報告書

実施期間 2019年7月1日~2020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 Phase2

デロイト トーマツ コンサルティング合同会社 屋代敏之、五十嵐 久二、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 Phase2

実施期間

2019年7月1日~2020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 五十嵐 久二

実施者

デロイト トーマツ コンサルティング合同会社 屋代 敏之、五十嵐 久二、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向け、リサイクル CF を活用する上で重要となる劣化機構および CF/樹脂間の密着機構を調査する「基礎的研究」と、リサイクル CF を実際に CFRP/CFRTP 化して特性を調査する「アプリケーション検討」を実施した。

成果

リサイクル CF の劣化機構および CF/樹脂間の密着機構を解明するとともに、リサイクル CF を活用した CFRP/CFRTP の特性を明らかにし、今後のアプリケーション化・量産化に向けた課題解決への方向性を見出した。

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は不可欠である。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とし、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 2018 年度に実施した。
- 2018 年度の実証実験では、2 段階熱分解法、過熱水蒸気法、電気化学的処理法の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った。よって、2 年目である 2019 年度は 2018 年度の内容・結果を深堀りする、「リサイクル CF の劣化機構解明」および「CF と樹脂との密着機構解明」についての「基礎的研究」を進めるとともに、リサイクル CF を活用した 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「アプリケーション検討」を並行して実施する。

く実施体制>

■ 本 PJ では日産自動車をオーナーとし、「基礎的研究」を A 社が実施し、「アプリケーション検討」を守富総合環境工学研究所(2 段階熱分解法および過熱水蒸気法にて検討)が実施する体制とした。

<2019 年度の実施内容>

- 基礎的研究
 - リサイクル CF の劣化機構解明
 - ✓ CFRPよりCFを取り出す際に経る熱履歴によってCFが劣化する機構を解明するため、 様々な熱処理を加えたCFの評価を実施した。
 - ▶ CF は自動車向けに鑑みてラージトウとし、SGL 製(CT50-44 255 E100)、三菱ケミカル製(パイロフィル TRW40 50L)、台湾プラスチック製(FORMOSA TC-35R)の3種類を使用した。また、比較用として東レ製レギュラートウ(T-700)も

同様に評価した。

- ⇒ 熱履歴による CF の強度劣化度合いは引張試験にて、3,000 本程度のストランドの引張強度を N=3 で測定し、バージン CF と比較した。
- ▶ また、TG-DTAによりCFの熱特性を測定し、ラマン分光法、X線粉末法構造分析により、熱履歴によるCFの構造変化を分析した。
- ▶ 加えて、SEM および XPS により CF の表面分析を行った。

- CF と樹脂との密着機構解明

- ✓ CFと樹脂の密着機構を解明するため、CFを電気化学的処理により表面状態を変化させ、樹脂との密着性の関連性を調査した。
 - ▶ CF はリサイクル CF の劣化機構解明と同様にラージトウ 3 種類、レギュラートウ 1 種類の計 4 種類を使用した。
 - ▶ CF との密着性を評価する樹脂は、CFRP には熱硬化樹脂としてエポキシ樹脂 (ハンツマン製 Araldite LY3585、Aradur 3475)、CFRTP には熱可塑性樹脂と してマレイン酸変性 PP 樹脂(ダイセル製 MKP-1074①)を使用した。
 - ▶ 電気化学的処理にて表面状態を変化させた CF 表面は XPS にて分析(N=1) を行った。
 - ➤ CF と樹脂との密着性は、CF と樹脂を複合化して CFRP および CFRTP のテストピースを作成し、引張強度を N=3 で測定することで評価した。

■ アプリケーション検討

- CFRPでの検討
 - ✓ リサイクル CF を不織布化した後、エポキシ樹脂と複合化して CFRP のテストピースを 成形し、各種特性を評価した。
 - ▶ リサイクル源としては 2018 年度と同様に、自動車部品として採用実績のある SGL 製 CFRP を使用した。また、比較用として航空機部品を成形する際に排出される CFRP 端材もリサイクル源とした。
 - ▶ 上記 CFRP を 2 段階熱分解法および過熱水蒸気法にて CF を取り出し、不織布化した後、プレス成形にてエポキシ樹脂と複合化して CFRP のテストピースを作成した。また、比較として SGL 製 CFRP に使用されているグレードの SGL製バージン CF でも同様にテストピースを作成した。(テストピースは計 4 種類)
 - テストピースは引張試験(N=5)、曲げ試験(N=5)、シャルピー衝撃試験(室温と-40°Cそれぞれ N=10)により機械的特性を評価し、CF 長分布測定(テストピースを溶解し、無作為に 500 本選んだ CF 長を測定)および X 線 CT(各条件に対し 1 つのテストピース内で N=2)により CFRP 内の CF の分布状態を評価した。

- CFRTP での検討

- ✓ リサイクル CF を無水マレイン酸変性 PP と混合してペレット化し、射出成形により CFRTP のテストピースを成形し、各種特性を評価した。
 - ▶ リサイクル源は上記 CFRP での検討と同様とした。
 - ▶ 上記 CFRP を 2 段階熱分解法および過熱水蒸気法にて CF を取り出し、無水

マレイン酸変性 PP と混合してペレット化した後、射出成形にて CFRTP のテストピースを作成した。また、比較として SGL 製 CFRP に使用されているグレードの SGL 製バージン CF でも同様にテストピースを作成した。(テストピースは計 4 種類)

▶ テストピースの評価内容は上記 CFRP での検討と同様とした。

く実験スケジュール>

- 基礎的研究
 - 基礎的研究は 2019 年 8 月~2020 年 3 月の約 8 ヶ月で実施した。
- アプリケーション検討
 - アプリケーション検討は 2019 年 9 月~2020 年 3 月の約 7 ヶ月で実施した。

<実証実験の結果と考察>

- 基礎的研究
 - リサイクル CF の劣化機構解明
 - ✓ 大気雰囲気中で温度を変化させて熱処理した CF の引張強度を図 I に示す。400°Cでの熱処理ではいずれの CF もバージン比でほぼ 80%以上の強度を保っているが、450°Cになると 60~70%程度に劣化することが分かった。更に 600°Cでは半分以下に低下し、大気雰囲気中における 500°C以上での熱処理は CF を著しく劣化させることが分かった。

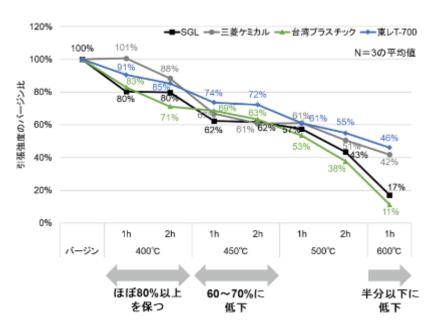
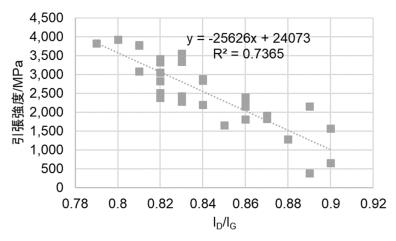


図 I 熱処理後の引張強度(バージン比)

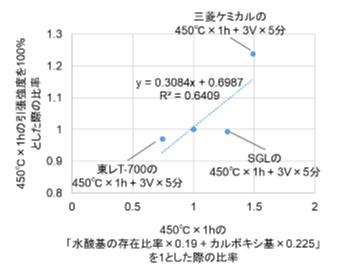
✓ 図Ⅱに示すように、どのメーカーの CF も表面のグラファイト構造の欠陥の多さを示す 指数 I_D/I_G が大きくなる程、引張強度が低下する傾向が見られ、表面のグラファイト構造 が壊れて欠陥が増加することで CF が劣化して強度が低下することが分かった。



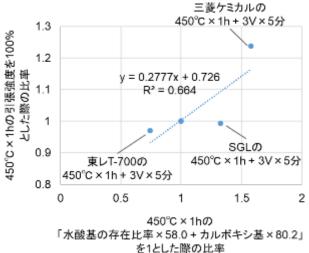
図II 引張強度とI_D/I_Gの関係

- CFと樹脂との密着機構解明

✓ CF 表面の水酸基とカルボキシ基の存在比率を電荷の偏りで重み付けした際の強度との関係を図Ⅲに、結合エネルギーで重み付けした際の強度との関係を図Ⅳに示す。両者とも相関係数 R が 0.8 以上となるため、CF 表面の水酸基およびカルボキシ基が CF/樹脂間の密着を担っていると考えられる。



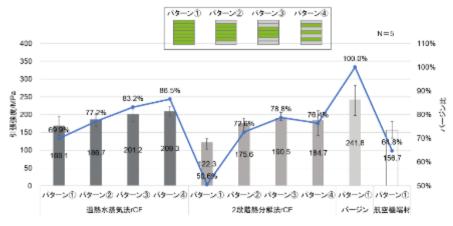
図皿 水酸基とカルボキシ基の存在比率を電荷 の偏りで重み付けした際の強度との関係



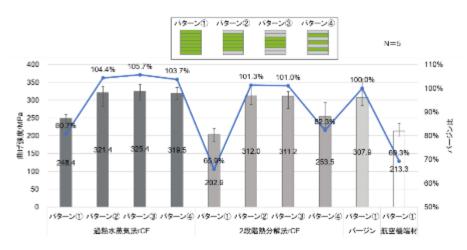
図IV 水酸基とカルボキシ基の存在比率を結合 エネルギーで重み付けした際の強度との関係

■ アプリケーション検討

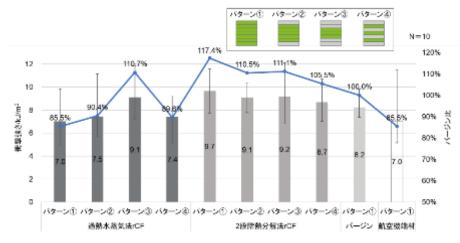
- CFRP での検討
 - ✓ 図 V にリサイクル CF で作成した CFRP の引張試験結果、図 VI に曲げ試験結果、図 W にシャルピー衝撃試験結果をそれぞれ示す。リサイクル CF のみを積層したパターン ①では引張強度・曲げ強度がバージン比で 50~80%に留まったが、バージン CF 層で挟むように積層したパターン②~④ではほぼ 80%以上となった。シャルピー衝撃強度はバラツキが大きいことに鑑みると、バージンとほぼ変わらない結果となった。



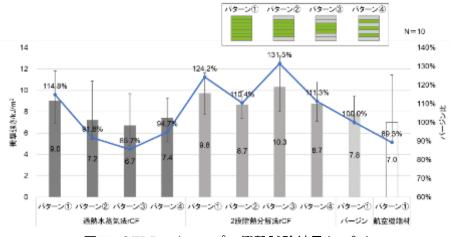
図V CFRP の引張試験結果



図VI CFRP の曲げ試験結果

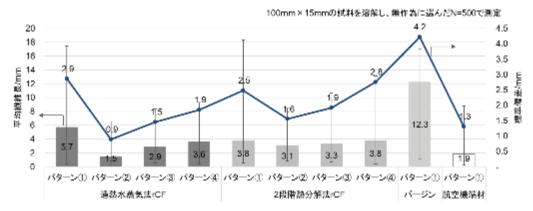


図VII CFRP のシャルピー衝撃試験結果(室温)



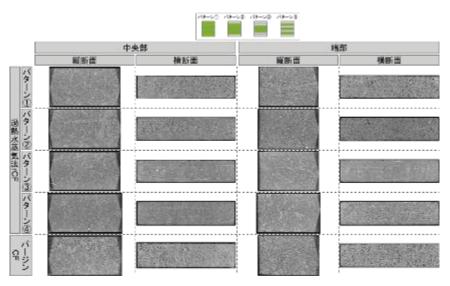
図Ⅲ CFRP のシャルピー衝撃試験結果(-40°C)

✓ 図IXIC CF 長分布測定結果を示す。リサイクル CF とバージン CF の間に有意差が存在したものの、各種強度とは相関性はなかった。

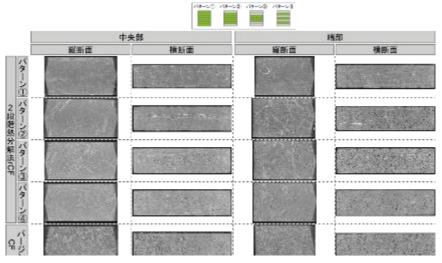


図IX CF 長分布測定結果

✓ 図X、XIに X 線 CT の結果を示す。いずれの試料も非常にボイドが多く、CF 分布にも 偏りが見られ、試料間に有意差はなかった。また、一部試料には CF 層間に隙間が存 在していたが、明らかに層同士が分離しているようなことはなかった。



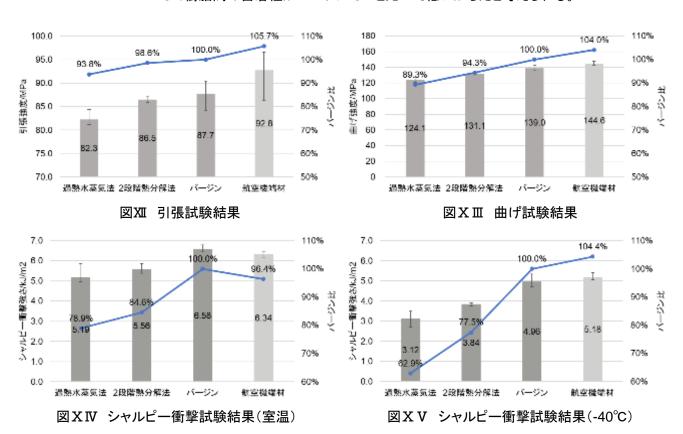
図X 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP の X 線 CT での観察結果



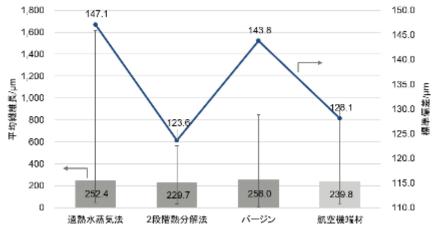
図XI 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP の X 線 CT での観察結果

- CFRTPでの検討

✓ 図XIIC CFRTP の引張試験結果、図XIIIに曲げ試験結果、図XIV、XVにシャルピー 衝撃試験結果をそれぞれ示す。引張強度および曲げ強度については、リサイクル CF はバージン CF の 90%以上となったが、シャルピー衝撃強さは室温で約 80%、-40°Cで 60~80%程度となった。リサイクル CF においてシャルピー衝撃強さが低くなったのは、 CF/樹脂間の密着性がバージン CF と比べて低いからだと考えられる。



✓ 図XVIにCF長分布測定結果を示す。平均繊維長および標準偏差ともにリサイクルCF とバージンCFの間に有意差は見られなかった。今回の結果から、CF長とテストピース の機械的強度の間に相関性はないと考えられる。



図XVI CF 長分布測定結果

✓ 図X™に X 線 CT の結果を示す。中央部を見ると、いずれの試料も中心部にボイドが存在したが、バージン CF は少なめだったことから、バージン CF は樹脂との密着性が高いことが示唆される。また、端部縦断面を見ると、成形時の原料の流れの影響で金型壁面から少し内側に入った領域に逆コの字型にボイドが存在することが分かる。

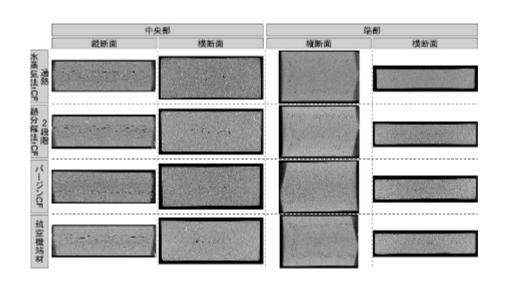


図 X VII リサイクル CF を使用した CFRTP の X 線 CT での観察結果

く今後に向けて>

- 実証実験 2 年目である 2019 年度では、基礎的研究を通して、熱履歴により CF 表面のグラファイト構造が破壊されるため劣化することが明らかとなった。また、CF/樹脂間の密着機構についても、CF 表面の水酸基およびカルボキシ基が樹脂との密着性に関与していることが明らかとなった。
- また、アプリケーション検討を通して、リサイクル CF を CFRP および CFRTP に成形した際の特性が明らかとなり、特に CFRP においてはバージン CF 層でリサイクル CF 層を挟むことでほぼバージン CF と同等の強度となることが分かった。
- 今後に向けての課題としては、第一にリサイクル CF を活用した CFRP/CFRTP の量産化にあると考える。 CFRP においてはリサイクル CF を不織布化する際に、リサイクル CF は長さにバラツキがあること

から不織布の厚み・目付にもバラツキが発生してしまい、歩留まりが低下してしまった。CFRTP の成形 過程では、ペレット化する工程においてリサイクル CF を樹脂と共に混練する際に、嵩高い繊維を自動 で定量供給することができなかったため、手作業でリサイクル CF を混練装置に投入して試作を行わざ るを得なかった。量産化にあたっては自動定量供給が必須と考えられるため、それを可能にする形態/ 手法を開発する必要がある。

- 第二に、リサイクル CF は熱処理を経ていることからサイジング剤が除去されているため、シャルピー衝撃試験で示唆されたように、バージン CF と比べると樹脂との密着性が劣ることである。CFRP から取り出したままの状態のリサイクル CF では、サイジング剤を塗布することが困難であるため、自動的・連続的にサイジング剤塗布が可能な形態に加工することが必要だと考える。
- CFRP の Car to Car リサイクルチェーンの社会実装に向けては上記 2 つの課題を解決する目処をつける必要があり、リサイクル CF の「扱いやすい形態」を今後模索する必要があると考えている。

以上

<目次>

1.	背景と目的	P1
	1.1 背景とこれまでの検討結果~	P1
	1.2 本実証実験の目的と 2019 年度の位置づけ	P2
2.	2019 年度における実証実験	
	2.1 実施体制	P3
	2.2 実証実験概略	P3
	2.2.1 2019 年度の実証実験全体像	P3
	2.2.2 基礎的研究の概略	P3
	2.2.3 アプリケーション検討の概略	P4
	2.3 実証実験詳細	
	2.3.1 基礎的研究	P4
	2.3.1.1 リサイクル CF の劣化機構解明	P4
	2.3.1.1.1 実験試料	P4
	2.3.1.2.2 実験方法	P5
	2.3.1.3.3 結果と考察	P8
	2.3.1.2 CF と樹脂との密着機構解明	P20
	2.3.1.1.1 実験試料	P20
	2.3.1.2.2 実験方法	P20
	2.3.1.3.3 結果と考察	P22
	2.3.2 アプリケーション検討	P30
	2.3.2.1 CFRP での検討	P30
	2.3.2.1.1 実験試料	P30
	2.3.2.2.2 実験方法	P30
	2.3.2.3.3 結果と考察	P39
	2.3.1.2 CFRTP での検討	P65
	2.3.2.1.1 実験試料	P65
	2.3.2.2.2 実験方法	P65
	2.3.2.3.3 結果と考察	P69
3.	今後に向けて	P80

1. 背景と目的

1.1 背景とこれまでの検討結果

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 年代には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 つが必要であり、それぞれ課題があることが分かった。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、下記の通り目標を短期・中期・長期の 3 つに分けて実証実験を行うこととなった。

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、2017 年度の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、電気化学的処理法の 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)

2 段階熱分解法、過熱水蒸気法、電気化学的処理法にて取り出したリサイクル CF から CFRP および CFRTP のテストピースを作成して評価を行い、バージン CF との差異を明らかにする。また、CF 単体での評価も引き続き行い、リサイクル CF の劣化機構および CF と樹脂との密着機構の解明も併せて行う。

③ 長期目標(2020年度~)

リサイクル CF を用いて実際の自動車部品を成形して評価を行い、リサイクル CF によるバージン CF 代替の可能性を検討する予定である。

実証実験初年度である 2018 年度は短期目標達成のため、2 段階熱分解法、過熱水蒸気法、電気化学的処

理法の3技術でCFRPよりCFを取り出し、リサイクルCF単体での評価(単繊維での強度劣化度合い、PP樹脂との密着性)を行い、各取り出し技術の特徴を見出した。

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。

過熱水蒸気法については、過熱水蒸気への添加ガス種を変えた $(O_2 添加、O_2+N_2 添加、O_2+CO_2 添加)$ 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。

電気化学的処理法は他 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、電気化学的処理により 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、2018 年度には評価できなかったが、原理的には電気化学的処理により 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。

1.2 本実証実験の目的と2019年度の位置づけ

1年目である 2018年度の実証実験では、3つの取り出し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、2019年度は引き続き 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。

2. 2019 年度における実証実験

2.1 実施体制

図 2 に示すように、日産自動車をオーナーとして弊社デロイトトーマツコンサルティング(以下、DTC と表す) が各種パートナー企業との間に入り、進捗管理等を行った。基礎的研究は A 社に再委託し、アプリケーション検討では CFRP 調達を日産トレーデイング、CFRP 切断を三重樹脂、全体監修および不織布加工を守富環境工学総合研究所(不織布加工は更に D 社に再委託)、テストピース成形・評価を DJK に再委託して実証実験を推進した。また、アプリケーション検討における CFRP からの CF 取り出しについては、リサイクル源となる CFRPを 2018 年度の実証実験のパートナー企業であった B 社および C 社に支給し、リサイクル CF を購入するという形を取った。

