

革新的複合材成形技術に関する試験研究事業（第2報）

早乙女 秀丸* 岩澤 健太* 磯山 亮* 飯村 修志*
 笹本 涼帆** 濱田 陸奥樹** 西野 創一郎**

1. はじめに

茨城県は、プラスチック製品の製造品出荷額が全国二位¹⁾であり、プラスチック成形業の集積地である。しかし、プラスチックは主に原油を原料としており、燃やすとCO₂を発生させることから、脱炭素を目指す社会から敬遠される傾向がある。一方で自動車等の産業では、燃費改善によるCO₂削減に向け、軽量材料の需要が高まっており、熱可塑性樹脂と炭素繊維を複合化した「熱可塑性炭素繊維強化樹脂」（以下CFRTP）は、量産可能な素材として注目されている²⁾。

当センターでは、カーボンニュートラルに貢献できる軽量化素材の研究を進めており、CFRTPの課題である品質安定化をテーマに技術開発を進めている。

2. 目的

CFRTPは炭素繊維を加えることで、樹脂の強度や熱伝導等の物性を改善しているため、その効果は製品内部にある炭素繊維の構造が大きく影響する³⁾。しかし、成形後の繊維の位置や向き、長さ、屈曲などの繊維構造は成形プロセスの様々な要因が絡み合って形成されるため、製品形状などから単純に推定することは難しい。

本研究ではX線顕微鏡による内部観察技術を活用し、製品内部の三次元的な「繊維構造」、「成形条件」、「物性」との関係性を検討した。本年度は、繊維含有量が繊維構造や物性に与える影響を中心に評価した。

3. 研究内容

3.1 使用材料

試験には、自動車業界で広く使用されるABS樹脂をベースとしたCFRTPを選択し、表1に示す原料を用いた。繊維量は重量比とし、汎用ABSで希釈することで調整した。また、繊維長の影響を観察するため短繊維と長繊維を50対50で混ぜた混合材も作製した。

表1 原料の繊維量と繊維長

品名	繊維量 (%)	繊維長 (mm)
短繊維強化 ABS Torayca ASHT-30	30	1
長繊維強化 ABS Torayca TLP5040	20	5
汎用 ABS Toyolac 100-322	-	-

3.2 試験片成形条件

図1に試験片形状を示す。試験に使用する評価部の厚さ(t)は0.6mmとした。これは、厚み方向の繊維構造変化を少なく抑えるためである。

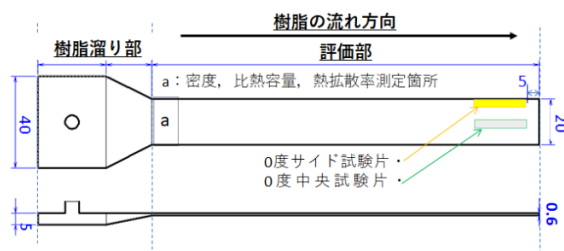


図1 成形品形状と試験片採取位置
 (単位: mm)

成形には、ファナック(株)製 ROBOSHOT α-S100iAを用い、成形条件は表2に示した。射出速度を二段階に設定したのは、樹脂溜り部までの充填を低速とすることで、繊維の破損を抑制するためである。二段目は、射出速度の違いによる配向変化を評価するため、2種類の速度で成形を実施した。なお、評価部は薄肉形状であり、完全充填がしづらいため、切替は圧力制御とし、保圧は付与しなかった。切替圧力は成形品にバリが発生しない範囲である120 MPaとした。また、背圧は、パージ作業中に計量時のシリンダ内圧力を測定し、測定値に1.5MPa足したものを採用した。表3に成形した試験片の一覧と試験片名を示す。

表2 成形条件

加熱筒 (°C)	射出速度 (mm/s)	背圧 (MPa)
ノズル: 250 先端: 245 中部: 235 後部: 230	1段: 10 2段: 50 100	短繊維: 10 混合繊維: 14 長繊維: 15
金型 (°C)	切替圧力 (MPa)	冷却時間 (S)
60	120	20

表3 試験片の一覧と試験片名

材料		射出速度	
繊維長	繊維量	50mm/s	100mm/s
短繊維のみ	10%	S10-50	S10-100
	20%	S20-50	S20-100
短繊維長繊維混合	10%	SL10-50	SL10-100
	20%	SL20-50	SL20-100
長繊維のみ	10%	L10-50	L10-100
	20%	L20-50	L20-100

