

2019年3月31日

報告書

実施期間 2018年6月1日～2019年3月31日

CFRP の Car to Car リサイクルチェーン 構築に向けた実証実験

デロイトトーマツコンサルティング合同会社

中西啓、畑中翼

日産自動車株式会社 材料技術部

服部 直樹、 端野 直輝

概要

名称

CFRP の Car to Car リサイクルチェーン構築に向けた実証実験

実施期間

2018 年 6 月 1 日～2019 年 3 月 31 日

開発/調査 代表者

デロイトトーマツコンサルティング合同会社 中西啓

実施者

デロイトトーマツコンサルティング合同会社 中西啓、畑中翼
日産自動車株式会社 材料技術部 服部 直樹、端野 直輝

目的

車体軽量化を目的として CFRP の採用拡大が予測され、将来的に ASR 量の増加が懸念される。ASR 量削減と付加価値の高い素材の活用のため、CFRP のマテリアルリサイクル技術の評価、実証を実施する。

実施内容

CFRP のマテリアルリサイクルチェーン構築に必要な技術は、①廃材選別技術、②CF 取り出し技術、③中間基材製造技術、④成形技術、⑤評価技術の 5 つである。2018 年度は②CF 取り出し工程に焦点を当て、3 つの技術（2 段階熱分解法、過熱水蒸気法、電解酸化法）を用い、同一の CFRP 成形品から取り出した炭素繊維単体の物性評価、および表面性状の検証を実施した。

成果

各炭素繊維取り出し技術及び条件による炭素繊維の物性、表面状態を把握することができ、それぞれの特徴を生かしたマテリアルリサイクル方法の検討が可能となった。

2019 年度は、再生 CF の物性、表面状態のより詳細な解析と、再生 CF を用いた熱硬化、および熱可塑性樹脂のアプリケーション適用の検討を実施する。

日産自動車株式会社 御中

**CFRP の Car to Car リサイクルチェーン構築に向けた実証実験
2018 年度最終報告書**

2019 年 3 月 29 日

デロイトトーマツコンサルティング合同会社

本プロジェクトの概要

<本プロジェクトの目的>

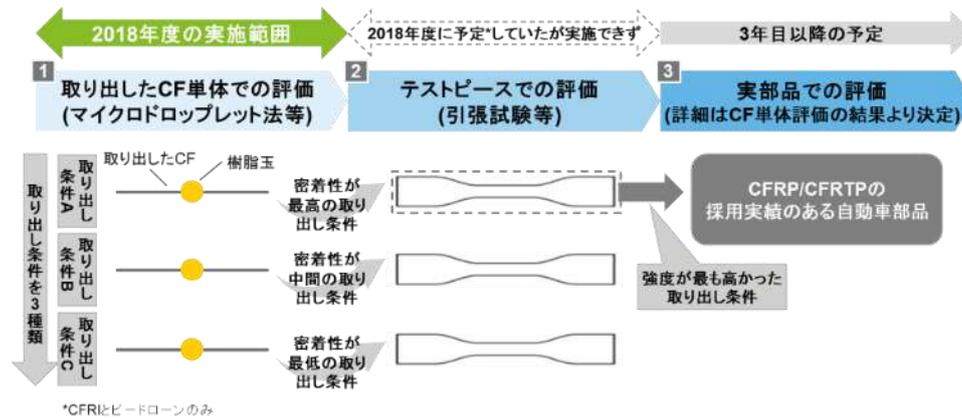
- 現在、使用済み自動車における CFRP 廃材は量が限定的なこともあり、埋め立て処理がなされているものの、CFRP は軽量/高強度という特性により、2020 年代から自動車での採用が本格的に拡大すると見込まれている。そうなった場合、CFRP 廃材全てを埋め立て処理することは現実的ではないため、Car to Car リサイクルチェーンの確立なしには普及させることができない。しかしながら、CFRP のリサイクルにおいては技術的・コスト的に課題が多く存在しており、量産対応ができていないのが現状である。このリサイクルチェーンには 5 つの必要工程(廃材選別、CF 取り出し、中間基材製造、部品成形、評価)が存在するが、各工程においてそれぞれ課題を抱えている上、工程ごとに個別に検討されているため、個別最適は進むものの、全体としての課題解決の進みが遅くなってしまっている。そのため、全工程を通した一気通貫・全体最適の視点で課題解決策を検討することが必須となる。
- 上記状況の中、現在 CFRP のリサイクルチェーンに関する技術開発においては CFRP からの CF 取り出し技術がクローズアップされており、その他の工程に関する技術開発は少ない。加えて、CF 取り出し技術についても、各社がそれぞれの条件で実験・評価を行っており、客観的な特徴や優劣が把握できない状況である。
- そこで本プロジェクトでは、全工程プレイヤーを集めたコンソーシアム体制による実証実験を試みることにした。そして、まずは CF 取り出し技術に焦点を当て、客観的に各技術の特徴と今後の開発の方向性を明らかにするため、これまで行われてこなかった、「複数技術の同一条件での特徴把握」を実施する。

<実施体制>

- コンソーシアムは貴社をオーナーとし、取り出し工程を担当するカーボンファイバーリサイクル工業(2 段階熱分解法)、高砂工業(過熱水蒸気法)、ビードローン(電解酸化法)が参画する体制とした。

<2018 年度の実施内容>

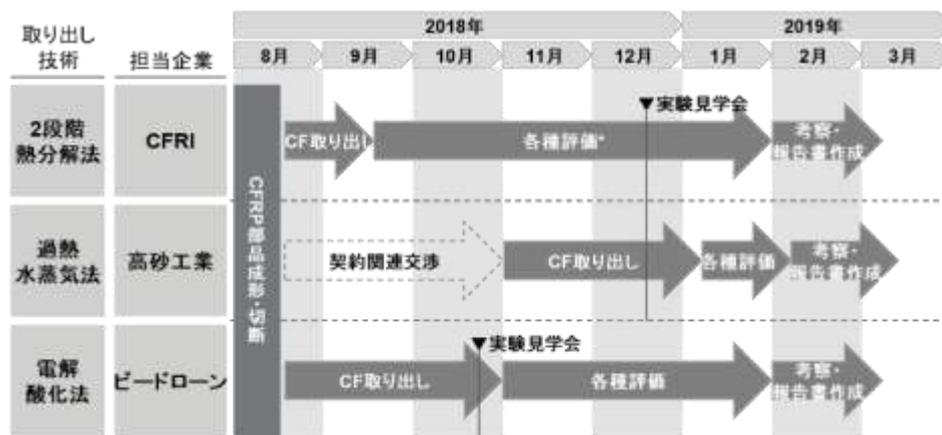
- リサイクルチェーン構築に必要な技術は、①廃材選別技術、②CF 取り出し技術、③中間基材製造技術、④成形技術、⑤評価技術の 5 つである。今回は CF 取り出し工程に焦点を当て、3 つの技術(2 段階熱分解法、過熱水蒸気法、電解酸化法)を同一条件にて、取り出した CF 単体における評価を行った。
 - リサイクル源としては、自動車用として採用実績のある SGL 社製 CFRP を使用した。
 - 3 つの技術にて取り出した CF に対し、「CF の強度劣化度合い」および「CF と樹脂との密着性」を評価し、特に密着性については CF および樹脂の表面状態より、要因分析を行った。
 - ✓ CF の強度劣化度合いは引張試験にて CF 単繊維の引張強度を N=20 で測定し、バージン CF と比較した。(異常値を除外したため、実質的には N=10~18)
 - ✓ CF と樹脂との密着性はマイクロドロップレット法(以下 MD 法)にて N=50 で評価し、バージン CF と比較した。
 - ✓ CF および樹脂の表面状態は XPS にて N=3 で分析し、表面官能基の種類と量から評価した。
 - 目標値として、引張強度と MD 法で測定する界面せん断強度(≒CF と樹脂の密着性)はバージン比 90%以上、伸び歪 1%以上を設定した。



図Ⅰ 実証実験の進め方概念図

<実験スケジュール>

図Ⅱに示すように、2018年度の実証実験は2018年8月～2019年3月の約8ヶ月で実施した。

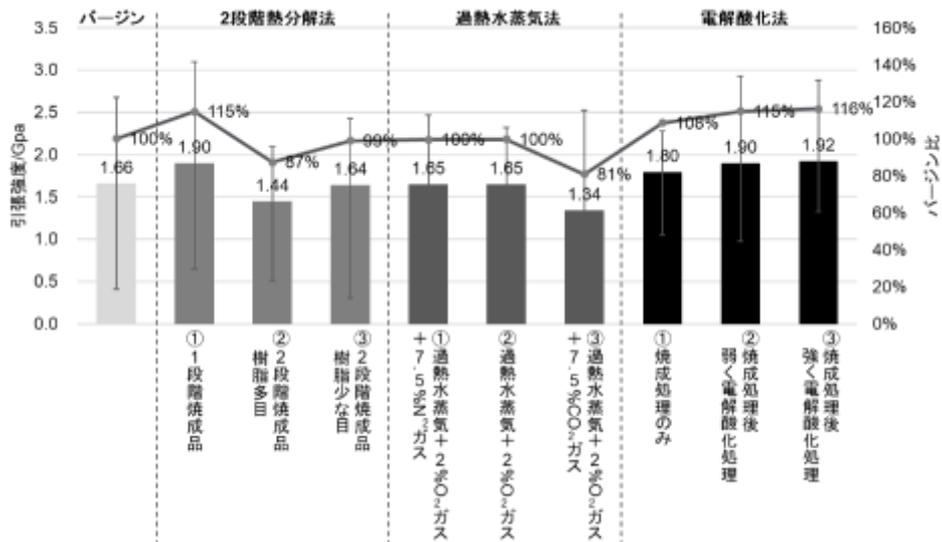


図Ⅱ 実験スケジュール

<実証実験の結果と考察>

■ 引張試験(リサイクルCFの強度劣化度合いの評価)

- 引張試験結果を図Ⅲに示すが、引張強度は電解酸化法で取り出したリサイクルCFで高い(強度劣化が少ない)傾向が見られた。各技術における焼成条件から考察すると、電解酸化法は他の2手法が約500℃で焼成していることに対し、20℃程度低い温度(480℃)での焼成であることから、劣化が少なくなった可能性が考えられる。しかしながら、今回の引張試験ではリサイクルCFよりバージンCFの強度が低い値になるという物理的にはあり得ない結果となってしまうため、測定値の信頼性に疑問が残る結果となってしまうことから、あくまでも参考値として取り扱うこととした。原因としてはCFの引張試験のJIS(JIS R 7606:2000 炭素繊維—単繊維の引張特性の試験方法)で規定されている引張速度=1~5mm/minに対し、今回は装置のスペックの問題で20mm/minという速い引張速度での試験になったことが影響した、という可能性と、元々CFの単繊維の引張強度は非常にバラつきが大きいことに対し、N数が少なかったことが影響した可能性が考えられる。次回の引張試験においては、JISに規定されている引張速度の範囲で評価が可能な評価機関にて試験を行うと共に、N数を増やしてよりバラつきの影響を減らすことを検討する予定である。

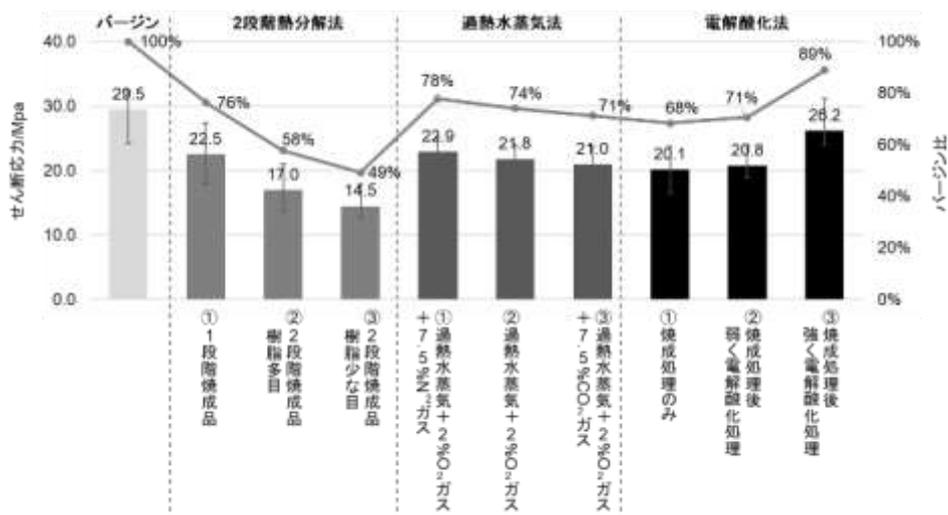


図Ⅲ リサイクルCFの引張強度

- 2段階熱分解法においては、1段階焼成品が最も強度が高く、熱履歴の少なさが要因だと考えられる。
- 過熱水蒸気法においては、全条件で加熱条件(温度・時間)が共通だったことから、引張強度に取り出し条件間による優位差はないと考えている。
- 電解酸化法においては、全条件で焼成条件(温度・時間)が共通だったことから、引張強度に取り出し条件間による優位差はないと考えている。

■ MD法(CFとPP樹脂の密着性評価)

- MD法で測定した、CFとPP樹脂の密着性を表すせん断応力の結果を図Ⅳに示すが、リサイクルCFについては全条件で目標のバージン比90%を達成することはできなかった。リサイクルCFの中では電解酸化法の「③焼成処理後強く電解酸化処理」が最も高いせん断応力を示し、バージン比で89%となった。



図Ⅳ リサイクルCFの界面せん断応力

- 2段階熱分解法においては、「①1段階焼成品」が最も密着性が高く、樹脂残渣が多い程、PP樹脂との密着性が高い結果となった。
- 過熱水蒸気法においては、「①過熱水蒸気+2%O₂ガス+7.5%N₂ガス」が最もPP樹脂との密着性が高い結果となった。
- 電解酸化法においては、「③焼成処理後強く電解酸化処理」が最も密着性が高く、電解酸化処理が強力な程PP樹脂との密着性が高い結果となった。

■ XPS(CF および樹脂の表面状態分析)

- XPS で得られた各 CF 表面および PP 樹脂表面の C1s ピークを、表 I に示す 13 個のピーク成分でフィッティングした結果を表 II (各試料について N=3 で分析を行ったが、平均値のみを表記) と図 V (各試料について N=3 で分析を行ったが、その内の 1 試料のみを掲載) に示す。図 V を見ると、リサイクル CF はピークが1つなのに対し、バージン CF は 2 つピークが出ており、表面状態が明らかに異なることが分かる。表 II を見ると、No.6 の OH 基に対応するピーク成分が 37.1%とリサイクル CF の 2 倍程度になっており、アセトン洗浄で除去しきれなかったサイジング剤が表面に残っていることを示唆している。リサイクル CF の中では過熱水蒸気法と電解酸化法で OH 基濃度が高い傾向が見られ、それぞれ過熱水蒸気、電解酸化処理の酸化作用によるものと考えられる。

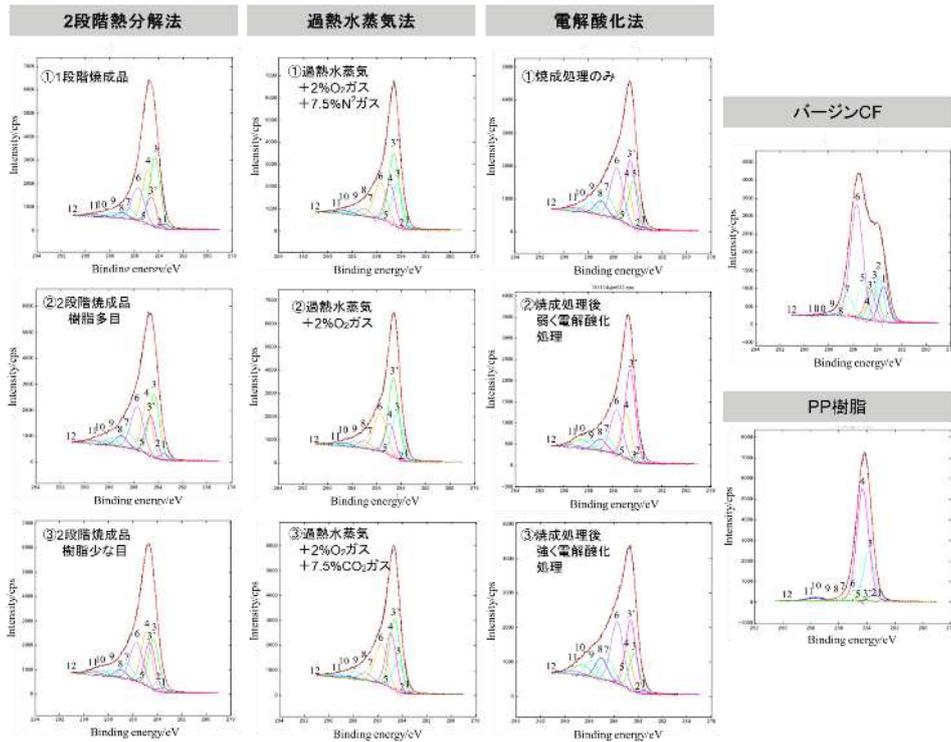
表 I フィッティングに使用したピーク成分

No.	ピーク成分	BE/eV	FWHM/eV
1	X	283.50	0.90
2	Y	283.86	0.90
3	sp2	284.30	1.00
3'	?C=C, C-H	284.59	1.00
4	sp3	284.90	1.00
5	Z, C-C/C=C	285.19	1.00
6	C-OH	285.70	1.20
7	C-O-C	286.50	1.20
8	N-C=O	287.00	1.20
9	C=O	287.80	1.20
10	O-C=O	288.60	1.50
11	COOH	289.20	1.70
12	π-π* satellite	291.00	2.00

表 II XPS で得られた各 CF 表面および PP 樹脂表面の C1s ピークのフィッティング結果

単位はat%

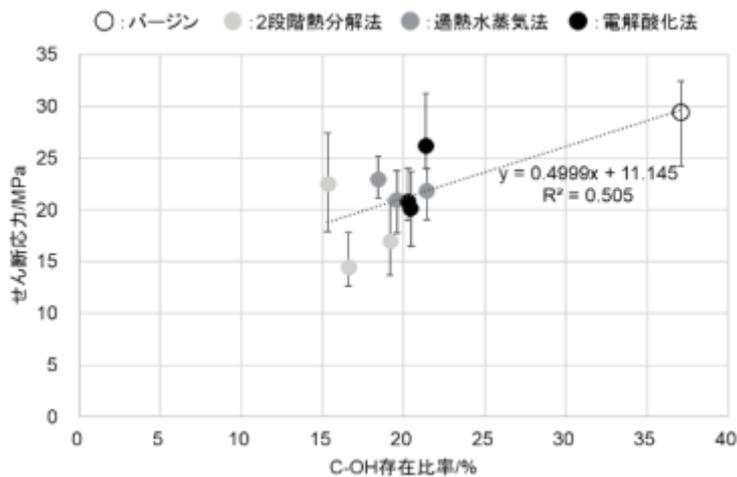
No.	ピーク成分	バージンCF	2段階熱分解法			過熱水蒸気法			電解酸化法			PP樹脂 ベレット
			①1段階焼成品	②2段階焼成品 樹脂多目	③2段階焼成品 樹脂少な目	①過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス +7.5%N ₂ ガス	②過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス	③過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス +7.5%CO ₂ ガス	①焼成処理 のみ	②焼成処理後 弱く電解酸化 処理	③焼成処理後 強く電解酸化 処理	
1	X	7.5	1.7	2.0	1.3	1.3	1.4	0.8	0.9	0.8	0.7	1.5
2	Y	8.6	2.2	3.3	2.2	0.0	0.0	0.0	0.6	1.7	0.7	21.6
3	sp2	18.5	24.9	21.0	20.5	13.9	17.8	9.5	11.4	5.5	10.2	63.5
3'	?C=C, C-H	4.6	12.8	14.7	13.4	30.2	25.4	29.4	26.8	26.4	21.5	0.0
4	sp3	8.0	20.3	16.8	20.4	19.0	16.5	22.6	11.3	13.8	12.7	9.6
5	Z, C-C/C=C	3.5	10.6	7.1	7.7	0.0	0.0	0.0	5.3	5.5	4.5	1.6
6	C-OH	37.1	15.3	19.2	16.6	18.4	21.4	19.6	20.5	20.3	21.4	0.8
7	C-O-C	10.8	4.3	7.5	7.1	6.3	6.6	6.5	8.7	8.9	8.2	0.0
8	N-C=O	0.2	3.1	4.9	3.3	4.0	4.4	4.3	5.8	5.7	6.7	0.3
9	C=O	1.1	1.9	3.5	3.0	3.2	3.4	3.3	4.5	5.1	5.7	1.1
10	O-C=O	0.2	1.7	2.7	2.6	2.4	2.0	2.3	2.6	3.8	5.7	0.0
11	COOH	0.0	1.2	1.7	2.0	1.2	1.0	1.7	1.6	2.4	1.9	0.0
12	π-π* satellite	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.



