研究論文

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林 崇寛^{*1}, 小林 貴幸^{*2}, 高橋 淳^{*3}

(2015 年 2 月 4 日受付)

Quantification of Void Fraction of Composite Materials by
Soft X-ray TransmittanceTakahiro HAYASHI,^{*1} Takayuki KOBAYASHI^{*2} and Jun TAKAHASHI^{*3}

(Received February 4, 2015)

Abstract: Carbon fiber reinforced thermoplastics (CFRTP) have great potential about high-cycle molding in one minute. However, the relationship between cost reduction and well-impregnated composite materials for automotive parts is trade-off because thermoplastic resins have high viscosity and difficulty for impregnation into reinforcement fibers. So an effective quantification on impregnation of CFRTP is required for mass production of automotive parts. Non-destructive quantification of void fraction of CFRTP with soft X-ray transmittance were investigated. We measured X-ray transmittance of CF/PP plate with 3 different void content. As a result, the attenuation coefficient of X-ray had highly linear correlation with the density, which can be used to calculate void fraction of composite. In conclusion, non-destructive measurement by soft X-ray can be applied for the quality management of mass production of automotive parts because the distribution of void content in parts can be measured.

Key words: CFRP, thermoplastics, Impregnation, X-ray, NDT (non-destructive testing)

1. 緒 言

炭素繊維強化複合材料（以下 CFRP）は比強度・比剛性に優れた材料であり、その特性を利用して限定的ではあるが既に航空機・高級車・スポーツ・レジャー等で活用されている。また、昨今では、環境・エネルギー問題の解決を目的に、量産自動車の軽量化材料として、その量産・低コスト化のための素材・成形・接合等に関する様々な研究開発が行われている。

CFRP は炭素繊維の間に樹脂を含浸させて作られ、その樹脂により大きく熱硬化性 CFRP (以下 CFRTS) と熱可塑性 CFRP (以下 CFRTP) に分けられる。CFRTS は

樹脂の粘度が低いことから炭素繊維間に樹脂を含浸するプリプレグ製造工程は高速である一方で、成形の際に時間のかかる硬化反応を伴うため、量産・低コスト化に関する検討としては、即硬化性樹脂の研究開発等が行われている¹⁾が、成形時間には数時間～数分程度という限界がある。

一方で CFRTP は反応を伴わない熱可塑性樹脂の固化のみで成形が可能のため、プリプレグに樹脂が十分に含浸していれば、数十秒～1 分の高速成形が可能である。しかし、熱可塑性樹脂は溶融時の粘度が熱硬化性樹脂に比べて非常に高く、繊維間への樹脂含浸が容易ではないことから、プリプレグや部材の量産・低コスト化と樹脂

^{*1,*3} 東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻 (113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

School of Engineering, Department of Systems Innovation, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

^{*1} 学術支援専門職員 Project Academic Support Specialist, ^{*3} 教授 Professor

^{*2} 三菱レイヨン株式会社大竹研究所基礎解析センター 副主任研究員 (440-8601 愛知県豊橋市牛川通 4-1-2) Chief Researcher, Mitsubishi Rayon Co., Ltd Otake Research Laboratories, Material Science and Analysis Research Center, 4-1-2, Ushikawa-dohri, Toyohashi, Aichi 440-8601, Japan

含浸度の向上はトレードオフとなっている。

樹脂含浸度は複合材料の力学特性に大きな影響を及ぼすため、プリプレグ製造から部材成形のどこかの段階で向上させる必要があるが、樹脂含浸度の評価は手間がかかるため、CFRP を量産自動車に適用するに当たっては樹脂含浸度の効率良い評価法の確立が必要である。

樹脂の含浸速度は式(1)のダルシー則により説明される。

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{SP}{\eta x} \quad (1)$$

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(1)を変形すると式(2)のようになる。

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

すなわち、含浸時間を短縮するには、樹脂の含浸時の溶融粘度を低くする、繊維束の含浸距離を短くする、繊維束の透過度を上げる、含浸時の圧力を上げることが効果的であることがわかる。そのために、熱可塑性樹脂を粒子状や繊維状に加工して強化繊維までの含浸距離を近づけたり、樹脂劣化ぎりぎりまで高温にしたり溶剤に溶かすことで樹脂粘度を低下させたり、強化繊維束そのものを開織して薄くすることで含浸距離を短くする等の試みが見られる^{2~5)}。なお、繊維束の透過度は強化繊維の形態と樹脂との親和性によるものである。また、圧力はプレス機等の大きさを決める部材コストに直結する因子であり、大きすぎると強化繊維の破損をまねくこともあるため、他の条件を検討し終えた後に、ボイドが残らないように極力低く設定されるものである。

