

博士論文

熱可塑性 CFRP の含浸性定量法及び
高効率成形プロセスに関する検討

林 崇寛

博士論文

熱可塑性 CFRP の含浸性定量法及び
高効率成形プロセスに関する検討

平成 28 年度 9 月

東京大学 大学院

工学系研究科 システム創成学専攻

林 崇寛

Dissertation

Quantification of impregnation status and high-efficient
molding process of CFRTP

September, 2016

Department of Systems Innovation,
School of Engineering,
The University of Tokyo

Takahiro HAYASHI

論文の内容の要旨

論文題目 熱可塑性 CFRP の含浸性定量法及び高効率成形プロセスに関する検討

氏名 林 崇寛

本論文は量産車の軽量化を目的とした炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CFRTP) の力学特性に及ぼすボイド率の影響度を明らかにし (第 2 章)、それを製造ライン上で非破壊評価する手法を提案する (第 3 章) とともに、力学特性に影響を及ぼさないボイド率を達成する新たな低コスト成形手法を提案する (第 4 章) ものである。

第 1 章では研究の背景を説明している。具体的には、現在、地球温暖化や気候変動の原因と考えられる二酸化炭素の排出量削減のために自動車の燃費目標が世界中で取り決められ、自動車メーカーは燃費向上のための技術開発を行い、その目標を達成しようと努力している。その燃費目標を達成するためには自動車の車体軽量化が一つの方法であり、ハイテン鋼やアルミニウム等の金属材料の他に炭素繊維強化プラスチック (CFRP) が注目されている。CFRP は従来までは高い力学特性を得るためにマトリックス樹脂に成形時間の長い熱硬化性樹脂を用いた熱硬化性 CFRP (CFRTS) が主であった。しかし長い成形時間のため生産性が低くコストも高くなるため、数分で硬化する樹脂や RTM (Resin transfer molding) や LCM (Liquid compression molding) 等の低コスト成形方法が開発されている。一方で量産車に適用されるためには成形時間の短い熱可塑性樹脂を用いた CFRTP が注目されているが、含浸時の樹脂粘度が高いため中間基材の製造コストが高くなり、結果としてトータルでのコストは CFRTS と比較してメリットが小さく、熱可塑性樹脂の含浸プロセスについての技術革新が切望されている。

第 2 章では CFRTP の成形品中に含まれる未含浸部分も含めた空隙・ボイドが複合材料に与える影響を明らかにしている。繊維形態は連続繊維系の代表的な積層構成である直交積層体とプリプレグを所定の大きさにカットしたものをランダムに等方分散させた不連続繊維系の複合材料について測定をした。連続繊維系ではボイド率が 1% を超えると圧縮強度の低下に起因して極端に曲げ強度が低下し、不連続繊維系ではボイド率と共に静的な曲げ強度だけでなく衝撃強度も徐々に低下する傾向を示した。また繰り返し荷重後に圧子直下の観察を行うことで、複合材料中に含まれるボイドが起点となり曲げ強度が低下する現象を確認した。

次に第 3 章では第 2 章で明らかとなった CFRTP 中で有害となるボイド率を定量化する新規手法として、エネルギーの低い X 線の透過率を用いることで、オープンエリアでも測定可能な方法を考案している。この新手法と従来での方法によるボイド率測定方法を比較すると約 1% 以内の誤差範囲であり、この手法が実用可能な方法であることを確認した。またこの手法は材料を切り出して測定する必要がないため、材料中のボイド

率分布も測定することが可能である。本手法でのボイド率分布と超音波探傷機による測定結果を比較すると良好な一致が確認できた。

第 4 章では以上で明らかとなったボイド率以下での低コスト成形手法の検討を行っている。熱可塑性 CFRP についても成形コストを低減するために RTM や LCM 等の現場含浸型の成形方法が求められ、LFT-D (Long fiber thermoplastics direct molding) はその一例であるが、炭素繊維含有率を上げるには限界がある。そこで比較的安価に製造ができるセミプレグを用い、真空プレスにより含浸、コンソリデーション、予備加熱を一度に行う新規プロセスの検討を行った。材料を真空中で加熱含浸することで樹脂劣化を抑制した力学特性の高い複合材料を短時間で得ることに成功した。

第 5 章では各章の結言をまとめ本論文全体として得られた知見をまとめている。

目次

第1章 序論	
1.1. 研究の背景	1
1.1.1. 軽量化と人間の生活	1
1.1.2. 軽量化手法	2
1.1.3. アルミニウム合金の成形加工法	2
1.2. CFRP の成形方法	6
1.3. 熱可塑性 CFRP とその従来研究	13
1.4. 熱硬化性 CFRP と熱可塑性 CFRP の試算コスト比較	13
1.5. 本論文の構成	17
第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響	
2.1. 緒言	19
2.2. 実験	22
2.2.1. 供試体	22
2.2.2. 連続繊維系 CFRTP 板の作製	23
2.2.3. 不連続繊維系 CFRTP 板の作製	24
2.2.4. ボイド率の測定	26
2.2.5. 曲げ特性	28
2.2.6. アイゾット衝撃試験	29
2.2.7. 曲げ疲労特性	29
2.2.8. 繰り返し荷重による3点曲げ試験片の破壊進展観察	30
2.3. 結果と考察	31
2.3.1. ボイド率の測定結果	31
2.3.2. CP 板のボイド率と力学特性の関係	31
2.3.3. CTT 板のボイド率と力学特性の関係	41
2.3.4. CP 板の繰り返し荷重による亀裂進展観察	49
2.3.5. CTT 板の繰り返し荷重による亀裂進展観察	62
2.3.6. CP 板の3点曲げ疲労試験	75
2.4. 結言	78
第3章 低エネルギーX線透過率によるボイド率測定方法	
3.1. 緒言	80
3.1.1. ボイド率の測定方法	80

3.1.2. ボイドの検出方法	81
3.2. X線透過率を用いたボイド率に関する理論	83
3.3. 実験	86
3.3.1. 供試体及び積層板の作製	86
3.3.2. X線透過率及び吸収係数の測定	88
3.3.3. ボイド率の検証	89
3.3.4. X線透過率法による平板のボイド率分布測定	89
3.3.5. X線透過率法による複雑形状のボイド率分布測定	89
3.4. 結果と考察	91
3.4.1. ボイド率と断面観察	91
3.4.2. X線透過率及び吸収係数の測定	94
3.4.3. X線透過率ボイド率測定値の従来法との比較	98
3.4.4. X線透過率法による平板のボイド率分布測定	100
3.4.5. 超音波探傷機による平板の欠陥分布測定	107
3.4.6. X線透過率法による複雑形状体のボイド率分布測定	112
3.4.7. 三次元X線CT機及び超音波探傷機による複雑形状体の観察	116
3.5. 結言	119
第4章 熱可塑性CFRPの高効率成形プロセスの開発	
4.1. 緒言	120
4.1.1. 熱可塑性CFRP基材の製造方法	120
4.1.2. 熱可塑性CFRPの成形方法	127
4.1.3. 本章での成形方法	132
4.2. 提案プロセスのコスト試算	133
4.2.1. 試算方法	133
4.2.2. コスト試算結果	134
4.3. 実験	138
4.3.1. 供試体	138
4.3.2. コンソリデーション条件検討	138
4.3.3. 遠赤外線ヒーターによる材料温度測定	139
4.3.4. スタンピング成形による影響	140
4.3.5. 真空プレス予備加熱成形に対する基材のコンソリデーション効果	140
4.3.6. 真空プレス予備加熱成形の条件検討	141
4.3.7. 厚層セミプレグでの真空プレス予備加熱成形の条件検討	142
4.3.8. ボイド率測定及び断面観察	142
4.3.9. 曲げ特性	142

4.4. 結果と考察	143
4.4.1. コンソリデーション条件検討	143
4.4.2. 遠赤外線ヒーター中の材料温度測定	145
4.4.3. スタンピング成形による影響	147
4.4.4. 真空プレス予備加熱成形に対するコンソリデーション効果	150
4.4.5. 真空プレス予備加熱成形の条件検討	152
4.4.6. 厚層セミプレグでの真空プレス予備加熱成形の条件検討	155
4.5. 結言	158
第5章 結論	159
補遺	
補遺 A 複合材料の X 線吸収係数に関する検討	161
A.1. 緒言	161
A.1.1. X 線とは	161
A.1.2. X 線の種類	162
A.1.3. X 線の透過及び散乱現象	163
A.1.4. X 線発生の原理	164
A.1.5. X 線発生装置の関連法令・規則	165
A.1.6. 複合板の X 線透過率及び吸収係数の背景	166
A.2. 複合板の X 線透過率及び吸収係数	167
A.3. 実験	168
A.3.1. 供試体	168
A.3.2. X 線透過率及び吸収係数の測定	169
A.3.3. 密度及び炭素繊維重量分率測定	169
A.4. 結果と考察	170
A.4.1. 単一板の X 線透過率及び吸収係数の測定	170
A.4.2. 複合板の X 線透過率及び吸収係数の測定	173
A.4.3. 複合板の X 線透過率及び吸収係数に関する考察	175
A.4.4. CFRP への応用	179
A.5. 結言	183
補遺 B: X 線管のターゲット材及び管電圧が透過率及び吸収係数に与える影響	184
B.1. 緒言	184
B.2. 供試体及び実験方法	184
B.3. 結果と考察	186

補遺 C : 仮想 X 線スペクトルによる X 線透過率と吸収係数	189
C.1. 緒言	189
C.2. X 線透過率及び吸収係数の概算	189
C.3. 仮想 X 線スペクトルの X 線透過率及び吸収係数の結果と考察	190
補遺 D : アルミニウムフィルターによる X 線吸収係数の依存性	193
D.1. 緒言	193
D.2. アルミニウム箔フィルターによるビームハードニング	193
D.3. 実験	194
D.4. 結果と考察	194
補遺 E : 使用した装置一覧	195
引用文献	202
業績リスト	210
謝辞	214

第1章 序論

本章では、本論文における研究背景を説明する。人間の生活を快適にするために様々なモノの軽量化がなされ、鋼材製のモノを軽量化する素材として注目されている CFRP に対し、同じように軽量化素材として注目されているアルミニウムの成形加工法を紹介する。次に熱硬化性 CFRP のコストを下げるために材料や成形法の変遷について説明し、熱可塑性 CFRP にも低コスト成形プロセスが必要であることを述べる。

1.1. 研究の背景

1.1.1. 軽量化と人間の生活

より良い生活のためにモノの重量を減らして軽くすることは様々な利点があり、昔から様々な工夫を考え様々なモノを軽量化している。人間が持ち運ぶものや身に着けるものを軽量化すると動作は快適になり疲労の蓄積を低減できる。また我々が利用するものを軽量化するメリットも大きく、例えば航空機、鉄道や自動車等の輸送手段を軽量化すると少ない燃料でそれらを動かすことが出来る。それにより燃料コストが単純に安くなるというだけではなく、昨今の地球気候変動の原因と考えられている化石燃料による二酸化炭素の排出を抑制できるため、結果的に我々の生活を快適にすることに繋がる。

1.1.2. 軽量化手法

モノの剛性や強度を保ったまま重量を低減するにはそれらの構造・形状を変えることが第一に考えられる。具体的には三角形や六角形の構造を組み合わせたトラス構造やハニカム構造が挙げられる。これらの構造によりモノを軽量化することができ、以前から航空機や鉄道車両にも適用されている。また構造に制約がある場合には、軽量化素材を使うことも考えられる。軽量化素材とは密度が低い素材や、高い強度や剛性が充分高いため使う量を減らしてもモノが破壊や変形が発生しない特徴を持っている素材である。

鉄は地球上での埋蔵量も多く、また昔から技術開発[1,2]が盛んに行われてきたこともあり比較的安価である。その上、力学特性も高く幅広い温度領域にて特性が安定している。鉄鋼の分野ではその中でも強度の高いハイテン鋼（高張力鋼）が開発されている。ハイテン鋼を使うことにより鉄鋼の使用量を減らすことができ、モノを軽量化することができる。一般的には引張強度が 300 MPa 以上の鋼材がハイテン鋼と呼ばれ、980 MPa

以上のものは超高張力鋼と呼ばれる。一般的には強度が高くなると変形しにくくなり加工性が落ちるため、加工性に優れたハイテン鋼に関する材料開発[3]も行われている。

1.1.3. アルミニウム合金の成形加工法[4]

アルミニウム合金（アルミニウム）の年生産量（新地金）は2014年に5千万トンを超え[5]、鉄鋼材に置き替わる軽量化素材として有望視されている。引張強度が200~400 MPa程度、ヤング率が約70 GPaと力学特性は鉄鋼よりも劣るものの、密度が2.7 g/cm³と鉄鋼の約1/3であるため、比剛性や比強度を考慮すると軽量効果は大きい。またアルミニウムは鉄鋼よりも高価であるが鉄鋼からアルミニウムに材料を置き換えたとしても急激なコストアップには繋がらないとされ、Fig.1.1のように既に一部の自動車のボディパネルやバンパーリフォース、サブフレーム、ドアビーム等の構造部材として数多く採用されている[6,7]。

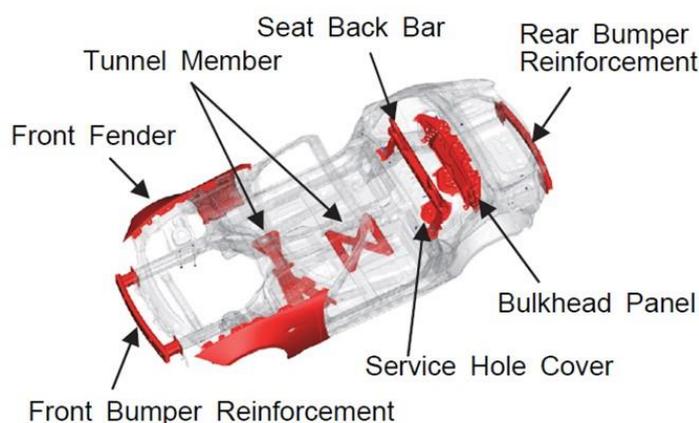


Fig.1.1 Automotive components made of aluminum [6].

【押出成形】

アルミニウムの成形加工法の中でも、押出成形材は閉断面や複雑断面の構造体が得られ、従来の鋼材よりも大幅な軽量化が期待されている。古くからは押出材はアルミサッシ等の建材用途が主であったが、近年では比強度の高さから自動車、鉄道車両、航空機分野にて構造材や機能材として採用されている。

Fig.1.2のように押出加工は約500°Cに加熱した円柱状の加工用原材料（ビレット）を押し出ピストン（ステム、ラム）にて圧縮し、製品断面形状に加工したダイス孔から押し出す成形する方法である。アルミニウム合金の押出成形には直接押出法と間接押出法が主である。直接押出法はFig.1.2(a)のようにビレットをピストンでダイス方向に圧縮して

ダイス孔から製品を押し出す方法であり、押出の進行とともにアルミニウムとコンテナ内壁との摩擦面積が減少し、押出加工力は押出初期から終期にかけて減少する。一方で Fig.1.2(b)のように間接押出法はセットされたダイスの方向にコンテナとビレットが一体となって移動しダイス孔からアルミニウムを押し出す方法である。間接押出法はアルミニウムとコンテナ内壁との摩擦力がなく、加工中の応力低下が少ない。

アルミニウム合金の押出成形性は高温になると上がり、ひずみ速度が高くなると低下する。更に一般的に合金の強度が高くなるに従って押出の成形性は低下する。Mg、Cu、Zn を多く含む合金は成形性が低いとされるが、高強度で押出性に優れた合金の開発が行われている。

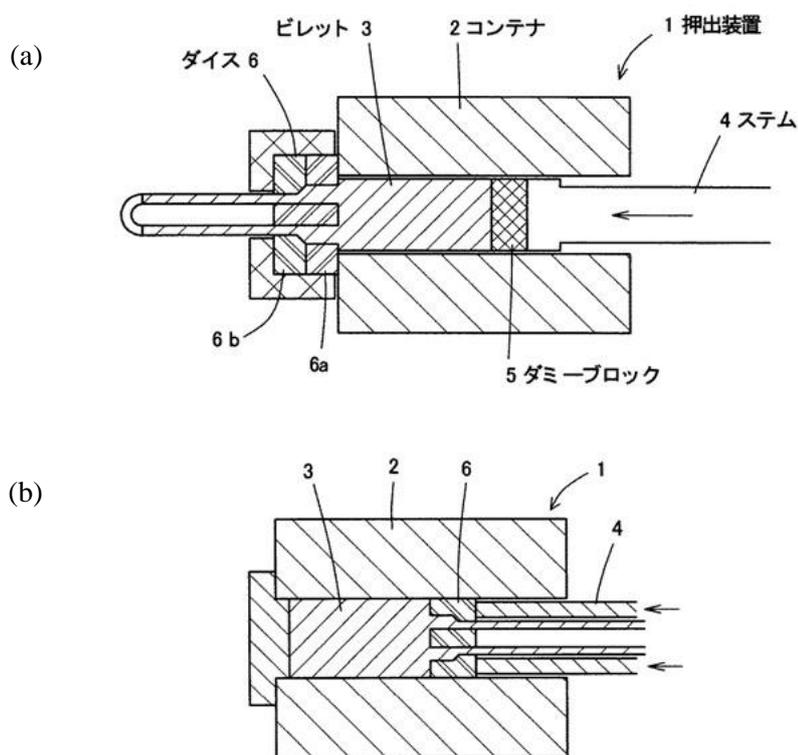


Fig.1.2 Schematics of direct extrusion (a) and indirect extrusion for aluminum [8].

【プレス成形、鍛造】

アルミニウムの鍛造は合金の種類やその成形性により 300~500°C まで電気やガスによるバッチ炉または連続炉を用いて加熱される。その後、成形品の形状により高速で成形できるメカニカルプレスまたは複雑な成形パターンで薄膜品や精密品の成形ができる油圧プレスにより製造される。押出成形と同様に成形時のひずみ速度が高いと成形性は低下し、材料温度が高ければ成形性は向上する傾向がある。

【ダイカスト】

ダイカスト法[9]は Fig.1.3 のように高速・高圧で金型内に高温で溶けたアルミニウム（溶湯）を圧入して鋳物を作る方法である。高い生産性、優れた寸法精度、優れた外観を持つため二輪・自動車用途が約88%であり、OA機器や家電用品にも使用されている。成形装置（ダイカストマシン）は固定面及び可動面の金型を開閉する型締部、ダイカストを金型から押し出すための押出部、金型内に溶融アルミを圧入する射出部から構成されている。

ダイカスト法では高速・高圧で金型に充填され、ブローホール等のガス欠陥を形成するという問題があり、特殊ダイカスト法と呼ばれる低速で金型内に溶湯を充填する加工方法が開発されている。またアルミニウム合金中の欠陥である鑄巣との関係について様々な研究[10,11]がなされている。その特殊ダイカスト法の中でもスクイズダイカスト法は高圧鋳造法とも呼ばれ、50 MPa以上の圧力をかけて溶融状態から凝固するまで成形する方法であり、射出速度が0.05~0.1 m/sと遅いため空気やガスの巻き込みが少なくピンホールが発生しにくい。また圧力が有効に伝達されるため微細な凝固組織の成形体が得られるという特徴がある。また真空ダイカスト法は空気やガスの巻き込みを防ぐために溶湯を充填する直前に金型キャビティ内を真空ポンプで吸引し、減圧状態にして溶湯を充填する方法である。真空ダイカスト法は真空度の維持と射出のタイミングが難しく様々な真空弁を制御する方法が開発され、近年では数 kPaの真空状態を制御した高真空ダイカスト法も存在する。その他には酸素雰囲気ダイカスト法は成形機内の空気を酸素ガスで置換した後に溶湯を射出する方法であり、高速で射出された噴霧状の溶湯が酸素ガスと瞬間的に酸化して Al_2O_3 の微粒子になるため金型内を真空にする方法である。またセミソリッドダイカスト法は粒状化した固相と液相が均一に混合された状態で金型に圧入する方法であり、完全な液体状態に比べて粘性が高いため充填中に空気を巻き込みにくいという特徴がある。これらは成形する材料の形態を変えて成形課題を解決したものである。

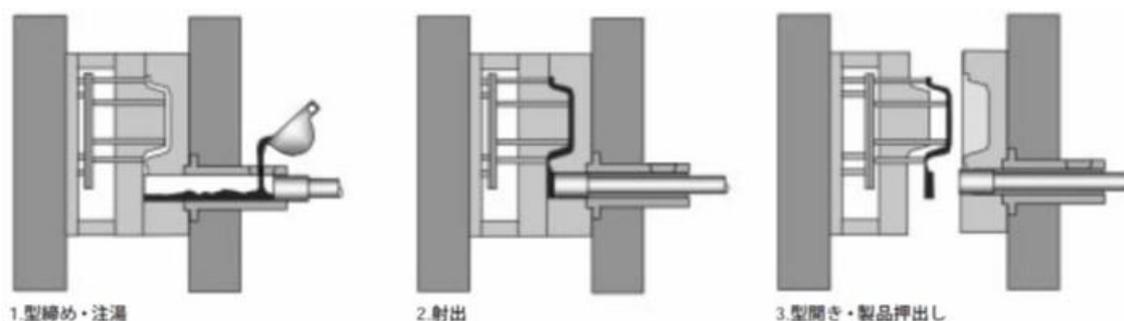


Fig.1.3 Cold chambered die-cast machine [9].

次にアルミニウム板の製造工程について紹介する。アルミニウム板材はロールを回転

第1章 序論

させ、板を連続的に圧縮変形させて塑性加工する圧延によって製造される。直方体のアルミニウム塊（スラブ）を圧延に伴い進行方向に伸びて薄くするが、通常はコイルに巻き取ったものを何度も巻きほぐしながら圧延してさらに薄くする。スラブは加熱炉で均熱処理を経て熱間圧延・冷間圧延され所定の厚さにした後、矯正・スリットされて板製品になる。均熱処理は凝固によって生じたマイクロ偏析の均質化や準安定相から平衡相へ変化させるため、440~600°C で 4~24 時間の均熱処理が行われる。熱間圧延では 400~600°C に加熱し軟化したスラブの厚みを 1/100 程度に減厚し、圧延速度は 180~400 m/min である。冷間圧延では加工硬化による一定の強度を得ることや結晶粒の微細化、寸法精度を得るために行われる、冷間圧延速度は 2000 m/min 程度である。これらの板厚精度については X 線、 γ 線、 β 線等を用いた非接触式厚さ計を設置する。実測した板厚に応じてロール隙間、張力や速度等を自動的にコントロールする装置で製造されている。

アルミニウムは航空機、鉄道車両、建材以外にも自転車や車いすのフレーム等に広く使用され、軽量化のほかに錆びにくい等のメリットも生かされている。軽量金属としてその他にはチタンやマグネシウムなどが挙げられるが、生産量やコストの面から考えると量産車への採用は限定的とされている。

1.2. CFRP の成形方法

CFRP (Carbon fiber reinforced plastics、炭素繊維強化プラスチック) は窒素等の不活性雰囲気下において約 1000°C 以上の高温で PAN (Polyacrylonitrile) 繊維等を焼いた炭素繊維 (Carbon fiber、CF) とマトリックス樹脂 (Matrix resin) を組み合わせた複合材料である。Fig.1.4 のように炭素繊維の生産量は日系企業である東レ (Zoltek 含む)・東邦テナックス・三菱レイヨンの3社で上位を占めており世界シェアは約7割である。今後は Fig.1.5 のように 2020 年には全世界での需要量は 13 万トンに達し、その炭素繊維を用いた CFRP は 20 万トンに達すると予想されている (Fig.1.6) [12]。CFRP は比剛性・比強度に優れ、鉄鋼材またはアルミニウム合金の軽量化用途の代替材料として昔から注目されてきた。その用途は航空機、高級車、建築用材料、スポーツレジャー分野で活用されてきているが、今後は風力発電、ノートパソコンやタブレット端末の筐体等への用途以外に 2020 年前後に量産自動車の用途として需要が期待されている。

CFRP の課題としては炭素繊維のコストが高く、更に CFRP へ成形加工するコストも他の材料と比較して高いことが挙げられる。そのため生産性を上げるため安価な製造方法が開発されている。以下に成形方法について述べる。

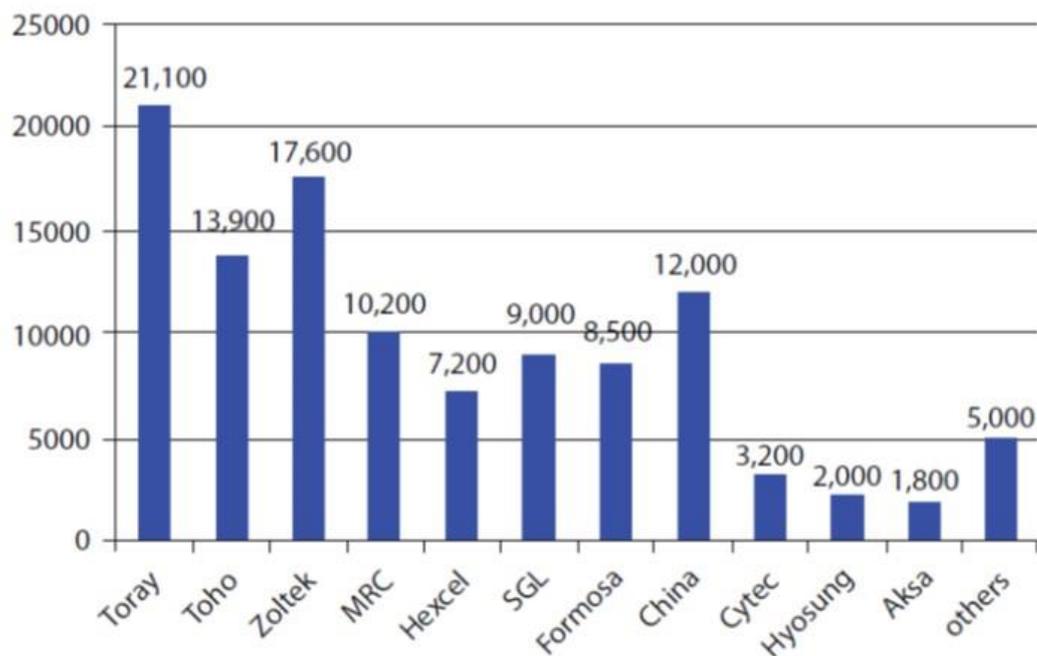


Fig.1.4 Carbon fiber capacities by manufacturers in tonnes (2012) [8].

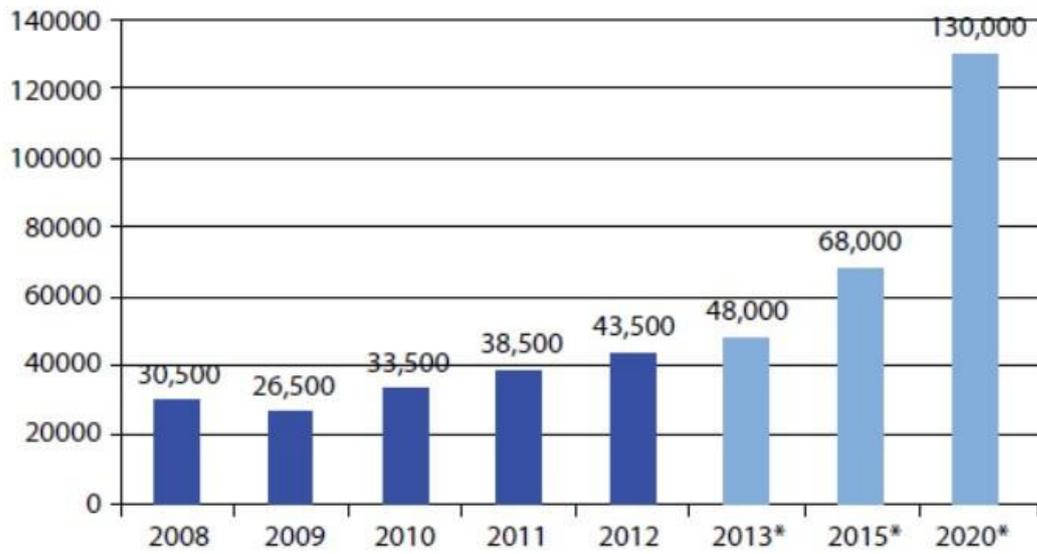


Fig.1.5 Global demand for carbon fiber in tonnes (*estimated) [8].

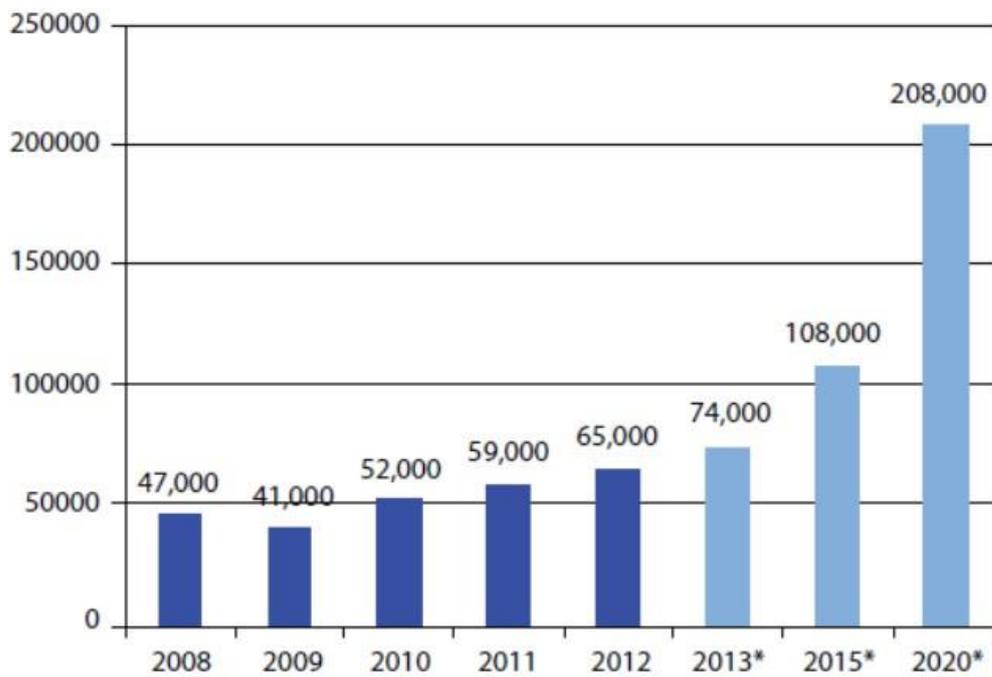


Fig.1.6 Global demand for CFRP in tonnes (*estimated) [8].

【オートクレーブ成形】

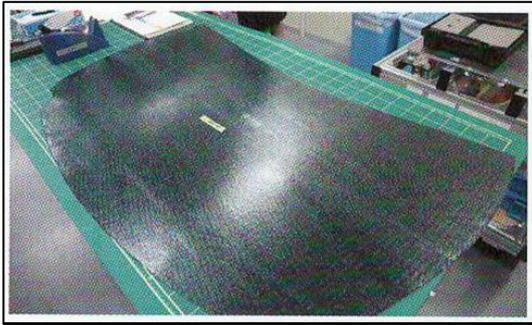
Fig.1.7 のようなオートクレーブと呼ばれる特殊窯[13]の中で、高圧の窒素雰囲気下で数時間の加熱・冷却サイクルで成形する方法をオートクレーブ成形と呼ぶ。長時間、均一な圧力で成形するため、繊維の未含浸部分や局所的なボイドは消え、繊維の蛇行や湾曲等は発生しにくく、高品質の CFRP 部材が得られる。オートクレーブ成形は航空機[14-16]や数量が限られる一部の高級車[17]等に採用されてきたが、非常に長い成形サイクルや多量の高価な副資材を要することから部材コストは材料コストの数倍以上となる。それ故 CFRP の生産性を上げるため脱オートクレーブ成形 (Out of Autoclave, OOA) へ向けての研究開発が進み、様々な高速成形技術が進められている。



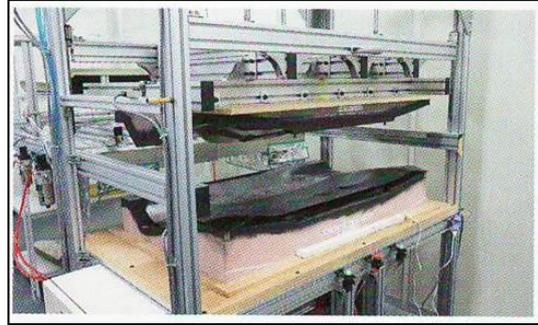
Fig.1.7 Autoclave for airplane produced by Kawasaki heavy industries[13].

【プレス成形、コンプレッションモールディング】

サイクルタイムを短縮するため、2~10 分程度で硬化する速硬化樹脂が開発され、それらの樹脂を用いたプリプレグやプリミックスコンパウンド等の中間基材をプレスする成形法が開発されている。Fig.1.8 のようにプリプレグを予備賦形し、プレス成形する PCM 工法 (Prepreg compression molding) [18-20]や Fig.1.9 はガラス繊維の場合の模式図であるが、繊維束を 0.5~2 inch (約 13 ~50 mm) の繊維長にチョップし、繊維束を等方に分散した成形用材料である SMC (Sheet molding compound) [21-25]を使ったプレス成形部材は一部の高級車へ適用されている。



1. Cutting



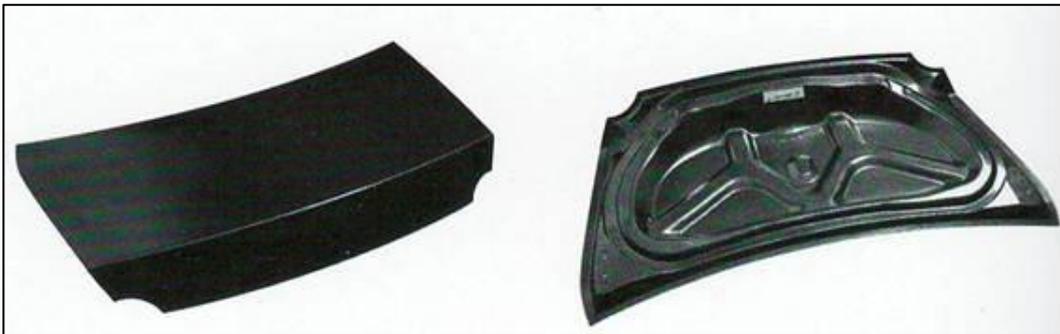
2. Preforming



3. Molding

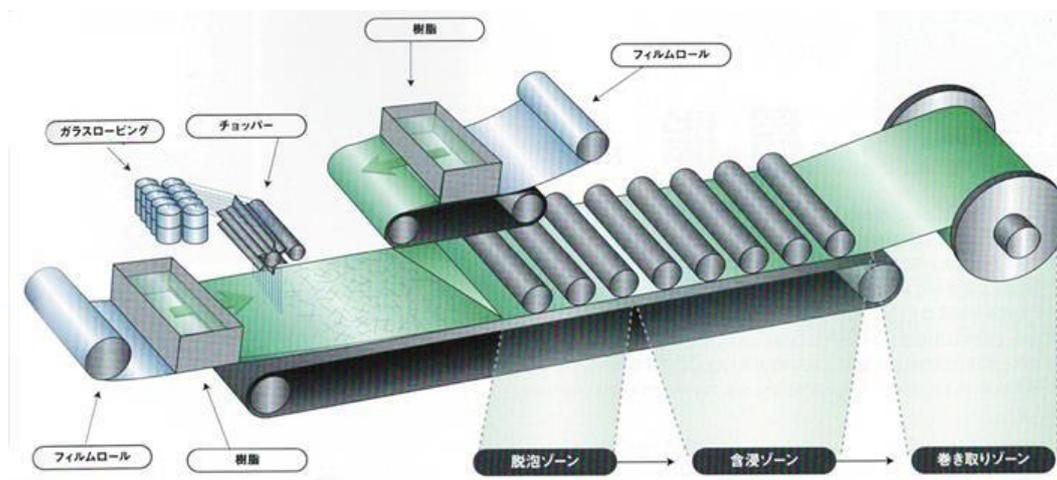


4. Piercing/Trimming



5. CFRP component

Fig.1.8 Process steps of prepreg compression molding [18].



(a): Schematics of SMC production



(b): Molding products made of CF-SMC

Fig.1.9 SMC production schematics (a) and molding products made of CF-SMC (b) [21].

【RTM (HP-RTM、VaRTM)】

RTM (Resin transfer molding) は炭素繊維織物を配置し、その中に樹脂を注入して硬化する成形方法[26,27]であり、成形のフローを Fig.1.10 に示す。メリットはプリプレグのように予め含浸した材料を使う必要がなく、プリプレグよりも材料コストは安価である。更には主剤と硬化剤を成形直前に混ぜるため冷蔵庫や冷凍庫で保管する必要がなく、徐々に反応が進み使用期限を心配する必要もない。デメリットは樹脂を注入する際に繊維蛇行や樹脂リッチ部分が発生し力学特性の低下を伴うことや、樹脂の注入時間を短縮するため、熱硬化樹脂の中でも低粘度のグレードを使用する必要があり、樹脂靱性が低く成形品の耐衝撃性が劣ることである。RTM は熱硬化性樹脂の低コスト成形方法として代表的な方法になりつつあり、含浸[28,29]や成形後の残留応力[30]に関する研究がなされている。RTM から発展した高圧注入の HP-RTM や真空引きによる VaRTM 等の様々な新規成形法が開発されており、VaRTM による CFRP 成形品は近年では BMW 社の電気自動車 i3 等のパッセンジャーセル (キャビン) に採用されている。樹脂を注入ではな

く予め樹脂を設置した RFI (Resin film infusion) という成形法もある。

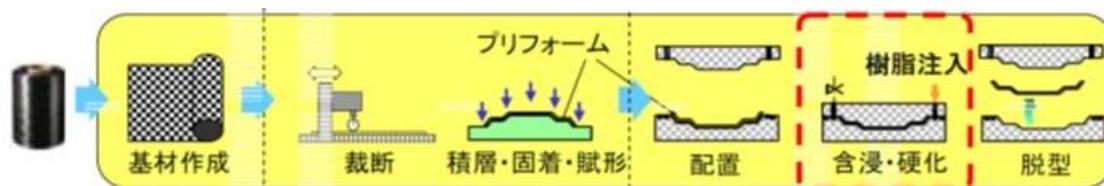


Fig.1.10 Process steps of resin transfer molding [31].

【FW、引抜成形】

Fig.1.11 に示す FW (Filament winding) 成形[32-34]や Fig.1.12 のような引抜成形 (Pultrusion) [35-37]も RTM と同様にプリプレグ等の中間基材を使用しない直接成形の一種である。FW 成形体は主に高圧タンク用途として適用されており、今後は CNG タンクや燃料電池車用途の水素タンクに使用が拡大すると予想される。引抜成形はレジンバスに入れ樹脂を付着させた繊維を引張りながら成形し、連続的に同一断面の成形体が得られ、主に建材用途に適用されている。



Fig.1.11 Glass fiber composite pipe by filament winding [34].

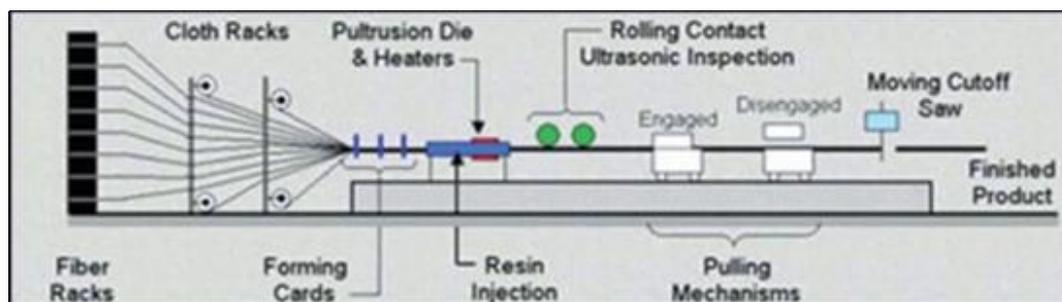


Fig.1.12 Schematics of pultrusion [37].

【LCM】

LCM (Liquid compression molding) [38]は WCM (Wet compression molding) と呼ばれる、RTM よりも高品質な成形品を得ることが出来る。Fig.1.13 のように金型に予備賦形した炭素繊維織物を配置し、その上に熱硬化性樹脂を吹き付けた後に、プレスにより含浸させながら成形する方法である。RTM のように面内に樹脂を行き渡らせる必要がなく、厚さ(面外)方向のみに含浸すれば良いため繊維蛇行が発生しにくい。RTM の現場含浸する低コストの利点と力学特性の高い PCM 工法の利点を組み合わせた成形法とも言え、その成形品の一部は既に BMW 社 i8 のドアビーム等にも採用されている。

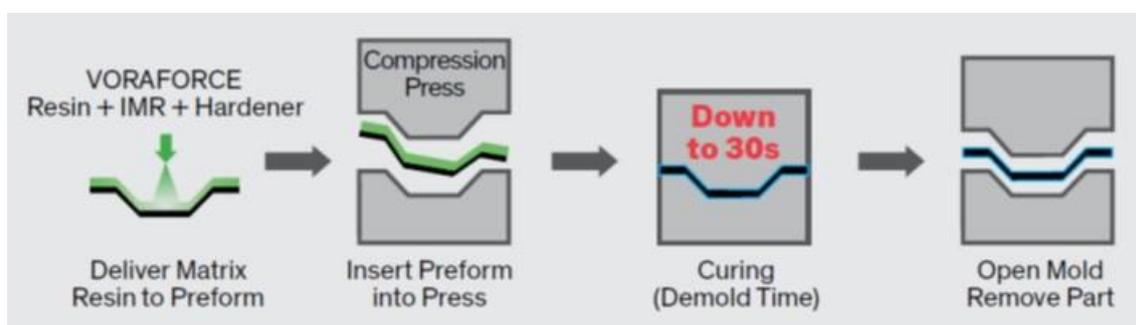


Fig.1.13 Process steps of liquid compression molding [15].

以上のように、熱硬化性 CFRP の成形方法は高品質なオートクレーブ成形に替わる成形方法として、生産性を上げるために速硬化樹脂のプリプレグやコンパウンドをプレス成形する方法に替わりつつある。さらには他の場所で製造したプリプレグではなく RTM や LCM 等の製造現場で強化繊維の含浸をする効率に優れた成形方法の開発が進んでいる。

1.3. 熱可塑性 CFRP とその従来研究

熱可塑性 CFRP は航空機用途では熱硬化性 CFRP の耐衝撃性を向上させる目的で活用され、炭素繊維織物に PEEK や PPS 等のスーパーエンブラをマトリックス樹脂として含浸させた中間基材が主に用いられている。従来の成形方法はオートクレーブ成形が主で、高品質、高物性であればコストや生産性が要求されなかったが、近年では欧州等で Fig.1.14 のような航空機用途を目的とした部材の生産性を上げる技術開発が行われている[39-41]。日本国内でも様々な取り組みが行われ、本来の成形サイクルが短い利点を生かしたプレスによるスタンピング成形を主とした研究開発が行われている[42-46]。

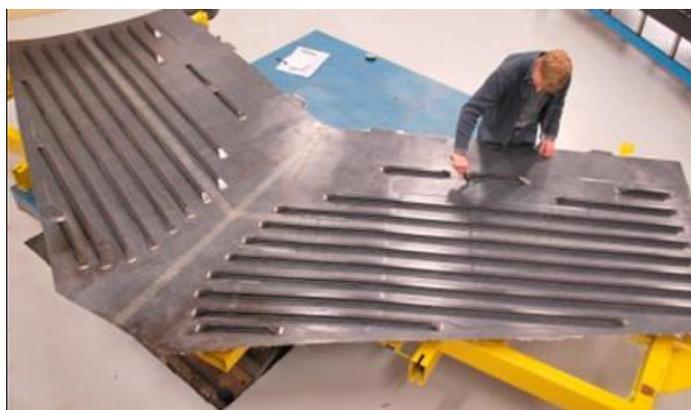


Fig.1.14 Co-consolidated skin panel with butt-joined T-stiffeners in TAPAS project [39].

1.4. 熱硬化性 CFRP と熱可塑性 CFRP の試算コスト比較

熱可塑性 CFRP は熱硬化性 CFRP よりも成形サイクルが大幅に短縮できるため、生産性が高く部材として低コストになるとされ、PEEK 樹脂[47]や現場重合タイプの PA12[48]の場合においてコスト試算されている。しかし熱可塑性樹脂は加熱溶融時の粘度が熱硬化性樹脂と比較して数十~数百倍高いため、炭素繊維の間に含浸するのが難しく繊維束の中に未含浸部分が発生しやすい。そのため樹脂を完全に含浸させるには製造装置が高価になり、材料コストが高くなる。それ故、生産性の高さから成形コストが安いものの、総合的に部材コストが高くなってしまいう課題がある。

熱硬化性 CFRP と熱可塑性 CFRP のプレス成形でのコスト試算比較を行った。試算に使用した値を Table 1.1 に示す。本論文で後に使用する炭素繊維含有率 45%（炭素繊維重量分率で約 65%）の CFRTP を自動車 1 台に 100 kg 使用すると仮定する。生産台数は量産車の生産台数である年 20 万台を 1 分サイクルで成形するとし、成形サイクルが長くなるにつれ生産台数が反比例するとした。また炭素繊維や熱硬化性樹脂、PP 樹脂は

第1章 序論

一般的な価格を入力し、歩留まりは熱可塑性 CFRP はリサイクルできるため熱硬化性 CFRP よりも高い 95%とし、含浸及びコンソリデーションのコストは熱可塑性 CFRP の方が 4 倍高い場合とした。装置は 7 年、建屋は 35 年で償却するとし、熱硬化性 CFRP と比較して熱可塑性 CFRP はより高出力のプレスに加えてプレヒーターが必要となるため、装置コストを高く設定した。

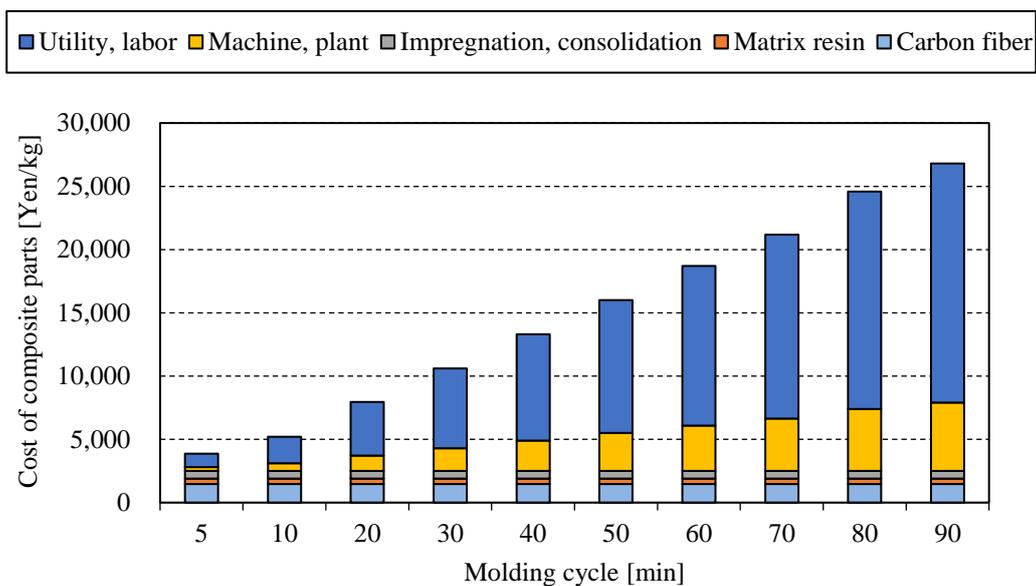
Fig.1.15 に熱硬化性 CFRP の成形サイクルを 5~90 分、熱可塑性 CFRP の成形サイクルを 1~10 分にしたコスト試算結果を示す。熱硬化性 CFRP は一般的な成形時間である 60~90 分サイクルの場合、部材コストが数万円/kg 程度となるが、10 分サイクルでは部材コストは 5,000 円/kg 程度、5 分サイクルの場合は 4,000 円/kg まで急激に下がることがわかる。一方で熱可塑性 CFRP の場合は 10 分サイクルでは加工コストが熱硬化性 CFRP よりも高いため約 6,000 円/kg となり、1 分サイクルでは 4,000 円/kg を下回ることになる。上述のように 5 分よりも短い成形サイクルの速硬化樹脂が開発されており、熱可塑性 CFRP の 1 分成形のコストメリットは薄れつつあることがわかる。

また熱硬化性 CFRP の歩留まりを 95~50%とした場合の部材コストの関係を Fig.1.16 に示す。熱硬化性 CFRP は一度成形した部材を再成形や再利用ができないため、歩留まりが低下するに従い部材コストは高くなる。

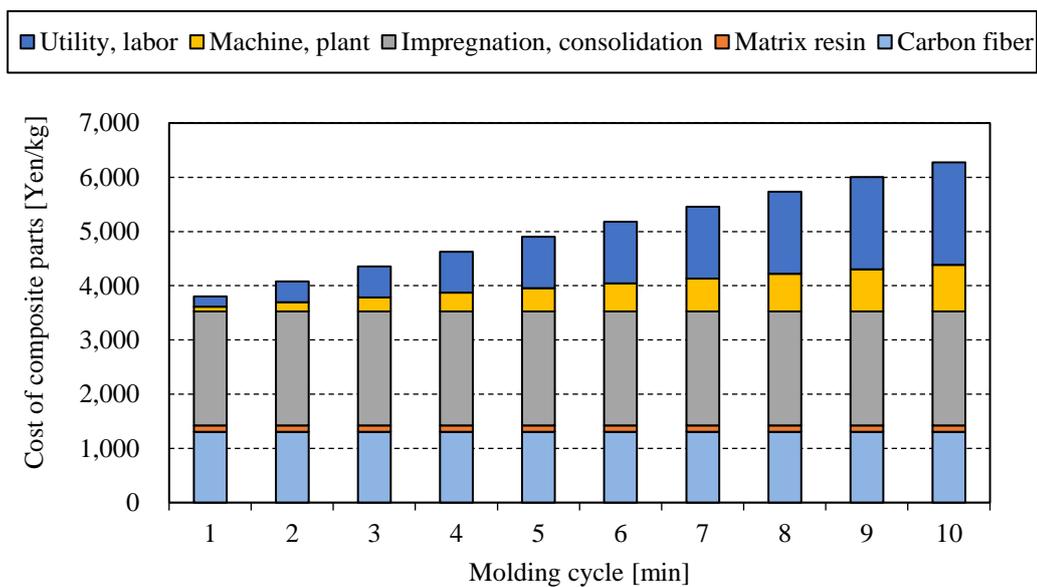
Fig.1.15(b)から 1 分サイクルで成形した熱可塑性 CFRP の部材コストは炭素繊維及び加工費（含浸及びコンソリデーション）が大部分を占めており、これらのコストを変えた場合の試算結果を Fig.1.17 に示す。量産車に適用されるコスト水準にするには炭素繊維や加工費のコストを下げる効果は高く、低コスト炭素繊維と共に加工費のコストを低減する技術が求められている。

Table 1.1 Specification for cost analysis of CFRTS and CFRTTP.

		Unit	CFRTS	CFRTTP
Production	Yield rate	%	85	95
Material	Carbon fiber	Yen/kg	2,000	2,000
	Matrix resin	Yen/kg	1,000	300
Impregnation, consolidation		Yen/kg	500	2,000
Plant	Machine	M.yen/year	640	1,300
	Mold	M.yen/year	390	390
	Building	M.yen/year	50	50
	Utility	M.yen/year	600	600
	Labor	M.yen/year	3,200	3,200



(a): CFRTS



(b): CFRTS

Fig.1.15 Cost comparison of CFRTS (a) and CFRTS (b) parts as a function of molding cycle estimated by specification in Table 1.1.

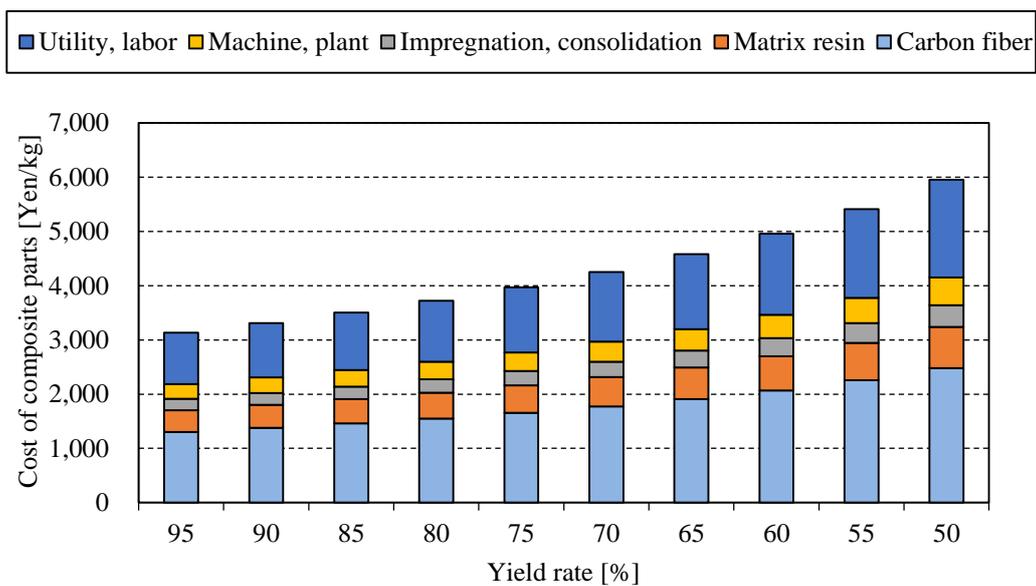
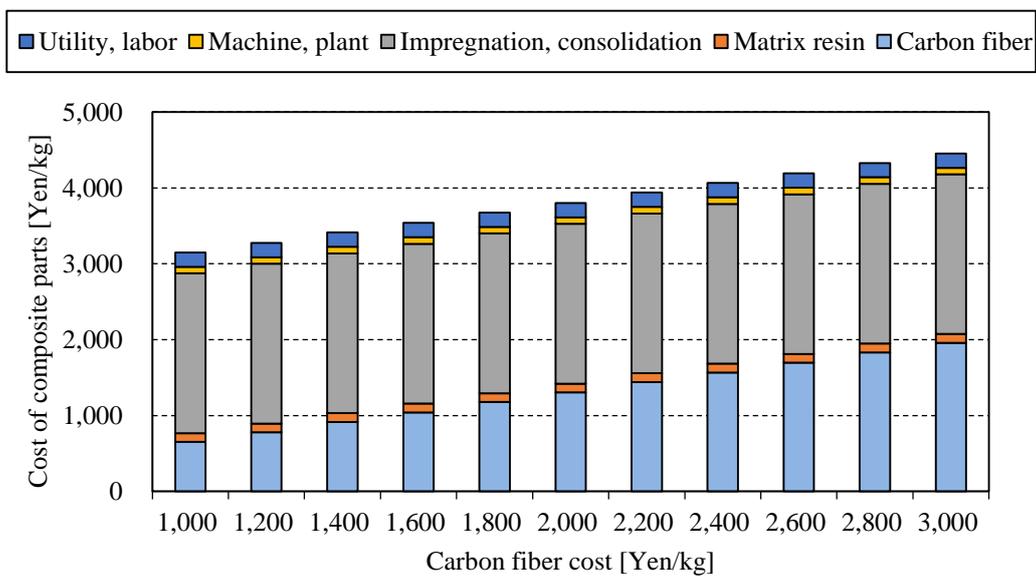
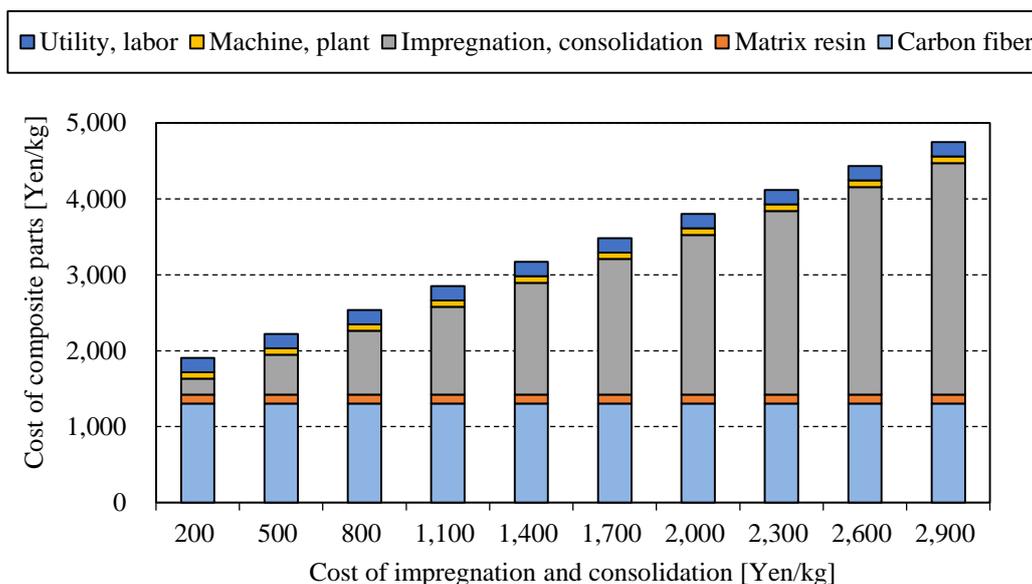


Fig.1.16 Cost analysis of CFRTS parts as a function of yield rate, as molded 5-minute-cycle.



(a)



(b)

Fig.1.17 Cost analysis of CFRTP parts as a function of cost of carbon fiber (a) and impregnation, consolidation cost (b), as molded 1-minute-cycle.

上述のように鉄鋼材の代替となる軽量化素材として、アルミニウム合金は低コスト化を実現する様々な成形加工技術が開発され、同様に熱硬化性 CFRP 用においても油圧プレスを活用、速硬化性樹脂及び現場含浸成形の開発により低コスト化が次々と進められている。それゆえ熱可塑性 CFRP は含浸等の加工費の割合が高く、短い成形サイクルによるコストメリットが薄まりつつある傾向が見られる。しかし CFRP の最も大きな用途として期待される量産車の要求する 1、2 分程度の成形サイクルに対応するには熱硬化性 CFRP の成形サイクルでは限界があり、成形サイクルの短い熱可塑性 CFRP が適するとされている。よって本論文では量産性の高い熱可塑性 CFRP を広く普及させるため、熱可塑性 CFRP の低コスト化における最後に残された課題へのアプローチとして、製造過程における含浸等の加工費を低減する新しいプロセスを提案し、力学特性と大きく関連するボイド率の許容値を連続的に検査する手法を開発することを目的とする。

1.5. 本論文の構成

本論文の構成は以下ようになる。第 1 章では熱可塑性 CFRP とその高効率成形の必要性について述べた。第 2 章では高効率成形との最大のトレードオフとなるボイド率と力学特性の関係について、原因と許容量を調査した。第 3 章では許容量となったボイド率を高効率成形ラインで測定できる方法を提案し検証した。第 4 章ではボイドを許容量以下にする

第1章 序論

高効率成形プロセスを提案し検証した。第5章では本論文の結論をまとめた。また各章と投稿論文との関係は参考文献リストの後にまとめた外部発表リストを参照されたい。

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

本章では CF/PP プリプレグや半含浸プリプレグを用いて、含浸性に関連するボイド率の異なる連続繊維系成形板と不連続繊維系成形板を作製した。その中でボイドが力学特性に与える影響を検討したところ、連続繊維系成形板ではボイド率が 1%以上になると圧縮強度の低下と予想される曲げ強度が極端に低下した。一方で不連続繊維系ではボイド率の増加とともに曲げ強度は徐々に低下し、特に臨界値を示すことはなかった。ボイド率 1%以上の成形体は曲げ試験後に未含浸部が起因する欠陥が散見され、この欠陥が強度低下の要因と推測できた。繰り返し荷重による曲げ試験で欠陥から亀裂が進展することを確認した。

2.1. 緒言

熱可塑性樹脂は加熱時の熔融粘度が熱硬化性樹脂と比較すると約十~数百倍高く、炭素繊維等の強化繊維の間に含浸するのが難しい。さらに CFRTP 基材に未含浸部分等の欠陥・ボイドが含まれると、プレス等の成形後にボイドが消えることは考えにくく力学特性の低下が予想される。そのボイドを低減するために様々な工程が行われ、5章でそれらの加工技術を紹介する。Tencate 社の製造する熱可塑性プリプレグのボイド率は 1%以下で製造され、特に Fig.2.1 に示す CF/PEEK プリプレグ (CETEX TC1200) の切断面は 0.2%以下であると紹介されている[49]。またその材料を用いた成形品の中もボイド率は非常に低いことが示されている (Fig.2.2) [50]。熱可塑性プリプレグを製造する各企業が含浸工程に力を入れているが、ボイド率を極限まで減少させた材料は非常に高価となり量産車に適用されるレベルではなく、ボイド率をどの程度まで減らせば良いのかについては報告されていない。

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

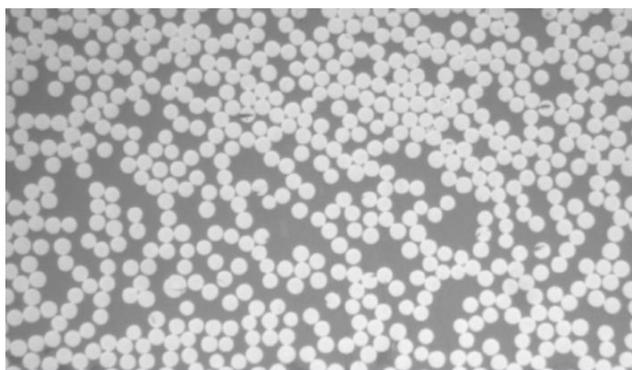


Fig.2.1 Cross-section of CF/PEEK prepreg manufactured by TenCate [49].

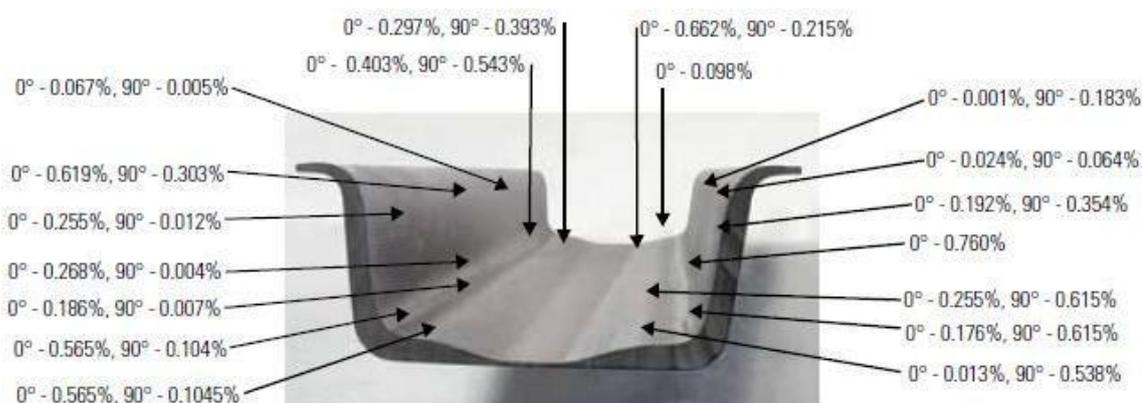


Fig.2.2 Distribution of void content in a product made of TenCate prepreg [50].

熱硬化性 CFRP では硬化条件によりボイド率を変えた成形体と力学特性の関係性が報告[51-57]されており、特に層間せん断強度 (ILSS) に関する報告が多く、その一覧を Table 2.1 に示す。繊維方向によってはボイド率 0.5%が力学特性の低下する臨界値と報告されているが、織物や UD プリプレグの直交積層体の場合は力学特性が低下するボイド率は 1.0%程度という報告が多いことがわかる。これらの値は Fig.2.3(a)のようにボイド率と超音波吸収係数の相関関係を測定した後、Fig.2.3(b)のようにボイド率 1%以上の力学特性値から近似した累乗関数の外挿曲線がボイド率 1%未満の力学特性値に達した点を臨界値とする報告が殆どであり、ボイド率が 1%未満の力学特性を健全成形体と考慮している。それ故、ボイド率が 1%未満の力学特性挙動については議論されていない。

Table 2.1 Reported critical void content on mechanical properties of thermosetting CFRP [51-57].

Mechanical property	Carbon fiber morphology	Matrix resin	Critical void content [%]	Reference
ILSS	UD	Epoxy	0.45	[51]
	Fabric	Unsaturated polyester	0.92	
ILSS	Fabric	Epoxy	3.0	[52]
		BMI	0.9	
Compressive strength	Fabric	BMI	1.09	[54]
		Epoxy	1.02	
		Epoxy	0.53	
ILSS	Fabric	BMI	0.91	[55]
		Epoxy	0.97	
		Epoxy	0.49	
Flexural strength			1.05	
Tensile strength	Cross-ply	Epoxy	1.10	[57]
ILSS			1.11	

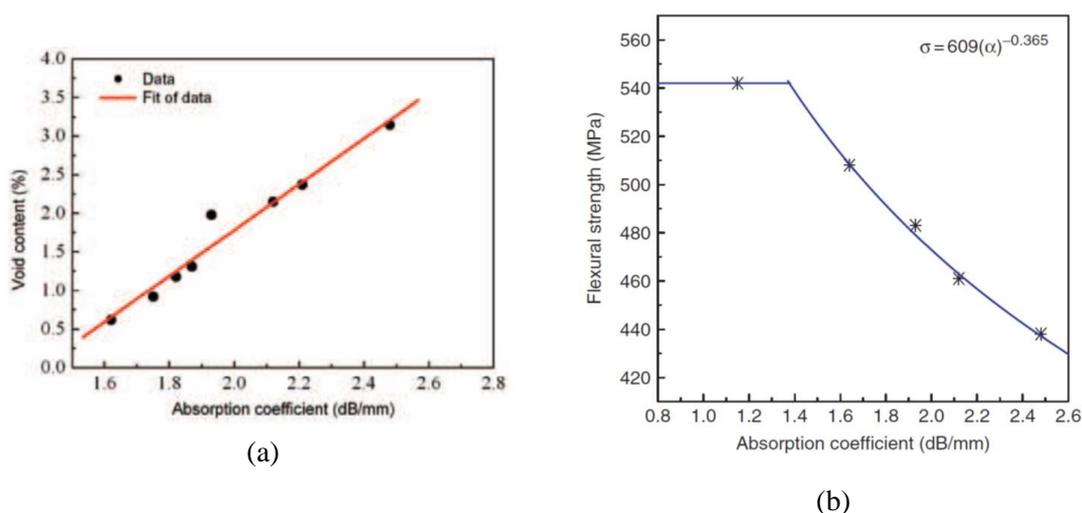


Fig.2.3 Correlation between void contents and absorption coefficient (a) and flexural strength vs ultrasonic absorption coefficient (b) [57].

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

本章ではプリプレグを製造する際に通常の方法よりも高速で製造し、敢えて未含浸部分を含むセミプレグを用いて連続繊維である直交積層板、不連続繊維である CTT (Carbon fiber reinforced tape thermoplastics) 板を用いて曲げ特性を測定することで、ボイドが力学特性に与える影響を調査した。その後、未含浸部分から材料中に亀裂が進展する挙動を観察するため、繰り返し荷重を与えて三次元 X 線 CT による内部観察とレーザー三次元計測器による表面観察を行った。

2.2. 実験

2.2.1. 供試体

炭素繊維（三菱レイヨン社製 TR50S、引張弾性率：240 GPa、引張強度：4900 MPa）を強化繊維、変性ポリプロピレンをマトリックス樹脂とした一方向性（Unidirectional、UD）炭素繊維プリプレグシートを通常速度で製造したシート UD75A (Fig.2.4) に加えて、含浸工程の製造速度を2倍速、4倍速にして含浸性を落とした半含浸シート UD75B、UD75C を使用した。UD75A の炭素繊維含有率 V_f は約 45% であり、シートの厚さは約 0.1 mm である。プリプレグシートの炭素繊維目付（FAW：Fiber Areal Weight）は約 75 g/m² である。3種類のシートの切断面を Fig.2.5 に示す。UD75A にはいくつか未含浸部分が散見されるがほぼ含浸していると言える。製造速度を上げた UD75B、UD75C は更に未含浸部分が多くなり、UD75C は速度を上げたことによる開繊不足により、炭素繊維束がいくつかに分かれた小束（Sub-tow）が観察できる。



Fig.2.4 CF/PP unidirectional prepreg sheet “UD75A”.

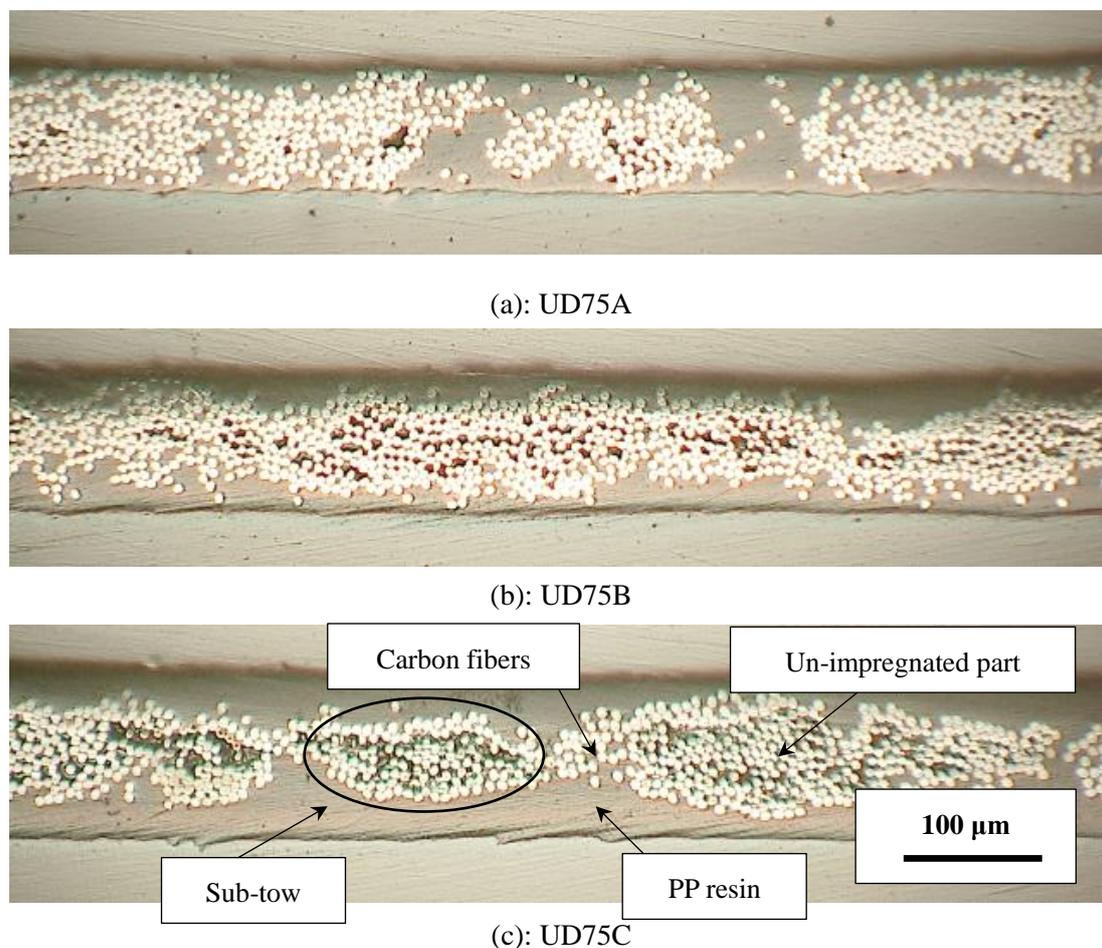


Fig.2.5 Cross-section of UD75A (a), UD75B (b) and UD75C (c).

2.2.2. 連続繊維系 CFRTP 板の作製

上記の含浸性の異なる 3 種類の UD プリプレグ (UD75A、UD75B、UD75C) をプリプレグカッター (Zund 社製、Fig. E.1) で 198 mm 角にカットしたシートを $[0^\circ/90^\circ]_{4s}$ (計 16 層) の構成で積層した。その積層体を内寸 200 mm 角の鋼材金型 (Fig.E.2) 中に入れ、10 ton 加熱冷却二段ハンドプレス機 (神藤金属工業所社製 YSR-10H/C、Fig.E.3) を用いて Fig.2.6(a)、(b)の成形条件で約 1.5 mm 厚さの 4 種類の直交積層板 (Cross-ply、CP 板) を作製した。温度は材料付近まで金型に挿入した熱電対の温度を測定した模式図であり金型の温度と材料温度はほぼ等しいと考えて良い。Molding A は成形温度 200°C、30 分とポリプロピレン系複合材料にとっては非常に長く、ボイドをできるだけ減少させる目的で設定した。一方で Molding B は 180°C、10 分と比較的低温条件で材料中のボイドを残すような条件を選択した。Table 2.2 に 4 種類の CP 板に使用した中間基材と成形条件の対応表を示す。

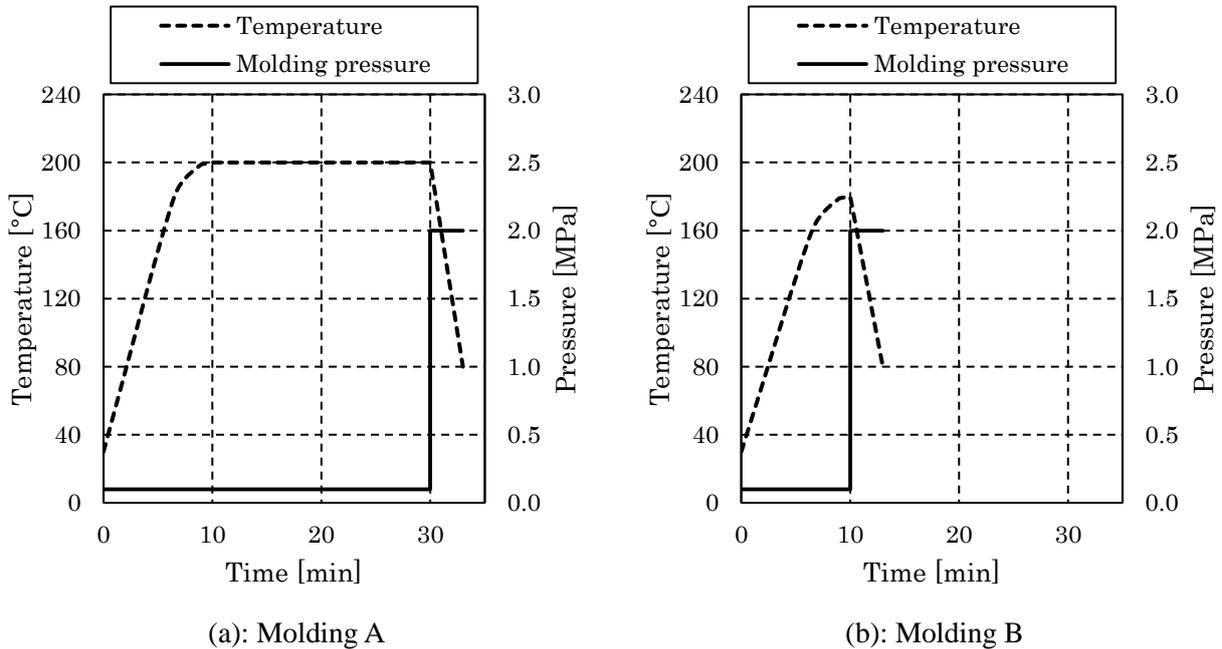


Fig.2.6 Schematic diagram of detailed molding conditions for CP-S (a) and CP-A , CP-B and CP-C(b)

Table 2.2 Material and molding conditions for cross-ply composite.

Cross-ply composite	Prepreg sheet	Molding condition
CP-S	UD75A	Molding A
CP-A	UD75A	Molding B
CP-B	UD75B	Molding B
CP-C	UD75C	Molding B

2.2.3. 不連続繊維系 CFRTP 板の作製

含浸性の異なる 2 種類の UD プリプレグ (UD75A、UD75C) をプリプレグカッターで繊維長 25 mm、幅 10 mm のチョップドテープ (Fig.2.7(a)) を作製し、アルミ金型 (Fig.E.4) のメス型内にチョップドテープを自由落下させランダムに堆積させた。これをアルミ金型で挟み、加熱冷却二段プレス機を用いて 180°C に温調した加熱盤に 5 分間、接圧 (0.1MPa 未満) の条件で加熱後、冷却することで約 35 g のランダムシート (Fig.2.7(b)) を作製した。次にランダムシートを鋼材金型の中に 4 枚重ね、加熱冷却 2 段プレスで Fig.2.8 の 2 種類の成形条件で約 3 mm 厚さの 3 種類の CTT 板 (CTT-S, CTT-A, CTT-C) を作製した。Fig.2.7(c) は CTT-S の写真である。Molding C は Molding A と同様で出来るだ

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

けボイドを減らすための条件であるが加熱時の圧力が 0.5 MPa と比較的高めに設定している。この理由は UD プリプレグと比較するとランダムシートは表面凹凸が大きいいため、凹凸を減少する目的で加熱時の圧力を上げた。同様の目的で Molding D は Molding B の加熱時の設定圧力を上げた成形条件である。Table 2.3 に 3 種類の CTT 板に使用した中間基材と成形条件の対応表を示す。



Fig.2.7 Picture of chopped tapes (a), intermediate random sheet (b) and CTT plate (c).

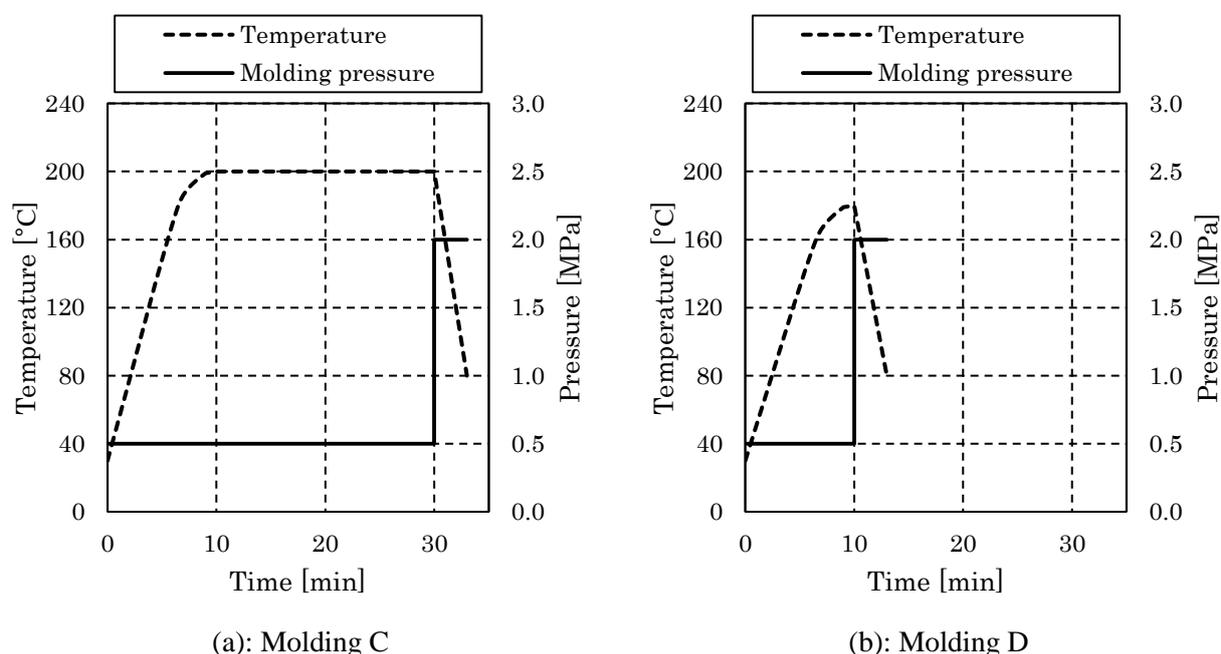


Fig.2.8 Schematics of detailed molding conditions for CTT-S(a) and CTT-A and CTT-C(b).

Table 2.3 Material and molding conditions for CTT plates.

