20205 Pull-Winding 法を用いた CFRTP 複合圧力容器の成形に関する基礎的研究

Study on Processing of CFRTP Composite Cylinder using Pull-Winding Method

○学 李 思遠 (首都大) 正 小林 訓史 (首都大) 正 森本 哲也 (JAXA)

Siyuan LI, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo

Satoshi KOBAYASHI, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo

Tetsuya MORIMOTO, Japan Aerospace Exploration Agency, 6-13-1 Ohsawa, Mitaka, Tokyo

Gas cylinders are very important industrial products and used in both industrial field and daily life as high pressure gas storages. For the purpose of easily handling, light-weight fiber reinforced composite cylinders have become attractive. Thermoset plastics are mainly used as a matrix for their low viscosity, which enable good impregnation in fiber bundles during filament-winding. Recently, advantages of thermoplastic have attracted attention as alternatives of thermoset resin, because of lower consolidation time, higher impact resistance and so on. However it is difficult to impregnate reinforcement using thermoplastics because of their high melt viscosity. In this work, processing method of pultrusion with pin mold was examined and quality of impregnation using CF/PA6 yarn by pultrusion was investigated. Furthermore unidirectional laminates were processed using pultruded CF/PA6 tapes by hot press method. Finally flexural property of CF/PA6 unidirectional laminate was evaluated.

Keywords: Pultrusion, CF/PA6, Composite cylinder

1. 緒言

圧力容器は工業用ガス容器としてよく使用されており、特に、近年天然ガス自動車、燃料電池自動車の普及に伴い、それぞれの燃料タンクとしての使用がますます増加していくと考えられる。また、自動車燃費改善の観点から容器の軽量化が求められており、比強度、比弾性率などに優れた CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) 複合材料により強化された複合圧力容器が実用化されてきている。

CFRP 複合材料においては、母材に粘度が低く繊維に含浸しやすいエポキシ樹脂を用いたものが一般的であるが、成形サイクルが長いこと、製品のリペアやリサイクルが困難であること、容器の大型化につれて樹脂の硬化設備が高価になることなどが問題視されている。

これらを解決するために、炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料 CFRTP (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics) の使用が期待されている。しかし、熱可塑性樹脂は熔融粘度が高く、繊維へ含浸しにくいこと、短時間内で良好な一様含浸状態を有する複合材料を得るのは困難である。そこで Pull-Winding 法が提案されてきている。Pull-Winding 法とは、まず引抜金型を通して、母材を連続繊維束に含浸し、引き続きそれをファイメントワイディング法で圧力容器に巻き付けるといった製造方法である。本研究では、CFRTP 複合容器の製造方法である pull-winding 法の一環として低コストでの CFRTP の連続含浸製造法の実現性について調査した。

2. 実験方法

2.1 ピン金型による連続引抜含浸

本研究で使用する強化材としての東レのトレカ®系 T700SC-12000 炭素繊維束は幅は $\sim 8\text{mm}$ 、厚さは $\sim 0.25\text{mm}$ の扁平状である。上下面から厚さ方向に樹脂を含浸させると、含浸距離が約 $100\mu\text{m}$ となる。

引抜金型は 2 部分から構成され、予備加熱部と引抜含浸部である。両方ともカートリッジヒーター (CB063, アズワン株式会社)、デジタル温度調節器 (TR-KN-T, アズワン株式会社) によって加熱される。母材の融点を考慮し予備加熱部

の温度を 215°C 、引抜含浸部の温度を 260°C に設定した。

予備加熱部と引抜含浸部両方においても同様の 2 列ジグザグ形のピンの配置を使用した。尚、予備加熱部では 7 個のピンを使用し、引抜含浸部では 10 個のピンを使用した。引抜ラインにはクリールスタンドから CF と PA6 繊維を引取り、ガイドを通じ幅 10mm 内に CF の上下両方において PA6 繊維 (26 本 $\times$ 2) を配置させるようなブリフォームを製造し、その後 2 枚の $10\text{mm}\times 0.06\text{mm}\times 1200\text{mm}$ のアルミ箔に挟まれ、全体一緒にピンの金型に引き入れる。

今回は引き取り装置の代わりに、万能試験機 (島津製作所製, AGS-1000A) を使用した。万能試験機のクロスヘッド速度 50 と 100mm/min にて引抜含浸試験を行った。引抜中での試験片に作用するテンションを測定する為に、万能試験機のクロスヘッドにロードセル (LU-50KE, 共和電業製) を取付け、引抜テンションを測定し、データロガー (GL-220, GRAPHTEC 製) で記録した。

