CFRP に関わる密着性の課題

平 博 仁^a^a 大同大学 工学部 (〒 457-8530 愛知県名古屋市南区滝春町 10-3)

Several Adhesion Problems Related to CFRP

Hirohito HIRA^a^a School of Engineering, Daido University(10-3, Takiharuru-cho, Minami-ku, Nagoya-shi, Aichi 457-8530)**Keywords** : CFRP, Carbon Fiber, Pre-Preg, Surface Preparation, Adhesion

1. はじめに

最近、炭素繊維強化複合材料(CFRP)は航空機や自動車、車両など輸送機器の分野、風車などのエネルギーの分野、ロボットやモバイルパソコンの分野など適用分野が急激に拡大している。東レ社の資料によれば、1995年には炭素繊維の年間生産量が数千トン程度であったものが、ボーイング787プロジェクトが走り出した2005年には2万トンを越え、2015年には8万トンに達するものと推定している。そして今後は航空宇宙とともに一般産業用途への適用の大幅拡大を期待している¹⁾。

著者が関わってきた航空機分野では、図1に示すようにボーイング社の機体B777では複合材料が12%程度であったものが、最近運用が始められたB787では50%以上になっており、そのほとんどがCFRPである²⁾。そしてエアバスで開発中のA350XWBでも、ほぼ同程度のCFRPが適用されることになっている³⁾。

このようなCFRPの適用の拡大は、まず構成材料の要素である炭素繊維および樹脂の進展があげられる。図2は東レ社における炭素繊維強度の向上過程を示す⁴⁾。かつて利用されていたT300という繊維に対して、B787で利用された繊維T800は強度が約2倍に向上している。この10年足らずの短

期間の強度向上は、繊維の製造技術の向上によって表面の欠陥をミクロンレベルからナノレベルに抑え込んだことによる。

航空機に適用される複合材料のマトリックスとなるエポキシ樹脂についても長足の進歩を遂げた。複合材料の場合は、引張荷重に対しては繊維が力を分担することができるが、圧縮荷重に対しては、繊維がバラバラにならないように樹脂の強さで位置を保持しなければならない。樹脂の強度は、吸湿による劣化への耐性と外部からの衝撃による耐久性が課題となる。図3はエポキシ樹脂マトリックスCFRPの1970年代の特性、1980年代の特性、そしてB787に用いられているCFRPの特性を示す^{4),5)}。縦軸は衝撃後圧縮強度(CAI: Compression after Impact)、横軸は吸湿後の圧縮強度である。一般に衝撃に対して強い樹脂は吸湿で劣化しやすく、逆に吸湿劣化に耐性のある樹脂は耐衝撃性が良好でない。エポキシ樹脂に熱可塑樹脂成分を入れるなどの開発によって、B787では2つの特性がバランスよく改善された#3900というマトリックス樹脂を得た。このような繊維と樹脂の両者の特性向上によって、機体構造をCFRP化することができた。

このような航空宇宙分野へ向けたCFRPの機能的特性向上

図1 Boeing社における機体材料の適用動向

図2 東レ社における炭素繊維の急激な発展

図3 複合材のマトリックス樹脂の改善によるCFRP特性の改善

とともに、一般産業向けとしては低コスト化や生産速度の向上といった開発が進められ現在に至っている。

CFRPとして良好な特性を得るためには、二つの材料即ち繊維と樹脂の界面の結合状態、即ち密着性を適切にしなければならない。またCFRPの部材の形状を作っていく過程、そして塗装や接着する過程で種々の密着性の課題が生じ、それに対応した種々の工程技術が必要になってくる。

そこで2章では、CFRPの素材から製品までの工程を辿り、その過程で生じる密着性の課題に関わる項目を挙げていく。そして、3章でそれぞれの項目について概要を述べることにする。

2. CFRPの構造もしくは部品の製造工程と生じる密着性に関わる課題

CFRPには、ナイロンやPPS (polyphenylene sulfide)そしてPEEK (polyetheretherketone)などの熱可塑性樹脂をマトリックスにするものと、エポキシ樹脂やシアネート樹脂などの熱硬化性樹脂をマトリックスにするものがあり、それぞれ用途の要求特性に応じて適用されている。

