カバーリング複合糸を用いた織物状 CFRTP の開発

渡 邊 健 斗^{*1}・越 智 昭 夫^{*1}・松 岡 敬^{*1}・平 山 朋 子^{*1}・安 藤 俊 生^{*2}

Development of Woven CFRTP Composites Used with Covering Composite Yarns.

Watanabe, Kento^{*1,*2}/Ochi, Akio^{*1}/Matsuoka, Takashi^{*1}/Hirayama, Tomoko^{*1}/Ando, Toshio^{*2}

A novel CFRTP made from fabric sheets woven from covering composite yarns consisting of carbon fibers and resin yarns was developed in this study. The developed CFRTP was expected to have high strength because the resin easily impregnates into the clearance between carbon fibers due to the fact that the carbon fibers and resin yarns are closely located in the composite yarn. By evaluating the influence of molding conditions on the internal state of the produced CFRTP, optimum molding conditions for the highest strength were determined. First, by evaluating the void fraction in the range of 230 to 250°C, the optimum molding temperature was determined to be 230°C. Next, by evaluating the impregnation ratio, the optimum molding time and pressure were determined to be 15 minutes and 3 MPa, respectively. The impregnation ratio of resin in the produced CFRTP was sufficiently high, almost 100%. And then the relationship between cooling time in the molding process and bending strength of the produced CFRTP was investigated. The bending strength was evaluated by three-point bending test. The results showed that the bending strength of CFRTP was higher when the cooling time was longer. When the cooling time was shorter, the resin was easily shrunk by heat, resulting in the peeling of resin from carbon fibers. The bending strength of CFRTP produced under the best condition was 683 MPa, which is similar to the strength achieved by conventional methods such as film-stacking and the prepreg method. The study showed that the produced CFRTP had sufficient high strength without taking spreading and pre-impregnation processes, and therefore the proposed method for the novel CFRTP was promising.

Key words : CFRTP, Covering composite yarn, Molding condition, Bending strength, Impregnation

1. 緒 言

近年、軽量かつ高強度な特徴を持つ CFRP が注目を集めており、航空宇宙分野¹⁾や自動車²⁾、スポーツ用品³⁾などにおいて使用されている。しかし、現在主に用いられている熱硬化性 CFRP はリサイクルが困難なことや、樹脂の含浸、硬化に長時間を要するため、生産性が悪いといった欠点が存在する。そこでリサイクルが容易かつ生産性に優れる熱可塑性 CFRP (CFRTP) が注目されている^{4)~5)}。

CFRTP は、熱可塑性樹脂が高粘度であるために炭素繊維束内への含浸が困難という問題点がある。CFRTP の主な作製方法としてフィルムスタッキング法⁶⁾があるが、炭素繊維と樹脂シートの距離 (含浸距離) が長く、含浸には高温、高圧力で長時間成形することが必要となる⁷⁾。この問題点を解決するために炭素繊維と樹脂を組み合わせた複合糸を用いた複合材料の開発が行われている。

複合糸の利点としては、炭素繊維と樹脂が密着しているため、含浸性が良好であることが挙げられる。複合糸の種類としては、パウダー含浸ヤーン^{8)~10)}やコミングルヤーン^{11)~16)}などが知られている。コミングルヤーンは複合糸の作製段階で炭素繊維と樹脂繊維を混合するため、炭素繊維にダメージが生じやすい。また、パウダー含浸ヤーンやコミングルヤーンは共に炭素繊維がむき出しであるため、製織時に炭素繊維にダメージを与えない配慮が必要である。また、炭素繊維がむき出しでない複合糸としてはシースを用いたパウダー含浸ヤーン^{17)~19)}やマイクロブレーディングヤーン^{20)~22)}などが開発されている。シースを用いたパウ

^{*1} 同志社大学
Doshisha University
京田辺市多々羅都谷 1-3 (〒610-0394)
1-3 Tataramiyakodani Kyotanabe-shi Kyoto-hu
^{*2} 岡本株式会社
Okamoto Co., Ltd
奈良県北葛城郡広陵町 150-1 (〒819-0395)
150-1 Koryo-cho Kitakatsuragi-gun Nara-ken
dup0582@mail4.doshisha.ac.jp
2016.12.19 受理

ダー含浸ヤーンは、樹脂からなるシースにより炭素繊維が覆われているため、製織時における炭素繊維へのダメージが低減されているが、パウダー樹脂の分散が不均一になるという課題を有している。また、マイクロブレーディングヤーンは、炭素繊維の周囲が丸打組物技術により配置された樹脂繊維により覆われているため、製織時における炭素繊維へのダメージは低減されている。

