

電磁波を利用した使用済み CFRP からの炭素繊維の分離技術の開発

研究代表者：工学院大学 工学部 機械工学科 准教授 小林 潤

共同研究者：岐阜大学 工学部 機械工学科 教授 板谷 義紀

1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は軽量、高強度、高弾性な材料であり、これまでテニスラケット、ゴルフシャフト、釣り竿などのスポーツ・レジャー分野で広く利用されてきた。近年では、機体の軽量化により燃費が向上することで、ライフサイクルにおける環境負荷低減に繋がるとして航空機分野、自動車分野でも実用化が進んでいる(Saeki et al, 2014)。そのため、CFRP の需要は近年増加の一途を辿っており、今後ますます生産量及び消費量は増加していくと考えられる。CFRP そのものの開発も急速に進行しており、熱可塑性樹脂をマトリックスに使用した CFRP (CFRTP) の生産も増加傾向にあるが、現時点で世界的に製造されている CFRP 用マトリックスの 8 割以上は熱硬化性樹脂が使用されている。この様にその利用範囲を拡大している CFRP であるが、利用後の廃棄物処理の点においては検討が不十分となっており、材料の性質も相まってリサイクルのみならず一般的な焼却処理自体も困難な状況にあり、大半の CFRP は直接埋立処分されているのが現状である。

しかし、CFRP に使用されている炭素繊維は高価で資源価値が高く、今後の CFRP の需要および用途拡大が予想される中、炭素繊維を分離回収し有効活用するための技術の確立は急務となっており、様々な研究開発が行われている。CFRP からの具体的な炭素繊維回収法として、機械的処理、化学的処理、外部加熱処理など様々な技術が提案されている (López et al, 2013) (Yamaguchi and Kitano, 2008)。機械的処理は、廃 CFRP を粉砕後に風力で炭素繊維と樹脂を分離させる手法である。この手法では、炭素繊維も同時にせん断破壊されるため比較的短繊維での回収が主となり、回収後の再利用を考慮すると炭素繊維のリサイクル手法としては課題を有している。外部加熱処理は、電気炉で廃 CFRP を加熱することで、炭素繊維とマトリックス樹脂を分離する方法である。当該手法を用いることで CFRP を大量に処理することが可能となる一方、熱源の確保が課題となる。また、酸化性雰囲気は回収炭素繊維の損傷に影響を及ぼす事が明らかとなっている。Yang らは窒素雰囲気に少量の酸素を混入させ、酸素濃度が回収炭素繊維の劣化に及ぼす影響について研究している。この研究から、5%以上の酸素濃度では加熱時に炭素繊維の酸化を引き起こし、多数の細孔ができることで加熱後繊維の強度劣化を招くことが報告されている (Yang et al, 2015)。さらに、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気下で熱分解すると通常 20~30% 程度の残渣が炭素繊維表面に付着する報告もされている (Kamo et al, 2018)。このことから、熱処理でのリサイクル技術を確立するためには、加熱雰囲気による回収炭素繊維への影響を考慮する必要がある。

マイクロ波や高周波を利用した加熱技術は、急速で選択的な加熱という利点を有しており、材料加工の分野で頻繁に使用されている。炭素材料中の π 電子のような材料の限定された領域内を自由に移動する荷電粒子を有する誘電性固体材料の場合、金属などの導体と同じように電磁場と同相で進行する電流が材料に誘導される (Menéndez et al, 2010)。電流が誘起されると、材料の電気抵抗によりジュール熱が発生し発熱する。CFRP 処理手法にこの様な誘導加熱技術を用いることで、材料中の炭素繊維のみが選択的に加熱され、炭素繊維表面を通じて樹脂部分が加熱され熱分解及び揮発が引き起こされる。このため、従来の熱分解法である外部加熱処理のような熱伝達によるエネルギーロスを抑えることが可能となり、高効率な処理が可能になると考えられる。

