

CFRTP の補修性に関する基礎的研究

Fundamental Research on Repair of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics

東京大学大学院 工学系研究科

システム創成学専攻 安全評価工学研究室

37-086346 金正将 指導教員 高橋 淳

1. 序論

1.1. CFRP による自動車の軽量化

世界の運輸部門のエネルギー消費量と CO₂ 排出量を大幅削減するためには石油需要の半分以上を占める自動車の軽量化が極めて即効性のある方法であり、比強度・比剛性に優れる CFRP (炭素繊維強化プラスチック) が有望な材料であると考えられる。しかし、CFRP はコスト・量産性・リサイクル性に問題を抱えており、量産車への本格適用には至っていない。

本研究室では、上述の問題を解決する材料として迅速成形・リサイクルに優位性を持つ CFRTP (炭素繊維強化熱可塑性プラスチック) を研究対象として扱っている。その力学特性の向上や軽量化率の算定、部材適用による省エネルギー効果の概算を主たるテーマとして取り上げてきた。

1.2. CFRTP による高付加価値

一方、近年の研究成果により、CFRTP の長い弾性領域に着眼点を置くことにより、衝突時の歩行者への傷害度が大幅に削減される「歩行者安全性」という新たな価値が見出された[1][2]。これは CFRTP の適用可能性の拡大につながることも言える。本研究においてはさらなる CFRTP の価値の発現に向け、その特徴を活かした CFRTP の補修性に関して基礎的な検討を行うことを目的とした。

2. 複合材料の破壊形態と補修

2.1. 複合材料の破壊

複合材料の破壊は繊維の損傷と樹脂と繊維の剥離の 2 つに大別して考えられる (Fig. 1)。これは熱硬化性複合材料 (FRP) と CFRTP のどちらについても当てはまる。

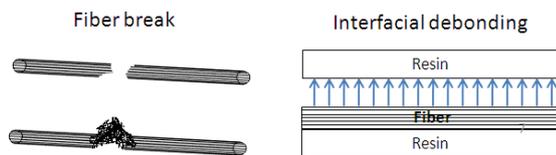


Fig. 1 Image of fiber break and interfacial debonding.

2.2. FRP の補修

FRP の繊維の損傷の補修は主にパッチ法が用いられる。損傷部にパッチをあてるのだが、その手法としては機械的接合と接着接合の 2 種類がある。また、内部破損として起こる剥離に対しては、損傷部

を削り取り、新たな繊維を継ぎ足すという方法が用いられるが、結果としてどちらの破壊形態においても、新たな材料を足すことには変わりはない。

2.3. CFRTP の補修

一方、CFRTP の補修に関しては母材に熱可塑性の樹脂を用いていることから熱溶解を利用した補修の可能性が示唆されている[3]。繊維の損傷に対するパッチ法に関しては加熱してパッチを熱融着させる方法が考えられる。また剥離に関しては単純に、加熱による再成形で修復することが可能であると考えられている (Fig. 2)。FRP と CFRTP の間にはこのような違いが存在する。

また、CFRTP の破壊モードを応力ひずみ線図と照らし合わせて考える。Fig. 3 に示されるのは CFRTP の応力ひずみ線図の概念図であるが、①最大応力後の応力の急落、は繊維の損傷が原因であり、その後の②延性的変形、は主に繊維と樹脂の剥離に由来すると考えられる。①はパッチ、②は熱溶解によりそれぞれ修復することが可能と考えられる。

本研究ではまず、FRP と CFRTP のそれぞれの基本となる破壊形態と補修性の特徴を一方向材により比較・検証する。そしてそこで得られた知見を基に、より実用的である疑似等方材に関して検証した。

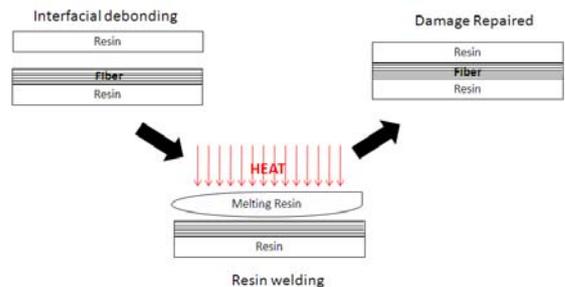


Fig. 2 Idea of repairing debonding by thermal welding.