図V XPS で得られた各 CF 表面および PP 樹脂表面の C1s ピークのフィッティング結果

■ CF/PP 樹脂間の密着性と XPS の結果について

- CF 表面上の OH 基の存在比率と MD 法で得られた界面せん断断面応力の関係を図VIに示す。N 数が少ない上、バラつきも大きいため確定ではないが、CF 表面上の OH 基の存在比率が高い程、せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られた。また、PP 樹脂の表面にも OH 基が存在していることから、CF 表面および PP 樹脂表面の OH 基同士が相互作用して、密着性を向上させていると考える。

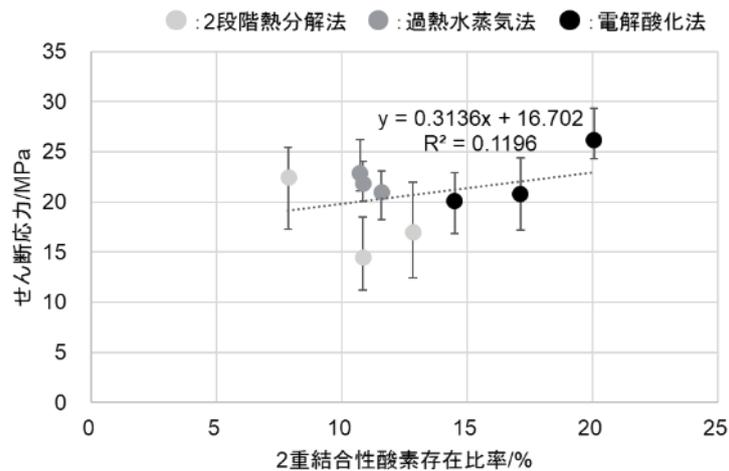


図VI OH 基の存在比率と界面せん断応力の関係

- しかし、電解酸化法で取り出したリサイクル CF の OH 基濃度を見ると、表面酸化濃度の比率ほど差が出ておらず、電解酸化の効果は OH 基の発生ではなく、その他官能基の発生にあると考えられる。そこで、電解酸化の効果として、CF 表面の酸化が進むと形成されるものとして、2 重

結合性酸素を含む官能基全体を考える。2重結合性酸素を含む官能基濃度の合算値とMD法で得られた界面せん断応力の関係を図Ⅷに示す。N数が少ない上、バラつきも大きいため確定ではないが、電解酸化法においてはCF表面上の2重結合性酸素を含む官能基の濃度が高い程、CF/PP樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られた。CF表面の2重結合性酸素を含む官能基と、PP樹脂表面のOH基同士の相互作用が働いて、密着性を高めていると考えられる。

- 以上より、バージンCF・2段階熱分解法・過熱水蒸気法においてはOH基が、電解酸化法においては2重結合性酸素を含む官能基が樹脂との密着性を高めていると考えている。



図Ⅷ CF表面の2重結合性酸素を含む官能基の存在比率と界面せん断応力の関係

■ 2018年度の実証実験を通して見えてきた各取り出し技術の特徴

- 2段階熱分解法については、1段階目焼成ではあえて樹脂残渣を残し、CFの周りを樹脂残渣がコーティングしている状態で取り出しており、強度劣化も少なく、PP樹脂との密着性も同技術の中で最高であった。焼成が1回のみのためコストも抑えられ、CFを樹脂残渣がコーティングしていてまとまりが良いことから、後工程である樹脂との混練においてハンドリングが容易で、樹脂と均一に混ぜることができる可能性がある。更に、完全に樹脂を除去したCFからはカーボン微粒子が飛散し、周囲の電気機器をショートさせて破壊してしまうという大きな問題があるため、CFの周りを樹脂残渣がコーティングしているという特徴は、CF RTP化を見据えると有利に働くと考えている。
- 過熱水蒸気法については、今回は添加ガス種を変えた(O₂添加、O₂+N₂添加、O₂+CO₂添加)ものの、CFの強度劣化を避けるために全条件で加熱処理温度を500°Cで統一したため、引張強度やPP樹脂との密着性において条件間に有意差は表れなかった。しかしながら全条件において、過熱水蒸気の効果によりリサイクルCF表面に、PP樹脂との密着性を向上させていると考えられるOH基を増加することができていた。先行研究より、加熱処理温度を高温にすることで樹脂との密着性を向上できることが確認されているため、強度劣化とのトレードオフ関係を詳細に検討しながら、高温化余地・密着性向上余地を探れると考えている。また、添加ガス種・量を変更することで、CF表面に形成されるOH基やCOOH基、NH₂基等の量がコントロール可能なため、樹脂の選択性が高いことが特徴だと考えている。
- 電解酸化法は他2技術より比較的低い温度(480°C)での焼成となるため、強度劣化が抑えられ

る傾向がある。その上、電解酸化処理により PP 樹脂との密着性を向上させていると考えられる。2重結合性酸素を含む官能基を増加させることができるため、最適な条件を見出すことができれば CFRTP 化した際に高強度が期待できると考えている。また、今回は評価できなかったが、原理的には電解酸化により CF の表面粗さが増加することが考えられ、アンカー効果による樹脂との密着性向上が見込まれることも特徴だと考えている。

<今後に向けて>

- 1年目である 2018 年度の実証実験では、3 技術それぞれの特徴が見えてきたものの、特にリサイクル CF と樹脂との密着性の発現機構については未だ明らかになっていない部分が多い状態である。よって、2 年目以降は引き続き CF 単体での評価によって、リサイクル CF の劣化機構およびリサイクル CF と樹脂との密着性発現機構についての基礎的研究を進めるとともに、CFRTP/CFRP のテストピースを作成して評価を行い、リサイクル CF のアプリケーションの方向性検討を並行して実施する予定である。現在のところ、小ロットで処理条件を変えて様々な表面状態を試す実験に一番向いている電解酸化法にて基礎的研究を進め、その他 2 技術においてテストピース評価を行ってリサイクル CF のアプリケーション検討を進めることを想定している。
- 基礎的研究における「リサイクル CF の劣化機構解明」においては、主要な CF メーカーのバージン CF を用い、様々な焼成温度・焼成時間・焼成雰囲気(酸素分圧)において処理し、主に CF の構造変化に注目し、実験・解析を進める予定である。また、「リサイクル CF と樹脂との密着性発現機構の解明」においては、主要な CF メーカーのバージン CF と、樹脂については今回使用した PP 樹脂だけでなく、EP 樹脂も追加して密着性を評価することを検討中である。密着性発現機構の解析は、今回の XPS での表面官能基による化学的分析に加え、AFM での表面粗さ測定による物理的分析も追加し、多面的に実施する予定である。
- また、アプリケーション検討においては、PP 樹脂を用いた射出成形で作成した CFRTP テストピースおよび EP 樹脂を用いた SMC で作成した CFRP テストピースでの強度評価を実施することを予定している。SMC においては、リサイクル CF を不織布等のシート状に加工する技術についても検討を行う。加えて、強度が求められる部材のみならず、導電性があることや綿状であること等のリサイクル CF の特徴が活かせる部材についても探索する予定である。

以上

<目次>

1. 背景と目的	P1
1.1 背景 ～2017 年度の調査/検討結果～	P1
1.2 本実証実験の目的と 2018 年度の位置づけ	P2
2. 2018 年度における実証実験	
2.1 実施体制	P3
2.2 実証実験の概略	P4
2.3 評価方法	P4
2.3.1 評価方法の概要	P4
2.3.2 各評価方法の詳細	P6
2.4 実験試料	P8
2.5 各 CF 取り出し技術における実験方法	P9
2.5.1 各 CF 取り出し技術の概要	P9
2.5.2 2 段階熱分解法の詳細	P10
2.5.3 過熱水蒸気法の詳細	P12
2.5.4 電解酸化法の詳細	P14
2.6 実験スケジュール	P16
2.7 結果と考察	P16
2.7.1 各技術の取り出し条件	P16
2.7.2 各技術で取り出したリサイクル CF の外観観察	P17
2.7.3 引張試験結果	P18
2.7.4 MD 法による CF/PP 樹脂間の密着性評価結果	P20
2.7.5 XPS による表面分析結果	P20
2.7.6 CF/PP 樹脂間の密着性と XPS の結果について	P31
2.7.7 2018 年度の実証実験を通して見えてきた各取り出し技術の特徴	P39
3. 今後に向けて	P39

1. 背景と目的

1.1 背景 ～2017 年度の調査/検討結果～

CFRP は自動車における従来材料の鉄などに比べて軽量・高強度であることから、2020 年以降自動車への本格的な採用拡大が期待されている。図 1 に示すように、現状、使用済み自動車における CFRP 廃棄量は限定的であるため、埋め立て処理がなされている。しかし、自動車への採用が本格化する将来においては、CFRP の Car to Car リサイクルチェーンの確立が必須である。

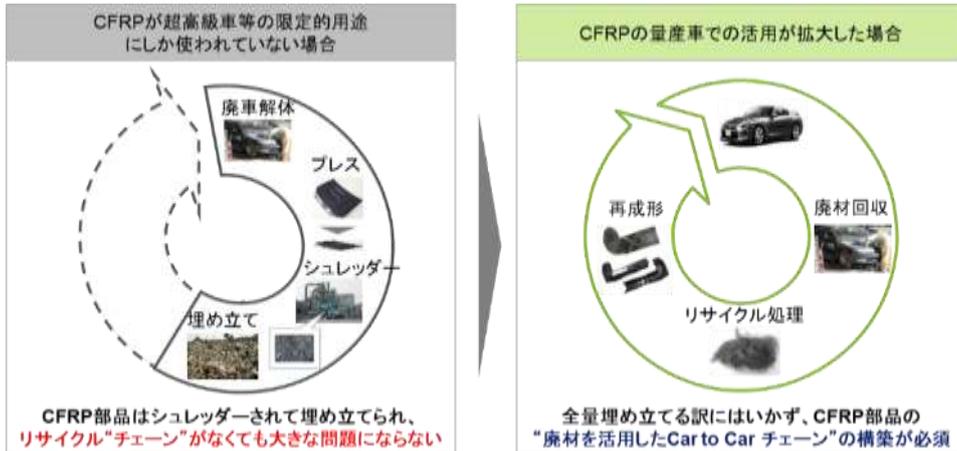


図 1 自動車への本格的な CFRP 採用が進んだ際に必要なリサイクルチェーン

2017 年度の調査により、このリサイクルチェーン構築には、①廃材選別技術・②CF 取り出し技術・③中間基材製造技術・④成形技術・⑤評価技術の 5 つが必要であることが分かった。これらの 5 つの技術には、下記のような課題がある。

①廃材選別技術においては、使用部位や CF および樹脂のグレードといった出自の特定が重要である。これらの出自特定に向けて、比重選別や静電選別等が考案されているが、微細な廃材は分別できず、精度向上が大きな課題となっている。さらに、使用済み自動車の CFRP 部品の選別における政府の制度がないことも課題であり、これら課題解決の見通しは立っていない。

②CF 取り出し技術の分類には、熱分解法・化学分解法・物理分解法の 3 つがある。中でも熱分解法は実用化に向けた開発が先行しており、化学分解法は比較的新しい技術である。2017 年度の調査では、CFRP の自動車への採用において課題となっている「強度劣化」「取り出しコスト・処理コスト」「処理量」の 3 視点と、その他ボトルネックがないかの確認のための「制約条件」を加えた 4 視点にて、以下 9 つの CF 取り出し技術を簡易評価した。

- 熱分解法・・・「1 段階熱分解法」、「過熱水蒸気法」、「2 段階熱分解法」
- 化学分解法・・・「常圧溶解法」、「臨界流体法」、「半導体熱活性化法」、「電解酸化法」
- 物理分解法・・・「2 段階粉碎処理法」、「高電圧衝撃波法」

簡易評価の結果、9 つの技術の中で「2 段階熱分解法」、「過熱水蒸気法」、「電解酸化法」、「常圧溶解法」の 4 技術が有望技術候補となった。しかしながら、各社がそれぞれの条件で実験・評価を行っており、客観的な特徴や優劣が把握できない状態にあった。よって今後は 4 技術を同一条件下にて評価を行い、各 CF 取り出し技術の特徴や差異を明らかにする必要がある。

③中間基材製造技術と④成形技術については、技術的な関連性が高いため併せて述べる。ここで、

CFRP のリサイクルで得られるCF(以下、リサイクルCFと表記)は不連続繊維のみであり、連続繊維は対象外とした。成形技術については、自動車へのCFRP採用の課題になっている「成形品強度」「タクトタイム」「多様な形状への対応」の3視点と、その他ボトルネックがないかの確認のため「その他制約条件」を加えた4視点により評価を行った。その結果、SMC/BMC法・RTM法・スタンピング成形法・射出成形法の4技術が有望であることが分かった。そしてこれらに対応する中間基材は、それぞれSMC・フェルト・スタンパブルシート・短繊維ペレットである。

また、中間基材製造時における重要課題は、CFRPから取り出したCFを使用する際には表面処理方法であり、CFを取り出さずCFRTP廃材から直接CFRTP部品に加工する場合は、樹脂の劣化に応じた処理方法であることが分かった。

加えて中間基材や成形技術の種類は、どのような特性が求められるかによって決定され、その要求特性は採用される自動車の部位によって異なるため、リサイクルCFがどの自動車部位に適用できるのかを検討することも課題である。

⑤評価技術における課題は、リサイクルCFは経年劣化度合いや取り出し工程における劣化度合いのバラツキの影響を受け、強度等の品質にブレが発生することである。そのため、品質評価体制を構築するには、品質のブレを前提条件とした上での統計学的アプローチにより、評価頻度等を決定する必要がある。

1.2 本実証実験の目的と2018年度の位置づけ

2017年度の調査により、CFRPのCar to Carリサイクルチェーンの構築に必要な5つの技術の現状と課題が明らかになった。しかしながら、これらの課題解決に向けては各工程・各社が個別に検討するものではなく、全工程を通した全体最適の視点で解決策を検討することが重要である。よって、CFRPのCar to Carリサイクルチェーン構築を目的として、全工程のプレイヤーを集めたコンソーシアム体制を構築し、実証実験を行うこととなった。そして図2のように目標を短期・中期・長期の3つに分け、2018年度は短期目標達成のため活動を行った。

① 短期目標(2018年度)

2018年度はCF取り出し技術に焦点を当て、前回調査で有望技術候補と評価した4技術のうち2段階熱分解法、過熱水蒸気法、電解酸化法の3技術について同一条件でリサイクルCF単体の評価を行い、各技術の長所・課題・開発の方向性を明らかにする。

② 中期目標(2019年度予定)

2段階熱分解法、過熱水蒸気法、電解酸化法にて取り出したCFからテストピースを作成して評価を行い、取り出し条件へのフィードバックにより、リサイクルCFの品質改善を進める。また、CF単体の評価も引き続き行い、リサイクルCFの劣化機構およびリサイクルCFと樹脂との密着性発現機構の解明も併せて行う予定である。

③ 長期目標(2020年度～)

実際の自動車部品を成形して評価を行い、利用可能な部位の特定を行う。

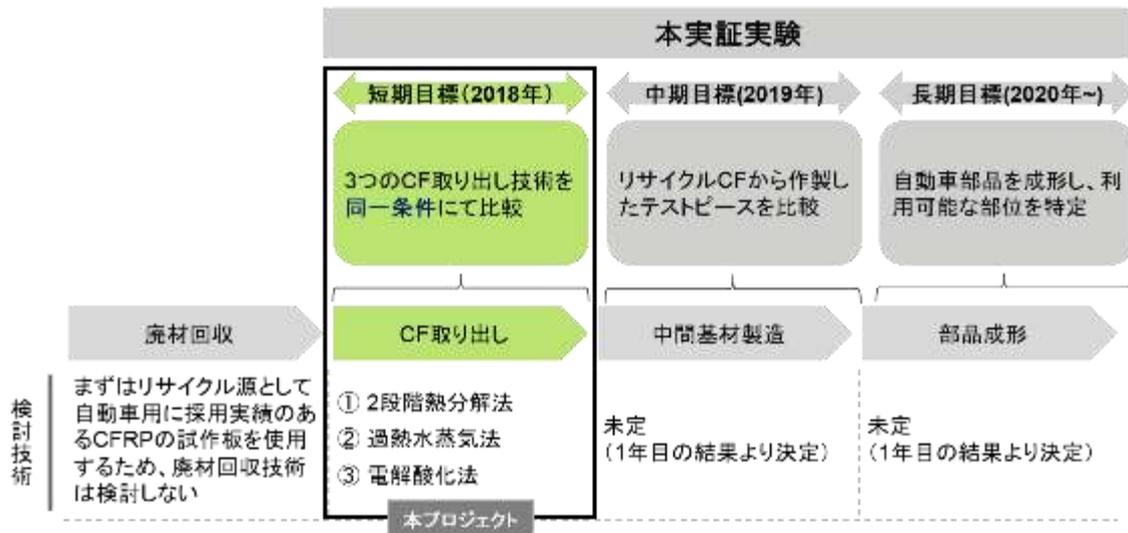
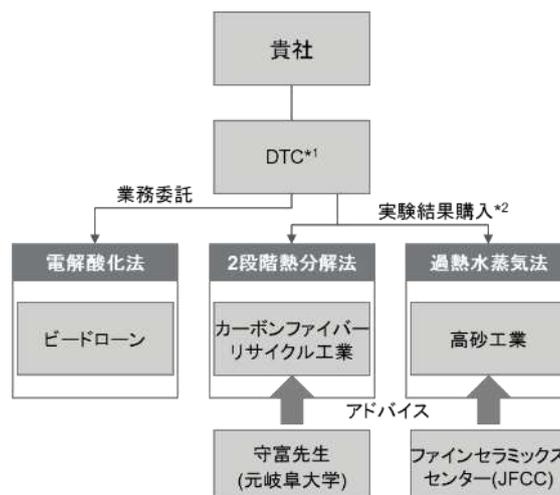


図2 本実証実験の目的と2018年度の位置づけ

2. 2018年度における実証実験

2.1 実施体制

図3に示すようなコンソーシアムを構築し、貴社と弊社デロイトトーマツコンサルティング(以下、DTCと表す)にて業務委託契約を結び、DTCと各CF取り出し工程のパートナー企業(カーボンファイバーリサイクル工業、高砂工業、ビードローン)との間で再委託契約を結ぶ体制とした。実験自体は各パートナー企業が実施し、DTCはその進捗管理等を行った。また各種評価は図4に示すように、第三者機関(ポーケン品質評価機構、三河繊維技術センター、埼玉工業大学)にて行った。



*1 Deloitte Tohatsu Consultingの略

*2 実験結果購入とは、当社の指定する方法および条件による実験結果のみを購入することを意味する

図3 2018年度におけるコンソーシアム体制

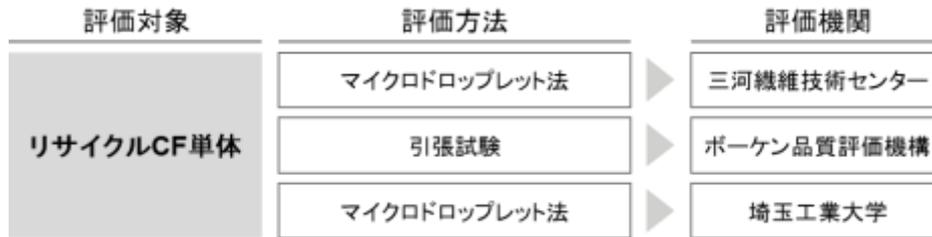


図4 各評価機関の役割

2.2 実証実験の概略

本実証実験では、図5に示すようにリサイクルCF単体、テストピース、実部品の3段階での評価を経て、取り出し技術・中間基材製造技術・成形技術の最適解を見出し、リサイクルCFの適用可能部位を特定する。1年目である2018年度は、まずはCF取り出し技術に焦点を当て、リサイクルCF単体での評価を行った。

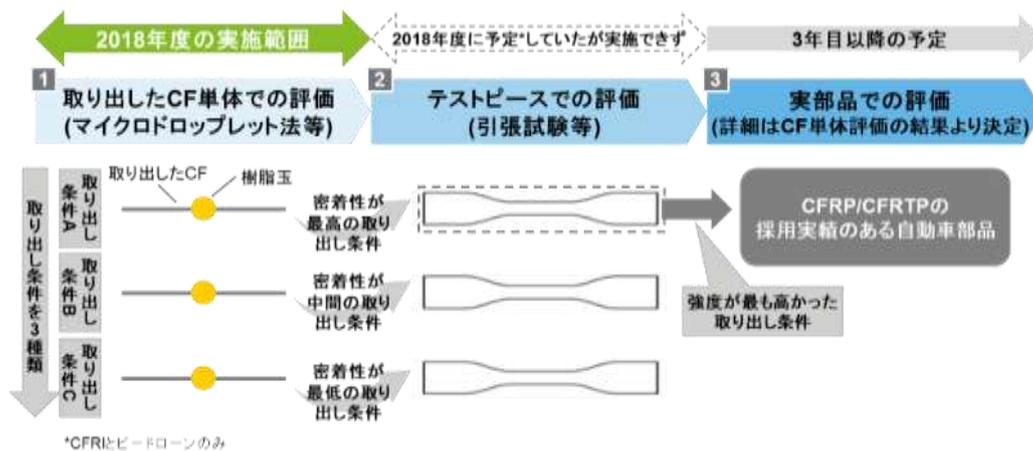


図5 本実証実験の進め方概念図

2.3 各種評価方法

2.3.1 評価方法の概要

CFRPの機械的特性は、強化繊維であるCFとマトリックスである樹脂の機械的特性、およびそれらの界面特性によって決定される。そのためCF・樹脂単体の強度評価は無論であるが、CFと樹脂との界面での密着性も重要である。界面に作用する力としては、表1に示すようにアンカー効果、ファンデルワールスカ、化学結合、共有結合、水素結合の5つが挙げられる。

表1 界面に作用する力

結合の種類	接着力	概要
機械的相互作用	アンカー効果	接着剤が被着材の表面にある空隙に浸入硬化し、釘又はくさびのような働きをすることをいう
物理的相互作用	ファンデルワールスカ	分子の接近によって分子間に力が働き、一種の結合状態(液体や固体)になると考えられる。この分子間引力をファン・デル・ワールスカという
化学的相互作用	化学結合	一次結合力と呼ばれ、最も強い接着力が期待される
	水素結合	
	共有結合	

中でも、CF 表面の官能基と樹脂との化学結合が密着性に大きな影響を与えることが先行研究より分かっている。よって本実証実験ではまず、リサイクル CF 単体を以下の方法によって、物理的/化学的分析の両面で評価する。

リサイクル CF 単体での評価は①引張試験、②マイクロドロップレット法(以下、MD 法と表す)、③XPS を行った。各評価の概要と意味合いについて図 6 に示し、具体的な評価条件等を図 7 に示す。引張試験は CF 単体の引張強度の評価、MD 法は CF と樹脂との密着性の評価、XPS による表面分析は CF の表面官能基の状態を評価する手法であり、取り出し技術間および取り出し条件間における比較を行う。3 つの取り出し技術において、それぞれ取り出し条件を 3 種類に変化させて評価し、ベンチマークとしてバージン CF に対しても同様の評価を行う。ここで、評価は公平を期すために第三者機関で実施し、引張試験はポーケン品質評価機構、MD 法は三河繊維センター、XPS は埼玉工業大学に依頼した。



