

博 士 論 文

不連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂の力学特性に
及ぼす湿熱の影響に関する研究

朴 浩

本書の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると、
著作権および出版権侵害となることがありますので御注意下さい。

— 2018年6月1日 —

Dissertation 2018

Influence of hygrothermal condition on mechanical
properties of discontinuous CFRTP

June, 2018

Department of Systems Innovation
School of Engineering
The University of Tokyo

Hao Piao

論文要旨

論文題目 不連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂の力学特性に及ぼす湿熱の影響に関する研究

氏名 朴 浩

CFRP (炭素繊維強化樹脂) は優れた力学特性と軽量化ポテンシャルを有する材料として注目され航空事業, エネルギー事業, 高級車, レージャススポーツなどの分野に適用されてきた。しかし, コストや生産性などの問題によって, 量産製品への適用ができていない。そこで, こうした課題の解決に向け, 近年 CFRTTP (炭素繊維強化熱可塑性樹脂) が開発された。CFRTTP は優れた力学特性を十分に発揮し, 特に不連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂 (DCFRTTP) においては, 流動性を有することから, 低圧かつ複雑形状の成形が可能であるため, 量産製品への適用が期待されている。また, リサイクル炭素繊維の複合材料への適用のソリューションとしても期待が高まっている。特に, 50%を超える高い繊維体積含有率 (V_f) を有し, 構成する繊維も長いことから, 高い力学特性の発現が期待できかつ比較的低い圧力による複雑形状の成形が可能である CTT 材と高い面内等方性かつリサイクル炭素繊維の複合材料への適用のソリューションとしても期待が持てる CMT 材となる DCFRTTP は自動車をはじめとした量産品向け軽量化材料の一つとして近年世界的に注目を浴びている。しかし, 実用化に向けての課題も多く, それら不連続繊維材料の実用化を考えた場合, 使用する環境影響を考慮することが不可欠となる。特に, 母材に使用される熱可塑性樹脂に対し, 使用する環境の影響による劣化は十分な注意が必要である。プラスチックが劣化を起こす要因には, 光, 熱, 放射線, 機械的作用, 電気的作用, 化学薬品, 大気汚染物, 水分, 微生物などがある。これらの要因の内, 屋外アプリケーションでの使用と母材に用いる樹脂を考慮して, 本研究では熱と水分に焦点を当てて, それらの要因が及ぼす影響の解明を試みた。

先行研究より、CFRP に及ぼす湿熱の影響としては、力学特性の低下、界面接着性低下、破壊挙動の変化などが挙げているが、これらの研究は熱硬化性樹脂に関して研究されていて、対象としている使用環境も非常に高い温度を仮定している。熱可塑性樹脂については、スーパーエンジニアリングプラスチックである PEEK を母材とした研究が主であり、PEEK は耐高温疎水性で日常使用環境温度 (-40~125 °C) では、その影響は無視できる程度である。また、強化材料のモフォロジは連続繊維であり、不連続繊維は極めて少ない。PA6 を母材とする複合材料に関しては吸湿性、温度依存性に関する研究は散見されるものの、不連続繊維材に関するものは少ない。さらに CTT 材のように独特な強化材のモフォロジでは、その材料内部の複雑構造ゆえに、吸水メカニズムや温度依存性が先行研究で扱われていたようなものとは大きく異なるものになる可能性もある。したがって、将来的に量産車をはじめとする量産型製品に CFRTP、特に不連続繊維強化材を使用するのであれば、吸水性および温度に関する様々な影響を正しく評価することは必須となる。以上のことを考慮し、本研究においては、異なる繊維形状を持つ二種類の不連続繊維材である CTT, CPT に関して、湿熱の影響を明らかにすることを目的とする。[第 1 章]

本研究では、まず、DCF RTP の力学特性に及ぼす水分の影響について検討した。吸水試験を用いて、吸水率、拡散係数、拡散挙動などの吸水特性を定性かつ定量化した。乾燥と吸水の二つ状態の DCF RTP について静的 3 点曲げ試験を用いて曲げ特性に及ぼす水分の影響を明らかにした。また、ティモシェンコ梁理論式を用いて曲げ弾性率を計算し、その結果と実験結果を比較し、水分の影響の要因の解明を試みた。その結果、吸水率および水分の DCF RTP の内部における拡散挙動は PA6 の体積含有率に依存し、測定環境温度にも依存すること、テープを面内にランダムに積層した ROS 構造はモノフィラメント強化材料のモフォロジより耐吸水性ポテンシャルを有すること、吸水後、曲げ特性の低下は PA6 樹脂強度低下に起因することなどの有意な知見を得た。[第 2 章]

次に第 2 章で検討した内容に温度依存性を加えて、DCF RTP の力学特性に及ぼす湿熱の影響について検討した。乾燥と吸水の二つ状態の DCF RTP に対して静的 3 点曲げ試験を用いて曲げ特性について温度依存性を明らかにした。また、ティモシェンコ梁理論式を用いて曲げ弾性率を計算し、その結果と実験結果を比較し、温度依存性の要因の解明を試みた。また、優れた力学特性より、一次構造部材への適用が期待される CTT に対して、衝撃試験を用いて衝撃特性を検討し、衝撃特性の温度依存性を明らかにした。DCF RTP (CTT, CPT) の力学特性は温度依存性を示し、温度の上昇に伴い、力学特性は低下する傾向を示す。その低下傾向は、複合材料に用いた PA6 の力学特性の温度依存性に寄与されることが示唆された。また、樹脂のガラス転移温度以上の温度領域において、急激な低下を示すことがわかった。樹脂における弾性率の温度依存性を知ることにより、ティモシェンコ梁理論式を用いて DCF RTP の曲げ弾性率を予測可能であることが示唆された。[第 3 章]

サンドイッチ構造 CFRTP を提案し、DCF RTP に及ぼす湿熱の影響の弱화를試みた。高い耐水耐熱の特性を有するスーパーエンジニアリングプラスチックであるポリフェニレン

サルファイド樹脂 (PPS) を CF/PPS シートとして表面材に使用することより、一定の防水防熱効果を得られた。それに加えてサンドイッチ構造 CFRTTP より、高コストな素材である CF/PPS シートの量産型製品への適用可能性が示唆された。[第 4 章]

本研究において行った DCFRTTP の力学特性に及ぼす湿熱の影響に関する検討により、DCFRTTP の使用における劣化に対して工学的寄与の高い知見が得られた。この成果により、使用環境に応じて適切な材料選択、劣化対策処理などを用いて、より効率的な構造部材の軽量化を行い、高性能かつ信頼性の高いものづくりを行うための基盤の強化に大きく貢献できると期待される。また、DCFRTTP の量産かつ屋外アプリケーションへの適用およびその製品の安全性を担保する上で重要な知見を得ることができた。

目 次

第1章 序 論	1
1.1. 緒 言.....	1
1.2. 研究背景.....	3
1.2.1. CFRP（炭素繊維強化樹脂）とは.....	3
1.2.2. CFRP の適用による環境負荷低減効果[18].....	7
1.2.3. CFRP の適用実績.....	10
1.2.3.1. 民間航空機機体.....	10
1.2.3.2. 自動車.....	15
1.2.3.3. その他のアプリケーション.....	21
1.2.4. CFRP にかかる今後の期待と展望.....	23
1.2.4.1. 量産型自動車.....	25
1.2.5. 熱可塑性 CFRP への期待.....	29
1.2.5.1. 不連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂（Discontinuous CFRTP, DCFRTP）.....	34
1.2.5.2. 実用化に向けての課題.....	34
1.3. 本論文の主旨と新規性.....	38
1.4. 本論文の構成.....	40
第2章 DCFRTP の力学特性に及ぼす吸水の影響	43
2.1. 緒 言.....	43
2.2. 材料および試験条件.....	44

2.2.1.	炭素繊維テープ熱可塑性樹脂 (CTT)	44
2.2.2.	炭素繊維ペーパー強化熱可塑性樹脂 (CPT)	48
2.2.3.	PA6 試験片.....	49
2.2.4.	吸水試験.....	50
2.2.5.	曲げ試験.....	52
2.3.	結果および考察.....	54
2.3.1.	吸水試験.....	54
2.3.2.	曲げ特性.....	59
2.3.3.	曲げ弾性率の考察.....	63
2.4.	結 言	65
第 3 章 DCFRTP の力学特性に及ぼす吸水と熱の影響		67
3.1.	結 言	67
3.2.	材料および試験条件.....	68
3.2.1.	材料	68
3.2.2.	動的粘弾特性試験.....	68
3.2.3.	曲げ試験.....	68
3.2.4.	衝撃試験.....	69
3.3.	結果および考察.....	71
3.3.1.	動的粘弾特性.....	71
3.3.2.	曲げ特性.....	73
3.3.3.	曲げ弾性率の温度依存性.....	79
3.3.4.	衝撃特性.....	83
3.4.	結 言	87
第 4 章 PPS による防水防熱の効果		89
4.1.	結 言	89
4.2.	成形可能性および表面材の厚さに関するの検討.....	91
4.2.1.	材料	91
4.2.2.	材料成形方法.....	92
4.2.3.	吸水試験.....	94
4.2.4.	吸水試験結果および考察.....	94
4.2.5.	曲げ試験.....	95
4.2.6.	曲げ特性および考察.....	96

4.3.	材料および試験条件.....	101
4.3.1.	材料.....	101
4.3.2.	吸水試験.....	101
4.3.3.	曲げ試験.....	102
4.4.	結果および考察.....	103
4.4.1.	吸水試験.....	103
4.4.2.	曲げ特性.....	104
4.5.	結 言.....	108
第 5 章	総 括.....	109
	本論文において使用した実験装置.....	111
	本論文において用いた実験片情報.....	115
	参考文献.....	117
	研究業績.....	124
	謝 辞.....	125

図表の一覧

Fig. 1-1	PAN 系炭素繊維の製造プロセス概略図[2].....	6
Fig. 1-2	各種軽量素材の比強度・比剛性の比較[12]	6
Fig. 1-3	従来の民間航空機と CFRP 製航空機の LCA 比較[18].....	9
Fig. 1-4	従来車と CFRP 車の LCA 比較[18].....	9
Fig. 1-5	一般財団法人 日本航空機開発協会による 2036 年までの航空機需要予測[19].....	12
Fig. 1-6	一般財団法人 日本航空機開発協会による 2036 年までの航空旅客需要予測 (文献[19]より筆者作製)	12
Fig. 1-7	B787 ドリームライナー使用材料構成比[21].....	13
Fig. 1-8	B787 型機と B767 型機における燃費比較[22].....	13
Fig. 1-9	(a) 不連続 CF/EP 材 HexMC®, および(b) HexMC®を用いて製造した B787 窓[24, 26]	14
Fig. 1-10	A350 XWB 使用材料構成比[30].....	14
Fig. 1-11	不連続熱硬化性 CFRP である CF-SMC を採用した Lamborghini 「Sesto Elemento」のサスペンションアーム[32].....	18
Fig. 1-12	LC500 の車体構造[33].....	18
Fig. 1-13	BMW 「i3」 の車体構造, 上車体:CFRP, 下車体:アルミニウム合金[34].....	19
Fig. 1-14	BMW 「i8」 の車体構造 上車体:CFRP, 下車体:アルミニウム合金[36].....	19
Fig. 1-15	BMW 7 シリーズへの CFRP の適用[38].....	20
Fig. 1-16	世界における炭素繊維の需要予測 (文献 [40]より筆者作製).....	24
Fig. 1-17	産業別炭素繊維複合材料の需要予測 (文献 [40]より筆者作製)	24
Fig. 1-18	各国の自動車保有台数推移 (文献[41]より筆者作製)	28
Fig. 1-19	日本におけるハイブリッド自動車 (HEV), プラグインハイブリッド自動車 (PHV), 電気自動車 (EV) 燃料電池自動車 (FCV) の販売台数推移, (文献[42]より筆者作製)	28
Fig. 1-20	熱可塑性 CFRP 中間基材によるスタンピング成形の概念図[18].....	32
Fig. 1-21	スタンピング成形の原理[3]	32
Fig. 2-1	UD シートにスリットを入れる工程	45
Fig. 2-2	トムソン刃によるテープの作製工程.....	46
Fig. 2-3	CTT 成形時における金型上下面温度および成形圧力の時間変化.....	46
Fig. 2-4	炭素繊維トウから CTT を作製する工程 (開繊工程の写真は文献[75]のものを使用)	47
Fig. 2-5	CPT シート作成工程の模式図 [81].....	48

Fig. 2-6	CPT 成形時における金型上下面温度および成形圧力の時間変化	49
Fig. 2-7	PA6 試験片の作成工程	50
Fig. 2-8	吸水試験の装置	52
Fig. 2-9	3点曲げ試験におけるセッティング	53
Fig. 2-10	70°Cにおける各材料の質量変化率と時間関係のプロット図	55
Fig. 2-11	マイクロ스코ープによる断面観察：(a)CTT, (b)CPT, (c)(a)の拡大図, (d)(b)の拡大図	56
Fig. 2-12	CTT, CPT における最大質量変化率の温度依存性	57
Fig. 2-13	拡散係数と温度の対数プロット：(a) CTT, (b) CPT	57
Fig. 2-14	CTT の3点曲げ試験における応力ひずみ線図	60
Fig. 2-15	CPT の3点曲げ試験における応力ひずみ線図	60
Fig. 2-16	CTT の厚さ方向におけるクラックの進展模式図（上），破断面観察結果（下）：(a) 乾燥, (b) 吸水	61
Fig. 2-17	吸水前後の曲げ弾性率の比較	61
Fig. 2-18	吸水前後の曲げ強度の比較	62
Fig. 2-19	CTT の曲げ弾性率における実験値と計算値の比較	64
Fig. 2-20	CPT の曲げ弾性率における実験値と計算値の比較	64
Fig. 3-1	動的粘弾特性試験におけるセッティング	68
Fig. 3-2	3点曲げ試験におけるセッティング	69
Fig. 3-3	CTT の3点曲げ衝撃試験におけるセッティング（-30°C）	70
Fig. 3-4	乾燥 PA6 の各粘弾性特性	72
Fig. 3-5	吸水 PA6 の各粘弾性特性	72
Fig. 3-6	乾燥 CTT の3点曲げ試験における応力ひずみ線図	75
Fig. 3-7	吸水 CTT の3点曲げ試験における応力ひずみ線図	75
Fig. 3-8	乾燥 CPT の3点曲げ試験における応力ひずみ線図	76
Fig. 3-9	吸水 CPT の3点曲げ試験における応力ひずみ線図	76
Fig. 3-10	CTT の曲げ弾性率における温度依存性	77
Fig. 3-11	CPT の曲げ弾性率における温度依存性	77
Fig. 3-12	CTT の曲げ強度における温度依存性	78
Fig. 3-13	CPT の曲げ強度における温度依存性	78
Fig. 3-14	乾燥 CTT の曲げ弾性率の温度依存性における実験値と計算値の比較	81
Fig. 3-15	吸水 CTT の曲げ弾性率の温度依存性における実験値と計算値の比較	81
Fig. 3-16	乾燥 CPT の曲げ弾性率の温度依存性における実験値と計算値の比較	82
Fig. 3-17	吸水 CPT の曲げ弾性率の温度依存性における実験値と計算値の比較	82
Fig. 3-18	CTT の衝撃強度における温度依存性	84
Fig. 3-19	CTT の全エネルギー吸収係数における温度依存性	84

Fig. 3-20	CTT の衝撃応力ひずみ線図:	86
Fig. 3-21	CTT のエネルギー指数における温度依存性.....	86
Fig. 4-1	サンドイッチ構造 CFRTP の作成工程の模式図 (開繊工程の写真は文献[75]のものを使用).....	93
Fig. 4-2	各試験片における吸水率と時間の関係線図.....	95
Fig. 4-3	3点曲げ試験におけるセッティング.....	96
Fig. 4-4	2種類の成形方法における3点曲げ応力ひずみ線図の比較	98
Fig. 4-5	破断面クロスセクション観察: a: 一体成形, b: 接着, 1: 圧縮側, 2: 引張側	98
Fig. 4-6	2種類の成形方法における曲げ特性の比較; 左: 曲げ弾性率, 右: 曲げ強度	99
Fig. 4-7	表面材の枚数と曲げ剛性の関係.....	99
Fig. 4-8	各表面材の枚数における 20°Cの曲げ剛性を基準として各温度における曲げ剛性をノーマライズした結果.....	100
Fig. 4-9	3点曲げ試験におけるセッティング	102
Fig. 4-10	サンドイッチ構造 CFRTP の質量変化率と時間のプロット図	104
Fig. 4-11	サンドイッチ構造 CFRTP の3点曲げ試験における応力ひずみ線図.....	105
Fig. 4-12	破断面におけるクロスセクション観察; (a): -30 °C, (b): 20 °C, (c): 75 °C, (d): 125 °C	106
Fig. 4-13	サンドイッチ構造 CFRTP の曲げ弾性率の温度依存性	106
Fig. 4-14	サンドイッチ構造 CFRTP の曲げ強度の温度依存性	107
Fig. 4-15	20 °Cの曲げ特性を基準として各温度における曲げ特性をノーマライズした結果	107
Table 1-1	各種熱可塑性 CFRP の比較.....	33
Table 2-1	CFRTP の吸水特性	58
Table 2-2	Date sheet of each parameters.....	63
Table 3-1	Date sheet of each parameters.....	80
Table 4-1	各素材の単価	91
Table 4-2	各試験片における CF/PPS の枚およびコーティング状態	94
Table 4-3	曲げ剛性の計算に用いたパラメータ.....	97
Table 4-4	サンドイッチ構造 CFRTP の吸水特性.....	104

略語一覧

略語	原型	意味
C		
CF/EP	Carbon fiber reinforced epoxy	炭素繊維強化エポキシ
CF/PA6	Carbon fiber reinforced polyamide 6	炭素繊維強化ポリアミド6
CF/PEEK	Carbon fiber reinforced polyetheretherketone	炭素繊維強化ポリエーテルエーテルケトン
CFRP	Carbon fiber reinforced plastics	炭素繊維強化プラスチック
CFRTP	Carbon fiber reinforced thermoplastics	炭素繊維強化熱可塑性樹脂
CFRTS	Carbon fiber reinforced thermosetting resin	炭素繊維強化熱硬化性樹脂
CF-SMC	Carbon fiber-sheet molding compound	炭素繊維シート・モールディング・コンパウンド
CMT	Carbon fiber mat reinforced thermoplastics	炭素繊維マット強化熱可塑性樹脂
CO ₂	Carbon dioxide	二酸化炭素
CTT	Chopped carbon fiber tape reinforced thermoplastics	炭素繊維テープ強化熱可塑性樹脂
CPT	Carbon fiber mat reinforced thermoplastics	炭素繊維ペーパー強化熱可塑性樹脂
D		
DMA	Dynamic mechanical analysis	動的粘弾性測定

E

E_1, E_2, E_3	Young's modulus	ヤング率
EP	Epoxy resin	エポキシ樹脂
EV	Electric Vehicle	電気自動車

F

FCV	Fuel Cell Vehicle	燃料電池自動車
FRP	Fiber Reinforced Plastics	繊維強化樹脂

G

G_{12}, G_{13}, G_{23}	Shear modulus	せん断弾性率
GE	General Electric Company	ゼネラル・エレクトリック
GFRP	Glass fiber reinforced plastics	ガラス繊維強化樹脂
GTF	Geared turbo fan engine	ギヤードターボファンエンジン

H

HEV	Hybrid-Electric Vehicle	ハイブリッド電気自動車
-----	-------------------------	-------------

I

IR	Far infrared radiation	遠赤外線
----	------------------------	------

J

JAEC	Japanese Aero Engines Corporation	一般財団法人日本航空機エンジン協会
JAXA	Japan aerospace exploration agency	国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構

L

LCA	Life Cycle Assessment	ライフサイクルアセスメント
-----	-----------------------	---------------

N

$\nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{23}$	Poisson's ratio	ポアソン比
--------------------------------	-----------------	-------

O

OOA	Out-of-autoclave	脱オートクレーブ
-----	------------------	----------

P

PAN	Polyacrylonitrile	ポリアクリロニトリル
PANI	Polyaniline	ポリアニリン
P&W	Pratt & Whitney	プラット&ホイットニー

PA6	Polyamide 6	ポリアミド6
PEEK	Polyetheretherketone	ポリエーテルエーテルケトン
PEI	Polyetherimide	ポリエーテルイミド
PEKK	Polyetherketoneketone	ポリエーテルケトンケトン
PF	Phenol-formaldehyde resin	フェノール樹脂
PHV	Plug-in Hybrid Vehicle	プラグインハイブリッドカー
PI	Polyimide	ポリイミド
PMP	Polymethylpentene	ポリメチルペンテン
PP	Polypropylene	ポリプロピレン
PPS	Polyphenylenesulfide	ポリフェニレンサルファイド
PTFE	Polytetrafluoroethylene	ポリテトラフルオロエチレン
Q		
QI	Quasi-isotropic laminate	擬似等方積層板
R		
ROS	Randomly oriented strands	—
RR	Rolls-Royce	ロールス・ロイス
RRVE	Random representative volume element	ランダムな代表体積要素
RTM	Resin transfer molding	樹脂注入成形
S		
SGV	Structural Guide Vane	構造案内翼
T		
TMA	Thermomechanical analysis	熱機械分析
U		
UD	Unidirectional	一方向
UP	Unsaturated polyester resin	不飽和ポリエステル樹脂
V		
VaRTM	Vacuum assisted resin transfer molding	真空補助樹脂注入成形
VE	Vinylester resin	ビニルエステル樹脂
V _f	Volume fraction of fiber	繊維体積含有率

第1章

序論

1.1. 緒言

人類は、自らの繁栄のために高い知的能力を存分に発揮し、生活の利便性を追求し続けてきた生き物である。我々の祖先は誕生して以来、休むことなく考え、行動してきた。それが文明の発展へと繋がり、地球上に最も広く栄えるに至った。特に、豊かな衣食住を実現するための移動手段に関する技術進歩は驚異的である。紀元前から木造船を建造し、海を渡り、漁業を発展させてきた。さらに、自動車、飛行機と、我々の活動範囲は陸・海・空のすべてにおいて、過去数世紀で急激に拡大してきた。

さて、高度な知能を如何なく発揮し、発展を続けてきた人類であるが、産業の発展は常に弊害をともなってきた。技術の進歩とともに様々な恩恵を受けてきた人類だが、現代になって、かつては思いもよらなかった弊害が生じてきたのも事実である。最大の問題の一つは、今や現代に生きる誰もが意識したことのある地球温暖化である。この問題の要因について最も有力な説は、人類が化石燃料を使い始めたことによる、CO₂をはじめとした温室効果ガスの大気中への大量放出である。特に、化石燃料を用いた移動手段が登場して以来、地球温暖化は加速してきた。さらには化石燃料そのものの枯渇問題は極めて深刻で、この解決の鍵となる省エネルギー技術に対する需要と期待はもはや世界規模のものである。

運輸・交通部門の省エネルギー化を目指す上で効果的な手段の一つに、航空機の機体や自動車の車体の軽量化が挙げられる。軽量化を達成するためには、設計上の工夫が必要であることはいうまでもないが、それに加えて従来素材の代わりに新たな軽量素材を用いて構造物を製造することが有効である。過去半世紀、その軽量化素材として大きく期待され、

そして活躍の場を広げてきた材料がある。電球に使われなくなって以来、影を潜めていた炭素繊維である。炭素繊維が現在のように広く普及するに至ったきっかけの一つは、1961年、大阪工業技術試験所の進藤昭男博士（1926-2016）がポリアクリロニトリル（Polyacrylonitrile, PAN）を原料とする炭素繊維を発明したことである。これが現在広く用いられている PAN 系炭素繊維の始まりとなった。その後は航空宇宙分野、スポーツ・レジャー分野、一般産業用途など適用範囲が瞬く間に拡大し、軽量化素材である炭素繊維強化樹脂（Carbon fiber reinforced plastics, CFRP）として運輸・交通部門の省エネルギー化において多くの実績を上げてきた。今後も量産型自動車や風力発電ブレードなど、様々な用途への展開が期待されているが、そのためには高い力学特性だけでなく、これまでの CFRP 以上の量産性や成形流動性などが求められる。

そこで本研究では、量産性や成形流動性を兼備する可能性を持つ CFRP として熱可塑性 CFRP、特に不連続繊維強化材熱可塑性樹脂（DCFRTTP）である炭素繊維テープ強化熱可塑性樹脂（Chopped carbon fiber tape reinforced thermoplastics, CTT）とリサイクル炭素繊維の再利用が期待される炭素繊維ペーパー強化熱可塑性樹脂（Carbon fiber paper reinforced thermoplastics, CPT）をその対象とした。しかし、熱可塑性 CFRP、特に不連続繊維強化材熱可塑性樹脂（DCFRTTP）は従来の CFRP にはない特徴を有していること、さらには実用化に向けて解決しなければならない課題を抱えていることから、依然として安全な構造設計を行う基盤が整っていないのが現状である。DCFRTTP が抱える課題を解決し、軽量かつ安全な複合材料構造を実現するための知見を得ることが本研究の目的である。

本論文は、以上のような新素材の実用化に向けた力学特性ならびに環境影響による劣化との実用化に向けた課題を解決し、その適用範囲を拡大させるべく筆者がこれまで行ってきた研究をまとめたものである。

1.2. 研究背景

1.2.1. CFRP（炭素繊維強化樹脂）とは

CFRPとは、強化材料として炭素繊維、母材として樹脂を用いた複合材料の総称である。強化材料として用いられる炭素繊維は現在、ポリアクリロニトリルから作られるPAN系炭素繊維と、石油・石炭ピッチなどを原料として作られるピッチ系炭素繊維の二種類に大別される。PAN系炭素繊維は比較的高強度と高弾性率を両立しやすい性質を持っており、その性質から航空宇宙分野や一般産業用途、スポーツ・レジャー用途など幅広い分野で構造部材として使用されている。ピッチ系炭素繊維は原料の違いによりさらに等方性ピッチ系とメソフェーズピッチ系に分類される。一般的に等方性ピッチ系からは汎用の炭素繊維が、メソフェーズピッチ系からは高強度、高弾性率の炭素繊維が製造される。等方性ピッチ系炭素繊維は高い柔軟性、低熱伝導性、優れた摺動特性から、高温炉用の断熱材や自動車のブレーキパッド・クラッチ材に用いられる。一方、メソフェーズピッチ系炭素繊維は高弾性率、優れた振動減衰特性、高熱伝導性、低熱膨張率といった特徴があり、印刷用・フィルム用などの工業用ロール部材、薄型テレビ用大型板ガラスの搬送用ロボットアーム、人工衛星用部材などに使われている [1]。現在、一般に広く用いられているのはPAN系炭素繊維であり、全世界の炭素繊維生産量のうち約9割を占めている。

Fig. 1-1はPAN系炭素繊維の製造工程を示す[2]。まず、アクリロニトリル（AN）モノマーからポリアクリロニトリル（PAN）を重合し、乾湿式または湿式紡糸法でプリカーサーと呼ばれる長繊維を製造する。次いで、空气中で200℃から300℃の下、耐炭化処理を施す。さらに、不活性雰囲気中で1,000℃から3,000℃において加熱処理を行う「炭素化工程」により、炭素繊維が形成される。その後、炭素繊維表面に官能基を付与する「表面処理工程」および繊維の取り扱い性を改良するための「サイジング処理工程」を経て連続的に汎用高強度な炭素繊維が製造される。なお、表面処理およびサイジング剤の添加によって炭素繊維と樹脂の接着性を向上させることができ、複合材料としての性能を高めることができる。

次に、母材となるプラスチックであるが、樹脂の性質によって、2つに大別することができる。熱硬化性樹脂を用いるのが、CFRTS（carbon fiber reinforced thermoset resins：炭素繊維強化熱硬化性樹脂）であり、熱可塑性樹脂を用いるのがCFRTP（carbon fiber reinforced thermoplastics：炭素繊維強化熱可塑性樹脂）である。以下にその特徴を詳述する。

- 熱硬化性 CFRP, (CFRTS) [3, 4]

熱硬化性樹脂とは、加熱により重合反応を起こし、高分子がクロスリンクすることで三次元的な網目構造の分子を形成し、硬化する樹脂である。一般的に CFRP といえばほとんどの場合、熱硬化性樹脂を母材にした CFRTS のことを指し、これまで使われてきた CFRP もその大半が熱硬化性 CFRP である。母材となる樹脂として最も一般的なものはエポキシ樹脂 (Epoxy resin, EP) であるが、不飽和ポリエステル樹脂 (Unsaturated polyester resin, UP), ビニルエステル樹脂 (Vinylester resin, VE), フェノール樹脂 (Phenol-formaldehyde resin, PF) などが用いられる場合もある。

EP の場合、粘度が低く、液体状であることから炭素繊維束 (トウ) への含浸性に優れている。また、炭素繊維との接着性に優れることから、複合材料として高い力学特性が発揮できるため、航空機や高級車、スポーツ・レジャー用途 (釣り竿, テニスラケット, ゴルフシャフト等), 電子機器筐体など様々な分野へ適用され、実績を上げてきた。適用例の詳細については次項で述べる。

- 熱可塑性 CFRP, (CFRTP) [4]

熱可塑性樹脂とは、加熱により軟化して可塑性を示し、冷却すると固化する樹脂の総称であり、その種類は非常に多い。このような特徴から、加熱による二次加工が可能なのが熱可塑性 CFRP の大きな特長の一つである。また、汎用熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂よりも安価で、化学反応による硬化時間を要さないため、熱可塑性 CFRP を用いて部材のハイサイクル成形を行うことが可能であり、その生産性の高さが注目されている。ただし、一般的に耐熱性や耐薬品性については熱硬化性樹脂と比較して劣ることが多い。さらに、熱可塑性樹脂の中には、粘度が高く炭素繊維への含浸が難しいものや、炭素繊維との界面接着性に劣るものも存在するため、CFRTS に比べて高い強度を発揮することが難しいとされてきた。

熱可塑性 CFRP への使用が期待される汎用樹脂として、ポリプロピレン (Polypropylene, PP) が挙げられる。しかし、ホモ PP は前述のような界面接着性が低い樹脂の代表例であり、接着性向上のために無水マレイン酸による変性を施すのが一般的で、そのゆえに材料コストの上昇を招く。また、耐熱性も低いことから使用が限られることも課題として挙げられる。耐熱性の課題をクリアするため、吸湿性が極めて低く、熱可塑性樹脂の中で最も密度の低いポリメチルペンテン (Polymethylpentene, PMP) など、これまで熱可塑性 CFRP の母材として使われてない樹脂を用いた検討も進められている[5, 6]。エンジニアリングプラスチック (エンブラ) としては比較的安価なポリアミド 6 (Polyamide 6, PA6, 通称ナイロン 6) が有望視されているが、PA6 の吸湿性による炭素繊維強化ポリアミド 6 (Carbon fiber reinforced polyamide 6, CF/PA6) の力学特性低下が懸念されている。そのため、PA6 を母材とした複合材料に関する吸水率と力学特性に関する研究が続けられている[7-9]。この吸湿の影響は本論文の研究課題であり、詳しくは後に述べる。BOND LAMINATES 社の

Tepex®[10]など、PP や PA6 を母材として既に商用化されている熱可塑性 CFRP も存在するが、それぞれ長短所を有するため、これら安価な樹脂を母材とする熱可塑性 CFRP は用途に応じて使い分けられているのが現状である。

一方、主に航空機業界において、脱オートクレーブ (Out-of-autoclave, OOA) 化や、熱可塑性樹脂の有する高い耐衝撃性を活かすため、高性能かつ高価な熱可塑性樹脂であるスーパーエンジニアリングプラスチックも母材として用いられ始めている。結晶性のスーパーエンジニアリングプラスチックとしてはポリエーテルエーテルケトン (Polyetheretherketone, PEEK), ポリエーテルケトンケトン (Polyetherketoneketone, PEKK), ポリイミド (Polyimide, PI), ポリフェニレンサルファイド (Polyphenylenesulfide, PPS) など、非結晶性のスーパーエンジニアリングプラスチックとしてはポリエーテルイミド (Polyetherimide, PEI) などが用いられている。こうした熱可塑性 CFRP に対する需要も年々増してきており、TENCATE 社の Cetex®[11]など、既に商用化されているものもある。

Fig. 1-2 に鉄鋼および各軽量化素材の比強度、比剛性に関する比較表を示す[12]。比強度とは引張強度を密度で除した値で、比剛性は剛性の 3 乗根を密度で除した値である。構造設計の際の構造効率指標として用いられる。これらの値が大きいほど、軽い割に力学特性の高い材料であることを示している。Fig.1-2 から、鉄鋼の代替材料として最も優れた力学特性を有するのは CFRTS であると言える。しかし、CFRTS は上述のように生産性が低いこと、ハイコストであることや、二次加工性に乏しいこと、リサイクル性が低いことなどから、量産車とはじめとする量産製品への適用を考慮した場合、最適な材料とは言い難い。これに対し、CFRTP は比強度こそ CFRTS に劣るものの、生産性が高いため、量産化によるコスト低減が期待できる。また、リサイクル性、二次加工性も高く、自動車等の大量生産品向けの代替材料としては優れた材料であると言える。

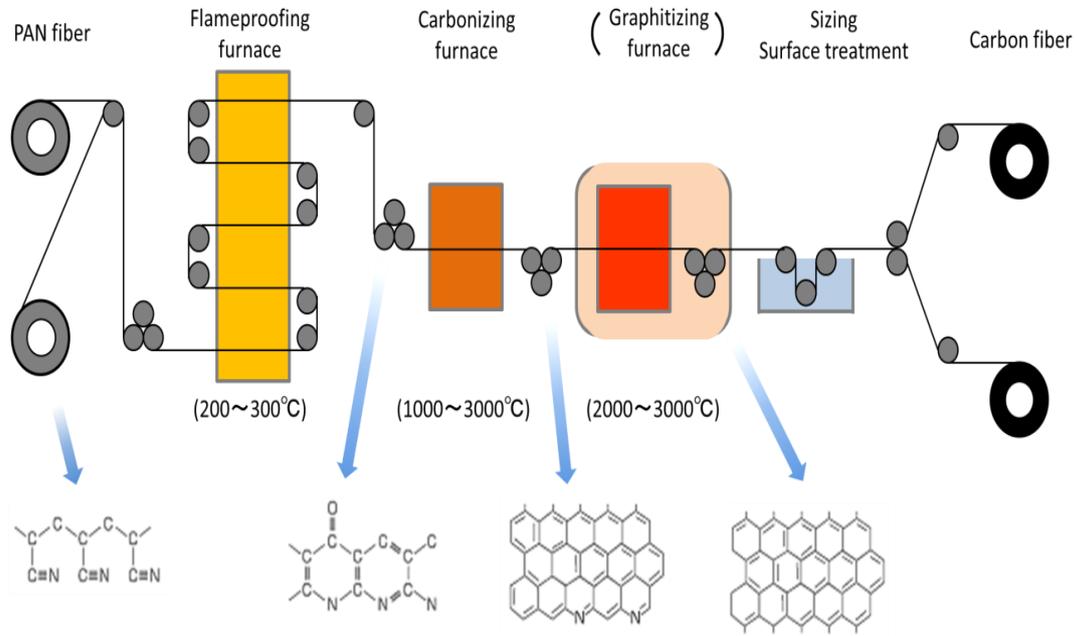


Fig. 1-1 PAN系炭素繊維の製造プロセス概略図[2]

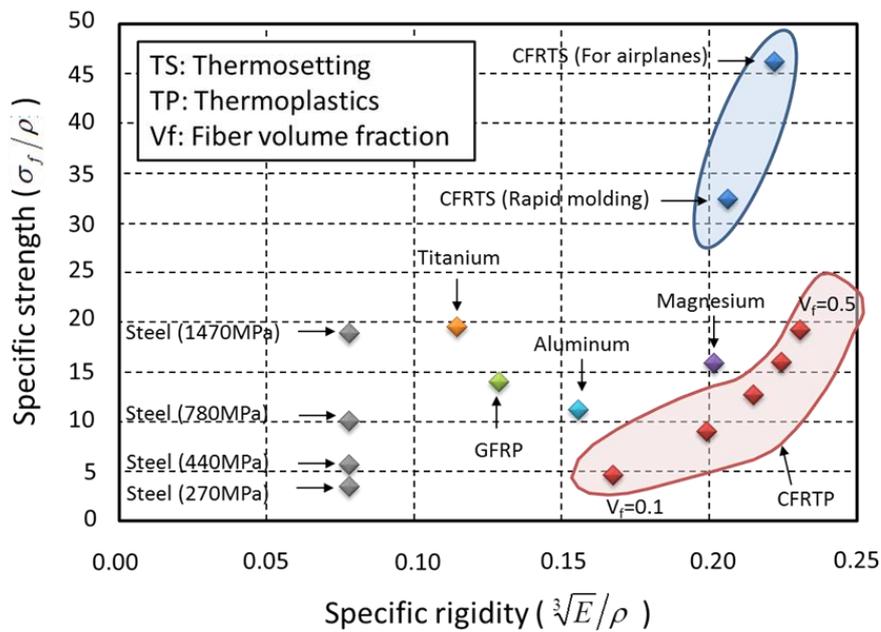


Fig. 1-2 各種軽量素材の比強度・比剛性の比較[12]

1.2.2. CFRP の適用による環境負荷低減効果[18]

CFRP を自動車の車体や航空機の機体に軽量化材料として適用した場合、使用段階においては、燃費の向上による環境負荷の低減をもたらすことが明らかである。しかし、CFRP は強化材料として炭素繊維を用いられているため、1.2.1 項において述べたように、素材製造時に耐炎化や炭素化といった非常に高い温度での処理工程をとらなければならないことから、製造時に要するエネルギーの大きさは決して無視できるものではない。したがって、CFRP を航空機や自動車に適用する際は、ライフサイクル全体での環境負荷という観点からの定量的な評価を要するため、ライフサイクルアセスメント (Life Cycle Assessment, LCA) が行われてきた[13]。本項では、これまで CFRP の適用が積極的に進められてきた民間航空機と、CFRP により自動車を製造した場合を比較しながら、各ケースにおけるライフサイクル全体での環境負荷低減効果についてまとめる。

Fig. 1-3 に民間航空機に関して従来機と CFRP を用いた機体との LCA の比較結果を示す。民間航空機においては、ライフサイクル全体において排出される二酸化炭素 (Carbon dioxide, CO₂) のうち、製造時に排出される割合は極めて小さく、機体軽量化による運航時の CO₂ 排出量削減のみを考えれば良いことがわかる。

Fig. 1-4 は、自動車に関して従来車と CFRP を用いた車体との LCA 結果を比較したものである。自動車に関しては航空機の場合とは異なり、ライフサイクル全体において排出される CO₂ のうち、製造時に排出されるものの割合が比較的大きいことがわかる。さらに、従来車よりも CFRP 車の方が、製造時、特に素材製造時の CO₂ 排出量が大きくなっている。しかし、車体軽量化による走行時の CO₂ 排出削減分が大きいため、ライフサイクル全体を通してみると、大幅な環境負荷の低減が成し遂げられることがわかる。さらに、素材製造時の CO₂ 排出量は、リサイクル炭素繊維の有効活用によって減少させることができるため、CFRP のリサイクル技術に関する研究開発は今後も重要なテーマの一つとなる。

また、Fig. 1-3 から、航空機は 10 年間の航行において、一機あたり年間 2,700 トンの CO₂ 削減効果があることがわかる。一方、自動車では Fig. 1-4 の通り、10 年間の走行において航空機を上回る 16% の CO₂ 削減効果があるが、一台あたり年間 0.5 トンの CO₂ 削減量に留まっているため、一見すると航空機の CO₂ 削減効果の方が大きいように思える。しかし、民間航空機は全世界で約 2.1 万機 (2016 年) [14]、国内では全日本空輸 (ANA) では 292 機 (2018 年) と日本航空 (JAL) では 230 機 (2017 年) を合わせても約 520 機[15, 16]である。一方、世界の乗用車保有台数は約 9.2 億台 (2015 年) [17]、国内の乗用車保有台数は約 6,100 万台 (2015 年) [17]である。これを加味すると、すべての航空機が CFRP を用いた機体になった場合、CO₂ 削減量は世界全体で 51 Mt-CO₂/yr、国内では 1.3 Mt-CO₂/yr となる。反面、すべての乗用車が CFRP 車と仮定すると、CO₂ 削減量は世界全体で 440 Mt-CO₂/yr、国内では 30 Mt-CO₂/yr となる。したがって、炭素繊維の供給量が十分であれば、全世界・

日本国内どちらの規模で見ても、航空機よりも自動車の方が CFRP 適用による CO₂ 削減ポテンシャルの大きな分野であると言える。

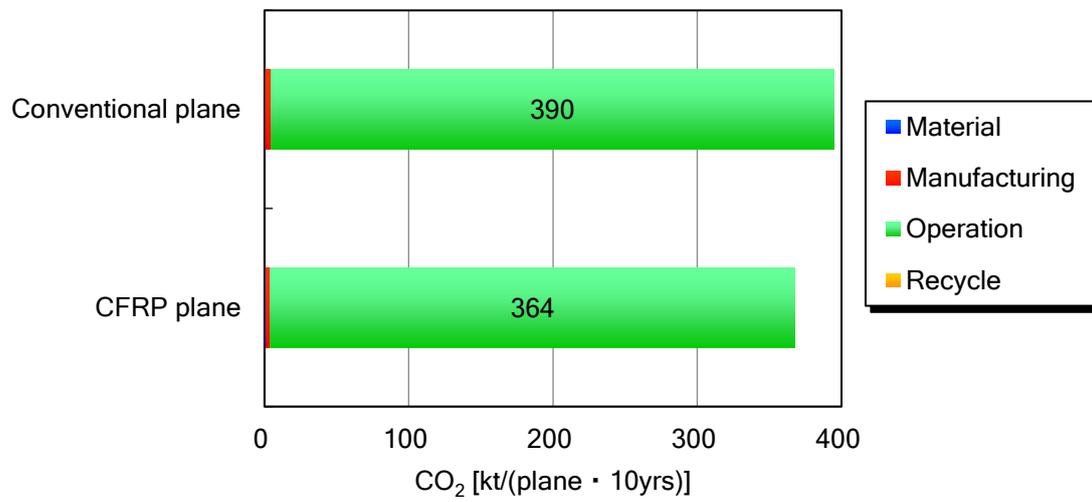


Fig. 1-3 従来の民間航空機と CFRP 製航空機の LCA 比較[18]

