt%添加プリプレグ成形板の 0° 方向断面写真

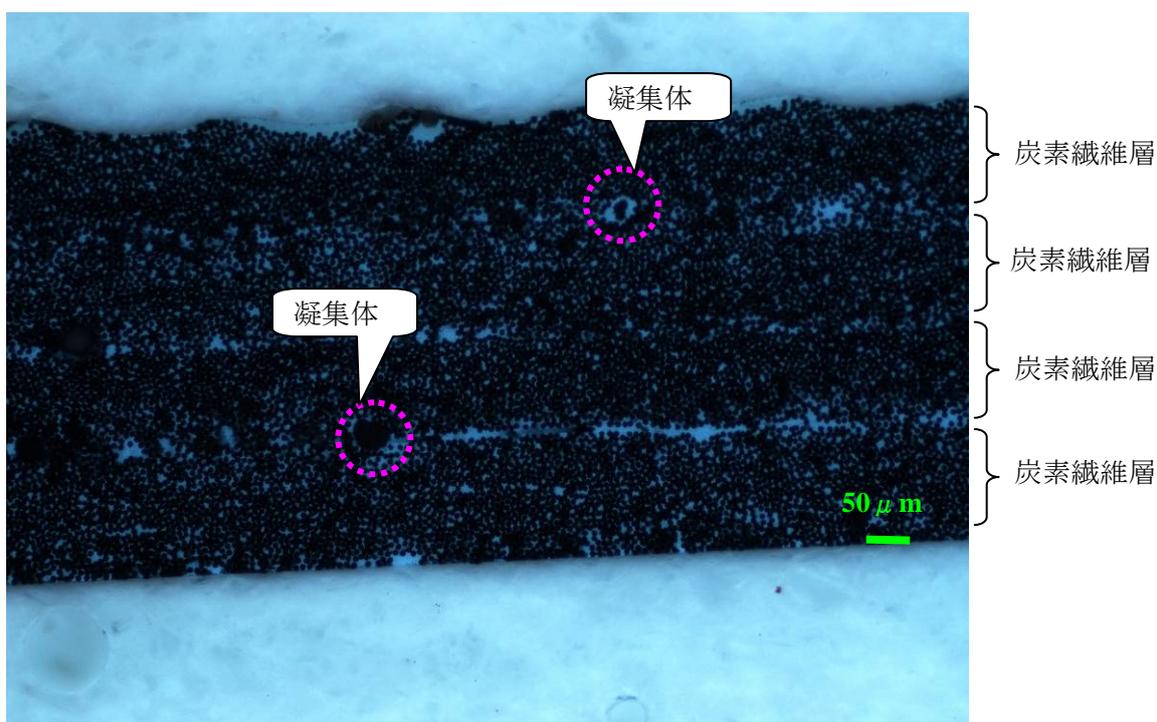


図 2-3-6-2 SiC-CNT 粒子 7.5wt%添加プリプレグ成形板の 90° 方向断面写真

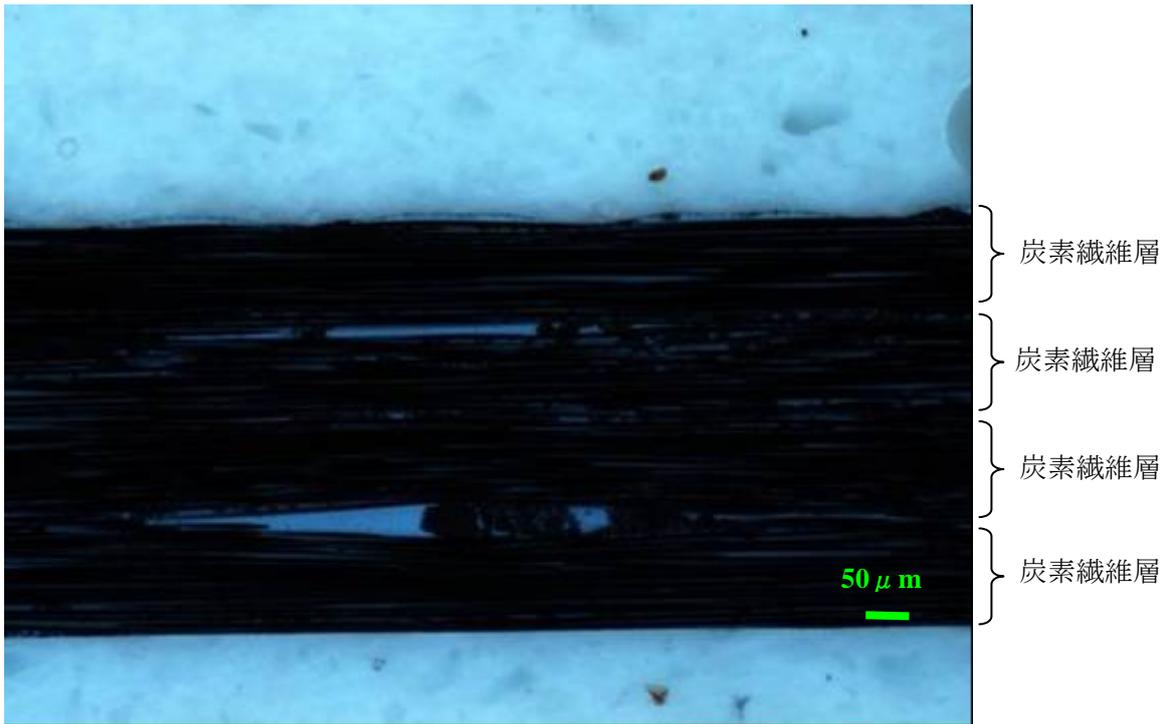


図 2-3-6-3 SiC-CNT 粒子 10wt%添加プリプレグ成形板の 0° 方向断面写真

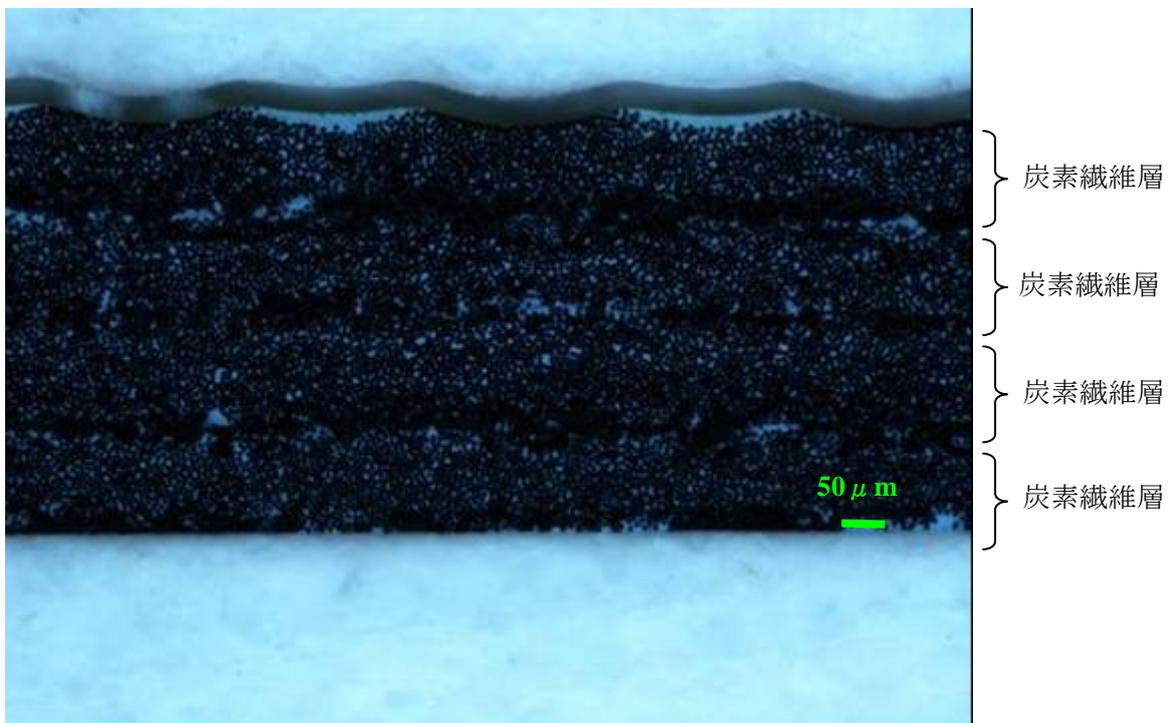


図 2-3-6-4 SiC-CNT 粒子 10wt%添加プリプレグ成形板の 90° 方向断面写真

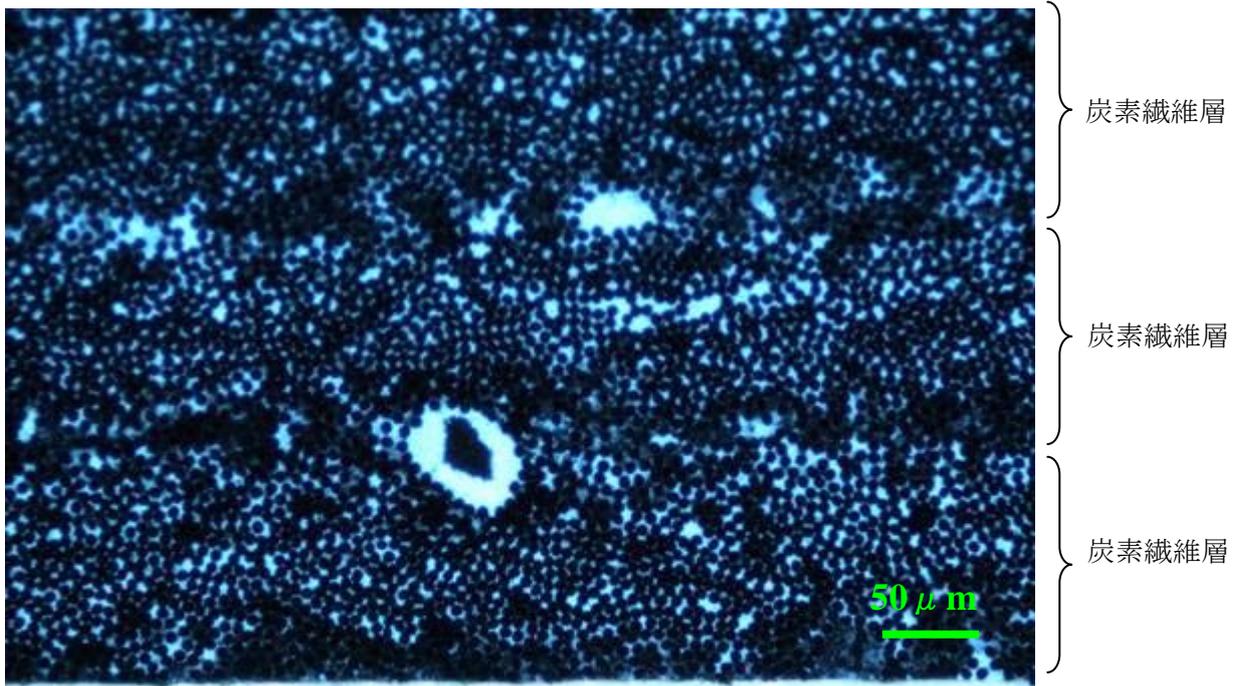


図 2-3-6-5 SiC-CNT 粒子 10wt%添加プリプレグ成形板の 90° 方向断面写真

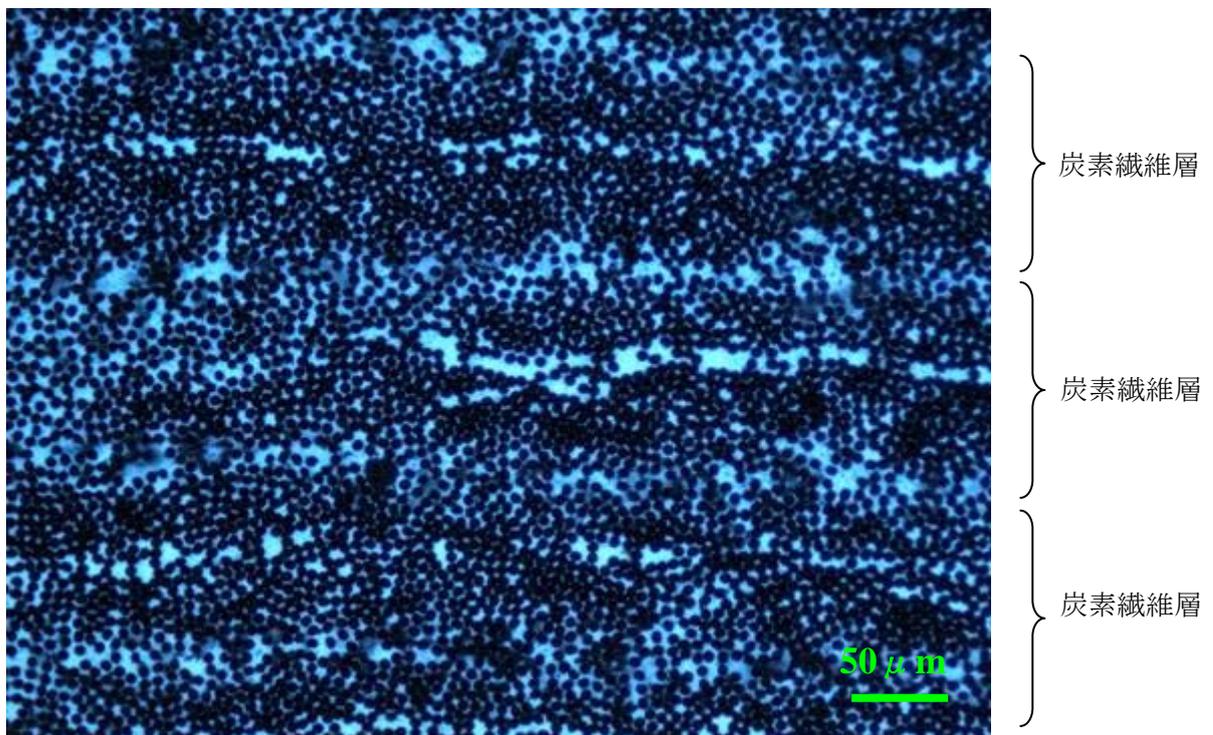


図 2-3-6-6 昨年度作製した SiC-CNT 粒子 5wt%添加プリプレグ成形板の 90° 方向断面写真

### 第3章 電界紡糸 CNF 不織布の開発

#### 3-1 電界紡糸条件及び焼成条件の適正化改善

電界紡糸 CNF 不織布製作の主要3工程である電界紡糸工程、耐炎化工程及び炭化焼成工程の各製造条件の適正化を行った。

##### 3-1-1 電界紡糸条件の検討

電界紡糸ナノファイバー不織布の紡出条件について詳細を検討した。その結果を表 3-1-1-1～3-1-1-3 に示す。

表 3-1-1-1 電界紡糸条件変更による、電界紡糸ナノファイバー不織布への影響

条件	傾向、状況
溶液濃度	溶液濃度の変化により繊維形状、繊維径に変化が見られる。
印加電圧	印加電圧の変化により吐出可能量に変化が見られる。
吐出速度	印加電圧との兼ね合いで最適値がある。
紡出湿度	紡出湿度が変わると、紡出性に影響が出る。
紡出温度	紡出温度が変わると、取り扱い性に影響が出る。

表 3-1-1-2 各条件での電界紡糸ナノファイバー不織布の繊維形状の写真 (10,000 倍)

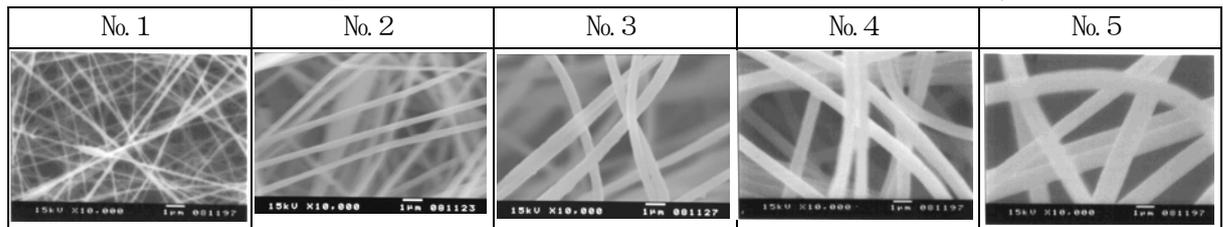


表 3-1-1-3 紡出条件の違いによる電界紡糸ナノファイバー不織布の表面の状況

状況写真 (500 倍)	状況説明
	不織布の表面は比較的平面で纏わり付きも少なく非常に扱い易い。 コレクターへの張り付き等も少なく均一な不織布が得られる。
	不織布の表面は凹凸があり、纏わり付きが激しい。 コレクターへの張り付き、密度のムラがあり、扱いにくい物となる。

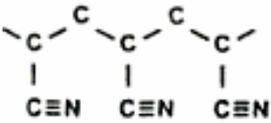
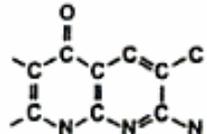
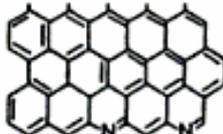
以上の知見より、不織布の均一性、取り扱い性等考慮し、紡出条件を設定した。

### 3-1-2 耐炭化処理の最適条件の検討

前年度、電界紡糸ナノファイバー不織布を炭化焼成する際、割れ等発生しない耐炭化処理条件を一応見出したが、更に最適条件の検討を行った。

電界紡糸ナノファイバー不織布の繊維は、アクリル繊維であり耐炭化処理、炭化焼成処理により下表 3-1-2-1 の様に構造変化する事が知られている。

表 3-1-2-1 アクリル繊維の各処理後の分子構造

アクリル繊維	耐炭化処理後	炭化焼成処理後
		

耐炭化処理が不十分なまま炭化焼成処理が行われると、炭素直鎖部分の大幅な熱収縮により形状の歪み、割れが発生し、導電性等の性能や、強度にも影響が出ると考える。

耐炭化時間の条件を振って、炭化焼成した電界紡糸 CNF 不織布の各性能を測定し、最適な条件を決定した。

### 3-1-3 炭化焼成処理の最適条件の検討

炭化焼成条件について、表 3-1-2-1 に示す通り、炭化焼成条件によって、得られる CNF 不織布中の窒素原子の残留度合い等に影響があり、諸性能が変化する。

又炭化焼成条件は製造コストに大きく影響する事から、必要な性能を得る最適条件が決まる。形状や性能とコストの兼ね合いから、最適な条件を設定し、炭化焼成条件とした。

以上の各種検討により、電界紡糸ナノファイバー不織布製造条件、電界紡糸 CNF 不織布製造条件を決定し、電界紡糸 CNF 不織布を作成した結果、表 3-1-3-2 の通り良好な電界紡糸 CNF 不織布を得る事が出来た。