図 6 リサイクル CF 単体での評価の意味合い

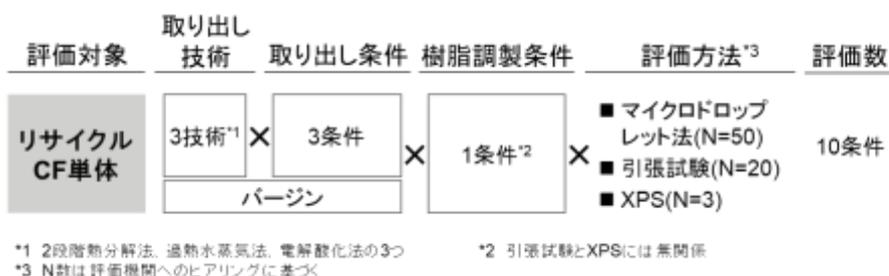
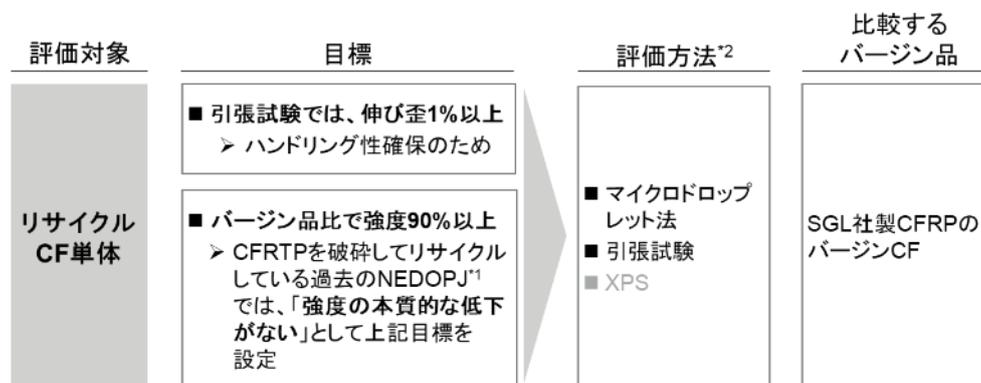


図 7 リサイクル CF 単体での評価条件

評価の前提となる各技術における取り出し条件について図 8 に示し、各評価における目標値を図 9 に示す。ここで、XPS については目標値を設定しない。各種強度の目標値については、過去の NEDO PJ を参考にし、引張伸び歪はハンドリング性を考慮して設定した。

取り出し技術	担当企業	取り出し条件(各技術3条件)	
2段階熱分解法	カーボンファイバーリサイクル工業	① 1段階焼成のみ ② 2段階焼成まで実施して樹脂を若干多めに残す ③ 2段階焼成まで実施して樹脂を少なめに残す の3条件	温度、処理時間、雰囲気、電圧、電流、溶液等のパラメータを振ることで、3つの条件にてCFを取り出す
過熱水蒸気法	高砂工業	① 2次加熱を過熱水蒸気+2%O ₂ ガス+7.5%N ₂ ガス ② 2次加熱を過熱水蒸気+2%O ₂ ガス ③ 2次加熱を過熱水蒸気+2%O ₂ ガス+7.5%CO ₂ ガスの3条件	
電解酸化法	ビードローン	① 焼成処理のみ ② 焼成処理後弱く電解酸化処理 ③ 焼成処理後強く電解酸化処理 の3条件	

図 8 各技術の取り出し条件



※1: サステイナブルハイパーコンポジット技術の開発(2008-2012)

※2: グレー字の評価は目標値を設定せず

図 9 各評価における目標値

2.3.2 各評価方法の詳細

① 引張試験による引張強度と伸び歪の評価

図 10 に CF を上下方向に引っ張ったときの応力と歪の関係図を示す。CF の引張試験においては、歪を増加させていくにつれて応力が増加していき、破断に至るが、この破断に至った際の応力を引張強度と呼ぶ。

今回、リサイクル CF 単体での引張試験は一般財団法人ボーケン品質評価機構にて実施した。試験装置としてはオリエンテック社製 RTC-1210 を用い、初荷重=4.41mN/tex、引張速度=20mm/min、つかみ間隔=20mm、試験数 N=20、「JIS L 1015 化学繊維ステープル試験方法」に基づいて引張試験を行った。

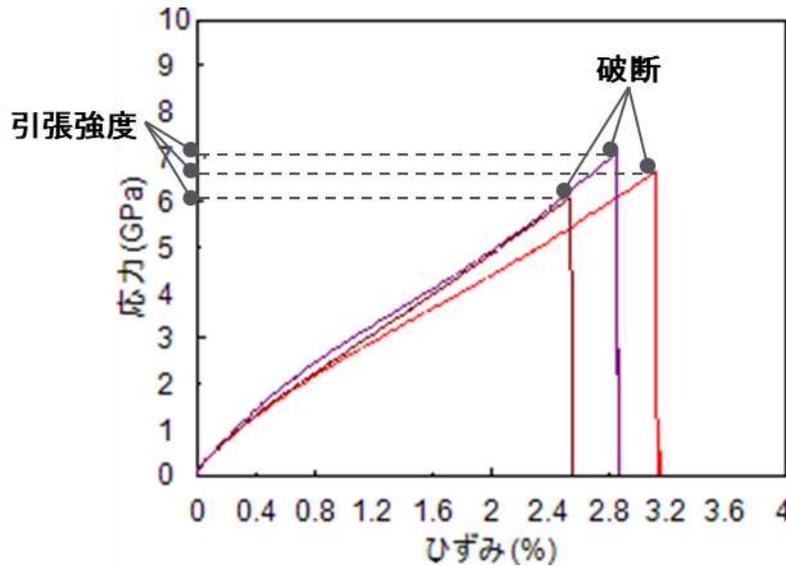


図 10 応力と歪の関係図

②MD 法による界面せん断強度の評価

MD 法の概念図を図 11 に示すが、繊維上に微小な樹脂玉を付着させ引き抜くことで、測定される最大荷重 F_{max} から図 11(1)式より、CF と樹脂の密着性を表す界面せん断強度 τ を求めることができる。この手法は試験片作成が比較的容易であることから、繊維と樹脂の密着性評価に広く用いられている評価方法の 1 つである。

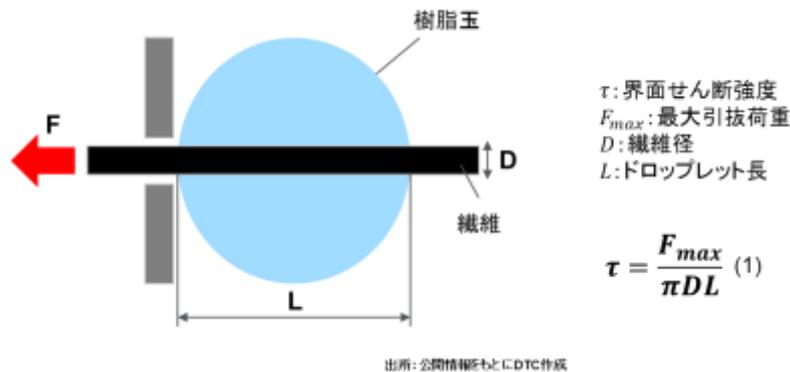


図 11 MD 法の概念図と界面せん断強度 τ の算出式

今回、MD 法は三河繊維技術センターにて実施した。測定装置としては、東栄産業株式会社製 HM410 を用いた。図 12 のようにリサイクル CF を台紙に固定し、1 本の繊維に複数の樹脂玉を付着させて試験片とした。引抜速度は 0.03mm/min とし、1 試料につき $N=50$ で試験を行った。ここで、樹脂玉用の樹脂には GT-R に採用されている CFRTP 部品で使用されている無水マレイン酸変性 PP を使用した。

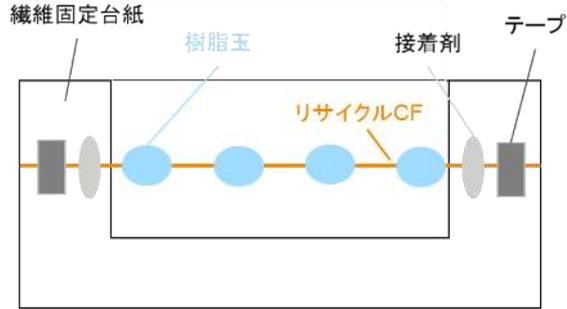


図 12 MD 法の試験片の模式図

③XPS による表面分析

XPS は X-ray Photoelectron Spectroscopy(X 線光電子分光法)の略称で、図 13 に示すようにX線照射によって放出される光電子の運動エネルギー分布を測定し、試料表面に存在する元素の種類・存在量・化学結合状態に関する知見を得る手法である。この評価によって、各取り出し条件下で CF 表面にどのような種類の/どの程度の官能基が存在しているかを分析することが可能である。

今回、XPS は埼玉工業大学に依頼し、Al-K α 光源(1486.6 eV)を搭載した ULVAC-PHI 社製 Quantum 2000 を用いた。ビーム径は 100 μm で、広域スペクトル測定時の Pass Energy は 117.4 eV、step size を 1.000eV で積算時間を 10 分とした。狭域スペクトル測定時の Pass Energy は 23.50 eV、step size を 0.050eV で走査回数を 8 回とした。

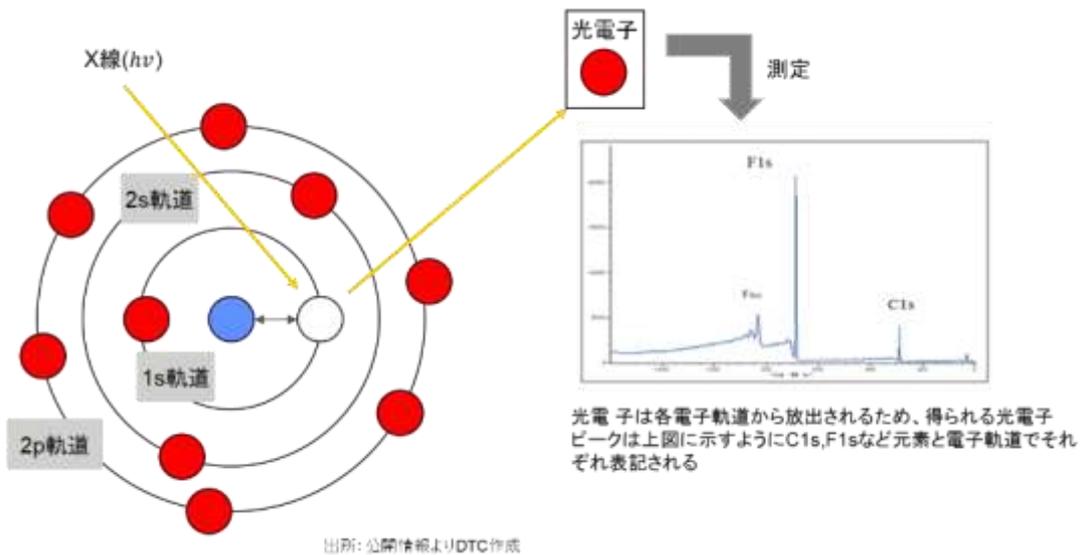


図 13 XPS の測定原理

2.4 実験試料

本プロジェクトでは Car to Car リサイクルを前提としているため、リサイクル源としては、図 14 に示す自動車への採用実績のある SGL 社製 CFRP 部品を使用した。当該部品の中央平板部を三重樹脂にて 110mm x100mm x 4mm に切断して実験に使用し、両端の平板部および突起部は除去した。110mm x100mm x 4mm の平板は 1 つの CFRP 部品より 18 枚得られた。図 15 に 110mm x100mm x 4mm のサイズに切断した平板の外観写真を示す。

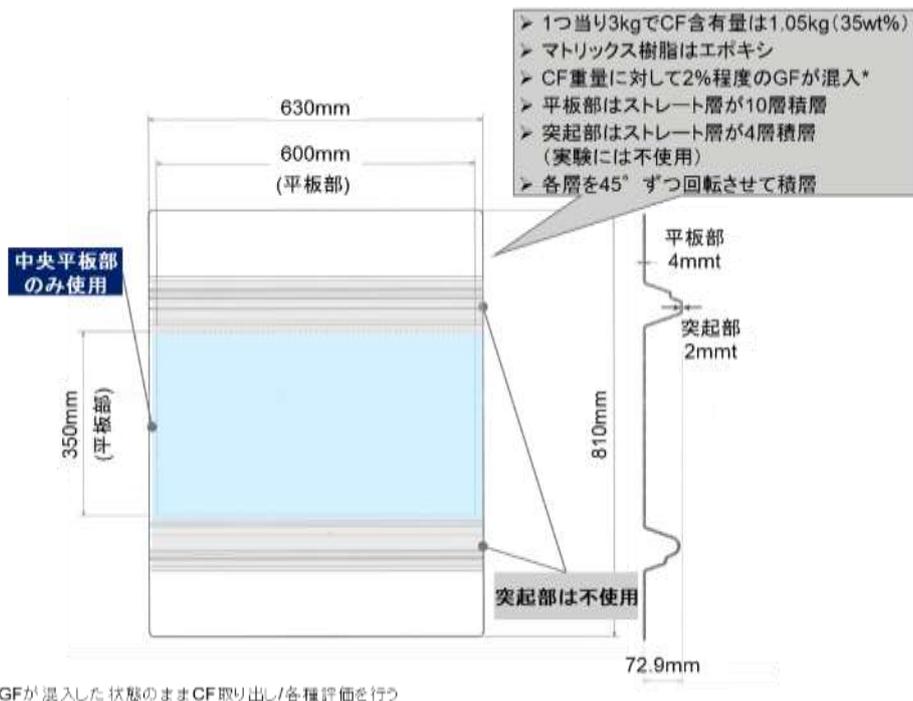


図 14 リサイクル源とした SGL 社製 CFRP 部品緒元



図 15 110mm x 100mm x 4mm のサイズに切断した平板の外観写真

2.5 各 CF 取り出し技術の実験方法

2.5.1 各 CF 取り出し技術の概要

今回実証実験を行った 2 段階熱分解法、過熱水蒸気法、電解酸化法の概要を図 16 に示す。

○ : 良好 or 問題なし ✕ : 問題があり改善の見通しも薄い
 ▲ : 現在は問題があるが将来的に解消する可能性あり

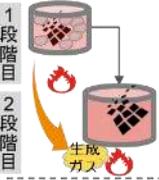
技術概要		技術評価			
		強度の劣化度	取り出し/処理コスト	大量処理可否	制約条件
熱分解法	2段階熱分解法	 <ul style="list-style-type: none"> ■ 1段階目に樹脂を熱分解させ、その生成ガスを2段階目の燃料とし、低酸素雰囲気中で燃焼することでCFの劣化を抑制 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 引張強度はバージン繊維の80%以上 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 処理コストは10~15MJ/kg (100~150円/kg) ■ サイジング剤は飛んでしまうので、追加処理が必要か？ 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 燃焼時の“ゴミの除去”が必要で、連続処理できていない(バッチ処理で約10トン/日の設備は所持) ■ 短繊維(10mm以下)は燃焼ガス回収に影響するため課題有り
	過熱水蒸気法	 <ul style="list-style-type: none"> ■ 比較的低温である300~500℃の過熱水蒸気による熱処理で樹脂を分解して、CFを回収する技術 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 引張強度はバージン繊維の90%程度 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 処理コストは10MJ/kg(人件費込200円/kg) ■ 水蒸気で官能基が生成され、密着処理が簡易化可能か 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 連続処理装置を製造済で、60トン/年の稼働は可能 ■ 短繊維(10mm以下)は燃焼ガス回収に影響するため課題有り
	電解酸化法	 <ul style="list-style-type: none"> ■ CFRPを陽極とし、電解液中で電気分解することで樹脂を除去(前処理として焼成を実施している) 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 強度劣化はないとの記載 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 取出CFの販売価格はバージンの半額以下 ■ 官能基生成のため、サイジング剤処理不要？ 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 言及なし ■ 粉碎処理が必要で、繊維長は0.5~40mmの範囲(繊維長は制御可能)

図 16 2段階熱分解法、過熱水蒸気法、電解酸化法の概要

2.5.2 2段階熱分解法の詳細

2段階熱分解法の特徴としては、1段階目焼成時に樹脂が分解して生成するガスを2段階目焼成の燃料として用いることで、燃料コストが削減可能な点が挙げられる。

当該分解法の工程の概要を図 17 に示す。まず CFRP の樹脂成分の大部分を除去するためバッチ式キルンを用い、無酸素雰囲気にて蒸し焼きにして1段階目焼成(炭化工程)を行う。続いて1段階目焼成時の生成ガスを用い、CF表面に残留した炭素の除去のため連続式キルンで2段階目焼成(焼成工程)を行う。

当該分解法における成功のポイントは2段階目焼成の条件の最適化であり、CFの劣化を抑えつつ残留炭素のみを除去する処理温度及び処理時間を見出すことである。また、リサイクル後のアプリケーションによっては残留炭素を残したままの方が有利になるケースもあるため、どの程度残留炭素を残すかも最適化する必要がある。

本実証実験における取り出し条件を決定するため、図 18 に示す条件にて条件出し実験を行った。まず1段階目焼成を実機大型炉にて条件出しを行ったところ、取り出したCFが目視および触感にて良好だったため、1段階目焼成の条件は#1を採用した。次に2段階目焼成は小型炉にて条件出しを行い、取り出したCFの目視結果・触感により#4、5、6が良好と判断した。この小型炉での#4、5、6の条件を基に、2段階目焼成を実機であるネットキルンを使用して#7、8、9の条件でCF取り出しを行い、最終的に今回の処理条件としては①1段階目焼成のみ(#1)、②2段階焼成まで実施して樹脂を若干多めに残す(#8)、③2段階焼成まで実施して樹脂を少なめに残す(#9)の3条件に決定した。この3条件において、リサイクルCF単体での評価用に110mm x 100mm x 4mmのCFRP板からそれぞれ1kgずつCFの取り出しを行った。図 19 に取り出し実験に使用した焼成炉の外観写真を示す。(現地での撮影が禁止だったため、カーボンファイバーリサイクル工業のHPより引用)

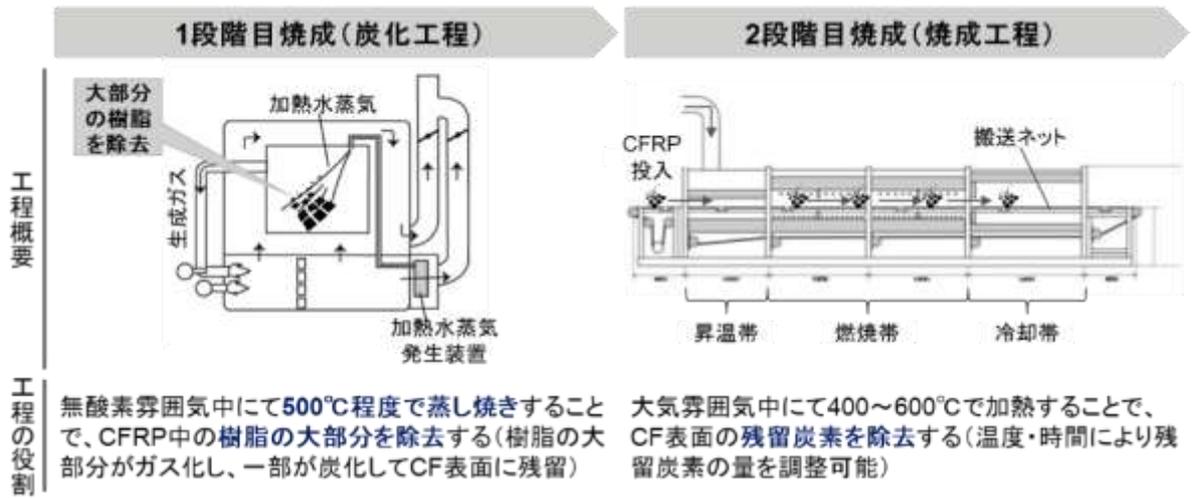


図 17 2段階熱分解法の工程概要

2段階目焼成は小型炉を使用(予備実験)						
No.	1段階目焼成 (大型炉実機)			2段階目焼成 (小型炉)		
	焼成温度	加熱時間	焼成雰囲気	焼成温度	加熱時間	焼成雰囲気
#1				-	-	-
#2	約500℃	total 3.5時間	過熱水蒸気 雰囲気	400~600℃ (低め)	数時間*	大気中
#3				400~600℃ (やや低め)		
#4				400~600℃ (標準)		
#5				400~600℃ (やや高め)		
#6				400~600℃ (高め)		
#7						
#8	約500℃	total 3.5時間	過熱水蒸気 雰囲気	400~600℃ (やや高め)	数時間*	大気中
#9				400~600℃ (高め)	数時間*	

2段階目焼成も実機を使用(条件出し実験)

採用

採用

小型炉で繊維の解れ具合等から良好だと判断した#4、5、6の条件を参考にネットキルン実機にて実験し、最終的に#8、9を採用

*ノウハウに関わるため表記上は「数時間」と記載しているが、各条件で加熱時間は変えている

図 18 条件出し実験における条件



図 19 焼成炉の外観写真

2.5.3 過熱水蒸気法の詳細

過熱水蒸気法の特徴としては、加熱炉の雰囲気中に過熱水蒸気を用いることで、大気雰囲気より高速かつ均一に加熱できること、過熱水蒸気とその他添加ガスによってCF表面の官能基の種類と量を制御できることが挙げられる。

当該分解法の工程の概要を図20に示す。まずCFRPの樹脂成分の大部分を除去するため、450~600℃の過熱水蒸気雰囲気にて1次加熱を行う。続いて樹脂残差の除去とCF表面への官能基付与のため過熱水蒸気に、必要に応じて繊維表面改質ガスを添加して2次加熱を行い、リサイクルCFを取り出す。

当該分解法における成功のポイントは、CFの劣化を最小限に抑える加熱温度・加熱時間を見極めることは勿論であるが、取り出し後にCFRP/CFRTP化する際の樹脂との密着性を向上させるため、CF表面に付与する官能基の種類と量を繊維表面改質ガスで調整することである。

本実証実験では基礎的な検討として、SGL製バージンCFを図21に示すファインセラミックスセンター(以下、JFCCと表す)の小型バッチ炉で過熱水蒸気(SHS)の温度を変化させて処理し(処理時間は1時間で固定)、強度劣化挙動を調査したところ、図22に示す調査結果のように、500℃以上で大幅な強度劣化が起こることが判明した。比較のため、SGL以外のCFメーカー製のバージンCF(図22中の炭素繊維A、B)を用いて同様の実験をした結果を併せて示しているが、今回実験に使用したSGL製CFはより低い温度で強度劣化が起こることが分かった。

前述のバージンCFによる基礎検討結果を踏まえ、CFRP板を用いてJFCCの小型バッチ炉にて条件出し実験を行った結果を図23に示す。500℃以上で加熱処理すると強度がバージンCF比で半分以下に劣化してしまったため、1次・2次加熱ともに強度劣化の少ない450℃が最適だと判断した。

JFCCでの小型バッチ炉での条件出し実験では450℃が最適との結果となったが、実際のCF取り出し実験を行う高砂工業所有のロータリーキルンとJFCC所有の小型バッチ炉では測定箇所が異なることから、これまでの経験より設定温度を1次・2次ともに500℃とし、処理時間は1次加熱を2時間、2次加熱を1時間とした。また、2次加熱で添加する繊維表面改質ガスについてはこれまでの知見により、①過熱水蒸気+2%O₂ガス、②過熱水蒸気+2%O₂ガス+7.5%N₂ガス、③過熱水蒸気+2%O₂ガス+7.5%CO₂ガスの3条件とした。この3条件において、リサイクルCFでの評価用に110mm x 100mm x 4mmのCFRP板からそれぞれ1kgずつCFの取り出しを行った。図24に取り出し実験に使用した高砂工業所有のロータリーキルンの外観写真を示す。