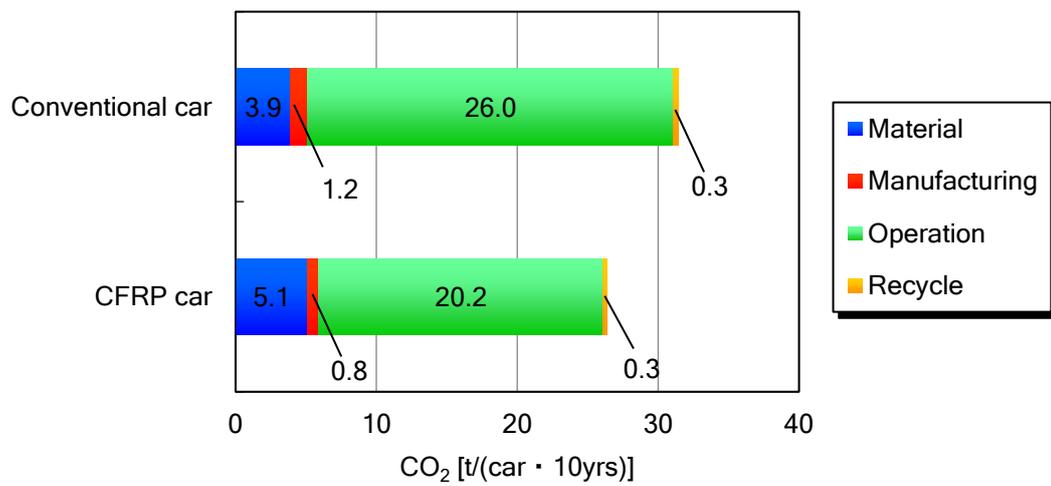


Fig. 1-4 従来車と CFRP 車の LCA 比較[18]

1.2.3. CFRP の適用実績

ここまで CFRP の特徴とその軽量化ポテンシャル、さらに航空機や自動車に適用した場合の CO₂ 排出量削減効果について LCA に基づく比較を行ってきた。本項では、CFRP がこれまで実際にどのようなアプリケーションに適用され、どれほどの実績を挙げてきたのか、具体例を交えながら述べる。特に、CFRP が今や欠かせない構造材料となっている民間航空機の機体、比較的高価格な車種を中心に CFRP が適用されてきた自動車、およびその他の分野に分けて解説する。CFRP の実績について理解を深めることは、今後のさらなる適用拡大に向けて不可欠であるといえるだろう。

1.2.3.1. 民間航空機機体

Fig. 1-5 と 1-6 に示すように、近年、世界の空を飛ぶ航空機の機体数は増え続けており、日本航空機開発協会の需要予測においても、今後ますます機体数や旅客量が増え続けると見られている[19]。2030 年には 2015 年比でその数は約 2 倍になると予測されており、燃費向上による環境負荷の低減は、航空機分野において重要な課題の一つであるといえる。このような機体数増加にともなう環境負荷低減へのニーズの高まりを背景に、民間航空機の機体への CFRP の適用が積極的に推進され、実績を積み重ねてきた。その代表例がボーイング社の中型機、ボーイング 787 ドリームライナー (B787) である。1982 年に就航した B767 では複合材料使用率が重量比で機体の 4%であったのに対し[20]、B787 では機体の 50%に複合材料が採用され (Fig. 1-7 参照) [21]、B787 は大型民間機部門で初めて主翼や胴体に複合材を適用した航空機である。使用されている複合材料の主体は東レ T800S 炭素繊維に 3900 シリーズの高靱性エポキシ樹脂を含浸したプリプレグであり、形態としては主に一方向繊維で、織物繊維の使用は僅かとなっている。さらに、低騒音と高燃費を実現するため、英ロールス・ロイス社 (Rolls Royce, RR) のエンジン「Trent1000」、または米ゼネラル・エレクトリック社 (General Electric Company, GE) の「GENx」を採用した効果もあり[20]、B767 型機に比べて約 21%の燃費向上を実現した (Fig. 1-8 参照) [22]。また、B787 では B767 と比較して大きな客室窓の設置が可能となっているが、これも複合材料によるところが大きく、窓枠の材料には不連続 CF/EP として製品化されている米 Hexcel 社の HexMC®[23, 24]が採用されていることにも注目したい (Fig. 1-9 参照) [25, 26]。

エアバス社も機体の多くの部分に複合材料を採用した大型機 A350 XWB (Extra Wide Body, Fig. 1-10 参照) を開発し、2015 年 1 月、カタール航空がローンチカスタマーとなり、ドーハ — フランクフルト線で営業運航を開始した。A350 XWB では、重量比で機体の 53%に複合材料を用いており、複合材料使用比率では B787 を上回っている。なお、A350 XWB の胴体はアルミニウム合金などの金属と CFRP のハイブリッド構造であり、それぞ

れの利点を取り入れた機体の最適設計がなされている。A350 XWB においては、東レ社製の炭素繊維だけでなく [27]、東邦テナックス社製の炭素繊維も採用されており、特に東邦テナックス社が PEEK を母材とした熱可塑性 CFRP 積層板において認定を取得し、当機に搭載された [28]。増え続ける航空機需要を背景に、脱オートクレーブ化が盛んに取られ、このような熱可塑性 CFRP の適用も今後ますます増えると考えられる。

B787, A350 XWB 以外にも、ボーイング社の大型旅客機 B777 の後継として開発が進められ、2020 年の初号機引き渡しを予定している B777X においては、胴体こそアルミニウム合金製であるものの、主翼への CFRP の採用が予定されており、これまでの B777 と比較して複合材料使用比率が大幅に増えるものと思われる。

ここまで民間航空機向けの CFRP について述べてきたが、これらの CFRP 向けに供給される炭素繊維はそのほとんどが日本企業で製造されたものであり、依然として圧倒的なシェアを誇る市場である。これら最新の民間航空機への複合材料適用により、機体軽量化による燃費向上に加え、優れた耐腐食性によるメンテナンス間隔の拡大、客室の空調湿度の上昇による乗客への快適な環境の提供など、多くの利点をもたらされている。

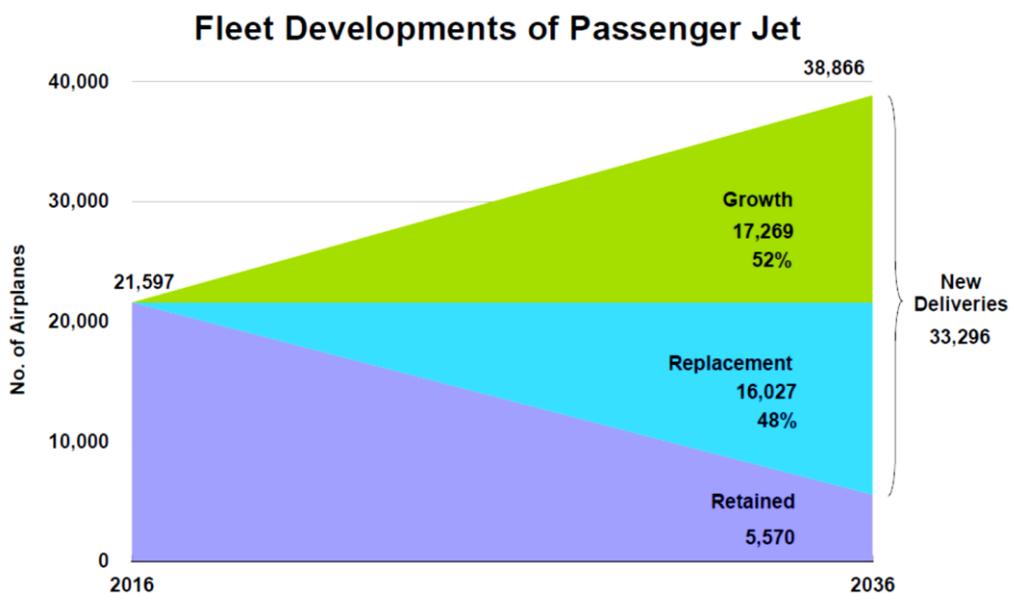


Fig. 1-5 一般財団法人 日本航空機開発協会による 2036 年までの航空機需要予測[19]

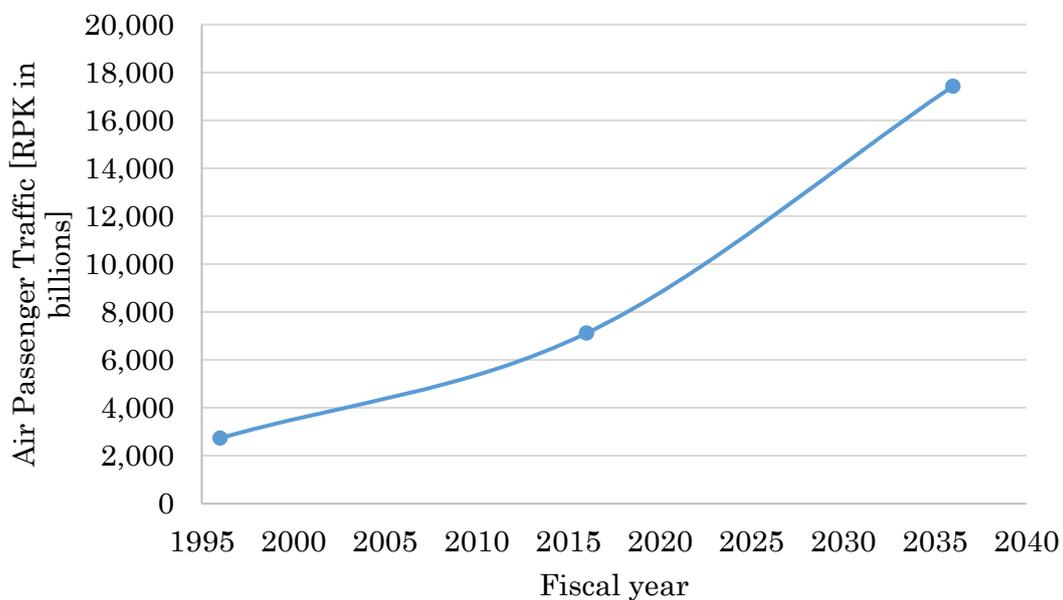


Fig. 1-6 一般財団法人 日本航空機開発協会による 2036 年までの航空旅客需要予測 (文献[19]より筆者作製)

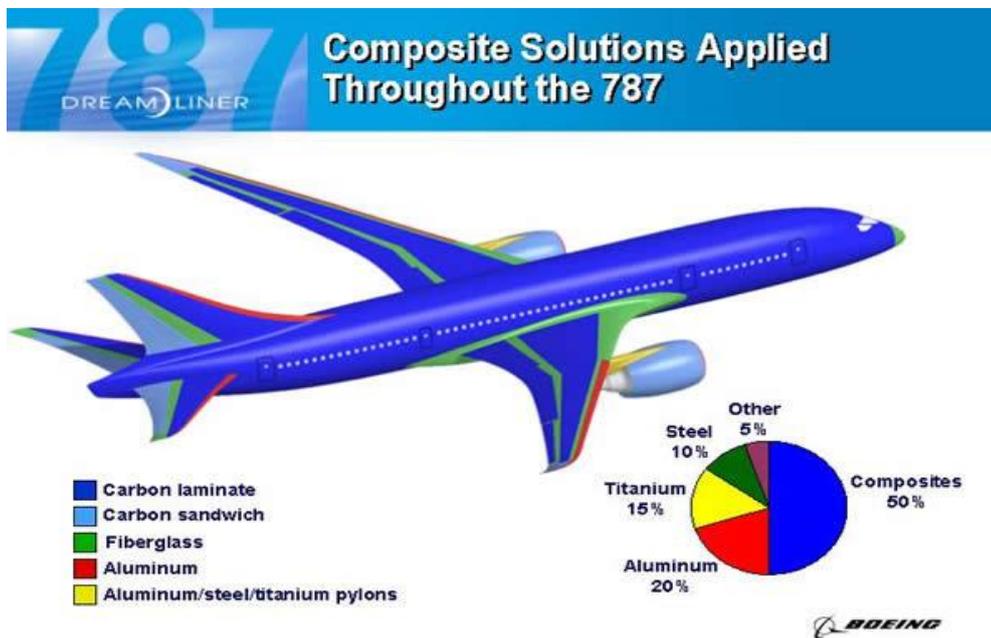


Fig. 1-7 B787 ドリームライナー使用材料構成比[21]

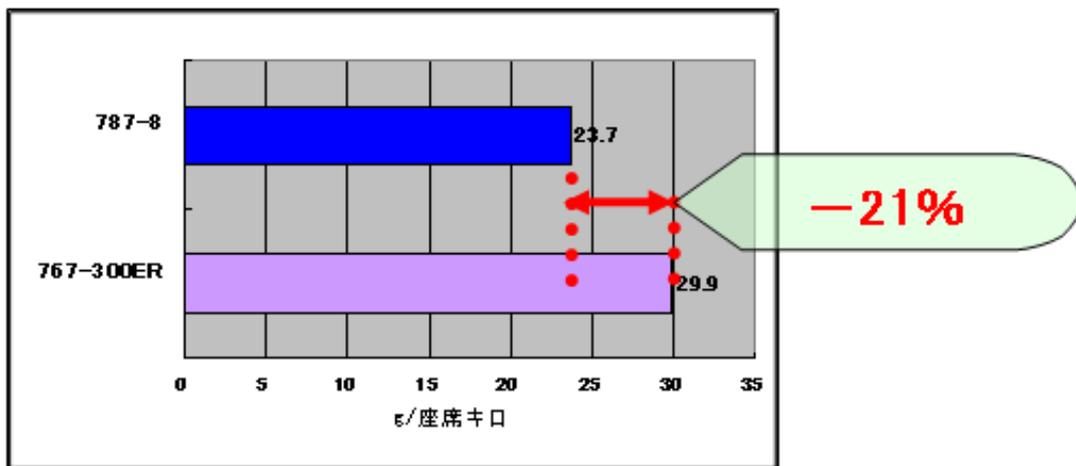


Fig. 1-8 B787 型機と B767 型機における燃費比較[22]

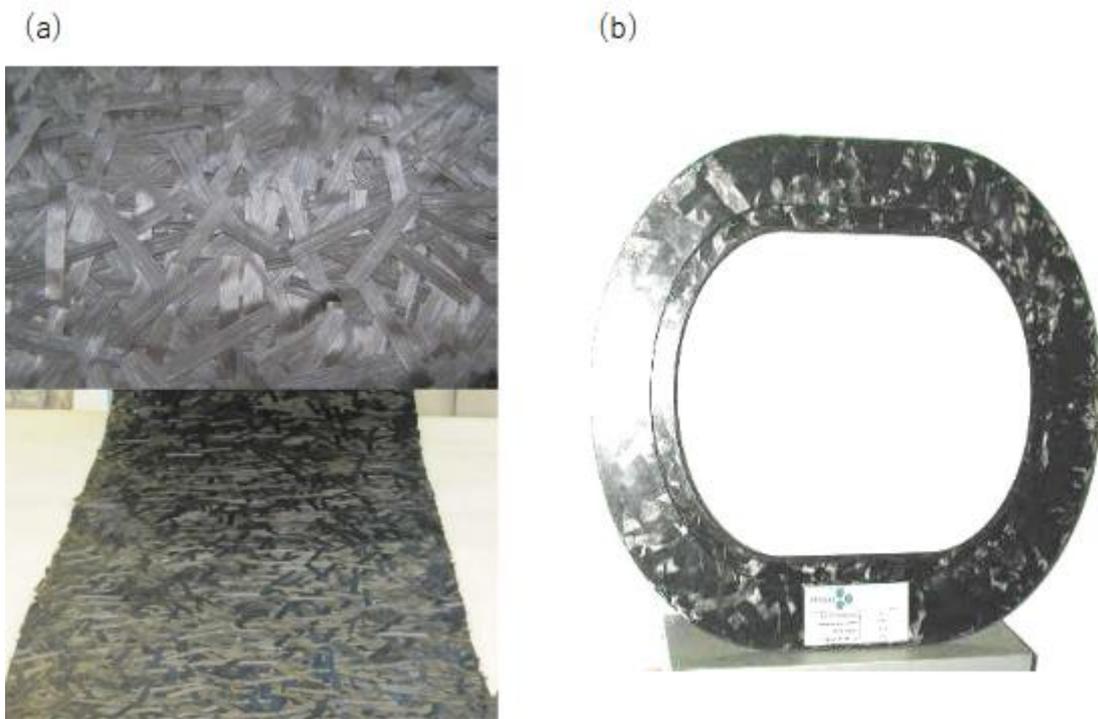


Fig. 1-9 (a) 不連続 CF/EP 材 HexMC®, および(b) HexMC®を用いて製造した B787 窓[24, 26]

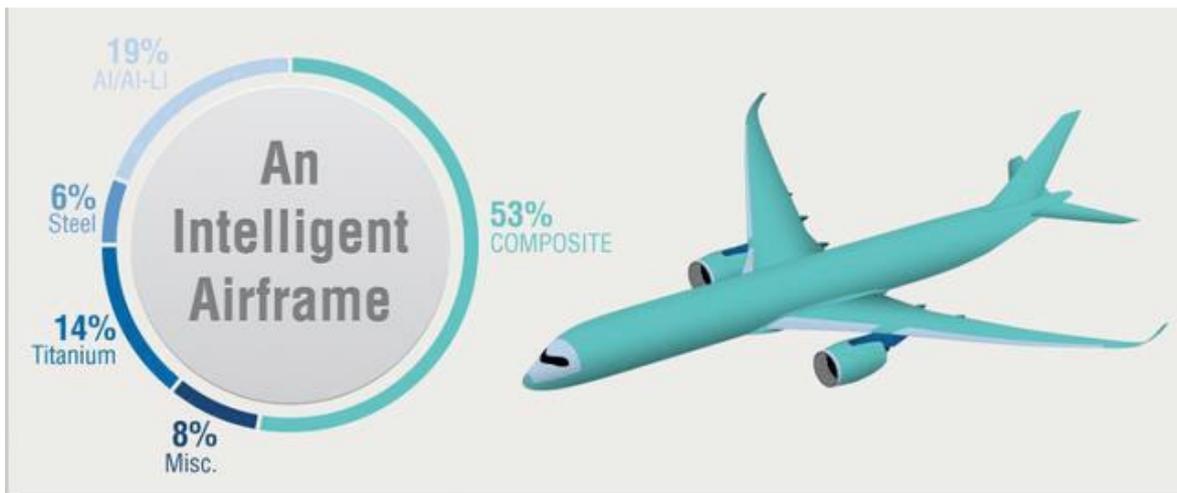


Fig. 1-10 A350 XWB 使用材料構成比[30]

1.2.3.2. 自動車

1.2.2 項で述べたように、現在の台数から計算すると、自動車分野における CO₂ 削減による環境負荷ポテンシャルは航空機よりも大きい。しかし、量産車に求められる成形サイクルタイムは 1 分以内と、航空機に比べて桁違いに短く、熱硬化性 CFRP を用いたオートクレーブ成形では対応できないため、これまで自動車への適用は、伊 Lamborghini 社の「Sesto Elemento」[31, 32]、日本トヨタ自動車の「LC 500」[33]などの超高級車が中心であった。それでも近年、欧州においては自動車の車体軽量化へのニーズが高まっており、CFRP の適用も有望な選択肢の一つとして検討が進められている。その背景には、2013 年 11 月の EU 欧州会議において、「2021 年までに新車の CO₂ 排出量を 1 km あたり 95 g 以下とする」という、いわゆる「2021 年規制」がある。このような社会的背景に加え、高級車での実績を積み重ねてきたこと、速硬化型 EP の開発などにより熱硬化性 CFRP による部材成形サイクルが短くなってきたことなどの技術的背景から、熱硬化性 CFRP が採用される自動車の価格帯が少しずつではあるが低下してきている。また、繊維形態という観点からは、民間航空機で多く使われてきた連続繊維材だけでなく、複雑形状部材の成形を目的とした不連続繊維強化複合材料や炭素繊維シート・モールディング・コンパウンド (Carbon Fiber-Sheet Molding Compound, CF-SMC または C-SMC) などの適用も推進されてきた。欧州では近年、独 BMW 社が CFRP の適用に積極的で、2013 年には量産型の電気自動車 (Electric Vehicle, EV) として「i3」[34, 35]、プラグインハイブリッドカー (Plug-in Hybrid Vehicle, PHV) タイプのスポーツ車として「i8」[36, 37]、2015 年には大型高級セダンとして 6 代目「7 シリーズ」[39]の販売を開始した。以下、これらに採用された CFRP 構造の特徴について以下にまとめる。

- Lamborghini 「Sesto Elemento」[31, 32]

2003 年に販売が開始された Gallardo をベースに、サーキット専用モデルとして開発され、世界限定 20 台で受注生産を行った。「Sesto Elemento」がイタリア語で「第 6 の元素」、すなわち炭素を意味するように、その車体には多くの CFRP が用いられている。基本骨格となるパッセンジャーセルが CFRP のモノコック構造であるだけでなく、クラッシュボックス、外板、ホイール、ドライブシャフト、サスペンションアーム、内装など実に多くの部材が CFRP 製である。使用されている成形法は主に 3 種類である。中でも注目すべきなのが Forged Composite®テクノロジーと呼んでいる CF-SMC を用いた成形法であり、モノコック下部や内装、さらには Fig.1-11 に示すようなサスペンションアームなどの複雑形状部材がこの熱硬化性不連続 CFRP によって成形されている。また、外板など表面性が要求される箇所には熱硬化性 CFRP プリプレグの積層板により、ドライブシャフトなどはブレードニング法により成形されている。リミテッドエディションではあるものの、CFRP を可能な限り多くの部材に用いることで、その後の他車種への CFRP 採用における重要なコ

ンセプトを提示している。現在に至っては、Lamborghini 社では、現行車種であるウラカン、アベンタドールの車両において多くの CFRP が構造部材に使用されている。

- トヨタ自動車「Lexus LC500」[33]

Lexus LC500 はトヨタ自動車が開発する高級ブランドであるレクサスが、2017 年から生産販売を行っている高級スポーツカーである。LC500 においても多くの部材で CFRP が採用されており、ルーフには CFRP、ドアに CFRP とアルミニウムを使用して軽量化を図り、慣性諸元を向上している。ルーフは連続繊維のプリプレグを積層して RTM 法によって成形されている。特に、成形のしやすさを特性に持つ C-SMC を採用することで、複雑形状のドアパネルへの展開を実現している (Fig.1-12 参照)。

- BMW「i3」[34, 35]

欧州市場では 2013 年 11 月より量産型 EV として販売が開始された。BMW LifeDrive という独自のボディ構造コンセプトに基づき、Fig.1-13 に示すように、アルミニウム合金製シャシー（ドライブ・モジュール）に、CFRP 製のパッセンジャー・セル（ライフ・モジュール）を設置する構造により、2つの独立したユニットから車体を構成している。ライフ・モジュールを構成する CFRP 部材について、サイクルタイムを短縮するため、RTM 法により成形された CF/EP の連続繊維積層板が使用されている。さらに、硬化時間が従来の 10 分の 1 となる接着剤の開発も行い、量産性に焦点を当てた製造プロセスが組まれている。このような CFRP の適用により、車体重量を約 1,300 kg に抑えることができ、部品点数についても、鋼板でボディの部材を構成する場合に比べておよそ 3 分の 1 となる約 150 個に減らすことに成功している。しかしながら、熱硬化性 CFRP 部材の製造工程においてはトリミングを行う必要が生じるため、CFRP の端材が工場内のゴミ（インプラントゴミ）として発生する。そこで、このインプラントゴミはリサイクルされ、不連続繊維材として i3 に使用されており、i3 に使用されている炭素繊維のうち約 10% がリサイクル繊維から作られた CFRP である。価格は日本円で約 500 万円（2016 年現在）と大衆車と呼べる価格までは下がっていないが、これまで高級車に限定されていた CFRP の適用を量産車へと広げた点で一歩前進したといえるだろう。

- BMW「i8」[36, 37]

2013 年に発表された PHV タイプのスポーツカーで、BMW i3 と同じく BMW LifeDrive コンセプトに基づいた車体構造を有しており、アルミニウム合金製ドライブ・モジュールの上に、CFRP 製のパッセンジャー・セルを設置する構造も i3 と同様である (Fig.1-14 参照)。発表の 10 年以上前から Efficient Dynamics Vision に基づいて開発され、軽量化による燃費の向上だけでなく、軽量・低重心かつ優れた空力バランスの実現等による運動性能の

向上を達成している。さらに、オプションとして CFRP 製ホイールも提供されており、CFRP の性能を最大限発揮した新世代のスポーツカーである。

- BMW 「7 シリーズ」 (6 代目 G11/G12) [38]

2015 年に大型セダンとして発表した 6 代目の 7 シリーズにおいて、「Carbon Core」構造の形で CFRP を採用した。この 7 シリーズに採用された Carbon Core 構造のコンセプトは前述した i3 や i8 とは異なる。すなわち、i3 や i8 において可能な限り多くの部位に CFRP を採用したのに対し、7 シリーズの Carbon Core 構造では CFRP だけでなく、アルミニウムや高張力鋼板（ハイテン）といった金属材料も含めて適材適所で材料選択を行う、あるいはこれらを組み合わせて使う、いわばマルチマテリアル構造に重点を置いている。その代表例が Fig.1-15 に示したルーフサイドメンバーにおける鉄鋼と CFRP のマルチマテリアル構造である。細いが剛性を確保することが必要な部材であり、かつ軽量化できれば低重心化に繋がることから、部材のいわば芯材として CFRP が使われ、その周囲を鉄鋼材が覆う形になっている。また、7 シリーズに使用されている CFRP は、織物材や積層板等の連続繊維材だけでなく、リアタイヤ上部の部材の一部には Fig.1-15 に示したように、不連続繊維材が使われている。フルカーボンボディではないが、軽量化の効果は十分発揮されており、5 代目 7 シリーズに比べて約 130 kg の軽量化を達成している。このように、i3 や i8 とは一味異なるマルチマテリアルというソリューションを提案する画期的な車体構造となっている。



Fig. 1-11 不連続熱硬化性CFRPであるCF-SMCを採用したLamborghini「Sesto Elemento」のサスペンションアーム[32]

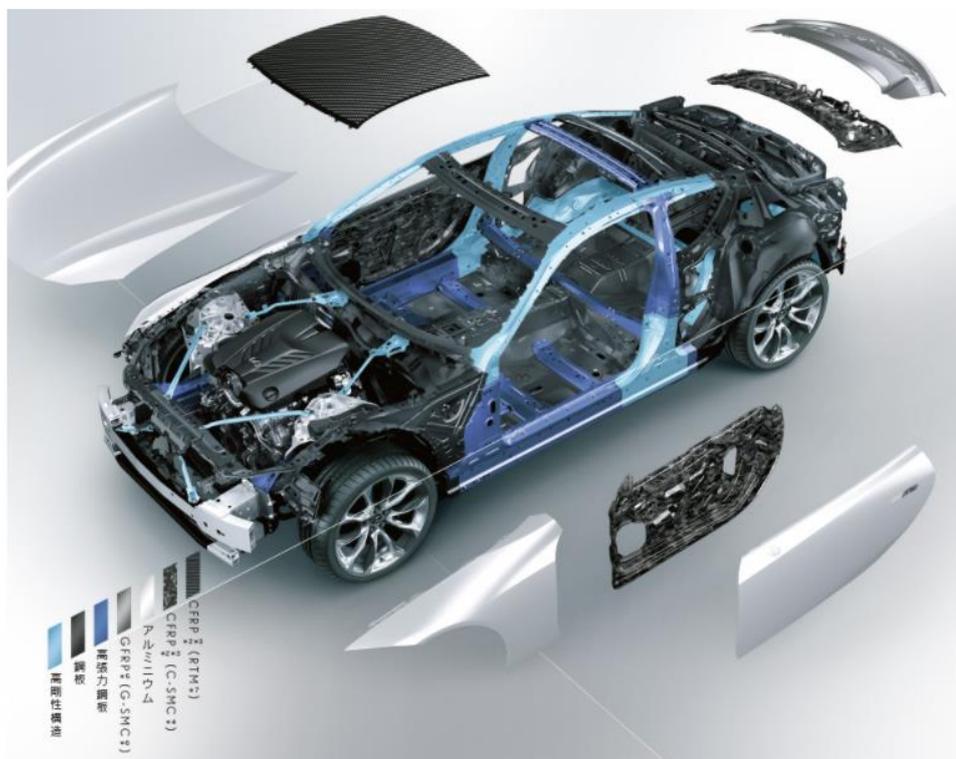


Fig. 1-12 LC500 の車体構造[33]



Fig. 1-13 BMW 「i3」の車体構造, 上車体:CFRP, 下車体:アルミニウム合金[34]

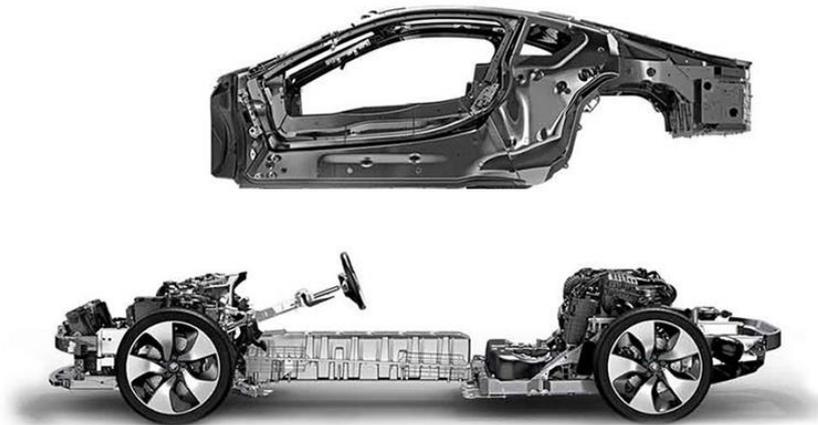


Fig. 1-14 BMW 「i8」の車体構造 上車体:CFRP, 下車体:アルミニウム合金[36]



Fig. 1-15 BMW 7 シリーズへの CFRP の適用[38]

1.2.3.3. その他のアプリケーション

CFRP の活躍の場は航空機や自動車分野だけではなく、その優れた力学特性、および機能が様々な用途において活かされてきた。本項では文献[39]の内容を中心に航空機や自動車以外での適用分野について簡潔にまとめる。

スポーツ・レジャー用途においては、釣竿、ゴルフシャフト、テニスラケット、カヌー、自転車などに長年使われてきた。これらの用途においては、価格が従来品より高くても、CFRP の適用による性能向上が成績の向上に直結するため、比較的ユーザーに受け入れられやすい市場といえる。例えば、釣竿においては、軽量化によって操作性が向上し、長時間の使用でも腕への負担が小さくなることに加え、剛性が上がることで感度が高まるため、釣果の向上に繋がる。ゴルフシャフトについては天然素材から 1920 年代にははスチール製シャフトへ変わり、1970 年代以降は CFRP 製シャフトが主流となり、材料の代替が進められてきた。もともと CFRP 製シャフトはシニア層や女性を中心に飛距離アップが可能な道具として普及したが、現在ではプロ、アマチュア問わず多くのゴルフプレーヤーに愛用されている。テニスラケットについては炭素繊維が使用され、木材や金属製のものより格段に軽量化でき、プレーヤーへの負担が軽減できたことから爆発的に普及し、またスイートスポットが拡大したなどの設計面での進歩ももたらしている。炭素繊維を使用することでカヌーの軽量化が進み、積み運びが手軽になり、競技用カヌーではスピードを出すことに重点を置いており、重量が軽い分だけスピードが出すことが可能で、加えて頑丈なので急流下りなどにも対応できるようになった。自転車に関しては設計・評価技術の進歩とともに様々な部位に炭素繊維の使用が広がり、現在ではアルミフレーム完成車に対して 30% 近い軽量化を実現している。

また、モバイル電子機器端末においても CFRP が採用されるケースが増えてきている。近年では製品の薄肉・軽量化へのニーズが非常に高く、CFRP の軽量化ポテンシャルの高さに注目が集まっているだけでなく、導電性に起因する電磁波シールド性に優れた製品が成形できることも CFRP が採用される理由の一つである。

土木・建築分野でも補修・補強用途を中心に CFRP が用いられている。特に 1995 年の阪神・淡路大震災以降、耐震補強に対するニーズが高まり、比強度・比剛性が高く、錆びないという特長を持つ CFRP を用いた補修・補強が全国各地で行われるようになった。いくつものプレートがぶつかり合い、世界でも有数の地震大国となっている我が国において、こうした用途に関する技術は他国以上に進んでおり、近年では欧州やアジアへの展開も進められている。さらに、橋梁の主要構造材としての CFRP に関する技術開発も世界各地で進められており、コンクリートの緊張材、つり橋のケーブル、鉄骨代替材料などとしての期待も高まっている。

医療現場でもその X 線透過性を活用して炭素繊維強化プラスチックがレントゲン機器に多用されている。さらに、その機械的特性を活用して義足やブレースといった外科装具

の分野にも炭素繊維強化プラスチックが利用されていて、軽くて扱い易いゆえに車椅子、介護用ベッド、携帯用スロープなど福祉機器にも利用が進んでいる。

以上のアプリケーションを考えるだけでも CFRP の適用の幅がいかに広く、我々の生活の質の向上に貢献しているかが実感できる。これまでの CFRP の実績を振り返るとともに、その研究開発過程で得られた知見をもとにして、今後さらに広い分野で CFRP が活躍することに期待したい。

1.2.4. CFRP にかかる今後の期待と展望

前項では、民間航空機や自動車、さらにはスポーツ・レジャー用途など、これまで CFRP がその優れた材料特性を活かし、実績を上げてきた分野について述べた。しかし、進藤博士が PAN 系炭素繊維を発明したのは 1961 年で、2018 年現在、発明からまだ 57 年しか経過していない。したがって、我々が CFRP のポテンシャルを活かしている分野は未だほんのわずかに過ぎない。実際、現在もなお、さらに多くの分野で CFRP を用いた軽量化による環境負荷低減や性能向上を目的とし、世界各地で研究開発が進められており、Fig.1-16 に示すように、今後 2020 年以降にかけてますます炭素繊維の需要が伸びていくと予測されている[40]。また、分野別の炭素繊維複合材料の需要の予測より、今後自動車用の需要が大きく伸びると予測されている。したがって、本項では、その中でも特に大幅な適用範囲の拡大が期待されている量産型自動車を取り上げ、開発の現状と今後の展望について述べる。

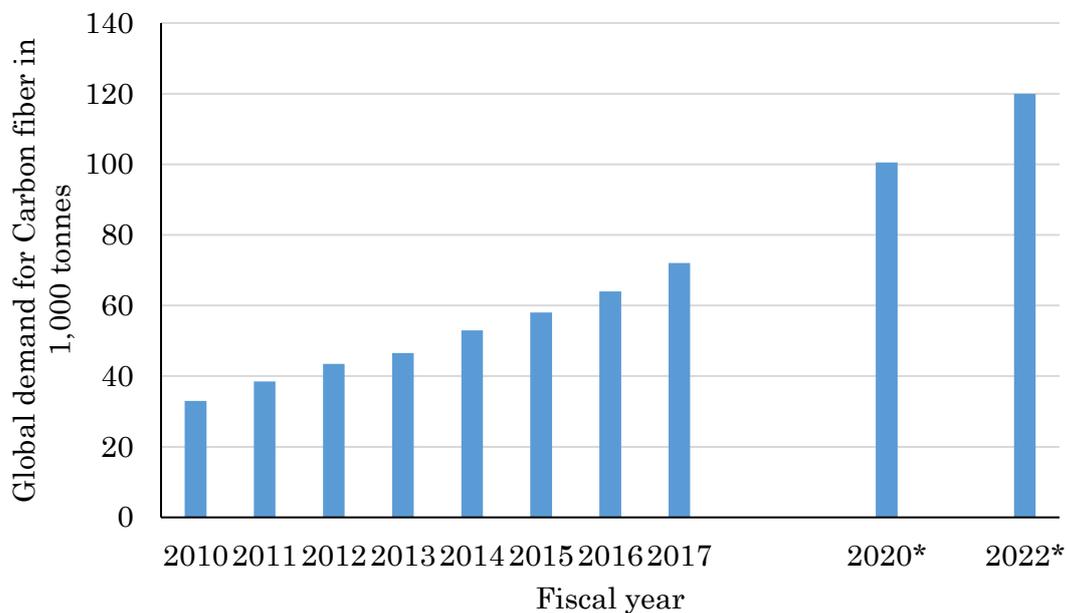


Fig. 1-16 世界における炭素繊維の需要予測 (文献 [40]より筆者作製)

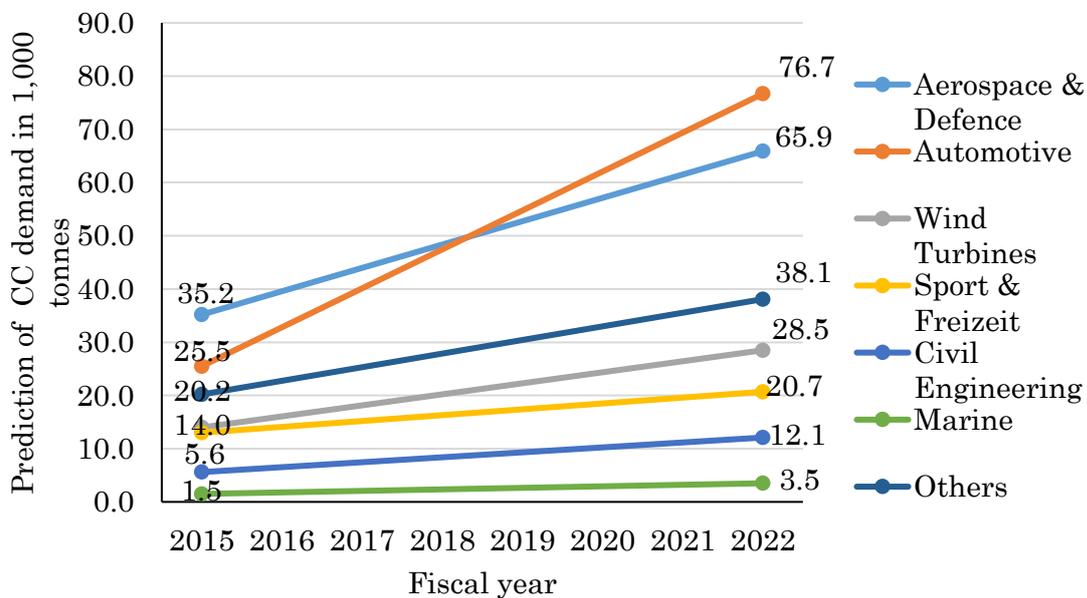


Fig. 1-17 産業別炭素繊維複合材料の需要予測 (文献 [40]より筆者作製)

1.2.4.1. 量産型自動車

1.2.3.2 で述べたように、CFRP はこれまで比較的価格の高い自動車の構造部材として採用され、BMW 社を中心に新たな設計コンセプトも提案され始めている。近年ではその適用範囲を低価格の量産車へと広げることへの期待が大きいものの、未だ本格的な採用には至っていない。量産車への適用が望まれる背景としては、全世界で自動車台数が増え続けていることが挙げられる。Fig. 1-18 に先進国と新興国における自動車保有台数の推移を示す[41]。ここからわかるように、先進国においては近 10 年間にわたり、自動車保有台数がほぼ横ばいしている。一方、新興国においては自動車保有台数が増え続けている。BRICs（ブラジル、ロシア、インド、中国）を中心とした新興国におけるモータリゼーションの激化が世界全体の自動車保有台数の増加にも繋がっており、2014年には12億台を突破し、人口 1,000 人あたり 167 台、すなわち 6 人に 1 台の割合で普及している[17]。このような背景を踏まえた上で地球環境への影響を考慮すると、我々人類の持続可能な発展に関して、自動車分野における省エネルギー化を図り、CO₂ 排出量を削減することは全世界共通かつ喫緊の課題である。特に、Fig. 1-18 のように増え続けている自動車の大半は低価格の量産車であることから、量産車の環境負荷低減は極めて重要なタスクである。

量産車の環境負荷低減に向けた取り組みとしては、まず、ハイブリッド電気自動車 (Hybrid-Electric Vehicle, HEV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHV)、電気自動車 (EV) といった、いわゆるエコカーの普及が挙げられる。Fig. 1-19 はハイブリッドカー (HV)、プラグインハイブリッドカー (PHV)、電気自動車 (EV)、燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle, FCV) の国内販売台数推移を示す。このグラフから、特に HV の普及が目覚ましいことがわかる。エコカー開発では、日本のメーカーが世界最先端を走っており、自動車会社と電機会社との連携や共同開発が進んでいる。1997年には、トヨタ自動車の世界初の量産型ハイブリッド車プリウスを発売、2009年にはホンダが価格 200 万円を切るハイブリッド車インサイトを売り出している。三菱自動車において 2009 年夏に電気自動車アイミーブを販売している。また、近年では「究極のエコカー」と呼ばれる燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle, FCV) の研究開発も盛んになってきている。FCV はそのコストの高さが課題であったが、2014 年 12 月、トヨタ自動車が「MIRAI」を発表し、価格も 1,000 万円を下回る約 720 万円と、低コスト化が進められている[43]。

もう一つの取り組みとして、CFRP 等の軽量素材を用いた車体軽量化が挙げられる。1.2.2 項でも述べたように、車体軽量化による CO₂ 排出削減効果は大きく、台数も考慮するとそのポテンシャルは航空機よりも高い。ガソリン車の場合は軽量化によって燃費が向上し、環境負荷の低減に繋がる。さらに、エコカーの場合は、車体軽量化によって、同じ航続距離を達成するための電池容量を減らすことができる。エコカーの普及にとって大きな障壁の一つとなっているのは、航続距離を稼ぐための電池容量増大による高価格であるため、車体の軽量化によって電池容量を減らすことができれば、エコカーの価格低下に繋がり、