熱可塑性樹脂のCFRPは、成形温度をあげることで金属と似たような板金成形ができ、また接合面を加熱することで溶着が容易でありかつリサイクル性があるといわれている。欧米では汎用製品の分野に適用が進められ、最近航空機分野でも靱性が良好との特性から、適用が進められつつある³⁾。

航空機では高強度と熱的安定性が必要なので、一般にはエポキシ樹脂マトリックスのCFRPが用いられてきた。そこでそのCFRPを対象として以下に製造工程を説明する。

エポキシ樹脂マトリックスのCFRPの構造への製造方法は、ほぼ2種類の製造法に大別できる。一つは材料メーカーが繊維と樹脂が複合化された標準的な中間基材を準備し、複合材製品メーカーがそれを購入して、製品形態までそれを積層して一体化させる方法である。購入段階では樹脂は未硬化状態であり、製品形状まで積層した後加熱して硬化させる。中間基材としては繊維と樹脂を紙状に複合化されたプリプレグ、またひも状に樹脂と繊維を複合化させたフィラメントもしくはロービングがある。図4にプリプレグを用いてCFRPを製造する場合の工程を示す⁶⁾。厚紙で立体地図を作るように、裁断したプリプレグを一枚一枚指定位置に積層(レイアップ)

図4 プリプレグの積層によるCFRP製品の製造工程

して部品形状にする。後者は所定の形状になるように、ひも状のものをぐるぐる型に巻きつけていく。両者の場合とも繊維の方向が力学的特性に直結するので、厳しく積層状態が管理される。

積層状態のものを包んで真空引き(バギング)し、オートクレープ中で加圧とともに加熱して一体化および反応硬化させる。一度可熱硬化させるとその後温度を上げても軟化しないことが熱可塑性樹脂のCFRPと違うところである。

もう一方は複合材製品メーカーが繊維と樹脂をそれぞれの材料メーカーから購入し、自ら複合化と製品化を行う方法である。その代表的手法であるレジン・トランスファー・モールドディング(RTM)と呼ばれる方法の実施状況を、図5に示す⁷⁾。型にプリフォームと呼ばれる製品形状の繊維束を入れておき、そこに溶融した樹脂を加圧注入して型を満たす。その後型を樹脂の反応温度に保持することで硬化させ複合材を得るという方法である。この方法を少しアレンジした大気圧を利用したVaRTMという手法を、日本開発のMRJ (Mitsubishi Regional Jet)の尾翼に適用しようとしている⁸⁾。またA380の後部の圧力隔壁も、この手法に近い方法で作られている³⁾。

材料の形態および製品製造工程で、種々の界面即ち密着性に関わる課題が生じる。もっとも重要なのが材料メーカーで

図5 RTMによるCFRPの製造方法

プリプレグ製作時の繊維と樹脂の複合化における界面の処理である。RTM の場合複合化は複合材製品メーカー側が行うが、繊維メーカーに複合化しやすい繊維の表面処理を依頼することが多い。これが最も強度に影響を及ぼす。

プリプレグ使用の場合、積層するプリプレグ間の密着性が作業性に影響を与えると同時に、硬化後は剥離しやすい場所として強度に影響を与えている。また CFRP の硬化後の型との離型性、いわば密着性の逆の特性が重要になってくる。そしてその離型性のための処置がその後の塗装性や接着性に影響を及ぼしている。これらについて次の章で示す。

3. それぞれの密着性に関わる課題の概要

3.1 繊維と樹脂の密着性

CFRP に荷重が負荷される場合、繊維-樹脂界面でのせん断荷重伝達によって、マトリックスの樹脂から高強度の繊維に荷重が伝えられることにより、複合材料としての高強度特性が発現される。すなわち繊維-樹脂界面が密着してせん断強度が大きくなると、強度は低くなってしまふ。

炭素繊維にはアクリル繊維から焼成される高強度の PAN 系繊維と、石油ピッチなどから焼成される高弾性率を特徴とするピッチ系繊維がある。一般には前者が用いられるが、ともにできたままの状態の炭素繊維の表面には樹脂との反応基はない。そのためそのまま樹脂と複合化させても、簡単に樹脂と繊維は分離する結果、高強度を得ることできない。

そこで通常は繊維の表面を酸化させて有機材料と反応する官能基を形成させる方法がとられる。この方法には、実験室でよく行われる硝酸溶液中の酸化や空気による乾式酸化、プラズマ処理による酸化などもあるが、市販の炭素繊維については Weinberg らによって開発された陽極酸化が行われている^{9),10)}。

