

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360048

研究課題名(和文)CNT析出強化階層型複合材料の創成と界面評価および衝撃・疲労特性

研究課題名(英文)Fabrication of Hierarchical Composite Reinforced with CNT Deposited Fiber and Interfacial Evaluation, and Impact, Fatigue Properties

研究代表者

川田 宏之(KAWADA, HIROYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20177702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高分子基複合材料(PMC)へのカーボンナノチューブ(CNTs)導入方法として、複数種の無機系繊維表面へのCNTs析出方法の確立を行った。特に、触媒金属や析出条件の検討によって、一般にCNTs析出が困難とされる炭素繊維表面への短時間かつ均一なCNTs析出プロセスを確立した。また、マルチスケールの界面特性評価から複合材料の界面せん断特性向上へのCNTs析出の有効性を示した。さらに、CNTs析出炭素繊維を強化材とするCFRP一方向材を創製し、CNTs析出による補強効果の異方性とそのメカニズムを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to fabricate the innovative polymer matrix composite (PMC) which is reinforced by carbon nanotubes (CNTs). As an introducing method of CNTs into PMC, synthesizing CNTs on the inorganic fibers such as glass fiber, tyranno fiber and PAN based carbon fiber was conducted. Then, uniform CNTs grafting process with high productivity was established by a combination of various catalysts and deposition conditions. Furthermore, the multi scale interfacial properties of PMC was improved by introducing CNTs, and it was found to be due to the anchor effects of CNTs. The CNTs grafted unidirectional composite was also fabricated and the tensile properties to 0°; 10°; 90° direction were studied. The anisotropy of CNTs composite and the mechanism of the stiffening effect were revealed.

研究分野：複合材料工学，破壊力学

キーワード：複合材料 カarbonナノチューブ 界面評価 気相成長法 材料強度

1. 研究開始当初の背景

高分子基複合材料 (PMC) の次世代の強化材料と期待されているカーボンナノチューブ (CNTs) は生産の工業化とともに、その利用方法および強化形態が研究され始めている。最初期の CNTs 導入方法である母材樹脂中への分散技術では、凝集体の形成等により期待された以上の強化効率は達成されておらず、今後の検討課題となっている。このような背景の中で、CNTs を利用した強化法の研究例として、強化繊維表面に CNTs を化学気相成長法 (CVD 法) にて析出させ、ナノレベルでの階層型複合材料を創製する試みがなされている。この CNTs 析出複合材料においては、CNTs のアンカー効果を利用して、繊維/樹脂界面の接着性の向上を実現した研究成果が報告されている。しかしながら、これまでの研究では CNTs の析出は微量であり、繊維強度・界面強度の大幅な改善には至っていない。一方、本研究室では強化繊維回りに格段に多くの CNTs を析出させることに成功している。このように CNTs を多量に析出できた結果は未だに報告されておらず、世界初の結果である。また、界面強度を調査したところ、従来の 2 倍以上の界面強度を得られることを明らかにしている。これより、母材樹脂との界面接着性を高め、さらに従来弱点とされてきた繊維直交方向を CNTs により強化することができる。本技術を用いることで、今までに報告されていない新しい複合材料が創出されるものと期待される。

以上のような背景にあって、CNTs 析出強化繊維を作製して新規 PMC を創製することは、従来品の高分子基複合材料の持つポテンシャルを向上させ、工業的に重要な意味がある。要するに、汎用 FRP 大型構造物ならびに高速車輛等の一次構造部材まで用途範囲を拡大させる材料の技術革新は、将来的に必須な要素技術あり、かつ高効率・省エネルギーの観点から期待される分野となり得る。

2. 研究の目的

本研究では、耐衝撃特性・疲労特性に格段に優れた高分子基複合材料 (PMC) の開発を目標とし、カーボンナノチューブ (CNTs) を種々の無機系繊維に析出させる技術を確認し、強化繊維と析出 CNTs の特性を組み合わせた新しい階層型複合材料を創成することを目的とする。CNTs の析出技術の確立と並行して、CNTs 析出強化されたシングルファイバー複合材料 (SFC) のモデル試験片を作製する。フラグメンテーション試験等の界面の力学的評価試験を実施し、複合材料としての強度発現メカニズムの解明を行う。