CTT composite	Prepreg sheet	Molding condition
CTT-S	UD75A	Molding C
CTT-A	UD75A	Molding D
CTT-C	UD75C	Molding D

2.2.4. ボイド率の測定

Fig.2.9 の模式図のようなボイドを含む CFRP について炭素繊維、マトリックス樹脂、ボイドの体積分率をそれぞれ V_f 、 V_r 、 V_{void} とすると合計は 100% であるため式(2.1)で表される。またボイドの重量はゼロであるため、炭素繊維とマトリックス樹脂の重量分率を W_f 、 W_r とすると式(2.2)で表される。また W_f 、 W_r は炭素繊維とマトリックス樹脂の密度を ρ_f 、 ρ_r 、用いて表すと式(2.3)となり、複合材料の密度 ρ_c は単位体積中の重量であるため式(2.4)が成立つ。これらの式を組み合わせることでボイド率 V_{void} は式(2.5)になり、炭素繊維とマトリックス樹脂の密度が既知であれば、炭素繊維の重量分率と複合材料の密度を測定することで算出できる。この方法は JIS K7075 [58] に定められている。

$$V_f + V_r + V_{void} = 1 \quad (2.1)$$

$$W_f + W_r = 1 \quad (2.2)$$

$$W_f = \frac{\rho_f \times V_f}{\rho_f \times V_f + \rho_r \times V_r}, W_r = \frac{\rho_r \times V_r}{\rho_f \times V_f + \rho_r \times V_r} \quad (2.3)$$

$$\rho_c = \rho_f \times V_f + \rho_r \times V_r \quad (2.4)$$

$$V_{void} = 1 - \rho_c \left(\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{1 - W_f}{\rho_r} \right) \quad (2.5)$$

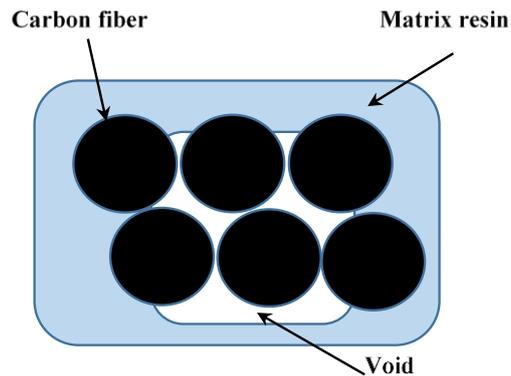


Fig.2.9 Schematics of carbon fiber composite including voids.

複合材料の密度 ρ_c は JIS Z8807[59]記載の水中置換法による電子比重計（アルファミラーヂュ社製 MDS-300、Fig.E.5）を用いて測定した。式(2.6)において w_A 及び w_B はそれぞれ空気中及び水中の複合材料重量であり、 ρ_0 及び d は水及び空気の密度である。空気の密度は 0.001 g/cm^3 を用いて密度を算出した。

$$\rho_c = \frac{w_A}{w_A - w_B} \times (\rho_0 - d) + d \quad (2.6)$$

炭素繊維重量分率 W_f は電気マッフル炉（畑電機製作所社製 Elepot、Fig.E.6）に 3 L/min の窒素を炉内に流しながら、磁器製のつぼ中にカットした複合材料試験片を入れ、設定

温度 500°C の条件で 30 分間材料を焼き飛ばした。式(2.7)において w_c は焼き飛ばす前の複合材料の重量、 w_f は焼き飛ばした後の残留した炭素繊維の重量である。これらの重量はるつぼに入れて測定した重量から、予め測定しておいたるつぼの重量を差し引いて算出した値である。

$$W_f = \frac{w_f}{w_c} \quad (2.7)$$

2.2.5. 曲げ特性

5 kN 万能試験機（島津製作所社製 AUTOGRAPH AGS-X、Fig.E.7）を用いて曲げ特性を測定した。JIS K7017[60]記載の 3 点曲げ試験において、曲げ応力 σ_f 及び曲げ歪 ε_f は式(2.8)及び式(2.9)で表される。ここで F は荷重、 L は支点間距離、 b は試験片の幅、 h は試験片の厚さ、 S は中央のたわみ量である。また試験速度 V は式(2.10)により求められる適当な速度により実施した。ここで $\dot{\varepsilon}_f$ は歪速度 0.01/min である。曲げ弾性率は曲げ歪が 0.05~0.25% の範囲の曲げ応力-歪線図の傾きを算出した。CP 試験片の場合は長手方向の表層が繊維方向となるように試験片を作製した。CP 板及び CTT 板の試験条件一覧を Table 2.4 に示す。

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6Sh}{L^2} \quad (2.9)$$

$$V = \frac{\dot{\varepsilon}_f L^2}{6h} \quad (2.10)$$

Table 2.4 Test conditions of three point bending test for CP and CTT plate.

	Width of specimen	Span length	Span to thickness ratio, L/h	Testing speed	Number of specimen
Unit	[mm]	[mm]	[-]	[mm/min]	[-]
Cross-ply (Continuous fiber)	15	60	40	3	5
CTT (Discontinuous fiber)	25	72	24	3	6

2.2.6. アイゾット衝撃試験

振り子型計装化衝撃試験機（インストロン社製、POE2000e、Fig.E.8）を用いてアイゾット衝撃特性を測定した。試験片にはノッチを入れずフラットワイズ方向に衝撃を与えた。JIS K7110[61]記載のアイゾット衝撃試験において、アイゾット衝撃強度 a_i は式(2.11)で表される。ここで W は試験片が吸収したエネルギー、 b は試験片の幅、 h は試験片の厚さである。CP 材及び CTT 材の試験条件一覧を Table 2.5 に示す。

$$a_i = \frac{W}{bh} \quad (2.11)$$

Table 2.5 Test conditions of izod impact test for cross-ply and CTT.

Unit	Width of specimen [mm]	Length of specimen [mm]	Testing speed [m/sec]	Number of specimen [-]
Cross-ply (Continuous fiber)	15	60	1.5	6
CTT (Discontinuous fiber)	15	60	1.5	6

2.2.7. 曲げ疲労特性

10 kN エア式疲労試験機（島津製作所社製 ADT-AV10K1S5、Fig.E.9）を用いて曲げ疲労特性を測定した。3点曲げ疲労試験に使用した CP 板の試験条件一覧を Table 2.6 に示す。

Table 2.6 Test conditions of three point bending fatigue test for cross-ply.

Unit	Width of specimen [mm]	Span length [mm]	Span to thickness ratio, L/h [-]	Testing speed [Hz]	Maximum to minimum stress ratio [-]	Number of stress level [-]
Cross-ply (Continuous fiber)	15	60	40	10	0.1	5

2.2.8. 繰り返し荷重による3点曲げ試験片の破壊進展観察

5 kN 万能試験機を用いて繰り返し荷重による破壊の進展状況を観察した。まず試験前の試験片内部を三次元 X 線 CT 機（ヤマト科学社製、Fig.E.10）、試験片の表面凹凸を三次元形状測定器（キーエンス社製 VR-3200、Fig.E.11）にて観察した。次に曲げたわみ量が 0.5 mm となるまで荷重をかけた後、荷重がゼロになるまで曲げたわみを戻し、再度試験片の内部を X 線 CT 機、試験片の表面凹凸を三次元測定器にて観察した。続いて曲げたわみ量を更に 0.5 mm ずつ増やし、最大荷重が増加しなくなるまで曲げ試験及び観察を繰り返した。曲げ弾性率は曲げ歪が 0.05~0.25% の範囲の曲げ応力-歪線図の傾きから算出したが、たわみ量が小さく 0.25% に達しない場合は可能な限り広い範囲から曲げ弾性率を算出した。また荷重増加時と荷重減少時の荷重変位曲線の面積差からヒステリシス損失を求めた。CP 板及び CTT 板の試験条件一覧を Table 2.7 に示す。

Table 2.7 Test conditions of three point bending test by cyclic loading for cross-ply and CTT.

	Width of specimen	Span length	Span to thickness ratio, L/h	Testing speed	Number of specimen
Unit	[mm]	[mm]	[-]	[mm/min]	[-]
Cross-ply (Continuous fiber)	15	60	40	3	1
CTT (Discontinuous fiber)	15	72	24	3	1

2.3. 結果と考察

2.3.1. ボイド率の測定結果

Fig.2.10 に 4 種類の CP 板及び 3 種類の CTT 板の静的曲げ用試験片のボイド率の測定結果を示す。以降、図中のエラーバーは標準偏差を示す。直交積層板の中で最も含浸させようとした CP-S のボイド率は 1%未満であり、最もボイドが多いと予想される CP-C のボイド率は約 3%であった。CP-B のボイド率は CP-C とほぼ同じでありバラつきが多い結果であった。一方で CTT 板の中で最も含浸させようとした CTT-S のボイド率も 1%未満であり、ボイドを最も多く残そうとした CTT-C のボイド率は 2%強であった。また総じて CTT 板の方がボイド率のバラつきが小さいがこれは CTT 板の試験片寸法が CP 板の試験片よりも大きいためと考えられる。

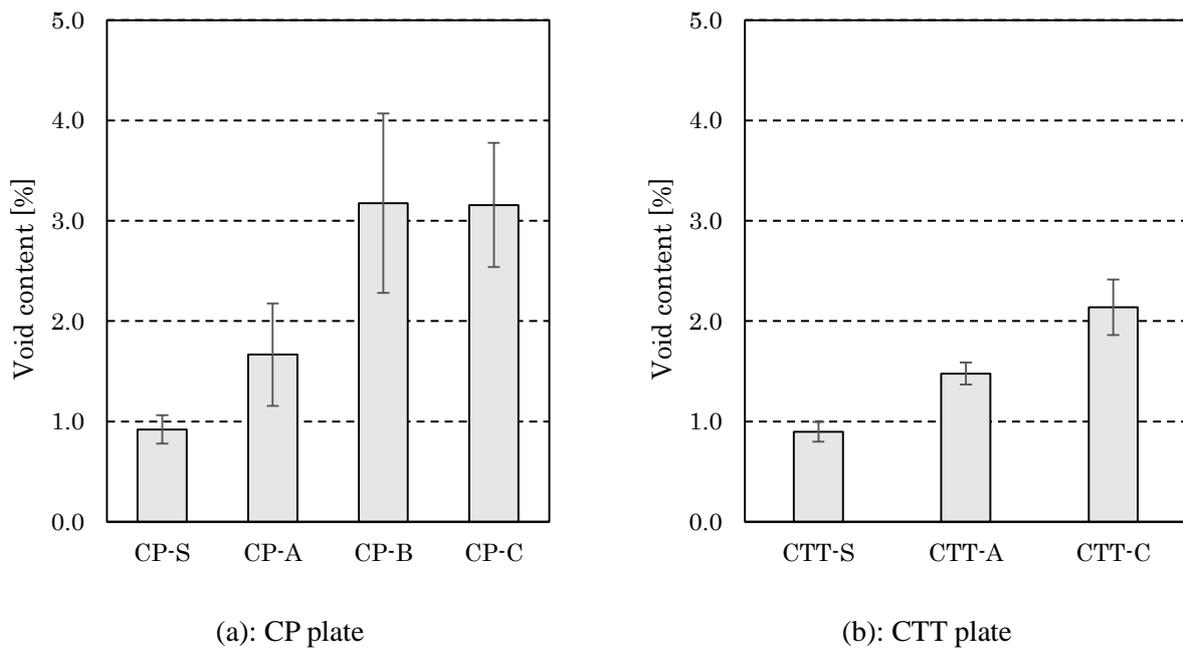


Fig.2.10 Void content of four CP plates (a) and three CTT plates (b).

2.3.2. CP 板のボイド率と力学特性の関係

Fig.2.11(a)に 4 種類の CP 板の曲げ弾性率の平均値と Fig.2.11(b)に各試験片のボイド率と曲げ弾性率の関係を示す。平均値を見ると曲げ弾性率は CP-S が最も高く、CP-C が最も低い値を示したが、その差は小さい。またボイド率と曲げ弾性率の関係をみるとボイド率の増加に伴い曲げ弾性率が徐々に低下する傾向を示した。

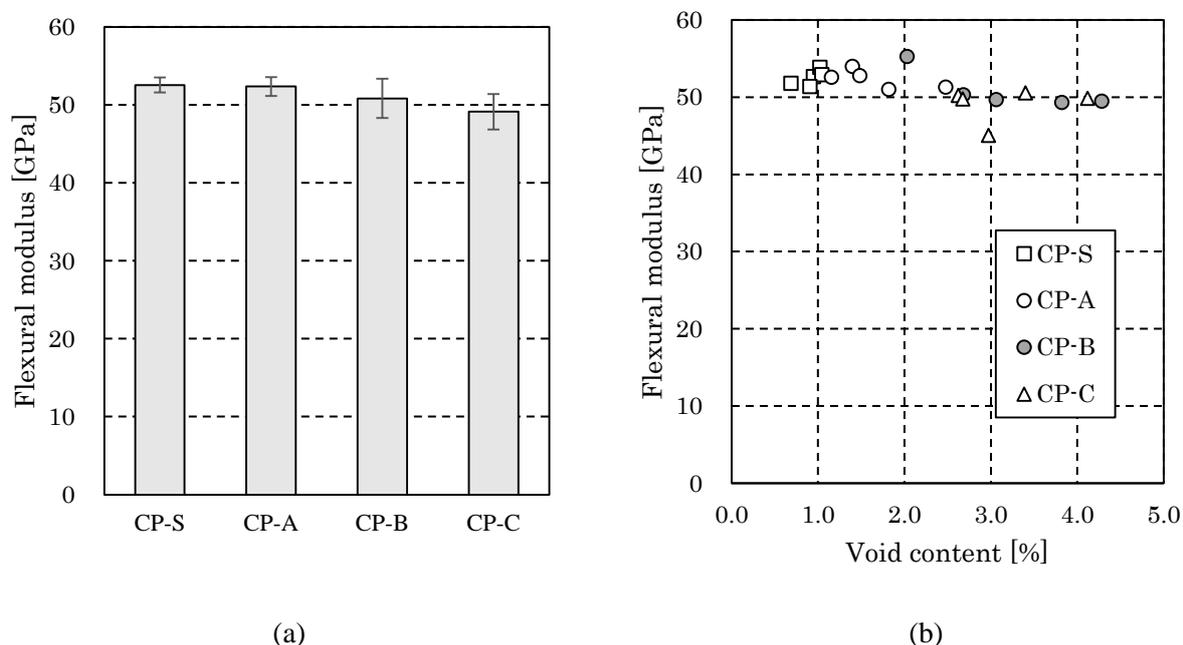


Fig.2.11 Average flexural modulus (a) and relationship between flexural modulus and void content of each specimen (b) of four CP plates.

Fig.2.12(a)に4種類のCP板の曲げ強度の平均値と Fig.2.12(b)に各試験片のボイド率と曲げ強度の関係を示す。Fig.2.12(a)を見ると曲げ強度はCP-Sが最も高く、その他の3種類のCP板と強度の差が見られた。CP-Cは弾性率と同様に最も低い強度を示した。Fig.2.12(b)のボイド率と曲げ強度の関係をみるとボイド率が1%を超えた付近で強度が極端に低下し、それ以降はボイド率の増加に伴い曲げ強度が徐々に低下している。全ての試験片が3点曲げの圧縮側から破壊したことから、残存したボイドにより圧縮強度が低下したと考えられ、このボイド率1%を超えると強度が極端に低下する傾向は曲げ弾性率の傾向とは異なるものであった。

次に曲げ試験後の試験片の圧縮側（試験時上側）の写真を Fig.2.13(a)~(d)に示す。Fig.2.13(b)、(c)及び(d)を見るとボイド率が1%以上のCP-A、CP-B及びCP-Cは曲げ試験後の圧子付近部分に点状の欠陥が見られる。これを三次元X線CT装置で観察した写真が Fig.2.14である。Fig.2.14(b)、(c)及び(d)を見ると、圧子直下の最表層のプリプレグが二層に分離したように亀裂が発生しており、点状欠陥は曲げ試験の圧子直下の最表層プリプレグ内の未含浸部分から発生した欠陥であることがわかる。またこれらの成形板中のボイドはプリプレグの一層内の未含浸部分が主であり、プリプレグ間には殆ど隙間等の空隙は存在しないことが見て取れる。ボイド率が0.9%未満のCP板の曲げ強度はCP-Sよりも高くなることは想定出来るが、CP-Sの破壊形態は未含浸部分の裂けによるものではないため、大幅に強度は向上しないと考えられる。

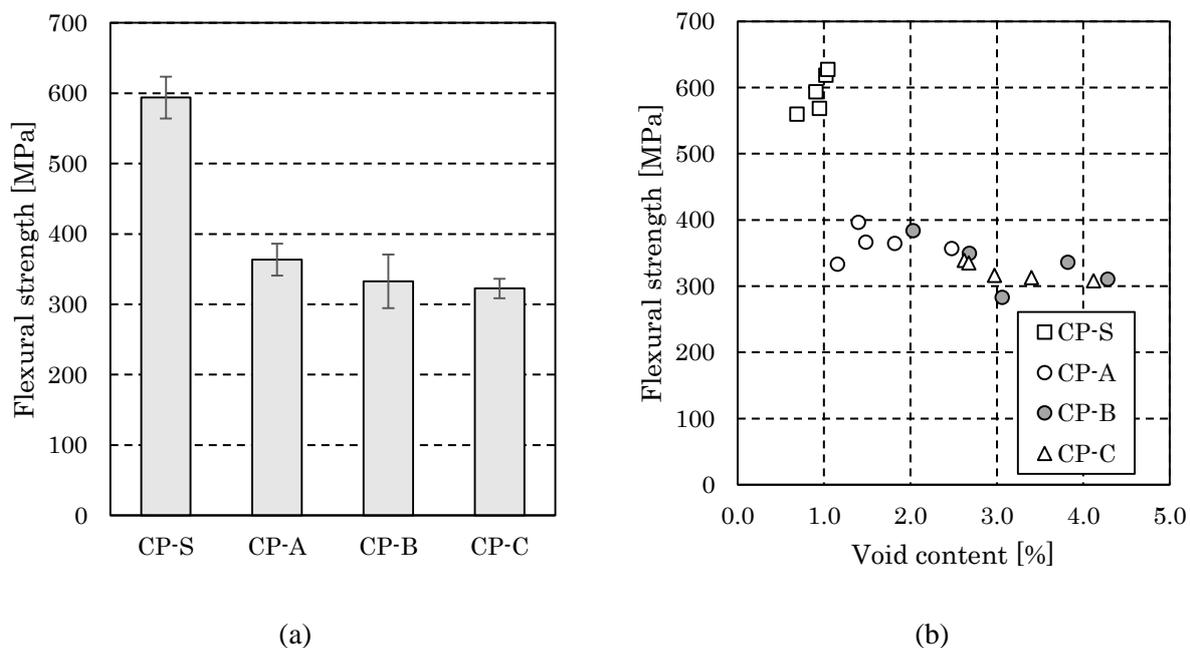


Fig.2.12 Average flexural strength (a) and relationship between flexural strength and void content of each specimen (b) of four CP plates.

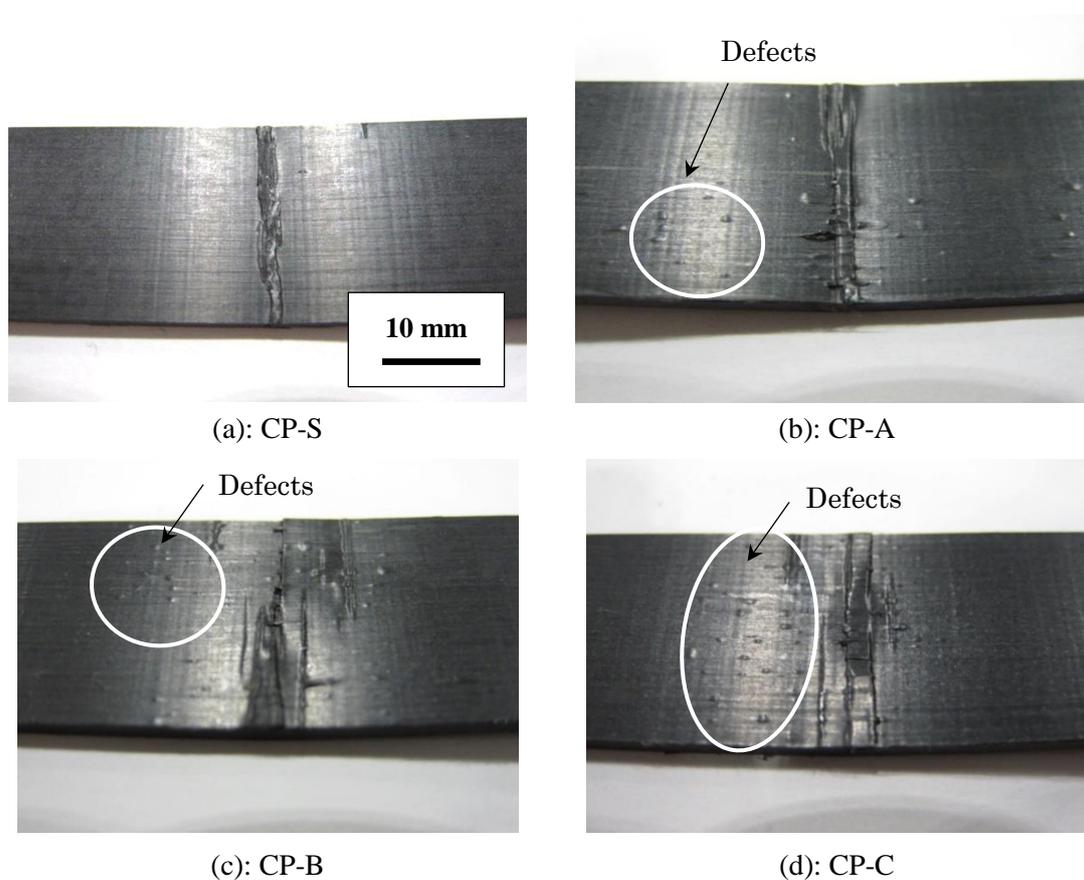
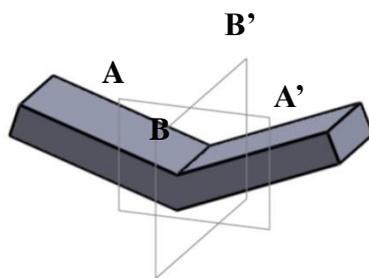
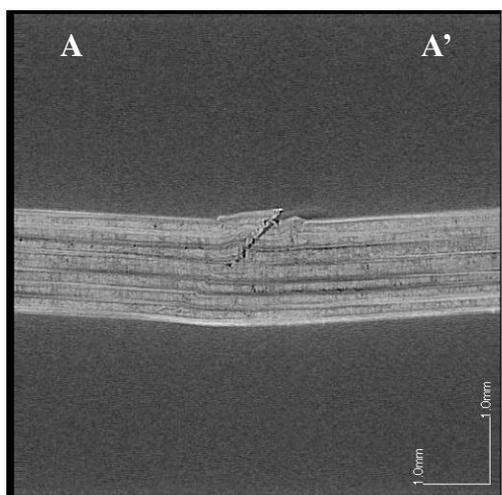


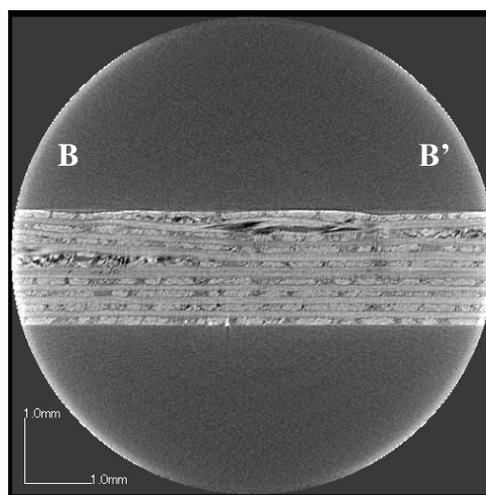
Fig.2.13 Pictures of upper side of 3-point bending tested specimen of four CP plates.



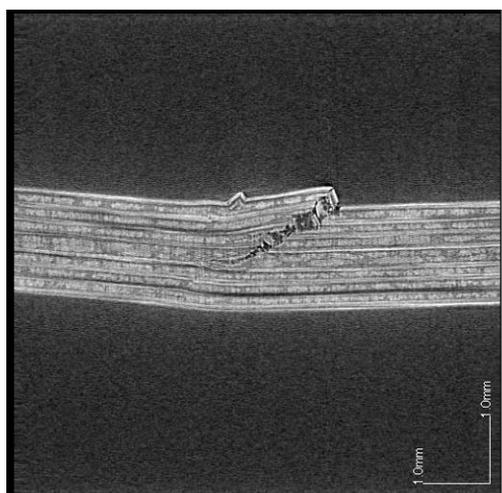
(a): Schematic image of observation



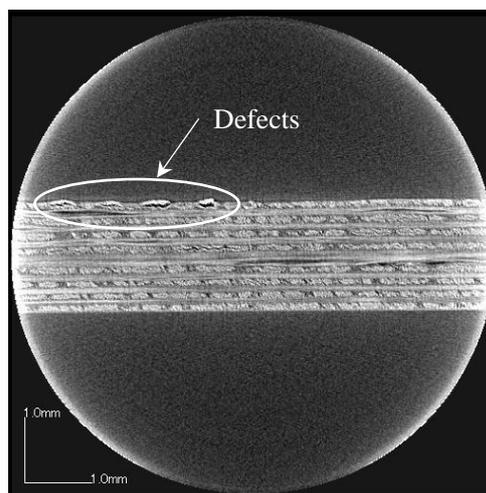
(b): CP-S



(c): CP-S



(d): CP-A



(e): CP-A

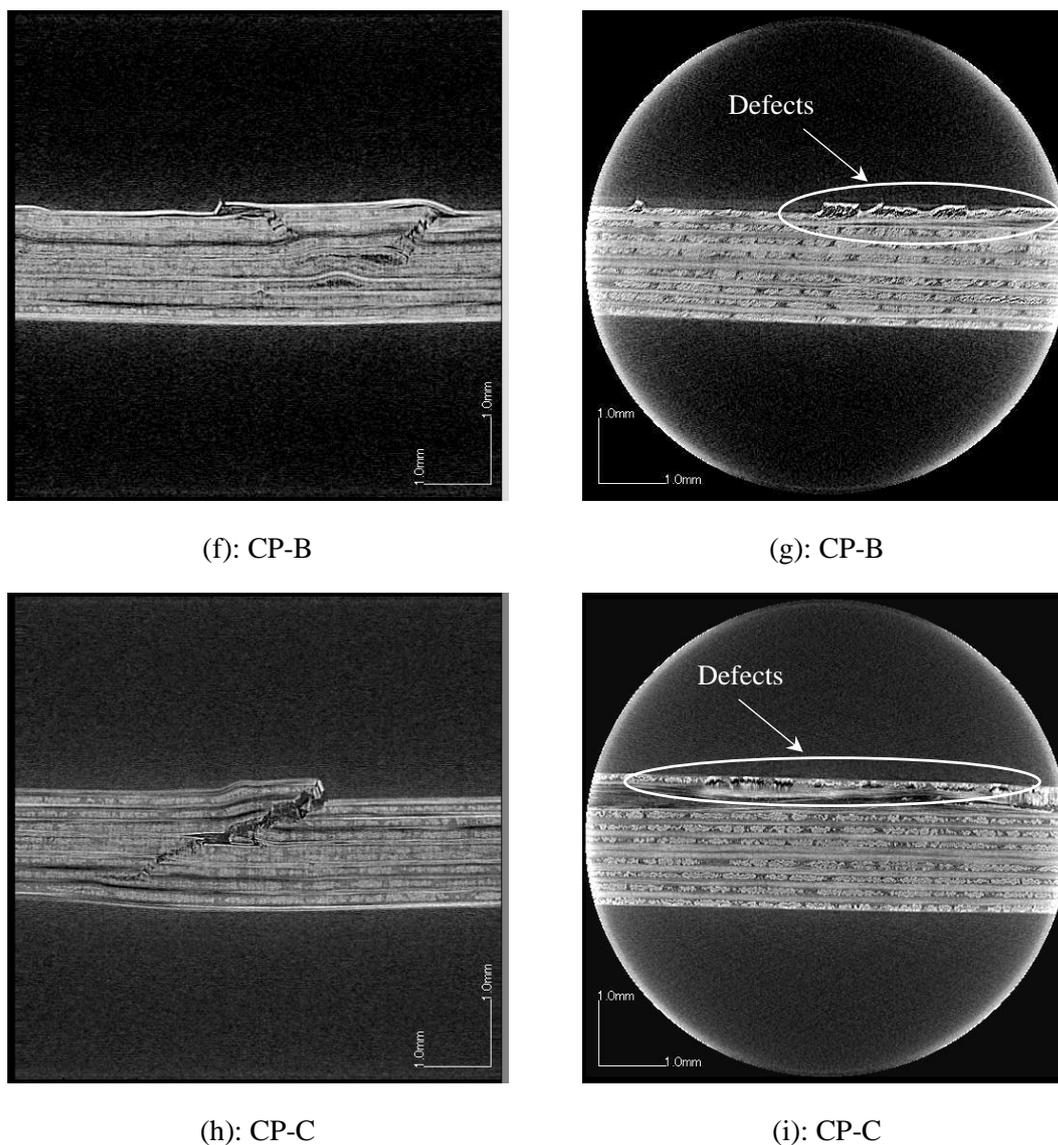


Fig.2.14 X-ray CT images of 3-point bending tested specimen of four CP plates.

Fig.2.15(a)に4種類のCP板のアイゾット衝撃強度の平均値と Fig.2.15(b)に各試験片のボイド率とアイゾット衝撃強度の関係を示す。平均値を見ると衝撃強度も CP-S が最も高く、CP-C が最も低い強度を示した。またボイド率と衝撃強度の関係をみると静的曲げ強度の低下傾向とは異なり、ボイド率の増加に伴い衝撃強度が徐々に低下した。Fig.2.16 に4種類のCP板の試験片本数6本の中で平均的な値を示した試験片の荷重変位線図を示す。最もボイド率の低いCP-Sは衝撃時における最大荷重値は高いものの、最大荷重に達した後に脆性的に荷重が低下した。それに対してボイド率1%以上の他3種類のCP板は最大荷重に達した後も荷重があまり低下しない傾向が見られた。衝撃

試験時の最大荷重に達するまでの吸収エネルギーが全体の吸収エネルギーに占める割合を算出したグラフが Fig.2.17 である。ボイド率の最も低い CP-S は最大荷重までの吸収エネルギー量が全体の吸収エネルギーに占める割合が 3 割強と最も高く、他の 3 種類の CP 板は 2 割程度であった。つまり CP-S 以外の 3 種類の CP 板は最大荷重に達した後もエネルギーを吸収することを意味している。それ故、ボイド率が 1%以上の CP-A、CP-B 及び CP-C は曲げ強度が低い割にトータルでのエネルギー吸収量が CP-S と比較してあまり低下しなかったと考えられる。

これらの破壊現象の違いは試験後の Fig.2.18.の試験片写真にも表れている。CP-S は衝撃時に一気に繊維が打撃方向に曲がり破壊したのに対し、その他の CP 板は繊維束の未含浸部分に沿って亀裂が進展したため、試験後の試験片表面には未含浸であった繊維がむき出しになっている。次に X 線 CT 機により撮影した画像が Fig.2.19 である。CP-S は層間に亀裂が進展して破壊したのに対し、他のボイド率 1%を超える CP 板は層内に亀裂が進展して破壊したことがわかる。

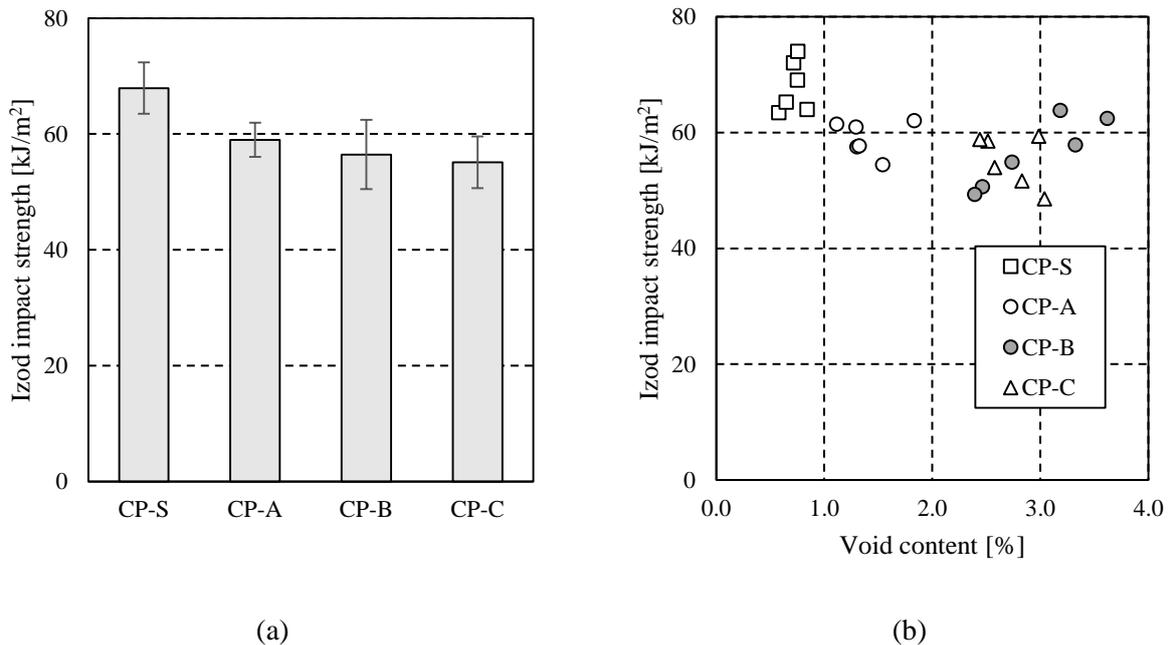


Fig.2.15 Average flexural strength (a) and relationship between flexural strength and void content of each specimen (b) of four CP plates.

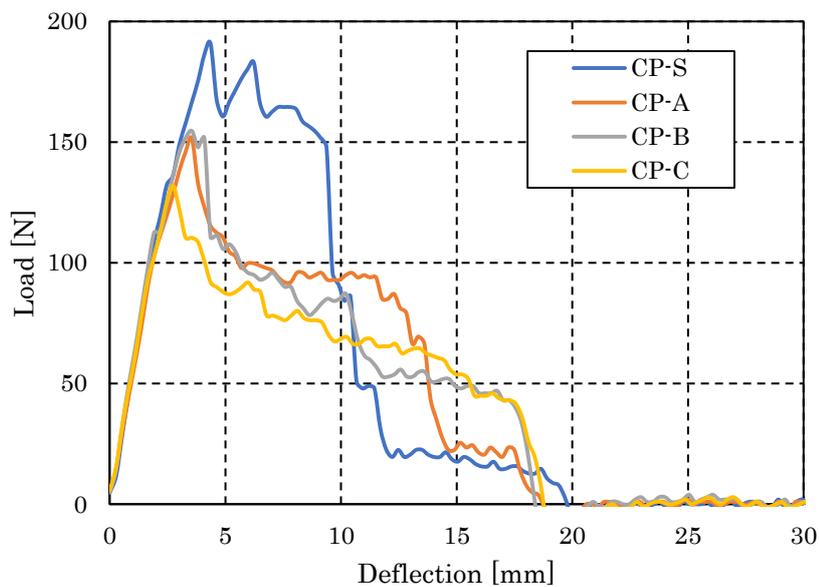


Fig.2.16 Load-deflection curve of izod impact test of four CP plates.

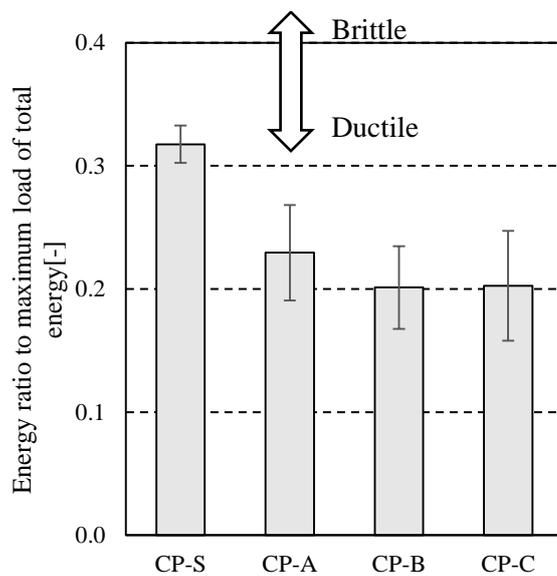


Fig.2.17 Energy absorption ratio to maximum load of total energy of four CP plates.

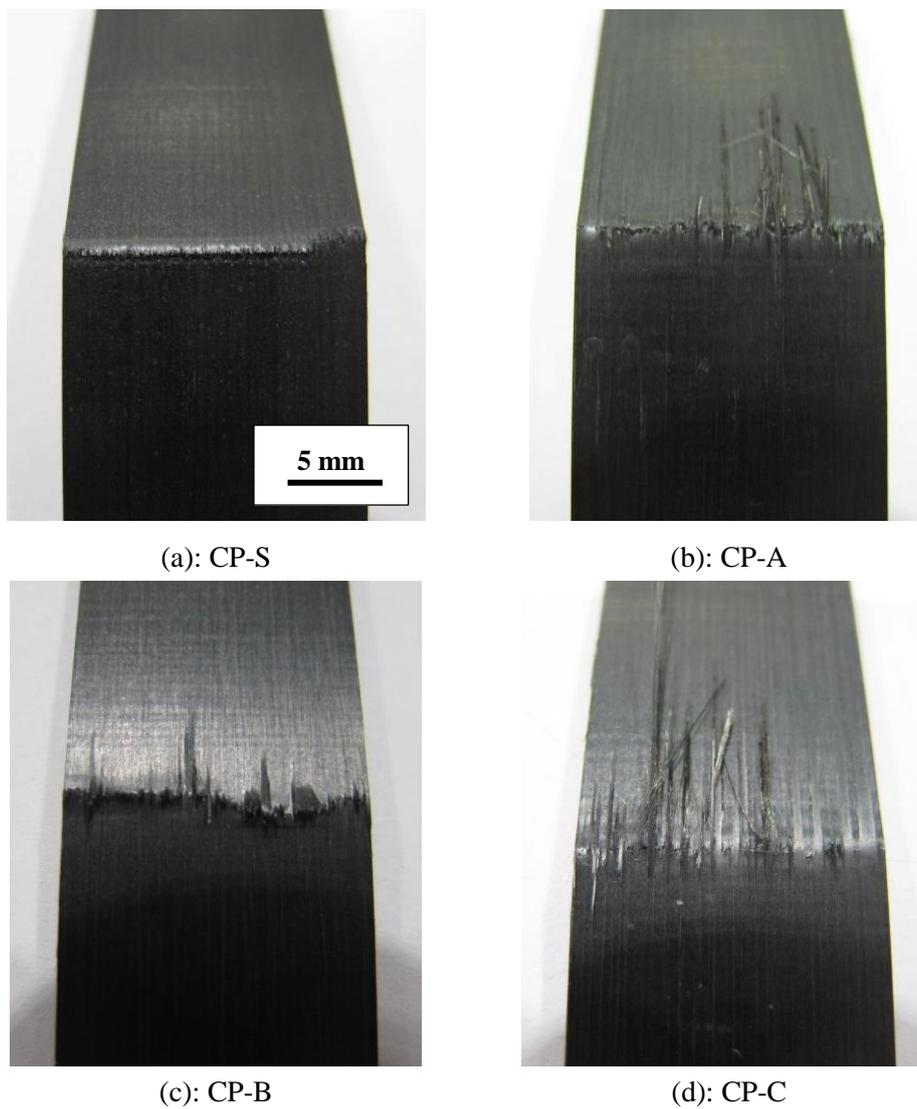
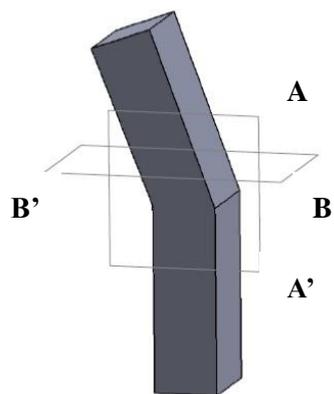
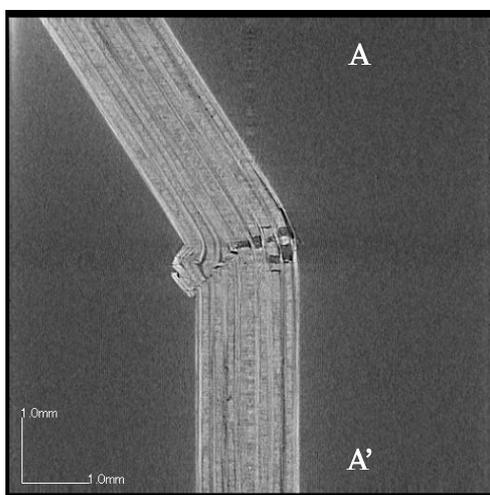


Fig.2.18 Pictures of impacted area of izod impacted specimens.

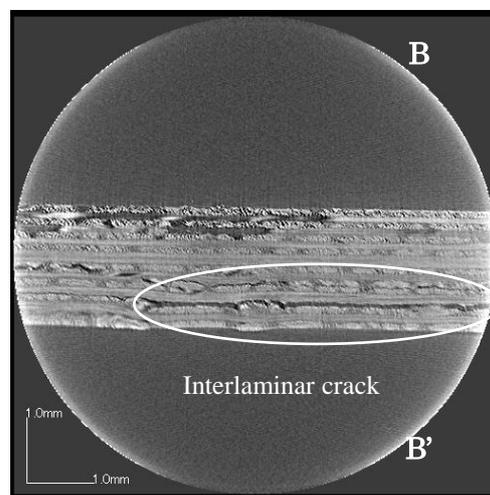
第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響



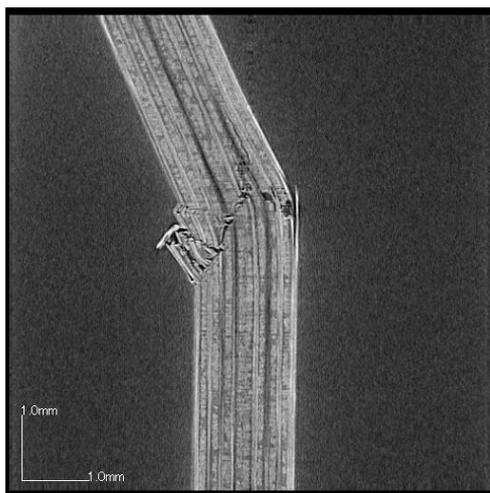
(a): Schematic image of observation



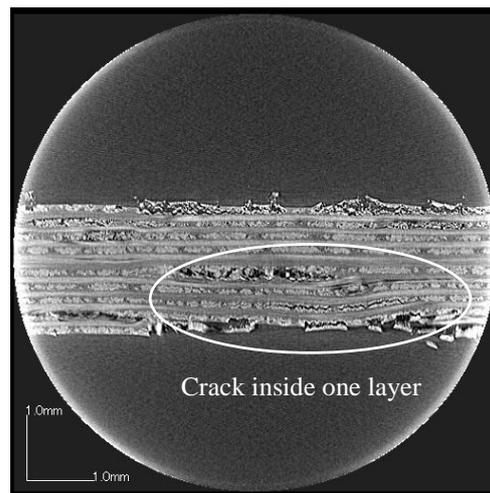
(b): CP-S (Plane A)



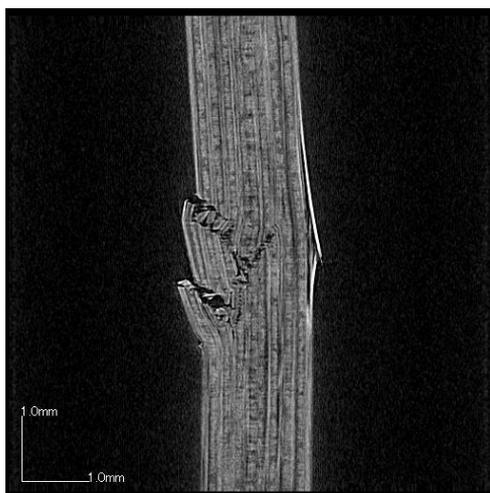
(c): CP-S (Plane B)



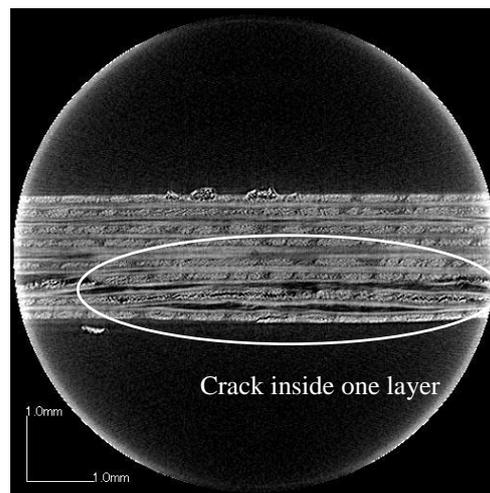
(d): CP-A (Plane A)



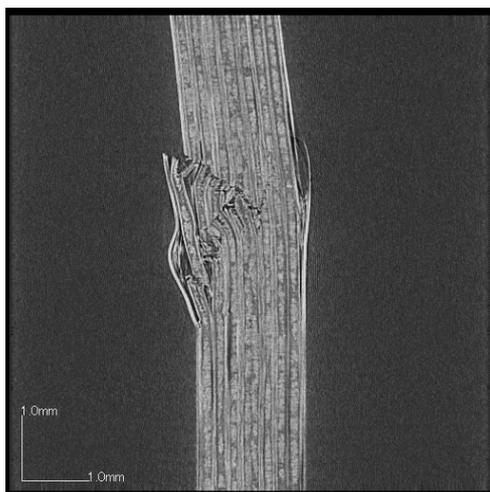
(e): CP-A (Plane B)



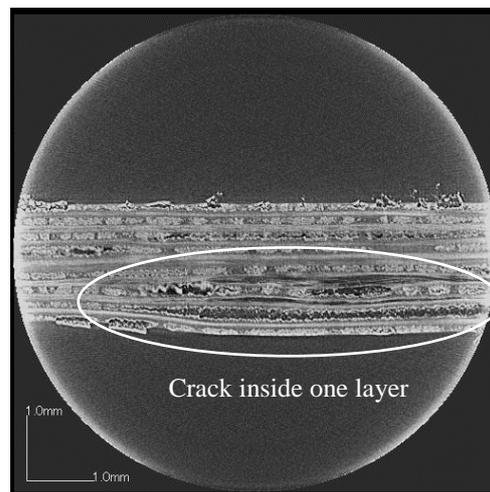
(f): CP-B (Plane A)



(g): CP-B (Plane B)



(h): CP-C (Plane A)



(i): CP-C (Plane B)

Fig.2.19 X-ray CT images of izod impact tested specimen of four CP plates.

2.3.3. CTT 板のボイド率と力学特性の関係

3 種類の CTT 板の曲げ弾性率の平均値を Fig.2.20(a)、ボイド率と曲げ弾性率の関係を Fig.2.20(b)に示す。CTT の力学特性のバラつきはチョップドテープの大きさと試験片の大きさの関係より決まるとされているが、本章で用いたチョップドテープは幅 10 mm、長さが 25 mm であるため、試験片サイズの関係はバラつきが大きいことが予想できる。Fig.2.20(a)を見ると、ボイド率が 1%未満の CTT-S が最も曲げ弾性率が高く、ボイド率が約 2%の CTT-C が最も低い値を示した。各板内のバラつきは大きい Fig.2.20(b)のボイド率と曲げ弾性率の相関性を見ると、ボイド率の増加と共に徐々に曲げ弾性率が低下することがわかる。

次に 3 種類の CTT 板の曲げ強度の平均値を Fig.2.21(a)、ボイド率と曲げ強度の関係を Fig.2.21(b)に示す。CTT 板の曲げ強度は曲げ弾性率と同様にボイド率の増加と共に徐々に低下する傾向を示した。これは CP 板のように、あるボイド率を超えると極端に曲げ強度が低下する傾向とは異なるものであった。Fig.2.22 は曲げ試験後の試験片写真であるが、ボイド率 1%以上の CTT-A 及び CTT-C の場合、曲げ圧子直下付近に存在する長手方向に沿ったチョップドテープのみに CP 板のような点状欠陥が発生していた。この長手方向に沿ったチョップドテープの強度低下が試験片全体の強度低下に寄与していると推測される。これらの試験片を三次元 X 線 CT 機で内部を観察した写真を Fig.2.23 に示す。X 線 CT 画像から 3 点曲げ時の圧縮側には長手方向に沿ったチョップドテープの繊維破断が発生しているが、一方で CTT の引張側（下側）を観察すると、3 種類の CTT 板共にテープ端から別のテープの繊維方向に沿って亀裂が進展している様子が確認された。ボイド率が 0.9%未満の CTT 板の曲げ強度は CTT-S よりも高くなることは想定出来るが、CP 板と同様に CTT-S の破壊は未含浸部分の裂けによる破壊形態ではないため、大幅に強度は向上しないと考えられる。

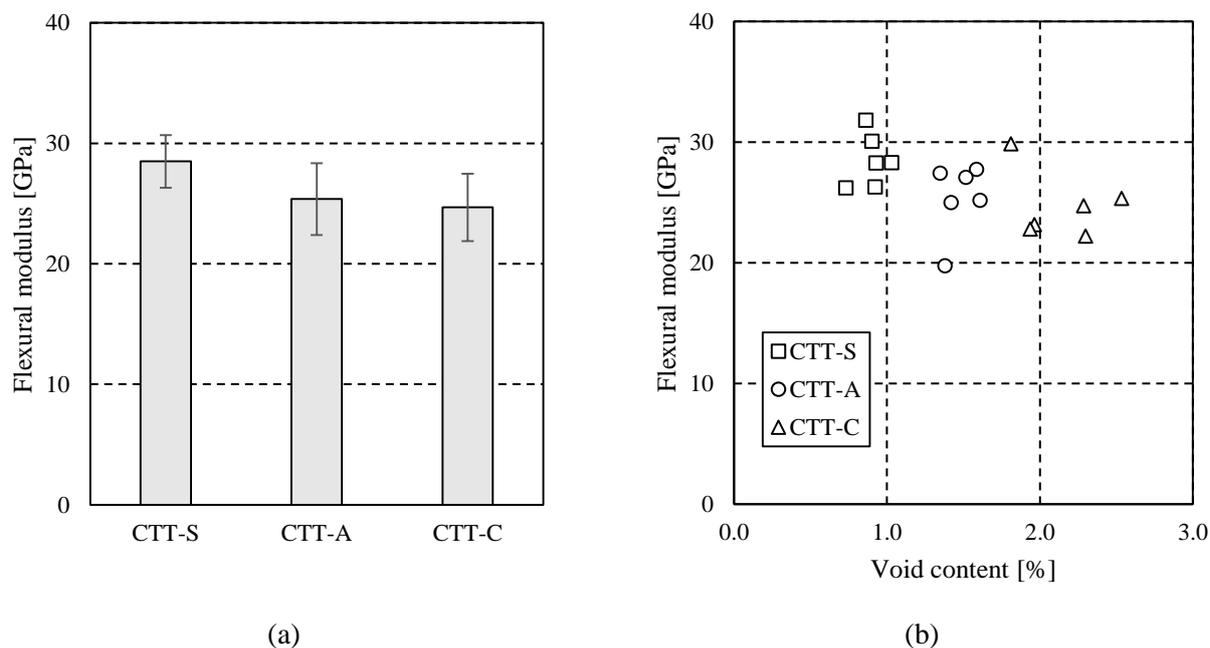


Fig.2.20 Average flexural modulus (a) and relationship between flexural modulus and void content of each specimen (b) of three CTT plates.

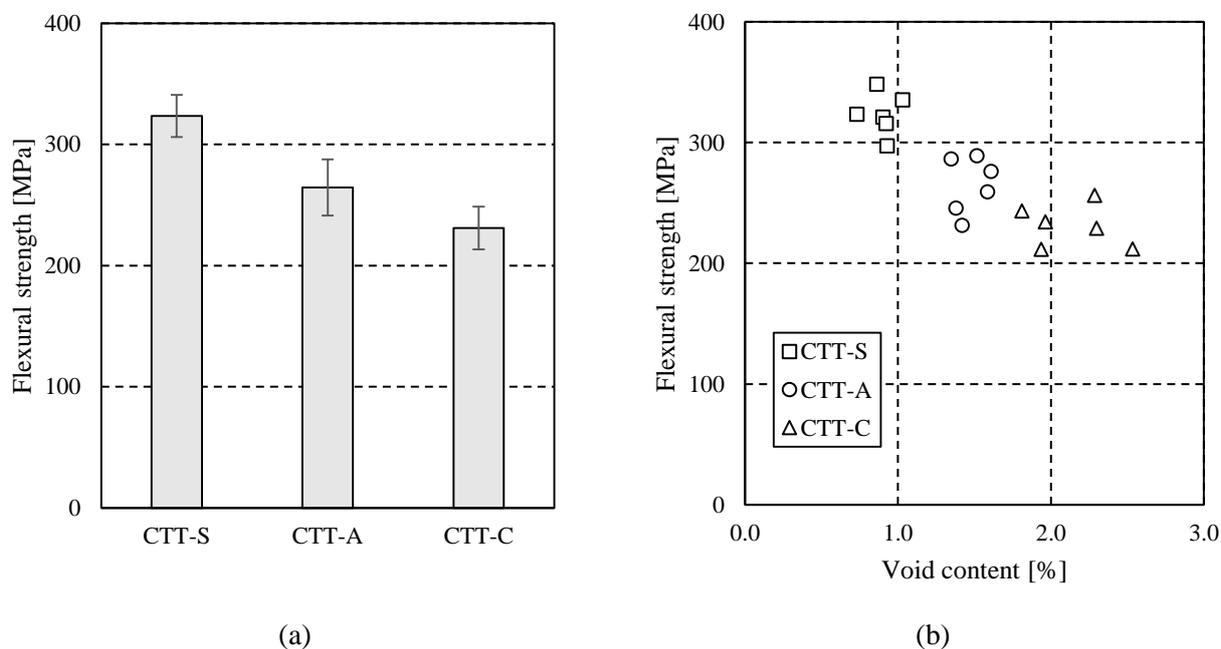
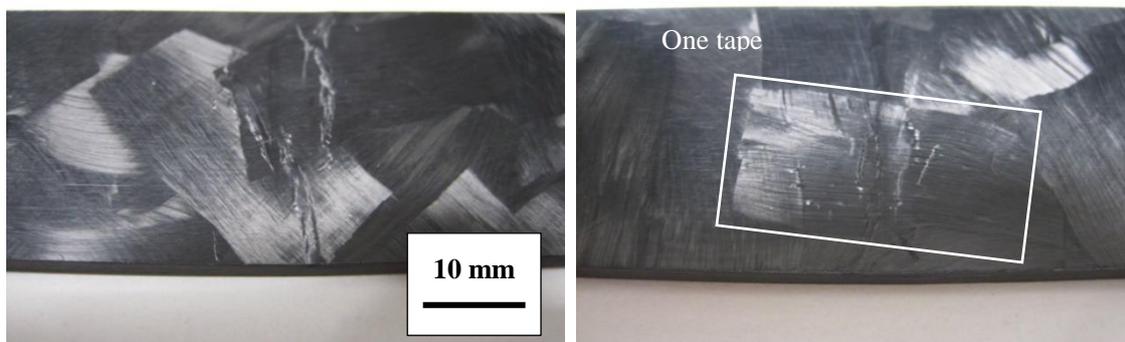


Fig.2.21 Average flexural strength (a) and relationship between flexural strength and void content of each specimen (b) of three CTT plates.



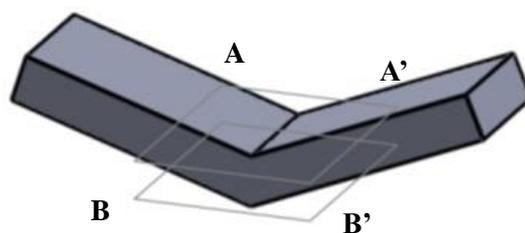
(a): CTT-S

(b): CTT-A



(c): CTT-C

Fig.2.22 Pictures of upper side of 3-point bending tested specimen of three CTT plates.



(a): Schematic image of observation

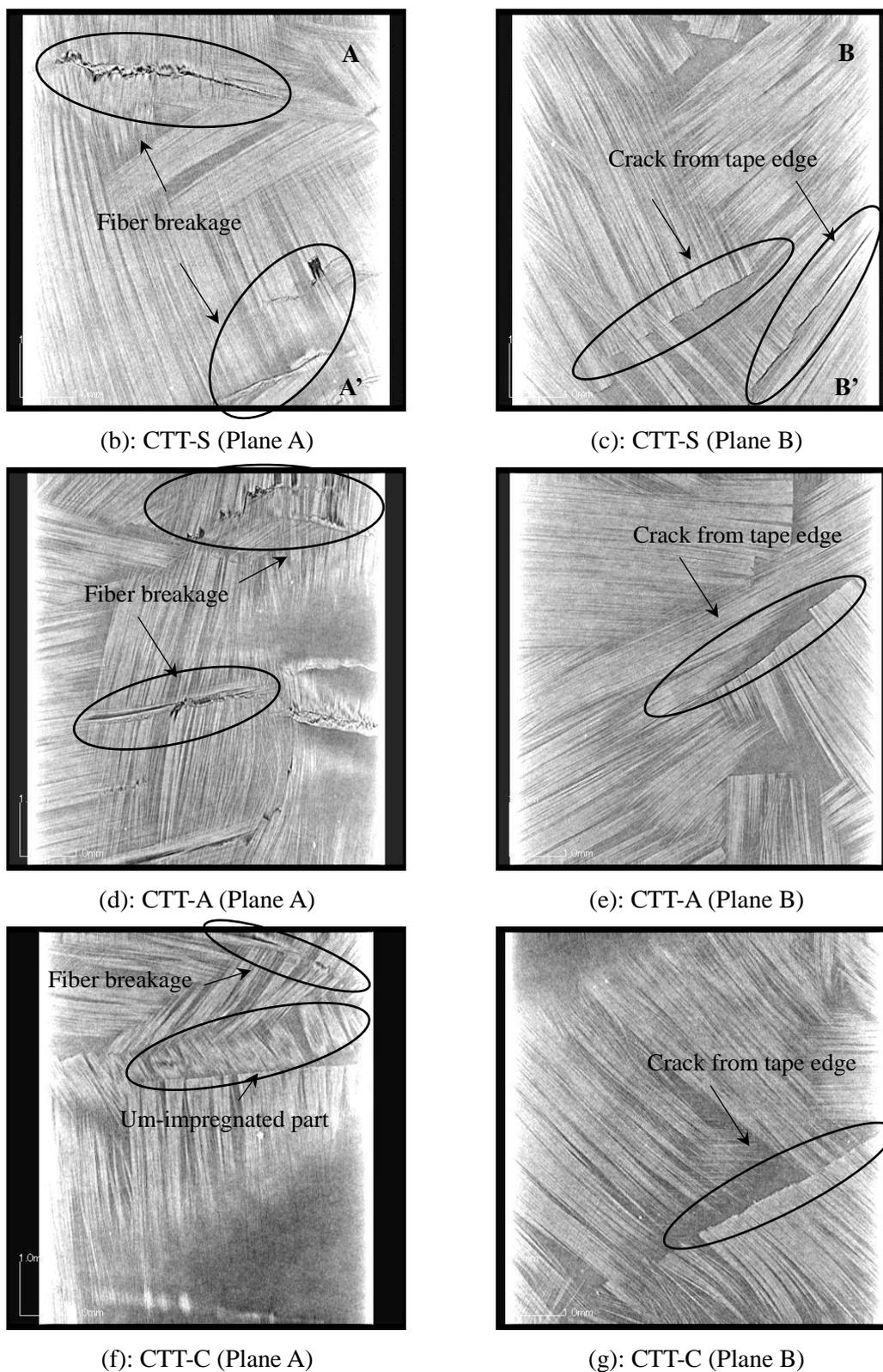


Fig.2.23 X-ray CT images of upper side of 3-point bending tested specimen of three CTT plates.

Fig.2.24(a)に3種類のCTT板のアイゾット衝撃強度の平均値、Fig.2.24(b)にボイド率とCTT板のアイゾット衝撃強度の関係を示す。ボイド率の増加によって静的な曲げ強度が徐々に低下したため、衝撃強度も同様の低下傾向となったと思われる。またCP板でも求めた最大荷重までの吸収エネルギーと全体の吸収エネルギーの割合をFig.2.25に示す。吸収エネルギーの割合はCTT-Sが若干高いものの殆ど同じ程度であった。次にFig.2.26にアイゾット試験後の6本の試験片写真を示す。CP板の場合とは異なりボイド率が高いCTT板には未含浸の炭素繊維が露出する現象は見られなかった。一方で衝撃を受けた箇所の繊維配向により亀裂の方向は様々であるが、引張応力を受けた箇所にはチョップドテープの剥離で破壊していた。X線CT機で観察した画像がFig.2.27であるが、ボイド率1%以上のCTT-A及びCTT-Cの破壊部分では長手方向に沿ったチョップドテープのテープ内部が裂けるように破壊しており、衝撃がテープ内の未含浸部分に沿って伝達し破壊したことを示している。

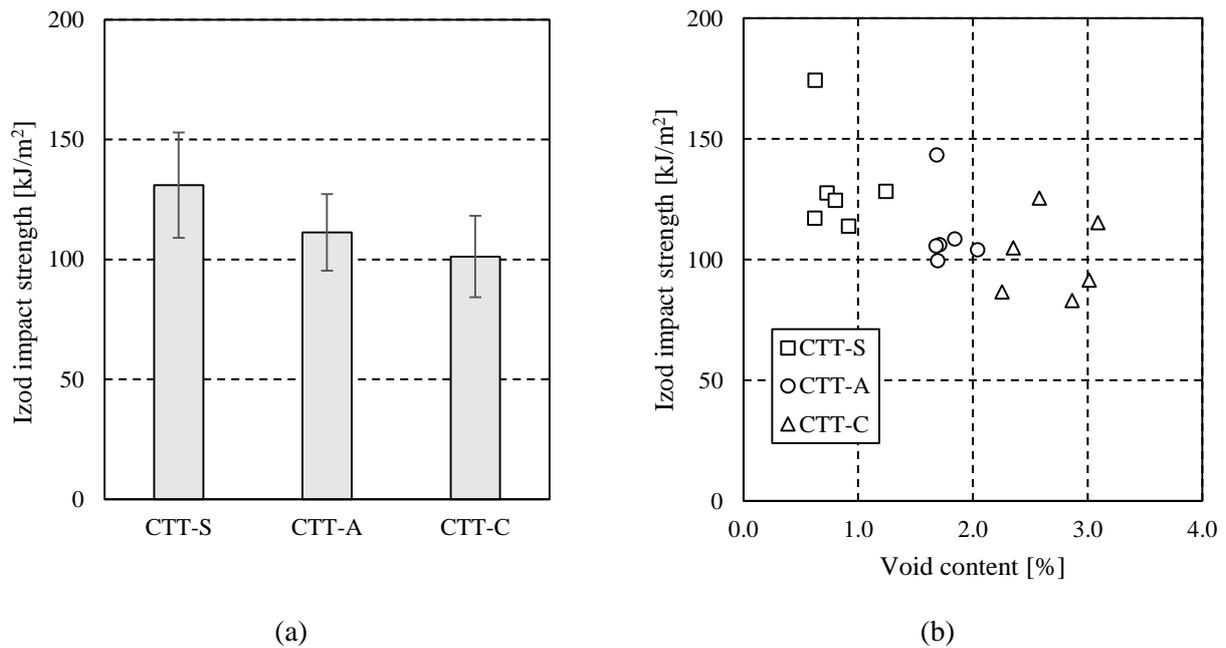


Fig.2.24 Average izod impact strength (a) and relationship between izod impact strength and void content of each specimen (b) of three CTT plates.

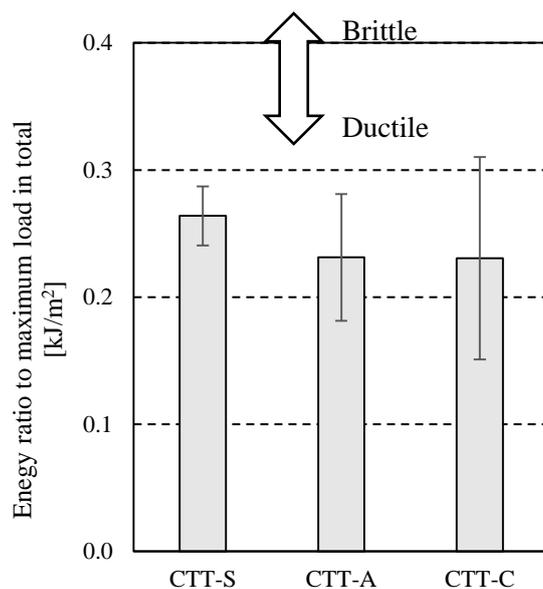
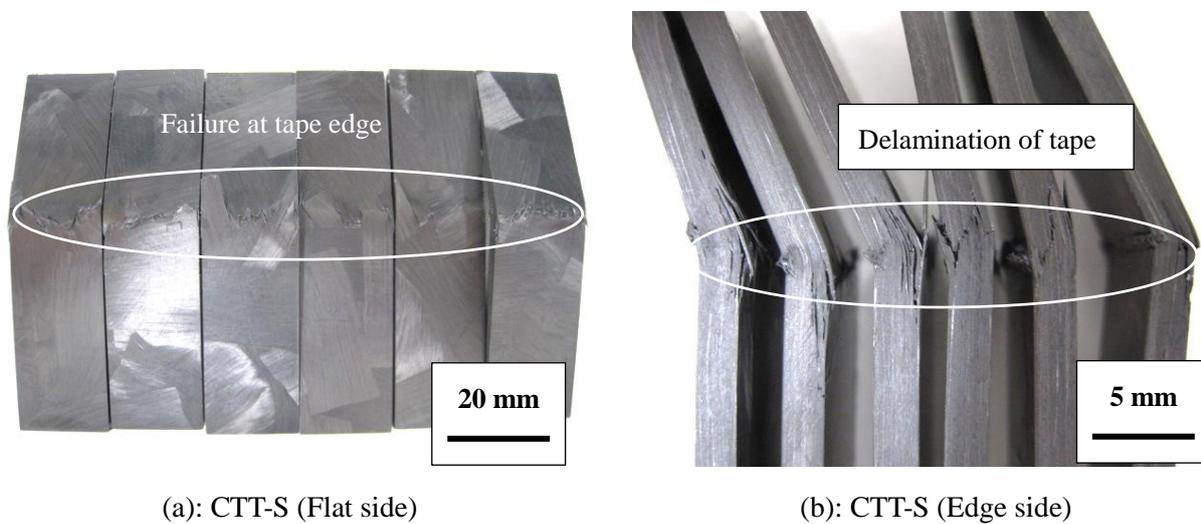


Fig.2.25 Energy absorption ratio to maximum load in total energy of three CTT plates.



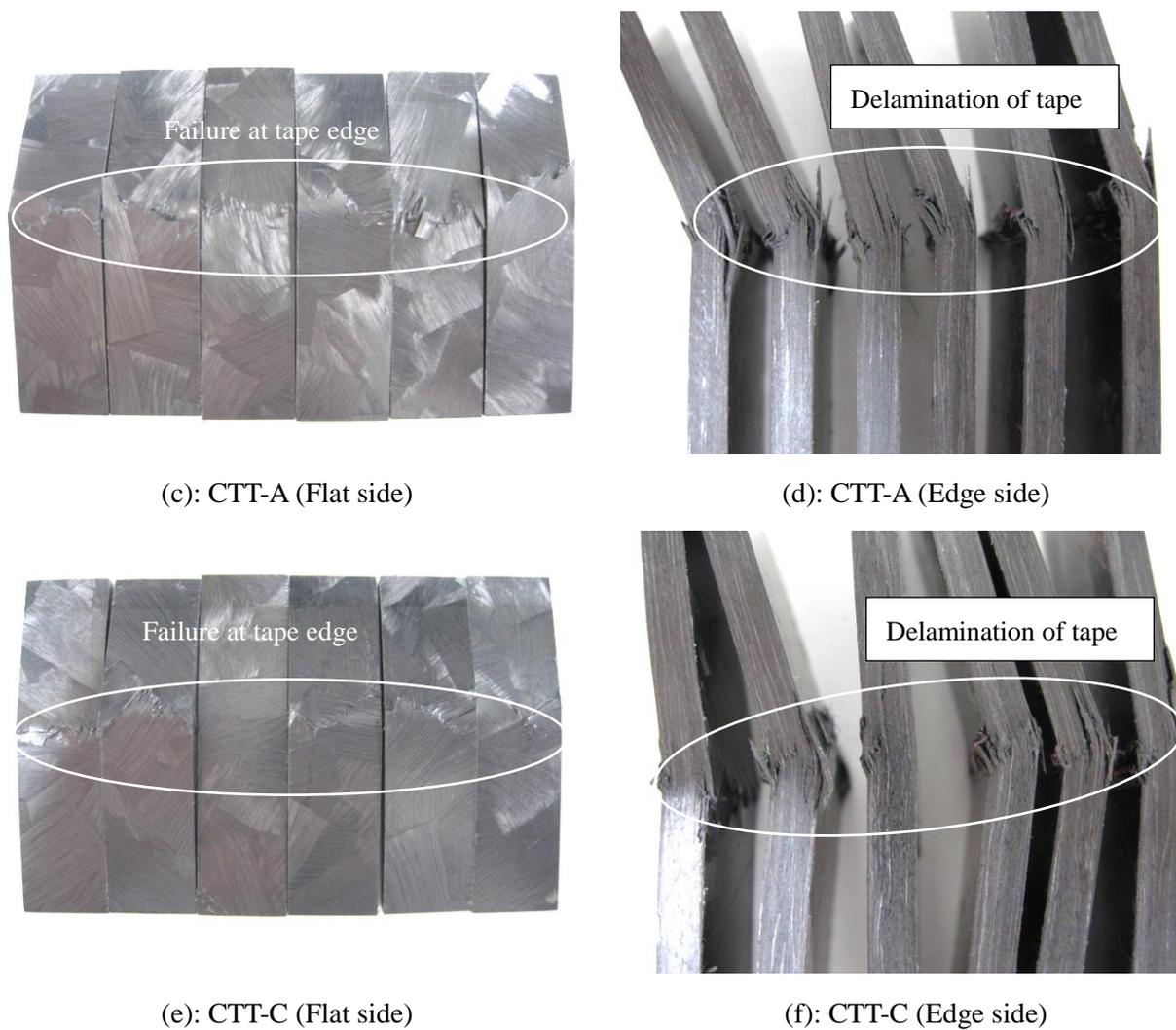
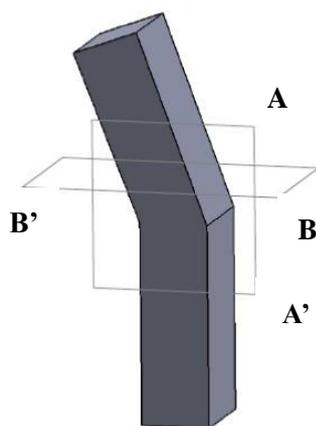


Fig.2.26 Pictures of six specimens of three CTT plates after izod impact test.



(a): Schematic image of observation

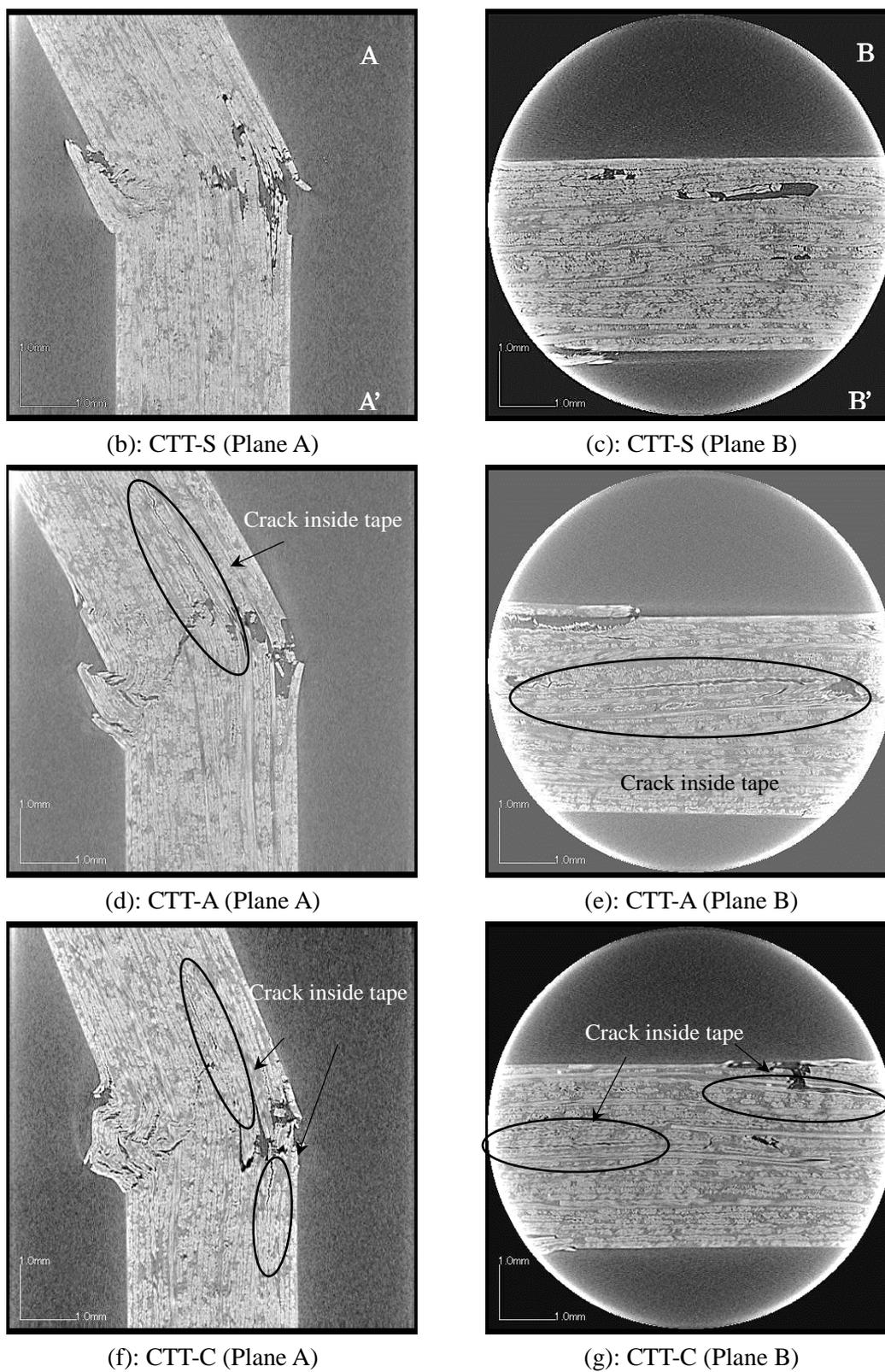
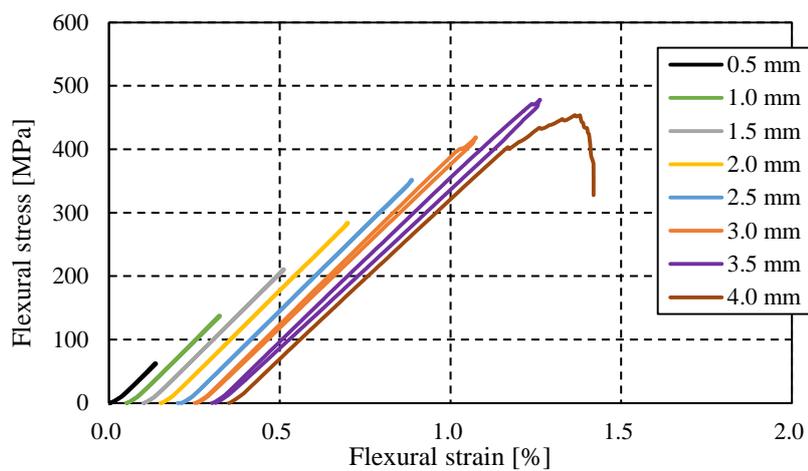


Fig.2.27 X-ray CT images of three CTT plates after izod impact test.

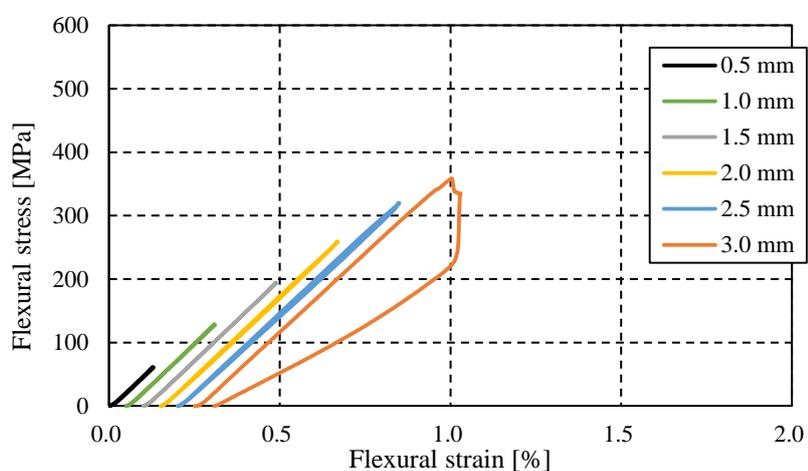
2.3.4. CP 板の繰り返し荷重による亀裂進展観察

ボイドを含む複合材料の3点曲げによる破壊挙動を把握するため、三次元 X 線 CT 機を用いて繰り返し荷重による材料内部の亀裂進展状況を観察した。3種類の CP 板 (CP-S、CP-A、CP-C) の繰り返し荷重の曲げ応力-歪曲線を Fig.2.28 に示す。実際の試験は図中の原点付近 (荷重 0 N、変位 0 mm) から開始するが、図中では見やすくするため開始点を曲げ歪 0.05% ずつ移動させている。Fig.2.29 は荷重増加時の曲げ弾性率、荷重減少時の曲げ弾性率及び荷重増加時と荷重減少時の曲線から得られるヒステリシス損失の割合を示したグラフである。ボイド率の平均値が約 0.9% の CP-S は 6 回目の 3.0 mm たわみ付近から徐々にヒステリシス損失が大きくなり、8 回目の 4.0 mm たわみ時で大きく破壊が発生した。一方でボイド率の平均値が約 1.7% の CP-A と約 3.2% の CP-C は初期の荷重から徐々にヒステリシス損失が増加し、CP-A は 6 回目の 3.0 mm たわみ時に大きく破壊した。CP-C は 5 回目の 2.5 mm たわみ時にヒステリシス損失が大きくなり、6 回目の 3.0 mm たわみ時に大きく破壊した。

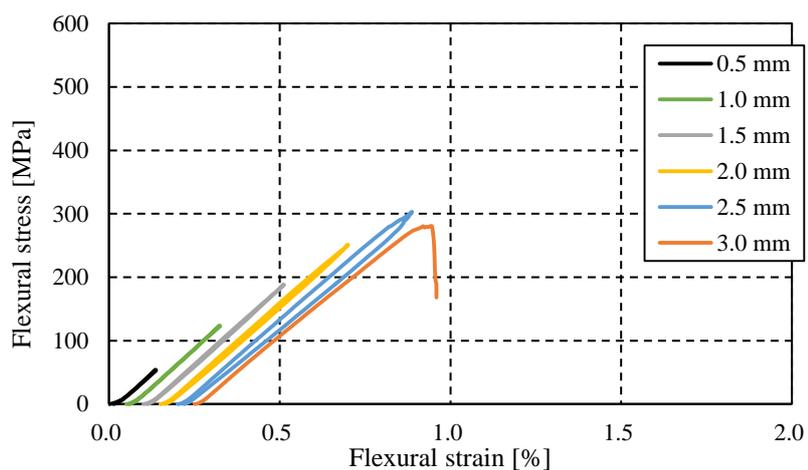
Fig.2.30、Fig.2.31 及び Fig.2.32 は CP-S、CP-A 及び CP-C に繰り返し荷重を与えた場合の圧子直下の最表層の三次元 X 線 CT 画像 (視野: 7 mm 角) である。図中下の白点は位置合わせ用のマーキングであり、表層の繊維方向が画像の上下方向になるように撮影した。Fig.2.30 の X 線 CT 画像を見ると、CP-S は 3.0 mm たわみ時に画像左下から繊維と直角方向に亀裂が発生しており、これによりヒステリシス損失が増加したと考えられる。一方で Fig.2.31 を見ると CP-A は試験前から炭素繊維束が開繊しいくつかに分かれた小束の中に、プリプレグの未含浸部分である点状の欠陥が散見された。CP-A に繰り返し荷重を与えると、これらの欠陥は大きくなり画像上でも黒く判別でき、ヒステリシス損失の増加にも表れている。最大荷重直前になるとそれらが面内の繊維直角方向に連なり繊維破断が発生している。更に Fig.2.32 を見るとボイド率の高い CP-C も同様に炭素繊維小束内に未含浸部分が散見され、その箇所が面内の繊維直角方向に連なるように亀裂が進展していた。



(a): CP-S



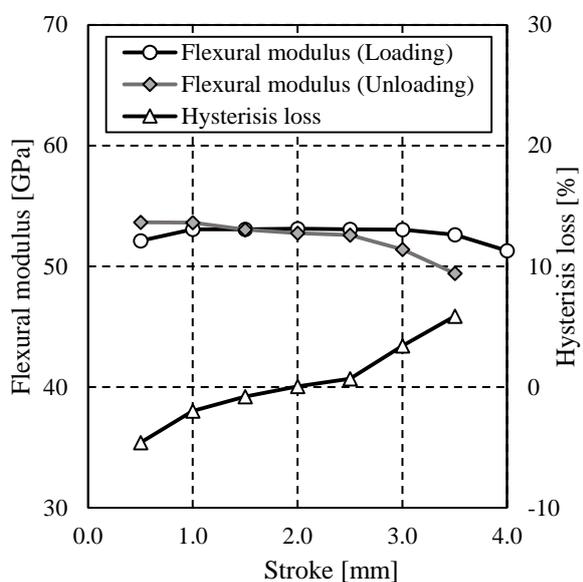
(b): CP-A



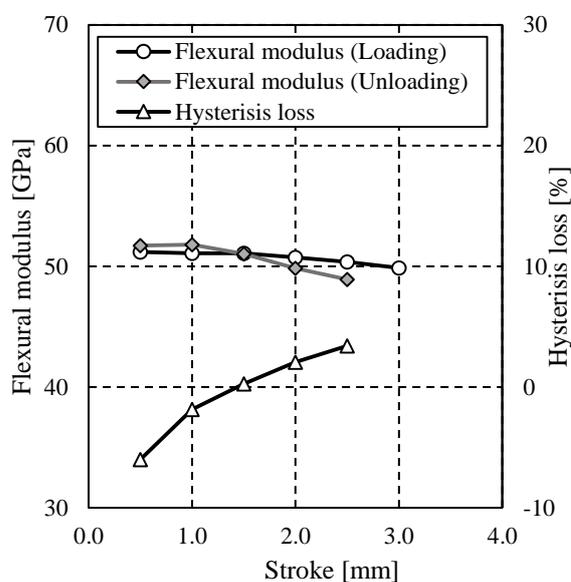
(c): CP-C

Fig.2.28 Flexural stress-strain curve of CP-S (a), CP-A (b) and CP-C (c) during cyclic loading for X-ray CT scanning.