表 3-1-3-2 電界紡糸 CNF 不織布の形状

従来電界紡糸 CNF 不織布		各種検討後の 電界紡糸 CNF 不織布
破れ、歪み	皺	
		

※大きさとしては 11cm×11cm 程度。

### 3-2 電界紡糸 CNF 不織布の試作

昨年度、電界紡糸ナノファイバー不織布製造装置を改良し、電界紡糸ナノファイバー不織布の大面积化を行った。このナノファイバー不織布を用い、電界紡糸 CNF 不織布の大面积化を検討した。

#### 3-2-1 電界紡糸 CNF の大面积化改善

電界紡糸ナノファイバー不織布は熱により大きく収縮する事から、電界紡糸ナノファイバー不織布の密度ムラや、各種処理時のテンションのムラ等は、得られる電界紡糸 CNF 不織布の品質に大きく影響する。

大面积化に際しては、小面積時以上に熱収縮のコントロールと、外力による歪みを極力排除する必要がある。

昨年度試作した、大面积用炭化焼成治具の写真写真を写真 3-2-1-1 に、同治具を用い炭化焼成した状況の写真を写真 3-2-1-2 に示す。

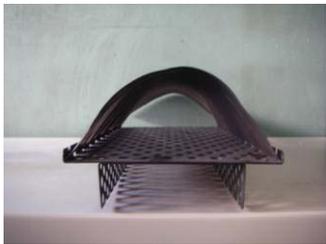


写真 3-2-1-1 治具



写真 3-2-1-2 同治具を用いた電界紡糸 CNF 不織布

上記治具を用いて炭化焼成したところ、電界紡糸ナノファイバー不織布が収縮する際、摩擦力が均等に掛からず、引っかかり等生じ皺、破れが発生した。又全体的に収縮率がばらついており、炉内温度分布の均一性を上げる必要があると判断した。

炭化焼成炉の構造変更等改良を行い、温度分布ムラを極力なくすと共に、焼成治具を写真 3-2-1-3 に変更して炭化焼成を行ったところ、従来 11cm×11cm 程度の電界紡糸 CNF 不織布サイズであった物が、写真 3-2-1-4 の通り 34cm×12cm 程度の良好な電界紡糸 CNF 不織布を得た。

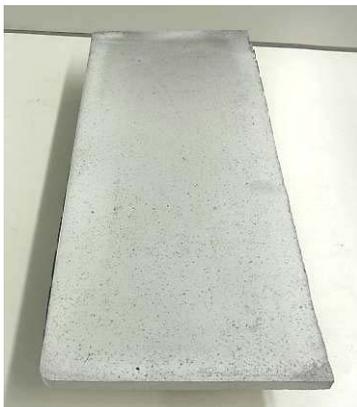


写真 3-2-1-3 治具



写真 3-2-1-4 34cm×12cm サイズ 電界紡糸 CNF 不織布

### 3-3 不織布の成形性評価

電界紡糸ナノファイバー不織布を炭素繊維織物と積層した成形品を試作することで、賦形性と成形性を評価した。また、この成形品の衝撃試験を行い電界紡糸ナノファイバー不織布の衝撃吸収性を調べた。さらに平成22年度導入の高温賦形装置にて、衝撃吸収部品であるクラッシュボックスのモデルを試作した。

#### 3-3-1 賦形性と成形性の評価

炭素繊維織物と電界紡糸ナノファイバー不織布を交互に積層し賦形性を確認した。積層時の取扱いと織物面へのなじみは良く、織物だけの積層作業と特に大きな差は無かった。

さらに、この積層品を RTM 法<sup>1)</sup>により成形し、超音波探傷と断面観察によりボイド、未含浸等の成形不良の有無を確認した。結果は、超音波探傷及び断面観察ともに欠陥は無く成形性に問題が無いことを確認した。

#### 3-3-2 衝撃試験

3-3-1 項にて試作した CFRP 板（電界紡糸ナノファイバー不織布の有無の2種）を用いて衝撃吸収性を評価した。衝撃吸収の評価は、衝撃後圧縮強度（CAI）試験 JIS K7089 に従った。

この試験は図 3-3-2-1 に示す様に、CFRP 試験片を落錘試験の前後に超音波探傷にて損傷程度を調べた後、圧縮試験で圧縮強度を評価するものである。

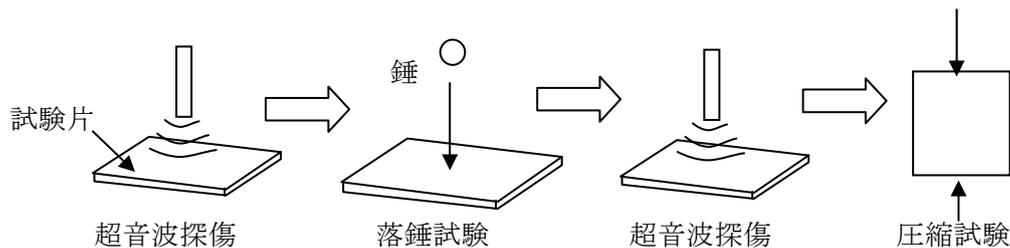


図 3-3-2-1 衝撃後圧縮強度試験

##### ① 落錘試験と超音波探傷試験の結果

落錘試験前の試験片には成形不良や損傷は見られず電界紡糸ナノファイバー不織布の有無に関わらず良好である。落錘試験後では、電界紡糸ナノファイバー不織布有りの方が、外観及び超音波探傷結果より、やや損傷の割合が小さい。電界紡糸ナノファイバー不織布の効果と考えられる。

##### ② 圧縮試験結果

①項の落錘試験後の試験片の圧縮試験結果では、電界紡糸ナノファイバー不織布を入れたものは、入れないものに比べ衝撃吸収に効果があることが判った。

#### 3-3-3 クラッシュボックスのモデル試作

平成22年度導入した高温賦形装置を使用して、クラッシュボックスのモデル試作を行った。

① 使用金型

クラッシュボックス用の金型は、アルミ製でヒーターは高温賦形装置に内蔵のものを使用した。

② クラッシュボックスの試作

3K 平織りプリプレグと①項の金型を用いてクラッシュボックスの試作を行った。温度コントロール、加圧圧力、気泡の逃がし方、積層方法等の問題があったものの、クラッシュボックスが試作できた。

1)RTM 法 Resin Transfer Molding 法の短縮

## 第4章 複合材料製成形型成形加工

### 4-1 積層板成形評価

試作された SiC-CNT 添加プリプレグ材料および電界紡糸 CNF 不織布のオートクレーブ硬化による積層板の成形加工性の評価を行う。

#### 4-1-1 賦形性

##### (1) プリプレグ材料の評価

試作された各プリプレグ材料 (SiC-CNT 粒子無添加、SiC-CNT 粒子 5%添加、SiC-CNT 粒子 7.5%添加の三種類) をハンドレイアップにより平板上で積層し、賦形性を評価した。結果は、平成 21 年度 (最大添加量 5%) および平成 22 年度 (最大添加量 5%) の事業における試作プリプレグ材料と同じく、一般的な一方向カーボン繊維/エポキシ樹脂プリプレグ材料と同等の賦形性を有すると判断した。

##### ① 外観

試作されたプリプレグ材料は、いずれも平成 22 年度事業における試作プリプレグ材料と同様な外観を有する。長尺方向である繊維方向に沿って白濁した縞模様が見られるが、これはプリプレグ試作の工程でカーボン繊維のトウを並べてシート化した際にトウ間の繊維密度が粗となり、その部分の樹脂成分が光の散乱により可視されたものと思われる。なおこの事象は、プリプレグ試作時に用いたドラムワインダー方式固有のものである。外観の状況を写真 4-1-1-1 に示す。

##### ② タック性

試作されたプリプレグ材料は、いずれも良好なタック性を有し、ハンドレイアップによる積層作業において問題ない性状であることを確認した。



写真 4-1-1-1 平成 23 年度試作プリプレグ材料の外観

## (2) 電界紡糸 CNF 不織布材料の評価

試作された電界紡糸 CNF 不織布を単曲面を有する金型に適用したプリプレグ材料上にハンドレイアップにより積層し、賦形性を評価した。試作された電界紡糸 CNF 不織布は、積層作業時のハンドリングに耐えうる強度が乏しいため、破損防止のため取扱いには十分注意する必要がある。

評価の結果、電界紡糸 CNF 不織布を単独で扱った場合、延伸性のない薄膜形態を有するため破損しやすく、また微小なシワの除去や一度接触させたプリプレグに対する位置修正および積層作業の為直しが難しいことが判った。

これらの状況から、例えば保護紙等の工夫によりハンドレイアップ積層作業時における電界紡糸 CNF 不織布の破損を防止するなど、作業性の向上が望まれる。試作された電界紡糸 CNF 不織布の代表姿、および積層の状況を写真 4-1-1-2、4-1-1-3 に示す。



写真 4-1-1-2 試作された CNF 不織布

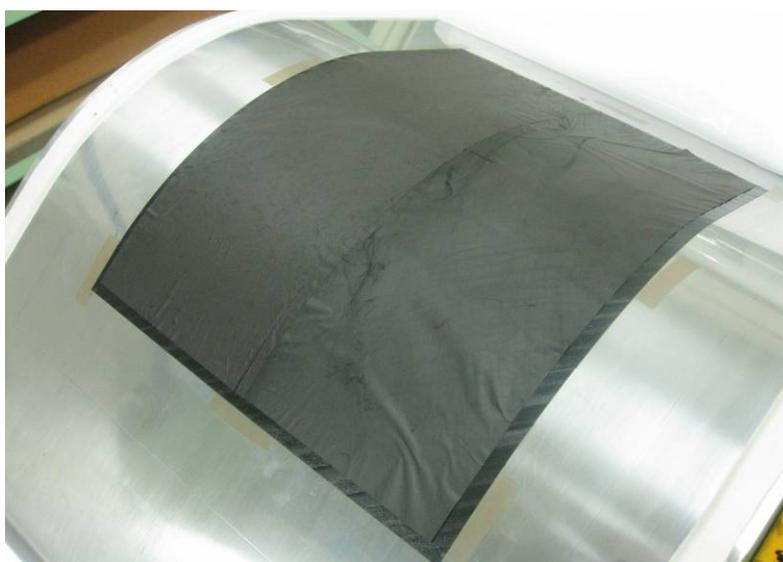
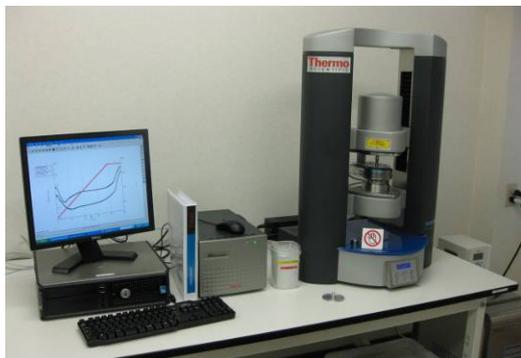


写真 4-1-1-3 CNF 不織布の積層状況

#### 4-1-2 成形硬化性適正化

##### (1) 粘弾性挙動の取得

試作された SiC-CNT 添加プリプレグ材料を試料とし、動的粘弾性特性試験装置を用いて、これらの硬化反応過程における樹脂の粘度特性を測定した。



(装置)  
メーカー：独 HAAKE 型番：MARS III  
(主要諸元)  
温度制御レンジ：室温～600℃  
トルク範囲：0.02  $\mu$  Nm～200mNm  
フォース検出：0.01～50N  
ギャップ分解能：0.5  $\mu$  m

写真 4-1-2-1 動的粘弾性特性試験装置

図 4-1-2-1 に取得した粘弾性挙動の比較を示す。SiC-CNT 粒子添加量が増加するに伴い粘度値も増加する傾向にあるが、比較結果から低粘度化温度およびゲル化ポイントに大差はなく、平成 22 年度と同様のオートクレーブ硬化条件が適用できると判断した。

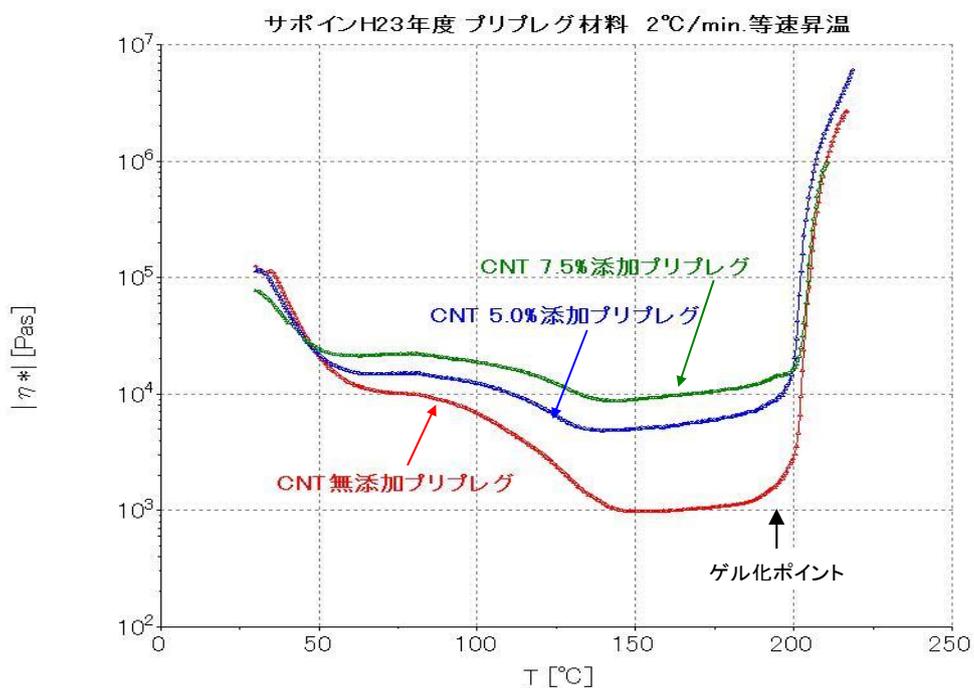


図 4-1-2-1 SiC-CNT 添加プリプレグ材料の粘弾性挙動比較

## (2) 硬化条件の適正化

4-1-2 (1) 項の粘弾性挙動取得結果から、平成 22 年度の硬化条件である昇温率  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、硬化温度  $183^{\circ}\text{C}$  で 2 時間保持、加圧  $0.64\text{MPa}$  が適用できると判断し、これら条件を 4-1-3 および 4-1-4 項の成形硬化評価に適用した。

### 4-1-3 SiC-CNT 添加プリプレグ材料による積層板

試作された SiC-CNT 添加プリプレグ材料について、ホットプレス成形により特性評価用積層板を製作し、超音波による非破壊検査を実施し評価した。その結果、適用した硬化条件にしたがって内部欠陥の無い良好な積層板が取得できることを確認した。

製作工程を図 4-1-3-1 に示す。また完成した積層板の外観を図 4-1-3-2 に示す。なお本項で評価した積層板は、第 6 章の特性評価で使用する試験片用の基板製作を兼ねて製作した。基板の積層構成は特性評価試験の  $G_{Ic}$  および  $G_{IIc}$  に従い、 $[0]_{16}/[\text{カプトンフィルム}]/[0]_{16}$  の計 32ply とした。またホットプレス成形により積層板の厚みを一定にでき、問題ないことを確認した。

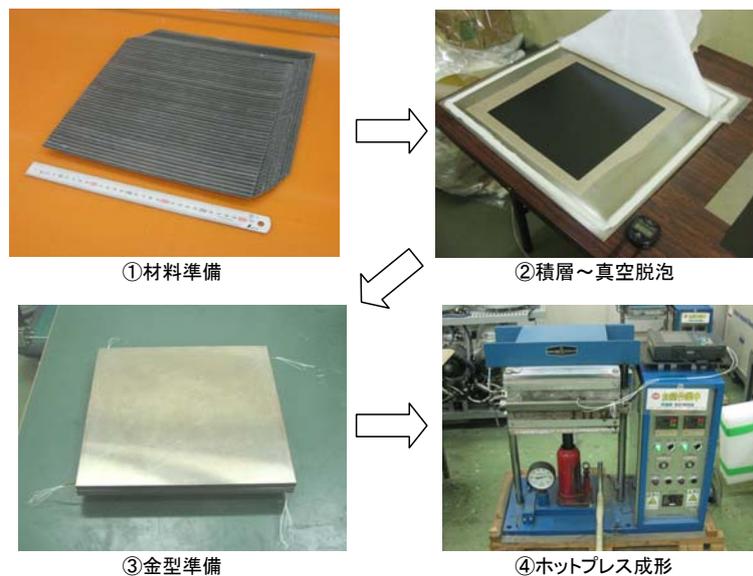
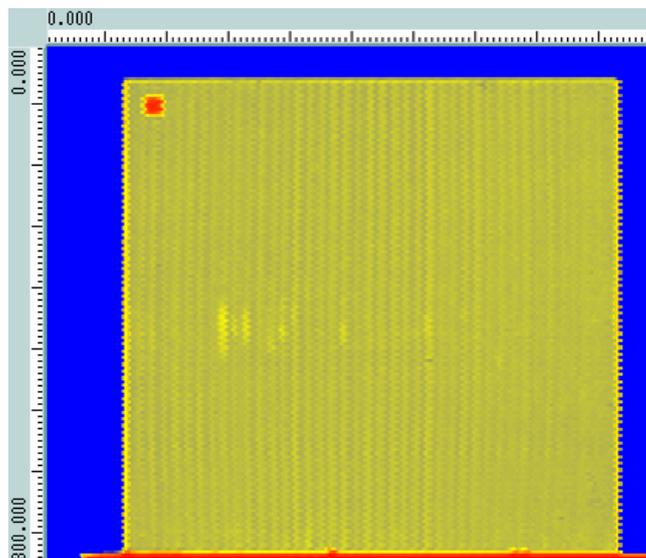


図 4-1-3-1 SiC-CNT 添加プリプレグ材料による積層板の製作工程



図 4-1-3-2 SiC-CNT 添加プリプレグ材料による積層板の外観

SiC-CNT 添加プリプレグ材料による積層板の非破壊検査結果を図 4-1-3-3 に示す。



※内部欠陥なし

図 4-1-3-3 SiC-CNT 添加プリプレグ材料による積層板の非破壊検査結果

#### 4-1-4 SiC-CNT 添加プリプレグ材料と電界紡糸 CNF 不織布による積層板

SiC-CNT 粒子 5%添加プリプレグ材料 32 層を準備し、これらを擬似等方積層する層間に電界紡糸 CNF 不織布を適用し、オートクレーブ成形を実施した。成形型として単曲面を有する金型を使用した。積層板の積層構成および製作工程を図 4-1-4-1、図 4-1-4-2 に示す。