本研究で開発した複合糸は、炭素繊維のまわりが緯編み構造の樹脂繊維でカバーされたカバーリング複合糸であるため、製織時における炭素繊維へのダメージは少ない。また、複合糸の製作段階において炭素繊維の開織は不要であり、樹脂繊維の織度や編み方を変化させることで繊維体積含有率を制御できることや、炭素繊維の太さを変化させることで含浸距離を変化できるというマイクロブレーディングヤーンと同様の特徴を有する。一方、緯編み構造の樹脂繊維は伸縮性を持つため、樹脂繊維が適度な締め付け力で炭素繊維を覆う。そのため、本研究で開発したカバーリング複合糸は、製織時の張力や屈曲に対しても追従しやすく、また、繊維束形状や織物形状を崩すことなくサイジング剤を除去するための洗浄が可能であるという特徴を有する。

このような特徴を持ったカバーリング複合糸を用いて、含浸状態の良い高強度な織物強化複合材料を開発することを目標とした。十分に含浸された高強度なCFRTPを得るためには、成形条件が大きく影響する。そこで、成形条件が内部状態に与える影響を検討するために、樹脂が含浸している部分が繊維束内に占める割合を含浸率とし、また、ボイドが材料全体に占める割合をボイド率として評価した。さらに、CFRTPは成形時の冷却時間が強度特性に影響を及ぼすことが知られている^{23)~25)}。よって冷却時間が強度特性へ与える影響を検討した。

2. 織物状 CFRTP の作製と実験方法

2.1 材料作製

本研究では、芯材に炭素繊維（東レ製 T 300 B-3000-50 B）を用い、その周囲に PA 6 樹脂繊維（東レ製 WN 70 d/2-24 f-VF 555-BC、融点 225℃）を専用の丸編機により緯編みを施すことでカバーリング複合糸を作成した。緯編みのコース数は 4 本、ウェール数は 8 本/cm である。カバーリング複合糸の外観を図 1 に示す。カバーリング複合糸の炭素繊維体積含有率は、39.6 vol% である。カバーリング複合糸を作製後、手織機（稲垣機料製 S-10 型）によって平織の織物を作製した。織密度は経糸と緯糸ともに 6 本/cm である。織物の外観を図 2 に示す。織物を作製した後、アセトン漬け置き洗浄を行った。洗浄の目的は、サイジング剤を除去することである。サイジング剤の除去に対してアセトン漬け置き洗浄が有効であるとの報告²⁶⁾がある。本研究においても、アセトン漬け置き時間はサイジング剤の

Fig. 1 Covering composite yarn

Fig. 2 Fabric

除去に効果があるとされる 60 分とした。その後乾燥のために 80℃ の炉で 8 時間以上放置した。

2.2 プレス成形

上記乾燥後の織物を両面から金属の平板で挟み込んでプレス成形を行った。プレス成型は、最初の溶融工程において低圧力で温度を加えて樹脂を完全に溶融させた後、次の含浸工程で高圧力を加えることで、その溶融した樹脂を繊維束内に含浸させ、最後の冷却工程では高圧力を加えたまま材料を冷却する方式を採用した。各工程の条件を決定するために、各工程における材料をプレス機から取り出して評価を行った。溶融工程終了後の材料を取り出してボイド率を評価することにより樹脂の溶融に最適な温度を決定した。また、含浸工程終了後の材料を取り出して繊維束内の含浸率を評価することで、含浸工程における時間および圧力を決定した。また、冷却工程における冷却時間を決定するために曲げ試験により評価を行った。曲げ試験は 4 層板で実施したため冷却工程のみ 4 層板で評価し、その他の評価は単層板で実施した。

2.3 三点曲げ試験

曲げ試験片の形状は 100 mm × 10 mm、厚みは約 1 mm であり、支点間距離は 40 mm とした。試験機は万能試験機（AUTOGRAPH AG-I 100 kN）を用い、試験速度は 5 mm/min とした。曲げ応力は、次式から求めた。 σ [MPa] は曲げ応力、 L [mm] は支点間距離、 b [mm] は試験片の幅、 h [mm] は試験片の厚さである。

$$\sigma = \frac{3PL}{bh^2} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 \right\} \quad (1)$$

