

# ナノ PZT 粒子分散層と絶縁コーティングカーボンクロス層により形成された自己診断積層 CFRP の開発

## Development of Self-Diagnosing CFRP Laminates with Nano-PZT particulate Layers and Insulating Coated Carbon Cloths.

蔭山健介\*

Kensuke Kageyama

CFRP laminates specimens with Nano-PZT particulate epoxy resin layers and insulating coating carbon layers were prepared. Two types of insulating coating were examined and one liquid type epoxy adhesive showed excellent insulation of carbon layers. CFRP laminates specimens suffered tensile or fatigue testing and signals of electric current generated by hitting specimens were measured simultaneously. The electric signal tended to increase with loading or fatigue cycles and sudden increase in the signals coincided to the occurrence of delamination between epoxy matrix and carbon layers. Tensile testing showed that the addition of PZT particles upgrade the increase in the electric signals due to delaminations. On the other hand, fatigue testing showed that the influence of the addition of PZT particles on the electric signal behavior was small

Keywords: Fiber Reinforced Plastics, Self-Diagnosing,, PZT, Laminates, Fracture, Delamination

### 1. 緒言

FRP は繊維と樹脂を用いてプラスチックを補強することで強度が著しく向上し、様々な分野で用いられている材料である。FRP 積層板は繊維と樹脂を積層した材料のため、層間剥離が発生する。この層間剥離が FRP の破壊の大きな要因となっている。層間剥離は材料内部で起こり外部からは確認することはできない。そのため非破壊検査で層間剥離を検出することが、材料の信頼性を高めるためには必要である。また環境面においても FRP 材料は大きな問題を抱えている。FRP は燃やすと有毒なガスや、現在問題とされているダイオキシンを発生する。さらにはこの材料

は自然に分解しないため、環境への影響が問題となる。そのため非破壊検査で層間剥離の有無を検査し、再利用可能かどうかを調べることは環境負荷の低減につながる。現在 FRP の非破壊検査手法としては、超音波や X 線による方法が主に用いられているが、FRP の厚みが増すと検出可能な層間剥離の分解能は低下していく。また、FRP の電気抵抗を測定して、損傷を検出することも行われているが、この手法では、層間剥離を検出することは困難である。<sup>1)-3)</sup>

一方、FGB センサと呼ばれる特殊な光ファイバを FRP 中に埋め込み、光ファイバに生じたひずみを計測することにより、FRP 中の損傷を評価する手法が近年注目されている。<sup>4)</sup>しかし、FGB センサは非常に高価であるため、その用途はコストに見合った特殊な分野に限られる。また、カーボン繊維よりもはるかに径の大きい光ファイバを埋め込むことから、FRP の疲労強度の低下が懸念されている。以上の事から、本研究では、広く

\*埼玉大学工学部機械工学科

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Shimo-okubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama 338-8570, Japan

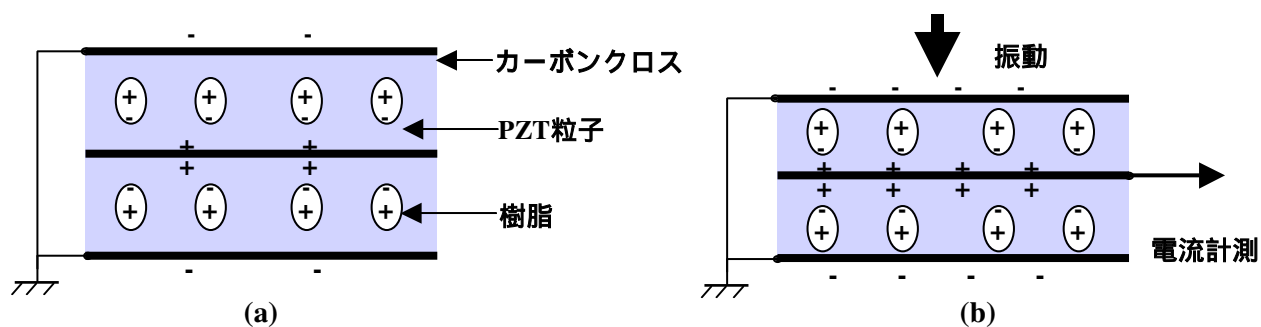


Fig. 1 Schematic of generation mechanism of electric current from charged CFRP laminates.