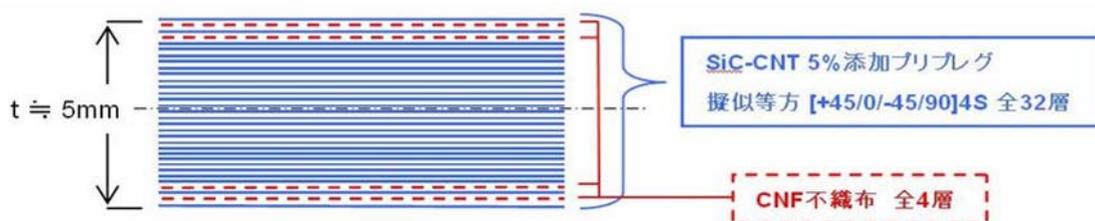


図 4-1-4-1 電界紡糸 CNF 不織布材料を用いた積層板の積層構成



a)材料積層

b)真空バギング

c)オートクレーブ成形

図 4-1-4-2 CNF 積層板の製作工程

成形した積層板の外観、非破壊検査結果、断面観察を図 4-1-4-3～図 4-1-4-5 に示す。いずれの状況も良好であり、問題なく積層板が取得できることを確認した。なお非破壊検査では積層板に対し超音波が垂直に透過するよう検査領域を3分割し実施した。



図 4-1-4-3 CNF 積層板の外観

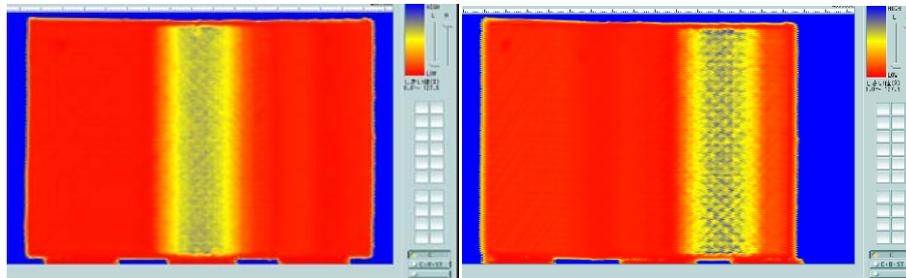
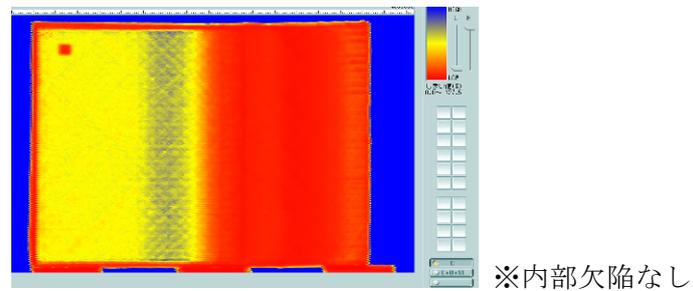


図 4-1-4-4 CNF 積層板の非破壊検査結果

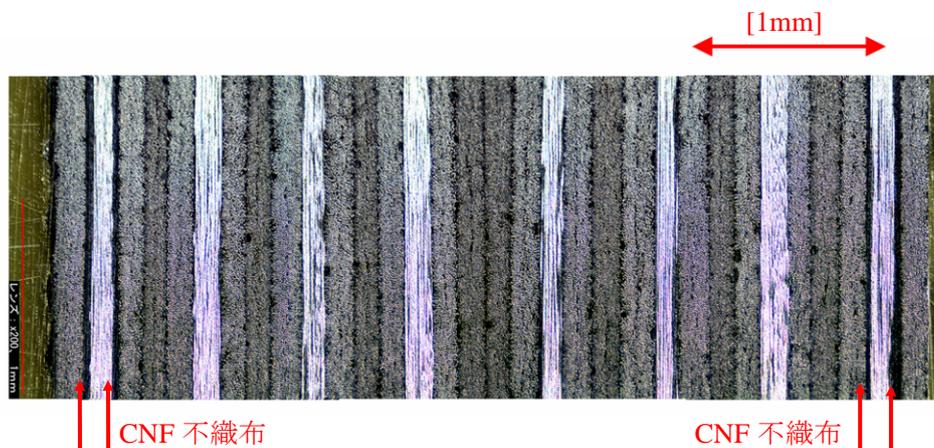


図 4-1-4-5 CNF 積層板の断面観察結果

## 4-2 成形型の耐久性評価

試作プリプレグ材料を使用した供試体を製作し、これらに対し熱風炉内で熱サイクルを負荷することにより発生する層間クラックの状況を断面観察し、成形型の耐久性を評価した。

### 4-2-1 熱サイクル試験

#### (1) 供試体

供試体は、積層構成 $[0_3/90_6/0_3]$ 全12層の大きさ $150 \times 150$  [mm]、板厚1.8mmの積層板をオートクレーブ成形し、これを基板として寸法 $30 \times 30$  [mm]の大きさの供試体を取得した。材料は、a) SiC-CNT粒子無添加プリプレグ、b) SiC-CNT粒子5%添加プリプレグ、c) SiC-CNT粒子7.5%添加プリプレグの3種類とし、それぞれの基板を成形した。

#### (2) 熱サイクル条件

供試体に負荷する熱サイクル条件は、 $40^\circ\text{C}$ から $180^\circ\text{C}$ まで毎分 $5^\circ\text{C}$ で昇温、 $180^\circ\text{C}$ で10分間保持、 $180^\circ\text{C}$ から $40^\circ\text{C}$ まで毎分 $5^\circ\text{C}$ で降温することとし、これを1サイクルとして設定した。熱サイクル負荷の実際を図4-2-1-1に示す。

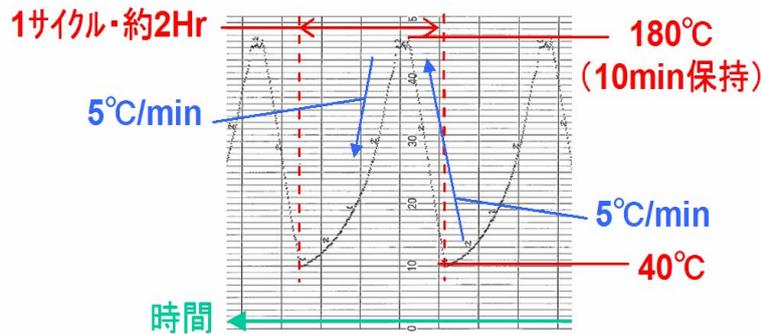


図 4-2-1-1 熱サイクル負荷の実際

#### (3) 熱サイクルの状況

3種類の材料について、それぞれ0サイクルから最大350サイクルまで熱サイクルを負荷し、50サイクル毎の試料を取得した。

#### (4) 断面観察

断面観察を実施した結果、層間に発生するクラックの状況として、先ず微小なクラックが発生し、その後に層間を横断するトランスバースクラックへと成長することが判った。

またSiC-CNT粒子無添加プリプレグ試料では、0層と90層が接する界面へもクラックが進展することが判った。この現象は、SiC-CNT粒子5%添加プリプレグおよびSiC-CNT粒子7.5%添加プリプレグによる試料には観察されなかった。

各材料試料において発生したクラックの代表姿を図4-2-1-2 から図4-2-1-5に示す。

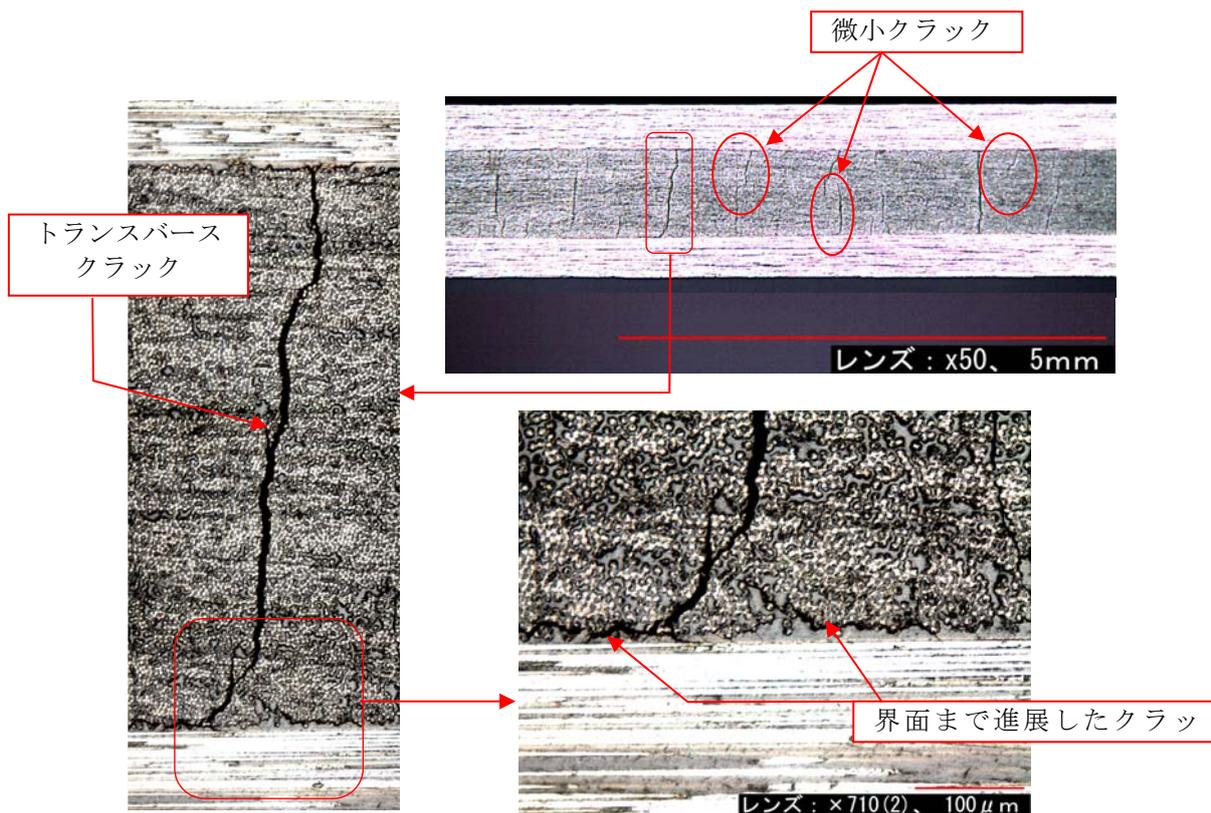


図 4-2-1-2 SiC-CNT 粒子無添加プリプレグ 300 サイクル試料に発生したクラック姿

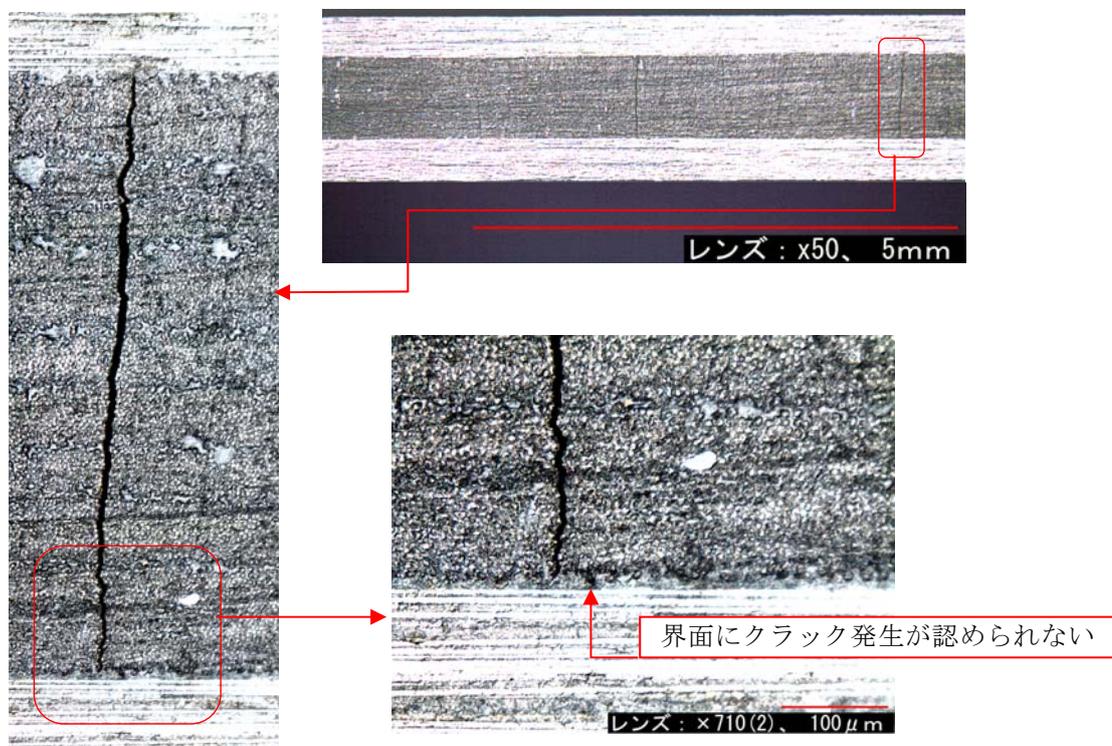


図 4-2-1-3 SiC-CNT 粒子 5%添加プリプレグ 300 サイクル試料に発生したクラック姿

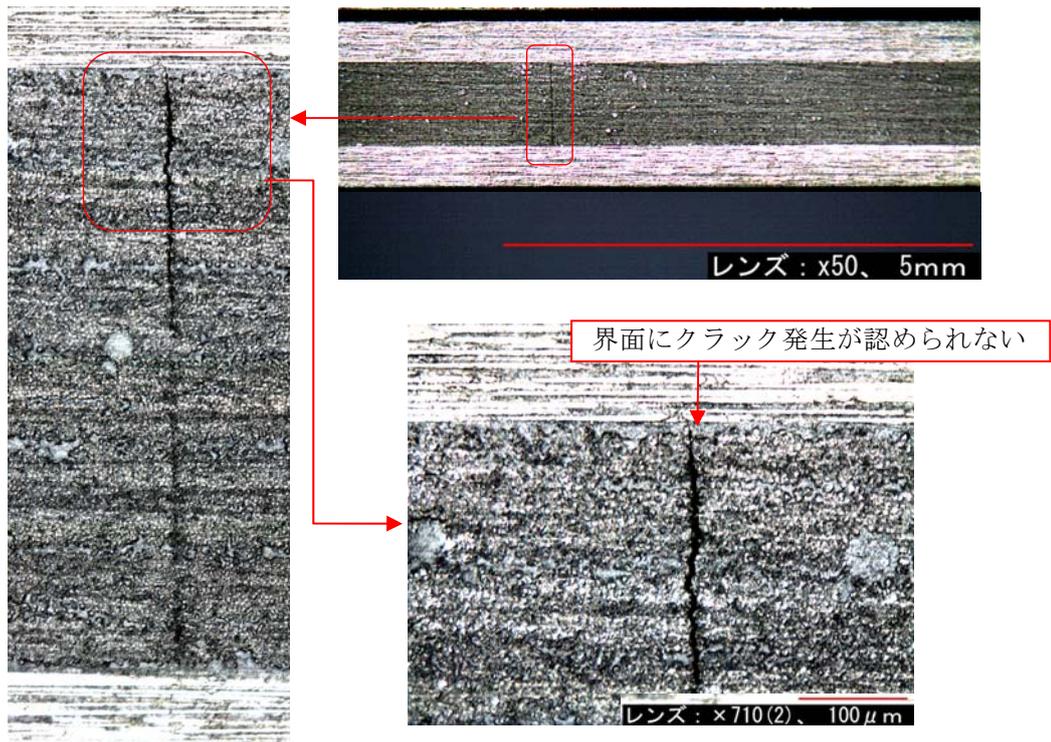


図 4-2-1-4 SiC-CNT 粒子 7.5%添加プリプレグ 300 サイクル試料に発生したクラック姿

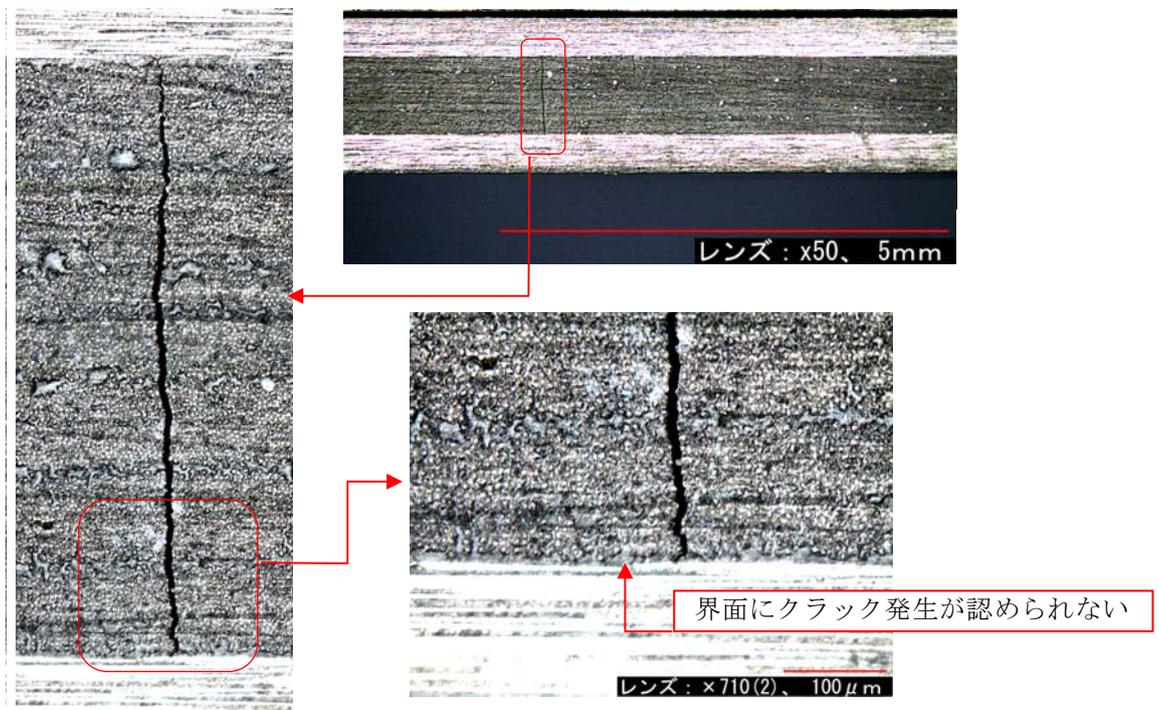


図 4-2-1-5 SiC-CNT 粒子 7.5%添加プリプレグ 350 サイクル試料に発生したクラック姿

(5) クラックの発生個数

倍率 50 倍の光学顕微鏡により試料断面を拡大し、観察されたクラックの個数をカウントした。その結果、SiC-CNT 粒子無添加プリプレグ試料の微小クラック初回発生が 100 サイクルであることに対し、SiC-CNT 粒子 5%添加プリプレグ試料では 200 サイクル、SiC-CNT 粒子 7.5%添加プリプレグ試料では 300 サイクルとなり、SiC-CNT 粒子を添加した試料の方が初回クラックの発生が抑制され、成型型としての耐久性が向上する可能性がある事が判った。初度に発生する微小クラックおよび微小クラックが進展し層間を横断したトランスバースクラックを区別し、クラック個数をカウントした結果を図 4-2-1-6 に示す。