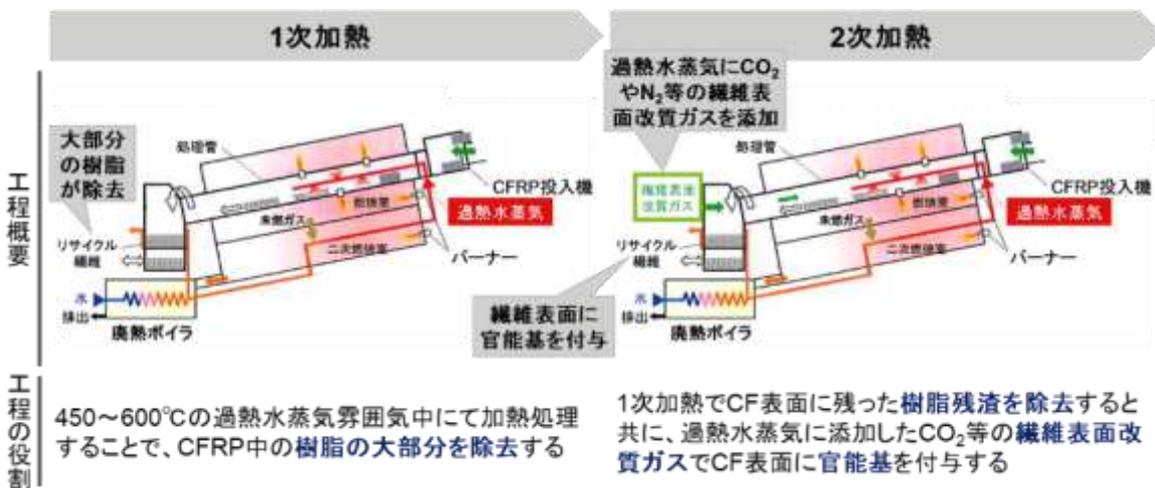


図20 過熱水蒸気法(高砂工業)の作業工程

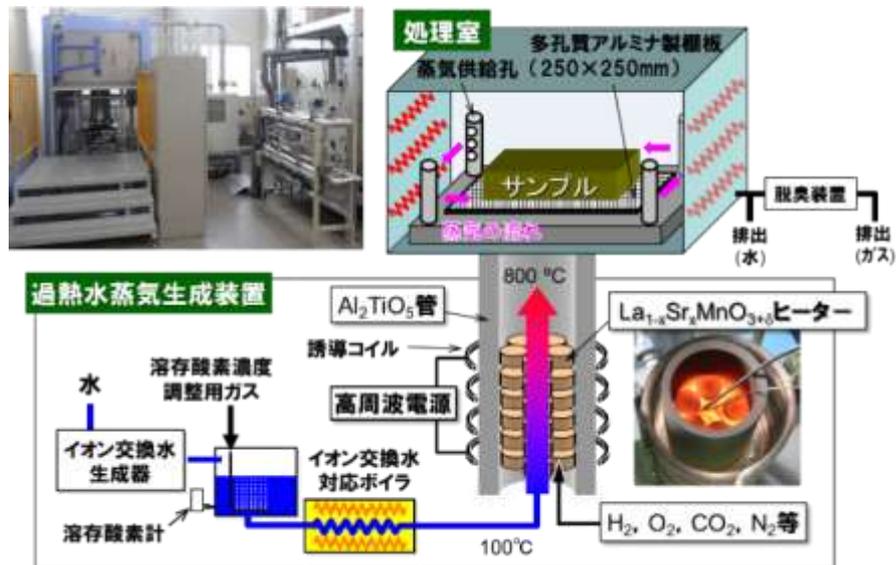


図 21 JFCC 所有の小型バッチ炉

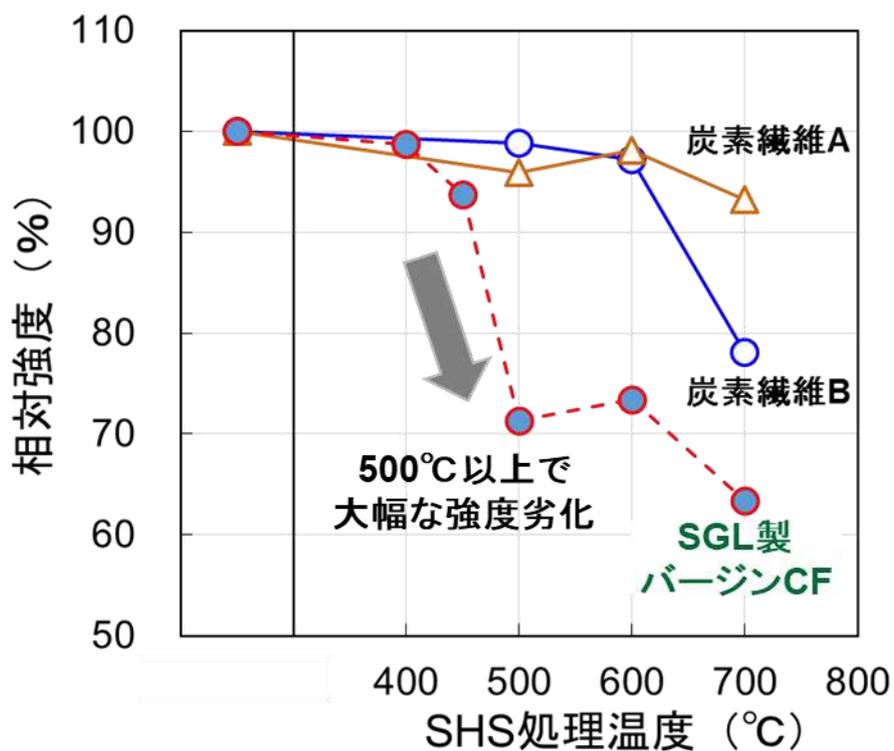


図 22 処理温度を変えてバージン CF の強度劣化を調査した結果(処理時間は 1 時間で固定)

引張試験条件
 試験速度: 1mm/min, ゲージ長さ: 25mm, n=20
 繊維直径測定方法
 レーザー回折法 (30-150°の範囲で15°間隔で回転して測定)

1次処理条件 【水蒸気量:5kg/h】		2次処理条件 【水蒸気量:5kg/h】			繊維 直径 (μm)	引張試験結果			
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (h)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (h)	O ₂ 添加量 (vol%)		破断伸び (%)	平均強度 (GPa)	ワイプル 係数	相対強度 (%)
			1			単繊維分離不可			
450	5	450	3	10	7.61	1.05	2.30	14.9	63
			5		7.86	1.14	2.36	11.1	64
500	1	550	1	4	7.51	0.75	1.58	8.10	43
		600			8.05	0.69	1.24	6.37	34
	500	7.94			0.80	1.65	8.94	45	
	550	7.97			0.66	1.36	7.02	37	
550	5	500			7.92	0.71	1.45	7.76	39
		550			7.65	0.78	1.65	8.94	44
バージン炭素繊維 (SGL-AA)					7.97	1.60	3.68	6.64	100

1次・2次ともに処理温度は450°Cが最適だと判断

図 23 CFRP 板を用いて実施した条件出し実験の結果



図 24 高砂工業所有のロータリーキルンの外観写真

2.5.4 電解酸化法の詳細

電解酸化法の特徴としては、酸素による酸化反応によって樹脂を分解することで、熱分解法では CF 表面のサイジング処理効果を取り除いてしまうのに対し、サイジング処理が残ったままの CF 表面状態を保持できる点が挙げられる。

当該分解法の工程の概要を図 25 に示す。まず前処理として大部分の樹脂を除去するために焼成処理を行う。続いて電解溶液中で CFRP を陽極側として電圧を印可することで酸化反応を起こして残留樹脂を除去すると共に、CF 表面に官能基を付与する。

当該分解法における成功のポイントは、選択する電解溶液の種類と濃度である。不適切な電解溶液を用いた場合、CF にダメージを与え劣化させる可能性がある。

本実証実験では、まず焼成処理の条件を見出すため、図 26 に示すように温度を変えて CFRP 板を処理した

ところ、500℃近い高い温度域では樹脂中のタール分が噴出してしまい、CF 取り出しに支障をきたすことが分かったため、400℃の比較的低い温度でタール分を除去する炭化前処理を実施することとした。その後、焼成処理 480℃×60 分の焼成処理を経て実施する電解酸化の条件はこれまでの経験より、電圧=12V、スタート電流=2A、電解液=0.1M シュウ酸に決定した。今回の実証実験では 3 条件にて CF を取り出す計画のため、①焼成処理のみ、②焼成処理後弱く電解酸化処理(電解処理時間=15 分)、③焼成処理後強く電解酸化処理(電解処理時間=60 分)の 3 条件に決定した。この 3 条件において、リサイクル CF での評価用に 110mm x 100mm x 4mm の CFRP 板からそれぞれ 1kg ずつ CF の取り出しを行った。図 27 に取り出し実験に使用した装置の外観写真を示す。

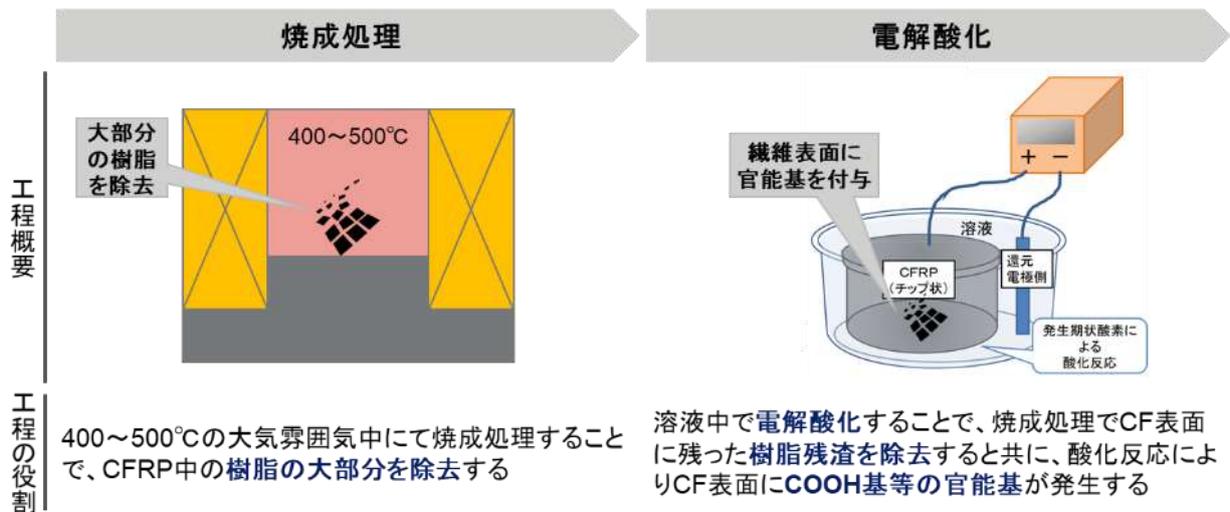


図 25 電解酸化法(ビードローン)の作業工程

当該条件でタール分を除去する炭化前処理を実施

焼成温度 400℃ 焼成時間 30分 (マッフル炉、空气中)	焼成温度 480℃ 焼成時間 30分 (マッフル炉、空气中)	焼成温度 500℃ 焼成時間 30分 (マッフル炉、空气中)

高温で処理すると樹脂中のタール分が噴出

図 26 焼成温度見極めのための条件出し実験結果



図 27 電解酸化法の装置外観写真

2.6 実験スケジュール

図 28 に実験スケジュールを示す。電解酸化法の実験見学会は 2018 年 10 月 23 日、2 段階熱分解法と過熱水蒸気法の実験見学会は 2018 年 12 月 18 日に実施した。

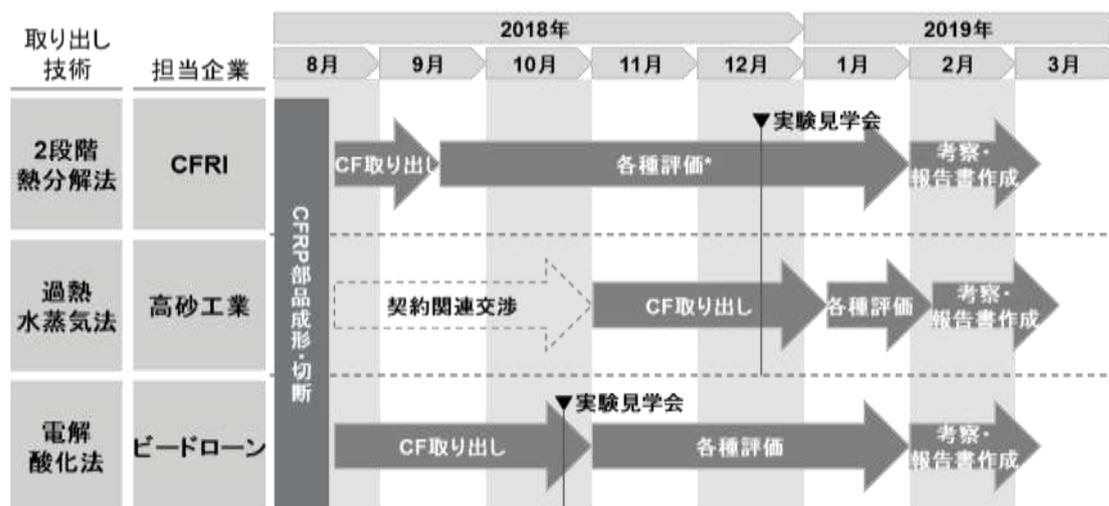


図 28 実験スケジュール

2.7 結果と考察

2.7.1 各技術の取り出し条件

表 2 に各技術の取り出し条件を示す。

表 2 各技術の取り出し条件

試料		処理条件					
		焼成処理温度		焼成処理時間		電解酸化電圧	電解酸化時間
		1段階焼成 / 蒸し焼き処理	2段階焼成 / 焼成処理	1段階焼成 / 蒸し焼き処理	2段階焼成 / 焼成処理		
バージン		N/A					
2段階熱分解法	①1段階焼成品	約500°C	N/A	Total3.5時間	N/A	N/A	
	②2段階焼成品 樹脂多目		450~600°C (やや高め)		数時間*		
	③2段階焼成品 樹脂少な目		450~600°C (高め)		数時間*		
過熱水蒸気法	①2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス+7.5%N ₂ ガス	500°C	500°C	2時間	1時間	N/A	
	②2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス						
	③2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス+7.5%CO ₂ ガス						
電解酸化法	①焼成処理のみ	400°C	480°C	1時間	1時間	数V	15分
	②焼成処理後弱く電解酸化処理					数V	60分
	③焼成処理後強く電解酸化処理					数V	60分

* ノウハウに関わるため表記上は「数時間」と記載しているが、各条件で加熱時間は変えている

2.7.2 各技術で取り出したリサイクル CF の外観観察

図 29 に 2 段階熱分解法、図 30 に過熱水蒸気法、図 31 に電解酸化法により取り出したリサイクル CF の外観写真を示す。



図 29 2 段階熱分解法で取り出したリサイクル CF 外観

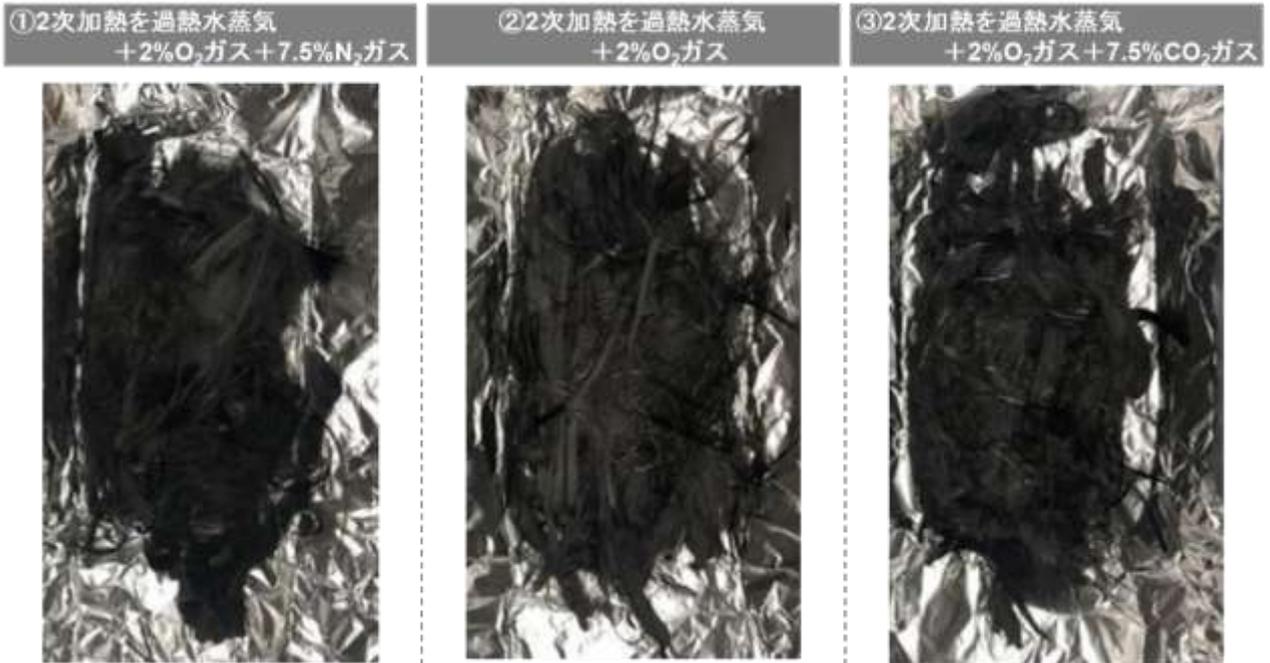


図 30 過熱水蒸気法で取り出したリサイクル CF 外観



図 31 電解酸化法で取り出したリサイクル CF 外観

2.7.3 引張試験結果

表 3 と図 32 に各技術で取り出したリサイクル CF における引張強度と伸び歪の結果を示す。ここで、引張試験は各条件で N=20 で測定したが、伸びが 5%以上を記録したデータについては異常値と見なして除外したため、実質 N=10~18 になった。

表 3 各技術で取り出したリサイクル CF の引張強度と伸び歪

試料		処理条件				引張試験					
		焼成処理温度		焼成処理時間		引張強度 /Gpa	バージン比	伸び /%			
		1段階焼成 /蒸し焼き処理	2段階焼成 /焼成処理	1段階焼成 /蒸し焼き処理	2段階焼成 /焼成処理						
バージン		N/A				1.66	100%	1.7			
2段階熱分解法	①1段階焼成成品	約500℃	N/A	Total3.5時間	N/A	N/A	N/A	1.90	115%	2.0	
	②2段階焼成成品 樹脂多目		450~600℃ (やや高め)					数時間*	1.44	87%	1.9
	③2段階焼成成品 樹脂少な目		450~600℃ (高め)					数時間*	1.64	99%	1.9
過熱水蒸気法	①2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス+7.5%N ₂ ガス	500℃	500℃	2時間	1時間	N/A	N/A	1.65	100%	1.8	
	②2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス							1.65	100%	1.7	
	③2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス+7.5%CO ₂ ガス							1.34	81%	1.6	
電解酸化法	①焼成処理のみ	400℃	480℃	1時間	1時間	N/A	N/A	1.80	108%	1.9	
	②焼成処理後弱く電解酸化処理							12V 15分	1.90	115%	2.0
	③焼成処理後強く電解酸化処理							12V 60分	1.92	116%	1.9

* ノハウに関わるため表記上は「数時間」と記載しているが、各条件で加熱時間は変えている

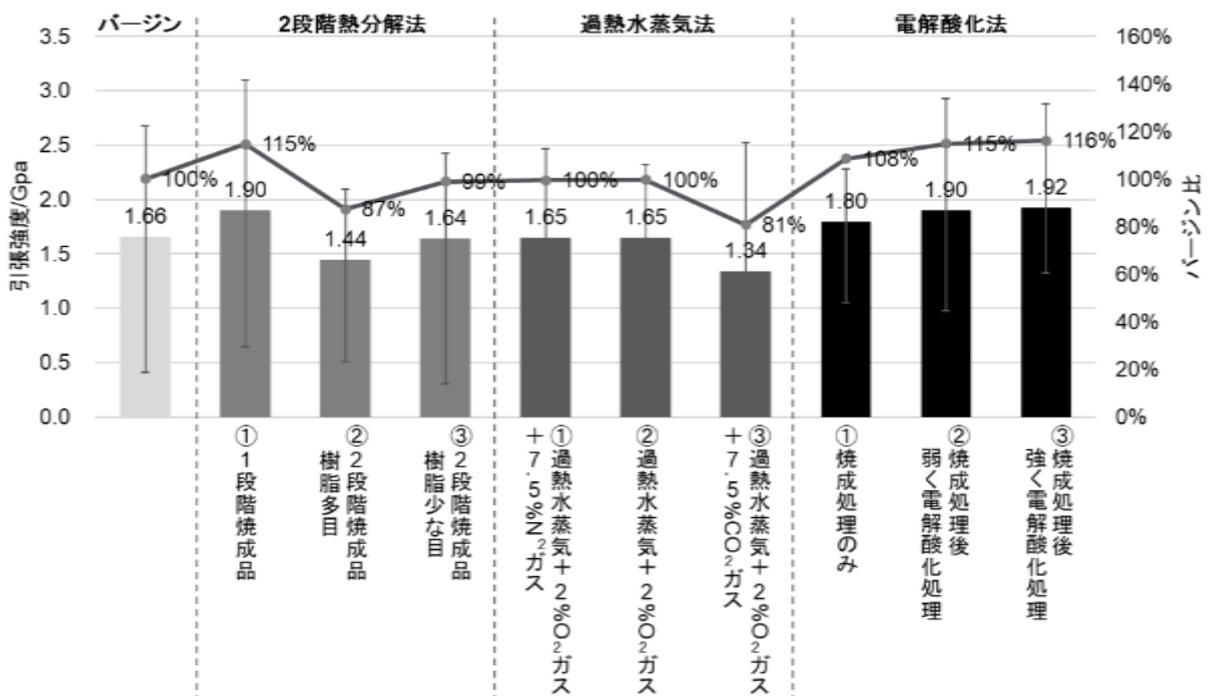


図 32 各技術で取り出したリサイクル CF の引張強度

伸びは全条件で目標値である 1%を超える結果となったが、今回の引張試験ではリサイクル CF よりバージン CF の強度が低い値になるという物理的にはあり得ない結果となってしまったため、測定値の信頼性に疑問が残る結果となってしまったことから、あくまでも参考値として取り扱うこととした。原因としては CF の引張試験の JIS (JIS R 7606:2000 炭素繊維—単繊維の引張特性の試験方法) で規定されている引張速度=1~5mm/min に対し、今回は装置のスペックの問題で 20mm/min という速い引張速度での試験になったことが影響した、という可能性と、元々 CF の単繊維の引張強度は非常にバラつきが大きいことに対し、N 数が少なかったことが影響した可能性が考えられる。次回の引張試験においては、JIS に規定されている引張速度の範囲で評価が可能な評価機関にて試験を行うと共に、N 数を増やしてよりバラつきの影響を減らすことを検討する予定である。