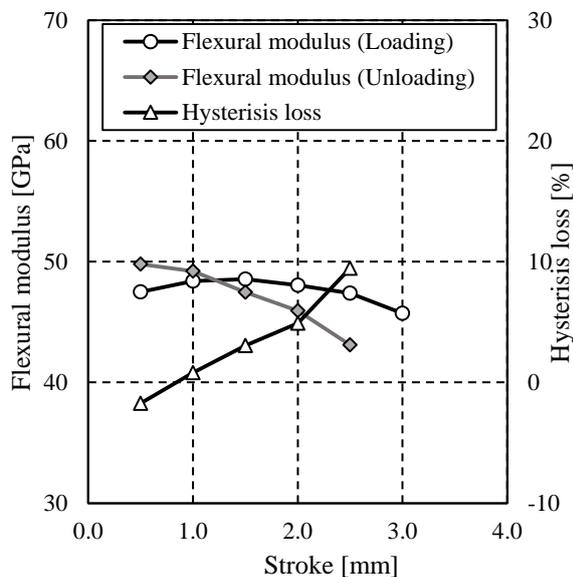
第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響



(a): CP-S



(b): CP-A



(c): CP-C

Fig.2.29 Flexural modulus during loading and unloading and hysteresis loss during cyclic loading of three CP plates for X-ray CT scanning.

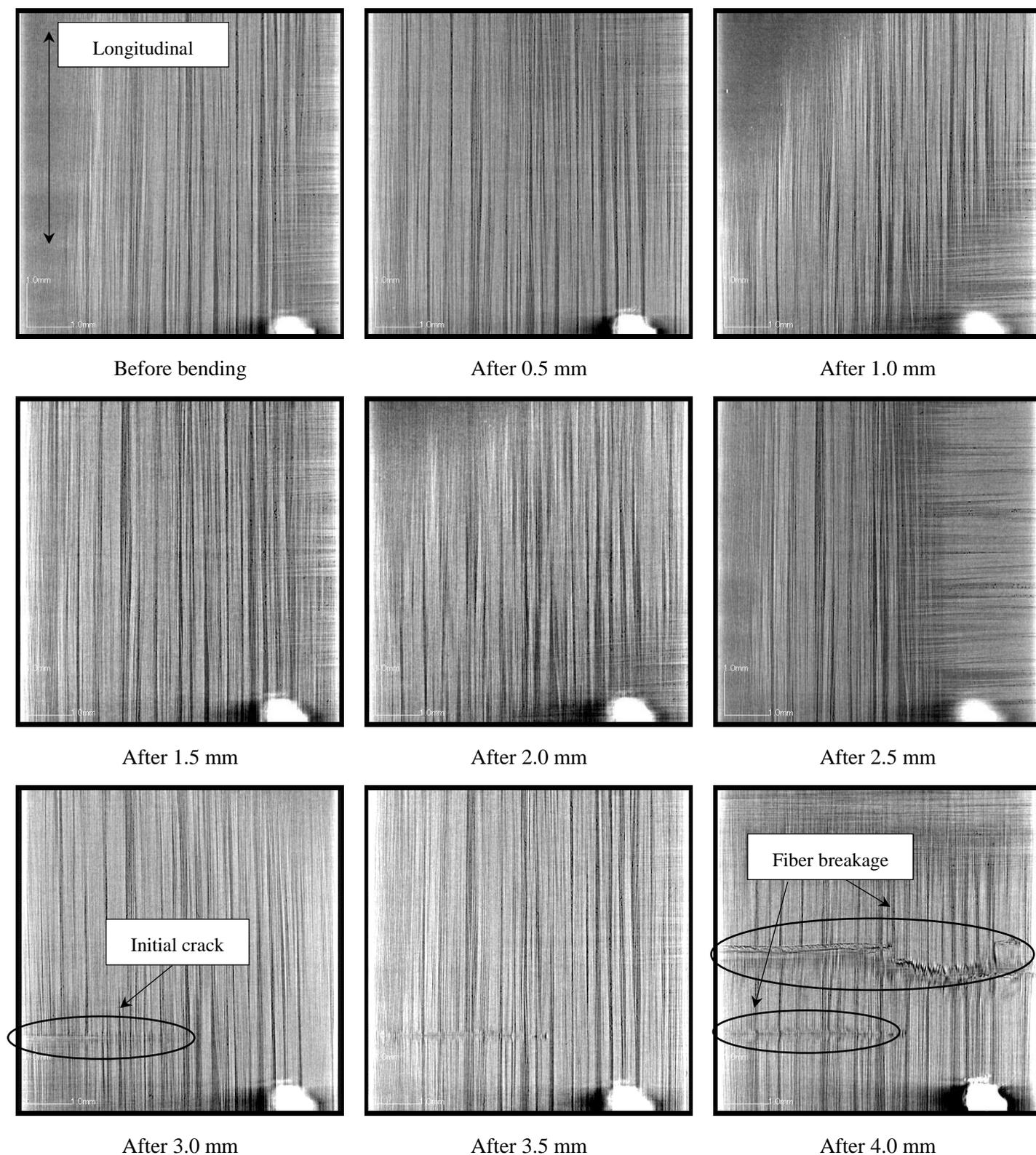


Fig.2.30 X-ray CT images of upper first layer of CP-S during cyclic loading

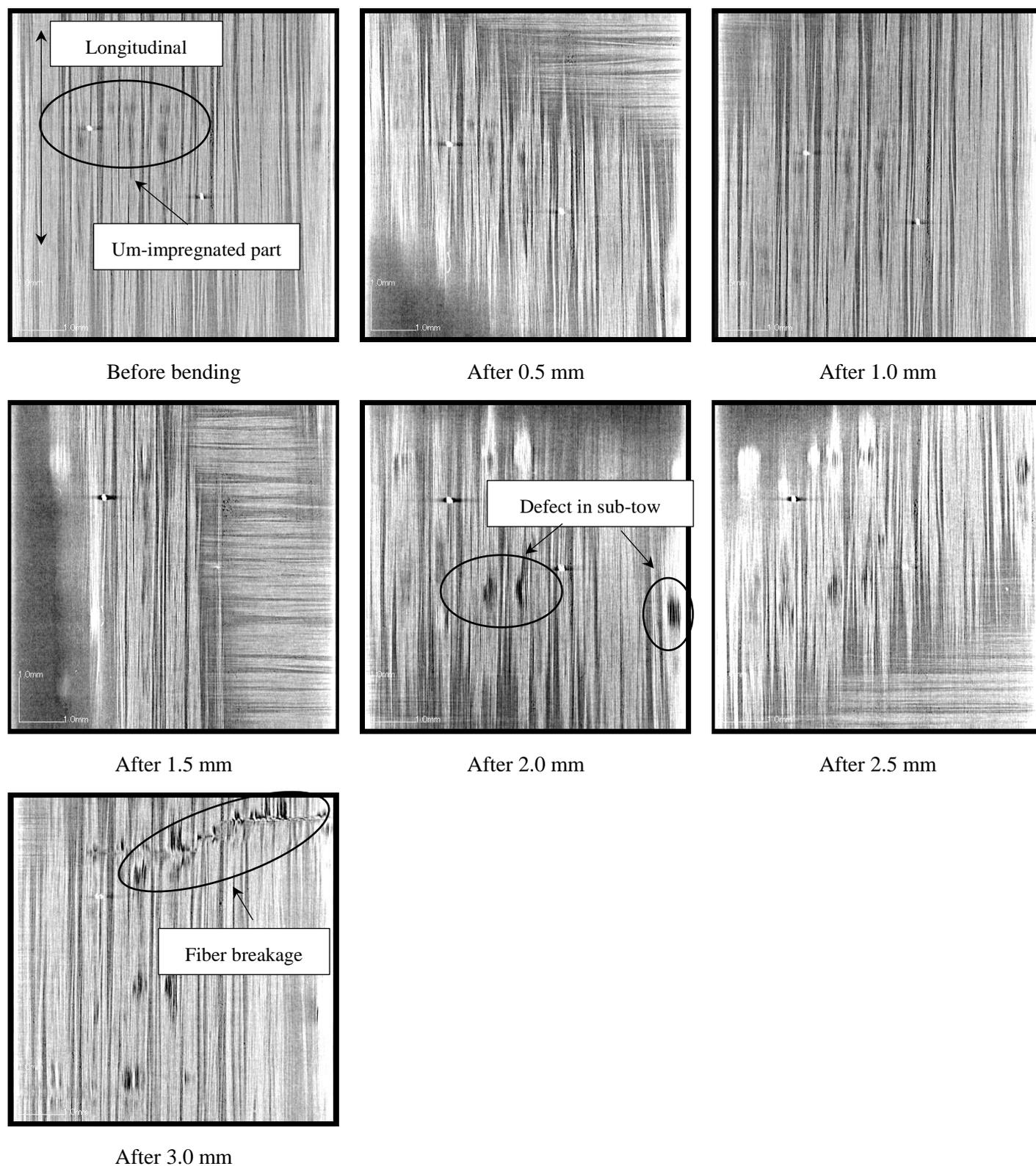


Fig.2.31 X-ray CT images of upper first layer of CP-A during cyclic loading.

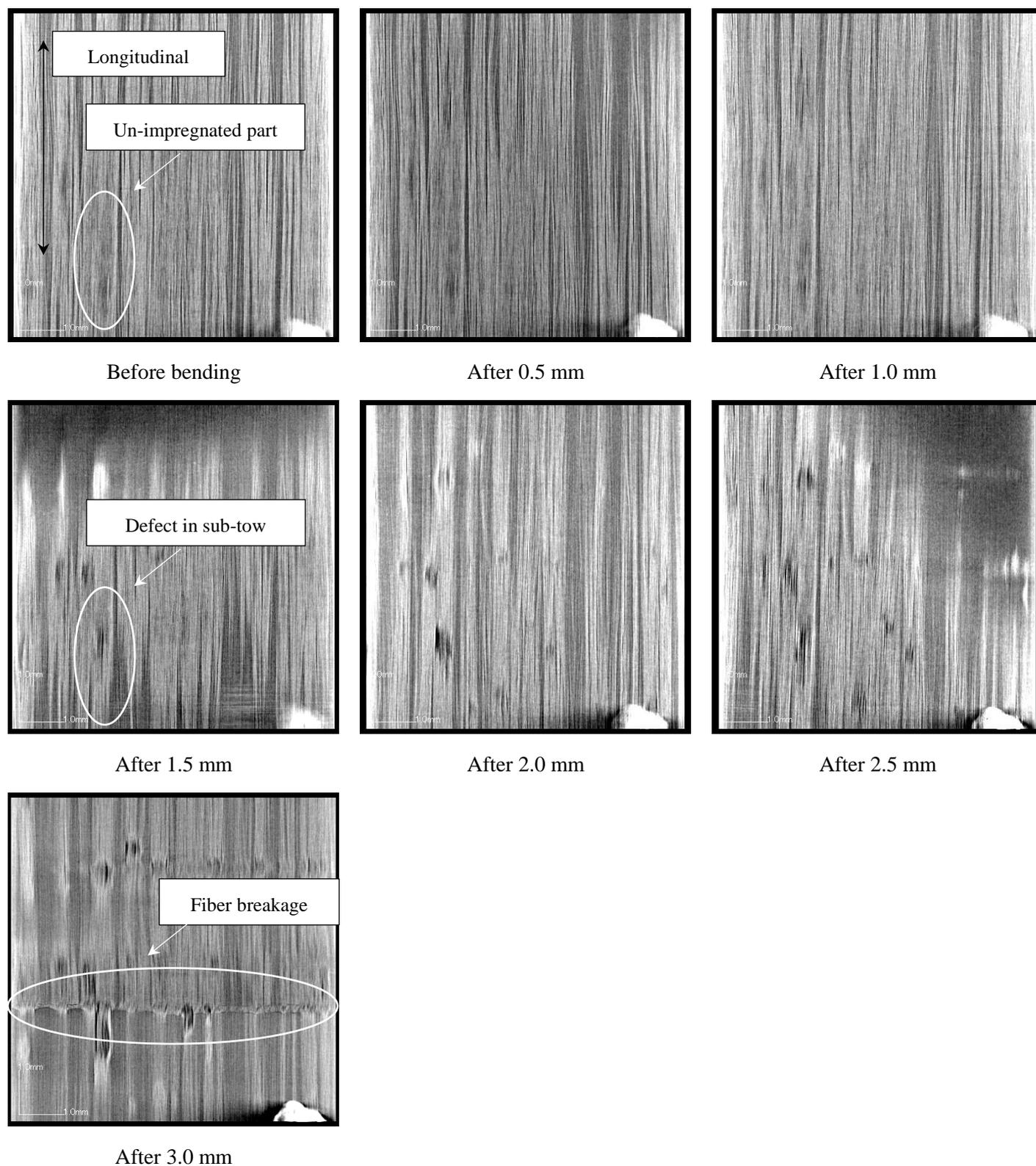
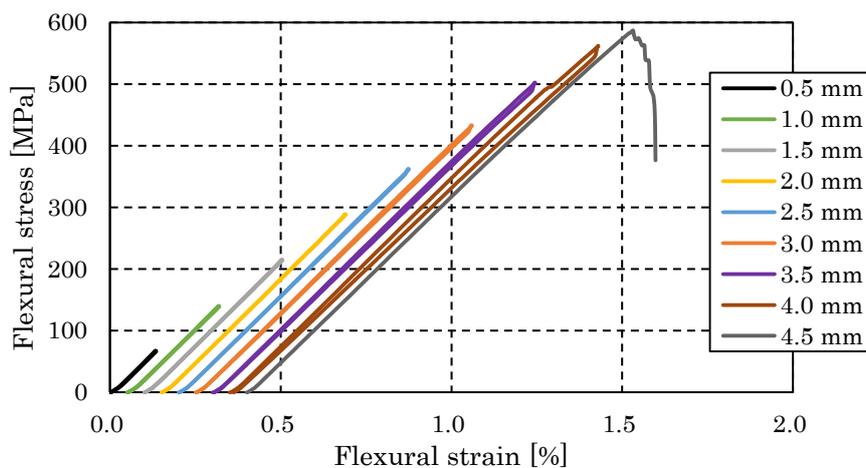


Fig.2.32 X-ray CT images of upper first layer of CP-C during cyclic loading.

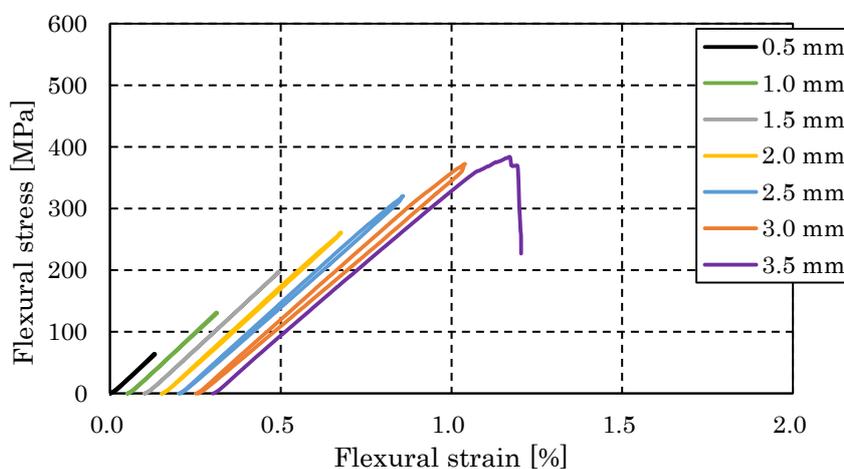
第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

続いて CP 板の繰り返し荷重間の圧縮側表層の凹凸を観察するため、レーザー三次元形状測定器を用いて、上記と同様の試験方法で繰り返し荷重を与えた。上記の三次元 X 線 CT 画像を撮影した試験片とは別の試験片を使用した。レーザー三次元形状測定器を使用した際の曲げ応力-歪線図を Fig.2.33 に示す。また毎試験の荷重増加時及び荷重減少時の曲げ弾性率とヒステリシス損失の関係を Fig.2.34 に示す。上記の X 線 CT 測定時の曲線とは強度や破断時のストロークが多少異なるがバラつきの範囲内と考えてよい。

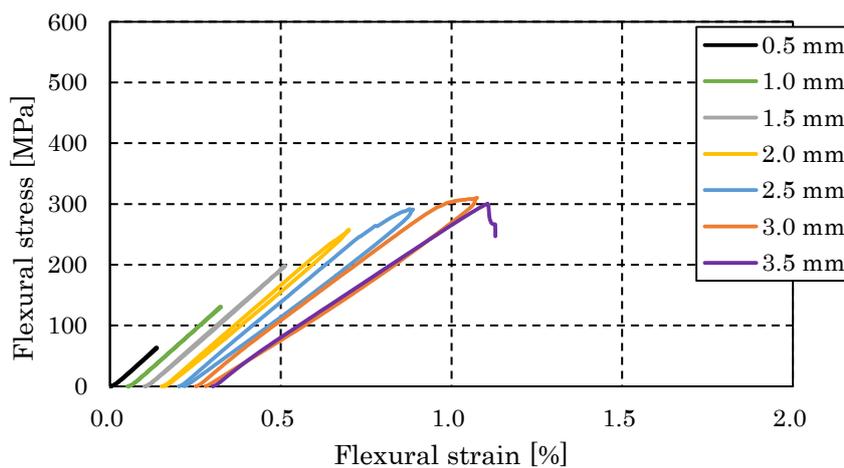
Fig.2.35、Fig.2.36 及び Fig.2.37 はそれぞれ CP-S、CP-A 及び CP-C の繰り返し曲げ荷重を与えた毎試験後の圧子直下付近の表面凹凸を三次元計測器にて観察した画像（視野：縦 15 mm、横 25 mm）であり、表層の繊維方向は画像の左右方向である。試験前の表面を比較するとボイド率の最も低い CP-S が最も表面の凹凸が少なく、ボイド率の最も多い CP-C が最も表面凹凸が多いことがわかる。また表層画像からも第二層目の 90° 層の様子も確認ができる。Fig.2.35 を見ると CP-S は 2.0 mm たわみまでは表面に変化は見られないが、2.5～3.5 mm たわみの間で画像の上部分に点状欠陥が確認された。そして 4.0 mm たわみ時に点状欠陥から面内の繊維直角方向に筋状の膨らみが発生し、ヒステリシス損失も同様に増加した。最後に 4.5 mm たわみ時で大きく破壊が発生した。一方で CP-A は 1.5 mm たわみ時に点状の欠陥が試験片表面に発生し始め、たわみ量の増加と共に点状欠陥は増加し続けた。3 点曲げの圧子は画像中央付近を押していたが、2.5 mm たわみ後の右下から亀裂が進展し、中央付近ではなく右側部分が破壊する結果となった。ボイド率 3% 強の CP-C は 0.5 mm たわみから徐々に点状欠陥が発生し始め、初期たわみ時から表面状態が変化し続けた。たわみ量が 2.0 mm の場合に欠陥が面内の繊維と直角方向に連なり始め、表面凹凸が増加したが、3.5 mm たわみ時まで荷重は増加し続けた。



(a): CP-S



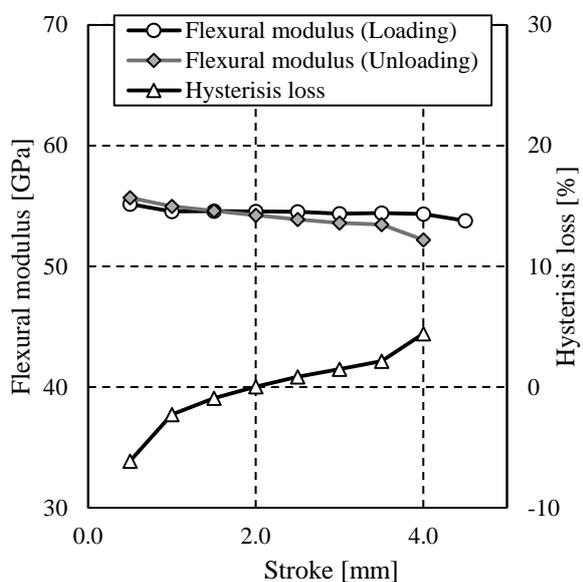
(b): CP-A



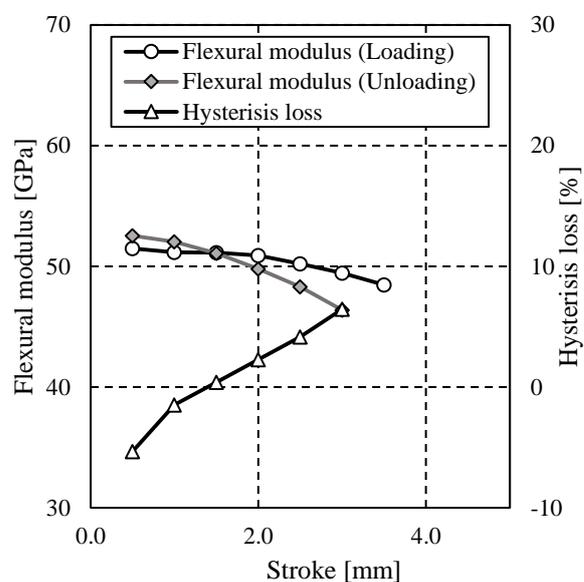
(c): CP-C

Fig.2.33 Flexural stress-strain curve of CP-S (a), CP-A (b) and CP-C (c) during cyclic loading for laser 3D measurement.

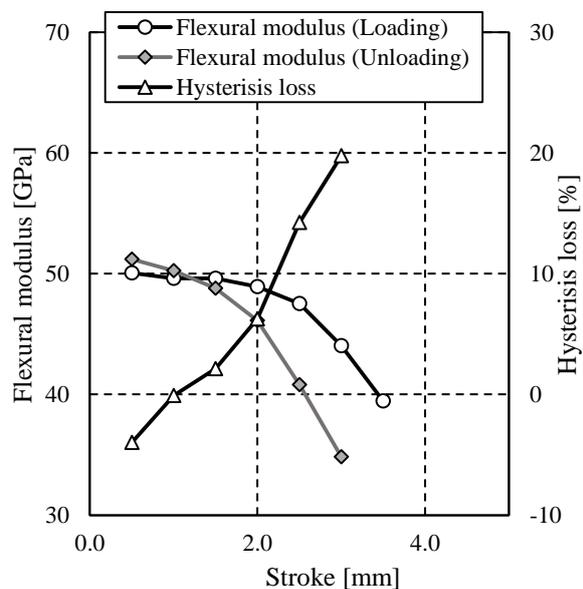
第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響



(a): CP-S



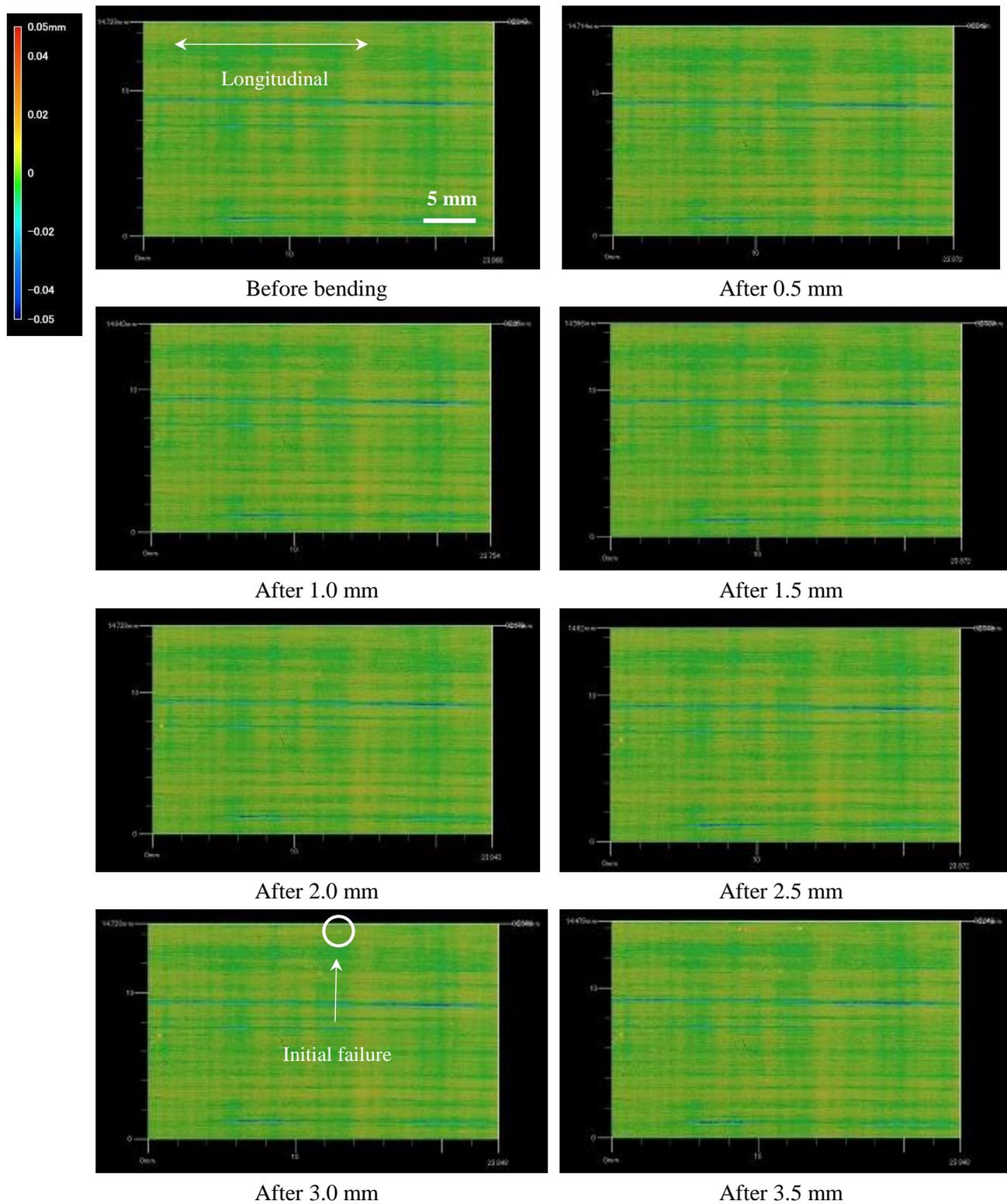
(b): CP-A



(c): CP-C

Fig.2.34 Flexural modulus during loading and unloading and hysteresis loss during cyclic loading of three CP plates for laser 3D measurement.

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響



第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

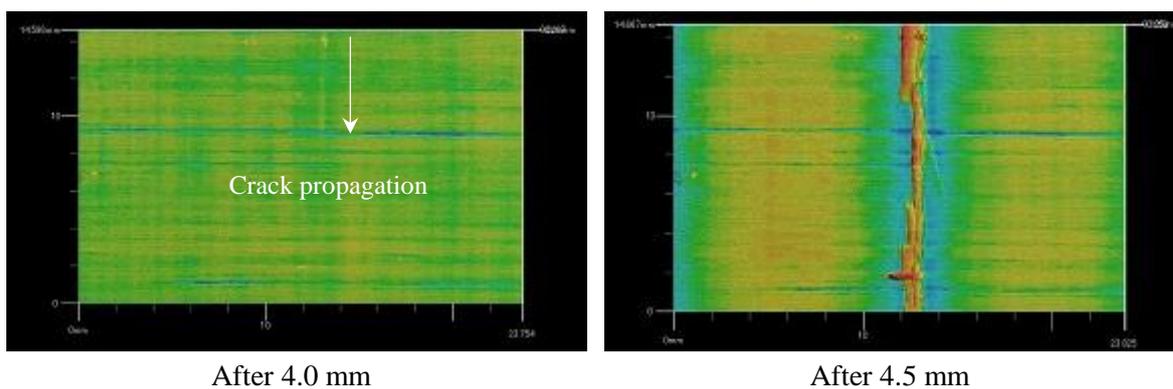


Fig.2.35 Laser 3D measurement images of upper first layer of CP-S during cyclic loading.

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

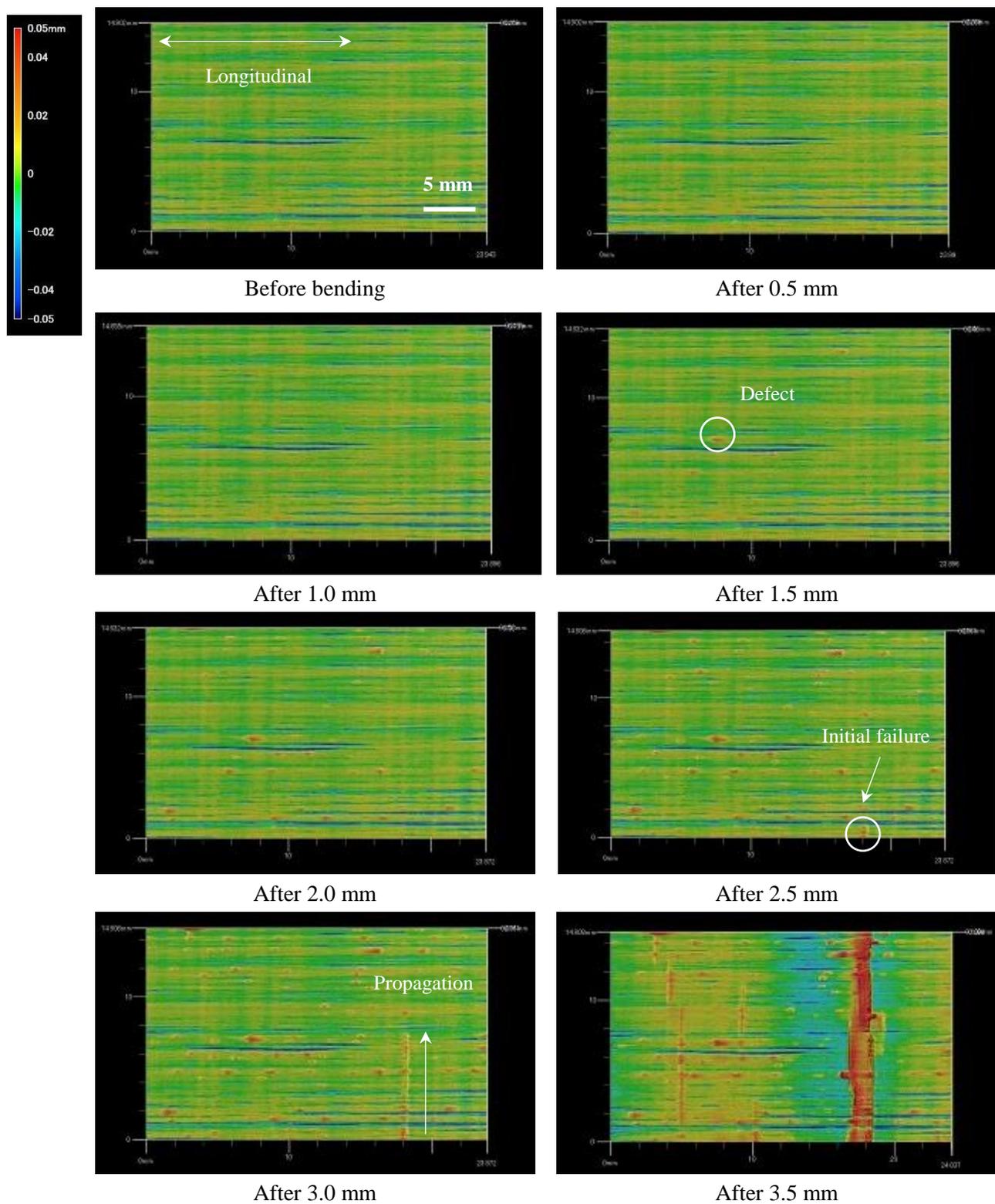


Fig.2.36 Laser 3D measurement images of upper first layer of CP-A during cyclic loading.

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

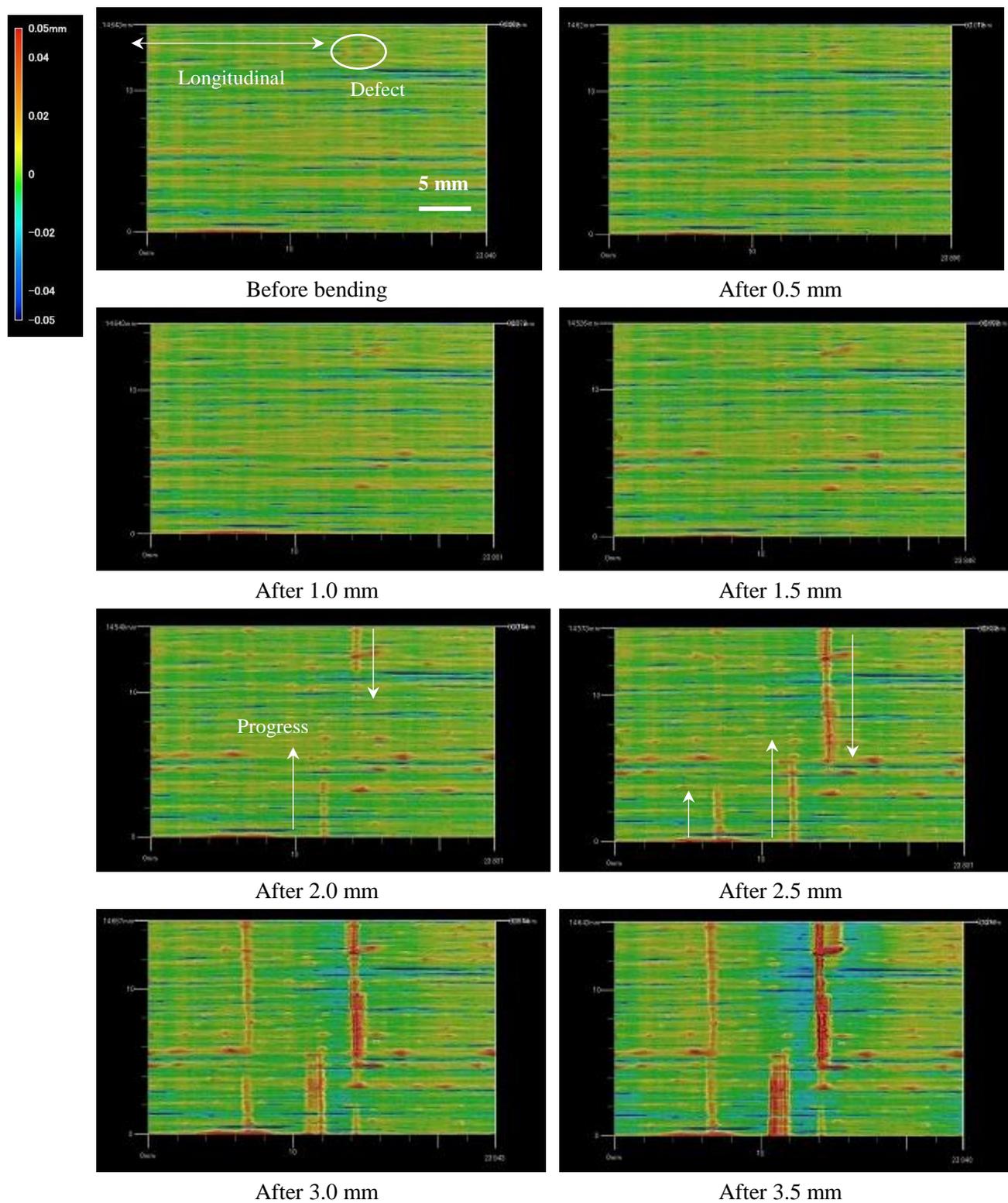


Fig.2.37 Laser 3D measurement images of upper first layer of CP-C during cyclic loading.

2.3.5. CTT 板の繰り返し荷重による亀裂進展観察

上述のように CTT 板は試験片の長手方向に沿って配置しているチョップドテープにのみ点状欠陥が確認された。更にその現象に着目するため、Fig.2.38 のように一枚のチョップドテープが 3 点曲げ試験の圧子直下に配置した幅 15 mm、長さ 100 mm の CTT 試験片を作製した。Fig.2.39 に繰り返し荷重を与えた場合の曲げ応力-歪線図を示す。また荷重増加時の弾性率、荷重低下時の弾性率及びヒステリシス損失の割合を Fig.2.40 に示す。Fig.2.40 を見ると直交積層板 CP-S とは異なり、ボイド率 0.9% の CTT-S でもヒステリシス損失は初期たわみ時から増加し続け、たわみ量 4.5 mm 時で増加し、5.5 mm たわみ時に大きく破壊した。ボイド率 1% 以上の CTT-A 及び CTT-C は小たわみ量時からヒステリシス損失が増加する傾向を示し、CTT-A の場合は 4.0 mm、CTT-C の場合は 3.5 mm のたわみ量で大きく破壊した。

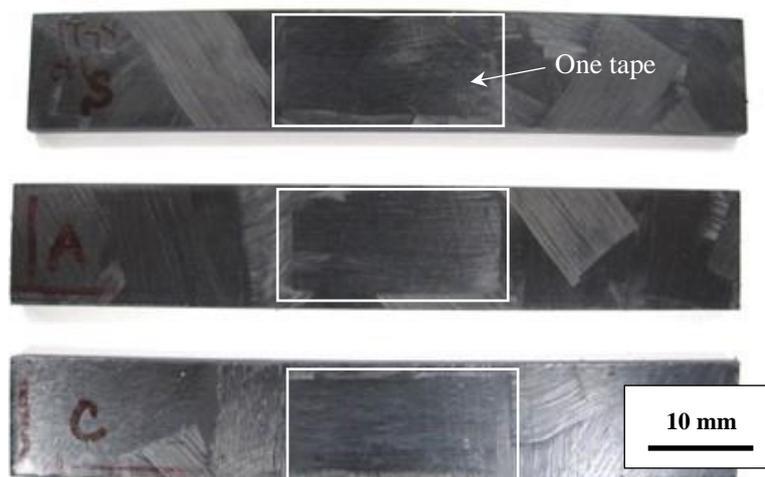
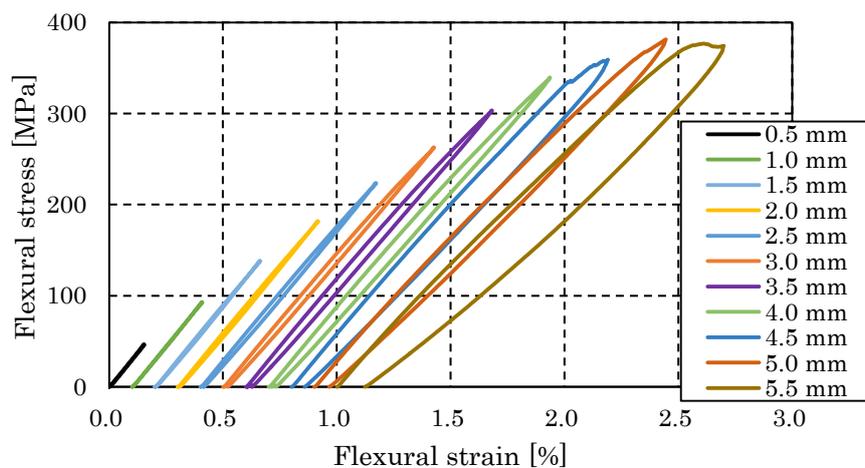
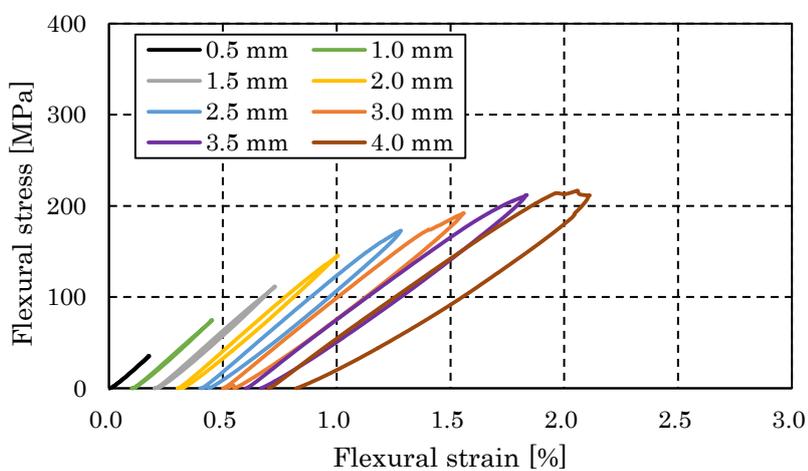


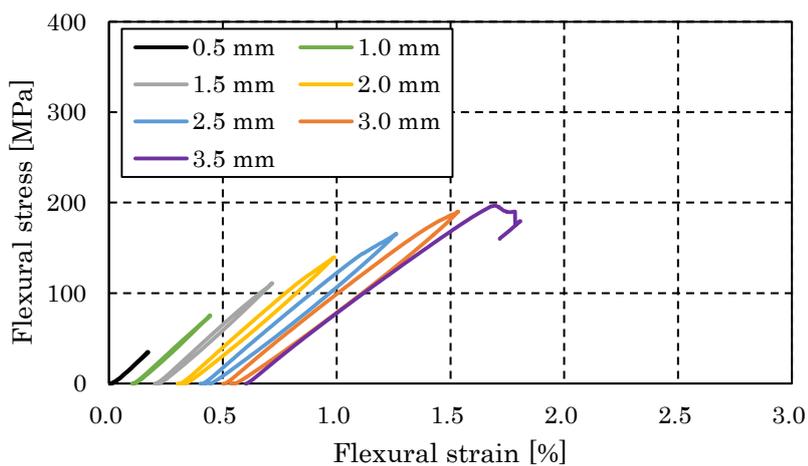
Fig.2.38 CTT specimens for cyclic loading.



(a): CTT-S



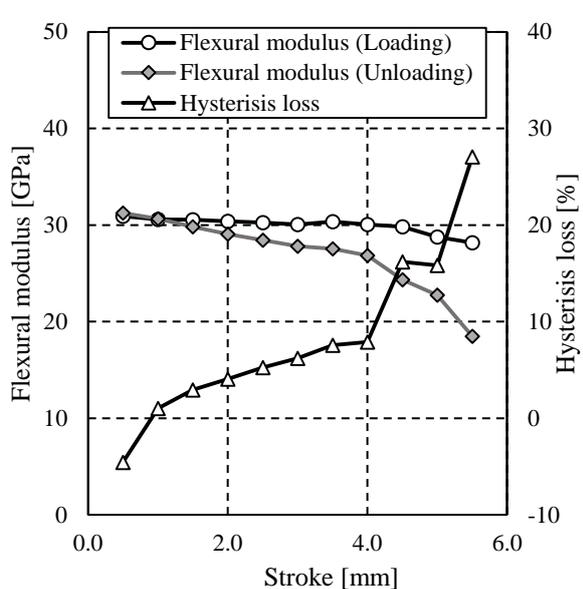
(b): CTT-A



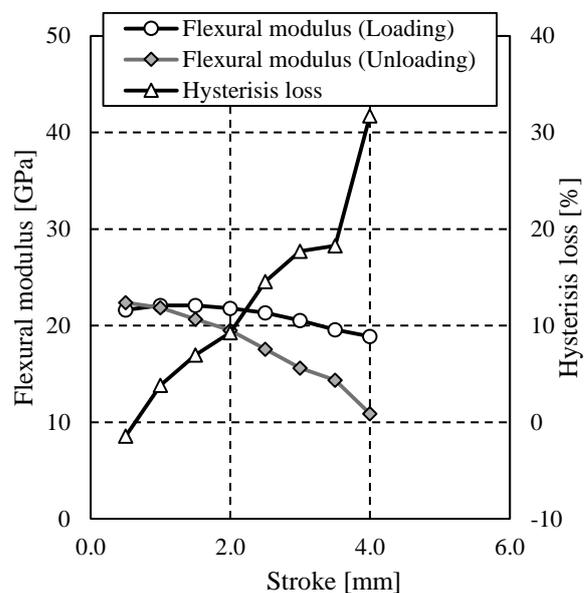
(c): CTT-C

Fig.2.39 Flexural stress-strain curve of CTT-S (a), CTT-A (b) and CTT-C (c) during cyclic loading.

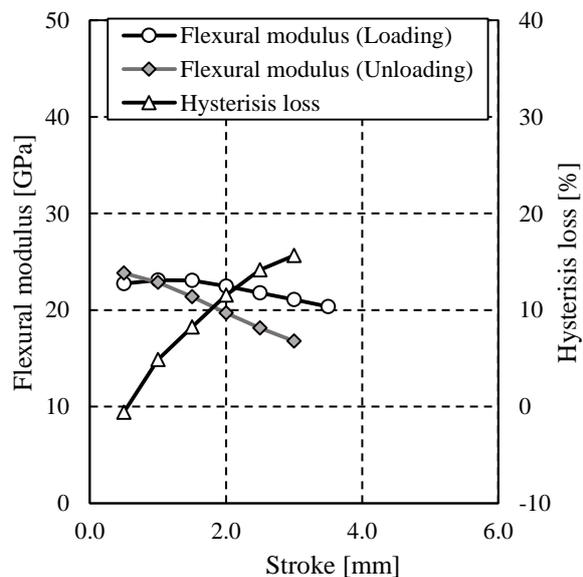
第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響



(a): CTT-S



(b): CTT-A



(c): CTT-C

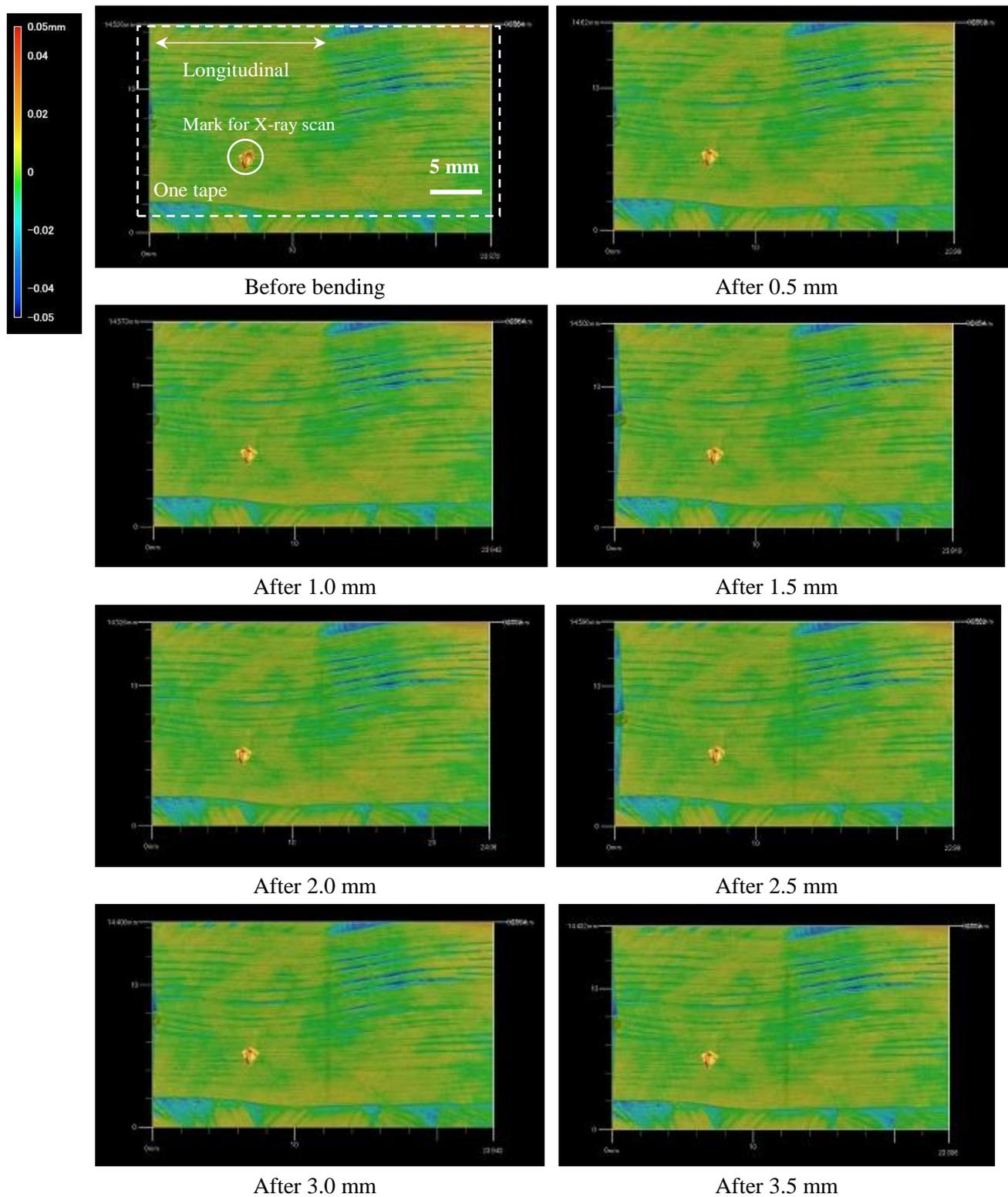
Fig.2.40 Flexural modulus during loading and unloading and hysteresis loss during cyclic loading of three CTT plates.

Fig.2.41 及び Fig.2.42 は CTT-S に対して繰り返し荷重を与えた際のレーザー三次元計測器による表面凹凸を測定した画像及び X 線 CT 画像である。画像中央付近の白点は X 線 CT 用の位置確認用マーキングである。Fig.2.41 を見ると、CTT-S は 1.5 mm たわみから曲げ治具の圧子による陥没が確認できる。その後は 4.0 mm たわみ時から中央右付近に欠陥が発生し、その部分を起点として繊維直角方向ではなく斜めに欠陥が進展した。この方向は一層目のテープの下に配置している二層目のテープの方向と一致しており、二層目のテープの繊維配向が一層目の破壊進展方向に影響を及ぼしたことがわかる。更には右側の亀裂は二層目のテープ端に沿っておりテープとテープの間に亀裂が進展したと思われる。一方で Fig.2.42 の X 線 CT 画像を見ると今回の試験片の破壊は中央付近ではなく、マーキングから離れた中央右側に発生したため、撮影した X 線 CT 画像の視野から外れてしまい、最後の 5.5 mm たわみ時まで第一層目の破壊を確認できなかった。

Fig.2.43 及び Fig.2.44 は CTT-A の繰り返し荷重によるレーザー三次元画像及び X 線 CT 画像である。Fig.2.43 を見ると CTT-A は 1.5 mm たわみ時から点状欠陥が発生し、2.5 mm たわみ量から斜めに連なって亀裂が進展した。2.5 mm たわみ時で欠陥が繋がったが、この亀裂方向は CTT-S の場合と同様に二層目のテープ方向であり、ボイドを含む材料であっても亀裂の進展メカニズムは同様であると言える。Fig.2.44 の CTT-A の X 線 CT 画像からも 1.5 mm 時に点状欠陥が確認できており、この欠陥を起点とした亀裂進展状況を確認することが出来た。

Fig.2.45 及び Fig.2.46 は CTT-C の繰り返し荷重によるレーザー三次元画像及び X 線 CT 画像である。CTT-C は CTT-A よりも初期の 1.0 mm たわみから点状欠陥が発生し、二層目のテープの繊維方向に沿って亀裂が進展し破壊に至った。さらに Fig.2.47 は X 線 CT により CTT-C の圧縮側半分を撮影した画像であるが、この場合は繰り返し荷重により表層テープだけでなく、2 層目のテープにも亀裂が進展したことがわかる。

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響



第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

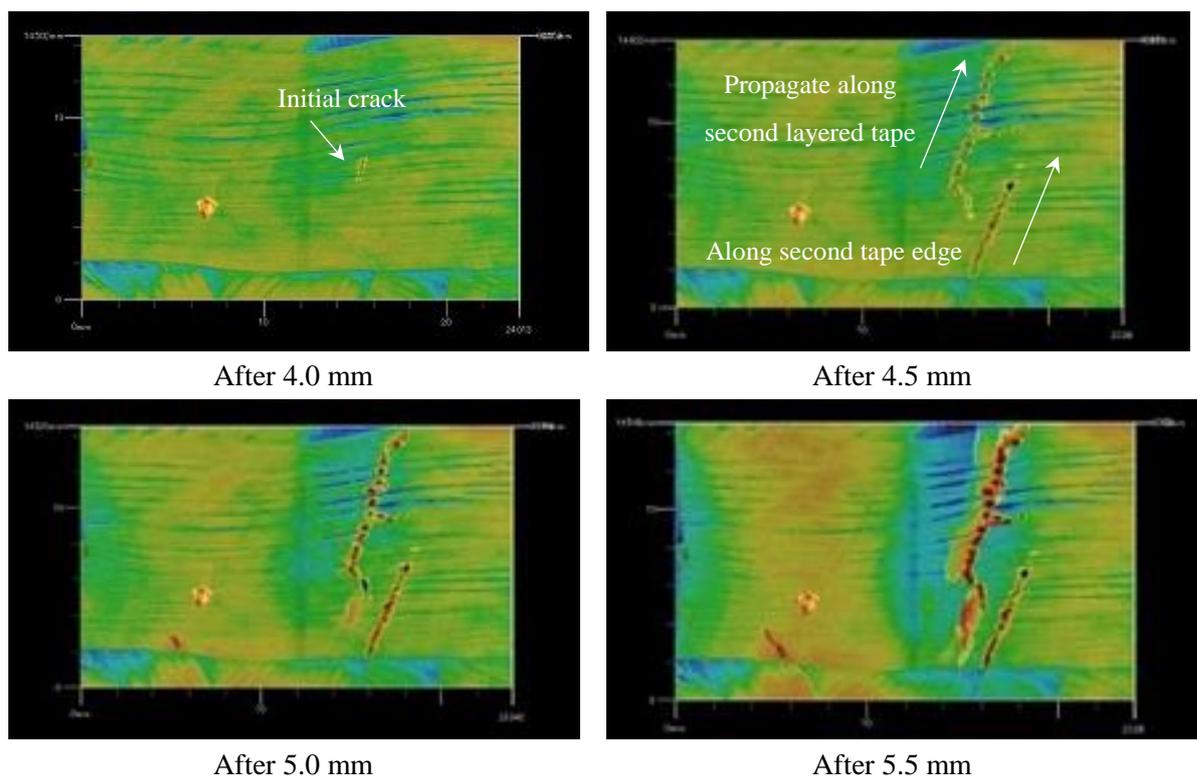
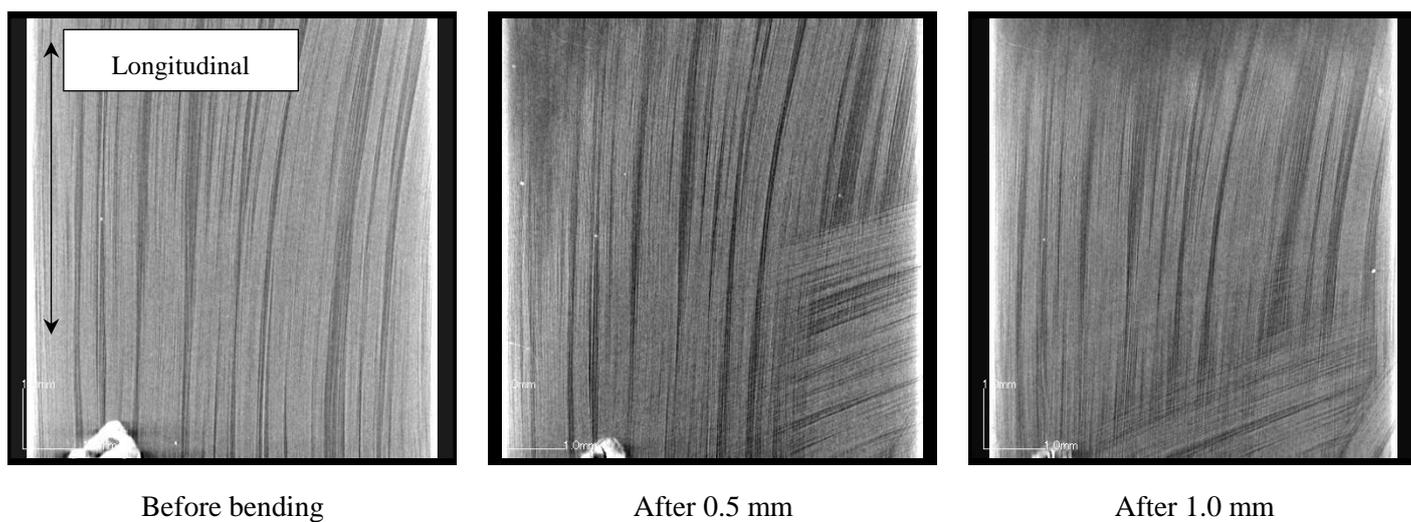


Fig.2.41 Laser 3D measurement images of upper first tape of CTT-S during cyclic loading.



第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

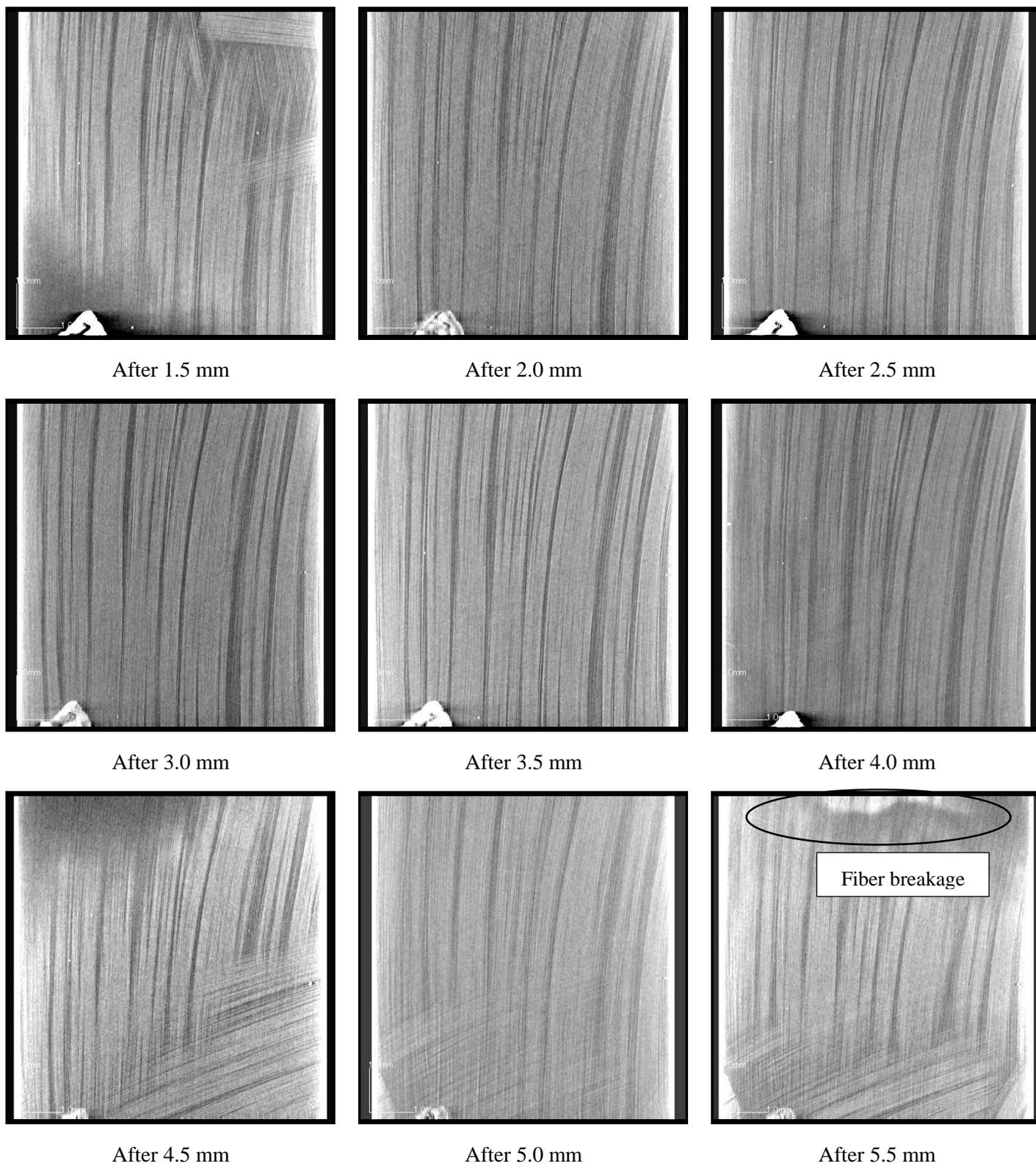
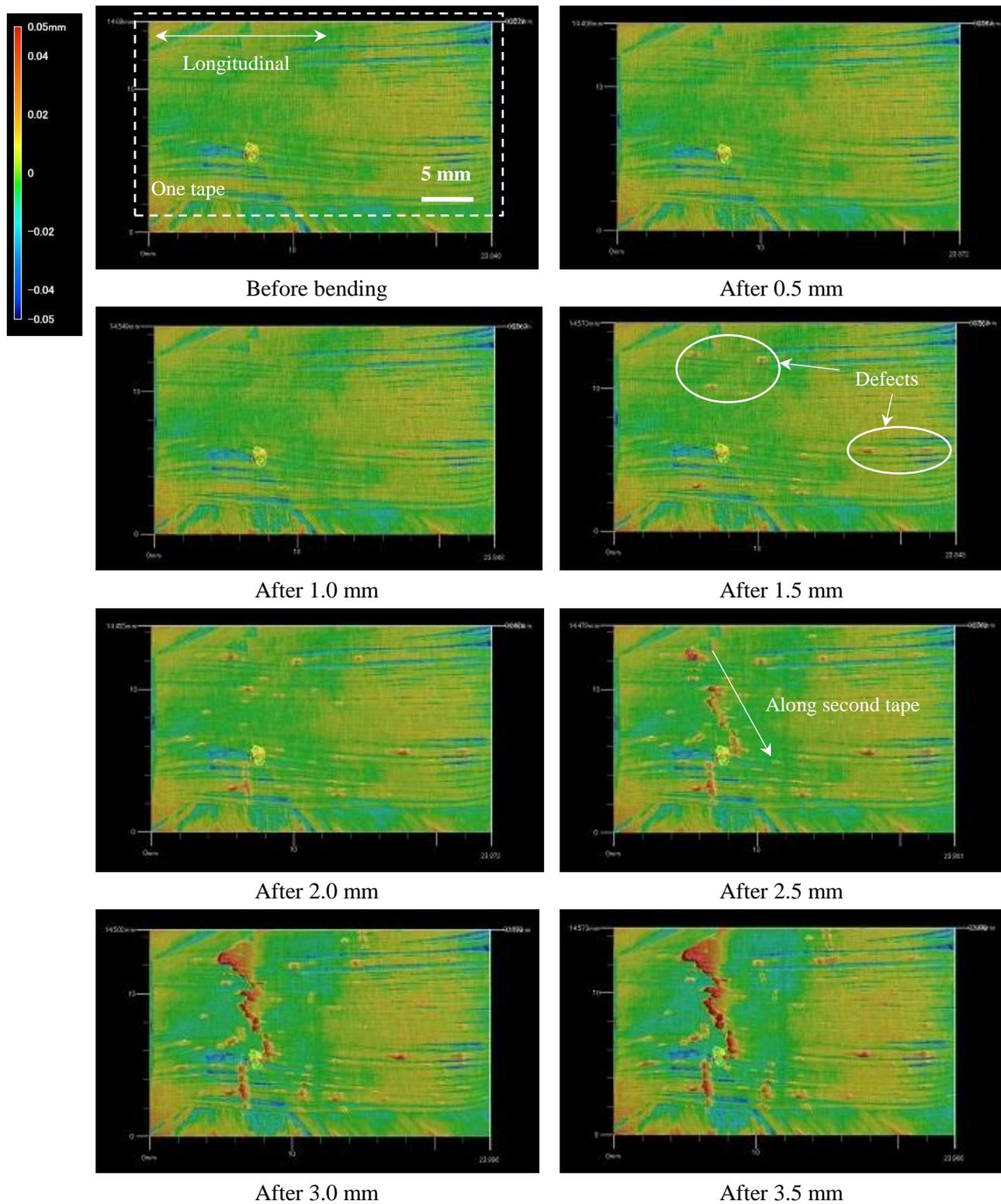
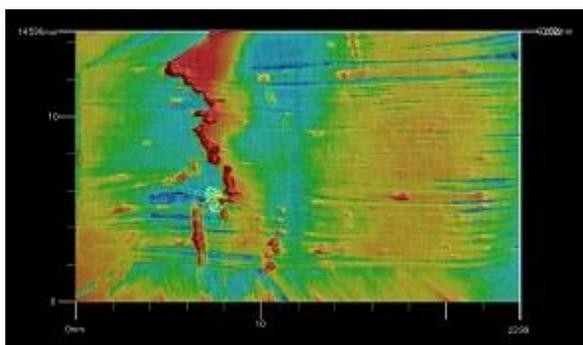


Fig.2.42 X-ray CT images of upper first tape of CTT-S during cyclic loading.

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響





After 4.0 mm

Fig.2.43 Laser 3D measurement images of upper first tape of CTT-A during cyclic loading.

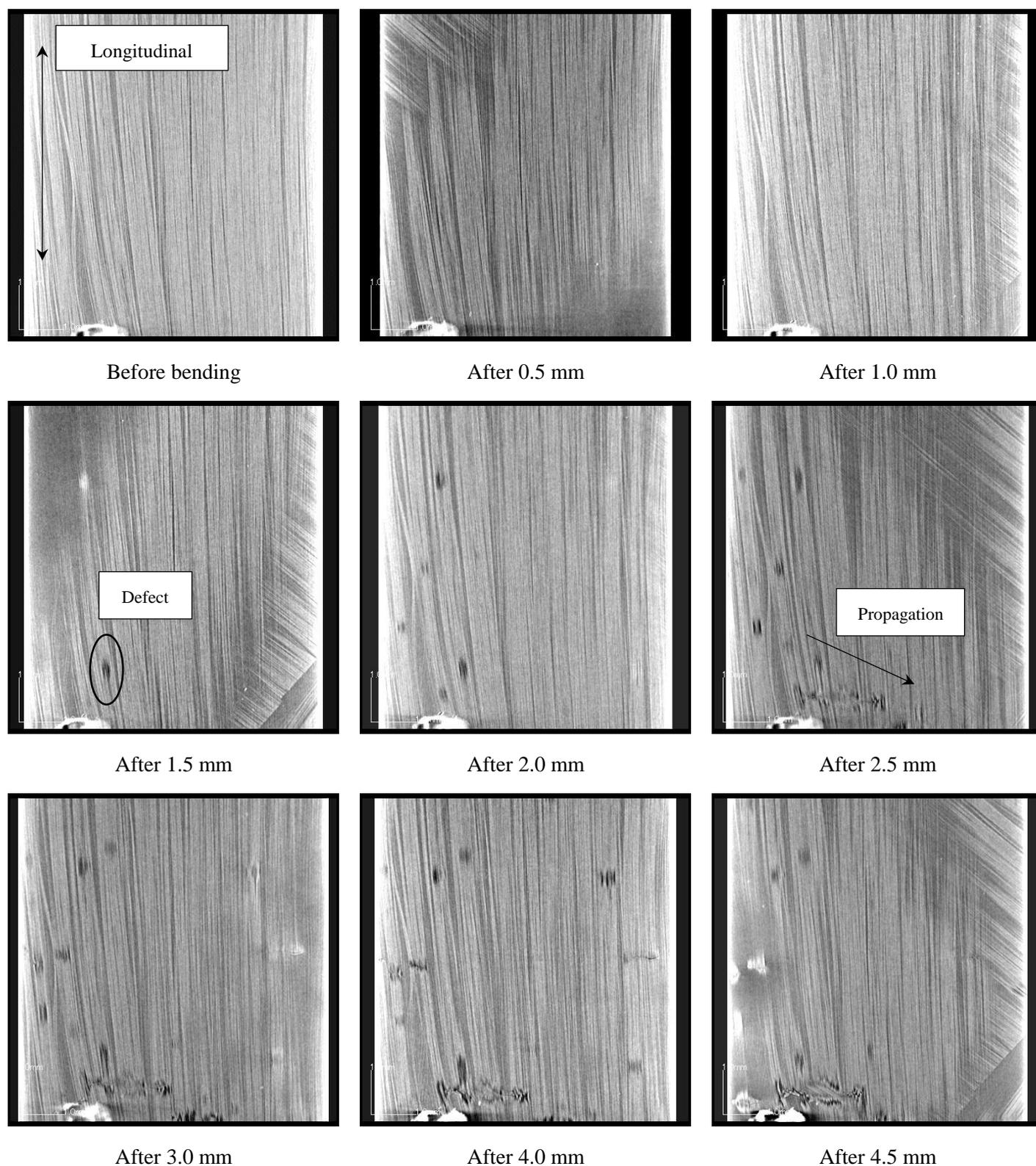


Fig.2.44 X-ray CT images of upper first tape of CTT-A during cyclic loading.

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

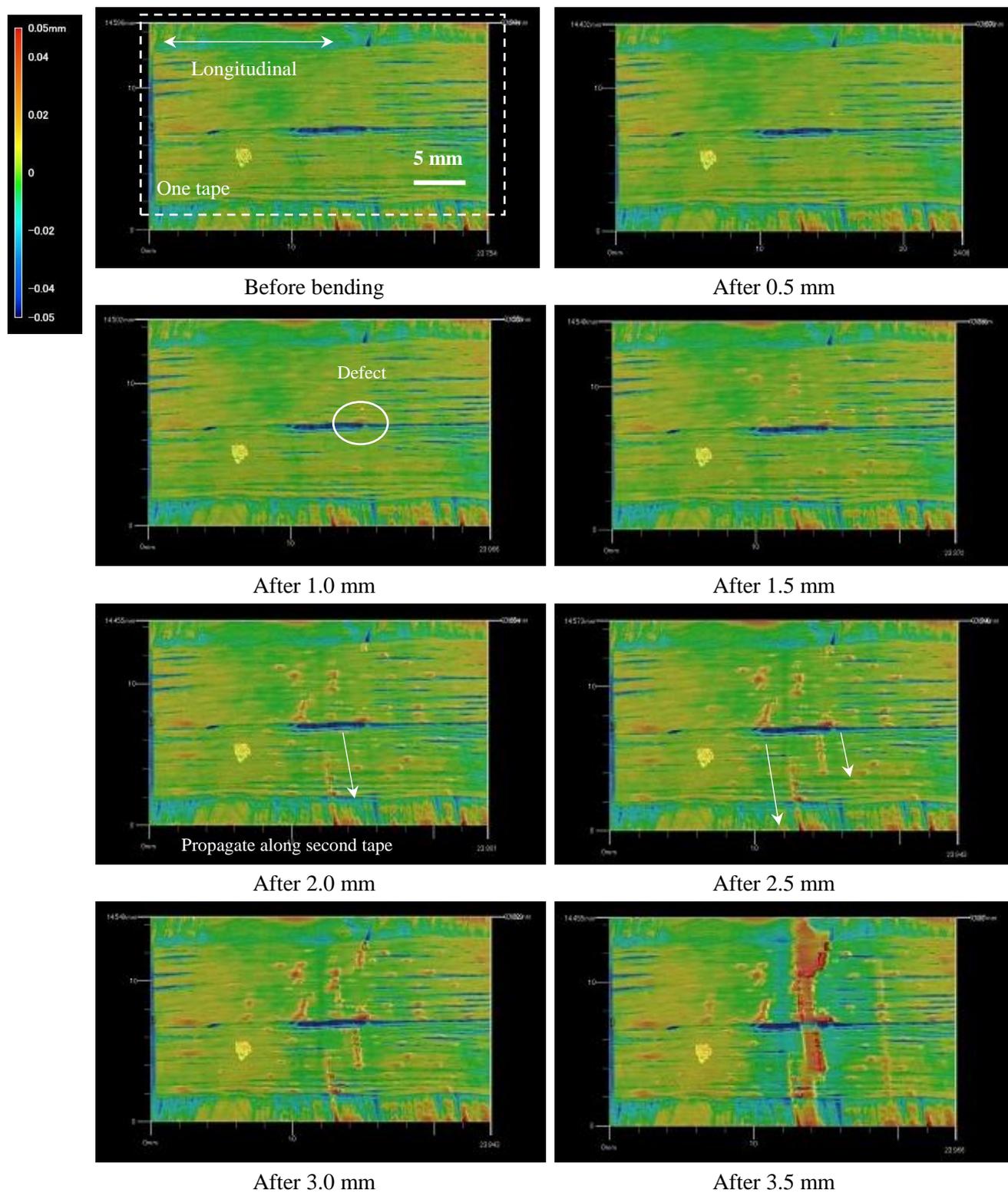


Fig.2.45 Laser 3D measurement images of upper first tape of CTT-C during cyclic loading.

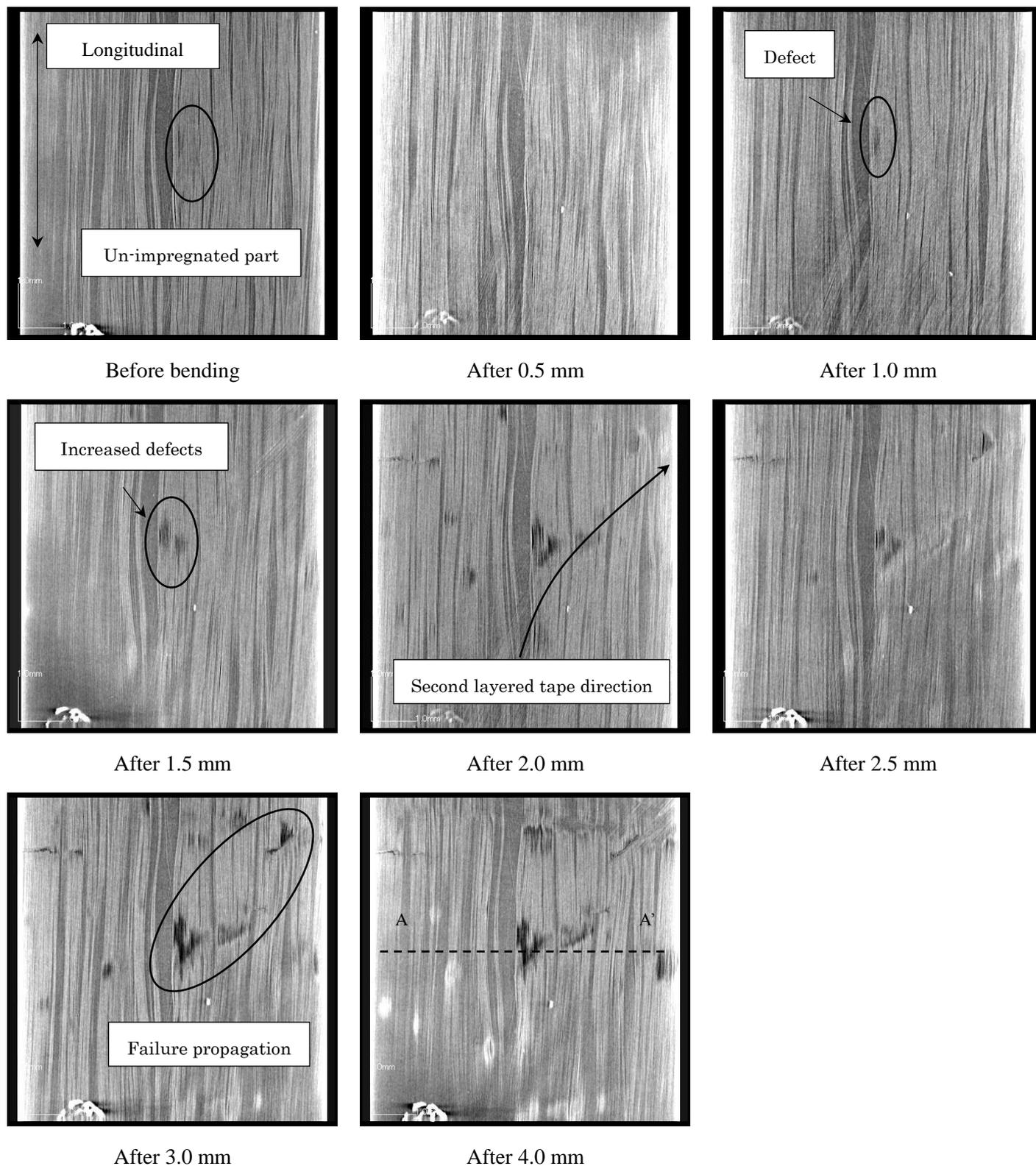


Fig.2.46 X-ray CT images of upper first tape of CTT-C during cyclic loading.