熱サイクル	無添加		5%添加		7.5%添加	
	微小	トランスバース	微小	トランスバース	微小	トランスバース
0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0	0
100	4	0	0	0	0	0
150	9	0	0	0	0	0
200	68	7	2	0	0	0
250	103	8	7	0	0	0
300	123	12	17	3	2	1
350			27	3	16	2

※無添加材料の350サイクル負荷は未実施。

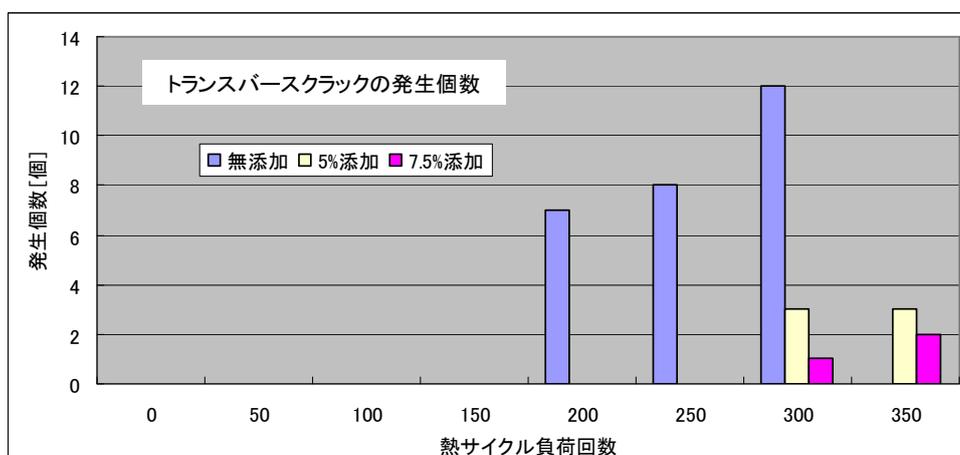
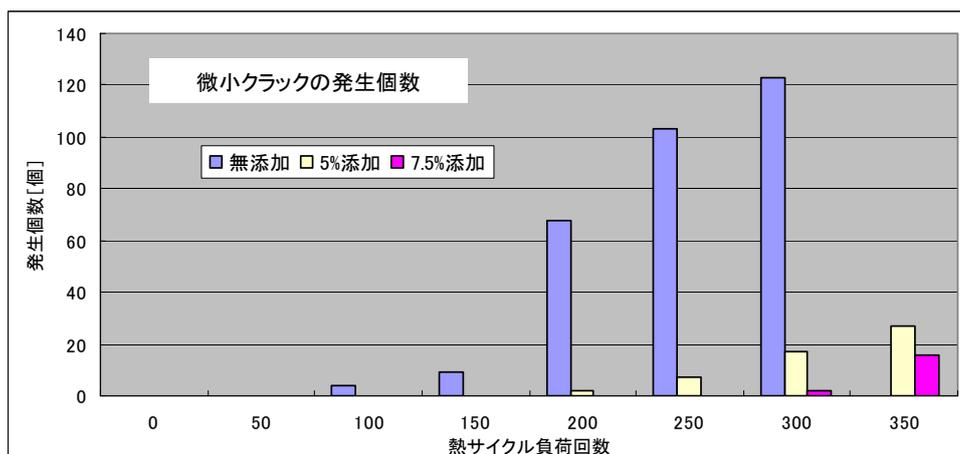


図 4-2-1-6 微小クラックおよびトランスバースクラックの発生個数

### 4-3 モデル成形型の試作

試作されたプリプレグ材料を使用し、モデル成形型の試作を実施した。

#### 4-3-1 試作構想

オートクレーブ法を適用する航空機用複合材料製部品を賦形する成形型としての構想をまとめた。概要を図 4-3-1-1 に示す。

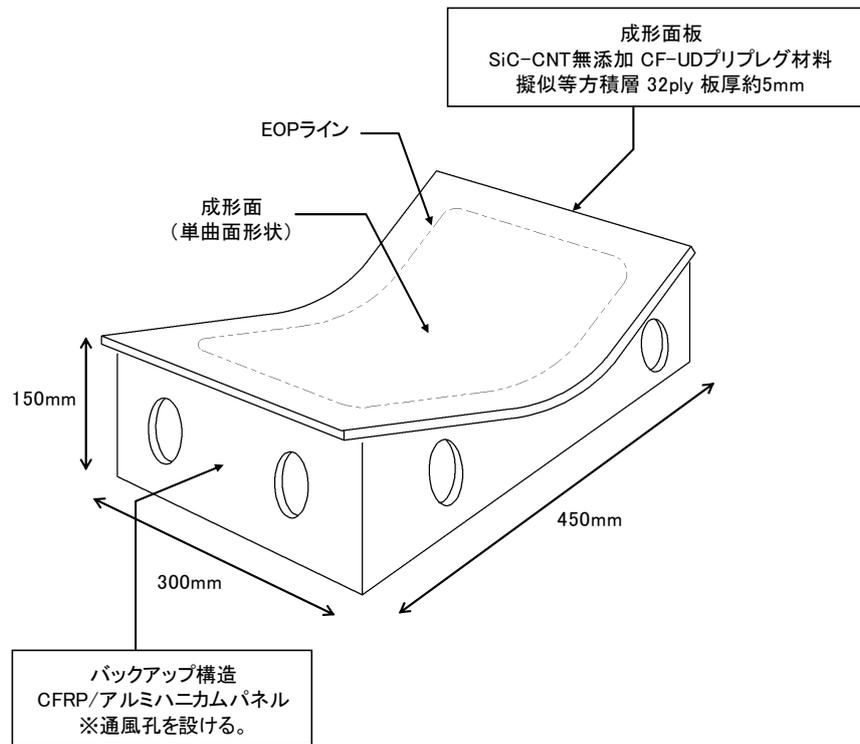


図 4-3-1-1 モデル成形型の試作構想

#### 4-3-2 設計図

試作構想に基づき、設計図を作成した。

#### 4-3-3 試作工程

モデル成形型の試作工程を図 4-3-3-1 に示す。

#### 4-3-4 試作完成

完成したモデル成形型の状況を図 4-3-4-1 に示す。

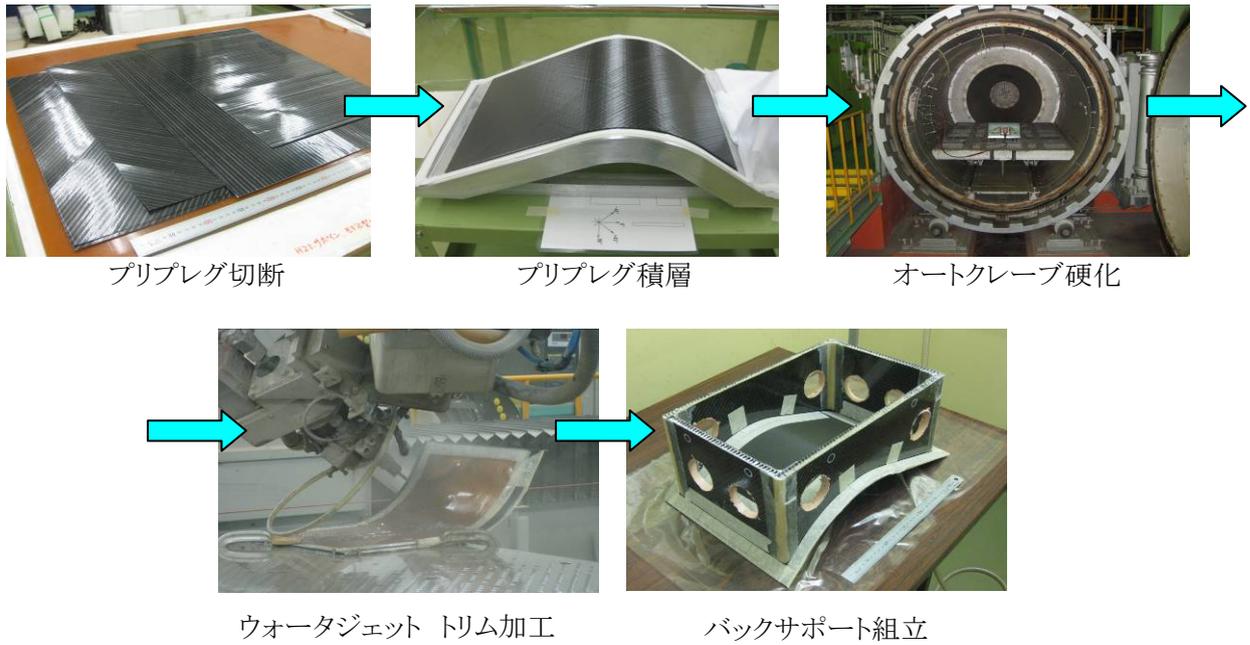
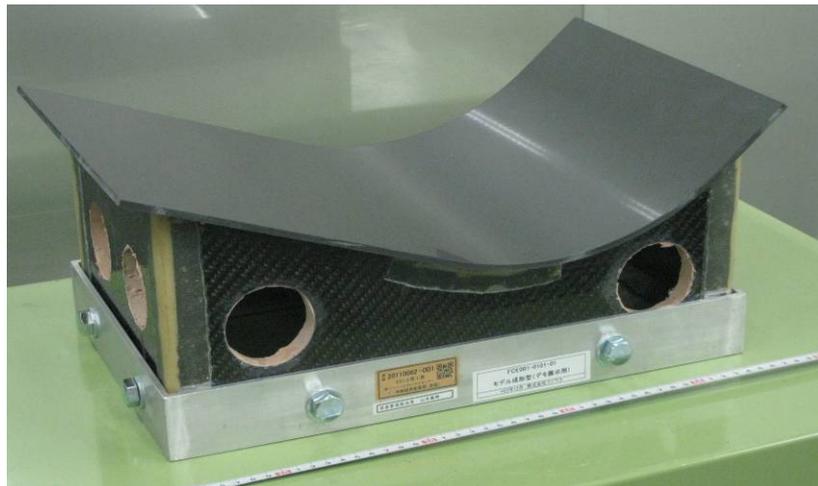


図 4-3-3-1 モデル成形型の試作工程



長さ450mm×幅300mm×高さ200mm  
 本体重量2.0kg + 金属サポート2.2kg

図 4-3-4-1 完成したモデル成形型の状況

#### 4-4 今後の課題

供試体レベルでは、クラックが発生する熱サイクル数から、SiC-CNT 添加プリプレグによる成形型としての耐久性が SiC-CNT 粒子無添加の場合と比較し 2～3 倍になることが確認できた。ただし実際の成形型の運用においては、熱サイクルのほかに圧力サイクルも加わり、さらに成形品としての形状を有するなど、複数の負荷条件が存在する。従って、実際の耐久性については、その運用に即した環境を負荷し、更に検証する必要がある。

## 第5章 複合材料製成型二次加工

### 5-1 加工装置の導入

#### 5-1-1 切断装置の導入理由

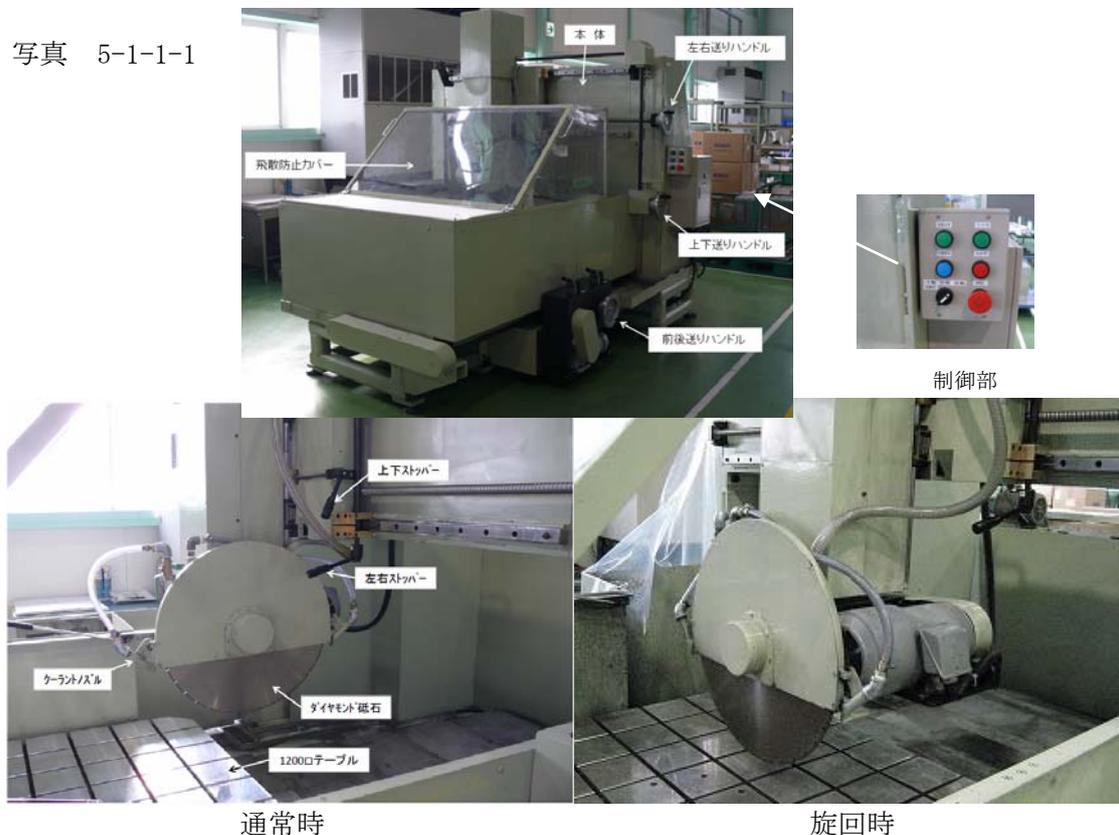
Boeing787 に代表されるように航空機構造部材への複合材料の適用が拡大し、自動車構造部材においても世界的に適用に向けた開発が急速に進展しつつある。それに伴い、製造する複合材料製構造部材は大型・複雑形状化してくる。現在、市販されている複合材料の切断方法としては、ウォータージェット切断機・バンドソータイプ・ダイヤモンドホイールタイプがあるがそれぞれ問題があり、ウォータージェット切断機導入の問題点として、

- 1) 導入コストが高額である。
- 2) 薄いものは問題ないが、厚いものを加工すると、ノズルの先端から離れるにしたがって、加工精度が落ちる。
- 3) 切断スピードを上げると切断面が粗くなる。
- 4) 研磨材の後処理に費用がかかるなど、ランニングコストが高い。

などがある。バンドソータイプの問題点としては、加工物の切断面が曲がってしまい真っ直ぐ切れず二次（切削）加工が必要となる。更にダイヤモンドホイールタイプは、切断面は真っ直ぐ切れるが装着可能な砥石外径がφ305と小さいので加工物の高さ（厚さ）が65mmまでは切断可能だが、今後の大型・複雑形状には対応出来ない。そこで比較的安価なダイヤモンドホイールタイプに着目し、砥石外径を拡大させて高さ（厚さ）をカバー出来る切断装置を導入することとした。

加工装置を写真 5-1-1-1 に示す。

写真 5-1-1-1



### 5-1-2 切断装置の仕様

導入する切断装置の大きさは、テーブルサイズで1,200 mm×1,200 mmとし、切断可能な高さは、部材の曲率、部材の厚さ等を考慮して200 mmとした。その高さに対応できるように、ダイヤモンドホイールの直径は最大でφ550 mmのものが装着できる仕様とした。

## 5-2 加工性評価

### 5-2-1-1 加工装置確認試験

株式会社フジワラから受け取ったCFRPの大板（図5-2-1-1・写真5-2-1-1）をダイヤモンド砥石（写真5-2-1-2）にて切断（写真5-2-1-3）。この時に加工面の粗さ・真直度など7項目について比較し、切削加工装置の性能を評価した。

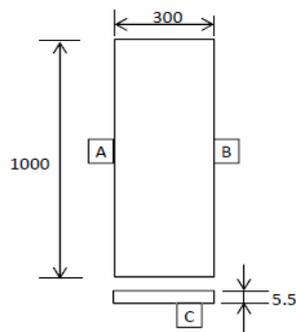


図 5-2-1-1

写真 5-2-1-1



写真 5-2-1-2



写真 5-2-1-3



### 5-2-1-2 切断条件と評価項目の選定

#### (1) 切断条件

切断加工の効率を高めるためには、切断スピードを速める、部材の装着性、加工面粗さを向上させて二次加工を省くことなどがあるが、品質を維持し、可能な限り切断スピードを速めることが最も効果的である。そこでスピードに対する評価の確認のために既存機の能力を調査した結果、従来のダイヤモンドホイール切断機の切断スピードは300 mm/min、ウォータージェット切断機は500 mm/minであった。コストと品質のバランスも考慮して、ウォータージェット切断機の二倍の切断スピードである1,000 mm/minに設定した。又、切断速度の影響を対比するために低速側を約1/6の160 mm/minに設定した。更に切断スピードに加えて切断送り方向も前後の二通り、即ちアップカットとダウンカットを切断条件とした。もう一つの条件として、砥石の外径をφ450、φ500、φ550の3種類を使用して、砥石、外周速の違いによる品質に及ぼす影響を確認するため、切断条件として加えた。

## (2) 評価項目

航空機一般品質要求に合致させるため、切断面の表面粗さ、真直性・ツール面（表面）と切断面との直角度・相互切断面の平行度・各層の剥離（デラミ）の有無の5項目とした。

### 5-2-1-3 実験手順

φ450、φ500、φ550の3種類の砥石を使用し、長尺（1m）のCFRP材料試験片を加工した。加工条件による違いを確認するために、それぞれの砥石径に対し送りスピードを160 mm/minと1,000 mm/minの2通りに設定し、アップカットとダウンカットにて実施した（写真5-2-1-4）。

写真 5-2-1-4



### 5-2-1-4 実験結果

測定方法は、表5-2-1-1の測定具を使用して測定し、実測値をデータとして纏め、加工装置確認試験結果を表5-2-1-2～表5-2-1-6に示す。

表 5-2-1-1

評価項目	測定方法（使用測定具）
加工面粗さ	表面粗さ測定機
真直度	三次元測定機
直角度	〃
平行度	〃
デラミ	工具顕微鏡
砥石の振れ	テコ式ダイヤルゲージ
切断幅	ノギス