最も一般的なボイド率の評価方法は、JIS K7075⁶⁾ 記載の次式から算出するものである。

$$\begin{aligned} V_{\text{void}} &= 1 - V_{\text{CF}} - V_{\text{r}} \\ &= 1 - \rho \left(\frac{W_{\text{CF}}}{\rho_{\text{CF}}} + \frac{W_{\text{r}}}{\rho_{\text{r}}} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 V_{void} 、 V_{CF} 、 V_{r} はそれぞれボイド、炭素繊維、マトリクス樹脂の体積分率、 W_{CF} 、 W_{r} は炭素繊維、マトリクス樹脂の重量分率、 ρ 、 ρ_{CF} 、 ρ_{r} は複合材料、炭素繊維、マトリクス樹脂の密度である。

すなわち、繊維と樹脂の重量分率や密度が既知であれば、複合材料の密度を測定することにより、ボイド率を算出することができる。また JIS K7053⁷⁾ (方法 C) のようにサンプルの観察部分に含まれる空隙部の画像解析から算出する手法などが知られている。しかし、これらの方法はサンプルを切り出して測定する必要があるため連

続的に生産される材料の非破壊的な検査には適用できない。すなわち、連続的に検査するには非破壊で複合材料の密度を算出することが必要である。非破壊的にボイド率を測定する手法としては、X 線を活用した三次元 X 線 CT 装置による観察が一般的になりつつあり、複合材料に関しても様々な研究が行われている^{8~12)}。しかし、特殊な装置を必要とすることに加えて、後処理として長時間の画像処理などが必要となり、現時点では製造現場での連続的な評価に利用できるとは考えにくい。

一方、X 線による像ではなく、透過率を用いた各種評価が実用化されてきている。その中でも軟 X 線はエネルギーが弱く、一般的な X 線とは異なり隔離した状態で使う必要がなく、評価対象に与える損傷も少なく、比較的容易に扱えることで製造現場での活用が可能となることが期待されている。

透過率に関しては通常の X 線と同様、材料の吸収係数に従う式(4)のような性質を持っている。

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu t) = \exp(-\mu_m \rho t) \quad (4)$$

ここで、 I/I_0 は X 線透過率、 I は X 線の透過後のエネルギー、 I_0 は X 線の透過前のエネルギー、 μ は X 線吸収係数、 μ_m は質量吸収係数、 t は材料厚み、 ρ は材料の密度である。つまり、X 線吸収係数を測定することで密度を評価すれば、式(3)からボイド率が計算できる。式(4)の原理を利用し、材料の厚さを非破壊で測定する X 線厚み計は既に金属板や樹脂フィルムの検査等で利用されている^{13~15)}が、それらの材料は空隙が存在しないことが前提であった。そのため、この測定を利用して複合材料のボイド率を定量化する研究は今まで行われてこなかった。

本論文では、樹脂含浸度と密接な関係にあるボイド率について非破壊的に定量的に評価する手法についての検討を目的に、軟 X 線透過率を用いた複合材料の密度を算出することで材料中のボイド率と関連を見出し、さらに力学特性との相関についての検討を行った。

2. 実 験

2.1 供試体、疑似等方積層板の作製

炭素繊維 TR50S (弾性率 240 GPa, 強度 4900 MPa) 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クス樹脂として、炭素繊維目付 FAW が 75 g/m²、炭素繊維重量分率 W_{f} が 65 wt% となるように作製された一方向性プリプレグシート (UD75A)、並びに、その作製速度だけを 2 倍と 4 倍に変えて熱可塑性樹脂の含浸を不十分にした半含浸シート (UD75B, UD75C) を準備した。

Fig. 1 Schematic diagram of the molding conditions for quasi-isotropic CF/PP laminates.