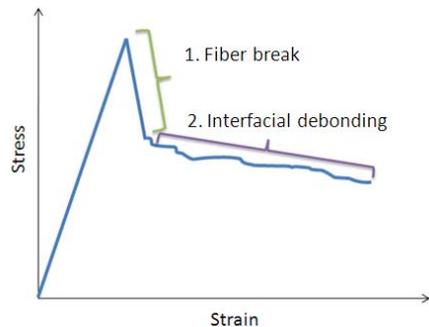


Fig. 3 Image of CFRTP SS curve.

3. 一方向材の補修実験

3.1. 実験方針

損傷を与えた試験片に補修を施し、補修材の特性をフレッシュ材と比較しつつ評価することが主な工程になる。損傷の付与、材料特性の評価は包括して静的三点曲げ試験にて行った。自動車のパネル材が受ける荷重は曲げによるものが中心的であるため、より実際の現象に対応するように曲げ試験を選択した。また複合材料は速度依存性の低い材料であるため静的と動的な挙動で大きな差異はないと考えられ、まず基本となる静的な特性を調べるために静的な試験を行うことを選択した。

試験機は島津製作所オートグラフ AG-IS を使用した。また各試験条件、物性値の換算法は JIS K7074 「炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法」に準拠している。また本節で述べた事柄は次章で述べる疑似等方材の実験に全て該当する。

3.2. 材料作成

本研究における一方向材は、FRP は実用部材として一般的な CF/EP(エポキシ)、GF/UP(不飽和ポリエステル)を作成した。また CFRTP は自動車への適用例が最も多い軽量かつ安価な PP(ポリプロピレン)を使用した CF/PP を作成した。結果として、CF/EP と GF/UP からは同様の結果が得られたので、以降議論を明確化するため、GF/UP に関しての記述は割愛する。CF/EP は東邦テナックス社の Tenax-J Prepreg を基に作成し、CF/PP は三菱レイヨン社・東洋紡社から提供して頂いた UD(一方向)テープを基に作成した。尚、作成した CF/EP、CF/PP の V_f (繊維体積含有率)はそれぞれ 54%、44%となった。

3.3. フレッシュ材の試験結果

Figs. 4, 5 は各フレッシュ材の試験結果の応力ひずみ線図である。CF/EP が最大応力後に脆性的に変形している(Fig. 6)のに対し、CF/PP は最大応力後に節 2.3. で述べた様な延性的な変形領域がある。また、CF/EP のように目立った割れは確認できなかった(Fig. 7)。CF/EP に関しては最大応力直後(ひずみ 1.3%)まで荷重を与えた試験片をパッチ法(接着接合)により補修した。CF/PP に関しては CF/EP 同様に「1. 最大応力直後(ひずみ 1.1%)」、と剥離の回復を調査するために、「2. 一定量延性的変形後(ひずみ 3.7%)」、まで荷重を与えた試験片をそれぞれパッチ法(熱融着)及び加熱のみの方法で補修した。詳細の補修法を次節において述べる。

3.4. 各材の補修及び補修材の試験結果

CF/EP は、作成時に用いた UD プリプレグを硬化させたものを 5.5×15mm に切り取ったものを接着剤で損傷部に接合させた。CF/PP は加熱を伴う補修作業となるが、加熱工程は全て Fig. 8 の治具を用いてプレス機を介して行った。パッチに関しては作成時に用いた UD テープを 5.5mm×15mm に切り取った

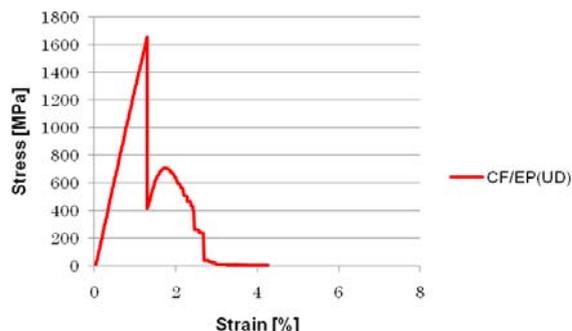


Fig. 4 SS curve of fresh CF/EP ($V_f=54\%$).