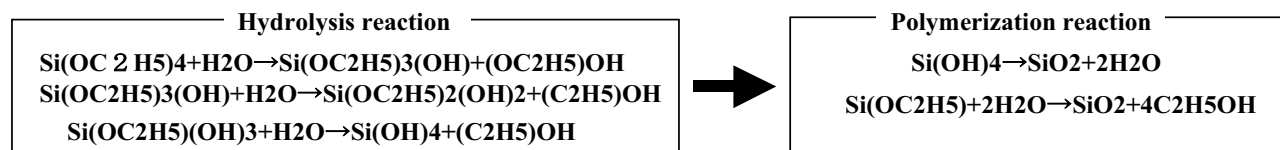


Fig.2 Reaction formula of Zol-Gel method.

実用化されている積層カーボン繊維強化プラスチック（積層 CFRP）に材料を絞り、新しい診断手法として、積層 CFRP 中に分極方向が配向したナノサイズの PZT 粒子を分散させることを考えた。PZT 粒子は圧電材料として代表的な材料であるが、強い残留分極量を有しており、分極方向を一方向に配向させてプラスチック中に分散させれば、プラスチックを帯電させることが可能である。この状態では、外部から応力が負荷されても、プラスチックと比較して PZT の弾性率が大幅に高いため、PZT の圧電効果の発現はほとんど期待できない。しかし、カーボンクロス層間が良好に絶縁されていれば、一对のカーボンクロスはコンデンサをみなすことができるので、プラスチックが変形すれば、コンデンサ容量が変化し、それに伴い、プラスチックの帯電量も変化する。本研究では、この際カーボンクロスを通る電流を検出し、層間剥離の検出に応用することを試みた。

本研究の原理および目的は以下の通りである。

1. ナノサイズの分極(PZT)粒子が分散した樹脂と絶縁された炭素繊維の織物（カーボンクロス）を積層した繊維強化プラスチック（積層 FRP）を作成し、樹脂層に分散しているナノ PZT 粒子の

分極によりカーボンクロスに帯電させる（Fig. 1(a)）。

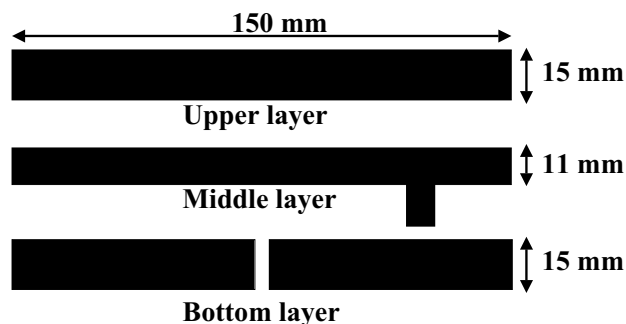
2. 積層 FRP に振動を与えると、樹脂が大きく変形するため、樹脂層を挟み込んでいるカーボンクロス間の帯電量に変化が生じ、電源無しでカーボンクロス間を電流が流れる（Fig. 1(b)）。この原理を利用して帯電したカーボンクロスから振動により電流が発生する積層 FRP を作製する。

3. 帯電した積層 FRP の引張・疲労試験を行い、樹脂層とカーボンクロス層の層間に剥離を発生させる。すると、層間剥離部は大きく変形するため、振動により積層 FRP から発生する電流が増加する。これを利用して、積層 FRP に振動を与えて電流を測定しながら試験を行い、層間剥離と電流との相関、寿命予測の可能性を調べる。

## 2. 実験方法

### 2-1. カーボンクロスの絶縁コーティング

カーボンクロスに絶縁コーティングを行うために二種類の絶縁コーティングを行った。まず化学反応により焼結法よりも低温で生成できるゾルゲル法を用い、カーボンクロス（東邦テナックス社製 PAN 系繊維