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

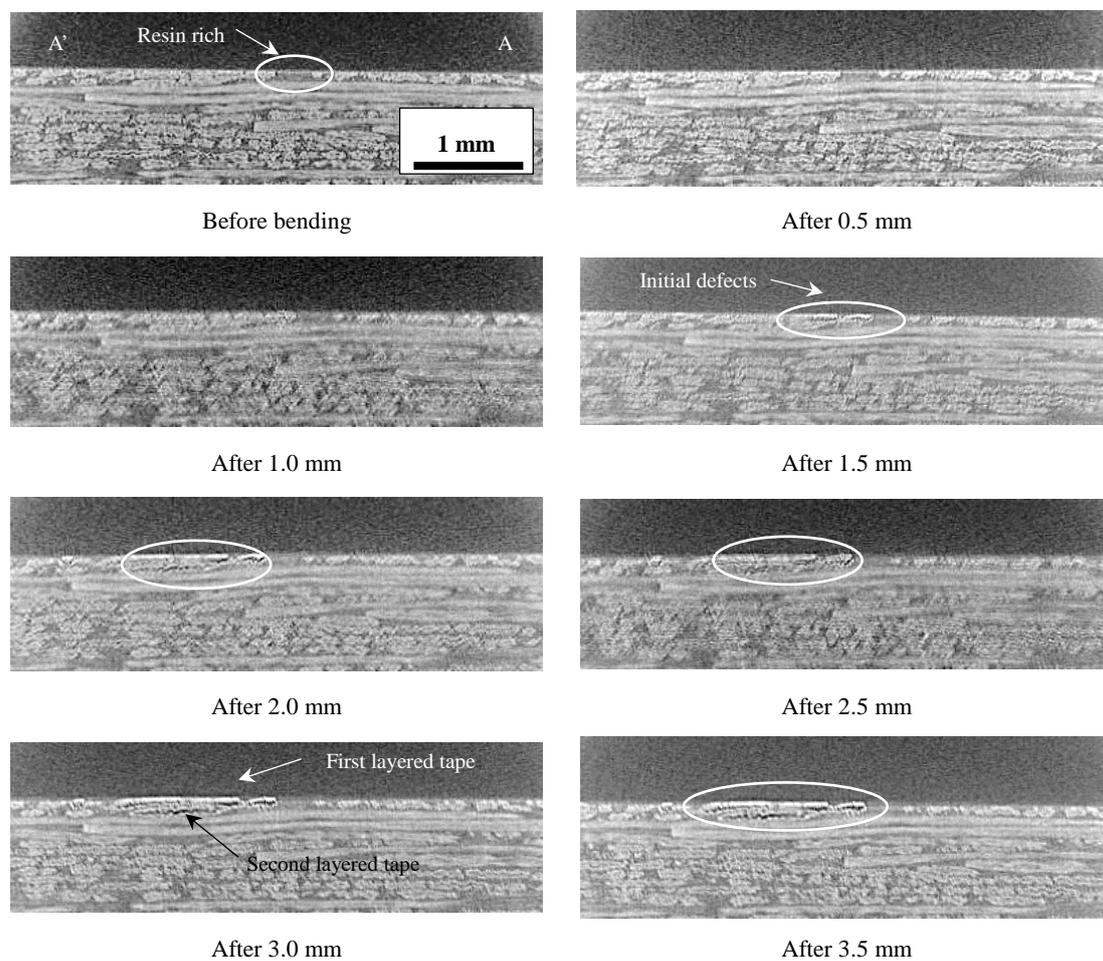


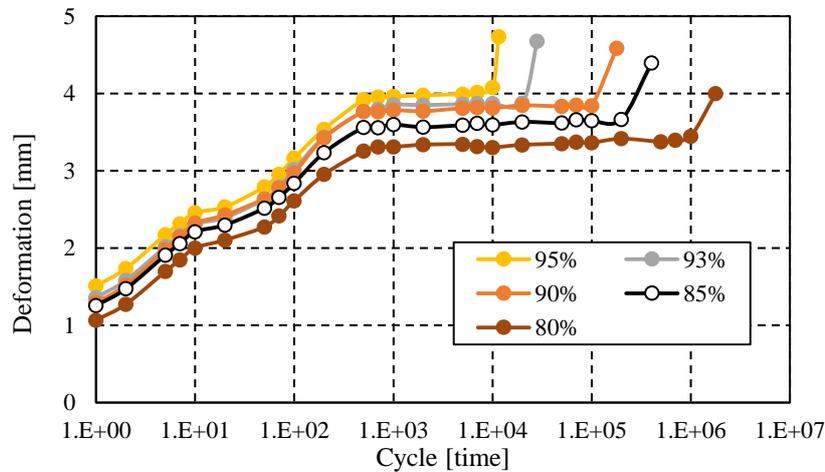
Fig.2.47 X-ray CT images showing a cross-section of the top half of CTT-C (A-A' in Fig.2.46) during cyclic loading.

2.3.6. CP 板の 3 点曲げ疲労試験

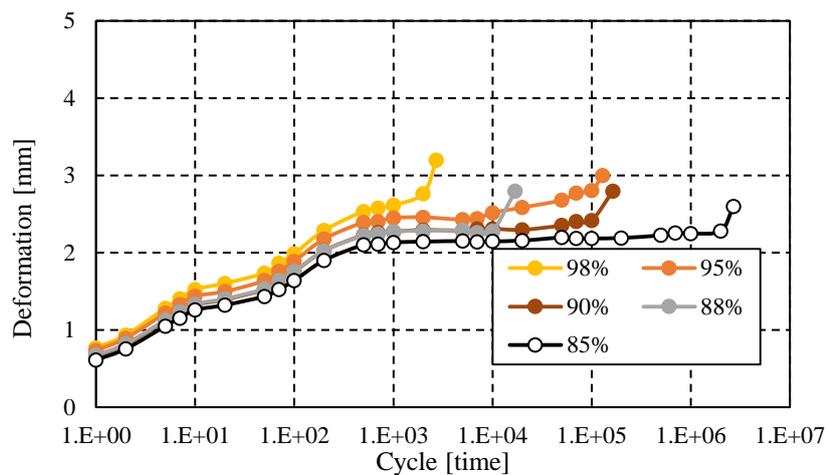
4 種類の CP 板の 3 点曲げ疲労試験による曲げ変位-サイクルの関係を Fig.2.48 に示す。横軸のサイクルは常用対数で表示しており、グラフ内のパーセンテージは曲げ強度に対する設定応力の比率を示している。装置の設定上、荷重が試験開始から徐々に上昇し、荷重が安定するまでに 1000 回程度要する。そのため Fig.2.48 のように変位が 1000 回までは安定しないが、数万回以上のサイクル回数を議論する上で、最初の 1000 回は大きな差にはならないと考える。

Fig.2.48(a)を見ると、ボイド率の最も低い CP-S は高応力の場合では疲労破壊が早く発生し、より低応力になるにつれて、より長いサイクル数で疲労破壊が発生するという一般的な疲労破壊挙動を示した。一方でボイド率 1%以上の CP-A、CP-B 及び CP-C は低応力ほど長いサイクル数で疲労破壊するとは限らなかった。Fig.2.48(d)のように低応力の条件であっても比較的少ないサイクル数で疲労破壊する場合も見られた。

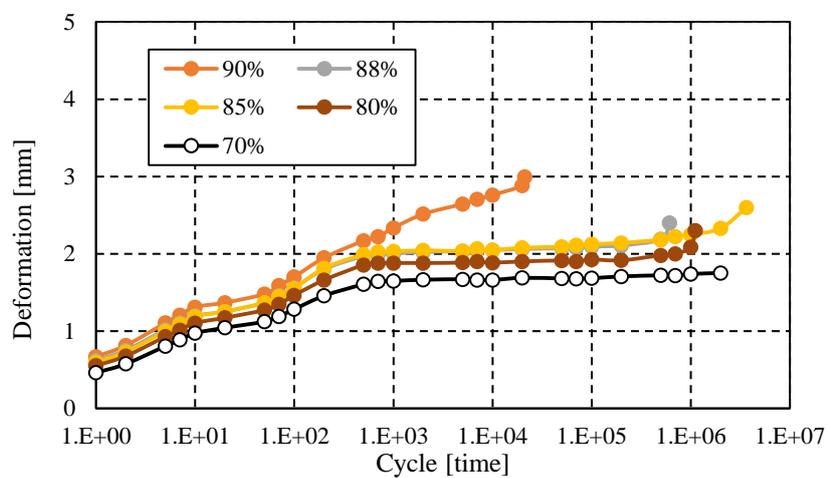
疲労破壊の判定基準は曲げ剛性が 8 割に低下したことを意味する、曲げたわみ量が 1.2 倍以上になった回数を疲労破壊とした。Fig.2.49 に 4 種類の CP 板の曲げ応力-疲労破壊サイクル数の関係 (S-N 線図) を示す。CP-S は横軸のサイクルを常用対数で表現した場合に経験則として知られている線形関係を示しているが、他の 3 種類の CP 板はバラつきが大きいいため線形関係が低いことがわかる。これらの線形関係について S を曲げ応力、 N を疲労破壊サイクル数とし、 $S = A \times \log(N) + B$ が成り立つ場合の A 及び B を算出した値を Table 2.8 に示す。CP-S と比較して他の 3 種類は比較的勾配が小さい結果となった。次にこれらの関係式を外挿し、 10^7 回で疲労破壊する場合の応力 σ_u を算出した。静的な曲げ強度 σ_f との比を算出するとボイド率に関わらず約 8 割程度であった。これは文献値[62]の熱硬化性 CFRP 及び CF/PEEK の 7~8 割と同程度のレベルであった。



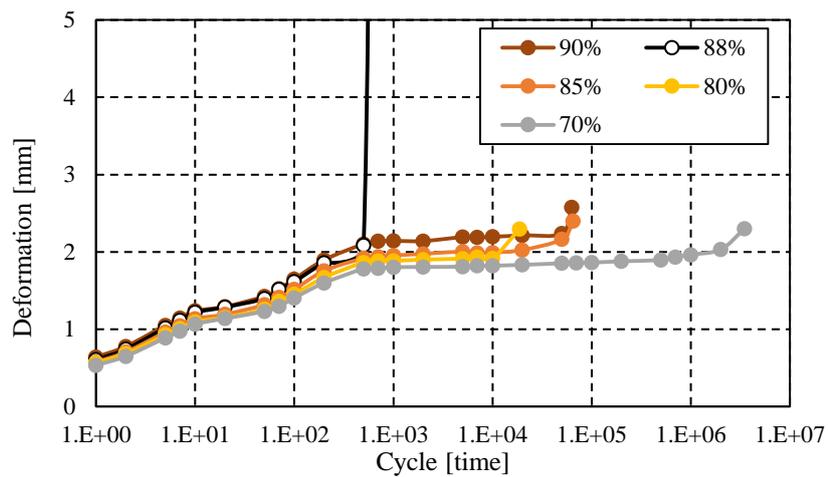
(a): CP-S



(b): CP-A



(c): CP-B



(d): CP-C

Fig.2.48 Deformation of 3-point bending fatigue test of four cross-ply plates.

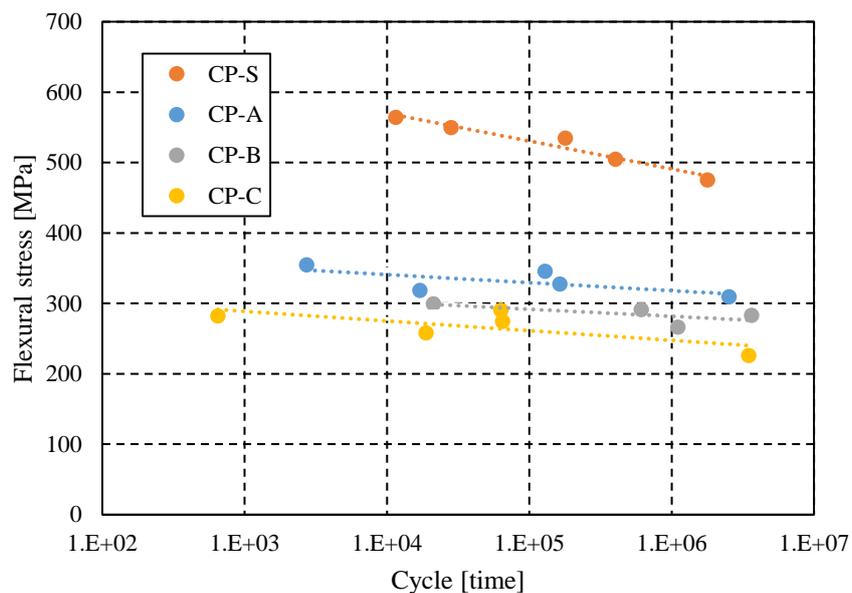


Fig.2.49 Relationship between flexural stress and fatigue fractural cycle time of four cross-ply plates.

Table 2.8 Estimation of flexural fatigue strength at 10^7 cycle and its comparison to flexural strength of four cross-ply plates.

	A	B	Flexural fatigue strength at 10^7 cycles, σ_u [MPa]	Flexural strength, σ_f [MPa]	B / σ_f [-]	σ_u / σ_f [-]
CP-S	-39.6	729	451	594	1.23	0.76
CP-A	-11.4	387	307	364	1.06	0.84
CP-B	-10.1	342	272	333	1.03	0.82
CP-C	-13.7	330	234	322	1.02	0.73

2.4. 結言

本章では熱可塑性 CFRP に含まれるボイド率の許容値を調査する目的で、生産スピードを上げて作製した炭素繊維/ポリプロピレン系プリプレグ及びセミプレグからボイド率の異なる成形板を数種類作製し検証を行った。ボイド率に関する従来研究では熱硬化性 CFRP の関する報告が多く、熱可塑性 CFRP では稀に航空機用途の特殊な樹脂での報告がある程度であったが、本研究により、量産車用途の熱可塑性 CFRP において工業的に安定して高い力学特性を得るためのボイド率の許容値は 1%以内という指標を示すことができた。

具体的には、連続繊維系基材である直交積層板の場合、ボイド率が 1%以上となると圧縮強度に起因する曲げ強度が約 6 割程度に低下する結果が得られた。すなわち直交積層を一例とする力学特性の高い用途として適用するにはボイド率が 1%以内となるように含浸する必要がある、熱硬化系 CFRP の文献調査の値とほぼ一致した。一方で、アイゾット衝撃試験による直交積層板の衝撃強度は、ボイド率が 1%を超えても極端に衝撃強度が低下しない。これはボイド率が高く、静的な曲げ強度が低い材料であっても、衝撃時に最大荷重を超えた後に荷重が極端に低下せず、ボイド率が 1%未満の含浸している材料よりも比較的延性的に破壊することが一因であり、延性的な破壊が必要な衝撃吸収部材にはボイドを一定量含有する中間基材を部分的に活用することも案として考えられる。

不連続繊維系基材である繊維長 25 mm の CTT 板の場合は、直交積層板とは異なり、静的曲げ強度も衝撃強度もボイド率の増加と共に徐々に物性値が低下した。この結果から CTT 板は直交積層板よりもボイドに対する力学特性挙動が鈍感な性質を持っており、特に曲げ試験の引張側ではボイド率に関係なくテープ端部から破壊するため引張強度は更にボイドに対して鈍感な傾向を示すと推測できる。また CTT 板のボイド率に対する強度低下挙動はテープ長すなわち繊維長に依存し、繊維長が長くなるにつれ連続繊維系に近い挙動を示すと考えられる。一方で繊維長が短くなるにつれてボイド率に対して鈍感な力学特性挙動を示すと考えられ、臨界ボイド率が高ければ高いほど含浸工程に注力する必要がなく低コストの中間基材が製造可能になると期待できる。

本章ではさらに、材料中の未含浸部分であるボイドを起点とした破壊現象を観察するため、繰り返し曲げ試験の間にレーザー三次元形状測定器で表面の凹凸を測定した。ボイド率が 1%以上の直交積層板は層内の未含浸部分から繊維小束が浮き上がるような点状欠陥が発生し、増加した欠陥が徐々に連なって破壊した。一方でボイド率 1%以上の CTT 板はその点状欠陥が試験片の長手方向に向いているチョップドテープのみに確認され、点状欠陥が二層目のテープの特に端部に沿って破壊することを確認した。ボイド率が高ければ高いほど繰り返し曲げ試験の初期段階から欠陥が多く見られ、未実施では

第2章 熱可塑性 CFRP 中のボイドが力学特性に与える影響

あるがアコースティックエミッションにより曲げ試験時の破壊応答を測定すると、ボイド率の高い材料は試験の初期段階から破壊が多く発生すると思われる。

仮にポリプロピレンよりも脆性的なマトリックス樹脂を用いた場合、ボイド率の臨界値が多少小さくなり許容範囲が狭くなることが考えられ、他のマトリックス樹脂系でのボイド率と力学特性の挙動については個別の調査が推奨される。またボイド率と力学特性の低下傾向からボイド率の臨界点を求める場合、従来研究では破壊力学の観点から超音波の吸収係数を用いているが、この決定方法についても個別の調査が必要である。

第3章 低エネルギーX線透過率によるボイド率測定方法

本章では、低エネルギーX線の透過率を用いた新しいボイド率測定方法について検討した。具体的には炭素繊維とポリプロピレンからなる半含浸プリプレグを用いてボイドを含む6種類の厚さの積層板を作製し、6種類の積層板のX線透過率及び真吸収係数には非常に高い線形関係があった。この線形関係が成立つと仮定すると様々な厚さの積層板に対しても真吸収係数を概算でき、低エネルギーX線によるボイド率を算出可能にした。この方式と従来の密度法によるボイド率を比較すると、12本の試験片の差の平均は0.43%であり、最大でも1.25%であった。本章で検討した手法は非破壊的なボイド率測定手法として工業的に有用であることを示した。

3.1. 緒言

3.1.1. ボイド率の測定方法

複合材料中のボイドや欠陥を測定する様々な方法が確立されており、はじめにボイド率を測定する規格について紹介する。第一にJIS K7075（炭素繊維強化プラスチックの繊維含有率及び空洞率試験方法）[58]が定められており、またJIS K7053（ガラス長繊維強化プラスチック—空洞率の求め方—強熱減量による方法、気泡を破壊する方法及び気泡を数える方法）[63]においてはガラス繊維の測定方法を炭素繊維にも置き換えることでボイド率を測定することが可能である。

第2章で述べたようにJIS K7075によるボイド率測定方法は、炭素繊維と樹脂の重量分率から理論的な複合材料の密度を計算する。この値と実際に測定した複合材料の密度を比較し、この差をボイド率として表すものである。炭素繊維の重量分率を測定するには燃焼法・硝酸分解法・硫酸分解法があり、マトリックス樹脂により適切な方法を選択する。複合材料の密度はJIS K7112（プラスチック—非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法）[64]の水中置換法による値とされている。また樹脂の密度測定はJIS K7112の水中置換法以外にはピクノメーター法（比重びん法）、浮沈法、密度勾配管による方法がある。炭素繊維の密度はJIS R 7603（炭素繊維—密度の試験方法）[65]に記載されており、測定方法はピクノメーター法、浮沈法、密度勾配管に加えてジクロロメタン等による液置換法も記載されている。基本的にはサイジング剤を除去した炭素繊維に対する密度測定方法であるが、サイジング剤の付着率が1%以下の場合にはサイジング剤の付着していない炭素繊維と同等とみなしてよいとされている。

第3章 低エネルギーX線透過率によるボイド率測定方法

試験規格 JIS K7053 には方法 A、方法 B、方法 C の三つの方法がある。方法 A は「強熱減量による方法」とされ、JIS K7075 とほぼ同じである。この中で複合材料の密度は試験片の質量を寸法測定した体積で割って密度を計算しても良いとしている。

方法 B は「気泡を破壊する方法」として、「試験片を破壊し、破壊前後の質量と容積を測定し、それぞれの密度を計算する。密度の変化から空隙率を得る。」と記載されているが、ボイド率の低い CFRP を破壊するのは現実的ではないため、空隙を数割以上含む嵩高い複合材料に適していると思われる。

方法 C は「気泡を数える方法」であり、「顕微鏡で拡大した像の上に、20~200 個に分割した格子像を二重写しにする。空隙率は、空洞が存在する格子数を数えて測定する。数え方は、人又は適切な装置を用いて自動的に行う。」と記載されており、具体的な測定方法が規定されている訳ではない。ここでボイド率は「観察した総格子数」に対する「空洞が存在する格子数」の割合により求めることが出来る。

3.1.2. ボイドの検出方法

【超音波探傷】

超音波探傷を始めとする以下の方法はボイドによる応答を検出することでボイドの有無を判定することが出来る。一般的には Fig.3.1 に示すようなボイドや損傷の有無や損傷面積の大小評価が可能である。JIS K7090 (炭素繊維強化プラスチック板の超音波探傷試験方法) [66]に記載されている方法は水中に CFRP を設置して測定するものであり、反射板法と透過法に分けられる。反射板法は水中に放射した超音波パルスの一部が試験板を通過して反射板に達し、反射板の表面で反射する。反射したパルスが試験板を再度通過し探触子で受信する方式である。一方、透過法は水中で試験板を挟んで向かい合わせて設置した送信用と受信用の二つの探触子が存在する。送信用から放射された超音波パルスは水中の試験板を通過し受信用の探触子で受信する。いずれの方法においても剥離やボイドが存在することにより健全部のエコーや透過パルスの高さが低下するため、ボイドを検出できる方式となっている[67]。またボイド率と超音波の吸収係数には線形的な相関性があるとされ、様々な研究[52-57]がされている。超音波探傷の課題は水中で測定したり、特殊なゲルを用いたりする必要があり、生産ラインで連続的に測定できる手法としては適さないとされていたが、近年では空气中で測定できる技術も開発されている[68]。

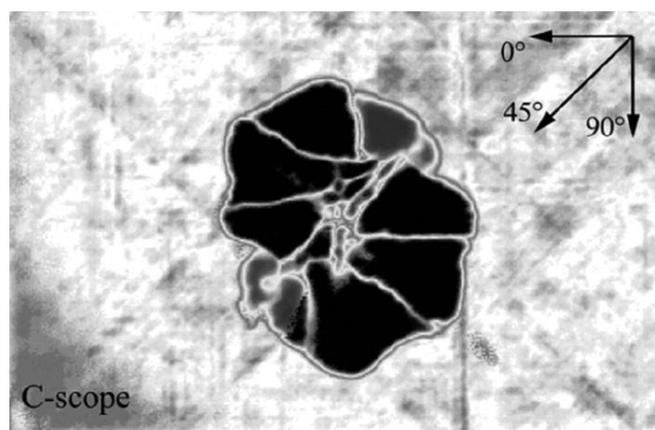


Fig.3.1 Ultrasonic inspection image of CFRP [67].

【三次元 X 線 CT】

三次元 X 線 CT は JIS B7442 (産業用 X 線 CT 装置-用語) [69]によると、X 線を用いてワーク断面の全周方向から得た X 線の投影データによって画像を三次元的に再構成し、断面画像を得る手法である。物質によって X 線の透過率が異なるため、その差により空隙を検出できる[70-74]。最も大きなメリットは三次元的に測定物の観察ができ、高倍率であれば炭素繊維を一本一本観察できるため、Fig.3.2 に示すように未含浸繊維による空隙や製造時の欠陥等のボイドの種類を判断可能である。しかし、三次元 X 線 CT では空隙の検出は可能であるが、ボイドと材料とを判断する閾値は測定者が決定するものとされている。更には三次元的に空隙を確認するためには高倍率での観察が必要であり、測定物の局所的な観察となるため全体的な情報と等しいとは限らない。測定時間は最低でも数分、高精度で観察する場合は数時間必要であり、連続生産した中間基材や成形品から抜き取って測定せざるをえない。

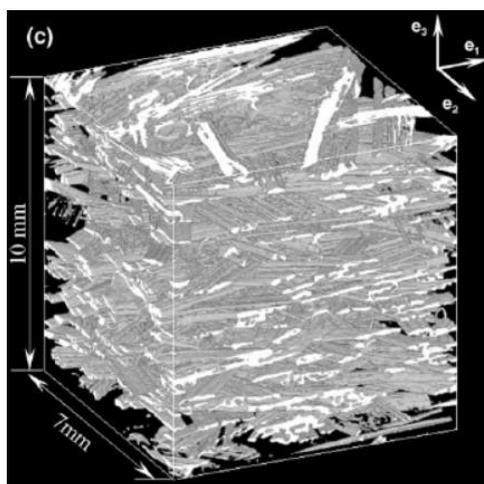


Fig.3.2 X-ray CT image of SMC composite [72].

【サーモグラフィ法】

非破壊検査手法の中で比較的新しい方法はサーモグラフィ法[75,76]と呼ばれる検査手法である。この中でも温度波法や電圧印加法が代表的な手法である。温度波法はCFRP等に対してキセノンフラッシュランプ等の加熱用ランプを照射し、赤外線カメラで測定することにより、剥離やボイド等の欠陥箇所を検出する方法である。具体的には加熱用ランプから温度波である熱を与えると、測定物を通過する時に健全箇所と欠陥箇所では熱拡散率に差がある場合に、温度差および透過時間の時間差が生じるため、Fig.3.3に示すようにこの温度差を二次元的に表示して欠陥箇所を可視化できる。温度波法による熱浸透の深さは加熱用ランプの周波数を変更することで、欠陥の二次元的な位置だけでなく表面からの深さ方向の情報も得られる。その他にも電圧印加法があり、これは測定材料に対して周期的に電圧を印加し、材料の温度変化を赤外線カメラで測定する方法である。欠陥箇所の温度変化は健全箇所より小さくなるため、測定材料の欠陥箇所を検出する方法である。この手法は大きな基材や成形体に対して乾式かつ比較的短時間で測定が可能であり、超音波探傷のようにボイドの大きさや場所等を検出可能である。

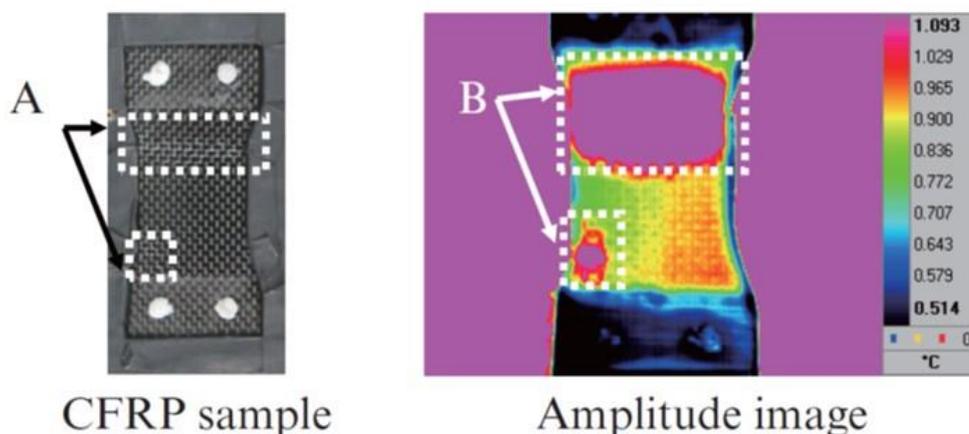


Fig.3.3 Detection of delamination in CFRP using thermal wave technique [75].

3.2. X線透過率を用いたボイド率に関する理論

本章では上述したボイドや欠陥の測定方法とは異なるボイド率を定量化する新規手法を考案し検討を行った。その手法について以下に説明する。ボイドや空隙を含まない物質のX線透過率はランベルト・ベールの法則に基づき式(3.1)が成立するとされる。ここで I_0 は物質に透過する前のX線強度、 I は物質を透過した後のX線強度、 T はX線透過率であり、透過前と透過後のX線強度比により算出される。また μ はX線の線吸収係数（以降、吸収係数）を表し、材料の組成により一定の値を示すとされる。 t は材料

の厚さを表している。この式(3.1)によると X 線透過率は材料の厚さが増すに従い、指数関数的に低下することを示している。

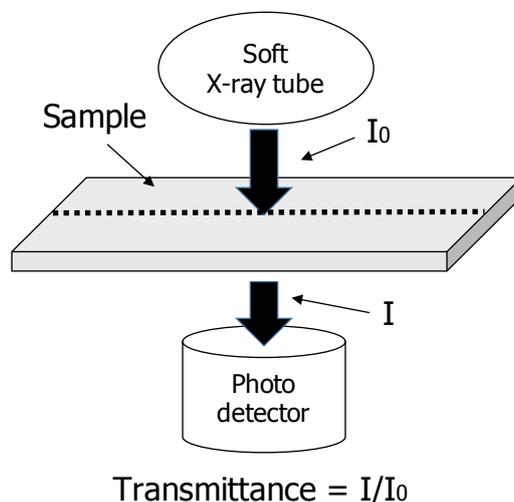


Fig.3.4 Schematic of the X-ray thickness gauge.

$$\frac{I}{I_0} = T = \exp(-\mu t) \quad (3.1)$$

$$\mu = \frac{-\ln(T)}{t} \quad (3.2)$$

$$t = \frac{-\ln(T)}{\mu} \quad (3.3)$$

式(3.1)を吸収係数 μ について変形した式(3.2)によると、吸収係数は材料の X 線透過率 T と材料の厚さ t をから求められる。また式(3.1)を厚さ t について変形した式(3.3)によると、材料の吸収係数 μ が既知であれば、その厚さは X 線透過率から算出できることを示している。さらに X 線透過率は材料に対して非接触で測定できるため、材料の厚さを非接触で測定可能である。Fig.3.4 の模式図のようなこの原理を応用した X 線厚さ計は既に樹脂フィルムや金属箔等の生産ラインに活用されている[77-79]。この場合に X 線の強さは平均エネルギーが 5~10 keV の低エネルギー X 線が用いられるため、生産ラインを隔離する必要がなく、樹脂板では数 mm 程度、アルミ箔では 0.2 mm、銅箔では 0.1 mm 程度の厚さまで測定可能である。

X 線厚さ計による測定した厚さは、X 線が透過した物質によるため、空気であるボ

イドの有無に影響しない。一方で一般的な厚さを測定する方法として接触式のマイクロメーターや非接触式レーザー変位計による装置が挙げられるが、それらの方法と X 線厚さ計による測定した材料厚さを比較し、ボイドを含む材料のボイド率 V_{void} を測定する。例えば Fig.3.5(a)の模式図のように、マイクロメーターで測定した 2 mm 厚さの材料について、X 線厚さ計で測定した厚さが 2 mm であればボイド率は 0% であり、Fig.3.5(b)のように X 線厚さ計で測定した厚さが 1 mm であればボイド率は 50% と算出できる。

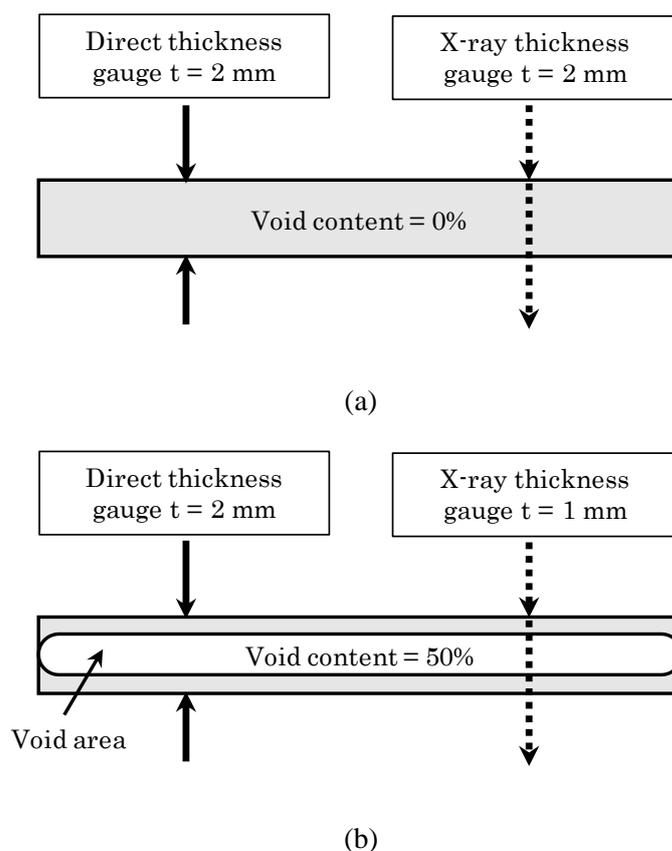


Fig.3.5 Schematics of the concept of void content measurement by X-ray transmittance.

Fig.3.5(b)のようなボイドを含む材料について、直接法による厚さを見かけ厚さ t_{app} とすると、その場合の見かけの吸収係数 μ_{app} は X 線の透過率 T を用いて式(3.4)のように表現できる。一方で X 線厚さ計による厚さを真厚さ t_{true} とすると、その場合の真吸収係数 μ_{true} は X 線の透過率 T を用いて式(3.5)と表現できる。見かけ厚さと真厚さの関係はボイド率を用いて式(3.6)で表せる。それ故、式(3.5)は式(3.7)となり、これをボイド率について式(3.8)へ変形すると、材料中のボイド率は真吸収係数が既知であれば、見かけ厚さ t_{app} 及び X 線透過率 T を測定することにより求められる。また見かけ厚さを非接触式

であるレーザー変位装置等で測定すれば非接触でボイド率が算出可能となり、連続した生産ライン等で活用可能な測定方法であると言える。

$$\mu_{\text{app}} = \frac{-\ln(T)}{t_{\text{app}}} \quad (3.4)$$

$$\mu_{\text{true}} = \frac{-\ln(T)}{t_{\text{true}}} \quad (3.5)$$

$$V_{\text{void}} = \frac{t_{\text{app}} - t_{\text{true}}}{t_{\text{app}}}, \quad t_{\text{true}} = t_{\text{app}} \times (1 - V_{\text{void}}) \quad (3.6)$$

$$\mu_{\text{true}} = \frac{-\ln(T)}{t_{\text{true}}} = \frac{-\ln(T)}{t_{\text{app}} \times (1 - V_{\text{void}})} \quad (3.7)$$

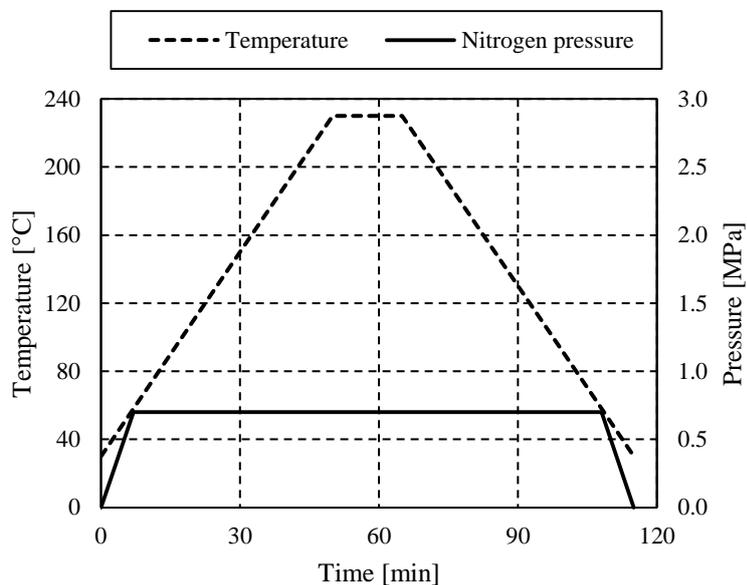
$$V_{\text{void}} = \frac{\ln(T)}{t_{\text{app}} \times \mu_{\text{true}}} + 1 \quad (3.8)$$

3.3. 実験

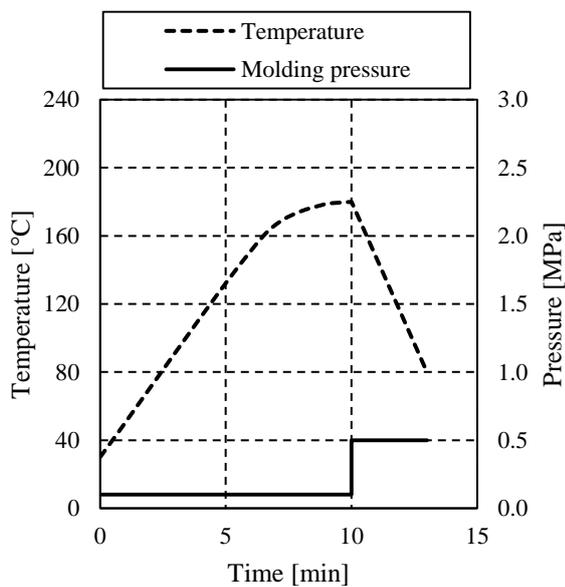
3.3.1. 供試体及び積層板の作製

第2章で使用した炭素繊維（三菱レイヨン社製 TR50S）を強化繊維、無水マレイン酸変性ポリプロピレンをマトリックス樹脂とした UD プリプレグシート UD75A に加えて製造スピードを4倍に上げて含浸性を低下させた半含浸プリプレグ（以下セミプレグ）UD75Cを使用した。Fig.3.6(a)のようにUD75Aを8層、16層及び24層の3種類の疑似等方積層に積層し230°C、窒素圧0.7 MPa、成形時間が約2時間のオートクレーブ成形により積層板を作製した。UD75Cを8~28層の6種類の直交積層に積層し、加熱冷却二段プレスにより鋼材金型内に材料を入れ180°C、加熱時の圧力が0.1 MPa、成形時間が約13分のヒートアンドクール成形により積層板を作製した。UD75Cの直交積層体はボイド率を変えるためにFig.3.6(b)、(c)のように冷却時の圧力を変えた2種類のヒートアンドクール条件で成形した。8、12及び16層の場合は冷却圧力が0.5 MPaであるMolding E、20、24及び28層の場合は冷却圧力が2.0 MPaのMolding F条件で成形し

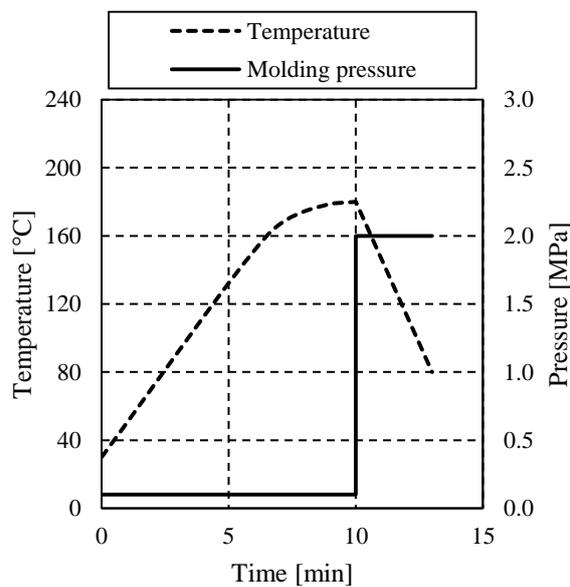
た。それらの積層板を幅 25 mm、長さ 80 mm にカットし試験片を作製した。



(a): Autoclave



(b): Molding E



(c): Molding F

Fig.3.6 Schematic diagrams of autoclave condition for three plates made of UD75A (a), molding E for three plates made of 8-, 12- and 16-ply UD75C (b) and molding F for three plates made of 20-, 24- and 28-ply UD75C (c).

Table.3.1 Specification of three plates made of UD75A and six plates made of UD75C.

Sample	Number of plies	Lamination	Number of specimens	Molding
UD75A plate	8	[45°/0°/-45°/90°] _s	3	Autoclave
	16	[45°/0°/-45°/90°] _{s2}		
	24	[45°/0°/-45°/90°] _{s3}		
UD75C plate	8	[0°/90°] _{2s}	4	Molding E
	12	[0°/90°] _{3s}		
	16	[0°/90°] _{4s}		
	20	[0°/90°] _{5s}	4	Molding F
	24	[0°/90°] _{6s}		
	28	[0°/90°] _{7s}		

3.3.2. X線透過率及び吸収係数の測定

複合材料の透過率はX線厚さ計（ヒューテック社製 AccureX Jr.、Fig.E.12）を用いて測定した。このX線厚さ計の中のX線管にはタングステンがターゲット材として用いられている。15kVの管電圧から発生するX線は約2~15keVのエネルギー分布を持ち、平均エネルギーは約10keVである。ターゲット材や管電圧の影響を確認するため、計3種類のX線管を使用して材料の透過率を比較したが、本章では最も大きなエネルギーを発生し透過率の精度が高い、このX線管を使用した。80mm長の試験片の25mm幅の中心線上を1mm毎に移動してX線の透過率を測定し、その平均値を試験片全体の透過率とした。また厚さの平均はマイクロメーター（ミットヨ社製 MDC-MX）を使用して透過率を測定した線上を5mm間隔で測定し、その平均値を試験片全体の厚さとした。

3.3.3. ボイド率の検証

X線透過率によるボイド率と一般的なボイド率を比較するため、第2章と同様に積層板の密度及び炭素繊維の重量分率から算出する密度法を用いた。また、材料中のボイド形態を確認するために積層板をアクリル樹脂に包埋し、研磨機（Metkon社製 Forcipol-1V、Fig.E.13）で切断面をサンドペーパーやバフ研磨後、ボイドの形態をマイクロSCOPE（キーエンス社製 VHX-1000、Fig.E.14）で観察した。

3.3.4. X線透過率法による平板のボイド率分布測定

第2章で作製した4種類の直交積層板（CP-S、CP-A、CP-B、CP-C）及び3種類のCTT板（CTT-S、CTT-A、CTT-C）のボイド率分布を測定するため、各板の約25mm×120mmの範囲を1mm角の分解能でX線透過率及び見かけ厚さを測定した。X線透過率は上記のX線厚さ計から算出し、見かけ厚さの測定はレーザー変位計（キーエンス社製 LK-G5000）を2台組み合わせ、上下から挟んだ自動厚さ計（FAシステムズ社製、Fig.E.15）で測定した。測定したボイド率分布と比較をするため、超音波探傷装置（フィジカルアコースティック社製 ULTRAPAC、Fig.E.16）を用いて周波数15MHzの超音波による試験片裏面からの反射波の強度を1mmの分解能で測定した。

3.3.5. X線透過率法による複雑形状のボイド率分布測定

第2章で作製したCTT板（CTT-S）を用いて成形条件（Molding G、Fig.3.7）で4種類のリブ・肉厚徐変形状を有する雌金型（Fig.3.8）から成形体（Fig.3.9）を作製した。4種類のリブの体積は全て同じである。3.3.4.と同様に成形体の寸法である約25mm×100mmの範囲を1mm角の分解能でX線透過率及び見かけ厚さを測定し、ボイド率分布を得た。X線透過率法によるボイド率分布と比較をするため、三次元X線CT装置及び超音波探傷装置を用いて観察した。超音波探傷は2.25MHz及び15MHzの周波数による試験片裏面からの反射波の強度を0.5mmの分解能で測定した。

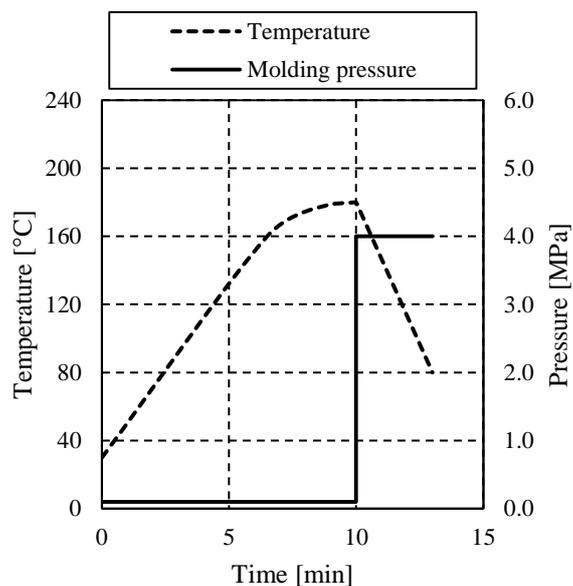


Fig.3.7 Schematic diagrams of heat-and-cool molding condition G for complex shaped specimen.

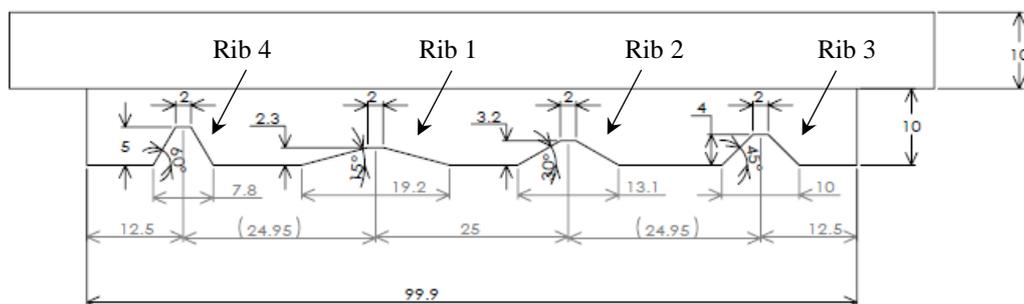


Fig.3.8 Drawing of upper die for complex shaped specimen with four ribs.

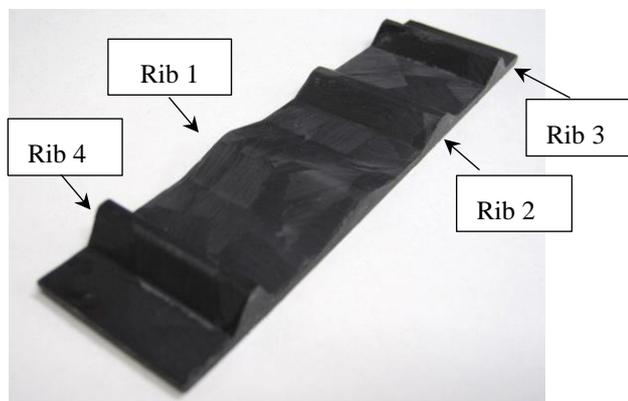
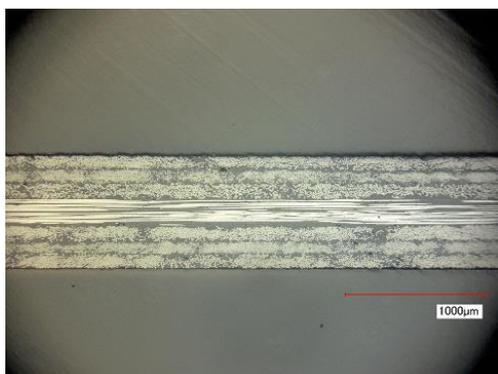


Fig.3.9 Complex shaped specimen with four ribs made of CTT.

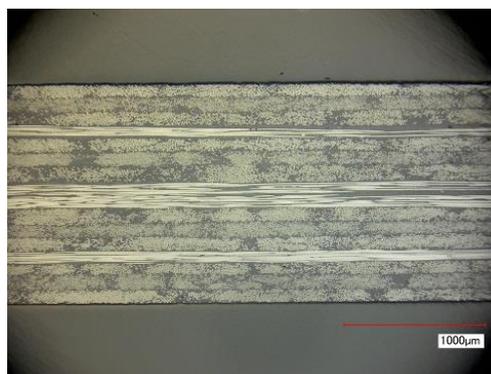
3.4. 結果と考察

3.4.1. ボイド率と断面観察

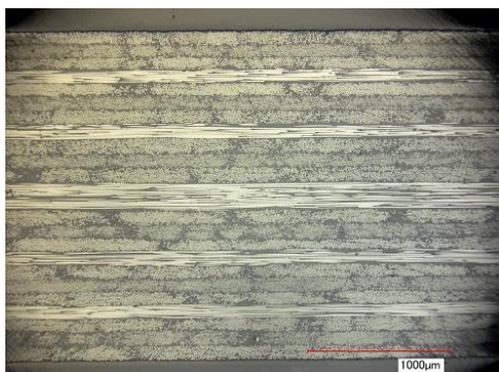
Fig.3.10 はプリプレグ UD75A をオートクレーブ成形した 3 種類の疑似等方板の断面写真である。これらの切断面にはボイドが確認できず、密度法によるボイド率は -0.2% であったことから、完全に含浸していると言える。一方で Fig.3.11 にセミプレグ UD75C を用いて加熱冷却二段プレスでヒートアンドクール成形した 6 種類の直交積層体の断面写真を示す。これらの切断面にはプリプレグ層内に未含浸部分によるボイドが確認できる。次に Fig.3.12 に密度法によるボイド率の測定結果を示す。直交積層板のボイド率を制御するため二つのヒートアンドクール条件 (Molding E 及び Molding F) で成形したが大きなボイド率の差は得られず、冷却時の圧力を上げた 20、24 及び 28 層の成形板の方が若干ボイド率が低い結果であった。ポリプロピレンにとって熔融粘度が高い 180°C の加熱条件であっても、数%のボイド率までは比較的容易に含浸できるが、更にボイド率を低減するには更に高温、高圧、長時間の成形が必要になると思われる。また同じ成形条件である Molding E の中でも 8 層の積層体がボイド率 6%強と最も高かった。この理由としては、セミプレグは表面にボイド由来の凹凸があり、一体成形する際に層間や微小に傾いた金型との隙間を埋められなかったことが原因として考えられる。



(a): 8 plies

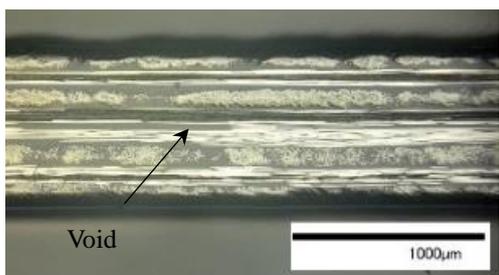


(b): 16 plies

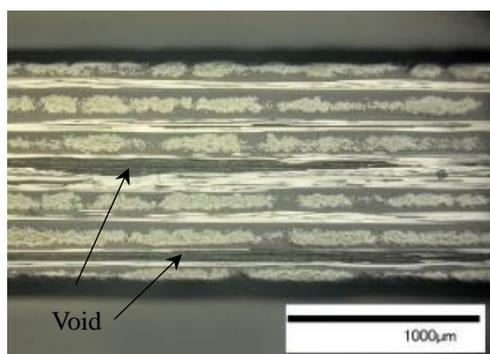


(c): 24 plies

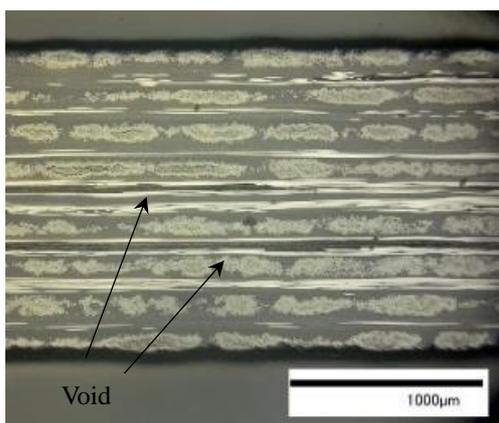
Fig.3.10 Cross sections of laminated composite of 8-ply (a), 16-ply (b) and 24-ply (c) UD75A.



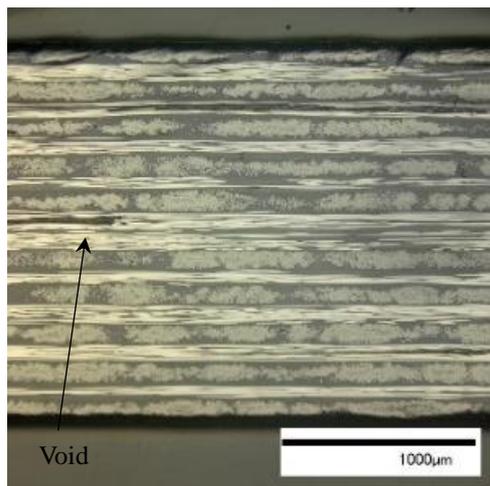
(a): 8 plies



(b): 12 plies



(c): 16 plies



(d): 20 plies

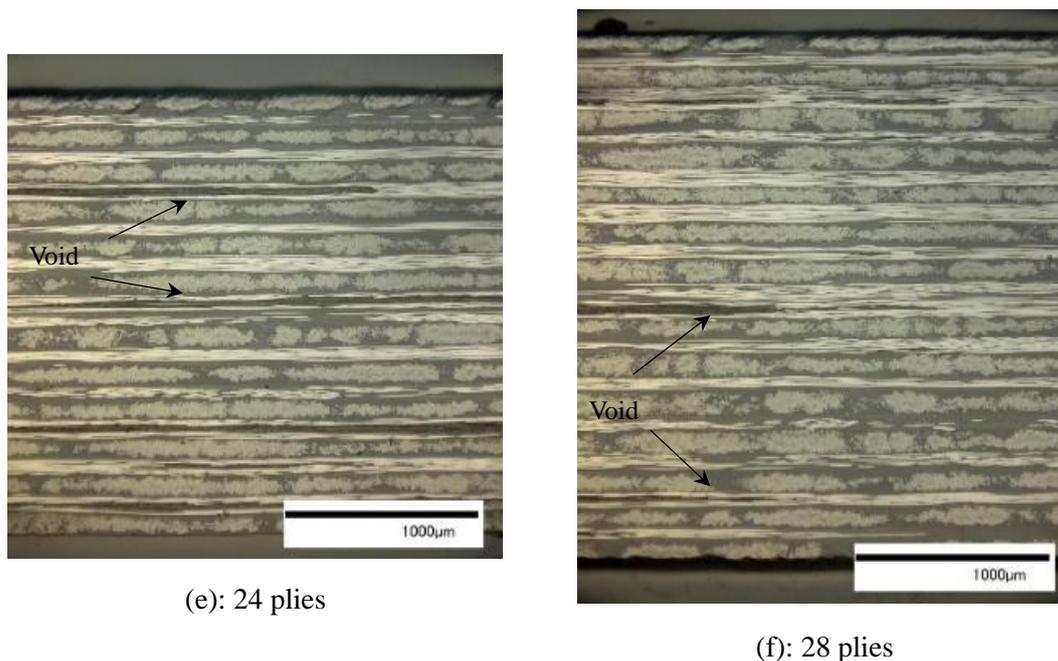


Fig.3.11 Cross sections of laminated composite of 8-ply (a), 12-ply (b), 16-ply (c), 20-ply (d), 24-ply (e) and 28-ply (f) semi-preg.

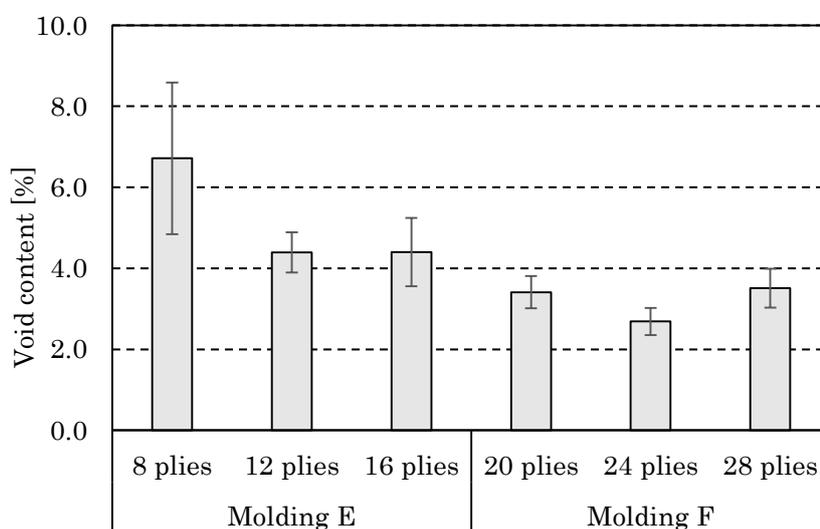
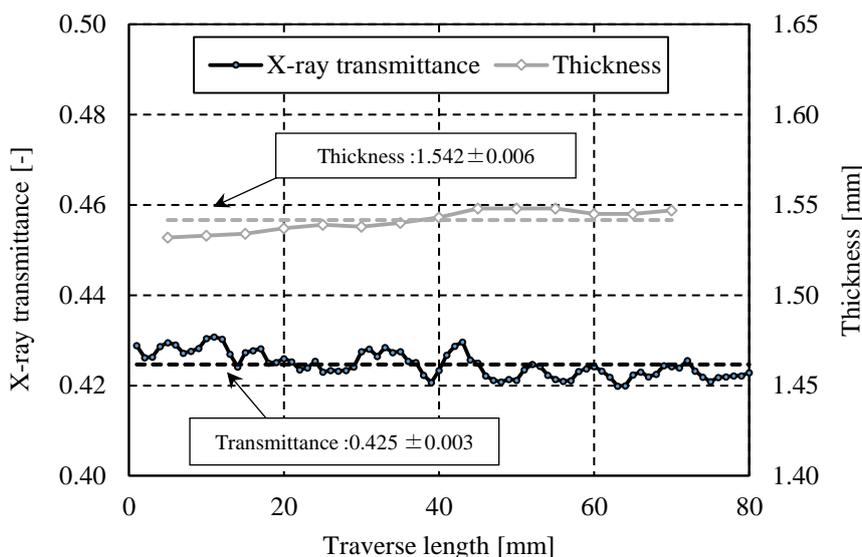


Fig.3.12 Void content of six cross-ply composites of semi-preg UD75C, as determined by the hydrostatic weighing method.

3.4.2. X線透過率及び吸収係数の測定

X線吸収係数の測定例としてUD75Aの16層積層板の値をFig.3.13に示す。Fig.3.13のように試験片の厚さの平均値及びX線透過率の平均値を測定し、式(3.2)を用いて試験片全体の吸収係数を算出した。

Fig.3.14(a)にUD75A積層体のX線透過率と厚さの関係、Fig.3.14(b)に吸収係数と厚さの関係を示す。図中では試験片間のバラつきが小さくエラーバーは記しておらず、平均値のみを示している。最も薄い8層の積層体が最もX線透過率が高く、厚さの増加と共に透過率が減少した。また吸収係数も厚さが増えるに従い減少する傾向を示した。吸収係数は材料により一定の値であることが知られているが、一般的な認識とは異なる結果であり、透過する材料が厚くなると吸収係数が低下するという厚さ依存性が確認された。そこで、ボイドを含む材料について「厚さ依存性」という用語は、ボイド率に応じて厚さが増えるため、ボイド増加による要因か材料の増加による要因か判断ができず不適当である。しかし透過率は透過する物質質量が同じならばボイドが増えたとしても透過率は変化しないため、吸収係数の「厚さ依存性」ではなく「透過率依存性」と考慮して以降に議論を進める。Fig.3.15に吸収係数と透過率の関係図を示す。グラフを見ると3種類の積層板には高い線形関係があり、Fig.3.15中にその近似直線の関係式を記した。



$$\mu = \frac{-\ln(T)}{t} = \frac{-\ln(0.425)}{1.542} = 0.56$$

Fig.3.13 An example of the X-ray attenuation coefficients of a 16-ply UD75A plate specimen.

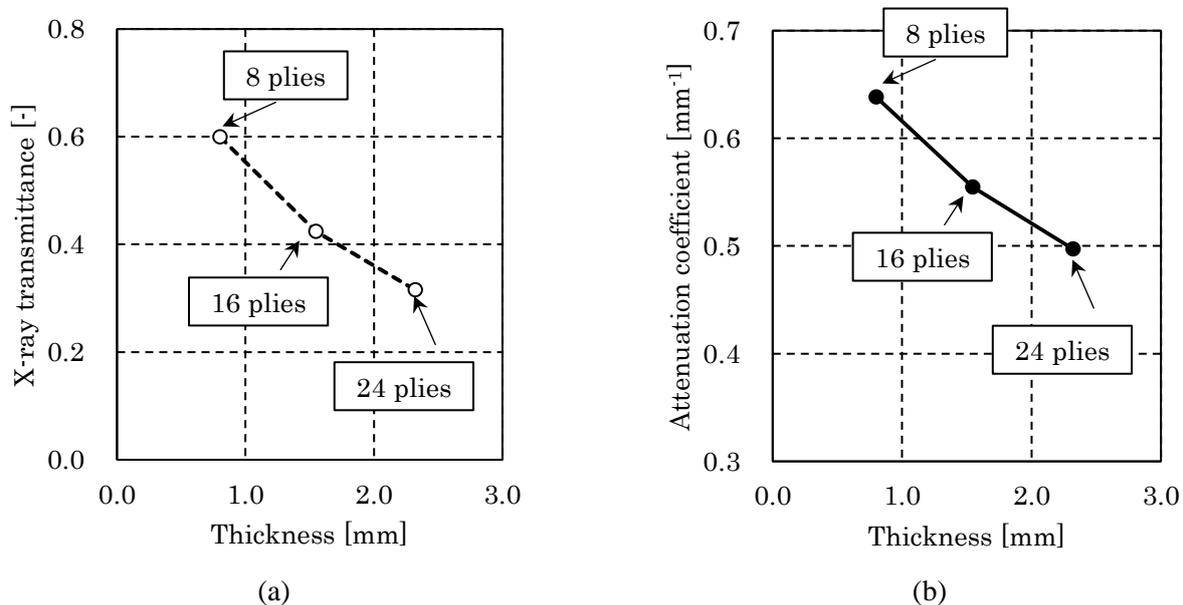


Fig.3.14 Relationship between the X-ray transmittance (a), attenuation coefficient (b), and thickness of the three composites of UD75A.

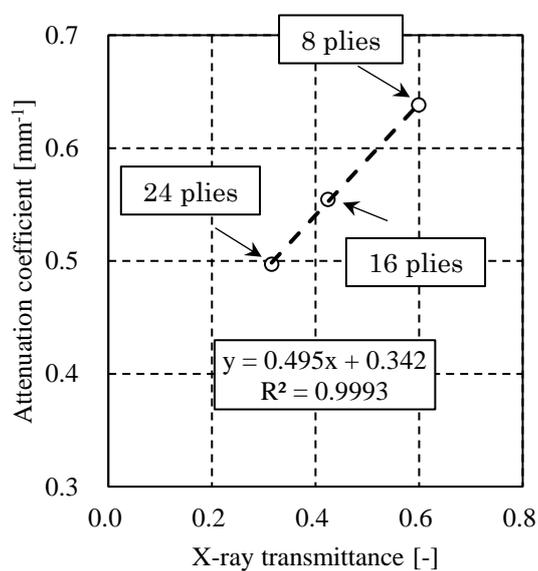


Fig.3.15 Relationship between the attenuation coefficient and X-ray transmittance of the three composites of UD75A.

次に Fig.3.16 にセミプレグ UD75C から作製した 6 種類の直交積層板の X 線透過率と材料厚さ（見かけ厚さ）との関係図を示す。6 種類の積層体×4 本の試験片のため合計 24 本の測定値を示している。最も積層枚数の少ない 8 層が最も透過率が高く、厚さの増加に伴って X 線透過率が徐々に低下した。さらに Fig.3.17 に見かけの吸収係数と厚さの関係図を示す。8 層が最も吸収係数が高く、厚さが増すにつれて見かけの吸収係数が低下する傾向を示した。この結果は UD75A 積層板と同様の傾向であり、見かけの吸収係数と透過率の関係性を示した図が Fig.3.18 である。次に式(3.7)を用いて各積層板の見かけの吸収係数を密度法によるボイド率から真吸収係数を算出し、透過率との関係性を示したものが Fig.3.19 である。Fig.3.19 中の近似直線は Fig.3.15 中の UD75A に関する関係式と良く一致した線形関係式が得られた。

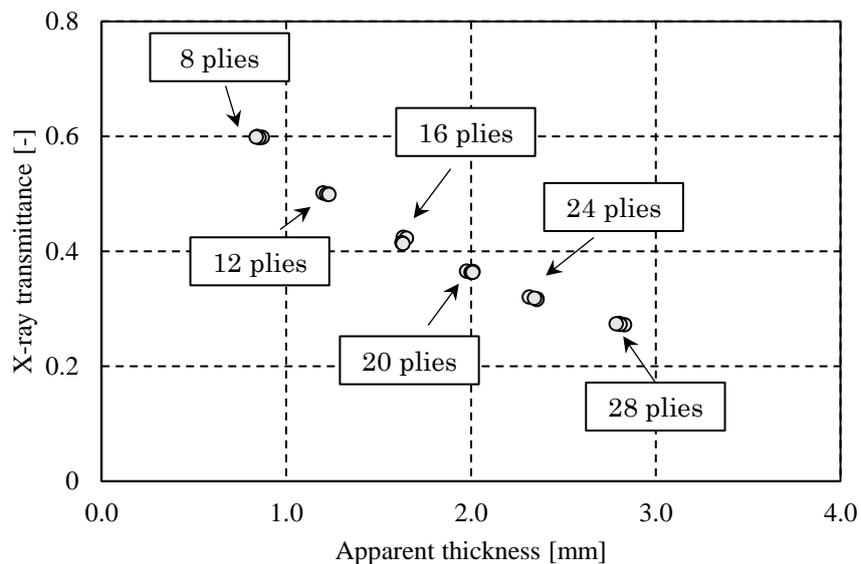


Fig.3.16 Relationship between the X-ray transmittance and the apparent thickness of six plates of UD75C.

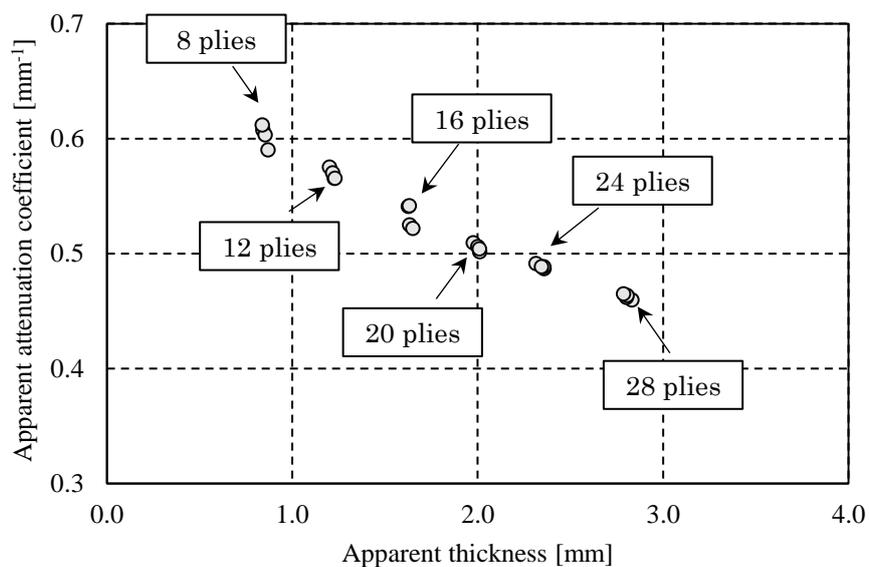


Fig.3.17 Relationship between the apparent attenuation coefficient and the apparent thickness of six plates of UD75C.

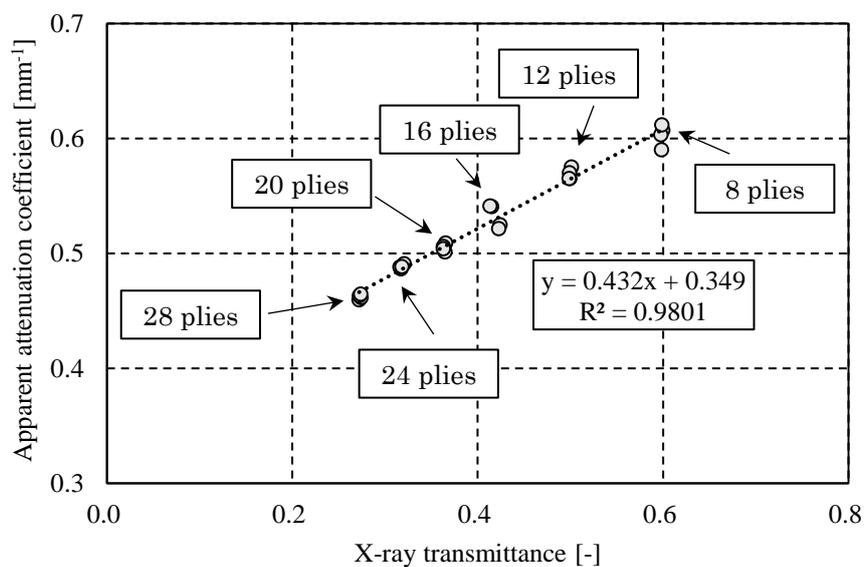


Fig.3.18 Relationship between the apparent attenuation coefficient and the X-ray transmittance of six plates of UD75C.

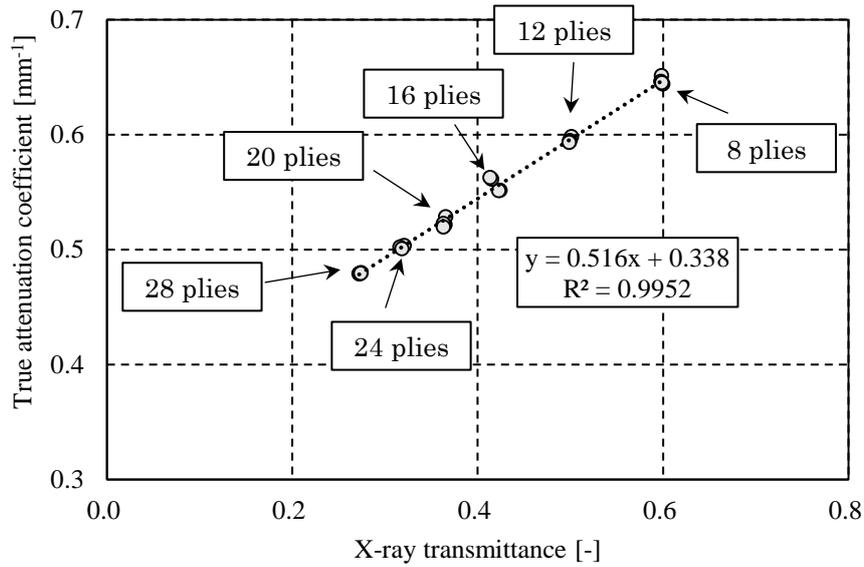


Fig.3.19 Relationship between the true attenuation coefficient and the X-ray transmittance of six plates of UD75C.

3.4.3. X線透過率ボイド率測定値の従来法との比較

Fig.3.19 中の真吸収係数と X 線透過率の線形関係を活用しボイド率の測定を行う。具体的には 8、16 及び 24 層の直交積層体による線形関係から 12、20 及び 28 層積層体の真吸収係数を概算し、ボイド率を算出する。まず、8、16 及び 24 層積層体から真吸収係数と X 線透過率の関係を Fig.3.20 に示すと、真吸収係数は式(3.9)の $\alpha=0.513$ 、 $\beta=0.340$ を代入した形となる。式(3.8)は式(3.10)と表すことができるため、Fig.3.21 に式(3.10)を用いた X 線透過率法によるボイド率と密度法によるボイド率を比較した図を示す。Fig.3.21 を見ると 12 本の試験片の殆どが 1%以内のボイド率差に収まり、その差は平均で 0.43%、最大でも 1.25%であった。また式(3.10)のパラメータ α 及び β を Fig.3.12 中のオートクレーブ積層板による値を用いた場合でも、密度法とのボイド率差は平均で 0.60%、最大でも 1.31%であり殆ど変わらなかった。

$$\mu_{\text{true}} = \alpha \times T + \beta \quad (3.9)$$

$$V_{\text{void}} = \frac{\ln(T)}{t_{\text{app}} \times \mu_{\text{true}}} + 1 = \frac{\ln(T)}{t_{\text{app}} \times (\alpha \times T + \beta)} + 1 \quad (3.10)$$

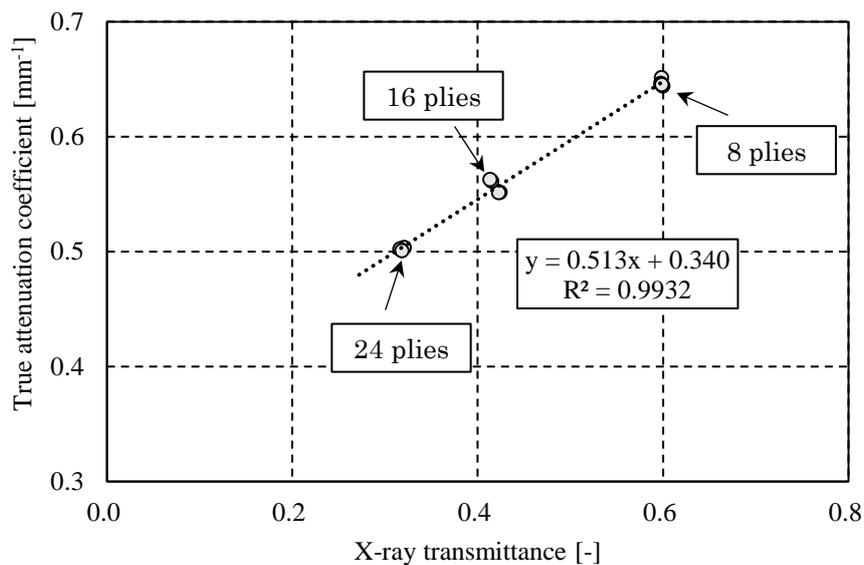


Fig.3.20 Relationship between the true X-ray attenuation coefficient and the X-ray transmittance of three plates of 8-, 16-, and 24-ply UD75C.

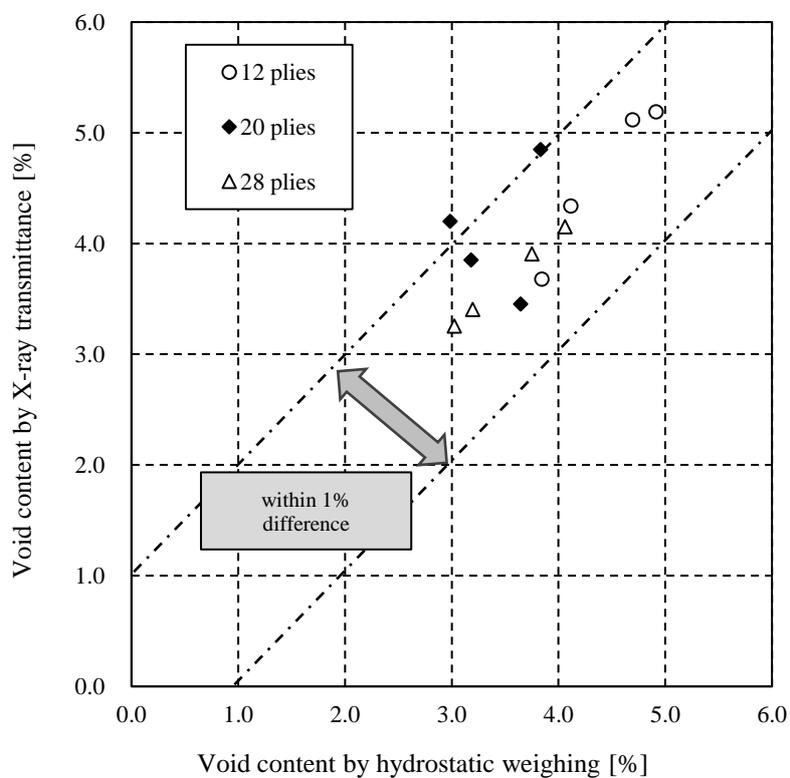


Fig.3.21 Void contents of 12 specimens of three composites of 12-, 20-, and 28-ply UD75C, as measured by hydrostatic weighing and by X-ray transmittance.

3.4.4. X線透過率法による平板のボイド率分布測定

X線透過率法によるボイド率は、予め測定したパラメータ α 及び β を式(3.10)に用いると、密度法のように切り出して密度や炭素繊維重量分率を測定せず、材料中のボイド率分布を測定することが出来る。ボイド率の算出に必要な3種類のCF/PPオートクレーブ積層板のパラメータ α 及び β はボイド率を正確に測定するため、CP板やCTT板の透過率を測定した直後に再度測定した値を使用した。その結果 $\alpha = 0.474\sim 0.480$ 、 $\beta = 0.326\sim 0.330$ であった。

Fig.3.22、Fig.3.23、Fig.3.24は第2章で作製した4種類の直交積層板（CP-S、CP-A、CP-B及びCP-C）のレーザー厚さ計による見かけ厚さの分布、X線透過率分布、ボイド率分布（測定範囲：25 mm×120 mm）を示した図である。Fig.3.22を見るとボイド率の最も高いCP-Cが最も厚く、本来は最も薄いはずのCP-Sがその次に厚い結果であった。この理由はCP-S成形板から切り出した力学特性用の試験片は1.45～1.50 mm程度の厚さであったのに対して、ボイド率分布を測定した試験片は厚さが1.55～1.60 mmであり比較的厚い部分であった。CP-Sはボイドを排除する目的で二段プレスを使用し高温・長時間条件で作製したため厚さムラが発生したと考えられる。次にFig.3.23の透過率分布を見ると、厚さ分布とは異なり、透過率が高い分布が積層構成と同じように直交的に分布する図が得られた。Fig.3.24は式(3.10)から計算したボイド率分布であり、透過率の高い領域がボイド率の高い領域と対応している。しかし、CP-Sの方がCP-Aよりもボイド率が高い部分が多い結果となった。これは上述のようにCP-Sの比較的厚くボイドが抜けきれなかった部分と考えられ、密度法によるボイド率を計算すると、分布測定したCP-Sのボイド率は1.08%、CP-Aは1.15%と非常にボイド率の差が小さかったことになる。その他の直交積層板のボイド率はCP-Bが1.64%、CP-Cを2.71%であり、分布図と傾向が一致している。ボイド率の分布図を見ると、透過率分布が反映してボイド率が高い部分が直線的に交差した分布図が得られている。この手法では同じ炭素繊維含有率 V_f の材料の透過率と実際の透過率との差をボイド率としているため、ボイドによる影響だけでなく樹脂リッチによる影響も反映されている。

次にFig.3.25、Fig.3.26、Fig.3.27は3種類のCTT板（CTT-S、CTT-A、CTT-C）のレーザー厚さ計による厚さ分布、X線透過率分布、ボイド率分布（測定範囲：25 mm×120 mm）を示した図である。Fig.3.25を見ると、CTT-Sが最も薄くCTT-Cが最も厚い結果であった。Fig.3.26ではX線透過率の高い部分や低い部分が塊状にランダムに分布しており、厚さ分布とは異なる分布図であった。Fig.3.27のボイド率分布は密度法による試験片全体のボイド率が0.85%であったCP-Sであっても局所的にボイド率の高い部分は存在していることを示している。また密度法ボイド率ではCP-Aは1.39%、CP-Cは1.89%であり、その順にボイド率の高い領域が多く存在した。

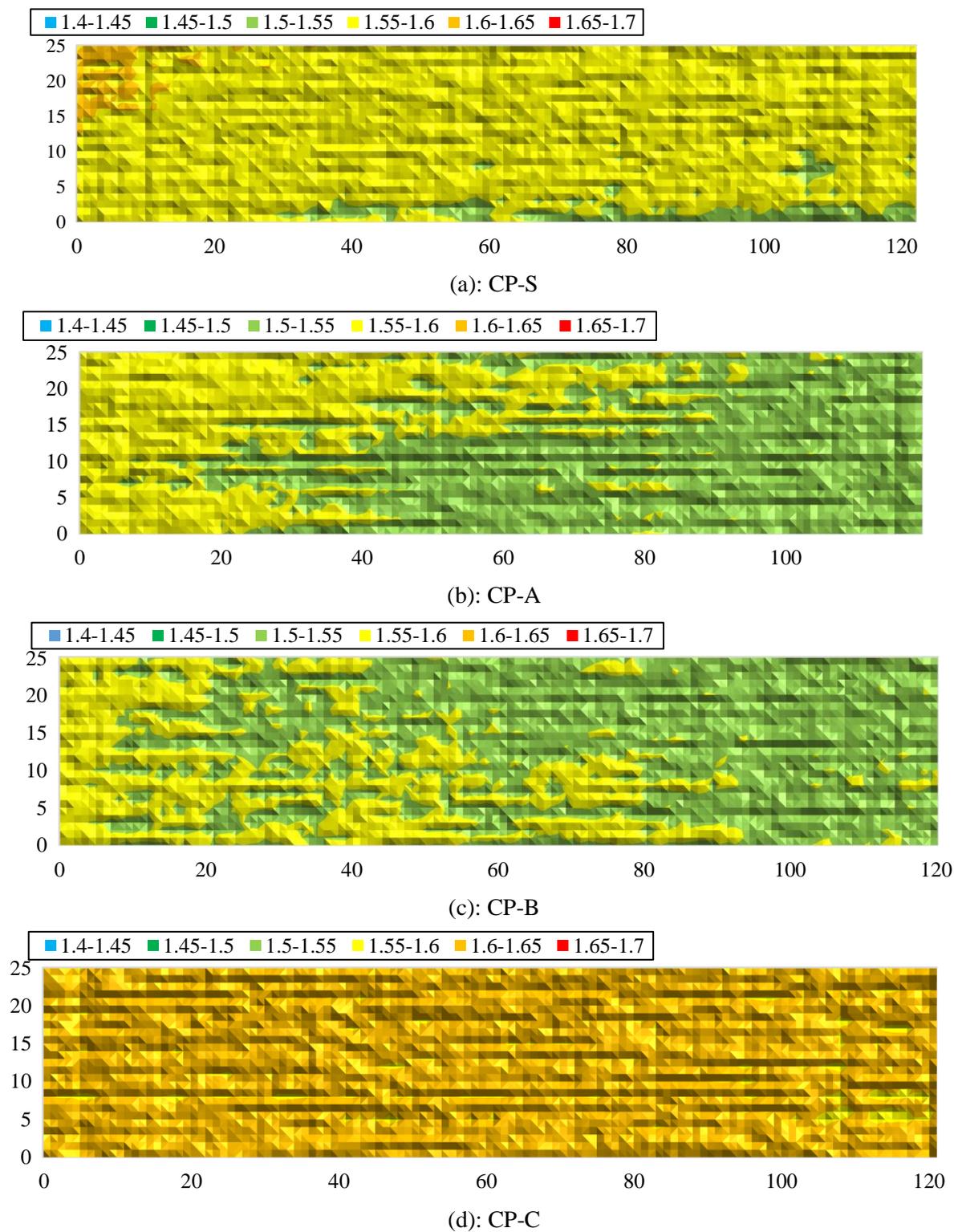


Fig.3.22 Thickness distribution of four cross-ply plates by laser thickness gauge.