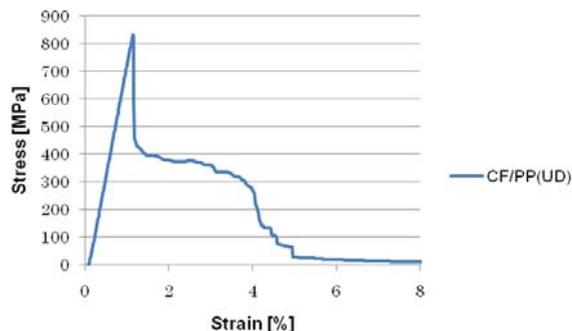


Fig. 5 SS curve of fresh CF/PP ($V_f=44\%$).

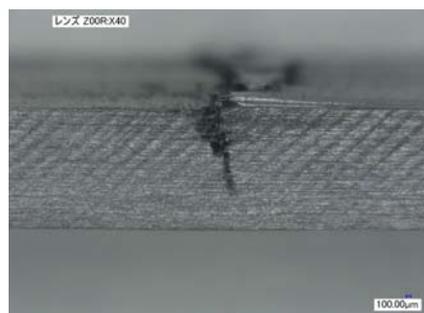


Fig. 6 Failure of CF/EP at ult. load.



Fig. 7 Failure of CF/PP at strain of 3.0%.

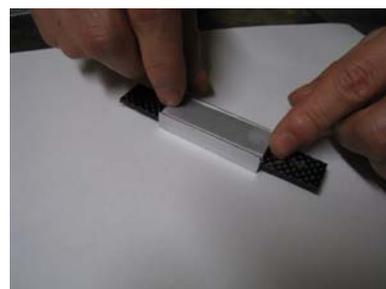


Fig. 8 Jigs for thermal repair of CF/PP.

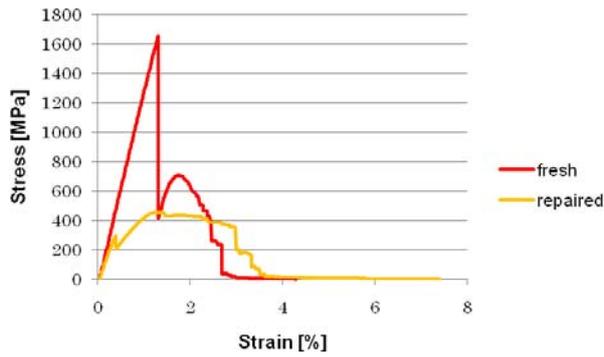


Fig. 9 SS curve of fresh and repaired CF/EP.

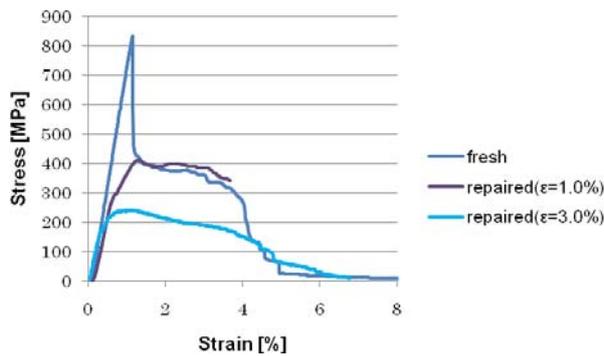


Fig. 10 SS curve of fresh and repaired (without patch) CF/PP

ものを使用した。

Figs. 9, 10 はそれぞれ CF/EP(フレッシュ材, 補修材), CF/PP(フレッシュ材, 加熱のみの補修材)の応力ひずみ線図であり, Tables 1, 2 はそれぞれの力学特性である。CF/EP は圧縮側のパッチの破損と共に剛性が低下し, 引張側のパッチが破損すると脆性的に破壊した。一方, CF/PP は加熱により剥離が修復され初期剛性の回復及び延性的変形領域の再現が確認できる。しかし, 加熱のみでは損傷した繊維を修復することはできないことが, 強度の低下により確認できる。

繊維の強度の低下を回復すべく, 熱融着によるパッチ法補修も試みたが, 試験中にパッチが剥がれてしまい, パッチの効果は結果に表れなかった。

3.5. 考察

まず, CF/EP と CF/PP のフレッシュ材の破壊のメカニズムの違いを明らかにした。CF/PP では繊維の損傷に伴う最大荷重後の保持荷重の落下の後に剥離による延性的な変形領域が現れた。そして剥離に関しては加熱により再溶解させることによる修復を試み, 繊維の損傷に関してはパッチを熱融着させることを試みた。結果, 剥離の修復は検証できたが, パッチは十分に接着しなかったため十分な補修の効果は得られなかった。これは母材が強すぎるため, 接着部に応力の集中が起こっているのではないかと

Table 1 Mechanical properties of fresh and repaired CF/EP.