2.2 断面観察

引抜かれた CF/PA6 テープの樹脂含浸性を調べるために、試験片を任意の部分から長さ 15mm の部分で切出し、樹脂埋め、断面研磨仕上げ、洗浄を経て、(株)KEYENCE 製 VH-Z100R ズームレンズを取り付けたマイクロスコープシステムを用いて試験片の断面を観察した。

2.3 ホットプレス積層成形

140mm で切断した引抜かれた CF/PA6 テープを 16 枚で一方方向に雄雌金型にて積層しホットプレス成形を行った。成形条件は 260°C 、 3MPa 、 1min である。成形した試験片の樹脂含浸性を調べるため、2.2 と同様の方法で試験片の断面を観察した。

2.4 三点曲げ試験及び AE 測定

ホットプレス成形した試験片の曲げ特性を調べるため三点曲げ試験を行った。試験機には島津製作所製 AG50-KNISD, ロードセルには容量 20kN の共和電業製 LTZ-2TA-P, データロガーには GRAPHTEC 製 GL-220 を使用し、試験条件は室温、大気中クロスヘッド速度 0.5mm/min で、試験片に破壊が

生じるまで試験を行った。曲げ試験と伴う試験片の破壊挙動を調べるために、AE (Acoustic Emission) 測定も行った。AE 測定には超小型 AE センサ (AE-900M TYPE1, 株式会社 NF), AE 用ローノイズプリアンプ (9913, 株式会社 NF), ディスクリミネータ (AE9922, 株式会社 NF) と信号処理モジュール (As-712, 株式会社 NF) からなる AE 計測システムを用い、試験片の内部で発生した AE 信号を測定し、ノートパソコンで AE データを記録した。AE 設定にはディスクリミネータのプリアンプのゲインを 30dB, ディスクリローレベル 150mV, ディスクリハイレベル 225mV を設定し、ノイズを除去するため 500KHz のローパスフィルタを使用した。

3. 結果

3.1 引抜張力

引抜中での張力時間線図を Fig.1, 2 に示す。全体的に一定の範囲の中で安定に変化することがわかった。スタートアップの影響を除くために、50mm/min の試験においては試験開始から 4 分後、100mm/min の試験においては試験開始から 2 分後、のデータから平均張力を算出し、Fig.3 に示す。ピンによる引抜において引抜張力が引抜速度によらないことがわかった。

Fig. 1 Pultrusion tension (50mm/min).

Fig. 2 Pultrusion tension (100mm/min).

Fig. 3 Pultrusion tension at different speeds.

3.2 引抜含浸及びホットプレスの断面観察

50 mm/min で引抜かれた試験片の断面写真の一部を Fig.4 に、ホットプレス成形した試験片の断面写真の一部を Fig.5 に示す。いずれも少数のマイクロポイドが存在するものの、全体的により含浸が得られた。100mm/min で引抜含浸した試験片の表面においては目視で確認できる大量の未含浸領域が存在した。

Fig. 4 Cross-section micrograph of pultruded specimen (partly).

Fig. 5 Cross-section micrograph of hot pressed specimen (partly).

3.3 曲げ試験の結果

Fig.6 に曲げひずみに対して曲げ応力、累積 AE カウント数と AE エネルギーを示す。曲げ強度が 700MPa を超えたことが確認できた。0.5%ひずみからき裂の発生数が大きく増加し始め、破壊ひずみに至るまで徐々に増加することがわかった。破壊時点では曲げ応力が低下、AE エネルギーが検出された。また最大応力後も試験片は破断せず、圧縮側のみに微視座屈が観察された。その微視損傷を調べるため試験片の側面を研磨し、2.3 と同様のマイクロスコープシステムを用いて観察した。その結果を Fig.7 に示す。微視座屈が圧縮側だけにおいて生じたことが確認された。

Fig. 6 Flexural stress, cumulate count and energy vs. time curve

Fig. 7 Micro-buckling fracture of CF/PA6 specimen

4. 考察

ピン引抜金型を用いると 50mm/min での CF/PA6 の連続引抜含浸が良好にできた。これはプリフォームにおける樹脂の含浸距離を大幅短縮できたためである。引抜金型において二つの温度領域を設けることとアルミ箔を用いることにより、低コストでの連続的にプリフォームを充填することが実現できた。CF/PA6 積層板の破壊挙動に関しは、試験片内部の微視き裂の発生・進展が少ないと考えられ、これはナイロンの高い破壊じん性による結果だと考えられる。強度に関しては、CF/PA6 prepreg メーカーのデータベース値の 8 割程度となり、炭素繊維の分布が悪いことが原因だと考えられる。