本研究では、CFRP 試料に対して電磁波を利用した直接加熱を行い、CFRP の加熱挙動を明らかにし、さらにマトリックスである熱硬化性樹脂の熱分解分離除去特性を評価し、炭素繊維の分離回収技術としての有用性について検討する。電磁波を用いた加熱手法のこれまでの検討から上述の事柄が明らかにされている一方で、CFRP 中の炭素繊維の繊維方向と電磁波による加熱挙動の関連性について十分な議論がなされていない。そこで、周波数が数百 kHz から数千 MHz の電磁波を用いて実際に CFRP 試料片の加熱実験を行い、各実験条件が CFRP の加熱挙動に及ぼす影響について明らかにし、さらに熱硬化性樹脂の除去特性についても評価を行う。

2. 実験

2-1 実験試料

本実験で用いる CFRP 試料の詳細を Table 1 に、外観写真を Fig. 1 にそれぞれ示す。本研究では、試料構造の違いが電磁波による加熱処理に与える影響を明らかにするため 3 種類の異なる構造の CFRP 試料を用いてそれぞれ実験を行った。プリプレグ (CFRP の原料となる硬化前のシート状の炭素繊維・樹脂複合材料) の基本的な構造は、全ての炭素繊維方向が同一のもの (UD) と 2 mm 程度の帯状の炭素繊維を直角に織り込んだもの (クロス) の 2 種類を選定した。サンプル 1 および 2 の違いは、プリプレグと呼ばれる単位層構造の積層方法の違いによるものであり、サンプル 1 はプリプレグの繊維方向を 90° 変えて積層したものを、サンプル 2 はプリプレグの繊維方向を変えずに (0°) 積層したものを熱処理して硬化させた材料となっている。

Table 1 Details of CFRP samples

| Sample number | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------|------------------|-------|-------|
| Fiber direction | 1 direction (UD) | | Cross |
| Sample area [mm ²] | 15×15 | 20×20 | 20×20 |
| Thickness [mm ²] | 1 | 1 | 1 |
| Stacking angle [°] | 90 | 0 | 0 |
| Carbon fiber content [%] | 67 | | 56 |
| Resin content [%] | 33 | | 44 |

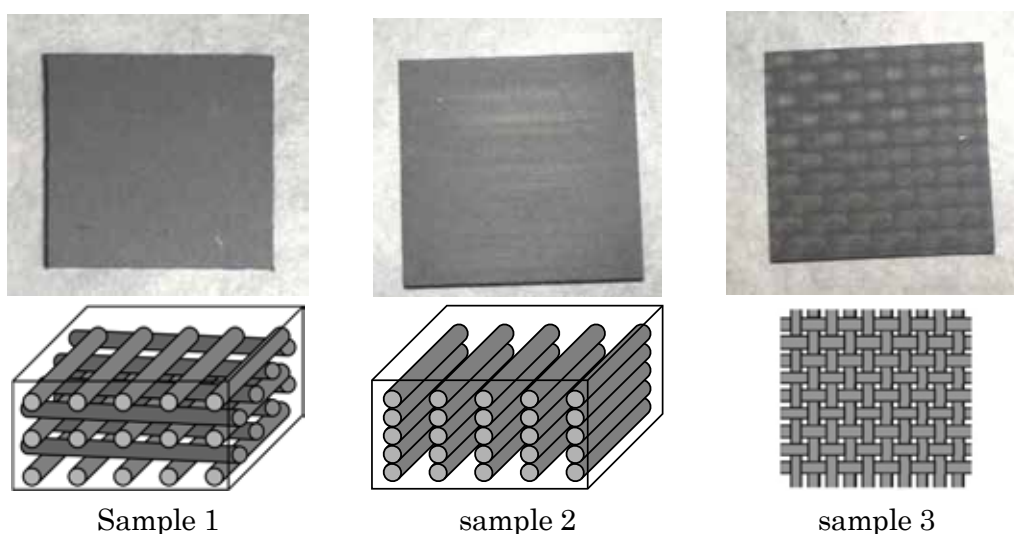


Fig. 1 Appearance of CFRP samples and conceptual drawing of carbon fiber structure