延いてはエコカーの普及にも貢献することになる。したがって、ガソリン車、エコカーいずれにおいても車体軽量化は有効な環境負荷低減手段であり、自動車メーカー各社が日々技術開発を続けている。

量産車の車体軽量化を推進するために期待される材料としては、アルミニウムなどの軽金属やハイテン材なども挙げられるが、1.2.1項で述べたような優れた力学特性、さらには1.2.3項で述べた民間航空機や高級車における軽量化の実績から、CFRPにかかる期待が大きい。しかし、民間航空機や高級車に使われてきたCF/EPを中心とした熱硬化性CFRPの場合、コストの高さや成形時間の長さ課題があるため、量産車への本格採用には不向きである。今後、量産車にCFRPを適用し、車体の軽量化を成し遂げていくためには、以下の4点を満たすようなCFRPを開発し、採用していかねばならない。

① 高力学特性材料

軽量化率を損なわないために、比強度・比剛性を熱硬化性CFRPと同等に保つ必要がある。

② 低コスト素材

現在は炭素繊維自体が高価格であり、CFRPの価格低減の足かせとなっている。そのため、軽量化によって使用重量が減ることを加味しても、部材コストの上昇は避けられない。炭素繊維自体の低価格化への取り組みは世界各地で続けられているが、2011年度からNEDOプロジェクト「革新炭素繊維基盤技術開発」において、従来のPAN系炭素繊維の製造工程とは異なるポリマーを原料とした新たな生産プロセスの開発が進められており[44]、今後の技術革新に期待がかかる。また、インプラントゴミや使用済み廃棄のCFRPからリサイクル方法より、リサイクル炭素繊維を得る研究、開発などが世界各地で盛んに取り組んでいる[45, 46]。

③ 低コスト高速成形技術

素材コスト以外に、CFRPの価格に大きな影響を及ぼすのは成形時のコストである。プレス機等の設備投資費に対して、一定期間でできるだけ多くの部材を製造できれば、一部材あたりにかかるコストは少なくて済む。また、これまで鋼板のプレス成形によって部材が製造されてきた量産車の生産ラインにおいては、要求されるサイクルタイムは1分以内と極めて短い。熱硬化性CFRPにおいても速硬化型樹脂の開発などにより、サイクルタイムが短縮されてきたが、1分以内という要求を達成するのは依然として困難である。量産品において要求される短いサイクルタイムを満足するためにも、CFRPを用いた高速成形技術は必須である。

④ 低圧複雑形状成形

航空機等の部品に比べ、自動車部品は複雑な形状を有している。CFRPの特性によっては、複雑形状の成形を行うために、プレス時に高圧を要するが、高圧をかけるには大型のプレス機が必要になり、設備コストの上昇に繋がる。したがって、低い圧力で複雑形状部材が成形できる、すなわち成形流動性の高いCFRPが求められる。

これらの要求を満たし得る CFRP については、次項で詳しく述べる。

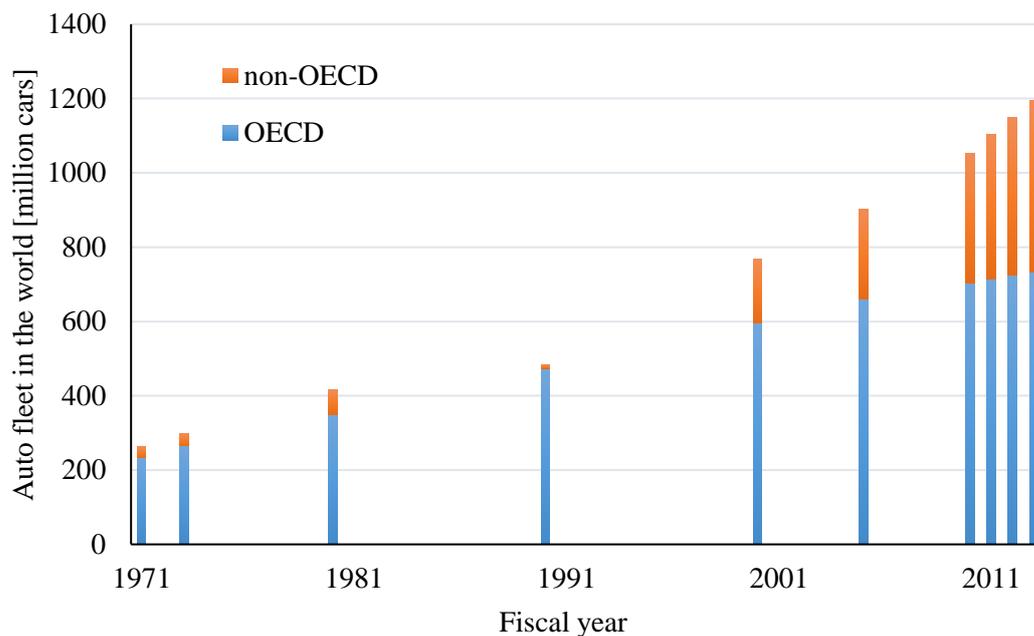


Fig. 1-18 各国の自動車保有台数推移 (文献[41]より筆者作製)

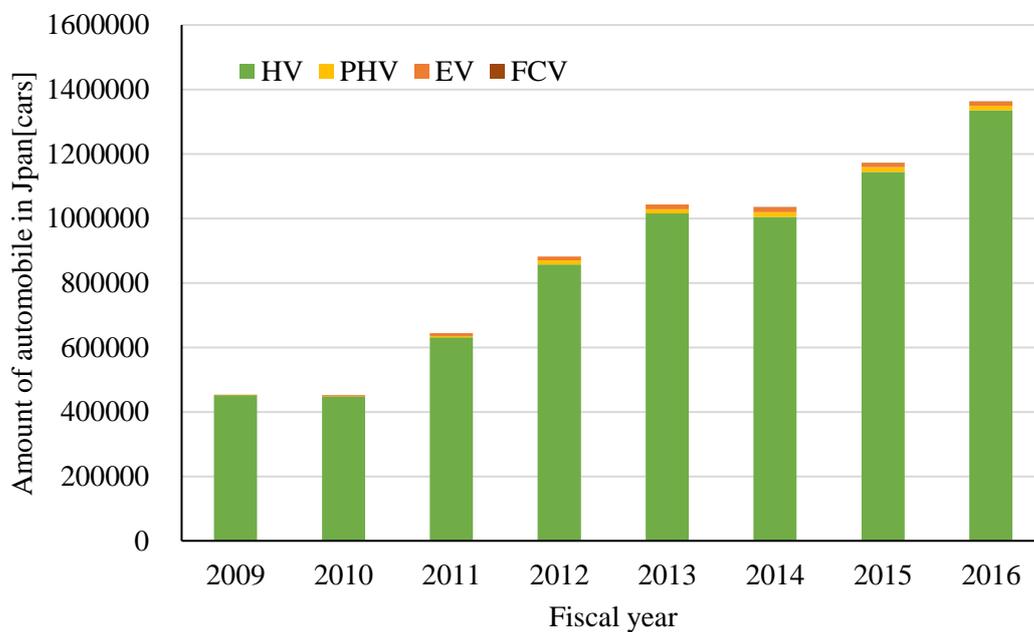


Fig. 1-19 日本におけるハイブリッド自動車 (HEV), プラグインハイブリッド自動車 (PHV), 電気自動車 (EV) 燃料電池自動車 (FCV) の販売台数推移, (文献[42]より筆者作製)

1.2.5. 熱可塑性 CFRP への期待

前項において、今後は量産車における CFRP の大幅な適用拡大による環境負荷低減への期待が大きく、そのために CFRP に要求されることとして、①優れた力学特性、②素材コストの低さ、③高速成形性、④成形流動性、の 4 点を挙げた。熱硬化性 CFRP においても脱オートクレーブ化が進められ、金型を用いたプレス成形技術の開発が行われている。また、製造現場で樹脂を含浸させる手法を採用することで、冷蔵冷凍保存が必要なプリプレグの保管コストをなくし、コストの低減を図っている。例えば、RTM 法に真空ポンプを組み合わせた真空補助樹脂注入成形 (Vacuum assisted RTM, VaRTM) や Liquid compression molding (LCM) による成形において速硬化タイプの熱硬化性樹脂を用いることで、サイクルタイムを数分程度に短縮する技術の開発が進められている[47]。しかし、依然として 1 分以内という短い部材成形サイクルタイムを実現することは難しく、量産車に適用可能なレベルの③高速成形性を有した材料になり得ない。

そこで、近年注目を集めてきた材料が熱可塑性 CFRP である。熱可塑性 CFRP は 1.2.1 項で述べたように、加熱により軟化して可塑性を示し、冷却すると固化するという特徴を活かしたハイサイクル成形、いわゆるスタンピング成形が可能である。スタンピング成形のイメージ図を Fig. 1-20 [18]に、その原理を Fig. 1-21 [3]に示す。スタンピング成形は、まず、炭素繊維に樹脂をあらかじめ含浸させた平板である中間基材を、金型の外に設置した遠赤外線 (Far Infrared Radiation, IR) ヒーターなどを用いて母材の樹脂の融点以上に加熱溶解させる。溶解した中間基材を融点以下の一定温度 (例: PP の場合, 100°C から 120°C 程度) に保持した金型にチャージし、プレスする。金型に中間基材をチャージしてから脱型するまでの時間が、1 分以内と非常に短い。溶解した中間基材を金型に移動させると同時に、次の中間基材が IR ヒーターで加熱溶解されており、一つの部材が脱型された後すぐに次の中間基材を金型にチャージすることができるため、一部材の成形に要する時間が 1 分以内と流れ作業が可能になる。また、スタンピング成形では、シアエッジで材料の流出を完全に食い止める構造になっているため、そのため、チャージした材料と成形品はほぼ同質量、同体積となり、樹脂流失による繊維含有率に変換など防ぐことができる。この成形法により、③の高速成形性に関する量産車部材レベルの要求を満たすことが可能となる。

②の素材コストに関しては、国家プロジェクトによる取り組みが続けられているように [44]、炭素繊維自体の低コスト化は、量産車に限らない多くの分野において熱硬化性 CFRP、熱可塑性 CFRP に共通する課題であり、CFRP の適用拡大における必須要件である。母材となる樹脂に関しては、熱可塑性 CFRP における PP や PA6 といった汎用プラスチックやエンジニアリングプラスチックの素材コストが、熱硬化性 CFRP の代表的な母材である EP よりも低いことから、これらの熱可塑性 CFRP の適用は素材の低コスト化に繋がる。

熱可塑性 CFRP の欠点の一つは、一般に樹脂の粘度が高いものが多く、スタンピング成形による形状部材の高速成形において、比較的高い圧力を要することである。特に、熱硬

化性 CFRP において主に用いられてきた連続繊維強化積層板の形態を熱可塑性 CFRP で採用した場合、平板に近い形状であれば十分成形することが可能だが、部材形状が複雑になるほど、成形に要する圧力が極めて高くなっていくことから、④の特性を満たす材料になり得ない。さらに、仮に連続繊維強化材で複雑形状部材を成形した場合でも、強化繊維である炭素繊維がコーナー部において内側に偏って成形されたり、リブ内やその周辺において繊維が大きく乱れたりするなど、設計通りの特性を発現できないことが懸念される。

このような課題を解決するために、平成 20 年度から平成 24 年度にかけて、NEDO プロジェクト「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」を実施し、熱硬化性 CFRP と同様に力学特性に優れるだけでなく、スタンピング成形による高速成形が可能な熱可塑性不連続 CFRP を開発した[48]。開発した(1.2.5.1 で詳細に述べる)不連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂は、主に炭素繊維マット強化熱可塑性樹脂 (Carbon fiber mat reinforced thermoplastics, CMT) と炭素繊維テープ強化樹脂 (Chopped carbon fiber tape reinforced thermoplastics, CTT) の 2 種類である。

種々の熱可塑性 CFRP における特徴の比較を Table 1-1 にまとめた。連続繊維強化積層板は力学特性に優れ、異方性を活かした設計が可能である一方、複雑形状やリブ構造の成形において高い圧力を必要とし、さらに繊維の乱れによる特性低下が生じやすい。したがって、より複雑な形状やリブ構造、さらには連続繊維積層板では非常に手間がかかる板厚徐変構造などを採用して最適構造設計を行うためには、高性能な熱可塑性不連続 CFRP が望ましい[49]。しかし、従来から広く用いられている射出成形 (Injection molding) 材は繊維長が短く、繊維体積含有率 (Volume fraction of fiber, V_f) が低いため、構造部材として用いるには力学特性が不足している。

CMT は、単糸レベルまで解繊した炭素繊維を面内に均一分散してマット状にし、熱可塑性樹脂を含浸させて作られる。また、単糸レベルまで解繊した炭素繊維と樹脂繊維を面内に均一に分散してマット状にし作る。そのため、均質性に優れ、特性のバラツキが非常に小さく、さらに繊維の強度利用率も高いことから、優れた材料の一つであるといえる。しかし、マット状に絡み合った繊維の構造上、 V_f を上げていっても、ある程度のところから繊維の特性利用率の伸びが鈍くなり始めるため、高い V_f での利用には適していない。それゆえに、一次構造部材として用いるには力学特性の面でやや不足する感が否めないが、二次構造部材としての利用は期待されている。また、繊維長の短くなったりサイクル炭素繊維を有効活用するには最適な繊維形態であることから、他材料とハイブリッド化して用いることでリサイクル炭素繊維利用率の向上に寄与したり[50]、振動減衰性や静音性、電磁波シールド性等の機能性を要求される部材の軽量化に活用したり、あるいは加熱すると繊維の残留応力が解放されて材料自体が膨らむ「スプリングバック効果」[51, 52]を利用して機能性向上を図るなど、今後、アプリケーションの拡大が期待されている。

CTT は、UD プリプレグシートをテープ状にカットして面内にランダムに分散し、プレスすることで作られる。そのため、元のプリプレグシートと同様の 50%以上という高い V_f

を有しており、優れた力学特性が期待できる。さらに繊維どうしの絡み合いが少ないため成形時に流動しやすく、スタンピング成形による低圧での複雑形状成形に適している。以上の点から、量産車構造材料用熱可塑性不連続 CFRP として CTT にかかる期待は大きい。

ここまで、熱可塑性 CFRP、特に不連続繊維強化材への期待について詳しく述べてきたが、構造材料のすべてを CTT や CMT だけで構成することは不可能であり、さらに熱可塑性 CFRP だけで構造物を作ることも非現実的であろう。したがって、今後は様々な種類の CFRP の特性を十分把握した上で、それらをハイブリッド化することや、1.2.3.2 でも例に挙げた BMW 7 シリーズのように、適材適所で CFRP と金属材料とを用いるマルチマテリアルソリューションが必要である。このように熱可塑性 CFRP を用いた設計コンセプト、リサイクル CFRP の高性能化および効率的な使用法、さらには CTT を含め材料そのものにおいても実用化に向けて解決しなければならない課題や、明らかにすべき点が数多く残されている。そのため、「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」の後継プロジェクトとして、NEDO プロジェクト「未来開拓研究プロジェクト／革新的新構造材料等技術開発」を平成 25 年度から実施しており、熱可塑性 CFRP による量産車の車体軽量化実現に向けた取り組みを日々続けている。

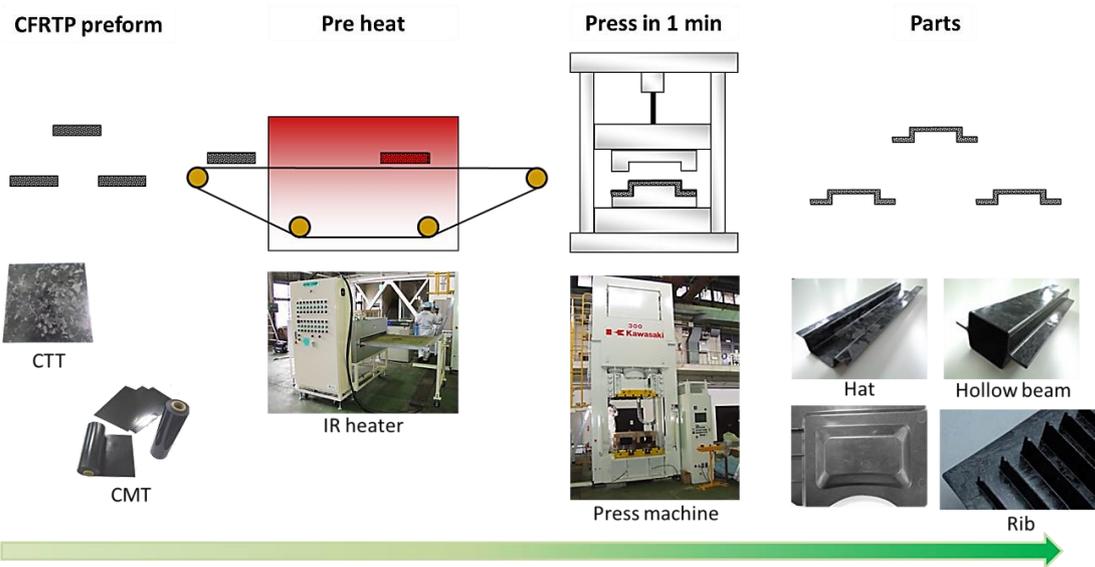


Fig. 1-20 熱可塑性 CFRP 中間基材によるスタンピング成形の概念図[18]

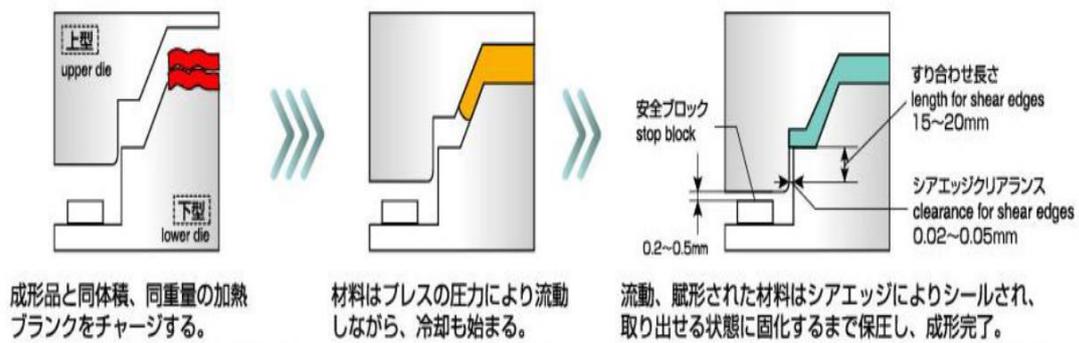


Fig. 1-21 スタンピング成形の原理[3]

Table 1-1 各種熱可塑性 CFRP の比較

Material	Continuous fiber laminate	Injection molded material	CMT	CTT
Volume fraction of fiber (V_f)	High (> 50%)	Low	Medium (20-30%)	High (> 50%)
Fiber length	Continuous	Short	Middle (Several mm)	Long (Several cm)
Complex shape	△	◎	○	◎
Anisotropy	Anisotropy	Dependent on molding flow	In-plane isotropy	In-plane isotropy

1.2.5.1. 不連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂 (Discontinuous CFRTP, DCFRTP)

1.2.5.2. 実用化に向けての課題

Table 1-1 に示したように、50%を超える高い V_f を有し、構成する繊維も長いことから、高い力学特性の発現が期待できかつ比較的低い圧力による複雑形状の成形が可能である CTT 材や、高い面内等方性かつリサイクル炭素繊維の複合材料への適用のソリューションとしても期待が持てる CMT 材などとなる DCFRTP は、自動車をはじめとした量産品向け軽量化材料の一つとして近年世界的に注目を浴びている。しかし、実用化に向けての課題も多く、それら不連続繊維材の実用化を考えた場合、使用する環境影響を考慮することが不可欠となる。特に、母材に使用される熱可塑性樹脂に対して使用する環境影響による劣化に注意する必要がある。プラスチックが劣化を起こす要因には、光、熱、放射線、機械的作用、電気的作用、化学薬品、大気汚染物、水分、微生物などがある[52]。これらの要因の内、屋外アプリケーションでの使用と母材に用いる樹脂を考慮して、本研究では熱と水分に焦点を当てた。

◆ 熱

一般的に熱劣化は樹脂の機械的強さ、熱的性質、寸法などの変化と熱酸化劣化の進行による物性の低下の2つが挙げられるが、使用段階での温度は低いので酸化劣化の進行は遅い。非晶性ポリマーでは、ガラス転移温度に近い温度で熱劣化すると、密度の増加、引張強さの増大と引張伸びの低下、衝撃強さの低下、荷重たわみ温度の上昇、寸法の収縮などの現象を起こす。一方、結晶性樹脂は、熱劣化による物性変化は非晶性樹脂の場合より大きい。つまり、結晶性樹脂では熱劣化によって球晶サイズの増大、結晶化度の増加などにより、物性が変化する。

◆ 水分

水また湿気による劣化、樹脂に大きく影響される。一般に新品に近い通常の状態のゴム・プラスチックのほとんどは、電解質の高吸水性ポリマーを除去処理するため水を吸収しない。しかし、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{HSO}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 基などが分子鎖に存在すると、水分を吸着しやすく、エーテル結合 ($-\text{O}-$)、エステル結合 ($-\text{OO}-$)、アミド結合 ($-\text{CONH}-$) では吸水性ばかりでなく加水分解も受けやすくなり、物性が変化する。

熱可塑性 CFRP への使用が期待される樹脂として、PP と PA6 が挙げられる。上述のように、PP は界面接着性や耐熱性が課題がある。したがって、エンジニアリングプラスチック (エンプラ) としては比較的安価なポリアミド 6 (Polyamide 6, PA6) が有望視されていることが 1.2.1 にて述べた。しかし、PA6 は吸湿性が高いためにその扱いには注意が必要となる。また、PA6 の力学特性は温度依存性が強いことから、吸湿性および温度依存性が PA6 をマトリックスとする複合材料の力学特性に及ぼす影響については十分な検討が必要で

ある。ナイロンの歴史は、1935年、米国デュポン社のウォーレス・カロザースが世界で初めてPA6,6の合成に成功したことに始まる。その後、1941年には東洋レーヨン(現・東レ)の星野孝平がPA6の合成に成功、以降様々な合成方法が開発され、世界各地で幅広い用途に使用されるに至った。このようにナイロンの量産が始まって以来、ナイロンの特性に関する研究だけではなく、PAは複合材料の母材としても期待されるようになり、PAをマトリックス樹脂とした複合材料に関する多くの研究が行われてきた。特にPAの大きな特徴である吸湿性や温度依存性に着目した研究が行われてきた。

以下、「熱による劣化」、「水分による劣化」、「湿熱による劣化」についてFRP(炭素繊維とガラス繊維)に関する先行研究における主な検討について、その概要をまとめる。

▶ 熱による劣化

Carbrion[54]らの研究では、使用温度が200~250°Cとなる高い耐高温熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化複合材料の引張強度に対して、樹脂のガラス転移温度(T_g)付近から大きく低下することが示された。また、0°C以下において、樹脂が脆性的となるため、十分な応力伝達ができないことにより、室温と比較して低い引張強度を示すことが報告された。Dubary[55]らは航空事業用の炭素-ガラス繊維ハイブリッドPEEKに対して、衝撃特性の温度影響性を検討した。室温とT_gにおける衝撃特性の比較により、衝撃特性に関して大きな温度の影響は反映されないが、温度の上昇に従って、破壊エリアが大きくなると報告している。従来の航空用二次構造部材の材料であるCF/EPの代用として挙げられるCF/PPSに関してはVieille[56]らにより、材料の延性特性に関して、樹脂と温度の依存性の検討が行われた。材料の延性特性は温度に影響され、特に樹脂のT_gに依存することに加えて、積層構造に寄与されることが示唆された。また、樹脂のT_gより高い使用温度においては、熱可塑性樹脂を用いた複合材料は非常に高い延性挙動を示し、ノッチ付近における過剰ストレスの緩和に有効であると報告した。また、繊維強化エポキシ樹脂の繊維樹脂の界面強度は温度により劣化する[57]。長塚らの研究[58]では、PPを使用した不連続炭素繊維複合材料における温度依存性に関する検討を行っている。その結果、不連続繊維複合材料の場合においても、樹脂の温度依存性の影響が複合材料の力学特性に強く反映されることが示唆された。

▶ 水およそ熱による劣化

Guermazi[59]らより研究された湿熱環境における航空用繊維強化複合材料の耐久性の結果から、炭素繊維、ガラス繊維および両繊維のハイブリッド強化エポキシらの力学特性は水分および温度により、マトリックスの可塑化を招き低下することが報告された。また、繊維強化エポキシ樹脂に関して、繊維樹脂の界面は湿熱エイジングにより劣化し、その結果吸水挙動に影響を及ぼすと共に力学特性を低下させる[60-63]。Choi[64]らは数理モデルを構築し、繊維配向度と拡散係数の関係を検討した。[0/90]の積層において、拡散しにくいと報告した。MAらの研究より、CF/PEEKとCF/PPS複合材料は、60-80°Cの温領域において、吸水および温度の影響を受けるが、耐高温疎水

性のスーパーエンジニアリングプラスチックである PEEK と PPS は優れた力学特性を維持することが示されている[65, 66]. 繊維強化エポキシ樹脂の各種力学特性は湿潤環境に暴露される時間に依存して低下することが示されている[67].

➤ PA6 に関する研究

Taktak ら[9]は、PA6 の吸水量の違いが PA6 の引張特性に及ぼす影響を定量化し、降伏応力は吸水させた水温に依存することを示した。川越ら[7]は、PA6 およびエポキシ (EP) に炭素繊維を充填した複合材料中の水分子の運動性について検討した。PA6 単体試料中の水は、アミド基に束縛され不凍水として存在する一方、低温下における炭素繊維との複合試料中の水は、繊維との複合化により可動水の存在割合が増大することが認められたという報告がある。また、Valentin の研究[68]では、ガラス繊維と PA6,6 の複合材料に関して、曲げ特性に及ぼす吸水の影響を調査している。特に繊維長による吸水影響の差異についての検討では、短繊維の方が樹脂の吸水による力学特性の低下が顕著であることを示している。さらに、田中らの研究[69, 70]では、PA6 は吸水により、炭素繊維との界面接着性の低下および力学特性の低下をもたらすと報告している。また、温度依存性に関する研究では次のような研究が行われてきた。Monte らの研究[71]では、ガラス繊維と PA6,6 複合材料の面外引張特性における温度依存性と試験片厚さの影響を検証した。その結果、試験片の厚さと試験環境温度が引張特性に大きな影響を及ぼすことを示し、さらに PA6,6 の温度依存性は試験片厚さに関わらず引張特性に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。DMA テストによる CF/PA6 コンポジットの粘弾性特性の評価も報告されている[72]。Downes K らは PA を母材としたコンポジットについて、界面せん断強度に及ぼす湿気の影響を評価する方法を提案し、その方法より、界面せん断強度は湿気の影響により低下することを示した[73]。自動車用材料としてのガラス繊維強化熱可塑性樹脂の織物に関する研究においては、水分の影響が検討され、結果 $[(\pm 45)_3]$ 積層板にてその影響が顕著に現れることが報告されている[74]。

これまで述べてきた通り、湿熱の影響に関する研究は、航空分野において、長年多く研究が行われてきた。その結果、吸水挙動、温度の影響などが明らかになっている。しかし、これらの研究は熱硬化性樹脂に対して研究されている。また、熱可塑性樹脂については、スーパーエンジニアリングプラスチックである PEEK を母材とした研究が主であり、PEEK は耐高温疎水性で日常使用環境温度 (-40~125 °C) におけるそれらの影響は無視できる程度である。また、強化材料のモフォロジは連続繊維であり、不連続繊維は極めて少ない。PA6 などの PA 樹脂を母材とする複合材料に関しては吸湿性、温度依存性に関する研究は散見されるものの、不連続繊維材に関するものは少ない。また、温度依存性に関する研究では、高温下での温度依存性を調査しているものが多い。しかし川越らの研究[50]にあるように、吸水時低温下においては、水が氷に変化する影響を考慮する必要もある。さらに

CTT 材のように独特な強化材のモフォロジでは、その材料内部の複雑構造ゆえに、吸水メカニズムや温度依存性が先行研究で扱われていたようなものとは大きく異なるものになる可能性もある。

したがって、将来的に量産車をはじめとする量産型製品に CFRTP、特に不連続繊維強化材を使用するのであれば、吸水性および温度に関する様々な影響を正しく評価することは必須となる。以上のことを考慮し、本研究においては、異なる繊維配向を持つ二種類の不連続繊維材である CTT、CPT に関して、以下の 2 点を明らかにすることを目的とする。

課題①：PA6 を使用した DCFRTP の吸水挙動

吸水量は吸水の基である PA6 の割合に依存し、拡散理論より説明できる。しかし、CTT、CPT のような不連続繊維強化材に関しては複合材料内部構造が従来の連続繊維材と異なり、ボイドや樹脂リッチができやすい。これゆえに複合材料内での水の拡散挙動に変換をもたらす可能性があり、その解明が必要である。

課題②：PA6 を使用した DCFRTP の力学特性におけるの湿熱の影響

粘弾性特性を有する樹脂を母材としていることから、CFRTP の力学特性は樹脂同様に温度依存性を示す。また、PA6 のガラス転移温度が 50°C 付近であることが知らされているため、50°C 以上において、力学特性の大幅な低下が懸念される。加えて、吸水後はガラス転移温度が低下する。したがって、その低下率、低下メカニズムなどを明らかにし、構造部材の材料に関しては力学特性の変化を予測可能なモデルを必要とする。

1.3. 本論文の主旨と新規性

上述べたように、近年、航空分野をはじめとする特別仕様の CFRP では、熱、水および湿熱の影響に関する様々な研究・開発が盛んに行われ、成果が挙げられている。しかし、これらの研究対象材料は熱固化性樹脂また耐高温かつ低吸水性なスーパーエンジニアリングプラスチックを母材とした連続繊維強化プラスチックである。しかし、量産型製品用途の CFRP に対する湿熱の影響に関する研究は少なく、特に近年注目を受けている不連続繊維強化複合材料に関する研究は解明すべく課題が多く残されている。量産かつ屋外アプリケーションへの適用を考慮する際、材料自身の力学特性、機能性の向上は材料の実用化に直接に繋がるが、それとともに安全な複合材料構造が実現するには、使用における劣化に対する正確な評価は構造部材の安全性保証に繋がり必要不可欠である。

そこで、前章の2つの大きな課題を解決し、使用環境における環境要素の影響を明らかにすることで不連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂の実用化が大きく前進すると考える。また、本研究より得られる結果は不連続繊維強化樹脂を材料とした構造部材設計に基礎的な知見を提供でき、量産車向けの熱可塑性 CFRP の分野にとって先進的で工学的寄与の高いものとなる。

本論文の主たる目的は以下の通りである。

- ◆ DCFRTP の使用環境の影響を解決し、DCFRTTP を用いてより安全な複合材料構造を実現する地盤を整える

そして、この目的を達成するための具体的な目標を以下のように設定した。

- (1) PA6 を使用した DCFRTP に及ぼす水の影響に関して、吸水挙動に対する樹脂、強化材料のモフォロジの影響を解明する。また、力学特性に及ぼす水の影響を明らかにする
- (2) PA6 を使用した DCFRTP の力学特性に対して温度依存性およびその力学特性変化メカニズムなどを明らかにする。
- (3) PA6 を使用した DCFRTP の力学特性に及ぼす湿熱の影響およびその力学特性変化メカニズムなどを明らかにする。
- (4) PPS を使用したサンドイッチ構造 CFRTP の防水防熱効果を明らかにする。

以上が本研究の主旨と新規性, および目標であり, 次節で本論文の構成について述べる. また, 本論文では, これらを達成するために行われた実験などについて次章以降に述べることとする.

1.4. 本論文の構成

以下では、各章ごとの概要を述べる。

第1章「序論」では、環境負荷の低減や製品の性能向上を目的とした軽量化の取り組みにおいて、これまでCFRPが果たしてきた役割についてまとめた。次に、今後新たな分野へCFRPの適用を拡大していく上で要求される材料特性について言及し、その要求を満足するためには熱可塑性CFRP、特に不連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂(DCFRTP)を述べた。一方で、先行研究を振り返ることで、DCFRTTPを実用化するには解決しなければならない課題が存在することにも触れ、その解決のために必要なアプローチを整理した。最後に、これらの背景をもとに、本研究の目的と新規性について明示した。

第2章「DCFRTTPの力学特性に及ぼす吸水の影響」においては、1章において挙げられた研究課題の検討にあたり、基礎検討として吸水挙動、力学特性に及ぼす吸水影響について検証をおよび考察を行う。具体的な研究内容については、はじめにCTT、CPTに関して吸水量を測定し、Fick's diffusion law (フィックス拡散理論)を用いて拡散挙動を解明する。また、吸水量に対する温度依存性の検討を行い、拡散活性化エネルギーを求める。以上の吸水試験結果に関して強化材料のモフォロジに影響を加味して議論する。力学特性に及ぼす吸水影響については代表的な力学試験である静的3点曲げ試験を通じて、曲げ弾性率、曲げ強度、破断挙動に対する吸水の影響を検証し議論する。また、マイクロスコプを用いて破断面観察を行い、破断挙動に対する吸水の影響の議論に実験的知見を提供する。曲げ弾性率については、ティモシェンコ梁理論式を用いて、数理解析を行い、面外せん断弾性率の影響を議論する。

第3章「DCFRTTPの力学特性に及ぼす吸水と熱の影響」においては、PA6の吸湿性による炭素繊維強化ポリアミド6 (Carbon fiber reinforced polyamide 6, CF/PA6)の力学特性低下が懸念されている。そのため、PA6を母材とした複合材料に関する吸水率と力学特性に関する解明は必要不可欠である。また、吸水の影響に加えて、PA6の粘弾性特性により力学特性の温度依存性を示す。したがって、複合材料に及ぼす温度の影響を明らかにする必要がある。本章では第1章において挙げられた研究課題の検討にあたり、基礎検討として、力学特性に及ぼす湿熱の影響について検証をおよび考察を行う。具体的な研究内容については、はじめにCTT、CPTに関して、力学特性に及ぼす吸水と熱の影響については代表的な力学試験である静的3点曲げ試験を通じて、曲げ弾性率、曲げ強度、破断挙動に対する

湿熱の影響を検証し議論する。曲げ弾性率については、ティモシェンコ梁理論式を用いて、数理解析を行い、面外せん断弾性率の影響を議論する。CTTは優れた力学特性と成形性のゆえに、一次構造部材への適用が期待している。したがって、直接的な衝撃に耐える役割を要求される。

第4章「PPSによる防水防熱の効果」においては、湿熱の影響を弱化すべく、サンドイッチ構造CFRTPを提案する。サンドイッチ構造材料とは引っ張りや圧縮に強い表面材で、せん断性のある軽量のコア材（心材）をはさんで、一体構造としたもので、大きな曲げ剛性も得られる軽構造として航空機の床板、外板、フラップなどに多用されている。本検討においては、表面材として、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）を使用した一方向CFRTPを用いる。CF/PPS材は引っ張りや圧縮に強いだけでなく、PPSは結晶性樹脂で耐熱性（連続使用温度220°C程度）が高く、機械的強度、剛性、難燃性、耐薬品性、電気特性および寸法安定性に優れている。特に疎水性の樹脂であることから極めて低い吸水・吸湿性を示す材料であるため、CF/PA6コンポジットに対する湿熱の影響を弱化効果が期待できる。弱化効果については、力学特性の温度依存性を求めて評価した。具体的には、はじめに材料の成形性を評価した。成形性については表面材とコア材に着目して一体成形可能性を検討した。次に、吸水試験を用いて、サンドイッチ構造CFRTPの吸水特性を評価して、耐湿性を議論した。また、静的3点曲げ試験を用いて各温度にて、曲げ弾性率、曲げ強度を求めて耐熱性を評価した。

第5章「総括」においては、以上の各章において得られた知見をまとめると同時に、今後の課題や発展性についても言及する。

第2章

DCF RTP の力学特性に及ぼす吸水の影響

2.1. 緒言

PA6 の吸湿性による炭素繊維強化ポリアミド 6 (Carbon fiber reinforced polyamide 6, CF/PA6) の力学特性低下が懸念されている。そのため、PA6 を母材とした複合材料に関する吸水特性および力学特性におよび吸水の影響に関する説明は必要不可欠である。本章では 1 章において挙げられた研究課題の検討にあたり、基礎検討として吸水挙動、力学特性に及ぼす吸水影響について検証をおよび考察を行う。具体的な研究内容については、はじめに CTT, CPT に関して吸水量を測定し、Fick's diffusion law (フィックス拡散理論) を用いて拡散挙動を説明する。また、吸水量の温度依存性を検討し、拡散の活性化エネルギーを求める。以上の吸水試験結果に関して強化材料のモフォロジーの影響を加味して議論する。力学特性に及ぼす吸水影響については、代表的な力学試験である静的 3 点曲げ試験を用いて、曲げ弾性率、曲げ強度、破断挙動に対する吸水の影響を検証し議論する。また、マイクロスコプを用いて破断面観察を行い、破断挙動に対する吸水の影響の議論する。曲げ弾性率については、ティモシェンコ理論式を用いて、数理解析を行い、面外せん断弾性率の影響を議論する。

2.2. 材料および試験条件

2.2.1. 炭素繊維テープ熱可塑性樹脂 (CTT)

CTT には、福井県工業技術センターの空気開繊技術[75-78]により炭素繊維トウを開繊して作られた CF/PA6 の薄層 UD プリプレグシートを用いた。空気開繊技術とは空気流を利用して炭素繊維トウを薄く広げる「開繊」技術のことで、開繊した炭素繊維を厚さ 20 μm の PA6 フィルムに熱融着し、UD プリプレグシートが作製される。本論文で用いるプリプレグシートは、強化材の炭素繊維は TR50S (三菱レイヨン社製)、樹脂の PA6 フィルムはダイアミロン®C (三菱樹脂社製) を使用しており、シート厚さは 44 μm 、繊維体積含有率は 55%程度である。

これらの UD プリプレグシートを繊維方向長さ 18 mm、幅 5 mm に切り出し、テープを作製する。切り出しの手順は以下の通りである。まず、デジタルカッター (G3 シリーズ M-1600, Zund 社製) により、Fig. 2-1 のように繊維方向に 5 mm 間隔のスリットを入れる。次に Fig. 2-2 のように、18 mm 間隔に刃が配置されたトムソン刃の上に、スリットしたシートをスリット方向とトムソン刃の方向が垂直になるように重ねる。その上からカッターマットを乗せた後、ハンドプレス機 (Mini TEST PRESS-10, 東洋精機社製) によって押し切ることで、長さ 18 mm、幅 5 mm のテープが作製される。なお、テープ長については先行研究より長さ 18 mm 付近で強度が頭打ちとなることが明らかになっている[79]。また、テープが長いほど同体積中に含まれるテープの数は少なくなるので、材料特性のバラツキは大きくなる[79,80]。このような結果をもとに、本論文の検討で用いる標準テープ長として 18 mm を採用することとした。

本研究では、均一なテープの分散を実現するため、抄紙法を応用した湿式分散法を採用した。まず、作製したテープを水槽中に入れて攪拌し、十分均一に分散させたところで水槽下部の蓋を開けて一気に脱水する。脱水後、テープは槽内の金網上に面内方向にランダムに分散される。金網を取り出し、上からポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 含浸ガラスクロスに乗せて裏返すと、分散されたテープが PTFE ガラスクロス上に移る。PTFE ガラスクロスをもう一枚重ね、さらにアルミ板で挟んだ後、110°C に予熱した 2 プラテン式ハンドプレス機 (YSR-10H/C, 神藤金属工業所社製) の熱板間で水分を十分蒸発させる。その後、260°C に予熱したハンドプレス機 (Mini TEST PRESS-10, 東洋精機社製) の熱板間で 1 分間加圧し、テープどうしを熱融着により固定することでハンドリング可能な分散シートが作製される。

これらの分散シートを 245 mm \times 120 mm にカットし、90°C に保った真空乾燥機中で 24 時間以上乾燥させる。乾燥させた分散シートを必要重量分重ね、255°C に予熱した 250 mm \times 125 mm の金型に投入、Fig. 2-3 に示すプロセスでプレス成形を行うことにより、所望の

板厚の CTT を作製した。なお、Fig.2-3 においては、金型の上面、下面から熱板側に 5 mm 離れた箇所に設置された熱電対による測定結果を参照している。また、材料投入から 15 分後にいったん圧力を解放しているのは、材料内のボイドを抜きやすくするための工夫である。プレス成形には複動加熱冷却自動プレス機 (Pinette Emidecau Industries 社製, 最大出力 30 ton) を用いた。以上の CTT 作製工程の概略図を Fig.2-4 に示した。