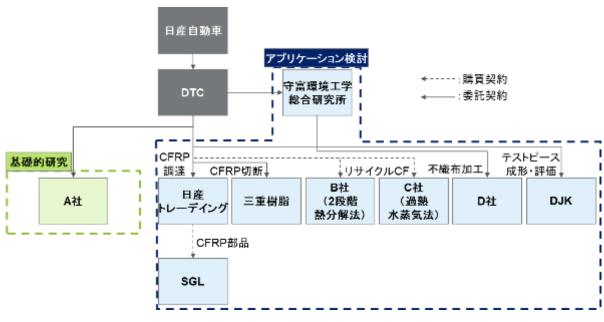


図 2 2019 年度の実証実験の推進体制

2.2 実証実験の概略

2.2.1 2019 年度の実証実験全体像

2019 年度の実証実験では、図 3 に示すように 2018 年度の実証実験内容・結果を深堀りした「基礎的研究」と、2018 年度の実証実験結果を発展させてテストピースでの評価を行う「アプリケーション検討」の 2 つの検討を進めた。

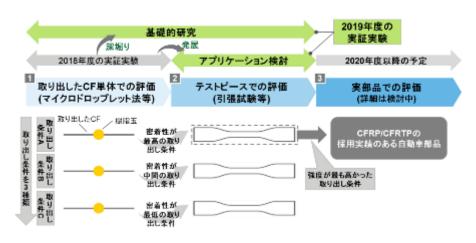


図3 本実証実験の進め方概念図

2.2.2 基礎的研究の概略

基礎的研究においては、CFRP から CF を取り出す際の熱履歴により CF が劣化する現象について、その機構を深堀り調査して解明する「リサイクル CF の劣化機構解明」および、CF とエポキシ樹脂/PP 樹脂とが密着性を発現している機構について、電気化学的処理法により CF 表面の状態を変化させることで解明する「CF と樹脂との密着機構解明」の 2 テーマを図 4 に示すスケジュールにて実施した。



図 4 基礎的研究の実験スケジュール

2.2.3 アプリケーション検討の概略

アプリケーション検討においては、2 段階熱分解法および過熱水蒸気法により SGL 製 CFRP から取り出した CF とエポキシ樹脂を複合化した CFRP のテストピースの各種特性を調査する「CFRP での検討」と、同様に取り出した CF と PP 樹脂を複合化した CFRTP のテストピースの各種特性を調査する「CFRTP での検討」の 2 テーマを図 5 に示すスケジュールにて実施した。



図5 アプリケーション検討の実験スケジュール

2.3 実証実験詳細

2.3.1 基礎的研究

2.3.1.1 リサイクル CF の劣化機構解明

2.3.1.1.1 実験試料

実験に使用する CF は自動車向けに鑑みてラージトウとし、SGL 製(CT50-44 255 E100)、三菱ケミカル製 (パイロフィル TRW40 50L)、台湾プラスチック製(FORMOSA TC-35R)の 3 種類とした。また、比較用として東レ製レギュラートウ(T-700)も同様に評価した。今回使用した上記 4 種類の CF の基本特性を表 1 に示し、外観

メーカー	品番 フィラメン	フィラケル	引張強度	引張弾性率	伸び	繊度	密度	繊維径
ノーカー		フィファント	/MPa	/GPa	/%	/g•1000m ⁻¹	/g•cm ⁻³	/ μm
001	CT50-44	E0 000	4,400	255	1.65	3,420	1.78	7.0
SGL	255 E100	50,000	4,400	255	1.00	3,420	1.70	7.0
三菱	TRW40 50L	50,000	4,120	240	1.7	3,750	1.81	7
ケミカル	1KW40 50L	71XVV40 30L 30,000	4,120	240	1.7	3,730	1.01	,
台湾	TC 25D	40,000	4.070	240	1.0	2 200	1.0	7
プラスチック	TC-35R	48,000	4,278	240	1.8	3,200	1.8	7
東レ	T-700	12,000	4,900	230	2.1	800	1.8	7

表 1 実験に使用した各種 CF の基本特性

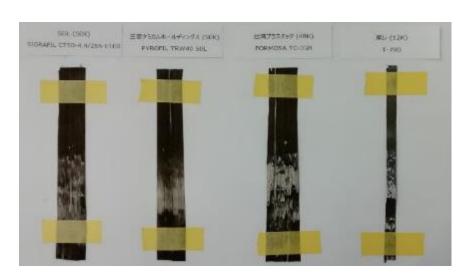


図 6 実験に使用した各種 CF フィラメントの外観写真

2.3.1.1.2 実験方法

初めに各種 CF の熱特性を調査するため TG-DTA(秋田県産業技術センター所有、セイコーインスツル社の示差熱熱重量同時測定装置 EXSTAR6000)にて分析を行い(昇温速度=10°C/min、1,000°Cまで加熱、基準物質:アルミナ)、重量変化と温度の関係および去年度の結果から熱処理実験の実験温度を表 2 のように決定した。ここで、熱処理雰囲気は大気中とし、流量を 80ml/min とした。熱処理に使用した A 社所有の加熱炉の外観を図 7 に示す。管状炉となっており、熱処理管として 30mm、長さ 600mm の石英管を使用した。

処理温度/°C	処理時間/時間
表	理実験の温度
450	4 2
500	1,2
600	

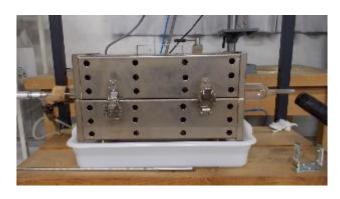


図7 熱処理実験に使用した加熱炉

各条件で熱処理した CF を引張試験(強度劣化度合いの評価、八戸工業高等専門学校所有、島津オートグラフ社の油圧サーボ式精密万能試験機 AG-25TB X/R250kN)、ラマン分光法(構造変化度合いの評価、八戸工業高等専門学校所有、レニショー社の顕微レーザーラマン分光装置 inVia)、XRD(グラファイト結晶粒径の評価、八戸工業高等専門学校所有、リガク社の X 線回折装置 RINT-Ultimall)、SEM(八戸工業高等専門学校所有、リガク社の X 線回折装置 RINT-Ultimall)、SEM(八戸工業高等専門学校所有、日立ハイテクノロジーズ社走査電子顕微鏡 X 線分析システム S-3000N)、XPS(埼玉工業大学所有、アルバック・ファイ社 Quantum 2000)により評価を行った。

ラマン分光法の測定には波長 514.5nm のアルゴンイオンレーザー光を用い、対物レンズは 100 倍および 50 倍を使用した。レーザービームのスポット径は 1 μ m または 2 μ m とした。レーザービームによる繊維の損傷をさけるため、レーザー出力は 1mW とし、光電子倍増管の冷却は行っていない。

結晶性グラファイトのラマンスペクトルは、1582 cm⁻¹ に単一の強いバンドが観測される。炭素繊維の場合は 1360 cm⁻¹ 付近と 1580 cm⁻¹ 付近にラマンバンドが生じ、それぞれ D バンド、G バンドと呼ばれている。G バンド はグラファイトの sp² 構造に由来し、D バンドはアモルファスカーボンの非晶質構造や、グラファイトの欠陥構造 に由来すると言われている。そのため、D バンド強度と G バンド強度の比(I_D/I_G)は、sp³ 炭素含量のマーカーであり、sp³ 炭素含量が少なくなるほど強度比は小さくなり、炭素繊維の構造が破壊されていることを示唆していることから、熱処理後の炭素繊維の I_D/I_G を測定することにより、どの程度グラファイト構造が破壊されているかを評価した。

引張試験については、通常 1 本の炭素繊維(単繊維)を用いて JIS R7606 に準拠して測定される。しかし、単繊維引張試験は低荷重での試験となり、試験機構成要素の性能や、つかみ具による試験片へのダメージ負荷の問題などから、材料本来の強度を計測することが困難な場合がある。

さらに、JIS R7606 が規定された当初は炭素繊維の本数が 24,000 本以下のレギュラートウを想定していたと思われるが、本研究のように、繊維本数が 48,000~50,000 本のラージトウとなると試験片の数を増やした方が材料の持つ本来の強度を表現できると思われる。しかし、現実的にはどれくらいの本数での試験が有効であるか決めることは難しい。

繊維束の引張試験法としては、ASTM D4018-99 (Standard Test Methods for Properties of Continuous Filament Carbon and Graphite Fiber Tows; 連続フィラメントカーボンおよびグラファイトファイバーの特性に

関する標準試験法)がある。この方法は、繊維束を樹脂で含浸硬化させたストランド引張試験片を作り、所定長にカットしたのち、そのストランド引張試験片の両端を引張試験機の掴み具に装着して引張試験を行い、ストランド引張試験片の強度や弾性率、伸度を求めるものである。

しかし、50,000 本程度のラージトウ炭素繊維にこの規格を適用すると、ストランド引張試験片の破断荷重が 大きいため、作製した引張試験片が掴み部で破壊したり、滑ったりして測定は困難であった。

そこで本研究では、ラージトウの糸束から 3,000 本程度の本数をより分け、以下の手順にて試験片を調製した。

- 1. 繊維束の切り離し;所定の長さにした原糸の束の重量を測定する。この原糸束より約3,000本となるように切り離した束の重量を測定し、原糸束の重量との比率より本数を求める
- 2. 所定の加熱処理を施す。例えば、空気中、450℃、1時間、マッフル炉で加熱処理を行う
- 3. 繊維束に対して樹脂(アラルダイト)の含浸処理を行う
- 4. 樹脂の硬化処理を行う
- 5. タブ付けを行う(図8に外観を示す)
- 6. 引張試験;引張速度 2mm/min で試験し、切断した時点の強度を引張強度として評価

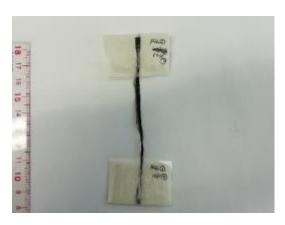


図8 引張試験の試料とした樹脂を含浸・硬化した繊維束

引張試験を実施する試験室の環境は、温度 23° C± 3° C、相対湿度 50%±5%とした。つかみ具は油圧式を用い、試験片のつかみ部を試験中は一定圧力で締め付けるようにした。

XRD(X 線粉末回折法)の測定は管球に CuK を用い、管電圧=30kV, 管電流=16mA, 発散スリット= 1°、散乱スリット=1°、受光スリット=0.15mm、スキャンスピード 5° min⁻¹に設定し、走査範囲 2 θ =5~30° の範囲で行った。炭素(C)のピークの半値幅よりブラッグの条件を適用して結晶粒径を求めた。

XPS は AIK &モノクロ X 線源を使用し、検出器と試験片の角度は標準的な 65° とし、広域スペクトルの測定時の Pass Energy は 89.45eV、狭域の高分解能スペクトル測定時の Pass Energy は 35.75eV とした。また、広域スペクトル測定では 100ms/step、0.1eV/step で 7 回走査し、狭域の高分解スペクトル測定では、100ms/step、0.05-0.1eV/step で 8 回の走査とした。

2.3.1.1.3 結果と考察

各種 CF の TG-DTA の結果を図 9~12 に示す。熱重量測定においては、各社の試料とも 600~700℃から 急激な重量減少が始まり、830℃程度でほぼ完全に消失した。台湾プラスチック製が若干重量減少の始まる温 度が低い傾向が見られた。これらのピークプロファイルは、炭素と空気中酸素の熱反応を示すものであり、 600℃以上の加熱では炭素繊維の燃焼が始まることを示している。したがって、炭素繊維を空気中で熱処理す る場合は、600℃以下の処理温度にする必要がある。

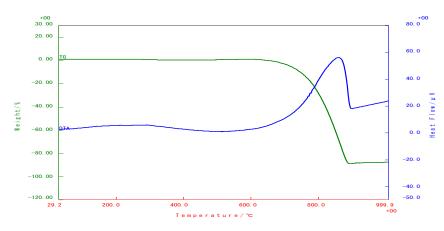


図9 SGL 製 CF の TG-DTA の結果

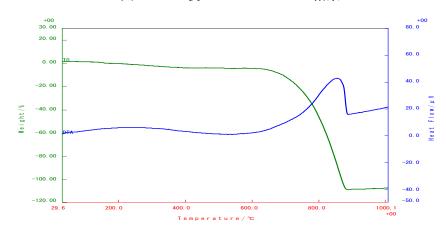


図 10 三菱ケミカル製 CF の TG-DTA の結果

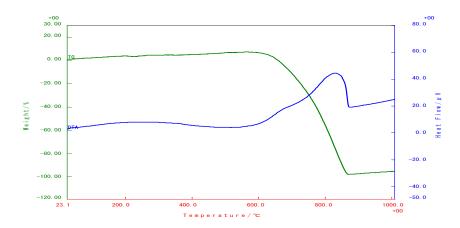


図 11 台湾プラスチック製 CF の TG-DTA の結果

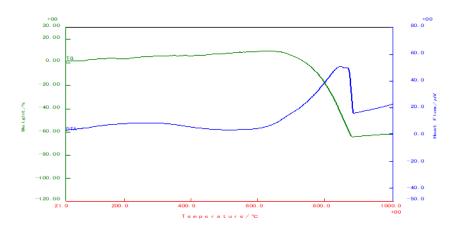


図 12 東レ T-700 の TG-DTA の結果

各種 CF の熱処理後の引張試験結果を図 13~17 に示す。ここで、600°C×2h の試料はいずれも試料調整の段階で切断してしまい、引張試験が実施できなかったため、測定不能とした。

SGL 製は 400°Cではバージン比で 80%を保っているが、450°Cでは約 60%に低下し、600°C×1h では 20% 以下になってしまった。

三菱ケミカル製は 400℃では 90%程度の強度を保っているが、450℃では約 60%に低下し、600℃では半分以下となったものの、ラージトウ 3 種類の中では最も強度劣化は少なかった。

台湾プラスチック製は 400℃の時点で約 70%とその他ラージトウと比べて劣化が進んでおり、温度・処理時間が厳しくなるにつれて徐々に低下していき、600℃では 11%と劣化が著しい結果となった。

レギュラートウの東レ T-700 は 450℃までは 70%以上を保っており、600℃でも 46%とラージトウと比べると 耐熱性が優れる傾向が見られた。

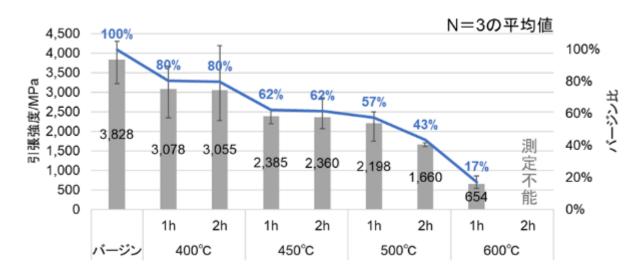


図 13 SGL 製 CF の引張試験結果

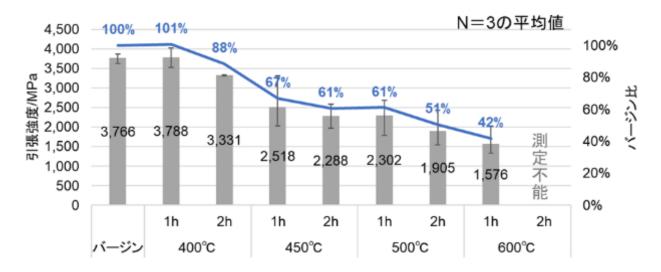


図 14 三菱ケミカル製 CF の引張試験結果

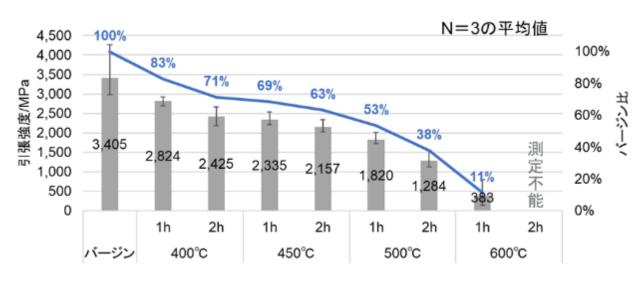
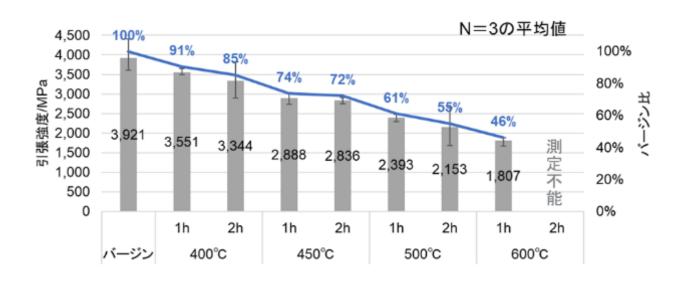


図 15 台湾プラスチック製 CF の引張試験結果



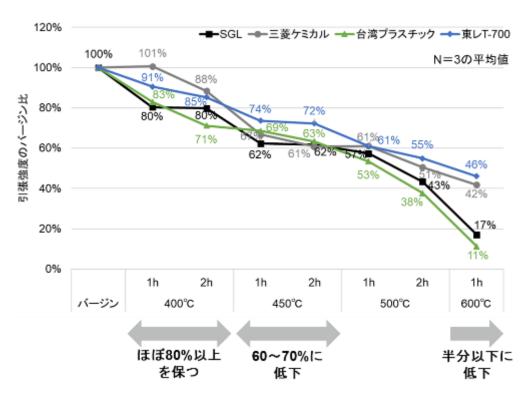
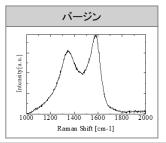


図 16 東レT-700 の引張試験結果

図 17 全試料の引張試験結果まとめ

各種 CF の熱処理後のラマン分光の結果を図 18~21 に示す。各試料とも 1580cm⁻¹ 付近と 1350cm⁻¹ 付近 にピークが現れ、熱処理温度・時間が増加するに従い、1350cm⁻¹ 付近のピークが高くなる傾向が見られた。

炭素材料の場合、1580cm⁻¹ 付近のピークはグラファイト構造(sp² 結合)に由来し、G バンドと呼ばれている。 一方、1350cm⁻¹ 付近のピークはダイヤモンド構造(sp³ 結合)に由来し、D バンドと呼ばれ、グラファイト構造の 欠陥によるピークとも考えられている。PAN 系炭素繊維の場合は、一般に粒状活性炭やカーボンブラックなど不 定形炭素材料に近いスペクトルを示すことが多く、1580cm⁻¹ 付近と 1350cm⁻¹ 付近にほぼ同程度の高さで出現 することが分かっている。(藤沢健、長野県工技センター研報、No.9, p.M33-M35 (2014))



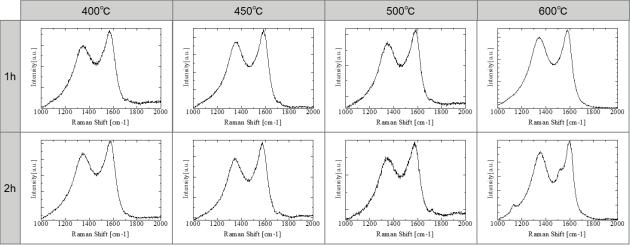
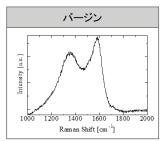


図 18 SGL 製 CF のラマン分光スペクトル



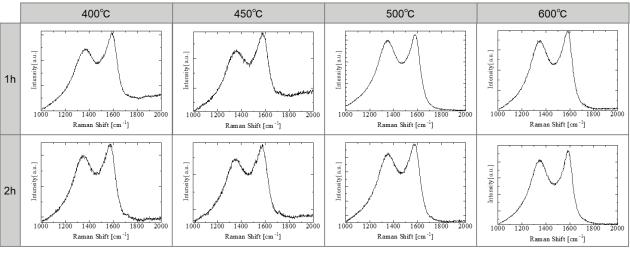
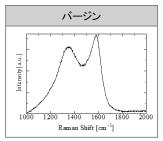


図 19 三菱ケミカル製 CF のラマン分光スペクトル



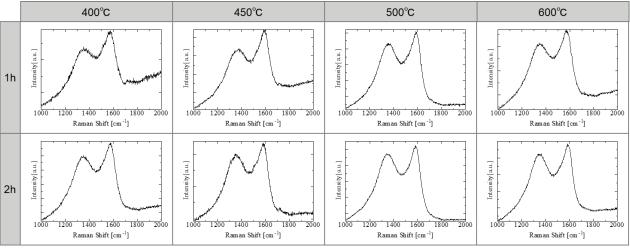
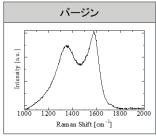


図 20 台湾プラスチック製 CF のラマン分光スペクトル



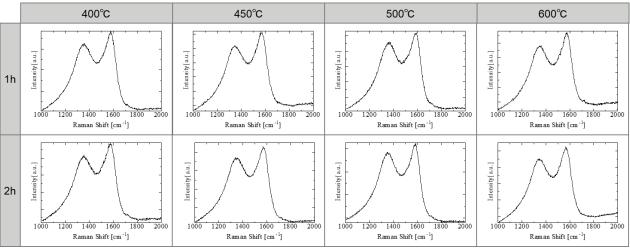


図 21 東レ T-700 のラマン分光スペクトル

表 3~6 および図 22 に各種 CF のラマン分光スペクトルの D バンドと G バンドのピーク強度の比率(I_D/I_G)を示す。今回の測定においても、通常報告されている PAN 系炭素繊維のラマンピークと同様な形であり、R(D/G) 値も 0.7 から 0.9 の間に算出されたため、カーブフィッティング法によりスペクトルの分離は行わず、両ピークの高さの比率より I_D/I_G を求めている。