3. 研究の方法

(1) 熱 CVD 法を用いた CNTs 析出 無機系繊維表面への CNTs の析出を目的として、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) による CNT 合成を行った。熱 CVD 法では、

CNTs の原料となる炭化水素の熱分解を行い、析出基板表面での吸着・反応・解離を経て CNTs を合成する方法であり、アーク放電法やレーザー蒸着法等の他の CNTs 合成法と比較して多量の CNTs を低コストで生産することが可能である。析出基盤となる無機系繊維には、T ガラス繊維・チラノ繊維・PAN 系炭素繊維 (T700S) の 3 種類を用いた。各無機系繊維の諸元を表 1 に示す。

Table 1 Properties of inorganic fibers.

	T-glass	Tyranno	T700S
Diameter μm	13	11	7
Tensile strength GPa	4.8	3.3	4.9
Young's modulus GPa	86	187	230
Elongation %	6.1	1.8	2.1
CTE K^{-1}	2.8×10^{-6}	4.0×10^{-6}	-0.38×10^{-6}

CNT 合成は図 1 に示す卓上型 CVD 装置を用いて行い、析出手順は以下の通りとした。また、表 2 に各繊維における析出条件を示す。

■析出手順 (T ガラス繊維・チラノ繊維)

- (i) 触媒となるフェロセン ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) をガラス炉内に入れて真空にする。繊維を載せたシリコン基板ヒーターを 750°C に昇温させ、無機系繊維表面の収束材を除去する。
- (ii) 昇温後 750°C を保持し、気化したフェロセンを繊維表面に付着させ、フェロセンが完全に昇華させる
- (iii) 炉内にエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) を導入し CNTs の析出を行う。
- (iv) 析出開始から一定時間後に炉内を再び真空にして温度を下げ、CNTs の析出を止める。
- (v) 炉内に窒素ガスを導入し、大気圧まで戻した後繊維を取り出す。

なお、T700S については上記の析出手順では良好な CNTs 析出状態を得ることができないため、後述する独自のプロセスを経て CNT 析出を行った。

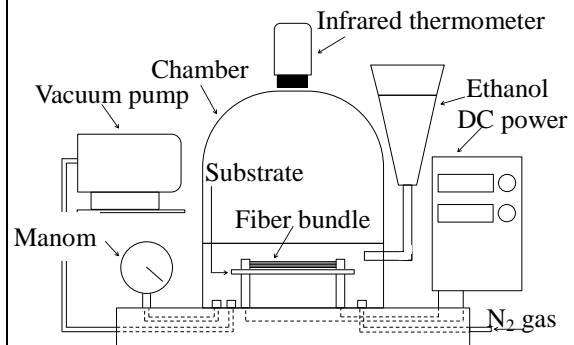


Fig. 1 The CNT-grafting apparatus.

Table 2 Grafting conditions of CNTs.

	T-glass	Tyranno	T700S
Catalyst g	0.1	0.3	0.2
Ethanol MPa (gauge)	-0.08		
Grafting temperature °C	750		
Grafting time min	20	50	10

炭素繊維表面は触媒金属に対する活性度が低く、CNTs 析出の核となる触媒金属を繊維表面に保持することが困難である。また、CNTs 析出過程の高温環境下において Fe 触媒が固溶・失活する傾向にあり、通常の手順では炭素繊維表面へ CNTs を析出させることは難しい。そこで、本研究では以下に示す独自の手順を経て、T700S 表面への CNTs 析出を試みた。

■析出手順 (T700S)

- (i) 繊維表面の収束剤の熱分解、除去を目的として、示す卓上型 CNT 合成装置を用いて、真空中(ゲージ圧 0.01 MPa)において 750°C、40min の熱処理を行う。
- (ii) CNT 析出時の触媒となる Ni を導入することを目的として、EB (Electron Beam) 蒸着装置を用い、厚さ 7 nm の Ni 薄膜を繊維表面に生成する。その後、Ni 薄膜中のナノ粒子化を目的として 750°C、5min のアニール処理を施す。
- (iii) 真空中(ゲージ圧 0.01 MPa)においてエタノールを炭素源として 750°C、10min の条件下で CVD を行う。