**Fig. 3. Carbon layers for laminated specimens**

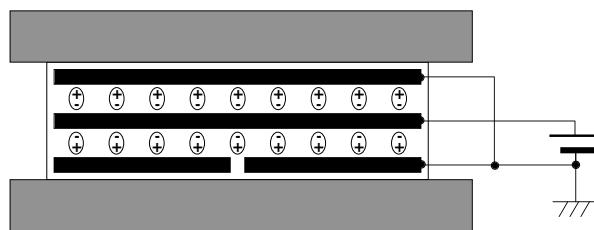
維 高強度 標準弾性タイプ) が加熱により酸化されるのを防ぐため、500℃でシリカコーティングを行った。まずテトラエトキシシラン (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) 25 g とエタノール 37.6 g、水 23.5 g、塩酸 0.3 g を混合した溶液の中にカーボンを浸し、約 13.88 μm/s の速さで引き上げ、乾燥させた。引き上げたカーボンを電気炉へ入れ、500℃に加熱して焼結を行った。Fig. 2 にゾルゲル法の反応過程概要図を示す。

次に、マトリックスに 2 液混合型エポキシ接着剤(セメダイン社製 1500) と 1 液型のエポキシ(セメダイン社製 EP106NL) を使用して、コーティングを行った。カーボンクロスに 2 液硬化型または 1 液硬化型のエポキシ前駆体を塗布し、2 液硬化型は常温に 1 日放置し、1 液硬化型は、140℃で 40 分加熱してエポキシ前駆体を硬化させた。その後、エポキシ接着剤によりコーティングされた、2 枚のカーボンクロスと同じ形式のエポキシ接着剤で接着して 2 層の CFRP 積層板を作製した。そして、LCR メータ(1kHz, 0.1V) を用いてカーボンクロス間の電気抵抗を測定した。

**2-2. ナノ PZT 粒子分散積層 CFRP の作製**

以下の手順で、分極方向が配向したナノ PZT 粒子分散積層 CFRP 試験片を作製した。

- (1) PZT 試料 (富士セラミックス社製 PZT C-6) を乳鉢と乳棒を用いて粉碎した。
- (2) ジルコニアポットに、粉碎した PZT 試料と油溶性分散剤 (サンノプロ社製 SN スパース 2190) をアセトンと混合し、ジルコニアボール (粒径 1mm, 3mm, 10mm) を用いて、ボールミルに



**Fig. 4. Schematic of electric treatment to obtain uniform polarization direction of PZT particles**

より、粉碎・分散させ、ナノ PZT 粒子が分散したコロイド溶液を得た。

- (3) 1 液型エポキシ樹脂の前駆体を、ナノ PZT 粒子が分散したコロイド溶液に 5 : 1 の重量比で混合し、ナノ PZT 粒子分散エポキシ前駆体を作製した。

- (4) 絶縁コーティングのため、平織カーボンクロスを切断し 1 液型エポキシ樹脂をむらなく塗布し、電気炉中に 140℃, 40 分間保持して硬化させた。その後、コーティングを施したカーボンクロスを図. 3 に示すような試験片形状に加工し、ナノ PZT 粒子分散エポキシ前駆体を塗布して積層した。

- (5) 積層したカーボンクロスを用いて低真空中に 1 時間保持し、エポキシ前駆体中の気泡を除去した。

- (6) Fig. 4 に示すようにカーボンクロス間に DC300V の電圧を負荷して二時間保持することにより、PZT 粒子の分極方向をそろえた。

また、比較のために、PZT 粒子を混合せずに 1 液型エポキシ接着剤とカーボンクロスのみを使用した同じ形状の積層 FRP 試験片も作製した。

**2-3. 引張および疲労試験中の打撃により発生する電流の計測**

作成した試験片の引張試験および疲労試験を行った。引張試験は、C.H.S.=0.1mm/min で荷重を与えながら、Fig4 に示すように試験片に打撃を与え、その際に生じる電流の計測を行った。一

方、疲労試験は、10Hz 応力比 0 で、応力振幅を 応力を受けるとたわみ量が大きく変化する。そ

**Table 1. Comparison of insulation coating for carbon layers**

Coating type	Average electric resistance between carbon layers
Silica coating using sol-gel method	50kΩ
Epoxy coating using two pack epoxy resin	500kΩ
Epoxy coating using one pack epoxy resin	49MΩ