いずれの CF においても加熱温度・加熱時間が増加するにつれて I_D/I_G が大きくなっており、熱処理によって CF 表面のグラファイト構造が破壊されていることが示唆される。

表 3 SGL 製 CF の I_D/I_G 変化

加熱温度	加熱時間	I _D /I _G
バージン	_	0.79
400°C	1 時間	0.81
400 C	2 時間	0.82
450°C	1 時間	0.82
450 C	2 時間	0.83
500°C	1 時間	0.84
	2 時間	0.85
600°C	1 時間	0.90
800 C	2 時間	0.91

表 4 三菱ケミカル製 CF の Ip/Ig 変化

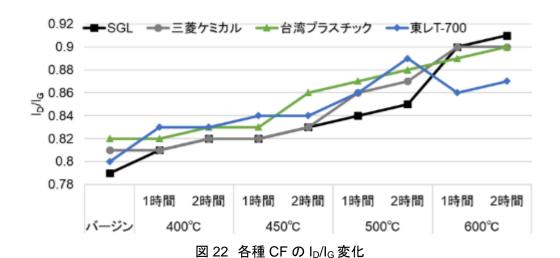
加熱温度	加熱時間	I _D /I _G
バージン	1	0.81
400°C	1 時間	0.81
400 C	2 時間	0.82
450°C	1 時間	0.82
450 C	2 時間	0.83
500°C	1 時間	0.86
500 C	2 時間	0.87
600°C	1 時間	0.90
000 C	2 時間	0.90

表 5 台湾プラスチック製 CF の I_D/I_G 変化

加熱温度	加熱時間	I_D/I_G
バージン	_	0.82
40000	1 時間	0.82
400°C	2 時間	0.83
450°C	1 時間	0.83
450 C	2 時間	0.86
500°C	1 時間	0.87
	2 時間	0.88
600°C	1 時間	0.89
600 C	2 時間	0.90

表 6 東レ T-700 の I_D/I_G 変化

加熱温度	加熱時間	I_D/I_G
バージン	1	0.80
400°C	1 時間	0.83
400 C	2 時間	0.83
450°C	1 時間	0.84
450 C	2 時間	0.84
500°C	1 時間	0.86
500 C	2 時間	0.89
600°C	1 時間	0.86
000 C	2 時間	0.87



XRD で得られた C 元素のピークから結晶粒径を算出した結果を表 7~10 および図 23 に示す。熱処理による結晶粒径変化がほぼ見られないことから、いずれの CF においても CF 内部までは構造変化が起きていないと考えられる。

表 7 SGL 製 CF の結晶粒径変化

加熱温度	加熱時間	結晶粒径/nm
バージン	-	15.9
400°C	1時間	14.2
400 C	2時間	15.9
450°C	1時間	14.2
450 C	2時間	15.9
500°C	1時間	15.9
500 C	2時間	15.0
600°C	1時間	14.2
600 C	2時間	15.9

表 9 台湾プラスチック製 CF の結晶粒径変化

加熱温度	加熱時間	結晶粒径/nm
バージン	1	12.2
400°C	1時間	12.8
400 C	2時間	12.2
450°C	1時間	13.3
450 C	2時間	12.8
500°C	1時間	12.8
500 C	2時間	12.8
600°C	1時間	12.8
600 C	2時間	12.8

表 8 三菱ケミカル製 CF の結晶粒径変化

加熱温度	加熱時間	結晶粒径/nm
バージン	-	14.2
400°C	1時間	13.5
400 C	2時間	13.5
450°C	1時間	14.2
450 C	2時間	13.5
500°C	1時間	14.2
500 C	2時間	12.8
600°C	1時間	13.5
000 C	2時間	14.2

表 10 東レ T-700 の結晶粒径変化

加熱温度	加熱時間	結晶粒径/nm
バージン	1	14.2
400°C	1時間	14.2
400 C	2時間	13.5
450°C	1時間	14.7
450 C	2時間	14.2
500°C	1時間	13.5
300 C	2時間	14.2
600°C	1時間	14.2
000 C	2時間	15.0

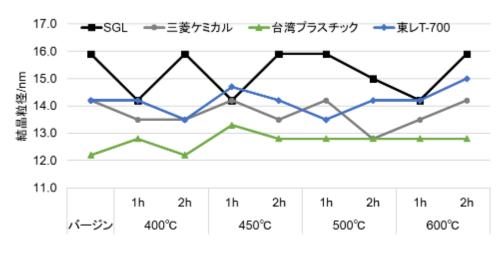


図 23 各種 CF の結晶粒径変化

図 24 に XPS により得られた熱処理前後の SGL 製 CF 表面における C1s プロファイル分析結果を示す。熱処理前のバージンではピークが 2 つ確認され、高エネルギー側(グラフでは左側)のピークはサイジング剤由来だと考えられる。熱処理後ではそのピークは消滅し、ピークは 1 つのみとなっている。

ピークフィッティングの結果、バージンではサイジング剤由来の水酸基が多く存在し、カルボキシ基は存在していなかった。また、450°C×1h、600°C×2h と熱処理が厳しくなるにつれ、水酸基およびカルボキシ基が増加していた。

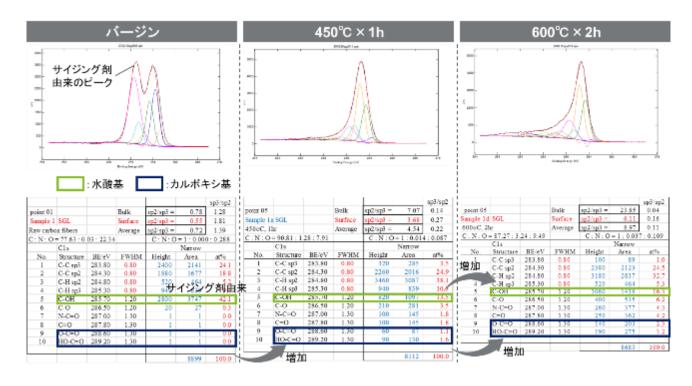


図 24 SGL 製 CF 表面における C1s プロファイル分析結果

表 11~12 および図 25~26 に各試料の C1s プロファイル分析によって得られた水酸基およびカルボキシ基の存在比率を示す。図 25 より、バージンにはサイジング剤由来の水酸基が多く存在するが、450℃×1h の熱

処理によってサイジング剤が消失し、水酸基が減少している。更に条件を厳しくした 600°C×2h の熱処理では サイジング由来ではない水酸基が増加していることが分かる。

また、図 26 より、バージンでは存在しなかったカルボキシ基が 450℃×1h、600℃×2h と熱処理が厳しくなるにしたがって増加していることが分かる。

表 11 C1s プロファイル分析によって得られた 水酸基の存在比率

熱処理	水酸基(C-OH)/ at%				
条件	SGL	三菱 ケミカル	台湾 プラスチック	東レ T-700	
バージン	42.1	28.4	36.9	27.3	
450°C × 1h	13.5	13.2	12.0	14.0	
600°C × 2h	16.3	17.9	18.7	17.0	

表 12 C1s プロファイル分析によって得られた カルボキシ基の存在比率

熱処理 条件	カルボキシ基(HO-C*=O + O-C*=O)/ at%					
	SGL	三菱 ケミカル	台湾 プラスチック	東レ T-700		
バージン	0.0	0.0	0.0	0.0		
450°C × 1h	2.7	1.8	0.7	4.4		
600°C × 2h	5.5	5.9	5.3	5.1		

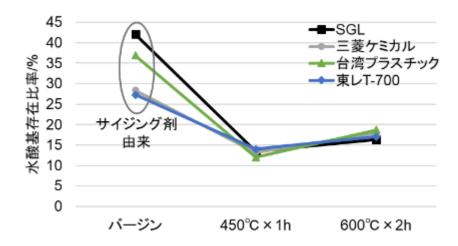


図 25 C1s プロファイル分析によって得られた水酸基の存在比率

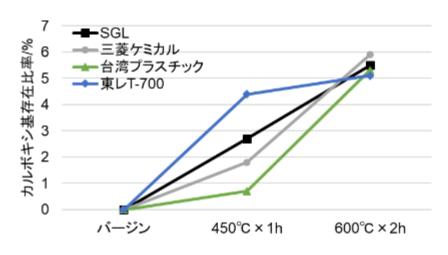


図 26 C1s プロファイル分析によって得られたカルボキシ基の存在比率

図 27 に各種 CF の熱処理後の表面 SEM 観察結果を示す。 450° C × 1h では表面に変化は見られないが、 600° C × 2h では表面に窪みが見られた。

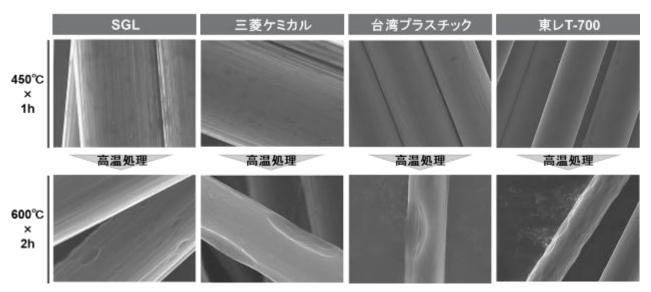


図 27 熱処理後の CF 表面 SEM 観察結果

以上の結果を総合し、加熱処理による CF の劣化機構について考察する。XRD の結果より、熱処理によって結晶粒径に変化はなかったことから、CF 内部までは構造の変化が起こっていないと考えられる。一方、ラマン分光法により、熱処理によって CF 表面のグラファイト構造が破壊されていることが分かった。図 28 にラマン分光法で得られた Ip/Ig と引張強度の関係を示す。Ip/Ig が増加するにつれ、引張強度が低下していることが分かる。Ip/Ig の増加は CF 表面のグラファイト構造の欠陥に由来する D バンドの強度が相対的に増加していること、つまり CF 表面のグラファイト構造が破壊されていることを示しており、それが強度劣化を引き起こしていると考えられる。

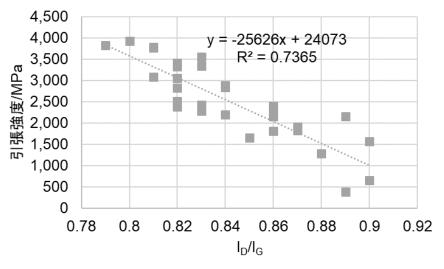


図 28 I_D/I_Gと引張強度の関係

続いて、CF 表面のグラファイト構造が破壊されるメカニズムについて考察する。XPS の結果から、熱処理により CF 表面に水酸基、カルボキシ基が増加しており、表面 SEM 観察では 600℃×2h で CF の一部が脱離したような窪みが見られた。 炭素材料は高温の酸素と接触すると一酸化炭素や二酸化炭素を生じる。 これらの関係を熱力学的に表現する場合、図 29 に示す炭素-酸素系の T-△G 状態図で表される。

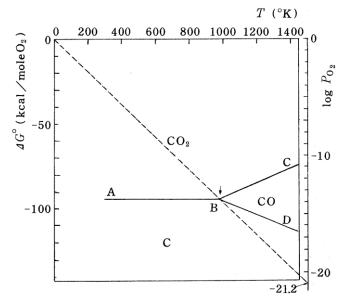


図 29 炭素-酸素系の T-△G 状態図

TG 状態図は横軸に絶対温度を、縦軸に酸素 1 モルあたりの酸化反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化をプロットしたものである。図 29 において A-B、B-C、B-D はそれぞれ、反応

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
 (1)
 $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ (2)
 $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ (3)

の反応の標準自由エネルギー変化(△G°)である。T-△G 状態図では、境界線上の任意の点と原点を結んだ直線を延長し、右横軸の酸素分圧との交点より平衡酸素分圧が求まる。たとえば、B 点は炭素が 1 気圧の一酸化炭素、1 気圧の二酸化炭素と共存する三重点であるが、温度は、968.6 K(695.5℃)であって、このときの平衡酸素分圧は 10^{-21.2} 気圧である。

T-ΔG 状態図から平衡論的に分かることは、炭素と酸素は比較的低温から反応し、二酸化炭素を生じることである。ただし、反応速度論的には低温側は標準自由エネルギーが小さいために反応の進行は緩慢である。

炭素と酸素の反応を実感するのは木炭や石炭などの燃焼であり、物質を空気中で加熱するとき、火元がなくとも発火する最低温度を発火点というが、例えば、コークスや無煙炭などでは発火点の下限温度が 440℃である。このとき、二酸化炭素や一酸化炭素が燃焼の結果として生じる。これはコークスなどの構造がアモルファスであり、表面内部とも欠陥が多く、表面活性点として活性炭素が存在するため酸素との反応がより低温側で起こるためである。CF の場合はコークスなどよりはグラファイト構造が多く、微結晶粒子の連続鎖としての構造をもつ。そのためコークスなどよりは高い反応開始温度となるが、熱重量測定の結果からはいずれの試料とも600℃付近から酸素との反応が速くなり、重量減少が急激に進むという結果が得られた。

熱力学的には、純炭素(単結晶炭素)は 968.6 K(965.5℃)において CO あるいは CO₂に変化することになるが、コークスの発火点のように 965.5℃より低い温度で酸化反応が進むのは下記に示すような活性状態の炭素の存在が原因である。その反応機構は以下に示されるような二つの酸化機構で表される。

$$2C^* + O2(g) \rightarrow 2C(O) \rightarrow 2CO(g)$$
 (4)
 $C^* + O_2(g) \rightarrow C(O_2) \rightarrow CO_2$ (5)

ここで、 C^* は活性点における炭素原子を、C(O)および $C(O_2)$ は O および O_2 が活性点の炭素原子に結合したものを表し、表面酸化物とよばれる。(山内、佐々、炭素、No.67、140-147(1971))

グラファイトが酸素と反応して酸化グラファイトが生成することによりグラファイト構造が壊れ、表面欠陥となる。 その酸化開始温度はおよそ 450°Cである。酸化速度は温度の上昇とともに加速度的に増加することは広く知られた知見であり、今回の実験結果もその範疇のものである。

CF の基質は黒鉛構造を基本としており、その破壊は本質的には脆性的挙動を示す。すなわち、その引張強度には顕著な欠陥依存性がある。この考え方により、欠陥の大きさを極限まで小さくすることが CF の高強度化の歴史であった。図 30 に示すとおり、ナノサイズの微小欠陥の制御により、初期の CF のおよそ 3 倍にまで強度の向上が可能になっている。逆説的に、表面に微小欠陥が導入されることで強度が著しく低下することを意味している。

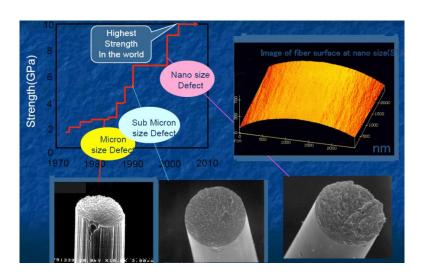


図 30 東レにおける欠陥制御による炭素繊維の強度の変遷

したがって、空気中加熱により今回用いた 4 種類の CF の引張強度が低下した原因は、CF 表面に存在する活性状態の炭素と空気中の酸素が結合して XPS の結果(図 25、26)から示されたように水酸基、カルボキシ基に変化し、更に酸化されることにより(4)式、(5)式に示したように一酸化炭素や二酸化炭素として脱離したことで図 27 に示したように CF 表面に窪みが生じ、グラファイト構造が破壊されて欠陥が導入され、脆化したことが要因と考えられる。

2.3.1.2 CF と樹脂との密着機構解明

2.3.1.2.1 実験試料

実験に使用する CF は「リサイクル CF の劣化機構解明」と同様に、SGL 製(CT50-44 255 E100)、三菱ケミカル製(パイロフィル TRW40 50L)、台湾プラスチック製(FORMOSA TC-35R)、東レ製レギュラートウ(T-700)の 4 種類とした。

2.3.1.2.2 実験方法

上記 CF のトウから約 3,000 本のストランドを切り離し、図 7 に示した加熱炉にて 450° C × 1h の熱処理を行った後、図 31 に示す装置にて電気化学的処理を行った。ストランドをプラスチック製ボビンに巻き付けて陽極とし、陰極にはチタン版を使用した。電解液には 0.1M 硫酸を用い、電圧=3V、電流=0.03A の条件で電気化学的処理を所定時間(5 分、10 分、30 分)行った。(上記試料調製、電気化学的処理は A 社にて実施)

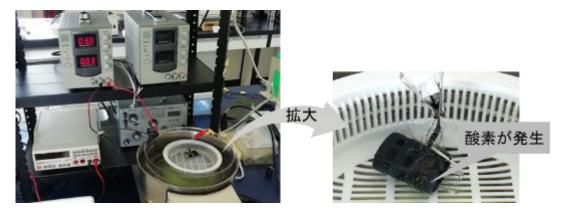


図 31 電気化学的処理装置

電気化学的処理後のストランドは乾燥器にて一昼夜乾燥し、熱硬化樹脂との密着性を評価するため、下記手順にて簡易的に CFRP 化した。

- 1. 書道用和紙とエポキシ樹脂(主剤: Araldite LY 3585、硬化剤: Aradur 3475)を用いてストランド両端にタブ付けする
- 2. ストランド部分に左記エポキシ樹脂を均一に塗布し、乾燥器にて 110°Cで 2 分間乾燥した後、乾燥器の電源を切り、庫内温度を約 3 時間かけて室温まで降下させ、試験片とした

同様に電気化学的処理後のストランドを用い、熱可塑性樹脂との密着性を評価するため下記手順にて簡易的に CFRTP 化した。

- 1. 熱処理槽の中に入れてあるスチール製プレート(90mm×220mm×20mm)の上に同じサイズのステンレス製プレート(厚さ 1mm)を置き、この上に無水マレイン酸変性 PP 樹脂(ダイセル製 MKP-1074①)1g を長方形状になるようにして置く
- 2. この上に同サイズのステンレス製プレートとスチール製プレートを置いて PP を挟み、200℃で 5 分間加熱 する
- 3. 熱処理槽からプレートを取り出し、プレス機にて成形圧力 4MPa で 10 秒間加圧した後、室温まで温度を下げると、シート厚が約 0.2mm の楕円状シート(面積 80cm²)が得られる
- 4. 各種処理した CF ストランド 3 本をこのシートに平行に並べる
- 5. 1~2 と同じ操作によりプレートでシートを挟み、200℃で 10 分間加熱する
- 6. プレートをプレス機により成形圧力 4MPa で 2 分間加圧し、室温までプレート温度を下げてから CF と PP 樹脂が密着した厚さ 0.1mm のシートを取り出す
- 7. このシートを、試験片寸法(100mm×10mm×0.1mm)に切り出し試験片とした

上記試験片を引張試験(八戸工業高等専門学校所有、島津オートグラフ社の油圧サーボ式精密万能試験機AG-25TB X/R250kN)にて引張強度を測定することで(N=3、引張速度=2mm/分)CF/樹脂間の密着性を評価した。

また、電気化学的処理後の CF に対し XPS (埼玉工業大学所有、アルバック・ファイ社 Quantum 2000)による分析を行った。測定には AIK α モノクロ X 線源を使用し、検出器と試験片の角度は標準的な 65° とし、広域スペクトルの測定時の Pass Energy は $89.45 \,\mathrm{eV}$ 、狭域の高分解能スペクトル測定時の Pass Energy は $35.75 \,\mathrm{eV}$ とした。また、広域スペクトル測定では $100 \,\mathrm{ms/step}$ 、 $0.1 \,\mathrm{eV/step}$ で $7 \,\mathrm{old}$ 回走査し、狭域の高分解スペクトル測定では、 $100 \,\mathrm{ms/step}$ 、 $0.05 \,\mathrm{old}$ $100 \,\mathrm{ms/step}$ で $100 \,\mathrm{ms/step}$ のの走査とした。

2.3.1.2.3 結果と考察

各種 CFRP の引張試験結果を図 32~36 に示す。また、図 37 に電気化学的処理した SGL 製 CF を用いた CFRTP の引張試験結果を示す。ここで、CFRTP 化による CF と無水マレイン酸変性 PP の密着性評価において、試験片作製が困難だったため、SGL 製 CF のみとなってしまった。