(2) CNT 析出無機繊維の引張試験 CNTs 析出過程における無機繊維の機械的特性の変化を評価するため、単繊維引張試験を行った。試験片形状および試験方法は JIS R 7606 に準拠している。試験片は繊維束より単繊維 1 本を無作為に取り出し、図 2 に示す試験片台紙に標点間両端を接着することで作製した。試験機は万能引張試験機 (AG-I-10kN, SHIMADZU Corp.) を用い、引張速度は 0.2mm/min で行った。繊維強度のバラつきと大きさを評価するためにワイブル分布を取得した。

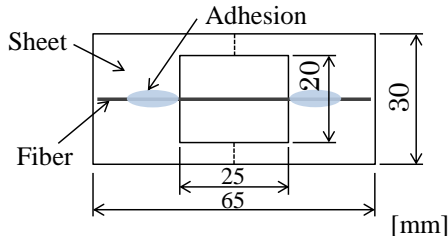


Fig. 2 Specimen of the single fiber tensile test.

(3) フラグメンテーション試験 CNTs 析出に伴うミクロスケールでの繊維/樹脂間の界面特性の変化を評価することを目的とし、フラグメンテーション試験を行った。試験片に

は図 3 に示す、単繊維埋蔵型複合材料 (Single Fiber Composite: SFC) を用いた。繊維破断数 n_{fb} と界面はく離長さより算出した臨界フラグメント長さ L_c を用いて、界面せん断強度 τ_{IFSS} を算出し評価する。Kelly-Tyson モデルに基づく τ_{IFSS} 算出の式、および長さ L_c における繊維の理論強度 σ_{fb} は以下の通り表される。

$$\tau_{IFSS} = \frac{\sigma_{fb} d}{2L_c} \quad (3.1)$$

$$\sigma_{fb} = \sigma_0 \times \left(\frac{L_c}{L_0}\right)^{\frac{1}{m}} \times \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad (3.2)$$

ただし、 d を繊維径、 L_0 を基準長さ、 m 、 σ_0 を Weibull parameter とする。

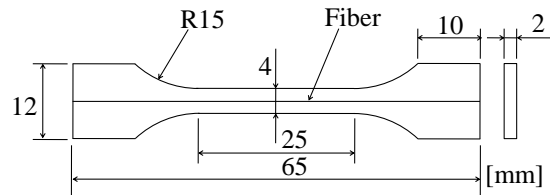


Fig. 3 Geometry of SFC specimen.

(4) CNTs 析出炭素繊維強化複合材料の創製

CNTs 析出に伴うマクロスケール界面特性および引張特性への影響を評価するため、CNTs 析出炭素繊維を強化材とした複合材料を作製した。その際、炭素繊維束内部への均質な触媒付与を目的として、硝酸鉄(III)・九水和物/硝酸銅(II)・三水和物エタノール溶液を触媒として用いた。また、図 4 に示すガスフロー型熱 CVD 装置を用いることで、CNTs 析出炭素繊維の大量生産性を実現した。CFRP 一方向材は CNTs 析出炭素繊維束を一方向に配列させた後にエポキシ樹脂を導入し、ホットプレスを用いて成形した。

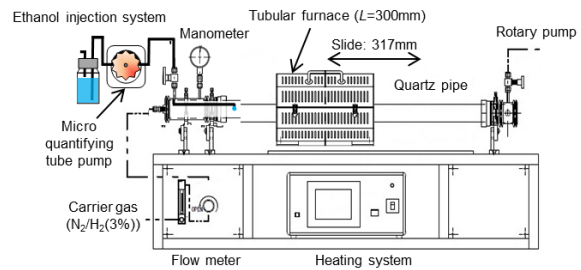


Fig. 4 Thermal CVD apparatus.