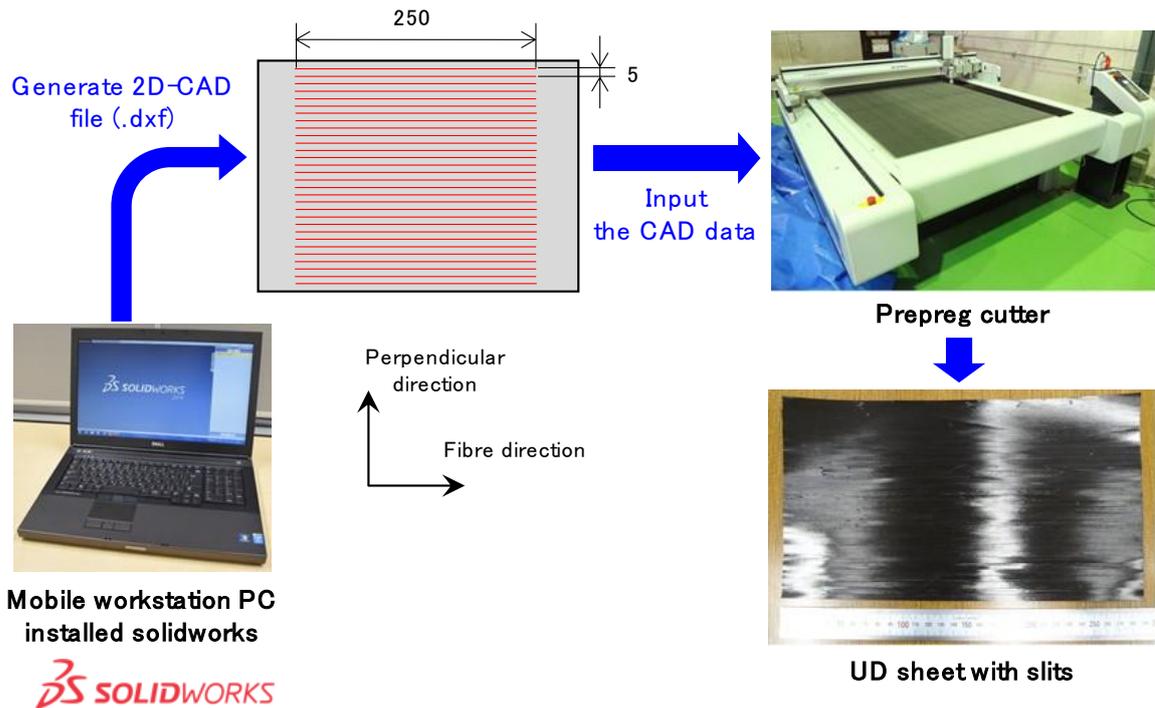


Fig. 2-1 UD シートにスリットを入れる工程

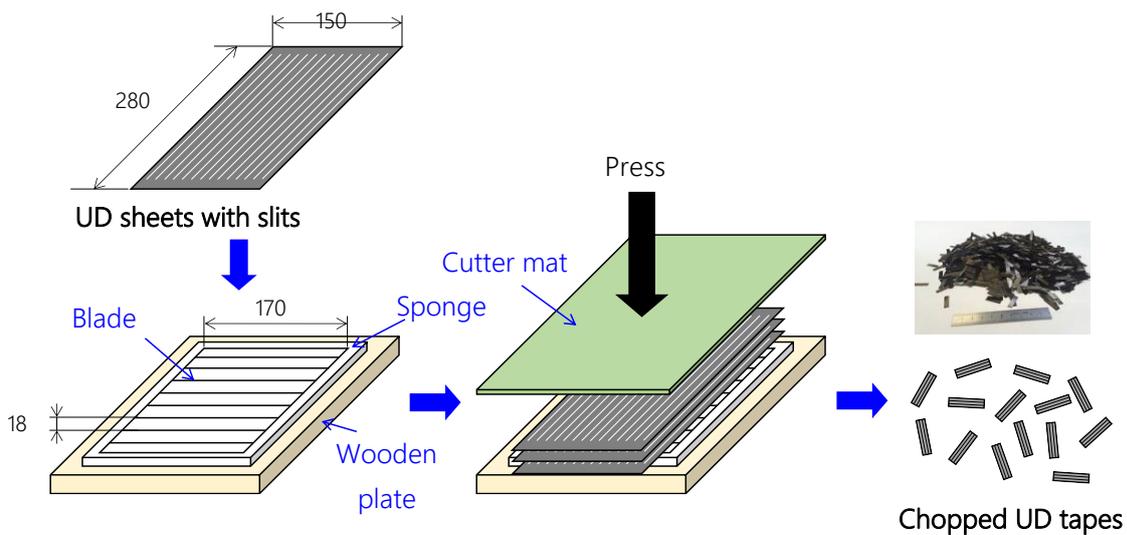


Fig. 2-2 トムソン刃によるテープの作製工程

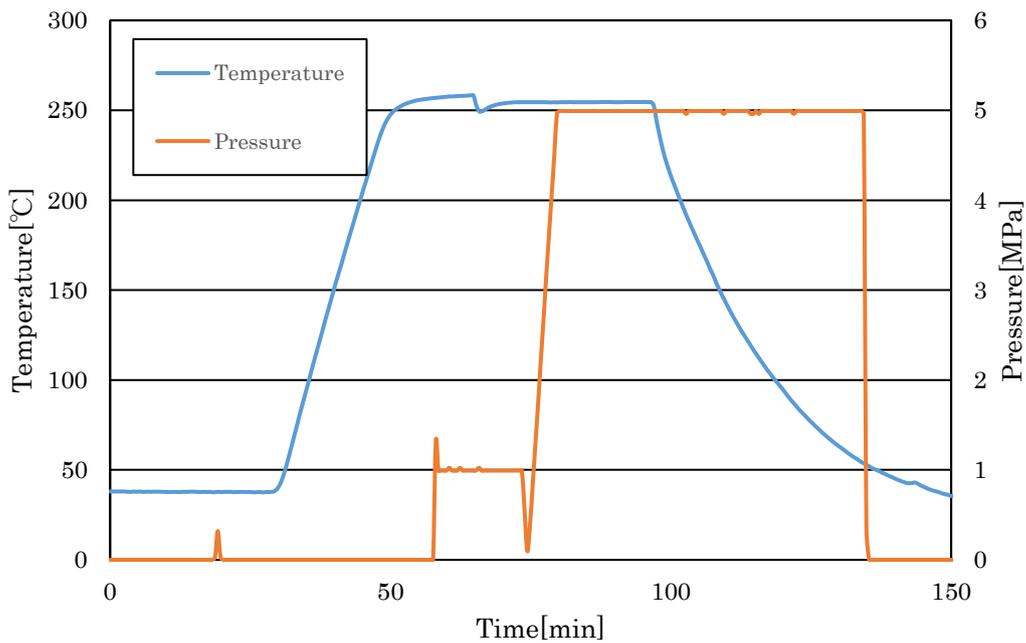


Fig. 2-3 CTT 成形時における金型上下面温度および成形圧力の時間変化

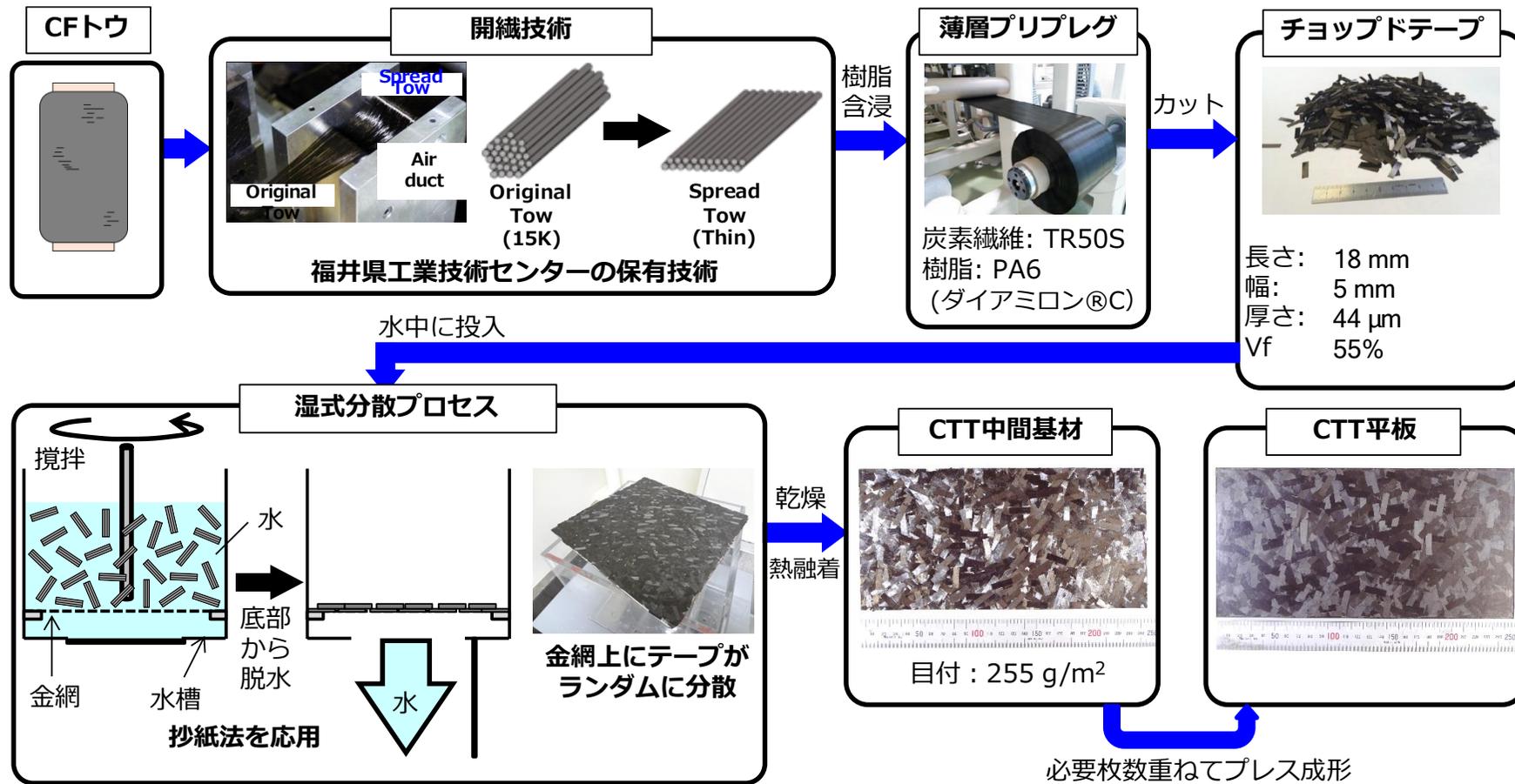


Fig. 2-4 炭素繊維トウから CTT を作製する工程 (開織工程の写真は文献[75]のものを使用)

2.2.2. 炭素繊維ペーパー強化熱可塑性樹脂 (CPT)

CPT とは、モノフィラメントの炭素繊維と樹脂繊維を同時に抄紙法を用いて分散させたシートをプレス成形することにより得られる CFRTP を指す。本論文では 6 mm にカットした炭素繊維と PA6 繊維を Fig. 2-5 に示すように水の中で十分に攪拌後脱水することで得た CARMIX® (阿波製紙株式会社製) を使用した。繊維体積含有率は 24% 程度である。なお、CPT は繊維が均一分散されていることから面内等方性を示しており、かつ力学特性が非常に安定しており、バラツキが少ないという利点を有する。

これらの分散シートを 245 mm × 120 mm にカットし、90°C に保った真空乾燥機中で 24 時間以上乾燥させる。乾燥させた分散シートを必要重量分重ね、255°C に予熱した 250 mm × 125 mm の金型に投入、Fig. 2-6 に示すプロセスでプレス成形を行うことにより、所望の板厚の CPT を作製した。なお、Fig. 2-6 においては、金型の上面、下面から熱板側に 5 mm 離れた箇所に設置された熱電対による測定結果を参照している。また、材料投入から 15 分後にいったん圧力を解放しているのは、材料内のボイドを抜きやすくするための工夫である。プレス成形には複動加熱冷却自動プレス機 (Pinette Emidecau Industries 社製、最大出力 30 ton) を用いた。

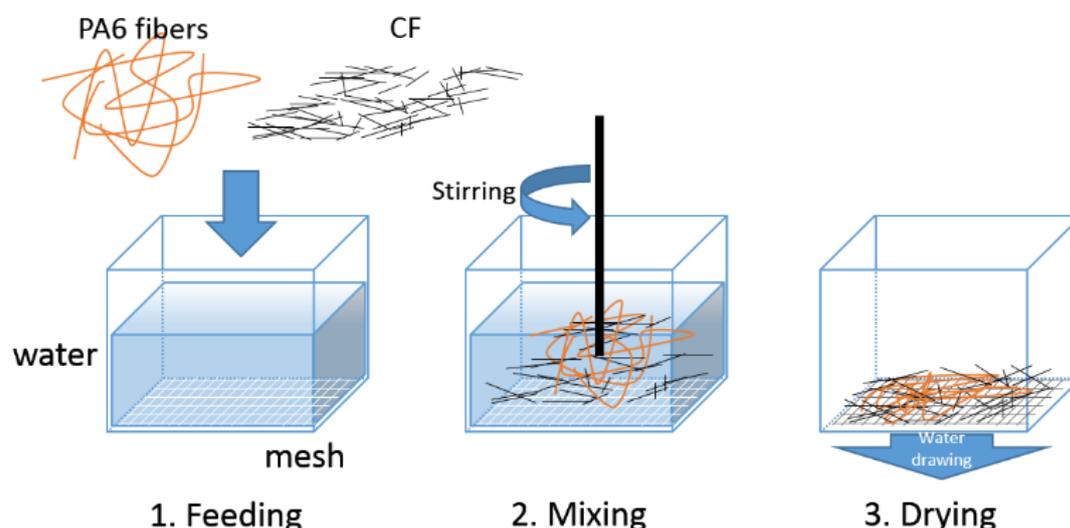


Fig. 2-5 CPT シート作成工程の模式図 [81]

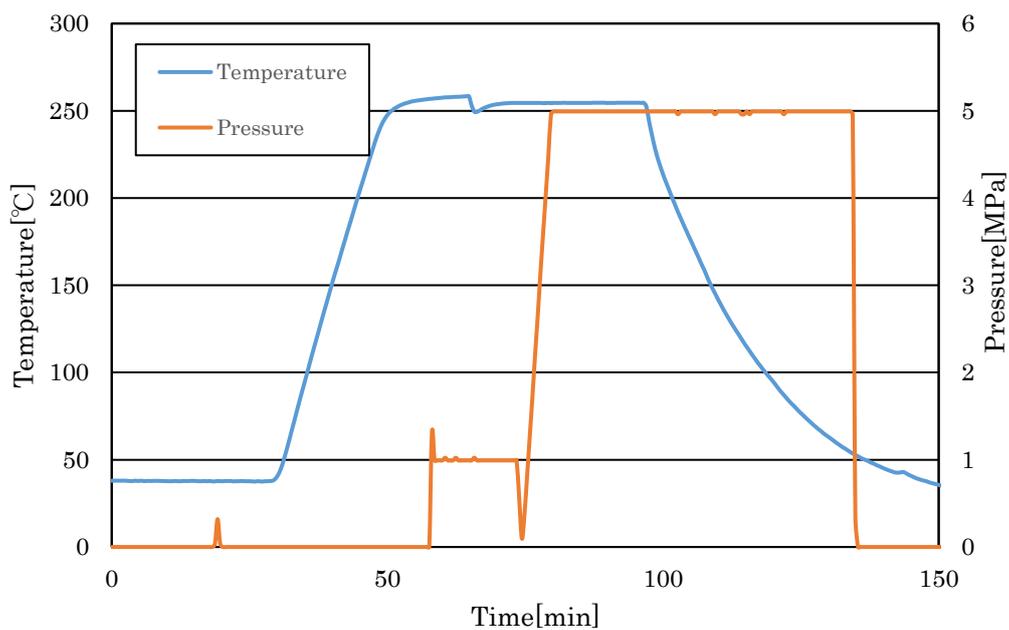


Fig. 2-6 CPT 成形時における金型上下面温度および成形圧力の時間変化

2.2.3. PA6 試験片

本研究で使用した PA6 試験片は PA6 フィルムを用いて簡易射出成型機を使用して製作した。PA6 フィルムは 1cm の直径のシリンダーに投入しやすいように 5 mm × 5 mm 程度のサイズにカットし、90°C に保った真空乾燥機中で 72 時間を乾燥させる。255°C の試料チャンバーに必要重量の PA6 フィルムを投入して、十分融溶するように 2 分間保持する。その後、90 °C の金型に射出して試験片を成形した。試験片サイズは 80 mm × 10 mm × 2 mm である。Fig. 2-7 に試料、装置および試験片を示す。

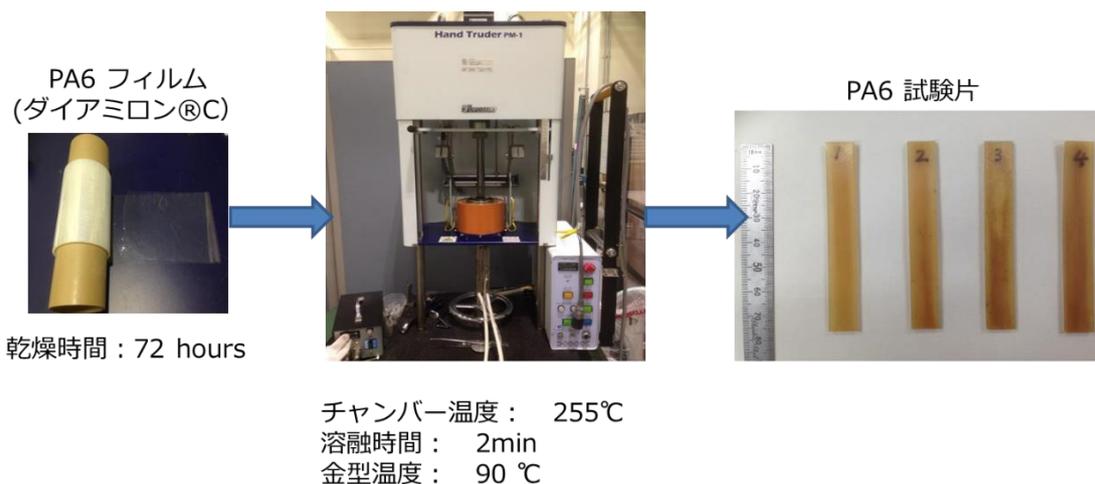


Fig. 2-7 PA6 試験片の作成工程

2.2.4. 吸水試験

浸水前，試験片が十分乾燥されたことを確認するため，24 時間毎に乾燥機から取り出し質量を計測し，0.001%の精度で質量変化が確認されなくなるまで乾燥させた．その後，それら試験片を水が充分に入った適当な容器に一定時間つけておき質量変化を測定した．試験片同士が極力重ならないよう，また，網を使用することで試験片表面すべてが水と接するよう配置した．その様子を Fig. 2-8 に示す．容器は恒温槽内 (Drying Oven Kosumosu, ISUZU, Fig. 2-8) にて水温 70°C (基準温度) を保ち放置した．水温を 70°C としたのは，PA6 が固化状態とゴム状態の境界となる温度，いわゆるガラス転移温度が 40~54°C とされており，それより高温にすることで PA6 に水が進入しやすくして飽和状態まで短時間で吸水させようとしたためである．また，吸水率と試験環境温度の関係性を検証すべく，50°C および 90°C においても質量変化率をモニタリングした．

一定時間経過後，水から取り出した試験片を乾いた布を用いて表面の余分な水分を拭き取り，試験片の質量を計測し，(1)の式で求められる質量変化率の変化を測定した．

$$C = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2-1)$$

ここで，C: 質量変化率[%]，m: 質量[g]， m_0 : 初期質量[g]である．

また，樹脂の質量変化率とその体積含有率を用いて，複合材料の樹脂依存の質量変化率を算出した．複合材料の理論的最大質量変化率は，用いた樹脂の吸水量とその割合により，式 (2-2) より求められる．

$$C_t = C_{PA6}(1 - V_f) \quad (2-2)$$

ここで、 C_t : 理論的最大質量変化率[%], C_{PA6} : PA6の最大質量変化率, V_f : 繊維体積含有率である.

薄層積層板に関して、試験片内部における水の拡散挙動は Fickian diffusion model を用いて説明することができる [64, 82-85]. 本研究で用いた CFRTP は、炭素繊維モノフィラメントとテープをランダムに面内に分散したシートで積み重ね作成した. したがって、薄層積層板として見なすことができ、CTT, CPT 内における水の拡散挙動は Fickian diffusion model を用いて検証した.

Fickian diffusion model における境界条件は次に示す :

$$\begin{aligned} C &= C_0 \text{ at } 0 < x < h \text{ (} t \leq 0 \text{)} \\ C &= C_\infty \text{ at } x = 0; x = h \text{ (} t > 0 \text{)} \end{aligned} \quad (2-3)$$

Fickian diffusion model の方程式は式 (2-4) に示す :

$$\frac{C - C_0}{C_\infty - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)} \sin \left[\frac{(2i+1)x\pi}{h} \right] \exp \left[\frac{-(2i+1)^2 \pi^2 D t}{h^2} \right] \quad (2-4)$$

方程式において、ある時間 t において解くと :

$$\frac{C - C_0}{C_\infty - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 D t}{h^2} \right) \quad (2.5)$$

となる. また、初期時間 t_0 においては :

$$\frac{C - C_0}{C_\infty - C_0} = 4 \left(\frac{\pi^2 D t}{h^2 \pi} \right)^{1/2} \quad (2-6)$$

となる. したがって、質量変化と時間のプロットの初期傾きから :

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{h}{C_\infty} \right)^2 (k)^2 \quad (2-7)$$

拡散係数 D を求められる. ここで、 D : 拡散係数, h : 試験片の厚さ, k : 質量変化と時間関係線図の初期傾きである. また、拡散係数 D の温度依存性は次のように表される.

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (2-8)$$

ここで D_0 は振動数因子, Q は拡散の活性化エネルギーと呼ばれる. R は気体定数である. したがって、 D と $1/T$ の対数プロットより、活性化エネルギーが求められる.



Fig. 2-8 吸水試験の装置

2.2.5. 曲げ試験

乾燥状態，吸水状態の2種類の試験片を用意し，同条件の3点曲げ試験を行った．乾燥状態試験片について，テープ長 18 mm の CTT と CPT を「2.2.1」と「2.2.2」で紹介した方法で作製した．成形後，真空乾燥器内（90℃）にて放置した乾燥状態の試験片を6本用意した．十分乾燥されたことを確認するため，24時間毎に乾燥機から取り出し質量を計測し，0.001%の精度で質量変化が確認されなくなるまで乾燥させた．十分吸水させた試験片について，吸水試験で使用した試験片を用いた．

曲げ試験は，万能試験機（AUTOGRAPH AGX-100，島津製作所）を用いて行った．JIS K7017[91]，JIS K 7074[92]に準じて，クロスヘッドスピードは 1 mm/min とした．また，連続繊維強化熱可塑性プラスチックの材料の場合，支点間距離と試験片厚さの比は 16:1 と定められているため，試験片厚さを 3 mm，支点間距離を 48 mm とした．環境・試験片温度は常温下（20±2℃）で試験を行った．試験におけるセッティングの模式図を Fig. 2-9 に示す．

評価は試験結果により，曲げ弾性率，曲げ強度を求めた．曲げ弾性率は，曲げ応力-曲げひずみ線図上の2点間（ひずみ 0.15%から 0.35%）の曲線を直線回帰することにより求めた．

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \varepsilon = \frac{600hS}{L^2} \quad (2-9)$$

ここで， σ_f ：曲げ応力[MPa]， F ：荷重[N]， L ：支点間距離[mm]， h ：試験片の厚さ[mm]， b ：試験片の幅[mm]， S ：中央点でのたわみ[mm]， ε ：ひずみ[%]である．

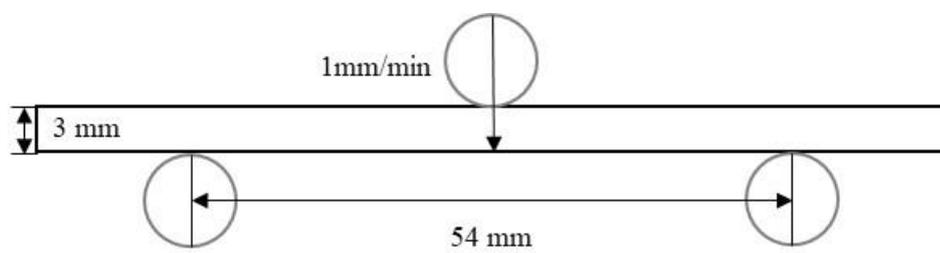


Fig. 2-9 3点曲げ試験におけるセッティング

2.3. 結果および考察

2.3.1. 吸水試験

70°Cにおける質量変化率と時間関係のプロット図を Fig. 2-10 に示す. 最大質量変化率の温度依存性を Fig. 2-12 に示す. 拡散係数と温度の関係性を Fig. 2-13 に示す. また, 各吸水特性の結果を Table 2-1 にまとめた.

結果に示すように吸水率は V_f が高くなるにともない, 低下する V_f の依存性を示す. また, 拡散係数も吸水率同様な傾向を示す. しかしながら, CTT に関しては, 吸水率は計算値より低い値を示し, 拡散係数も PA6 の半分程度の値を示す. 水の拡散に関して, 拡散ルートとなる樹脂 (繊維と繊維の間を形成する樹脂) のサイズ (繊維間距離) に影響を受けることが知られており, 樹脂のサイズが一定のサイズより小さいと水の拡散が行われにくい[64]. すなわち, 水の拡散に寄与する臨界繊維距離があり, 積層板において樹脂リッチに少なく, 内部構造が複雑であると繊維間距離に達しやすいため, よって, 同 V_f のクロス積層が一方材より拡散係数が小さい[64]. CTT は高い V_f の一方材テープを面内にランダムに積層した複雑な内部構造を持つことから, 面内方向の吸水ルートが形成しにくい構造 (Fig. 2-11) であると考えられる. したがって, 質量変化率と拡散係数が低い値を示すだと推測される. また, 厚さ方向の拡散を仮定した Fickian diffusion model のフィッティング結果より, CTT 内における, 水の拡散は非常に遅いことがわかる. これは, CTT の吸水ルートはカットエッジが支配的であり, その露出面は小さいため, 比較的遅い質量変化率を示したと推測される.

CTT, CPT における最大質量変化率の温度依存性の検討の結果より, 温度の上昇に伴い, 吸水率は向上することがわかる. これは温度の上昇により, 分子のブラウン運動が活発になり, 分子鎖における親水性官能基がより活性化され水分子を取り組むことに寄与されると考えられる. また, 活性化エネルギーの比較結果より, CTT において, 活性化エネルギーが高い値を示す. 活性化エネルギーとは, 反応の出発物質の基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーを指す. すなわち, CTT は吸水に対してより, 高いエネルギーを求めると言える. したがって, CTT のようにテープを面内にランダムに積層した ROS 構造はモノフィラメント強化材料のモフォロジより耐吸水性ポテンシャルを有すると考えられる.

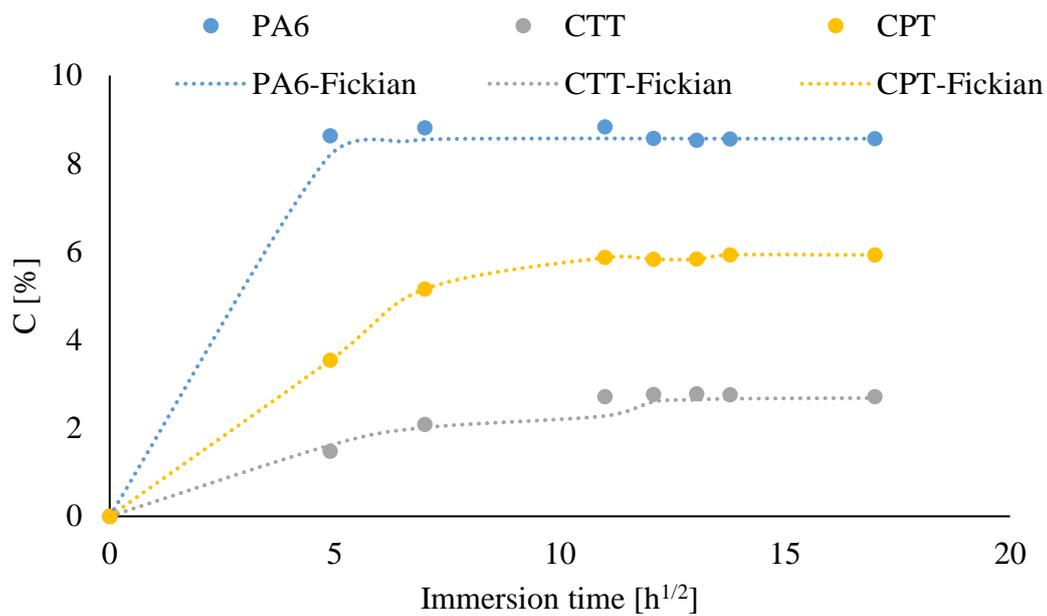


Fig. 2-10 70°Cにおける各材料の質量変化率と時間関係のプロット図

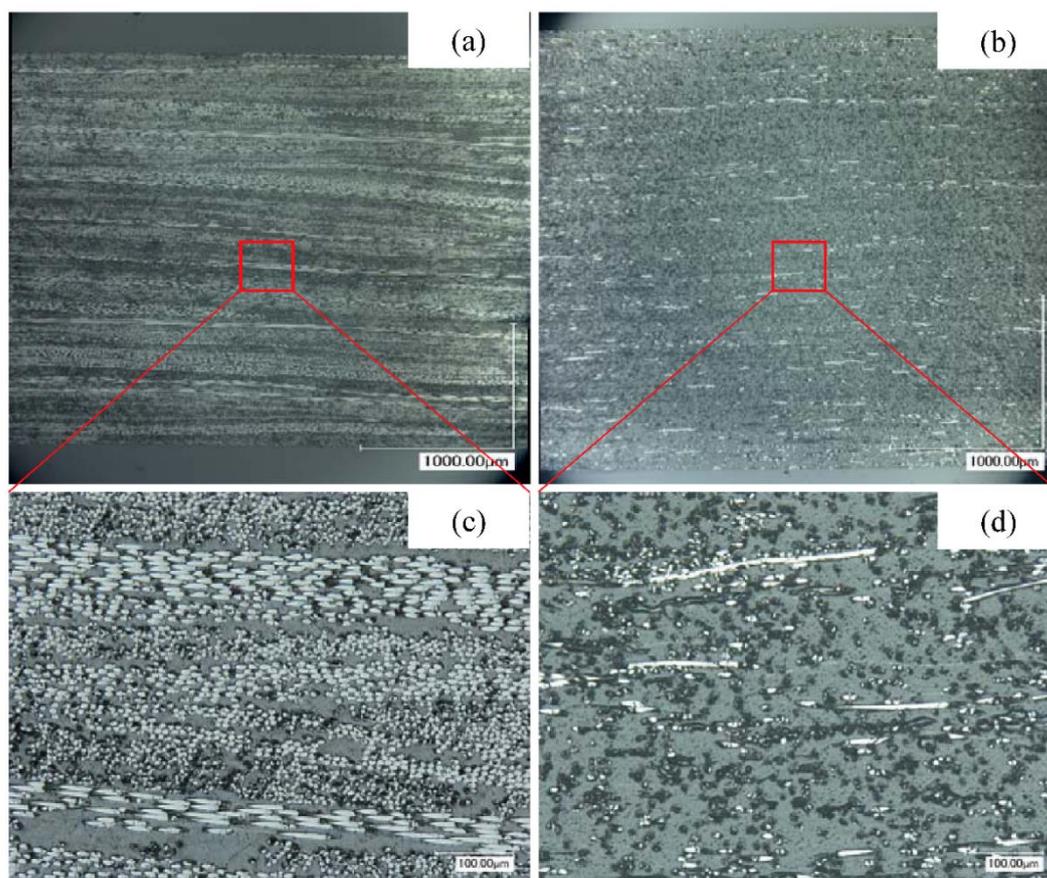


Fig. 2-11 マイクロスコープによる断面観察：(a) CTT, (b) CPT, (c) (a)の拡大図, (d) (b)の拡大図

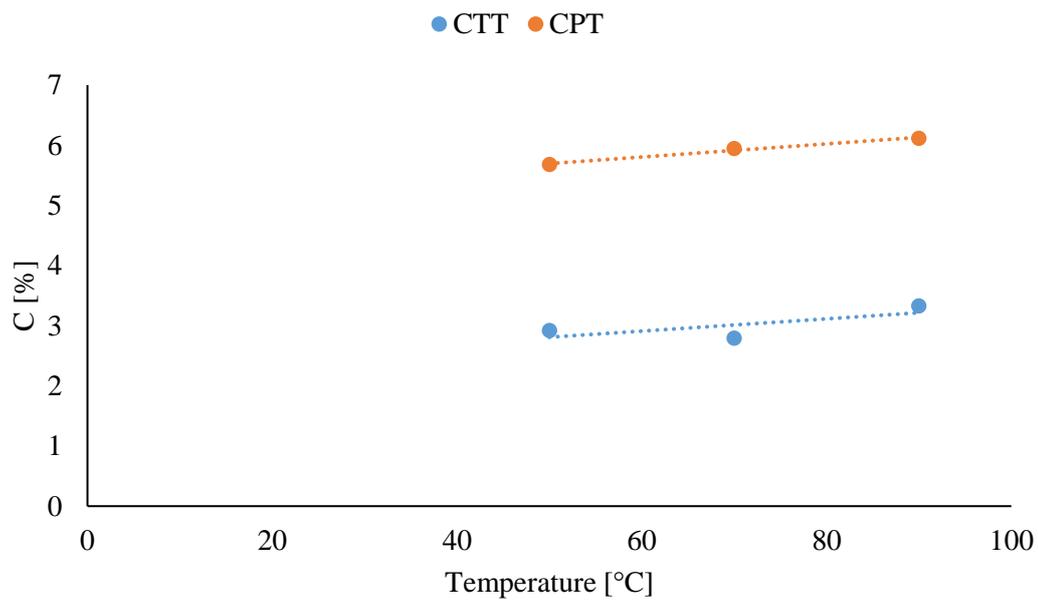


Fig. 2-12 CTT, CPT における最大質量変化率の温度依存性

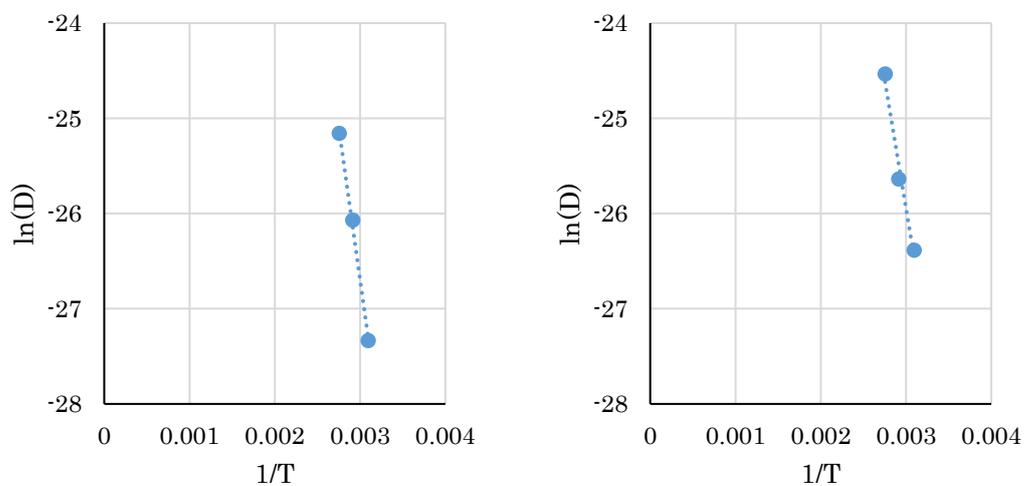


Fig. 2-13 拡散係数と温度の対数プロット : (a) CTT, (b) CPT

Table 2-1 CFRTP の吸水特性

	C [%]	C_c [%]	D [$10^{-8}\text{m}^2/\text{h}$]	C_{dry} [%]	Q [J/mol]
PA6	8.56	-	3.32	-	
CPT	5.94	6.50	2.64	-0.40	44924.69
CTT	2.71	3.85	1.72	-0.21	53253.28

2.3.2. 曲げ特性

吸水前後の CFRTP の 3 点曲げ試験における応力ひずみ線図を Fig. 2-14, 2-15 に示し、平均曲げ弾性率、曲げ強度について Fig. 2-17, 2-18 にまとめた。なお、ここで吸水した試験片については飽和吸水した試験片を指す。さらに、マイクロ스코プにより観察した CTT の破断面について Fig. 2-16 に示した。

まず、応力ひずみ線図により両方の DCFRTP において吸水により、曲げ弾性率、強度共に低下することがわかる。また、CTT について見てみると、吸水後、破断歪みが大きくなり、破断挙動が脆性破壊から延性破壊へと変化した。CTT の破壊挙動は圧縮破壊、テープ間はく離、引張破壊、はく離の進展という破壊のプロセスを伴う [86]。吸水前試験片において破壊時に圧縮側から初期破壊が生じ、生じたクラックが瞬時に板厚方向に進展し、完全破断へと繋がるため、脆性的な破壊挙動となるのに比較して、吸水後の試験片については、初期破壊後のクラック伸展が板厚方向以外にせん断方向となるテープ間はく離およびはく離進展が顕著である。吸水後、PA6 樹脂強度低下により、テープ間はく離は生じやすく、破断面観察 (Fig. 2-16) より、テープエッジが確認できるように荷重によりはく離が進展しテープ間滑りが生じる。その結果、吸水後の CTT において、降伏を迎えてから段階的に破壊する延性破壊挙動を示したと考えられる。

次に、曲げ弾性率について見てみると、Fig. 2-16 に示すように吸水後曲げ弾性率は CTT にて 17%程度、CPT にて 22%程度低下する。曲げ弾性率は引張弾性率と面外せん断弾性率により成り立つ。ここで、引張弾性率は繊維弾性率と繊維含有率によって決まる反面、面外せん断弾性率は樹脂特性に依存する。加えて、吸水後 PA6 の力学特性の低下する。結果、吸水後 DCFRTP の曲げ弾性率が低下したと考えられる。面外せん断弾性率の影響については次の節にて詳しく述べる。

曲げ強度については Fig. 2-17 に示すように吸水後 CTT にて 41%程度、CPT にて 34%程度低下する。また、弾性率における低下率と比較して、高い低下率を示す。CF/PA6 コンポジットにおいて、界面接着性は吸水によって大きく影響され、吸水によって界面せん断強度は低下する。このせん断強度は曲げ強度に寄与することが知られている。したがって、両方の DCFRTP は吸水後曲げ強度が低下したと考えられる。また、CTT において、曲げ強度の低下が CPT に比較して顕著である。これは CTT の強化材料のモフォロジーに起因すると考えられる。前で述べたように吸水後 PA6 の力学特性の低下により、負荷時テープ間滑りが発生しやすくなる。この挙動により、CTT は早い段階で降伏を迎え、強度が大きく低下したと考えられる。