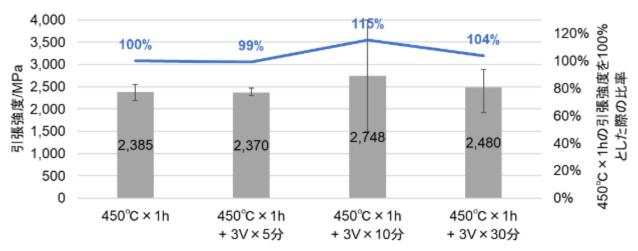


図 32 電気化学的処理した SGL 製 CF を用いた CFRP の引張強度

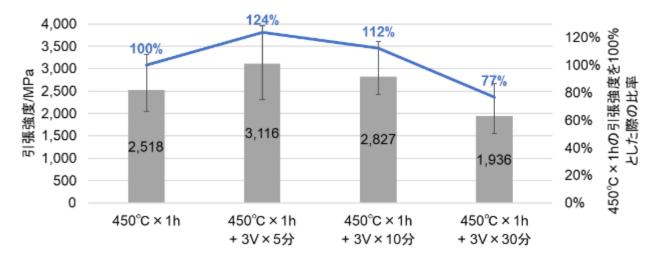


図 33 電気化学処理した三菱ケミカル製 CF を用いた CFRP の引張強度

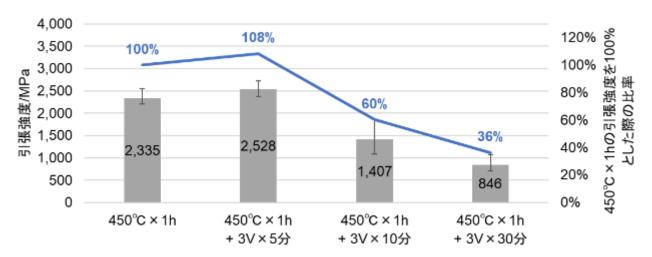


図 34 電気化学的処理した台湾プラスチック製 CF を用いた CFRP の引張強度

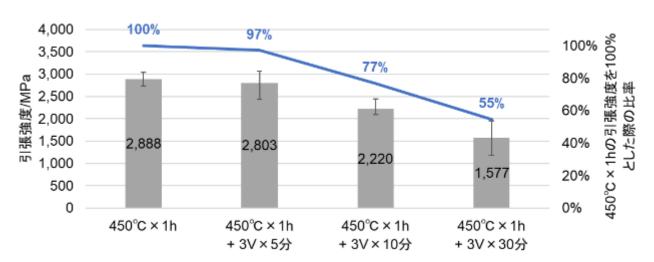


図 35 電気化学的処理した東レ T-700 を用いた CFRP の引張強度

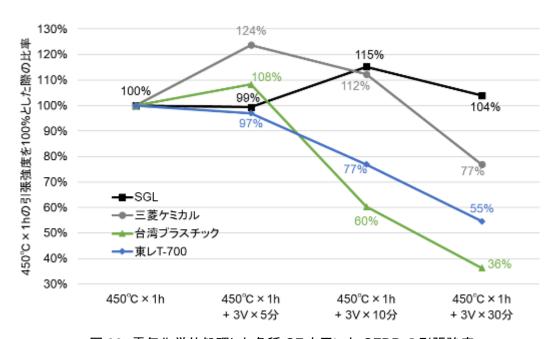


図 36 電気化学的処理した各種 CF を用いた CFRP の引張強度

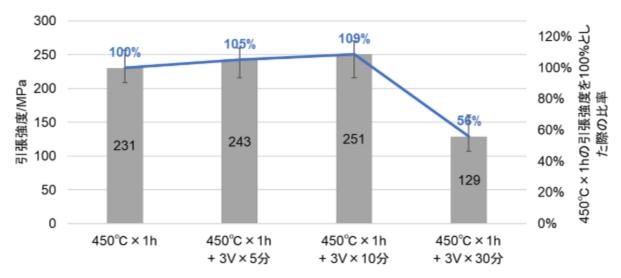


図 37 電気化学的処理した SGL 製 CF を用いた CFRTP の引張強度

いずれの CF も、電気化学的処理を 5 分もしくは 10 分行った試料において引張強度が極大になり、30 分行った試料は引張強度が低下する傾向が見られた。これは 5~10 分の処理では電気化学的処理による表面改質効果で CF/樹脂間の密着性が向上したため、引張強度も向上したものだと考えられる。一方、電気化学的処理時間が長くなるとインターカレーションによって CF が膨潤し、CF 自体の強度が低下することで CFRP/CFRTP の引張強度も低下してしまったと考えられる。

XPS ワイドスキャン測定により得られた表面原子比(%)を表 13~16 に示す。台湾プラスチック製 CF では Si が多く検出され、これは CF 製造時の融着・毛羽防止に使用されるシリコーンオイルに由来すると考えられる。また、酸素もその他 CF より多く検出されているが、Si と結合したシラノール基(Si-OH)が大部分だと考えられる。シラノール基が表面に多量に存在するため立体障害が発生し、CF 表面上のカルボキシ基や水酸基の接着への寄与を妨害している可能性があり、図 36 に示したように台湾プラスチック製のみ大幅に強度低下が起きていることと整合する。

表 13 XPS による電気化学的処理した SGL 製 CF 表面のワイドスキャン結果

処理条件	C1s	O1s	N1s	Si2p	others
450°C × 1h	88.9	8.3	1.7	0.7	Na0.3
450℃×1h+3V×5分	80.7	16.6	2.4	0.2	
450℃×1h+3V×10分	73.2	24.0	1.6	0	Ca1.1
450℃×1h+3V×30分	75.0	22.4	1.9	0	Ca0.6

表 14 XPS による電気化学的処理した三菱ケミカル製 CF 表面のワイドスキャン結果

処理条件	C1s	O1s	N1s	Si2p	others
450°C × 1h	89.0	7.6	2.5	0.8	Na0.1
450℃×1h+3V×5分	76.0	20.1	3.6	0.1	
450℃×1h+3V×10分	73.7	23.6	1.3	0.7	Ca0.4
450°C×1h+3V×30分	85.9	12.1	1.8	0.2	

表 15 XPS による電気化学的処理した台湾プラスチック製 CF 表面のワイドスキャン結果

処理条件	C1s	O1s	N1s	Si2p	others
450°C × 1h	57.2	30.2	3.0	9.2	Na0.4
450℃×1h+3V×5分	66.7	25.1	2.5	5.6	
450℃×1h+3V×10分	51.3	28.6	2.1	18.1	
450℃×1h+3V×30分	48.1	38.4	2.3	10.7	Ca0.5

表 16 XPS による電気化学的処理した東レ T-700 表面のワイドスキャン結果

処理条件	C1s	O1s	N1s	Si2p	others
450°C × 1h	82.5	12.5	2.2	1.8	
450℃×1h+3V×5分	79.9	15.8	1.8	2.6	
450℃×1h+3V×10分	73.8	22.2	1.8	0.8	Ca0.6
450℃×1h+3V×30分	74.2	21.8	2.2	1.3	Ca0.5

図 38 に XPS により得られた電気化学的処理後の SGL 製 CF 表面における C1s プロファイル分析結果を示す。電気化学的処理時間が増える程水酸基が微減する一方、カルボキシ基が増加している。

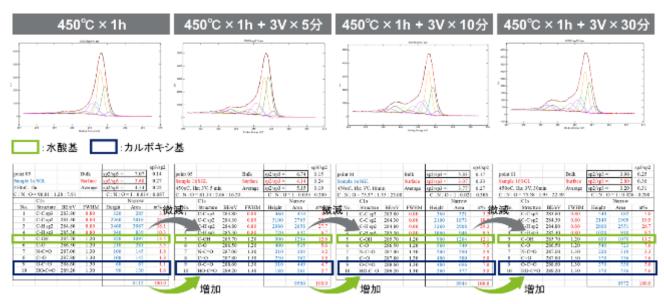


図 38 XPS により得られた電気化学的処理後の SGL 製 CF 表面における C1s プロファイル分析結果

表 17~18 および図 39~40 に各試料の C1s プロファイル分析によって得られた水酸基およびカルボキシ基の存在比率を示す。台湾プラスチックの水酸基は前述の通り、Si と結合しているものだと考えられるため、ここでの考察からは除外する。台湾プラスチック以外では電気化学的処理時間が増えるにつれて水酸基が減少する傾向が見られる。一方、カルボキシ基は電気化学的処理時間が増えるにつれて増加する傾向が見られるため、水酸基が酸化されてカルボキシ基に変化していると考えられる。

表 17 C1s プロファイル分析によって得られた 水酸基の存在比率

	水酸基(C-OH)/ at%						
<u></u> 処理条件	SGL 三菱ケミカル -		台湾 プラスチック	東レT-700			
450°C × 1h	13.5	13.2	12.0	14.0			
450°C×1h +3V×5分	12.6	11.6	17.3	10.5			
450°C×1h + 3V×10分	12.1	13.1	17.6	11.1			
450°C×1h +3V×30分	11.2	11.9	18.6	10.2			

表 18 C1s プロファイル分析によって得られた カルボキシ基の存在比率

	カルボキシ基(HO-C*=O + O-C*=O)/ at%						
処理条件	SGL	三菱ケミカル	台湾 プラスチック	東レT-700			
450°C × 1h	2.7	1.8	0.7	4.4			
450℃×1h +3V×5分	7.4	9.5	4.4	3.2			
450℃×1h + 3V×10分	10.8	9.8	8.5	8.8			
450℃×1h + 3V×30分	11.2	8.7	9.2	8.2			

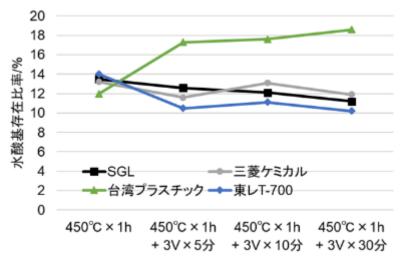


図 39 C1s プロファイル分析によって得られた水酸基の存在比率

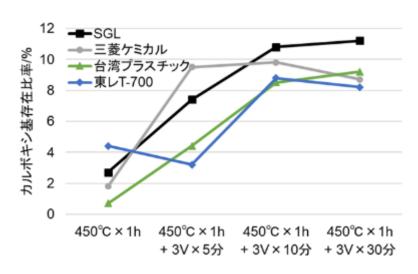


図 40 C1s プロファイル分析によって得られたカルボキシ基の存在比率

以上の結果より、CF/樹脂間の密着性と表面官能基の関係から CFRP/CFRTP の引張強度を考察する。CF/ 樹脂間の密着性にはそれぞれの表面特性が大きな影響を与える。その界面の密着性に寄与する要因として、

- (1)化学的相互作用(炭素繊維表面の官能基とマトリックス樹脂表面との分子間力、主に水素結合)
- (2)物理的相互作用(炭素繊維表面の官能基とマトリックス樹脂表面との Van der Waals カ)
- (3)アンカー効果(炭素繊維とマトリックス樹脂間の凹凸で密着)

が考えられる。

これらの要因の中で最も効果的なものは化学的な表面相互作用で、密着力を誘引するドライビングフォースは材料表面間の極性引力に基づく水素結合である。水素結合とは、OH や NH など電気陰性度の高い原子に共有結合した水素原子が、近傍の他の官能基の非共有電子対と非共有結合的に作る結合である。水(分子量18)は水素結合を有する代表的な化合物であり、その沸点は100℃である。一方、水素結合しないメタン(分子量16)の沸点はずっと低く、-162℃である。水素結合の強さは10~40 kJ/mol の間であり、ファンデルワールス力(1 kJ/mol 程度)よりは強いが、共有結合(500 kJ/mol 程度)よりは弱い。CF/樹脂界面で共有結合を形成することができれば理想的な接合面となるが、現在までそのような接合面をもった複合材料の報告例は見当たらない。これまでCF/樹脂間の密着性を向上させるために多くの検討がなされてきたが、その1つが材料の表面処理である。

密着性を向上するためには CF/樹脂間の界面で生じる水素結合の強さを知る必要がある。特に水酸基とカルボキシ基の水素は分子間力への影響が大きい。小川は半経験的な分子軌道計算法である MOPAC を用いて、表面水酸基と表面カルボキシ基の各元素の電荷の偏りを求めている(小川俊夫、「プラスチックの表面処理と接着」、p.12、共立出版(2016))。この偏りはそれぞれの元素の表面反応のしやすさを予測する尺度となる。 MOPAC を用いた計算より求めた水酸基およびカルボキシ基における電荷の偏りを図 41、42 に示す。

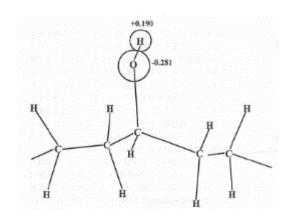


図 41 水酸基における各原子の電子の偏り

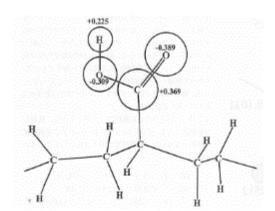


図 42 カルボキシ基における各原子の電子の偏り

水酸基やカルボキシ基の酸素は負に帯電しており、カルボキシ基の二重結合酸素の値の方が大きいことが分かる。一方、官能基末端の水素は正の値を示しており、カルボキシ基の水素(+0.225)の方が水酸基の水素(+0.190)よりも正の帯電の度合いが約1.2倍大きい。これは相手の表面に負の電荷の大きい部分があった場合、カルボキシ基の水素が強く引き付けられることを意味している。

また、瀬本らはグラファイト表面とエポキシ樹脂からなる接着モデルの構造について、量子化学計算プログラム CASTEP を用いて最適化した(瀬本ら、日本化学会講演予稿集、4B18(2013))。そして、CF/エポキシ樹脂間に作用する密着力を理論的に評価した。その結果、接着モデルの最適化構造から炭素繊維表面のヒドロキシ基やカルボキシ基がエポキシ樹脂のヒドロキシ基と水素結合を形成して安定化することを明らかにした。接着界面の結合エネルギーは水酸化された表面では 58.0kJ/mol、カルボキシル化されたものでは 80.2 kJ/mol であり、約1.4 倍となっている。両者の差は水素結合の数によるもので、より構造的自由度の高いカルボキシル基の方がより多くの水素結合を形成できるためだとしている。水酸基およびカルボキシ基の密着力を計算した結果を図 43 に示すが、カルボキシ基の方が密着力が高いことが分かる。

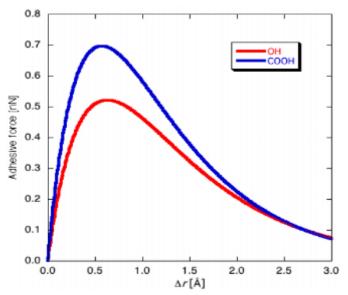
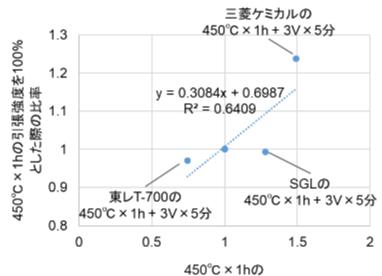


図 43 水酸基およびカルボキシ基の密着力の計算結果

以上のことより、CF/樹脂間の密着性を考える場合、水酸基とカルボキシ基が発現する密着性は異なり、それぞれの存在比率を単純に合算して引張強度との関係を考察するのではなく、寄与度合いによって重み付けをする必要がある。水酸基とカルボキシ基の存在比率を上記の小川が計算した電荷の偏りで重み付けした場合の CFRP の引張強度との関係を図 44 に、水酸基とカルボキシ基の存在比率を上記の瀬本らが計算した結合エネルギーで重み付けした場合を図 45 に示す。図 44 の横軸は、450℃×1h の「水酸基の存在比率×0.19 + カルボキシ基×0.225」を1とした際の比率、図 45 の横軸は、450℃×1h の「水酸基の存在比率×58.0 + カルボキシ基×80.2」を1とした際の比率とした。ここで、10 分以上電気化学的処理した試料はインターカレーションによって CF そのものの強度が落ちていると考えられ、引張強度と官能基が相関していないため除外した。加えて、台湾プラスチック製 CF については、前述の通り CF 表面の Si が樹脂との密着を阻害していると考えられ、水酸基およびカルボキシ基の存在比率と引張強度が相関しないため除外した。図 44 では R²=0.6409 つまり相関係数 R=0.80 となり、強い正の相関があることが分かり、同様に図 45 では R²=0.664 つまり相関係数 R=0.81 となり、強い正の相関があることが分かる。

よって、CF/樹脂間の密着性はCF表面の水酸基およびカルボキシ基によって発現し、特にカルボキシ基の寄与が大きいと考えられる。



「水酸基の存在比率×0.19 + カルボキシ基×0.225」 を1とした際の比率

図 44 水酸基とカルボキシ基の存在比率を電荷の偏りで 重み付けした場合の CFRP の引張強度との関係

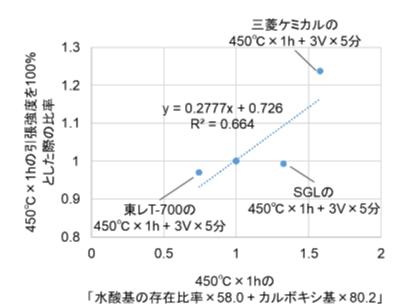


図 45 水酸基とカルボキシ基の存在比率を結合エネルギーで 重み付けした場合の CFRP の引張強度との関係

を1とした際の比率

2.3.2 アプリケーション検討

2.3.2.1 CFRP での検討

2.3.2.1.1 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図 46 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 CFRP 部品を三重樹脂にて突起部および端部を切断し、中央平板部のみを使用した。左記平板より 2 段階熱分解法および過熱水蒸気法にて取り出したリサイクル CF を不織布に加工したうえで、樹脂とのプレス成形により CFRP テストピースを作成して評価を行った。また、リサイクル CF との比較用として上記 CFRP 部品に使用されているバージン CF でも同様に CFRP テストピースを作成し、評価を行った。加えて、航空機部品を成形する際に排出される端材より上記同様にリサイクル CF を取り出し、CFRP テストピースを作成して評価を行った。

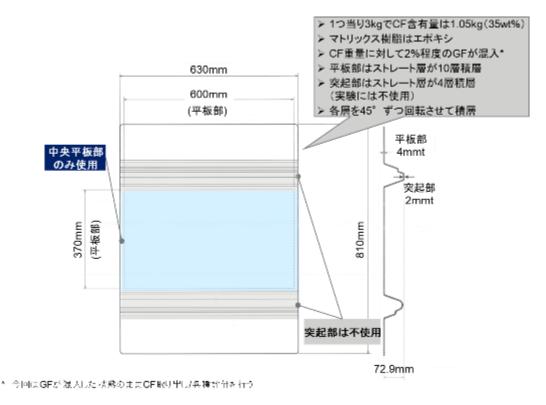


図 46 リサイクル源とした SGL 社製 CFRP 部品緒元

2.3.2.1.2 実験方法

①リサイクル CF の取り出し

2 段階熱分解法では、図 46 に示した 630mm×370mm の平板部をそのまま使用して B 社にて CF を取り出した。取り出したリサイクル CF(以下、2 段階熱分解法 rCF と記載)の外観を図 47 に示す。取り出し条件は、図 48 に示すように 2018 年度の実証実験で最もマイクロドロップレット試験におけるせん断応力が大きかった、つまり PP 樹脂との密着性が高かった条件である「①1 段階焼成品」と同様とした。具体的な焼成条件は表 19 に示し、使用した焼成炉の外観写真を図 49 に示す。

また、比較用として航空機部品を成形する際に排出される端材を同様の条件にて CF を取り出した。取り出したリサイクル CF(以下、航空機端材 rCF と記載)の外観を図 50 に示す。



図 47 2 段階熱分解法 rCF の外観写真

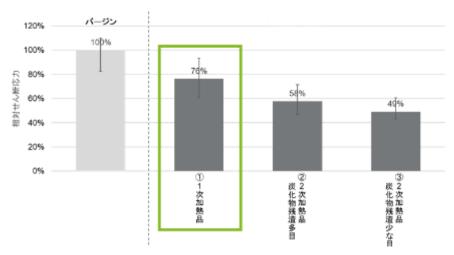


図 48 2018 年度の実証実験におけるマイクロドロップレット試験結果

表 19 2 段階熱分解法の CF 取り出しにおける焼成条件

No.	1段階目焼成 (大型炉実機)			2段階目焼成 (ネットキルン実機)		
INO.	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
①1段階焼成品				-	-	-
②2段階焼成品樹脂多目	約 500°C	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
③2段階焼成品樹脂少な目				400~ 600℃ (高め)	数時間*	

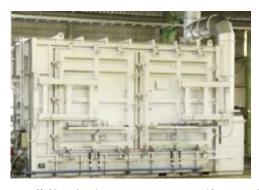


図 49 2 段階熱分解法の CF 取り出しに使用した焼成炉



図 50 航空機端材 rCF の外観写真

過熱水蒸気法では C 社所有の CF 取り出し装置の制約上、図 46 に示した 630mm×370mm の平板部をそのまま投入することが出来なかったため、三重樹脂にて 110mm x97mm x 4mmt に切断して実験に使用した。図 51 に 110mm x97mm x 4mmt のサイズに切断した平板の外観写真を示し、図 52 に取り出した CF(以下、過熱水蒸気法 rCF と記載)の外観写真を示す。

取り出し条件は、図 53 に示すように 2018 年度の実証実験で最もマイクロドロップレット試験におけるせん断応力が大きかった、つまり PP 樹脂との密着性が高かった条件である「①過熱水蒸気+添加ガス A+添加ガス B」と同様とした。具体的な焼成条件は表 20 に示す。また、使用した焼成炉の外観写真は非開示のため、工程概要を図 54 に示す。



図 51 110mm x100mm x 4mmt のサイズに切断した平板の外観写真



図 52 過熱水蒸気法にて取り出した CF

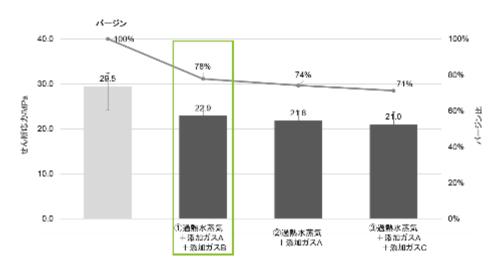


図 53 2018 年度の実証実験におけるマイクロドロップレット試験結果

表 20 過熱水蒸気法の CF 取り出しにおける焼成条件

		1次加熱		2次加熱			
	No.	加熱 温度	加熱 時間	加熱 雰囲気	加熱 温度	加熱 時間	加熱雰囲気
(①過熱水蒸気+添加ガスA +添加ガスB						過熱水蒸気+添加ガスA +添加ガスB
(②過熱水蒸気+添加ガスA	所定 温度	数時間	過熱 水蒸気 雰囲気	所定 温度	数時間	過熱水蒸気+添加ガスA
	③過熱水蒸気+添加ガスA +添加ガスC						過熱水蒸気+添加ガスA +添加ガスC