(5) CNTs 析出複合材料の層間せん断試験

繊維表面への CNTs 析出による CFRP 一方向材の層間せん断強度 (Interlaminar Shear Strength: ILSS) への影響を評価した。試験片は長さ 20 mm、幅 5.0 mm、厚さ 2.0 mm のショートビーム試験片を用いた。JIS K 7078 に従って、図 5 に示すように 3 点曲げ試験を行った。その際、試験速度は 1.0 mm/min とした。

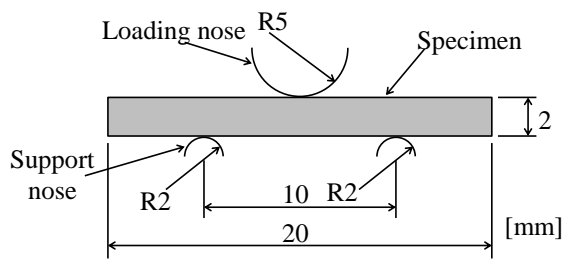


Fig. 5 Three-point flexural test.

(6) CNTs 析出複合材料の引張特性評価

CNTs 析出に伴う CFRP のマクロスケールの機械的特性への影響を評価するため、引張試験を行った。その際、繊維配向に対して $0^\circ \cdot 10^\circ \cdot 90^\circ$ の異なる 3 方向の引張特性を取得し、繊維配向角と CNTs 析出の関係を評価した。静的引張試験は図 6 に示す短冊形の試験片を用いて行い、試験速度は 0° 材・ 10° 材で $0.2\text{mm}/\text{min}$ 、 90° 材では $0.04\text{mm}/\text{min}$ とした。

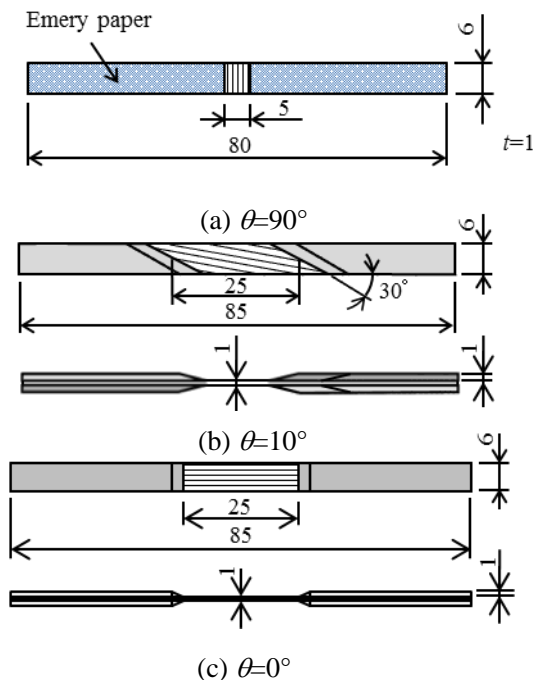


Fig. 6 Geometries of specimens in tensile test.

4. 研究成果

(1) 無機繊維表面への CVDs 析出

図 7 に CNTs 析出後の各無機系繊維の FE-SEM 観察結果を示す。なお、黒点線は CNTs 析出前の元の繊維径を示す。T ガラス繊維およびチラノ繊維においてはフェロセンを触媒とした熱 CVD 法によって繊維表面に CNTs が均一に析出している様子が確認できた。PAN 系炭素繊維の T700S においては、フェロセンを用いた同様の CVD プロセスを用いた場合(c), (d), CNTs の析出層は非常に薄く、またアモルファスカarbon等の不純物が数多く確認された。一方、Ni 触媒を用いた独自の析出方法では、T700S 表面に厚い CNTs 層を形成することができた。触媒として用いた Ni はフェロセン中に含有されている Fe と比較