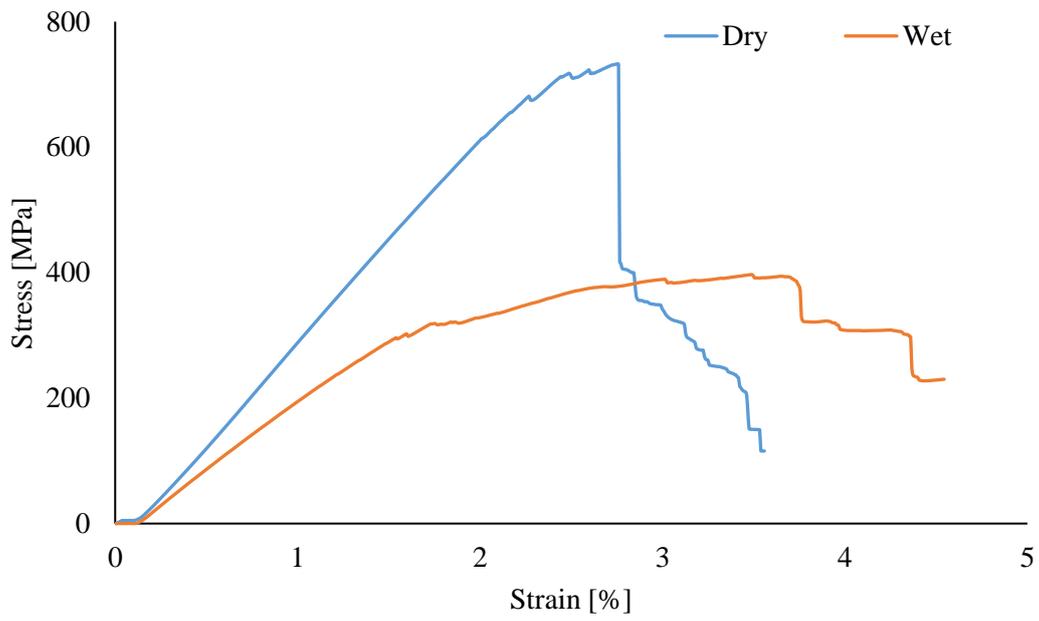


Fig. 2-14 CTT の3点曲げ試験における応力ひずみ線図

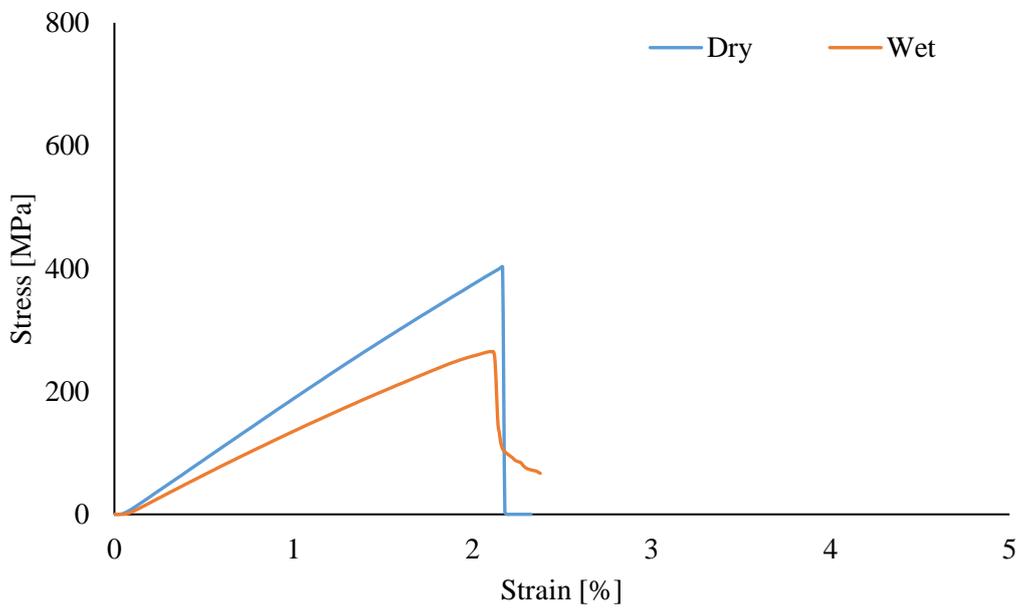


Fig. 2-15 CPT の3点曲げ試験における応力ひずみ線図

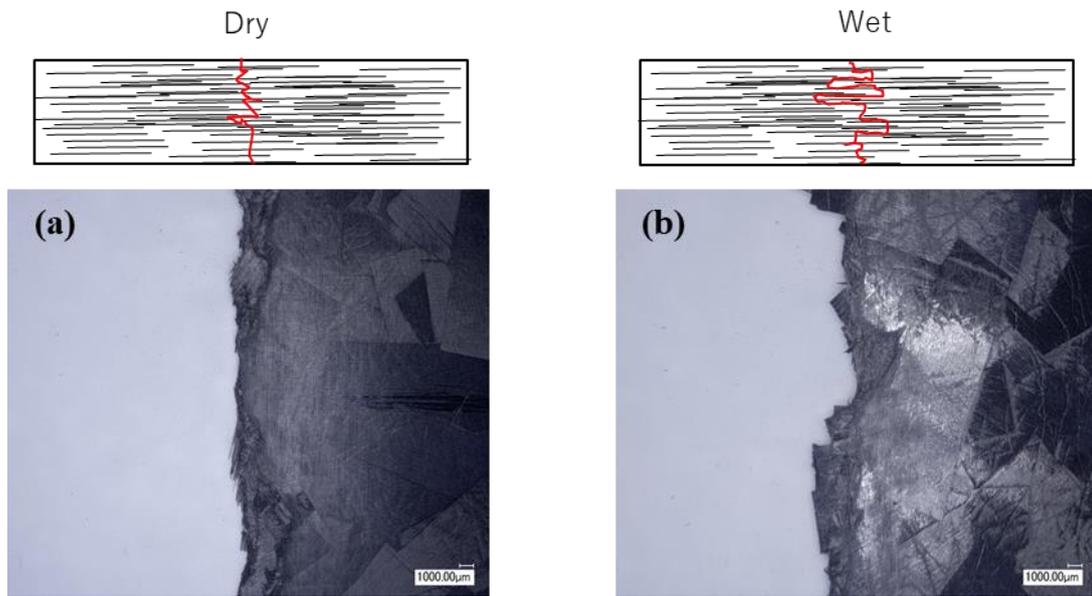


Fig. 2-16 CTT の厚さ方向におけるクラックの進展模式図（上），破断面観察結果（下）：
 (a) 乾燥，(b) 吸水

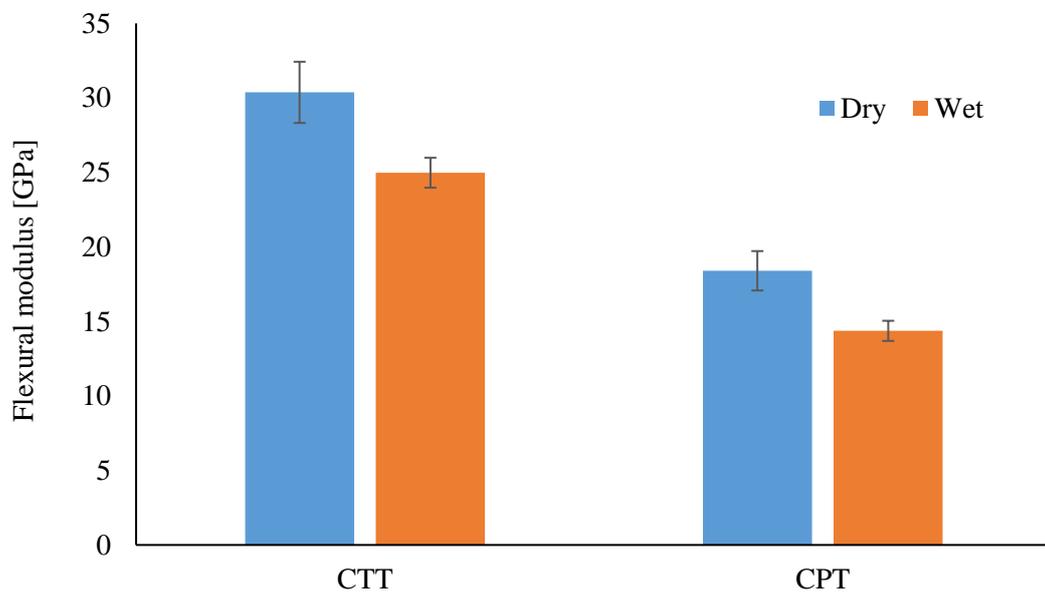


Fig. 2-17 吸水前後の曲げ弾性率の比較

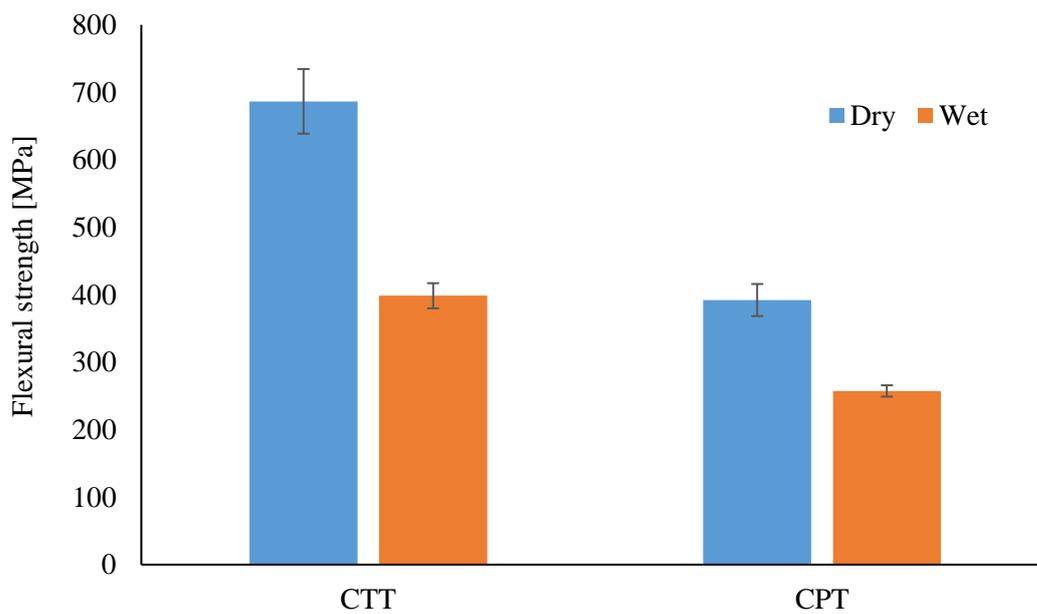


Fig. 2-18 吸水前後の曲げ強度の比較

2.3.3. 曲げ弾性率の考察

ティモシェンコの梁理論[58, 87, 88]により，縦弾性率 E と面外せん断弾性率 G_{13} に係る項を整理すると

$$\frac{1}{E_b} = \frac{1}{E_1} + \frac{3}{2} \left(\frac{h}{L} \right)^2 \frac{1}{G_{13}} \quad (2-10)$$

に変形され，曲げ弾性率 E_b は E_1 と G_{13} にて説明される式が導かれる．つまり CFRTP の曲げ弾性率は縦弾性率 E_1 と面外せん断弾性率 G_{13} ，試験条件である h/L のパラメータを用いて説明することができる．ここで，縦弾性率 E_1 と面外せん断弾性率 G_{13} は複合則によって求めることができる．

$$E_1 = \alpha E_f V_f + (1 - V_f) E_m \quad (2-11)$$

$$G_{13} = \frac{\alpha G_f G_m}{V_f G_m + \alpha(1 - V_f) G_f} \quad (2-12)$$

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu)} \quad (2-13)$$

ここで， ν ：ポアソン比， α ：形状係数であり，本研究で用いた CFRTP は面内等方性であるため 1/3 と仮定した．計算に用いたパラメータは Table 2-2 に示す．繊維せん断弾性率は文献値を使用した[27]．

Fig. 2-18, 19 に比較結果を示す．計算値については，CTT，CPT 共に吸水後弾性率の低下を示している．式 (2-11) に示すように縦弾性率 E_1 は形状係数，炭素繊維の縦弾性率，繊維含有率および樹脂の弾性率が寄与する．しかし，炭素繊維の縦弾性率は樹脂の弾性率の 100 倍程度大きいことから，縦弾性率 E_1 は主に形状係数，炭素繊維の縦弾性率，繊維含有率に依存し，吸水に左右されない．反面，面外せん断弾性率 G_{13} は樹脂の弾性率に大きく影響される．したがって，吸水後樹脂の弾性率低下 (2.2GPa から 0.4GPa) により，複合材料の曲げ弾性率が低下したと考えられる．

Table 2-2 Date sheet of each parameters.

	Elastic modulus [GPa]	Poisson`s ratio	Shear modulus [GPa]
CF	230	-	18
Dry PA6	2.2 (測定値)	0.38	-
Wet PA6	0.4 (測定値)	0.38	-

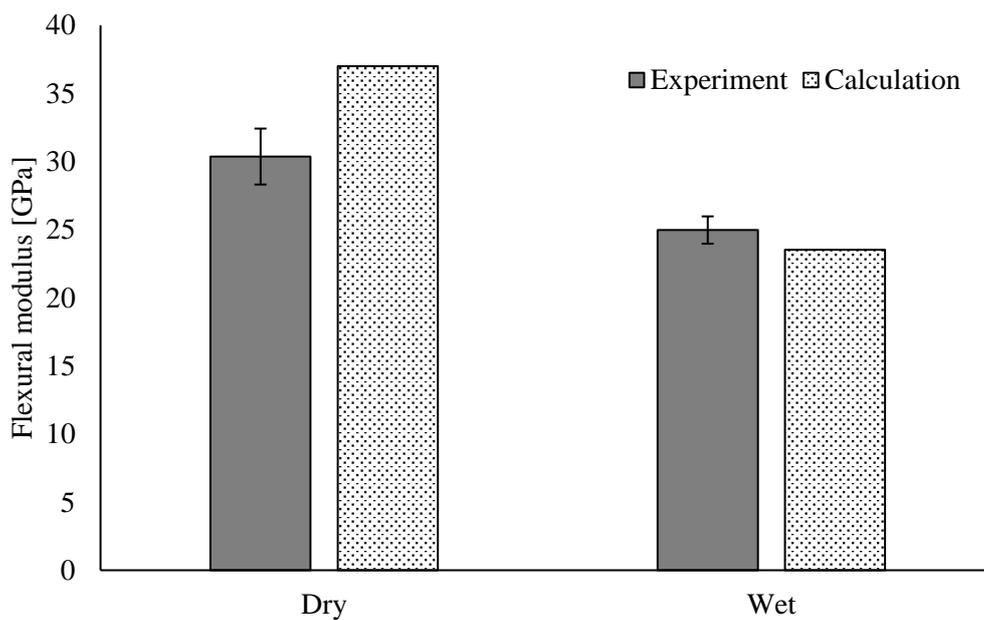


Fig. 2-19 CTT の曲げ弾性率における実験値と計算値の比較

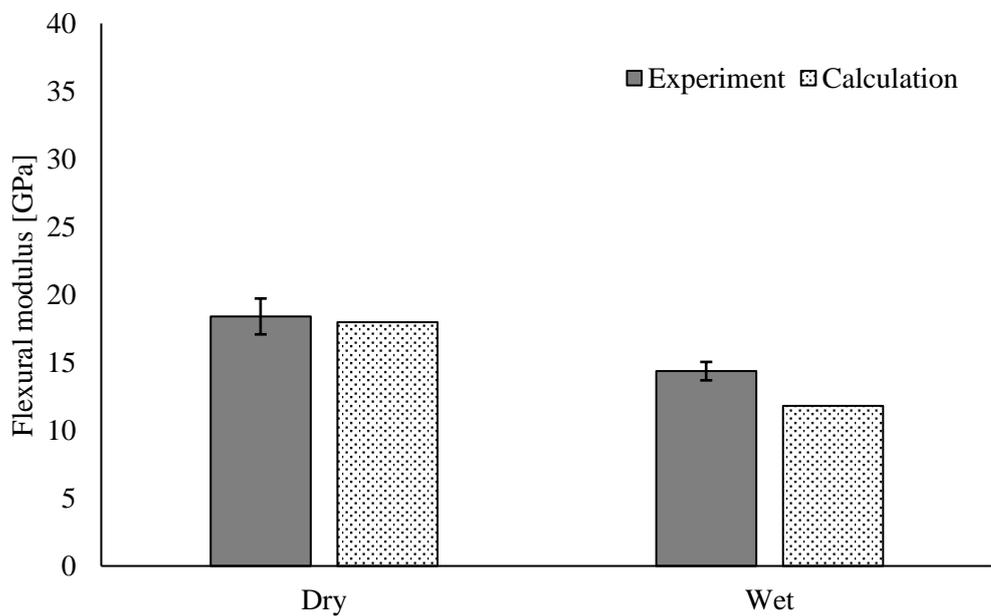


Fig. 2-20 CPT の曲げ弾性率における実験値と計算値の比較

2.4. 結 言

本章では CFRTP の力学特性に及ぼす水分の影響について検討した。吸水試験を用いて、吸水率、拡散係数、拡散挙動などの吸水特性を定性かつ定量化した。乾燥と吸水の二つ状態の CFRTP に対して静的 3 点曲げ試験を用いて曲げ特性について水分の影響を明らかにした。また、ティモシェンコ理論式を用いて曲げ弾性率を算出し、その結果と実験結果を比較し、水分の影響の要因の解明を試みた。以下に得られた知見をまとめる。

◆ 吸水試験より

吸水率および水分の CFRTP に内の拡散挙動は PA6 の体積含有率に依存し、測定環境温度にも依存する。しかしながら、CTT については、吸水率は理論値より低い値を示した。これはテープを面内にランダムに積層した内部構造のゆえに、面内方向の吸水ルートが形成しにくいことに寄与される。すなわち、CTT のようにテープを面内にランダムに積層した ROS 構造はモノフィラメント強化材料のモフォロジより耐吸水性ポテンシャルを有すると考えられる。

◆ 曲げ試験より

両方の DCFRTP (CTT, CPT) に吸水により、DCFRTP の曲げ弾性率、曲げ強度が低下する。また、CTT は吸水により脆性破壊から延性破壊へ変化する。吸水後、PA6 樹脂強度低下により、テープ間はく離は生じやすく、荷重によりはく離が進展しテープ間滑りが生じる。その結果、吸水後の CTT において、降伏を迎えから段階的に破壊する延性破壊挙動を示したと考えられる。

◆ ティモシェンコ理論式の検討より

吸水後、曲げ弾性率が低下する要因として、主に面外せん断弾性率の起因することを明らかにした。面外せん断弾性率はマトリックス樹脂のせん断剛性に寄与されるが、吸水後樹脂のせん断剛性が低下する。その結果、面外せん断弾性率の低下により、曲げ弾性率における面外せん断弾性率の影響が顕著になる。

以上に得られた結果より、CFRTP の吸水特性および力学特性に及ぼす水の影響に関して有意な知見を得た。CFRTP の実用化に向けて、屋外アプリケーションにおける使用環境に焦点を当てると、樹脂の粘弾性特性よりもひとつの重要な要素である熱の影響が懸念される。したがって、次の章にて力学特性に及ぼす湿熱の影響について検討する。

第3章

DCF RTP の力学特性に及ぼす吸水と熱の影響

3.1. 緒言

PA6 の吸湿性による炭素繊維強化ポリアミド 6 (Carbon fiber reinforced polyamide 6, CF/PA6) の力学特性低下が懸念されている。そのため、PA6 を母材とした複合材料に関する吸水率と力学特性に関する解明は必要不可欠である。また、吸水の影響に加えて、PA6 の粘弾性特性により力学特性の温度依存性を示す。したがって、複合材料に及ぼす温度影響を明らかにする必要がある。本章では 1 章において挙げられた研究課題の検討にあたり、基礎検討として、力学特性に及ぼす湿熱の影響について検証をおよび考察を行う。具体的な研究内容については、はじめに CTT, CPT に関して、力学特性に及ぼす吸水と熱の影響については代表的な力学試験である静的 3 点曲げ試験を通じて、曲げ弾性率、曲げ強度、破断挙動に対する湿熱の影響を検証し議論する。曲げ弾性率については、ティモシェンコ理論式を用いて、数理解析を行い、面外せん断弾性率の影響を議論する。

CTT は優れた力学特性と成形性のゆえに、一次構造部材への適用が期待している。したがって、直接的な衝撃に耐える役割を要求される。そこで、衝撃試験を用いて衝撃特性を明らかにするとともに湿熱の影響を検討した。

3.2. 材料および試験条件

3.2.1. 材料

第2章にて作製された CTT, CPT を用いた。試験片条件については、第2章と同様に乾燥および吸水の2種類の試験片を準備した。なお、吸水試験片は飽和吸水量まで浸水した試験片を指す。

3.2.2. 動的粘弾特性試験

PA6 試験片よりマトリックス樹脂の動的粘弾特性温度依存性を評価した。試験片形状は幅 10mm×長さ 40 mm×板厚 2mm とし、支点間距離を 25mm とした。負荷形式は three point bending geometry とし、試験温度は-40 から 125°Cまで 2°Cずつステップ状に昇温し、各温度 1.0Hz の周波数にて粘弾性パラメータを評価した。Fig. 3-1 に動的粘弾特性試験におけるセッティングの模式図を示す。

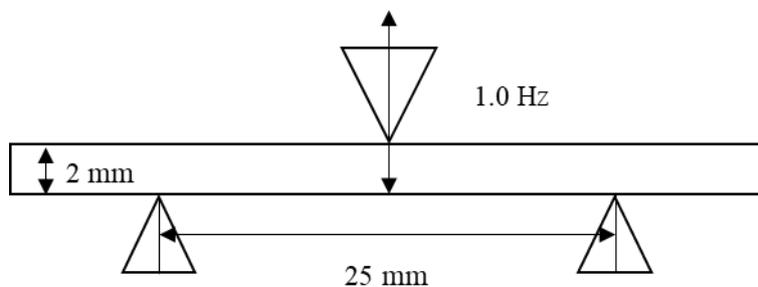


Fig. 3-1 動的粘弾特性試験におけるセッティング

3.2.3. 曲げ試験

乾燥状態、吸水状態の2種類の試験片を用意し、同条件の3点曲げ試験を行った。乾燥状態試験片について、テープ長 18 mm の CTT と CPT を第2章で紹介した方法で作製した。成形後、真空乾燥器内 (90°C) にて放置した乾燥状態の試験片を6本用意した。十分乾燥されたことを確認するため、24時間毎に乾燥機から取り出し質量を計測し、0.001%の

精度で質量変化が確認されなくなるまで乾燥させた。70℃において十分吸水させた試験片について、吸水試験で使用した試験片を用いた。

曲げ試験は、万能試験機（AUTOGRAPH AGX-100，島津製作所）を用いて行った。JIS K7017[91]，JIS K 7074[92]に準じて、クロスヘッドスピードは1 mm/minとした。また、連続繊維強化熱可塑性プラスチックの材料の場合、支点間距離と試験片厚さの比は16:1と定められているため、試験片厚さを3 mm，支点間距離を48 mmとした。実験温度は-30, 0, 20, 50, 75, 100 および 125℃とした。Fig. 3-2 に3点曲げ試験におけるセッティングの模式図を示す。

評価は試験結果により、曲げ弾性率，曲げ強度を求めた。曲げ弾性率は、曲げ応力-曲げひずみ線図上の2点間（ひずみ0.15%から0.35%）の曲線を直線回帰することにより求めた。

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \varepsilon = \frac{60hS}{L^2} \quad (3-1)$$

ここで、 σ_f ：曲げ応力[MPa]， F ：荷重[N]， L ：支点間距離[mm]， h ：試験片の厚さ[mm]， b ：試験片の幅[mm]， S ：中央点でのたわみ[mm]， ε ：ひずみ[%]である。

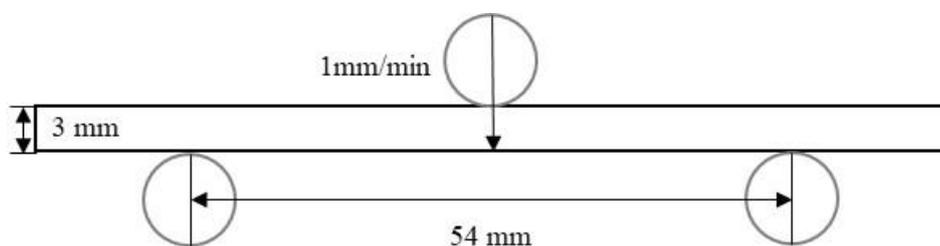


Fig. 3-2 3点曲げ試験におけるセッティング

3.2.4. 衝撃試験

CTT は一次構造部材への適用が期待されている。そのため、耐衝撃性の評価は不可欠である。炭素繊維強化プラスチックの3点曲げ衝撃試験規格であるJIS K7084[96]に準拠し、3点曲げ衝撃試験を行った。圧子および支点の半径はそれぞれ5 mm および 2 mm，試験片本数は5本とし、油圧式衝撃試験機（HITS-P10，島津製作所社製）を用いて衝撃速度3.8 m/s で試験を行った。また、サポートスパン長さは60 mmとした。よって、厚さスパン比は1：20である。実験温度は-30, 0, 20, 50, 75, 100 および 125℃とした。得られた生データは振動ノイズを多く含むため、スムージング処理を行ってからデータを整理した。

衝撃強度は静的試験と同様に求めた。Fig. 3-3 に CTT の 3 点曲げ衝撃試験におけるセッティング (-30°C) の一例を示す。

$$\sigma_b = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (3-2)$$

ここで、 σ_f : 曲げ応力[MPa], F : 荷重[N], L : 支点間距離[mm], h : 試験片の厚さ[mm], b : 試験片の幅[mm], S : 中央点でのたわみ[mm]である。



Fig. 3-3 CTT の 3 点曲げ衝撃試験におけるセッティング (-30°C)

3.3. 結果および考察

3.3.1. 動的粘弾特性

乾燥と吸水試験片の動的粘弾特性を Fig. 3-4, 5 に示す. 乾燥 PA6 については, 貯蔵弾性率は 10°C以下の温度範囲で微小な減少を示す. その後 70°Cまで急速に低下を示す. それ以降 125°Cまで微小な減少を示す. 貯蔵弾性率の値は粘弾性の弾性部分を表している. したがって, 乾燥 PA6 は 10°C以上の温度では剛性が失われる. また, 10°Cから 70°Cまでの温度区間において, 粘度が急激に上昇することがわかった. この急激に貯蔵弾性率が変化する温度領域をガラス転移温度区間を指す. 一方, 吸水 PA6 については, ガラス転移温度区間は乾燥試験片と比較して低く -40°C~10°Cの温度範囲であることがわかる. ガラス状態から弾性状態への転移は乾燥した PA6 より低温にて表れる. すなわち, 吸水により PA6 樹脂のガラス転移温度区間が低下すると言える.

吸水過程において, 水分子は可塑剤としてポリマー鎖の空間に挿入されそれらを互いに分離する[9]. その結果, ポリマー鎖は互いの摺動が容易になる. したがって, 水の吸収により PA6 のガラス転移温度を低下したと考えられる.

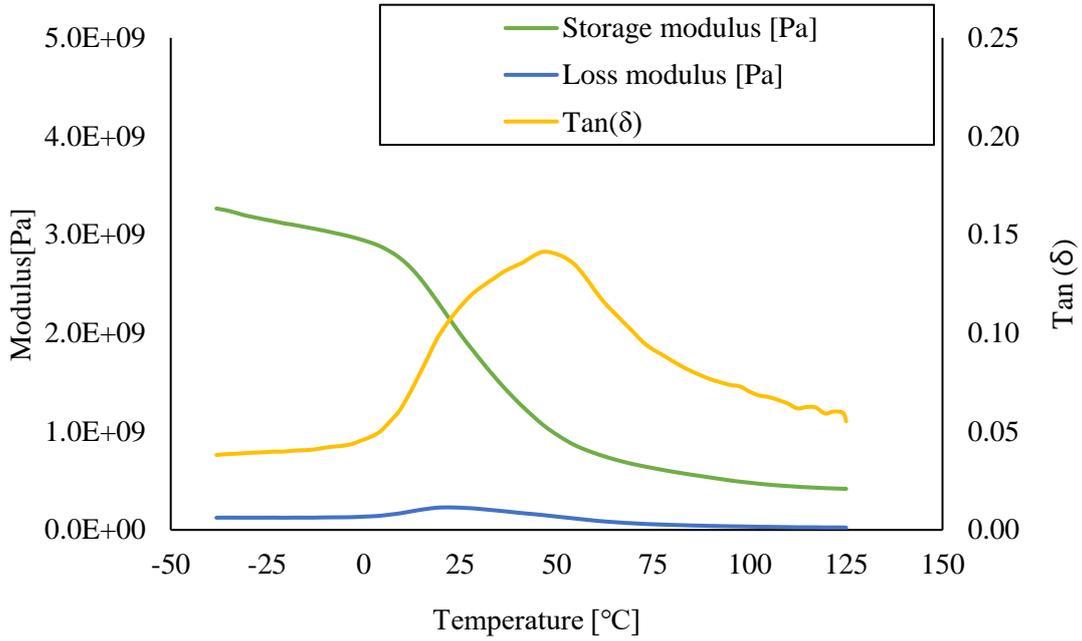


Fig. 3-4 乾燥 PA6 の各粘弾性特性

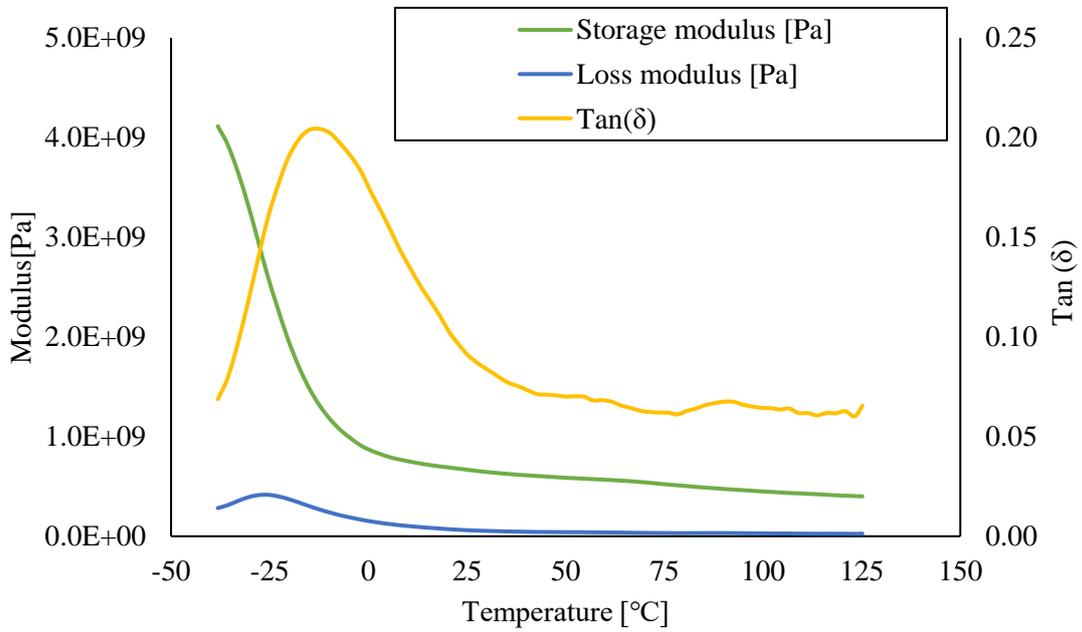


Fig. 3-5 吸水 PA6 の各粘弾性特性

3.3.2. 曲げ特性

各温度条件において得た吸水前後の CFRTP の 3 点曲げ試験における応力ひずみ線図を Fig.3-6-9 に示し、曲げ弾性率、曲げ強度の温度依存性について Fig.3-10-13 にまとめた。なお、ここで吸水した試験片については飽和吸水した試験片を指す。

まず、CTT の応力ひずみ線図により、乾燥と吸水の両方の条件において、温度の上昇に伴い曲げ弾性率と強度が低下する。また、温度の上昇と共に破断挙動が脆性破壊から延性破壊へと変化する傾向を示す。特に、乾燥試験片については 50°C から、吸水試験片については、0°C から破断挙動が脆性破壊から延性破壊へ変化し、その破断挙動の変化の温度依存性は吸水試験片にて顕著である。前章で述べたように CTT の破断挙動は圧縮破壊、テープ間はく離、引張破壊、はく離の進展という破壊のプロセスを伴う [86]。しかし、PA6 は前節で述べたように乾燥試験片では 10°C から 70°C、吸水試験片では -40°C ~ 10°C 温度領域においてはガラス転移を行い剛性を失う。したがって、PA6 樹脂特性低下により、テープ間はく離は生じやすく、荷重によりはく離が進展しテープ間滑りが生じる。その結果、乾燥試験片については 50°C から、吸水試験片については、0°C から段階的に破壊する延性破壊挙動を示したと考えられる。

CPT については、応力ひずみ線図により、乾燥と吸水の両方の条件において、温度の上昇に伴い曲げ弾性率と強度が低下する傾向を示すことがわかる。破断挙動に関しては乾燥試験片では 50°C より破断ひずみが大きくなるが、脆性破壊で破断する。一方、吸水試験片 20°C より破断ひずみが大きくなり、延性破壊挙動を示す。これらの破断ひずみの増加は PA6 の力学特性に寄与されると推測される。上述のように PA6 は乾燥にて 10°C、吸水にて -40°C から剛性を失う、よって半径方向応力 (radial stress) が解放される。その結果、繊維と樹脂の界面接着性が低下し、繊維が引き抜きやすくなり、破断ひずみが大きくなったと考えられる。

次に、曲げ弾性率について見てみると、両方の CFRTP において、乾燥では 50°C、吸水では 0°C より急激な低下が確認できる。また、温度の上昇による低下現象は吸水試験片にてより顕著で現れていることが確認できる。これは面外せん断弾性率に影響を及ぼす PA6 の力学特性の温度依存性に起因すると考えられる。面外せん断弾性率の影響については次の節にて詳しく述べる。

曲げ強度について見てみると CTT の曲げ強度も弾性率同様に乾燥では 50°C、吸水では 0°C より急激な低下する。これは、樹脂の粘性が T_g 以降上昇し、応力伝達は妨げられるに起因すると考えられる。加えて、吸水後 PA6 の T_g が低温にシフトすることによって、吸水試験片では低温において、急激に低下したと考えられる。また、温度による低下率は吸水試験片にてより顕著であることが確認できる。これは 3.2.2 に述べたように吸水後の界面接着性とテープ間接着性低下に起因すると考えられる。

CPT について見ると、乾燥試験片に関しては低温において、ほぼ同様の値を示す。しかし、20°Cから 50°Cにかけて急激な低下を示し、その後一定に低下する。吸水試験片では -30°Cから 0°Cにかけて急激な低下を示し、その後一定に 125°Cまで低下する。これは上述のように PA6 が温度上昇に伴う剛性の低下によって半径方向応力 (radial stress) が解放される。その結果、繊維と樹脂の界面接着性が低下し、繊維が引き抜きやすくなり早い段階で降伏を迎えることによると考えられる。

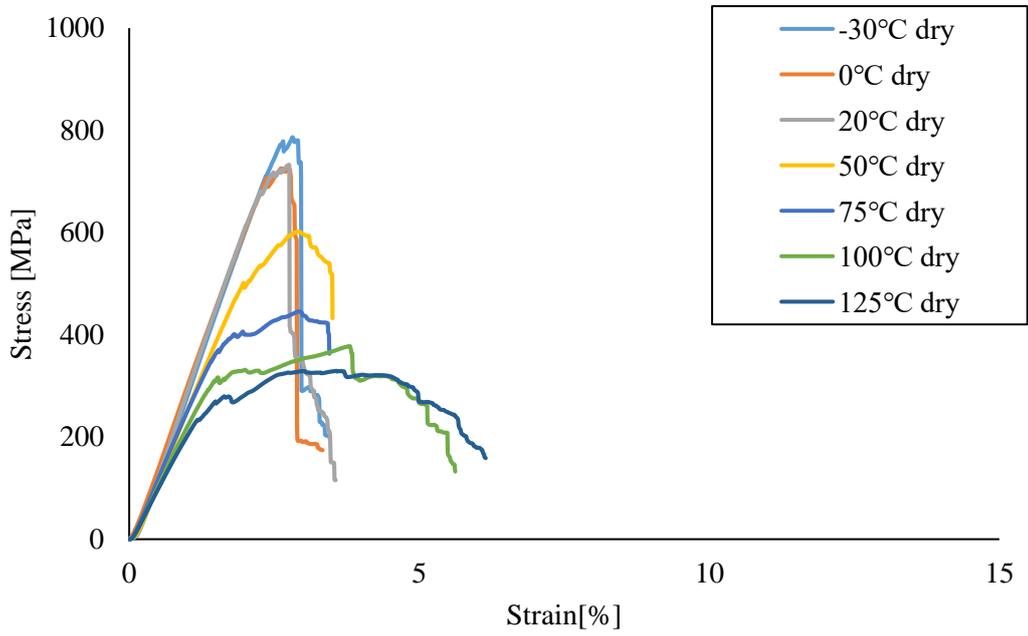


Fig. 3-6 乾燥 CTT の 3 点曲げ試験における応力ひずみ線図

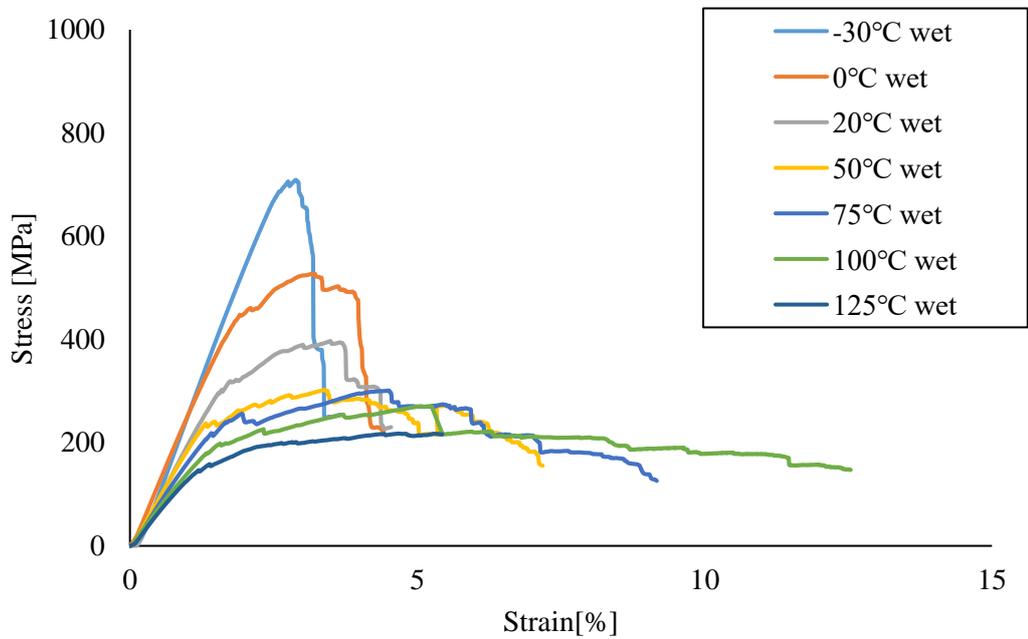


Fig. 3-7 吸水 CTT の 3 点曲げ試験における応力ひずみ線図.