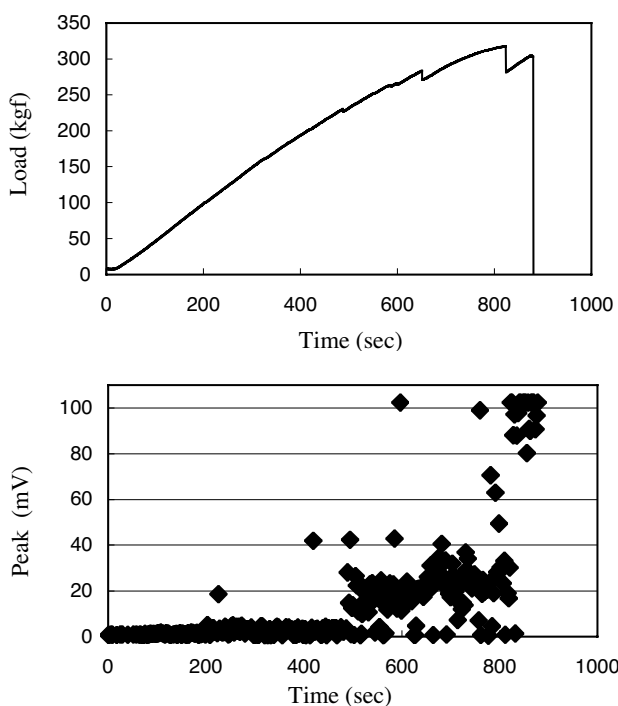
増加させながら、1 ステップにつき 1000 サイクルの疲労荷重を負荷し、除荷後に引張試験と同様に打撃を与え、その際に生じる電流の計測を行った。

### 3. 実験結果と考察

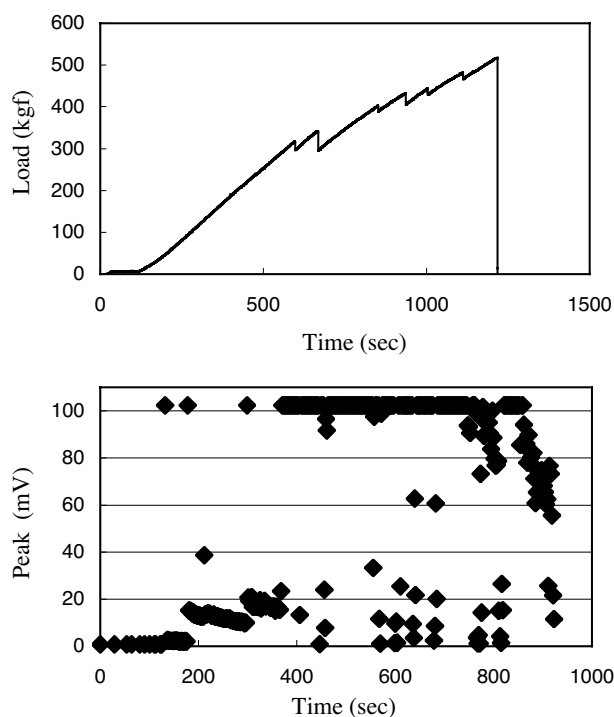
#### 3-1. カーボンクロスの絶縁コーティング

3 種類の方法でコーティングしたカーボンクロス間の電気抵抗の測定結果を Table 1 に示す。シリカコーティングを行った場合、シリカに割れが生じてしまい、絶縁が劣化した。本研究では平織のカーボンクロスを用いたが、この場合、カーボンクロス中のカーボン繊維は大きくたわんだ状態で複合されており、繊維軸方向に引張