して、炭素繊維表面での拡散係数が小さい。その結果、高温環境下でも触媒機能を失活せず、良好な CNTs 析出状態へと繋がったと考えられる。

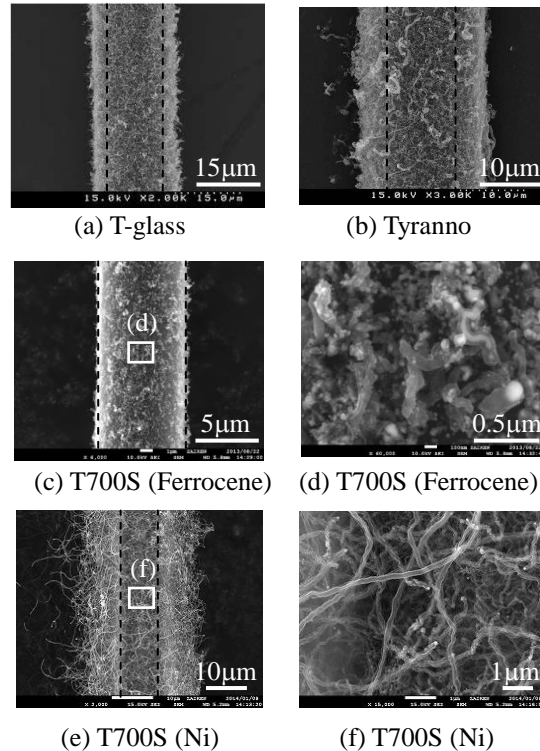


Fig. 7 FE-SEM images of CNT-grafted fibers.

(2) CNTs 析出繊維の機械的特性 表 3 に単繊維引張試験で得られた各繊維の機械的特性を示す。ここで、AR, CNTs は CNTs 析出前、析出後の繊維を表す。

Table 3 Weibull parameters and mechanical properties of the CNTs grafted fibers.

	T-glass		Tyranno		T700S (Ni)	
	AR	CNTs	AR	CNTs	AR	CNTs
m	6.12	7.29	4.39	4.76	6.37	5.44
σ_0 GPa	3.44	1.45	3.24	3.42	5.01	5.18
E GPa	72.7	68.3	178.7	183.4	221	216
$\varepsilon\%$	4.47	1.98	1.69	1.77	2.09	2.15

破断強度のバラツキを示すワイブルパラメータ m の変化は全ての繊維で小さく、CNTs 析出が均一に行われていると考えられる。T ガラス繊維では CNTs 析出に伴って破断強度が約 58% 低下する結果となった。T ガラス繊維では 750°C での熱処理のみを行った場合においても同様の低下率を示したことから、高温環境下で繊維強度の低下が生じたこと示唆された。また、チラノ繊維については、CNTs の析出によって破断強度の低下を生じていなかった。チラノ繊維の耐熱性は 1800°C 以上であり、 750°C の熱処理工程では強度低下を生じない。T700S については、フェロセンを用いた析出プロセスでは、炭素繊維内部へ固溶拡散した Fe 触媒が欠陥となり、強度低下を

生じることが明らかとなっている。一方、Ni触媒を用いた CNTs 析出法では、金属触媒の固溶・失活を防止して、強度低下を防止している。また、チラノ繊維・T700S についてはいずれも数%の強度上昇を示しており、繊維表面に形成された CNT ネットワークによる補強効果も期待される結果となった。

(3) CNTs 析出複合材料のミクロ/マクロスケール界面特性 表4にフラグメンテーション試験の結果を示す。また図8に試験後の破断面のFE-SEM画像を示す。全ての種類の繊維において、CNTsの析出に伴って剥離長さ減少と界面強度の上昇が確認された。また、CNTs析出繊維では繊維の引抜けがほぼ生じておらず、CNTs析出によって良好な界面接着性が得られていることが確認できる。このような繊維/樹脂間の界面特性の向上は、界面に存在するCNTsのアンカー効果によるものと考えられる。また、図8(c)に見られるようなナノコンジット領域の形成により、繊維/樹脂間の剛性差が解消され、見かけの界面強度向上も生じていると考えられる。

Table 4 Results of fiber fragmentation tests.