*高分子材料グループ **茨城大学

3.3 X線顕微鏡による内部構造観察

3.3.1 観察条件

成形品内部の繊維観察には、BRUKER 製 SKYSCAN 1272 を用いた。測定条件は、管電圧 60kV、管電流 67 μ A、フィルタ Al 0.25mm、ステップ角 0.25 度、1 画素あたり 5.5 μ m に調整し、180 度スキャンで測定した。また、繊維配向については、HEXAGON 製解析ソフト VGSTUDIO MAX を用い、平面投影法で解析した。

3.3.2 配向解析結果

図2 図3に配向解析結果を示す。すべてのサンプルにおいて、流れ方向の配向が強い結果となった。繊維含有量の違いで配向の程度に若干の影響が見られ、繊維量 10%時には繊維長が短いほど、流れ方向の配向が強く現れる傾向がある。一方で、繊維量 20%の時は逆に繊維長が長いほど、流れ方向の配向が強く現れる傾向があることが確認された。

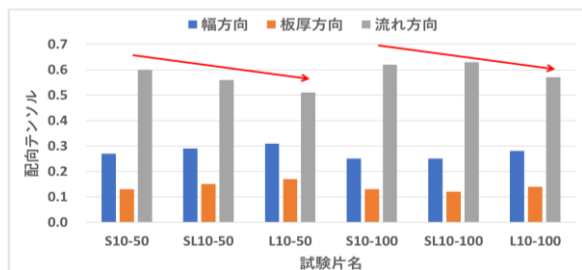


図2 繊維量 10%の配向解析結果

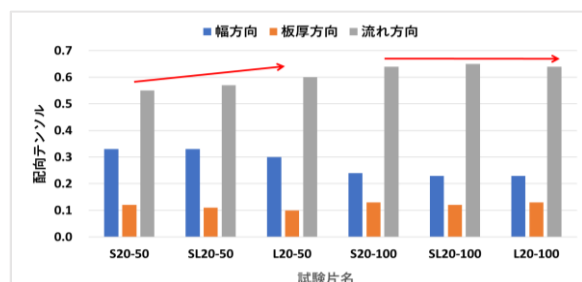


図3 繊維量 20%の配向解析結果

3.4 強度評価

3.4.1 三点曲げ試験

3.4.1.1 測定条件

Instron5966 を用い、上圧子半径 5 mm、支持下圧子半径 2 mm、支点間距離 16 mm、ロードセル 1 kN、試験速度 2 mm/min の条件で試験を実施した。試験片は図1に示す位置から、幅 5 mm、長さ 20 mm 採取した。

3.4.1.2 三点曲げ測定結果

図4 図5に試験結果を示す。曲げ弾性率については、すべての条件において長繊維含有率の増加に伴い高くなる傾向が見られた。また、試験片採取位置に着目すると、中央部よりもサイド側から採取した試験片の方が曲げ弾性率が高い傾向を示した。さらに、射出速度については、低速で成形した試験片の方が高い曲げ弾性率を示す傾向が確認された。