2.7.4 MD 法による CF/PP 樹脂間の密着性評価結果

表 4、図 33 に MD 法の結果を示す。せん断応力が高い程、CF と PP 樹脂との密着性が高いことを表しており、バージン CF が最も高いせん断応力を示した。リサイクル CF については全条件で目標のバージン比 90% を達成することはできなかった。リサイクル CF の中では電解酸化法の「③焼成処理後強く電解酸化処理」が最も高いせん断応力を示し、バージン比で 89% となった。

表 4 各技術で取り出したリサイクル CF の MD 法評価結果

試料	処理条件						マイクロドロプレット法	
	焼成処理温度		焼成処理時間		電解酸化電圧	電解酸化時間	せん断応力 /Mpa	バージン比
	1段階焼成 /蒸し焼き処理	2段階焼成 /焼成処理	1段階焼成 /蒸し焼き処理	2段階焼成 /焼成処理				
バージン	N/A						32.7	100%
2段階熱分解法	①1段階焼成品	N/A		N/A		N/A	22.5	76%
	②2段階焼成品 樹脂多目	約500℃	450~600℃ (やや高め)	Total3.5時間	数時間*		17.0	58%
	③2段階焼成品 樹脂少な目		450~600℃ (高め)		数時間*		14.5	49%
過熱水蒸気法	①2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス+7.5%N ₂ ガス	500℃	500℃	2時間	1時間	N/A	22.9	78%
	②2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス						21.8	74%
	③2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス+7.5%CO ₂ ガス						21.0	71%
電解酸化法	①焼成処理のみ	400℃	480℃	1時間	1時間	12V 15分	20.1	68%
	②焼成処理後弱く電解酸化処理						20.8	71%
	③焼成処理後強く電解酸化処理						26.2	89%

* ノウハウに関わるため表記上は「数時間」と記載しているが、各条件で加熱時間は変えている

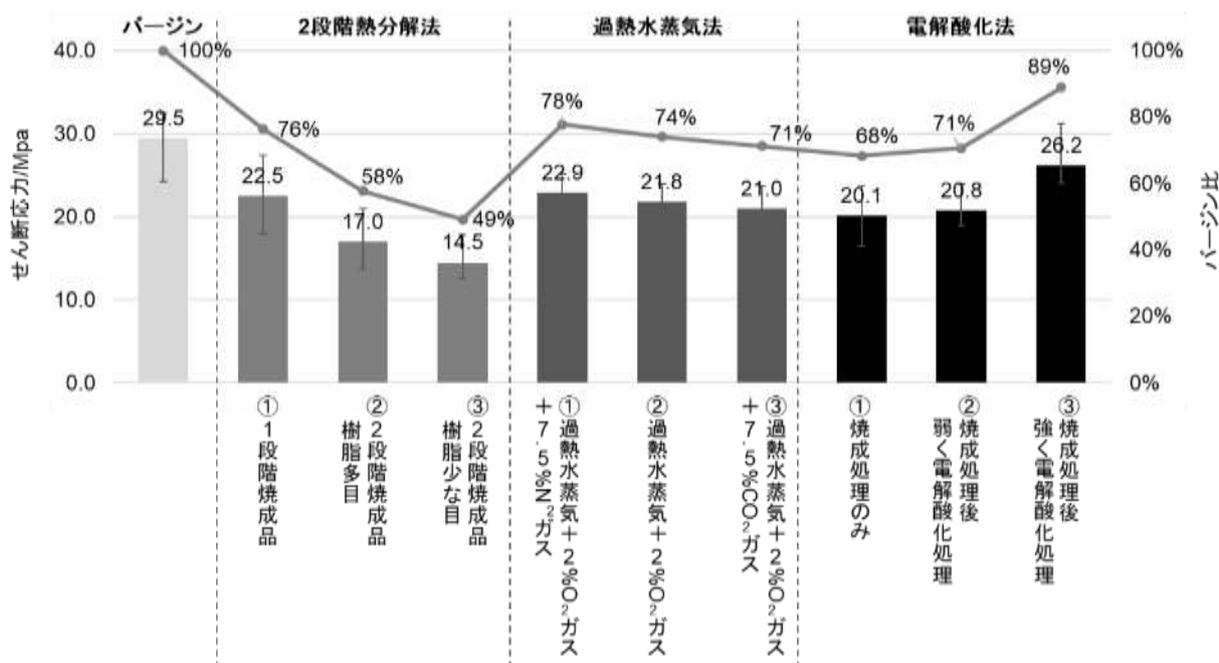


図 33 リサイクル CF 単体の界面せん断応力

2.7.5 XPS による表面分析結果

図 34 にバージン CF、図 35 に 2 段階熱分解法で取り出した CF、図 36 に過熱水蒸気法で取り出した CF、図 37 に電解酸化法で取り出した CF、図 38 にマイクロドロプレット法で使用した無水マレイン酸変性 PP 樹脂のワイドサーベイスペクトル(各条件において N=3 で測定)をそれぞれ示す。バージン CF において、O1s ピー

クが強い強度で観測され、これは炭素繊維表面に酸素原子を多く含む膜が存在していることを示唆している。この膜については、バージン CF は測定前にアセトン洗浄によりサイジング剤除去を行っているが、除去しきれずに残留したサイジング剤に由来すると考えられる。また、バージン CF ではほぼ見られなかった N1s ピークが各リサイクル CF に見られたが、元々 CF に含まれる窒素が検出されたと考えられる。バージン CF においては残留したサイジング剤の膜に阻まれたため、窒素が検出されなかったと考えている。

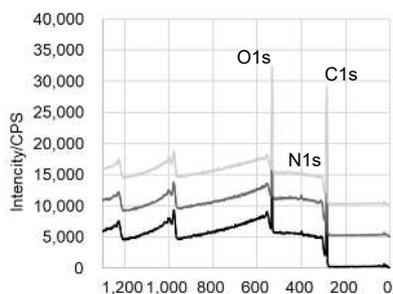


図 34 バージン CF のワイドサーベイスペクトル

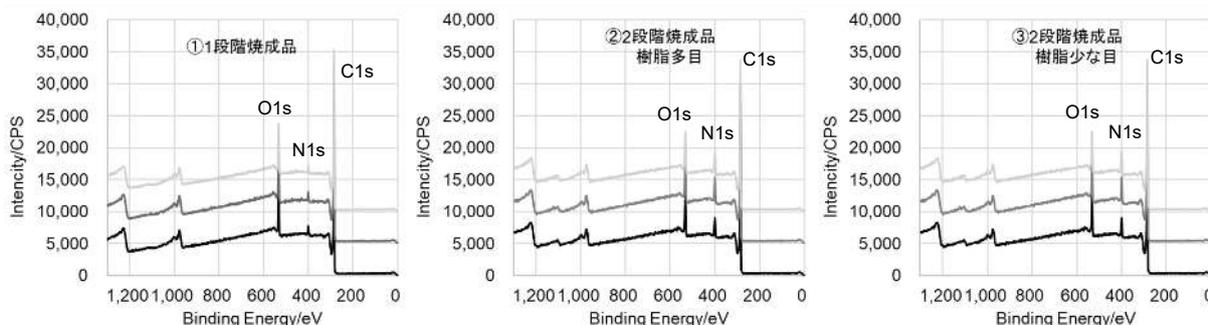


図 35 2段階熱分解法で取り出した CF のワイドサーベイスペクトル

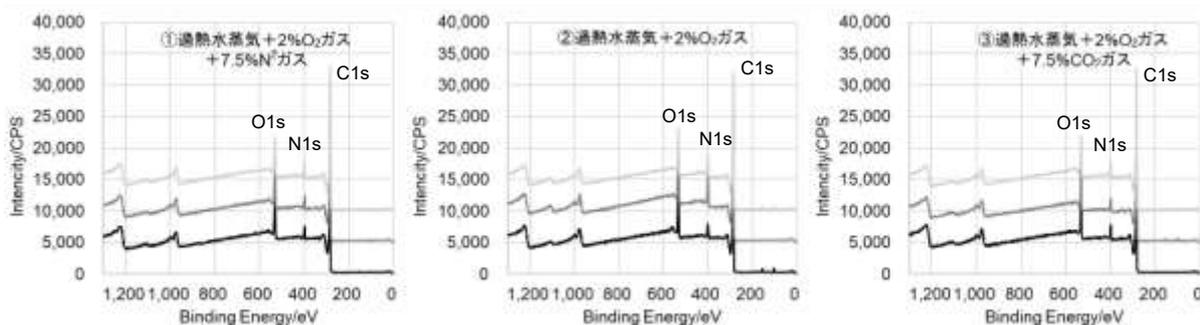


図 36 過熱水蒸気法で取り出した CF のワイドサーベイスペクトル

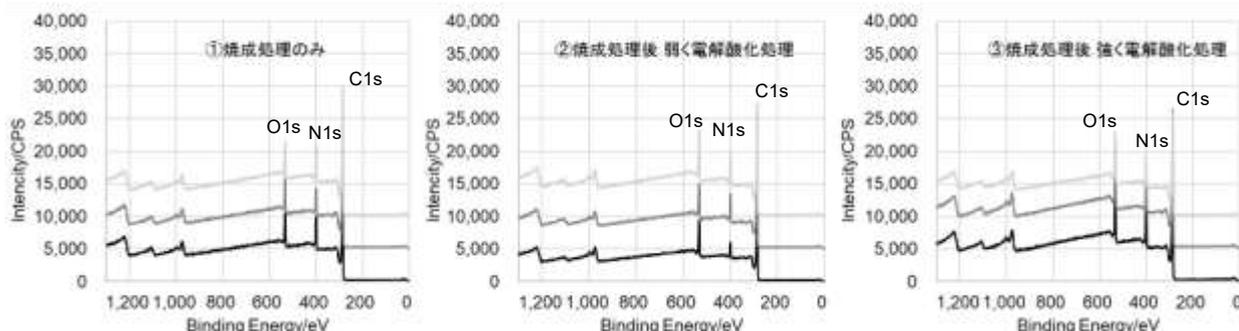


図 37 電解酸化法で取り出した CF のワイドサーベイスペクトル

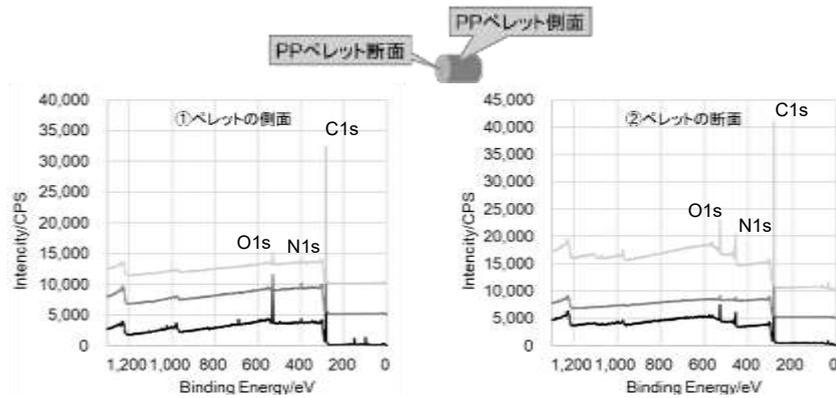


図 38 マイクロドロプレット法で使用した無水マレイン酸変性 PP 樹脂のワイドサーベイスペクトル

表 4、図 39、図 40 に表面原子組成分析結果と表面酸化濃度 (O/C) を示す。表面酸素濃度とは、CF 表面の酸化度合いを CF 表面の酸素原子 (O) と炭素原子 (C) の割合で表した指標である。上記の通り、リサイクル CF においてはバージン CF ではほぼ見られなかった N1s ピークが確認されたが、組成分析結果を見ると、特に電解酸化法で取り出した CF において窒素原子濃度が高い傾向が見られた。表面酸化濃度については、バージン CF が最も高く、次いで電解酸化法の「③焼成処理後強く電解酸化」という結果となった。バージン CF については除去しきれずに残留したサイジング剤由来の酸素が多く存在していたためと考えられ、電解酸化法は焼成処理を行った上、その名の通り電解酸化を行うため、CF 表面の酸化が進んだものと考えられる。

表 4 各技術で取り出したリサイクル CF の表面原子組成分析結果

		表面原子組成 /at%			表面酸化濃度(O/C)
		C	N	O	
バージン		76.0	0.5	23.6	0.31
2段階熱分解法	①1段階焼成	86.4	2.9	10.7	0.12
	②2段階焼成 樹脂多目	83.6	7.1	9.3	0.11
	③2段階焼成 樹脂少な目	85.4	3.3	11.3	0.13
過熱水蒸気法	①2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス+7.5%N ₂ ガス	83.4	5.4	11.2	0.13
	②2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス	80.0	8.2	11.8	0.15
	③2次加熱を過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス+7.5%CO ₂ ガス	82.1	5.2	12.9	0.16
電解酸化法	①焼成処理のみ	79.1	11.5	9.4	0.12
	②焼成処理後弱く電解酸化処理	77.3	10.5	12.2	0.16
	③焼成処理後強く電解酸化処理	74.9	11.6	13.5	0.18
PP樹脂		93.5	1.7	4.8	0.05

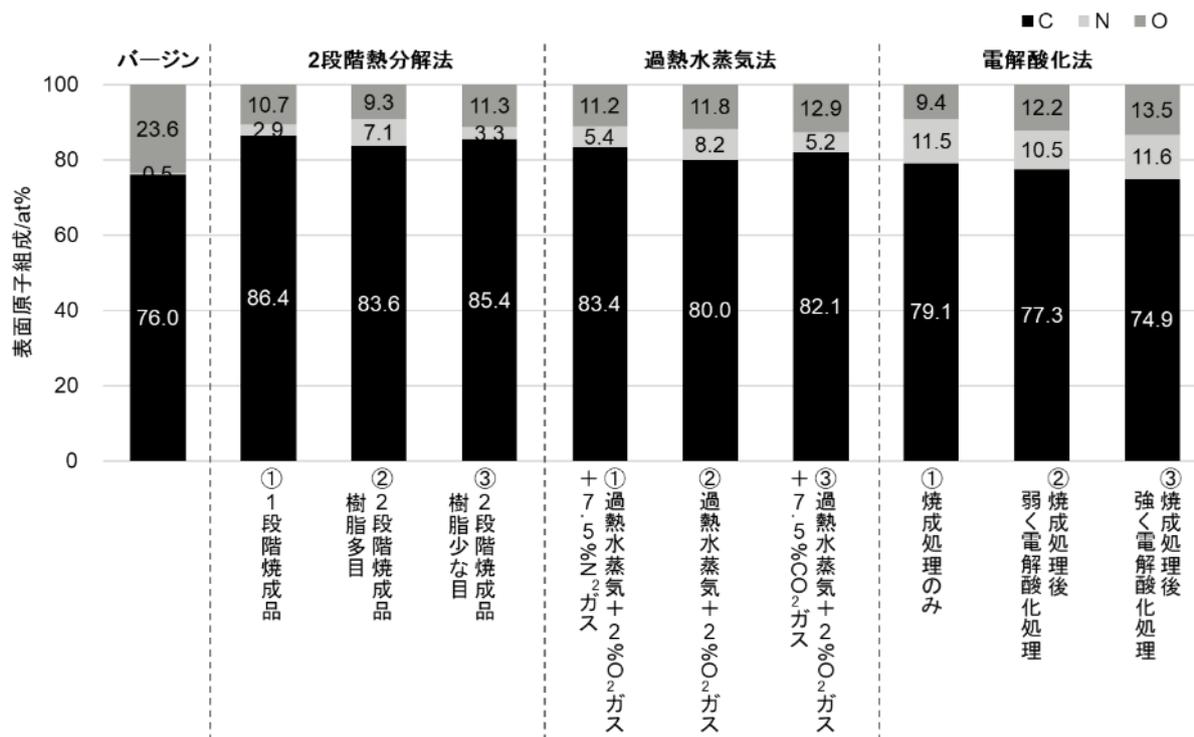


図 39 XPS による表面原子組成分析結果

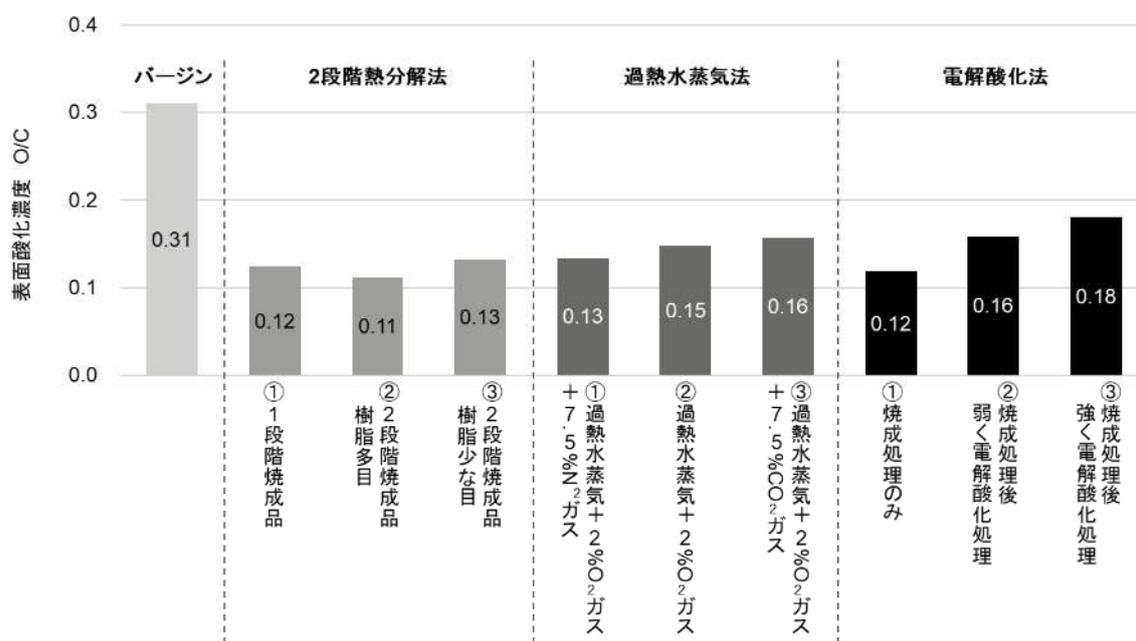


図 40 表面酸化濃度(O/C)の比較

次に表面の官能基について分析するために C1s ピークに注目したナローサーベイの結果(各条件において N=3 で測定)について、図 41 にバージン CF、図 42 に 2 段階熱分解法で取り出した CF、図 43 に過熱水蒸気法で取り出した CF、図 44 に電解酸化法で取り出した CF、図 45 にマイクロドロプレット法で使用した無水マレイン酸変性 PP 樹脂をそれぞれ示す。バージン CF のみ、その他試料とピーク形状が異なり、ピークが 2 つ連なったような形状となっていることが分かり、表面状態が異なることが示唆される。