		L_d μm	$\bar{\tau}_{\text{IFSS}}$ MPa
T-glass	AR	91	46.4
	CNTs	-	77.7
Tyranno	AR	553	37.3
	CNTs	9.59	51.9
T700S	AR	386	45.2
	CNTs	344	54.8

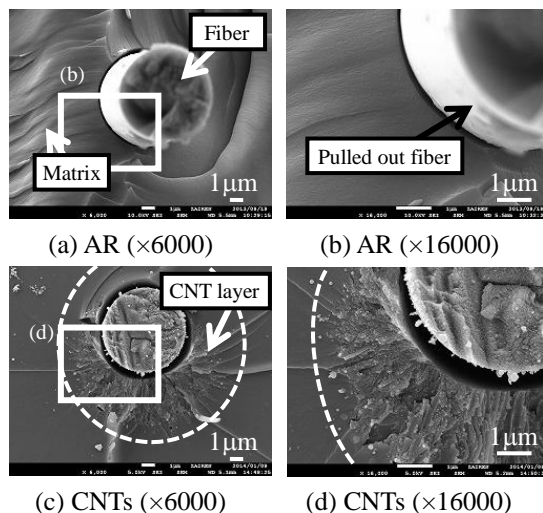


Fig. 8 FE-SEM images of embedded carbon fiber neighborhoods in SFC cross-sections.

表5および図9に層間せん断試験の結果を示す。また、図10に層間せん断試験後の破断面観察結果を示す。強化繊維へのCNT析出にともなって最大荷重 F_M の上昇が見られ、 $\bar{\tau}_{\text{ILSS}}$ が約32%の上昇を示していることが分かる。よってCNT析出はマクロスケールの界面特性向上に対しても効果を示すことが明らかとなった。CNTs析出CFRPのせん断強度の上

昇要因としては、層間におけるナノコンジット領域の形成による破壊靱性の向上等が考えられる。実際に図10に示す、層間せん断試験後の破断面観察より、通常のCFRPでは繊維表面が露出していることから亀裂が最弱部である繊維樹脂界面に沿って進展した様子が見える。一方、CNTs析出CFRPでは破断後の繊維表面に樹脂が付着しており、界面でのき裂進展が抑制されていることが分かる。

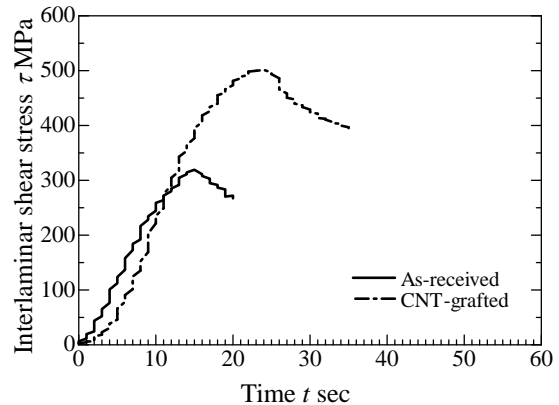


Fig. 9 Interlaminar shear stress-time curves.

Table 5 Interlaminar shear properties.

	Maximum Load F_M N	Interlaminar shear strength $\bar{\tau}_{\text{ILSS}}$ MPa
AR	4147	333
CNTs	5720	441

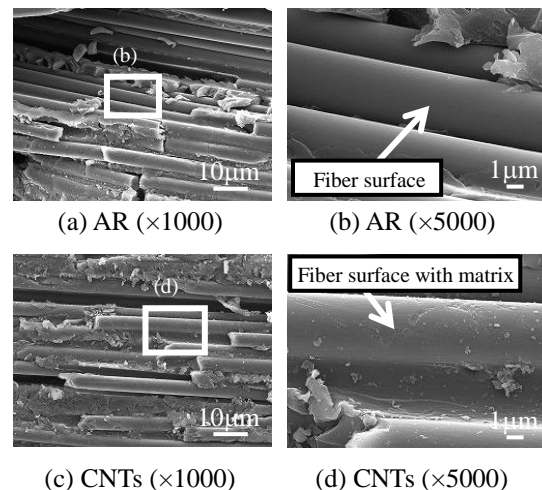


Fig. 10 FE-SEM images of delamination surfaces occurred in short beam specimens.