UD75A, UD75B, UD75C をそれぞれ、疑似等方積層 [45°/0°/-45°/90°]_{s2} (16 層) し、鉄製の簡易金型と一緒に Fig. 1 に示される条件で加熱・冷却して積層板を作製した。次に、遠赤外線ヒーター（日本碍子株式会社製）で積層板の中心温度が 200°C になるまで加熱し、100°C に温調した金型に配置し、プレス機（三起精工株式会社製，200 ton）で面圧 10 MPa，型締時間 1 min で成形した。

2.2 X 線透過率，X 線吸収係数の測定

プレス成形前後の積層板を 25 mm×100 mm に切り出した試験片を準備し、管電圧 9.5 kV のタングステンターゲットによる X 線厚み計（株式会社ヒューテック製，AccureX Jr.）を用いて約 100 mm の距離の X 線透過率を 5 mm 角のセンサーで 1 mm 毎に移動しながら測定し、その平均値を試験片の X 線透過率とした。また試験片の厚みを 100 mm を 5 mm 間隔にマイクロメーターで測定しその平均値を試験片の厚みとした。式 (4) を変形した次式から X 線吸収係数を算出した。

$$\mu = \frac{-\ln(I/I_0)}{t} \quad (5)$$

2.3 密度とボイド率の測定

JIS Z8807¹⁶⁾ 記載のように水媒置換によるアルキメデス法での密度測定を行い，式 (6) を用いて計算した。

$$\rho = \frac{W_A}{W_A - W_B} \times (\rho_0 - d) + d \quad (6)$$

ここで， ρ は複合材料の密度， W_A は空気中での試験片重量， W_B は水媒中での試験片重量， ρ_0 は水媒の密度， d は空気密度（ ≈ 0.001 g/cm³）である。得られた密度から式 (3) を用いてボイド率を算出した。また実際の

ボイド率の検証のためプレス成形前後の積層板を研磨用のポリエステル系包埋樹脂に埋め込み，研磨後にデジタルマイクロスコープにて積層板の断面を観察した。

2.4 曲げ試験

JIS K7074¹⁷⁾ に準じた試験治具による曲げ試験を行った。試験片形状は 25 mm×100 mm，スパン長は 80 mm，試験速度は 5 mm/min とした。

3. 結果と考察

3.1 複合材料の断面観察と密度測定結果

Fig. 2A, 2B, 2C は UD75A, UD75B, UD75C の疑似等方積層板のプレス成形前後の断面写真であり，プレス成形前の積層板は UD75A, UD75B, UD75C の順にボイドが少ないこと，プレス成形後の方がプレス成形前よりボイドが減少していること，などが確認できる。

Fig. 3 はこれらの積層板から切り出した試験片 4 本の密度測定結果であり，エラーバーは標準偏差を示している。UD75A が最も密度が高く，プレス成形後に密度が上がる事が確認でき，いずれも断面観察によるボイド量の結果と定性的に符合はしているものの，定量的な対応付けは困難であると言える。

3.2 X 線吸収係数測定結果

UD75A, UD75B, UD75C の疑似等方積層板のプレス成形前後から密度測定に使用した試験片 4 本の X 線の吸収係数を算出した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 3 と Fig. 4 を比較すると同様の傾向を示しており，具体的には UD75A が最も高い値を示し，プレス成形後の方が成形前よりも高い値を示している。Fig. 5 は Fig. 3, 4 に示される密度と X 線吸収係数の相関性をグラフにしたものであり，相関直線および相関係数はプレス成形前の測定値から算出したものである。プレス成形前後共に高い相関性を示す以下の線形関係があることがわかる。

$$\rho = 0.734 \mu + 0.495 \quad (7)$$

すなわち，重量組成比が既知の CF/PP 複合材料は，積層枚数や樹脂配合が等しいなど透過率が等しい材料であれば，X 線吸収係数を測定することにより密度が算出できる。

式 (3) および式 (6) を用いた水中置換法による密度から算出したボイド率と式 (3) および式 (7) を用いた X 線吸収係数から算出したボイド率を Fig. 6 に示す。プレス成形後のボイド率は，UD75A が約 0.3%，UD75B が約 3.0%，UD75C が約 3.5% であり，二つの異なる測定方法によるボイド率はほぼ同じ値を示し，0.5% 以内の誤差範

Fig. 2A Cross-section of quasi-isotropic UD75A plate. (before (left) and after (right) thermoforming)

Fig. 2B Cross-section of quasi-isotropic UD75B plate. (before (left) and after (right) thermoforming)

Fig. 2C Cross-section of quasi-isotropic UD75C plate. (before (left) and after (right) thermoforming)

Fig. 3 Density of quasi-isotropic CF/PP plates before and after thermoforming.