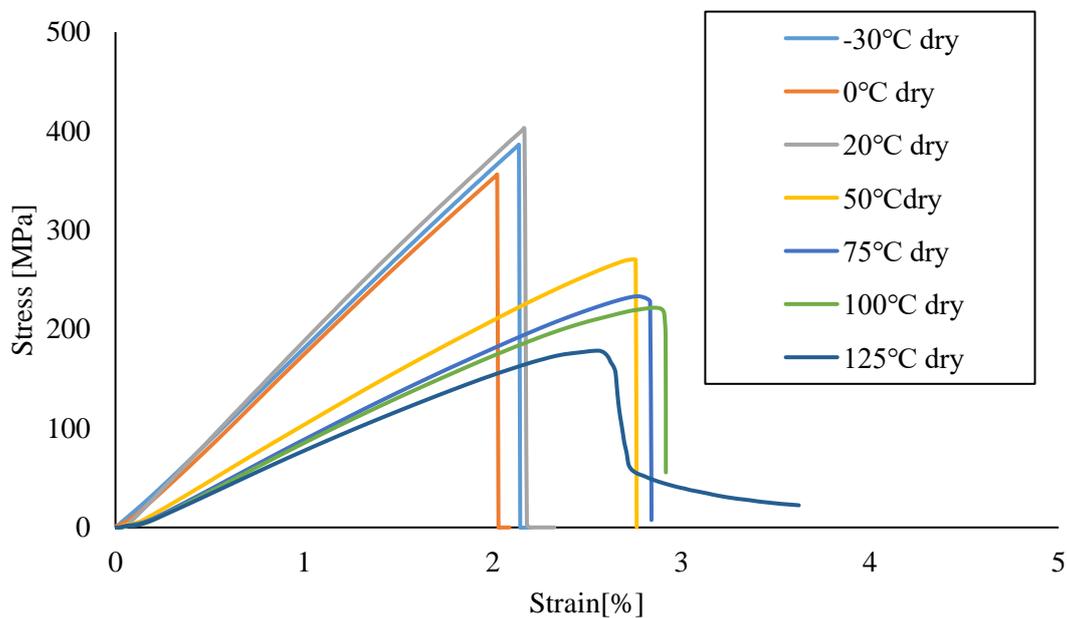


Fig. 3-8 乾燥 CPT の 3 点曲げ試験における応力ひずみ線図

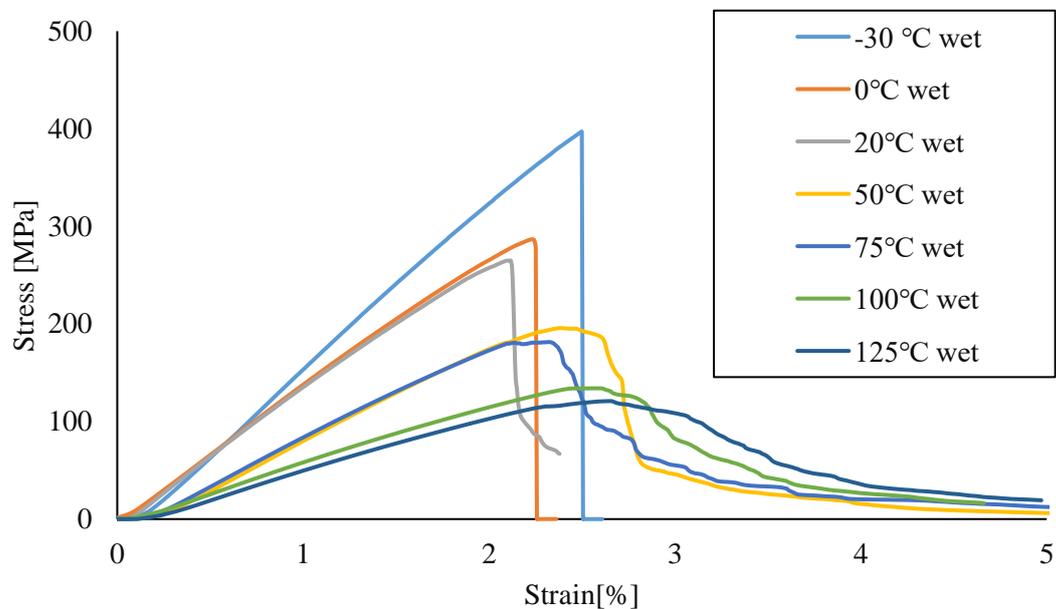


Fig. 3-9 吸水 CPT の 3 点曲げ試験における応力ひずみ線図

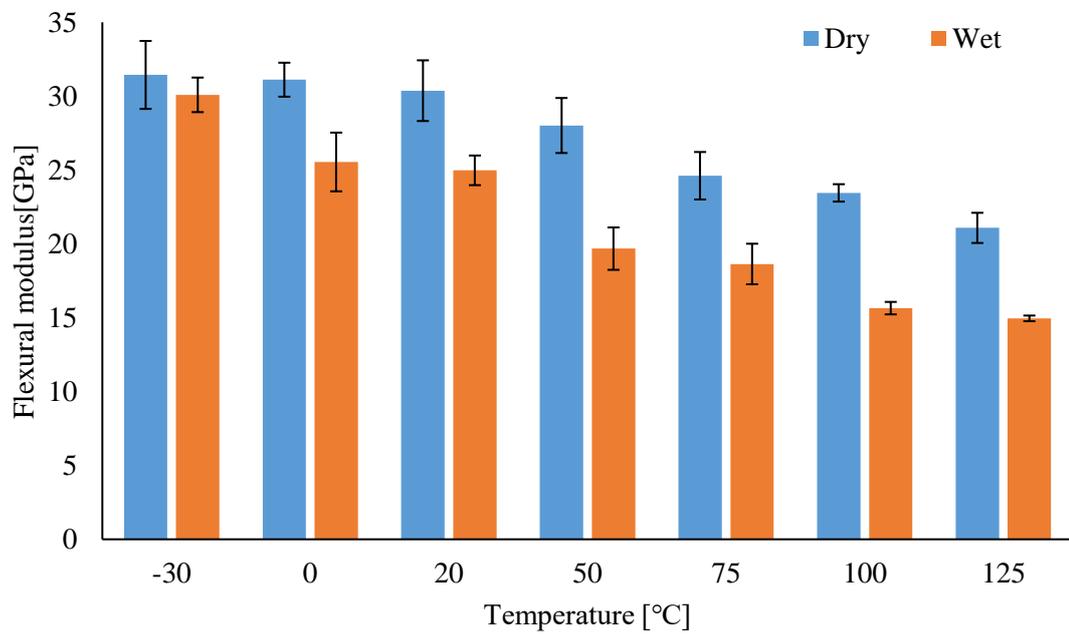


Fig. 3-10 CTT の曲げ弾性率における温度依存性

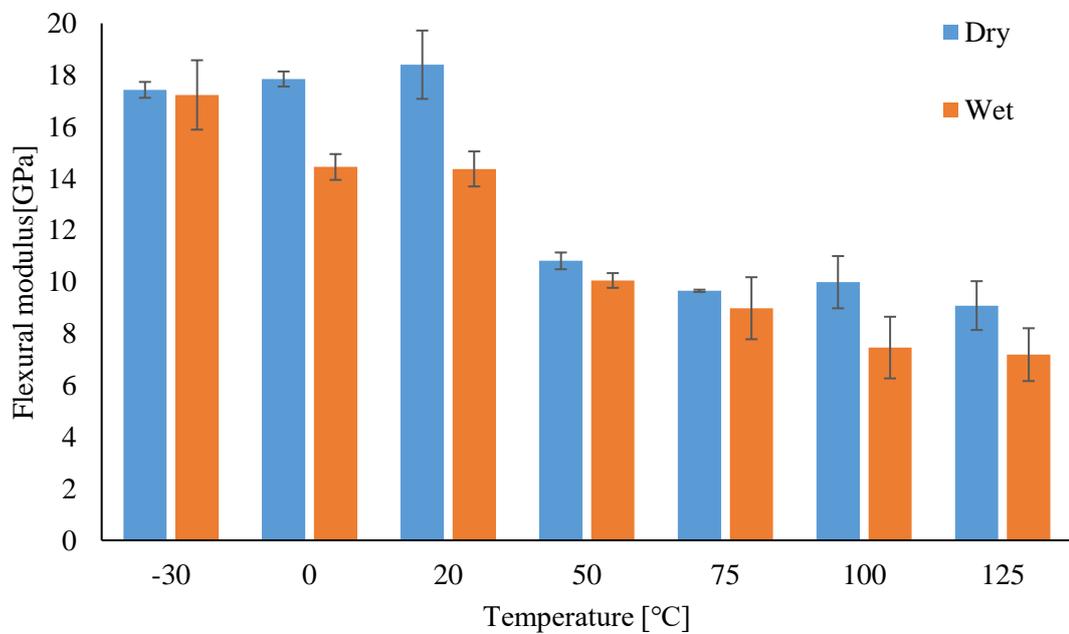


Fig. 3-11 CPT の曲げ弾性率における温度依存性

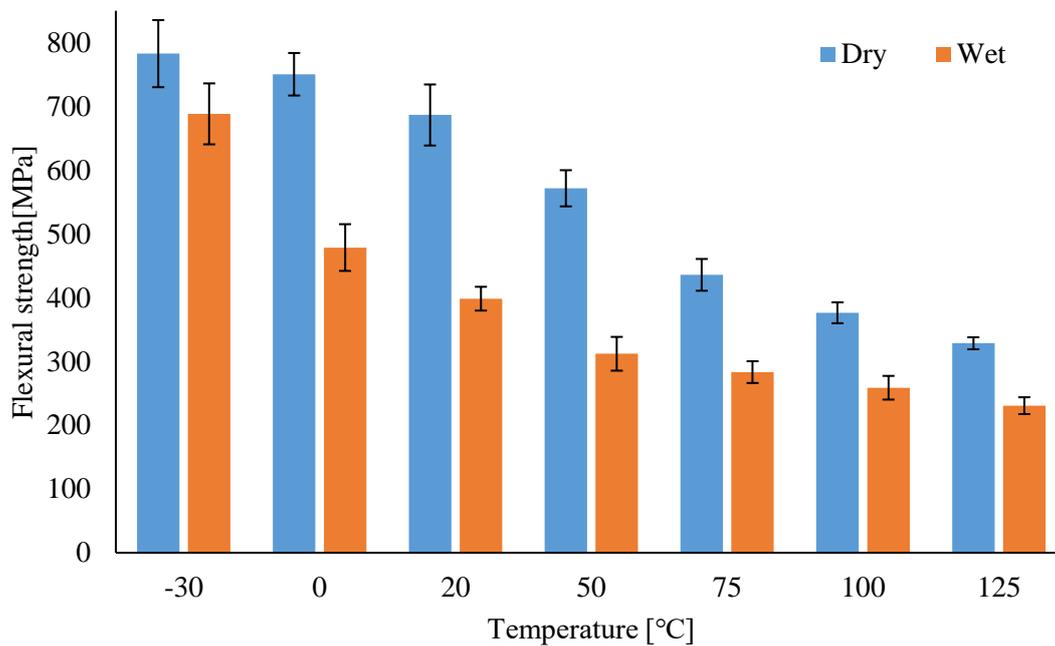


Fig. 3-12 CTT の曲げ強度における温度依存性

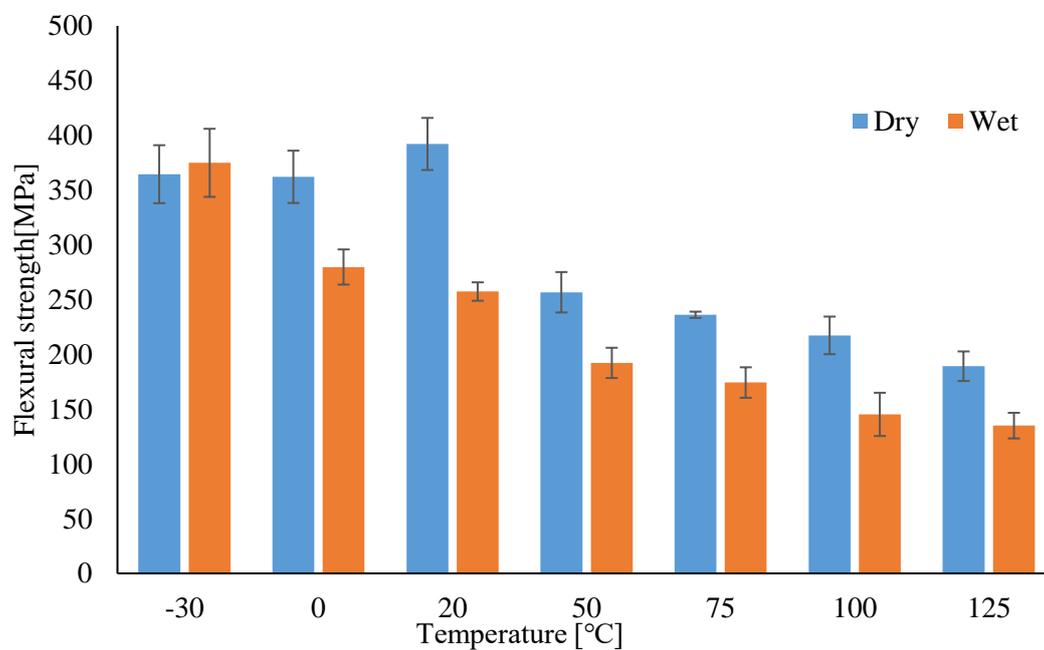


Fig. 3-13 CPT の曲げ強度における温度依存性

3.3.3. 曲げ弾性率の温度依存性

第2章の曲げ弾性率の考察と同様にティモシェンコの梁理論により，縦弾性率 E と面外せん断弾性率 G_{13} に係る項に温度の影響を加味してを整理すると

$$\frac{1}{E_b} = \frac{1}{E_1(T)} + \frac{3}{2} \left(\frac{h}{L} \right)^2 \frac{1}{G_{13}(T)} \quad (3-3)$$

に変形され，曲げ弾性率 E_b は E_1 と G_{13} にて説明される式が導かれる．つまり CFRTP の曲げ弾性率は縦弾性率 E_1 と面外せん断弾性率 G_{13} ，試験条件である h/L のパラメータを用いて説明することができる．ここで，縦弾性率 E_1 と面外せん断弾性率 G_{13} は複合則によって求めることができる．

$$E_1(T) = \alpha E_f V_f + (1 - V_f) E_m(T) \quad (3-4)$$

$$G_{13}(T) = \frac{\alpha G_f G_m(T)}{V_f G_m + \alpha(1 - V_f) G_f} \quad (3-5)$$

$$G_m(T) = \frac{E_m(T)}{2(1 + \gamma)} \quad (3-6)$$

ここで， γ ：ポアソン比， α ：形状係数であり，本研究で用いた CTP は面内等方性であるため $1/3$ と見なす．また，CTT に関しては先行研究[93]より算出した．繊維せん断弾性率は文献値を使用した[90]．また，樹脂の弾性率については動的粘弾特性試験により得た貯蔵弾性率の値を使用した．なお，動的粘弾特性試験における周波数 1.0Hz は，ひずみ速度に変換すると，静的3点曲げ試験のひずみ速度と同等である．したがって，周波数 1.0Hz において得た各温度における貯蔵弾性率を樹脂の弾性率とした．計算に用いたパラメータは Table 3-1 にまとめた．

CTT における実験値と計算値の比較結果を Fig.3-14 と 3-15 に示す．実験値と同様に計算値においても温度の上昇に伴い曲げ弾性率が低下する傾向を示す．また乾燥試験片に関して，計算値と実験値が高い一致性を示す．上述の式から，縦弾性率 E_1 は形状係数，炭素繊維の縦弾性率，繊維含有率および樹脂の弾性率に寄与される．しかし，炭素繊維の縦弾性率は $-30 - 120^\circ\text{C}$ の温度の範囲内では変化しないのに加えて樹脂の弾性率の 100 倍程度大きいことから，縦弾性率 E_1 は主に形状係数，炭素繊維の縦弾性率，繊維含有率に依存する．反面，面外せん断弾性率 G_{13} は樹脂の弾性率に大きく影響される．したがって，温度の上昇に伴い，樹脂の弾性率は低下し，その影響が面外せん断弾性率 G_{13} として，曲げ弾性率に寄与していることがわかった．また，吸水試験片では計算値が実験値より，若干高い値を示すが温度の上昇に伴い曲げ弾性率が低下する．また， 50°C より計算値と実験値が大きく外れることがわかる．これは吸水および温度により，樹脂の弾性率が大きく低下，特に， 10°C においてガラス転移により剛性を失うことに起因すると考えられる．その結果，形状係数に影響を及ぼすと考えられる．

形状係数 α は繊維長利用率ファクターである R_0 に繊維配向利用率ファクター C_0 をかけた値である。本検討において、繊維長またテープ長が十分長いことから、 R_0 を 1 として形状係数 α については、繊維配向係数として見なして検討した。なお、 R_0 は V_s (特性値, specific value) で一義的に決まり、 V_s が低下すると R_0 は低下する関係を持つ [94, 95]。

$$V_s = \frac{L/W}{E_f/E_m} \quad (3-7)$$

ここで V_s は繊維のアスペクト比 (CTT ではテープのアスペクト比) を繊維と母材の弾性率比で割ったものである。したがって、本研究では樹脂の弾性率が温度により低下するため、実験により得られた曲げ弾性率は、特に吸水試験片に関しては十分にテープ長を利用できていない可能性を潜めていると推測される。そこで R_0 を 1 と仮定した数理解析の結果より低い値を示したと考えられる。

CPT についての実験値と計算値の比較結果を Fig.3-16, 17 とに示す。実験値と同様に計算値においても温度の上昇に伴い曲げ弾性率が低下する傾向を示す。しかし、吸水に関わらず、両方の試験片状態において、50°Cより計算値と実験値が大きく外れる。これは両方の試験片に関して 50°Cにおいては樹脂の弾性率が大きく低下することから、上述のように、 R_0 が 1 より小さくなり、形状係数 α が理論より低下したことに起因すると考えられる。

また、上述の繊維長およびテープ長に依存する剛性利用率の影響に加えて、吸水および温度の上昇に伴い、繊維と樹脂の界面接着性は低下する[69, 70]。したがって、吸水かつ高温環境に暴露されている CTT, CPT では、界面接着性の低下にも影響される可能性を潜めていると推測される。そこで、50°C以降温度領域に置かれては実験値が計算値と大きく乖離したと考えられる。

Table 3-1 Date sheet of each parameters.

	Elastic modulus [GPa]	Poisson`s ratio	Shear modulus [GPa]
Carbon fiber	230	-	18
Dry PA6	貯蔵弾性率 (DMA)	0.38	-
Wet PA6	貯蔵弾性率 (DMA)	0.38	-

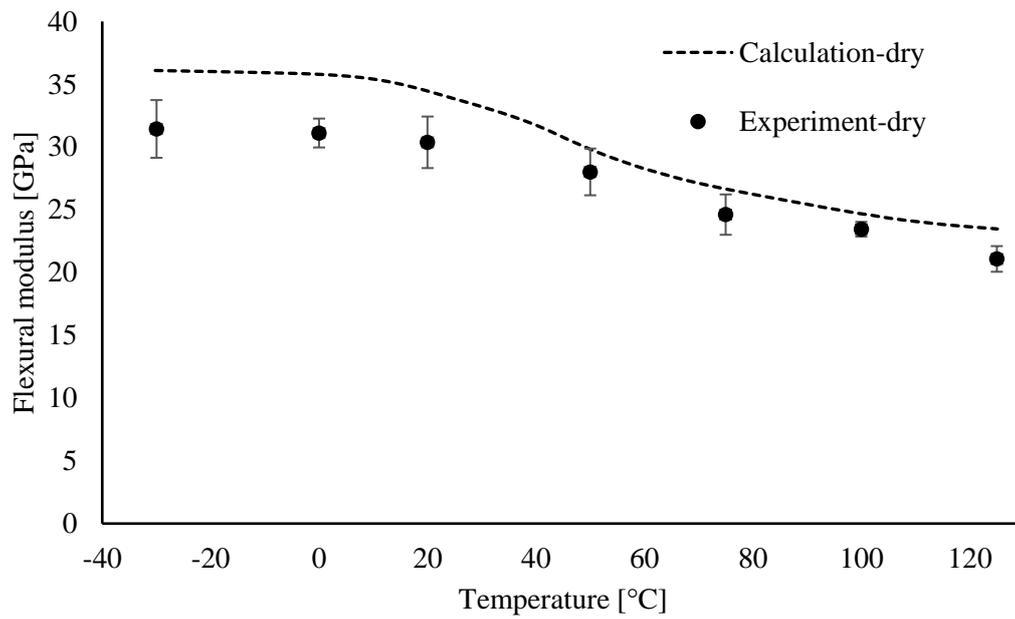


Fig. 3-14 乾燥 CTT の曲げ弾性率の温度依存性における実験値と計算値の比較

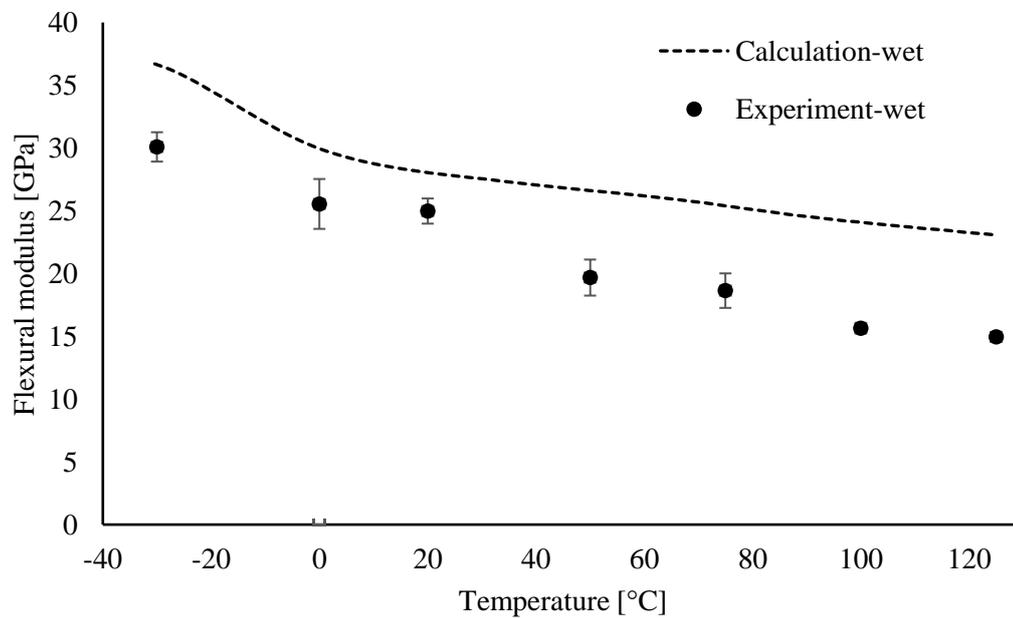


Fig. 3-15 吸水 CTT の曲げ弾性率の温度依存性における実験値と計算値の比較

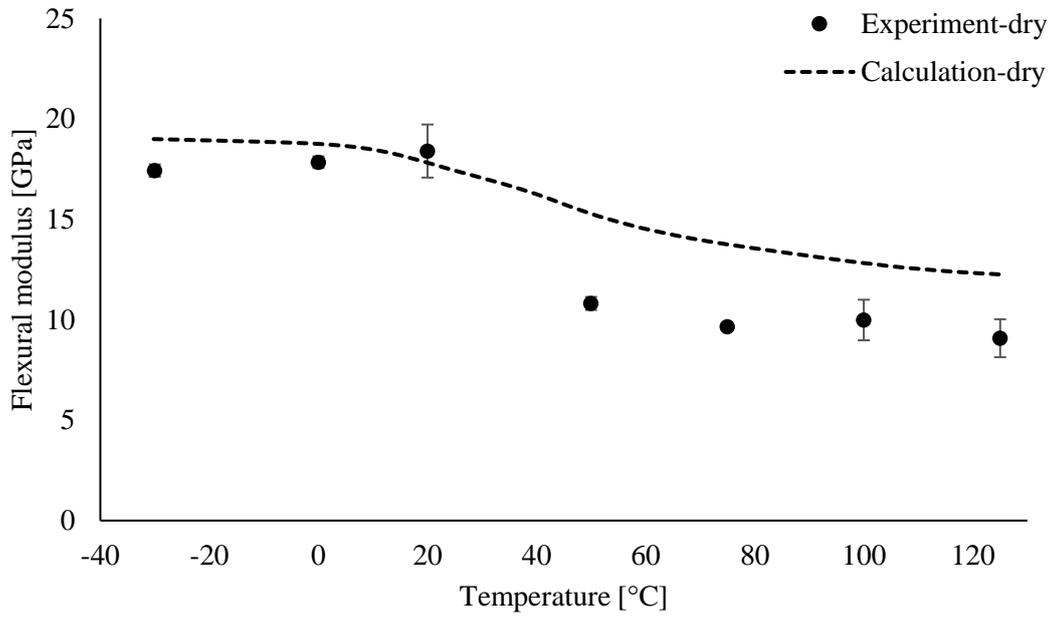


Fig. 3-16 乾燥 CPT の曲げ弾性率の温度依存性における実験値と計算値の比較

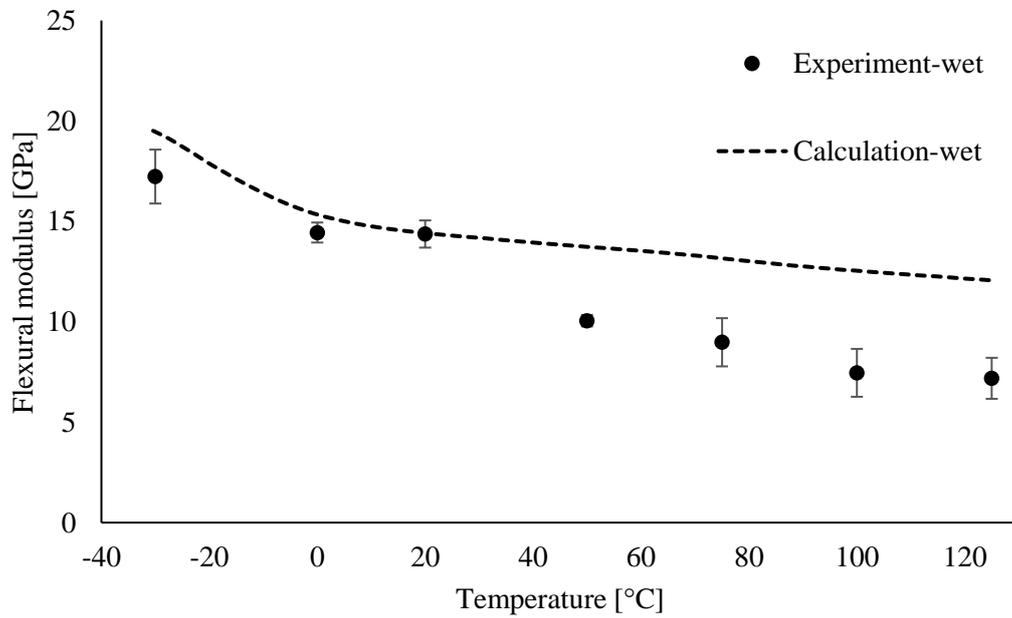


Fig. 3-17 吸水 CPT の曲げ弾性率の温度依存性における実験値と計算値の比較

3.3.4. 衝撃特性

乾燥と吸水試験片の衝撃強度の比較結果を Fig. 3-18 に示す。乾燥と吸水の両方試験片において、衝撃強度は温度が高くなるに伴い低下する傾向を示す。Fig.3-12 と比較して、静的 3 点曲げ試験の曲げ強度と同様な温度依存性を示すことがわかる。また、乾燥試験片に関しては 125°Cにおいて 20°Cの 65%程度の衝撃強度を維持し、吸水試験片では 20°Cと比較して 55%程度の衝撃強度を維持している。乾燥 20°Cの結果と吸水 125°Cとを比較しても、衝撃強度は 43%を維持している。したがって、極限環境条件においても一定の使用可能性が期待される。

エネルギー吸収特性については、エネルギー吸収係数を用いて算出した。なお、エネルギー吸収係数は単位断面積当たりエネルギー吸収量を指す。以下の式を用いて算出した。

$$\alpha = \frac{E}{bh} \quad (3-8)$$

ここで、 α はエネルギー吸収係数[J/cm²]、E は全エネルギー吸収[J]、h は試験片の厚さ[cm]、b は試験片の幅[cm]である。

各温度におけるエネルギー吸収係数のまとめを Fig.3-19 に示す。エネルギー吸収係数に対する吸水の影響については見計ら得るほどの差はない。さらに温度上昇に伴っても若干な向上する。これは図に示すように温度上昇によって強度が低下するものの破断ひずみが増加することに起因すると考えられる。Fig. 3-20 は、各条件における UT-CTT の応力 - 歪み曲線である。低温において弾性ステージで最大の力の前により多くのエネルギーが吸収される。一方、高温では最大の応力を迎えてから多くのエネルギーが吸収される。このような現象についてエネルギー吸収特性の評価指標として、エネルギー指数を算出した。エネルギー指数とは弾性ひずみエネルギー吸収量と全体エネルギー吸収量の比率である。なお、以下以下の式を用いて算出した。

$$I_x = \frac{E_t}{E_e} \quad (3-9)$$

ここで、 I_x はエネルギー指数、 E_t は全体エネルギー吸収量[J]、 E_e は弾性ひずみエネルギー吸収量[J]である。

Fig. 3-21 にエネルギー指数を示す。高い温度かつ吸水後、衝撃エネルギーの大部分は後の延性変形の過程にて吸収されることがわかる。これは静的 3 点曲げ試験の結果と同様に樹脂の軟化により、動的試験においても延性破壊挙動を示すことによると考えられる。

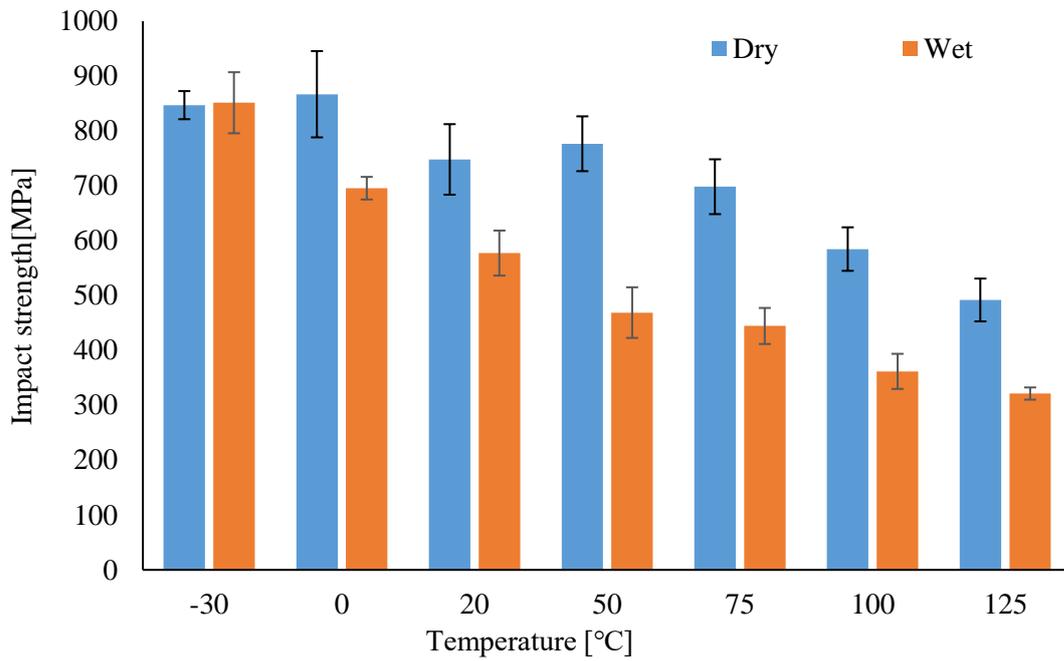


Fig. 3-18 CTT の衝撃強度における温度依存性

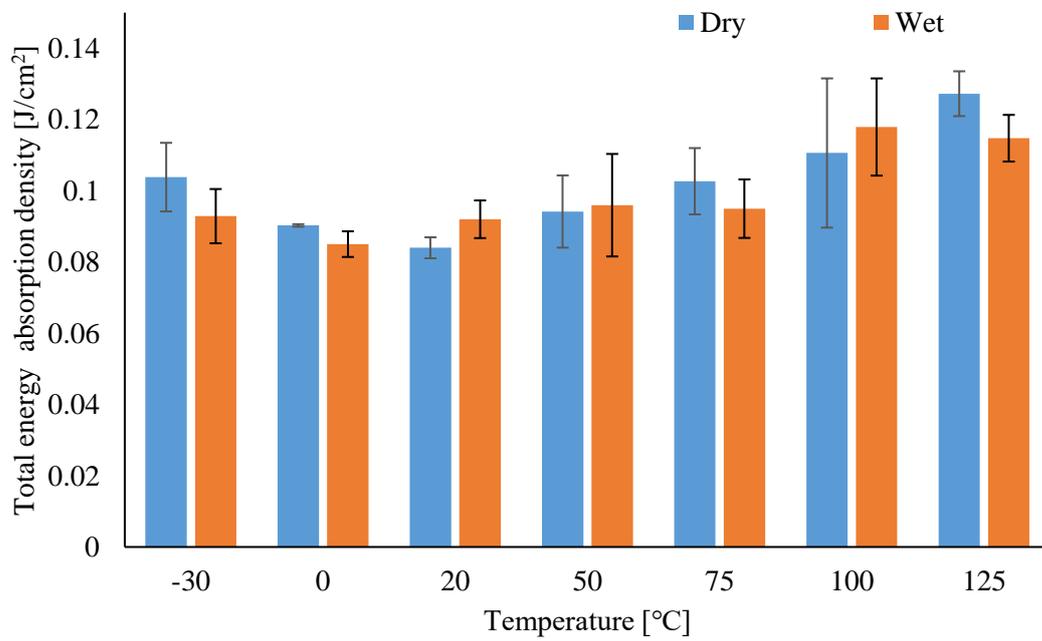
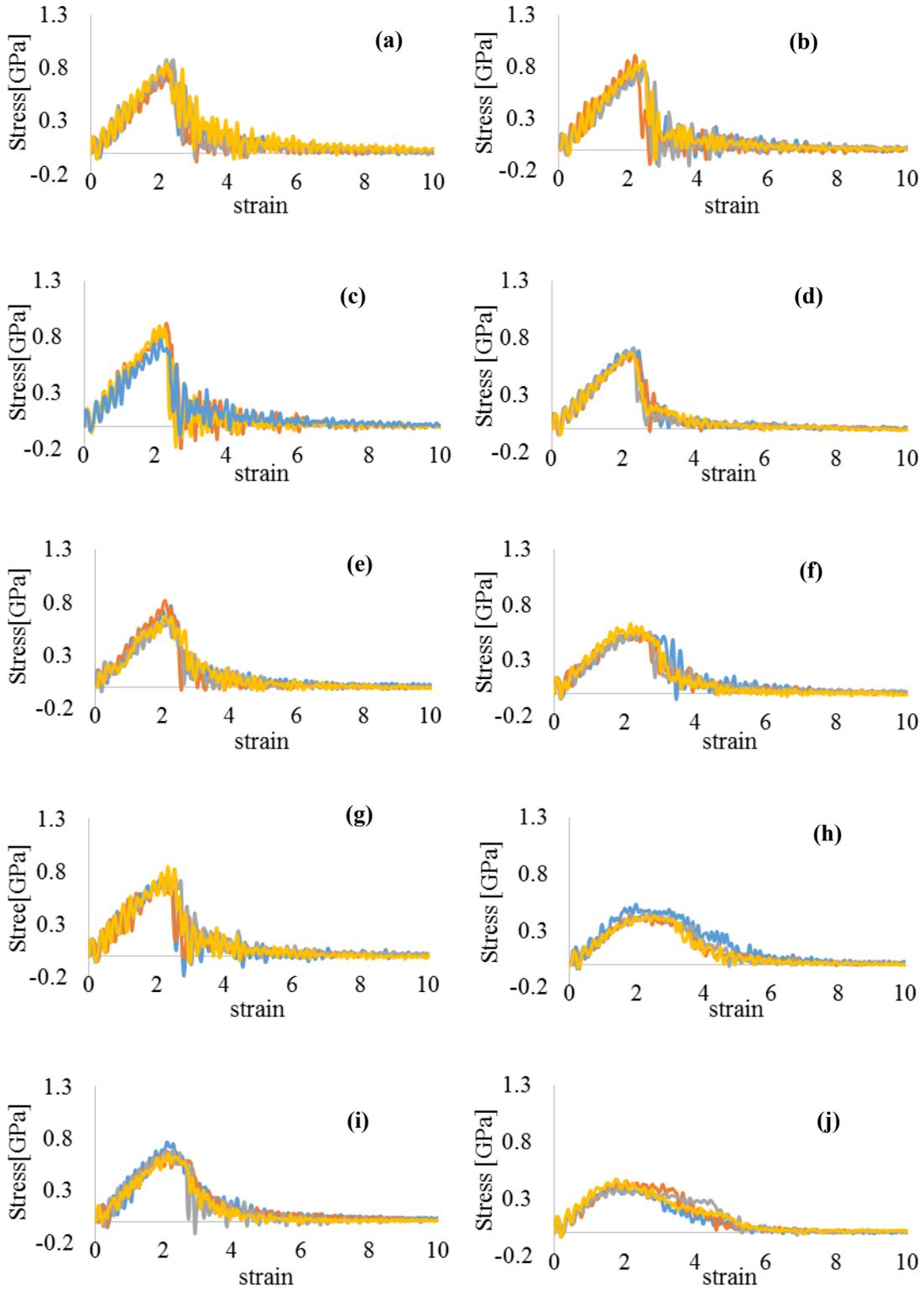


Fig. 3-19 CTT の全エネルギー吸収係数における温度依存性



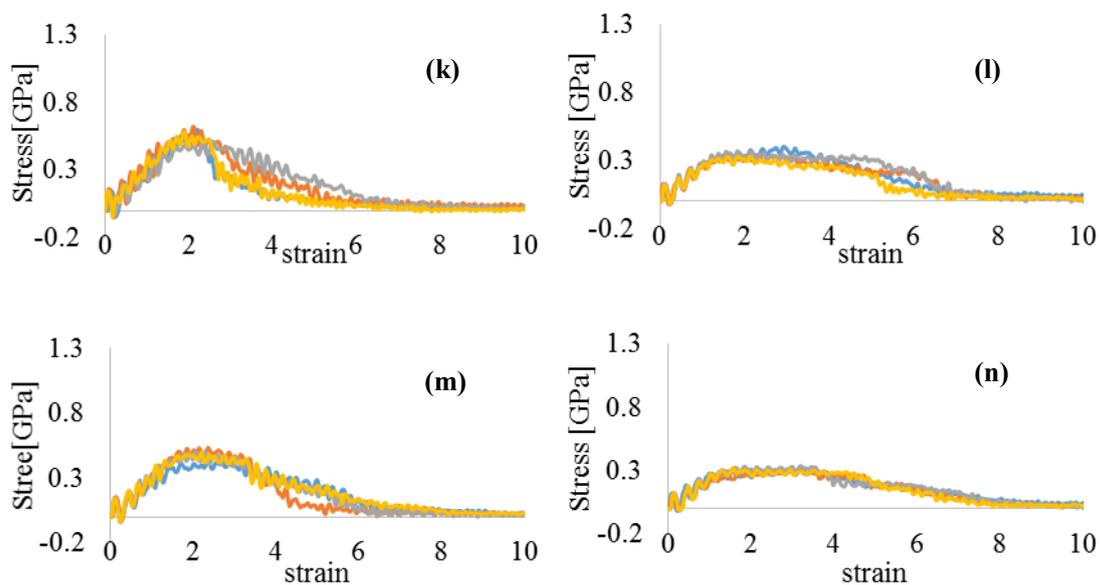


Fig. 3-20 CTT の衝撃応力ひずみ線図:

(a) -30 °C/dry; (b) -30 °C/wet; (c) 0 °C/dry; (d) 0 °C/wet; (e) 20 °C/dry; (f) 20 °C/wet; (g) 50 °C/dry; (h) 50 °C/wet; (i) 75 °C/dry; (j) 75 °C/wet (k) 100 °C/dry; (l) 100 °C/wet; (m) 125 °C/dry; (n) 125 °C/wet.

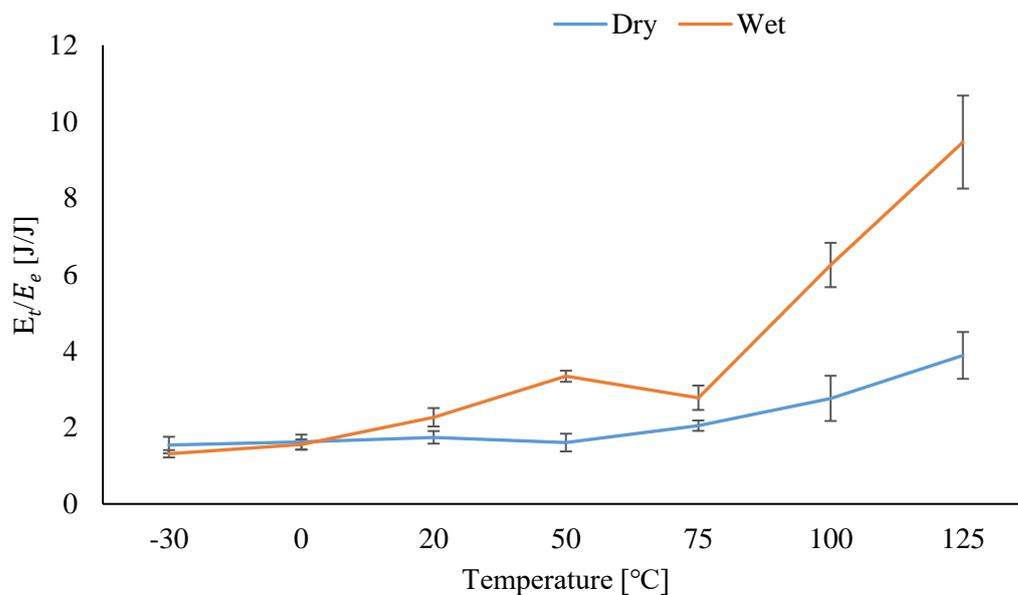


Fig. 3-21 CTT のエネルギー指数における温度依存性.