(4) CNTs 析出複合材料の機械的特性 図11および表6に90°材の静的引張試験結果を示す。ここで、HTは750°Cでの熱処理工程のみを行ったT700Sで作製したCFRP90°材である。CNTs析出前後での90°方向の機械的特性を比較すると、破断強度が41.2%の低下、破断ひずみは54%低下するなど、著しく機械的性質が低下していた。90°材の強度は繊維直交方向の界面特性に左右される。前節までの試験結果においてCNTs析出によってマルチスケール

ルでの界面せん断強度上昇は確認されたが、繊維直交方向の界面特性は不明である。しかしながら、図 8 より CNTs 析出繊維においては繊維直交方向に剥離を生じていることから界面接着強度は低いと予想される。これは炭素繊維表面と触媒金属間の接着性の低さによるものであり、繊維表面への官能基付与など今後の改善が望まれる。

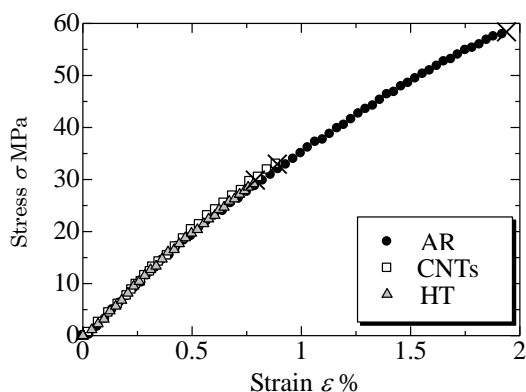


Fig. 11 Stress strain curve of 90° specimens.

Table 6 Tensile properties of 90° specimens.

	AR	CNTs	HT
Failure strength σ_0 MPa	52.7	31.0	29.0
Failure strain ϵ_b %	1.81	0.83	0.82
Young's modulus E GPa	4.28	4.24	4.32

図 12 に 10°材の静的引張試験結果を示す。CNTs 析出前後で機械的特性を比較すると、破断強度はほぼ一定であった。一方、CNTs 析出炭素繊維の適用によって弾性率は 23.4% の上昇を示し、降伏応力は 175MPa から 245MPa へと大幅に向上した。10°材での内部応力は組み合わせ応力状態にあるが、せん断応力成分が大きく、以上の結果はフラグメンテーション試験で取得した繊維/樹脂間の界面特性に依存する。したがって、炭素繊維表面への CNTs 析出は CFRP 一方向材の界面特性の向上に有効であると言える。

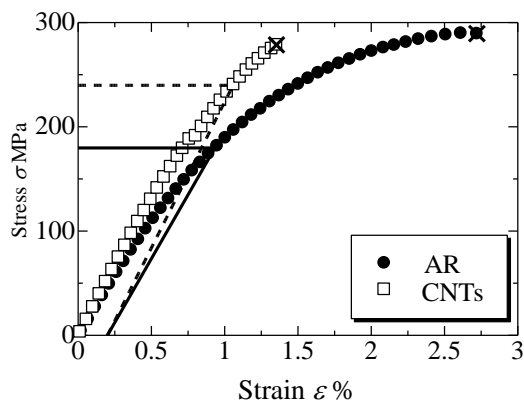


Fig. 12 Stress-strain curve of 10° specimen.

また、0°材については CNTs 析出によって 13.8%の弾性率向上を示した。Ni 触媒を用いた CNTs 析出プロセスでは、析出過程における繊維強度低下を抑制することができたため、0°材の強度を維持しつつ、剛性を向上させることが可能となった。

(5) 結論 本研究では複合材料への CNTs 導入方法として、無機系繊維表面への CNTs 析出方法の確立を行った。特に、触媒金属や析出条件の検討によって、一般に CNTs 析出が困難とされる炭素繊維表面への短時間かつ均一な CNTs 析出プロセスを確立した。また、マルチスケールの界面特性評価から複合材料の界面せん断特性向上への CNTs 析出の有効性を示した。さらに、CNTs 析出炭素繊維を強化材とする CFRP 一方向材を創製し、CNTs 析出による補強効果の異方性とそのメカニズムを明らかにした。

以上の知見は、将来の衝撃特性や疲労特性に優れた CNTs 複合材料の創製に繋がる有用な知見であると言える。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

① H. Kawada, M. Kameya, “Characteristics of carbon fibers grafted carbon nanotubes using nickel deposition”, Proceedings of JSME/ASME International Conference on Materials and Processing, 査読有, (2014), ICMP2014-5009.

② Sugano K., Kurata M., