多重織物によるCFRPの熱伝導性改善

栃木県産業技術センター 諏訪浩史・石川信幸
群馬工業高等専門学校 小島 昭・太田道也

Improvement of Thermal Conductivity of CFRP by Multi-Layer Interlocked Fabric

Hiroshi Suwa^{*1}, Akira Kojima^{*2}, Nobuyuki Ishikawa^{*1}, and Michiya Ota^{*2}

^{*1}Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture, 367-1, Karinuma-cho, Utsunomiya-shi, Tochigi, 321-3224, Japan

^{*2}Gunma College of Technology, 580, Toriba-cho, Maebashi-shi, Gunma 371-8530, Japan

Abstract: Carbon fiber reinforced plastic (CFRP) materials were made from multi-layer interlocked fabrics which were woven with pitch-based carbon fiber rovings and epoxy resin matrix. Thermal conductivity of the materials were measured by guarded heat flow meter method and transient hot wire method. The relation ship between the structure of multi-layer interlocked fabric and the thermal conductivity of materials was investigated. Then, the properties were compared with those of plain woven cloth CFRP. The result are summarized as follows; The vertical thermal conductivity of multi-layer interlocked fabric CFRP measured by guarded heat flow meter method was about 4 time higher than that of plain woven cloth CFRP. Moreover, the thermal conductivity with various direction of multi-layer interlocked fabric CFRP measured by transient hot wire method was about 2 time higher than that of plain woven cloth CFRP. Consequently, it was found that the multi-layer interlocked fabrics improved thermal conductivity of CFRP.

(Received 26 January, 2005; Accepted 9 May, 2005)

1. 緒 言

近年、炭素繊維等の先端複合材料用繊維の開発が進むに従って、繊維強化複合材料の適用範囲は増大し、軽量かつ高強度・高弾性率を持つ構造材料として数多くの分野で利用されている。これらの多くは平織や一方向材を積層した構造で、繊維強化された方向と繊維が配置されていない方向ではその機械的特性が大きく異なる異方性材料である。例えば衝撃等の外力が加えられた場合、繊維で補強されていない層間には、剥離が発生する可能性がある。この異方性を改善する方法として三次元織物[1-3]、組物[4]、多重織物[5-8]を強化基材に使用する方法がある。多重織物は厚さに限界はあるものの、従来から使用されている織機を一部改良することで製織可能であり、三次元織物のように特殊な設備を必要としない。筆者らは、これまでにピッチ系炭素繊維で製織した多重織物を強化基材に用いて炭素繊維強化複合材料を作成しその層間特性を評価した。その結果、多重織物基材を使用することによって、高い層間補強効果の生じることを明らかにした。つまり繊維強化複合材料の機械特性の異方性は、多重織物で改善できることを示した[9-12]。一方、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、面方向に比べ厚さ方向の熱伝導性がきわめて小さく、熱的特性にお

いても異方性を示す。このような材料は、熱源等が存在する状況下では、部分的な熱の滞留により機械特性の低下につながる場合がある。本論文は、CFRPの適用範囲の拡大を図るため、多重織物基材による熱的特性の異方性改善について検討したものである。すなわち強化基材に多重織物を用いたCFRPの熱伝導率と織物構造との関係を検討し、平織を積層したCFRPと比較を行い、その改善効果を明らかにすることが目的である。

2. 実 験

2. 1 試験片

試験片の作成に使用した材料の特性を表1に示す。基材織物にはピッチ系炭素繊維(XN-50-3S, 日本グラファイトファイバー)を使用した。この繊維の熱伝導率は繊維方向で130W/m・K、繊維に直角方向でおよそ2W/m・Kであった。樹脂にはビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828, ジャパン・エポキシレジン)、酸無水物系硬化剤(カヤハードMCD, 日本化薬)と反応促進剤(*N,N*-ジメチルベンジルアミン)を100:85:1の割合で混合して使用した。硬化後のエポキシ樹脂の熱伝導率は0.2W/m・Kであった。実験に使用した基材織物の構造を図1に示す。C1およびC1'は多重織物、C3は

平織りを6枚積層した構造の織物である。C1'a と C1'b は C1'と同じ構造で、たて糸密度（単位長さ当たりの糸本数）とよこ糸密度を変えたものである。試験片の成形は、これらの織物を離型シートを貼り付けたガラス板にスペーサーと共に挟み込み、その中に樹脂を流し込み真空乾燥器中で減圧し含浸した。その後 130℃で2時間加熱し硬化した。

Table 1 Manufacturing conditions and properties of materials.