2-2 高周波誘導加熱実験

高周波誘導加熱装置の概略図を Fig. 2 に示す. 本装置は高周波電源部, コイル冷却用ポンプ, 加熱用コイルからなる. 高周波の最大出力は 1 kW であり, 周波数は加熱対象物の形状等によって 150–400 kHz の範囲で最適化されるように装置側で自動的に制御されている. 使用するコイルには, 外径 1/4 インチの銅管を用い, 巻数は 2–6 巻きとし, 鉛直方向のコイルの長さは 25–75 mm, コイル直径は 30 mm である. CFRP 試料は加工した断熱材を用いてコイル内に固定し, 大気開放もしくは石英製反応管内にて不活性雰囲気下で加熱を行う.

実験手順は, 始めに作成した断熱材に CFRP 試料を固定し, コイル内の適切な位置に挿入した状態で設置する. 試料鉛直上方向から放射温度計を照射し適切な位置に固定する. コイル冷却用ポンプから冷却水を流した後, コイルに高周波電源を印加し試料の加熱を行う. コイル印加電流は 300 A, 加熱時間は 180 s とする. 設定電流を 300 A とすると, 高周波出力は 600–700 W 程度となる.

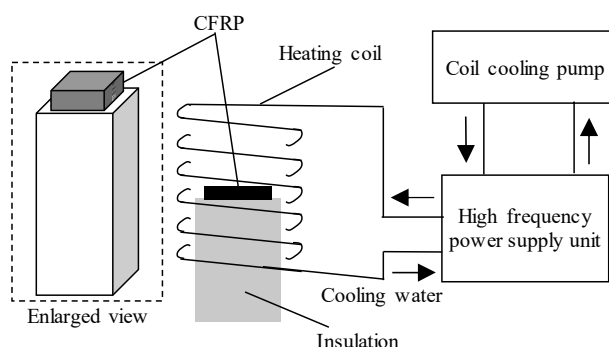


Fig. 2 Schematic diagram of high frequency induction heating apparatus

2-3 マイクロ波加熱実験

マイクロ波加熱装置の概略図を Fig. 3 に示す. 本装置はマイクロ波発生部, 導波管, マイクロ波吸収部, 加熱用反応管からなる. マイクロ波の最大出力は 1000 W であり, 周波数は 2.45 GHz である. マイクロ波照射部は内径 110 mm の円形導波管であり, 加熱用反応管を挿入するため, 側面に長さ 160 mm, 内径 45 mm の枝管が取り付けられている. 加熱用反応管は内径 30 mm, 長さ

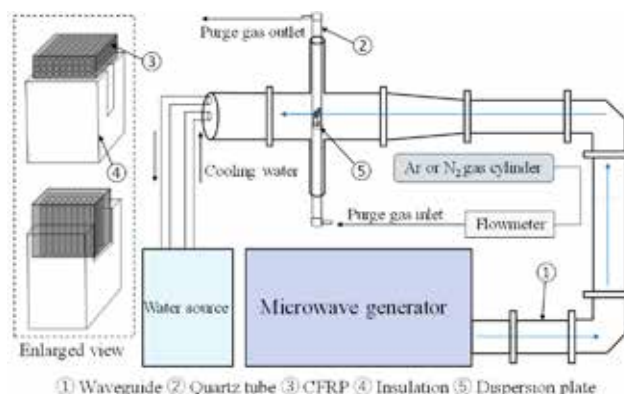


Fig. 3 Schematic diagram of microwave heating apparatus

600 mm であり内部の分散板上に試料固定用に加工した断熱材を設置している. なお, 加熱中は熱分解生成物ガス等の加熱場からの除去のため, 加熱用反応管内に 1 L/min の窒素ガスを流通させている. 本装置はシングルモード方式のマイクロ波加熱装置であり, マイクロ波が乱反射せずに導波管内を 1 方向にのみ進行する. さらに, 導波管終端に取り付けられたマイクロ波吸収部に冷却水を流すことでマイクロ波を吸収させ反射による再照射が起きないため, 完全な 1 方向照射が可能となる. これらの工夫から導波管内の電磁波が一様に形成され, 電場及び磁場の選択照射が可能となる.