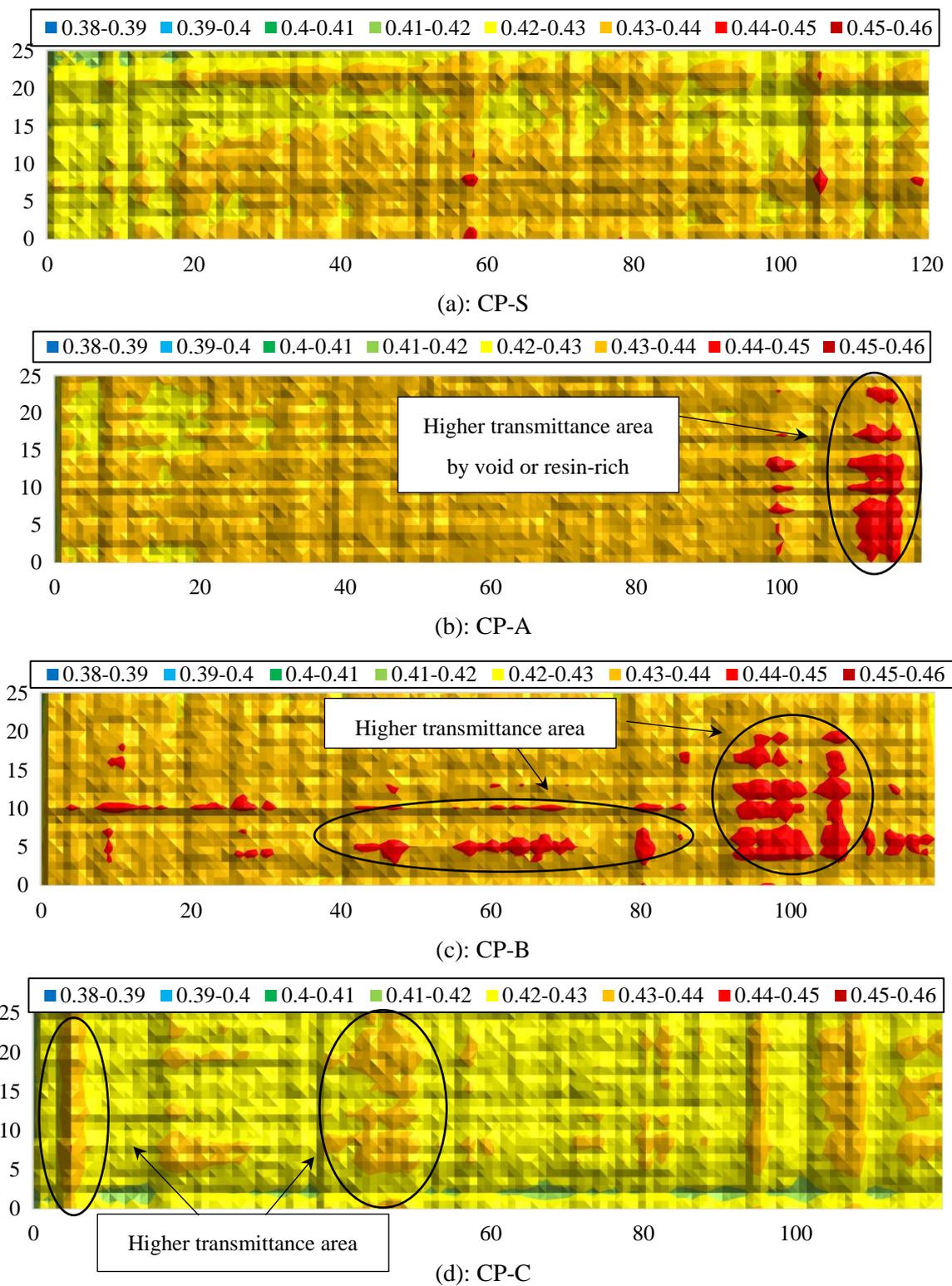


Fig.3.23 X-ray transmittance distribution of four cross-ply plates by X-ray thickness gauge.

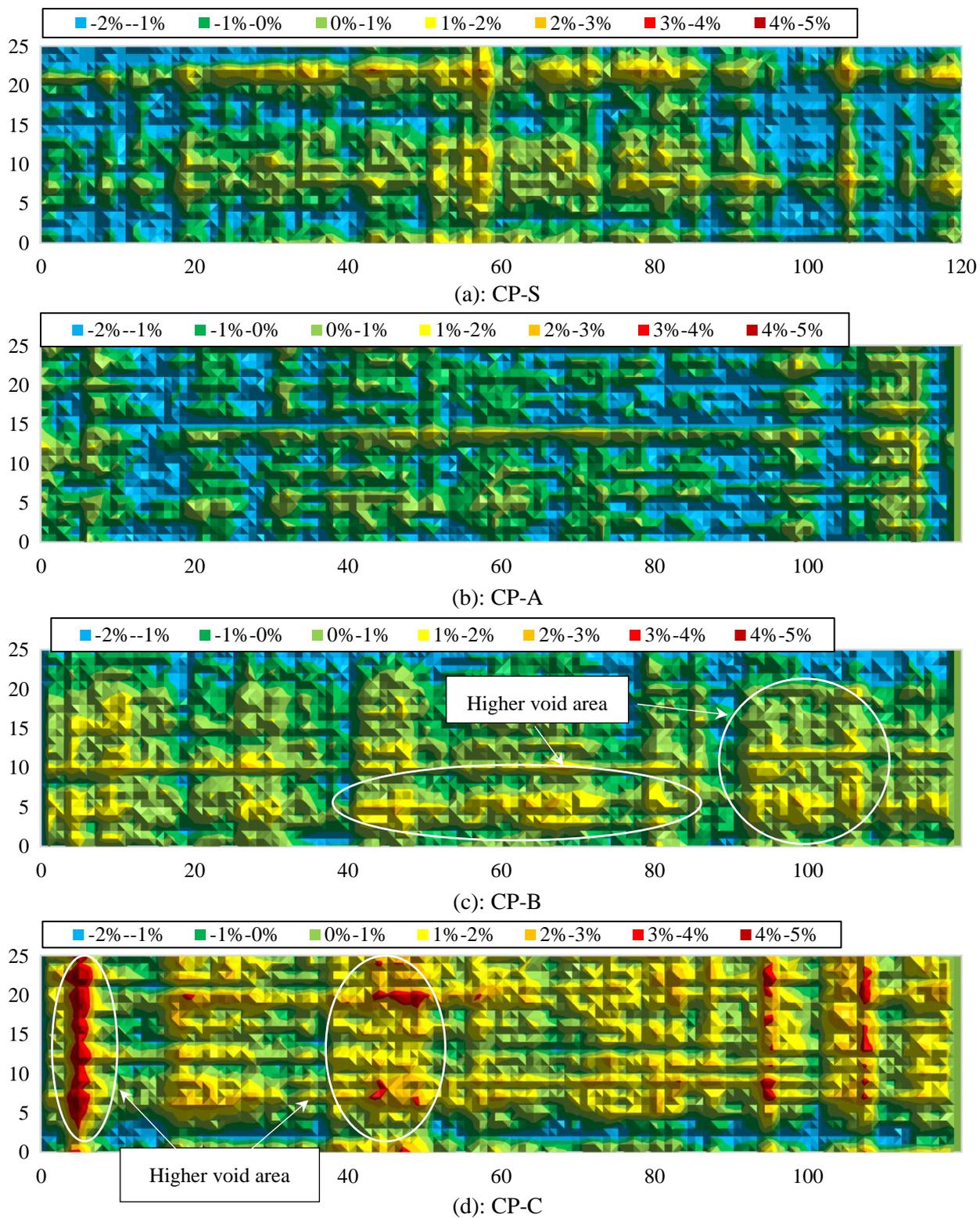
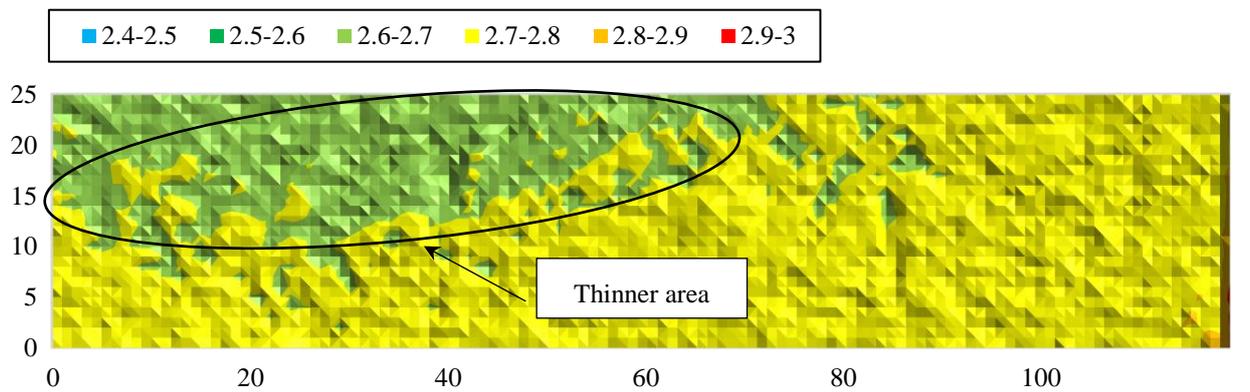
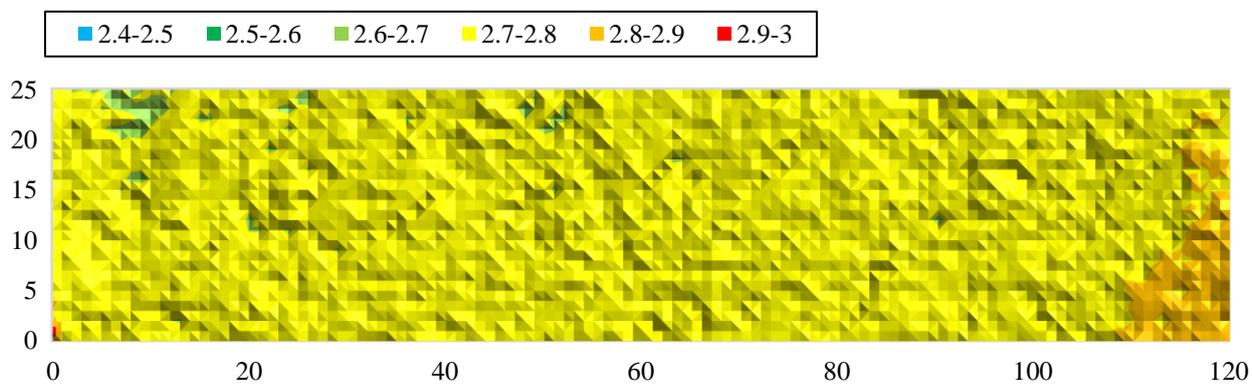


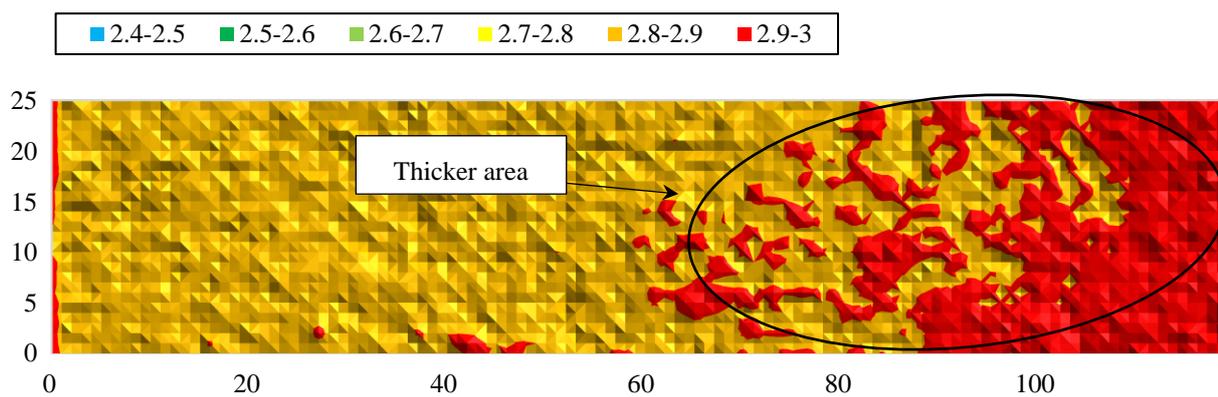
Fig.3.24 Void content distribution of four cross-ply plates by X-ray transmittance.



(a): CTT-S

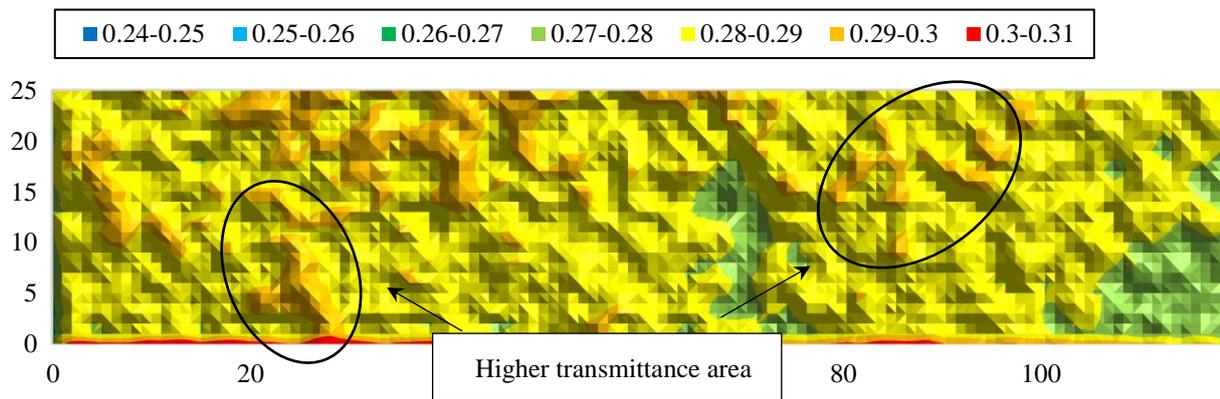


(b): CTT-A

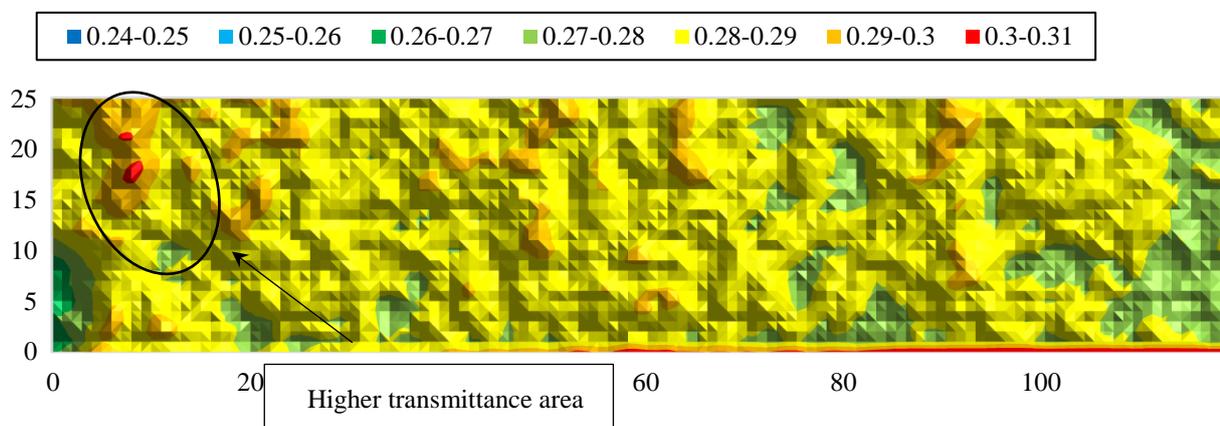


(c): CTT-C

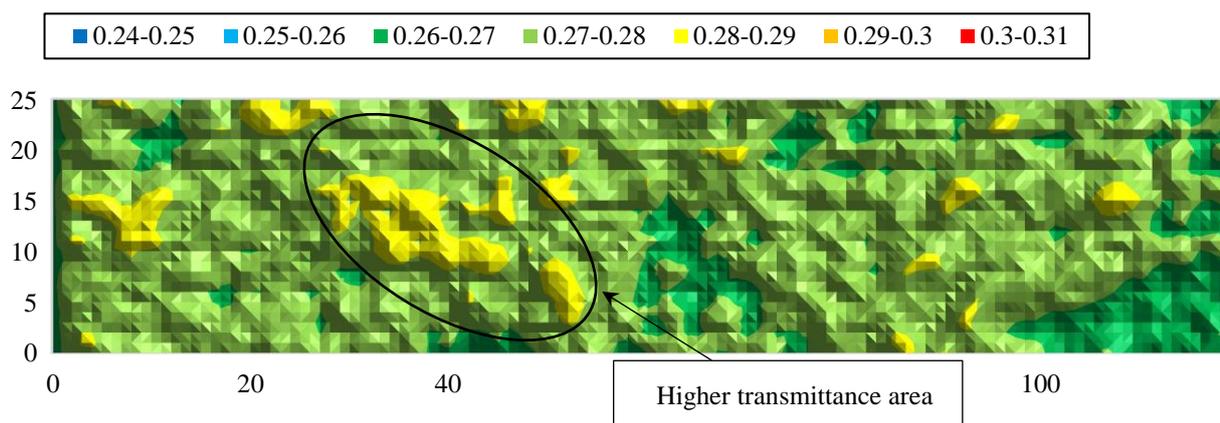
Fig.3.25 Thickness distribution of three CTT plates by laser thickness gauge.



(a): CTT-S



(b): CTT-A



(c): CTT-C

Fig.3.26 X-ray transmittance distribution of three CTT plates.

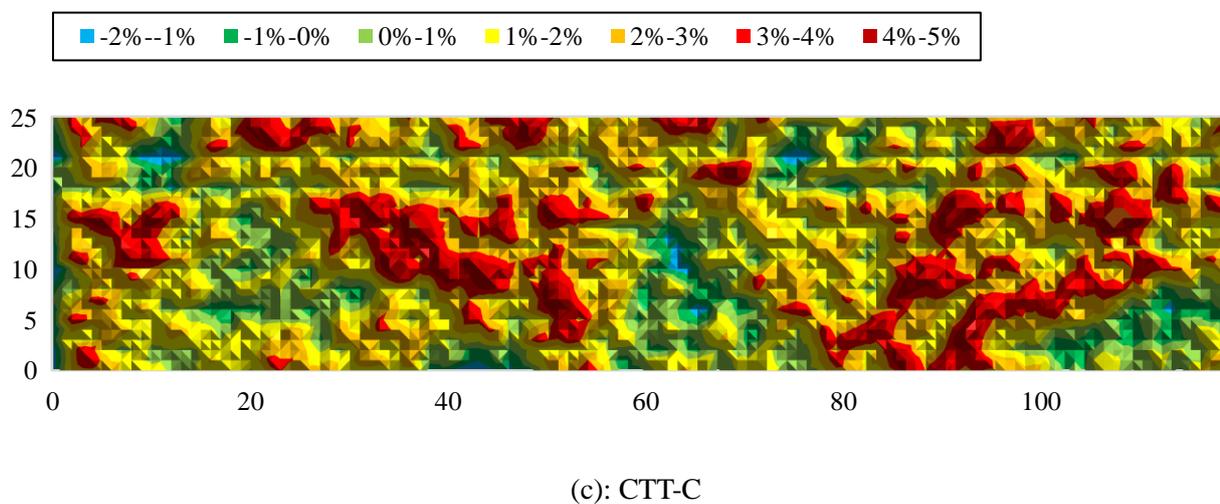
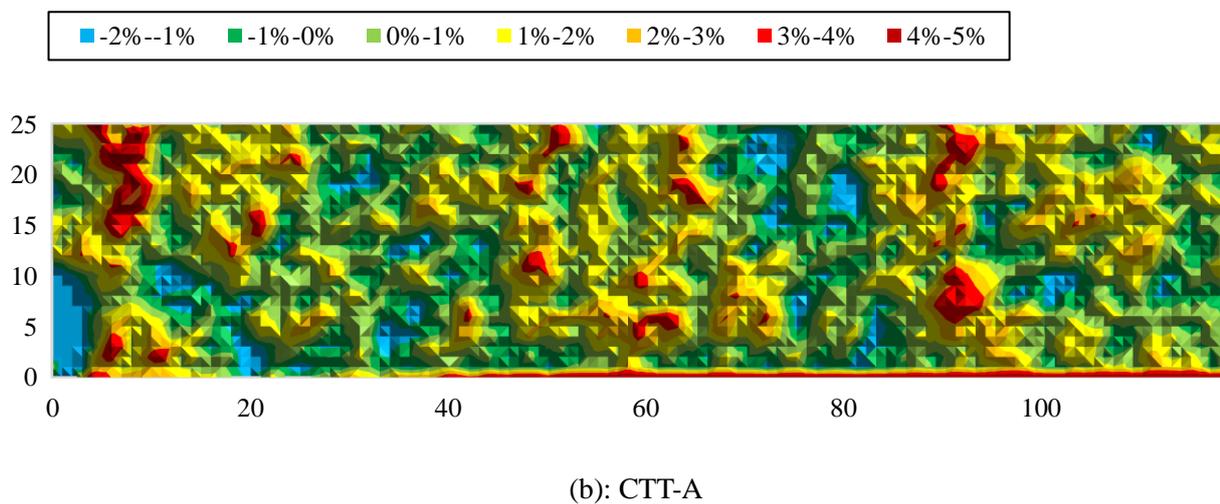
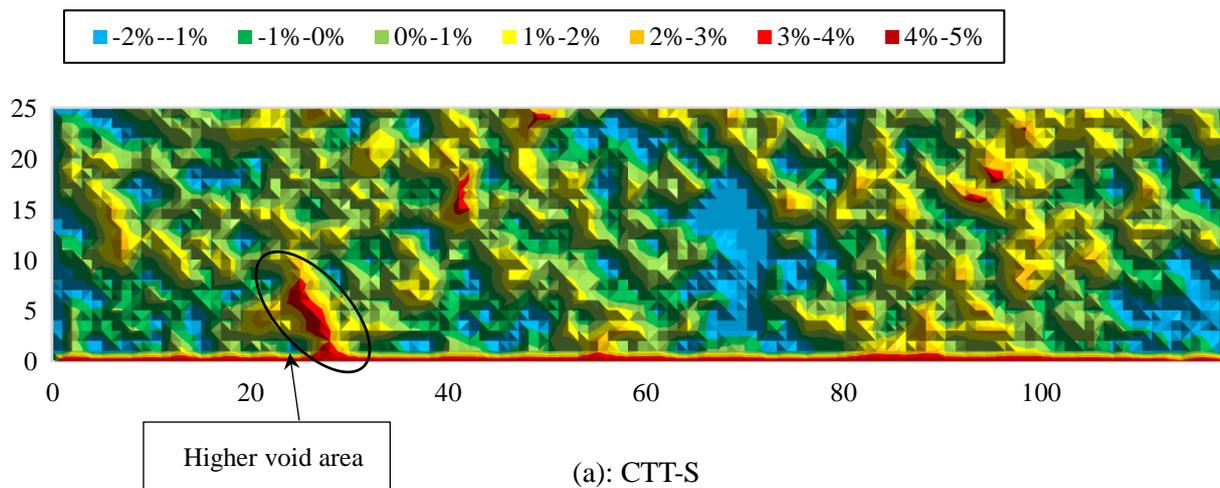
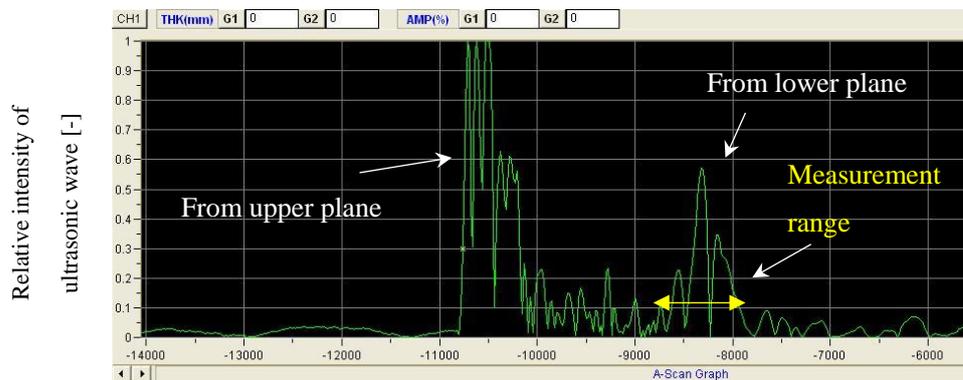


Fig.3.27 Void content distribution of three CTT plates by X-ray transmittance.

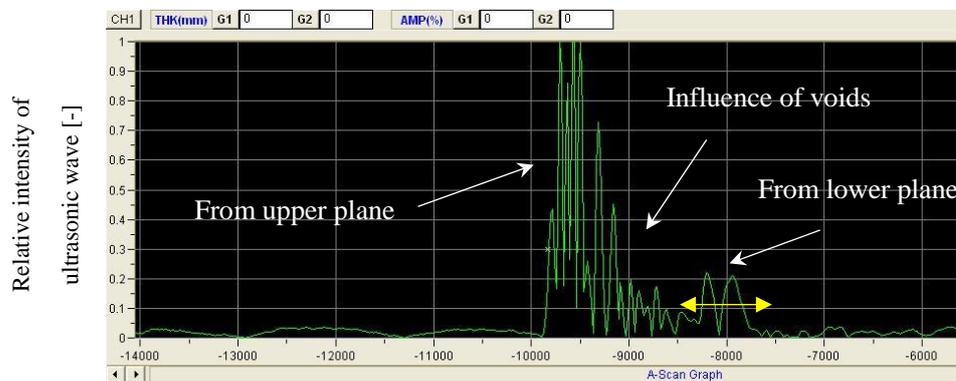
3.4.5. 超音波探傷による平板の欠陥分布比較

Fig.3.28 に CP-S (密度法ボイド率: 1.08%) 及び CP-C (密度法ボイド率: 2.71%) の超音波探傷機による A-scan 図を示す。CP-S は試験片裏面からの明確な反射波が確認できるが、CP-C は材料中のボイドからの反射が増える一方、裏面からの反射波が非常に低下することがわかる。Fig.3.29 に裏面からの反射波の強度を取得範囲とした CP-S、CP-A、CP-B、CP-C の B-scan 画像を示す。A-scan 図からも推測できるように CP-S が最も裏面からの反射が強く、CP-C は裏面からの反射波が殆ど確認できなかった。また CP-A と CP-B は同レベルの反射波であった。次に Fig.3.30 に 4 種類の CP 板の C-scan 画像を示す。裏面からの反射波が強い部分を健全部とし寒色で示し、ボイドにより反射の弱い部分を暖色で示すと、CP-S は全体が青で表示され、CP-C は暖色が多く表示された。しかし CP-A と CP-B は逆転しており、CP-B の方が健全部が多いように見える。この理由は C-scan の反射強度を捉える範囲は A-scan のグラフからわかるように、材料内部のボイドの影響により極端に低下するため、どの領域を測定領域とするかによって左右されやすい。つまり層間剥離のような損傷は健全部と明瞭に A-scan グラフの差になって現れるが、未含浸部のような空隙の集まりを定量的に評価するには難しく、反射波の強弱とボイド率の相関性には更なる検討が必要である。

次に 3 種類の CTT 板の B-scan 図を Fig.3.31 に示す。最もボイド率の低い CTT-S は裏面からの反射が強く、最もボイド率の高い CTT-C は反射波が極めて低い。Fig.3.32 に CTT 板の C-scan 図を示す。上述の低エネルギーX線のボイド分布の図と同じようなランダムな分布が見られるが、一致している箇所や一致していない箇所も存在した。この理由は低エネルギーX線透過率による測定ではボイドや樹脂リッチの影響による透過率差を測定しているのに対して、超音波 C-scan はボイドからの反射を主に捉えており、その反射波の減衰率とボイド率との相関性に関する更なる検討が必要である。

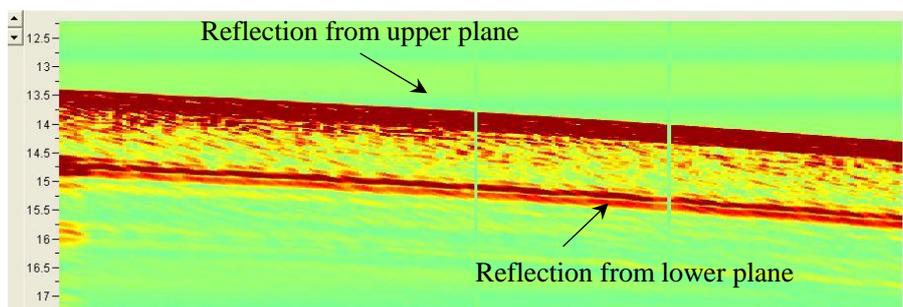


(a): CP-S

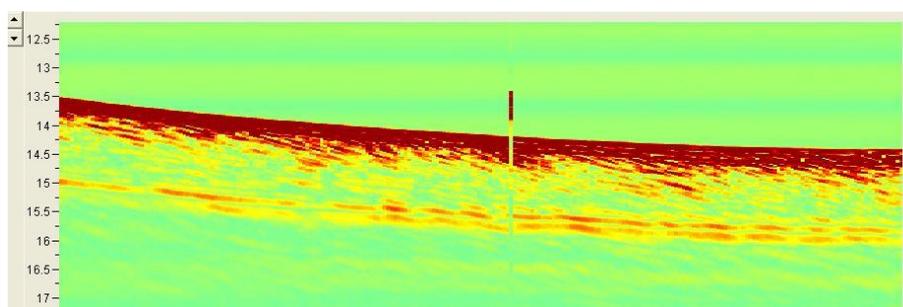


(b): CP-C

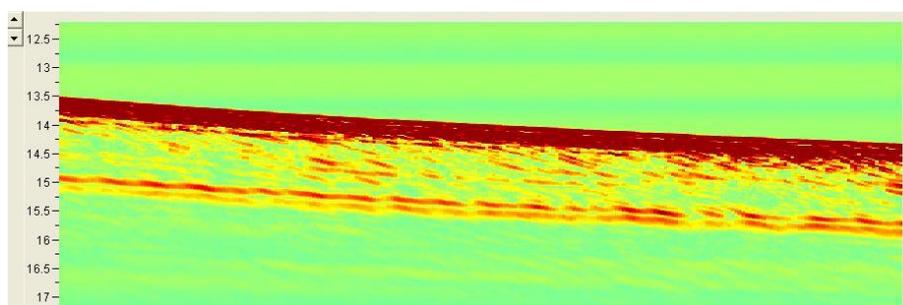
Fig.3.28 A-scan images by ultrasonic inspection of CP-S (a) and CP-C (b).



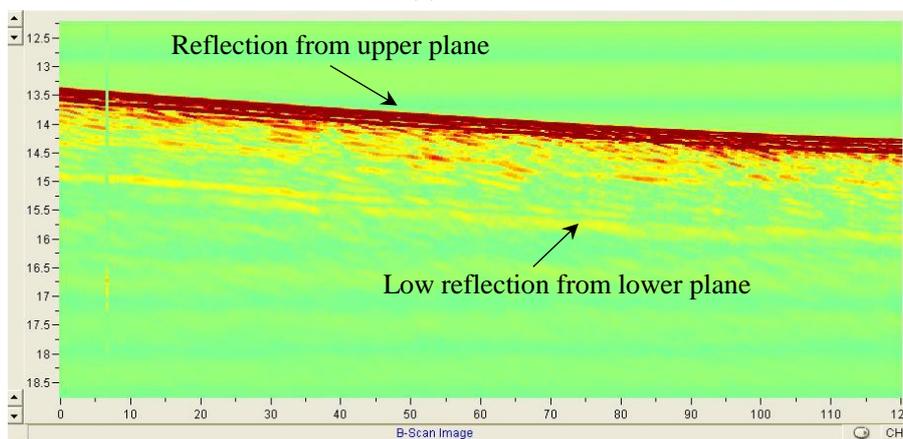
(a): CP-S



(b): CP-A



(c): CP-B



(d): CP-C

Fig.3.29 B-scan images by ultrasonic inspection of four cross-ply plates.

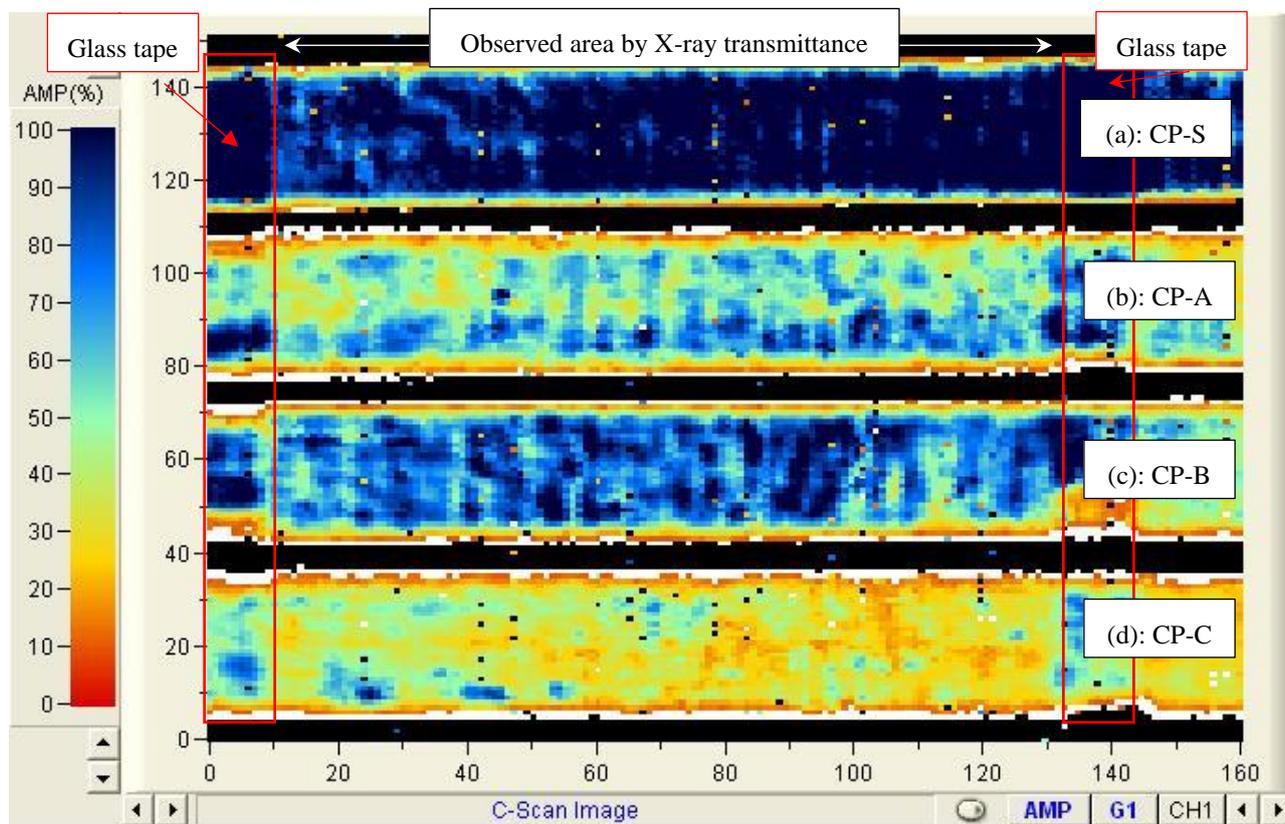
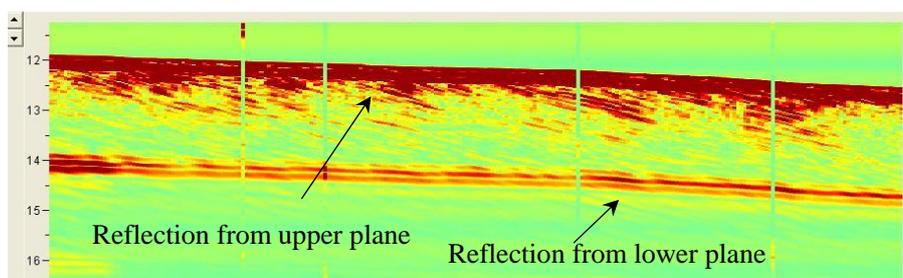
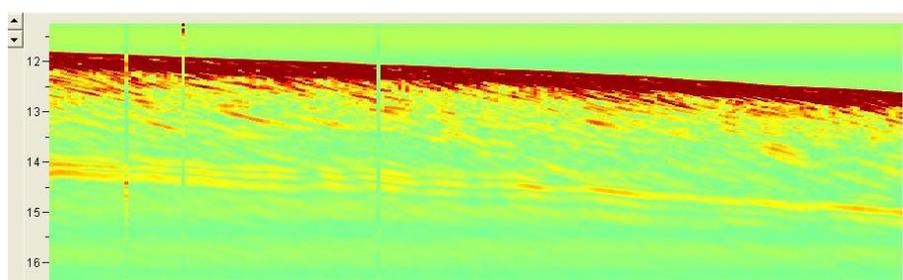


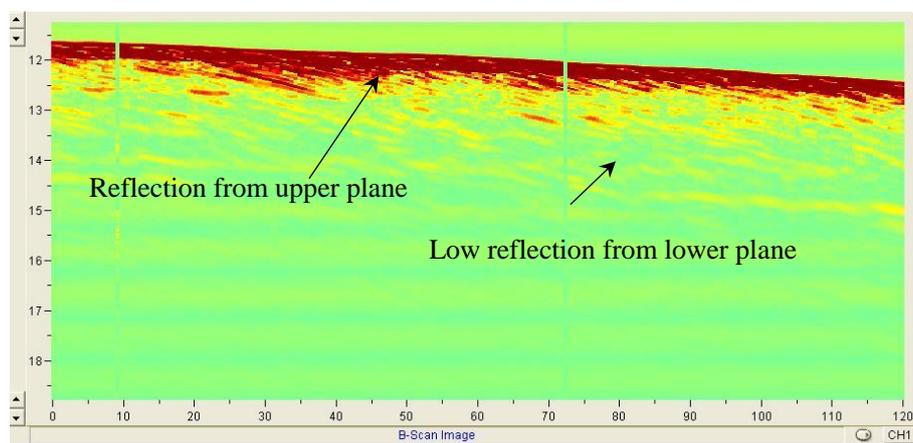
Fig.3.30 Ultrasonic inspection C-scan image of four cross-ply plates.



(a): CTT-S



(b): CTT-A



(c): CTT-C

Fig.3.31 B-scan images by ultrasonic inspection of three CTT plates.

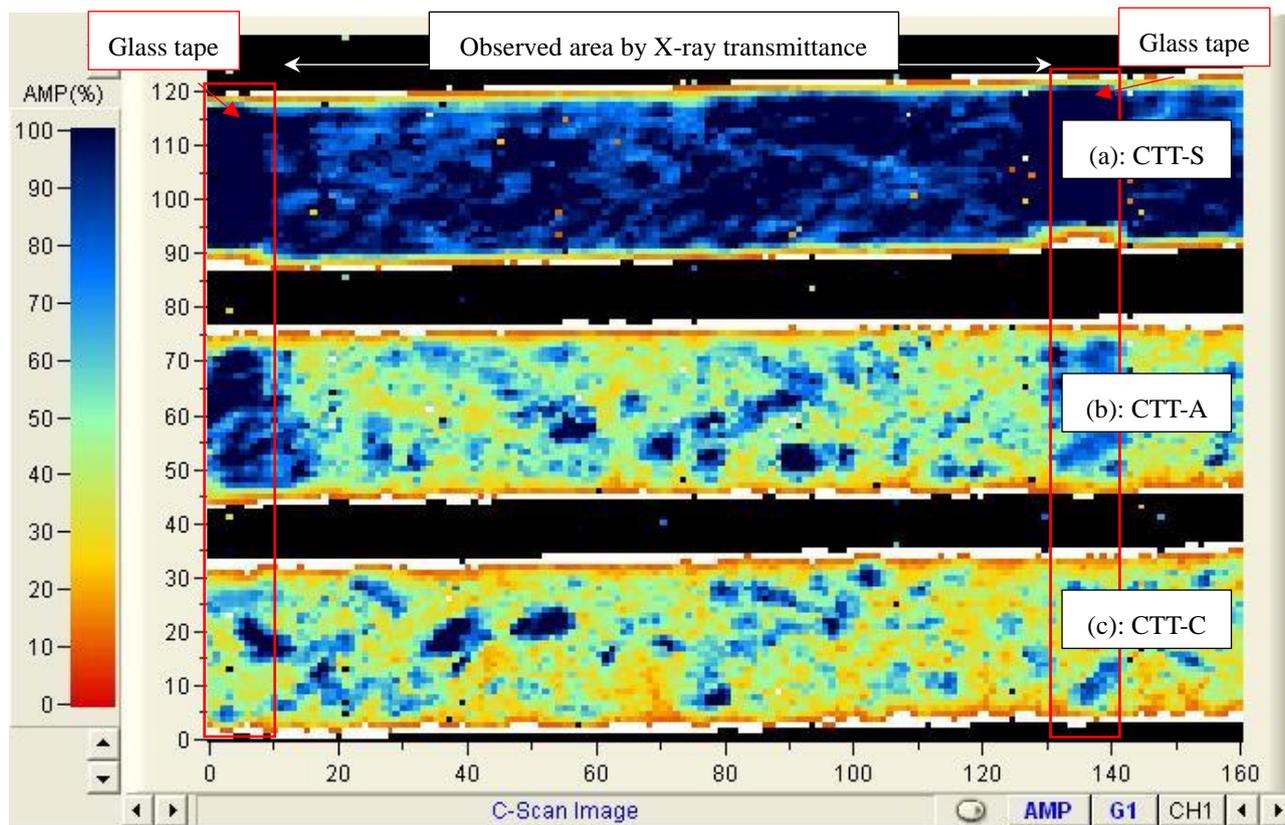
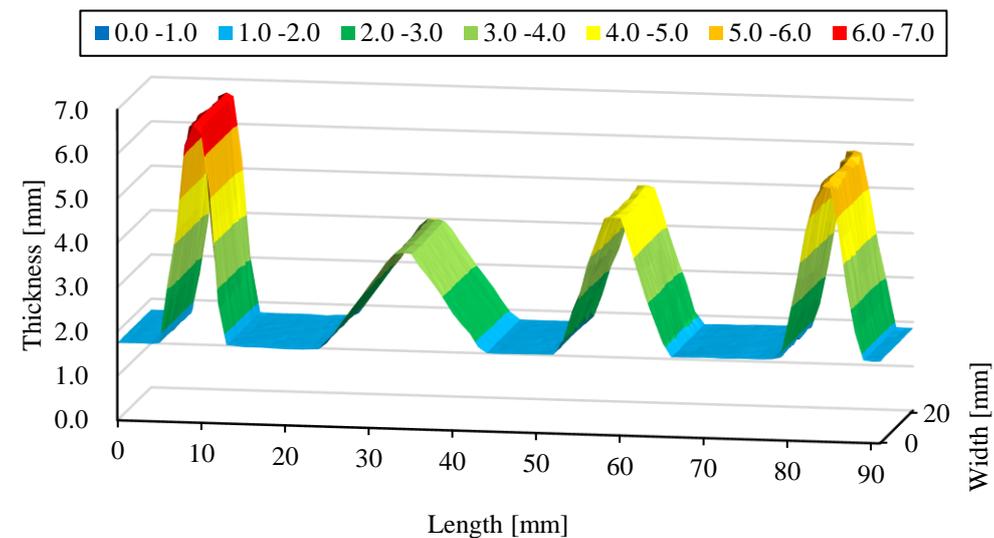


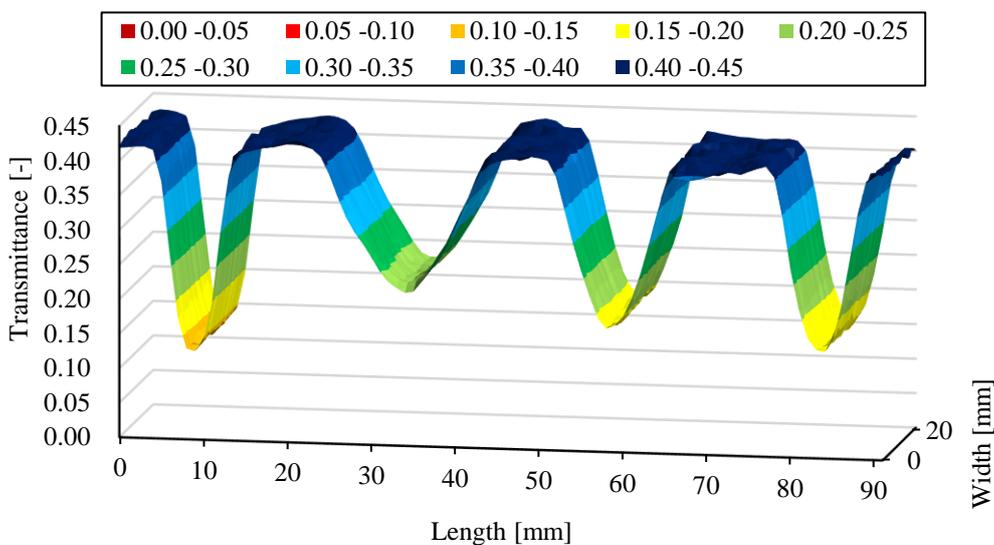
Fig.3.32 Ultrasonic inspection C-scan image of three CTT plates.

3.4.6. X線透過率法による複雑形状体のボイド率分布測定

Fig.3.33(a)にCTT板から成形した複雑形状体の厚さ分布、Fig.3.33(b)にX線透過率分布を示す。両グラフを比較すると厚さの厚い部分が透過率の低い部分と一致していることがわかる。図中左端の一番高いリブ(Rib 4)の高さは5 mmに設計したが、平坦部分の厚さが2 mm弱であったため合計7 mm弱の厚さとなった。約7 mm厚さであってもX線透過率が10%以上であり透過率の測定精度の点から問題ないと考えられる。これらのデータからX線透過率法によるリブ部のボイド率分布を示したグラフがFig.3.34(a)~(d)である。Rib 1及びRib 2ではリブ先端部分でボイド率が5~10%となる結果であったが、Rib 3及びRib 4ではリブ先端部分のボイド率が更に10~20%となることに加え、リブの周辺部分のボイド率がマイナスの値を示した。次に幅方向の中心部分の厚さとボイド率の関係を示したグラフをFig.3.35に示す。Rib 3及びRib 4のリブ周辺部分のボイド率が-10%程度になっていることがわかる。本論文でのX線透過率法によるボイド率は炭素繊維含有率が一様と仮定しているため、ボイド率がマイナスの値とは炭素繊維がその仮定よりも多く含まれていることを意味している。そこで炭素繊維や樹脂が仮定とした $V_f=43\%$ から増加した場合のX線透過率法によるボイド率を概算した結果をFig.3.36に示す(概算法は補遺Aに記載)。Fig.3.36(a)を見ると材料厚さによる影響は小さく、ボイド率-10%とは繊維含有率が60%程度に相当することがわかる。



(a): Thickness distribution



(b): X-ray transmittance distribution

Fig.3.33 Thickness (a) and X-ray transmittance (b) distribution of complex shaped specimen made of CTT.

第3章 低エネルギーX線透過率によるボイド率測定方法

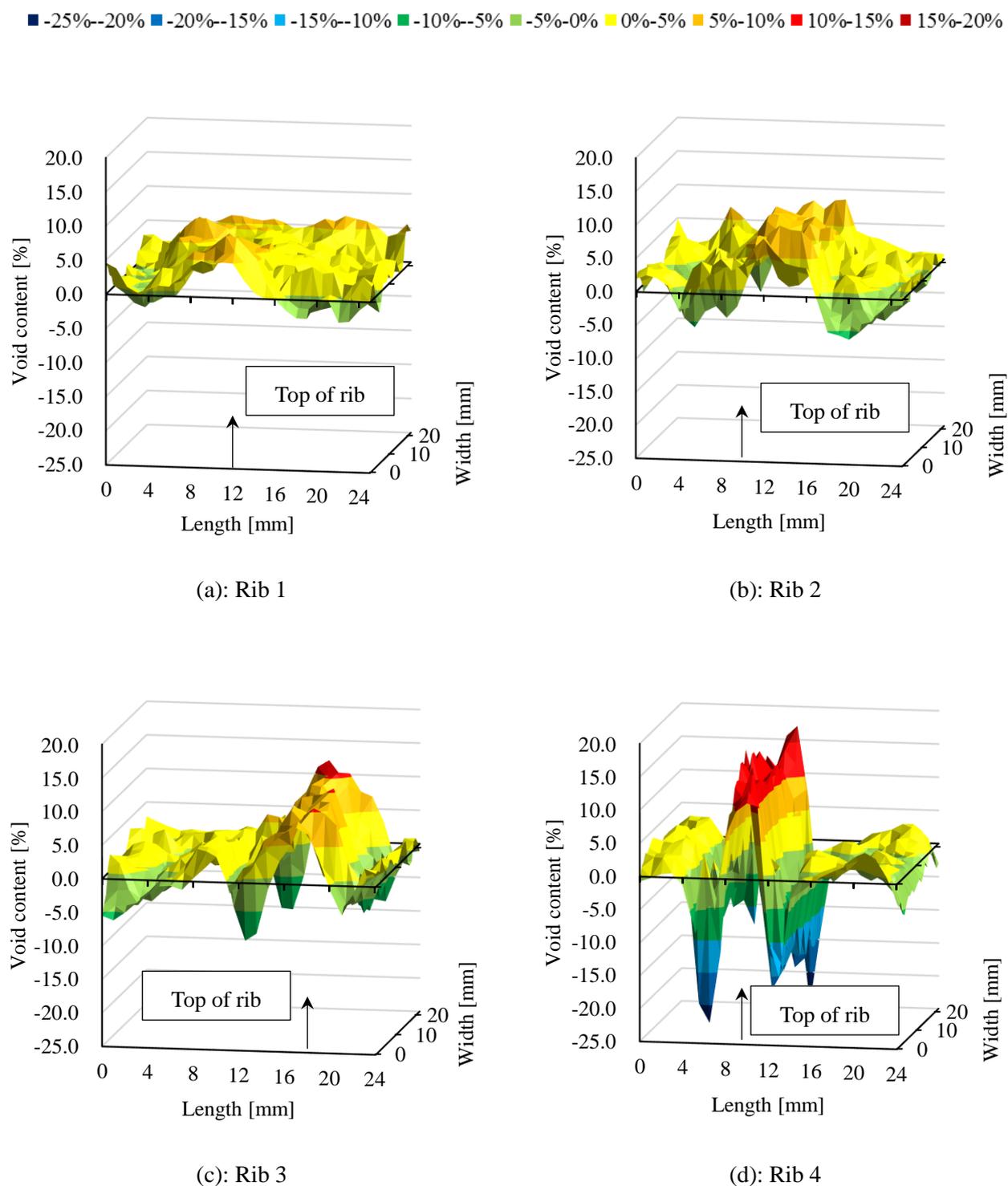
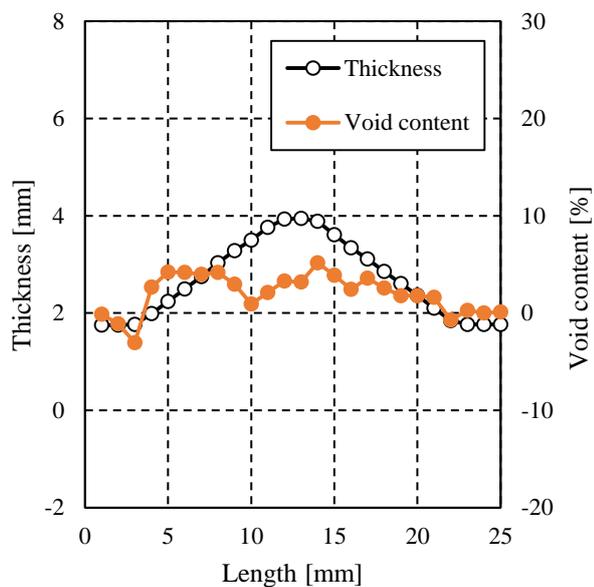
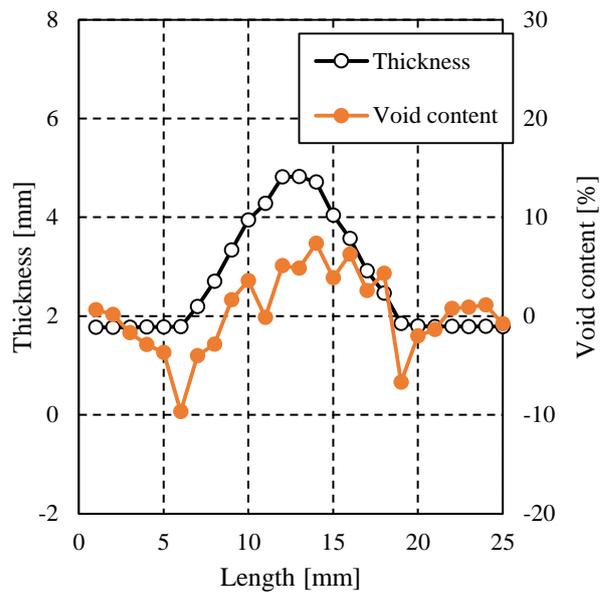


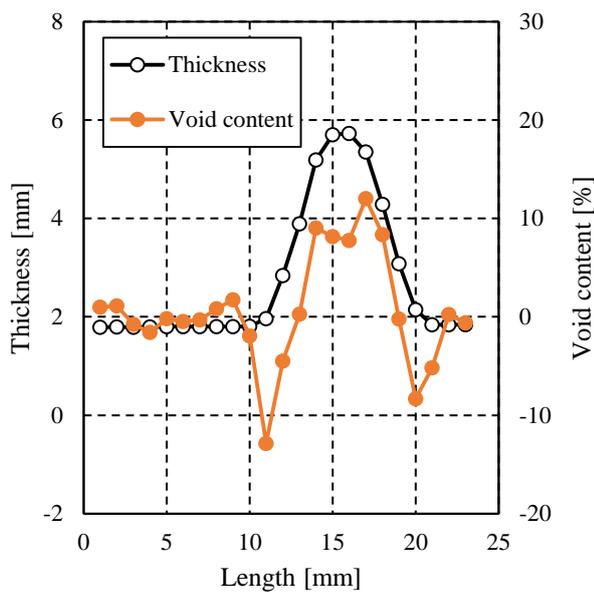
Fig.3.34 Void content distribution of four ribs made of CTT measured by X-ray transmittance.



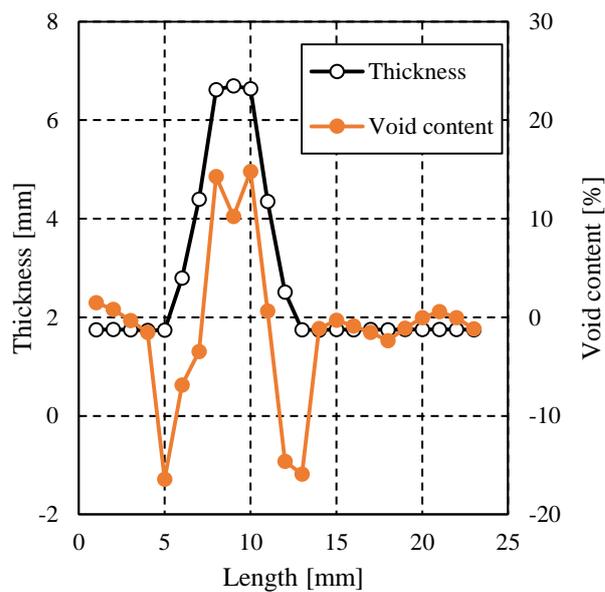
(a): Rib 1



(b): Rib 2



(c): Rib 3



(d): Rib 4

Fig.3.35 Relationship between thickness and void content of four ribs made of CTT.

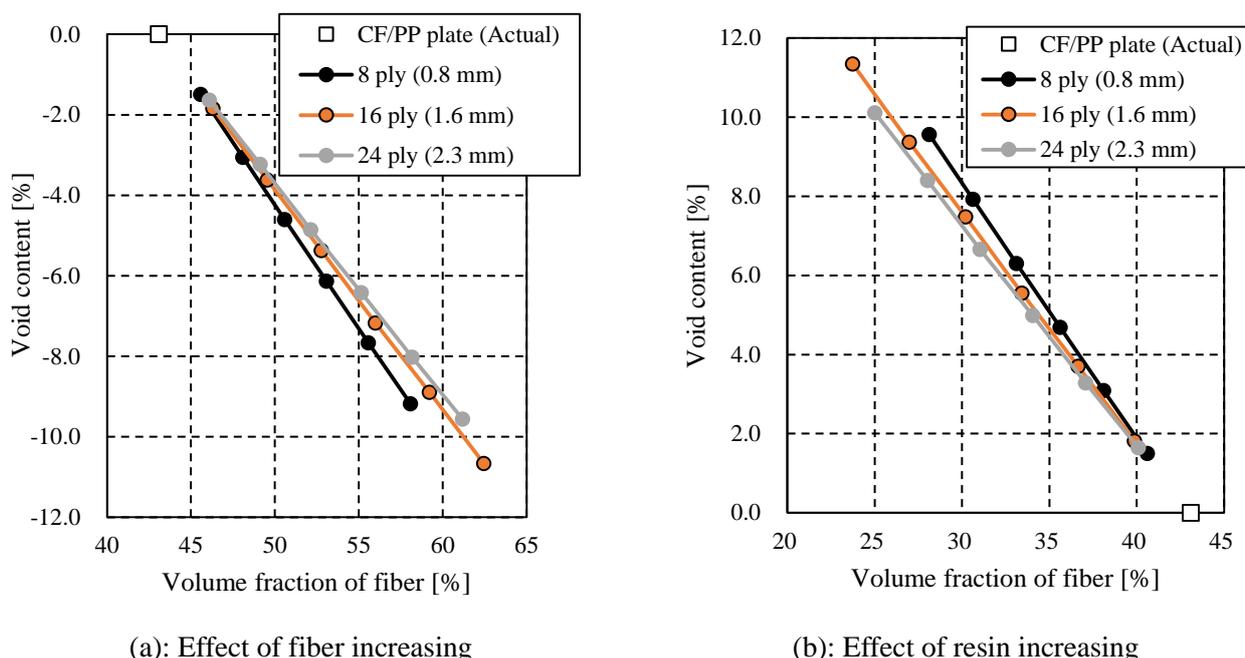
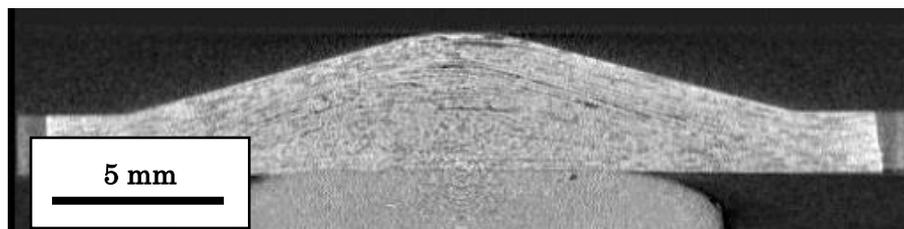


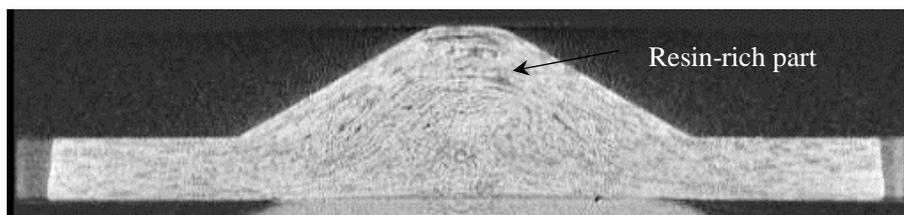
Fig.3.36 Estimated relationship between void content by X-ray transmittance and volume fraction of carbon fiber by fiber increasing (a) and resin increasing (b) of CF/PP composite. Original volume fraction of fiber is 43%.

3.4.7. 三次元 X 線 CT 機及び超音波探傷機による複雑形状体の観察

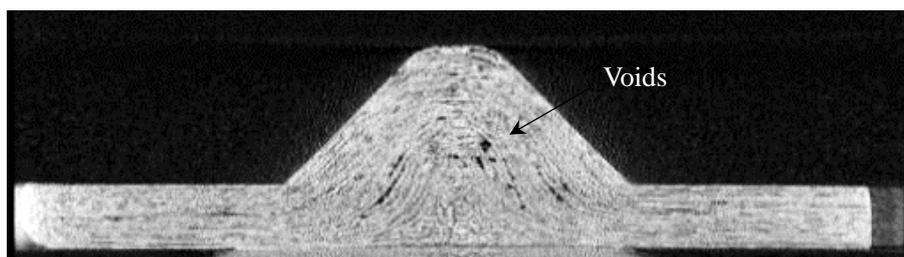
X 線透過率法によるボイド率の測定結果を比較検証するため、4 種類のリブ内部を三次元 X 線 CT 機で撮影し、その画像を Fig.3.37(a)~(d)に示す。Rib 1 や Rib 2 の内部には樹脂リッチやボイドが分散している様子が見られ、Rib 3 及び Rib 4 の内部には大きなボイドを確認できる。全体的に X 線透過率法のボイド率と傾向が一致しており、リブ内の欠陥を検出できていると言える。一方でボイド率がマイナスの値を示したリブ周辺部分には繊維含有率が 60%程度の部分は明確に確認できず、X 線透過率法によるボイド率と適合していない。この原因は傾斜している領域では X 線透過率から得られる厚さとレーザーによる領域の厚さに差がある可能性がある。それ故、Rib 3 のような 45°以上の勾配の部分には、現状の 1 mm よりも細かい分解能で測定すると正確なボイド率を測定できると考えられる。Fig.3.38 に 2 種類の周波数で裏面からの反射波を測定した超音波探傷図を示す。約 2 mm 厚さの比較的薄い部分を測定するには高周波数が適しており、より厚いリブ部を測定するには低周波数の超音波が適することがわかる。しかし、超音波は傾斜部分で斜めに反射し十分な反射強度が得られず、更には反射波の減衰度が何%のボイド率に相当するかは不明である。



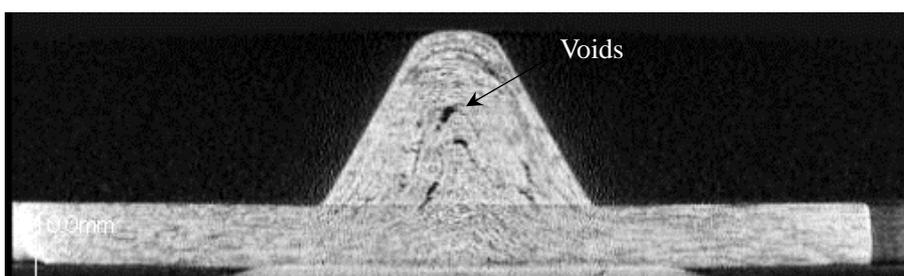
(a): Rib 1



(b): Rib 2

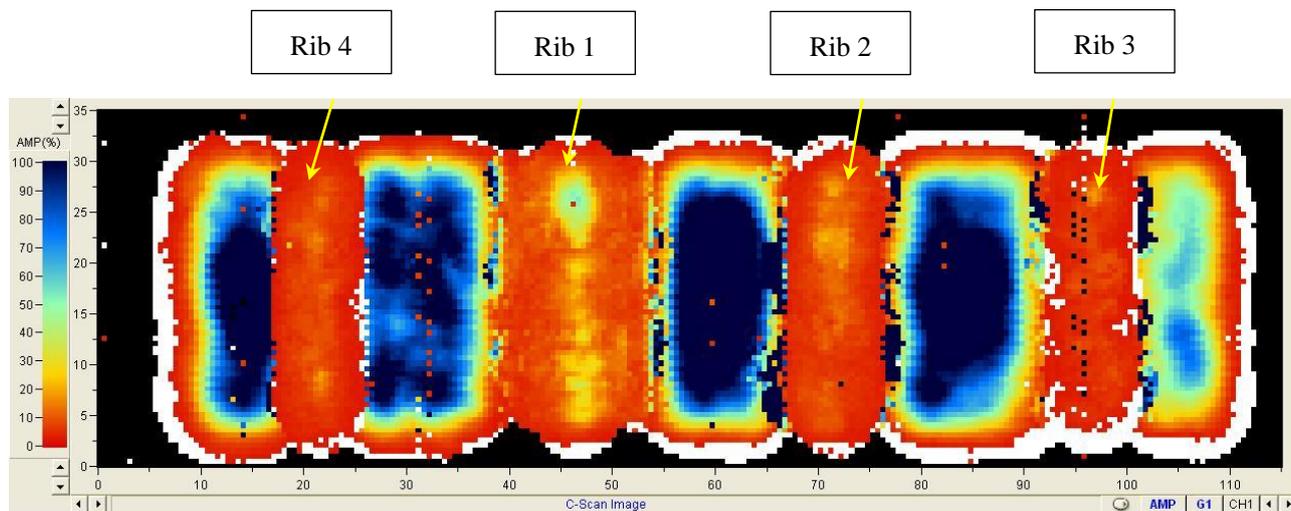


(c): Rib 3

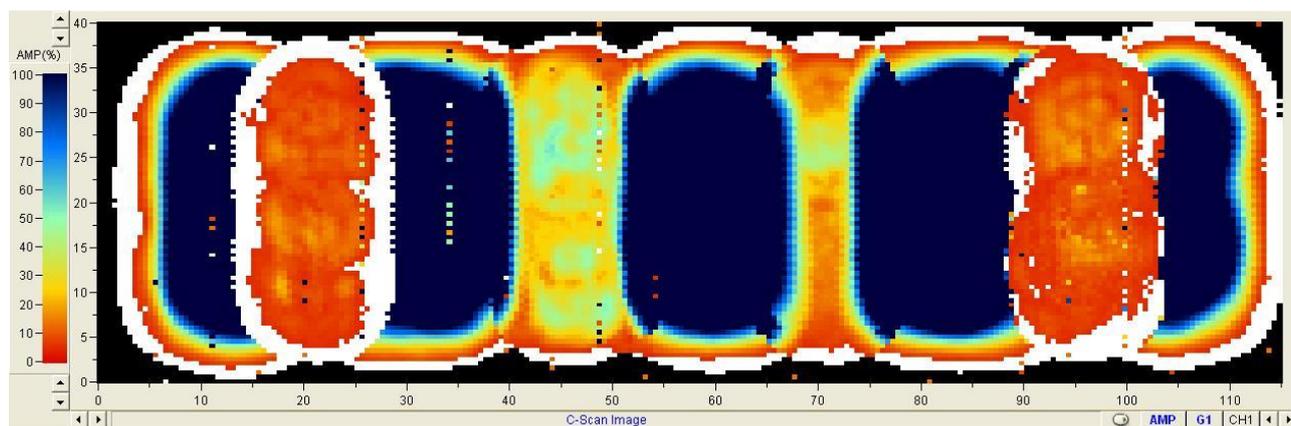


(d): Rib 4

Fig.3.37 X-ray CT images of four ribs made of CTT.



(a): 15 MHz



(b): 2.25 MHz

Fig.3.38 Ultrasonic inspection C-scan images of complex shaped specimen with four ribs made of CTT. Frequencies of ultrasonic are 15 MHz (a) and 2.25 MHz (b).

3.5. 結言

従来のボイド率測定法や損傷検出法では、熱可塑性 CFRP 等に内在するボイドや欠陥等の空隙を製造ラインで検出することが不可能である中、量産車の品質保証においては、全体的なボイド率だけでなく欠陥分布も測定可能な手法が求められている。そこで本章では、隔離する必要のない低エネルギーX線の透過率を用いて、材料中のボイド率及びその分布を測定可能とする手法を開発した。この手法による測定はゲル使用や水中測定の必要がなく、複合材料の中間基材や成形体を乾式・気中で連続的に測定可能であり、工業的に優位性ある測定法であると言える。

具体的には、まず低エネルギーX線の透過率を用いた場合、低エネルギー側のX線は厚い材料ほど吸収され、材料の厚さが増すにつれ吸収係数は低下することを定量的に明らかにした。またボイドを含む材料において、ボイドを排除したと仮定する材料の吸収係数の挙動を把握するため、厚さ依存性ではなく透過率依存性を用いた整理をすると、吸収係数とX線透過率の関係には非常に高い線形関係が存在した。(これらの詳細な関係性については補遺 A~D に記載。) そこで厚さの異なる同じ材料間において、吸収係数と透過率の線形関係が成立つと仮定すると、本章で検討したX線透過率法によるボイド率と従来の密度法ボイド率との差は平均で0.43%、最大差でも1.25%となった。

続いて本手法にて直交積層板のボイド率分布を測定すると、ボイドが繊維方向に沿って直線的に分布を示した。またCTT板ではボイド率が高い部分がランダムに分布し、これらの分布図は従来の水中での超音波探傷による撮影像と符号した。

課題として、測定した全ての箇所の繊維重量分率及び樹脂重量分率が同じと仮定しているため、ボイド率が高いと判定される部分がボイドによる影響か、樹脂リッチによる影響かを判定できないことが挙げられる。また複雑形状体に対しては傾斜角度が45°以上になるとボイド率として整合性のない値を示す結果となり更なる検討が必要であるが、肉厚徐変部分のように傾斜角度が小さい部分については測定が可能である。超音波の性質は小角の傾斜部分であっても屈折しやすく反射波が計測されないため、X線による本手法は複雑形状の測定にも適すると考えられる。

第4章 熱可塑性 CFRP の高効率成形プロセスの開発

従来の熱可塑性 CFRP 成形プロセスでは熱可塑性樹脂の含浸コストが高く、熱硬化性 CFRP よりも短時間で成形可能にも関わらず、部材としてのコストメリットが薄まりつつある。本章ではこの課題に対して製造速度を上げた比較的安価なセミプレグを用いて、プレヒートの際に真空プレスを用いて同時に含浸及びコンソリデーションをする新しい成形プロセスの検討を行った。ポリプロピレン系 CFRP の場合、200~280°C の温度にて真空プレス中で含浸させると、短時間で力学特性の高い成形体が得られた。

4.1. 緒言

4.1.1. 熱可塑性 CFRP 基材の製造方法

樹脂の含浸速度は式(4.1)の Darcy 則により説明される。ここで、 x は含浸距離、 τ は含浸時間、 S は繊維束の透過度、 P は圧力、 η は樹脂粘度である。式(4.1)を変形すると式(4.2)になる。すなわち含浸時間を短縮するには、含浸時の樹脂熔融粘度を低くする、繊維束の含浸距離を短くする、繊維束の透過性を上げる、含浸時の圧力を上げることが効果的であり、特に繊維束の含浸距離 x が二乗で効いてくるため、含浸距離を短くすることが効果的である。この式を応用した様々な含浸に関する報告[80,81]がなされ、特に熱可塑性樹脂の場合はコニングルヤーンの含浸に関する研究[82-87]や GMT の含浸モデルの研究[88]もなされている。

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{SP}{\eta x} \quad (4.1)$$

$$\tau = \frac{\eta x^2}{2SP} \quad (4.2)$$

熱硬化性樹脂よりも非常に粘度の高い熱可塑性樹脂を直径 10 μm 以下の炭素繊維に効率良く含浸させるには、何かしらの工夫や工程が必要である。始めに加熱時の熔融粘度を下げるために分子量分布を調整することは最も一般的である。しかし低分子量の熱可塑性樹脂はその特徴的な性質である延性が低下し、複合材料としての耐衝撃性能が低下する可能性が高い。それ故、含浸を促進するための粘度低下範囲は限られている。また加熱熔融時の温度を上げると樹脂粘度は低下するが、一般的な加熱方法で熔融温度を

上げ過ぎると熱可塑性樹脂が分解し劣化するため、高温にする温度領域は限られている。更には熱可塑性樹脂を溶剤に溶かして粘度を下げる方法もあるが、含浸後に溶剤を蒸発させる必要があり、その蒸気が爆発する危険性から非常に生産管理が難しいとされている。繊維束の含浸距離を短くすることは最も行われており、その手法も様々である。熱可塑性樹脂を微細粒子や繊維状に加工して強化繊維束の内部までの含浸距離を近づけたり、強化繊維束そのものを開繊[89,90]して薄くすることで含浸距離を短くしたりする等の試みが行われており、後に詳細に説明する。

繊維束の透過度は強化繊維の形態（繊維方向や織り方）や樹脂との親和性により決まるものであり、炭素繊維メーカーではそれぞれの樹脂に適した炭素繊維束への樹脂含浸性と炭素繊維との接着性を両立する収束剤（サイジング剤）の開発が行われている。一方で含浸加工するメーカー（プリプレガー）では、炭素繊維上のエポキシ樹脂用のサイジング剤を焼き飛ばしたり、溶剤に溶解させたりして取り除いた後に、その炭素繊維を含浸工程に投入する工法も存在する。

含浸工程での圧力は例えば幅が 10 mm 前後のプリプレグテープのような基材の幅が狭い場合は圧力を上げて含浸させることは可能であるが、圧力が高すぎると強化繊維の破損を招くこともある。1 m 幅のような幅の広いプリプレグを製造する場合には、圧力を上げるには限界があり、幅の細いプリプレグテープを何枚も並べて幅の広いプリプレグを製造することも考えられるが、効率的ではなくテープ間が欠陥となってしまう可能性も高い。基材の製造装置コストは材料コストに直結し、装置内の含浸工程の仕様を判断する上で特に重要であるため、圧力はボイドが残らない限り極力低く設定されるものである。また高い含浸性を優先するならば、生産性を犠牲にして含浸時間を長くすることも一つの方策である。それにより含浸性を上げた高品質の複合材料を提供することが可能である。

以下に代表的な含浸方法について詳細に説明する。フィルムラミネート法は熱可塑性樹脂をフィルム状にして、炭素繊維を引き揃えたシートの片側もしくは両側から樹脂を含浸する方法である。熱可塑性樹脂フィルムを両側から挟んだ場合には片側から含浸させる場合と比較して含浸距離が短くなるが、炭素繊維束中の空気が残存する可能性がある。Fig.4.1 はガラス繊維マットをフィルムラミネートする装置の模式図であるが、炭素繊維シートについても同様の加熱ロール及び冷却ロールを組み合わせた含浸装置[91]や Fig.4.2 のダブルベルトプレス[92,93]による含浸装置が使用されている。フィルムにする目的は厚さの均一なフィルムを製造することで、樹脂をプリプレグシート中に均一に配置することが可能となり、高品質なプリプレグを製造できる。しかし、厚さが均一で欠陥の無いフィルムを製造する必要があるため、製造コストを下げるには限界があるとされる。また安定したフィルムを製造するにはある程度の高粘度樹脂を使用する必要があるため、含浸が難しくなるため、フィルムラミネート法によるプリプレグは繊維束を開繊して製造したものが多く知られている。ただし、開繊することにより生産性が低下し、同

じ繊維含有率にするには更に薄いフィルムを製造する必要がある、コスト低減には限界がある。

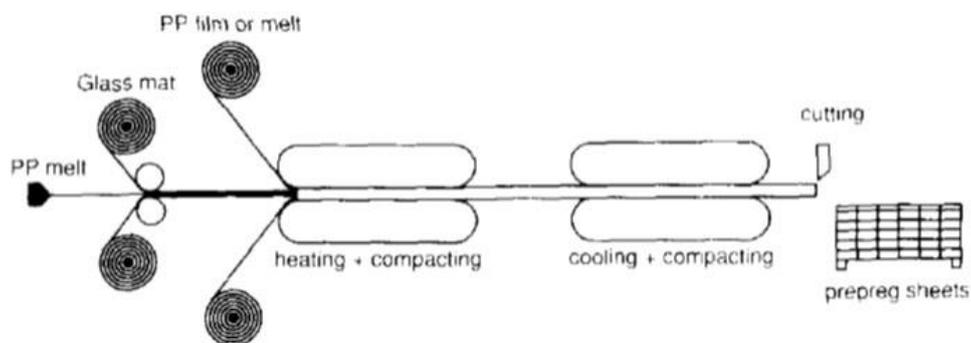


Fig.4.1 Schematic of film lamination prepreg machine [91].

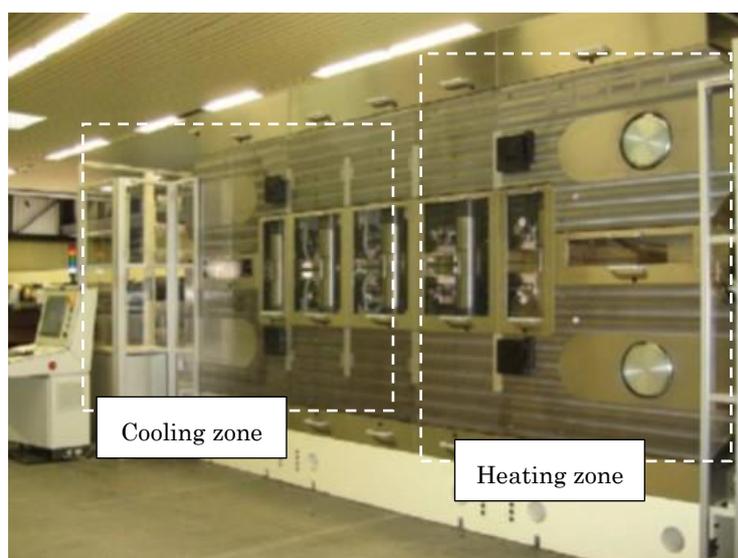


Fig.4.2 Double belt press for prepreg production [92].

Fig.4.3 はパウダー法による製造の模式図であり、熱可塑性樹脂を炭素繊維束の内部まで入れるような微細粒子に加工する必要がある。またコミングル法ではパウダー法と同様に炭素繊維束と樹脂繊維束を混織した繊維束に加工し、含浸距離を近づけることを目的としたものである[94]。パウダー法よりも Fig.4.4 に示すような切断面のコミングル法の方が繊維含有率が安定するとされるが、樹脂繊維束や混合繊維束の加工に手間がかかる。

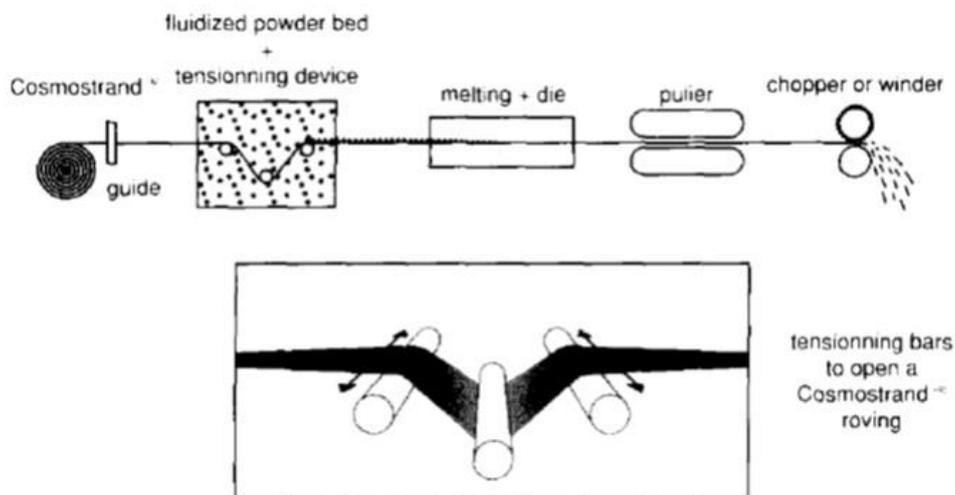


Fig.4.3 Schematic of thermoplastic powder impregnation process [91].

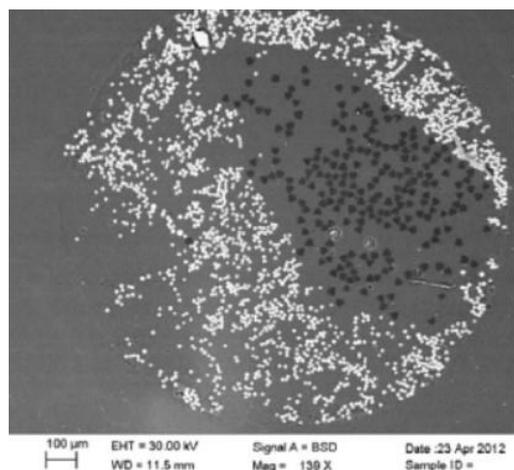


Fig.4.4 Cross-section of glass and PP commingled yarn [94].

