

卒業論文要旨

CNF による CFRP の界面における機械特性

Mechanical properties of interface between fiber and matrix of CNF-grafted CFRP

システム工学群

先端機械・航空材料工学研究室 1200083 竹之上航斗

1 緒言

複合材料とは、その名の通り複数の材料を組み合わせる材料のことである。その代表的なものとして繊維強化プラスチック (FRP) があげられる。FRP は繊維と樹脂からなる複合材料である。その特性としては、鉄に比べて軽量で、高い剛性を持ち、耐食性に優れるという利点が存在している。

近年、FRP を強化する方法として、ナノ素材を添加することで、繊維と樹脂の界面接着強度を向上させる方法が研究されている。その添加するナノ素材として注目されているものの 1 つとしてセルロースナノファイバー (CNF) がある。(1) 本研究室では過去に CNF を用いたガラス繊維の接着強度についての研究を行い、一定の成果を得ることが出来た。

そこで本研究では、ナノ素材である CNF の炭素繊維への添加による繊維/樹脂界面の界面せん断強度への影響を明らかにすることを目的として、マイクロドロプレット試験を行った。

2 実験方法と材料

本研究では炭素繊維 (帝人 HTS40, 直径 $7\mu\text{m}$) をアセトンで 60 分洗浄したものとエポキシ樹脂 (主剤:ARALDITE LY5052, 硬化剤:ARADUR5052 CH) を用いた。また、実験で使用する CNF は高知県立紙産業技術センターの重量濃度 2% の CNF 分散水を用いた。

重量濃度 2% の CNF 分散水から 0.1%, 0.01%, 0.001% の 3 種類の CNF 分散水を作る。この概略を図 1 に示す。まず、2% CNF 分散水を精製水で薄めて、0.1% CNF 分散水を作り、超音波洗浄機で 60 分攪拌した。次にこれをさらに精製水で薄めることで 0.01% と 0.001% の CNF 分散水を用意し、超音波洗浄機を用いて 30 分間攪拌した。

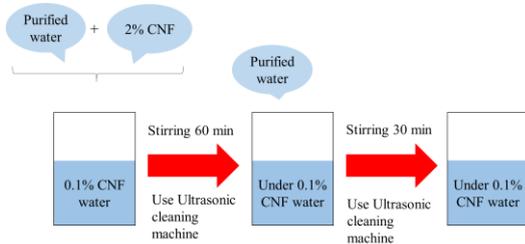


Fig 1. Manufacturing process of CNF dispersed water

試験片の作製法について、図 2 に概略を示す。ジグにアセトンによる洗浄を 60 分行った炭素繊維を 1 本、接着剤を用いて貼り付けた。

作製した試験片を CNF 分散水に 5 秒間浸し、マルチオープンを用いて 60°C で 1 時間乾燥させた。最後に、エポキシ樹脂と硬化剤を 100 対 39 の割合で混ぜ、ジグに張り付けられた炭素繊維に $50\sim 100\mu\text{m}$ ほどのサイズのドロプレットを作成し、マルチオープンを用いて 80°C で 6 時間かけて硬化させた。

本研究にて行ったマイクロドロプレット試験について図

3 に概略を示す。試験機に設置した試験片のドロプレットのうち、 $50\sim 100\mu\text{m}$ のものを試験機のブレードで挟むように引っ掛け、繊維からはがれるまでブレードを動かした。この時の荷重をロードセルで測定した。界面せん断強度 τ_s (IFFS) は、炭素繊維の直径を d 、ドロプレットの長さを l とした場合、以下の式で求められる。

$$\tau_s = \frac{F}{\pi dl} \quad (1)$$

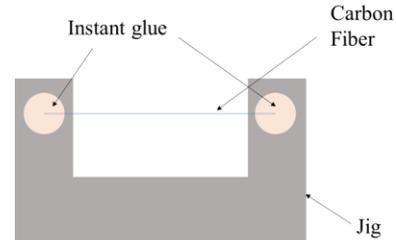


Fig 2. Test piece for micro-droplet test

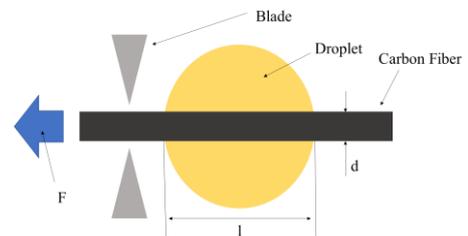


Fig 3. Droplet test

3 実験結果

ドロプレット試験によって得られたデータについてワイブル統計処理を行った。本研究では 2 母数の確率分布関数を用いた。2 母数の累積確率分布関数 S は、以下の式(2)であらわされる。

$$S = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\tau_s}{\eta}\right)^m\right] \quad (2)$$

ここで、 m は形状係数(ワイブル係数)、 η は尺度パラメータである。 m を求めるために、式(3)と累積確率分布関数を式変形する。

$$\frac{1}{S} = \exp\left[+\left(\frac{\tau_s}{\eta}\right)^m\right] \quad (3)$$

したがって、

$$\ln\ln\left(\frac{1}{S}\right) = m\ln\tau_s - m\ln\eta \quad (4)$$

このとき、 S は生存確率を表すので、破壊確率 F を用いると、 $F = 1 - S$

なので、

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-F}\right) = m\ln\tau_s - m\ln\eta \quad (6)$$

以上より、 $\ln\ln(1/(1-F))$ を $\ln\tau_s$ に対してプロットすることで、傾き m を求められる。この一例を図 4 に示す。その後、