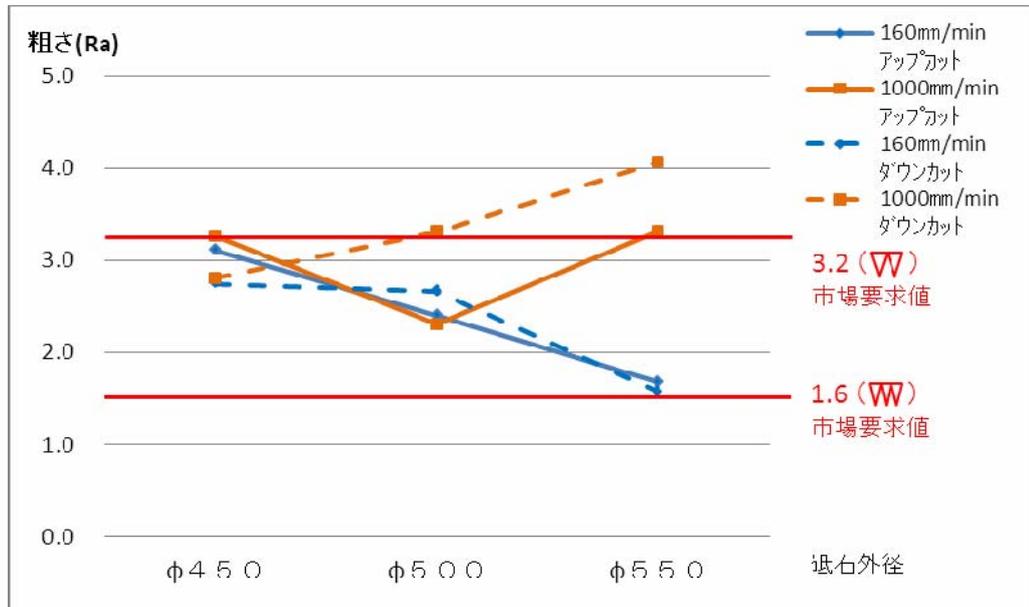
表 5-2-1-2

	φ 450外径 × 5.15幅				φ 500外径 × 5.20幅				φ 550外径 × 5.14幅				ウォーター ジェット (参考)
	160mm/min		1000mm/min		160mm/min		1000mm/min		160mm/min		1000mm/min		
	アップカット	ダウンカット	アップカット	ダウンカット	アップカット	ダウンカット	アップカット	ダウンカット	アップカット	ダウンカット	アップカット	ダウンカット	
加工面粗さ (Ra)	3.11	2.75	3.27	2.81	2.40	2.66	2.31	3.31	1.68	1.57	3.32	4.07	6.50
真直度	0.029	0.028	0.078	0.064	0.063	0.055	0.060	0.069	0.053	0.036	0.061	0.066	0.044
直角度 (A-C)	0.008	0.009	0.010	0.009	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.010	0.010	0.009	0.09
平行度 (A-B)	0.044	0.047	0.095	0.069	0.070	0.081	0.080	0.089	0.049	0.058	0.075	0.095	0.025
デラミ	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
砥石の振れ	0.34	0.34	0.34	0.34	0.21	0.21	0.21	0.21	0.30	0.30	0.30	0.30	—
切断幅	5.50	5.50	5.50	5.50	5.45	5.45	5.45	5.45	5.47	5.47	5.47	5.47	—

(1) 粗さ

粗さについては殆ど問題は無かったが、特にφ 550 の砥石を使用し切断スピードを上げた時に若干粗く通常市場要求値（公差）Ra3.20 μ m に対し最大で Ra4.07 μ m と 1.3 倍であり僅かに満足しなかったことを確認した。（表 5-2-1-3 参照）

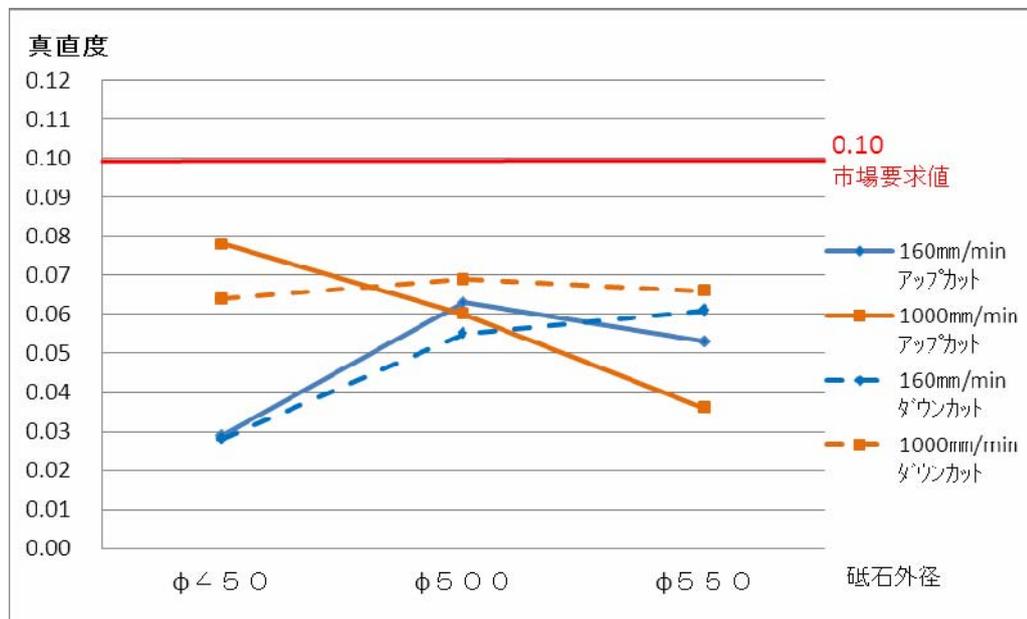
表 5-2-1-3



(2) 真直度

真直度については、全ての加工条件において市場要求値（公差）0.10 mmに十分入っており、問題無いことを確認した。（表 5-2-1-4 参照）

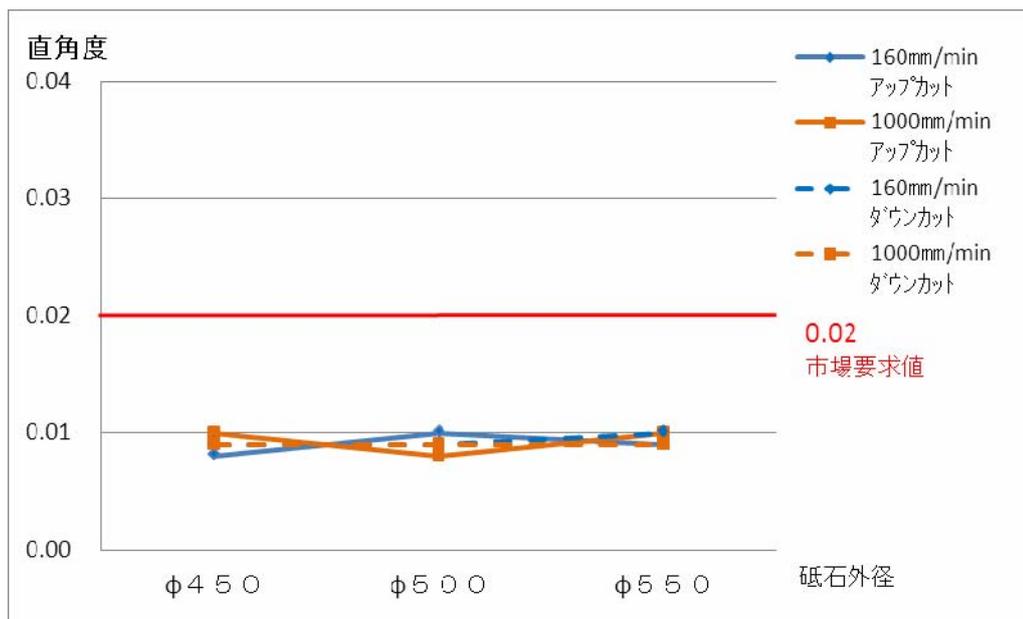
表 5-2-1-4



(3) 直角度

直角度に関しては、全ての加工条件においてバラツキが無く市場要求値（公差）0.02 mmに入っており問題無いことを確認した。（表 5-2-1-5 参照）

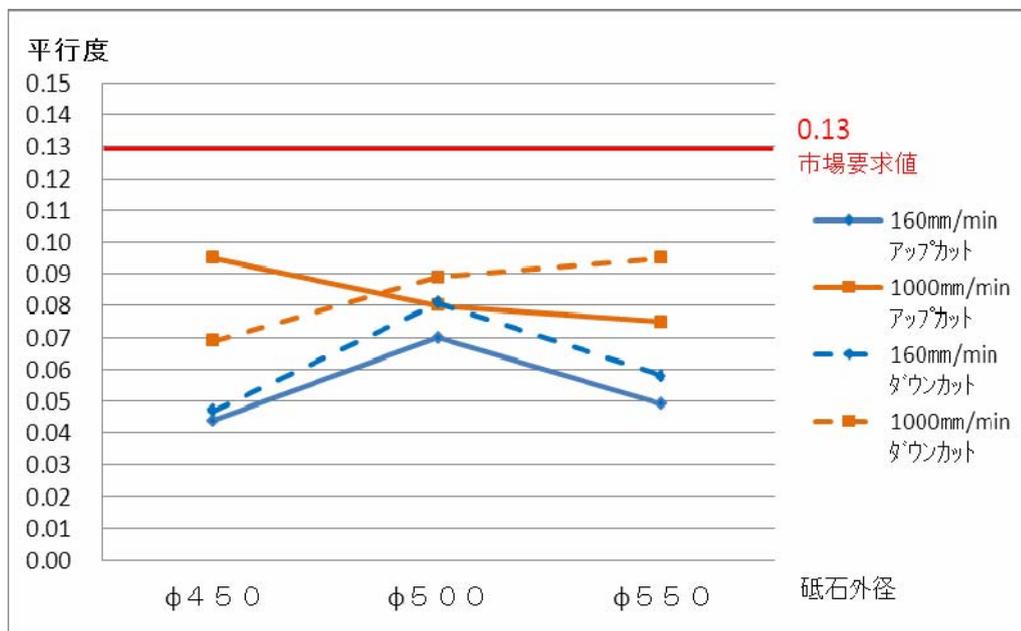
表 5-2-1-5



(4) 平行度

平行度については、全ての加工条件において市場要求値（公差）0.13 mmに対し、十分入っており問題無いことを確認した。（表 5-2-1-6 参照）

表 5-2-1-6



(5) デラミ

全ての加工条件において、デラミの発生は無く、全く問題がないことを確認した。（写真 5-2-1-5 参照）

写真 5-2-1-5



(6) 砥石の振れ

砥石の振れに関しては、全ての加工条件において切削抵抗に起因するものは無く、無負荷時と変わらないことを確認した。

(7) 切断幅

切断幅に関しては、上記の様に砥石の振れが発生しないので、切断幅に変化が表れないことも確認した。

#### 5-2-1-5 結果

粗さについては切断速度が速く、砥石外径が大きくなるほど粗さが粗くなることが確認出来た。特に切断速度が粗さに影響を及ぼすことも分かった。但し、二次加工を不要とする箇所 (Ra3.2  $\mu\text{m}$  以下) は一部で僅かに満足しない条件は有ったが、ほぼ問題は無かった。総体的には他の評価項目も含め概ね良好な結果を得た。

#### 5-2-2-1 厚板加工確認試験

CFRP材の大板 (写真 5-2-2-1) から、100 mm $\times$ 75 mmサイズの板 (写真 5-2-2-2) を20枚切り取り、重ね合わせて約110 mmの厚板 (写真 5-2-2-3) を製作した。この厚板をバイスで掴み (写真 5-2-2-4)、一度に切削加工を行った (図 5-2-2-1)。平板切断同様、加工面の粗さ・真直度など7項目について切削加工装置の性能を評価した。

写真 5-2-2-1



写真 5-2-2-2



写真 5-2-2-3



写真 5-2-2-4

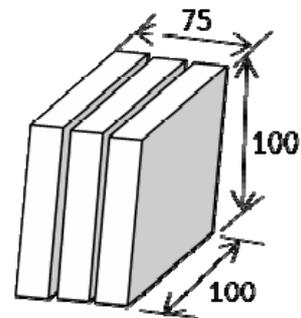


図 5-2-2-1

#### 5-2-2-2 切断条件と評価項目

##### (1) 切断条件

厚板加工確認試験はウォータージェット切断機と同等の 500 mm/min に設定。又、切断速度による影響を対比するために低速を約 1/6 の 160 mm/min に設定した。更に切断スピードに加えて切断送り方向もアップカットとダウンカットの2通りを切断条件とした。

##### (2) 評価項目

航空機一般品質要求に合致させるため、切断面の表面粗さ、真直性・ツール面 (表面) と切断面との直角度・相互切断面の平行度・各層の剥離 (デラミ) の有無の5項目を確認し評価した。

### 5-2-2-3 実験手順

φ550×幅5mmの砥石を使用し、カッターの送り速度を500mm/minと160mm/minに設定し、送り方向はアップカットとダウンカットの2通りにて実施した（写真5-2-2-5）。

写真 5-2-2-5



### 5-2-2-4 実験結果

厚切切断加工の実験結果を表5-2-2-1～表5-2-2-5に示す。

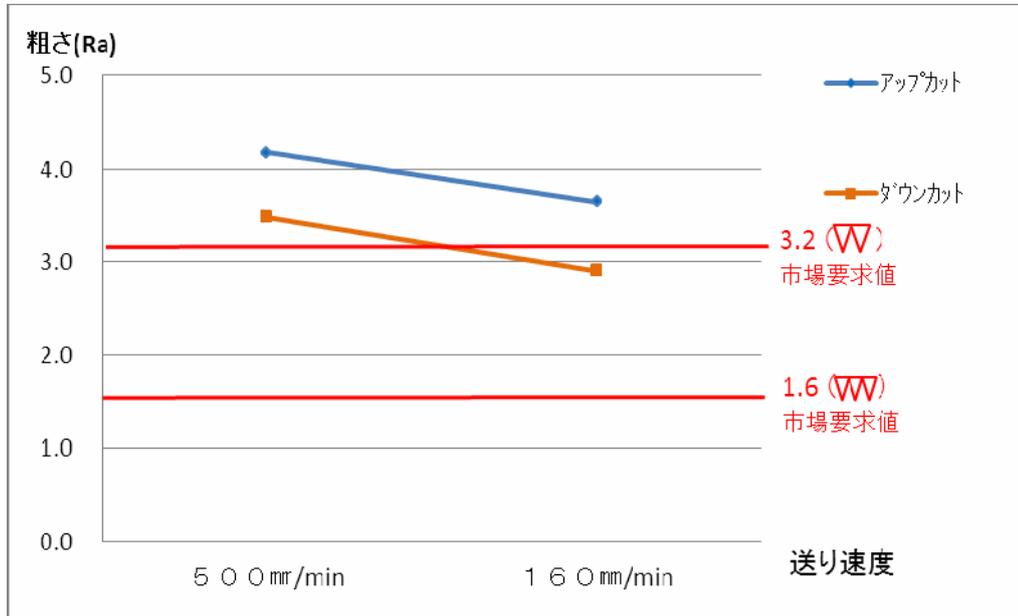
表 5-2-2-1

	φ550外径×5.14幅			
	500mm/min		160mm/min	
	アップカット	ダウンカット	アップカット	ダウンカット
粗さ(Ra)	4.18	3.48	3.65	2.90
真直度	0.020	0.023	0.029	0.025
直角度	0.202	0.210	0.204	0.208
デラミ	ラップ面のみ 小	ラップ面のみ 小	ラップ面のみ 小	ラップ面のみ 小
平行度	0.086	0.095	0.082	0.077
砥石のフレ	0.30	0.30	0.30	0.30
切断幅	5.47	5.47	5.47	5.47

(1) 粗さ

粗さについては、殆ど問題は無かったが市場要求値（公差） $R a 3.20 \mu m$  に対し最大で  $R a 4.18 \mu m$  と 1.3 倍あり僅かに満足していないことを確認した。（表 5-2-2-2）。

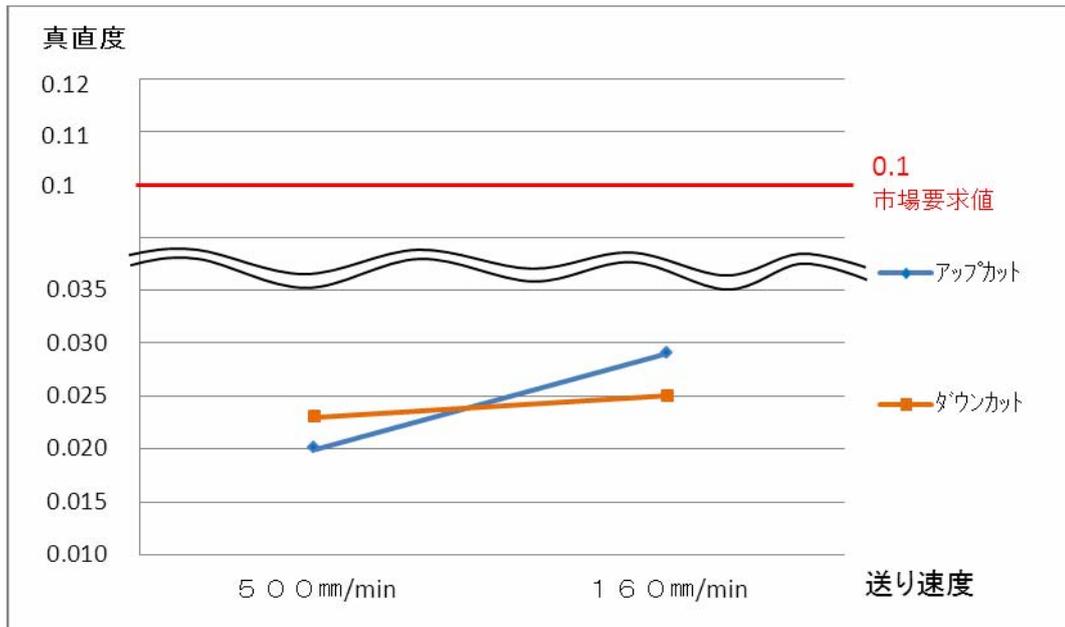
表 5-2-2-2



(2) 真直度

真直度については、切断長さが 100 mm と短く条件が良かったので、最大でも 0.03 以下となり全く問題ないことを確認した（表 5-2-2-3）。

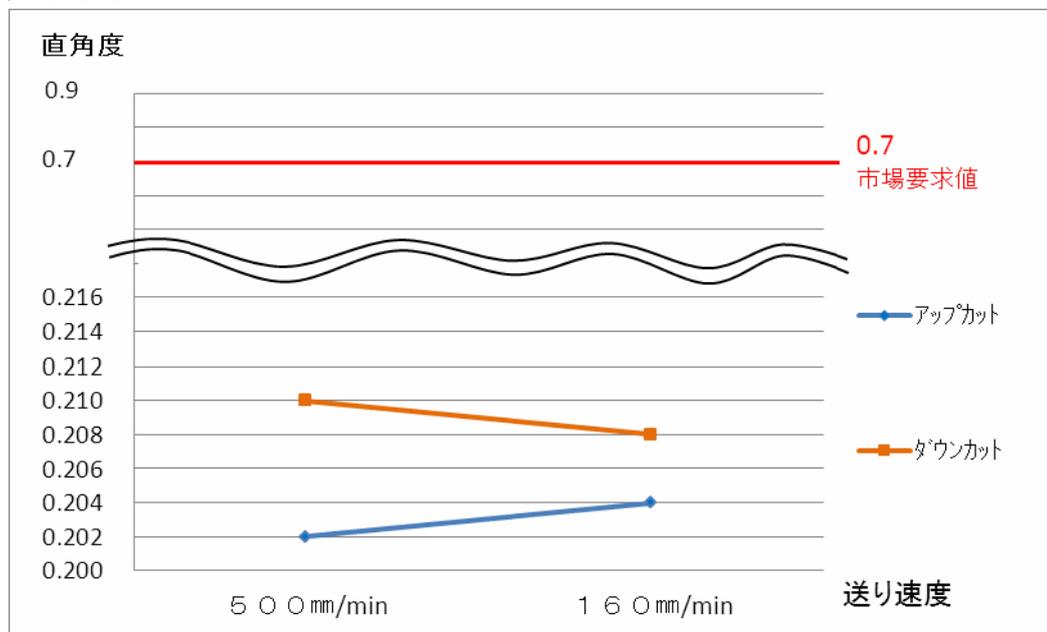
表 5-2-2-3



### (3) 直角度

直角度については、切断厚さ（高さ）が 100 mm であると、市場要求値（公差）は 0.7 mm となり、全ての加工条件において十分入っており、問題無いことを確認した（表 5-2-2-4）。