3.4. 結 言

本章では CFRTP の力学特性に及ぼす湿熱の影響について検討した。乾燥と吸水の二つ状態の CFRTP に対して静的 3 点曲げ試験を用いて曲げ特性について温度依存性を明らかにした。また、ティモシェンコ理論式を用いて曲げ弾性率を計算し、その結果と実験結果を比較し、温度依存性の要因の解明を試みた。また、優れた力学特性より、一次構造部材への適用が期待される CTT に対して、衝撃試験を用いて衝撃特性を検討し、衝撃特性の温度依存性を明らかにした。以下に得られた知見をまとめる。

◆ 曲げ試験より

両方の CFRTP (CTT, CPT) については温度の上昇より、曲げ弾性率、曲げ強度共に低下する。破壊挙動については、PA6 のガラス転移温度を境に脆性的破壊から延性破壊へと変化する。なお、吸水した PA6 のガラス転移温度は低い温度領域 (-40~10°C) で現れるため、破壊挙動の変化は吸水した CFRTP においては、低温かつ顕著に現れる。CTT に関して、乾燥試験片の 125°C において 70% の弾性率を維持し、吸水後は 50% 低下する。曲げ強度については 125°C において 50%、吸水後 33% まで大きく低下する。CPT に関しては弾性率、強度共には吸水に関わらず 50°C から 50% 程度の低下を示す。湿熱の影響は樹脂により寄与されることから樹脂の体積含有率が高い CPT において顕著である。

◆ ティモシェンコ理論式の検討より

乾燥した CTT について、実験値と計算値が高い一致性を示す。したがって、ティモシェンコ理論式より CTT の曲げ弾性率の温度依存性を予測可能である。しかしながら、吸水試験片に関しては 50°C から実験値と計算値が大きく外れる。また、CPT については 50°C 以降、吸水に関わらず、試験結果と大きく乖離する。これらは計算に用いる形状係数の境界条件によると考えられる。吸水および高温により、繊維長 (テープ長) 利用率ファクター R_0 の低下が計算に反映されてない。したがって、シミュレーション適用性の観点から繊維長またはテープ長を大きくする必要があると考えられる。

◆ 曲げ衝撃試験

CTT の衝撃強度は静的 3 点曲げ強度と同様な温度依存性を示す。すなわち、温度の上昇に伴い低下する傾向を示す。エネルギー吸収については吸水前後に差が少なく、温度上昇と共に向上する。エネルギー吸収は破断ひずみに依存され、吸水および温度の上昇により破壊挙動が脆性破壊から延性破壊へと変化することに起因する。

以上に得られた結果より、CFRTP の力学特性に及ぼす湿熱の影響に関して有意な知見を得た。CFRTP の実用化に向けて、屋外アプリケーションにおける構造物の安全性を担保す

る上で重要な知見を得ることができた。しかしながら、湿熱の影響による力学特性の低下は改善する必要がある。したがって、次の章にて力学特性に及ぼす湿熱の影響を弱化できるアプローチを提案する。

第4章

PPS による防水防熱の効果

4.1. 緒言

第2章と第3章より、炭素繊維強化熱可塑性樹脂の力学特性は湿熱の影響を受けることが明らかになった。特に、母材として PA6 樹脂を用いた CF/PA6 コンポジットについては、樹脂のガラス転移温度を境に力学特性が大きく低下することが分かった。本章では、これらの湿熱の影響を弱化すべく、サンドイッチ構造 CFRTTP を提案する。サンドイッチ構造材料とは引っ張りや圧縮に強い表面材で、せん断性のある軽量のコア材（心材）をはさんで、一体構造としたもので、大きな曲げ剛性も得られる軽構造として航空機の床板、外板、フラップなどに多用されている[97]。表面材としては、ふつうアルミニウム合金が多いが、最近では FRP（強化プラスチック）やチタン合金を使っているものもある[98,99]。コア材としてはハニカム、バルサ、発泡材、スプリングバック材があるが、現在ではハニカム材が主流を占めている[100-102]。本検討においては、表面材として、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）を使用した一方向 CFRTTP を用いる。CF/PPS 材は引っ張りや圧縮に強いだけでなく、PPS は結晶性樹脂で耐熱性（連続使用温度 220°C程度）が高く、機械的強度、剛性、難燃性、耐薬品性、電気特性および寸法安定性に優れている。特に疎水性の樹脂であることから極めて低い吸水・吸湿性を示す材料であるため、CF/PA6 コンポジットに対する湿熱の影響を弱化効果が期待できる。弱化効果については、力学特性の温度依存性を求めて評価した。

具体的には、はじめに材料の成形性を評価した。成形性については表面材とコア材の接着性に着目して一体成形の可能性を検討した。次に、吸水試験を用いて、サンドイッチ構

造 CFRTP の吸水特性を評価して、耐湿性を議論した。また、静的3点曲げ試験を用いて各温度にて、曲げ弾性率、曲げ強度を求めて耐熱性を評価した。

4.2. 成形可能性および表面材の厚さに関する検討

4.2.1. 材料

本研究で用いたサンドイッチ構造 CFRTP は CF/PPS シートと CPT によって構成されている。CF/PPS シートは、福井県工業技術センターの空気開繊技術[75-78]により炭素繊維トウを開繊して作られた CF/PPS の薄層 UD プリプレグシートである。空気開繊技術とは空気流を利用して炭素繊維トウを薄く広げる「開繊」技術のことで、開繊した炭素繊維を厚さ 20 μm の PPS フィルムに熱融着し、UD プリプレグシートが作製され、シート厚さは 44 μm 、繊維体積含有率は 55%程度である。

PPS とはポリフェニレンサルファイド樹脂を指す。PPS は、ベンゼン環と硫黄原子が交互に結合した単純な直鎖状構造を持つ、結晶性の熱可塑性樹脂に属する合成樹脂である。繊維・フィルム成形用を除けば、ほとんどの使用例においてフィラー強化グレードが用いられている。特徴として結晶性樹脂で耐熱性（連続使用温度 220°C程度）が高く、機械的強度、剛性、難燃性、耐薬品性、電気特性および寸法安定性に優れている。特に疎水性の樹脂であることから極めて低い吸水・吸湿性を示す[103]。スーパーエンジニアリングプラスチックとして、高性能を求め分野において使用されている。しかしながら、高い素材コストにより（Table 4-1 を参照）、量産製品への適用は程遠いのが現状である。そこで本研究ではコア材に安価な CPT を使用したサンドイッチ構造 CFRTP に提案することで PPS の量産製品への適用と耐環境性が優れた CFRTP の提案を試みる。

上述のように優れた力学特性と耐環境性を実現するためには、まず、性能評価に先立って成形可能性を検討したい。

Table 4-1 各素材の単価

	値段
Carbon fiber	3500 円/kg
PA6	300 円/kg
PPS	1000 円/kg

4.2.2. 材料成形方法

成形可能性評価として、一体成形と接着剤成形を行ったサンドイッチ構造 CF RTP について、静的3点曲げ試験を用いて力学特性の比較を行った。

一体成形については、CTTの薄層UDプリプレグシートと同様の作成方法にて作成したCF/PPSシートをハンドプレス成形を用いて予備含浸を行った。予備含浸は310℃に加熱したプレス機に2枚のCF/PPSシートをテフロンシートに挟み投入し、無圧状態で1分30秒を加熱する。その後、0.1 MPaまで加圧して1分間保持した後、成形機から取り出し自然冷却を行う。薄層UDプリプレグシートは生産段階において、生産効率の向上の観点から、半含浸状態で生産しているため、加熱加圧による含浸を必要とする。含浸したCF/PPSシートを表面材とし、コア材にはCPTシートを用いて必要重量分重ね、255℃に予熱した250 mm × 125 mmの金型に投入、Fig. 4-1に示す2段階プロセスでプレス成形を行うことにより、所望の板厚のサンドイッチ構造CF RTPを作製した。ステップ1において、2.3.2にて述べたCPTの成形プロセスと同様に成形を行う。この工程はCPTの成形を目的とする。ステップ2においては、温度をPPSの融点まで上昇させることでPPSを融解し、表層とコア材の接着を試みた。なお、PA6は温度の上昇に伴い粘度が低下して流動性を持つため、PA6の流失を防止としてステップ2において圧力を2.5 MPaとした。プレス成形には複動加熱冷却自動プレス機（Pinette Emidecau Industries社製、最大出力30 ton）を用いた。

接着剤成形について、含浸したCF/PPSシートを表層材料、2.2.2に述べた成形プロセスで成形したCPTをコア材として、エポキシ樹脂を用いて接着した。接着の固化を向上するため、ハンドプレス成形機を用いて30℃、0.5 MPaの条件において24時間保持した。

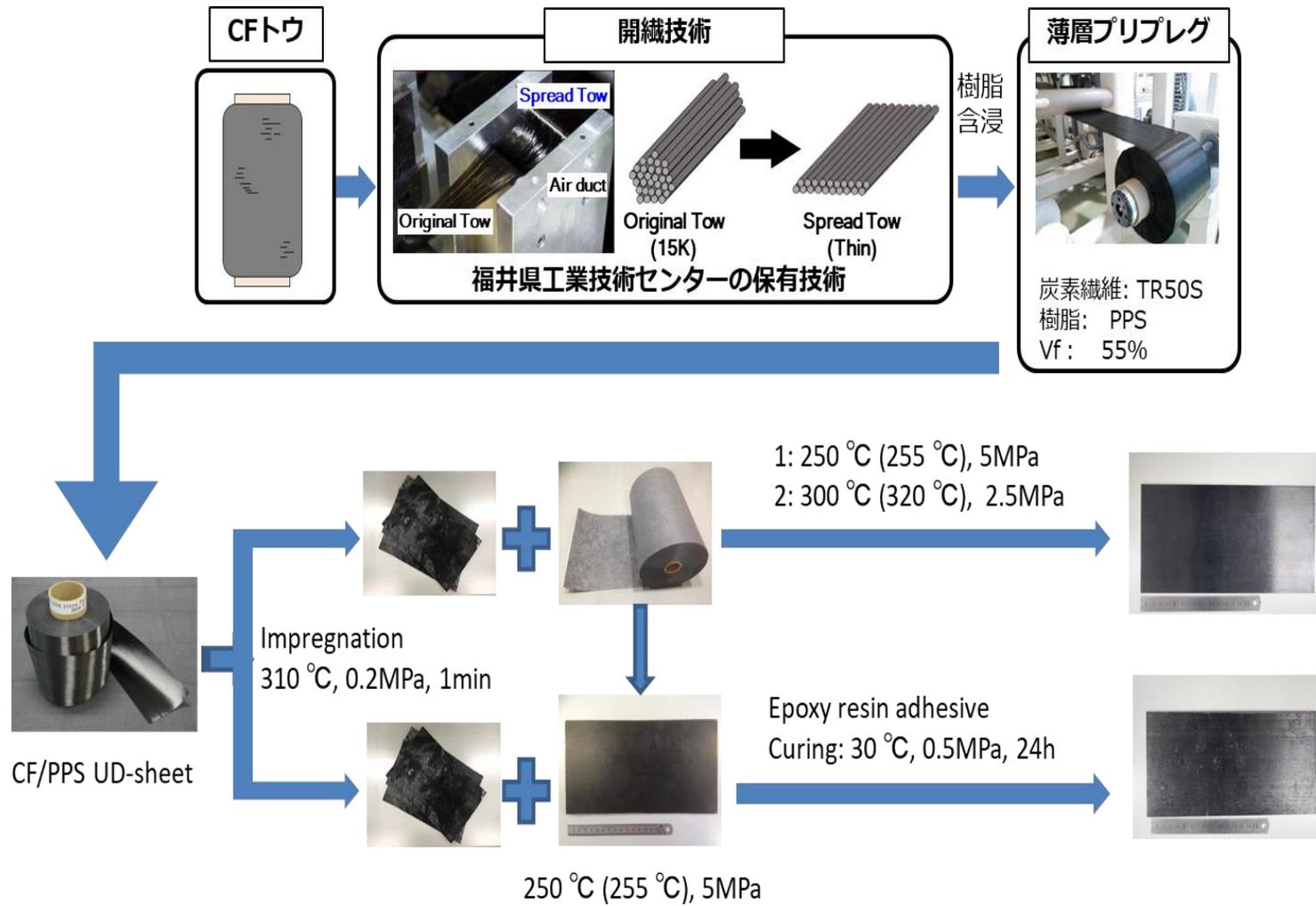


Fig. 4-1 サンドイッチ構造 CFRTP の作成工程の模式図 (開織工程の写真は文献[75]のものを使用)

4.2.3. 吸水試験

浸水前、試験片が十分乾燥されたことを確認するため、24時間毎に乾燥機から取り出し質量を計測し、0.001%の精度で質量変化が確認されなくなるまで乾燥させた。その後、それら試験片を水が充分に入った適当な容器に一定時間つけておき質量変化を測定した。試験片同士が極力重ならないよう、網を使用することで試験片表面すべてが水と接するよう配置した。容器は恒温槽内（Drying Oven Kosumosu, ISUZU,）にて水温 20°C を 1 週間保ち。なお、水温は、エイジング剤の劣化を抑制するため、20°C とした。一定時間経過後、水から取り出した試験片を乾いた布を用いて表面の余分な水分を拭き取り、試験片の質量を計測し、(4-1)の式で求められる質量変化率の変化を測定した。

$$C = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (4-1)$$

ここで、C: 質量変化率[%] , m: 質量[g], m₀: 初期質量[g]である。

試験片については、異なる表面材の厚さを有する 2 種類、コーティングを実施した 2 種類、比較対象材料 CF/PPS と CPT の計 6 種の試験片を準備した。Table 4-2 にそれらの試験片をまとめる。なお、コーティングに関しては、防水コーティング剤である酢酸ポリメチルペンテンを使用した。

Table 4-2 各試験片における CF/PPS の枚およびコーティング状態

試験片種類と厚さ		CF/PPS 枚数
2-layer*	88 μm	4
allcoating	88 μm	4
CF/PPS	2 mm	45
6-layer*	264 μm	12
6-layer(non) **	264 μm	12
CPT	0	0

*: 前の数字はシートの枚数を指す。

** : エッジコーティングを実施していない試験片を指す。

4.2.4. 吸水試験結果および考察

Fig. 4-2 に 1 週間における各質量変化率をモニタリングした結果を示す。CF/PPS はほぼ質量変化しない。すなわち、高い疎水特性を示すことがわかる。CPT, 2-layer および 6-layer

の比較結果より、表面材の厚さが厚いほど疎水特性を示すことがわかる。また、カットエッジコーティングの有無により、質量変化率が大きく異なり、カットエッジコーティング無しの試験片については吸水率と吸水挙動が CPT に近似した傾向を示す。これは試験片のサーフェイスは PPS に追われているものの、吸水要因となる PA6 がカットエッジにより直接に水に露出していることに起因すると考えられる。全体コーティングを実施した試験片と 6-layer はほぼ同様な吸水率と吸水挙動を示す。以上の結果より、CF/PPS を使用して防水効果を得るには表面材の厚さを 264 μm 以上、カットエッジコーティングが必要であるとされる。

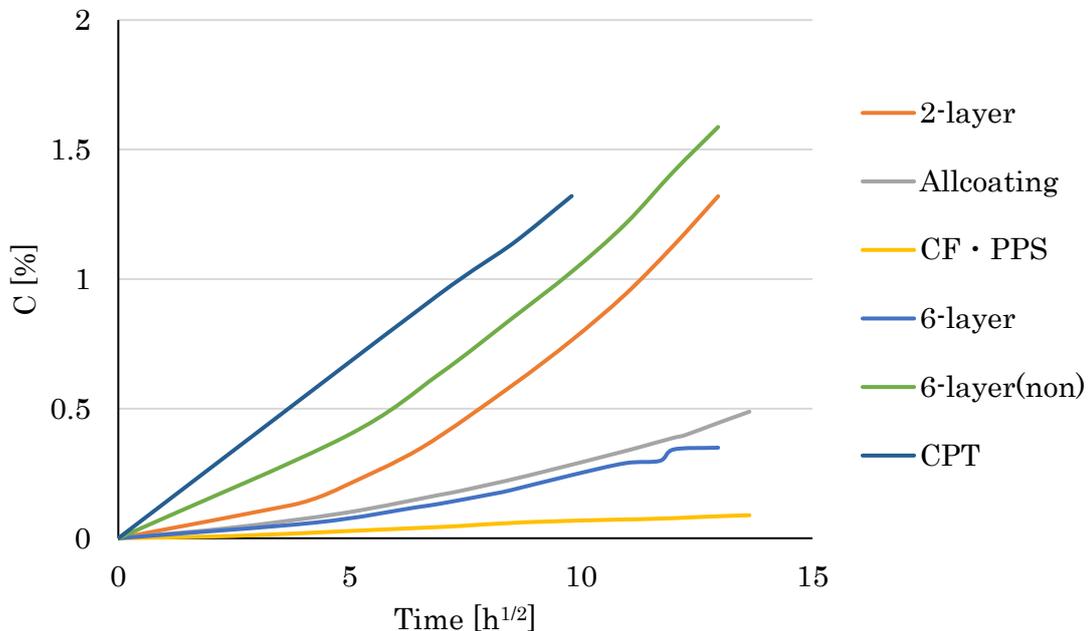


Fig. 4-2 各試験片における吸水率と時間の関係線図。

4.2.5. 曲げ試験

一体成形と接着剤成形の 2 種類の試験片を用意し、3 点曲げ試験を行った。曲げ試験は、万能試験機 (AUTOGRAPH AGX-100, 島津製作所) を用いて行った。JIS K7017[91], JIS K 7074[92]に準じて、クロスヘッドスピードは 1 mm/min とした。また、連続繊維強化熱可塑性プラスチックの材料の場合、支点間距離と試験片厚さの比は 16:1 と定められているため、試験片厚さを 3mm, 支点間距離を 48 mm とした。環境・試験片温度は常温下 (20 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$) で試験を行った。試験におけるセッティングの模式図を Fig. 4-3 に示す。

評価は試験結果により、曲げ弾性率、曲げ強度を求めた。曲げ弾性率は、曲げ応力-曲げひずみ線図上の2点間（ひずみ0.15%から0.35%）の曲線を直線回帰することにより求めた。Fig. 4-3に3点曲げ試験におけるセッティングの模式図を示す。

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \varepsilon = \frac{600hS}{L^2} \quad (4-2)$$

ここで、 σ_f ：曲げ応力[MPa]、 F ：荷重[N]、 L ：支点間距離[mm]、 h ：試験片の厚さ[mm]、 b ：試験片の幅[mm]、 S ：中央点でのたわみ[mm]、 ε ：ひずみ[%]である。

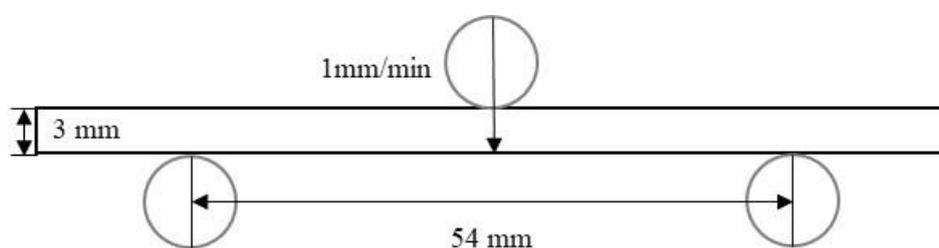


Fig. 4-3 3点曲げ試験におけるセッティング。

4.2.6. 曲げ特性および考察

Fig. 4-4 応力-ひずみ線図の比較結果を示す。破断面観察の結果を Fig. 4-5 に示す。曲げ弾性率、曲げ強度の比較結果を Fig. 4-6 に示す。

曲げ弾性率および曲げ強度について、一体成形によって得た試験片と接着剤成形により得た試験片と同様な値を示している。また、Fig. 4-5 に示す破断面クロスセクション観察からも差がないことが確認できる。したがって、一体成形により、高い層間界面接着性を有するサンドイッチ構造 CFRTP の作成が可能であると言える。

また、表面材の厚さと曲げ剛性の関係性を数理モデルより求めた。一般的に曲げ剛性は式 (4-3) によって求められる。

$$(EI) = E \frac{1}{12} bh^3 \quad (4-3)$$

ここで、 E は弾性率、 I は断面二次モーメント、 b は試験片の幅、 h は試験片厚さである。

サンドイッチ構造 CFRTP については、コア材のせん断剛性により異なる理論式を用いて求められる。本研究で用いた試験片はコア材のせん断剛性が十分大きいケースであるため、オイラー・ベルヌーイの仮定がサンドイッチ全体に成り立つと考えられる。したがって、以下の式 (4-4) より求められる。

$$(EI) = \frac{b}{12} \{E_{core}(h - 2t)^3 + E_{skin}[h^3 - (h - 2t)^3]\} \quad (4-4)$$

ここで、 E は弾性率 (E_{skin} は表面材, E_{core} はコア材), I は断面二次モーメント, b は試験片の幅, h は試験片厚さである. Table 4-3 に計算に用いたパラメータを示す. なお, 数値計算においては表面材の CF/PPS は温度依存性を示さないと仮定した. また, コア材の弾性率については, 第 3 章で得た CPT の曲げ弾性率を用い, CF/PPS は複合則より計算した値を用いた.

表面材の枚数と曲げ剛性の関係を Fig. 4-7 に示す. サンドイッチ構造材料において, 曲げ剛性は表面材の弾性率および厚さに依存する. したがって, 表面材の厚さが厚くなるに伴い, 曲げ剛性が大きくなる. Fig. 4-8 に示す 20°C の曲げ剛性を基準してノーマライズした結果より, 表面材の枚数が増加するに伴い, 125°C における保持率が大きくなる. 特に, 表面材に上下 8 枚ずつ使用した試験片に関しては 95% の曲げ剛性を維持している. PPS の力学特性も温度依存性を示すことを考慮すると, 10 枚, すなわち 0.5 mm の厚さは必要と考えられる. 以上のことから, 吸水試験結果と曲げ特性を考慮して, 以降の検討においては, 試験片を 0.5 mm 厚さの CF/PPS を用いた.

Table 4-3 曲げ剛性の計算に用いたパラメータ.

材料	弾性率 [GPa]
CF/PPS	128
CPT	3 章結果を参照

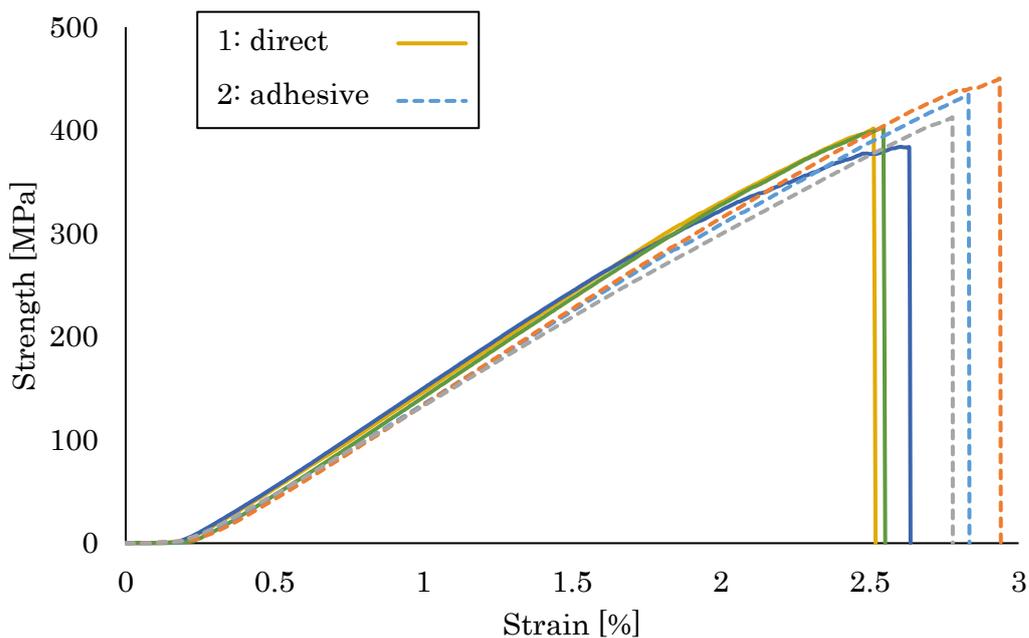


Fig. 4-4 2種類の成形方法における3点曲げ応力ひずみ線図の比較

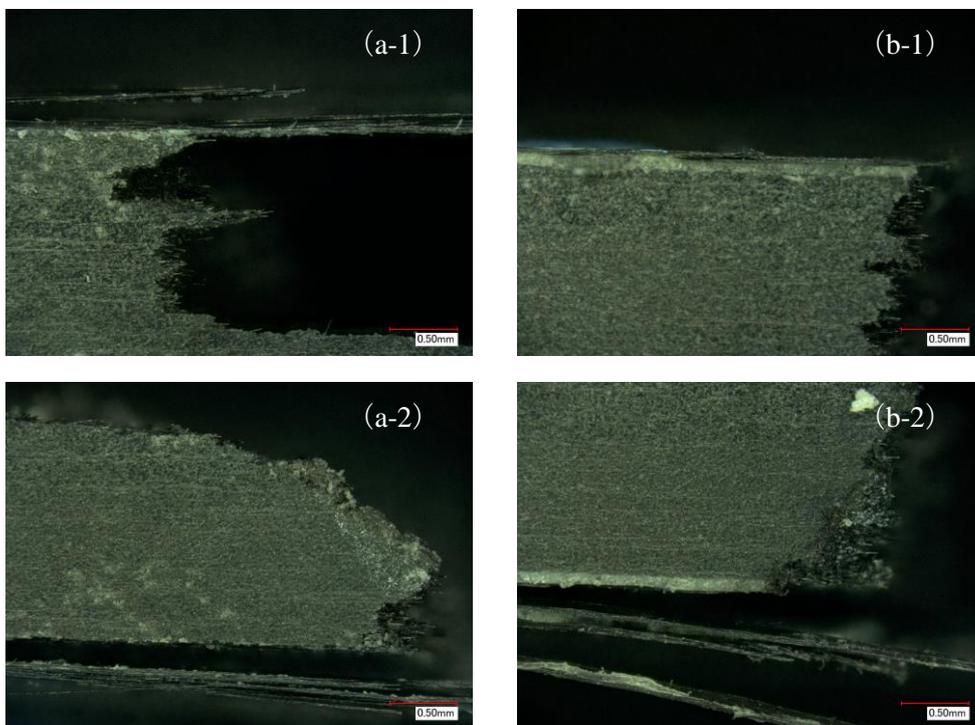


Fig. 4-5 破断面クロスセクション観察: a: 一体成形, b: 接着, 1: 圧縮側, 2: 引張側

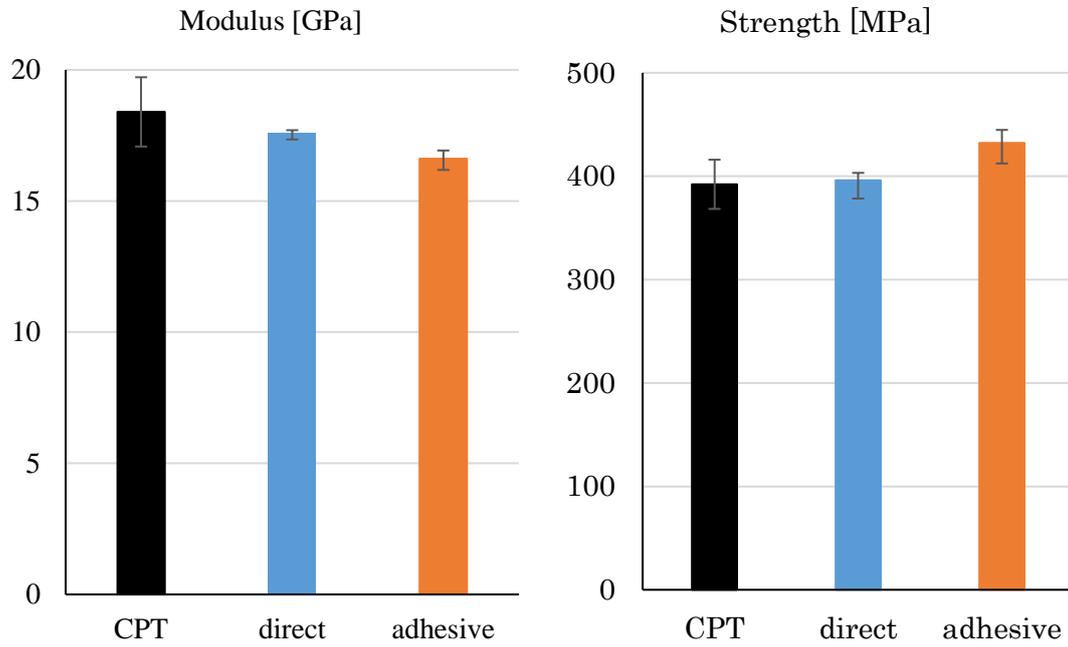


Fig. 4-6 2種類の成形方法における曲げ特性の比較；左：曲げ弾性率，右：曲げ強度

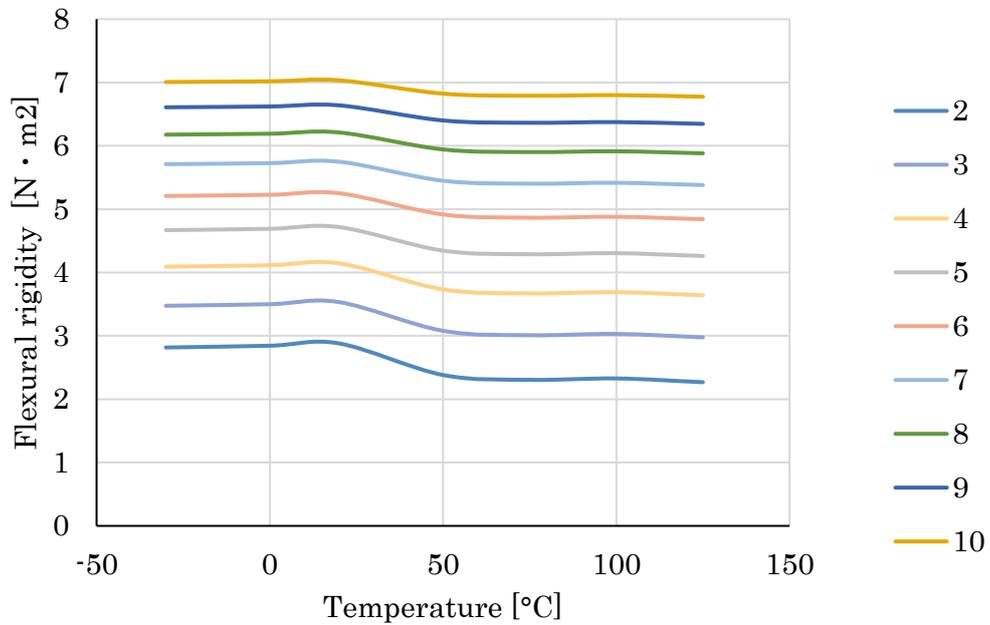


Fig. 4-7 表面材の枚数と曲げ剛性の関係

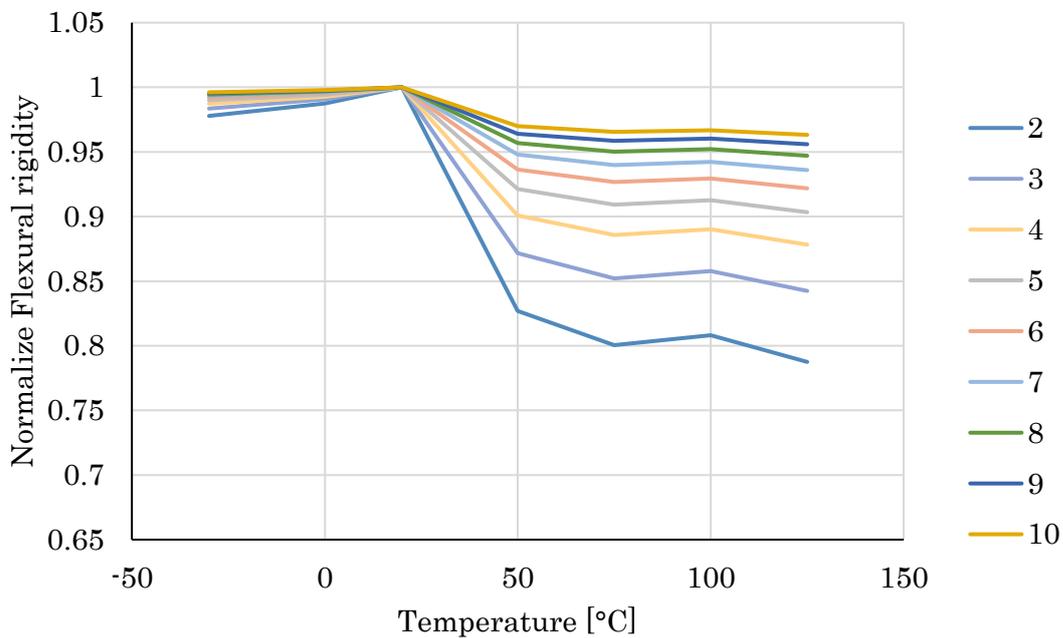


Fig. 4-8 各表面材の枚数における 20°Cの曲げ剛性を基準として各温度における曲げ剛性をノーマライズした結果

4.3. 材料および試験条件

4.3.1. 材料

一体成形については、CTTの薄層UDプリプレグシートと同様の作成方法にて作成したCF/PPSシートをハンドプレス成形を用いて予備含浸を行った。予備含浸は310°Cに加熱したプレス機に10枚のCF/PPSシートをポリイミドシートに挟み投入し、無圧状態で10分を加熱する。その後、5MPaまで加圧して10分間保持した後、室温まで冷却を行う。薄層UDプリプレグシートは生産段階において、生産効率を向上するため、半含浸状態である。したがって、加熱加圧の必要があるの加えて、10枚プリプレグシートを使用していることから、比較的長い加熱時間、高い圧縮圧を使用した。含浸したCF/PPSシートを表面材とし、コア材にはCPTシートを用いて必要重量分重ね、255°Cに予熱した250mm×125mmの金型に投入し、Fig. 4-1に示す2段階プロセスでプレス成形を行うことにより、所望の板厚のサンドイッチ構造CFRTPを作製した。ステップ1において、2.2.2にて述べたCPTの成形プロセスと同様にしCPTの成形を目的とする。ステップ2においては、温度をPPSの融点まで上昇させることでPPSを融解し、表面材とコア材の接着を実現した。なお、PA6は温度の上昇に伴い粘度が低下して流動性を持つため、PA6の流失を防止としてステップ2にて圧力を2.5MPaとした。プレス成形には複動加熱冷却自動プレス機（Pinette Emidecau Industries社製、最大出力30ton）を用いた。

4.3.2. 吸水試験

浸水前、試験片が十分乾燥されたことを確認するため、24時間毎に乾燥機から取り出し質量を計測し、0.001%の精度で質量変化が確認されなくなるまで乾燥させた。その後、試験片のカットエッジ面をPMPコーティング材を用いてコーティングを実施し、24時間室温に密封容器にてコーティング材の固化を実施した。それら試験片を水が充分に入った適当な容器に一定時間つけておき質量変化を測定した。試験片同士が極力重ならないよう、また、網を使用することで試験片表面すべてが水と接するよう配置した。容器は恒温槽内（Drying Oven Kosumosu, ISUZU）にて水温20°Cを保ち放置した。

一定時間経過後、水から取り出した試験片を乾いた布を用いて表面の余分な水分を拭き取り、試験片の質量を計測し、(4-5)の式で求められる質量変化率を測定した。

$$C = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (4-5)$$

ここで、 C : 質量変化率[%] , m : 質量[g] , m_0 : 初期質量[g]である。また、2章と同様に Fickian diffusion model を用いて水の拡散挙動を検証した。なお、拡散係数は厚さ方向、幅方向、長さ方向の3種類を求めた。

4.3.3. 曲げ試験

曲げ試験は、万能試験機 (AUTOGRAPH GX-100, 島津製作所,) を用いて行った。JIS K7017[91], JIS K 7074[92]に準じて、クロスヘッドスピードは1 mm/minとした。また、連続繊維強化熱可塑性プラスチックの材料の場合、支点間距離と試験片厚さの比は16:1と定められているため、試験片厚さを3 mm, 支点間距離を48 mmとした。実験温度は-30, 20, 75 および 125°Cとした。試験におけるセッティングの模式図を Fig. 4-9 に示す。

評価は試験結果により、曲げ弾性率、曲げ強度を求めた。曲げ弾性率は、曲げ応力-曲げひずみ線図上の2点間 (ひずみ 0.15%から 0.35%) の曲線を直線回帰することにより求めた。

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \varepsilon = \frac{600hS}{L^2} \quad (4-6)$$

ここで、 σ_f : 曲げ応力[MPa], F : 荷重[N], L : 支点間距離[mm], h : 試験片の厚さ[mm], b : 試験片の幅[mm], S : 中央点でのたわみ[mm], ε : ひずみ[%]である。

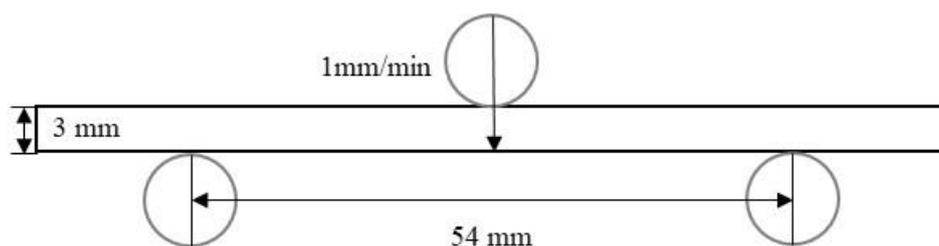


Fig. 4-9 3点曲げ試験におけるセッティング

4.4. 結果および考察

4.4.1. 吸水試験

サンドイッチ構造 CFRTP の質量変化率と時間の関係をプロットした図を Fig. 4-10 に示す。また、サンドイッチ構造 CFRTP の吸水特性を Table 4-4 をまとめた。

サンドイッチ構造 CFRTP の質量変化率は 100 時間まで徐々に増加した後、400 時間まで急激に増加する。また、400 時間徐々に増加し、飽和状態を迎える。その飽和状態の質量変化率は 6.2%程度に達する。その値は 4.2.4 の全体コーティング試験片の質量変化率を加味して考慮すると、第 2 章における CPT の質量変化率と同程度の変化率である。これは、初期段階において、カットエッジコーティングにより、吸水が抑制されるが、100 時間以降コーティング材の防水効果が失われ急激に吸水した後コア材の最大質量変化率に達したと予測される。

拡散理論による質量変化率の計算値は拡散厚さに関わらず、同様な増加傾向を示す。また、実験値と異なり、初期段階において、急激に吸水した後ほぼ横ばいする。その飽和値は 4%であり、実験値より低い。したがって、サンドイッチ構造 CFRTP の質量変化率は Fick's 拡散理論より、説明することできない。

以上の結果より、サンドイッチ構造 CFRTP は、表面材とエッジコーティングにより、一定の防水効果を発揮するが、コーティングの使用壽命に大きく影響されることがわかった。

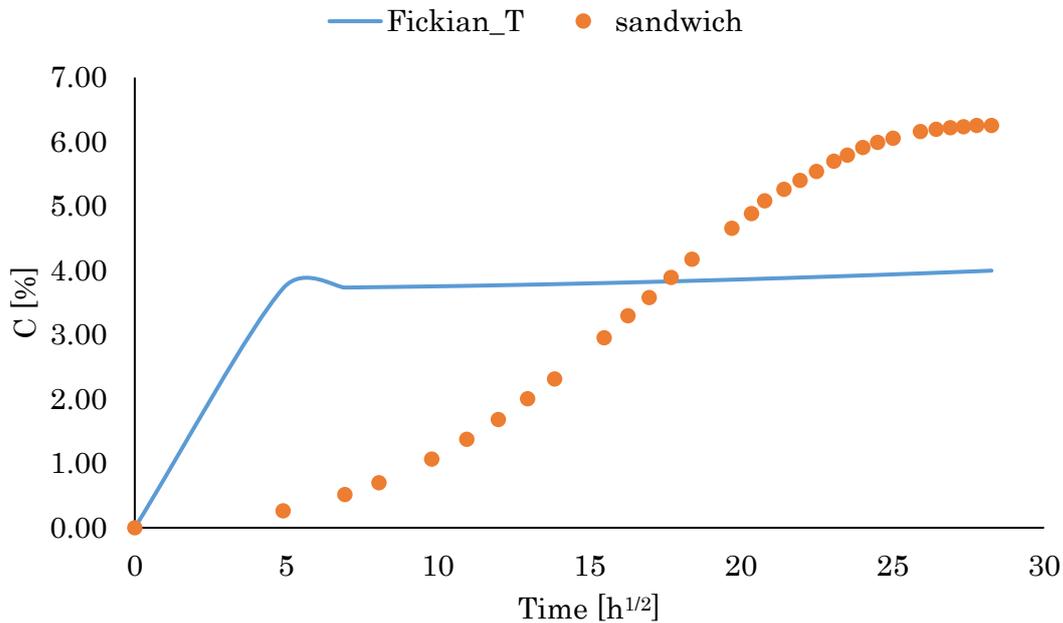


Fig. 4-10 サンドイッチ構造 CFRTP の質量変化率と時間のプロット図

Table 4-4 サンドイッチ構造 CFRTP の吸水特性

C [%]	6.20
D [10 ⁻¹⁰ m ² /h]	1.34

4.4.2. 曲げ特性

Fig. 4-11 に各温度における応力—ひずみ線図を示す。Fig. 4-12 に破断面におけるクロスセクション観察結果を示す。また、曲げ弾性率、曲げ強度を Fig. 4-13 と 4-14 に示す。

各温度において、初期破壊は圧縮側の圧縮破壊である。その後、クラックは厚さ方向に進展する共に表面材とコア材の層間界面へと進展する。-30℃と 20℃において、層間はく離が上下両方に起こる反面、75℃と 125℃では、引張側だけ層間はく離が発生する。これは、低温においては、層間界面を形成する樹脂が高い剛性を持ちかつ脆性特性を示すことから、初期破壊後、層間に生じるクラックが上下両方の層間において、一気に進展することによって考えられる。反面、高温では、剛性を失う共に延性特性を示すことにより、初期破壊後、応力が集中する引張側クラックが生じ、容易に進展することに寄与されると推測される。また、-30℃と 20℃において、コア材が完全破断する一方で 75℃と 125℃では、微小な破壊が生じる。これは、CPT の破断挙動と同様な傾向を示す。

曲げ弾性率については、表面材に弾性率の高い一方向 CF/PPS を使用していることにより、20°Cにおいて 56 GPa 程度を示し、複合則より、表面材の曲げ弾性率およびその体積割合にコア材の曲げ弾性率およびその体積割合を足した値と同等な値を示す。また、温度の上昇と共に曲げ弾性率は低下する傾向を示す。これは表面材およびコア材の温度依存性に起因すると考えられる。

曲げ強度に関しては、温度の上昇に伴い、線形的に低下する傾向を示す。応力-ひずみ線図に示すように、初期破壊まで応力は線形的に増加して圧縮破壊後を急激な低下する。したがって、初期破壊直前に最大応力を迎える。すなわち、表面材の圧縮破壊強度が曲げ強度である。

20°Cの曲げ特性を基準としてノーマライズした結果を Fig. 4-15 に示す。曲げ弾性率については、CPT 単体では 75°Cより 50%まで低下するに対して、サンドイッチ構造 CFRTP では 75°Cでは 80%，125°Cでは 65%を維持している。曲げ強度については、CPT 単体の 75°Cでは 60%，125°Cでは 48%に対してサンドイッチ構造 CFRTP では 75°Cでは 70%，125°Cでは 50%を維持している。PPS のガラス転移温度 (95°C) 以下である 75°Cでは比較的低い低下率を示す反面、125°Cでは大きく低下する。特に、曲げ強度に関しては、CPT と同等な低下率を示す。これは PPS 樹脂について 3 章で述べた PA6 の力学特性と同様にガラス転移温度以降大きく低下することに起因すると推測される。したがって、表面材である PPS のガラス転移温度以下では比較的高い耐熱性を示すと考えられる。