3. 成形条件が内部状態に与える影響

3.1 溶融工程における温度の影響

温度による樹脂の溶融状態への影響を把握するため、溶融工程終了後の材料を取り出して、ボイドが材料全体に占める割合をボイド率としてボイド率を測定した。溶融工程の時間は 5 分、圧力は 0.2 MPa とし、温度は PA 6 の融点が 225℃ であることより、それより高い 230℃、240℃、250℃ で評価を行った。ボイド率の測定は、20 mm × 20 mm × 0.25 mm の試験片を BRUKER 社製 SKYSCAN 1172 により X 線 CT スキャンした。撮影条件は管電圧 80 kV、管電流 100 μ A、分解能 16.09 μ m/pixel、層数 611 層で、得られた画像を BRUKER 社製 CT-Analyzer を用いて 8 bit のグレースケールの画像を閾値 50 として画像処理した。測定したボイド率を図 3 に示す。図 3 に示すように全ての温度でボイドが発生し、温度が高くなるにつれてボイド率は高くなっている。ボイドは圧力の解放時に材料の端面か

Fig.3 Relationship between void fraction and temperature

ら入ると考えられ、熔融した樹脂の粘度が低いほどボイド率は高くなると考えられる。最も温度が低い 230℃ においてもボイドが入っているため樹脂は熔融しており、温度が高くなるにつれて樹脂の粘度がさらに低くなっていることを示している。熔融工程では樹脂が完全に熔融していることが必要な条件であるために最も低い温度である 230℃ を選択した。

3.2 含浸工程における時間の影響

含浸工程は、熔融工程にて熔融させた樹脂を高圧力で繊維束に含浸させる工程である。温度は 3.1 で決定した 230℃ を用い、含浸工程における時間が内部状態に与える影響を把握するために、圧力は 3 MPa の条件下で、時間を 5 分、10 分、15 分、20 分とした。含浸工程終了後の材料の断面を SEM（日本電子製 JSM-7500）によって観察した。観察した断面画像を図 4 に示す。5 分においては大きな未含浸部、10 分においては小さな未含浸部が存在しており、15 分と 20 分においては未含浸部が存在していない。繊維束内の樹脂が含浸している割合を含浸率と定義し、材料の 0.7 mm×0.15 mm の断面画像を各条件につき 3 か所選び、含浸部と未含浸部とを目視で分類し、それぞれの面積割合から含浸率を算出した。含浸率と時間の関係を図 5 に示す。全ての条件において含浸率は 96% 以上となり、15 分と 20 分についてはいずれも含浸率が 100% となった。また、このことから含浸工程における温度をさら

Fig.5 Relationship between impregnation ratio and molding time

に高くして樹脂の粘度を下げる必要はないと判断し、時間が短い方の 15 分を含浸工程における時間とした。

3.3 含浸工程における圧力の影響

含浸工程における圧力が内部状態に与える影響を把握するため、圧力が 3 MPa、4 MPa、5 MPa の条件で材料を作製し、比較を行った。温度は 3.1 で決定した 230℃、時間は 3.2 で決定した 15 分を使用した。それぞれの圧力で作製した含浸工程終了後の材料の断面画像を図 6 に示す。図 6 より 3 MPa においては繊維束への含浸は良好であることが分かる。4 MPa においては繊維束への含浸はしているものの、繊維と樹脂の界面部分に空隙が見られる。5 MPa においては繊維束中心部にわずかに未含浸部が存在している。含浸率と圧力の関係は図 7 に示すように、圧力が高くなるにつれて含浸率が低下する傾向を示している。一般に、繊維束内の含浸は繊維間の流路に熔融した樹脂が流れ込むので、流路が一定であれば、圧力が高いほど含浸率は高くなる。しかし、Gutowski が提唱したモデル²⁷⁾のように、圧力を挙げた場合、加えられた圧力により繊維が変形および再配置することで繊維間の流路が狭くなるために繊維束内に未含浸部が発生したと考えられる。そのため、含浸工程における圧力は最も含浸が良好な 3 MPa とした。