押出法は Fig.4.5 に示すような押出機に炭素繊維を投入し、専用ダイを通過する際に加熱溶融した樹脂を含浸させる方法である。繊維束の円筒形態を保った基材は繊維含有率 V_f が 10~30% 程度の射出成形用のロングファイバーペレットとして製造される場合が多く、繊維束を開織したものは V_f が 40~60% の炭素繊維プリプレグテープとして製造される場合が多い。この手法は熱可塑性樹脂をフィルムや繊維等に加工する必要がなく比較的 low コストで製造が可能であるが、幅の広い基材や品質の高い基材を製造するには装置の技術革新が必要である。また炭素繊維をチョップドファイバーやミルドファイバーに加工し、混練機でコンパウンドにした基材も熱可塑性 CFRP の一種である。

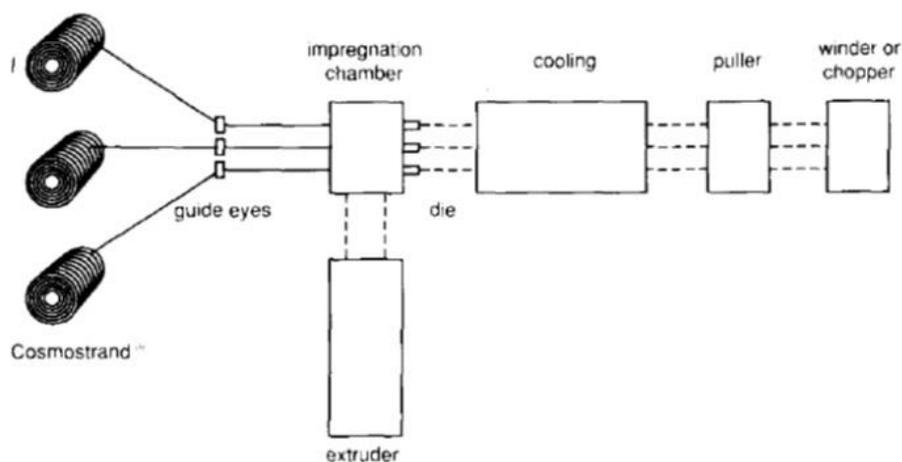


Fig.4.5 Schematics of direct melt impregnation process [91].

コンソリデーション (Consolidation) は広義の意味で一体化した成形体や成形を表し、スタンピング成形においては成形用の原板製造を意味する。上述の熱可塑性 CFRP 基材は 0.05~0.3 mm 厚さの薄いシート状物が殆どであり、Fig.4.6 のような自動積層装置を使用した積層体から Fig.4.7 のような成形品の寸法に応じた形状に再加工する必要がある。スタンピング成形用基材にはコンソリデーションが必須であり、よって材料コストは更に増加する。コンソリデーションが不十分な場合には、プリプレグ一枚の含浸は十分であっても、予備加熱した際に層間に残留した空気が膨らむ場合がある。コンソリデーションには一般的にダブルベルトプレス、一面または二面のヒートアンドクールプレスまたはオートクレーブが使用される。

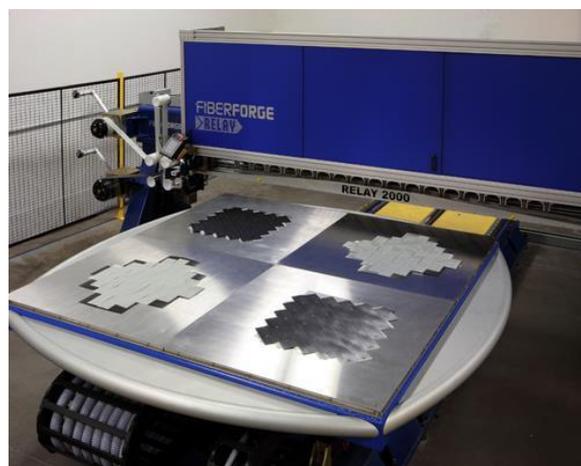


Fig.4.6 Auto tape layup machine produced by Fiberforge [95].

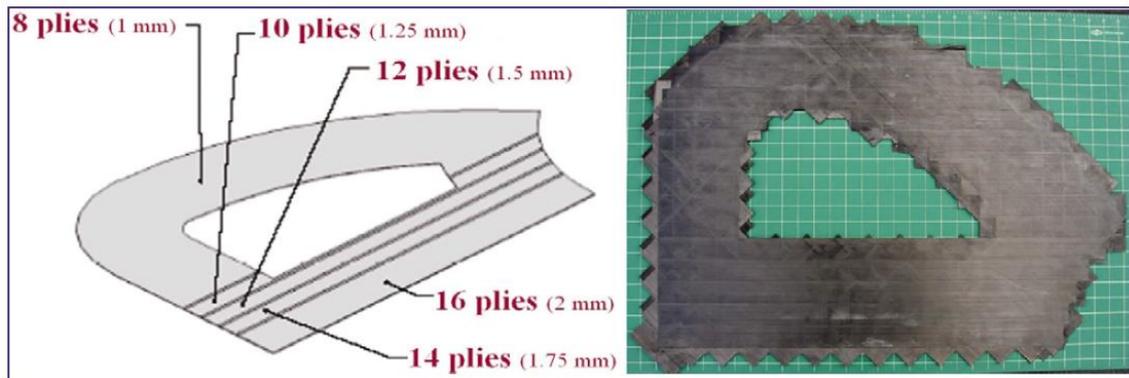


Fig.4.7 Tailored blank showing variable thickness and arbitrary shape including holes [96].

市販されている熱可塑プリプレグ、複合材料の一覧[97-100]を Table 4.1 に示す。マトリックス樹脂としては PEEK や PPS 等のスーパーエンブラが主流になっている。一方で耐熱性の低い樹脂は PP または PA12 が多く見られる。

第4章 熱可塑性 CFRP の高効率成形プロセスの開発

Table 4.1 Thermoplastic prepreg on market.

Supplier	Country	Tradename	Process	Material format	Matrix and heat-resistance		Reinforcement fibers	
					less than 100°C	100~150°C more than 150°C		
Bond-Laminates	Germany	TEPEX dynamite	Melt impregnated	Consolidated sheets	PP, TPU	PA	PPS	Carbon, glass
Comfil Aps	Denmark	Comfil	Commingled yarn	Fabric, yarns, panels	PP	PA, PET, L-PET	PEEK, PEI, PPS	Carbon, glass, aramid
Porcher Industries	France	Pi preg	Powder impregnated	UD and woven prepreg, consolidated sheets	PA12		PEEK, PEI, PPS等	Carbon, glass, aramid
Shappe Techniques	France	TPFL	Commingled yarn Stretch broken fiber	Braded and woven fabrics, pre-consolidated sheets	PA12		PPS	Carbon, aramid
Toray carbon fiber europe	France	carbostamp						Carbon
Saati SpA	Italy	Texiplast			PE, PP, PU	PA, PET	PPS	Carbon, glass aramid
Suprem SA	Switzerland	Suprem	Melt impregnated		PA12		PEEK, PES, PPS	Carbon, glass
TenCate	Netherlands	Cetex	Melt impregnated Solvent impregnated	Semipreg, fabrics, prepregs, panels, UD tape			PEEK, PEI, PPS	Carbon, glass, aramid
Cytec	USA	APC-2	Melt impregnated	UD tape, towpreg, fabric, sheets			PEEK PEI, PEKK, PPS等	Carbon, glass Carbon
Lingol Corp.	USA			Panels		PA6, PET	PEI, PPS等	Carbon, glass
Performance Materials	USA	CFRT		UD and woven tapes and sheets	PP	PA, PBT, PC	PPS	Carbon, glass, aramid
Mitsuya	Japan			Ultra-shin sheets (40µm or less)			PEEK	Carbon
Maruhachi	Japan			Fabric and UD sheets				Carbon
Awa paper	Japan	carmix		commingled paper				Carbon
Teijin	Japan	sercebo		UD tape and random sheets	PP	PA		Carbon

4.1.2. 熱可塑性 CFRP の成形方法

スタンピング成形は熱可塑性 CFRP の成形法の中でも一般的な成形方法であり、成形基材として、直交積層等の連続繊維系基材に加えて CTT や GMT (Glass mat reinforced thermoplastics) の繊維長が 5~50 mm 程度の長繊維基材が挙げられる。具体的な工程は Fig.4.8 に示すように成形品の形状に応じた基材 (ブランク) を非接触式である赤外線ヒーターで 10 秒~数分間程度加熱し、所定の温度まで上げ軟化させる。その後、基材のみを赤外線ヒーターから取り出し、油圧プレス等にて高速に型締して、スチームや電気ヒーター等で温調した金型で加圧し 1 分程度で加熱基材を冷却固化する成形方法である [101]。成形時間は金型温度に依存するが、型温が比較的高い場合は、固化する時間が長く、流動させる成形に適している。一方で金型温度が比較的低い場合は、成形時間を短縮でき生産性を上げることができる。スタンピング成形は優れた生産性に加え、高い繊維含有率の基材を成形し、高い力学特性の部材を製造できるため、量産車部材の成形方法として最も適用される可能性が高い。Fig.4.9 に示すように連続繊維基材の成形の場合には基材に張力をかけシワにならないように成形する場合もある。基材を変形するだけの単純形状であれば面圧 10 MPa 以下の成形圧力で十分だが、不連続繊維系基材の流動を伴う複雑形状の成形時は、冷え固めながら流動させるため 30~50 MPa 程度の高い成形圧力が必要となる。また赤外線ヒーターにより基材を短時間で加熱させようとする場合に、赤外線が基材内部まで伝達する前に基材表面の温度が上がり過ぎることも考慮して、材料に応じて遠赤外線や近赤外線等の適切な波長の赤外線ヒーター管を選択する必要がある。

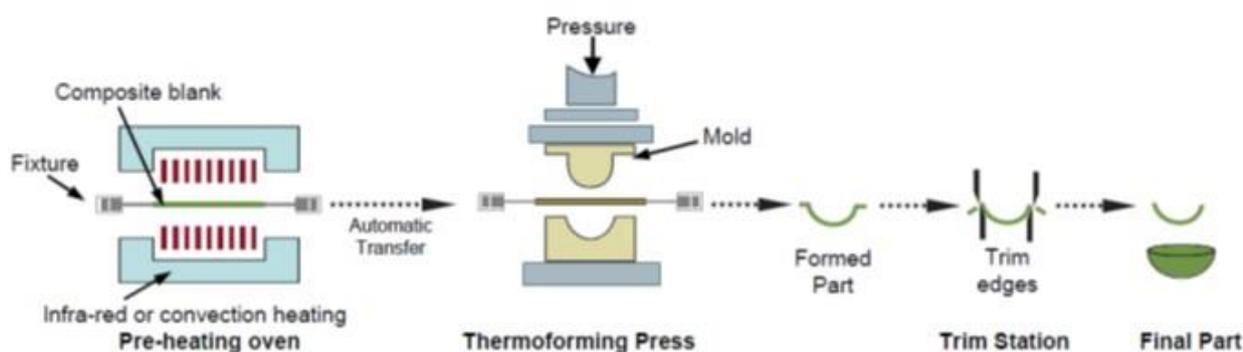


Fig.4.8 Stamp molding process steps for continuous fiber composite [101].



Fig.4.9 Stamp molding of consolidated blank with tension [101].

ヒートアンドクール成形は鋼材やアルミ等の金型内に材料を封入し、圧力を掛けながら金型を高周波や電気ヒーター等で急速加熱後、冷媒で冷却して金型内の基材を成形する方法である。長所は熱可塑性樹脂粘度が下がるタイミングに圧力を掛けることができ、熱硬化性樹脂と同レベルの外観に優れた成形体が得られる。更には数 MPa 程度の低圧で成形が可能であり、スタンピング成形のようにプレヒーターを必要としないため、プレス一台で成形が完了し省スペースである。一方で短所は材料だけでなく熱容量の大きい金型を加熱・冷却する必要があるため、成形時間の短縮に限界があり、スタンピング成形と同じ1分以内の成形サイクルは難しいとされている。冷却時間を短縮することは加熱時間の短縮よりも難しく、150°C以上の金型に冷却水を通すと突沸するため、他冷媒を活用する等の更なる技術革新が必要とされる。熱容量の大きな金型を冷却するために様々な機構が開発され、Fig.4.10 はヒートアンドクール用金型の一例[102]であるが、空洞(131)内の成形ゾーン(112)の間に誘導子(132)と冷却装置(140)とを備える構造を採用している。Fig.4.11 のようなブレードング[103]等による筒状中空体の成形にはヒートアンドクール成形が一般的に用いられている。

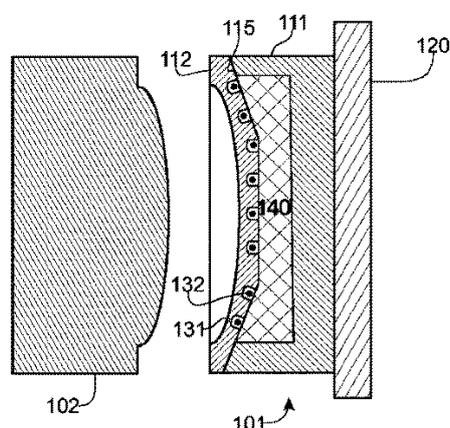


Fig.4.10 Mold structure for Heat and cool molding process [102].

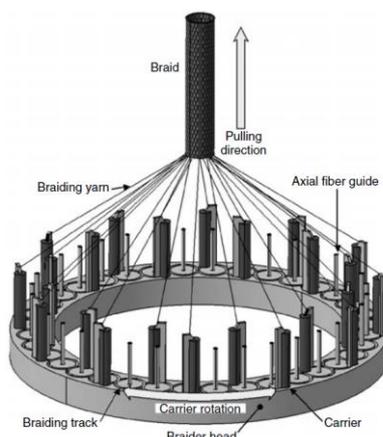
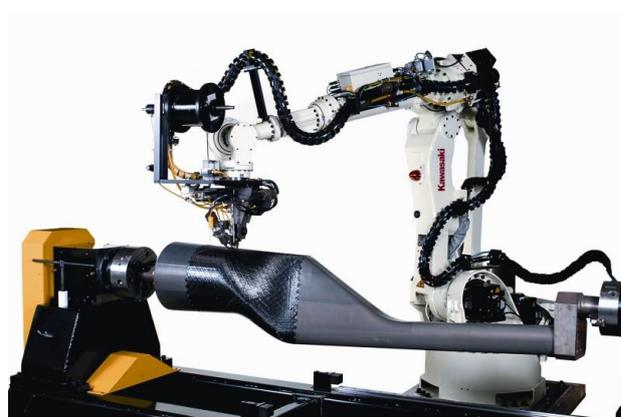
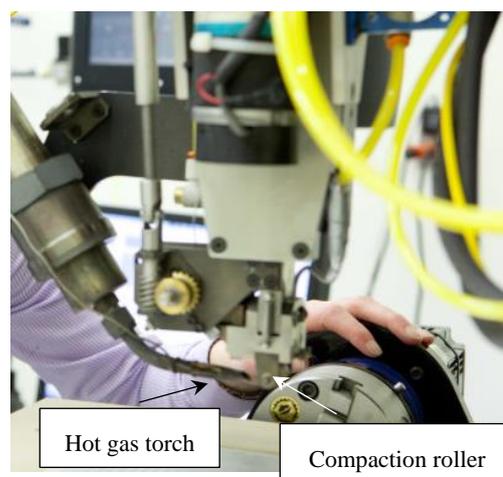


Fig.4.11 Braiding machine configuration [103].

ATL (Automated Tape Laying) は AFP (Automated Fiber Placement) と呼ばれ、Fig.4.12(a) に示す多軸ロボットにより 6~25 mm 幅のプリプレグテープを Fig.4.12(b)のような高温窒素ガス等により局所的に加熱溶融させながら、三次元形状マンドレルの上をコンパクションローラー等で加圧・冷却する成形方法であり、主に中空形状の成形体が製造可能である[104]。テープ幅が狭いため大型部材成形には適さず、基本的には連続繊維で成形できる形状に限られる。成形速度に限界があり複雑局面箇所では更に成形速度を落とす必要があるため、高温窒素ガスよりもレーザーを用いた高速加熱技術等、生産性を向上する技術開発が盛んに行われている。ガス油田の掘削ドリルに取り付ける長い円柱パイプや圧力容器としての用途が多く、熱硬化性樹脂の場合にはオープン等で硬化する必要があるため、熱可塑性複合材料の方が総合的にはメリットがあると期待されている。



(a)



(b)

Fig.4.12 Automated tape laying machine (a) and its feed system (b) [104].

第4章 熱可塑性 CFRP の高効率成形プロセスの開発

射出成形は繊維長が数百 μm ~数 mm 程度の短繊維もしくは長繊維ペレット等の成形基材を射出成形機により成形する方法である。炭素繊維の場合は最大でも繊維重量分率で 40%以下（体積分率 V_f で 30%以下）であり、繊維含有率に限界がある。繊維長が短いため複雑形状に成形可能であるが、成形時に熱可塑性樹脂中の繊維が配向するため部材の構造解析には流動シミュレーションが必須である。ペレット等の中間基材を製造せずに直接、強化繊維と熱可塑性樹脂を投入可能な成形装置も開発されている。また Fig.4.13 に示すような部材の大部分を連続繊維基材でスタンピング成形し、周辺の複雑形状部は射出成形を組み合わせるオーバーモーディングは特に欧州で技術開発がなされている。



By ENGEL GmbH [105]



By CAMISMA Project[106]

Fig.4.13 Model part by over-molding.

熱硬化性 CFRP と同様にオートクレーブ成形や引抜成形も行われている。炭素繊維にスーパーエンブラ等のマトリックス樹脂を含浸させた基材は航空機用途で採用されており、オートクレーブ成形は成形時間が数時間以上と非常に長い、信頼性が高いことから多く採用されている。引抜成形には現場重合型のナイロン6が用いられ、ナイロン6のモノマーを繊維に含浸しながら加熱重合している。成形品形状が単一断面に限定されるが、Fig.4.14 のように自動車のバンパービーム等で採用されている[107]。



Fig.4.14 Front bumper beam produced by curved reactive thermoplastic pultrusion [107].

LFT-D (Long fiber thermoplastics direct molding) [108-110]は GMT の低コスト製造プロセスとして開発され、成形する場所で熱可塑性樹脂を混錬し、スタンピング成形用基材を供給する方式である。Fig.4.15 のようなシステムでガラス繊維用として既に技術が確立されており、炭素繊維用システムの開発も期待されている。短所は繊維と樹脂を混錬しており、繊維どうしが絡み合うため繊維含有率が 30%以上は上げられないという点があり、オーバーモルディングと同様に連続繊維と組み合わせた試みが検討されている。

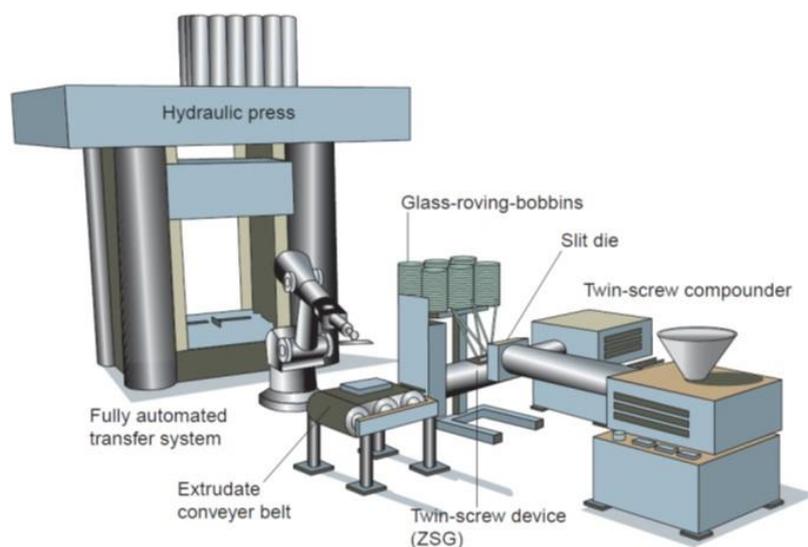


Fig.4.15 Schematics of LFT-D equipment [108].

4.1.3. 本章での成形方法

上述の成形方法では熱可塑性樹脂が炭素繊維に完全含浸した高価な基材を使用して成形するのが前提とされ、低コストである半含浸基材をそのまま用いた場合は第2章で示した通り力学特性の低い成形体が得られると想定できる。その上、マトリックス樹脂は加熱溶解して製造される場合、繊維等への加工時、含浸時、コンソリデーション時、予備加熱時と何度も高温の熱に曝され、効率が悪くコスト上昇の要因となる、また空气中の酸素劣化の影響も考慮する必要がある。

本章ではFig.4.16に示す含浸プロセスの速度を上げ生産性を重視した半含浸基材を用いても、高い力学特性の成形体を得られる成形方法を考案した。具体的には接触式の熱板プレスで真空チャンバーで囲った真空プレスを予備加熱装置として用い、同時に基材の含浸性向上とコンソリデーションを行うプロセスである。その後、含浸した高温の材料を油圧プレスでスタンピング成形し、評価等を実施した。

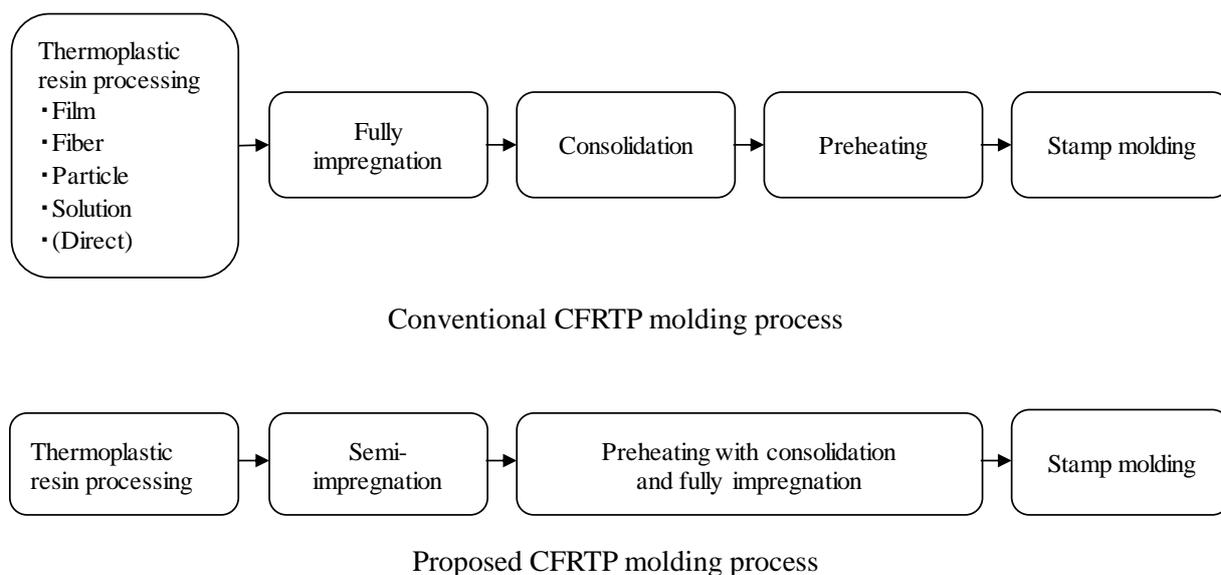


Fig.4.16 Process steps of conventional and proposed CFRTP molding.

4.2. 提案プロセスのコスト試算

4.2.1. 試算方法

提案プロセスをコスト面から検証するため Table 4.2 の想定データを用いて部材に係るコストを算出した。自動車 1 台に本論文で使用した炭素繊維含有率 45% の CFRTP を 100 kg 使用し、量産車の生産台数である 20 万台/年とした。炭素繊維や PP 樹脂は一般的な価格を入力した。従来プロセスでの含浸・コンソリデーションコストはボイド率の極めて低いグレードの場合は大幅に増加すると考えられるが、炭素繊維コストと同程度とした。提案プロセスでは、生産速度が 4 倍のセミプレグを用いる場合の含浸・コンソリデーションコストは単純に従来プロセスの 1/4 のコストとした。また成形現場での含浸には金型が必要であるため、従来プロセスの 2 倍のコストとした。装置は 7 年、建屋は 35 年で償却するとし、従来プロセスの赤外線ヒーターと提案プロセスのヒーターのコストは同等とした。

Table 4.2 Specification for cost analysis of conventional and proposed process using vacuum press.

		Unit	Conventional process	Proposed process
Production	Cycle time	min	1	1
	Car production	Number/year	200,000	200,000
	Yield rate	%	95	95
Material	Carbon fiber	Yen/kg	2,000	2,000
	Matrix resin	Yen/kg	300	300
Impregnation, consolidation		Yen/kg	2,000	500
Plant	Machine	M.yen/year	2,600	2,600
	Mold	M.yen/year	390	770
	Building	M.yen/year	50	50
Utility		M.yen/year	600	600
Labor		M.yen/year	3,200	3,200

4.2.2. コスト試算結果

Fig.4.17 に従来プロセス及び提案プロセスの試算コスト比較を示す。従来の成形プロセスでは炭素繊維コストと含浸等の加工コストが大部分を占め、装置、光熱費や人件費等は割合が低いことがわかる。それ故、含浸等の加工コストが低く、装置コストが高い提案プロセスは従来プロセスよりも低いコストとなった。従来プロセス及び提案プロセスの成形サイクルが 1~10 分の場合のコスト推移を Fig.4.18 に示す。例えば成形サイクルが 2 倍になると、CFRTP 生産量が反比例し半分になるとした。両プロセスとも成形サイクルが 1 分から 10 分に長くなると CFRTP 部材が 2,000 円/kg 以上高くなり、成形サイクル短縮がコストとして効果的であることを示した。この理由は成形サイクルが長くなると使用する CFRTP 材料費も減少し、装置費や光熱費の割合が高くなるためである。従来プロセスと提案プロセスの生産台数に対するコスト推移を Fig.4.19 に示す。2 種類の成形プロセス共に成形サイクルが 100 分である生産台数が 2,000 台/年となると CFRTP 部材コストが 30,000 円/kg 以上となり、成形サイクルが 80 分である生産台数 2,500 台/年 (CFRTP として 250 ton/年) 以上の生産量であれば、提案プロセスの方がコストメリットがある試算結果となった。

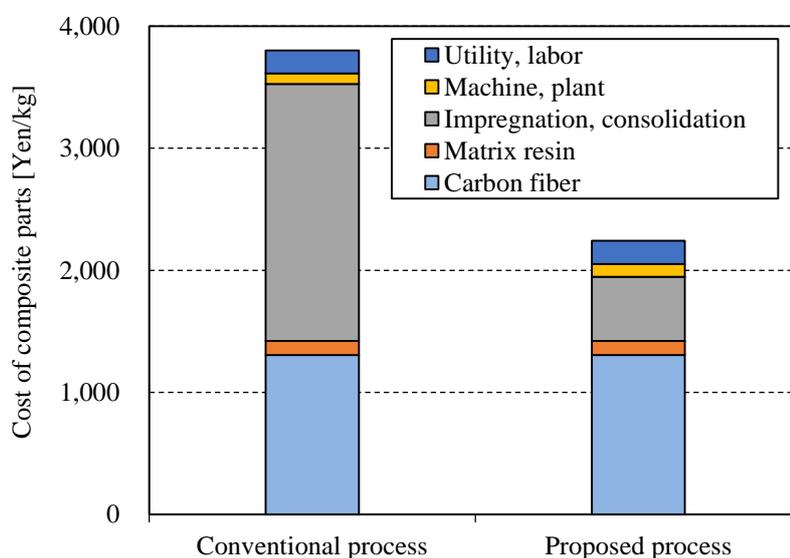
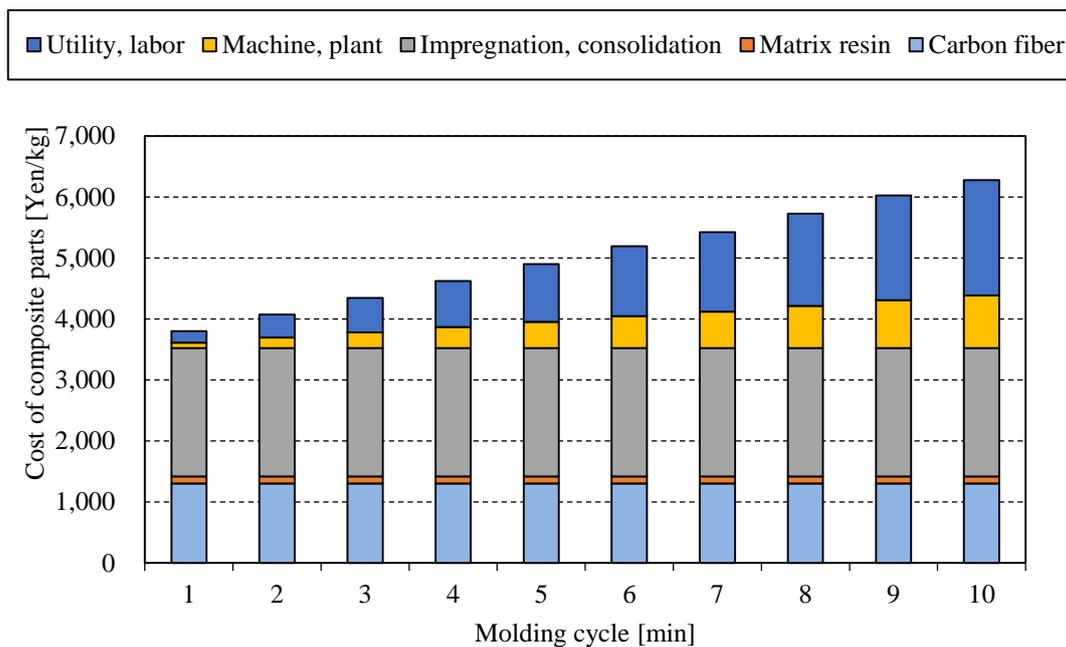
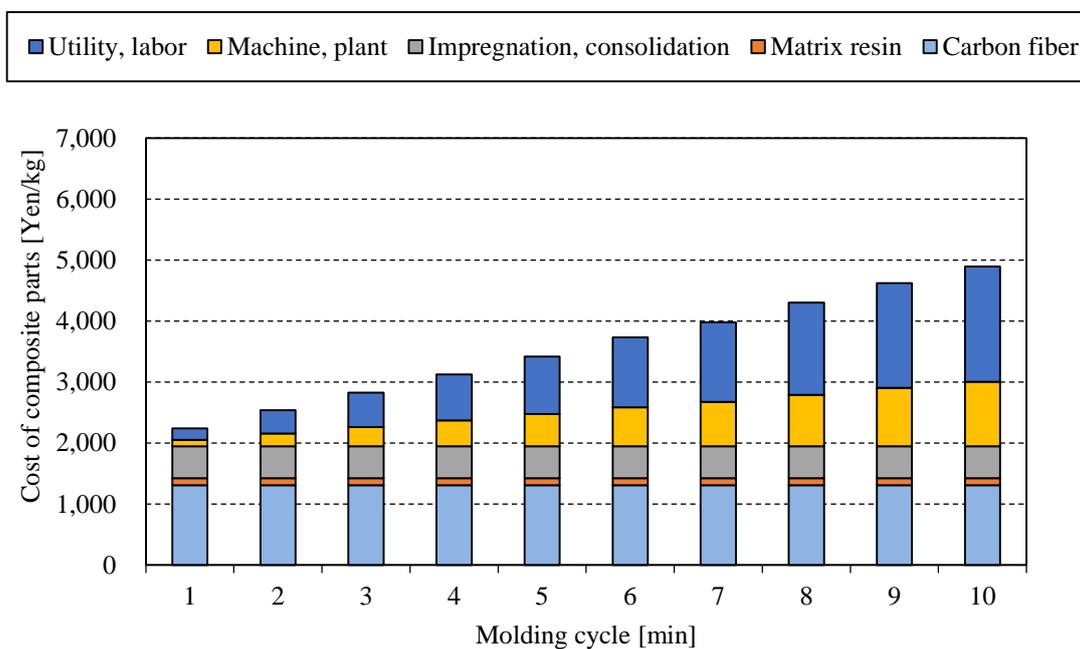


Fig.4.17 Estimated cost comparison of CFRTP parts by conventional and proposed process.

第4章 熱可塑性 CFRP の高効率成形プロセスの開発



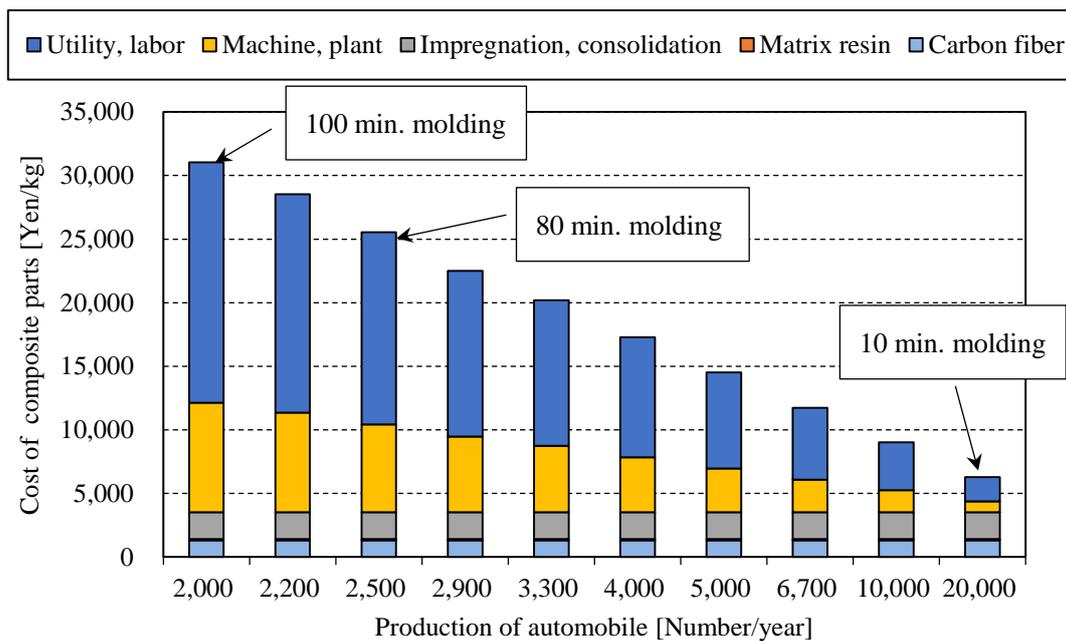
(a): Conventional process



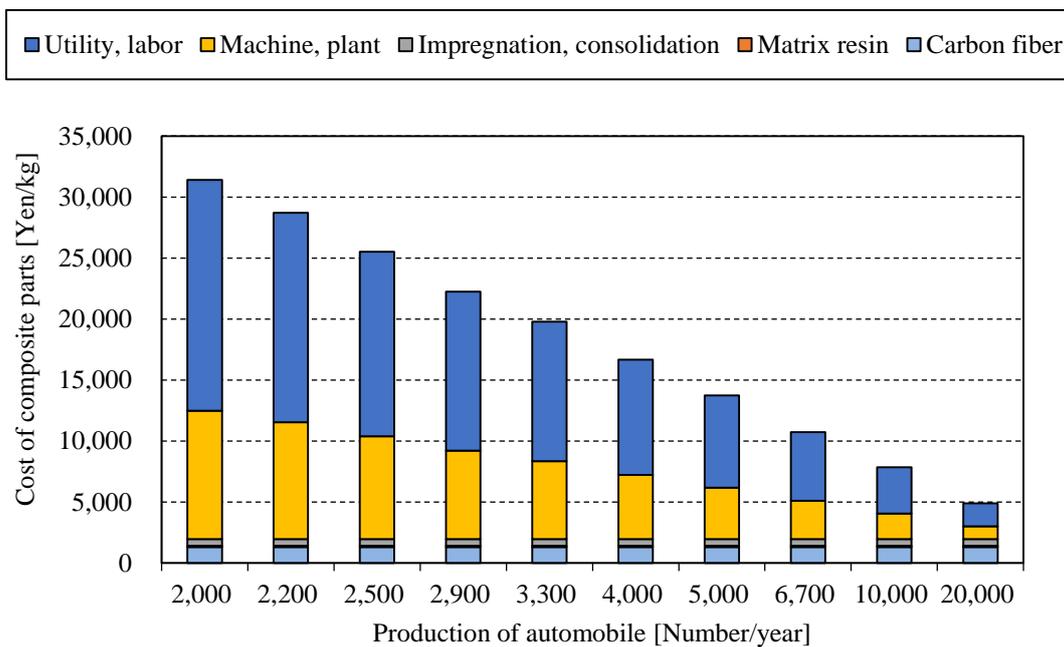
(b): Proposed process

Fig.4.18 Estimated total cost of CFRTP parts by conventional process (a) and proposed process (b) as a function of molding cycle.

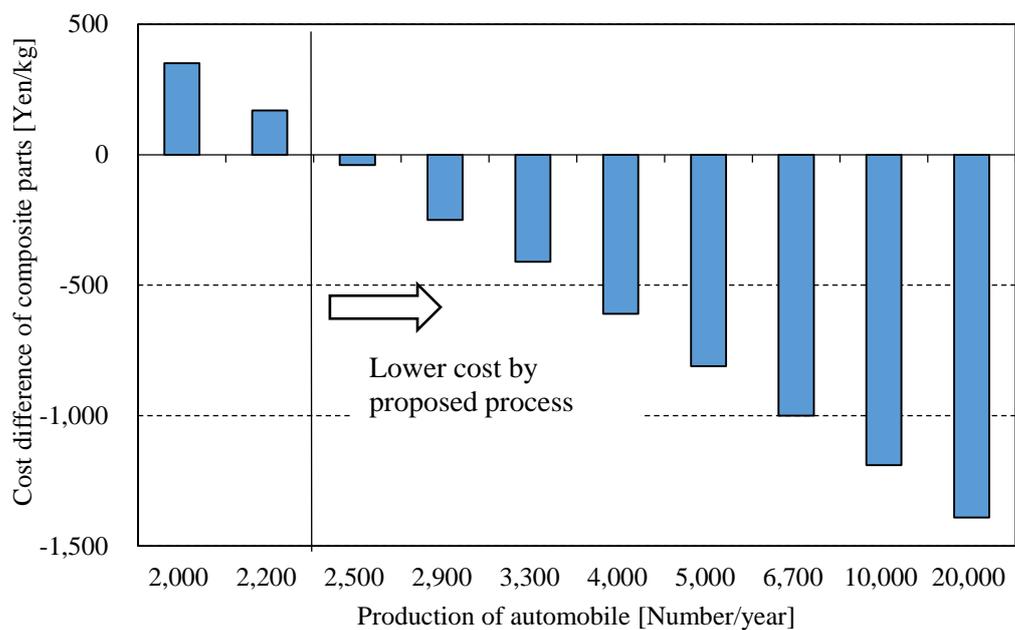
第4章 熱可塑性 CFRP の高効率成形プロセスの開発



(a): Conventional process



(b): Proposed process



(c): Difference of total cost against conventional process

Fig.4.19 Total cost of CFRTP parts by conventional process (a) , proposed process (b) and its difference against conventional process (c) as a function of automobile production.

4.3. 実験

4.3.1. 供試体

第2章で使用した炭素繊維プリプレグシート UD75A 及び製造スピードを2倍速、4倍速にして含浸性を落とした UD75B 及び UD75C を使用した。更に炭素繊維（三菱レイヨン社製 TRW40、引張弾性率：240 GPa、引張強度：4900 MPa）を強化繊維、変性ポリプロピレンをマトリックス樹脂とした繊維目付（FAW）が 200 g/m^2 、厚さが約 0.22～0.25 mm、プリプレグ UD75A よりも10倍以上の速度で製造した半含浸シート（UD200D）を使用した。UD200D は PP 樹脂がほぼ含浸がされておらず、嵩高く厚さのわりに柔軟性が高いシートであり、Fig.4.20 のように水平に設置しても反りが殆ど見られない。

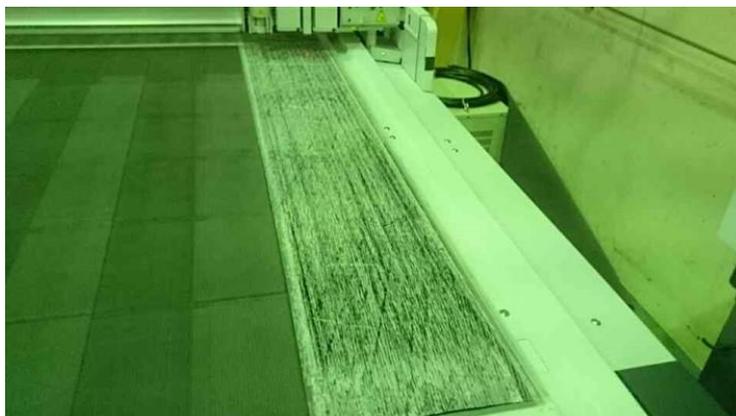


Fig.4.20 Semi-preg UD200D

4.3.2. コンソリデーション条件検討

コンソリデーション条件によるボイド率や力学特性への影響を確認するため、第2章と同様にセミプレグ UD75C をプリプレグカッターで 198 mm 角にカットし、疑似等方積層（積層構成： $[+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]_{s2}$ 、計16層）に積層し、200 mm 角金型及び加熱冷却二段プレス機を用いて Fig.4.21 の5種類の成形条件によって疑似等方積層板（Quasi-isotropic 板、QI 板）を作製した。Molding H 及び I は最高温度 180°C と比較的低温条件で材料中のボイドを残すような条件を選択した。一方で Molding J、K 及び L はより含浸させるため最高温度が 200°C に設定した。QI 板と成形条件との対応表を Table 4.3 に記載する。

Table 4.3 Material and molding conditions for quasi-isotropic composites.

Composite	Prepreg sheet	Molding condition
QI-CH	UD75C	Molding H
QI-CI	UD75C	Molding I
QI-CJ	UD75C	Molding J
QI-CK	UD75C	Molding K
QI-CL	UD75C	Molding L

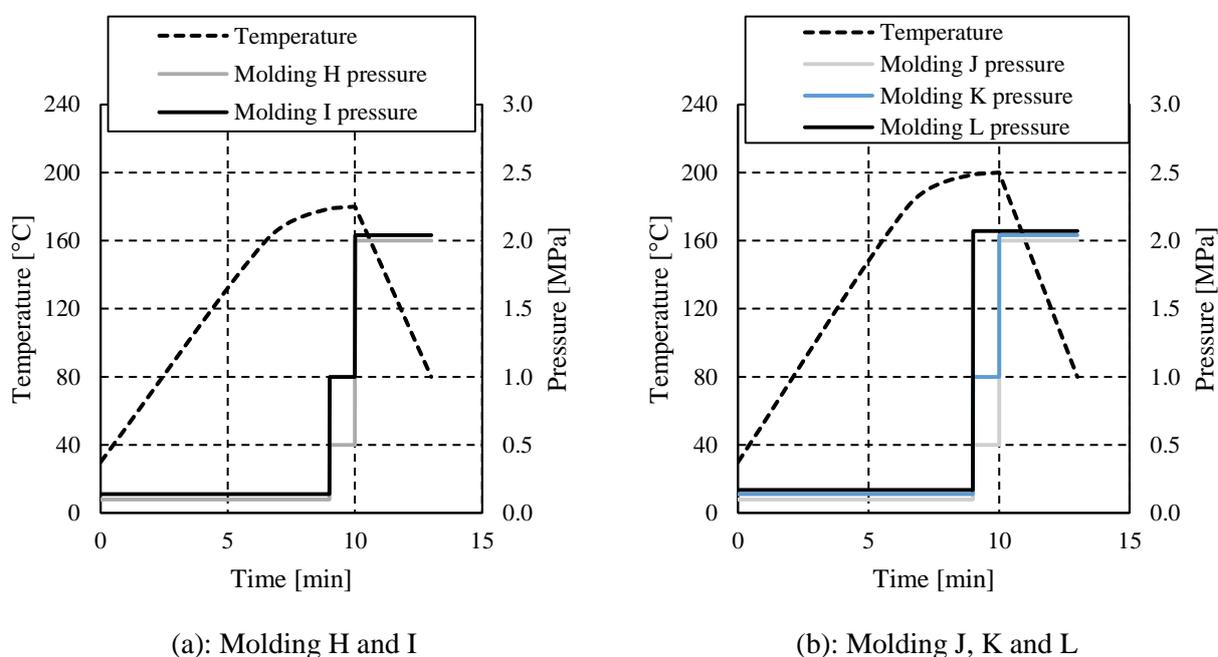


Fig.4.21 Schematic diagram of detailed molding conditions for quasi-isotropic composites.

4.3.3. 遠赤外線ヒーター中の材料温度測定

赤外線ヒーターの設定条件による温度上昇挙動を確認するため、遠赤外線ヒーター（日本碍子社製 炭素繊維シート加熱炉、Fig.E.17）の設定温度を 250、300 及び 350°C に設定し、力学測定用コンソリデーション板とは別の板の 3 箇所（16 層積層体の 1 層と 2 層の間、8 層と 9 層の間、15 層と 16 層の間）に差し込んだガラス被覆 K 熱電対（岡崎製作所製 φ0.1 EXE 型）で材料温度が 250°C 以上に到達するまで測定した。

4.3.4. スタンピング成形による影響

スタンピング成形前後によるボイド率や力学特性への影響を確認するため、含浸性の異なる3種類の UD プリプレグ (UD75A、UD75B、UD75C) を用いて 4.3.2.と同様の方法で、Fig.4.21(a)の成形条件 Molding H で QI 板を作製した。上記の遠赤外線ヒーターを用いて材料内部の温度が 200°C になるまで加熱後、出力 200 ton の油圧プレス (三起精工社製 CFR-1210-200FG、Fig.E.18) 及び平板成形用金型 (保田鉄工所社製 250 mm 角平板、Fig.E.19) を用いてスタンピング成形した。金型温度は上下面共に表面温度計の実測値で 100°C に温調し、最高速度が 500 mm/sec となる成形プログラムにて 10MPa の面圧で 1 分間プレス成形した。QI 板と成形条件との対応表を Table 4.4 に記載する。

Table 4.4 Material and molding conditions for quasi-isotropic composite.

Composite	Prepreg sheet	Molding condition
QI-AH	UD75A	Molding H
QI-BH	UD75B	Molding H
QI-CH	UD75C	Molding H

4.3.5. 真空プレス予備加熱成形に対する基材のコンソリデーション効果

出力 40 ton 真空プレス (名機製作所社製 真空コンパクトプレス装置 MHPC-VF-350-350、Fig.E.20) を予熱装置として用い、真空プレス内が 1 分で約 100 hPa に減圧可能な真空ポンプを使用した。真空プレスで予備加熱する際には成形用基材を、ガラス織物入りテフロンシート (日東電工社製 ニトフロン含浸ガラスクロス 9700UL、厚さ 180 μm) を 2 枚両面から重ねて予備加熱し、テフロンシートを重ねたままスタンピング成形した。スタンピング成形後にテフロンシートを積層板から取り外し各種試験を行った。真空プレスで予備加熱した基材は 4.3.2.で作製した UD75C のコンソリデーション板 (QI-CH) 及び UD75C をコンソリデーションせず積み重ねた疑似等方積層体 (積層構成: [+45°/0°/-45°/90°]_{s2}、計 16 層) を使用した。スタンピング成形は 4.3.4.と同様に金型を 100°C に温調し、10MPa の面圧で 1 分間プレス成形した。Table 4.5 に成形板、使用した材料及び予熱条件の対応表を記す。

Table 4.5 Vacuum press preheater conditions for quasi-isotropic plates.

Composite	Material	Vacuum press preheater condition		
		Setting temperature [°C]	Pressure [MPa]	Time [min]
QI-CM	QI-CH (Consolidated)	200	2	1
QI-CN	QI-CH (Consolidated)	220	2	1
QI-CO	UD75C (Not consolidated)	200	2	1
QI-CP	UD75C (Not consolidated)	220	2	1

4.3.6. 真空プレス予備加熱成形の条件検討

真空プレスの予熱条件を検討するため、セミプレグ UD75C の直交積層体（積層構成： $[0^\circ/90^\circ]_{4s}$ 、計 16 層）を使用した。7 種類の予熱条件を設定し、4.3.4.と同様に金型を 100°C に温調し、10 MPa の面圧で 1 分間スタンピング成形し、計 7 種類の成形板を作製した。CP 板と成形条件との対応表を Table 4.6 に記載する。

Table 4.6 Vacuum press preheater conditions for cross-ply plates.

Composite	Preheating conditions		
	Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Time [min]
CP-CA	220	1.0	1.0
CP-CB	220	1.0	2.0
CP-CC	250	0.5	0.5
CP-CD	250	0.5	1.0
CP-CE	250	1.0	0.5
CP-CF	250	1.0	1.0
CP-CG	280	1.0	1.0

4.3.7. 厚層セミプレグでの真空プレス予備加熱成形の条件検討

セミプレグ UD200D の直交積層体（積層構成： $[0^\circ/90^\circ]_{2s}$ 、計 8 層）を使用して、真空プレスによる予熱条件を検討した。真空プレス内で加熱した後、4.3.4.と同様の条件でスタンピング成形し、計 5 種類の成形板を作製した。CP 板と成形条件との対応表を Table 4.7 に記載する。

Table 4.7 Vacuum press preheater conditions for cross-ply plates.

Composite	Prepreg sheet	Vacuum press preheater condition		
		Setting temperature [°C]	Pressure [MPa]	Time [min]
CP-DA	UD200D	250	2.0	1
CP-DB	UD200D	250	0.5	2
CP-DC	UD200D	250	2.0	2
CP-DD	UD200D	250	5.0	2
CP-DE	UD200D	250	2.0	5

4.3.8. ボイド率測定及び断面観察

2.3.4.記載と同様の方法で水中置換法による複合材料の密度 ρ_c と燃焼法による炭素繊維重量分率 W_f から密度法によるボイド率を算出した。またデジタルマイクロスコープを用いて複合材料中に存在するボイドの形態を観察した。

4.3.9. 曲げ特性

2.3.5.記載と同様の方法で 5 kN 万能試験機（島津製作所社製 AUTOGRAPH AGS-X、Fig.)を用いて曲げ特性を測定した。QI 板及び CP 板の試験条件一覧を Table 4.8 に示す。

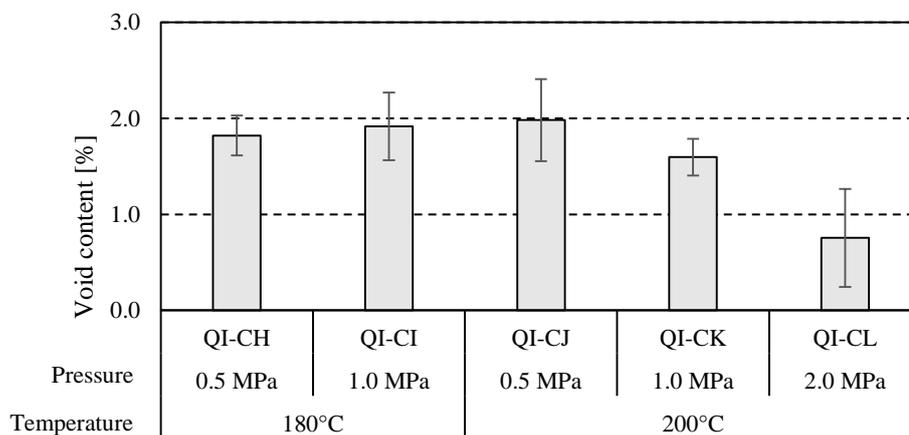
Table 4.8 Testing conditions of three point bending test for composites.

	Width of specimen	Span length	Span to thickness ratio, L/h	Testing speed	Number of specimen
Unit	[mm]	[mm]	[-]	[mm/min]	[-]
Composite	15	60	40	3	5

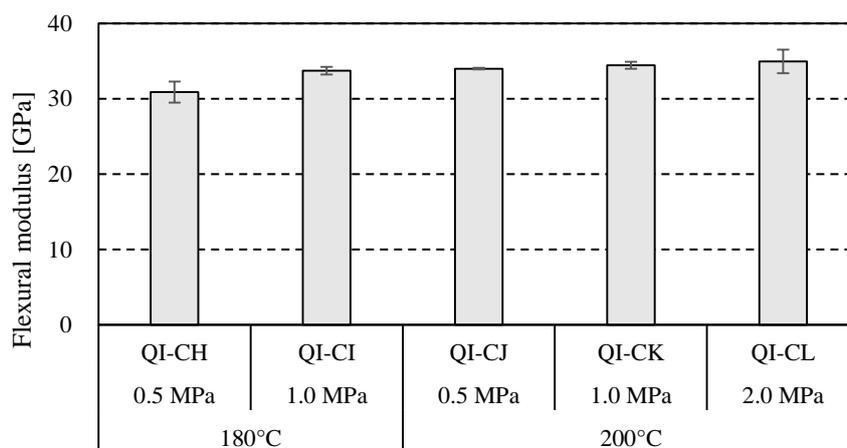
4.4. 結果と考察

4.4.1. コンソリデーション条件検討

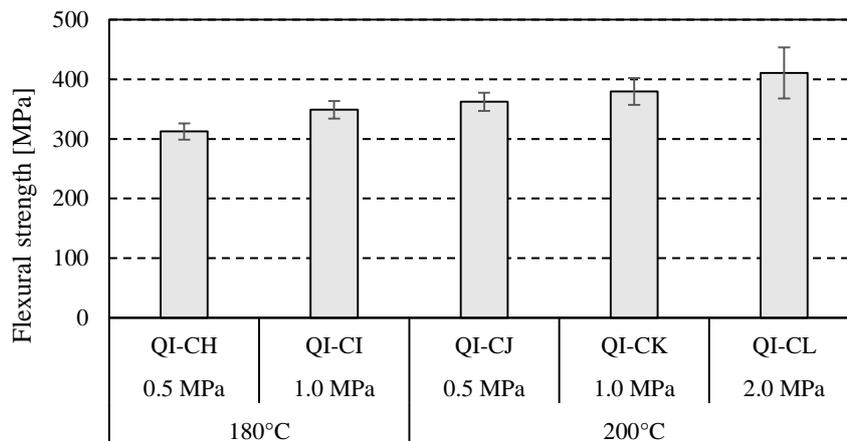
セミプレグ UD75C を使用したコンソリデーション板のボイド率、曲げ弾性率及び曲げ強度を Fig.4.22 に示す。コンソリデーション時の温度及び圧力を上げると未含浸部分のボイドが減少し、曲げ弾性率や曲げ強度が増加する結果であった。Fig.4.23 はコンソリデーション板の切断面を観察した写真であるが、高温・高圧力条件によるボイド率低下の傾向と一致して断面中の空隙部分が少なくなっている。200°C、2 MPa (QI-CL) のコンソリデーション条件では平均ボイド率が 1%を下回っているもののバラつきが大きく、コンソリデーション条件としては不適切である。



(a)

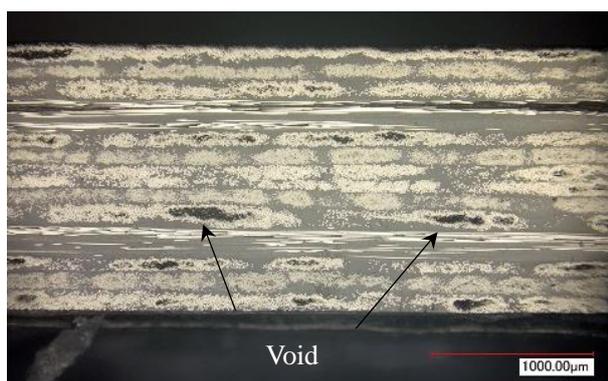


(b)

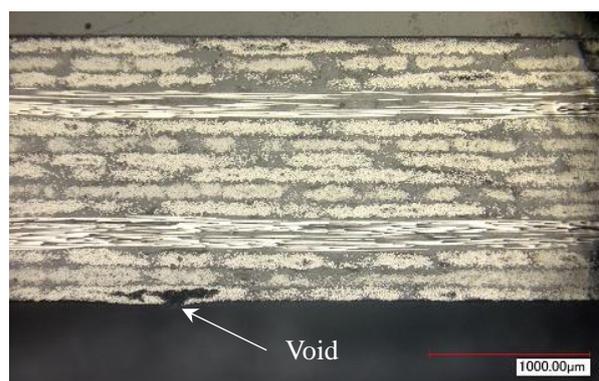


(c)

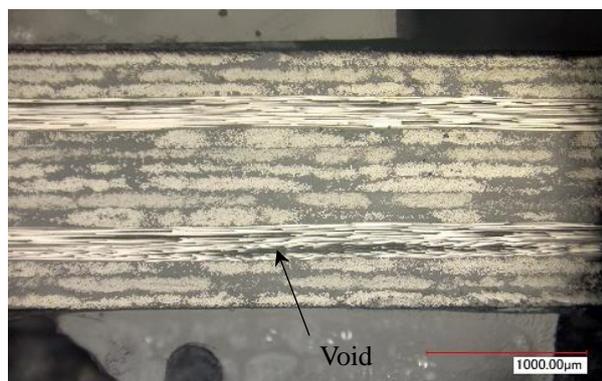
Fig.4.22 Void content (a), flexural modulus(a) and strength (b) of quasi-isotropic composites by five heat and cool molding conditions.



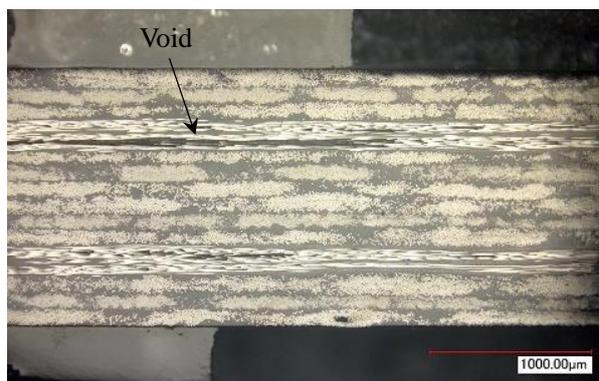
(a): QI-CH



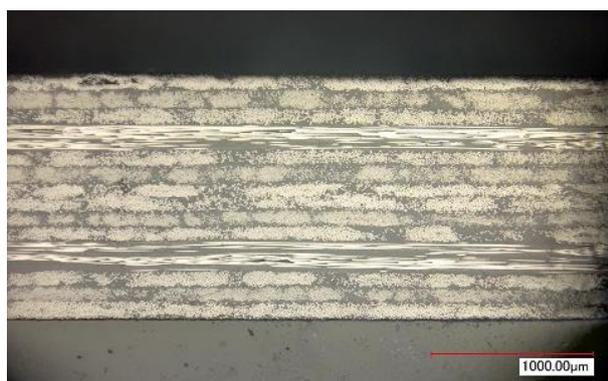
(b): QI-CI



(c): QI-CJ



(d): QI-CK

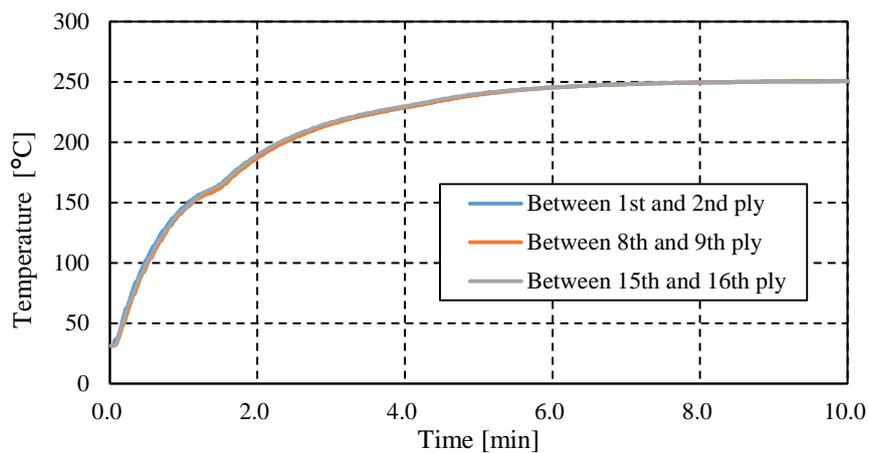


(e): QI-CL

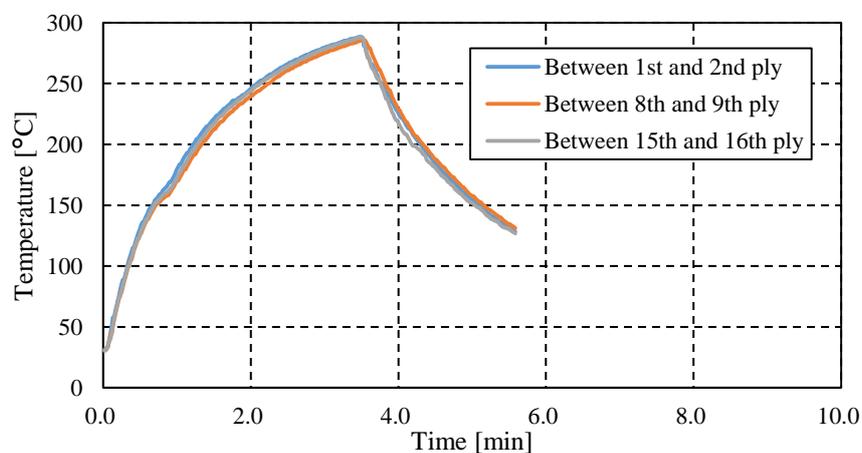
Fig.4.23 Microscope images of cross-section of quasi-isotropic composites by five heat and cool molding conditions.

4.4.2. 遠赤外線ヒーター中の材料温度測定

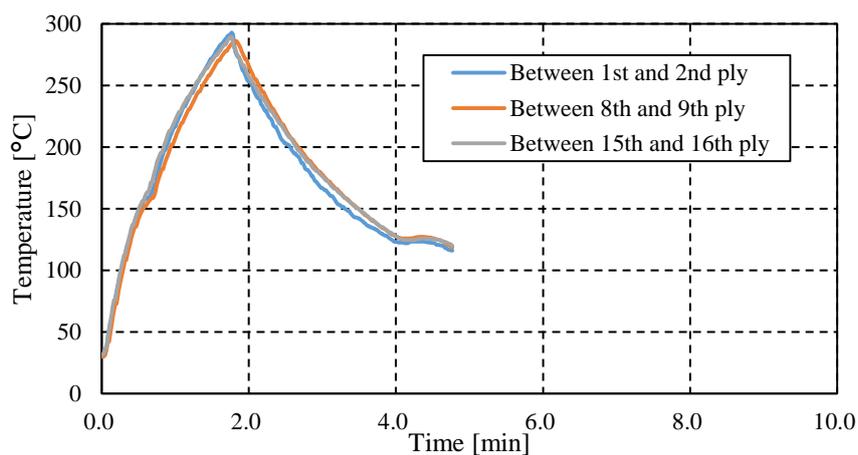
遠赤外線ヒーター内での積層板の温度曲線を Fig.4.24 に示す。3 条件共にポリプロピレンの融点付近である 160~170°C において変曲点が確認できる。また、今回の積層板を 200°C に温度を上昇させるために 250°C 設定では約 2 分半、300°C 設定では約 80 秒、350°C 設定では約 50 秒必要し、設定温度が高い方が昇温スピードが速い結果であった。しかし内部温度が 200°C となった場合に、250°C 設定では表面温度は約 2°C、300°C 設定では約 8°C、350°C 設定では約 10~13°C 高くなり、積層板の表面と内部の温度差が大きくなった。赤外線ヒーターは装置コストの高い連続式の加熱炉であれば、低い設定温度で長時間加熱しながら積層板内の温度差を小さくすることが望ましい。一方で比較的安いバッチ式の加熱炉であればスタンピング成形時間よりも短いことが望まれ、短時間で急激に高温に加熱すると積層板内の温度差が大きくなり、内部温度が十分に上がらなかったり、表面が過剰に加熱され劣化したりする可能性が高い。予熱時の設定温度は生産性とのバランスを考慮すべきと思われる。以降の遠赤外線ヒーターによる設定温度は温度ムラを考慮して 250°C 設定で 2 分半加熱した条件を適用した。



(a): 250°C setting



(b) : 300°C setting

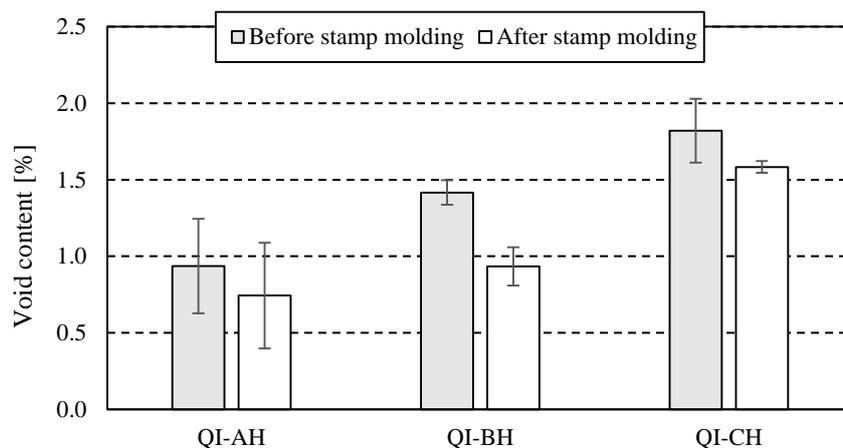


(c) : 350°C setting

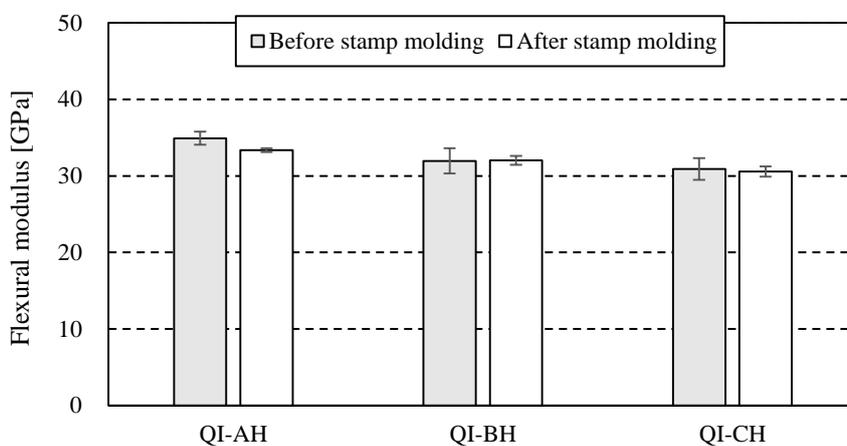
Fig.4.24 Temperature of CF/PP plates in far IR oven heater, as heated at three setting temperature.

4.4.3. スタンピング成形による影響

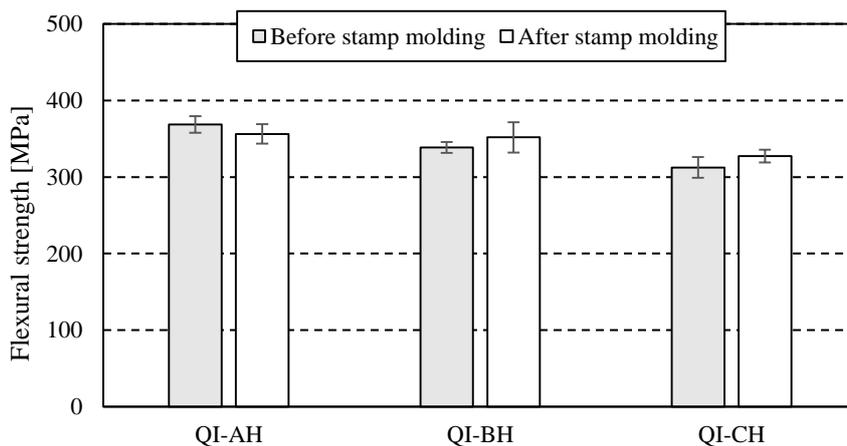
Fig.4.25 に UD75A、UD75B 及び UD75C を使用したコンソリデーション板 (QI-AH、QI-BH、QI-CH) 及びそれらの積層板をスタンピング成形した積層板のボイド率、曲げ弾性率及び曲げ強度を示す。スタンピング成形前の3種類のコンソリデーション板のボイド率及び曲げ特性を比較すると、第2章の結果と同様にボイド率が低い方が曲げ特性も高いことがわかる。Fig.4.26 の切断面写真からも材料中のボイドが減少していることが示すように3種類の積層板ともに10 MPaのスタンピング成形により多少ボイド率が低下したが、QI-BH と QI-CH は力学特性が上昇したものの、QI-AH はスタンピング成形により力学特性が低下した。これはスタンピング成形により多少繊維蛇行が発生したため QI-AH は力学特性が低下したと考えられる。一方で他の2種類 (QI-BH 及び QI-CH) は繊維蛇行の影響よりもボイド率が低下して力学特性が向上した効果の方が高かったと思われる。しかしながら、スタンピング成形により含浸性を上げ物性が向上する効果は小さく、セミプレグを利用して高い力学特性を得るには成形プロセスの他の箇所でも含浸をさせる必要があると言える。



(a)

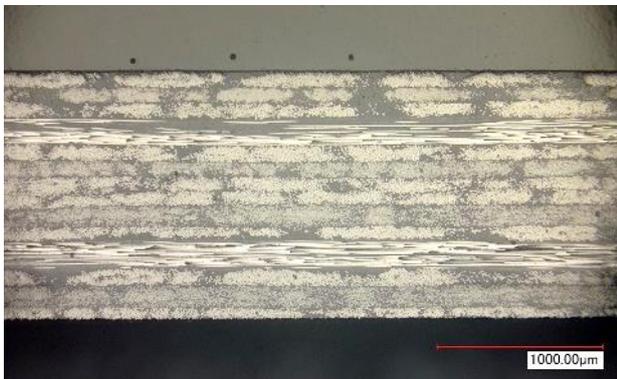


(b)

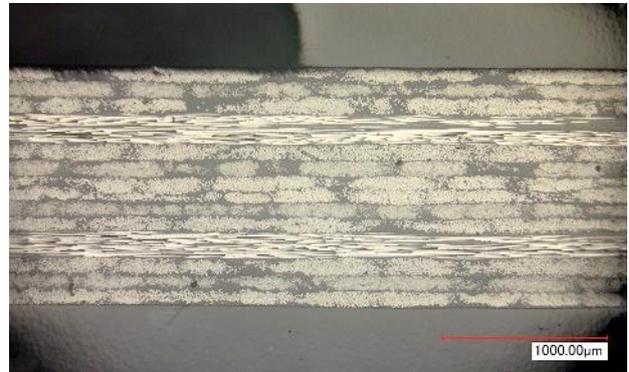


(c)

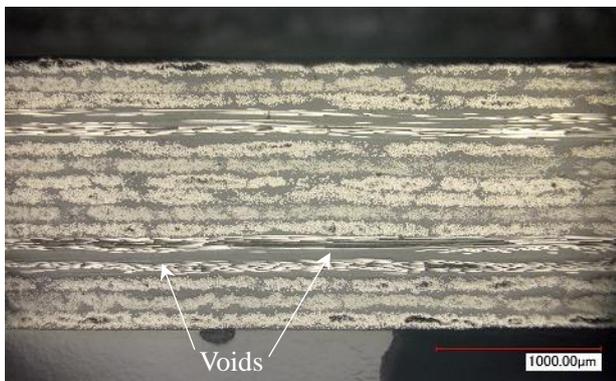
Fig.4.25 Void content (a), flexural modulus (a) and strength (b) of six quasi-isotropic composites before and after stamp molding.



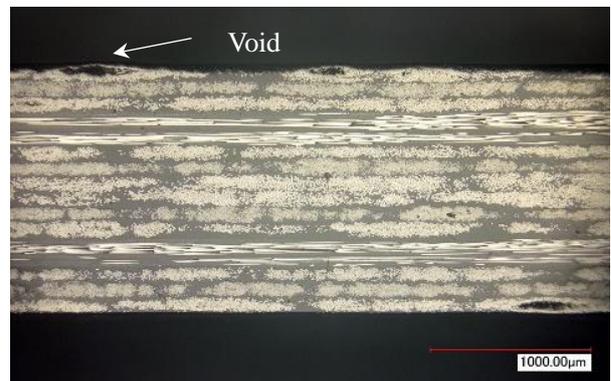
(a): QI-AH before stamp molding



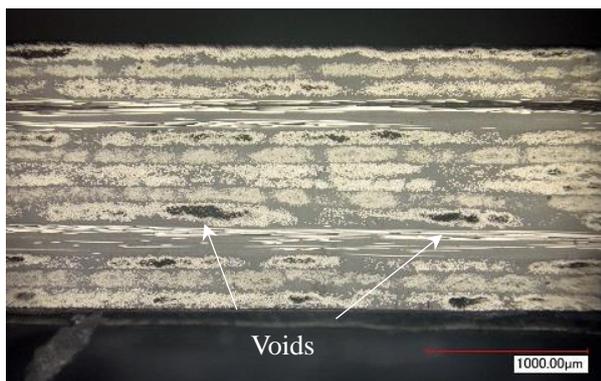
(b): QI-AH after stamp molding



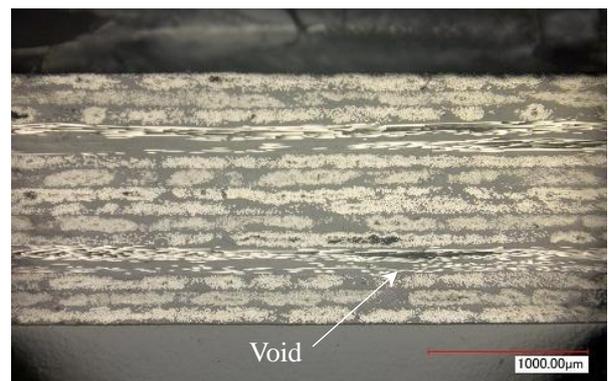
(c): QI-BH before stamp molding



(d): QI-BH after stamp molding



(e): QI-CH before stamp molding

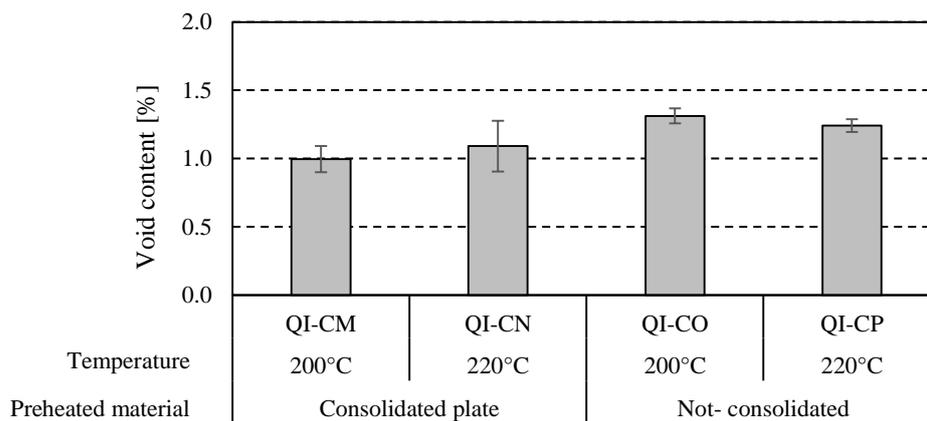


(f): QI-CH after stamp molding

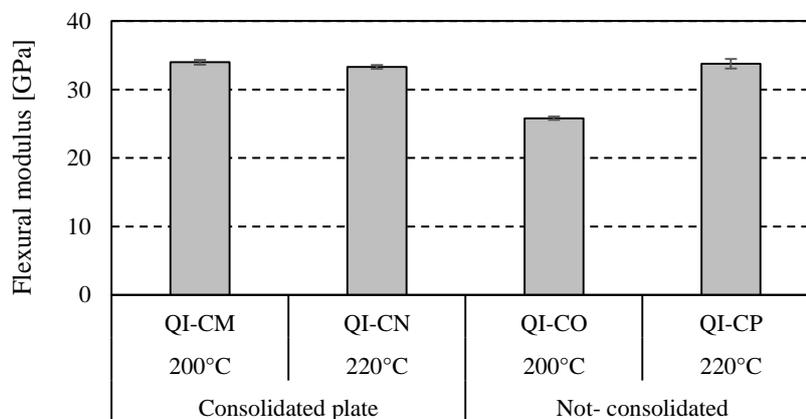
Fig.4.26 Microscope images of cross-section of six quasi-isotropic composites before and after stamp molding.

4.4.4. 真空プレス予備加熱成形に対するコンソリデーション効果

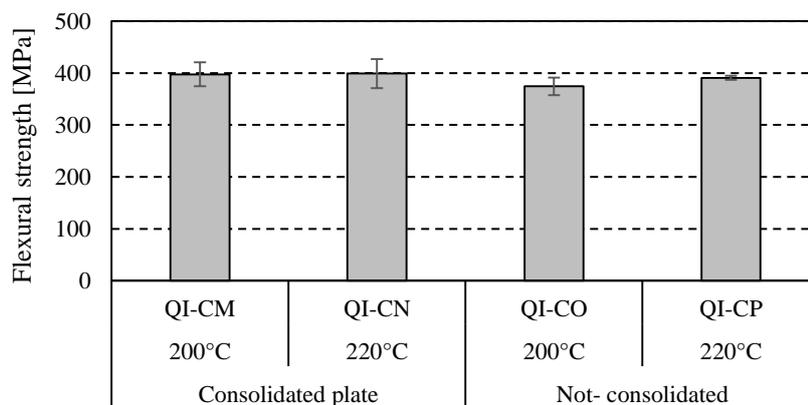
Fig.4.27 に真空プレスで予備加熱しスタンピング成形した積層板のボイド率、曲げ弾性率及び曲げ強度のグラフを示す。コンソリデーションした積層板 (QI-CH) を予備加熱する成形材料として使用した場合、真空プレスの設定温度が 200°C の成形板 (QI-CM) と 220°C の成形板 (QI-CN) でもほぼ同じ値を示し、特にボイド率は QI-CH のボイド率 1.8% から 1.0~1.1% まで低下した。一方、成形材料がコンソリデーションしていないプリプレグ積層体の場合は、220°C (QI-CP) の方が 200°C (QI-CO) よりもボイド率が低く力学特性も高い結果を示し、QI-CO はコンソリデーション板を成形した QI-CM と QI-CN と比較しても含浸が不十分であった。Fig.4.28 の QI-CO の切断面からも多少未含浸部分が散見される。この理由は真空プレスによる予備加熱の際にプリプレグ積層体は嵩高いため、熔融し始めるまでの時間が長くなることや、コンソリデーション板 QI-CH の方がセミプレグよりもボイド率が十分に低いことが挙げられる。



(a)



(b)



(c)

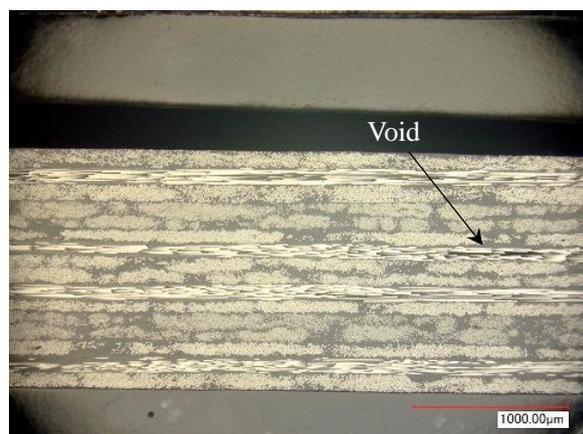
Fig.4.27 Void content (a), flexural modulus (b) and strength (c) of four quasi-isotropic composites preheated by vacuum press heater.