	Flexural Modulus [GPa]	Flexural Strength [MPa]	Flexural strain at ult. load [%]
Repaired material ($\epsilon = 1.3\%$)	93.0	457	1.37
Fresh material (Average)	133	1600	1.27

Table 2 Mechanical properties of fresh and repaired (without patch) CF/PP.

	Flexural modulus [GPa]	Flexural strength [MPa]	Flexural strain at ult. load [%]
Repaired material ($\epsilon = 1.0\%$)	56.5	412	1.29
Repaired material ($\epsilon = 3.0\%$)	62.4	242	1.09
Fresh material (Average)	70.5	710	1.01

と考えられる。これらを踏まえ, 次章において疑似等方材により再度検証を進めていく。

4. クロス材の補修実験

4.1. 材料作成

本章ではより実用的な疑似等方材の補修に関して述べる。本研究では炭素繊維クロスを図. 11 のような順序で積層させた疑似等方の積層板を一方向材同様 CF/EP, CF/PP についてそれぞれ作成した。炭素繊維は三菱レイヨン社の TR3110M を使用した。またエポキシは WEST SYSTEM 社の 105 を使用し, ポリプロピレンはカルプ工業社から提供して頂いたマレイン酸を含有しているシート状のものを利用した。

4.2. フレッシュ材の試験結果

Figs. 12, 13 は各フレッシュ材の試験結果の応力ひずみ線図である。一方向材同様 CF/EP は最大応力後に割れを伴い脆性的に変形した(Fig. 14)。一方 CF/PP は最大応力後に延性的に変形を始めており, 一方向材とは異なる破壊のメカニズムを呈した。Fig. 15 はひずみが 3.7% となるまで変形させた CF/PP であるが, この時点で引張・圧縮側ともに割れは目視では確認できなかった。また, CF/PP は 1% を超える長い弾性領域を示した。CF/EP は最大応力後(ひずみ 2.0%)まで負荷を与えた試験片, CF/PP に関しては一方向材のときと同様に最大応力直後(ひずみ 2.2%)までの負荷と一定量延性的変形後(ひずみ 3.7%)まで負荷を与えた試験片を補修した。補修法に関しては一方向材同様である。ただし, 一方向材の検討では十分な接着が得られなかった熱融着によるパッチ法に関しては, 被接着剤とパッチの間に樹脂フィルムを挟むことにより接着性の向上を試みた。次節において補修法の詳細について述べる。

4.3. 各材料の補修及び補修材の試験結果

CF/EP に関しては作成時に使用した炭素繊維とエポキシを利用して一層の 0°/90°プリプレグシートを作成し、それを 5mm×15 に切り取ったものをパッチとして使用した。CF/PP についても同様にパッチを作成した。また、CF/PP の加熱のみによる補修であるが、補修後は Fig. 16 に表されるようにフレッシュ材に匹敵する外観を取り戻した。

Figs. 17, 18 はそれぞれ CF/EP(フレッシュ材, 補修材), CF/PP(フレッシュ材, 加熱のみの補修材)の応力ひずみ線図であり, Fig. 19 は CF/PP(損傷を受ける前の元の材料, その材料をパッチにより補修した材料)の応力ひずみ線図である Tables 3, 4, 5 はそれぞれの力学特性である。CF/EP はパッチの損傷と共に一方向材と同様の挙動を示した。一方 CF/PP は加熱のみの補修において Fig. 18, Table 5 で示されるような回復が見られる。

4.4. 考察

CF/EP は一方向材の場合と同様に脆性的に破壊し、パッチ補修の効果のほども同じような結果となった。一方 CF/PP に関しては最大荷重後の破壊が剥離を主として起こるといふ破壊のメカニズムの相違を表した。この違いから、最大荷重を過ぎるまで変形した材料を加熱のみで補修をしても、フレッシュ材に匹敵する材料特性を得られる結果となったといえる。CF/PP に関しては、材料のエネルギー吸収の大部分は剥離の進展に伴い行われている。つまり、高いエネルギー吸収能力が加熱のみによって復元することができたといえる。また、熱融着によるパッチ法の補修に関しても、パッチと母材の剛性差が一方向材のときと比較して減少したことと、樹脂フィルムの影響により、十分な接着が実現でき、結果見かけ上の V_f を増大させ強度を向上させることができたと考えられる。