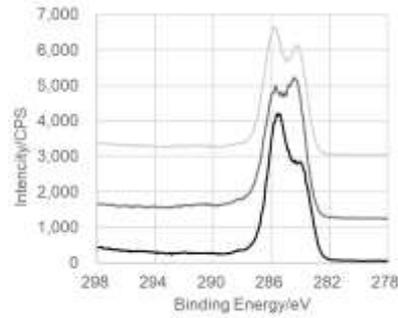


図 41 バージン CF のナローサーベイスペクトル

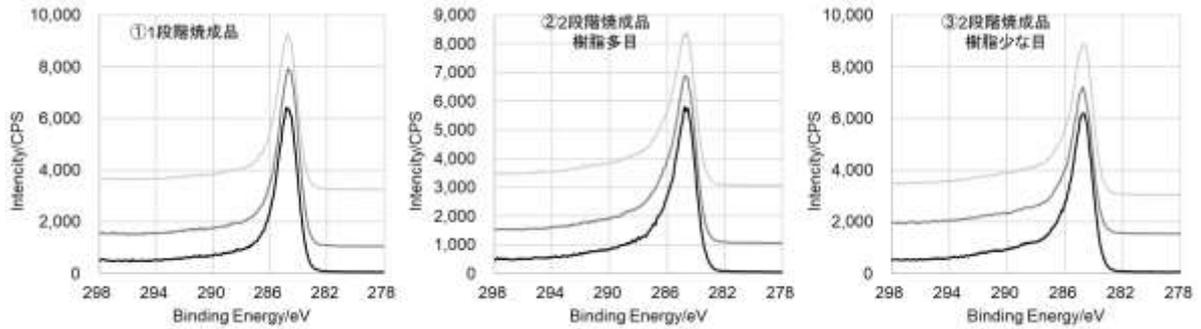


図 42 2段階熱分解法で取り出した CF のナローサーベイスペクトル

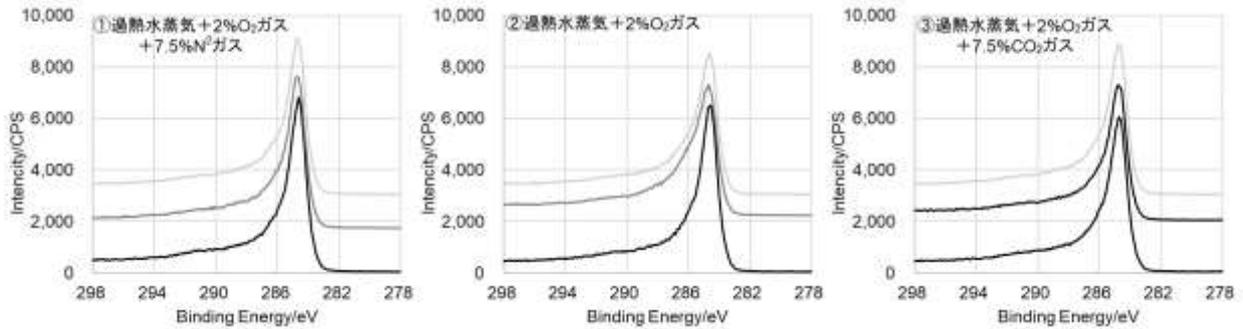


図 43 過熱水蒸気法で取り出した CF のナローサーベイスペクトル

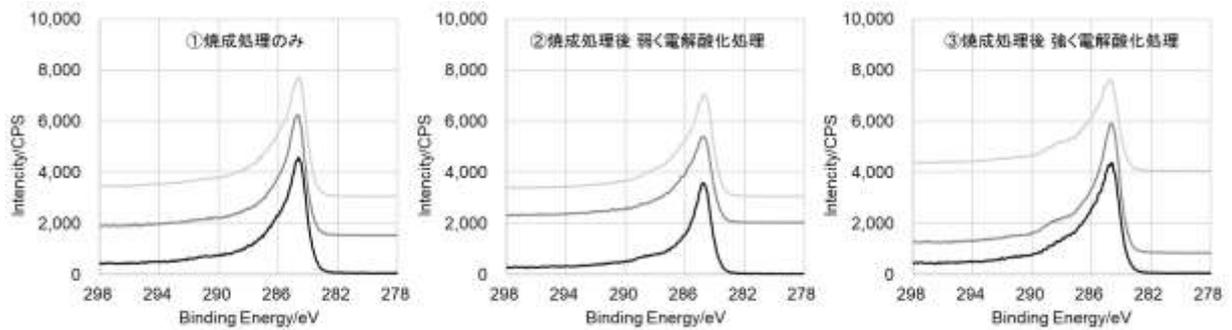


図 44 電解酸化法で取り出した CF のナローサーベイスペクトル

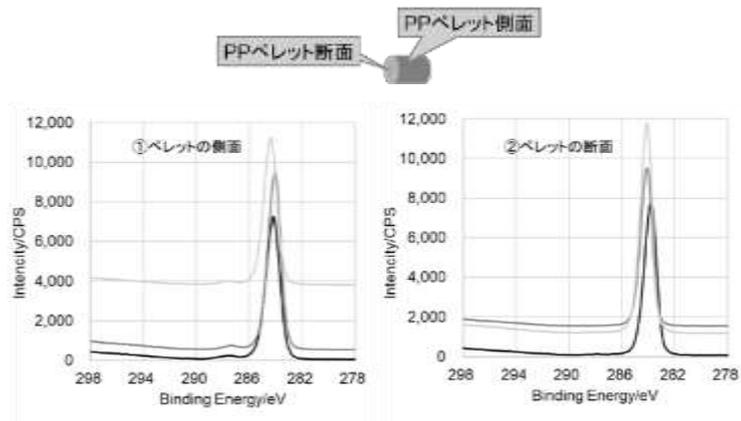


図 45 マイクロドロップレット法で使用した無水マレイン酸変性 PP 樹脂のナローサーベイスペクトル

こうして得られた C1s ピークを、表 5 に示す 13 個のピーク成分の合成によってフィッティングした結果と各成分の存在比率について、表 6 と図 46 にバージン CF、表 7 と図 47 に 2 段階熱分解法で取り出した CF、表 8 と図 48 に過熱水蒸気法で取り出した CF、表 9 と図 49 に電解酸化法で取り出した CF、表 10 と図 50 にマイクロドロップレット法で使用した無水マレイン酸変性 PP 樹脂をそれぞれ示す。ここで、「 $\pi - \pi^*$ satellite」は全試料で検出されなかった(N. D.)ため、実質的には 12 個のピーク成分でフィッティングを行った。

表 5 C1s ピークのフィッティングに使用したピーク成分

No.	ピーク成分	BE/eV	FWHM/eV
1	X	283.50	0.90
2	Y	283.86	0.90
3	sp2	284.30	1.00
3'	?C=C, C-H	284.59	1.00
4	sp3	284.90	1.00
5	Z, C-C/C=C	285.19	1.00
6	C-OH	285.70	1.20
7	C-O-C	286.50	1.20
8	N-C=O	287.00	1.20
9	C=O	287.80	1.20
10	O-C=O	288.60	1.50
11	COOH	289.20	1.70
12	$\pi - \pi^*$ satellite	291.00	2.00

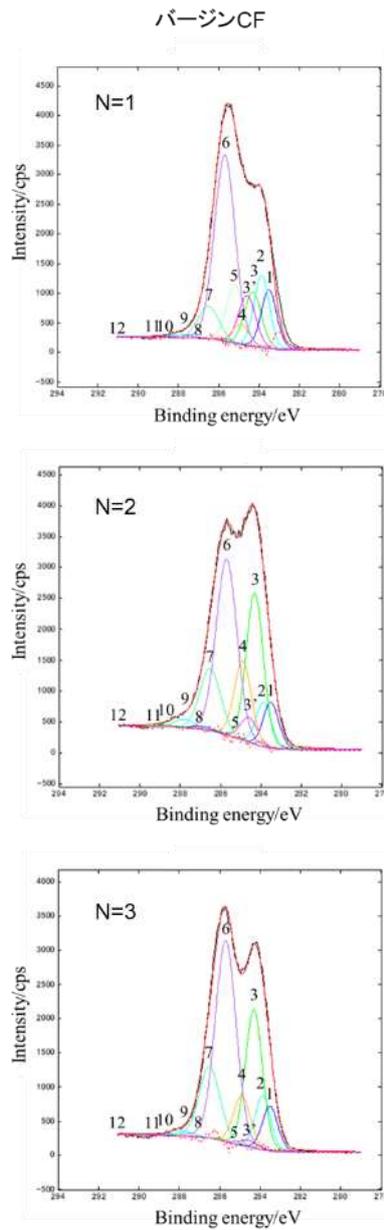


図 46 バージン CF の C1s ピークのフィッティング結果

表 6 バージン CF の C1s ピークの各ピーク成分比率

バージンCF		at%			
No.	ピーク成分	N=1	N=2	N=3	平均
1	X	9.3	6.5	6.5	7.5
2	Y	11.5	6.3	7.9	8.6
3	sp ²	9.6	23.6	22.4	18.5
3'	?C=C, C-H	8.8	3.9	1.1	4.6
4	sp ³	3.5	12.3	8.1	8.0
5	Z, C-C/C=C	10.4	0.1	0.0	3.5
6	C-OH	39.2	33.0	39.1	37.1
7	C-O-C	6.9	11.7	13.9	10.8
8	N-C=O	0.0	0.6	0.0	0.2
9	C=O	0.7	1.6	0.9	1.1
10	O-C=O	0.0	0.4	0.0	0.2
11	COOH	0.0	0.0	0.0	0.0
12	π - π^* satellite	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

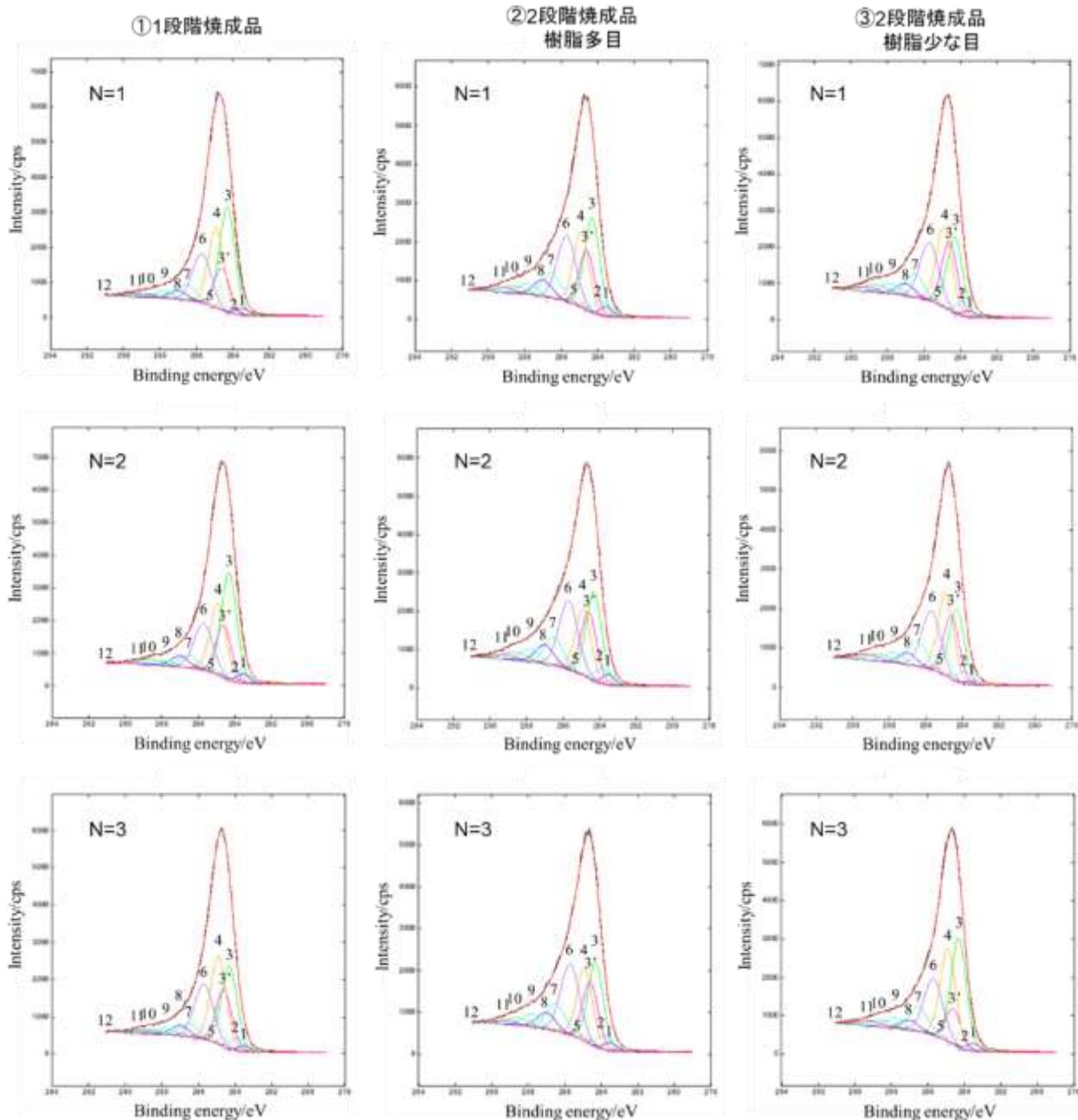


図 47 2段階熱分解法で取り出したCFのC1sピークのフィッティング結果

表 7 2段階熱分解法で取り出したCFのC1sピークの各ピーク成分比率

2段階熱分解法		①1段階焼成品				②2段階焼成品樹脂多目				③2段階焼成品樹脂少な目			
		at%				at%				at%			
No.	ピーク成分	N=1	N=2	N=3	平均	N=1	N=2	N=3	平均	N=1	N=2	N=3	平均
1	X	1.6	2.2	1.3	1.7	2.3	2.1	1.7	2.0	1.4	0.8	1.6	1.3
2	Y	0.8	3.0	3.0	2.2	3.6	3.2	3.1	3.3	3.1	2.8	0.8	2.2
3	sp ²	26.5	27.2	21.0	24.9	24.4	19.6	19.0	21.0	18.2	17.2	25.9	20.5
3'	?C=C, C-H	10.6	13.2	14.6	12.8	15.4	14.5	14.0	14.7	16.5	15.2	8.5	13.4
4	sp ³	20.4	18.1	22.4	20.3	19.4	14.5	16.4	16.8	19.1	19.8	22.2	20.4
5	Z, C-C/C=C	12.8	10.3	8.8	10.6	6.5	7.5	7.3	7.1	7.4	8.5	7.3	7.7
6	C-OH	14.9	14.3	16.8	15.3	20.3	18.0	19.1	19.2	16.7	16.9	16.1	16.6
7	C-O-C	4.8	3.9	4.1	4.3	7.8	7.5	7.3	7.5	6.8	7.3	7.1	7.1
8	N-C=O	2.7	3.4	3.2	3.1	5.1	5.0	4.5	4.9	3.4	3.4	2.9	3.3
9	C=O	2.1	1.6	1.9	1.9	3.6	3.4	3.6	3.5	2.8	3.2	3.2	3.0
10	O-C=O	1.3	2.2	1.7	1.7	2.8	2.8	2.5	2.7	2.7	2.5	2.5	2.6
11	COOH	1.5	0.7	1.3	1.2	2.0	1.7	1.4	1.7	1.8	2.2	1.9	2.0
12	π-π* satellite	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

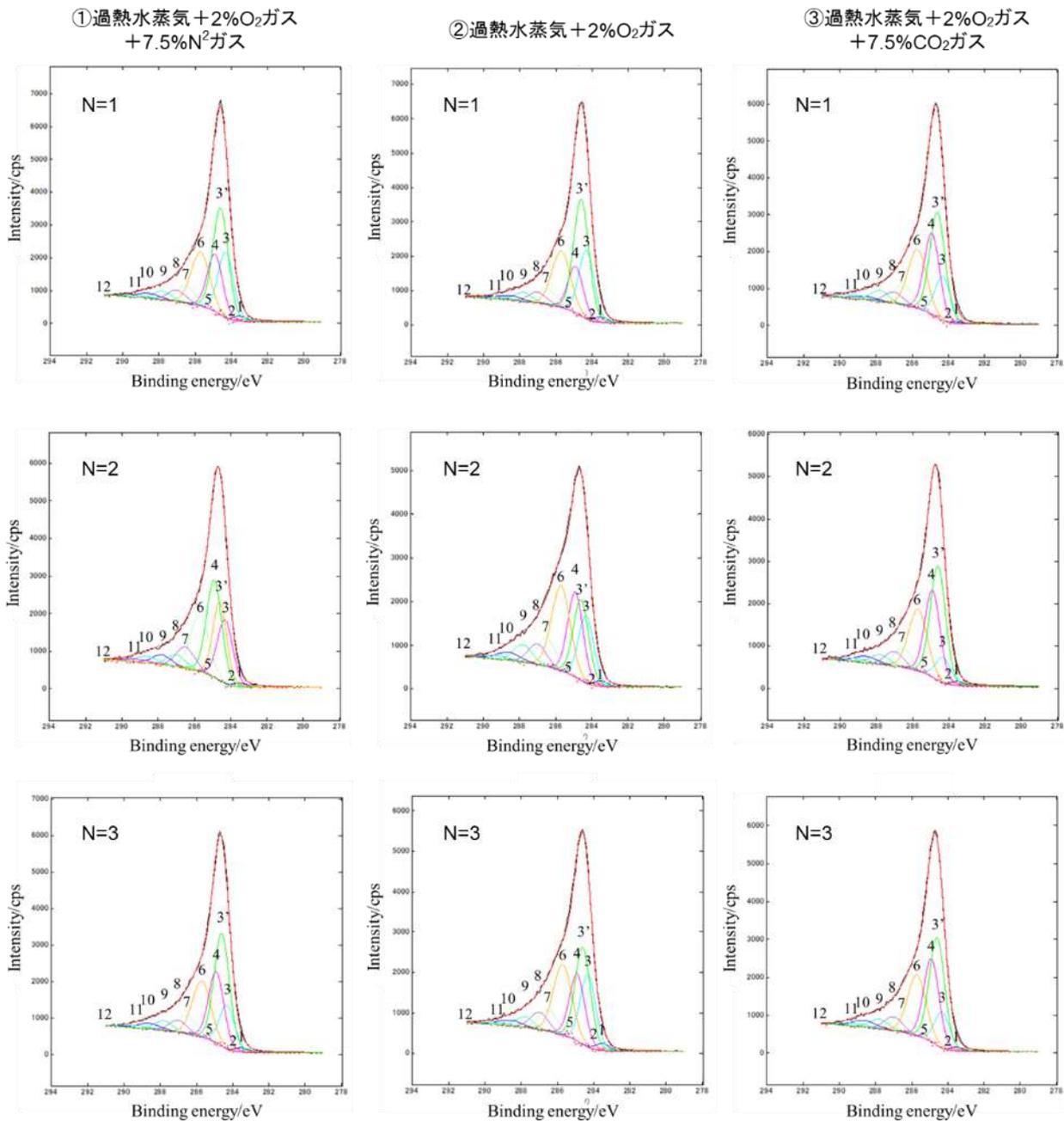


図 48 過熱水蒸気法で取り出した CF の C1s ピークのフィッティング結果

表 8 過熱水蒸気法で取り出した CF の C1s ピークの各ピーク成分比率

過熱水蒸気法		①過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス +7.5%N ₂ ガス			②過熱水蒸気+2%O ₂ ガス			③過熱水蒸気 +2%O ₂ ガス+7.5%CO ₂ ガス		
		at%			at%			at%		
No.	ピーク成分	N=1	N=2	N=3	N=1	N=2	N=3	N=1	N=2	N=3
1	X	1.2	1.5	1.1	1.3	1.1	1.7	0.4	1.0	0.9
2	Y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	sp2	18.5	11.3	12.0	19.1	15.4	18.8	11.9	6.8	9.7
3'	?C=C, C-H	30.0	29.5	31.1	32.5	18.4	25.1	28.4	30.6	29.0
4	sp3	16.1	21.3	19.5	12.9	19.4	17.3	21.9	23.2	22.4
5	Z, C-C/C=C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	C-OH	18.3	18.3	18.6	18.9	23.3	22.0	19.1	19.9	19.6
7	C-O-C	5.8	6.8	6.4	5.4	7.8	6.6	6.8	6.3	6.4
8	N-C=O	3.9	3.9	4.1	3.7	5.6	4.0	3.7	4.8	4.5
9	C=O	2.9	3.3	3.4	3.0	4.8	2.4	3.6	3.1	3.2
10	O-C=O	2.2	2.6	2.4	2.0	2.7	1.4	1.5	2.6	2.7
11	COOH	0.9	1.4	1.2	1.0	1.4	0.6	2.0	1.5	1.4
12	satellite	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.6	0.2	0.2

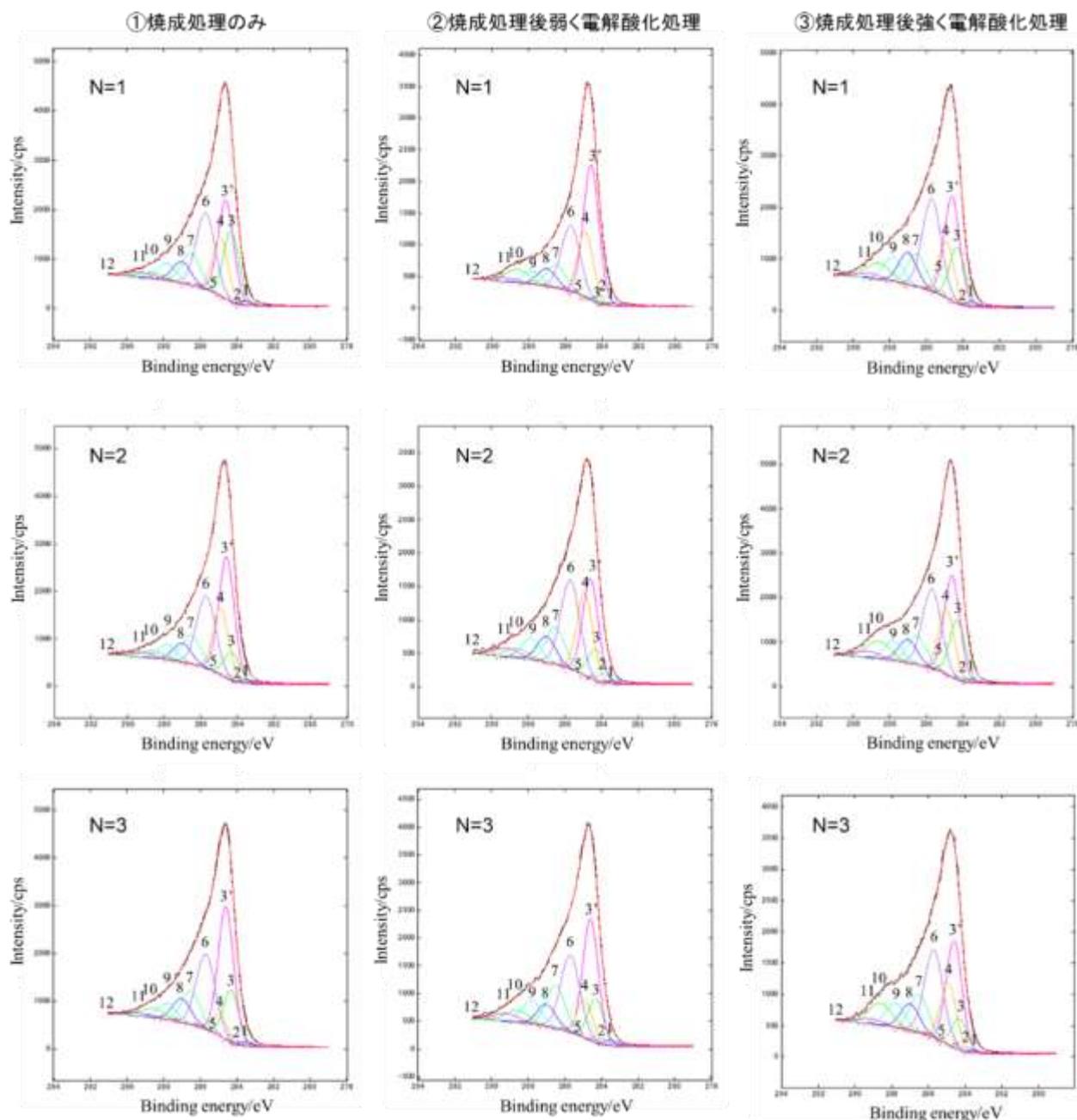


図 49 電解酸化法で取り出した CF の C1s ピークのフィッティング結果

表 9 電解酸化法で取り出した CF の C1s ピークの各ピーク成分比率

電解酸化法	①焼成処理のみ				②焼成処理後弱く電解酸化処理				③焼成処理後強く電解酸化処理				
	at%				at%				at%				
No.	ピーク成分	N=1	N=2	N=3	平均	N=1	N=2	N=3	平均	N=1	N=2	N=3	平均
1	X	1.0	0.8	0.9	0.9	0.7	0.6	1.0	0.8	0.9	0.9	0.3	0.7
2	Y	0.3	0.8	0.8	0.6	2.1	1.7	1.2	1.7	0.2	0.9	1.1	0.7
3	sp ²	15.9	6.7	11.6	11.4	0.8	6.6	9.1	5.5	11.4	12.8	6.4	10.2
3'	?C=C, C-H	22.3	28.6	29.5	26.8	33.3	20.7	25.0	26.4	21.2	21.9	21.5	21.5
4	sp ³	13.4	15.7	4.8	11.3	16.3	17.3	8.0	13.8	11.4	14.1	12.5	12.7
5	Z, C-C/C=C	3.3	4.2	8.5	5.3	4.8	3.7	8.0	5.5	4.0	2.6	7.0	4.5
6	C-OH	20.7	20.6	20.0	20.5	19.5	22.2	19.1	20.3	22.4	20.5	21.2	21.4
7	C-O-C	8.7	8.3	9.0	8.7	6.9	9.3	10.7	8.9	8.0	7.4	9.3	8.2
8	N-C=O	5.7	5.4	6.3	5.8	5.2	6.5	5.5	5.7	7.7	6.0	6.4	6.7
9	C=O	4.7	4.4	4.3	4.5	3.9	5.5	6.0	5.1	6.0	5.0	6.0	5.7
10	O-C=O	2.0	2.5	3.2	2.6	4.9	2.9	3.8	3.8	5.0	5.7	6.6	5.7
11	COOH	1.9	1.9	1.1	1.6	1.6	3.0	2.7	2.4	1.8	2.3	1.7	1.9
12	π-π* satellite	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