実験手順は, 始めに作成した断熱材に CFRP 試料を固定し, 加熱用反応管に投入する. 反応管を適切な位置に固定した状態で窒素ガスを供給し, マグネトロンに電流を印加しマイクロ波を試料に照射して加熱を行う. マグネトロン印加電流は 450 mA, 加熱時間は 30 秒とする. 設定電流を 450 mA とすると, マイクロ波出力は 1000 W となる. 加熱後の試料重量を測定し, 重量変化率と炭素繊維含有率を比較し分離度合いを評価する. また, 加熱後試料を目視で確認し, 分離が行われている試料に対しては SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて表面分析を行う.

3. 結果および考察

3-1 高周波誘導加熱

各 CFRP 試料に高周波誘導加熱を行った際の温度の経時変化を Fig. 4 に示す. なお, 本結果は大気開放系にて 2 巻きのコイルを用いて実施された実験に基づくものである. その際の周波数は概ね 340 kHz 程度であった. サンプル 3 (20×20×1 mm クロス試料) は, 加熱開始直後 10 秒で 150°C 近くまで昇温し, 3 種類の試料の中で最も高い温度上昇が見られた. 一方, サンプル 2 (20×20×1 mm 1 方向試料 (0° 積層)) ではほとんど温度上昇が見られなかった. サンプル 1 (15×15×1mm 90° 配向試料) については, サンプル 2 および 3 の中間的な挙動を示し, 加熱開始直後 20 秒で概ね 100°C 程度まで昇温する

ことが明らかとなった。急激な温度上昇を示した後はほぼ一定の温度で推移しており、同条件下において高周波による発熱と試料表面からの放熱の収支が取れている状態で保持されることが明らかとなった。試料投入枚数を3枚にして試料面を重ねた状態で加熱した結果、サンプル3では1枚のみ用いた場合の加熱結果と比べて20秒以降さらに温度が継続的に上昇する傾向を示し、300°Cに迫る勢いであった。サンプル1および2では、枚数を増やしても昇温挙動に変化は見られなかった。

加熱後試料を観察すると、1枚のみを用いて加熱した場合は試料外観上ほとんど変化は見られなかったが、3枚同時に加熱した場合サンプル3の中間に差し込まれた試料で試料外周部分に熱分解の痕跡が確認され、樹脂部分が消失もしくは脆化（炭化）し炭素繊維がむき出しとなる状況が見られた（Fig. 5）。空気雰囲気下でのエポキシ樹脂の熱分解反応は概ね250°C以上で進行することが知られており、温度の経時変化と試料外観との相関より、当該CFRPで使用されている熱効果樹脂も概ね同様の温度条件下にて熱分解反応が進行することが示唆された。同条件における試料重量変化をまとめると、加熱後に平均約17%の重量減少が確認されている。全重量に対する樹脂の比率は44%なので、樹脂成分の4割弱が熱分解等により散逸されたものと考えられる。