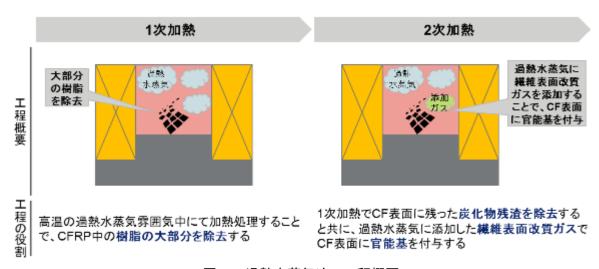


図 54 過熱水蒸気法の工程概要

②不織布作製

CFRP より取り出した 3 種類の CF を扶桑シルクにおいて図 55 に示す工程を経て不織布を作製した(目付= $300g/m^2$)。また、上記リサイクル CF に加え、比較用として当該 CFRP 部品に使用されている CF と同グレード

のバージン CF でも同様に不織布を作製した(計 4 種類の不織布を作製)。バージン CF は図 56 に示すように、ボビン巻のまま片側のみを切断し、長さが 200~600mm 程度の状態で不織布化した。

作製したロール状の不織布を、次工程のプレス成形の金型に収まるよう、17cm 角に切断した各種不織布の外観写真を図 57~60 に示す。



図 55 不織布化工程の概略図



図 56 切断後のバージン CF 外観



拡大



図 57 2 段階熱分解法 rCF で作製した不織布



拡大



図 58 過熱水蒸気法 rCF で作製した不織布



拡大



図 59 バージン CF で作製した不織布



拡大



図 60 航空機端材 rCF で作製した不織布

③プレス成形

17cm 角の不織布を DJK にて図 61 に示すようにエポキシ樹脂と共に 7 層積層した後、図 62 に示す減圧プレス機にて 115℃×15 分、プレス圧力=40MPa の条件でプレス成形した。プレス成形体の外観写真を図 63~66 に示す。

また、2 段階熱分解法 rCF と過熱水蒸気法 rCF については単独で 7 層積層するだけでなく、図 67 に示すようにバージン CF の不織布で挟むような積層パターンでも作製した(計 4 つの積層パターン)。 バージン CF と航空機端材 rCF については単独で 7 層積層するパターンでのみ作製し、プレス成形体は計 10 種類とした。

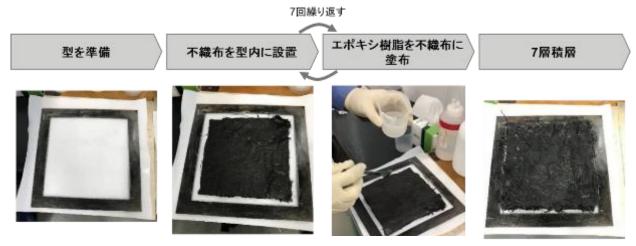
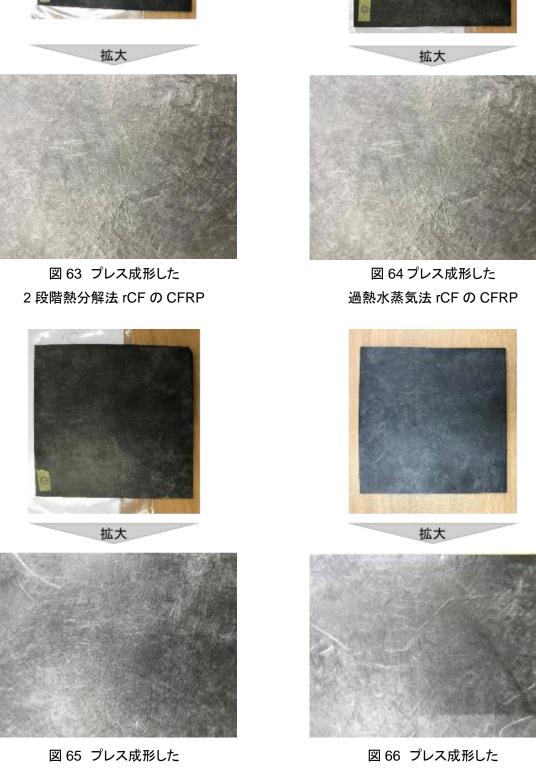


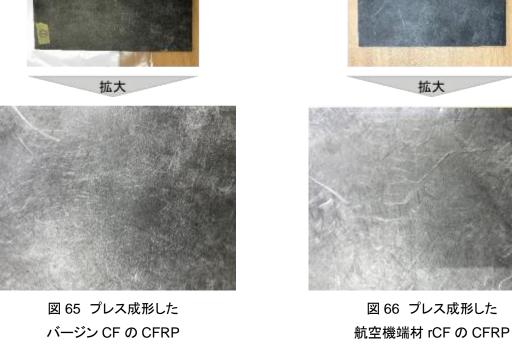
図 61 不織布の積層工程



図 62 減圧プレス機







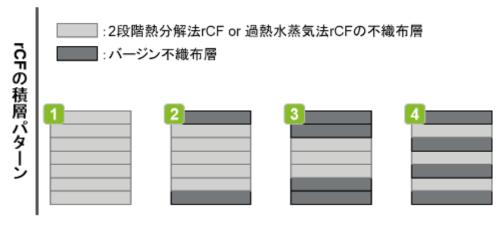


図 67 rCF の積層パターン

4引張試験

プレス成形体より切り出したダンベル試験片を用い、DJK 所有の引張試験機(インストロン社 万能材料試験機 5566型)にて引張試験を行った。試験方法は JIS K 7161-2 に準拠した。標線間距離=75mm、チャック間距離=115mm、N 数=5 で行い、引張強度および伸びの測定においては引張速度=5mm/min とした。ここで、引張強度、伸びはそれぞれ別の試験片を用いて測定した。試験環境は $23\pm1^{\circ}$ C、 $50\pm5^{\circ}$ RH とした。

⑤曲げ試験

プレス成形体より切り出した短冊状試験片を用い、DJK 所有のインストロン社の万能材料試験機 5582 型にて曲げ試験を行った。試験方法は JIS K 7171 に準拠した。支点間距離 =64mm、N 数 =5 で行い、試験速度 =2mm/min とした。試験環境は 23 ± 1 °C、 50 ± 5 %RH とした。

⑥シャルピー衝撃試験

プレス成形体より切り出した短冊状試験片を用い、DJK 所有の東洋精機製作所社のデジタル衝撃試験機 DG-UB 型にてシャルピー衝撃試験を行った。試験方法は JIS K 7111-1 に準拠した。支点間距離=62mm、公 称振り子エネルギー=0.5J、試験温度=23°C(RT)および-40°C、持ち上げ角度=150 度、N 数=10 で行った。

⑦CF 長分布測定

プレス成形体より切り出した短冊状試験片を、DJK 所有のモトヤマ社の高速昇温電気炉 SK-2030D-OP にて 窒素雰囲気中 550℃×50 分で加熱し、CF のみを取り出した。取り出した CF を DJK 所有の顕微鏡(ライカマイ クロシステムズ社 デジタルマイクロスコープ DVM2500+VZ700C)のステージに乗せ、無作為に 500 本の CF について繊維長を測定した。ここで、バージンについては繊維長が長かったため上記方法ではなく、方眼紙上に 取り出した CF を置き、繊維長を目視で測定する方法を採ったことから、0.5mm 刻みの測定となった。

8X線CT測定

図 68 に示すように、プレス成形体より切り出した 100mm×15mm サイズの短冊状試験片の端部および中央部において、30mm 角の視野で測定を行った。装置は B 社所有の GE Sensing & Inspection Technologies 社の phoenix v|tome|x m 240/180 を使用し、管電流=100mA、管電圧=120kV にて測定を行った。

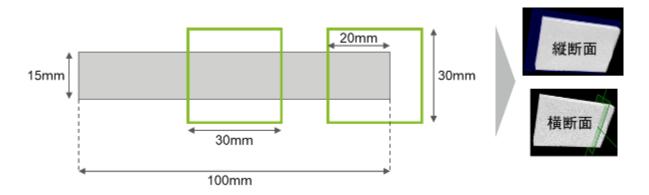


図 68 X線 CT の測定部位

2.3.2.2.3 結果と考察

各種リサイクル CF を用いた CFRP の引張試験結果を図 69~70 に示す。リサイクル CF のみを用いた試験 片(パターン①)の引張強度(バージンを 100%とした際の比率)は過熱水蒸気法 rCF で 70%、2 段階熱分解法 rCF で 57%とバージンとの差は大きく出た。一方、パターン②~④のようにバージン CF 層で挟むことにより大体 80~90%となり、差が少なくなることが分かった。

また、破断伸びについても引張強度とほぼ同様の傾向が出ており、リサイクル CF のみを用いた試験片(パターン①)の破断伸び(バージンを 100%とした際の比率)は過熱水蒸気法 rCF で 70%、2 段階熱分解法 rCF で 58%とバージンとの差は大きく出た。一方、パターン②~④のようにバージン CF 層で挟むことにより 90%程度まで向上し、差が少なくなることが分かった。

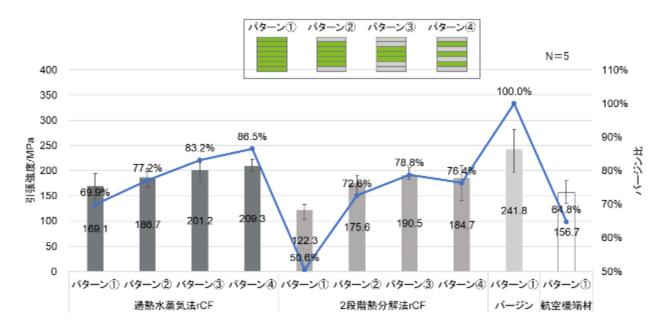


図 69 引張試験結果 引張強度

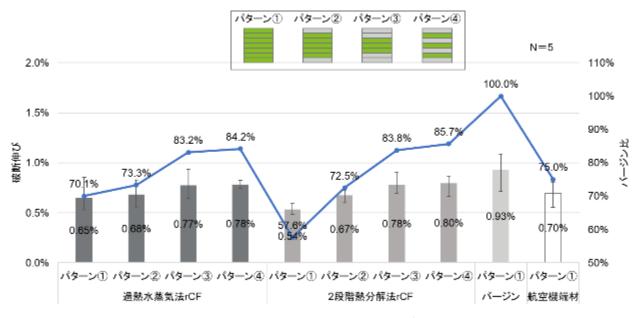


図 70 引張試験結果 破断伸び

曲げ試験結果を図 71~72 に示す。リサイクル CF のみを用いた試験片(パターン①)の曲げ強度(バージンを 100%とした際の比率)は過熱水蒸気法 rCF で 81%、2 段階熱分解法 rCF で 66%となった。しかしながら、表面の 1 層のみ(表裏で計 2 層)をバージン CF 層にしたパターン②ではほぼ 100%とバージン CF と同等の曲げ強度となり、パターン③、④とバージン CF 層が増えても強度は変化しなかった。

また、曲げひずみについても曲げ強度と同様の結果となっており、リサイクル CF のみを用いた試験片(パターン①)の曲げひずみ(バージンを 100%とした際の比率)は過熱水蒸気法 rCF、2 段階熱分解法 rCF ともに 75%程度で、パターン②以降はほぼ 100%となり、バージン CF と同等であった。

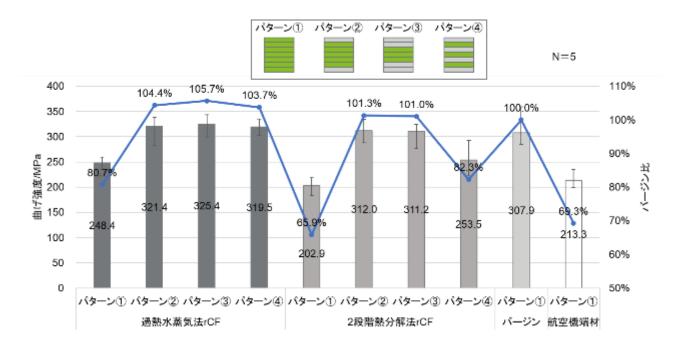


図 71 曲げ試験結果 曲げ強度

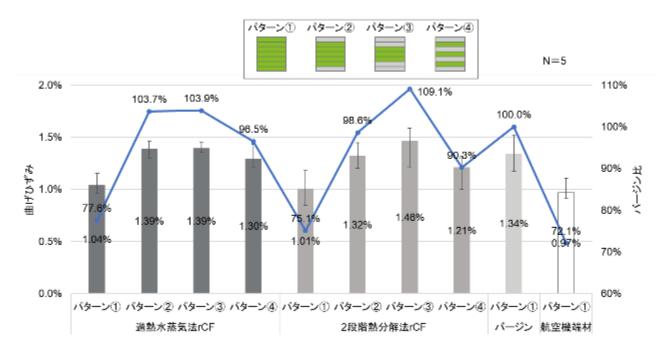


図 72 曲げ試験結果 曲げひずみ

シャルピー衝撃試験の結果を図 73~74 に示す。室温においても-40°Cにおいても、リサイクル CF のみを用いた試験片(パターン①)の曲げ強度(バージンを 100%とした際の比率)は過熱水蒸気法 rCF および 2 段階熱分解法 rCF ともにバラツキも鑑みるとバージンとほぼ変わらない結果となったと考えている。 バージン CF 層で挟んだパターン②~④についても有意差はないと考える。

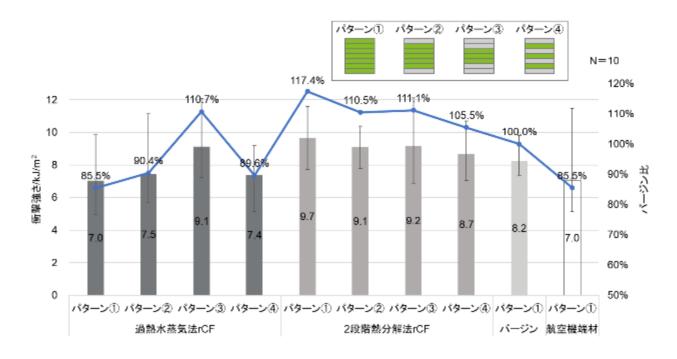


図 73 室温におけるシャルピー衝撃試験結果

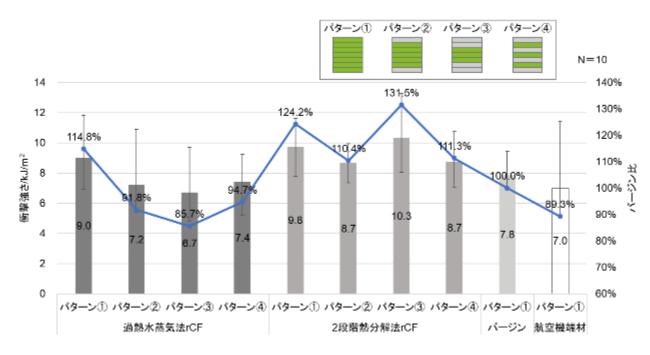


図 74 -40°Cにおけるシャルピー衝撃試験結果

図 75 に CF 長分布測定結果を示す。CFRP 中の平均繊維長は不織布化に使用した繊維長(過熱水蒸気法 rCF=最長 140mm、2 段階熱分解法 rCF=最長 630mm、バージン CF=最長 600mm、航空機端材=最長 500mm 程度)と比べると非常に短くなっており、プレス成形時に折損した可能性が考えられる。また、両者に相 関はなく、例えば 2 段階熱分解法 rCF におけるパターン①と、平均繊維長が長かったバージン CF 層が半分以上を占めるパターン④で有意差がないことから、今回の測定値は"たまたま"で、各試料の特性を代表しているとは言えない可能性も考えられる。

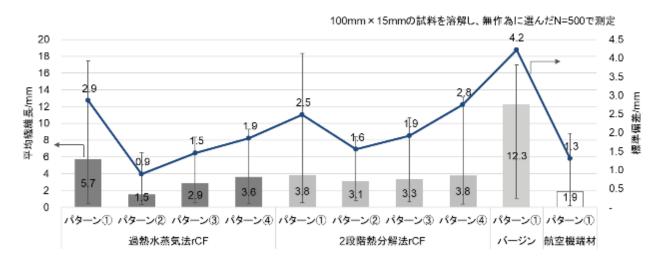


図 75 CF 長分布測定結果

図 76 に平均繊維長と引張強度の関係を、図 77 に平均繊維長と曲げ強度の関係をそれぞれ示す。両者とも相関は弱く、平均繊維長から強度を説明するのは難しいと考えている。

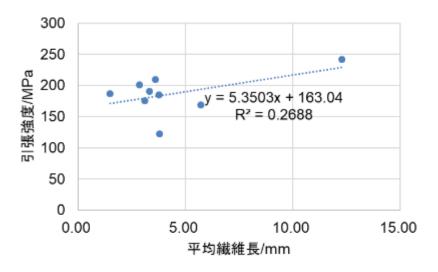


図 76 平均繊維長と引張強度の関係

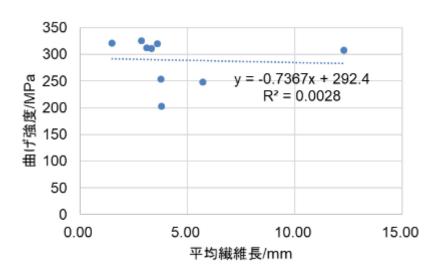


図 77 平均繊維長と曲げ強度の関係

図 78~79 に過熱水蒸気法 rCF および 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果まとめを示す。色の薄いコントラストの部分が CF で濃いコントラストの部分が樹脂を表しており、黒もしくは白飛びしている部分はボイドを表している。いずれの試料も非常にボイドが多く、CF 分布にも偏りが見られ、試料間に有意差はなかった。また、一部試料には CF 層間に隙間が存在していたが、明らかに層同士が分離しているようなことはなかった。

図 80~95 に過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果詳細を、図 96~111 に 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果詳細を、図 112~115 にバージン CF を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果詳細を、図 116~119 に航空機端材を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果詳細を示す。

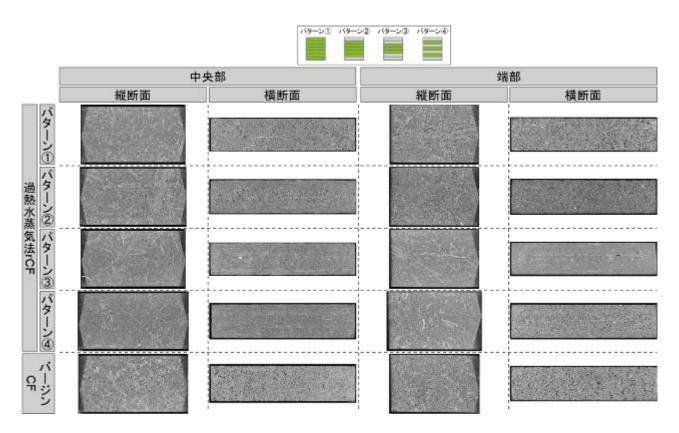


図 78 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果まとめ

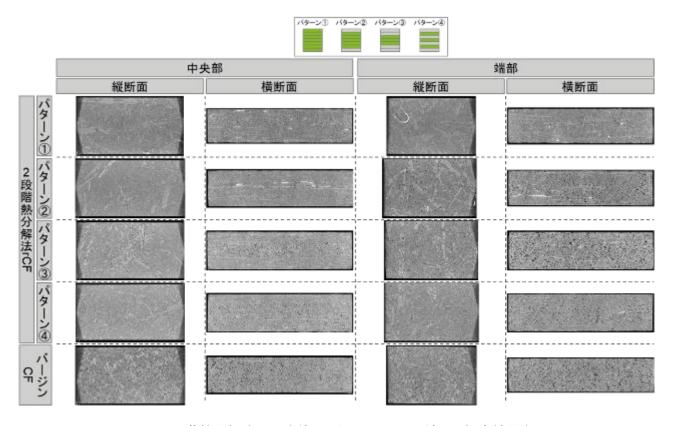


図 79 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP の X線 CT 観察結果まとめ

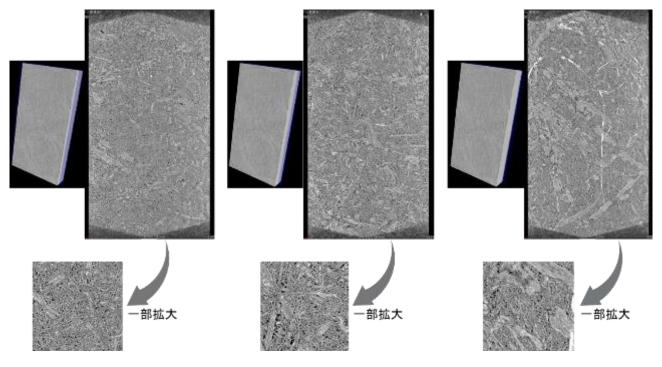


図 80 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン①)の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