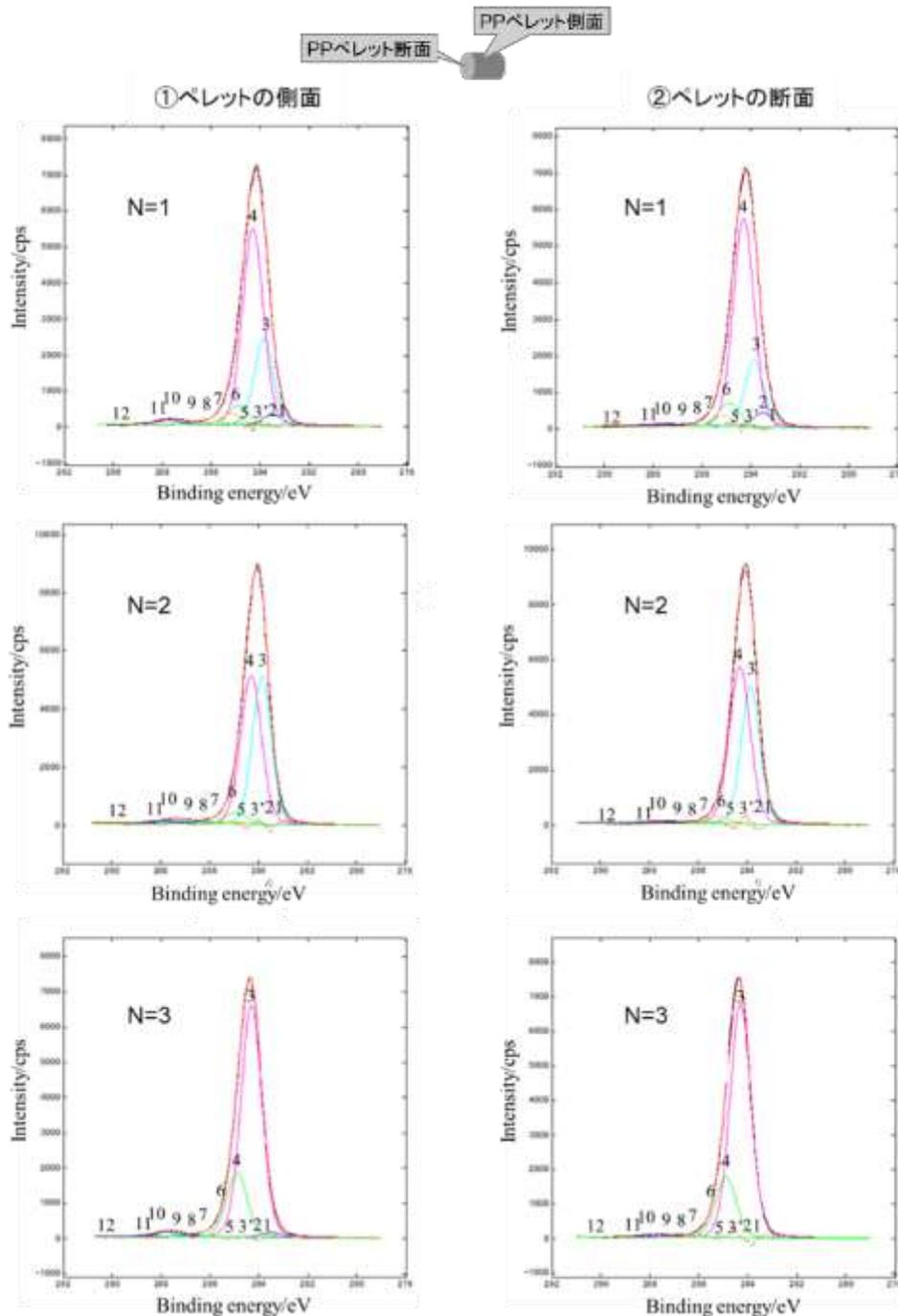


図 50 マイクロドロップレット法で使用した無水マレイン酸変性 PP 樹脂の C1s ピークのフィッティング結果

表 10 マイクロドロップレット法で使用した無水マレイン酸変性 PP 樹脂の C1s ピークの各ピーク成分比率

無水マレイン酸 変性PP		①ペレット側面				②ペレット断面			
		at%				at%			
No.	ピーク成分	N=1	N=2	N=3	平均	N=1	N=2	N=3	平均
1	X	3.2	0.0	1.5	1.6	4.1	0.0	0.0	1.4
2	Y	24.0	43.9	0.0	22.6	18.9	42.8	0.0	20.6
3	sp2	60.6	48.8	74.5	61.3	64.8	54.2	78.0	65.7
3'	?C=C, C-H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	sp3	5.8	3.8	20.3	10.0	7.4	0.0	20.2	9.2
5	Z, C-C/C=C	3.3	0.6	0.0	1.3	3.4	2.4	0.0	1.9
6	C-OH	0.9	0.8	1.4	1.0	0.7	0.0	0.8	0.5
7	C-O-C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	N-C=O	0.4	0.9	0.4	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
9	C=O	1.7	1.1	1.8	1.5	0.7	0.5	0.8	0.7
10	O-C=O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	COOH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12	π - π^* satellite	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

上記結果より、CF 表面の官能基としては OH 基 (No. 6 のピーク成分) が比較的多く存在し、COOH 基 (No. 11 のピーク成分) はほとんど存在していないことが分かった。また、無水マレイン酸変性 PP 樹脂表面においては若干の OH 基が存在し、COOH 基は存在していないことが分かった。

2.7.6 CF/PP 樹脂間の密着性と XPS の結果について

2.7.6.1 2 段階熱分解法における密着性の考察

これまで、リサイクル CF の引張試験、MD 法、XPS のそれぞれの結果を述べたが、これより 2 段階熱分解法において、XPS により得られた CF と PP 樹脂の表面状態と、MD 法で得られた CF/PP 樹脂間の密着性を併せて考察する。

図 51 に表面酸素濃度 O/C と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を示す。N 数が少ない上、バラつきも大きいので確定ではないが、表面酸化濃度が高い程せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られ、 $R^2=0.7245$ 、つまり相関係数 $R=0.85$ であるため、表面酸素濃度 O/C と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。

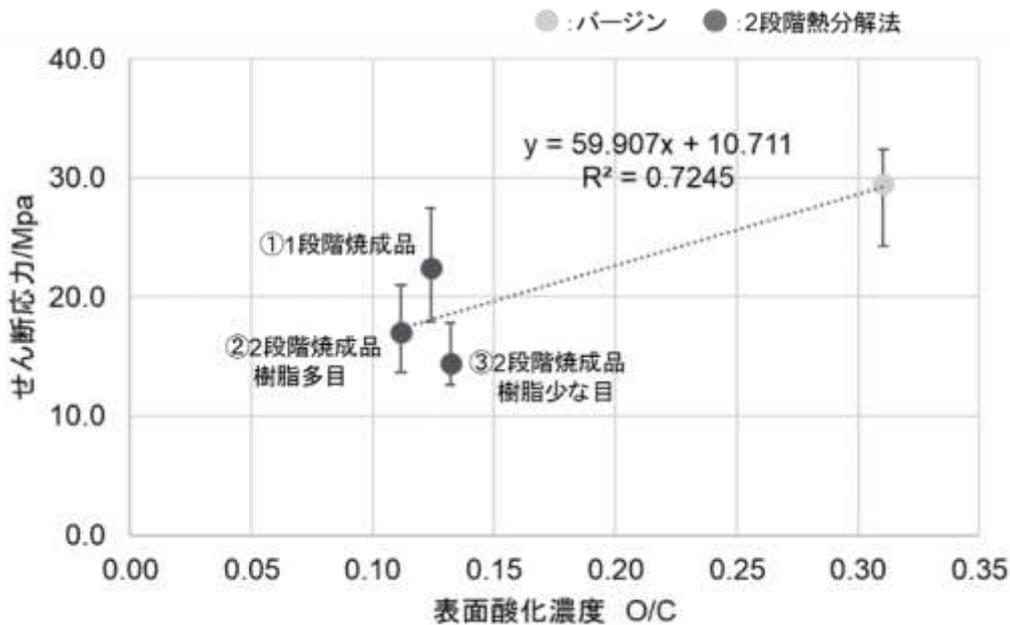


図 51 2 段階熱分解法における表面酸素濃度と界面せん断応力の関係

次に、CF 表面上の OH 基の存在比率と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を図 52 に示す。N 数が少ない上、バラつきも大きいので確定ではないが、CF 表面上の OH 基の存在比率が高い程、せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られ、 $R^2=0.505$ 、つまり相関係数 $R=0.71$ であるため、OH 基の存在比率と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。表 10 に示した通り、PP 樹脂側にも微量ながら OH 基が存在することから、CF 表面と PP 樹脂表面の OH 基同士の相互作用が働いていると考えている。

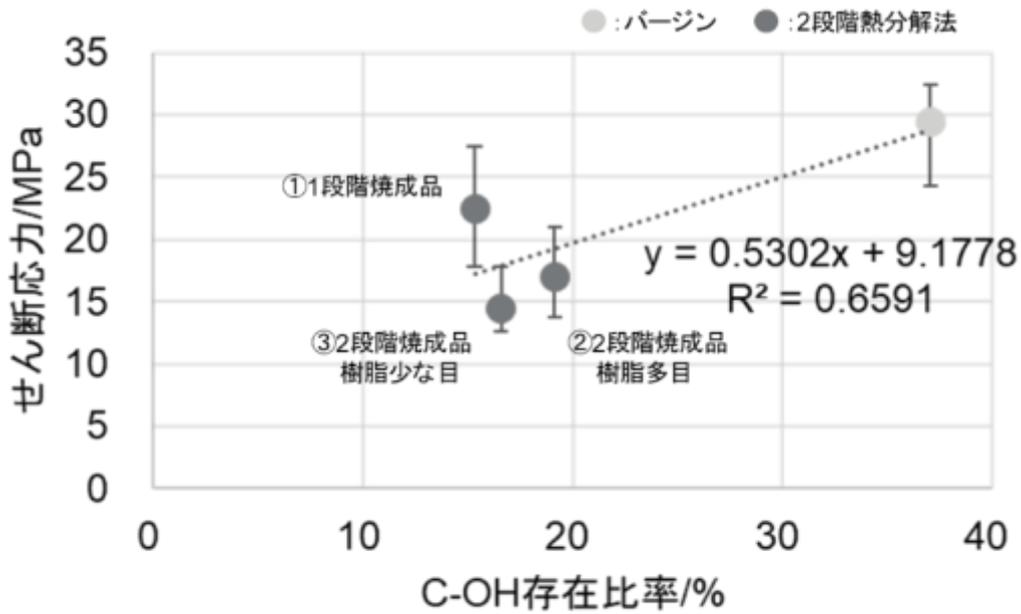


図 52 2 段階熱分解法における OH 基濃度と界面せん断応力の関係

一方、CF 表面上の COOH 基の存在比率と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を図 53 に示す。N 数が少ない上、バラつきも大きいので確定ではないが、COOH 基の存在比率が高い程、せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が低くなる傾向が見られた。両者の相関関係の強さを見ると、 $R^2=0.9814$ 、つまり相関係数 $R=0.99$ であるため、COOH 基の存在比率と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。しかしながら、表 10 に示したように PP 樹脂の表面には COOH 基が存在しないことから、COOH 基の存在比率と界面せん断応力の間には相関はない可能性も考えられる。

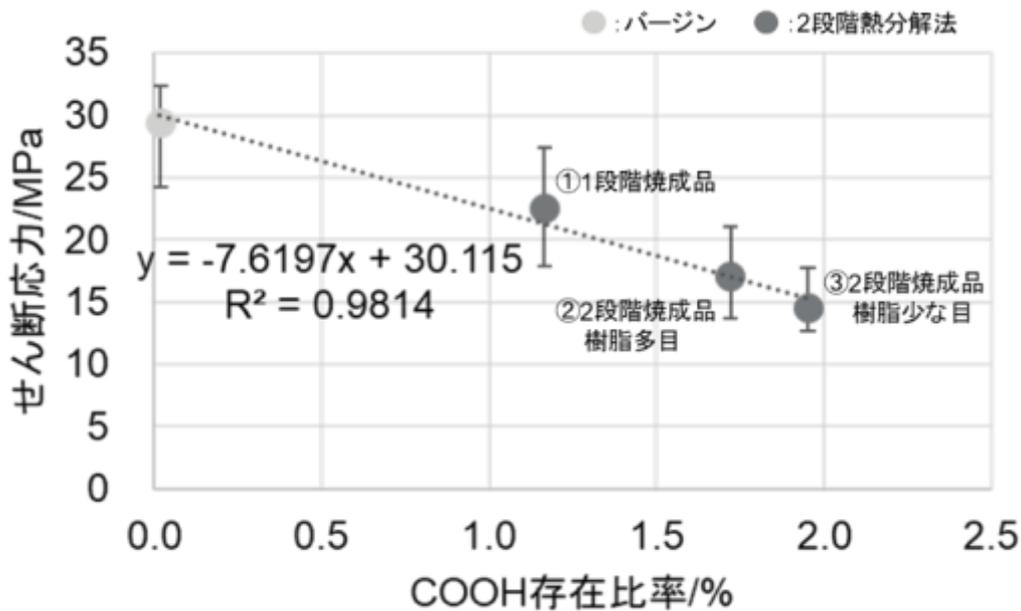


図 53 2 段階熱分解法における COOH 基濃度と界面せん断応力の関係

2.7.6.2 過熱水蒸気法における密着性の考察

図 54 に過熱水蒸気法で取り出したリサイクル CF の表面酸素濃度 O/C と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を示す。N 数が少ない上、バラつきも大きいため確定ではないが、表面酸化濃度が高い程せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られた。 $R^2=0.9003$ 、つまり相関係数 $R=0.9488$ であるため、表面酸素濃度 O/C と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。しかし、バージン CF の点を除き、過熱水蒸気法で取り出したリサイクル CF の点のみで見ると、逆に表面酸化濃度が高い程せん断応力が低くなる傾向があるため、当該技術のデータのみで傾向を考察するのは適当ではない可能性がある。

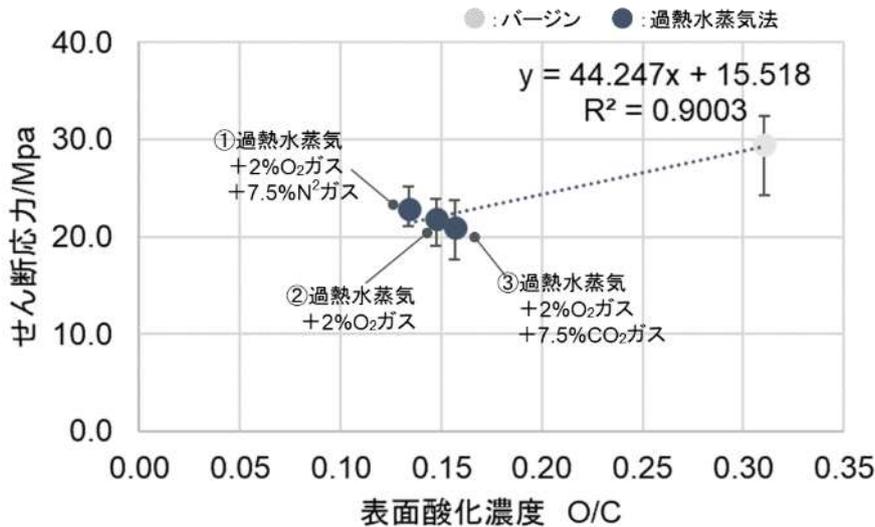


図 54 過熱水蒸気法における表面酸素濃度と界面せん断応力の関係

次に、過熱水蒸気法で取り出したリサイクル CF 表面上の OH 基の存在比率と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を図 55 に示す。N 数が少ない上、バラつきも大きいため確定ではないが、CF 表面上の OH 基の存在比率が高い程、せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られた。 $R^2=0.9135$ 、つまり相関係数 $R=0.9558$ であるため、OH 基の存在比率と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。表 10 に示した通り、PP 樹脂側にも微量ながら OH 基が存在することから、CF 表面と PP 樹脂表面の OH 基同士の相互作用が働いていると考えている。

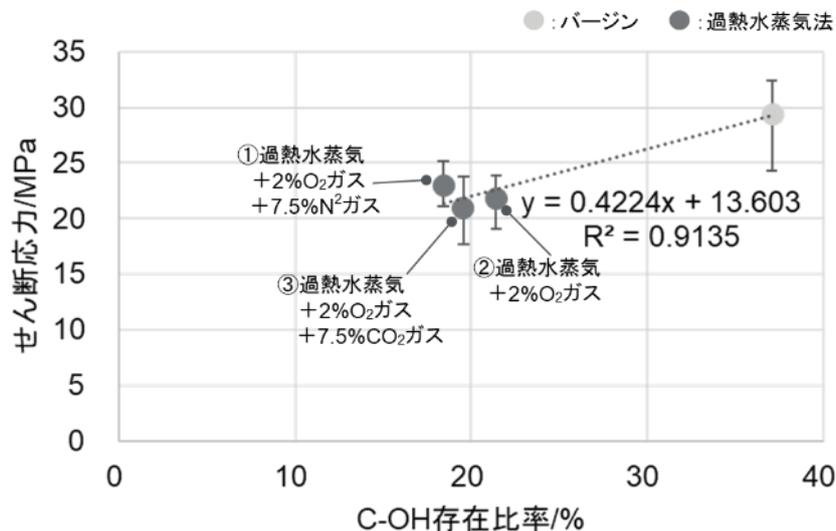


図 55 過熱水蒸気法における OH 基濃度と界面せん断応力の関係

一方、CF 表面上の COOH 基の存在比率と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を図 56 に示す。N 数が少ない上、バラつきも大きいので確定ではないが、COOH 基の存在比率が高い程、せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が低くなる傾向が見られた。両者の相関関係の強さを見ると、 $R^2=0.8867$ 、つまり相関係数 $R=0.9416$ であるため、COOH 基の存在比率と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。しかしながら、表 10 に示したように PP 樹脂の表面には COOH 基が存在しないことから、COOH 基の存在比率と界面せん断応力の間には相関はない可能性も考えられる。

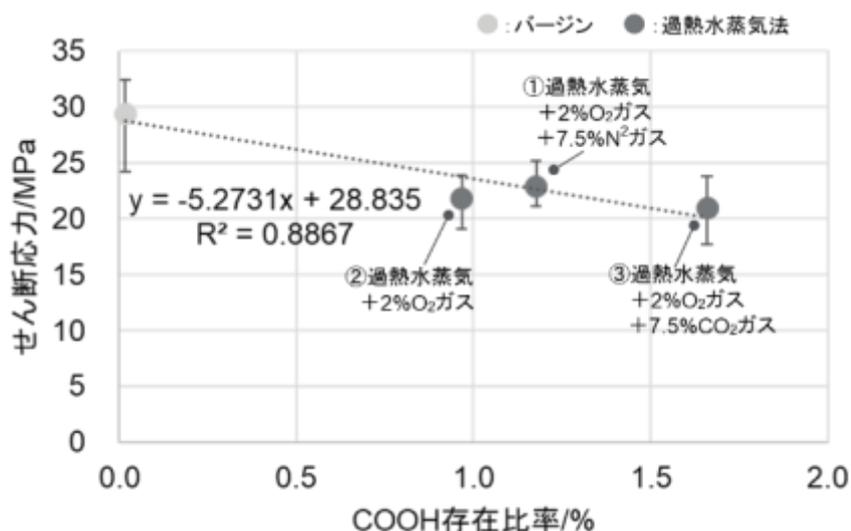
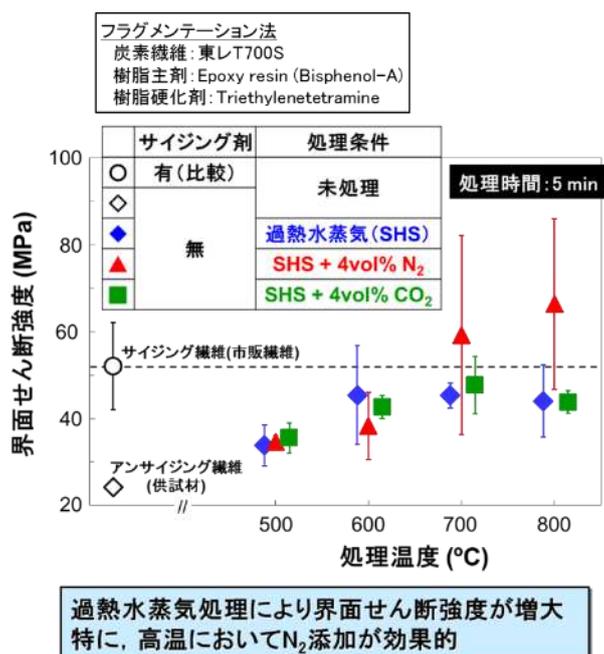


図 56 過熱水蒸気法における COOH 基濃度と界面せん断応力の関係

図 57 に加熱処理温度を変化させて EP 樹脂との密着性を測定した先行研究結果を示すが、特に N_2 を添加した場合、加熱処理温度が高い程密着性が高くなる傾向が見られた。また、低い加熱処理温度では添加ガス種を変えても有意差が出ていないことが分かる。これまで、表面酸化濃度や OH 基濃度、COOH 基濃度と密着性の関係性を見てきたが、上記先行研究結果から鑑みると、今回の実証実験においては、強度劣化を避けるため比較的低い温度 ($500^{\circ}C$) で加熱処理したため、各条件において有意差は認められなかった、という解釈が妥当だと考えている。