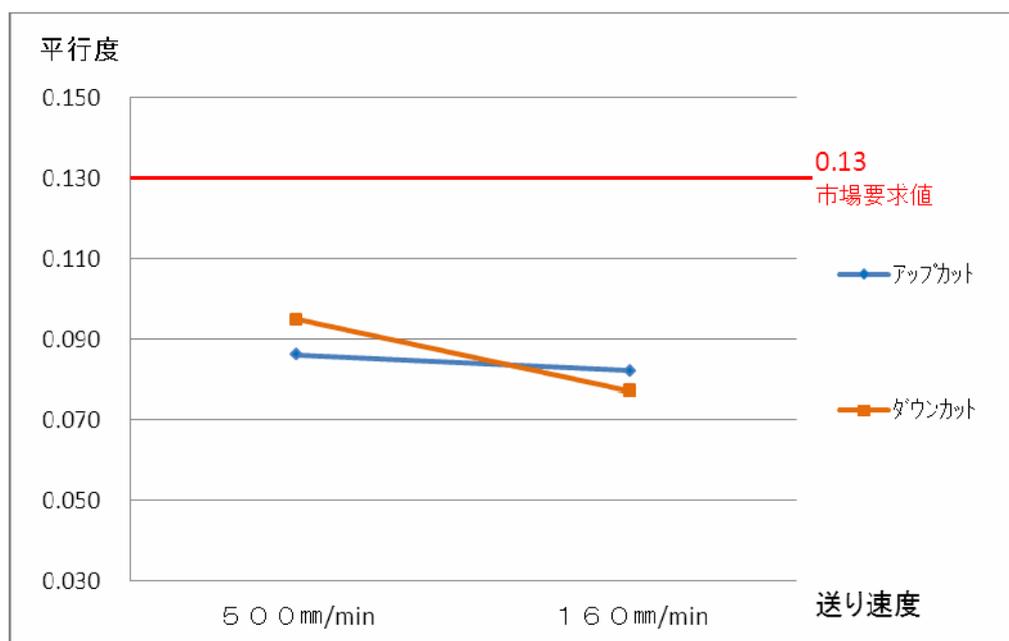
表 5-2-2-4



### (4) 平行度

平行度については、全ての加工条件において市場要求値（公差）0.13 mm に対し、十分入っており、問題無いことを確認した（表 5-2-2-5）。

表 5-2-2-5



(5) デラミ

全ての加工条件において、デラミの発生は無く、全く問題がないことを確認した（写真 5-2-2-6）。

写真 5-2-2-6



(6) 砥石の振れ

砥石の振れに関しては、全ての加工条件において切削抵抗に起因するものは無く、無負荷時と変わらないことを確認した。

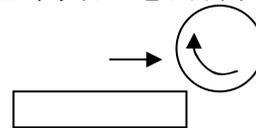
(7) 切断幅

切断幅に関しては、上記の様に砥石の振れが発生しないので、切断幅に変化が表れないことも確認した。

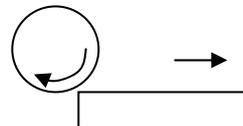
5-2-2-5 結果

粗さについては殆ど問題は無かったが、切断速度が速く、アップカットにて切断すると若干粗くなることを確認出来た。総合的には他の評価項目も含め、概ね良好な結果を得た。

注 1) アップカット・・・砥石の回転方向と加工対象物の送り方向が反対になるカット様式



注 2) ダウンカット・・・砥石の回転方向と加工対象物の送り方向が同じになるカット様式



注 3) 真直度・・・直線でなければならない機械部分の幾何学的直線からの狂いの大きさ。

注 4) デラミ・・・層間剥離（デラミネート）

## 第6章 特性評価

### 6-1 構造状態観察

#### 6-1-1 サンプル準備

SiC-CNT 添加プリプレグ材料および電界紡糸 CNF 不織布を組み合わせたオートクレーブ硬化による複合材料の SEM による内部構造評価を行った。観察に供したサンプルは名古屋大学複合センターにて力学特性評価後の以下のサンプルである。

サンプル： SiC-CNT 粒子 7.5% 添加プリプレグ材料積層板  
尚、炭素繊維の層は擬似等方積層されており、炭素繊維は  $0^\circ$ 、 $90^\circ$  と 2 方向を向いている。今回、炭素繊維中への SiC-CNT 粒子の分散状況を観察することが主な目的であることより、炭素繊維の断面方向からの観察を中心に行った。特に、積層板中央で対称に積層するため  $90^\circ$  方向に 2 回積層された部分を観察出来るよう、 $0^\circ$  方向に沿って ( $90^\circ$  方向に垂直に) ダイヤモンドカッターにより切り出した。昨年における観察の経験より、研磨、Au コーティングにより、SiC-CNT 粒子のコントラストが観察しにくくなることが判明しているため、本年は研磨を施さずに、切り出し面を金属蒸着せずに直接観察を行っている。

#### 6-1-2 観察結果

図 6-1-2-1 はサンプル 2 における炭素繊維  $0^\circ$  方向の切断面の領域を示したそれぞれ異なる領域の SEM 像である。7 直径ほどの炭素繊維は樹脂中に  $1\text{--}2\mu\text{m}$  の間隔をおいて密に配向して積みこまれているのが確認される。切断による破断面において 2 次電子によるコントラストが強く状態が観察し難いが、繊維間に樹脂が埋め込まれている様子が観察される。樹脂は、切断によって掛る応力程度では剥離することなく、炭素繊維によく密着して接合している様子が観察されている。

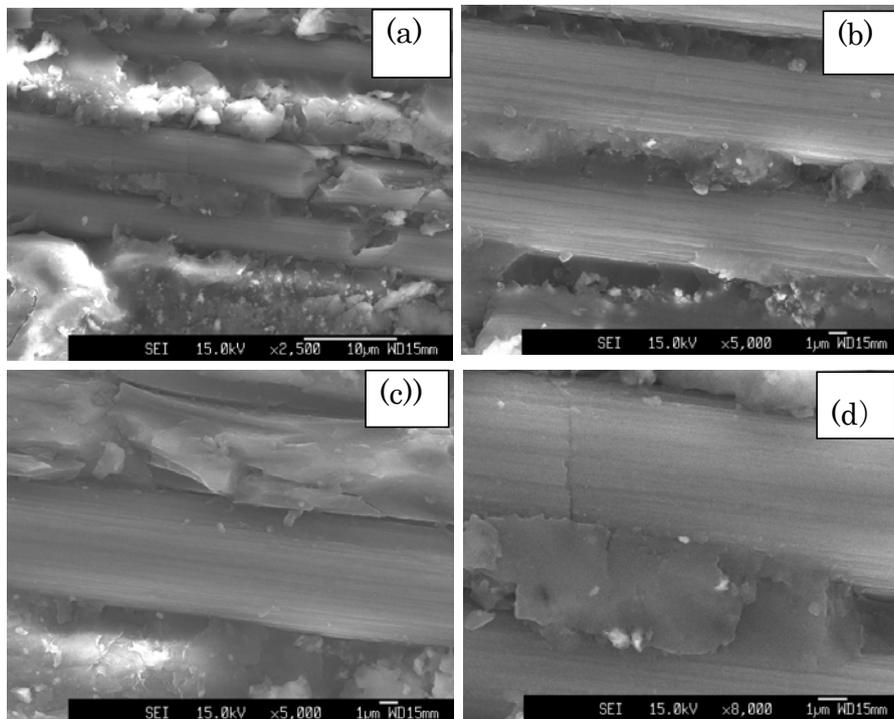


図 6-1-2-1  $0^\circ$  積層の炭素繊維間に侵入した SiC-CNT 粒子の SEM 像

今年度は、前述のように用いた SiC-CNT 粒子の平均粒径は  $0.5\mu\text{m}$  である。実際に図 6-1-2-1 (c)、(d) の高倍像において観察されるように、 $1\mu\text{m}$  以下の微細な粒子がほぼ単独で分散されていることが観察される。炭素繊維間には粒子の集合体は殆ど観察されることはなかった。

一方、図 6-1-2-2 は  $90^\circ$  積層の炭素繊維を垂直方向から観察した SEM 像である。写真 (a) には炭素繊維の抜き取られたことによる窪み (黄色矢印で示す) が観察される。また、(c) においても、明らかに炭素繊維の円形断面が観察される。いずれの写真中にも  $0.5\mu\text{m}$  以下の微細な粒子が単粒子状態で分散していることが観察される。SiC-CNT 粒子の密度は必ずしも一様に観察されるわけではないが、部分的には数  $\mu\text{m}$  の間隔内で存在している領域が頻度高く観察されることが確認された。さらに、特に図 6-1-2-2(c) に白い矢印で示された通り、樹脂中に埋め込まれた粒子は樹脂と十分に密着しており、界面の濡れ性が高いことを示している。

これらの SEM 観察結果は、本期得られた熱サイクル試験等による長寿命化の成果を良く裏付けるものと思われる。

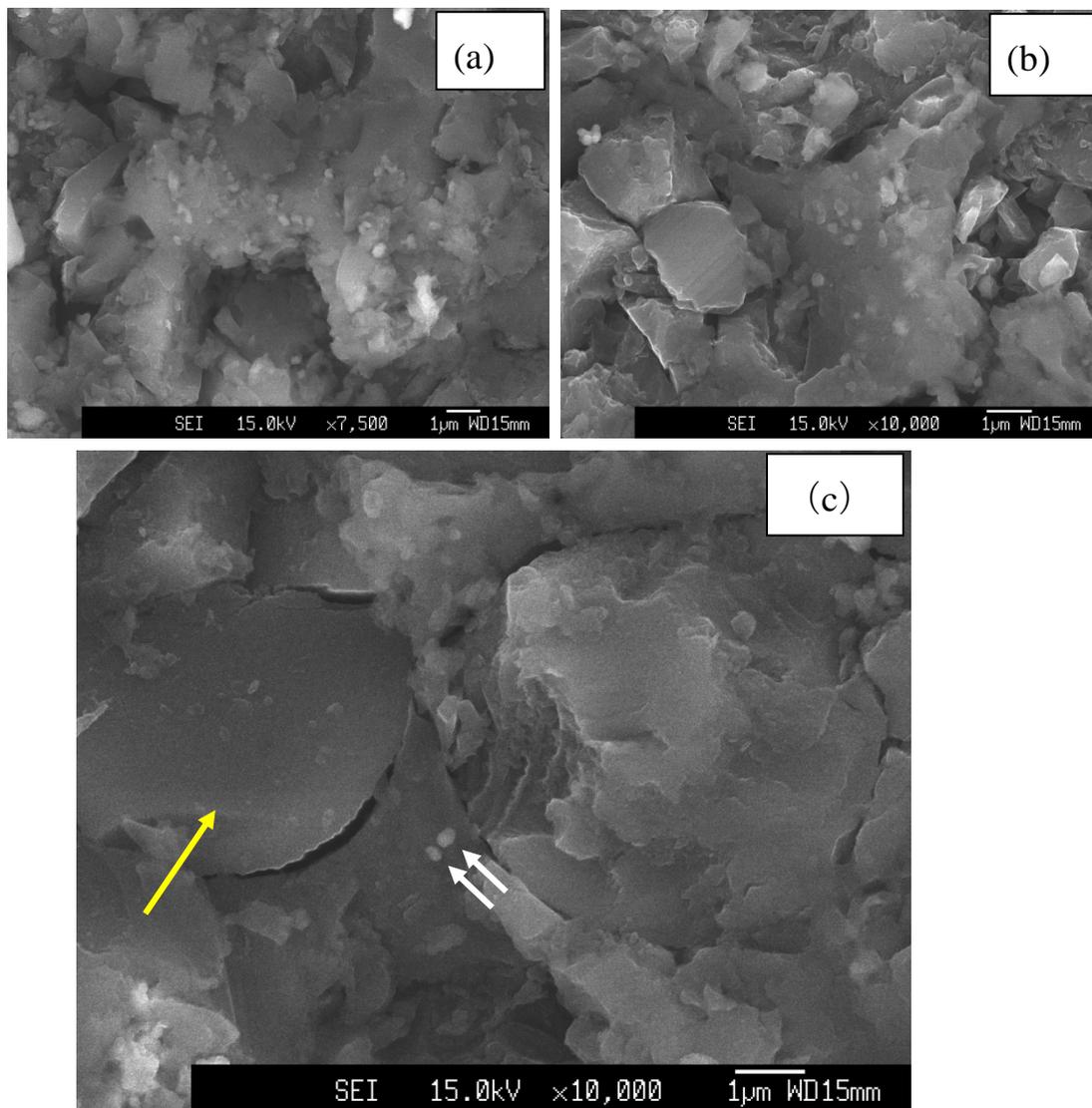


図 6-1-2-2  $90^\circ$  積層の炭素繊維間に侵入した SiC-CNT 粒子の SEM 像

## 6-2 物性取得

SiC-CNT 粒子を分散させたプリプレグを用いた CFRP 積層板の物性を評価する。まず 6-2-1 節においてマトリックス樹脂のみを用いた引張試験、次に 6-2-2 節でモード I・モード II 層間破壊靱性試験、6-2-3 節で SiC-CNT 粒子分散前後の樹脂の熱膨張係数の測定結果と熱サイクル試験結果を示す。

引張試験と層間破壊靱性試験において用いる試験装置構成を図 6-2-1(a)に示す。圧縮および引張荷重は、島津製作所製の 50kN クラスのオートグラフにより与える。また、荷重の計測には 10kN および 50kN 容量のロードセルを目的に応じて使用する。図 6-2-1(b)は、ENF 試験で用いた 3 点曲げ試験用治具である。試験片の寸法などについては、各節において詳細を説明する。



(a)



(b)

図 6-2-1： 実験設備：(a)オートグラフ (AG-5000B、島津製作所)、ENF 試験用 3 点曲げ試験治具 (島津製作所製)

### 6-2-1 樹脂板引張試験と解析による考察

#### (1) 引張試験結果

理論解析結果と実験結果を比較し、今年度提供された SiC-CNT 粒子の弾性率の推定を試みた。本試験は、【JIS-K-7113：プラスチックの引張試験法】に基づき実施した。試験片形状は、JIS K7113 1 号型 (ダンベル形状試験片) を採用した。図 6-2-1-1 は試験片の仕様である。本計測では、10 kN 容量ロードセル (SBL-10kN、島津製作所製)、歪ゲージは、プラスチック用の GFLA (2 個を直交させ使用)、また、くさび式厚板つかみ具 (島津製作所) を用いた。試験に用いる樹脂板の SiC-CNT 粒子添加率は、5.0wt%、7.5wt% の 2 通りと無添加の計 3 通りである。弾性率は、歪が 0.5% と 2.5% の 2 点間の傾きから求めた。

その結果、表 6-2-1-1 のような弾性率と添加率、ポアソン比、引張強度と添加率の関係を示す。SiC-CNT 粒子の添加による樹脂板のヤング率が増加し、ポアソン比と引張強度は減少した。平成 22 年度の試験結果よりもバラツキが小さく、SiC-CNT 粒子が平成 22 年度よりも均一に分散していることが考えられる。これらの結果とマイクロメカニクス解析結果を比較することにより、平成 22 年度と同様に SiC-CNT 粒子を等方弾性体として見なした場合の弾性率予測を行う。

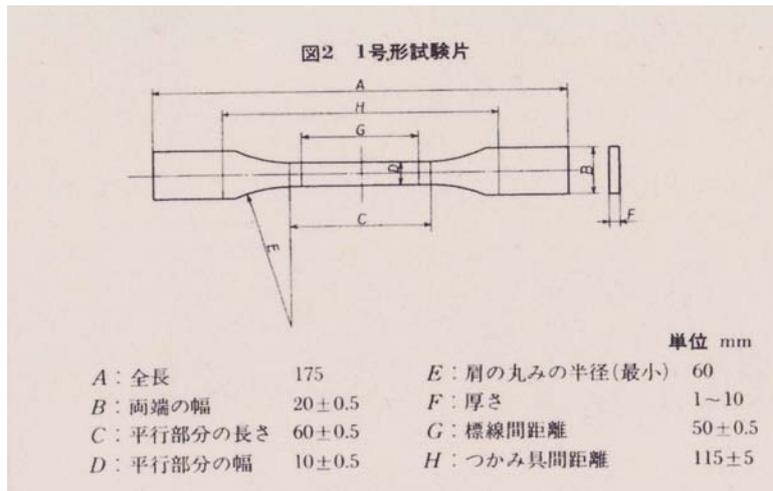


図 6-2-1-1 試験片仕様

表 6-2-1-1 : SiC-CNT 粒子添加率と樹脂板のヤング率、ポアソン比、強度の関係

	ヤング率 [GPa]			ポアソン比			引張強度 [Mpa]		
	無添加	5wt%	7.5wt%	無添加	5wt%	7.5wt%	無添加	5wt%	7.5wt%
平均値	3.40	3.66	3.76	0.37	0.36	0.35	79.7	66.4	64.0
標準偏差	0.06	0.05	0.03	0.005	0.007	0.007	12.6	7.0	5.3

(2) 実験結果の考察

ここでは実験結果と理論解析結果を比較した結果を図 6-2-1-2 に示す。図 6-2-1-2 の横軸は体積含有率 ( $V_f$ ) であり、5wt%の場合、表 6-2-1-2 に示した密度より換算される  $V_f$  は約 0.035 である。このような低い添加率では、SiC-CNT 粒子の弾性率の変化に対し、樹脂の弾性率変化の大きさは比較的小さいことが明らかになった。実験と解析の比較から、SiC-CNT 粒子の弾性率の概算値を推定した結果、5wt%では約 500[GPa]、7.5wt%では 100[GPa]と推定さる。粒子の添加率による相違は理論上生じることはないため、実験結果のバラツキの影響と考えられる。

表 6-2-1-2 : 数値解析条件

物性	エポキシ樹脂	SiC-CNT 粒子
密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	1.27	1.77
ヤング率 [GPa]	3.4	20, 100, 500
ポアソン比	0.37	0.17