一方、曲げ強度についても、試験片採取位置および射出速度による影響は曲げ弾性率とほぼ同様の傾向を

示した。しかし、長繊維のみを 20%含有した試験片においては、強度の低下が確認された。この要因として、繊維の凝集が生じた可能性が考えられる。

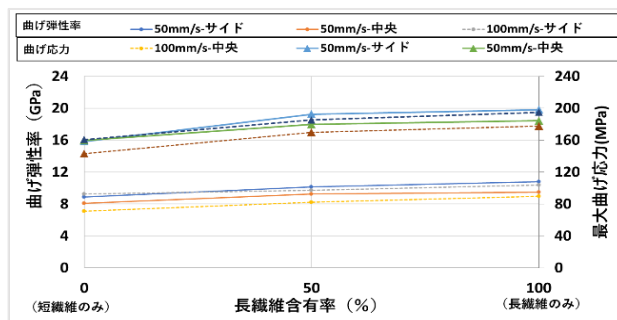


図4 繊維含有量 10%の結果

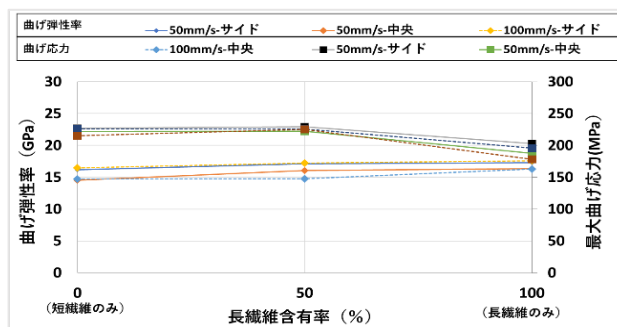


図5 繊維含有量 20%の結果

3.4.2 破壊メカニズムの推定

3.4.2.1 In-situ CT

長繊維のみを 20%含有した試験片で曲げ強度の低下が確認されたため、その要因を明らかにする目的で、荷重を付加した状態における成形品内部構造の観察を行った。荷重を付加することで、収縮によって閉じているマイクロボイドや微小亀裂を開口させ、可視化することが可能となる。測定は、X線顕微鏡に図6に示す引張ユニットを取り付けて実施した。測定条件は、1 画素あたりの大きさを 2.5 μ m とし、その他の条件は「3.3.1」と同一とした。試験片形状は三点曲げ試験と同じ短冊形状とし、付加荷重は 15 N および 30 N とした。

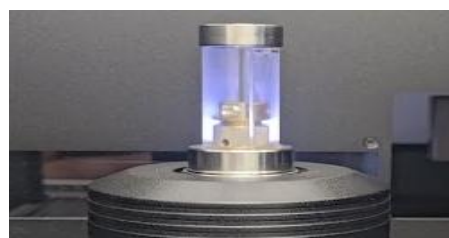


図6 引張ユニットと試験片

3.4.2.2 観察結果

観察の結果、30 N の荷重を付加した場合でも、マイクロボイドや微小亀裂は確認されなかった。一方で繊維の凝集のようなものは確認された。また、繊維配向を測定したところ、流れ方向の配向テンソルが 0.03 低下しており、荷重付加により炭素繊維の配向が変化していることが確認された。

3.5 熱物性評価

3.5.1 熱伝導率測定

熱伝導率算出のため、密度、比熱容量、熱拡散率の測定を行った。各測定条件については以下の通りで、評価試料は繊維含有率 10 % のものを使用した。

3.5.1.1 密度測定

株式会社島津製作所製乾式密度計アキュピックⅢ 1350 を用いた。測定試料は図 1 に示した a の箇所から $\Phi 4$ mm のポンチで打抜いた 3 枚を用いた。測定室容積は 0.1 cm^3 とした。

3.5.1.2 比熱容量測定

TA インストルメンツ社製 DSC Q2000 を用いた。リファレンスにはサファイアを用いた。0 ～ 70 °C の範囲で測定し、熱伝導率の計算には 25 °C における比熱容量の値を用いた。

3.5.1.3 熱拡散率測定

ネッチ・ジャパン株式会社 LFA467 Hyperflash を用いた。測定箇所は図 1 に示した a の箇所とした。試料サイズは $\square 6$ mm に切出し、赤外光が直接透過することを防ぐため、測定前に Pt で両面コーティングをした。測定条件は、パルス電圧 260 V、パルス幅 0.6 ms、検出エリア $\square 4.1$ mm、測定温度 25 °C で厚み方向の熱拡散率を測定した。

3.5.2 熱伝導率測定結果

図 7 に密度測定結果を示す。ABS 樹脂のみと比較して密度は高くなっていることがわかる。しかしながら、成形条件や繊維長の違いで密度にばらつきが生じており、繊維構造が一様でないことが推察される。

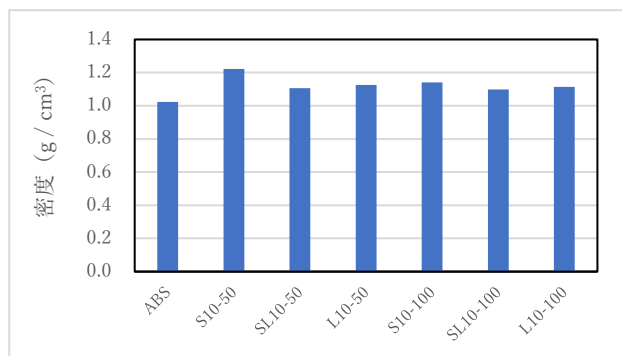


図 7 密度測定結果

図 8 に比熱容量測定の結果を示す。比熱容量は単位質量あたりの物質の温度を、単位温度 (1K や 1°C) 上げるために必要な熱量であり、数値が大きいほど温まりにくく冷えにくい。ABS 樹脂のみのものが最も高く炭素繊維を含むことで下がる傾向が確認された。繊維