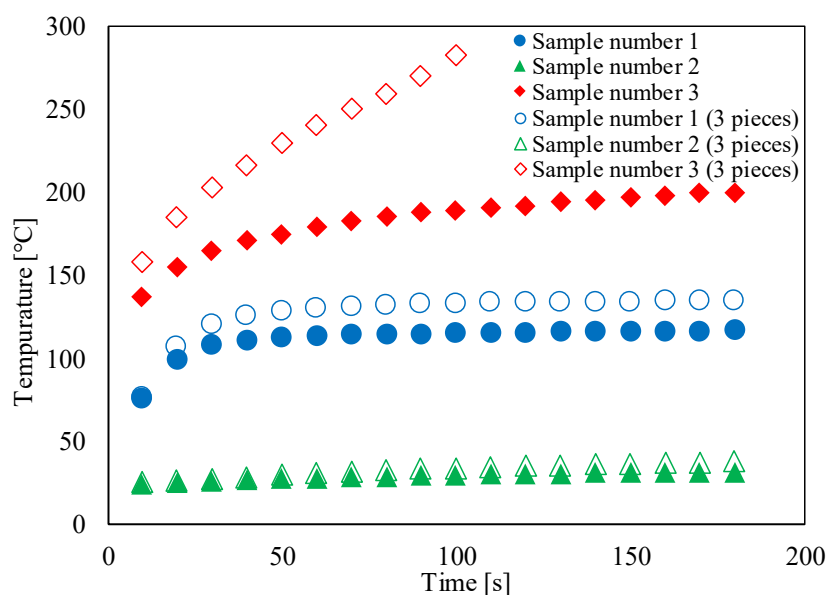


Fig. 4 Temporal change of the surface temperature using various samples

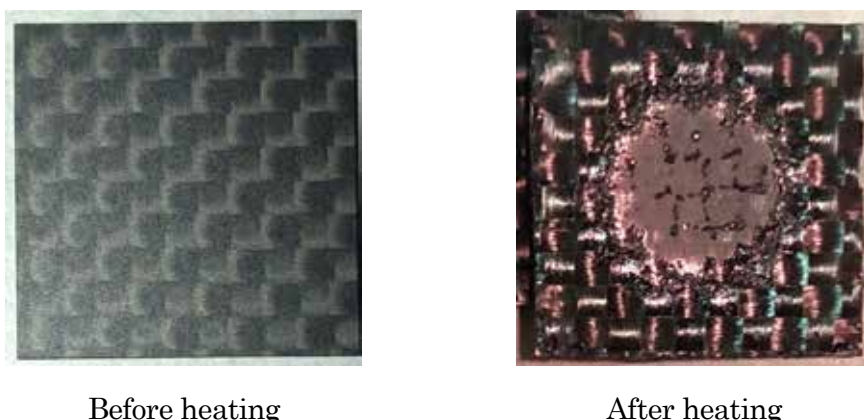


Fig. 5 Appearance of samples after induction heating (sample 3)

クロス試料で温度上昇が最も高くなり、1 方向試料で温度上昇が見られなかった原因として、炭素繊維の導電性の指向性が影響を及ぼしていると考えられる。炭素繊維は、繊維方向の導電性に優れる一方、繊維の接触面での導電性はやや劣っているため、繊維方向に電気が流れやすくなっている。これに対し、高周波により形成される交番磁場の影響で発生する渦電流は、磁力線に対して垂直な平面上に円を描いて流れるため、今回の設置状況では試料の外周に沿って渦電流が流れることになる。炭素繊維の方向が均一な試料では、繊維方向と繊維断面方向での電気抵抗が大きく異なるため繊維断面方向での導電性が著しく低下し結果として十分なジュール熱が得られなかったと考えられる。一方、数 mm 単位で編み込まれた試料では繊維同士が直交する点で導電性が変化するため比較的電気が流れやすくなり、結果的により多くのジュール熱が発生したものと考えられる。サンプル 1 が中間的な挙動を示したのも、繊維同士が直交する点がプリプレグ積層面のみに限定されたため十分な接点が存在せず、渦電流の流れの一部を妨げたためと考えられる。ただし、サンプル 3 (クロス試料) の発熱挙動の再現性は十分に取れておらず、試料ごとに炭素繊維同士の接触状態が異なる事が予想される。

3-2 マイクロ波加熱

マイクロ波加熱中の試料の状態を直接目視観察する事は困難であったが、時折プラズマ発光のような光が発生していることを確認している。また、樹脂部分の熱分解挙動については、反応管より排出される熱分解生成物(煙)の有無により概ね捉えることが出来る。各実験状況を確認したところ、マイクロ波加熱では高周波加熱よりも極めて速やかに反応が進行するケースがあり、加熱時間 30 秒でも十分に樹脂部分を除去し炭素繊維を回収する事が可能であると予想された。