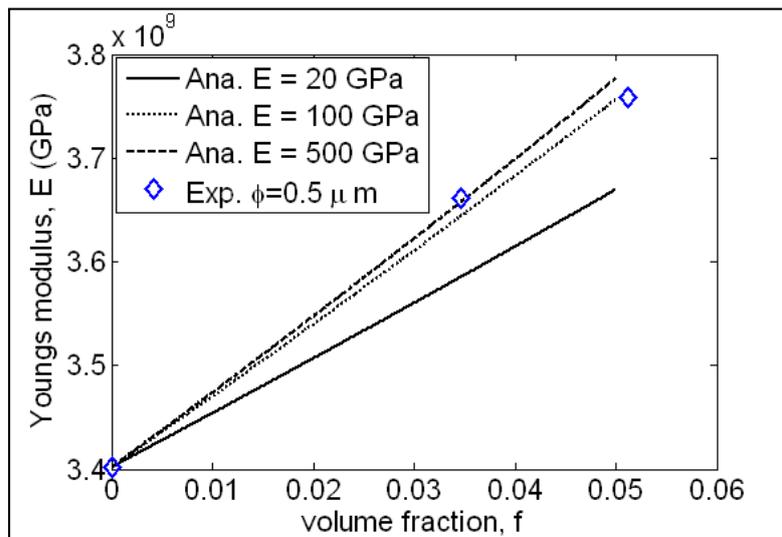


図 6-2-1-2 : SiC-CNT 粒子の添加率と樹脂の弾性率の解析値と実験結果の比較

#### 6-2-2 層間破壊靱性試験

複合材料積層板の重要な特性の一つである層間破壊靱性の評価を【JIS-K-7086：炭素繊維強化プラスチックの層間破壊靱性試験方法】に基づき実施した。ここで用いる積層板は、 $\phi 0.5$  の SiC-CNT 粒子を 5wt%、7.5wt% 添加したエポキシ樹脂を用いて製作したプリプレグ (炭素繊維：パイロフィル TR50S-15L AD、三菱レイヨン株式会社担当) を用いて成形 (株式会社フジワラ担当) した。

本試験では、図 6-2-2-1 に示されるモード I およびモード II について、DCB 試験と ENF 試験を実施し、層間破壊靱性値を取得した。なお、今年度のプリプレグのレジンコンテンツは約 37% である。

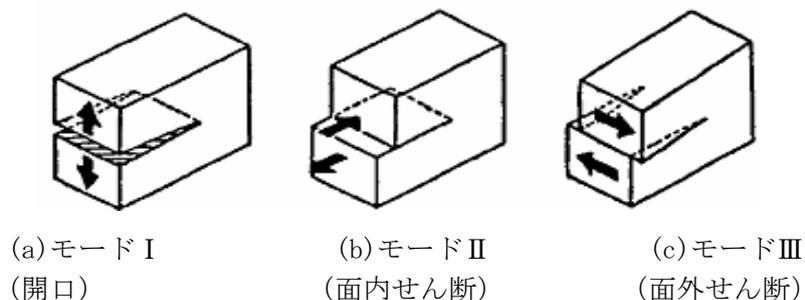


図 6-2-2-1 : 亀裂による破壊モード

##### (1) DCB 試験

モード I 層間破壊靱性試験を行い、亀裂開口に対する靱性評価を行った。試験片は、 $[0]_{32}$  積層板である。また試験片寸法は、幅 25mm×長さ 250mm である (図 6-2-2-3 上図を参照)。板厚は、試験片ごとに計測した。試験では、50kN 容量ロードセル (SFL-5AG、島津製作所製) を用いた。

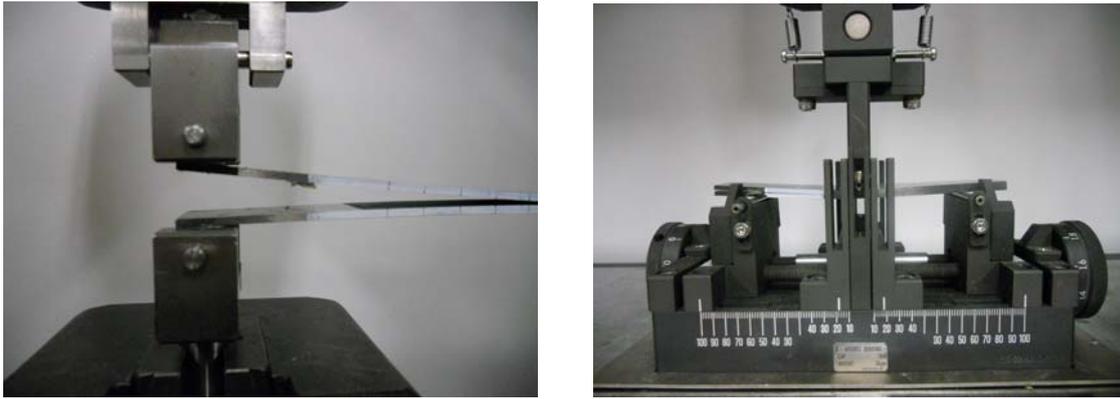


図 6-2-2-2 : DCB 試験(左)および ENF 試験 (右) の様子

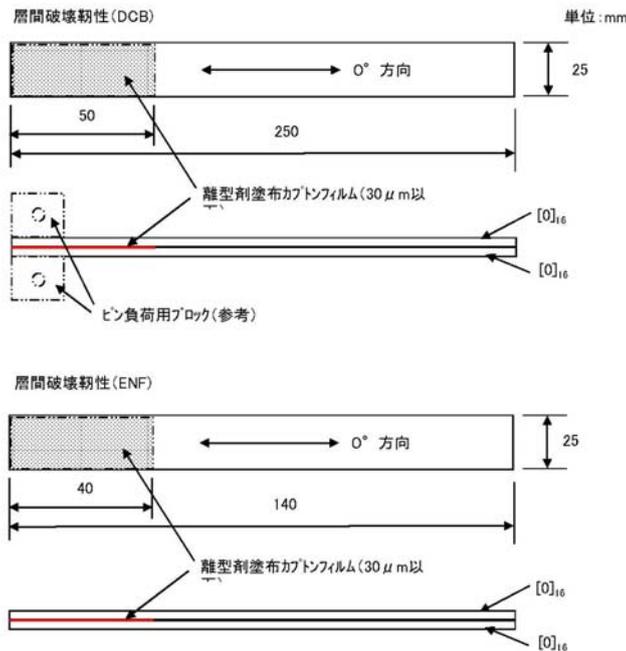


図 6-2-2-3 : 試験片寸法と積層構成: DCB 試験片 (上) ; ENF 試験片 (下)

本試験におけるモード I 層間破壊靱性値は、式 (6-2-2-1) により計算した。

$$G_{Ic} = \frac{3}{2(2H)} \left( \frac{P_c}{B} \right)^2 \frac{(B\lambda_0)^{\frac{2}{3}}}{\alpha_1} \quad \text{式 6-2-2-1}$$

ここで、 $2H$  は試験片の板厚、 $P_c$  は初期限界荷重、 $B$  は試験片幅、 $\lambda_0$  は初期 COD コンプライアンスである。COD コンプライアンスは、初期弾性範囲における COD (開口量) をそのときの荷重で割った値であり、開口の容易さを表す。

式(6-2-2-1)中の係数  $\alpha_1$  は、実験で得られた亀裂長さと COD コンプライアンスに次式(6-2-2-2)の関係があるとして、最小二乗法により求められる。

$$\frac{a}{2H} = \alpha_1 (B\lambda)^{1/3} + \alpha_0 \quad \text{式 6-2-2-2}$$

表 6-2-2-1 : DCB 試験結果

試験片	初期亀裂 a <sub>0</sub> (mm)	板厚 2H(mm)	限界荷重 P <sub>c</sub> (N)	板幅 B(mm)	初期弾性 コンプライ	係数 α <sub>1</sub>	層間破壊 靱性値G	平均値	標準偏差
0-1	47.0	4.498	57.2	25.14	0.0513	12.7	0.161	0.164	0.011
0-2	48.0	4.549	56.0	25.14	0.0446	11.2	0.158		
0-3	46.0	4.562	63.6	25.14	0.0344	12.2	0.156		
0-4	47.5	4.585	58.6	25.14	0.0467	11.0	0.179		
5-3	46.0	4.303	64.3	25.14	0.0437	12.8	0.189	0.175	0.018
5-4	46.5	4.292	61.4	25.14	0.0382	10.9	0.187		
5-5	48.5	4.275	55.8	25.14	0.0424	10.6	0.171		
5-6	47.0	4.267	54.0	25.14	0.0410	11.0	0.151		
7.5-2	48.0	4.446	62.9	25.14	0.0420	13.3	0.165	0.150	0.014
7.5-3	49.5	4.438	58.6	25.14	0.0433	13.1	0.149		
7.5-4	47.5	4.430	49.0	25.14	0.0442	10.4	0.132		
7.5-6	46.5	4.406	57.5	25.14	0.0356	10.8	0.153		

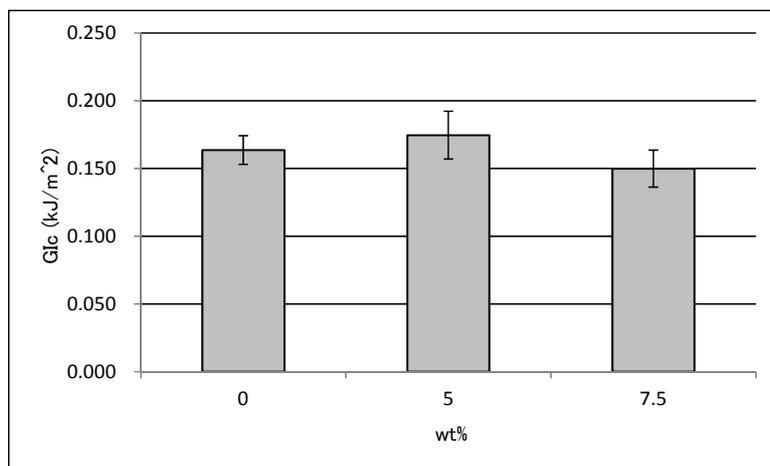


図 6-2-2-4 : SiC-CNT 粒子前後のモード I 層間破壊靱性値、GIc (n=4 平均値)

DCB 試験結果を表 6-2-2-1 および図 6-2-2-4 に示す。表 6-2-2-1 において、試験片 ID の先頭が 0 は SiC-CNT 粒子を添加していない既存材、5 は φ0.5 μm の SiC-CNT 粒子を 5wt% 添加、7.5 は 7.5wt% 添加した試験片を指す。また、試験片の寸法と積層構成は、図 6-2-2-3 上図を参照されたい。

図 6-2-2-4 に示された結果から、5wt% の場合に最も大きな GIc であった。7.5wt% では、無添加に比較し GIc は減少傾向にあり、これはプリプレグ内において、SiC-CNT 粒子が凝集しやすいことが一因であると考えられる。従って、モード I の層間破壊靱性の観点からは、5wt% 程度の添加率が妥当であるといえる。

## (2) ENF 試験

次に、モード II 層間破壊靱性試験を行い、亀裂の面内方向の靱性値評価を行った。試験片は、[0]<sub>32</sub> 積層板である。試験片寸法は、幅 25mm × 長さ 140mm である。板厚は試験片毎に計測した (図 6-2-2-3 下図を参照)。本試験では、10kN 容量ロードセル (SBL-10 kN、島津製作所製) を用いた。

モード II 層間破壊靱性は、式 (6-2-2-3) を用いて計算した。式 (6-2-2-3) 中の係数 α<sub>1</sub> は式 (6-2-2-4) より与えられる。詳細は、JIS-K-7086 規格を参照のこと。

$$G_{IIc} = \frac{9\alpha_1^2 P_c^2 C_1}{2B(2L^3 + 3a_1^3)} \quad \text{式 6-2-2-3}$$

$$a_1 = \left[ \frac{C_1}{C_0} a_0^2 + \frac{2}{3} \left( \frac{C_1}{C_0} - 1 \right) L^3 \right] \quad \text{式 6-2-2-4}$$

ここに、 $a_1$  は初期限界荷重における亀裂長さ、 $a_0$  は初期亀裂長さ、 $P_c$  は初期限界荷重、 $C_1$  は、初期限界荷重における荷重点コンプライアンス、 $C_0$  は初期の弾性部分の荷重点コンプライアンス、 $B$  は試験片幅、 $L$  は荷重点と支持点の間の距離である。なお、長さの単位は全て[mm]である。

ENF 試験結果を表 6-2-2-2、図 6-2-2-5 に示す。図 6-2-2-5 の結果より、モード II の靱性値は、SiC-CNT 粒子の添加により向上が見込める傾向が示された。モード I のように、7.5wt%においても、無添加の値に比較し低下することはなかったが、5wt%と比較して向上しなかった。従って、モード II においても、5wt%程度の添加率が妥当であり、SiC-CNT 粒子のコストを考慮すれば、明らかに 5wt%を採用すべきである。

表 6-2-2-2 : ENF 試験結果

試験片	初期亀裂 $a_0$ (mm)	限界荷重 $P_c$ (N)	板幅B(mm)	荷重点と支持点距離	$C_0$ (mm/N)	$C_1$ (mm/N)	限界荷重での亀裂の推	層間破壊靱性値 $G_{IIc}$	平均値	標準偏差
0-1	24.5	858	25.13	50	2.12E-03	2.32E-03	28.8	0.789	0.675	0.089
0-3	24.0	732	25.13	50	1.98E-03	2.26E-03	30.3	0.597		
0-4	24.5	800	25.12	50	1.99E-03	2.24E-03	30.1	0.701		
0-5	24.0	760	25.12	50	1.95E-03	2.20E-03	29.8	0.613		
5-1	22.0	965	25.11	50	2.06E-03	2.16E-03	24.9	0.757	0.741	0.036
5-2	24.5	826	25.12	50	2.04E-03	2.27E-03	29.7	0.746		
5-5	25.0	857	25.11	50	2.13E-03	2.30E-03	28.6	0.771		
5-6	27.0	747	25.11	50	2.08E-03	2.34E-03	32.0	0.688		
7.5-1	25.5	840	25.12	50	2.00E-03	2.26E-03	30.9	0.805	0.727	0.072
7.5-4	26.0	770	25.13	50	1.91E-03	2.17E-03	31.5	0.665		
7.5-5	22.5	884	25.12	50	1.96E-03	2.19E-03	28.3	0.771		
7.5-6	27.5	733	25.12	50	2.12E-03	2.36E-03	31.9	0.667		

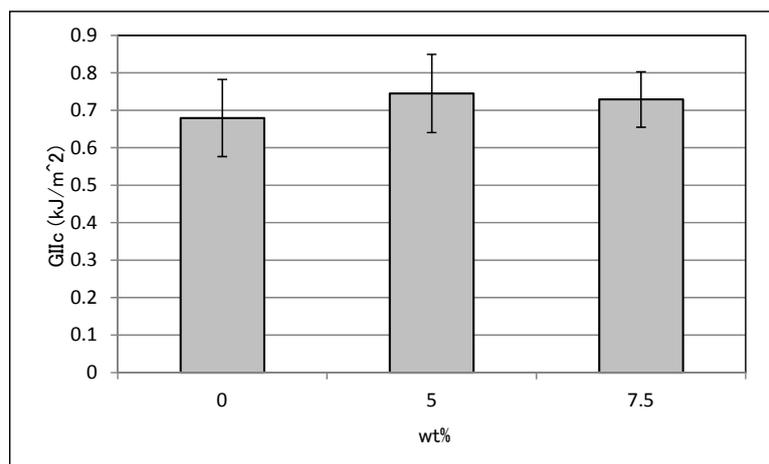


図 6-2-2-5 : SiC-CNT 粒子添加前後のモード II 層間破壊靱性値、 $G_{IIc}$  (n=4 平均値)

### 6-2-3 樹脂の熱膨張係数に対する SiC-CNT 粒子分散効果について

複合材成形型の樹脂に発生するクラックは、炭素繊維と樹脂の熱膨張係数の差に起因することが理論的に導かれる。SiC-CNT 粒子を分散させることによる樹脂板の熱膨張係数低減効果を明らかにし、簡単な理論解析から熱応力低減の可能性を考察した。計測は株式

会社フジワラの協力により、TMA 測定装置 (SHIMADZU 製 TMA-60) を用いて実施した。

表 6-2-3-1 の結果から、SiC-CNT 粒子の分散により樹脂板の見かけ上の線膨張係数は低下することが示された。50~180[°C]間の平均値でみると、CTE 低下率は、5wt%時に約 2.9[%]、7.5wt%時に約 5.7[%]であった。

一方、粒子分散複合材の熱膨張係数は次式で与えられる[4]。

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{k_1(f_p - df_p)}{A_h}(\alpha_0 - \alpha_1) \quad \text{式 6-2-3-1}$$

ここで、 $A_h$  は式(6-2-3-2)で与えられる。

$$A_h = (1 - f_p - f_v) \{k_0 + (k_1 - k_0)S_r\} + (f_p - df_p)k_1 \quad \text{式 6-2-3-2}$$

式(6-2-3-1)、(6-2-3-2)の  $\alpha$ 、 $k$ 、 $f$ 、 $S$  は、線膨張係数、体積弾性率、体積率、Eshelby の静水圧テンソルであり、各変数の添え字 0、1、 $v$ 、 $p$  はマトリックス樹脂、粒子、ボイド、また  $df$  は損傷した粒子の体積率を意味する。

式(6-2-3-1)と 7.5wt% の場合の実験結果を用いて、SiC-CNT 粒子の熱膨張係数を計算した結果、表 6-2-3-2 となった。従って、エポキシ樹脂の熱膨張係数に比較し、著しく小さい膨張係数を持つことが確認された。なお、計算に用いた粒子の弾性率は 100 [GPa]とした。

表 6-2-3-1 : 熱膨張係数測定結果 (株式会社フジワラ測定)

測定条件				測定結果		
装置: SHIMADZU製 TMA-60						
試料: 各樹脂板からおおよそ6mm角の寸法で切出したもの。						
加熱: 室温から220°Cまで毎分5°Cで定速昇温する。						
荷重: 2.5g						
No.	樹脂板	試料	データファイル名	熱膨張係数 [ $\times 10^{-6}/K$ ] ※温度領域毎		
				50-180°C	50-100°C	100-180°C
1	CNT無添加	1	120130-1	61.61	56.64	64.71
		2	120130-2	60.60	55.52	63.78
		3	120131-1	60.79	53.85	65.13
		平均		61.00	55.34	64.54
2	CNT0.5 $\mu$ m 5wt%添加	1	120131-2	60.48	53.84	64.63
		2	120131-3	56.61	50.30	60.56
		3	120131-4	60.70	55.84	63.73
		平均		59.26	53.33	62.97
3	CNT0.5 $\mu$ m 7.5wt%添加	1	120131-5	57.44	51.40	61.21
		2	120201-1	56.39	50.28	60.21
		3	120201-2	58.92	55.98	60.75
		平均		57.58	52.55	60.72