含有量が同じ条件であっても射出速度や繊維長により比熱容量の値に違いが見られることがわかる。特に、繊維長の長い試料は比熱容量が低くなっていることがわかった。

図 9 に熱拡散率測定結果を示す。繊維を含まない ABS 樹脂のみが最も低い値を示した。ABS 樹脂と炭素繊維では、炭素繊維の熱伝導率が高いため、繊維を含有させることにより熱拡散率が上昇したと考えられる。また、熱拡散率については、成形条件や繊維長の影響が比較的少ないことがわかった。

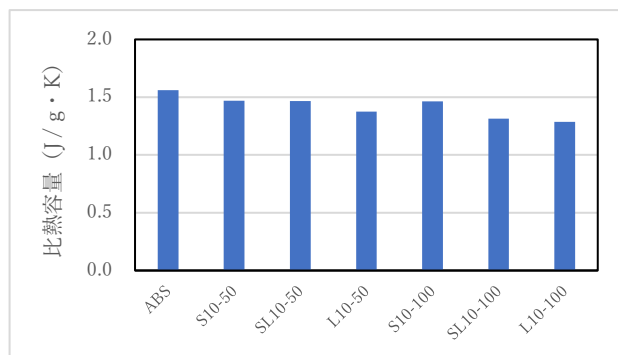


図 8 比熱容量測定結果

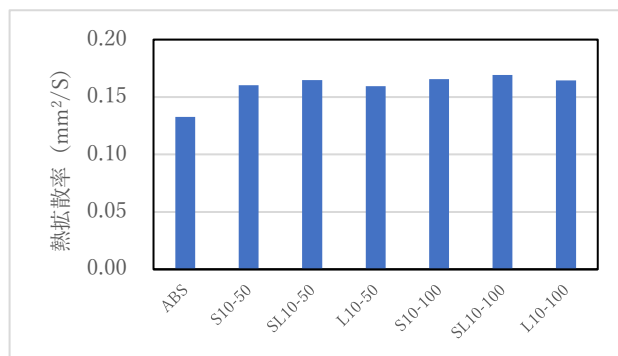


図 9 熱拡散率測定結果

図 10 に算出した熱伝導率の値を示す。熱伝導率は、測定した密度、比熱容量、熱拡散率の積から算出した。繊維を配合した試料は、ABS のみの試料と比較して熱伝導率は上昇し、最大で 35% 程度の上昇を示した。短繊維のみ混合、射出速度 50mm/s で成形したものは最も高い熱伝導率を示した。どちらの射出速度においても、熱伝導率は 短繊維のみ > 短長繊維混合 > 長繊維のみ という傾向を示した。この熱伝導率の傾向は、密度と比熱容量の結果とはおよそ一致するが、熱拡散率の傾向とは一致しない。各組成の分散モデルを図 11 に示す。