Fiber	
Pitch based carbon fiber (Nippon Graphite Fiber XN-50-3S)	
Tensile strength(MPa) : 3380	
Tensile modulus(GPa) : 524	
No. of filament : 3000	
Thermal conductivity (W/m・K) : 130(//), ≒2(⊥)	
Matrix	
Epoxy resin (Japan Epoxy Resin Epicote 828)	100:
Hardener (Nippon Kayaku KH-MCD)	85:
Hardening accelerator (NN-dimethyl benzyl amine)	1
Cure : 130℃×2H	
Thermal conductivity :0.2W/m・K

Fig.1 Structure of fabrics.

なお C1, C1'および C3 は成型する際のスペーサーの厚みを変えることで試料の厚さを変化させ体積繊維含有率(Vf)を調整した。C1'a および C1'b は基材織物と同程度の厚さとなるよう調整した。図2に試験片の断面写真を、表2には試験片の Vf と厚さを示した。表中には試料全体の Vf のみならず、よこ糸方向(x方向)の Vf を Vf[x], たて糸方向(y方向)の Vf を Vf[y], 厚さ方向(z方向)の Vf を Vf[z]として示した。Vf [x] は、試験片の単位体積中にあるよこ糸本数(糸一本は直径 10μm の繊維 3000 ファイメントからなる)とよこ糸長を測定し、よこ糸の体積を計算して、よこ糸体積/試験片体積から算出した。Vf [y] と Vf [z] は、試験片の単位体積中にあるたて糸本数とたて糸長を測定し、たて糸の体積を計算し

て、たて糸体積/試験片体積からたて糸の Vf を算出した。次に多重織物はたて糸が斜め方向に配向されているために、たて糸の Vf を y 方向と z 方向の長さの比で分割(式(1), 式(2), 図3)した値をそれぞれ Vf [y], Vf [z] とした。

Fig.2 Optical micrographs showing the cross section of the specimens.

Table 2 Fiber volume fraction and thickness of specimen.

	Vf(%) [x y z]				Thickness(mm)
C1	26.3	[12.9 11.5 1.9]			3.34
	32.1	[15.7 14.5 1.9]			2.72
	38.8	[18.7 18.2 1.9]			2.19
C1'	26.2	[12.8 9.6 3.8]			3.39
	33.9	[16.7 13.3 3.9]			2.62
	38.8	[18.0 17.3 3.5]			2.15
C1'a	32.2	[12.2 14.6 5.4]			3.39
C1'b	44.4	[20.3 16.9 7.2]			2.80
C3	25.3	[12.5 12.8 0]			3.48
	38.3	[18.9 19.4 0]			2.29
	46.2	[22.8 23.4 0]			1.90

試料の織物構造(図1)と Vf (表2)の関係については以下のとおりであった。C1 および C1'のたて糸密度とよこ糸密度はほぼ同じであった。C1'は C1 に比較し織物組織の一完全(たて糸が厚さ方向に貫通し再び同一面に戻ってくるまでの1サイクル)の長さが 1/2 と短いため Vf[z] が2倍となった。C1'a は C1'と同じ構造であるがたて糸密度が 1.5 倍であり、Vf[z] も 1.5 倍となった

(C1 と比較すると 3 倍). C1'b は C1'a と織物構造とたて糸密度が同等であるが, よこ糸密度を高めることで, 織物組織の一完全をさらに短くした構造であり, Vf[z] は C1' の 2 倍であった (C1 と比較すると 4 倍). C3 は平織りを 6 枚積層した構造であり厚さ方向に貫通するたて糸を持たない. また C3 のたて糸密度とよこ糸密度は C1, C1' とほぼ同じであった. C3 は厚さ方向に貫通する糸を持たないため Vf[z] は 0 とした.

$$Vf[y] = Vf(Warp) \times y / (y + z) \quad (1)$$

$$Vf[z] = Vf(Warp) \times z / (y + z) \quad (2)$$

Fig.3 Schematic of calculation of Vf[y] and Vf[z].

2. 2 熱伝導率の測定

2. 2. 1 定常熱流計法

定常熱流計法による熱伝導率 (λG) の測定はアルバック理工 GH-1S により行った. 本機器の測定法の概要を図 4 に示す. 本機器は 24℃ の温度差をつけた上部ヒーターと下部ヒーターの間に試験片を挟み込み, ガードヒーターによって面方向への熱漏れを防ぐことで, 厚さ方向だけの 1 次元の熱流になるよう調整し, この際の熱流速から熱伝導率を求める. この方法で得られた値は, 純粋に厚さ方向だけの熱伝導率である. 試験片は 50×50mm とし, 測定温度 40,70 および 100℃ の条件でそれぞれ 3 回の測定を行った.