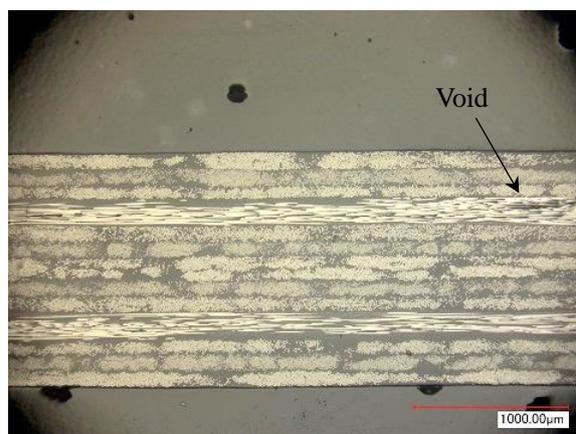
(a): QI-CM



(b): QI-CN



(c): QI-CO



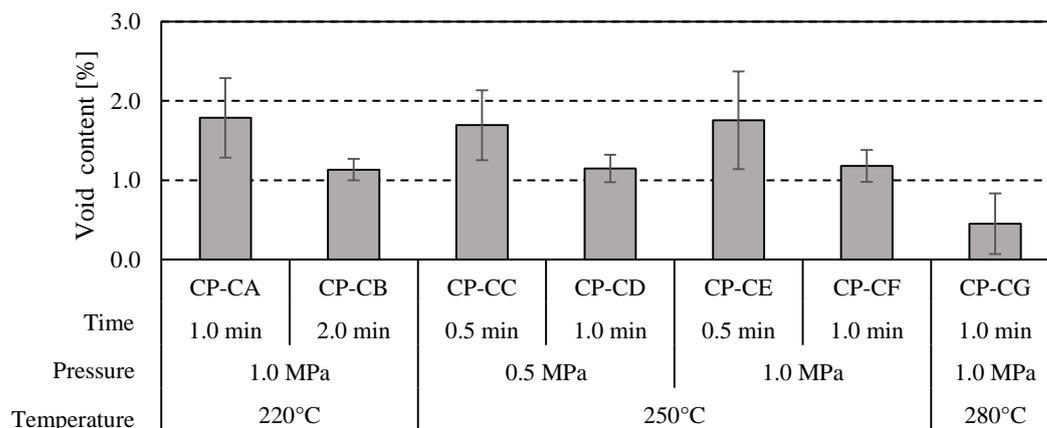
(d): QI-CP

Fig.4.28 Microscopy images of four quasi-isotropic composites preheated by vacuum press heater.

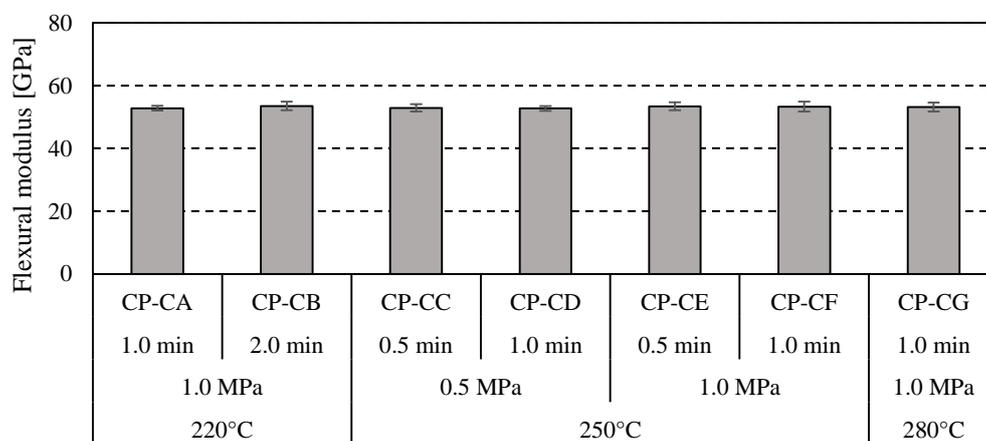
4.4.5. 真空プレス予備加熱成形の条件検討

Fig.4.29 にコンソリデーション前の UD75C 積層体を真空プレスで含浸させ、スタンピング成形した7種類の積層板のボイド率、曲げ弾性率及び曲げ強度を示す。Fig.4.29(a)を見ると7種類の積層板のボイド率の平均値は1%以内の差であったため、Fig.4.29(b)の曲げ弾性率はほぼ同じ程度であった。また Fig.4.29(a)を見ると真空プレスの圧力の効果はあまりなく、250°C、1 MPa、1分条件 (CP-CF) と 220°C、1 MPa、2分条件 (CP-CB) のボイド率がほぼ同じであったことから加熱温度を 220°C から 250°C に上げることで含浸時間が約半分となった。温度上昇によって樹脂を低粘度にする効果は大きく、更に 280°C に温度を上げボイド率を 1%未満に減少できた (CP-CG)。次に Fig.4.30 (a)にボイド率と予備加熱温度の関係と Fig.4.30(b)に曲げ強度とボイド率の関係を示す。Fig.4.30 (a)では設定温度と共にボイド率は低下し、Fig.4.30(b)ではボイド率の低い積層板が高い曲げ強度を示した。しかし、ボイド率が約 0.5%の CP-CG であっても第2章で検討したヒートアンドクール成形板の曲げ強度である約 600 MPa には及ばない結果となった。これはボイド率の影響の他に繊維蛇行や樹脂リッチ部分の存在が原因と考えられ、加熱条件等を適正にすることで解決できると思われる。Fig.4.31 に CP-CA、CP-CE、CP-CF 及び CP-CG の断面写真を示す。ボイド率の低い CP-CG と比較すると他の積層板の切断面にはボイドが散見される。

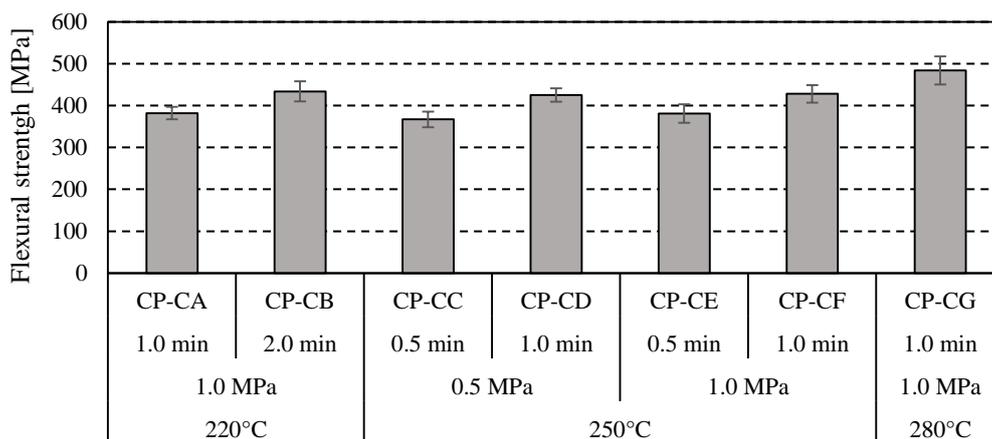
第4章 熱可塑性 CFRP の高効率成形プロセスの開発



(a)

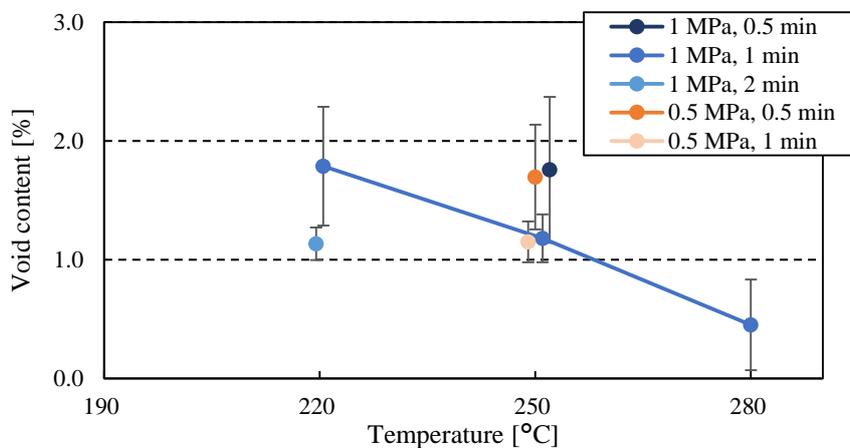


(b)

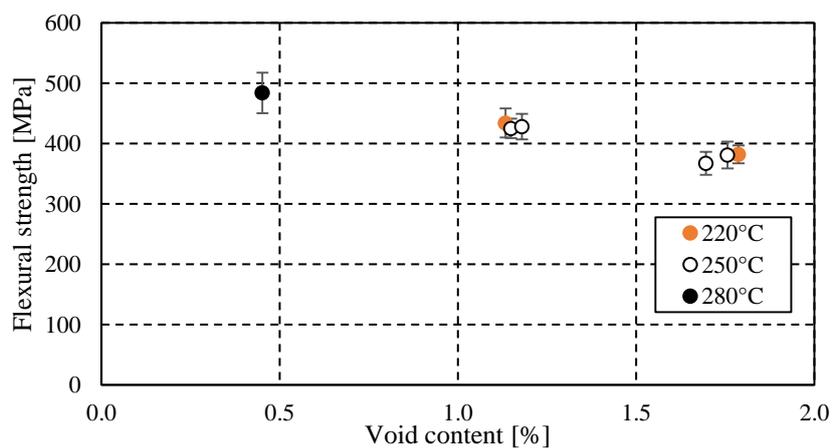


(c)

Fig.4.29 Void content (a), flexural modulus (b) and strength (c) of cross-ply composites by seven vacuum press heating conditions.



(a): Void content and preheating temperature



(b): Flexural strength and void content

Fig.4.30 Relationship between void content and preheating temperature (a) and between flexural strength and void content (b) of composite plates by vacuum press preheating.

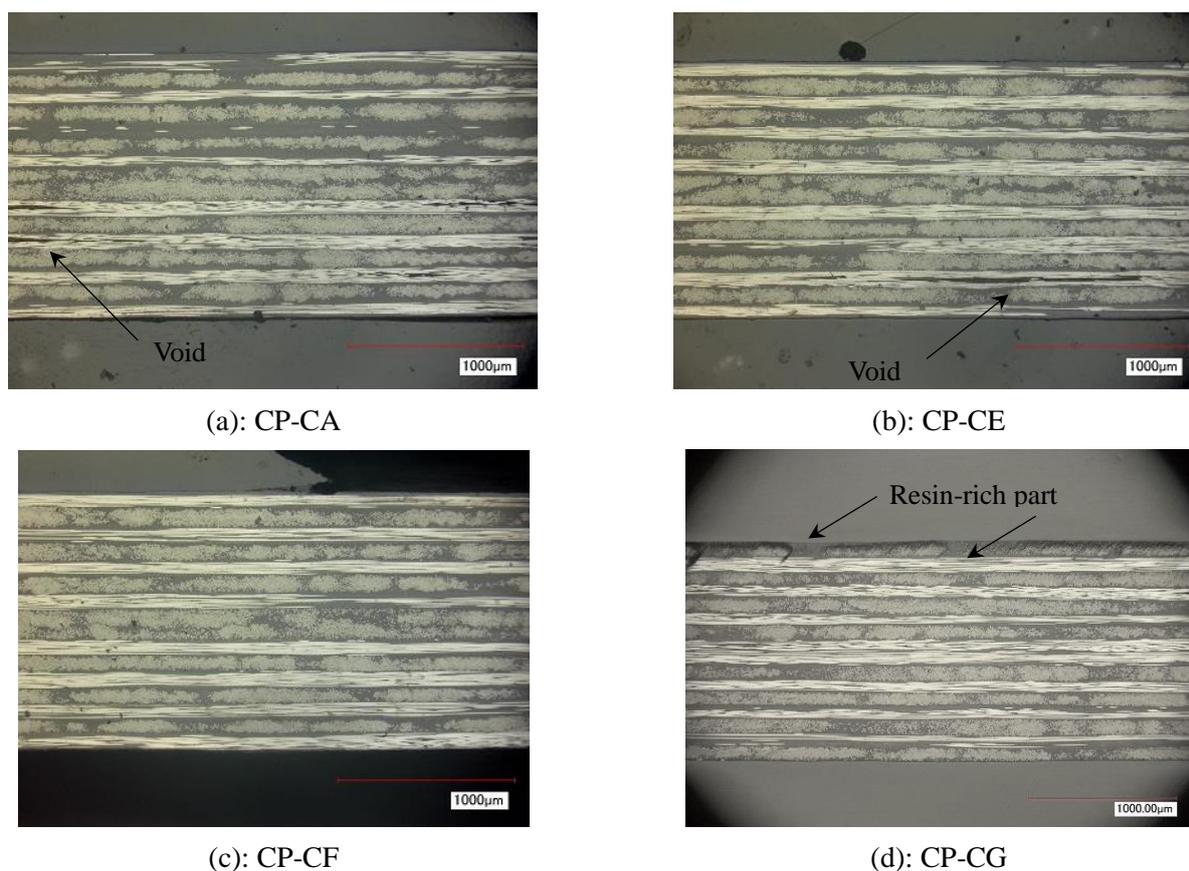
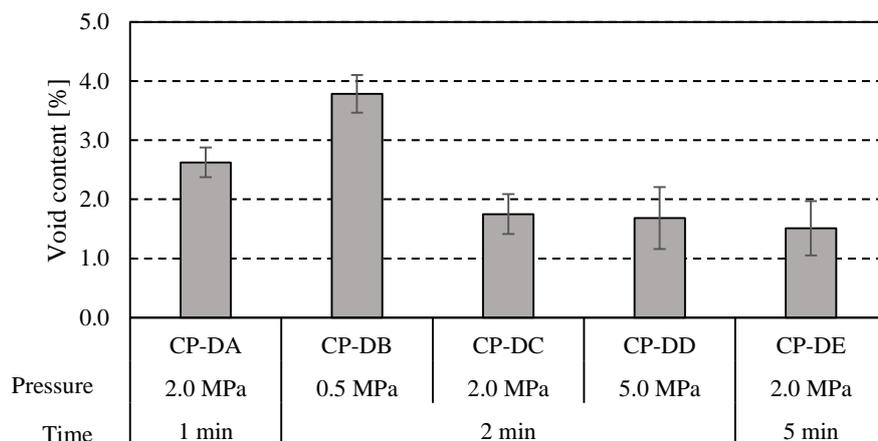


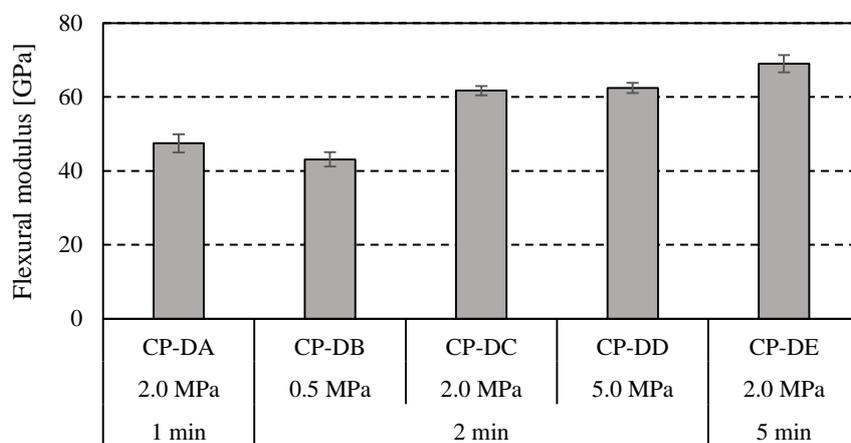
Fig.4.31 Microscope images of cross-ply composites by four vacuum press preheating.

4.4.6. 厚層セミプレグでの真空プレス予備加熱成形の条件検討

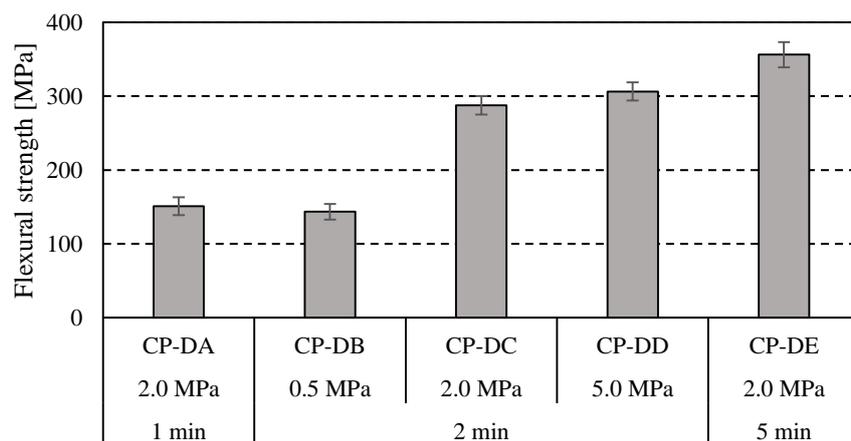
Fig.4.32 にセミプレグ UD200D を用いて真空プレスで予備加熱しスタンピング成形した直交積層板のボイド率、曲げ弾性率及び曲げ強度を示す。今までの検討結果と同様に圧力を上げ、時間を長くすることで FAW 200 g/m² という厚めのセミプレグであっても2分間でボイド率を2%弱までボイド率が減少した。Fig.4.33 に断面写真を示したが、まだ残存したボイドが散見される。高い力学特性が得られる1%未満のボイド率にするにはより高い温度条件が必要である。



(a)

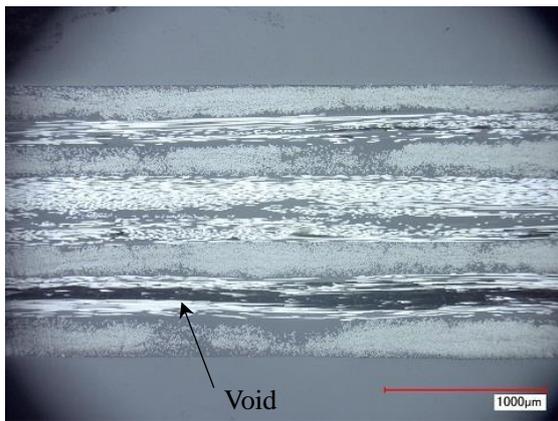


(b)

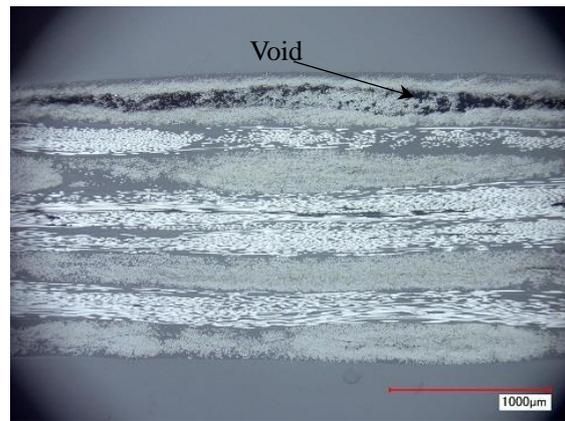


(c)

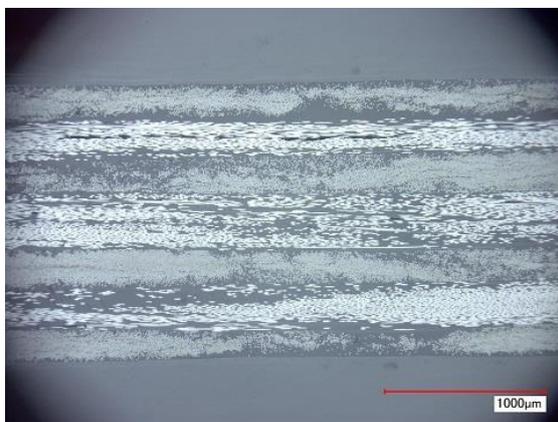
Fig.4.32 Void content (a), flexural modulus (b) and strength (c) of five cross-ply composites preheated by vacuum press heater.



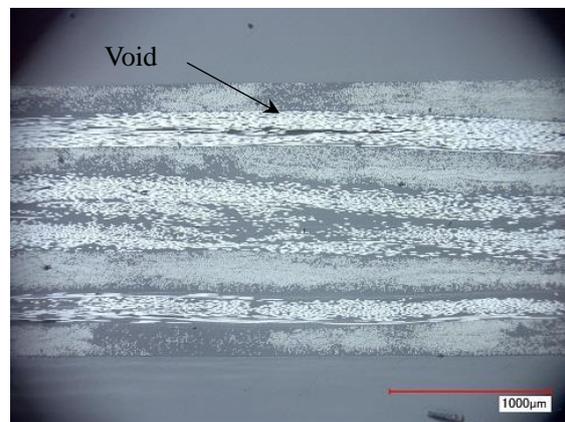
(a): CP-DA



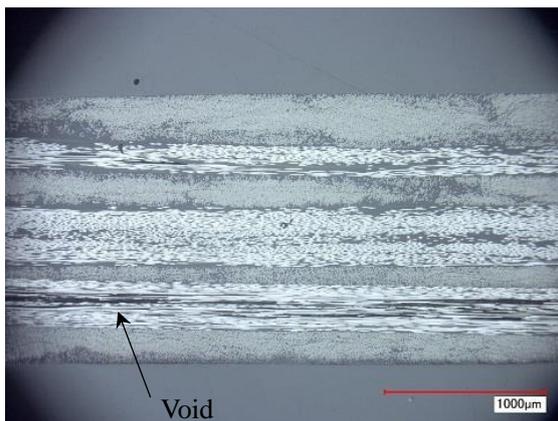
(b): CP-DB



(c): CP-DC



(d): CP-DD



(e): CP-DE

Fig.4.33 Microscope images of cross-ply composites of UD200D preheated by vacuum press heater.

4.5. 結言

本章では、熱可塑性 CFRP の従来のスタンピング成形プロセスに、現場含浸型プレヒーターとして真空プレスを用いた検討を行い、コストや力学特性の観点から工業的に適用可能な成形プロセスを提案した。

はじめに従来プロセスと提案プロセスの試算コスト比較から CFRTP 使用車（繊維含有率 45% の CFRP を 100 kg 使用）が 2,500 台/年（250 トン/年）以上の生産量であれば、真空プレスを使用する提案プロセスにコストの優位性があることを確認した。次に従来のスタンピング成形プロセスでは材料中のボイド率は減少しなかったが、真空プレスをプレヒーターとして使用し、セミプレグ積層体のコンソリデーションと同時に含浸を 1 分間行うことで、ボイド率が低く力学特性の高い積層板を得た。炭素繊維/ポリプロピレン系セミプレグ UD75C からボイド率 1% 未満の積層板を得るには、真空プレスで 280°C、1 MPa、1 分の加熱条件が必要となり、真空中ではポリプロピレンは 400°C 程度までは樹脂劣化が発生しないため、力学特性の十分な熱可塑性 CFRP 成形板が短時間で得られることを示した。

更に短時間で含浸性を向上させるには、真空プレスの条件に圧抜き（バンピング）等の条件を加え、加圧条件も一定圧ではなく徐々に加圧する条件等が考えられ、適正な条件を設定することで、更に厚いセミプレグシートを含浸できると想定される。また材料と加熱盤の間に耐熱シートを使用しているが、より薄い熱伝導に優れた耐熱シートを用いることで更に短時間で含浸が可能になると考えられる。

第 5 章 結論

本論文は、量産性の高い熱可塑性 CFRP を広く普及させるため、量産車への適用が期待されるポリプロピレンをマトリックス樹脂とした熱可塑性 CFRP を用い、含浸度すなわち成形後の残存ボイド率の視点から、力学特性、非破壊評価法、成形法に関して見いだされた新たな知見をまとめたものである。以下、各章で得られた主要な知見をまとめ、最後に本論文としての結論を述べる。

まず第 1 章では、鉄鋼材の代替となる軽量化素材として開発が進められているアルミニウム合金や熱硬化性 CFRP の技術開発状況をレビューすると共に、熱可塑性 CFRP とのコスト構造比較を行った。その結果、熱可塑性 CFRP においては、現在世界的に激しい開発競争が行われている炭素繊維の低コスト化と部材成形時間の短縮だけでは量産車の要求する部材コストの実現は困難であり、基材製造時や成形時の樹脂含浸コストの低減が不可欠であることが定量的に明らかとなった。すなわち、部材の性能を損なわないことを前提として、いかに効率良く樹脂含浸を行うかという本論文の動機と目標が明確になった。

第 2 章では成形後の熱可塑性 CFRP に残存するボイド率の許容値を明らかにするため、生産スピードを上げて作製したプリプレグ及びセミプレグからボイド率の異なる成形板を作製し、残存ボイド率と力学特性の関係を調査した。その結果、直交積層板の場合にはボイド率が 1% を超えると圧縮強度に起因する曲げ強度が約 6 割程度に急激に低下し、一方、繊維長 25 mm の CTT 板の場合の曲げ強度はボイド率の増加と共に徐々に低下した。これらの結果から CTT 板は直交積層板よりもボイドに対する力学特性挙動が鈍感であることなど、今後の基材設計や成形・CAE にかかわる重要な知見が得られると共に、熱可塑性 CFRP の性能を大きく損なわないボイド率の許容値は（繊維長や繊維配向形態に多少依存するものの）1% とすべきであることが明らかとなった。

第 3 章では、連続生産工程での非破壊検査に適用可能であり、ボイド率だけでなくその分布も測定可能な手法として、隔離する必要のない低エネルギー X 線の透過率による評価手法の提案と検証を行った。その結果、本検討の過程で新たに見いだされた材料の吸収係数と X 線透過率の非常に高い線形関係を用いることで、提案する X 線透過率法によるボイド率の評価結果は従来法によるものとの差が平均 0.43% と極めて良く一致した。つまり本手法は第 2 章で設定したボイド率 1% という許容値を複合材料の中間基材や成形体に対して非破壊かつ連続的に測定可能であることが示された。更に、本手法

第 5 章 結論

により計測された CTT 板のボイド率分布は、従来の水中での超音波探傷による撮影像と類似の分布図を示した。すなわち本手法により連続的に乾式・気中で材料中のボイド率及びその分布測定が可能となることから、工業的に極めて優位性のある非破壊検査法であると考えられる。

第 4 章では、熱可塑性 CFRP の含浸等の加工コストを低減する効率に優れた成形法として、従来のスタンピング成形プロセスに現場含浸型プレヒーターとして真空プレスを用いた検討を行い、コストや力学特性の観点から工業的に適用可能な成形プロセスを提案した。すなわち、まず従来プロセスと提案プロセスの試算コストを比較し、CFRTP 使用車（繊維含有率 45% の CFRP を 100 kg 使用）が 2,500 台/年（250 トン/年）以上の生産量であれば、真空プレスを使用する提案プロセスにコストの優位性があることを示した。一方、従来のスタンピング成形プロセスでは材料のボイド率は殆ど減少しないが、真空プレスをプレヒーターとして使用し、セミプレグ積層体のコンソリデーションと同時に含浸を行うことで、ボイド率が低く力学特性の高い積層板が得られることを示した。すなわち第 2 章で設定したボイド率 1% 以内を実現し、かつ従来プロセスよりも低コストとなるプロセスが実証できた。

以上、本論文では、第 1 章で設定した目的を実現すべく、熱可塑性 CFRP の力学特性に影響を及ぼさない許容ボイド率が 1% であることを明らかにし（第 2 章）、低エネルギー X 線により乾式で連続的にボイド率 1% を検出可能な非破壊検査手法（第 3 章）や、真空プレスを現場含浸型プレヒーターとして使用してボイド率 1% 以内を可能にする成形法（第 4 章）を新たに開発して、その有効性を示した。これらは既存の非破壊検査手法や成形プロセスよりも優位性があり、本論文の目的である熱可塑性 CFRP の製造過程における含浸等の加工費低減に大きく寄与すると考えられる。

補遺

補遺

補遺 A では第 3 章で述べた低エネルギー X 線によるポイド率測定に必要な真吸収係数を概算するため、ポイドの無い材料の吸収係数を測定し、その値を真吸収係数として CFRTP の吸収係数に関する検討を行った。まず黒鉛板と PP 板単体とそれらを重ねた複合板の吸収係数を測定し、次に黒鉛板と PP 板をそれぞれ透過率が等しい PET 板に厚さを換算し、PET の透過率-厚さ近似曲線から透過率及びその吸収係数を概算すると実測値と一致した。黒鉛板と PP 板の PET 厚さ換算係数は各元素の質量吸収係数と組成比から理論的に裏付けられた。この手法で予測した繊維含有率が既知の炭素繊維強化ポリプロピレン積層板の吸収係数は実測値と概ね一致した。本手法は複合材料の吸収係数の予測理論として有用であることを示した。

補遺 B では 3 種類の X 線管を用いてターゲット材及び管電圧が透過率及び吸収係数に与える影響を調査した。補遺 C ではタングステンターゲットから発生する X 線透過率と吸収係数を概算するために、仮想的な簡易 X 線スペクトルを用いた。補遺 D ではアルミニウムフィルターを通した X 線吸収係数の依存性を確認した。

最後に補遺 E では本論文で使用した装置一覧の写真を掲載した。

補遺 A 複合材料の X 線吸収係数に関する検討

A.1. 緒言

A.1.1. X 線とは[111]

Table A.1 Wave length of electromagnetic waves

	γ -ray	X-ray	UV	Visible light	IR	Microwave	Radio wave
Wave length [nm]	0.001~0.01	0.01~10	10~380	380~760	760~ 10^5	10^5 ~ 10^8	10^8 ~

Table A.1 に各種電磁波の波長範囲一覧を示す。これらの境界は各分野等によって多少の違いがあり明確に定められたものではないが、この中で X 線とは約 0.01~10 nm の波長を有する電磁波の一種である。X 線は JIS Z4001[112]に記載されている定義によると「原子核の核外部分から発生する電磁波、可視光線に比べて短い波長を持ち、特性 X 線と連続 X 線がある」と説明されている。Table A.1 を見ると、 γ 線と X 線は波長領域が異なる電磁波として区別されているが、厳密には発生機構の違いによる分類であり、

γ 線は原子核内から発生する電磁波であり、X 線は原子核外から発生する電磁波である。また、Table A.2 のように X 線の中でもエネルギー分布が 0.01~0.1 keV の範囲の X 線を超軟 X 線、0.1~10 keV の範囲を軟 X 線、100 keV~1 MeV を硬 X 線と呼ばれ大まかに区分されている。

Table A.2 Energy range of X-rays

	Ultrasoft X-ray	Soft X-ray	X-ray	Hard X-ray
Energy [keV]	0.01~0.1	0.1-10	10~100	100~1000

A.1.2. X 線の種類

X 線には Fig.A.1(a) のようにエネルギースペクトルの違いから連続 X 線と特性 X 線に分けられる。連続 X 線は大きな運動エネルギーを持った電子が原子核に衝突または原子核近傍を通過する時に、原子核からの強い電気力（クーロン場との相互作用）によって、電子はその速度を大きく減少する加速度が生じ、加速度の大きさの二乗に比例した強度の電磁波が法線方向に発生する。式(A.1)のように連続 X 線の強度 I は比例定数 k （約 $1.1 \times 10^{-9} \text{ kV}^{-1}$ ）、ターゲット原子番号 Z と X 線管の管電流 i とに比例し、管電圧 V の二乗に比例することが知られている。

$$I = k \times Z \times i \times V^2 \quad (\text{A.1})$$

一方で特性 X 線は Fig.A.1(b) のようにターゲット物質を構成する原子の軌道電子に、軌道電子の束縛エネルギー以上の電子や光子等を照射すると、軌道電子は核外に叩き出され、そこに空きができて外角軌道の電子が遷移する。その際に空いた箇所と遷移前の軌道のエネルギー準位（束縛エネルギー準位）の差が電子波として放出され、特性 X 線が発生する。原子の K 殻の空席が L 殻または M 殻からの電子で埋められる場合、その特性 X 線を K_{α} 線または K_{β} 線と表記し、L 殻の空席が M 殻、N 殻からの電子で埋められるとき、 L_{α} 線、 L_{β} 線と表記される。軌道電子のエネルギー準位はターゲット原子の原子番号により決まる固有の値であるので、原子番号が大きくなるに従って特性 X 線のエネルギーも大きくなる。

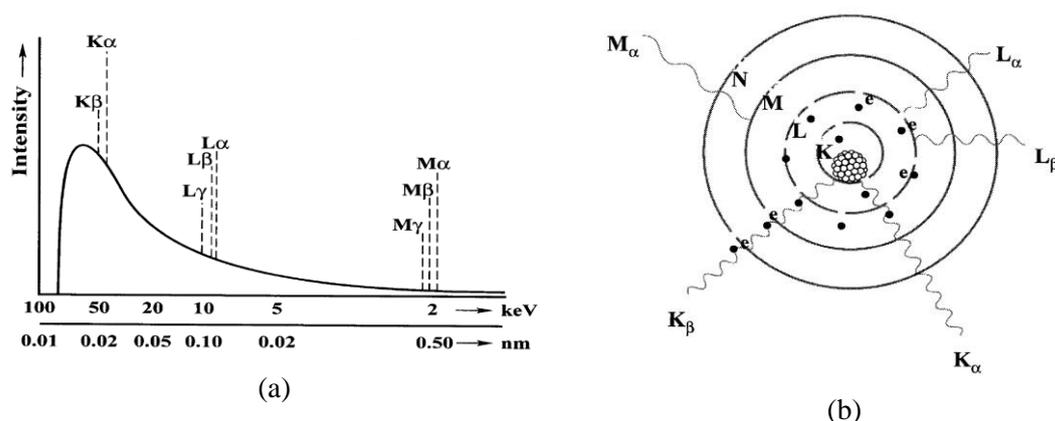


Fig.A.1 Comparison of continuous and characteristic X-ray (a) and schematics of characteristic X-ray generation[113].

A.1.3. X線の透過及び散乱現象

X線が物質を透過する場合、主にX線の吸収と散乱が発生して新たなX線や電子が放射される。その中でもX線の吸収によって、「光電効果」と「電子対生成」が発生し、散乱によって「弾性散乱（トムソン散乱、レーリー散乱）」と「非弾性散乱（コンプトン散乱）」が起こる。第3章で使用したX線はエネルギーが低いため吸収による光電効果が支配的であるが、通常のX線エネルギーでは、エネルギーが上がるに従いコンプトン散乱の寄与が増し、次第に電子対生成の割合も増加する。

弾性散乱とはX線光子が物質中の電子と弾性的に衝突し光子の運動方向が変わる現象である。散乱波と入射波が同じ波長を持ち、散乱前後で一定の位相関係で回折現象を起こすため、散乱前後でエネルギーの変化が起こらない。一方でFig. A.2のようにコンプトン散乱では波長が変化し位相が異なるので干渉は起こらないが、散乱前後でエネルギーが変化する。

光電効果とはX線光子が物質原子の原子核に近い軌道電子と衝突し、軌道外に光電子として放出させることである。光電効果を起こす確率は物質の原子番号の四から五乗に比例して起こるとされ、その理由からエネルギーの低い光子の遮蔽に鉛や原子番号が大きい物質が用いられている。電子対生成はエネルギーが1 MeV以上のX線光子が原子核と最内核軌道との間のクーロン場に入ると、光子が消滅し陽電子と陰電子の対が発生する現象であり、低エネルギーX線の場合は発生しないと考えられる。

これらの現象により、入射したX線は吸収や散乱の相互作用を受けて減弱するため、透過したX線は物質を透過し、その強度は指数関数的に減少するとされている。しかし太い線束のX線が物質に入射すると物質の別の箇所でも散乱したX線が測定場所に入射するため散乱したX線の影響が大きくなる場合もある。

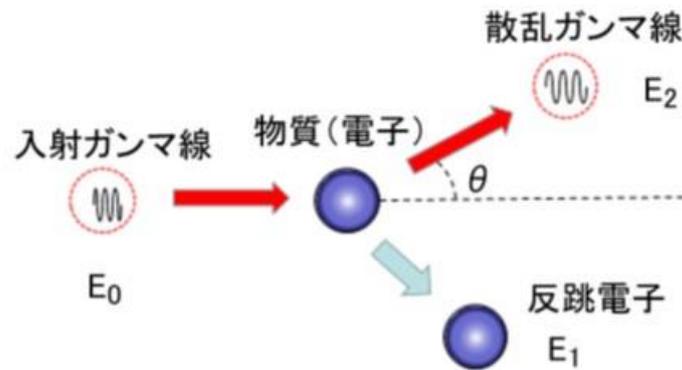


Fig.A.2 Schematic of Compton scattering [114].

A.1.4. X線発生の原理

X線を発生させるには、 $133\ \mu\text{Pa}$ (10^{-6}Torr) 以下の高真空にした Fig.A.3 のようなガラス管の中に封入した陰極フィラメントと陽極のターゲットの間に高電圧をかけ、陰極のフィラメントから熱電子を高速で陽極に衝突させると、熱電子の運動エネルギーの一部が陽極のターゲット原子と相互作用し X線が発生する。熱電子の発生量はフィラメントを加熱する電流により変化する。熱電子の流れる逆方向に電流が流れ、その平均値が管電流となる。管電流が上がると X線強度が増すが、最短波長（最大エネルギー）は変わらない。一方で管電圧を上げた場合には X線の線質が変わり高エネルギー X線の割合が高くなる。



Fig.A.3 X-ray tube [115].

陰極フィラメントは一般的にはタングステンの細線をコイル状に巻いたフィラメントが用いられている。その他にはタングステンと他の微量な金属（レニウム、トリウム）との合金を使用したものや、タングステンにモリブデンやグラファイト等を張り合わせたものが使用されている。また熱電子が管全体に広がらず、効率的に陽極に照射できる

のように、その周りはクロム鋼等の金属製の集束筒で覆われている。

X線管の陽極でのX線の発生効率 η は、式(A.1)で使用したX線の強さ I (k : 比例定数、約 $1.1 \times 10^{-9} \text{ kV}^{-1}$ 、 Z : ターゲット原子番号、 i : 管電流、 V : 管電圧) を供給エネルギー (iV) で割った値であることから、式(A.2)となる。

$$\eta = \frac{I}{i \times V} = k \times Z \times V \quad (\text{A.2})$$

式(A.2)から前章で用いた装置のタングステンターゲット ($Z=74$) で管電圧 15 kV とすると η は約0.1%となり、熱電子の運動エネルギーの99%以上が熱になることがわかる。そのため陽極のターゲットには融点が高く熱伝導性が良い金属(銅、モリブデン、銀、タングステン、クロム、鉄、コバルト、チタン等)が利用され、冷却管で常にターゲットを冷却する機構になっている。連続X線用ターゲットとしてタングステンが主に利用され、特性X線では他元素の K_{α} 線が利用される。特に長波長の低エネルギーX線が必要な時にはクロム、鉄、コバルト、チタンが利用される。特性X線を取り出すためにはターゲット材固有の一定以上の管電圧(励起電圧)が必要であり、モリブデンの場合は20 kV、タングステンの場合は70 kV以上の管電圧にする必要がある。陽極のターゲットはX線管軸の垂直面に対して約 20° の角度がついており、X線管からX線が外部に放出する箇所にはX線の強度が減弱させないため薄いベリリウムまたは雲母が使用されている。

A.1.5. X線発生装置の関連法令・規則

労働安全衛生法の電離放射線障害防止規則[116]により、X線発生装置により作業を行う場合には3か月で1.3 mSv(シーベルト)を超える実効線量であれば管理区域と設定する必要があるとされている。数値は3か月の積分量であり、法律上3か月は13週である。X線照射時の1cm線量当量率[mSv/h]とX線を発生した時間をかけた値になる。なお、第3章で使用したX線厚さ計は装置外部の1cm線量当量率が1 μ Sv/hになるように設計されている。これを1日8時間 \times 週5日使用した場合に13週間で0.52 mSvとなり、定められている1.3 mSvの半分以下であるため、管理区域の明示や放射線管理者の選任が不要な装置である。ただし平成13年の労働省労働基準局長から各都道府県労働局長宛への通達(基発253号)[117]により、1.3 mSv以下であってもX線厚さ計の装置内部には管理区域が存在するため、労働者の手などが誤って装置内部の管理区域に入った場合にX線照射が停止し、容易に解除できないインターロックが義務付けられている。

X線の作業者についても一定期間内の実効線量限度が規定されている。照射中の1 cm線量当量率を測定し、それに照射時間を乗じて一回当たりの1 cm線量当量を求め、照射時間を乗じて算出する測定にはサーベイメーターまたはフィルムバッジを用いる。実効線量の限度は5年間で100 mSv、1年間で50 mSv、1週間では1 mSv、女性は妊娠する可能性がないと診断された女性を除いて3か月間で5 mSv、妊娠中の女性であれば妊娠期間内で1 mSvが限度と定められている。

A.1.6. 複合板のX線透過率及び吸収係数の背景

第3章では材料のX線透過率や吸収係数を測定することで、材料中に含まれるボイド含有率を定量化できることを示し、その結果は一般的な密度法ボイド率と比較して1%以内の差であった。X線透過率により測定した真厚さ t_{true} は透過した材料の量に依存し、材料中に空気として存在するボイドや空隙により変化しない。一方でボイドを含む見かけ厚さ t_{app} はボイド量が増すにつれて、その厚さも増加するものである。式(A.3)のように、その2種類の測定による厚さの差を利用してボイド率を算出できる。式(A.4)において μ_{true} は材料中にボイドがない場合の吸収係数（真吸収係数）を示しており、真厚さ t_{true} を求めるためには真吸収係数 μ_{true} が必要である。よって材料の真吸収係数を把握することはX線透過率を用いたボイド率測定にとって非常に重要である。しかし、第3章では低エネルギーX線の透過率やその吸収係数に関しては理論的に議論されておらず、繊維含有率 V_f の影響も議論されていない。ボイド率がゼロである複合材料を作製し、それと比較するのみであった。低エネルギーX線は通常のX線とは異なる挙動を示すため、ボイドの無い様々な種類の材料を使用し、測定した吸収係数を真吸収係数とした。また異種材料を積み重ねて透過率及び吸収係数を測定し、複合材料の低エネルギーX線の透過率及び吸収係数に関する理論的な考察を行った。

$$V_{\text{void}} = \frac{t_{\text{app}} - t_{\text{true}}}{t_{\text{app}}} \quad (\text{A.3})$$

$$t_{\text{true}} = \frac{-\ln(T)}{\mu_{\text{true}}} \quad (\text{A.4})$$

A.2. 複合板の X 線透過率及び吸収係数

ボイドを含まない材料 A 及び材料 B の X 線吸収係数が μ_A 、 μ_B であり、厚さ t_A の材料 A と厚さ t_B の材料 B を重ねた時の複合板の X 線透過率 T_{A+B} を考え、複合材料の X 線透過率及び吸収係数を算出する。

はじめに、ある X 線スペクトルを透過した場合の厚さ h_A の材料 A と厚さ h_B の材料 B の透過率が同じであるとすると、式(A.5)となり式(A.6)が成立つ。

$$T = \exp(-\mu_A \times h_A) = \exp(-\mu_B \times h_B) \quad (\text{A.5})$$

$$\mu_A \times h_A = \mu_B \times h_B \quad (\text{A.6})$$

透過率が等しい厚さ h_A の材料 A と厚さ h_B の材料 B を重ねた複合板の透過率は、単一の材料 A の厚さ $2h_A$ の透過率として扱うことで複合板の透過率を計算できると考える。透過率が等しい厚さ h_A の材料 A と厚さ h_B の材料 B の厚さ比を $\gamma_{A/B}$ として計算すると式(A.7)になり、その値は吸収係数比の逆数となる。

$$\gamma_{A/B} = \frac{h_A}{h_B} = \frac{\mu_B}{\mu_A} \quad (\text{A.7})$$

次に厚さ t_A の材料 A と厚さ t_B の材料 B を重ねた場合、材料 A に相当する合計厚さは $t_A + \gamma_{A/B} \times t_B$ となるので、複合透過率 T_{A+B} は式(A.8)の関係式になる。

$$T_{A+B} = \exp\left\{-\mu_A \times (t_A + \gamma_{A/B} \times t_B)\right\} \quad (\text{A.8})$$

それ故、複合吸収係数は μ_{A+B} は式(A.9)で表すことができる。

$$\mu_{A+B} = \frac{-\ln(T_{A+B})}{t_A + t_B} = \frac{\mu_A \times (t_A + \gamma_{A/B} \times t_B)}{t_A + t_B} \quad (\text{A.9})$$

A.3. 実験

A.3.1. 供試体

第2章から第4章で使用した炭素繊維（三菱レイヨン社製 TR50S）を強化繊維、無水マレイン酸変性ポリプロピレンをマトリックス樹脂とした、一方向性プリプレグシート UD75A を8層、16層及び24層の3種類の疑似等方に積層し、オートクレーブ成形したCF/PP積層板を使用した。その積層板を幅25 mm×長さ100 mmに切り出しCF/PP積層板の試験片を作製した。次に炭素繊維の仮想板状物として約1 mm及び2 mm厚さの2種類の黒鉛板（アズワン 等方性黒鉛製品 CIP-□50-1, 2）、4種類の厚さのポリプロピレン（PP）板（共栄樹脂社製 ディアライト PX-2A）、6種類の厚さのPET板（ミスミ社製 PYA-100-25-1, 2, 3, 4 PYSH-100-25-0.5, 1.5）を準備した。試験片本数や試験片寸法等の詳細データを Table A.3 に示す。

Table A.3 Thickness or lamination of sample.

Sample	Thickness, lamination	Width and length of specimen	Number of specimen
CF/PP Plate	[45°/0°/-45°/90°] _s , [45°/0°/-45°/90°] _{s2} , [45°/0°/-45°/90°] _{s3}	25 mm × 100 mm	3
Graphite Plate	1, 2 mm thickness	50 mm × 50 mm	2
PP Plate	1, 2, 3, 4 mm thickness	25 mm × 100 mm	3
PET Plate	0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4 mm thickness	25 mm × 100 mm	3

A.3.2. X線透過率及び吸収係数の測定

X線厚さ計（ヒューテック社製 AccureX Jr.、Fig.E.）を用い CF/PP 積層板、PP 板、PET 板の約 25 mm 幅の中心部分の X 線透過率を 1 mm 毎に移動しながら試験片長の約 100 mm 測定し、その平均値を試験片全体の X 線透過率とした。黒鉛板については幅が約 50 mm、長さが 50 mm であるため、試験片の右半分および左半分の中心部分の透過率をそれぞれ測定し、その平均値を試験片の X 線透過率とした。X 線厚さ計の X 線管はタングステンターゲットの管電圧 15 kV であり、この X 線管からは 2~15 keV の連続的なエネルギー分布を持つ連続 X 線が発生する。また、試験片の厚さは X 線透過率を測定した線上を 5 mm 間隔にマイクロメーター（ミットヨ社製 MDC-MX）で測定し、その平均値を試験片の厚さとした。以降は式 (A.4) を用いて算出した吸収係数の値を真吸収係数として扱う。黒鉛板は 1 mm 板及び 2mm 板を重ねて 3 mm 板とし、また 2 mm 板を二枚重ねて 4 mm 板として透過率を測定した。単一材の X 線透過率だけでなく、複数の板を重ね合わせた X 線透過率及び吸収係数も測定した。

A.3.3. 密度及び炭素繊維重量分率測定

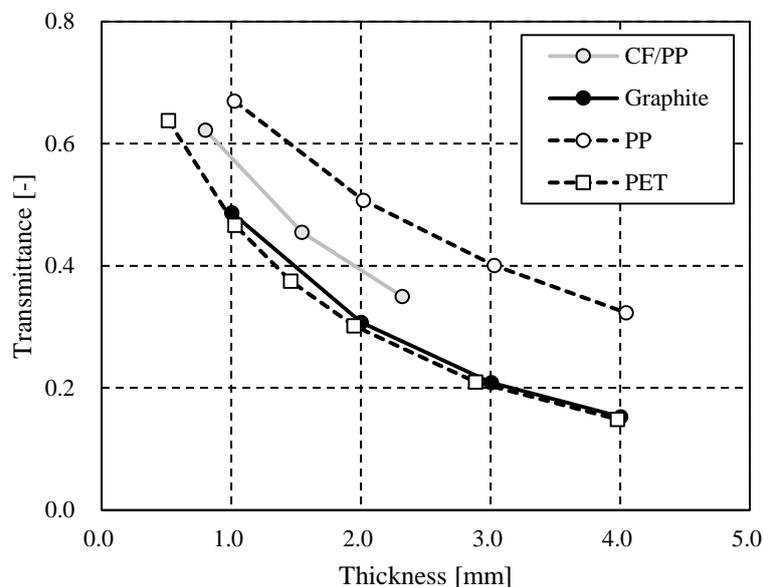
第 2 章と同様に電子密度計を用いて、水媒置換による各板の密度測定を行った。CF/PP 積層板の炭素繊維重量分率 W_f は第 2 章のように電気炉（Hata Electric Mfg 社製、Elepot）を用いて、500°C の窒素雰囲気下で 30 分間、樹脂を焼き飛ばした。残留した炭素繊維の重量を測定し、焼き飛ばし前後のサンプルの重量比を計算し、 W_f を算出した。

A.4. 結果と考察

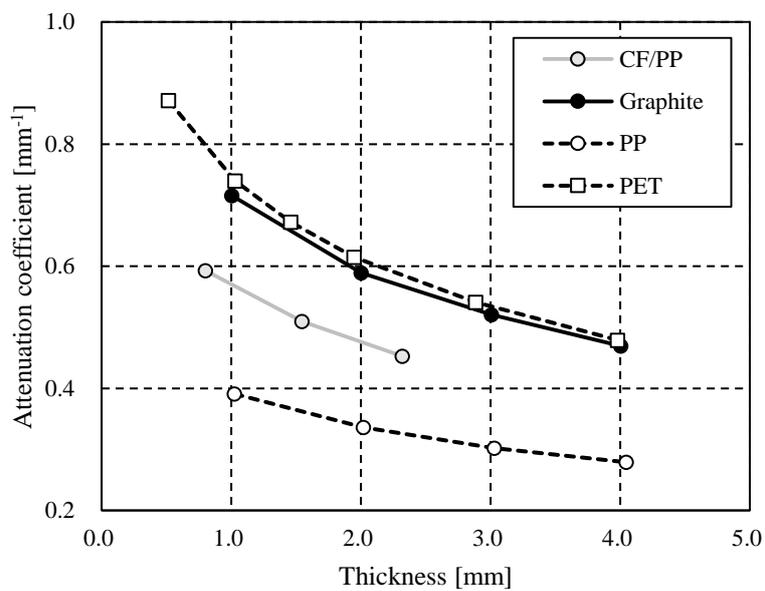
A.4.1. 単一板の X 線透過率及び吸収係数の測定

CF/PP 積層板、黒鉛板、PP 板及び PET 板の X 線透過率を Fig.A.4(a)に示す。以降のグラフについて試験片間のバラツキは変動係数 1%以内であったため、エラーバーは表示しない。全ての材料において、X 線透過率は厚さの増加に伴い低下した。また式(A.4)を用いて計算した吸収係数を Fig. A.4(b)に示す。通常の X 線では理論的に吸収係数は材料固有の一定値のはずであるが、第 3 章の CF/PP 積層板の場合と同様に、他の材料でも厚さの増加に伴い吸収係数が低下する結果であった。

次に第 3 章と同様に吸収係数が一定ではないことを、厚さ依存性ではなく透過率の依存性として考慮して、X 線透過率と吸収係数の関係を Fig. A.5 に示す。Fig.A.5 を見ると、CF/PP 積層板以外の他材料においても X 透過率と吸収係数には線形関係があることがわかる。図中の各材料における線形関係から得られる傾き α 、切片 β 及び相関係数 R^2 の一覧を Table A.4 に記すと、全ての材料の相関係数がほぼ 1 に近く、非常に高い線形関係が確認できた。



(a)



(b)

Fig.A.4 The relationship between X-ray transmittance (a), attenuation coefficient (b) and thickness of CF/PP, graphite, PP and PET plates.

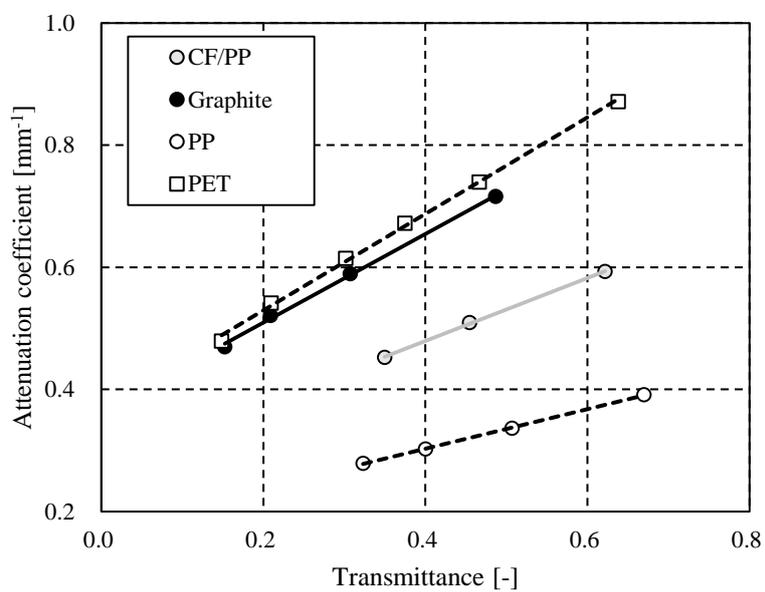


Fig.A.5 The relationship between X-ray attenuation coefficient and transmittance of CF/PP, graphite, PP and PET plates.

Table A.4 The parameters of α , β and R^2 of CF/PP, graphite, PP and PET plates in Fig. A.5

	α	β	R^2
CF/PP	0.514	0.274	0.999
Graphite	0.725	0.364	0.998
PP	0.324	0.173	0.999
PET	0.790	0.371	0.998

この X 線透過率と吸収係数の線形関係を仮定すると、吸収係数 μ は透過率 T についての線形関係からなる傾き α 、切片 β を用いて $\mu = \alpha \times T + \beta$ のように表すことができ、式 (A.4) は式 (A.10) と表される。一例として式 (A.10) に PET 板に関する値である $\alpha = 0.790$ 、 $\beta = 0.371$ を代入した式 (A.11) の PET 板の透過率 T_{PET} と厚さ t_{PET} の関係を Fig.A.6 に示す。関係式は非常に良く実験値と重なっており、この関係式を用いることでグラフ範囲内の厚さであれば、いかなる厚さの PET 板の透過率を概算できると言える。

$$t = \frac{-\ln(T)}{\alpha \times T + \beta} \quad (\text{A.10})$$

$$t_{\text{PET}} = \frac{-\ln(T_{\text{PET}})}{0.790 \times T_{\text{PET}} + 0.371} \quad (\text{A.11})$$

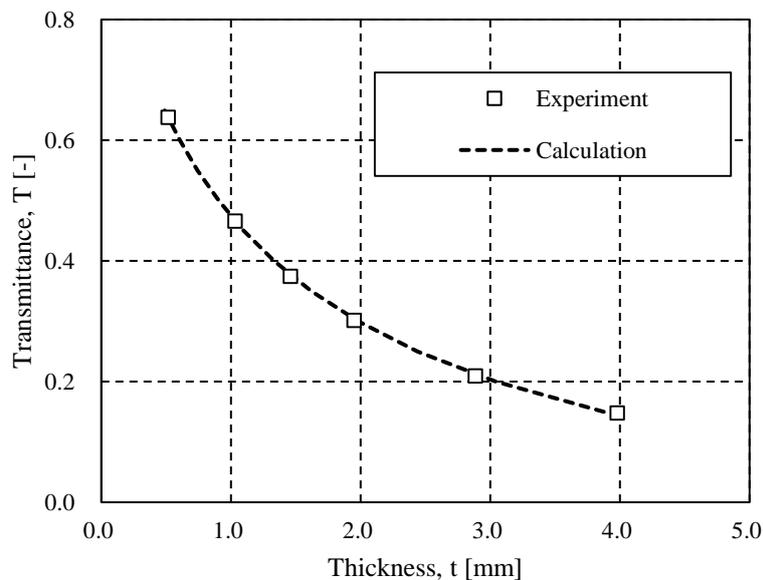


Fig.A.6 Experimental data and the calculated relationship between X-ray transmittance and thickness of PET plates plotted by equation (A.11).

A.4.2. 複合板の X 線透過率及び吸収係数の測定

透過率の吸収係数の線形関係を仮定し、材料 A、B を重ねた時の吸収係数をそれぞれの線形傾き α_A 、 α_B 、切片 β_A 、 β_B を用いると、式 (A.7) における $\gamma_{A/B}$ は透過率の関数として式(A.12)となる。

$$\gamma_{A/B} = \frac{\mu_B}{\mu_A} = \frac{\alpha_B \times T + \beta_B}{\alpha_A \times T + \beta_A} \quad (\text{A.12})$$

ここで換算する基準材料とする材料 A を PET 樹脂、材料 B を黒鉛板または PP 板とした場合の γ 値をそれぞれ $\gamma_{\text{PET/G}}$ 、 $\gamma_{\text{PET/PP}}$ とすると、透過率が 0~1 の場合において Fig.A.7 のようになる。PET 樹脂を換算する基準材料とした理由は、使用した厚さの種類が最も多く、PET の透過率-厚さの近似関係式である式(A.11)が最も信頼性が高いためである。

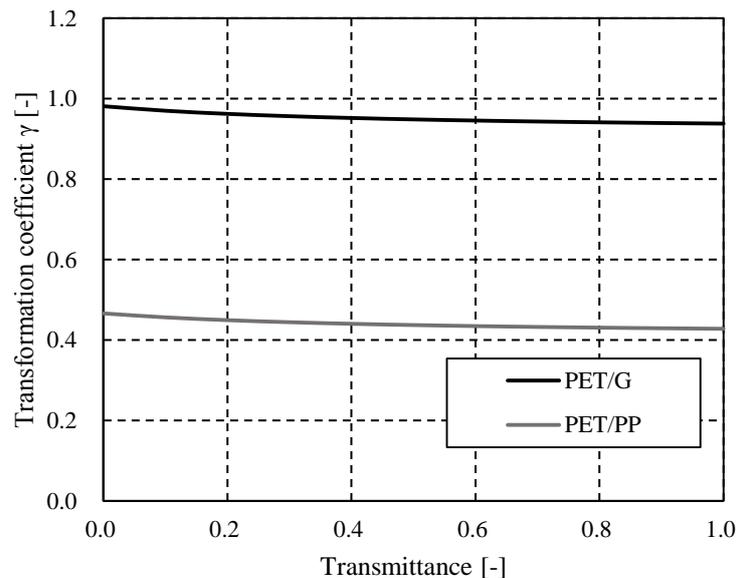


Fig.A.7 Relationship between the PET-transformation coefficient of graphite and PP plate and transmittance.

Fig.A.7 を見ると、PET 板と黒鉛板の $\gamma_{\text{PET/G}}$ 値は透過率により殆ど変化せず、同様に PP 板に関しても透過率によってほぼ変わらない値であった。そのため式(A.12)の値を透過率 0~1 中間の値である $T=0.5$ とした値を近似的に入力すると、それぞれの γ 値は $\gamma_{\text{PET/G}} = 0.95$ 、 $\gamma_{\text{PET/PP}} = 0.44$ となった。これは 1 mm 厚さの黒鉛板の透過率は、0.95 mm 厚さの PET 板と等しく、1 mm 厚さの PP 板の透過率は 0.44 mm 厚さの PET 板と等しいことを意味する。仮に 1 mm 厚さの黒鉛板と 1 mm 厚さの PP 板を重ねた場合の複合透過率は

それぞれを合計した 1.39 mm 厚さの PET 板の透過率と等しいと考えられる。

次に 1 mm 及び 2 mm 厚さの黒鉛板と 1、2、3 及び 4 mm 厚さの PP 板とをそれぞれ重ねた場合の複合透過率の概算過程と実測値を Table A.5 に示し、吸収係数を比較したグラフを Fig. A.8 に示す。本実験では試験片間のバラツキが非常に小さく、実測値は試験片 1 本の値を用いた。具体的には Table A.5 のように黒鉛板及び PP 板をそれぞれの γ 値を用いて透過率が等しい PET の厚さに換算し、それぞれを合計した総 PET 換算厚さを算出した。次に式(A.11)の PET 板の厚さと透過率の関係式を用いて複合透過率を算出し、式(A.10)を用いて複合透過率から複合吸収係数を算出した。サンプル名の一例として「G1/PP2」とは約 1 mm 厚さの黒鉛板と約 2 mm 厚さの PP 板を重ね合わせた系を意味しており、その他のサンプル名についても同様の記載方法である。Table A.8 を見ると、全ての系において概算した吸収係数は実測値とほぼ同じであり、その精度は平均約 98% であった。この結果から、異なる材料どうしを基準材料に換算し合計することで、複合板の吸収係数を概算できることがわかる。

Table A.5 Estimation of attenuation coefficients and experimental values of graphite and PP stacked plates.

Sample	G1/PP1	G1/PP2	G1/PP3	G1/PP4	G2/PP1	G2/PP2	G2/PP3	G2/PP4
Thickness of graphite [mm]								
Actual	1.01	1.01	1.01	1.01	2.00	2.00	2.00	2.00
PET transformed	0.95	0.95	0.95	0.95	1.90	1.90	1.90	1.90
Thickness of PP [mm]								
Actual	1.03	2.02	3.03	4.05	1.03	2.02	3.03	4.05
PET transformed	0.45	0.88	1.33	1.77	0.45	0.88	1.33	1.77
Total thickness [mm]								
Actual	2.04	3.03	4.04	5.06	3.03	4.02	5.03	6.05
PET transformed	1.40	1.84	2.28	2.72	2.35	2.78	3.22	3.67
Estimated transmittance [-]								
	0.39	0.32	0.27	0.22	0.26	0.22	0.19	0.16
Attenuation coefficient [mm^{-1}]								
Estimated	0.466	0.378	0.328	0.295	0.446	0.377	0.333	0.302
Experimental	0.471	0.383	0.334	0.303	0.456	0.384	0.340	0.306
Accuracy (Estimated/Experimental) [%]	99.0	98.5	98.1	97.6	98.0	98.1	97.8	98.6

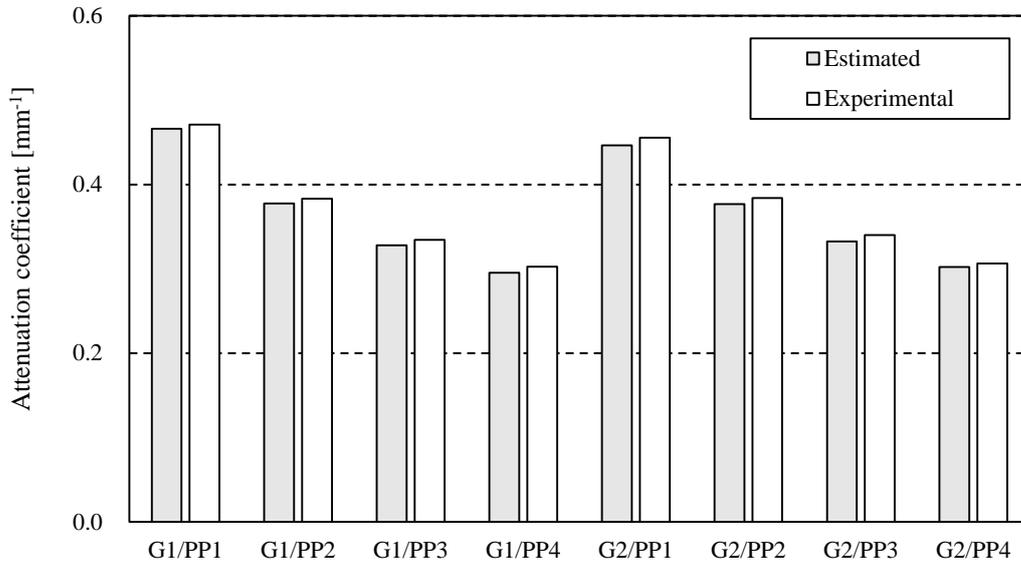


Fig.A.8 Comparison of the estimated and the experimental attenuation coefficient of stacked plates of graphite and polypropylene.

A.4.3. 複合板の X 線透過率及び吸収係数に関する考察

黒鉛板、PP 板及び PET 板の吸収係数について各材料を構成している原子組成から考察を行う。式(A.13)のように材料の吸収係数 μ (正式には線吸収係数、Linear attenuation coefficient) をその密度 ρ で除した値は質量吸収係数 m (Mass attenuation coefficient) と呼ばれる。また質量吸収係数は式(A.14)のように材料を構成する各元素の質量吸収係数 m_i と質量分率 w_i の合計で表され、吸収係数の概算には密度、各原子の質量吸収係数及び質量分率が必要である。式(A.15)において m_C 、 m_O 、 m_H は炭素、酸素及び水素原子の質量吸収係数であり、 w_C 、 w_O 、 w_H は炭素、酸素及び水素原子の質量分率である。

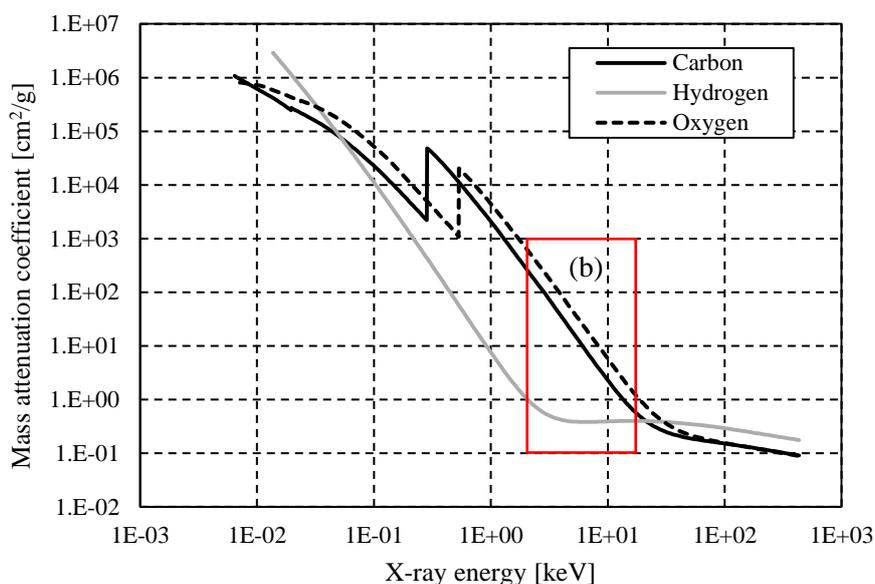
$$m = \frac{\mu}{\rho}, \quad \mu = \rho \times m \quad (\text{A.13})$$

$$m = \sum_i m_i w_i = (m_C w_C + m_O w_O + m_H w_H) \quad (\text{A.14})$$

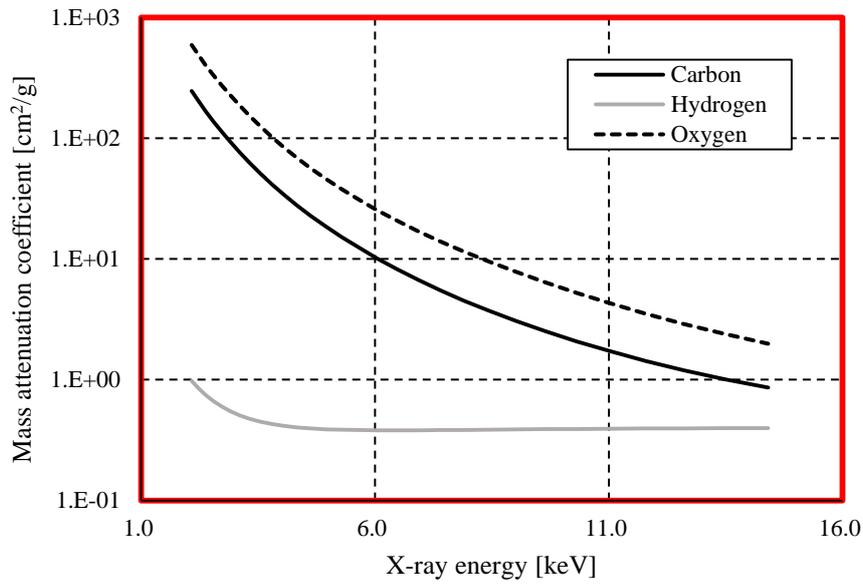
$$\mu = \rho \times (m_C w_C + m_O w_O + m_H w_H) \quad (\text{A.15})$$

水中置換法により黒鉛板及び PET 板の密度はそれぞれ 1.75、1.28 g/cm³ であった。一般的には黒鉛の密度は 2.25 g/cm³ 程度[118]、PET の密度は 1.4 g/cm³ 程度[119]であるが、本章で用いた黒鉛板は製法により密度が低く、また PET 板は透明性を出すためにグリコール変性した密度が低いグレードであったと考えられる。

各材料の質量分率について黒鉛板の組成はおおよそ炭素 100%として考慮できる。また、PP 及び PET は Fig.A.10 の化学構造のため、組成式はそれぞれ C₃H₆ 及び C₁₀H₈O₄ である。黒鉛板、PP 板及び PET 板については炭素原子、水素原子及び酸素原子について調査した。これら各原子の X 線エネルギーに対する質量吸収係数は NIST のデータベース[120]から調査が可能であり、各原子の質量吸収係数を Fig.A.9(a)に示す。低い X 線エネルギーの場合、質量吸収係数は非常に高く、3つの原子のうち最も原子量の大きい酸素原子が最も質量吸収係数が高く、最も原子量の小さい水素原子が質量吸収係数が低いことがわかる。上述の管電圧 15 kV タングステンターゲットから発生する X 線エネルギーは約 2~15 keV の範囲のため、その範囲の質量吸収係数を示したグラフが Fig.A.9(b)である。

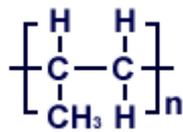


(a): X-ray energy range from 0.001 to 1000 keV

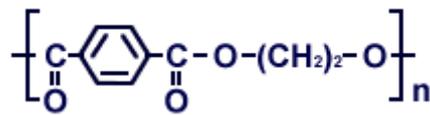


(b): X-ray energy range from 2 to 15 keV

Fig.A.9 Relationship between mass attenuation coefficient of carbon, hydrogen and oxygen atom and X-ray energy [70].



(a)



(b)

Fig.A.10 Structural formula of polypropylene (a) and polyethyleneterephthalate (b).

Table A.6 The density and the mass fraction of carbon, hydrogen and oxygen atom in graphite, PP and PET plates.

	Density [g/cm ³]	Molecular formula	w _C [%]	w _H [%]	w _O [%]
Graphite	1.75	C	100		
PP	0.91	[C ₃ H ₆] _n	85.7	14.3	
PET	1.28	[C ₁₀ H ₈ O ₄] _n	62.5	4.2	33.3

黒鉛板、PP板及びPET板の密度及び各元素の重量分率を Table A.6 に示す。これらの値を式(A.15)に使用すると、X線エネルギーが 2~15 keV の範囲での黒鉛板、PP板及びPET板の吸収係数と X線エネルギーの関係は Fig.A.11 になる。Fig.A.11 を見ると黒鉛板とPET板は若干 PETの方が高い値であるが、ほぼ同じ吸収係数曲線であり、PP板は他の二つよりも低い吸収係数曲線であった。式(A.4)を用いて厚さ 1 mm の黒鉛板、PP板、PET板に加えて、0.5 mm 厚さの PET板の透過率曲線を計算したグラフを Fig.A.12 に示す。PP板は他の二つの材料と比較して吸収係数が低いため、相対的に高い透過率を示し、0.5 mm 厚さの PET板と透過率曲線が近い結果であった。次に 1 mm 厚さの黒鉛板及びPP板の透過率曲線に対して、曲線が一致するように PET板の厚さを変えフィッティングすると、1 mm 厚さの黒鉛板は 0.93 mm 厚さの PET板、1 mm 厚さの PP板の場合は 0.42 mm 厚さの PET板と透過率曲線が最も近い結果となった。これは上述の $\gamma_{PET/G}$ 、 $\gamma_{PET/PP}$ とほぼ等しい値であり、これらの値の理由を組成式から理論的に説明できると言える。1 mm 厚さの黒鉛板と 0.93 mm 厚さの PET板の透過率曲線がほぼ等しいということは、エネルギー範囲が 2~15 keV のいかなる X線スペクトルが透過した場合でも二つの材料の透過率は等しいことを示している。

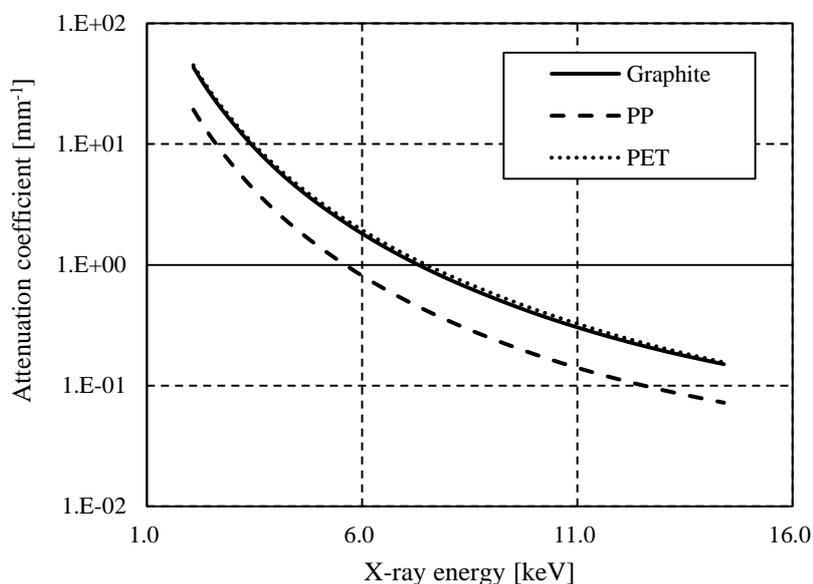


Fig.A.11 Estimated relationship between X-ray attenuation coefficient and X-ray energy of graphite, PP and PET plate.

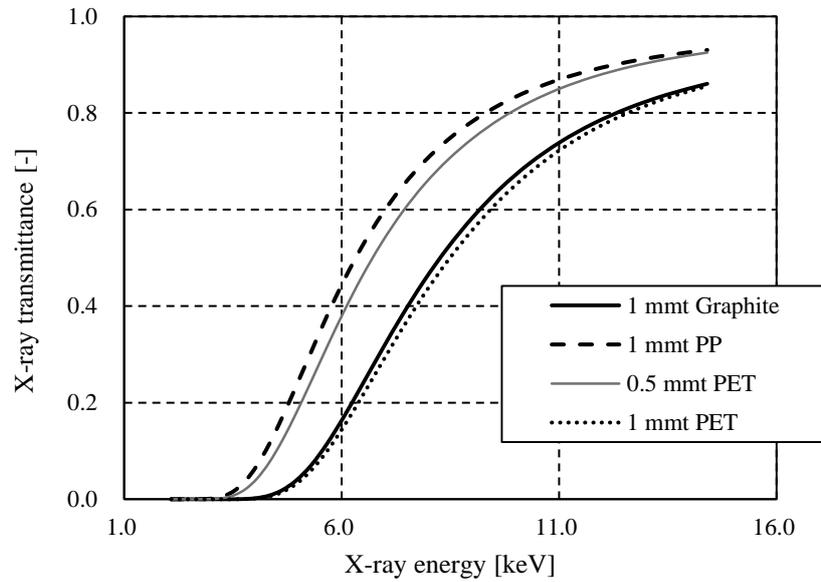


Fig.A.12 Estimated relationship between X-ray transmittance and X-ray energy of graphite, PP and PET plate.

A.4.4. CFRP への応用

A.4.2.で黒鉛板と PP 板を重ねた板を透過率の等しい PET 板に厚さを換算し吸収係数を概算した。この計算手法を CFRP にも応用するには、炭素繊維と黒鉛は密度が異なるため、密度による補正が必要である。元素構成が同じであれば、式(A.16)のように X 線の質量吸収係数 m_C は等しいので、黒鉛及び炭素繊維の吸収係数を μ_G 、 μ_{CF} 、密度を ρ_G 、 ρ_{CF} とすると式(A.17)のように、炭素繊維の吸収係数は黒鉛の吸収係数に密度比を掛けた値になる。また γ 値も同様に式(A.18)のように炭素繊維と黒鉛の密度比を掛けた値になる。本研究で使用した炭素繊維の密度 1.82 g/cm^3 [121]を用いると、炭素繊維と PET の $\gamma_{PET/CF}$ は 0.99 となった。

$$\mu_G = \rho_G \times m_C, \quad \mu_{CF} = \rho_{CF} \times m_C \quad (\text{A.16})$$

$$\mu_{CF} = \frac{\rho_{CF}}{\rho_G} \times \mu_G \quad (\text{A.17})$$

$$\gamma_{\text{PET/CF}} = \frac{\mu_{\text{CF}}}{\mu_{\text{PET}}} = \frac{\rho_{\text{CF}}}{\rho_{\text{G}}} \times \frac{\mu_{\text{G}}}{\mu_{\text{PET}}} = \frac{\rho_{\text{CF}}}{\rho_{\text{G}}} \times \gamma_{\text{PET/G}} \quad (\text{A.18})$$

CF/PP 積層板の吸収係数を予測するため、炭素繊維の体積分率 V_f を測定した。焼き飛ばし法による炭素繊維重量分率と水中置換法による密度から計算できる炭素繊維の体積分率 V_f は 43.2%、ポイド率は -0.2% であった。これは積層板の含浸が完全になされていることを示している。上述の黒鉛板と PP 板を積み重ねた場合と同様に、CF/PP 積層板 8 層、16 層及び 24 層の実測厚さ及び V_f から、炭素繊維分の厚さと PP の厚さに分解し、それぞれを透過率の等しい PET 板に厚さを換算して吸収係数を概算する過程を Table A.7 に示した。吸収係数の概算値と実測値を比較したグラフが Fig.A.13 である。吸収係数の計算値は CF/PP 積層体共に実測値とほぼ同じ値を示しており、その精度は黒鉛板及び PP 板の積層板の場合と同程度の 98% 程度であった。この結果から材料厚さ及び炭素繊維含有率 V_f が既知の複合材料の真吸収係数を概算できることを示した。

Table A.7 Estimation of X-ray attenuation coefficients and experimental values of 8, 16, 24 plies CF/PP composites.

Sample	8 plies	16 plies	24 plies
Total thickness [mm]			
Actual	0.80	1.55	2.32
PET-transformed	0.54	1.04	1.57
Estimated transmittance [-]			
	0.63	0.46	0.36
Attenuation coefficient [mm^{-1}]			
Estimated	0.584	0.497	0.442
Experimental	0.593	0.510	0.452
Accuracy (Estimated / Experimental) [%]	98.5	97.6	97.6

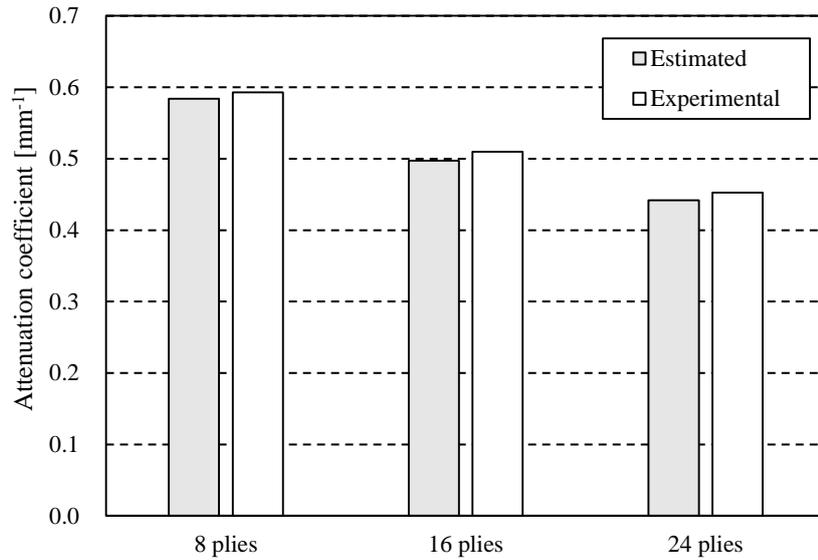


Fig.A.13 Comparison of the estimated and the experimental attenuation coefficient of CF/PP plates made of 8, 16 and 24 plies.