出所: M. Wada et al., Composites Part A, 85 (2016) 156

図 57 過熱水蒸気による処理温度と界面せん断応力の関係

2.7.6.3 電解酸化法における密着性の考察

図 58 に電解酸化法で取り出した CF の表面酸素濃度 O/C と MD で得られた界面せん断応力の関係を示す。N 数が少ない上、バラつきも大きいため確定ではないが、表面酸化濃度が高い程せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られ、 $R^2=0.8315$ 、つまり相関係数 $R=0.9119$ であるため、表面酸素濃度 O/C と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。

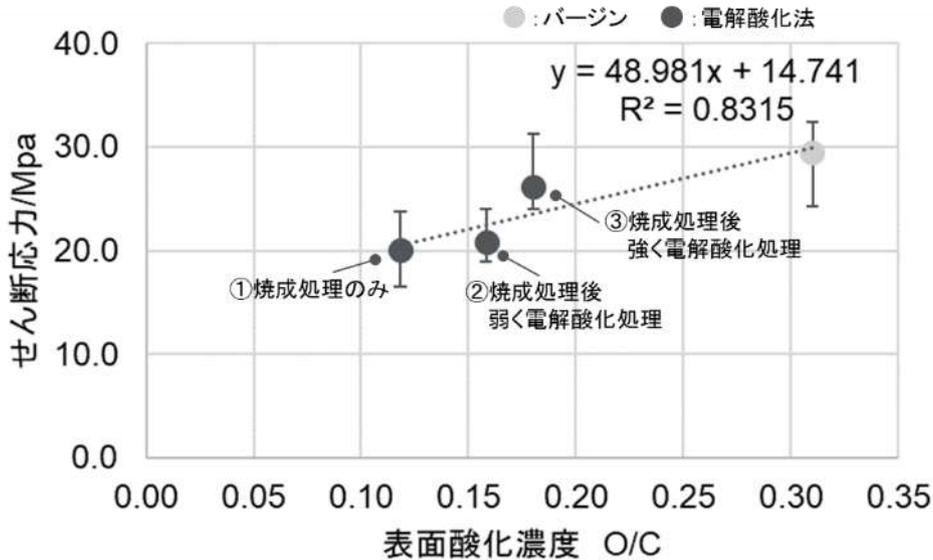


図 58 電解酸化法における表面酸素濃度と界面せん断応力の関係

次に、CF 表面上の OH 基の存在比率と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を図 59 に示す。CF 表面上の OH 基の存在比率が高い程、せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られ、 $R^2=0.6854$ 、つまり相関係数 $R=0.8279$ であるため、OH 基の存在比率と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。また、表 10 に示した通り、PP 樹脂側にも微量ながら OH 基が存在することから、CF 表面と PP 樹脂表面の OH 基同士の相互作用が働いていると考えている。しかし、電解酸化法で取り出したリサイクル CF の OH 基濃度を見ると、表面酸化濃度の比率ほど差が出ておらず、電解酸化の効果は OH 基の発生ではなく、その他官能基の発生にあると考えられる。

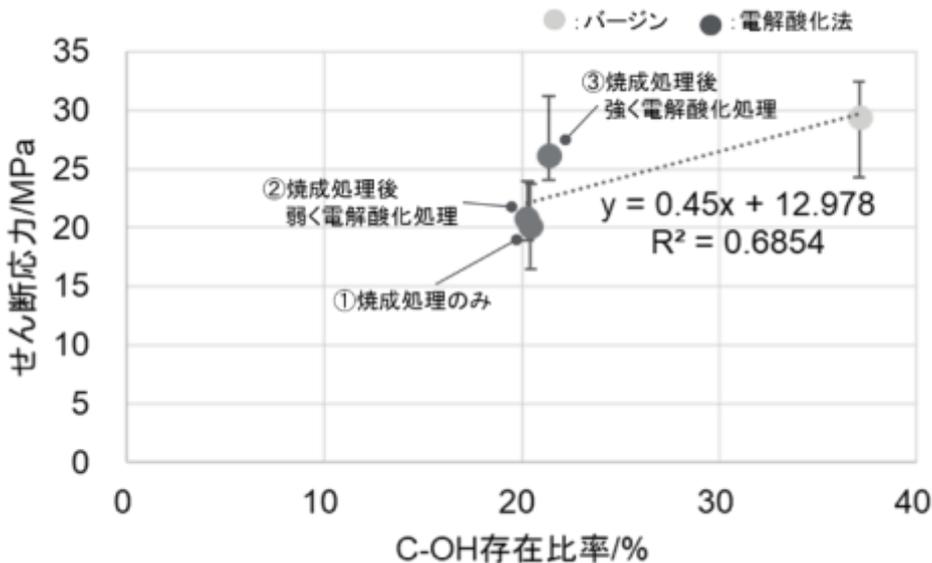


図 59 電解酸化法における OH 基濃度と界面せん断応力の関係

そこで、CF 表面上の COOH 基の存在比率と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を図 60 に示す。N 数が少ない上、バラつきも大きいので確定ではないが、COOH 基の存在比率が高い程、せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が低くなる傾向が見られたため、電解酸化の効果として COOH 基が増加し、密着性が高くなったとは言えない。

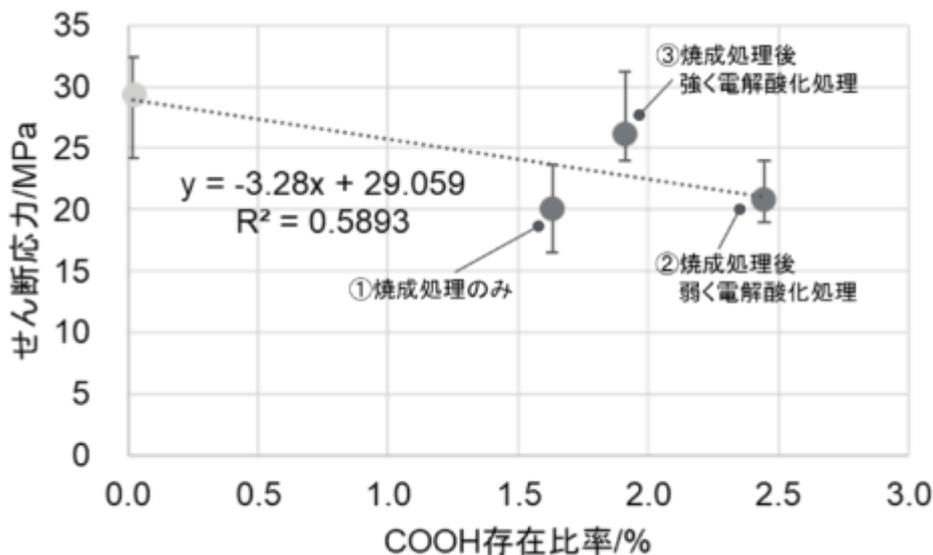


図 60 電解酸化法における COOH 基濃度と界面せん断応力の関係

次に、電解酸化の効果として、CF 表面の酸化が進むと形成されるものとして、2 重結合性酸素を含む官能基全体を考える。リサイクル CF について、表 9 に示したピーク成分の No.8~11 の合算値と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を図 61 に示すが、N 数が少ない上、バラつきも大きいので確定ではないものの、CF 表面上の 2 重結合性酸素を含む官能基の濃度が高い程、せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られた。R²=0.8536、つまり相関係数 R=0.9239 であるため、2 重結合性酸素を含む官能基の濃度と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。表 10 に示したように、PP 樹脂側に存在する OH 基が存在することから、CF 表面の 2 重結合性酸素を含む官能基と PP 樹脂表面の OH 基の相互作用が働いて、密着性を高めていると考えている。

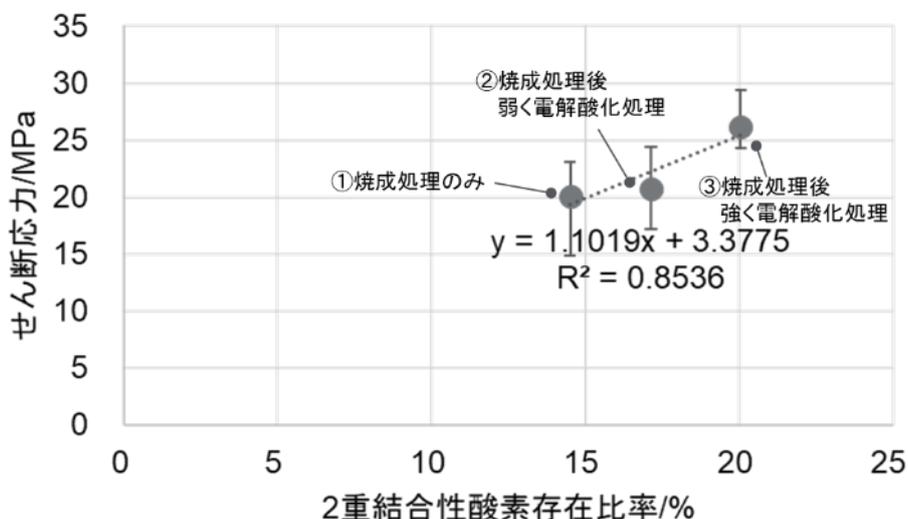


図 61 電解酸化法におけるリサイクル CF 表面の 2 重結合性酸素を含む官能基の濃度と界面せん断応力の関係

2.7.6.4 3 技術の全結果を総合した密着性の考察

図 62 に 3 技術で取り出したリサイクル CF の表面酸素濃度 O/C と MD で得られた界面せん断応力の関係を示す。N 数が十分とは言えない上、バラつきも大きいので確定ではないが、表面酸化濃度が高い程せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られた。 $R^2=0.5958$ 、つまり相関係数 $R=0.77$ であるため、実証実験全体としては表面酸素濃度と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えられる。

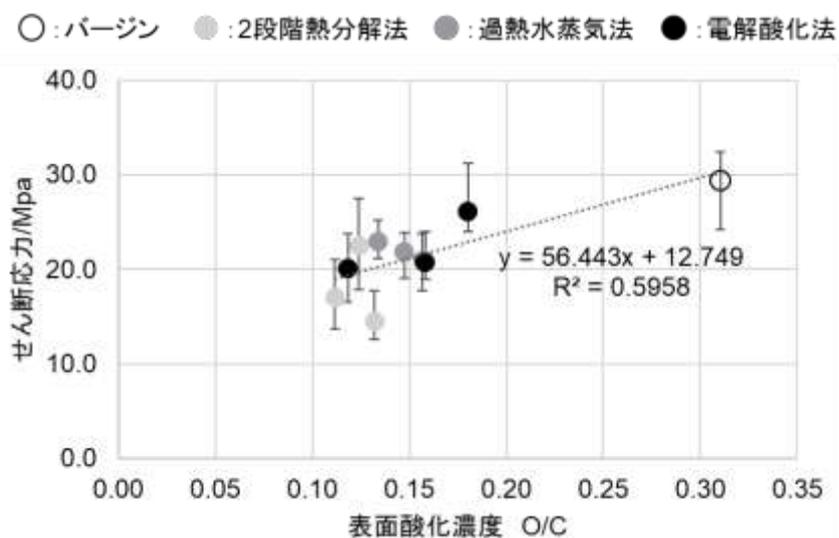


図 62 3 技術で取り出したリサイクル CF の表面酸素濃度と界面せん断応力の関係

次に、CF 表面上の OH 基の存在比率と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を図 63 に示す。N 数が十分とは言えない上、バラつきも大きいので確定ではないが、CF 表面上の OH 基の存在比率が高い程、せん断応力、つまり CF/PP 樹脂間の密着性が高くなる傾向が見られた。 $R^2=0.505$ 、つまり相関係数 $R=0.71$ であるため、OH 基の存在比率と界面せん断応力の間には「強い相関関係がある」と考えることができる。表 10 に示した通り、PP 樹脂側にも微量ながら OH 基が存在することから、CF 表面と PP 樹脂表面の OH 基同士の相互作用が働いていると考えている。しかし、2.7.6.3 で考察したように、電解酸化法で取り出したリサイクル CF の密着性に関しては、OH 基よりは 2 重結合性酸素を含む官能基群が関与していると考えているため、バージン CF・2 段階熱分解法・過熱水蒸気法と、電解酸化法は密着機構が異なっていると考えられる。

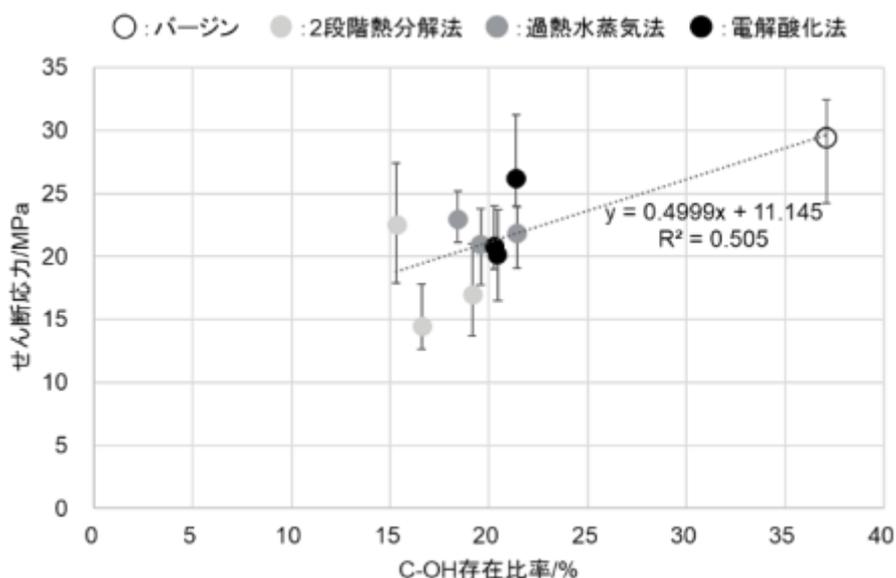


図 63 CF 表面の OH 基の存在比率と界面せん断応力の関係

一方、2重結合性酸素を含む官能基群(ピーク成分の No.8~11)の合算値とMD法で得られた界面せん断応力の関係を図64に示す。 $R^2=0.1196$ 、つまり相関係数 $R=0.3458$ であるため、2重結合性酸素を含む官能基の濃度と界面せん断応力の間には「弱い相関関係がある」と解釈できる。しかし、2段階熱分解法の3点のみで相関関係を見ると、2重結合性酸素を含む官能基の濃度が高いとせん断応力が低くなる傾向があり、過熱水蒸気法の3点でのみ相関関係を見た場合も同様である。よって前述の通り、2段階熱分解法・過熱水蒸気法における密着機構はOH基によるものであり、電解酸化法における密着機構は2重結合性酸素を含む官能基によるものであるとすることが妥当だと考えている。

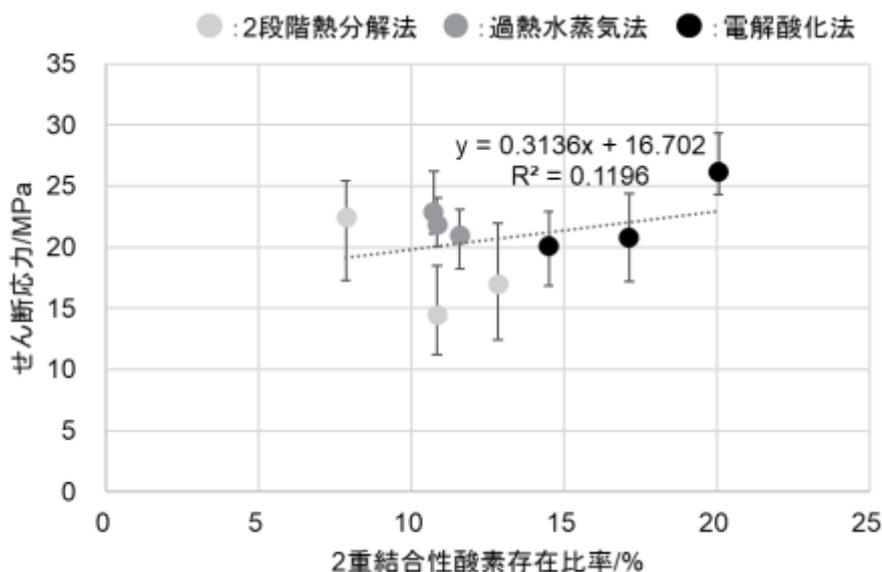


図 64 CF 表面の 2 重結合性酸素を含む官能基の存在比率と界面せん断応力の関係

また、CF 表面上の COOH 基の存在比率と MD 法で得られた界面せん断応力の関係を図 65 に示す。N 数が十分とは言えない上、バラつきも大きいので確定ではないが、 $R^2=0.3905$ 、つまり相関係数 $R=-0.62$ であるため、COOH 基の存在比率と界面せん断応力の間には「やや相関関係がある」と考えることができるものの、表 10 に示したように PP 樹脂の表面には COOH 基が存在しないことから、今回の実験においては、COOH 基の存在比率と界面せん断応力の間には相関はないと考えられる。

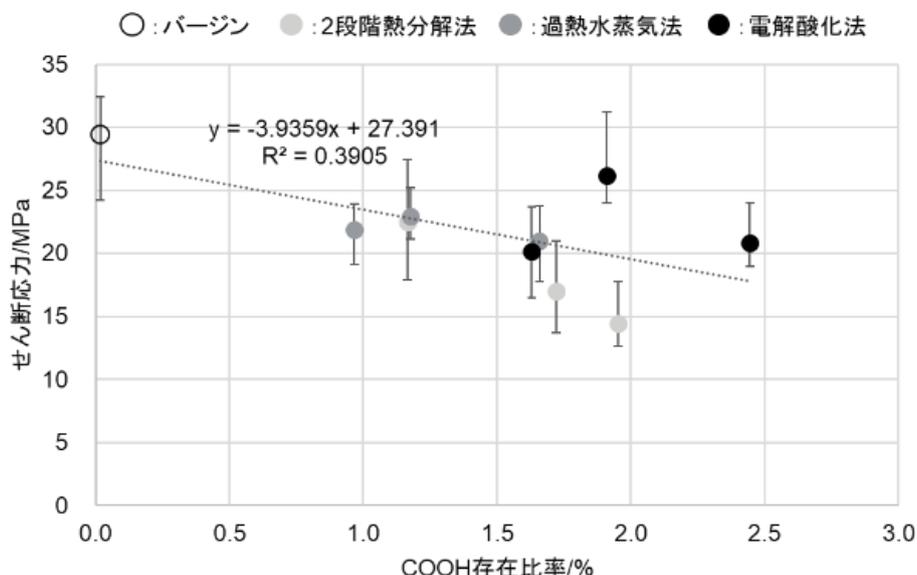


図 65 CF 表面の COOH 基の存在比率と界面せん断応力の関係

2.7.7 2018 年度の実証実験を通して見えてきた各取り出し技術の特徴

2 段階熱分解法については、1 段階目焼成ではあえて樹脂残渣を残し、CF の周りを樹脂残渣がコーティングしている状態で取り出しており、強度劣化も少なく、PP 樹脂との密着性も同技術の中で最高であった。焼成が 1 回のみのためコストも抑えられ、CF を樹脂残渣がコーティングしていてまとまりが良いことから、後工程である樹脂との混練においてハンドリングが容易で、樹脂と均一に混ぜることができる可能性がある。更に、完全に樹脂を除去した CF からはカーボン微粒子が飛散し、周囲の電気機器をショートさせて破壊してしまうという大きな問題があるため、CF の周りを樹脂残渣がコーティングしているという特徴は、CFRTP 化を見据えると有利に働くと考えている。

過熱水蒸気法については、今回は添加ガス種を変えた(O₂ 添加、O₂+N₂ 添加、O₂+CO₂ 添加)ものの、CF の強度劣化を避けるために全条件で加熱処理温度を 500℃で統一したため、引張強度や PP 樹脂との密着性において条件間に有意差は表れなかった。しかしながら全条件において、過熱水蒸気の効果によりリサイクル CF 表面に、PP 樹脂との密着性を向上させていると考えられる OH 基を増加することができていた。図 57 に示した先行研究より、加熱処理温度を高温にすることで樹脂との密着性を向上できることが確認されているため、強度劣化とのトレードオフ関係を詳細に検討しながら、高温化余地・密着性向上余地を探れると考えている。また、添加ガス種・量を変更することで、CF 表面に形成される OH 基や COOH 基、NH₂ 基等の量がコントロール可能なため、樹脂の選択性が高いことが特徴だと考えている。

電解酸化法は他 2 技術より比較的低い温度(480℃)での焼成となるため、強度劣化が抑えられる傾向がある。その上、電解酸化処理により PP 樹脂との密着性を向上させていると考えられる 2 重結合性酸素を含む官能基を増加させることができるため、最適な条件を見出すことができれば CFRTP 化した際に高強度が期待できると考えている。また、今回は評価できなかったが、原理的には電解酸化により CF の表面粗さが増加することが考えられ、アンカー効果による樹脂との密着性向上が見込まれることも特徴だと考えている。

3. 今後に向けて

1 年目である 2018 年度の実証実験では、3 技術それぞれの特徴が見えてきたものの、特にリサイクル CF と樹脂との密着性の発現機構については未だ明らかになっていない部分が多い状態である。よって、2 年目以降は引き続き CF 単体での評価によって、リサイクル CF の劣化機構およびリサイクル CF と樹脂との密着性発現機構についての基礎的研究を進めるとともに、CFRTP/CFRP のテストピースを作成して評価を行い、リサイクル CF のアプリケーションの方向性検討を並行して実施する予定である。現在のところ、小ロットで処理条件を変えて様々な表面状態を試す実験に一番向いている電解酸化法にて基礎的研究を進め、その他 2 技術においてテストピース評価を行ってリサイクル CF のアプリケーション検討を進めることを想定している。

基礎的研究における「リサイクル CF の劣化機構解明」においては、主要な CF メーカーのバージン CF を用い、様々な焼成温度・焼成時間・焼成雰囲気(酸素分圧)において処理し、主に CF の構造変化に注目し、実験・解析を進める予定である。また、「リサイクル CF と樹脂との密着性発現機構の解明」においては、主要な CF メーカーのバージン CF と、樹脂については今回使用した PP 樹脂だけでなく、EP 樹脂も追加して密着性を評価することを検討中である。密着性発現機構の解析は、今回の XPS での表面官能基による化学的分析に加え、AFM での表面粗さ測定による物理的分析も追加し、多面的に実施する予定である。

また、アプリケーション検討においては、PP 樹脂を用いた射出成形で作成した CFRTP テストピースおよび EP 樹脂を用いた SMC で作成した CFRP テストピースでの強度評価を実施することを予定している。SMC においては、リサイクル CF を不織布等のシート状に加工する技術についても検討を行う。

加えて、強度が求められる部材のみならず、導電性があることや綿状であること等のリサイクル CF の特徴を活かせる部材についても探索する予定である。

以上