また、CF/PP はスチールと比較したときに長い弾性領域を発現し、耐デント性の観点からは優れた材料であるといえる。

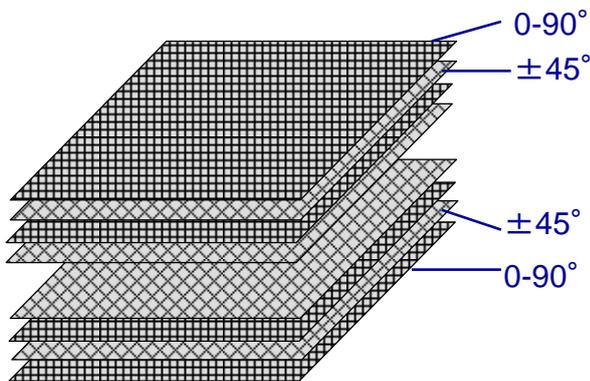


Fig. 11 Fiber orientation of quasi-isotropic CF/EP and CF/PP

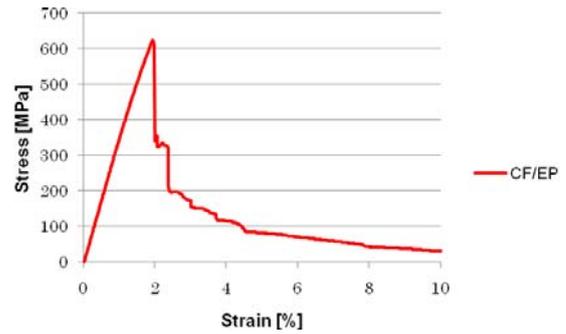


Fig. 12 SS curve of fresh CF/EP ($V_f=34\%$).

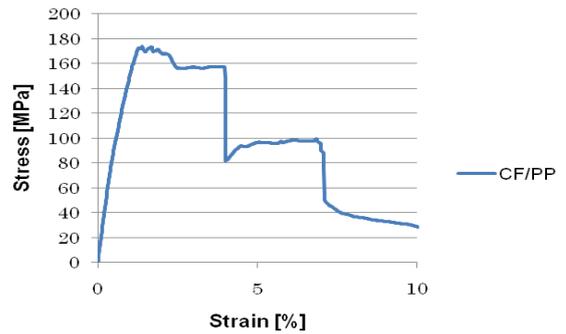


Fig. 13 SS curve of fresh CF/PP ($V_f=29\%$).



Fig. 14 Failure of CF/EP at ult. load (compressive side).



Fig. 15 Failure of CF/PP at strain of 3.7% (compressive side).



Fig. 16 Thermally repaired specimen and damaged specimen.

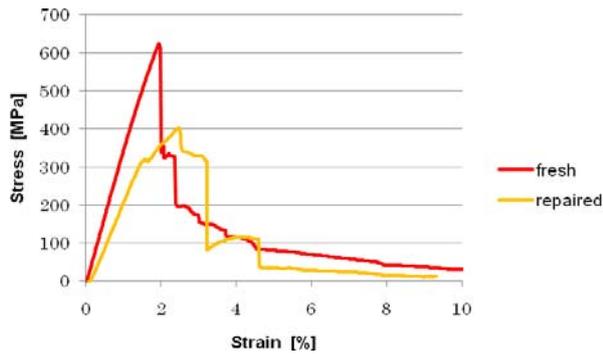


Fig. 17 SS curve of fresh and repaired CF/EP.