3.4 冷却工程における冷却時間の影響

温度は 3.1 で決定した 230℃、時間は 3.2 で決定した 15

Fig.4 Selection of molding time by SEM observation

Fig.6 Selection of molding pressure by SEM observation

Fig.7 Relationship between impregnation ratio and pressure

分、圧力は3.3で決定した3 MPaで成形された材料が、冷却工程において冷却時間の違いにより受ける影響について検討した。冷却時間は、次の4条件で比較を行った。プレス機で圧力を与えた状態でプレス機のヒーターを切り自然冷却することを徐冷と呼ぶ。230℃から200℃までは徐冷を行い、200℃から水冷を開始することを200℃と呼ぶ。100℃、150℃についてもその温度から水冷を開始することと定義する。徐冷、100℃、150℃、200℃の冷却時間は、それぞれ202分、86分、53分、30分となる。各条件における曲げ線図を図8に示す。全ての条件でたわみが4 mm付近までは曲げ応力が直線的に上昇している。たわみが4 mm付近で直線から外れ、4 mmから5 mmの間で曲げ応力が最大となり、直後に破断していることがわかる。曲げ強度と冷却時間の関係を図9に示す。図9より冷却時間が最も短い200℃が最も小さい曲げ強度となり、冷却時間の最も長い徐冷が最も曲げ強度が大きくなった。この冷却時間が短いほど曲げ強度が低い傾向が見られた。その要因としては、急速に冷却するほど内部に欠陥が生じていることが考えられる。これを検証するために断面観察を行い、内

Fig.8 Relationship between bending stress and deflection

Fig.9 Relationship between bending strength and cooling time

Fig.10 Slow cooling and Water cooling by SEM observation

部状態を観察した。徐冷と200℃の断面画像を図10に示す。徐冷では、繊維/樹脂界面は良好に密着しているのに対して、200℃では界面の剥離が見られる。この剥離の原因として、冷却速度の差によって、繊維と樹脂の熱収縮に差が出来ていたと考えられる。材料の熱膨張率は炭素繊維が $2.0\sim4.0\times10^{-6}$ に対して、PA6樹脂は $8.0\sim8.3\times10^{-5}$ となっている。このことから熱膨張率が高い樹脂部で大きな熱収縮が起こり、炭素繊維の熱収縮との収縮率の差によって界面に応力が生じる。界面の応力が繊維/樹脂界面の接着力より大きくなることによって剥離が生じるが、徐冷においては冷却速度が緩やかなために応力緩和によって界面への応力が小さくなり、繊維/樹脂界面の接着が良好になったと考えられる。よって、冷却条件は樹脂/繊維界面の接着が良好であり、曲げ強度が最も大きい徐冷に決定した。

3.5 成形条件の決定

溶融工程にてボイド率を評価することにより温度は230℃に決定した。また、含浸工程にて含浸率を評価することで、含浸工程における温度、時間、圧力は、230℃、15分、3 MPaで含浸率がほぼ100%になることが分かった。また、曲げ強度を評価することで冷却工程の冷却時間は徐冷で決定した。決定した成形条件のプロファイルを図11に示す。

4. フィルムスタッキング法及びプリプレグ法との比較

本研究で得られた試験片の曲げ強度を他の作製方法と比較した。比較した材料は全て平織のCF/PA6織物強化複合材料である。比較した作製方法はフィルムスタッキング法とプリプレグ法である。フィルムスタッキング法の曲げ強度は文献値²⁸⁾を参考とした。プリプレグ法は、基材にCF-SS(一村産業社製)を使用した。予備含浸によりすでに繊維束内に完全に含浸された状態であるため、含浸工程における時間を1分とし、それ以外の成形条件は図11と同様である。それぞれの作製方法における曲げ強度と繊維体積含有率の関係を図12に示す。繊維体積含有率は曲げ強度に大きな影響を及ぼすが、全ての作製方法で51~52 vol%の繊維体積含有率となり、作製方法による繊維体積含有率の大きな違いはないことが分かる。曲げ強度は、カバーリング法が683 MPa、フィルムスタッキング法が665 MPa、プリプレグ法が700 MPaとなった。よってカバーリング法の曲げ強度は、フィルムスタッキング法よりも高い曲げ強度を示し、プリプレグ法と同等の値が得られた。

本研究におけるカバーリング複合糸を用いたCFRTP成形法は、開織工程や予備含浸を必要とせず、高い含浸性が得られ、高強度のCFRTPが実現可能である。さらに、

Fig. 11 Molding condition

Fig. 12 Relationship between bending strength and fiber volume fraction of each manufacturing method

カバーリング複合糸は繊維の異なる樹脂繊維や太さの異なる炭素繊維を組み合わせることや編み方を変化させることで繊維体積含有率や含浸距離を制御することが可能であるため、最適な繊維体積含有率および更なる高強度材料の開発が可能であると考えられる。

5. 結 言

本研究では、カバーリング複合糸を用いた熱可塑性CFRPの成形条件が内部状態に与える影響および冷却時間が曲げ強度に与える影響を検討した。さらに、フィルムスタッキング法およびプリプレグ法との曲げ強度の比較を行った。