Fig.4 Schematic view of thermal conductivity tester with guarded heat flow meter method.

2. 2. 2 非定常細線加熱法

非定常細線加熱法による熱伝導率 (λT) は京都電子工業 QTM-500 の薄板測定モードで測定した. 薄板測定モードでは, リファレンスプレート上で試験片の熱伝導率を測定する. 使用したリファレンスプレートは石英ガラス (1.42W/m K), ジルコニア (3.37W/m K), ムライト (5.03W/m K) だった. 本機器の測定法の概要を図 5 に示す. 本機器は熱線の配置されたプローブを試験片に押し当て, 熱線に一定電力を加え加熱し, その際の熱線の温度上昇から熱伝導率を求める. この方法で得られた値は伝熱方向を全く感知していないため, 測定面から材料全体へ伝わる熱伝導率である. 試験片形状は 110 × 130mm とし, 3 回の測定を室温で行った.

Fig.5 Schematic view of thermal conductivity tester with transient hot wire method.

3. 結果と考察

3. 1 厚さ方向の熱伝導性

CFRP は熱的特性において異方性を示し, 通常, 面方向の熱伝導性に比較し厚さ方向の熱伝導性が低い材料である. 試験片の熱伝導率は定常熱流計法および非定常細線加熱法の 2 つの方法で測定した. 定常熱流計法で測定された熱伝導率 (λG) は材料の厚さ方向の熱伝導率を示す. 図 6 に試験片の測定温度を変えた場合の λG を示す. 全ての試験片で測定温度が変化しても傾向の変化は見られず, 通常の材料と同様に, 若干ではあるが温度上昇に伴い熱伝導率が向上する温度依存性を示した. 図 7 に 70℃ における λG と Vf との関係を示す. 積層構造の C3 に対し, 多重構造の C1, C1', C1'a および C1'b が高い値を示した. C1'b は同一 Vf の C3 に比べ約 4 倍高い λG を示した. また, C3 の λG は Vf と高い相関を示し, Vf の増加に伴い λG が高くなった. これに対し多重構造の材料は Vf との高い相関は見られなかった. C1 は一定を示し, C1' は一定から低下の傾向を示した. C1 および C1' では Vf の異なる試験片を作製する場合, スペーサーの厚さを変えて対応している. 高 Vf の試験片を作成す

Fig.6 Relationship between the thermal conductivity measured by guarded heat flow meter method and temperature of specimens.

Fig.8 Optical micrographs showing the cross section of C1'.

Fig.7 Relationship between the thermal conductivity measured by guarded heat flow meter method and Vf.

Fig.9 Relationship between the thermal conductivity measured by guarded heat flow meter method and Vf[z].

るには薄いスペーサーを使用した。つまり基材となる織物を厚さ方向に圧縮変形させ試料を成型したことになる。図8に各 Vf ごとの C1' の断面写真を示す。Vf = 26.2 % の C1' (C1'(26.2)) の織物組織の一完全の長さが 17.2mm, C1'(33.9) は 18.0mm, C1'(38.8) は 20.8mm と変化している。この変化は織物を厚さ方向に圧縮したことの歪みが長さ方向の変形となり表れたものである。これにより C1'(38.8) の厚さ方向に貫通するたて糸の割合 (Vf[z]) が減少した。C1'a および C1'b は成型時の変形をさけるため基材織物の糸密度、糸配列により Vf を高めた試験

片である。そのため高 Vf 域で高い熱伝導率を示した。図9に 70 °C における多重構造の試料の λG と Vf[z] との関係を示す。この図から λG と Vf[z] には高い相関があることが確認された。多重織物のようにたて糸が波状に配向される構造でも、厚さ方向の熱伝導率は厚さ方向の繊維含有率により支配的であることが明らかとなった。実験に使った炭素繊維の熱伝導率は繊維軸方向で 130W/m K あるのに対し繊維に直角方向では約 2W/m K とときわめて低い。母材であるエポキシ樹脂の熱伝導率は 0.2W/m K とさらに低い。積層構造の場合炭素繊維の垂

直方向と樹脂層を伝熱するのに対し、多重構造の場合は厚さ方向に配向された繊維に沿って熱が伝わるため高い熱伝導性を示すものと考えられる。

3. 2 面から材料全体への熱伝導性

非定常細線加熱法では試験片に押し当てた熱線の温度変化から熱伝導率を求めるために、試験片中の伝熱方向は全く感知しない。非定常細線加熱法で測定された熱伝導率 (λT) は面から材料全体に伝わる熱伝導率を示す。図 10 に λT と Vf の関係を示す。全ての試験片で Vf と

Fig.10 Relationship between the thermal conductivity measured by transient hot wire method and Vf.