以上の検討から、繊維含有率 V_f 、複合材料の厚さ t_{CFRP} 、及びボイド率 V_{void} が既知な炭素繊維複合材料の吸収係数 μ_{CFRP} は、PET を透過率と厚さを換算する基準物質として用いた場合に以下の手順で求めることができる。

- PET の吸収係数と透過率の線形パラメータ α_{PET} 及び β_{PET} から式(A.19)により総 PET 厚さ σ_{PET} へ換算する。
- 式(A.19)で求めた σ_{PET} から PET の透過率-厚さの関係式(A.20) (式(A.11)の用語を修正した式) により、CFRP の透過率 T_{CFRP} を求める。
- CFRP の透過率 T_{CFRP} と複合材料の厚さ t_{CFRP} から式(A.21)により、複合材料の吸収係数 μ_{CFRP} を概算する。

$$\sigma_{PET} = \{\gamma_{PET/CF} \times V_f + \gamma_{PET/r} \times (1 - V_f - V_{void})\} \times t_{CFRP} \quad (A.19)$$

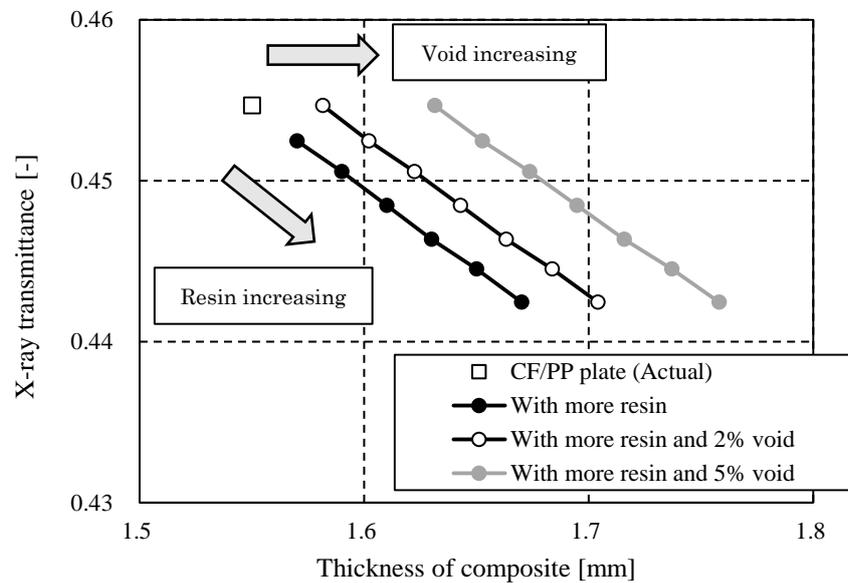
$$\sigma_{PET} = \frac{-\ln(T_{CFRP})}{\alpha_{PET} \times T_{CFRP} + \beta_{PET}} \quad (A.20)$$

$$\mu_{\text{CFRP}} = \frac{-\ln(T_{\text{CFRP}})}{t_{\text{CFRP}}} \quad (\text{A.21})$$

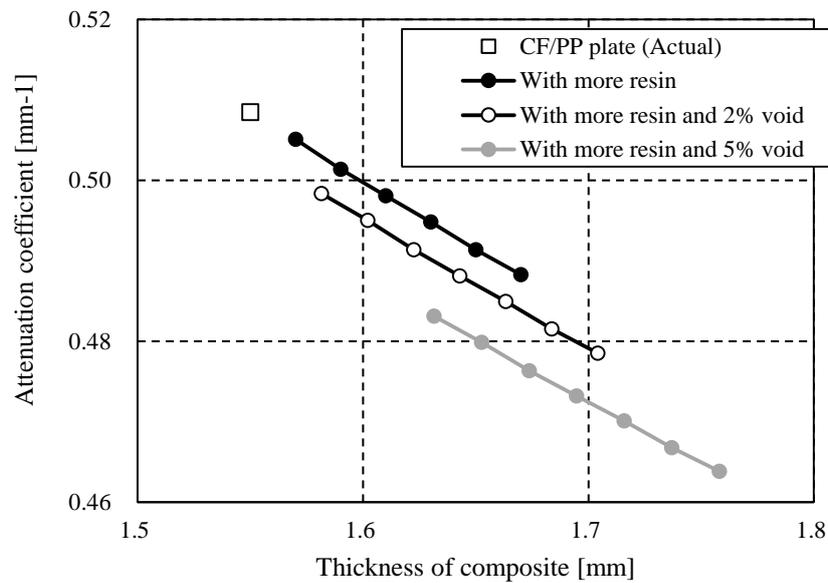
一般的に CFRP の中間材料や成形加工品を製造する際に、炭素繊維の仕込み量が増減することは殆ど無く、樹脂量やボイドの増加によって狙いの厚さより変動する場合が多い。そこで上述の 16 層 CF/PP 積層板の実測値を用いて、以下の場合の透過率と吸収係数を式(A.19)～(A.21)を用いて概算し、その結果を Fig.A.14 に示す。

- ・ PP 樹脂層の厚さを 0.02 mm ずつ増加し、0.12 mm まで増加した場合
- ・ 樹脂層の増加に加えて、ボイド率が 2% 及び 5% になり厚さが増加した場合

Fig.A.14(a) はボイドにより厚さが増加した場合は透過率が変化せず、樹脂増加により厚さが増加の場合には透過率が低下することを示している。また、材料中の炭素繊維量が変わらない場合、複合材料の厚さ及び透過率または吸収係数を測定すれば、厚さが増加した原因をボイドによる増加分と樹脂による増加分に分離できることを示している。



(a)



(b)

Fig.A.14 The relationship between X-ray transmittance (a), attenuation coefficient (b) and thickness of 16 plies CF/PP composite with increased thickness by resins, 2% and 5% voids.

A.5. 結言

複合材料のボイド率測定のために、材料の X 線真吸収係数が必要であり、ボイドの無い材料の吸収係数を真吸収係数として以下の様々な検討を行った。

- ・ CF/PP 積層板以外の材料にも低エネルギー X 線の吸収係数には通常の X 線とは異なり、厚さが増すにつれ吸収係数が低下するという厚さ依存性があった。使用した全ての材料に、X 線透過率と吸収係数は非常に高い線形関係があった。
- ・ 黒鉛板及び PP 板を透過率が等しい PET 板として換算すると、1 mm 厚さの黒鉛板の透過率は 0.95 mm 厚さの PET 板と等しく、一方で 1 mm 厚さの PP 板の透過率は 0.44 mm 厚さの PET 板と等しく、これは各材料を構成する元素それぞれの質量吸収係数とその組成比から算出することで、非常に近い値が得られた。
- ・ 黒鉛板を炭素繊維の板状物と仮定し密度補正することで、炭素繊維複合材料の真吸収係数を精度良く予測できた。更には炭素繊維複合材料の厚さと透過率または吸収係数を測定することにより、炭素繊維量が変わらないと仮定すると厚さが増加した要因をボイド増加分と樹脂増加分に分離することができる。

補遺 B : X 線管のターゲット材及び管電圧が透過率及び吸収係数に与える影響

B.1. 緒言

X 線厚さ計を構成する X 線管のターゲット材や管電圧を変えたものを使用して、X 線透過率や吸収係数にどのような影響を与えるか調査した。

B.2. 供試体及び実験方法

補遺 A に記載した 3 種類の厚さの CF/PP 積層板及び 4 種類の厚さの PET 板に対して、3 種類の X 線管を使用して X 線透過率及び吸収係数を測定した。Table B.1 に X 線管の仕様一覧を記し、Fig B.1 に文献から引用した X 線のエネルギースペクトル[122]を示す。タングステンターゲットから発生する X 線はエネルギーが広範囲に渡る連続 X 線であり、一方でチタンターゲットから発生する X 線は殆どが特性 X 線で構成されている。しかし、低エネルギー X 線のエネルギースペクトルは空気によって減衰するため、Fig.B.1 のスペクトルがそのまま材料に透過しているとは限らない。

Table B.1 Specifications of the soft X-ray tubes.

Target material	Target voltage	Mean energy of X-ray	Type of X-ray spectrum
W (Tungsten)	15 [kV]	10.0 [keV]	Continuous X-rays
W (Tungsten)	9.5 [kV]	6.0 [keV]	Continuous X-rays
Ti (Titanium)	9.5 [kV]	4.5 [keV]	Characteristic X-rays

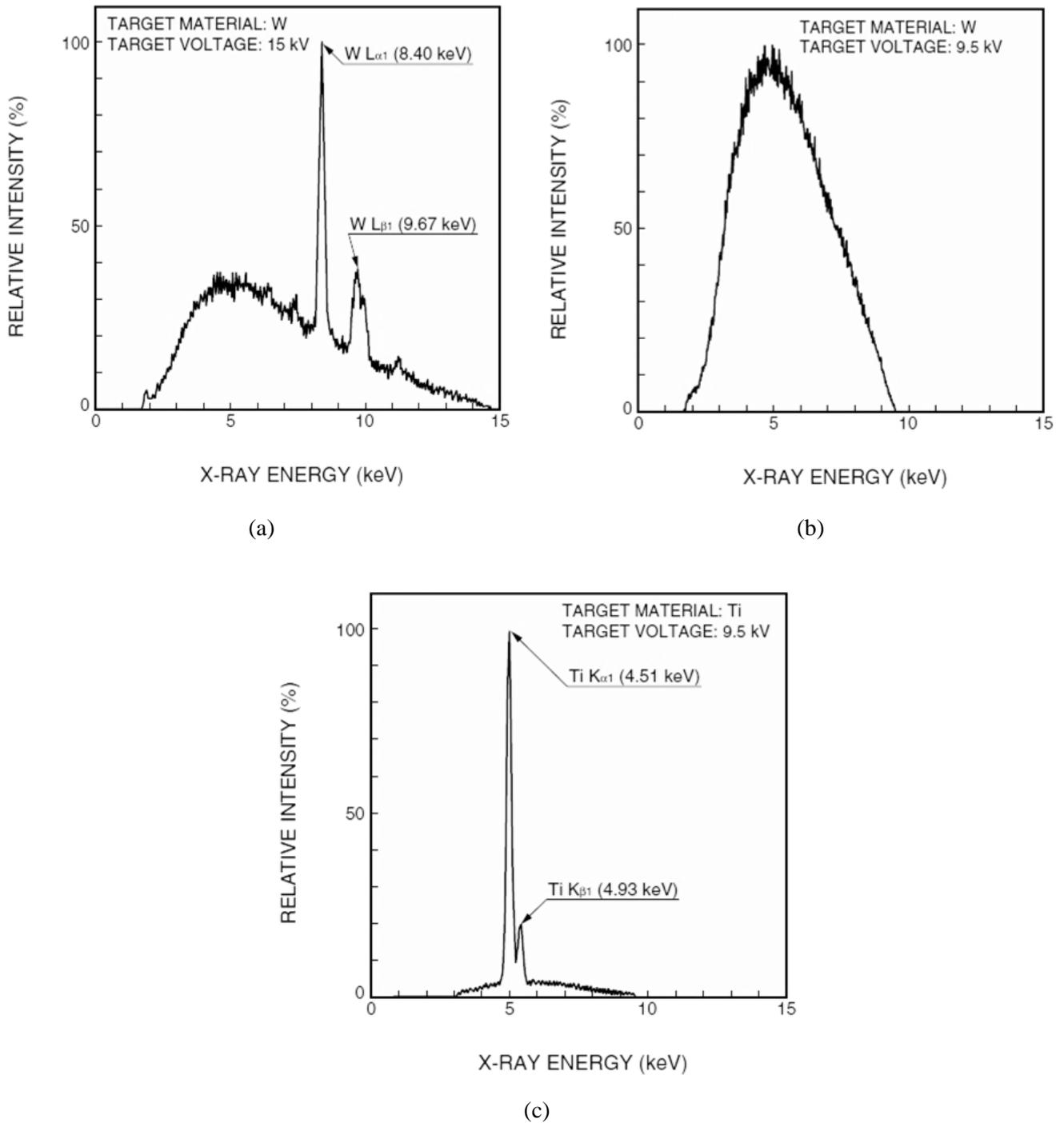


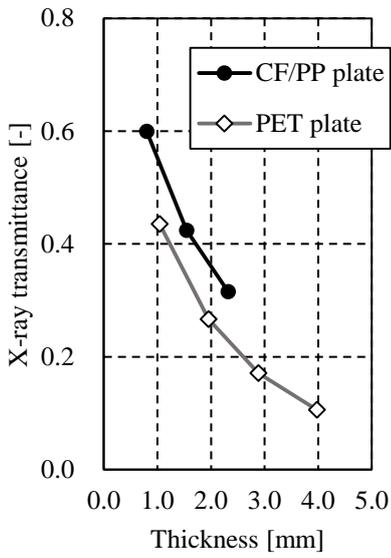
Fig.B.1 X-ray spectrum of three kinds of low-energy X-ray tube [122].

B.3. 結果と考察

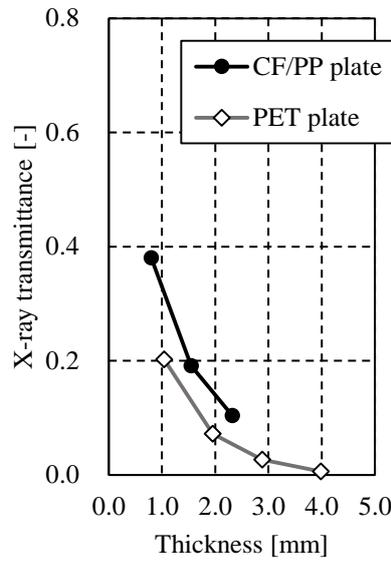
Fig.B.2 は Table B.1 の 3 種類の X 線管を用いた CF/PP 積層板及び PET 板の透過率と厚さの関係を示した図である。これらを比較すると CF/PP 積層板、PET 板ともに管電圧 15kV のタングステンターゲットが最も透過率が高く、管電圧 9.5kV のチタンターゲットが最も透過率が低い結果であった。これは Fig.B.1 の X 線スペクトル形状から、15kV のタングステンターゲットから発生する高エネルギー X 線の割合が高いためと考えられる。管電圧 9.5kV、タングステンターゲットの場合、厚さ 4 mm の PET 板で透過率が 1%程度となり、管電圧 9.5 kV、チタンターゲットの場合は厚さ 3 mm 以上の PET 板で透過率が 1%を下回った。

Fig.B.3 は各板の吸収係数と厚さの関係を示したグラフである。全体的には上述の結果と同じように厚さの増加に伴い、吸収係数は減少する傾向を示した。Fig.B.3(b)の管電圧 9.5kV、タングステンターゲットの場合は、厚さ 4 mm の PET 板は厚さ 3 mm の PET 板よりも高い吸収係数を示したが、これは厚さ 4 mm の PET 板は非常に透過率が 1%程度と低く大きな測定誤差を含んでいることが原因と思われる。同様の理由で管電圧 9.5 kV、チタンターゲットの場合、厚さ 3 mm 以上の PET 板で透過率が 1%未満であるため、厚さ 3 mm の PET 板は厚さ 2mm の PET 板よりも高い吸収係数を示したと考えられる。

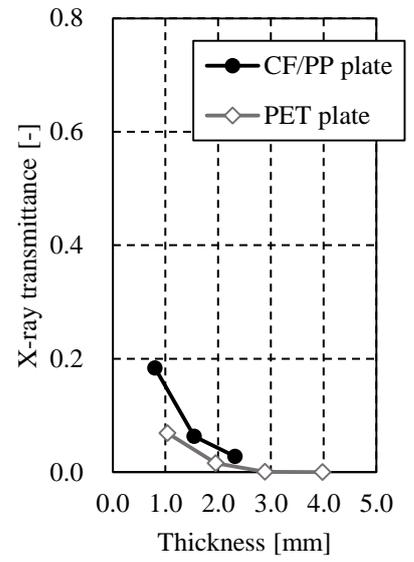
各板の X 線透過率と吸収係数の関係を示した図が Fig.B.4 である。各板の X 線透過率と吸収係数の線形関係から得られる傾き α 、切片 β 、相関係数 R^2 を Table B.2 に示す。透過率が低く誤差を含むデータを除くと、X 線管の種類に関わらず X 線透過率と吸収係数の間には高い線形関係があり、低エネルギー X 線特有の現象であると言える。



(a): W target, 15 kV

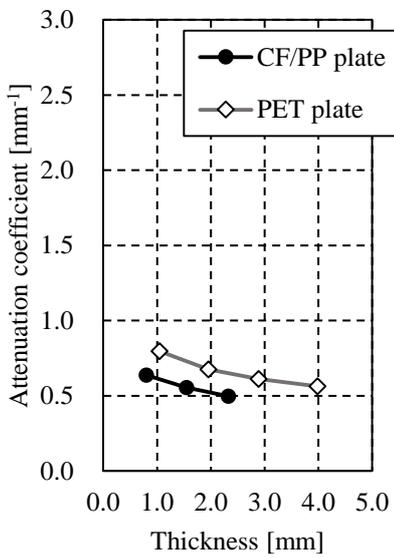


(b): W target, 9.5 kV

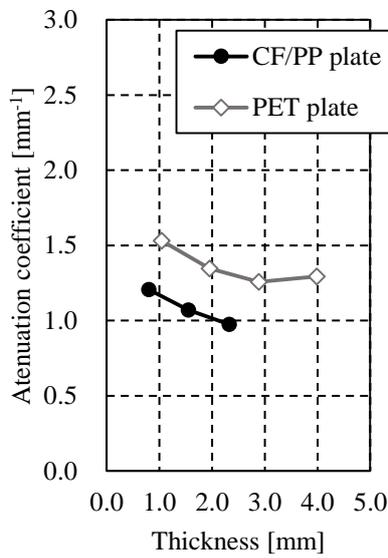


(c): Ti target, 9.5 kV

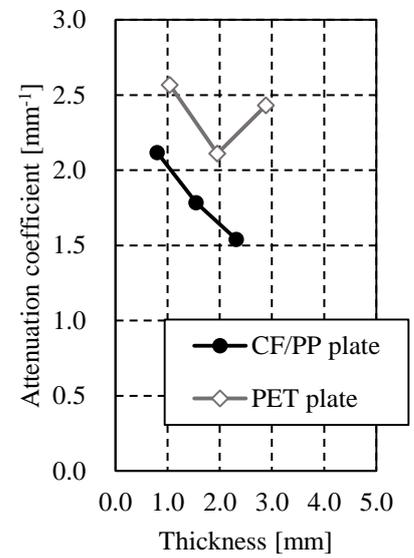
Fig.B.2 X-ray transmittance of CF/PP plates and PET plates using three kinds of X-ray tubes.



(a): W target, 15 kV

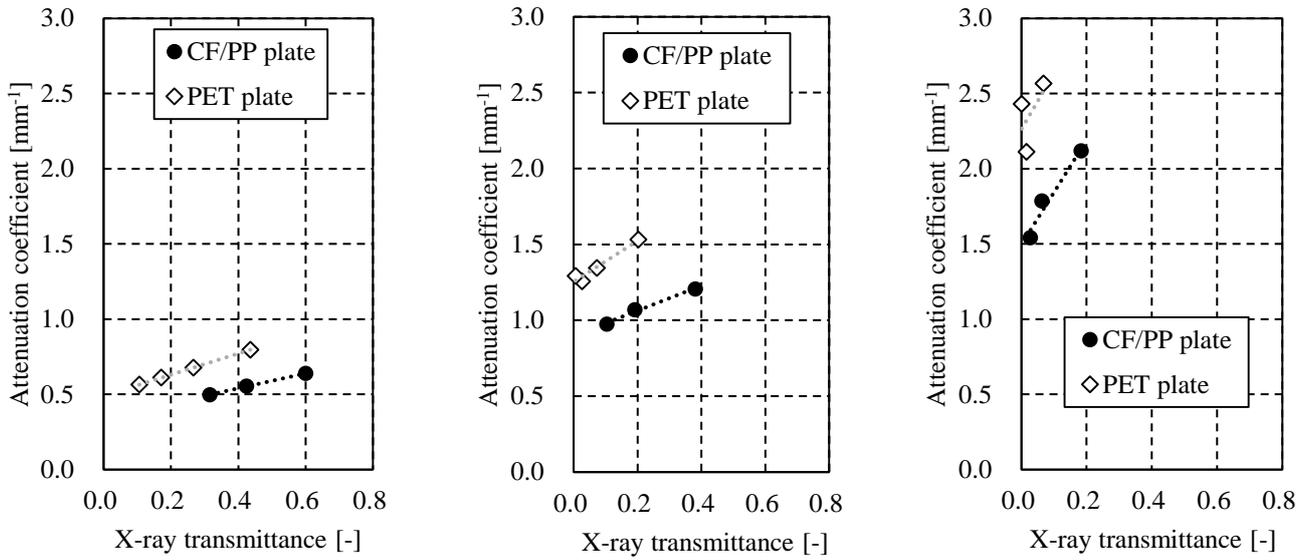


(b): W target, 9.5 kV



(c): Ti target, 9.5 kV

Fig.B.3 X-ray attenuation coefficient of CF/PP plates and PET plates using three kinds of X-ray tubes.



(a): W target, 15 kV

(b): W target, 9.5 kV

(c): Ti target, 9.5 kV

Fig.B.4 Relationship between X-ray attenuation coefficient and transmittance of CF/PP plates and PET plates using three kinds of X-ray tubes.

Table.B.2 The parameters of α , β and R^2 of CF/PP and PET plates by three kinds of X-ray tubes.

X-ray tube	W target, 15 kV	W target, 9.5 kV	Ti target, 9.5 kV
CF/PP plate			
$\alpha_{CF/PP}$	0.495	0.823	3.476
$\beta_{CF/PP}$	0.342	0.899	1.496
R^2	0.9993	0.9890	0.9538
PET plate			
α_{PET}	0.705	1.351	3.714
β_{PET}	0.490	1.254	2.263
R^2	0.9999	0.9524	0.3204

補遺 C：仮想 X 線スペクトルによる X 線透過率と吸収係数

C.1. 緒言

X 線のエネルギースペクトルが X 線透過率や吸収係数に与える影響を調査するには、材料に透過する前や透過後の詳細な X 線スペクトル測定が必要である。更には X 線スペクトルは空気の温度や湿度により減衰挙動が多少変化するため、必ずしも常に一定ではない。それ故、仮の簡易的な X 線スペクトルを設定し、その場合の透過率と吸収係数を概算比較した。

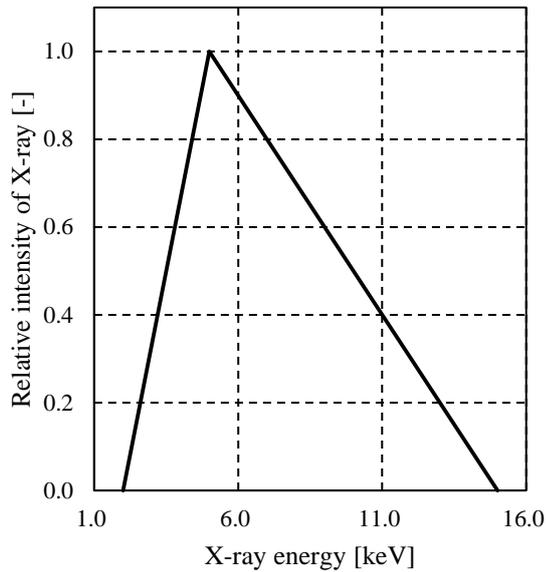
C.2. X 線透過率及び吸収係数の算出方法

Fig.B.1 に掲載した X 線スペクトル形状を参考にし、タングステンターゲットから発生する仮想簡易 X 線スペクトルとして Fig.C.1(a)及び(b)の 2 種類のスペクトルを設定した。2 種類のスペクトルともに 2~5 keV の間で直線的に 0~100% まで X 線の相対強度が増加するが、スペクトル A は 5~15 keV の間で 100~0% へ直線的に低下し、一方でスペクトル B は 5~10 keV の間で 100~0% へ直線的に低下するスペクトルである。スペクトル A の方がスペクトル B よりも高エネルギー X 線の割合が高い。これらの X 線スペクトルが 1, 2, 3 及び 4 mm 厚さの 4 種類の PET 板を透過した場合の透過率 T を概算する。まず式(C.1)により透過率曲線 $T(e)$ を算出する。ここで $\rho \times m(e)$ は Fig.A.11 中の PET 板の密度と質量吸収係数をかけあわせた線吸収係数曲線であり、厚さ t は 1, 2, 3 及び 4 の値である。次に式(C.2)は初期の X 線スペクトル $I_0(e)$ に対して透過率-エネルギー曲線 $T(e)$ を掛けたものが透過後のエネルギースペクトル $I(e)$ になることを意味している。X 線スペクトル全体の透過率 T は式(C.3)のように Fig.C.2 の透過前のスペクトル $I_0(e)$ と透過後のスペクトル $I(e)$ の面積比から求められる。

$$T(e) = \exp\{-\rho \times m(e) \times t\} \quad (\text{C.1})$$

$$I(e) = I_0(e) \times T(e) \quad (\text{C.2})$$

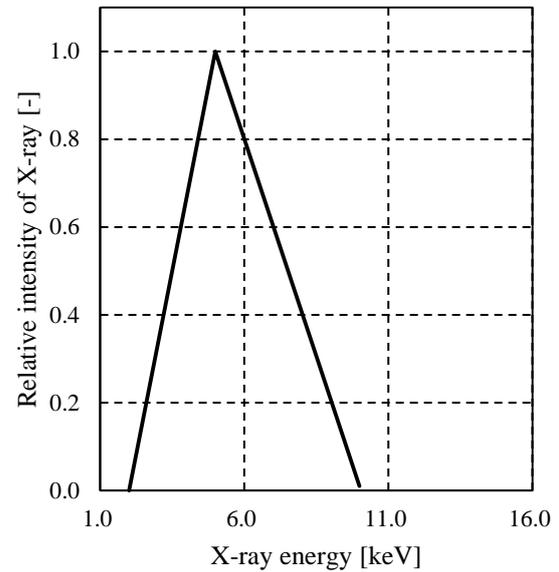
$$T = \frac{\int I(e) de}{\int I_0(e) de} \quad (C.3)$$



$$2\sim 5 \text{ kV} : I = 1/3 \times E - 2/3$$

$$5\sim 15 \text{ kV} : I = -0.1 \times E + 1.5$$

(a): Spectrum A



$$2\sim 5 \text{ kV} : I = 1/3 \times E - 2/3$$

$$5\sim 10 \text{ kV} : I = -0.2 \times E + 2$$

(b): Spectrum B

Fig.C.1 Hypothetical X-ray spectrum A and B for estimation of X-ray transmittance and attenuation coefficient. I: Relative intensity, E: X-ray energy.

C.3. 仮想 X 線スペクトルの X 線透過率及び吸収係数の結果と考察

1, 2, 3 及び 4 mm 厚さの 4 種類の PET 板の透過率曲線 $T(e)$ の計算結果を Fig.C.2 に示す。同じ PET の厚さであっても高エネルギー側の X 線は透過率が高く、低エネルギー側の X 線は殆ど吸収し透過率が低いことがわかる。次に式(C.2)よりスペクトル A 及び B に対して透過後のスペクトルを計算した結果が Fig.C.3 である。式(C.3)により透過前のスペクトル $I_0(e)$ と透過後のスペクトル $I(e)$ の面積比である全体の透過率 T を算出し、透過率と PET の厚さの関係、吸収係数と厚さの関係、吸収係数と透過率の関係をそれぞれ示したグラフが Fig.C.4(a), (b) 及び(c) である。Fig.C.4(b) を見ると厚さの増加に伴い吸収係数が減少する傾向を確認でき、更には Fig.C.4(c) では透過率と吸収係数の線形関係も得られ、高エネルギー X 線の割合が高いスペクトル A の方が吸収係数の依存性が小さい結果となった。この結果から吸収係数が厚さの増加に伴い低下する傾向は低エネルギー X 線の割合が影響し、材料に透過する X 線スペクトルの高エネルギー割合をさ

らに増加すれば、吸収係数は一定の値に近づくと考えられる。また低エネルギーX線の吸収係数が厚さと共に低下する原因は、厚い材料を透過すると高エネルギーX線の割合が増加し、透過率の低下が通常X線よりも小さくなるためと考えられる。

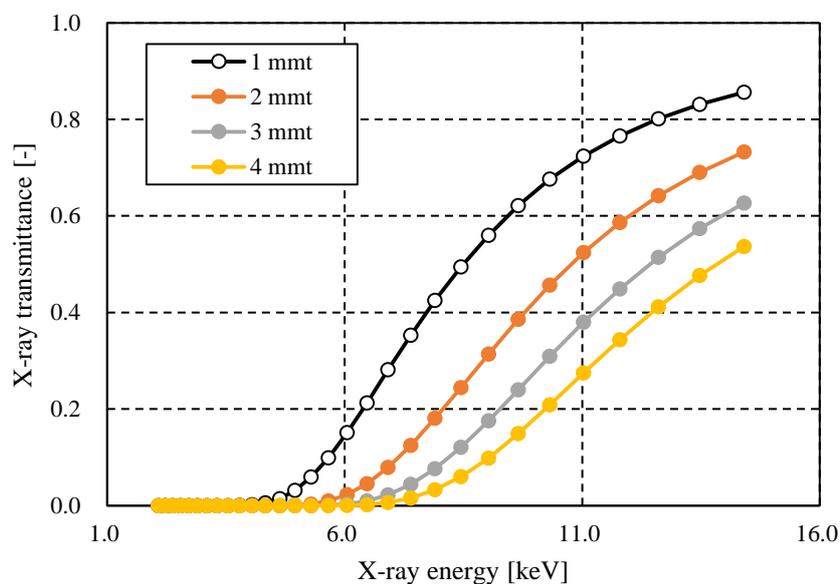
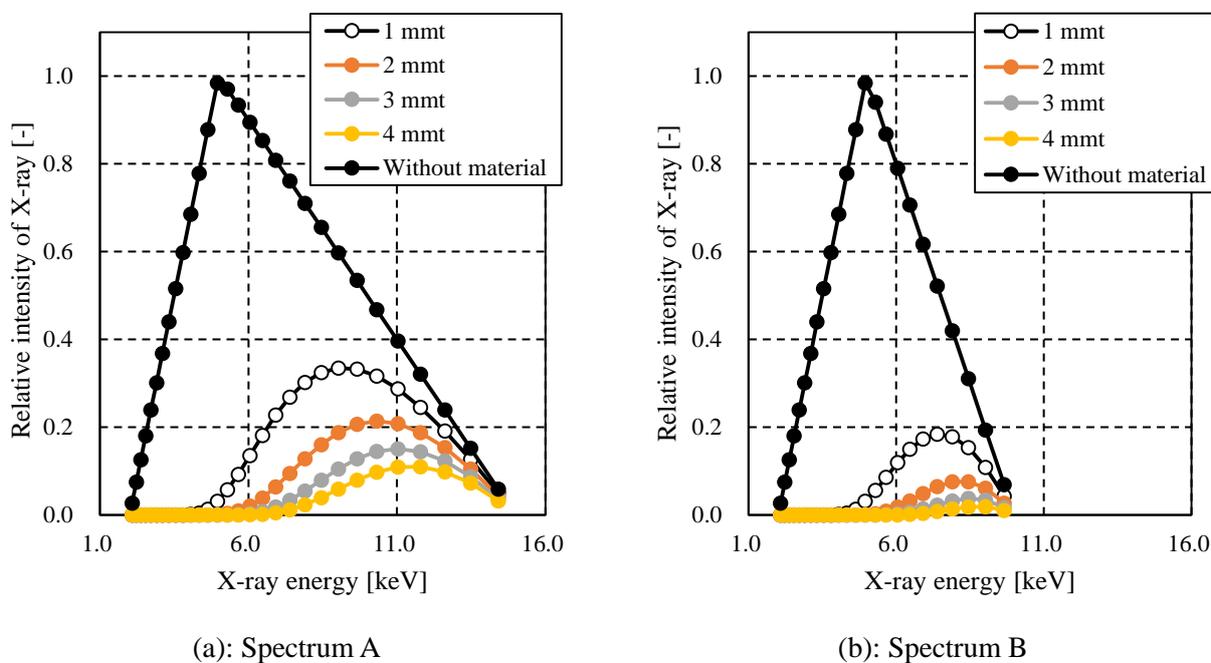


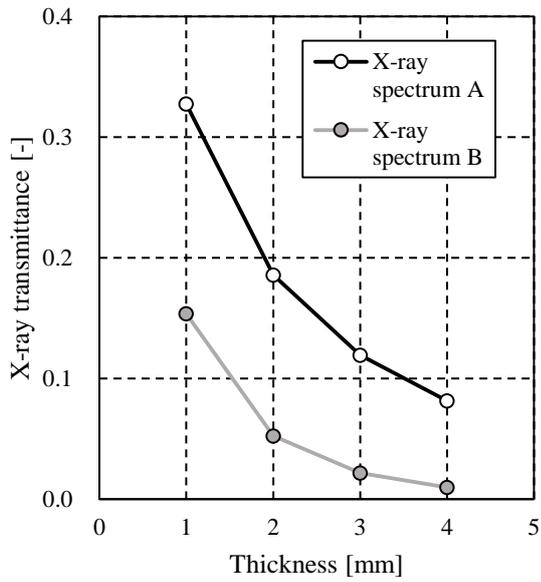
Fig.C.2 Relationship between X-ray transmittance and energy from 2 to 15 kV of four PET plates.



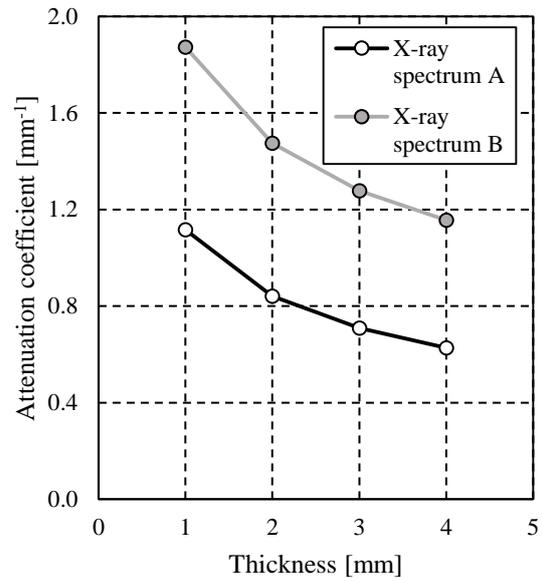
(a): Spectrum A

(b): Spectrum B

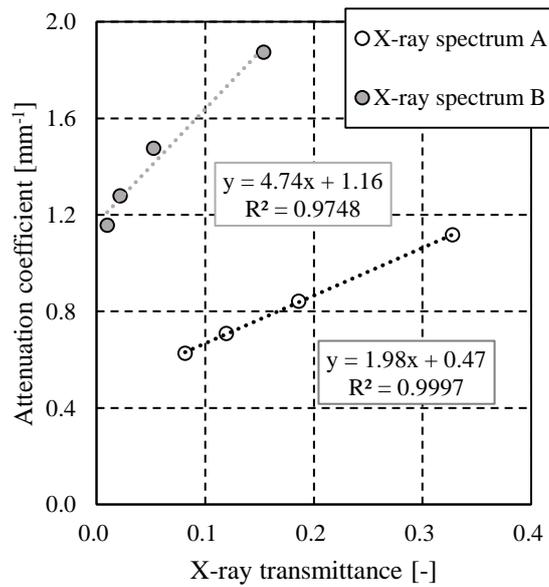
Fig.C.3 Relative intensity of hypothetical X-ray spectrum A and B transmitted through four PET plates.



(a): X-ray transmittance and thickness



(b): Attenuation coefficient and thickness



(c): Attenuation coefficient and transmittance

Fig.C.4 Estimated relationship among hypothetical X-ray transmittance, attenuation coefficient and thickness of four PET plates.

補遺 D : アルミニウムフィルターによる X 線吸収係数の依存性

D.1. 緒言

第 3 章から低エネルギー X 線による吸収係数には透過する材料が厚くなると吸収係数が低下する傾向があり、補遺 C で高エネルギー側の割合が高いほど吸収係数の依存性は小さくなることがわかった。しかし、現実には高エネルギー X 線を増加させるには管電圧を 15 kV 以上に上げる必要があるが、規定からより広い管理区域が必要になる。そこで、低エネルギー X 線をカットし高エネルギー X 線の割合を増やす、いわゆるビームハードニング用のフィルターとして市販のアルミニウム箔を用いて検討した。

D.2. アルミニウム箔フィルターによるビームハードニング

吸収係数 μ_A 、厚さ t_A の材料 A の X 線透過率 T_A は式(D.1)が成立つ。材料 A に厚さ t_B の材料 B を重ねた場合の X 線透過率 T_{A+B} はランベルト・ベールの法則が成立つと仮定した場合を吸収係数 μ'_B すると式(D.2)となる。ここで I_0 、 I_A 、 I_{A+B} はそれぞれ入射前、材料 A を透過後、材料 A 及び B を透過後の X 線強度である。次に材料 A をアルミニウムフィルターと考慮すると、材料 A が透過した X 線強度を透過率 100% とした場合の材料 A 及び B が透過した際の X 線強度比である透過率 T' は、式(D.1)と式(D.2)から式(D.3)と表せる。それ故、材料 A のフィルターを通した場合の材料 B の吸収係数 μ'_B は式(D.4)となる。

$$\frac{I_A}{I_0} = T_A = \exp(-\mu_A \times t_A) \quad (D.1)$$

$$\frac{I_{A+B}}{I_0} = T_{A+B} = \exp\{-(\mu_A \times t_A + \mu'_B \times t_B)\} \quad (D.2)$$

$$T' = \frac{I_{A+B}}{I_A} = \frac{T_{A+B}}{T_A} = \exp(-\mu'_B \times t_B) \quad (D.3)$$

$$\mu'_B = \frac{-\ln(T_{A+B}) + \ln(T_A)}{t_B} \quad (D.4)$$

D.3. 実験

補遺 A で使用した 1, 2, 3 及び 4 mm 厚さの 4 種類の PET 樹脂にフィルターとしてアルミニウム箔（三菱アルミニウム製、公称厚さ: 11 μm ）を 1, 2 及び 3 枚重ねて、X 線厚さ計により透過率を測定し、4 種類の PET 樹脂のみの X 線吸収係数を測定した。

D.4. 結果と考察

Fig.D.1(a)にアルミニウムフィルターを 1, 2 及び 3 枚使用した場合に加えて、フィルターしない場合の PET 板の透過率 T_{A+B} 、Fig.D.1(b)に式(D.4)で求めたフィルター後の PET の吸収係数 μ'_{PET} を示す。Fig.D.1(a)を見るとフィルターの枚数を増やすことでフィルターが X 線を吸収するため、全体的に透過率が減少した。Fig.D.1(b)ではフィルターの枚数を増やすにつれて、吸収係数の PET 厚さ依存性は小さくなり、フィルターは効果的であった。この結果からアルミニウムフィルターを厚くするほど吸収係数の依存性は小さくなるが、Fig.D.1(a)の結果から全体的な透過率が低下し、吸収係数の精度も低下することが考えられる。それ故、フィルターの厚さは吸収係数の厚さ依存性と透過率の精度のバランスを考慮し選択すべきである。

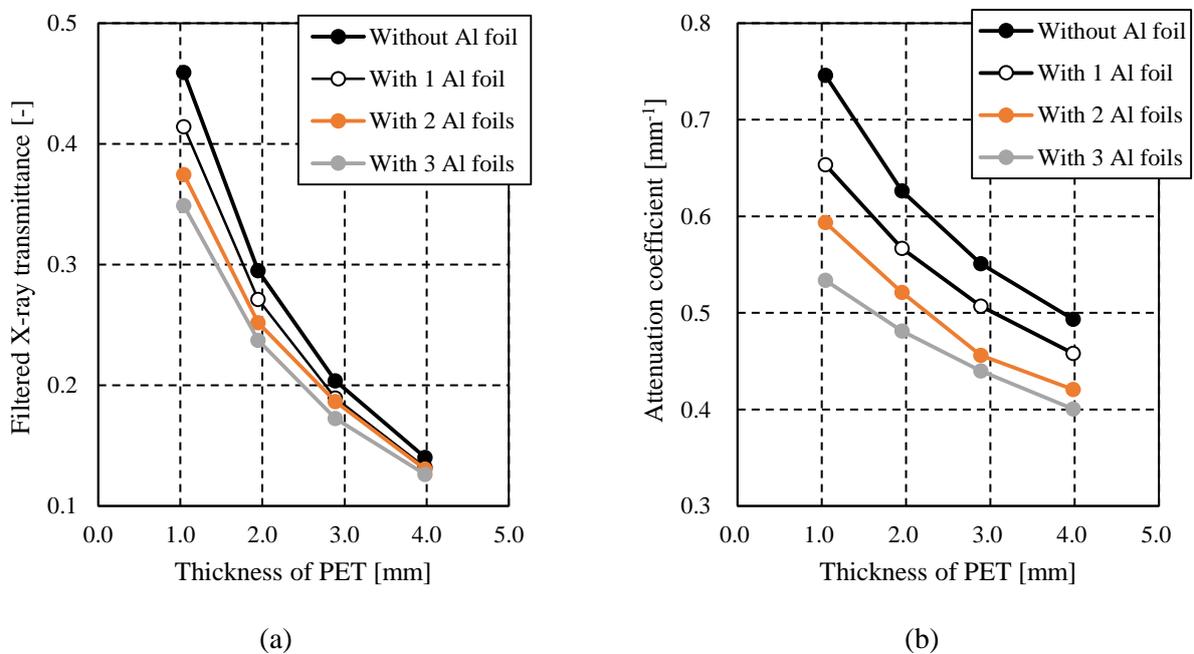


Fig.D.1 X-ray transmittance (a) and attenuation coefficient (b) of four PET plates filtered by aluminum foils.

補遺

補遺 E 使用装置一覧

補遺 E では第 2 章～第 4 章で使用した機器の一覧写真を掲載する。

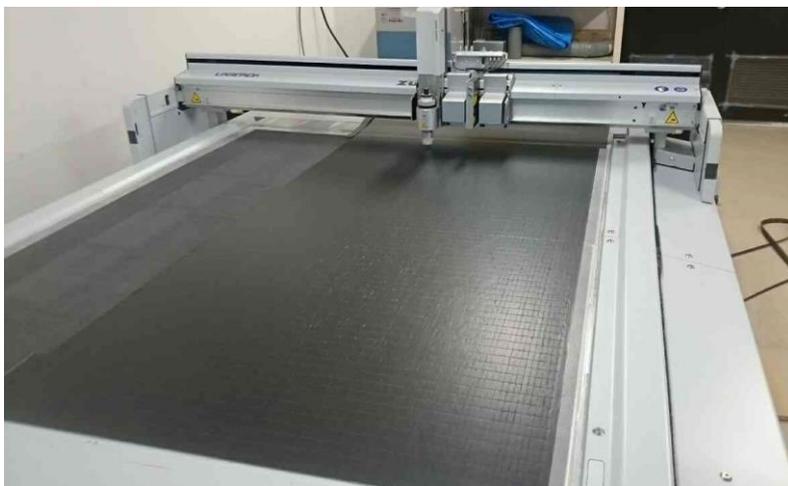


Fig.E.1 Auto cutting machine for prepreg sheets.



Fig.E.2 Steel mold for making 200-200 mm composite plate.



Fig.E.3 Double platen hot and cold press (100 kN).

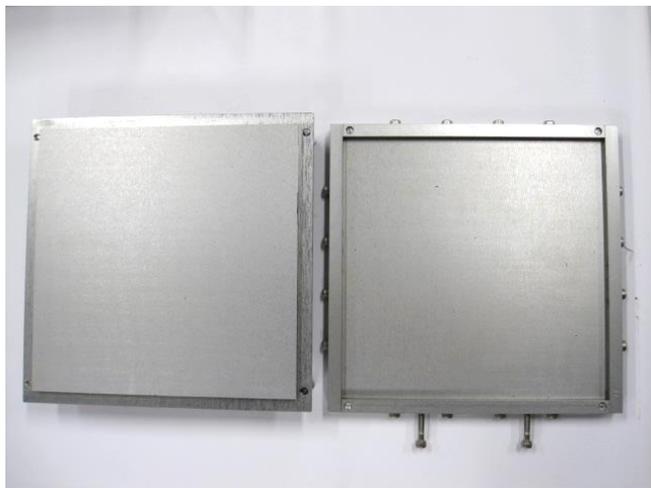


Fig.E.4 Aluminum mold for making 200-200 mm composite plate.



Fig.E.5 Digital densimeter.



Fig.E.6 Electric muffle furnace.



Fig.E.7 Test machine and bending set-up.



Fig.E.8 Izod impact test machine.



Fig.E.9 Fatigue test machine.



Fig.E.10 X-ray 3D microscopic CT scanner.



Fig.E.11 Laser 3D measurement microscope.

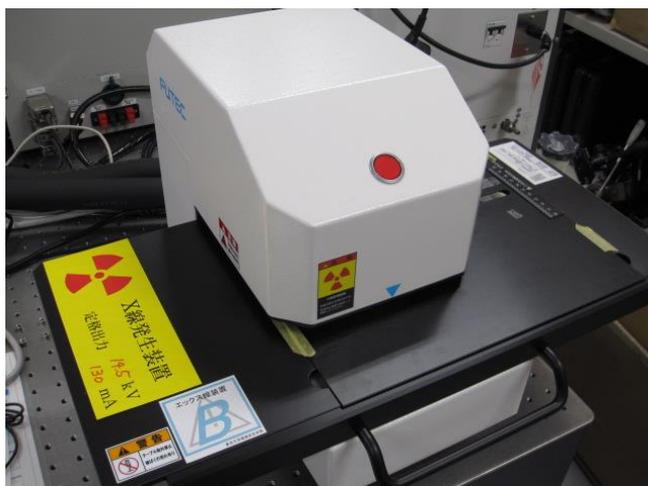


Fig.E.12 X-ray thickness gauge.



Fig.E.13 Auto polishing machine.



Fig.E.14 Digital microscope.

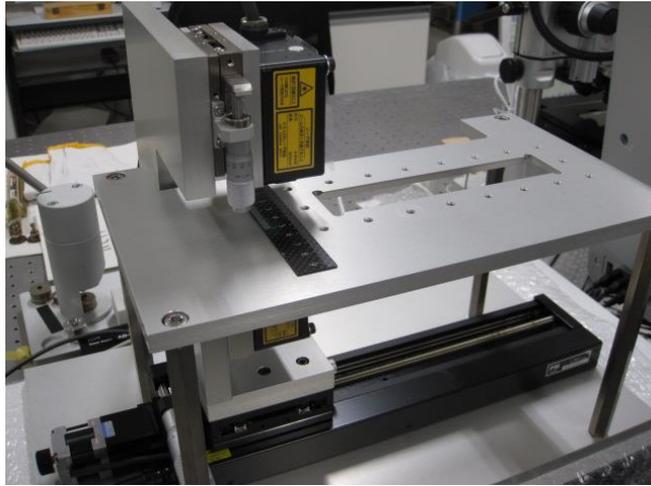


Fig.E.15 Laser thickness gauge.

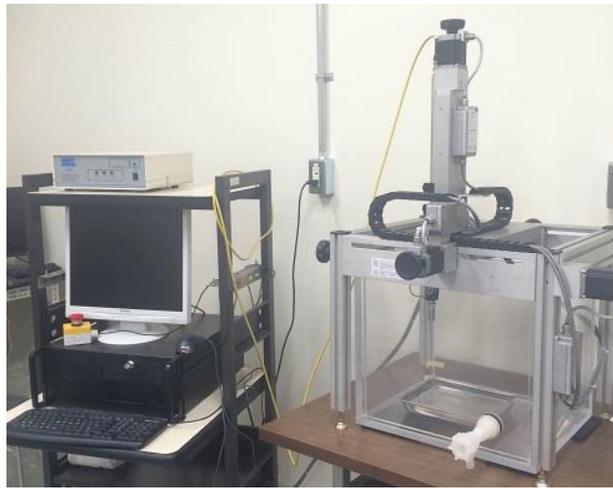


Fig.E.16 Ultrasonic inspection device.



Fig.E.17 Far IR oven preheater.



Fig.E.18 Hydraulic press for stamp molding (2000 kN).

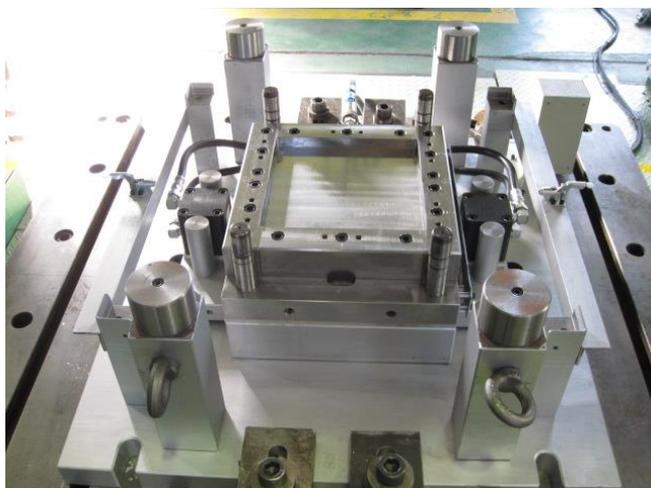


Fig.E.19 Mold for 250-250 mm flat plate.



Fig.E.20 Vacuum press preheater (400 kN).

引用文献

【第1章】

- [1] 武智 弘: “自動車用鋼板の発展の推移について -Al キルド鋼から Dual Phase 鋼まで-”, 日本金属学会会報, 23, 11(1984), 896-904.
- [2] 秋末 治, 羽田 隆司: “自動車用鋼板の開発と将来”, 新日鉄技報, 354, (1994), 1-5.
- [3] 藤田 展弘, 楠見 和久, 松村 賢一郎, 野中 俊樹, 友清 寿雅: ”自動車用超高強度鋼板の開発状況と今後の動向”, 新日鉄技報, 393, (2012), 99-103.
- [4] 日本アルミニウム協会編, “現場で生かす金属材料シリーズ アルミニウム”, 丸善出版, (2011).
- [5] E. L. Bray et al: “MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2015”, U.S. Geological Survey, (2015), 16-17.
- [6] 内堀 佳, 橋本 学, 池田 敬, 山内 一樹: “新型ロードスターのアルミニウム適用拡大による軽量化 (ボデーシェル領域) ”, マツダ技報, 32(2015),145-149.
- [7] 稲葉 隆, 山下 浩之, 武林 慶樹, 箕浦 忠行, 笹部 誠二: ”自動車用アルミニウム材料とその周辺技術”, 神戸製鋼技報, 55, 2(2005), 67-74.
- [8] 三協立山株式会社, 三協マテリアル株式会社, “A 1 添加マグネシウム合金押出管材の製造方法”, 公開特許公報, 特開 2009-119511, (2009).
- [9] 日本ダイカスト協会編 技術資料, “ダイカストって何?”, (2003).
- [10] 桑水流 理, 村田 陽三, 宇都宮 登雄, 半谷 禎彦, 矢野貴之, ビダハルスジツト, 椎原 良典, 北原 総一郎, 吉川 暢宏: “アルミニウム合金ダイカストの疲労強度に対する鑄巣の定量的影響評価 (第1報, 鑄巣と鑄肌の影響に関する実験的検証) ”, 日本機械学会論文集 (A 編) , 77, 773 (2011), 39-47.
- [11] 桑水流 理, 村田 陽三, 宇都宮 登雄, 半谷 禎彦, 矢野貴之, ビダハルスジツト, 椎原 良典, 北原 総一郎, 吉川 暢宏: “アルミニウム合金ダイカストの疲労強度に対する鑄巣の定量的影響評価 (第2報, 鑄巣まわり弾性応力場に基づく疲労強度予測) ”, 日本機械学会論文集 (A 編) , 77, 773 (2011), 48-57.
- [12] M. Holmes: “Carbon fibre reinforced plastics market continues growth path”, *Reinforced plastics*, 57, 6(2013), 24-29.
- [13] 前川 完二, 清水 昌之, 穴見 哲, “世界最大級オートクレーブ設備ーボーイング 787 ドリームライナー向け高精度複合材熱処理炉ー”, 川崎重工技報 176 号, 2016.
- [14] 酒谷 芳秋, 山口 泰弘: ”CFRP の成形法の現状と展望”, 日本複合材料学会誌, 2, 4(1976), 152-160.
- [15] 小野 輝道: ”工業材料としての CFRP の将来動向”, 日本複合材料学会誌 ,11, 5(1985), 191-195.

- [16] 葭田 雄二郎: “〈ユーザーが複合材料に期待するもの〉 航空-I. 旅客機”, 日本複合材料学会誌, 14, 6(1988), 212-217.
- [17] 木本 幸胤: “自動車の安全設計と信頼性向上に貢献する複合材料技術—II 国内における FRP の自動車応用に関する現状と展望 CFRP 製自動車部品の事例と将来展望”, 日本複合材料学会誌, 32, 4 (2006), 147-150.
- [18] 三栄書房, Motor Fun illustrated 103, “ハイブリッド・ボディ”, (2015).
- [19] P. Malnati: “Prepreg compression molding makes its commercial debut”, *Composites World*, June, (2015), 62-64.
- [20] P. Malnati: “Lower cost, less waste: Inline prepreg production”, *Composites World*, May, (2016), 52-58.
- [21] 三栄書房: Motor Fun illustrated 61, “特集 : カーボンの実力”, (2011).
- [22] 福田 宜弘: “コンパウンド複合材料—II. SMC (その 1) TMC, HMC, XMC 中心”, 日本複合材料学会誌, 18, 3 (1992), 102-105.
- [23] 山田 寿一, “コンパウンド複合材料—III. SMC(その 2)最新技術動向と今後の展望”, 日本複合材料学会誌, 18, 4 (1992), 139-143.
- [24] 箱谷 昌宏: “自動車の安全設計と信頼性向上に貢献する複合材料技術—II 国内における FRP の自動車応用に関する現状と展望熱硬化性モールドイングコンパウンド(SMC, BMC)”, 日本複合材料学会誌, 32, 4(2006), 150-152.18
- [25] P. Malnati: “Low-density SMC: Better living through chemistry”, *Composites World*, April, (2016), 26-29.
- [26] 釜江 俊也, 田中 剛, 大背戸 浩樹: “自動車部材 RTM 成形用樹脂の開発”, 日本複合材料学会誌, 32, 2 (2006), 90-92.
- [27] 山口 晃司: “自動車の安全設計と信頼性向上に貢献する複合材料技術—IV. 「NEDO プロジェクト 1」: ハイサイクル一体成形の概説”, 日本複合材料学会誌, 32, 6 (2006), 231-236.
- [28] M. Deléglise, P. Le Grogne, C. Binetruy, P. Krawczak, B. Claude, “Modeling of high speed RTM injection with highly reactive resin with on-line mixing”, *Composites Part A*, 42, (2011), 1390-1397.
- [29] S. H. Han, E. J. Cho, H. C. Lee, K. Jeong and S. S. Kim, “Study on high-speed RTM to reduce the impregnation time of carbon/epoxy composites”, *Composite Structures*, 119, (2015), 50-58.
- [30] L. P. Canal, M. Benavente, M. Hausmann, V. Michaud, “Process-induced strains in RTM processing of polyurethane/carbon composites”, *Composites Part A*, 78, (2015), 264-273.
- [31] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 研究評価委員会: “「自動車軽量化炭素繊維強化複合材料の研究開発」事後評価報告書”, (2009).

- [32] 青山 年宏, 勝亦 茂:”《ユーザーが複合材料に期待するもの》容器—I.圧力容器(タンク)”, 日本複合材料学会誌, 15, 6 (1989), 246-250.
- [33] 毎熊 宏則, 久保村 健二, 松井 諒三郎, 中野 邦男, 大谷 浩:“CFRP 製長尺ローレルの開発”,日本複合材料学会誌, 19, 1(1993), 26-28.
- [34] R. Stewart: “Filament winding spins light, strong composite structures with precision”, *Reinforced Plastics*, 53, 5(2009), 34–39.
- [35] 菊池 雅男:”コンクリート補強用溝付き CFRP ロッドの特性”,日本複合材料学会誌, 21, 6 (1995), 218-223.
- [36] 坂田 憲泰, 邊 吾一, 齊藤 一真, 櫻田 智之, 師橋 憲貴, 小澤 延行:”CFRP 帯板補強による無筋コンクリートはりの曲げ強度の増加”, 日本複合材料学会誌, 37, 1(2011), 29-35.
- [37] N. L. Miazza:”Automotive: pultrusion for high volume manufacturing”, *Reinforced Plastics*, 58, 4(2014), 40–41..
- [38] Dow Automotive systems 技術資料, “VORAFORCE™ 5300 ultra-fast cure composite epoxy system”, No.299-52170-0715 HMC.
- [39] J. Sloan: “TAPAS 2: Next steps in thermoplastic aerostructures”, *High-Performance Composites*, July, (2014), 34-35.
- [40] D. Mathijssen: “Leading the way in thermoplastic composites”, *Reinforced Plastics*, Available online 2015, In Press, doi:10.1016/j.repl.2015.08.067.
- [41] S. Black: “Thermoplastic composites technology: A view from Europe”, *Composites World*, June, (2015), 34-43.
- [42] 「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」成果報告書, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2013).
- [43] 高橋 淳, 鷗沢 潔, 松尾 剛, 山根正睦:“新しい炭素繊維強化プラスチック—熱可塑性 CFRP の可能性”, 未来材料, NTS inc., 13, 1 (2013), 36-41.
- [44] J. Takahashi: “Development of innovative CFRTP technologies for mass-produced cars”, *JEC Composites Magazine*, 81, (2013), 44-45.
- [45] J. Takahashi and T. Ishikawa: “Recent Japanese activity in CFRTP for mass production automobile”, *Proceeding of ITHEC 2014*, 2014.
- [46] J. Takahashi and T. Ishikawa: “Next challenge in CFRTP for mass production automotive application”, *Proceedings of SAMPE SEICO 14*, (2014), 181-188.
- [47] I.Y. Chang and J.K. Lees, “Recent Development in Thermoplastic Composites: A Review of Matrix Systems and Processing Methods”, *J. Thermoplast. Compos*, 1, 3(1988), 277-296.
- [48] J. Verrey, M.D. Wakeman, V. Michaud, J.-A.E. Manson,: ”Manufacturing cost comparison of thermoplastic and thermoset RTM, for an automotive floor pan”,

Composites Part A, 37, (2006), 9–22.

【第2章】

- [49] TenCate 社 技術資料, “PRODUCT DATA SHEET - TenCate Cetex® TC1200 PEEK Resin System”, (2016).
- [50] TenCate 社 技術資料, “Out of Autoclave (OOA) Prepreg Systems”, (2016).
- [51] H. Yoshida, T. Ogasa and R. Hayashi: “Statistical approach to the relationship between ILSS and void content of CFRP”, *Compos. Sci. Technol.*, 25, 1,(1986), 3-18.
- [52] S. Frascino and M. Almeida: “Effect of void content on the strength of composite laminates”, *Compos. Struct.*, 28, 2(1994), 139-148.
- [53] M.L. Costa, S.F.M. Almeida and M.C. Rezende: “The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates”, *Compos. Sci. Technol.*, 61, (2001), 2101–2108.
- [54] M.L. Costa, M.C. Rezende and S.F.M. Almedia: “Strength of Hygrothermally Conditioned Polymer Composites with Voids”, *J. Compos. Mater.*, 39, 21(2005), 1943-1961.
- [55] M.L. Costa, S.F.M. Almeida and M.C. Rezende: “Critical Void Content for Polymer Composite Laminates”, *AIAA Journal*, 43, 6(2005), 1336-1341.
- [56] L. Liu, B.M. Zhang, D.F. Wang and ZJ. Wu: “Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates”, *Compos. Struct.*, 73, (2006), 303–309.
- [57] Z.S. Guo, L. Liu, B.M. Zhang and S. Du: “Critical Void Content for Thermoset Composite Laminates”, *J. Compos. Mater.*, 43, 17(2009), 1775-1790.
- [58] JIS K7075: 炭素繊維強化プラスチックの繊維含有率及び空洞率試験方法, 日本規格協会, 1991.
- [59] JIS Z8807: 固体の密度及び比重の測定方法, 日本規格協会, 2012.
- [60] JIS K7017: 繊維強化プラスチック-曲げ特性の求め方, 日本規格協会, 1999.
- [61] JIS K7110: プラスチック-アイゾット衝撃強さの試験方法, 日本規格協会, 1999.
- [62] M. Buggy and G. Dillon, “Flexural fatigue of carbon fibre-reinforced PEEK laminates”, *Composites*. 22, 3(1991), 191-198.

【第3章】

- [63] JIS K7053: ガラス長繊維強化プラスチック-空洞率の求め方-強熱減量による方法, 気泡を破壊する方法及び気泡を数える方法, 日本規格協会, (1999).
- [64] JIS K7112: プラスチック-非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法, 日本

規格協会, (1999).

- [65] JIS R7603: 炭素繊維—密度の試験方法, 日本規格協会, (1999).
- [66] JIS K7090: 炭素繊維強化プラスチック板の超音波探傷試験方法, 日本規格協会, (1996).
- [67] 平野 義鎮, 勝俣 慎吾, 岩堀 豊, 轟 章: “模擬雷撃を加えた CFRP 積層板の損傷挙動”, 日本複合材料学会誌, 35, 4(2009), 165-174.
- [68] 佐藤 明良: “非接触超音波探傷検査による複合材構造のはく離評価”, IHI 技報, 48, 3(2008), 165-169.
- [69] JIS B7442: 産業用 X 線 CT 装置—用語, 日本規格協会, (2013).
- [70] A. Madra, N. E. Hajj and M. Benzeggagh: “X-ray microtomography applications for quantitative and qualitative analysis of porosity in woven glass fiber reinforced thermoplastic”, *Compos. Sci. Technol.* 95, (2014), 50–58.
- [71] E. Webe, M. Fernandez, P. Wapner and W. Hoffman: “Comparison of X-ray microtomography measurements of densities and porosity principally to values measured by mercury porosimetry for carbon–carbon composites”, *Carbon* 48, (2010), 2151–2158.
- [72] T. Le, P. Dumont, L. Orge´as, D. Favier, L. Salvo and E. Boller: “X-ray phase contrast microtomography for the analysis of the fibrous microstructure of SMC composites”, *Compos. Part A*, 39, (2008), 91–103.
- [73] S. Hernández, F. Sket, C. González and J. LLorca: “Optimization of curing cycle in carbon fiber-reinforced laminates: Void distribution and mechanical properties”, *Compos. Sci. Technol.* 85, (2013), 73–82.
- [74] Y. Nikishkov, L. Airoidi and A. Makeev: “Measurement of voids in composites by X-ray Computed Tomography”, *Compos. Sci. Technol.*, 89, (2013), 89–97.
- [75] 西名 慶晃, 今西 大輔, 渋谷 清: “高精度赤外線サーモグラフィを活用した各種測定技術 (温度・応力・疲労・亀裂) とその応用”, JFE 技報, 27, (2011), 9–14.
- [76] “赤外線サーモグラフィによる非破壊検査技術”, JFE 技報, 35, (2015), 80-81.
- [77] 鈴木 久夫: “X 線厚さ計小委員会報告”, 鉄と鋼, 59, 14(1973), 2011-2017.
- [78] 土屋 彰彦, 菅谷 郁夫, 佐々木 尚史: “フィルム・シート厚み測定と制御”, 横河技報, 50, 1(2006), 31-34.
- [79] 福岡 雅之, 賀川 武, 川島 優樹: “新型 X 線厚み計 TOSTAGE LX シリーズ”, 東芝レビュー 68, 2(2013), 52-55.

【第4章】

- [80] T. G. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J. Kingery and S. Wineman: “Consolidation Experiments for Laminate Composites”, *J. Compos. Mater.* 21,

(1987) ,650-669.

- [81] A. G. Gibson and J.-A. Månson: “Impregnation technology for thermoplastic matrix composites”, *Composites Manufacturing*, 3, 4(1992), 223-233.
- [82] L. Ye, V. Klinkmuller and K. Friedrich: “Impregnation and Consolidation in Composites Made of GF/PP Powder Impregnated Bundles”, *J. Thermoplast. Compos*, January 5,1(1992), 32-48.
- [83] L. Ye, K. Friedrich, J. Kaetel and Y. W. Mai: “Consolidation of Unidirectional CF/PEEK Composites from Commingled Yarn Prepreg”, *Compos. Sci. Technol.* 54, (1995) , 349-358.
- [84] N. Bernet, V. Michaud, P. E. Bourban, and J. A.E. Manson, “An Impregnation Model for the Consolidation of Thermoplastic Composites Made from Commingled Yarns”, *J. Compos. Mater.*, 33, 8(1999), 751-772.
- [85] D. J. Y. S. Pagé, P. J. Bates, V. T. Bui, H. W. Bonin and D. J. Taylor: “Transverse Compressibility of a Commingled Roving”, *J. Compos. Mater.* 37, (2003), 1093-1107.
- [86] P. Bates: “Continuous Consolidation of Commingled Glass and Polypropylene Roving”, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 23, 13(2004), 1409-1424.
- [87] M. Ijaz, M. Robinson, P. N. H. Wright and A. G. Gibson, “Vacuum Consolidation of Commingled Thermoplastic Matrix Composites”, *J. Compos. Mater.*, 41, 2(2007) , 243-262.
- [88] V. Michaud, R. Törnqvist and J.-A. E. Månson: “Impregnation of Compressible Fiber Mats with a Thermoplastic Resin. Part II: Experiments”, *J. Compos. Mater.*, 35, 13(2001), 1174-1200.
- [89] H. M. EL-Dessouky and C. A. Lawrence: “Ultra-lightweight carbon fibre/thermoplastic composite material using spread tow technology”, *Composites Part B*, 50 (2013) 91–97.
- [90] S. Sihh, R. Y. Kim, K. Kawabe and S. W. Tsai: “Experimental studies of thin-ply laminated composites”, *Compos. Sci. Technol.* 67, (2007), 996-1008.
- [91] “Reinforcements for polypropylene: technology developments”, *Reinforced plastics*, 36, 3(1992), 18-21.
- [92] “COMPOSITES EUROPE 2010 - show preview”, *Reinforced Plastics*, 54, 5(2010), 28-37.
- [93] “COMPOSITES EUROPE 2011 - show preview”, *Reinforced Plastics*, 55, 5(2011), 40-48.
- [94] E. Selver, P. Potluri, P. Hogg and C. Soutis: “Impact damage tolerance of thermoset composites reinforced with hybrid commingled yarns”, *Compos. Part B*, 91, (2016), 522-538.
- [95] “Fiberforge places RELAY station with Fraunhofer ICT, *Composites World*, Noveber,

(2011).

- [96] M. L. Skinner: "SAMPE '06 showcases innovation", *Reinforced Plastics*, 50, 7(2006), 36-42.
- [97] G. Gardiner: "Thermoformable thermoplastic composites", *High-Performance Composites*, July (2010).
- [98] "平成 20 年度戦略的基盤技術高度化支援機構事業「新世代先端複合材料成形品のための薄層多軸プリプレグシートとその成形法の開発」研究成果報告書", 独立行政法人中小企業基盤整備機構, (2009).
- [99] T. Nakamura, Y. Wan, H. Wei, I. Ohsawa and J. Takahashi, "Investigation of sandwich panel made by CFRTS and CFRTP", *Proceeding of 13th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition*, (2015).
- [100] "GM and Teijin collaborate on carbon fibre", *Reinforced Plastics*, 56, 1(2012), 10.
- [101] D. T. Campbell and D. R. Cramer: "Hybrid thermoplastic composite ballistic helmet fabrication study", Fiberforge 社 技術資料, (2016).
- [102] ロックツール社 公表特許公報, "迅速加熱冷却金型", 国際公開番号 WO2013/190020, 2013.
- [103] L. Laberge-Lebel and S. V. Hoa: "Manufacturing of Braided Thermoplastic Composites with Carbon/Nylon Commingled Fibers", *J. Compos. Mater.*, 41, 9(2007), 1101-1121.
- [104] 山根 正睦編, "熱可塑性 CFRP 技術集-材料・成形・加工・リサイクル-", サイエンス&テクノロジー社, 2015.
- [105] "2014 JEC Europe Review", *Composites Technology*, June, (2014), 18-23.
- [106] G. Gardiner: "CAMISMA's car seat back: Hybrid composite for high volume", *Composites Technology*, December, (2014), 34-40.
- [107] S. Ringenbach, J. Richeton and J. Coulton: "Hyundai's breakthrough front bumper crash beam", *JEC Composite Magazine*, 98, (2015), 39-41.
- [108] F. Henning, H. Ernst and R. Brüssel: "LFTs for automotive applications", *Reinforced Plastics*, 49, 2(2005), 24-33.
- [109] D. Dawson: "Carbon fiber as a replacement for glass fiber in D-LFT auto parts", *Composites World*, June, (2015), 26-29.
- [110] P. Malnati: "Hybrid thermoplastic molding: Toughening automotive composites", *Composites Technology*, April, (2013), 22-25.

【補遺】

- [111] 平井 昭司, 佐藤 宏, 上島 久正, 鈴木 章悟, 持木 幸一: "エックス線作業主任者徹底研究", オーム社, (2006).

- [112] JIS Z4001: 原子力用語, 日本規格協会, (1999).
- [113] 山路 功: "最新機器分析講座 (第XI講) X線分析", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 78, 12(2005), 583-591.
- [114] 松浦 大介, 玄蕃 恵, 黒田 能克, 池淵 博, 塘中 哲也: "放射性物質見える化カメラ"ASTROCAM 7000HS"の開発", 三菱重工技報 51, 1(2014), 80-87.
- [115] "工業用 X線管", 日立メディコ社 技術資料, (2016).
- [116] 厚生労働省: "電離放射線障害防止規則", 昭和 47 年厚生労働省令 第 41 号, (1972).
- [117] 厚生労働省: "労働安全衛生規則及び電離放射線障害防止規則の一部を改正する省令の施行等について", 厚生労働省労働基準局 基発第 253 号, (2001).
- [118] 稲垣 道夫: 熱分解黒鉛の製造条件とその構造", 炭素, 34, (1963), 18-26.
- [119] "ノバデュラン-物性編-", 三菱エンジニアリングプラスチック社 技術資料, (2010).
- [120] National Institute of Standards and Technology,
<http://www.nist.gov/pml/data/ffast/index.cfm>, (2015).
- [121] "Pyrofil 炭素繊維トウの一般特性", 三菱レイヨン社 技術資料, (2013).
- [122] "Transmission mode soft x-ray tube N7599 series", 浜松ホトニクス社 技術資料, (2015).

業績リスト

Submitted papers and proceedings corresponding to each chapter.

	Journal (English)	Journal (Japanese)	Proceeding of conference
Chapter 2	<u>4</u>		
Chapter 3	<u>2</u>	<u>1</u>	
Chapter 4		<u>1</u>	<u>8, 9</u>
Appendix A		<u>3</u>	
Other (Processing)	5		10, 13, 14, 15
Other (Material)			<u>6, 7</u>
Other (Structure)			11, 12

Bold with under line: First author

(1) 学術雑誌等に発表した論文、著書：

[査読有り 掲載済]

- 1) **林 崇寛**、小林 貴幸、高橋 淳、“軟 X 線透過率を用いた複合材料のボイド率定量化手法に関する検討”、日本複合材料学会誌、41, 4, (2015), pp. 122-127.
- 2) **T. Hayashi**, T. Kobayashi and J. Takahashi, “Quantification of the void content of composite materials using soft X-ray transmittance”, *Journal of thermoplastic composite materials*, DOI: 10.1177/0892705716644670.
- 3) **林 崇寛**、小林 貴幸、高橋 淳、“複合材料の軟 X 線吸収係数に関する検討”、日本複合材料学会誌、42, 5, (2016), pp. 169-177.

[査読有り 投稿中]

- 4) S. Tang, H. Lee, **T. Hayashi** and J. Takahashi, “Investigation on the Flowability of Ultra-thin Chopped Carbon Fiber Tape Reinforced Thermoplastics with Rib Structure”, *Journal of thermoplastic composite materials*, under review (submitted at 2016/3/21).
- 5) **T. Hayashi**, and J. Takahashi, “Influence of the void content on the flexural fracture behavior of carbon fiber reinforced polypropylene”, *Journal of composite materials*, under review (submitted at 2016/5/13).

(2) 学術会議における発表：

[査読有り ○：発表者]

- 1) ○**T. Hayashi**, A. Sasaki, T. Terasawa and K. Akiyama, "Study on interfacial adhesion between carbon fiber and thermoplastic resin and mechanical properties of the composite", *11th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE11)*, Tokyo, Japan, (November, 2009).
- 2) A. Sasaki, ○**T. Hayashi** and K. Akiyama, "Flexural behavior of CF/PP hollow beam made by continuous and discontinuous UD tape", *The 15th European Conference for Composite Materials (ECCM15)*, Venice, Italy, (June, 2012).
- 3) ○T. Matsuo, K. Takayama, J. Takahashi, S. Nagoh, K. Kiriya and **T. Hayashi**, "Design and manufacture of anisotropic hollow beam using thermoplastic composites", *19th International Conference on Composite Materials (ICCM19)*, Montreal, Canada, (July, 2013).
- 4) ○**T. Hayashi**, K. Hasegawa, H. Wataki, and J. Takahashi, "Development of novel heat efficient preheating process for high cycle thermoforming of discontinuous CFRTP", *The 16th European Conference for Composite Materials (ECCM16)*, Seville, Spain, (June, 2014).
- 5) ○H. Wataki, I. Ohsawa, **T. Hayashi**, K. Suzuki, K. Hasegawa and J. Takahashi, "Resin impregnation of CFRTP preform by using ultrasonic wave", *The 16th European Conference for Composite Materials (ECCM16)*, Seville, Spain, (June, 2014).
- 6) ○**T. Hayashi**, K. Hasegawa and J. Takahashi, "Novel preheating method with matrix resin impregnation for stamp forming of CFRTP", *20th International Conference on Composite Materials (ICCM20)*, Copenhagen, Denmark, (July, 2015)
- 7) ○S. Tang, **T. Hayashi**, H. Lee, W. Nagatsuka, I. Ohsawa and J. Takahashi "Flowability of discontinuous carbon fiber reinforced thermoplastic", *20th International Conference on Composite Materials (ICCM20)*, Copenhagen, Denmark, (July, 2015)
- 8) ○T. Ohori, **T. Hayashi**, and J. Takahashi, "FEA using design optimization technique for an application of carbon fiber reinforced thermoplastics to automobile body structure", *20th International Conference on Composite Materials (ICCM20)*, Copenhagen, Denmark, (July, 2015)
- 9) ○M. Akamatsu, T. Ohori, **T. Hayashi** and J. Takahashi, "Investigation of the delamination behavior on carbon fiber tape reinforced thermoplastics", *20th International Conference on Composite Materials (ICCM20)*, Copenhagen, Denmark, (July, 2015)
- 10) ○H. Lee, S. Tang, **T. Hayashi**, J. Takahashi, I. Ohsawa, K. Kawabe and T. Murakami, "Flow Behavior of the Tapes during Compression Molding of Ultra-thin Chopped Carbon Fiber Tape Reinforced Thermoplastics", *1st international Symposium on Emerging Functional Materials (IEFM 2015)*, Incheon, Korea, (November, 2015).
- 11) ○H. Wataki, **T. Hayashi**, T. Ohori and J. Takahashi, "Flexural property of jointed structure made by CFRTP", *14th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE14)*, Ishikawa, Japan, (December, 2015).
- 12) ○H. Lee, S. Tang, T. Ohori, **T. Hayashi**, Y. Wan, J. Takahashi, I. Ohsawa, K. Kawabe and T. Murakami, "Applicability of FEM to complex shape parts made by ultra-thin chopped carbon fiber tape reinforced thermoplastics", *14th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE14)*, Ishikawa, Japan, (December, 2015).

(3) 特許：

〔 特許 〕

- 1) 富岡 正雄、林 崇寛、藤田 沙紀、石川 健、吉田 圭吾、寺西 拓也、高橋 厚、渡辺 賢一、片桐 守雄、佐々木 章亘、大須賀 正宏、立垣 裕史、小林 貴幸、“炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ、炭素繊維複合材料、ならびに製造方法”、特許第 5842916 号、(2015 年 11 月)。

〔 国際公開特許 〕

- 1) 富岡 正雄、林 崇寛、藤田 沙紀、石川 健、吉田 圭吾、寺西 拓也、高橋 厚、渡辺 賢一、片桐 守雄、佐々木 章亘、大須賀 正宏、立垣 裕史、小林 貴幸、“炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ、炭素繊維複合材料、ならびに製造方法”、WO2013/147257、(2013 年 10 月)。

〔 公開特許 〕

- 1) 林 崇寛、秋山 浩一、寺澤 知徳、“繊維強化熱可塑性樹脂の製造方法、該製造方法により得られた繊維強化熱可塑性樹脂およびこれを用いた成形品”、特開 2011-224866、(2011 年 11 月)。
- 2) 林 崇寛、秋山 浩一、寺澤 知徳、“炭素繊維複合成形品の製造方法”、特開 2012-192701、(2012 年 10 月)。
- 3) 林 崇寛、佐々木 章亘、“繊維強化熱可塑性樹脂シートとその製造方法”、特開 2013-203834、(2013 年 10 月)。
- 4) 林 崇寛、佐々木 章亘、“炭素繊維複合成形体、炭素繊維サンドイッチ材、及びその炭素繊維複合成形体を含む自動車用フロアパン”、特開 2013-203836、(2013 年 10 月)。
- 5) 林 崇寛、佐々木 章亘、“繊維強化熱可塑性樹脂ランダムシートの製造方法”、特開 2014-104624、(2014 年 6 月)。
- 6) 林 崇寛、高橋 厚、佐々木 章亘、“積層基材”、特開 2016-11367、(2016 年 1 月)。
- 7) 佐々木 章亘、寺澤 知徳、林 崇寛、名合 聡、北村 仁志、園田 秀利、“繊維強化熱可塑性樹脂成形品とその製造方法”、特開 2012-125948、(2012 年 7 月)。
- 8) 佐々木 章亘、林 崇寛、北村 仁志、園田 秀利、“繊維強化熱可塑性樹脂成形品とその製造方法、および複合体とその製造方法”、特開 2013-933、(2013 年 1 月)。
- 9) 佐々木 章亘、林 崇寛、北村 仁志、園田 秀利、“繊維強化熱可塑性樹脂の接合方法”、特開 2013-14113、(2013 年 1 月)。
- 10) 佐々木 章亘、林 崇寛、“繊維強化熱可塑性樹脂の接合方法”、特開 2013-43321、(2013 年 3 月)。
- 11) 佐々木 章亘、林 崇寛、北村 仁志、園田 秀利、“繊維強化熱可塑性樹脂成形品の製造方法、該製造方法で使用される金型、該製造方法で製造される成形品”、特開 2013-67051、(2013 年 4 月)。
- 12) 葭原 法、辻井 彰司、名合 聡、秋山 浩一、佐々木 章亘、林 崇寛、濱田 泰以、仲井 朝美、“金型及び熱可塑性樹脂系繊維強化複合材料成形品の製造方法”、特開 2013-154624、(2013 年 8 月)。
- 13) 葭原 法、辻井 彰司、名合 聡、秋山 浩一、佐々木 章亘、林 崇寛、“金型及び熱可塑性樹脂系繊維強化複合材料成形品の製造方法”、特開 2013-154625、(2013 年 8 月)。
- 14) 佐々木 章亘、林 崇寛、“炭素繊維複合材料、及びその製造方法”、特開 2013-202891、(2013 年 10 月)。
- 15) 佐々木 章亘、林 崇寛、鍋島 泰彦、小笠原 隼人、“擬似等方性複合板の製造方法”、特開 2013-203771、(2013 年 10 月)。

- 16) 佐々木 章亘、林 崇寛、“炭素繊維複合材料、及びその製造方法”、特開 2013-203835、(2013 年 10 月)。
- 17) 小笠原 隼人、林 崇寛、鍋島 泰彦、佐々木 章亘、大須賀 正宏、“チョップドストランドプリプレグ、繊維強化熱可塑性樹脂シート及びシートを用いた成型板、ならびに繊維強化熱可塑性樹脂シートの製造方法”、特開 2013-221040、(2013 年 10 月)。
- 18) 佐々木 章亘、林 崇寛、北村 仁志、園田 秀利、“繊維強化熱可塑性樹脂成形品の製造方法”、特開 2014-54798、(2014 年 3 年)。
- 19) 佐々木 章亘、林 崇寛、北村 仁志、園田 秀利、“プレス成形用熱可塑性樹脂系繊維強化複合材料とその製造方法”、特開 2014-55258、(2014 年 3 月)。
- 20) 小笠原 隼人、鍋島 泰彦、佐々木 章亘、林 崇寛、“熱可塑性成形体の製造方法”、特開 2014-105245、(2014 年 6 月)。
- 21) 佐々木 章亘、林 崇寛、“プリプレグ積層体”、特開 2014-113714、(2014 年 6 月)。
- 22) 佐々木 章亘、石川 健、林 崇寛、“プリプレグ、及びその製造方法”、特開 2014-169411、(2014 年 9 月)。
- 23) 小並 諭吉、林 崇寛、“繊維強化熱可塑性樹脂成形板の製造方法”、特開 2014-198838、(2014 年 10 月)。

謝辞

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る。

3年間ご指導頂いた本論文の主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 高橋 淳 教授並びに大澤 勇 特任研究員を始めとする高橋研究室の皆様のご協力を謝意を表します。

本論文の副査である同大学院工学系研究科 システム創成学専攻 越塚 誠一 教授、川畑 友弥 准教授、村山 英晶 准教授、生産技術研究所 機械工学専攻 吉川 暢宏 教授に貴重なご意見、アドバイスを頂き感謝申し上げます。

開発中の試料のご提供を頂いた三菱レイヨン株式会社 豊橋研究所並びに先進複合材料研究グループに謝意を表します。

平成 28 年 9 月

東京大学大学院 工学系研究科 システム創成学専攻
学術支援専門職員

林 崇寛