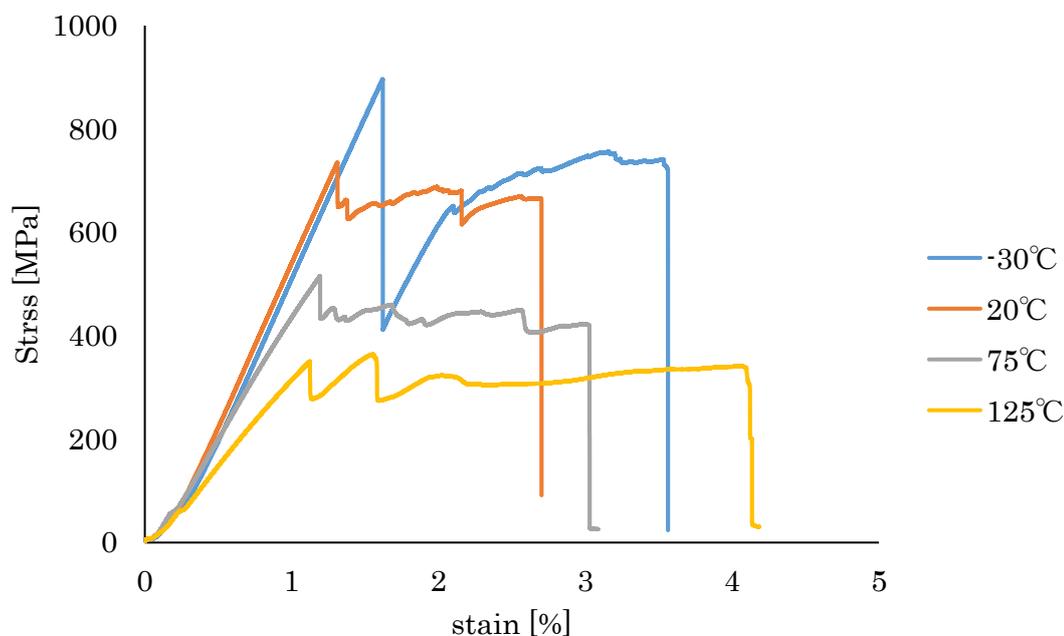


Fig. 4-11 サンドイッチ構造 CFRTP の 3 点曲げ試験における応力ひずみ線図

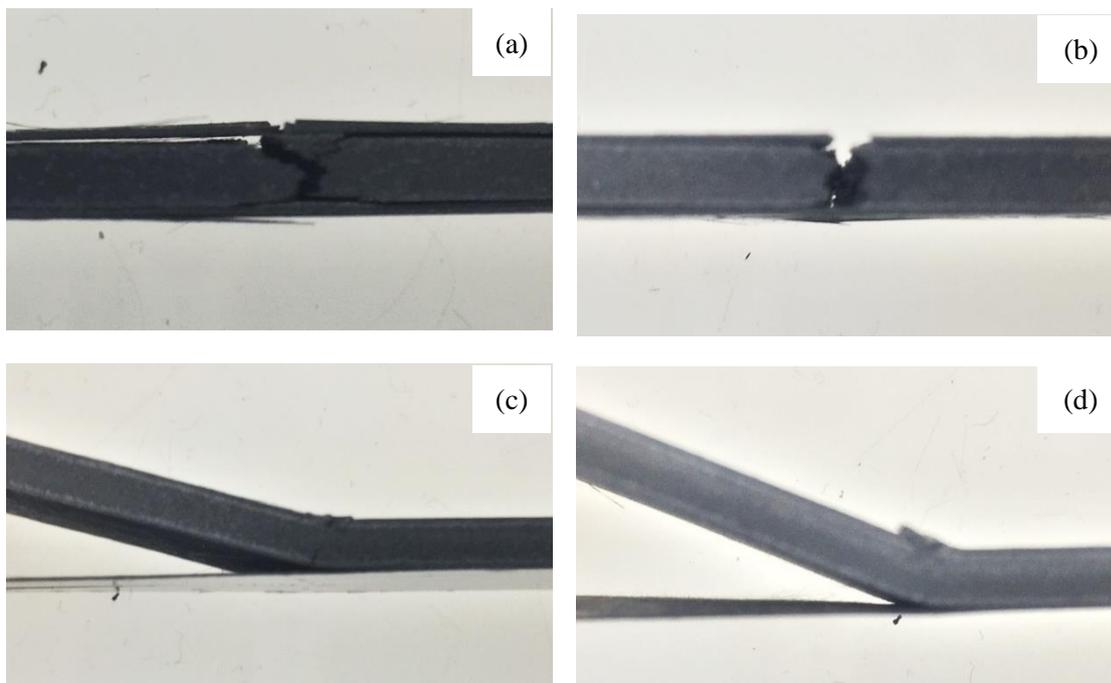


Fig. 4-12 破断面におけるクロスセクション観察 ; (a): -30 °C, (b): 20 °C, (c): 75 °C, (d): 125 °C

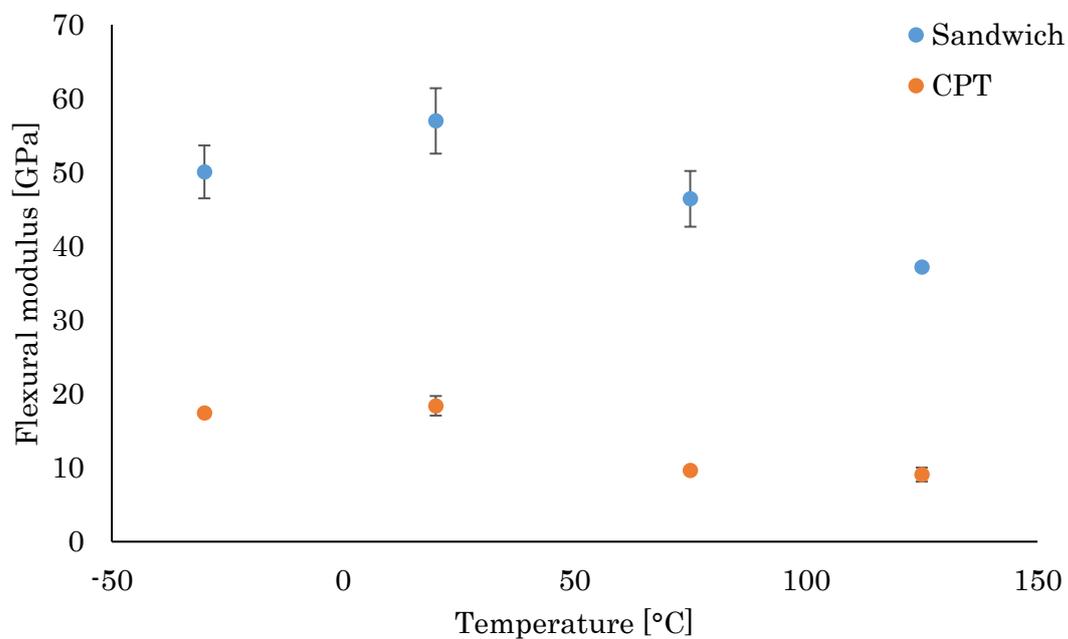


Fig. 4-13 サンドイッチ構造 CFRTP の曲げ弾性率の温度依存性

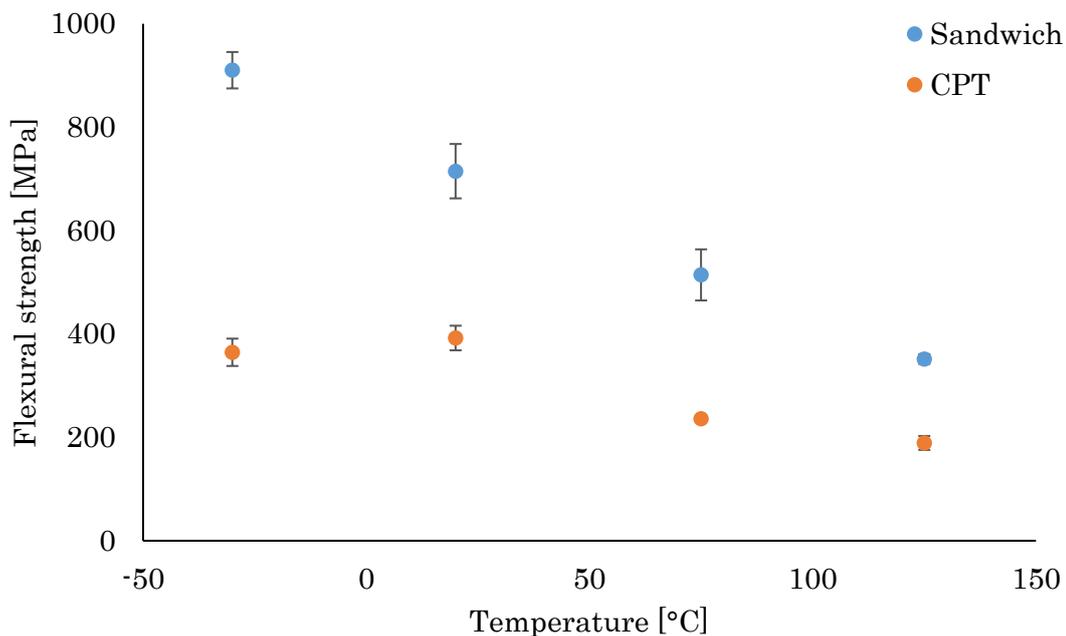


Fig. 4-14 サンドイッチ構造 CFRTP の曲げ強度の温度依存性

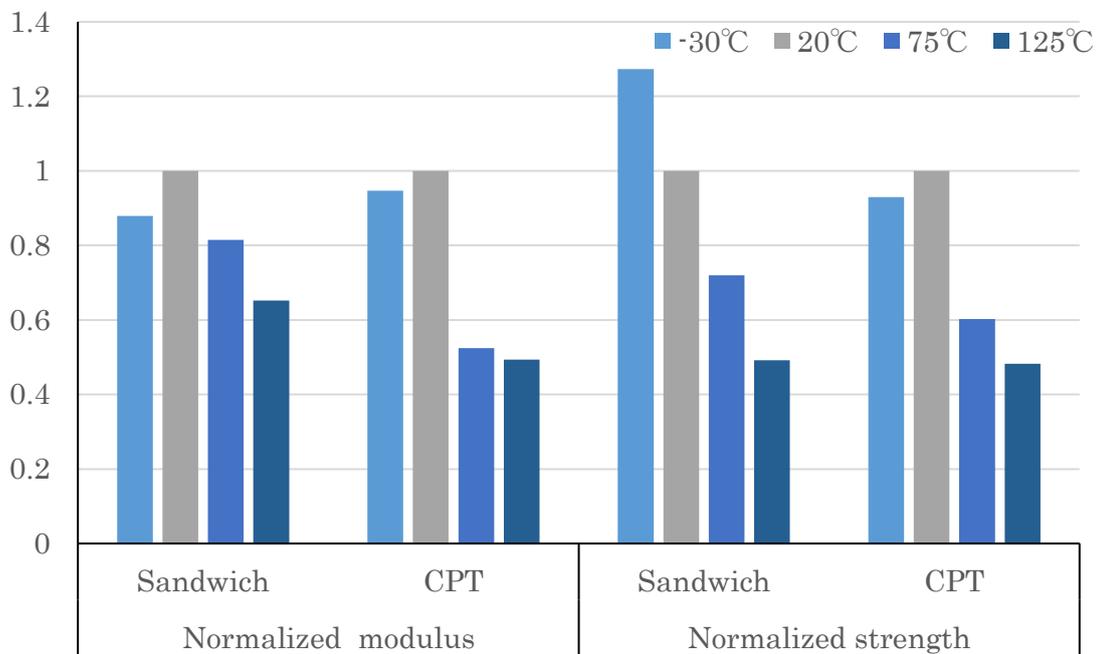


Fig. 4-15 20 °Cの曲げ特性を基準として各温度における曲げ特性をノーマライズした結果

4.5. 結 言

本章では CF/PA6 コンポジットに及ぼす湿熱の影響を弱化すべく、サンドイッチ構造 CFRTP を提案した。はじめに材料の成形性を評価した。成形性については表面材とコア材に着目して一体成形可能性を検討した。次に、吸水試験を用いて、サンドイッチ構造 CFRTP の吸水特性を評価して、耐湿性を議論した。また、静的3点曲げ試験を用いて各温度にて、曲げ弾性率、曲げ強度を求めて耐熱性を評価した。以下に得られた知見をまとめる。

◆ 一体成形可能性の検討より

一体成形により作成したサンドイッチ構造 CFRTP は、接着より作成したサンドイッチ構造 CFRTP と同様な力学特性および破壊挙動を示す。したがって、一体成形により接着剤を用いた複合材料と同様な表面材とコア材の界面接着性を有し、サンドイッチ構造 CFRTP は一体成形が可能である。

◆ 防水防熱効果の検討より

吸水試験より、サンドイッチ構造 CFRTP は一定の防水効果を有するが、吸水率はカットエッジコーティングにコーティング剤の使用壽命に大きく影響される。防熱効果については、PPS のガラス転移温度以下において、比較的高い耐熱性を示す。

以上に得られた結果より、CF/PPS シートを使用したサンドイッチ CFRTP に関して一定の防水防熱効果を確認した。しかし、今後、表面材に用いた CF/PPS の力学特性の温度依存性、力学特性予測モデルの構築、エッジコーティングの効果などの関して更なる検討が必要である。

第5章

総括

本論文は、今後 CFRP をさらに多く量産型製品の適用していくにあたり、優れた力学特性・高速成形性・成形流動性を兼ね備えた材料として期待されている不連続繊維強化熱可塑性樹脂である DCFTP が、屋外アプリケーションへ適用における使用環境の影響、すなわち力学特性に及ぼす湿熱の影響の解明といった課題を抱えている現状に対し、その課題解決に向けて吸水特性、力学特性の温度依存性、湿熱の影響に弱化に関して明らかにして工学的基礎知見を提供することを主旨として行った研究内容をまとめたものである。各章の具体的な成果はそれぞれの結言などに詳しく記載してあるので、以下では各章の概要とその主要な成果に焦点を絞った総括を行う。

- 2 種類の DCFTP (CTT, CPT) の吸水特性について明らかにした。吸水率は樹脂体積含有率に依存するが、CTT のようにテープを面内にランダムに積層した ROS 構造はモノフィラメント強化材料のモフォロジより耐吸水性ポテンシャルを有することが示唆された。また、吸水により DCFTP の力学特性は低下するが、これは PA6 の力学特性の低下に起因することが示唆された。(第 2 章)
- 2 種類の DCFTP (CTT, CPT) の力学特性に及ぼす湿熱の影響を明らかにした。DCFTP (CTT, CPT) の力学特性は温度依存性を示し、温度の上昇に伴い、力学特性は低下する傾向を示す。その低下傾向は、複合材料に用いた PA6 の力学特性の温度依存性に寄与されることが示唆された。また、樹脂のガラス転移温度以上の温度領域において、急激な低下を示す。樹脂における弾性率の温度依存性を知ることにより、ティモシェンコ理論式を用いて DCFTP の曲げ弾性率を予測可能であることが示唆された。(第 3 章)

- サンドイッチ構造 CFRTP を提案し, DCFRTP に及ぼす湿熱の影響の弱化を試みた. 高い耐水耐熱の特性であるスーパーエンジニアリングプラスチックである PPS 樹脂を母材とした CF/PPS シートを表面材を用いることより, 一定の防水防熱効果を得られた. それに加えてサンドイッチ構造 CFRTP より, 高コストな素材である CF/PPS シートの量産型製品への適用可能性が示唆された. (第 4 章)

本研究において行った DCFRTP の力学特性に及ぼす湿熱の影響に関する検討により, DCFRTP の使用における劣化に対して工学的寄与の高い知見が得られた. この成果により, 使用環境に応じて適切な材料選択, 劣化対策処理などを用いて, より効率的な構造部材の軽量化を行い, 高性能かつ信頼性の高いものづくりを行うための基盤の強化に大きく貢献すると期待される. また, DCFRTP の量産かつ屋外アプリケーションへの適用およびその製品の安全性を担保する上で重要な知見を得ることができた.

今後, DCFRTP を実用化して幅広い分野での環境負荷低減や性能向上を成し遂げていくためには, 炭素繊維自体の価格を下げる技術革新が必要であることは周知の事実であるが, それだけではなく, いかなる形状が成形に適しているか, いかなる指針で部材設計を行うのが効率的な軽量化に繋がるのか, あるいはいかにして連続繊維材や金属等, 他材料とのマルチマテリアル化を実現していくのかなど, 部材を設計し, 生産するフェーズでの研究が求められる. これらの検討が加速することで, DCFRTP の実用化における基盤研究としての本論文の価値もますます高まっていくであろう. 近い将来, DCFRTP で作られた部材が世の中に貢献することを切に願い, 本論文の締めくくりとしたい.

本論文において使用した実験装置

加熱冷却ハンドプレス機



東洋精機 (Mini TEST PRESS-10), 出力: 10 ton, 盤面サイズ: 250×250 mm プラテン加熱冷却,
Max. 300°C

デジタル顕微鏡



キーエンス(VHX-1000)

万能試験機



島津製作所(AUTOGRAPH AGS-Xplus), 容量 : 5 kN /10KN, 負荷方式 : バックラッシュレス
精密ボールねじ駆動によるダイレクト・高精度定速ひずみ制御方式, クロスヘッド速度範
囲 : 0.0001~1000 mm/min.

真空乾燥機



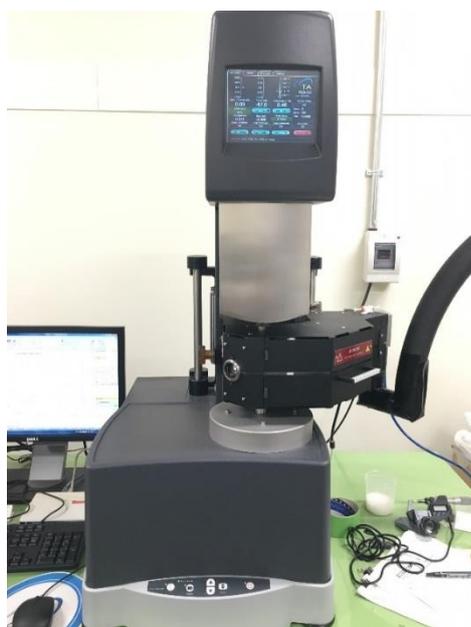
ADVANTEC (真空乾燥機本体 DRV320DA COLD TRAP:DRT140FB), 内寸法 : 290 x 300 x
300 mm, 使用温度 : 50 °C ~ 250 °C, 真空度 : 100 ~ 0.13 kPa

湿式ダイヤモンドカッター



丸東製作所(AC-500CF), 切断能力 :500×500 mm自動送り・戻し機構, エアーシリンダーによるクランプ機

熱分析装置 (DSC)



NETZSCH (独) (DC200F3 Maia), 動的荷重測定範囲 :0.001~35 N 温度範囲 :-150~600 °C 弾性率測定範囲 :10³~3 x 10¹² 歪制御方式

衝撃試験装置



島津製作所 (HITS-P10) 最大衝撃試験力 :10 kN 油圧コントロール式 最高速度 :20 m/s
恒温槽付

加熱冷却自動プレス機



複動加熱冷却自動プレス 出力 :30 ton 盤面サイズ :500 mm 1 プラテン加熱冷却 温度精
度, 200°C :R4.3°C, 400°C :R7.5°C 熱盤 9 分割独立制御 プログラム自動運転

本論文において用いた実験片情報

第2章 吸水試験

	長さ[mm]	幅[mm]	厚さ[mm]	本数
PA6	80	10	2	3
CTT	120	35	3	5
CPT	120	35	3	5

第2章 曲げ試験

	長さ[mm]	幅[mm]	厚さ[mm]	本数[乾燥/吸水]
PA6	40	10	2	3
CTT	120	35	3	6/6
CPT	120	35	3	6/6

第3章 動的粘弾性特性

	長さ[mm]	幅[mm]	厚さ[mm]	本数[乾燥/吸水]
PA6	40	10	2	3/3

第3章 曲げ試験

	長さ[mm]	幅[mm]	厚さ[mm]	本数[乾燥/吸水]
CTT	120	35	3	6/6
CPT	120	35	3	6/6

第3章 衝撃試験

	長さ[mm]	幅[mm]	厚さ[mm]	本数[乾燥/吸水]
CTT	120	35	3	5/5

第4章 吸水試験

	長さ[mm]	幅[mm]	厚さ[mm]	本数
2-layer	35	15	3	3
allcoating	35	15	3	3
CF/PPS	35	15	3	3
6-layer	35	15	3	3
6-layer(non)	35	15	3	3
CPT	35	15	3	3
サンドイッチ構造 CF RTP	35	15	3	3

第4章 衝撃試験

	長さ[mm]	幅[mm]	厚さ[mm]	本数[乾燥/吸水]
サンドイッチ構造 CF RTP	80	15	3	5

参考文献

- [1] 深川敏弘, “ピッチ系炭素繊維の現状と将来”. 第24回複合材料セミナー, 2011.
- [2] “Motor Fan illustrated Vol.61 カーボンの実力”. 三栄書房, (2011).
- [3] 福田博, 邊吾一, 末益博志. “新版 複合材料・技術総覧”. 株式会社産業技術サービスセンター, (2011).
- [4] “だれでも使える FRP –FRP 入門–”. 社団法人強化プラスチック協会, (2002).
- [5] Nagatsuka W, Piao H and Takahashi J. “A novel CF/PMP composite for ultra-lightening application”. *Proceedings of SAMPE 2016 Long Beach*, Long Beach, USA, (2016-5).
- [6] 横関智弘, 小林やよい, 荒井広明, 大谷彰夫, 仲井朝美, 後藤健. “無吸湿熱可塑性樹脂を用いた CFRP の力学的特性評価”. 日本複合材料学会誌, **42**, 5 (2016), pp.163-168.
- [7] 川越誠, 名畑実, 石坂篤幸, 真田和昭. “ポリアミド 6-およびエポキシ-炭素繊維モデル複合系に吸収された水の DSC 解析”. 日本複合材料学会誌, **31**, 5 (2005).
- [8] Tanaka K, Mizuno S, Honda H, Katayama T and Enoki S. “Effect of water absorption on the mechanical properties of carbon fiber/polyamide composites”. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, **7**, (2013), pp.520-529.
- [9] Taktak R, Guerhazi N, Derbeli J and Haddar N. “Effect of hygrothermal aging on the mechanical properties and ductile fracture of polyamide 6: Experimental and numerical approaches”. *Engineering Fracture Mechanics*, **148**, (2015), pp.122-133.
- [10] “Tepex® product families”. BOND LAMINATES ホームページ, <http://bond-laminates.com/en/materials/tepexR-product-families/>
- [11] “TenCate Thermoplastic Composites | Royal Ten Cate Divisions EMEA”. TENCATE ホームページ. <http://www.tencate.com/advancedcomposites/products/thermoplastic/default.aspx>
- [12] 高橋淳. “軽量化に寄与する高分子系複合材料の現状と将来”. 自動車技術, **59**, 11 (2005), pp.17-23.
- [13] Takahashi J, Uzawa K and Matsuo T. “Strategies and technological challenges for realizing lightweight mass production automobile by using CFRTP”. *Proceedings of 12th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE-12)*, Tokyo, Japan, (2011-11).
- [14] “航空機関連データ”. 一般財団法人 日本航空機開発協会ホームページ, <http://www.jadc.jp/data/associate/>
- [15] “事業規模 | ANA グループ企業情報”. ANA グループホームページ, <http://www.ana.co.jp/cp/kibo/main.html>
- [16] “航空機数 | JAL について”. JAL 企業サイト, <http://www.jal.com/ja/outline/aircraft.html>
- [17] “世界生産・販売・保有”. 一般社団法人 日本自動車工業会ホームページ,

- http://www.jama.or.jp/world/world/world_2t1.html (2016-11-06 参照)
- [18] 山下慎一郎, "熱可塑性 CFRP の機能的・力学的性能評価手法に関する研究", 東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻修士論文, (2014).
- [19] "Current Market Outlook 2017-2036". 一般財団法人 日本航空機開発協会 ホームページ, http://www.jadc.jp/files/topics/118_ext_01_en_0.pdf
- [20] 久野正雄. "ボーイング 787 型機の低騒音技術と低燃費技術". 航空環境研究, **16**, (2012), pp.47-52.
- [21] "炭素繊維の航空・宇宙分野への応用事例". 炭素繊維協会ホームページ, <http://www.carbonfiber.gr.jp/field/craft.html>
- [22] "ボーイング 787 定期便就航後, 半年の運航で低燃費と機内快適性が実証されました | プレスリリース". ANA グループホームページ, https://www.ana.co.jp/pr/12_0406/12-035.html
- [23] "HexMC® Materials for Industries". Hexcel ホームページ, <http://www.hexcel.com/products/industries/ihexmc-materials>
- [24] "HexMC® User Guide". Hexcel ホームページ, http://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/HexMC_UserGuide.pdf
- [25] "News 20110926". Hexcel ホームページ, <http://www.hexcel.com/news/market-news/news-20110926>
- [26] Feraboli P, Peisto E, Deleo F, Cleveland T and Stickler PB. "Characterization of discontinuous carbon fiber/epoxy systems for aerospace applications: Part I". *Proceedings of the American Society for Composites 2007-Twenty-Second Technical Conference*, Seattle, USA, (2007-9).
- [27] "トピックス一覧 | トレカ® | TORAY". トレカ®ホームページ, <http://www.torayca.com/news/detail.html?key=32D2D1054D68219E49257FD9001F5AFE>
- [28] "帝人 | ニュース | エアバス社 A350XWB への採用認定について". 帝人ホームページ, http://www.teijin.co.jp/news/2014/jbd140522_33.html
- [29] "Boeing: 787 Dreamliner". Boeing ホームページ, <http://www.boeing.com/commercial/787/>
- [30] "Innovation | A350 XWB by Airbus". Airbus ホームページ, <http://www.a350xwb.com/innovation/>
- [31] "Lamborghini unveils Sesto Elemento carbon fibre concept car". *Materials Today*, <http://www.materialstoday.com/composite-applications/news/lamborghini-unveils-sesto-elemento-carbon-fibre/>
- [32] Feraboli P, Gasco F, Wade B, Maier S, Kwan R, Masini A, DeOto L and Reggiani M. "Lamborghini 'Forged Composite®' technology for the suspension arms of the Sesto Elemento". *Proceedings of the 2nd joint US-Canada conference on composites - American Society for Composites, 26th annual technical conference: Canadian association for composite structures and materials*, Montreal, Canada, (2011-9).

- [33] “Lexus LC500”. Lexus.jp. <https://lexus.jp/models/lc/>
- [34] “BMW i3”. BMW i スペシャルサイト, <http://bmw-i.jp/BMW-i3/>
- [35] “自動車生産の変革：BMW i の生産”. BMW グループホームページ, <https://www.press.bmwgroup.com/japan/article/attachment/T0146806JA/225206> (2016-11-07 参照)
- [36] “BMW i8”. BMW i スペシャルサイト, <http://www.bmw-i.jp/BMW-i8/> (2016-11-07 参照)
- [37] “BMW i8”. BMW グループホームページ, <https://www.press.bmwgroup.com/japan/article/attachment/T0146807JA/225207>
- [38] “BMW 7 Series' Carbon Core more important that you might think”. BMW blog, <http://www.bmwblog.com/2015/09/01/bmw-7-series-carbon-core-more-important-that-you-might-think/>
- [39] “炭素繊維協会”. 炭素繊維協会ホームページ, <http://www.carbonfiber.gr.jp/>
- [40] “Composites Market Report 2016”, http://www.eucia.eu/userfiles/files/20161128_market_report_2016_english.pdf, (2016).
- [41] 一般財団法人 省エネルギーセンター, EDMC/エネルギー・経済統計便覧(2016年版).
- [42] 一般財団法人 次世代自動車振興センター, “電気自動車等販売台数統計” <http://www.cev-pc.or.jp/tokei/hanbai3.html>
- [43] “トヨタ MIRAI”. トヨタ自動車 WEB サイト, <http://toyota.jp/mirai/> (2016-11-07 参照)
- [44] “平成 27 年度 成果報告書 革新炭素繊維基盤技術開発”. 独立行政法人 新エネルギー・産業総合開発機構, (2015).
- [45] Stoeffler, K., Andjelic, S., Legros, N., Roberge, J. and Schougaard, S. B.. “Polyphenylene sulfide (PPS) composites reinforced with recycled carbon fiber”. *Composites Science and Technology*, **84**, (2013) pp. 65-71.
- [46] Wei H., Nagatsuka W., Lee H., Ohsawa I., Sumimoto K., Wan Y. and Takahashi J.. “Mechanical properties of carbon fiber paper reinforced thermoplastics using mixed discontinuous recycled carbon fibers”, *Advanced Composite Materials*, **27**.(2017), pp. 19-34
- [47] “LCM - Processing R& D Meets Manufacturers' Need for Speed - Automotive Process”. Hexion ホームページ, http://www.hexion.com/epoxyphenoliccomposites/automotive/liquid_compression_molding/ (2016-11-08 参照)
- [48] “平成 20 年度～平成 24 年度 成果報告書 サステナブルハイパーコンポジット技術の開発”. 独立行政法人 新エネルギー・産業総合開発機構, (2013).
- [49] Ohori T, Hayashi T and Takahashi J. “FEA using design optimization technique for an application of carbon fiber reinforced thermoplastics to automobile body structure”.

- Proceedings of 20th International Conference on Composite Materials (ICCM-20)*, **1220**, 2, Copenhagen, Denmark, (2015-7), pp.1-10.
- [50] Nakamura T, Wan Y, Wei H, Ohsawa I and Takahashi J. “Investigation of sandwich panel made by CFRTS and CFRTP”. *Proceedings of the 14th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition*, No. 45, Kanazawa, Japan, (2015-12).
- [51] Wan Y, Takahashi J and Ohsawa I. “Investigation about the springback effect on short fiber reinforced thermoplastics”. *Proceedings of 13th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE-13)*, No. 1802, Nagoya, Japan, (2013-11).
- [52] Wan Y and Takahashi J. “Deconsolidation behavior of carbon fiber reinforced thermoplastics”. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **33**, 17 (2014), pp.1613-1624.
- [53] 北関東産官学研究会ホームページ, <http://www.hikalo.jp/index.html>
- [54] Gabrion X., Placet V., Trivaudey F. and Boubakar L.. “ About the thermomechanical behaviour of a carbon fibre reinforced high-temperature thermoplastic composite”, *Composites Part B: Engineering*, **95**, (2016), pp. 386-394.
- [55] Dubary N., Taconet G., Bouvet C. and Vieille B. “ Influence of temperature on the impact behavior and damage tolerance of hybrid woven-ply thermoplastic laminates for aeronautical applications”, *Composite Structures*, **168**, (2017), pp. 663-674.
- [56] Vieille B. and Taleb L. “ About the influence of temperature and matrix ductility on the behavior of carbon woven-ply PPS or epoxy laminates: Notched and unnotched laminates”, *Composites Science and Technology*, **71**, (2011), pp. 998-1007.
- [57] Thomason J.L., Yang L., “Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass–fibre epoxy composites”, *Composites Science and Technology*, **96**, (2014), pp. 7-12,
- [58] Nagatsuka W., Matsuo T., Yano F., Furukawa K. and J. Takahashi. “Formulation about time- and temperature-dependent flexural modulus of discontinuous carbon fiber mat reinforced thermoplastics”. *Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials ICCM-20, Copenhagen, Denmark*, July 19-24 2015.
- [59] Guermazi N., Haddar N., Elleuch K. and Ayedi H.F., “Investigations on the fabrication and the characterization of glass/epoxy, carbon/epoxy and hybrid composites used in the reinforcement and the repair of aeronautic structures”, *Materials & Design*, **56**, (2014), pp. 714-724,
- [60] Joshi Om K. “The effect of moisture on the shear properties of carbon fibre composites”, *Composites*, 14, (1983), pp. 196-200.
- [61] Wang Z., Xian G. and Zhao X. “Effects of hydrothermal aging on carbon fibre/epoxy composites with different interfacial bonding strength ”, *Construction and Building Materials*, **161**, (2018), pp. 634-648,

- [62] Filippo M. D., Alessi S., Pitarresi G., Sabatino M. A., Zucchelli A. and Dispenza C., “Hydrothermal aging of carbon reinforced epoxy laminates with nanofibrous mats as toughening interlayers”, *Polymer Degradation and Stability*, **126**, (2016), pp. 188-195.
- [63] Ray B.C., “Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**, (2006), pp. 111-117.
- [64] Choi H.S, Ahn K.J, Nam J.-D and Chun H.J, “Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **32**, (2001), pp. 709-720.
- [65] Ma C. M. and Yur, S., “Environmental effects on the water absorption and mechanical properties of carbon fiber reinforced PPS and PEEK composites. Part II ”. *Polym Eng Sci*, **31**, (1991): 34-39.
- [66] Ma, C. C. M., Lee, C. L., Chang, M. J., & Tai, N. H. (1992). Hygrothermal behavior of carbon fiber-reinforced poly (ether ether ketone) and poly (phenylene sulfide) composites. I. *Polymer composites*, *13*, (1992), pp. 448-453.
- [67] Kumar S.B., Sridhar I. and Sivashanker S. “Influence of humid environment on the performance of high strength structural carbon fiber composites”, *Materials Science and Engineering: A*, **498**, (2008), pp. 174-178.
- [68] D. Valentin, F. Paray and B. Guetta. “The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced PA6,6 composites: a study of the effect of water absorption on their mechanical properties. *Journal of Materials Science*, **22**, (1987) pp. 36-41.
- [69] K. Tanaka, S. Mizuno, H. Honda, T. Katayama and S. Enoki. “Effect of water absorption on the mechanical properties of carbon fiber/polyamide composites”. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, **7**, (2013), pp. 520-529.
- [70] K. Tanaka, N. Hosoo, T. Katayama, Y. Noguchi and K. Izui. “Effect of temperature on the fiber/matrix interfacial strength of carbon fiber reinforced polyamide model composites”, *Mechanical Engineering Journal*, **3**, (2016), pp. 16-00158
- [71] M. De Monte, E. Moosbrugger and M. Quaresimin. “Influence of temperature and thickness on the off-axis behaviour of short glass fibre reinforced polyamide 6.6 – Quasi-static loading”. *Composites: Part A*, **41**, (2010), pp. 859-871.
- [72] Karsli N. G. and Aytac A., “Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites”, *Composites Part B: Engineering*, **51**, 2013, pp. 270-275,
- [73] Downes, K. A. and Thomason, J. L. “A method to measure the influence of humidity and temperature on the interfacial adhesion in polyamide composites. *Composite Interfaces*”, **22**, (2015), pp. 757-766.

- [74] Malpot A., Touchard F., Bergamo S., “Effect of relative humidity on mechanical properties of a woven thermoplastic composite for automotive application“, *Polymer Testing*, **48**, 2015, pp. 160-168,
- [75] Sihm S, Kim RY, Kawabe K and Tsai SW. “Experimental studies of thin-ply laminated composites”. *Composites Science and Technology*, **67**, 6 (2007), pp.996-1008.
- [76] 川邊和正, 友田茂, 松尾達樹. “繊維束の開繊技術と複合材料への応用 (第1報) 炭素繊維束の新しい空気開繊方法”. *繊維機械学会誌*, **50**, 3 (1997), pp.T68-T75.
- [77] 川邊和正, 松尾達樹. “繊維束の開繊技術と複合材料への応用 (第2報) ロール法による繊維束の開繊”. *繊維機械学会誌*, **51**, 2 (1998), pp. T31-T41.
- [78] 川邊和正, 松尾達樹. “繊維束の開繊技術と複合材料への応用 (第3報) 新空気開繊法の開繊機構”. *繊維機械学会誌*, **51**, 6 (1998), pp. T115-T124.
- [79] Yamashita S, Hashimoto K, Suganuma H and Takahashi J. “Experimental characterization of the tensile failure mode of ultra-thin chopped carbon fiber tape reinforced thermoplastics”. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **35**, 18 (2016), pp.1342-1352.
- [80] Selezneva M and Lessard L. “Characterization of mechanical properties of randomly oriented strand thermoplastic composites”. *Journal of Composite Materials*, **50**, 20 (2016), pp.2833-2851.
- [81] H. Wei, “Mechanical properties of CFRTP by recycled discontinuous carbon fiber” 東京大学院工学系研究科システム創成学専攻修士論文, (2015).
- [82] Y. Joliff, L. Belec, M.B. Heman, J.F. Chailan, Experimental, analytical and numerical study of water diffusion in unidirectional composite materials – Interphase impact. *Computational Materials Science*, **64**, (2012), pp. 141-145
- [83] W. Wang, M. Sain, P.A. Cooper, Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composites Science and Technology*, **66**, (2006), pp. 379–386
- [84] J. Zhou and J. P. Lucas. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer* **40**, (1999), pp. 5505-5512
- [85] Y.C. Lin. Investigation of the Moisture-Desorption Characteristics of Epoxy Resin, *Journal of Polymer Research*, **13**,(2006), pp. 369Y374
- [86] 山下慎一郎, "炭素繊維テープ強化熱可塑性プラスチックにおけるテープ薄層化の効果", 東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻博士論文, (2016).
- [87] J. Gere and S. Timoshenko. *Mechanics of materials* Van Nostrand Reinhold Company, 1972.
- [88] S. Yamashita, I. Ohsawa, T. Matsuo, X. Zhang and J. Takahashi. Influence of out-of-plane shear modulus on the estimation of flexural modulus of carbon fiber reinforced thermoplastics, COMPOSITES WEEK, At Leuven, Belgium, 2013
- [89] I. Kumar, S. Kushwaha, P. Mohite and S. Kamle, Longitudinal Shear Modulus of Single Aramid, Carbon and Glass Fibres by Torsion Pendulum Tests. *World Academy of Science, Engineering and*

- Technology, International Science Index 86, International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering* 2014; 8: 423 - 428.
- [90] I. Kumar, S. Kushwaha, P. Mohite and S. Kamle, Longitudinal Shear Modulus of Single Aramid, Carbon and Glass Fibres by Torsion Pendulum Tests. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Science Index 86, International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering* 2014; 8: 423 - 428.
- [91] JIS K 7017 「繊維強化プラスチック-曲げ特性の求め方」, (1999).
- [92] JIS K 7074 「炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法」, (1988).
- [93] Y. Nakashima, S. Yamashita, H. Suganuma, J. Takahashi, K. Kawabe and T. Murakami, Effects of The Tape Thickness on The Mechanical Properties of Chopped Carbon Fiber Tape Reinforced Thermoplastics, *15th Japan international SAMPE symposium and exhibition*, Tokyo, Japan, November, 2017.
- [94] 福田博, 過吾・一, 複合材料の力学序説, pp 215, (1988), 古今書院
- [95] H. FUKUDA and K. KAWATA, Strength estimation of unidirectional composites, *Trans. Japan Soc. Composite Mater.*, 2 (1976) pp. 59
- [96] JIS K 7084 「繊維強化プラスチックの3点曲げ衝撃試験方法」, (1993).
- [97] J. R. Vinson, *The Behavior of Sandwich Structures of Isotropic and Composite Materials*, CRC Press, 1999, pp. 10-12.
- [98] H. Fukuda, G. Itohiya et al, “Evaluation of bending rigidity of CFRP skin-foamed core sandwich beams,” *Journal of sandwich structures and materials*, 第 6 卷, pp. 75-91, 2004.
- [99] P Iaccarino, C Leone et al, “Effect of a thin soft core on the bending behavior of a sandwich with thick CFRP facings,” *Journal of sandwich structures and materials*, 第 13 卷, 第 2 号, pp. 159-175, 2010.
- [100] R. S. Hasebe and C. T. Sun, “Performance of sandwich structures with composite reinforced core,” *Journal of sandwich structures and materials*, 第 2 卷, pp. 75-99, 2000.
- [101] SJ. A. Kumar and K. S. Ahmed, “Flexural behavior of stiffened syntactic foam core sandwich composites,” *Journal of sandwich structures and materials*, 第 16 卷, 第 2 号, pp. 195-209, 2013.
- [102] 武部佳樹, 平野啓之, 本間雅登, 篠原光太郎, 藤岡聖, “不連続炭素繊維強化プラスチックによる新規な軽量フォーム材の作製,” *日本材料学会*, 第 65 卷, 第 8 号, pp. 555-560, 2016.
- [103] PPS 樹脂 トレリナ® 東レ株式会社 ホームページ PPS
<http://www.toray.jp/plastics/torelina/index.html>

研究業績

投稿論文

1. ○H. Piao, Y. Kiryu, L. Chen, S. Yamashita, I. Ohsawa and J. Takahashi. Influence of water absorption on the mechanical properties of discontinuous carbon fiber reinforced thermoplastics, *Mechanics of Composite Materials* (under review)
2. ○H. Piao, L. Chen, Y. Kiryu, I. Ohsawa and J. Takahashi. Influences of water absorption and temperature on the mechanical properties of discontinuous carbon fiber reinforced polyamide 6, *Applied Composite Materials* (under review)

学会論文（査読有り）

1. ○H. Piao, W. Nagatsuka, H. Lee, I. Ohsawa and J. Takahashi, “Influence of preheating conditions on the degradation of carbon fiber reinforced polypropylene”, 20th international conference on composite materials (ICCM20), Copenhagen, Denmark, (July 2015).
2. ○H. Piao, W. Nagatsuka, H. Lee, I. Ohsawa and J. Takahashi, “Influence of preheating condition on thermal oxidative degradation of carbon fiber reinforced polypropylene”, 1st International Symposium on Emerging Functional Materials, Icheon, Korea, (November, 2015).
3. W. Nagatsuka, ○H. Piao, J. Takahashi, “A novel CF/PMP composite for ultra-lightening application”, SAMPE Long Beach 2016, California, United States of America, (May 2016).
4. ○H. Piao, Y. Kiryu, L. Chen, S. Yamashita, H. Wei, I. Ohsawa and J. Takahashi, “Influences of water absorption on the mechanical properties of discontinuous CF/PA6 and CF/PP”, 17th European Conference on Composite Materials, Munich, Germany, (June 2016).
5. ○H. Piao, M. Fujita, I. Ohsawa, J. Takahashi, “Experimental and numerical study on the interfacial properties of CFRTP in micro-droplet test”, 21th international conference on composite materials (ICCM21), Xi'an, China, (August 2017).

謝 辞

本論文は、東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻高橋研究室での博士課程 3 年間における研究成果をまとめたものです。これまで数多くの方に常日頃支えていただいたからこそ、研究活動をここまで続けてくることができました。末尾ではありますが、ここに感謝の意を表します。

指導教官である高橋淳教授には、修士課程から現在に至るまで、大変お世話になりました。特に、興味を持った研究テーマを可能な限り自由に進めさせて頂いたことは、自身の成長に繋がりました。一方で己が進むべき方向を見失いそうになった時は、実に的確なタイミングで効果的な御助言を賜りました。また、研究を進めていく上で、充実した実験設備と恵まれた居室環境など、あらゆる面で最高の環境を整えて頂きました。高橋研究室の一員として過ごしてきた時間の中で、この上なく親身に御指導を賜り、筆者を大きく成長させていただきましたことに厚く御礼申し上げます。今年度で卒業し、本学を離れることとなりますが、来年度以降もものづくりに携わる身として、何かと御意見を伺うことがあるかもしれません。その時は一層の御指導御鞭撻をお願い致します。

本論文の副査である東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻の川畑友弥准教授、岡部洋二准教授、沖田泰良准教授、同研究科航空宇宙工学専攻の横関智弘准教授には、ご多忙中にも関わらず貴重なお時間を頂戴し、審査の過程においては重要な御意見・御助言を多数賜ったことで、本論文の質を高めることができました。本論文を書き上げることができましたのも、ひとえに皆様のお陰です。深く感謝の意を表します。

特任研究員の大澤勇様、学術支援専門職員の森田明保様、金井誠様には、実験室という現場において、実験手法に関する御指導だけでなく、研究の具体的な進め方について、豊富な御経験に基づく貴重な御助言を賜りました。皆様の温かな雰囲気があったからこそ、思うようにいかない時も楽しく研究活動を続けることができました。ありがとうございました。

研究室のスタッフである、学術支援職員の大屋絵美様、学術支援専門職員の太田瑞様、技術補佐員の榎本潤子様にも感謝申し上げます。皆様のお陰で筆者はじめ学生が研究に集中し、また快適な研究室生活を送ることができました。ありがとうございました。

学術支援専門職員としてご出向なさっている、三菱レイヨン株式会社の林崇寛様、スズキ株式会社の藤田倫暢様、スズキ株式会社の大堀敏郎様、東レ株式会社の長塚渉様には、民間企業という立場も踏まえた視点から有益な御助言を多数賜りました。学生時代に企業で活躍する方々と日常を共にできたことは、筆者にとって大変貴重な経験となりました。皆様が企業へ戻られた後も、またどこかでお会いできる日が来ることを心から願っております。

高橋研究室は非常に多くの個性豊かな学生を抱えており、ここに全員の名前を挙げることは出来ませんが、研究室 OB の方々や博士課程の先輩方、親切的な同期、フレッシュな後輩たちに恵まれたからこそ、研究室生活をここまで楽しく送ってこれることができ、また本論文の完成に至ることができました。皆様に謝意を表するとともに、先輩方の今後の更なるご活躍を祈っています。後輩たちにはもうしばらくご迷惑をかけることになりましたが、どうかよろしく申し上げます。

本研究の一部は経済産業省プロジェクト「未来開拓研究プロジェクト／革新的新構造材料等技術開発」（平成 25 年度～）の一環として行われたものであり、開発中の試料並びに評価装置の提供等、関係各位のご協力に謝意を表します。

最後に、日本留学という筆者の希望を受け入れ、今日に至るまで支援と励ましを頂いた父と母に最大の感謝の意を添え、本論文の完成を報告したい。

2018. 6
朴 浩