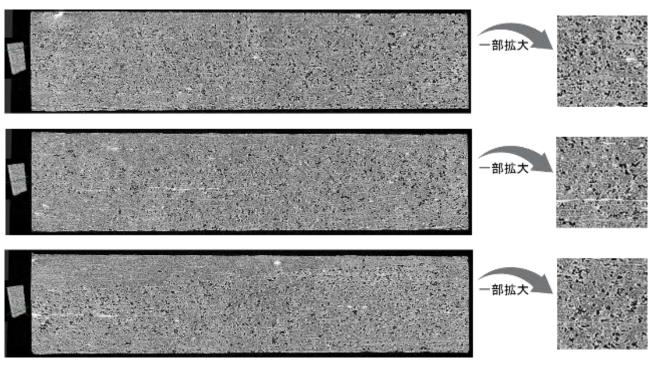


図 81 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン①)の X線 CT 観察結果中央部 横断面

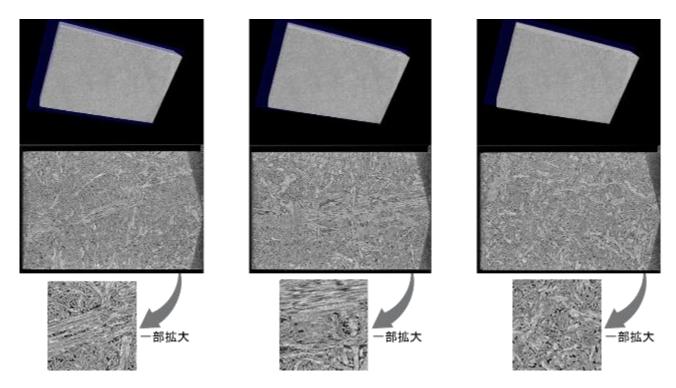


図 82 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン①) の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

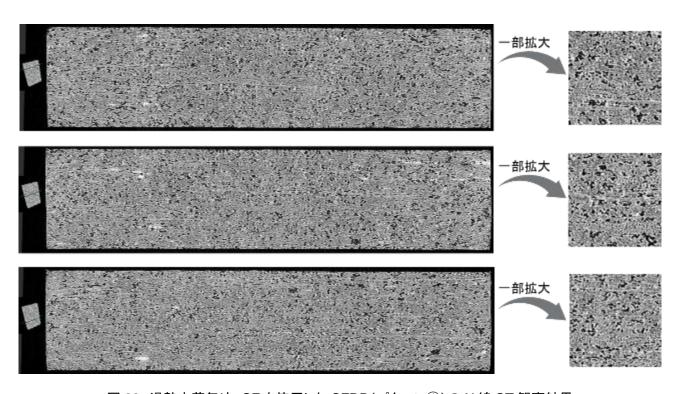


図 83 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン①)の X線 CT 観察結果 端部 横断面

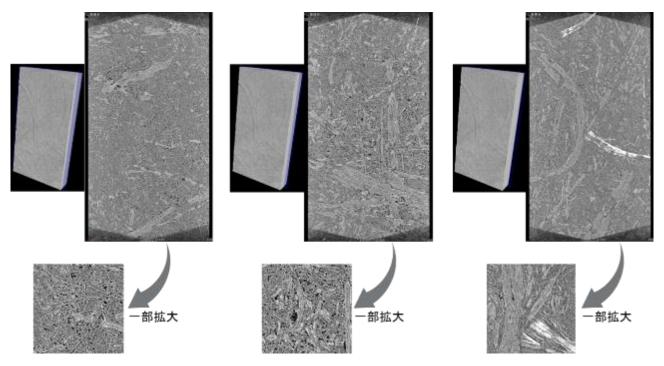


図 84 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン②)の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

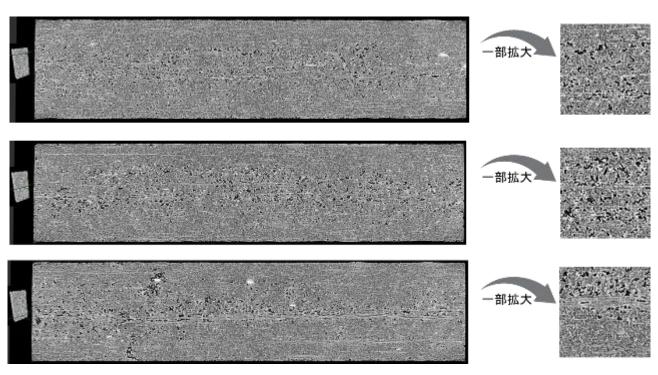


図 85 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン②)の X線 CT 観察結果 中央部 横断面

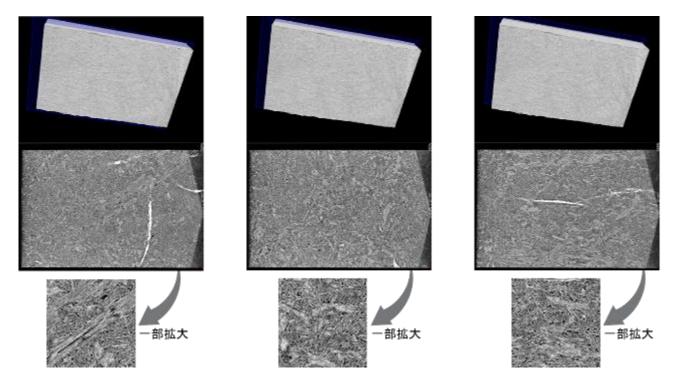


図 86 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン②)の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

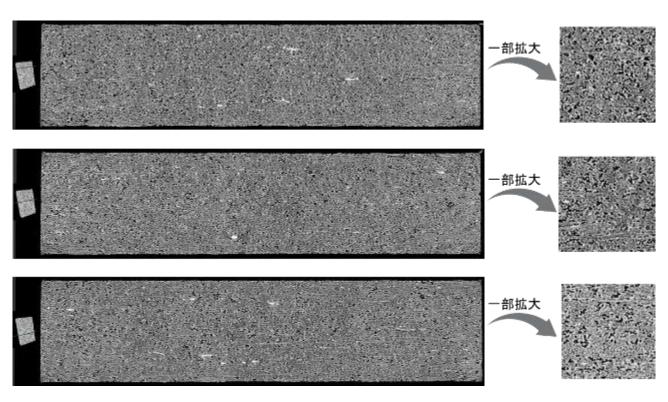


図 87 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン②)の X線 CT 観察結果 端部 横断面

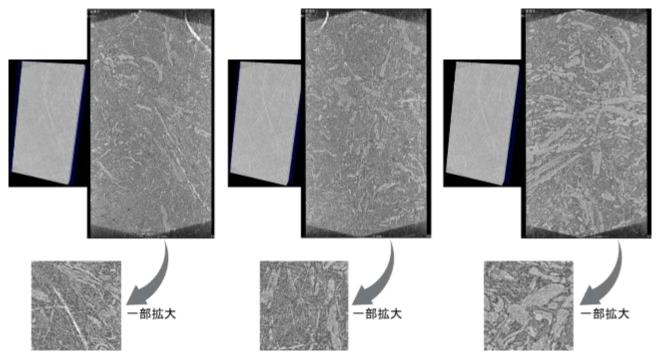


図 88 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン③)の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

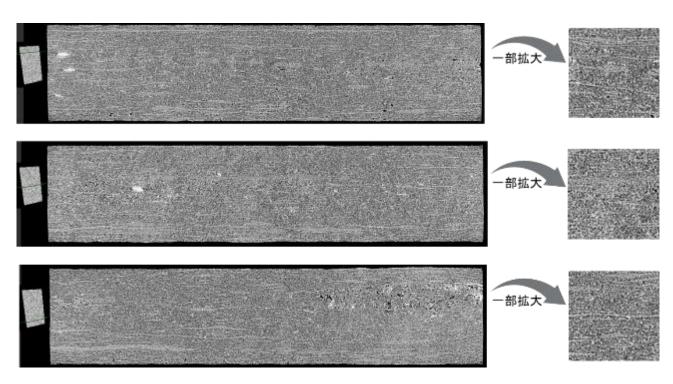


図 89 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン③)の X線 CT 観察結果 中央部 横断面

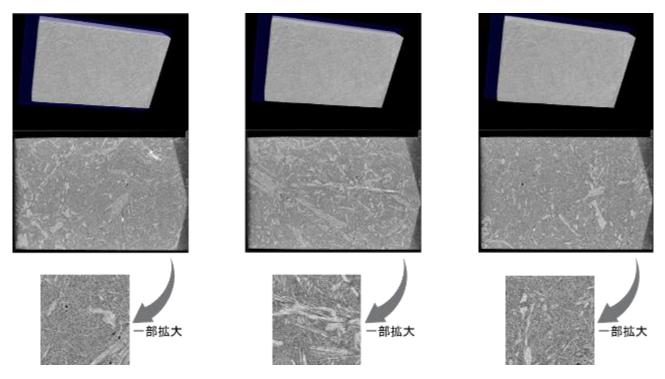


図 90 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン③)の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

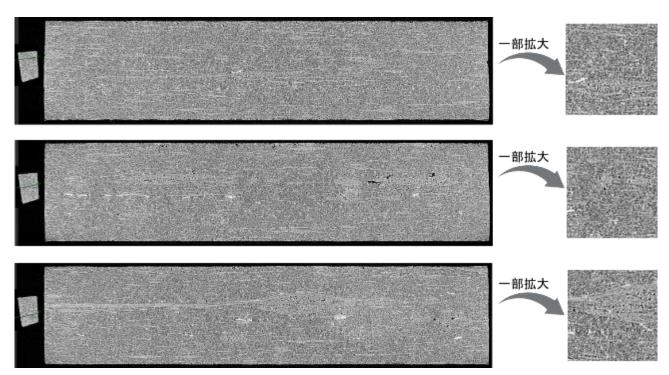


図 91 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン③)の X線 CT 観察結果 端部 横断面

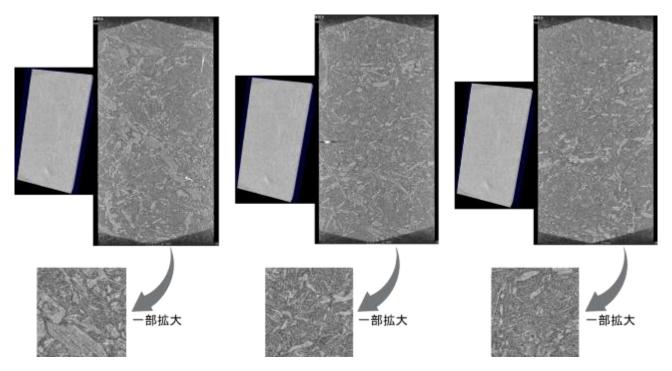


図 92 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン④)の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

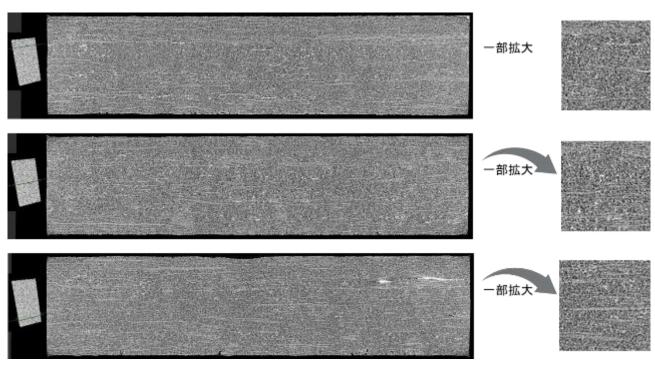


図 93 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン④)の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

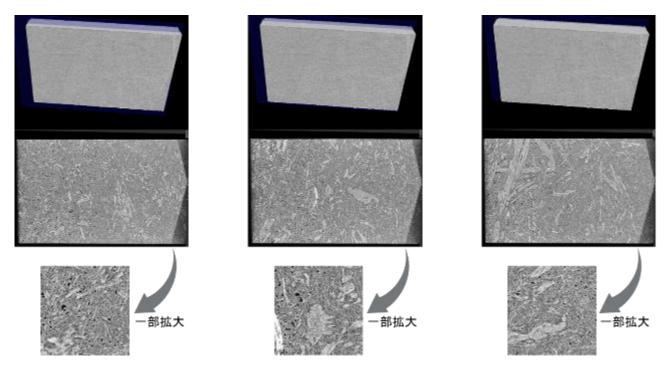


図 94 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン④)の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

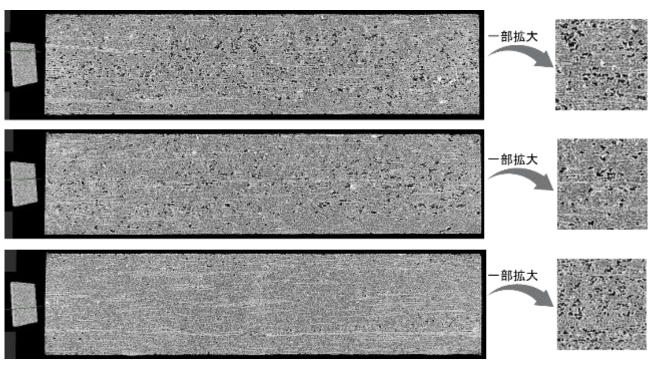


図 95 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRP(パターン④)の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

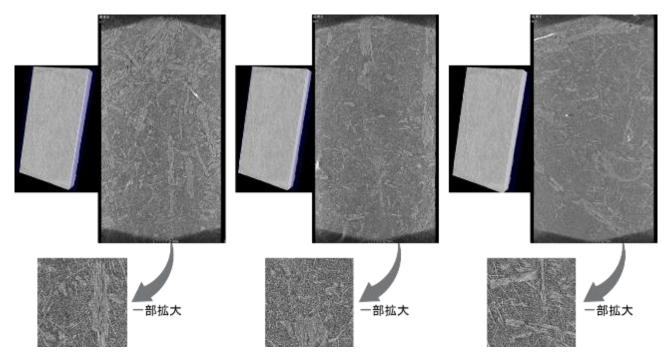


図 96 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン①)の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

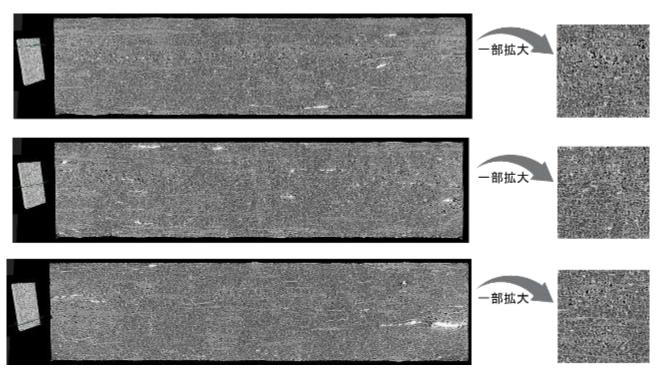


図 97 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン①) の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

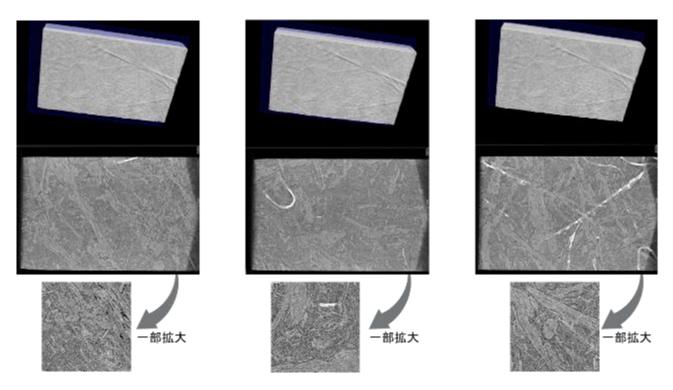


図 98 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン①) の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

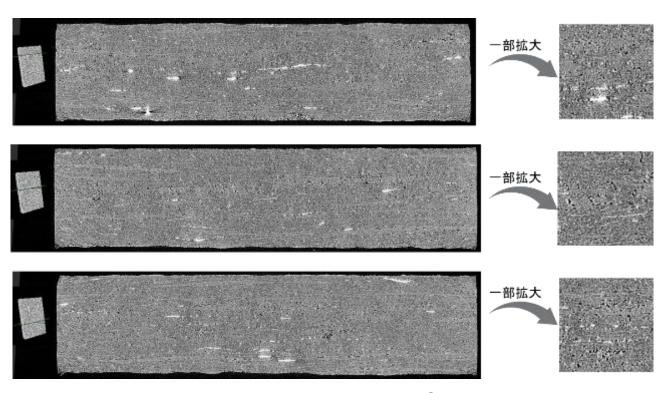


図 99 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン①) の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

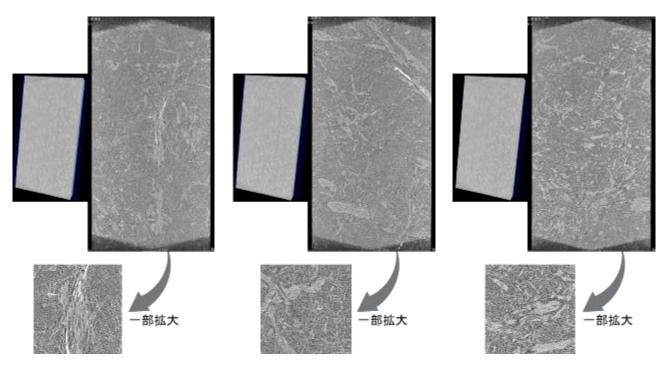


図 100 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン②)の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

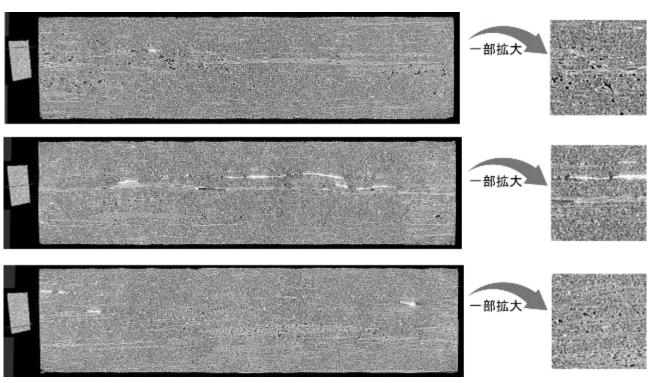


図 101 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン②)の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

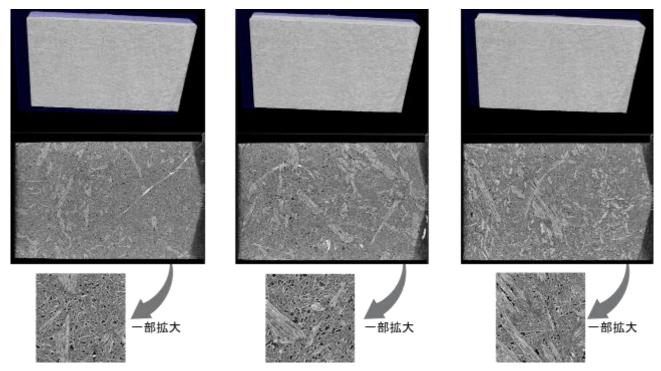


図 102 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン②)の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

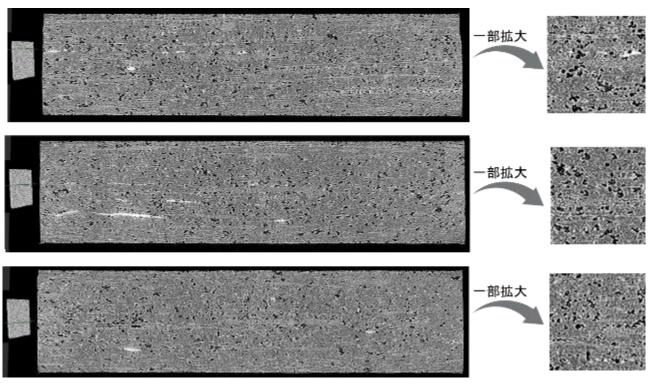


図 103 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン②)の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

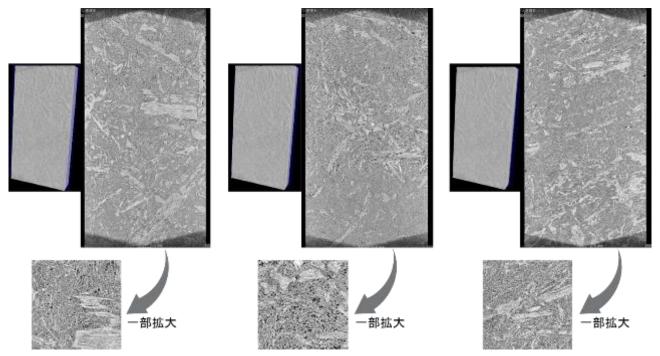


図 104 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン③)の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

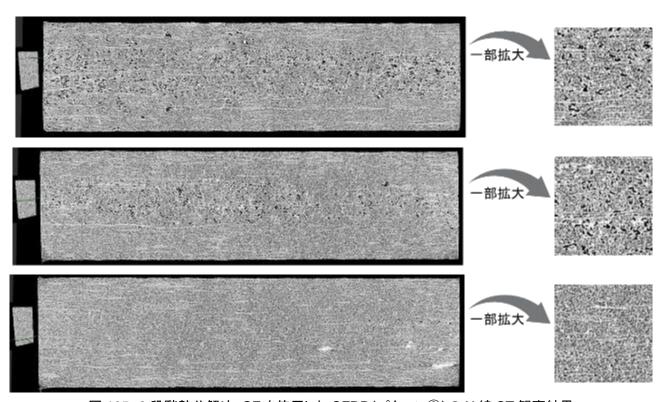


図 105 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン③)の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