ワイブル分布の平均値 μ と標準偏差SDを以下の式で求めた。

$$\mu = \eta \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad (7)$$

$$SD = \eta \sqrt{ \Gamma \left(1 + \frac{2}{m} \right) - \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right)^2 } \quad (8)$$

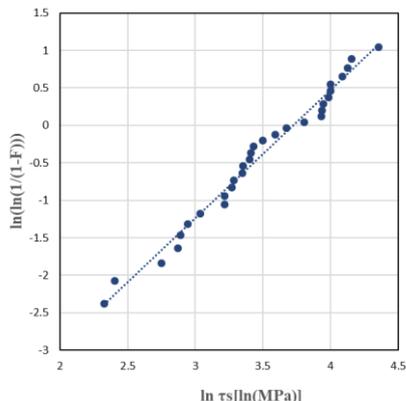


Fig 4. Weibull plot at no treatment

これらの結果をまとめたものが表1である。また、図5に、接着強度について平均値と標準偏差について棒グラフにまとめたものを示す。

図5より、0.01%のCNF分散水を添加した時の界面せん断強度が最も大きく、未処理の時に比べて、およそ20%の強化がみられた。そのほかの条件では、0.001%のCNF分散水を添加した時は未処理の時とほぼ変わらない接着強度が確認され、0.1%のCNF分散水を添加した時は逆に接着強度が落ちているのが確認された。

Table 1. Weibull results

treatment	IFSS(MPa)	standard deviation	m	number of date
0% CNF	36.944	22.272	1.708	30
0.001% CNF	36.300	13.874	2.836	63
0.01% CNF	44.243	17.271	2.770	68
0.1% CNF	28.798	12.058	2.561	53

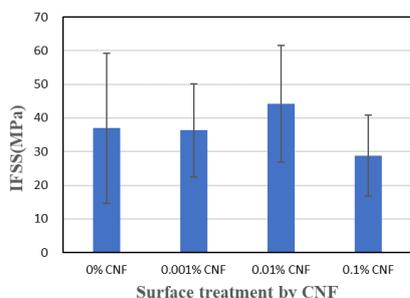


Fig 5. IFSS of Carbon/Epoxy surface treated by CNF

4 考察

未処理のときは、炭素繊維と樹脂の界面からドロップレットの破壊が始まっている。

0.001%のCNF分散水を添加した際に接着強度がほぼ変わらない値が得られた。これはCNFの濃度が薄く、炭素繊維の表面にごく微量しか付着できなかったため、未処理の時と同じように炭素繊維の界面でドロップレットの破壊が始まったと考えられる。このため、接着強度が未処理の時とほぼ同じ値が現れたと考えられる。

0.01%のCNF分散水を添加した場合の繊維表面の概略を図6に示す。このとき、ドロップレットの破壊は炭素繊維の界面ではなく、CNFに樹脂が含浸した部分と樹脂の界面で起きたと考えられる。実際、ガラス繊維についての研究では、

破壊後の観察でガラス繊維表面に、CNFが残っていることが確認されている。このため、炭素繊維でも同様の現象が起きていると考えられる。

0.1%のCNF分散水を添加したときの繊維表面の状態の概略を図7示す。このとき、未処理の時よりも強度が低下している理由としては、繊維表面に堆積したCNFに、樹脂がしっかりと含浸しきらなかったために、CNFのみの層が現れ、この層から破壊が始まったことが原因と考えられる。

これらについて確認するために、表面観察を行うことが必要である。

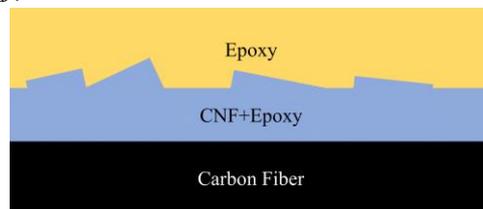


Fig 6. Illustration of fiber surface treated by 0.01% CNF

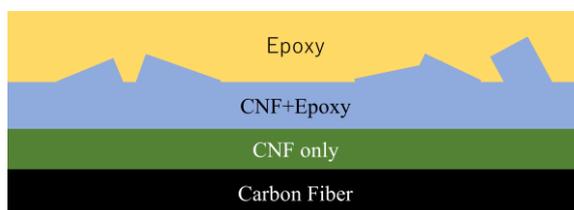


Fig 7. Illustration of fiber surface treated by 0.1% CNF

5 結論

本研究では、マイクロドロップレット試験により、以下の結論を得られた。

- (1) 0.01%のCNF分散水による炭素繊維に対する表面処理によって、繊維と樹脂の界面接着強度はおよそ20%向上する。
- (2) 0.1%のCNF分散水を添加したときは、繊維表面にCNFが堆積し、樹脂がしっかりと含浸しないため、未処理のものより接着強度が低下する。
- (3) 0.001%のCNF分散水を添加したときは、接着強度は向上しない。

以上のことから今後は、さらに条件を細分化したうえで、最も接着強度を強化していける濃度を探りつつ、実験を行っていくものとする。また、さらにシランカップリング剤を用いた時にどれほど強化されるのか確認をしていきたい。

謝辞

本研究を行うにあたり、指導していただいた高坂先生、マイクロドロップレット試験機の使用に関してご協力いただいた京都工芸繊維大学の岡谷章夫准教授、また、CNFを提供していただいた、高知県立紙産業技術センターの皆様へ感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 林研太, 大窪和也, 小武内清貴, "母材へのナノ繊維添加によるCFRPの界面接着強度および機械的的特性の改善"日本接着学会誌 Vol.54 No.11(2018) pp. 402~408
- (2) 井上光, "CNFを用いたFRPの繊維/樹脂界面強化に関する研究"高知工科大学卒業論文(2018年度)