Fig.11 Relationship between the thermal conductivity measured by transient hot wire method and Vf[z]

高い相関を示し、Vf の増加に伴い λT が高くなった。また全ての Vf において積層構造の C3 よりも、多重構造の試験片が明らかに高い値を示した。C1'a は同一 Vf の C3 に比べ約 2 倍高い値を示した。図 11 に多重構造の試料の λT と Vf[z] の関係を示す。ある程度の傾向はあるものの高い相関は見られなかった。 λT に影響する要因としては、材料全体の Vf および材料内部への熱の分散性が考えられる。積層構造の C3 の場合、熱線からの熱は加熱面に最も近い層にある炭素繊維の層で面方向に伝熱され、厚さ方向には樹脂層があるため伝わりにくく、加熱面から離れた層に位置する炭素繊維は熱伝導に関与しにくい。多重織物の場合、面方向の熱伝導性は低下するものの、全てのたて糸が加熱面に位置するため伝熱には全てのたて糸が関与し、さらにたて糸からよこ糸への伝熱もあることから、材料全体に熱が分散するため高い λT を示したと考えられる。いずれにせよ多重織物を CFRP の強化基材にすることで熱的特性における異方性が改善されることが具体的に示された。これにより熱源等がある状況でも、材料内部の部分的な熱の滞留による機械特性の低下が避けられ、CFRP の構造材料としての適用範囲拡大の可能性が示された。

4. 結 論

多重織物基材による炭素繊維強化プラスチックの熱伝導性改善について検討した。構造の異なる 4 種の多重織物と平織りを積層したものを強化基材に使用し母材にエポキシ樹脂を使用し試験片を作成した。作成した試験片の熱伝導率を定常熱流計法 (λG , 厚さ方向の熱伝導率) および非定常細線加熱法 (λT , 面から材料全体への熱伝導率) で測定し、熱伝導率と織物構造との関係性を評価した。結果は以下のとおりであった。

1) 多重織物 CFRP の λG は平織 CFRP に比較し同一 Vf において最大で 4 倍高い値を示した。多重織物 CFRP の λG は厚さ方向の繊維含有率 (Vf[z]) と極めて高い相関を示した。

2) 多重織物 CFRP, 平織 CFRP は Vf の増加に伴い λT が向上した。また同一 Vf において多重構造の材料が積層構造の材料に比較し最大で約 2 倍高い値を示した。

多重織物を強化基材にすることで、特に CFRP の厚さ方向の熱伝導性が大きく改善されることが明らかとなり、CFRP の熱的特性における異方性改善の可能性が具体的に示された。

文 献

1. E. Aoki, Y. Nagatuka, T. Kitano, and K. Fukuta, *Sen'i Koubunshi Zairyo Kenkyusho Kenkyuhokoku*, No163, 9-12 (1990)

2. T. Kitano, E. Aoki, Y. Nagatuka, M. Funabasi, and K. Fukuta, *Sen'i Koubunshi Zairyo Kenkyusho Kenkyuhoukoku*, No163, 13-14 (1990)
3. K. Fukuta, *Sen'i Kagaku*, **33**, 18-25 (1991)
4. H. Hamada, and A. Nakai, *Sen'i Gakkaishi*, **52**, 469-474 (1996)
5. B. N. Cox, *Actamwtall. mater*, **40**, 3285-3298 (1992)
6. B. N. Cox, *Actamwtall. mater*, **42**, 3967-3984 (1994)
7. H. Suwa, K. Kojima, Y. Soutome, and S. Otani, *Tanso*, No154, 238-243 (1992)
8. H. Suwa, *Sen'i Kikai Gakkaishi*, **47**, 203-206 (1994)
9. S. Hoshii, A. Kojima, H. Oi, H. Suwa, and S. Otani, *Tanso*, No168, 164-168 (1995)
10. H. Suwa, T. Oki, T. Akaba, N. Noboru, K. Tsurugaya, and S. Otani, *Tanso*, No.172, 71-76 (1996)
11. H. Suwa, J. Takahashi, and K. Kemmoti, *Nihon Fukugouzairyou Gakkaishi*, **25**, 219-224 (1999)
12. H. Suwa, and K. Kemmoti, *Nihon Fukugouzairyou Gakkaishi*, **27**, 155-160 (2001)