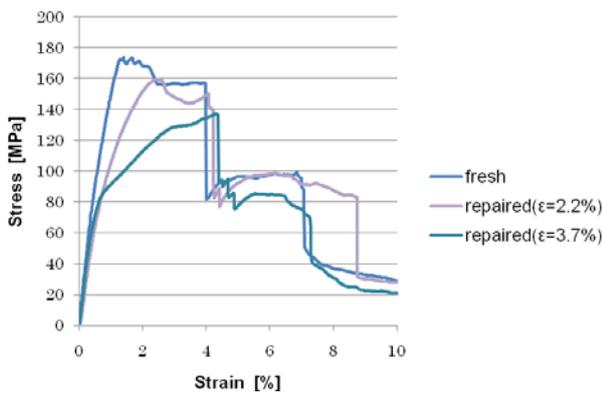


Fig. 18 SS curve of fresh and repaired (without patch) CF/PP

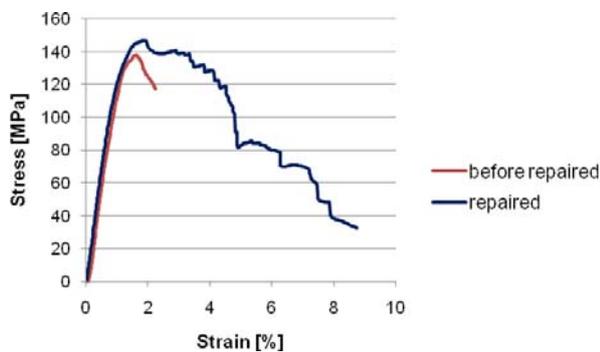


Fig. 19 SS curve of original and repaired (patched) CF/PP.

Table 3 Mechanical properties of fresh and repaired CF/EP.

	Flexural modulus [GPa]	Flexural strength [MPa]	Flexural strain at ult. load [%]
Repaired material	22.5	405	2.48
Fresh material (Average)	35.5	590	2.00

Table 4 Mechanical properties of fresh and repaired (without patch) CF/PP.

	Flexural modulus [GPa]	Flexural strength [MPa]	Flexural strain at ult. load [%]
Repaired material ($\epsilon = 2.2\%$)	16.0	160	2.50
Repaired material ($\epsilon = 3.7\%$)	17.2	137	4.34
Fresh material (Average)	19.6	170	1.83

Table 5 Mechanical properties of original and repaired (patched) CF/PP.

	Flexural modulus [GPa]	Flexural strength [MPa]	Flexural strain at ult. load [%]
Repaired material ($\epsilon = 2.2\%$)	14.4	147	1.87
Original material ($\epsilon = 2.2\%$)	16.0	138	1.61

5. 結論

本研究では、CFRTP のさらなる付加価値として、その熱可塑性を利用した補修について基礎的検討を行った。まず一方向材を用いて CFRTP の基礎的な破壊のメカニズム、補修性について明らかにした。その知見を基により実用的な材料であるクロス材を用いて検討した。その結果として以下の結論が得られた。

(1) FRP は損傷発生までは広い弾性ひずみ領域という利点を持つが、損傷発生後は急激に剛性が低下してあまりエネルギーを吸収しないのに対して、CFRTP は損傷発生後に広い体積範囲において繊維と樹脂の剥離が生じて、大きなエネルギー吸収能力を発現する。すなわち、いざというときにも安心な材料であるといえる。

(2) 損傷後の CFRTP を加熱することで繊維と樹脂の剥離が融着し、高いエネルギー吸収能力を回復させることができる。すなわち、補修後も信頼性の高い材料であるといえる。

(3) 損傷後の CFRTP にパッチを当てることで強度も回復させることができることがわかった。なお、パッチ補修後の外観はフレッシュ材の外観と見分けが付かないほどであり、実用的な補修技法として推奨できる。

(4) 曲げ剛性基準では CFRP 板や CFRTP 板によるスチール板の軽量化率は 30%程度と言われていたが、CFRTP の大きな弾性ひずみ範囲を活用することで、さらなる軽量化が可能となる。

謝辞

本研究は経済産業省－NEDO プロジェクト「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」(平成 20～24 年)の一環として行われたものであり、関係各位に謝意を表します。

参考文献

- [1] 志田龍亮, 軽量・安全を実現する CFRTP 乗用車ボンネットの設計, 東京大学工学系研究科環境海洋工学専攻修士論文, 2008
- [2] 小山洋, CFRTP による衝突安全自動車ボンネットの検討, 東京大学工学系研究科環境海洋工学専攻修士論文, 2009
- [3] Xinran Xiao, Suong V. Boa and Kenneth N. Street, Repair of Thermoplastic Resin Composites by Fusion Bonding, Composites Bonding, ASTM STP 1227, 1994