図 6 は酸化前後の炭素繊維表面の構造の、酸化に伴う変化を示す¹¹⁾。炭素繊維は六角形につながった平板状の黒鉛の集合体で、炭素のみで構成されており不活性である。それを酸化することで種々の官能基がエッジ部に結合し、有機の分子が結合しやすくなる。

その繊維とマトリックス樹脂とを直接複合化するのではなく、繊維表面に両者の結合をより向上させ力学的なミスマッチを低減させるために、有機材料が塗布される。厚さは非常

に薄い。これをサイジング剤と呼びマトリックス樹脂の種類に応じて調整される。プリプレグメーカーの最も重要なノウハウである。

繊維と樹脂間は結合が良ければ前述のように複合材料として強くなるはずだが、あまり結合力が強すぎるとまた強度が低下するといわれている。図 7 は繊維と界面の強度に対応するとされる層間せん断強度 (ILSS : Interlaminar Shear Strength) と CFRP の曲げ強度との関係を示すものである¹²⁾。図より CFRP の強度は ILSS が大きくなるにつれ大きくなるが極大値を持っており、非常に ILSS が大きくなると CFRP の強度は低下する。3.2 節で後述する衝撃を受けた後の圧縮強度で評価する CFRP の靱性も、同様な変化挙動を示すといわれている。このように繊維と樹脂の密着の状況、即ち界面強度を調整することは、CFRP の発現しうる理想的な強度を検討する上で非常に重要である。

3.2 プリプレグ同士の硬化後の密着性

CFRP は積層したプリプレグ間でよく剥離する。その原因の一つとして積層工程が不良の場合環境物質が吸着したり手の脂などの汚染物質が付着したりすることで欠陥を生じやすく、密着性が悪くなることがある。また積層の際に異物が入りこむのもプリプレグ間である。

そういった工程上の課題が除去されても、その部分は他の位置に比べて樹脂が多いこと、荷重負荷時および衝撃負荷時層間では繊維方向の違いによってせん断強度などがかかることなどで剥離が生じやすい。

図 8 は CFRP が外部からの衝撃を受けて、繊維破断とともにプリプレグの各積層面が剥離を生じた状況を示す¹³⁾。こういった状況は飛行機の場合は滑走中の小石の跳上げ、工具の落下、鳥の衝突などで生じうる。CFRP は塑性変形をしないので、表面から内部の損傷規模が評価しにくい場合もある。

そのためプリプレグの層間の密着強度を高めることは、CFRP の重要な課題である。前述の RTM による複合材化では板厚方向に繊維を入れて、3次元の強度を確保しようとすることもある。しかしプリプレグ積層の場合には、そのような処置が難しく、プリプレグ間にインターリーフ法といって高靱性の材料を挟み込む方法が実用化されている。挟み込む

図 6 炭素繊維の陽極酸化による樹脂と結合する官能基の形成

図 7 CFRP の曲げ強度に及ぼす層間せん断強度の影響

図8 面外方向から衝撃を受けた場合の内部の層間割れ等の状況

図9 層間割れを抑制するために熱可塑性樹脂の粒子を用いたインターリーブ法の例

ものとしては熱可塑性樹脂のフィルム、微粒子や繊維などが検討されてきたが、B777やB787では図9に示す熱可塑性樹脂の微粒子をプリプレグの層間に分散させる手法が用いられた¹⁴⁾。もしマトリックスのエポキシ樹脂に割れが入ったとしても、柔軟な熱可塑性樹脂の微粒子が割れの進展を止め、層間剥離を抑制するというものである。

3.1は繊維と樹脂の材質の異なる界面に両者をうまくなじませる物質を入れるというものであったが、この節から同種の材質であっても力学的異方性がある場合は、やはりそれを緩和させるための物質が界面に必要であるということが出来る。

3.3 施工時のプリプレグに関わる密着性

熱硬化樹脂CFRPのプリプレグはいわば生乾きの樹脂であり、冷蔵庫で保管されていて使用時に常温に戻される。その状況ではやや粘着性を持つので、両面の剥離紙で取り扱いやすいようになっている。その紙を剥がし指定の位置に貼り付け積層していくことになる。