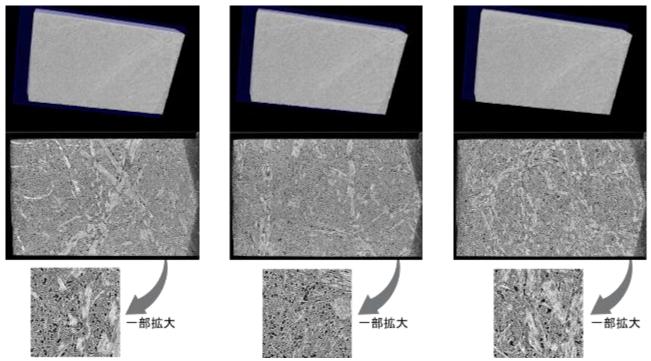


図 106 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン③)の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

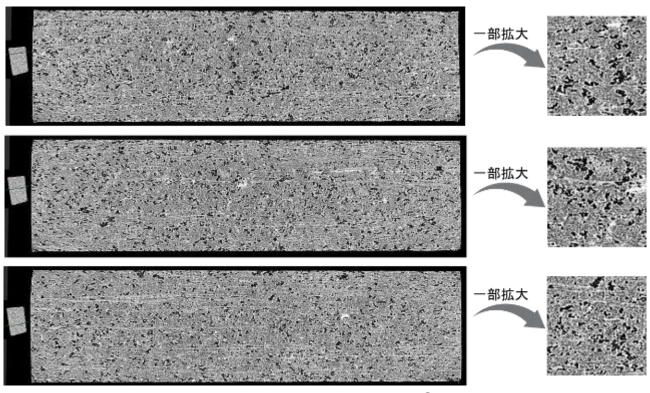


図 107 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン③)の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

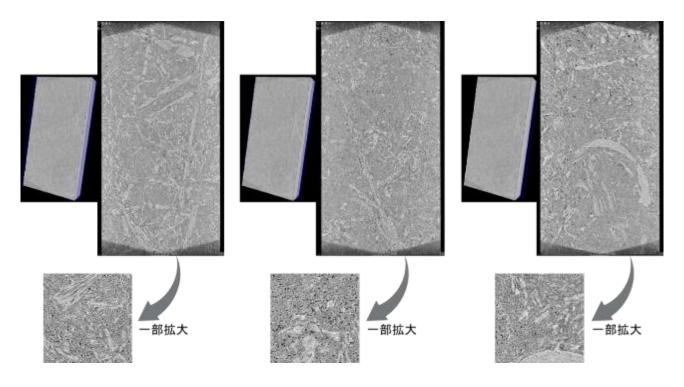


図 108 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン④)の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

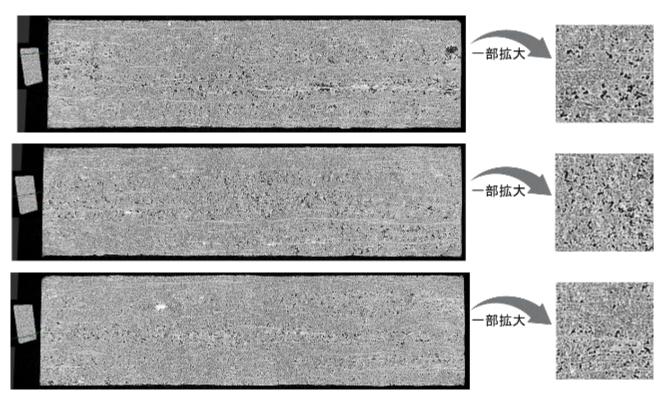


図 109 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン④)の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

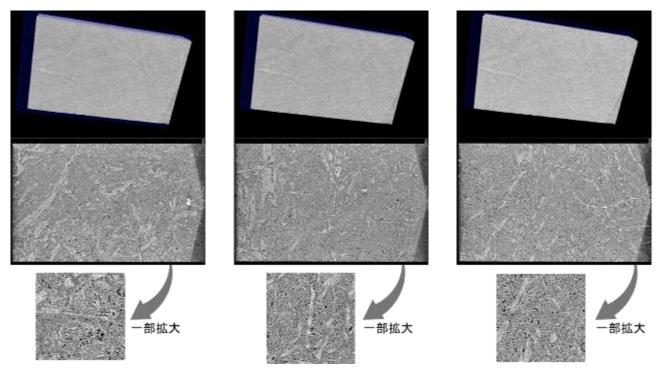


図 110 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン④)の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

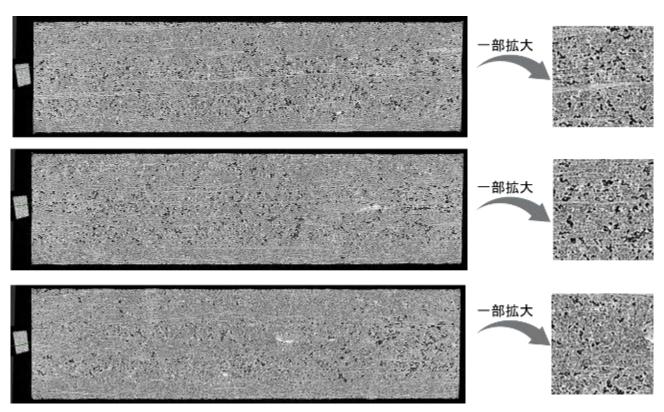


図 111 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRP(パターン④)の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

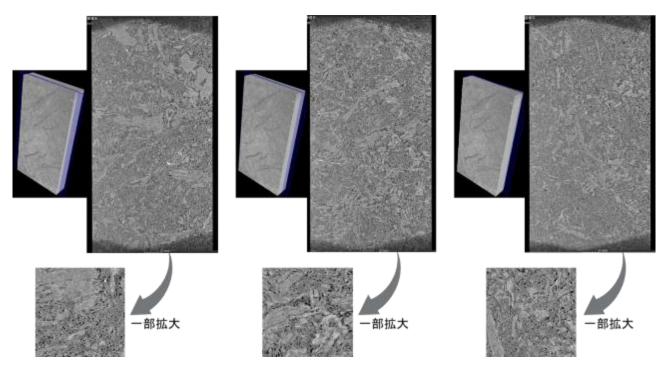


図 112 バージン CF を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

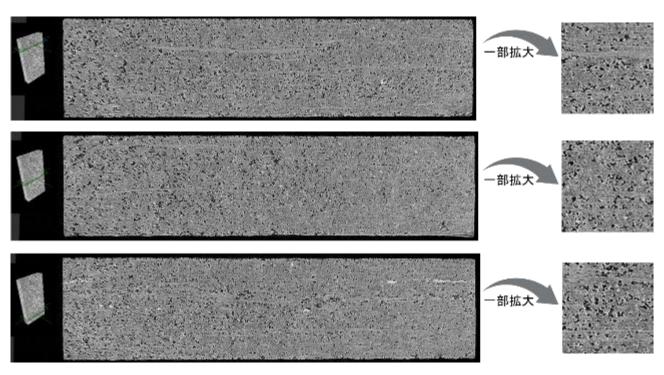


図 113 バージン CF を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

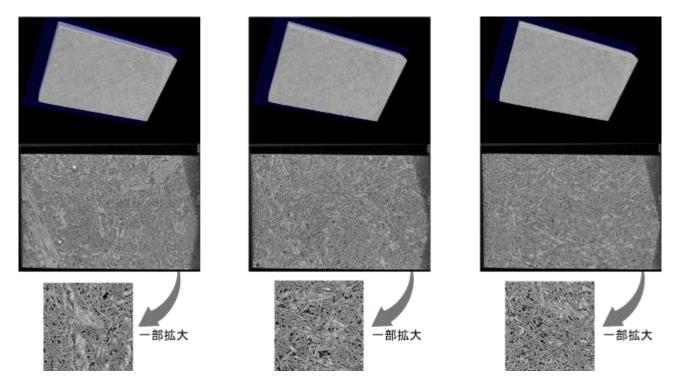


図 114 バージン CF を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

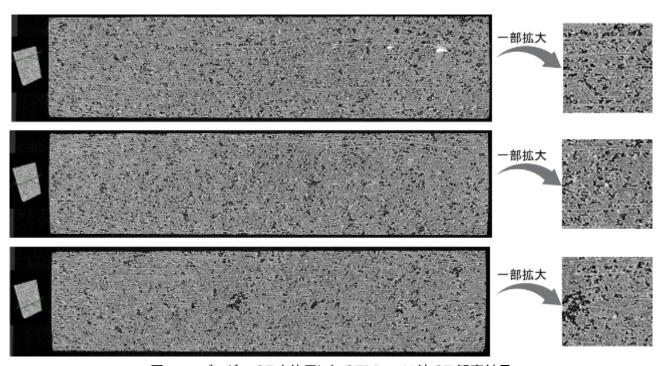


図 115 バージン CF を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

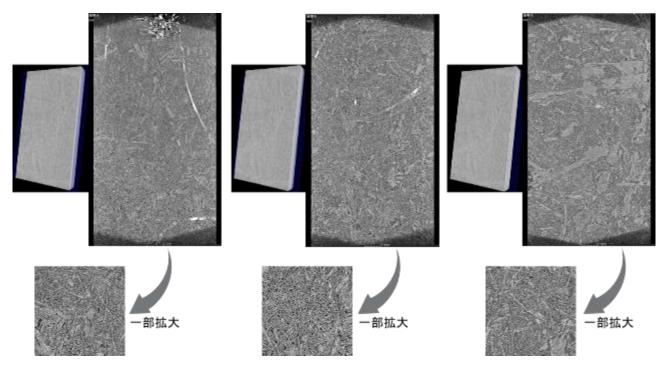


図 116 航空機端材を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

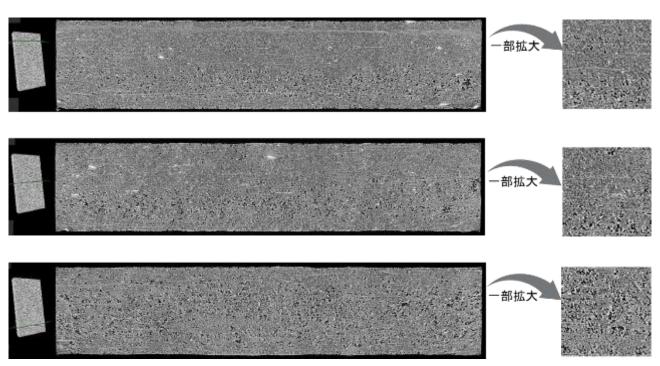


図 117 航空機端材を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

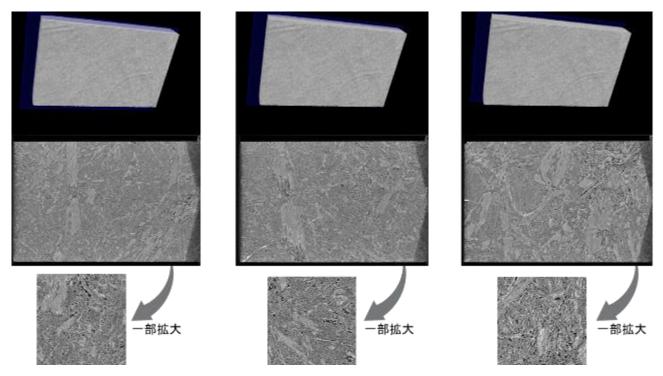


図 118 航空機端材を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

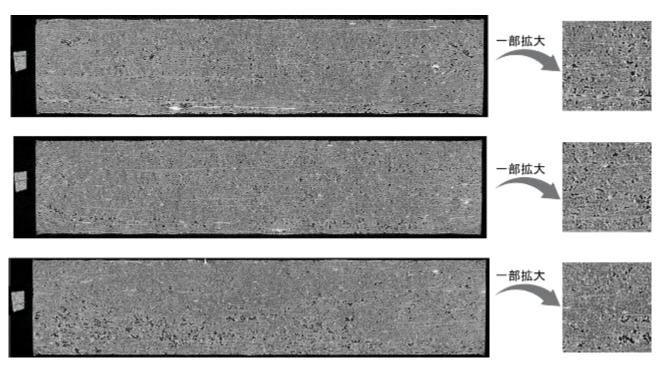


図 119 航空機端材を使用した CFRP の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

上記結果を総合すると、リサイクル CF を不織布化した後、プレス成形した CFRP においては、積層パターン③が最も良い特性となった。しかしながら、コストダウンの観点からは若干特性が落ちる部分を受け入れ可能な用途であれば、よりバージン CF 層の少ないパターン②も選択肢になり得ると考えられる。また、取り出し技術については、今回の実験内容では過熱水蒸気法と2段階熱分解法とで有意差は表れなかった。

2.3.2.2 CFRTP での検討

2.3.2.2.1 実験試料

CFRPでの検討と同様に、リサイクル源として図 46 に示した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 CFRP 部品を三重樹脂にて突起部および端部を切断し、中央平板部から 25mm 角の平板に切り出して使用した。左記平板より 2 段階熱分解法および過熱水蒸気法にて取り出したリサイクル CF を無水マレイン酸変性 PP 樹脂と共に混練・押出成形することでペレットを作製した。当該ペレットから射出成形にて CFRTP テストピースを作製して評価を行った。また、リサイクル CF との比較用として上記 CFRP 部品に使用されているバージン CF でも同様に CFRTP テストピースを作製し、評価を行った。加えて、航空機部品を成形する際に排出される端材を 25mm 角に切断した後、上記同様にリサイクル CF を取り出し、CFRTP テストピースを作製して評価を行った。

2.3.2.2.2 実験方法

①リサイクル CF の取り出し

2 段階熱分解法では、図 46 に示した 630mm×370mm の平板部を三重樹脂において 25mm 角に切断した 平板を使用し、B 社にて CF を取り出した。取り出したリサイクル CF(以下、2 段階熱分解法 rCF と記載)の外 観を図 120 に示す。取り出し条件は CFRP での検討と同様とした。

また、比較用として航空機部品を成形する際に排出される端材より、同様の条件にて CF を取り出した。取り出したリサイクル CF(以下、航空機端材と記載)の外観を図 121 に示す。

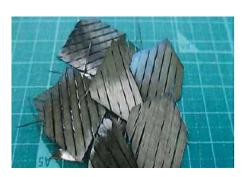


図 120 25mm 角の CFRP から 2 段階熱分解法にて取り出した CF



図 121 航空機端材から取り出した CF

過熱水蒸気法においても、図 46 に示した 630mm×370mm の平板部を三重樹脂にて 25mm 角に切断した 平板より、C 社にて CFRP での検討と同様の条件でリサイクル CF を取り出した。図 122 に取り出した CF(以下、過熱水蒸気法 rCF と記載)の外観写真を示す。



図 122 25mm 角の CFRP から過熱水蒸気法にて取り出した CF

②混練・押出成形によるペレット化

CFRP より取り出した 3 種類の CF と無水マレイン酸変性 PP 樹脂を DJK において 2 軸押出機 (ベルストルフ社 ZE40A-1、 ϕ 42、L/D=38) により混練・押出成形し、ペレット (CF の Vf=20%)を作成した。上記リサイクル CF に加え、比較用として当該 CFRP 部品に使用されている CF と同グレードのバージン CF を 25mm 長に切断したものでも同様にペレットを作成した。25mm 長に切断したバージン CF の外観写真を図 123 に示す。



図 123 25mm 長に切断したバージン CF

ペレット加工工程の外観を図 124 に示す。CF は自動供給が困難であったため、ベントより手投入で供給を行った。ストランドの冷却は水噴射+空冷にて行った。

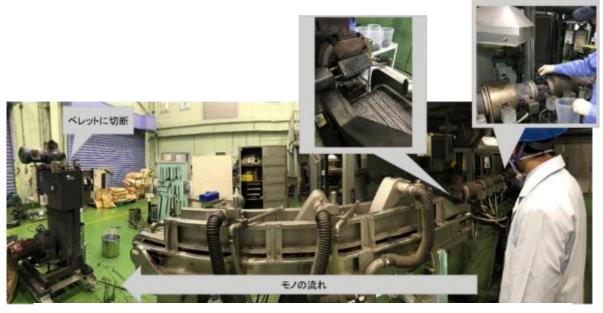


図 124 ペレット加工工程

過熱水蒸気法 rCF は解繊が進んでおり、CF 同士が絡まり合って供給が不安定であった。それに伴い、押出成形されたストランドが波打つ脈動が多く、ストランド切れが頻繁に発生した。バージン CF は一部解繊していたため、CF 同士が絡まり合って若干供給が不安定になる場面があったが、ストランドの脈動やストランド切れは過熱水蒸気法より少なかった。2 段階熱分解法 rCF および航空機端材は解繊が少なく、CF 同士のまとまりが良かったため安定的に供給でき、脈動やストランド切れは少なかった。

③射出成形による CFRTP 試験片作製

得られたペレットを用いて DJK にて射出成形機(日精樹脂工業社 NEX140)により試験片を作成した。表 21 に射出成形の各種条件を示す。ここで、PP/CF①は過熱水蒸気法 rCF、PP/CF②はバージン CF、PP/CF③は 2 段階熱分解法 rCF、PP/CF④は航空機端材を表している。(射出成形については見学不可だったため、工程写真は無し)

試料名		PP/CF①	PP/CF②	PP/CF③	PP/CF④
予備乾燥条件		80 °C×6 h			
成形温度(前部)(℃)		200	200	200	200
金型温度(℃)	固定侧	42. 1	42. 6	43.0	43.2
	可動側	41.6	41. 9	42.2	42.6
溶融樹脂温度 (℃)*1		209. 2	209. 6	210. 1	209.8
射出圧力	(MPa)	22	23	24	23
射出速度V _L (mm/s) ^{※2}		157	157	157	157
射出時間	(s)	2. 99	2. 99	2. 99	2. 99
保圧	(MPa)	15	15	15	15
保圧時間	(s) ³⁸³	17. 01	17. 01	17. 01	17.01
冷却時間	(s) ^{#4}	32. 01	32. 01	32. 01	32.01
サイクル時間(s)		43~44	43~44	43~44	43~44
成形品質量 (g)		31.5	31. 6	31.6	31.8
試験片形状		JIS K 7139 多目的試験片 タイプA1 t4 mm			
作製数		40 本	40 本	40 本	40 本

表 21 射出成形の条件

※1 参考値とする。

※2 V₁: 臨界断面積を通過する溶融樹脂の平均速度

$$V_1 = \frac{V_M}{t \cdot Ac \cdot n} (mm/s) = 15.7Vs$$

Vu : 成形容量(mm3) = (D/2)2 · π · Vs · t

t :射出時間(s)

Ac: 臨界断面積(mm²) = 試験片平行部の断面積(10 mm×4 mm)

n : 金型内キャビティ数 = 2

Vs:スクリュ前進速度(mm/s) = IS/t

D : スクリュ径 = 40 mm

IS:射出ストローク(mm)

= (計量停止位置 + サックバック距離)からV-P切換位置までの距離

※3 (保圧時間) = (射出保圧時間) - (射出時間)

※4 (冷却時間) = (保圧時間) + (装置設定冷却時間)

射出成形にて作製した各種試験片の外観写真を図 125~128 に示す。



図 125 2 段階熱分解法 rCF から作製した試験片



図 126 過熱水蒸気法 rCF から作製した試験片



図 127 バージン CF から作製した試験片



図 128 航空機端材から作製した試験片以上

4引張試験

射出成形にて作製したダンベル試験片を用い、DJK 所有の引張試験機(インストロン社 万能材料試験機5566型)にて引張試験を行った。試験方法は JIS K 7161-2 に準拠した。標線間距離 =75mm、チャック間距離 =115mm、N 数 =5 で行い、引張強度および伸びの測定においては引張速度 =5mm/min、弾性率測定においては引張速度 =1mm/min とした。ここで、引張強度、伸び、弾性率はそれぞれ別の試験片を用いて測定した。試験環境は $23\pm1^{\circ}$ C、 $50\pm5^{\circ}$ RH とした。

⑤曲げ試験

DJK 所有のインストロン社の万能材料試験機 5582 型にて曲げ試験を行った。試験方法は JIS K 7171 に準拠した。支点間距離=64mm、N 数=5 で行い、試験速度=2mm/min とした。試験環境は $23\pm1^{\circ}$ C、 $50\pm5^{\circ}$ RH とした。

⑥シャルピー衝撃試験

DJK 所有の東洋精機製作所社のデジタル衝撃試験機 DG-UB 型にてシャルピー衝撃試験を行った。試験方法は JIS K 7111-1 に準拠した。支点間距離=62mm、公称振り子エネルギー=0.5J、試験温度=23°C (RT) および-40°C、持ち上げ角度=150 度、N 数=10 で行った。

⑦CF 長分布測定

射出成形にて作製した試験片のゲート部、平行部、エンド部からそれぞれ 20mm 程度を切り出し、DJK 所有のモトヤマ社の高速昇温電気炉 SK-2030D-OP にて窒素雰囲気中 550°C×50 分で加熱し、CF のみを取り出した。取り出した CF を DJK 所有の顕微鏡(ライカマイクロシステムズ社 デジタルマイクロスコープ DVM2500+VZ700C)のステージに乗せ、無作為に 500 本の CF について繊維長を測定した。