Fig. 4 X-ray attenuation coefficient of quasi-isotropic CF/PP plates before and after thermoforming.

囲であることがわかる。また 10 MP のプレス成形後も UD75B と UD75C のボイド率が切断面写真も示すように UD75A に近づいていないことがわかる。このことから、未含浸のプリプレグからプレスでボイドを除去するためには大きな圧力が必要となることがわかり、プレス成形よりも前の段階でボイドを抜くことが低圧すなわち低コスト成形に不可欠であると言える。

3.3 力学特性

Fig. 7, 8 は密度および X 線吸収係数測定に使用した試験片 4 本の三点曲げ試験による曲げ弾性率と曲げ強度

の測定結果である。UD75A が最も高い弾性率および強度を示していることがわかるが、密度や X 線吸収係数ほどの差は見られなかった。これは、3 点曲げでは圧子直下で板厚方向の圧縮力が支配的となり、ボイドの影響が出てにくくなっているためと考えられる。

なお、UD75A において、プレス成形によりボイド率が低下しているにもかかわらず力学特性も低下している原因としては、プレス成形による繊維蛇行化等の影響が考

Fig. 5 Relationship between X-ray attenuation coefficient and density of quasi-isotropic CF/PP plates before and after thermoforming.

Fig. 6 Volume fraction of void in quasi-isotropic CF/PP plates after thermoforming measured by Hydrostatic weighing and by X-ray transmittance.

えられる。

4. 結 言

ボイド率の異なる3種類の炭素繊維強化ポリプロピレンプリプレグシートからなる疑似等方積層板のX線吸収係数を測定したところ、密度との相関性が高くボイド率の評価手法として利用できることがわかった。本手法は非破壊で部材中のボイド率分布の測定が可能であることから、量産車の品質管理などに適用できると考えられる。

Fig. 7 Flexural modulus of quasi-isotropic CF/PP plates before and after thermoforming.

Fig. 8 Flexural strength of quasi-isotropic CF/PP plates before and after thermoforming.

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

参 考 文 献

- 1) I. Verpoest, S. Lomov, P. Jacquet, V. Michaud & J. Månson: SEICO14 Proceeding (2014), pp. 372-380.
- 2) A. Gibson & J. Månson: *Composites Manufacturing*, 3, 4 (1992), 223-233.
- 3) L. Ye, K. Friedrich, J. Kästel & Y. Mai: *Compos. Sci. Technol.*, 54, 4 (1995), 349-358.
- 4) T. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J.

- Kingery & S. Wineman : *J. Compos. Mater.*, **21**, 7 (1987) 650-669.
- 5) L. Ye, V. Klinkmuller & K. Friedrich : *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **5**, 1 (1992), 32-48.
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) A. Madra, N. El Hajj & M. Benzeggagh : *Compos. Sci. Technol.*, **95**, 1 (2014), 50-58.
- 9) E. Weber, M. Fernandez, P. Wapner & W. Hoffman : *Carbon*, **48**, 8 (2010), 2151-2158.
- 10) T. Le, P. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo & E. Boller : *Composites Part A*, **39**, 1 (2008), 91-103.
- 11) S. Hernández, F. Sket, C. González & J. LLorca : *Compos. Sci. Technol.*, **85**, 21 (2013), 73-82.
- 12) Y. Nikishkov, L. Airolidi & A. Makeev : *Compos. Sci. Technol.*, **89**, 13 (2013), 89-97.
- 13) 鈴木久夫：鉄と鋼, **59**, 14 (1973), 2011-2017.
- 14) 土屋彰彦, 菅谷郁夫, 佐々木尚史：横河技報, **50**, 1 (2006), 31-34.
- 15) 福岡雅之, 賀川 武, 川島優樹：東芝レビュー, **68**, 2 (2013), 52-55.
- 16) JIS Z8807 : 固体の密度及び比重の測定方法, 日本規格協会 (2012).
- 17) JIS K7074 : 炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法, 日本規格協会 (1988).