プリプレグの厚みは約0.2mmであり、各場所の強度要求に応じて繊維の方向を調整しつつ積み重ねていく。高強度が要求される場所では100層以上になることもある。積層時にプリプレグの粘着性は位置の仮固定に重要であり、適度な粘着性は作業性を高める。しかしあまりに粘着性が強すぎると、一度張り付けた後の位置の調整が困難になる。また層間に閉じ込めた空気溜まりを動かして排出できなくなり、製品の原因となる。

なお、熱可塑性樹脂マトリックスのCFRPを積層して製造す

る場合、それらは常温では固体であり粘着性がないため、そのままでは積層位置に固定できない。そのため局部加熱して溶融させての固定や、別途粘着質のある補助材料を準備しそれを塗布して、積層位置に仮固定していくことで作業を行う。このように、積層工程時のプリプレグの粘着性は、作業性に大きな影響を与える。

3.4 製造時の型との密着性

製造の際、加熱硬化の型とCFRPはちゃんと密着していなければならない。CFRPは繊維が荷重を伝達するため、寸法が狂った場合に切削すると表面の繊維を切断することとなり強度が低下する。そのため硬化した状態で非常に寸法精度よくできていなければいけない。

CFRPは熱膨張率がほぼゼロに近いので、大きな型や高精度が必要なものでは、できるだけ熱膨張率の小さい材料で作られる。型用材料としてはアルミ合金、ステンレス鋼、鋳鉄、高精度が必要なものでは低熱膨張率のニッケル基合金が用いられる。そして材料特性を保証するためには、熱履歴をきちんと与えなければいけないので、形状だけでなく補助加熱源や冷却機構などが付設されるなど、型はいろいろな工夫がなされ高価になることが多い。

課題は材料が硬化後に容易に離型できることである。近年B787の主翼や胴体の一体成形に見られるように、製造するCFRPは薄いけれども型と接触する面積は非常に大きくなってきた。エポキシのマトリックス樹脂はほぼ接着剤と同様であるが、もし型から離れるのに小さくない抵抗が生じると、CFRPもしくは型を損傷してしまう恐れがある。そのために、型の表面にテフロン・フィルムを張ったりその他の離型剤を塗布したりする。図10はCFRPを型に積層してオートクレープで硬化する場合の、積層状況の標準構成を示すものである¹⁵⁾。CFRPを成形固化するためには種々の使い捨ての補助材料が用いられていることがわかる。

この場合は、型の上にテフロン・フィルムを貼り、その上にプリプレグを積層することで、CFRP硬化後の型からの分離を確保しようとしている。積層後のCFRPの別の面には穴開きのテフロン・フィルムが置かれ、その上に綿状のブリーダがあり、またその上にテフロン・フィルムが置かれている。そしてまたその上にやはり綿状のブリーダがあり、その全体をナイロンバッグが覆うという複雑な構成になっている。

硬化のさい、まず真空ポンプでナイロンバッグ内の空気を抜き、樹脂が溶けた時に空気の気泡が発生しないようにするとともに、積層の固定化を図る。ブリーダはバッグ内の空気の移動を容易にするために用いられる。その状態でオートク

図10 オートクレープで加熱固化する場合のプリプレグの型への積層状況

レーブ中にて温度を上げ空気圧で加圧をすることで、樹脂が溶けたプリプレグの一体化を図る。その時過剰なエポキシ樹脂が流れ出すのを、ブリーダに吸い込ませることで防止する。上側のテフロン・フィルムの穴は空気および樹脂の通り道となるとともに、いろいろな補助材料と CFRP の製品が接合しないために用いられている。形状が複雑になるとフィルムが適用できなくなり、シリコン系など種々の離型剤が塗布される。離型フィルムが破れたり塗布エリアに瑕疵があったりすると、接着が生じてしまうので厳しい工程管理がなされている。こういった離型の具体的な技術は、CFRP 製品メーカーのノウハウになっている。

このように加熱して硬化する過程では、CFRP と型や補助材料と密着はしていても、後工程で簡単に取り外しできるような技術が重要である。

3. 5 塗装, 接着等における界面の課題

3. 4 節で CFRP の製品が、型から容易に離れなければならないことを述べた。その後不要な部分を切断して、塗装される。また接着で組み立てられることがある。その時に型についていた離型剤の成分が CFRP 部材に転写されているため、そのままでは有機性の材料である塗料や接着剤は濡れない。実際に表面を XPS 分析すると、F や Si といった離型成分が検出される¹⁶⁾。