のため、たわみの変化によりシリカコーティングに多数の割れが生じたものと考えられる。また、2 液硬化型エポキシ樹脂によりコーティングを行った場合は、樹脂中に多量の気泡が残留したため、絶縁劣化したものと思われる。ナノ PZT 粒子を分散させるためにアセトンを経として使用したが、これが常温硬化中に気化するために気泡が生じており、これを除去することは困難である。1 液硬化型エポキシ樹脂を使用した場合、良好に絶縁されたカーボンクロスを得ることができた。1 液硬化型エポキシ樹脂をにおいてもアセトンが気化して気泡が発生するが、加熱硬化前に真空中に保持することにより気泡を除去することが可能であった。通常使用される CFRP 積層板においても加熱硬化型のプラスチックをマトリックスとして使用することが多いことか



**Fig. 5. Result of tensile testing and measurement of electric pulse hitting CFRP specimen without PZT particles**



**Fig. 6. Result of tensile testing and measurement of electric pulse hitting CFRP specimen with PZT particles**

ら、あらかじめカーボクロスにマトリックスと同じプラスチックでコーティングする事により容易にカーボクロス層間を絶縁することが可能と思われる。

### 3-2. 引張試験結果

引張試験時に打撃により発生する電流を測定して得られた電圧波形のピーク値の変化を Fig に示す。引張荷重の増加に伴い、層間剥離が生じると電圧ピークが増加しており、PZT 粒子を複合することにより、電圧ピークは顕著に増加した。応力-変位曲線と比較すると、層間剥離により応力が突発的に減少した時に電圧ピークの増加が認められる。これは、明らかに PZT 粒子を複合すると層間剥離が生じた際に打撃により生じる電流が大幅に増加したことを示しており、研究目的において想定したモデルと傾向が一致した。すなわち、層間剥離が生じた際、PZT 粒子の分極により、層間剥離部に帯電が生じ、打撃により層間剥離部のギャップが変化すると帯電量もそれに伴い変化し、電流を発生させたと考えられる。PZT を複合していない試験片においても、電

圧ピークの増加が認められた。この原因としては、剥離か空気との接触により帯電が生じたことが考えられる。試験後に剥離部を観察したところ、ほとんどの剥離は中間層のカーボクロス近傍のエポキシマトリックス中で発生していた。この場合、同じ材質中で剥離しているので剥離帯電は生じにくい。空気とエポキシではエポキシは負に帯電する傾向があるため、剥離表面は負に帯電すると考えられる。この場合、剥離部のギャップが変化するとカーボクロス中に電流が発生すると考えられるが、PZT 粒子を複合する場合と比較して、摩擦による帯電量はわずかであるため、引張試験時に打撃により発生する電流を測定して得られた電圧波形のピーク値に差が生じたものと思われる。

### 3-3. 疲労試験結果

疲労試験時に打撃により発生する電流を測定して得られた電圧波形のピーク値の変化を Fig に示す。疲労サイクルの増加に伴い、層間剥離が生じ、電圧ピークも増加する傾向は、引張試験と類似していた。しかし、PZT 粒子を複合しても、

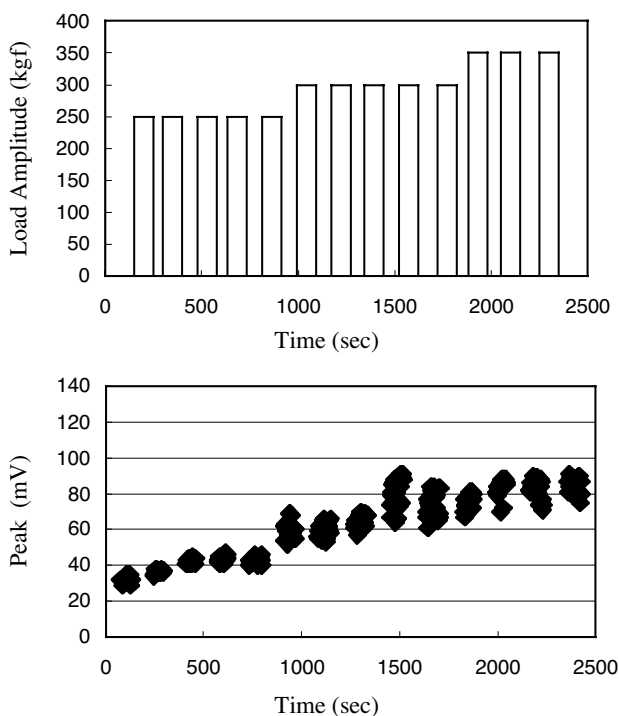


Fig. 7. Result of fatigue testing and measurement of electric pulse hitting CFRP specimen without PZT particles

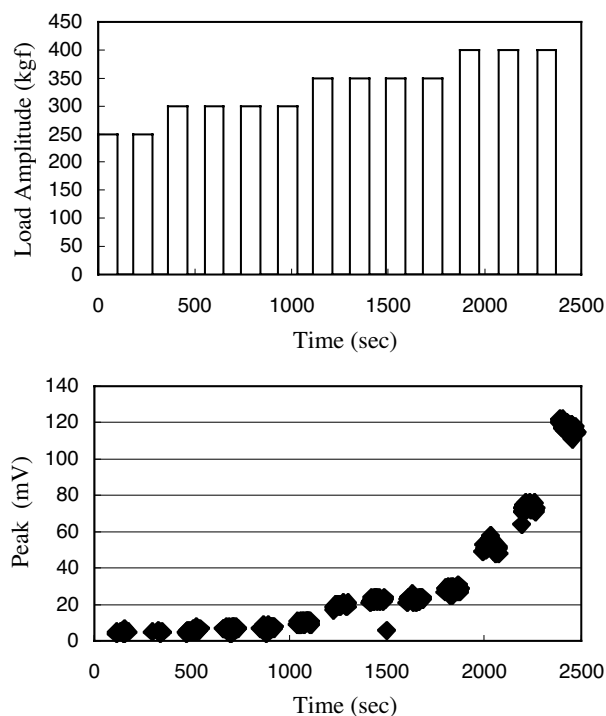


Fig. 8. Result of fatigue testing and measurement of electric pulse hitting CFRP specimen with PZT particles

引張試験の場合のような電圧ピークの顕著な増加は認められなかった。この原因として、疲労試験時においても、層間剥離が生じれば、PZT粒子により層間剥離部に帯電が生じるはずであるが、その後の疲労荷重サイクルの負荷により、層間剥離部が頻繁に接触したため、帯電量が低下したのではないかと考えられる。また、別の原因として、疲労試験では、引張試験よりも層間剥離の成長が大きく、最終的には、試験片の幅方向を横断する規模にまで成長した。このことから、外部の帯電した浮遊粒子が層間剥離部に侵入し、層間剥離部の帯電を打ち消し合っただのではないかとも考えられる。いずれにせよ、実用化のためには、層間剥離部で生じた帯電を劣化させないことが必要となる。また、疲労試験においても、わずかではあるが、層間剥離の発生により電圧ピークは増加していることから、PZT粒子に限らず、層間剥離部を接触帯電などにより帯電させることができれば、本研究で想定したモデルを実現できると思われる。

#### 4. 結論

1 液硬化型エポキシを用いることにより良好に絶縁コーティングされたカーボンプクロスを得た。そして、絶縁コーティングしたカーボンプクロスと、油溶性分散剤とアセトンにより PZT 粒子を複合したエポキシ前駆体を積層・硬化することにより、ナノ PZT 粒子が分散した積層 CFRP 試験片を得ることができた。次に、引張試験および疲労試験を行い、その際に打撃により発生した電流により測定される電圧波形の挙動を調べた。その結果、引張試験においては、モデルにより予想されたように層間剥離による電流の顕著な増加が認められたが、疲労試験においては、電流の増加はわずかであった。これは、層間剥離部の帯電が劣化したことが原因と思われる。

#### 参考文献

- 1) K. Schulte and C. Baron: *Composites Science and Technology* **36** (1989) 63-76.
- 2) N. Muto, H. Yanagida, M. Miyayama, T. Nakatsuji, M. Sugita and Y. Ohtsuka: *J. Japan Soc. for Comp. Mat.* **18** (1992) 14-50 (in Japanese).
- 3) M. Kupke, K. Shulte and R. Schuler: *Composites Science and Technology* **61** (2001) 837-847.
- 4) J.B. Park, T. Okabe, N. Takeda and W.A. Curtin: *Composites Part A* **33** (2002) 267-275.