材料の断面観察の結果より、含浸工程の時間が長くなるほど含浸率が上がることが明らかになった。また、含浸工程の圧力が高くなるほど未含浸部が増加する結果となり、圧力による繊維の再配置による含浸率への影響が示唆された。さらに、冷却時間が短いほど曲げ強度は小さくなり、繊維/樹脂界面の剥離が曲げ強度に関係していることが明らかになった。

今回決定した成形条件により、含浸率はほぼ100%となり、フィルムスタッキング法やプリプレグ法とほぼ同等の曲げ強度を発現できることが分かった。今後は繊維体積含有率や含浸距離を制御できるというカバーリング複合糸の特徴を生かして更なる高強度材料の開発や成形時間の短縮に取り組む予定である。

参 考 文 献

- 1) Soutis, C. : *Material Science and Engineering*, A 412 (1-2), 171 (2005)
- 2) Jacob, A. : *Reinforced Plastics*, 48(2), 26 (2004)
- 3) Grant, A. : *Reinforced Plastics*, 49(5), 46 (2005)
- 4) Ning, Haibin, Janowski, Gregg M., Vaidya, Uday K.

- and Husman, George : *Composite Structures*, 80, 82 (2007)
- 5) Ning, Habin, Vaidya, Uday, Janowski, Gregg M. and Husman, George : *Composite Structures*, 80, 105 (2007)
- 6) Jespersen, S. and Wakeman, D. M. : *Composites Science and Technology*, 68(7-8), 1822 (2008)
- 7) Rijdsdijk, H. A., Contant, M. and Peijs, A. A. J. M. : *Composites Science and Technology*, 48, 161 (1993)
- 8) Steggall-Murphy, C., Simacek, P., Advani, G. S., Yarlaga, S. and Walsh, S. : *Composites*, A 41, 93 (2010)
- 9) Padaki, S. and Drzal, L. T. : *Composite*, A 30(3), 325 (1999)
- 10) Ramasamy, A., Wang, Y. and Muzzy, J. : *Polymer Composites*, 17(3), 497 (1996)
- 11) Bernet, N., Michaud, V., Bourban, P. -E. and Manson, J. -A. E. : *Composite*, A 32, 1613 (2001)
- 12) Greco, A., Strafella, A., Tegola, L. C. and Maffezzoli, A. : *Polymer Composites*, 32(4), 657 (2011)
- 13) Ye, L., Friedrich, K., Kastel, J. and Mai, Y. -W. : *Composites Science and Technology*, 54, 349 (1995)
- 14) Bernet, N., Wakeman, M. D., Bourban, P. -E. and Manson, J. -A. E. : *Composites*, A 33, 495 (2002)
- 15) Ye, L. and Friedrich, K. : *Composite Materials*, 6(2), 83 (1997)
- 16) Lauke, B., Bunzel, U. and Schneider, K. : *Composites*, A 29, 1397 (1998)
- 17) Ye, L. and Friedrich, K. : *Journal of Materials Processing Technology*, 48, 317 (1995)
- 18) Ye, L. and Friedrich, K. : *Composite Manufacturing*, 5(1), 41 (1994)
- 19) Allen, L. E., Edie, D. D., Lickfield, G. C. and Mccollum, J. R. : *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1(4), 371 (1988)
- 20) Sakaguchi, M., Nakai, A., Hamada, H. and Takeda, N. : *Composites Science and Technology*, 60, 717 (2000)
- 21) Fujihara, K., Huang, Zheng-Ming, Ramakrishna, S. and Hamada, H. : *Composites Science and Technology*, 64, 2525 (2004)
- 22) 小林訓史, 田中敦 : 日本複合材料学会誌, 38(2), 51 (2012)
- 23) Gao, Shang-Lin and Kim, Jang-Kyo : *Composite*, A 31, 517 (2000)
- 24) Gao, Shang-Lin and Kim, Jang-Kyo : *Composite*, A 32, 763 (2001)
- 25) Gao, Shang-Lin and Kim, Jang-Kyo : *Composite*, A 32, 775 (2001)
- 26) 邊吾一, 大関輝, 中村幸一, 平山紀夫, 生井沢正樹, 小林正俊, 東弘英 : 日本複合材料学会誌, 39(4), 127 (2013)
- 27) Timothy, G. Gutowski : *SAMPE Quarterly*, 16(4), 58 (1985)
- 28) Gabr, Mohamed H., Uzawa, Kiyoshi and Kimpara, Isao : 第6回日本複合材料会議 (JCCM-6), 3 D-11 (2015)