8X線CT測定

図 129 に示すように、射出成形で作製したダンベル試験片の端部および中央部において、30mm 角の視野で測定を行った。装置は B 社所有の GE Sensing & Inspection Technologies 社の phoenix v|tome|x m 240/180 を使用し、管電流=100mA、管電圧=120kV にて測定を行った。

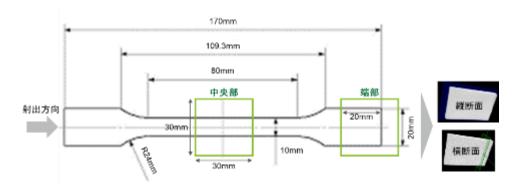


図 129 X線 CT での測定部位

2.3.2.2.3 結果と考察

各種リサイクル CF を用いた CFRTP の引張試験結果を図 130~131 に示す。リサイクル CF を用いた試験 片の引張強度はバージン CF の 90%以上で、特に 2 段階熱分解法については 98.6%とほぼ同等となった。また、破断伸びについてはリサイクル CF を用いた試験片の方が 10~20%程高い値となった。

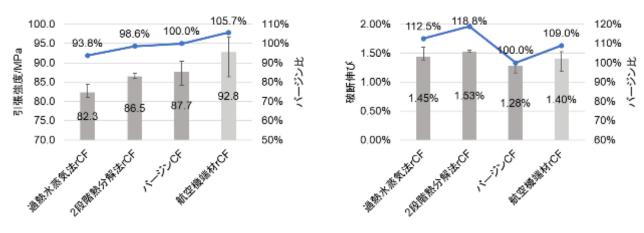
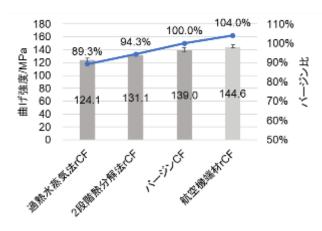


図 130 引張試験結果 引張強度

図 131 引張試験結果 破断伸び

曲げ試験結果を図 132~133 に示す。リサイクル CF を用いた試験片の曲げ強度はバージン CF の 90%程度であった。また、曲げひずみについてはリサイクル CF とバージン CF で有意差はなかった。



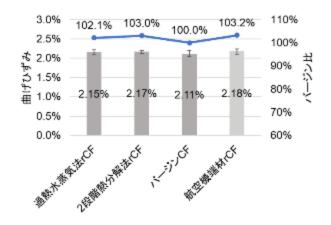
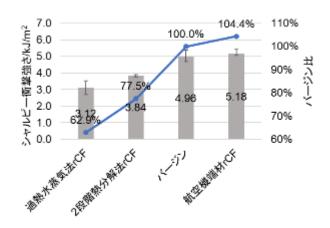


図 132 曲げ試験結果 曲げ強度

図 133 曲げ試験結果 曲げひずみ

シャルピー衝撃試験の結果を図 134~135 に示す。室温(23°C)におけるシャルピー衝撃強さにおいては、リサイクル CF を用いた試験片はバージン CF を用いた試験片の 80%程度となった。また、-40°Cにおいては更に低下し、過熱水蒸気法においては 62.9%、2 段階熱分解法においては 77.5%となった。破断面観察をしていないため確たることは言えないが、リサイクル CF においては樹脂との密着性不足による「すっぽ抜け」が起こっている可能性が考えられる。図 131 に示したように、引張試験における破断伸びもリサイクル CF を用いた試験片の方が大きかったことからも CF/樹脂間の密着性不足が疑われる。



7.0 110% ツャラルー権
禁御かんJ/m³ 100.0% 6.0 96.4% 100% 5.0 84.6 90% 4.0 78.9% 6.586.34 3.0 5.56 80% 5.18 2.0 70% 1.0 0.0 28 Miles of Market 60% M. M. M. M. M. L. L. C. F. WIE BUILDING TO ,-,-;j)⁰¢

図 134 室温におけるシャルピー衝撃試験結

図 135 -40℃におけるシャルピー衝撃試験結果

図 136 に CF 長分布測定結果を示す。いずれも平均繊維長は 250 µm 程度と特に有意差は認められず、標準偏差についても有意差は認められなかった。したがって、引張強度や曲げ強度、シャルピー衝撃強さに差が出たのは繊維長とは無関係な可能性が高いと考えている。

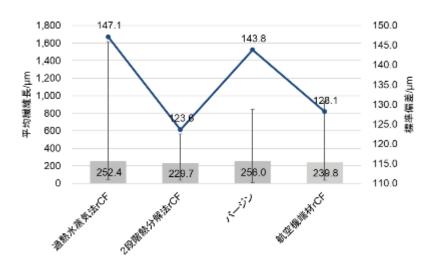


図 136 CF 長分布測定結果

図 137 に各試料の X 線 CT 観察結果まとめを示す。色の薄いコントラストの部分が CF で濃いコントラストの部分が樹脂を表しており、黒もしくは白飛びしている部分はボイドを表している。中央部を見ると、いずれの試料も試料中心部にボイドが存在したが、バージン CF は少なめだったことから、バージン CF は樹脂との密着性が高いことが示唆される。また、端部縦断面を見ると、成形時の原料の流れの影響で金型壁面から少し内側に入った領域に逆コの字型にボイドが存在することが分かる。

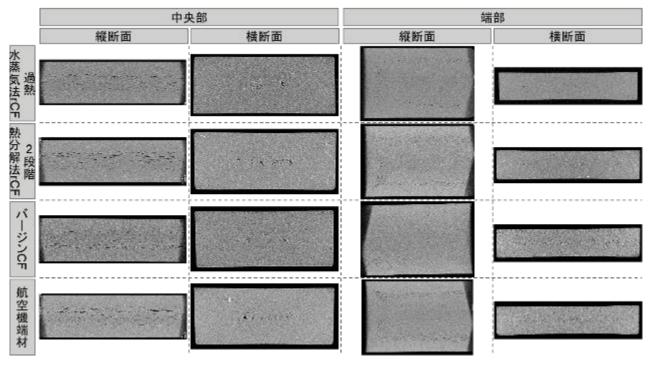


図 137 CF 長分布測定結果

図 138~141 に過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果詳細を、図 142~145 に 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果詳細を、図 146~149 にバージン CF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果詳細を、図 150~153 に航空機端材を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果詳細を示す。

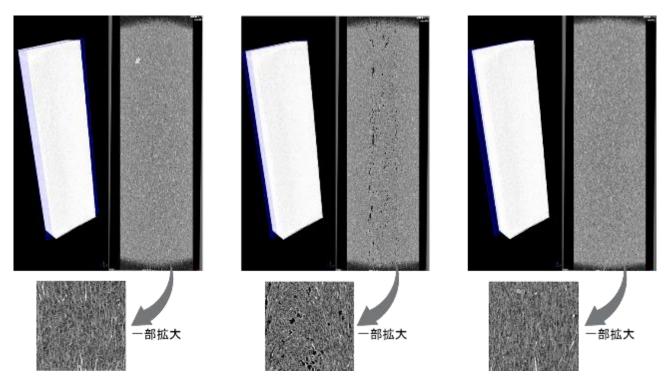


図 138 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

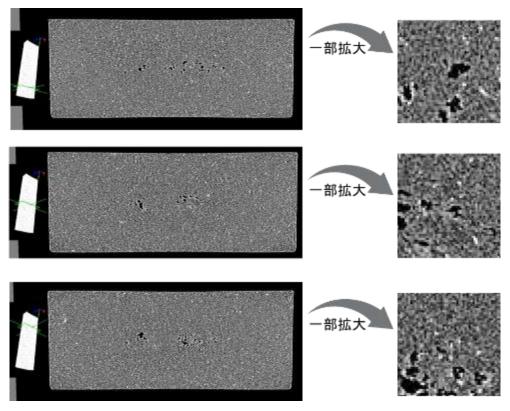


図 139 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

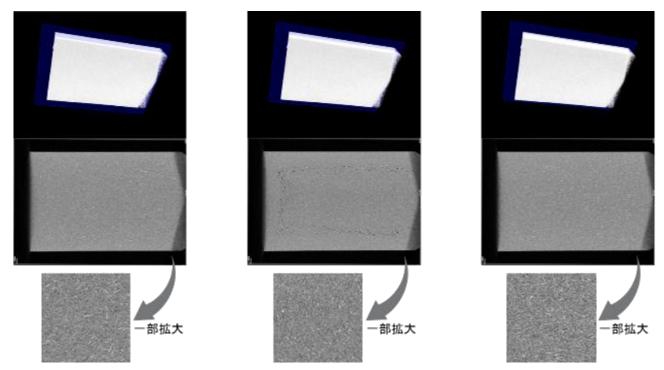


図 140 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

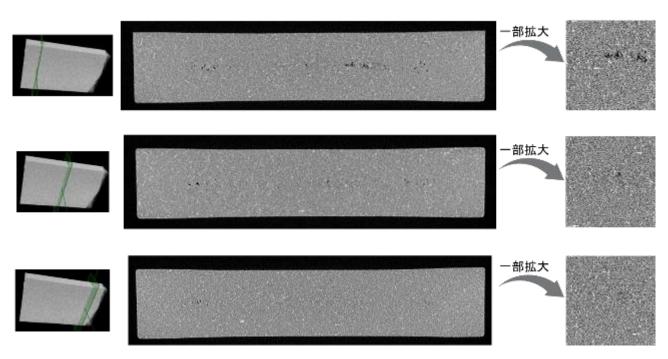


図 141 過熱水蒸気法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

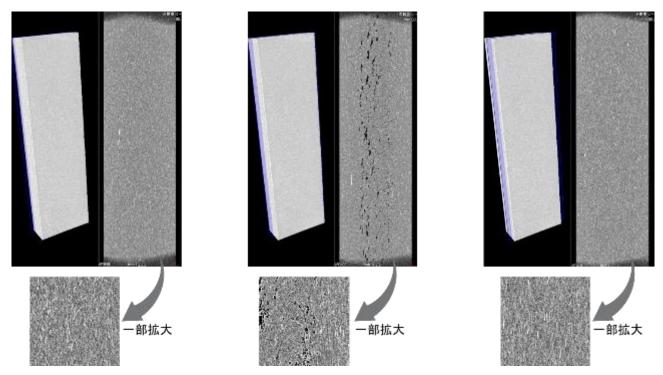


図 142 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

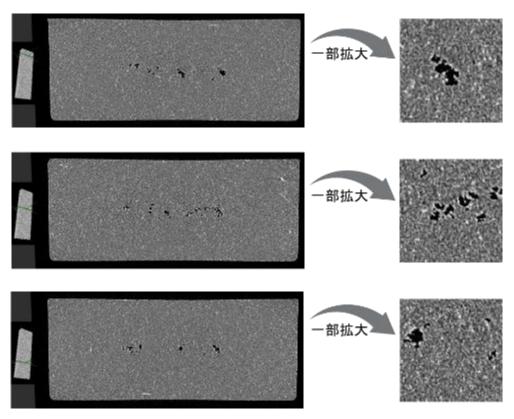


図 143 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

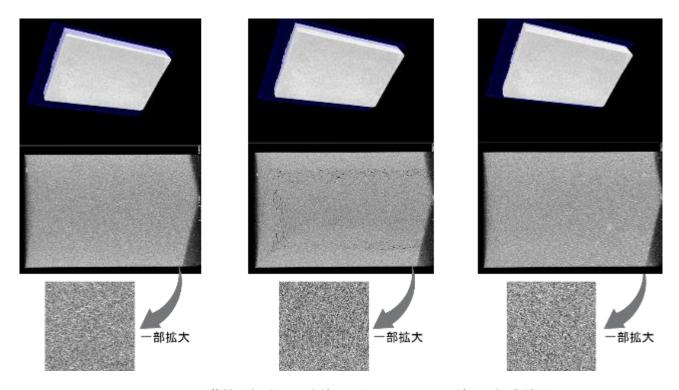


図 144 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

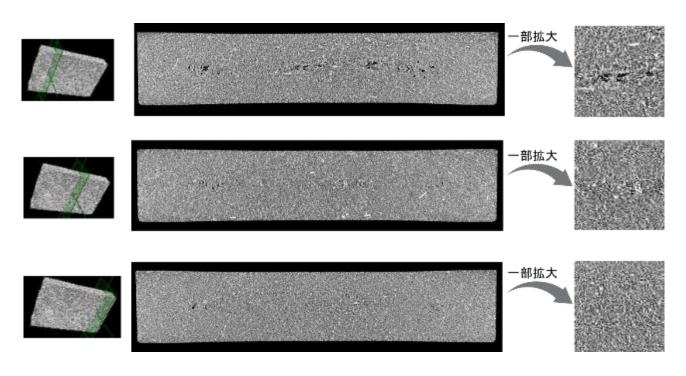


図 145 2 段階熱分解法 rCF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

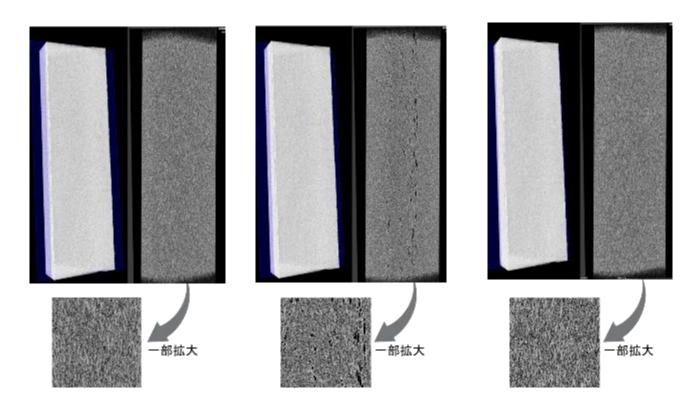


図 146 バージン CF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

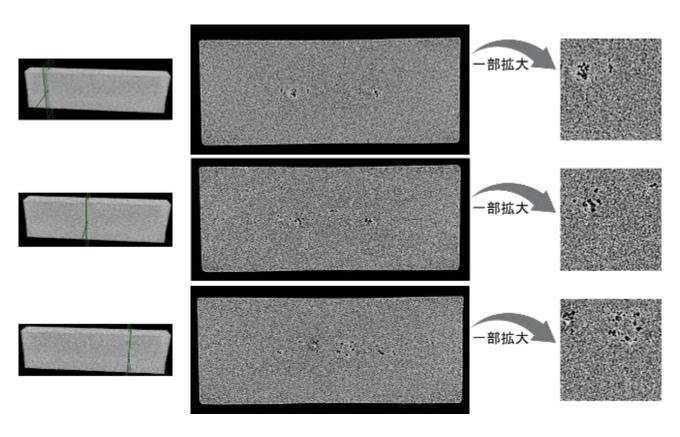


図 147 バージン CF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

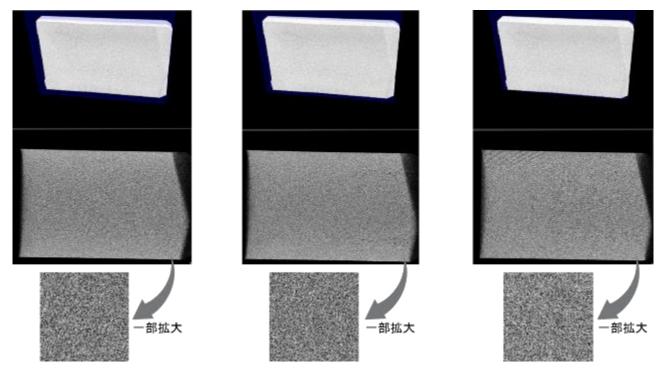


図 148 バージン CF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

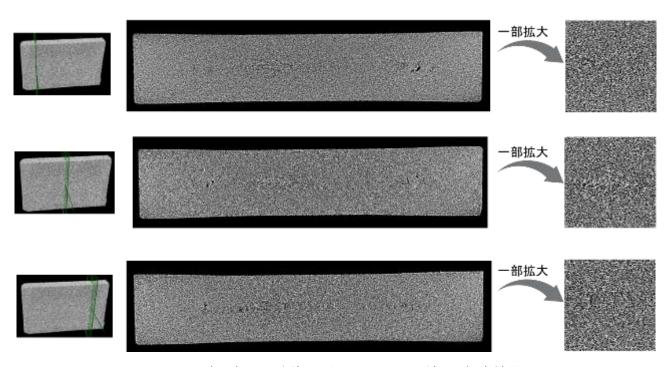


図 149 バージン CF を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

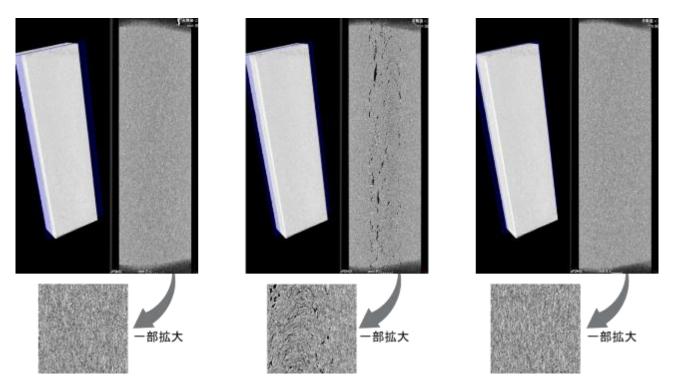


図 150 航空機端材を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 中央部 縦断面

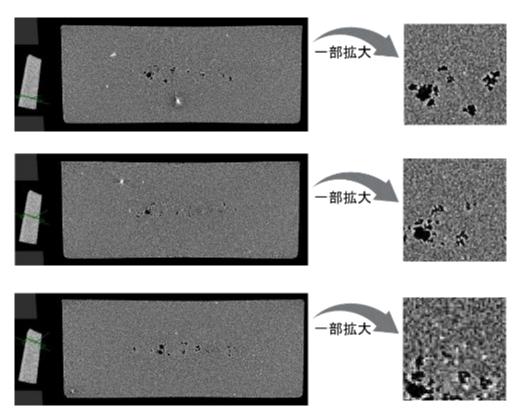


図 151 航空機端材を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 中央部 横断面

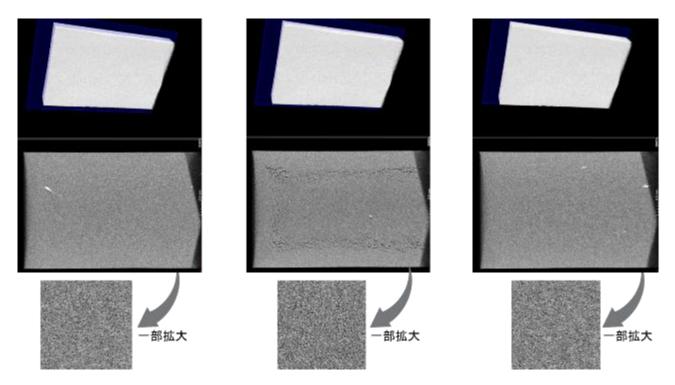


図 152 航空機端材を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 端部 縦断面

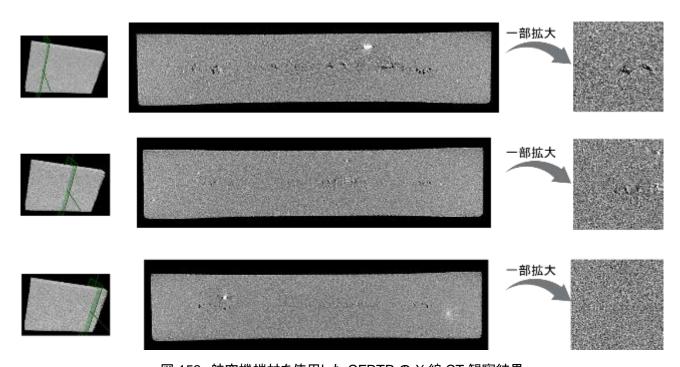


図 153 航空機端材を使用した CFRTP の X 線 CT 観察結果 端部 横断面

上記結果を総合すると、リサイクル CF を用いてペレット化の後、射出成形にて作成した CFRTP においては、2 段階熱分解法で取り出したリサイクル CF が良い特性を持つことが分かった。しかしながら、シャルピー衝撃強さはバージン比で80%程度だったことに鑑みると、実用に向けては CF/PP 樹脂間の密着性を向上させる必要があると考える。

3. 今後に向けて

今後に向けての課題としては、第一にリサイクル CF を活用した CFRP/CFRTP の量産化にあると考える。本 実証実験の CFRTP の成形過程では、ペレット化する工程においてリサイクル CF を樹脂と共に混練する際に、 嵩高い繊維を自動で定量供給することができなかったため、手作業でリサイクル CF を混練装置に投入して試作 を行わざるを得なかった。量産化にあたっては自動定量供給が必須と考えられるため、それを可能にする形態/ 手法を開発する必要がある。

第二に、リサイクル CF は熱処理を経ていることからサイジング剤が除去されているため、シャルピー衝撃試験で示唆されたように、バージン CF と比べると樹脂との密着性が劣ることである。CFRP から取り出したままの状態のリサイクル CF では、サイジング剤を塗布することが困難であるため、自動的・連続的にサイジング剤塗布が可能な形態に加工することが必要だと考える。

CFRP の Car to Car リサイクルチェーンの社会実装に向けては上記 2 つの課題を解決する目処をつける必要があり、リサイクル CF の「扱いやすい形態」を今後模索する必要があると考えている。

以上