表 6-2-3-2 : SiC-CNT 粒子の熱膨張係数の推定結果

温度範囲 (°C)	SiC-CNT 粒子の線膨張係数 ( $1/K$ ) $\times 10^{-6}$
50~100	9.9
100~180	2.4
50~180	5.3

#### 6-2-4 熱サイクル試験結果の考察

株式会社フジワラが実施した熱サイクル試験結果から、5wt%、7.5wt%の添加率共に、無添加に比較し、明らかにクラックの発生が抑制された。ここでは、以下の熱応力評価を行い、直交積層板の90度層のクラック発生が抑えられたメカニズムを理論的に検証する。

直交積層板の各層における平面応力の仮定のもと、 $[0_m/90_n]_s$ 直交積層板の90度層の熱歪は式(6-2-4-1)で与えられる[2]。

$$\epsilon^{90} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{1 + \frac{t_2 E_2}{t_1 E_1}} \Delta T \quad \text{式 6-2-4-1}$$

ここで、各変数は以下である。右辺の変数  $t$ 、 $E$ 、 $\alpha$  は層厚、ヤング率、線膨張係数を表し、各変数の添え字 1 は 0 度層、2 は 90 度層を意味する。

式(6-2-4-1)を用いて、SiC-CNT 粒子の添加前後の 90 度層の熱歪を計算した。解析に用いた各数値は表 6-2-4-1 に示す。計算結果概略を示すと、無添加時 0.46[%]、5wt%時で 0.43[%]となり、約 5.2[%]低下することが明らかになった。また、90 度層の熱歪から Reuss モデル[1, 5]による近似を行って樹脂の熱歪低減率に換算すると、7.2[%]の低下となった。このことから、SiC-CNT 粒子の添加により、熱サイクル時の熱歪低減効果が確認された。一方、SiC-CNT 粒子添加前後のヤング率を用いて樹脂の熱応力を計算すると、いずれも約 30.3[MPa]であり熱応力低減率は 0.06[%]であった。しかしながら、SiC-CNT 粒子添加後の樹脂は複合材であり、微視的にはマトリクス樹脂と SiC-CNT 粒子の平均応力は異なることになる。ここでは、Eshelby の等価介在物理論と森・田中の平均応力場理論を用いたマイクロメカニクス解析[1]を用いて SiC-CNT 粒子と樹脂の平均応力を計算すると、54.6[MPa]、29.4[MPa]となった。したがって、樹脂の平均応力は、無添加に比較し約 3%小さいことになる。この応力低下が熱サイクル試験で見られたクラックの減少に影響を与えたと考えられる。

表 6-2-4-1：熱応力解析における各種数値

物性	単位	数値
温度変化	K	-155
樹脂と粒子の密度	kg/m <sup>3</sup>	1.27, 1.77
粒子添加率	wt%	5
繊維方向弾性率	GPa	240
直交方向弾性率	GPa	15
粒子添加前後の樹脂弾性率	GPa	3.40, 3.66
粒子弾性率	GPa	100
粒子のポアソン比		0.17
粒子添加前後の樹脂のポアソン比		0.37, 0.36
炭素繊維のポアソン比		0.3
樹脂の線膨張係数	1/K × (1e-6)	61
粒子の線膨張係数	1/K × (1e-6)	5.3
炭素繊維の繊維方向膨張係数	1/K × (1e-6)	-1.1
炭素繊維体積率		0.63

#### 6-2-5 まとめ

##### (1) 一般的な機械特性について

まず、昨年、一昨年と同様に、今年度生成された 0.5  $\phi$  SiC-CNT 粒子の分散状態や樹脂との濡れ性などの基本的な特性を考察するための参考データとして、弾性率と層間破壊靱性値の取得を行った。いずれの試験も室温において実施した。SiC-CNT 粒子添加前後の樹脂板の引張試験結果およびマイクロメカニクス解析との比較考察より、SiC-CNT 粒子分散に伴い、樹脂板の弾性率の向上が見られた。また、昨年と同様に、SiC-CNT 粒子の弾性率は約 100~500[GPa]程度であることが確認された。

一方、層間破壊靱性試験結果 (DCB 試験、ENF 試験) より、SiC-CNT 粒子の添加後のモード II の層間破壊靱性値のわずかな向上が示された。これらの結果から、複合材成形成の熱サイクル特性においては、特にモード II 層間破壊靱性値の向上による層間剥離の抑制が期待できることが明らかになった。実際に、熱サイクル試験結果では、無添加と比較し、5wt%、7.5wt%何れもトランスバースクラックから層間剥離に生じることは顕著に少なかった。SiC-CNT 粒子分散による機械的特性は、室温における比較では大きな向上は示されないが、顕著な特性低下に繋がるような傾向も特に見られないことから、粒子と樹脂の濡れ性や、粒子の均一分散などに問題がないことが示唆されると言える。

##### (2) 熱サイクル特性について

熱サイクル試験で得られた SiC-CNT 粒子添加によるクラックの低減を論理的に考察するために、直交積層板の 90 度層熱歪の計算を行った。SiC-CNT 粒子添加前後のエポキシ樹脂のヤング率と膨張係数の測定結果と SiC-CNT 粒子添加エポキシ樹脂の熱膨張係数の理論モデルを用いて、SiC-CNT 粒子の熱膨張係数を同定した結果、エポキシ樹脂よりも一桁小さいことが示された。また、5wt%と 7.5wt%の熱サイクル試験結果に基づき、直交積層板において添加率と熱残留応力の関係を有限要素解析により考察した結果、SiC-CNT 粒子の添加による 90 度層の残留熱応力の低減効果が示された。このことから、無添加樹脂と比較し、SiC-CNT 粒子添加後の樹脂はクラックが抑制される効果が論理的に裏付けられた。ただし、粒子周辺には非一様な応力場が生じていると考えられるため、3次元有限要素解析を用いるなどして、応力分布を詳細に調べることが必要である。それに加えて、樹脂よりも高い熱伝導性を持つ SiC と CNT からなる粒子をエポキシ樹脂に添加することにより、熱サイクルを受けた場合の樹脂内の熱伝導性の変化が熱応力の低減に寄与していることも考えられる。これら 2 点の考察については今後の課題である。

## 第7章 プロジェクトの管理・運営

### 7-1 進捗管理・物品管理

各研究において研究開発が計画通りに進められるように研究開発委員会、テーマ別分科会を開催し進捗状況を把握するとともに、導入機械装置の発注および検収管理を実施した。

### 7-2 研究開発委員会の開催

研究開発委員会を2回開催し、アドバイザー出席の元に活発な議論を行った。

- ・ 第1回研究開発委員会 日時 平成23年5月24日
- ・ 第2回研究開発委員会 日時 平成24年3月5日

## 第8章 全体総括

### 8-1 複数年の研究開発成果

本研究開発は、複合材料製成型の長寿命化を実現するため平成21年から平成23年までの3年間実施したものである。技術分野として①成型用成形素材開発（SiC-CNT粒子、SiC-CNT添加プリプレグ材料、電界紡糸 CNF 不織布）、②開発材料の成形加工性（オートクレーブ硬化）と二次加工性評価（切削性、穴明加工性）、③開発材料の物性評価（内部構造評価、機械的特性評価）の3分野で構成される。

研究実施中は、PL、SLを中心にアドバイザーも加えた技術連絡会を定期的に開催し、それぞれの分野が常に相互の研究状況、課題等を共有することにより、プロジェクト全体の研究開発推進並びにそれぞれの分野においても効率的推進を図った。

3年目である平成23年度は下記に述べる各分野の成果を集約し、CNT/CNFを活用した複合材料製成型のモデル材を作製してその特性評価を行った結果、当初目標に掲げた成型型の寿命を2倍以上にするという成果を得、目標は達成できたと考える。

#### (1) SiC-CNT添加プリプレグ材料の開発

SiC-CNT プリプレグ材、及び当該プリプレグを用いた複合材料の作製には、どのようにSiC-CNT 複合粒子を単粒子の状態を高粘度マトリックス樹脂中へ分散させるか、さらにはどのようにSiC-CNT 複合粒子の分散状態を維持しSiC-CNT プリプレグ材、複合材料としてゆくかといった課題がある。

平成21年度では予めマトリックス樹脂の一成分を溶剤に溶解した溶解液にSiC-CNT粒子を分散させマトリックス樹脂調製の過程で溶剤を除去する手法や機械的なせん断力によりSiC-CNT 複合微粒子を分散させる手法を検討した。しかし、これらの分散手法ではマトリックス樹脂に分散した際に10 $\mu$ m程度の凝集体が存在しており、炭素繊維束を引き揃えた炭素繊維シートへSiC-CNT添加マトリックス樹脂を含浸する際に炭素繊維フィラメント間でSiC-CNT粒子凝集体が濾し取られてしまい、十分に炭素繊維シートの中へSiC-CNT粒子を入り込ませることは出来なかった。

このため平成22年度、及び平成23年度において、平成21年度に抽出したこれらの課題に対し、①SiC-CNT粒子の小径化(2 $\mu$ mから0.5 $\mu$ mとした)、②SiC-CNT粒子の解砕、及び篩通し、③SiC-CNT粒子の表面に分散剤を塗布といった対策を試みた。これによりSiC-CNT粒子はハイブリッドミキサーを用い容易にマトリックス樹脂、またはその原料中へ分散可能となり、さらにマトリックス樹脂中に存在するSiC-CNT粒子凝集体の多くが5 $\mu$ m以下と分散状態を改善させることが出来た。そして、当該SiC-CNT添加マトリックス樹脂を用いて作製した複合材料には、SiC-CNT添加量5wt%で多くのSiC-CNT複合粒子が炭素繊維層中に存在しており、炭素繊維層と炭素繊維層の間に数十 $\mu$ m程度の大きな凝集体は見られなかった。

#### (2) 電界紡糸 CNF 不織布の開発

電界紡糸 CNF 不織布開発においては、平成21年度に電界紡糸 CNF 不織布の試作が出来るように、電界紡糸装置と炭化焼成炉を導入して開発を開始し、サイズ10cm $\times$ 10cmの電界紡糸 CNF 不織布を試作した。しかし、炭化処理工程時に割れが発生し安定しなかった。平成22年度に電界紡糸 CNF 不織布のサイズアップを狙い電界紡糸装置を改造し、さらに品質安定化のため電界紡糸装置に空調設備と炭化焼成炉の内部温度計測装置を導入した。これにより、サイズ10cm $\times$ 30cmの電界紡糸 CNF 不織布ができたが、部分的に割れや収縮

部が発生し品質が安定しなかった。これらを踏まえ、平成23年度は製作の主要3工程である電界紡糸 NF 不織布製作、耐炎化処理及び、炭化焼成処理の各条件を見直し、適正化を実施した結果、サイズ 10cm×30cm の電界紡糸 CNF 不織布が割れ無く安定し試作できる様になった。また電界紡糸 CNF 不織布の応用展開として高温賦形装置によりクラッシュボックスのモデルを試作した。電界紡糸 CNF 不織布についてはコスト検討面が、また、応用試作においては製法や製作条件に課題が残った。

### (3) 複合材料製成形型成形加工

3年間を通じ、試作材料の賦形性評価について、SiC-CNT 添加プリプレグ材料をハンドレイアップにより平板上に積層し、良好な賦形性を有する事を確認した。また電界紡糸 CNF 不織布についても同様に評価し、積層作業は可能であるが、延伸性のない薄膜形態を有するため破損しないよう十分注意し取扱う必要があった。また、成形硬化性適正化の評価では、動的粘弾性特性試験装置を用いて硬化反応過程におけるプリプレグの粘弾性挙動を測定し、これらの値を基に試作材料に対する成形硬化条件を設定すると共に、SiC-CNT 添加プリプレグ材料および電界紡糸 CNF 不織布を組み合わせた複合材料を製作し、その品質に問題ないことを確認した。

平成23年度においては、複合材料製成形型の耐久性について、供試体を製作のうえ熱サイクル試験を実施し評価した。熱サイクル負荷により発生する層間クラックの状況を観察した結果、クラック発生する熱サイクル数の相違から SiC-CNT 粒子無添加の場合と比較し SiC-CNT 添加プリプレグ材料を用いた成形型の耐久性は向上することを確認した。さらにモデル成形型を試作し、試作材料が問題なく適用できる事を確認した。

### (4) 複合材料製成形型二次加工

平成21、22年度においてCNT/CNFを活用した複合材料の成形性を確認し、現行材料との比較において差がないことと確認するとともに、平成23年度は切削加工装置を設計から製造まで実施して、性能評価のために加工実験を行った。実験データから粗さに関しては、二次加工を必要としないレベル (Ra3.2 $\mu$ m 以下) では、全ての切断条件において殆ど問題は無く市場のニーズに概略マッチしていると評価できるが、二次加工を必要とするレベル (Ra1.6 $\mu$ m 以下) では、若干だが満足のいく結果が出せない条件があった。今後は切断速度を更に細分化し、粗さのランクを上げる切断条件を詮索することが必要であることがわかった。更に今回の加工実験では5mm幅の砥石を採用して安定した切断が出来たが、CFRP材は高額材の為、3mm幅の砥石を使用し、切断代を少なく抑えて材料費削減にも繋がる様な加工実験の必要性も見いだした。

またこの切削加工装置を使用し、評価した結果、適応可能サイズ・加工品質・機械剛性などのキャパシティーが大型・複雑形状の複合材料に十分合致していることが分かったので、二次加工を省略可能になり、かなりのコストダウンが達成できることを確認した。

### (5) 特性評価

クラック抑制効果の定量化のため、成形硬化されたマトリックス樹脂板および積層板の諸特性を、評価方法を調査検討した上で取得し、平成21、22年度事業における取得結果等との対比を行うことにより評価した。また、今年度は論理的な評価を深めるために、SiC-CNT 粒子添加による熱膨張係数の変動や、内部熱残留応力の理論および数値計算などを実施した。構造状態観察では、SiC-CNT 粒子の凝集体が昨年に比較し減少していることが明らかになった。また、22年度に引き続き論理的評価のためマイクロメカニクス解析

と熱応力解析を行い、SiC-CNT 粒子の分散による剛性変化を理論的に明らかにすると共に、実際の樹脂板の試験結果に基づき、SiC-CNT 粒子の弾性率を推定した。また、SiC-CNT 粒子添加前後の樹脂板の熱膨張係数を測定した。また、SiC-CNT 粒子を樹脂に分散した積層板の層間破壊靱性を評価することにより、一般的な構造材料として用いる場合の特性値の把握を行った。これらの基礎的物性評価結果、熱サイクル試験結果、および直交積層板の熱応力解析結果を総合的に考察した結果、SiC-CNT 粒子分散により、複合材料成型型の長寿命化が達成される要因となる SiC-CNT 粒子添加による熱応力低減効果が明らかになった。

## 8-2 研究開発後の課題

SiC-CNT 添加プリプレグ材料の開発においては、SiC-CNT 粒子をマトリックス樹脂中へ容易、かつ良好に分散できるようになった。しかし、 $5\mu\text{m}$  程度の小さな SiC-CNT 粒子凝集体は多く存在している。このため炭素繊維束を引き揃えた炭素繊維シートへ SiC-CNT 添加マトリックス樹脂を含浸してゆくと、徐々に濾別された SiC-CNT 粒子凝集体により炭素繊維フィラメント間が詰まり、SiC-CNT 粒子添加量に伴いより多くの SiC-CNT 粒子が濾別される。実際に 7.5wt%、10wt%といった比較的多く SiC-CNT 粒子を添加した場合、多くの SiC-CNT 粒子が濾別されていた。これを解決するため、SiC-CNT 添加マトリックス樹脂中にて、SiC-CNT 粒子分散状態をより単粒子の状態に近づけることが研究開発後の課題と考える。また、SiC-CNT 粒子自体についてもその結晶性が不十分であり、結晶性を向上することで、SiC-CNT 粒子に期待される熱伝導率、弾性率等の特性向上が課題である。

電界紡糸 CNF 不織布については、広面積化、安定化に一定の解を見いだしたが、コスト検討面については不十分であった。また、応用試作においては製法や製作条件に課題が残った。

複合材料製成型加工において、供試体レベルでは、クラックが発生する熱サイクル数から、SiC-CNT 添加プリプレグによる成型型としての耐久性が SiC-CNT 粒子無添加の場合と比較し 2~3 倍になることが確認できた。ただし実際の成型型の運用においては、熱サイクルのほかに圧力サイクルも加わり、さらに成型品としての形状を有するなど、複数の負荷条件が存在する。従って、実際の耐久性については、その運用に即した環境を負荷し、更に検証する必要がある。

複合材料製成型二次加工では、粗さに関して、二次加工を必要とするレベル ( $Ra1.6\mu\text{m}$  以下) では、若干満足のいく結果が出せない切断条件があった。今後は切断速度を更に細分化し、粗さのランクを上げる切断条件を詮索して切削などの二次加工を削減できればコストダウンを計ることができる。更に今回の加工実験では  $5\text{mm}$  幅の砥石を採用して安定した切断が出来たが、CFRP 材は高額材の為、 $3\text{mm}$  幅の砥石を使用し、切断代を少なく抑えて材料費削減に繋げることが今後の課題である。

これらの個別の課題については、補完研究等を通じて対応することで事業化への展開を図っていく。

## 8-3 事業化展開

SiC-CNT 粒子が無添加の場合と比較した SiC-CNT 添加複合材料製成型の耐久性は、2~3 倍になることが予想される。したがって、SiC-CNT 添加複合材料製成型のコストが無添加成型型の 2 倍以下となれば、おおむね採算ラインに達すると判断される。

今後はこの検討結果を踏まえ、コスト目標を定めた上での事業化展開を図っていく。

## 【参考文献】

### 第2章

- 1) M. Kusunoki, et al, Appl. Phys. Lett. 71, 2620 (1997)
- 2) 山本元弘、セラミックデータブック 2008、36、131 (2008)
- 3) Y. Okuhara & H. Matsubara, Carbon, 45, 1152 (2007)

### 第6章

- [1] 東郷敬一郎 (著)、“材料強度解析学 -基礎から複合材料の強度解析まで-、” 内田老鶴圃、2004、第9章。
- [2] Yokozeki, T., Iwahori, Y., and Ishiwata, S., “Matrix Cracking Behaviors in Carbon Fiber/epoxy Laminates Filled with Cup-stacked Carbon Nanotubes (CSCNTs),” Composites: Part A, Vol. 38, 2007, pp. 917-924.
- [3] Henaff-Gardin, C. and Lafarie-Frenot, M. C., “Specificity of Matrix Cracking Development in CFRP Laminates under Mechanical or Thermal Loadings,” International Journal of Fatigue, Vol. 24, 2002, pp. 171-177.
- [4] 浅川厚志、野田直剛、東郷敬一郎、辻友章、“粒子分散型複合材料の熱応力構成式、” 日本機械学会論文集 (A編)、Vol. 60, No. 575, 1994, pp. 146-151.
- [5] 末益博志 (著)、入門複合材料の力学、日本複合材料学会 (監修)、培風館、2009、3章。