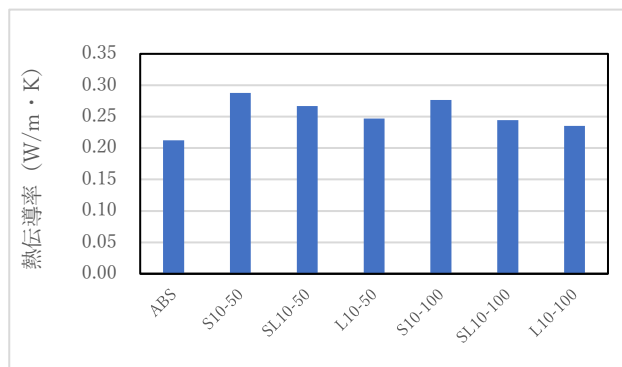


図10 熱伝導率結果

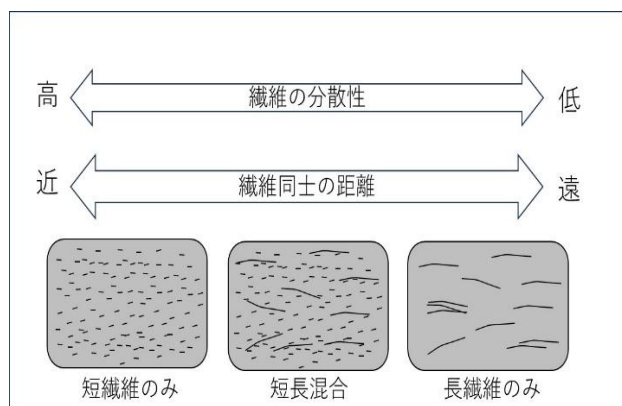


図11 各組成の分散モデル

短繊維のみの熱伝導率が最も高い要因として、短繊維は分散性が高く繊維間の距離が近くなることが考えられる。長繊維のみでは分散性が低いため、繊維が接する部分と接しない部分が生じてしまうことが原因と推察される。また、短長混合することで長繊維のみでは接しない部分に細かい短繊維が中継点として存在できるため長繊維と比べ高い値になったと推察される。

熱拡散率の傾向は、繊維間の距離が近いことで上がると考えられるため、短長混合組成では短繊維が繊維間距離の中継になっていることと合致する。

射出速度 100mm/s では、射出速度 50mm/s と比較して熱伝導率が低い値を示した。これは、図2 繊維量 10%の配向解析結果からも確認することができ、射出速度が早くなることで、流れ方向への繊維配向が強くなることにより、繊維間距離が離れたことが原因であると推察される。繊維間距離が離れてしまうことで、熱伝導率の低い ABS 樹脂での熱伝導が律速となり、全体の熱伝導率が低下したのと考えられる。

本実験では、短繊維のみ、短長混合、長繊維のみという配合としているが、これらの比率を変え、短長のバランスをとることでさらに熱伝導率の改善を行うことができると考えられる。

4. まとめ

○強度評価

曲げ弾性率については、すべての条件において、長繊維含有率では高いもの、射出速度では低速なもの、採取位置では中央の方が、高くなる傾向が見られた。

曲げ強度については、繊維含有量 10%では曲げ弾性率と同様の傾向が見られた。それに対し 20%では長繊維のみを 20%含有した試験片においては、強度の低下が確認された。低下要因を調査するため、マイクロボイドや微小亀裂の測定を行ったが、低下につながるような欠陥は観察されなかった。一方で繊維が凝集した塊のようなものが確認された。これらの結果から、強度が低下したのは、繊維の凝集による強度のムラが要因と考えられる。

○熱物性評価

繊維と複合化することで ABS のみの試料と比較して熱伝導率は上がり、最大で 35%程度高い値を示した。

熱伝導率の大きさは、どちらの速度も短繊維のみ>短長繊維混合>長繊維のみという傾向を示した。短繊維のみの熱伝導率が最も高い要因として、短繊維は分散性が高く繊維間の距離が近くなることが考えられる。長繊維のみでは分散性が低いため、繊維が接する部分と接しない部分が生じてしまうことが原因と推察される。また、短長混合することで長繊維のみでは接しない部分に細かい短繊維が中継点として存在できるため長繊維と比べ高い値になったと推察される。

○今後の展開

強度特性については、樹脂と繊維の界面強度を評価するマイクロドロップレット法や、破断近傍荷重までの In-situ CT 観察を実施し、破壊メカニズムおよび理想的な繊維構造の解明を目指す。特に今回の In-situ CT 観察では、CFRTP に引張荷重を付加すると、弾性域の初期段階から繊維が移動していることが確認された。このことから、成形直後の繊維構造と破断近傍における繊維構造は異なっている可能性が示唆された。したがって、破壊メカニズムを解明するためには、破断近傍荷重まで段階的に荷重を付加しながら内部構造を観察し、繊維構造の変化を順次調査していく必要があると考えられる。

熱物性については、現在は厚み方向の熱伝導率を評価しているが、今後は面方向の評価も進め、繊維構造との関係性を明らかにしていく。

5. 参考文献

- 1) 2024 年「経済構造実態調査」
- 2) 日本化学繊維協会：炭素繊維サステナビリティビジョン 2050、P21 (2022 年)
- 3) 茨城大学 濱田陸奥樹、梅津太一・西野創一郎他：長・短繊維混合による CFRTP の強度向上，自動車技術会 2024 春季大会 (2024 年)