これを除去するにはサンドペーパー研磨、ピールブライといって CFRP の硬化のさい、表面に余分にガラス繊維のプリプレグを積層しておき、塗装前にそれをはぎ取る方法などが実施されている。ともに多数の作業員と時間を要する工程となる。適切にサンディング等を実施すると、確かに F や Si 離型成分が除去され、塗料の付着性は非常に良くなることがわかっている。接着剤についても同様である。

4. ま と め

CFRP は 2 種類の材料を組み合わせで作る材料であり、その 2 種類の材料の界面でいかに両者を密着させ、調和して特性を発揮できるようにするかが最も重要である。

これまで CFRP は繊維と樹脂それぞれの特性を大幅に向上させるとともに、繊維と樹脂の界面およびプリプレグ同士の界面の密着性を改善させることで、複合材自体の特性を大幅に改善してきた。それとともに施工の面ではプリプレグ間の適度な密着性、また型や補材と CFRP 製品の離型性が作業性に大きな影響を与えることがわかっており、それらについて現場で種々のノウハウを駆使して、課題を解決してきた。

その結果として、現在航空機分野では B787 の構造材料の

50 % 以上が複合材料となり、自動車分野でも雷克萨斯 LFA に見られるように多くの部品に適用され始めてきた¹⁷⁾。

しかし本材料は人工的な界面をぎっしり詰め込んだものであり、その界面の品質は製造者の技術力に依存するとともに、それから由来する材料そのものの特性や品質保証もすべて製作者の技術の責任となる。部品全体の特性の安定性が重要であり使い方については、設計生産技術、品質保証部門の緊密な連携が必要となる。またコストや生産速度にまだまだ課題があるが、それらについても界面の工程技術の今後の発展に委ねられている。

この材料の今後の進展のためにも、是非多くの方がこのような界面技術の塊である材料の特性や生産性向上と、その品質保証の検討について取り組んでいただけることを期待する。

(Received October 9, 2012)

文 献

- 1) 松久要治; 次世代構造材料の最新技術 - 社会・産業へのインパクト -, 新谷紀雄監修, p.128 (シーエムシー出版, 2008).
- 2) 日本航空宇宙工業会; 航空と宇宙, 第627号, p.11 (2007).
- 3) 福田 博, 邊 吾一, 末益博志(監修); 新版 複合材料・技術総覧, p.163 (産業技術サービスセンター, 2011).
- 4) 大谷杉郎; 作る立場からみた複合材料入門, p.19 (裳華房, 1995).
- 5) 松井醇一; 「先端技術の軍事利用に関する研修会」資料(防衛装備工業会, 1989).
- 6) 日本航空技術協会; 航空機材料, p.170 (日本航空技術協会, 2004).
- 7) A. B. Strong; Fundamentals of Composites Manufacturing, Materials, Methods, and Application 2nd Edition (SME), p.418 (2008).
- 8) 福田 博, 邊 吾一, 末益博志(監修); 新版 複合材料・技術総覧, p.172 (産業技術サービスセンター, 2011).
- 9) N. L. Weinberg, T. B. Reddy; *Journal of Applied Chemistry*, 3, 3 (1973).
- 10) 邊 吾一, 石川隆司; 先進複合材料工学, p.89 (培風館, 2005).
- 11) 幾田信生, 森井 亨; 日本複合材料学会誌, 34, 118 (2008).
- 12) 中谷宗嗣, 中尾富士夫; 繊維と工業, 44, 61 (1988).
- 13) 三木光範, 元木信弥, 福田武人; 複合材料, p.165 (共立出版, 1997).
- 14) 福田 博, 邊 吾一, 末益博志(監修); 新版 複合材料・技術総覧, p.392 (産業技術サービスセンター, 2011).
- 15) 日本航空技術協会; 航空機材料, p.169 (日本航空技術協会, 2004).
- 16) 平 博仁; 大同大学紀要, 47, 45 (2011).
- 17) 福田 博, 邊 吾一, 末益博志(監修); 新版 複合材料・技術総覧, p.125 (産業技術サービスセンター, 2011).