Table 2 Weight loss of resin in CFRP

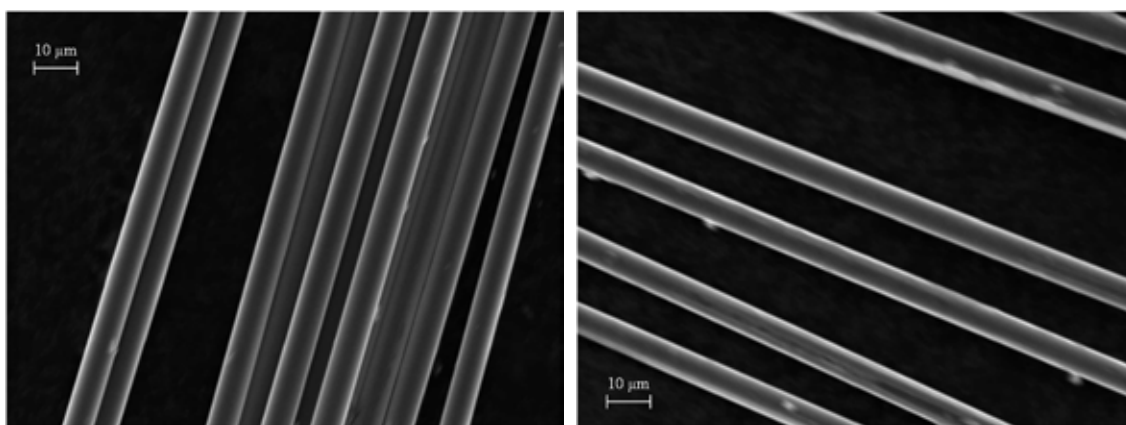
| Orientation of sample | ← irradiation direction of microwave | | | | | |
|-----------------------|---|------|-------|------|------|------|
| | A1 | A2 | B1 | B2 | C1 | C2 |
| | Weight ratio of resin residue after heating [%] | | | | | |
| Sample number 1 | 102.9 | | 98.7 | | 99.6 | |
| Sample number 2 | 35.6 | 28.2 | 100.7 | 99.3 | 98.2 | 10.6 |
| Sample number 3 | 101.5 | | 101.1 | | 99.3 | |

各試料にマイクロ波加熱を行った際の加熱前後の重量減少を樹脂含有量で除した値を Table 2 に示す。また、加熱前後の試料外観の一部を Fig. 6 に示す。なお、マイクロ波加熱は装置構造上大気開放系での温度変化の測定が困難なため、不活性雰囲気下での試験結果のみとなっている。マイクロ波加熱の結果は高周波加熱の結果と大きく異なり、サンプル 3 の外観上の変化はほとんど見られなかった。一方、サンプル 2 を特定の方向に設置した際に外観は大きく変動し、場合によってはほぼ炭素繊維のみとなるケースも存在した。具体的には、マイクロ波進行方向に対して試料板平面が平行で鉛直方向に立てた場合（表中 A1 および A2）およびマイクロ波進行方向に対して平面が直交しなおかつ炭素繊維方向が鉛直方向に対して直角であった場合（表中 C2）に大きな重量減少が確認された。サンプル 1 については、概ねサンプル 3 と同様の傾向を示し、外観上の変化も質量変化もほとんど観測されなかった。これらの結果から、条件によってはマイクロ波加熱を行うことで極めて短時間の処理で炭素繊維を分離回収する事が可能であることが示された。



Fig. 6 Appearance of samples after microwave heating (sample 2)

マイクロ波加熱処理の結果得られた炭素繊維（A2 の設置方法で得られたもの）の SEM 像を Fig. 7 に示す。なお、比較のため原料として用いられている炭素繊維（CFRP 使用前）の SEM 像も併せて示す。本図より、処理後の炭素繊維は原料炭素繊維と比較してもほとんど遜色なく、表面状態も極めて滑らかであり熱硬化性樹脂の残留固着成分などはほとんど存在しないことが明らかとなった。繊維径も原料と同じく概ね 7 μm であり、炭素繊維の損耗はほとんど見受けられなかった。



Law material

After MW irradiation (A2)

Fig. 7 EM photographs of recovered carbon fiber

マイクロ波加熱においては、高周波誘導加熱と異なり導波管内での磁場の形成状況が十分に把握出来ておらず、さらに磁束密度の分布もかなり複雑となることが知られており、導波管を用いた加熱では試料（特に炭素繊維方向）の空間内の配置によりかなりばらつきが生じる結果となった。実際の運用を考慮した場合、空間内の磁束密度分布の平準化を可能とするチャンバー（加熱空間）の設計が不可欠となると予想される。

4. まとめ

電磁波を利用した加熱処理方法による CFRP からの炭素繊維分離回収を目的として、数百 kHz の高周波誘導加熱および 2.45 GHz のマイクロ波加熱実験を行ったところ、周波数帯および試料内の炭素繊維構造によって加熱挙動が大きく異なる事が明らかとなった。数百 kHz 程度ではクロス試料が特異的に加熱され、数 GHz では炭素繊維方向が同一の試料のみが高温に達し、結果として CFRP に含まれる熱硬化性樹脂の熱分解を促進し炭素繊維を回収する事が可能となるケースが一部見られた。一方、電磁波と試料内の炭素繊維方向によってはほとんど加熱出来ないケースも散見され、電磁波を用いた加熱は極めて特異性の高い手法であることが明らかとなった。

条件が合致した場合、数十秒の熱処理で炭素繊維のみを回収することが可能となる事が明らかとなり、さらに得られた炭素繊維の SEM 像から概ね熱処理による欠損や熱分解生成物の付着も見られなかった事から、本法による CFRP からの炭素繊維回収が有用であることが示された。

今後は、実際の廃 CFRP の形状・構造を考慮した上で炭素繊維の効率的な回収が可能となる高周波・マイクロ波併用電磁波加熱処理装置の開発を進める。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成を受けて実施されたものであ

る。付記して関係者各位に深甚の謝意を表す。

参考文献

1. Kamo, T., Current Status and Issues of Recycling of Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRP), *Journal of Waste Resource Circulation*, vol. 29, no. 2, p. 133 -141 (2018).
2. Lester, E., Kingman, S., Wong, K. H., Rudd, C., Pickering, S. and Hilala, N., Microwave heating as a means for carbon fiber recovery from polymer composites: a technical feasibility study, *Materials Research Bulletin*, vol.39, issue 10, p. 1549-1556 (2004).
3. López, F. A., Rodríguez, O., Alguacil, F. J., García-Díaz, I., Centeno, T. A., García-Fierro, J. L. and González, C., Recovery of carbon fibres by the thermolysis and gasification of waste prepreg, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, vol. 104, p. 675-683 (2013).
4. Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., Bermúdez and J. M., Microwave heating processes involving carbon materials, *Fuel Processing Technology* vol. 91, p. 1-8 (2010).
5. Obunai, K., Fukuta, T. and Ozaki, K., Carbon fiber extraction from waste CFRP by microwave irradiation, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 78, p. 160-165 (2015).
6. Saeki, T., Fujie, K. and Daimon, H., Application of Hydrothermal Reaction to Carbon Fiber and Carbon Fiber Reinforced Resin, *Journal of Environmental Science*, vol. 27, no. 2, p. 84-92 (2014).
7. Yamaguchi, K. and Kitano, A., Progress in Composite Materials Technology to Reduce Environmental Impact 2. CFRP Recycling Method, *Materials*, vol. 57, no. 7, p. 747-752 (2008).
8. Yang, J., Liu, J., Liu, W., Wang, J. and Tang, T., Recycling of carbon fiber reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen–oxygen atmosphere, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112, p. 253- 261 (2015).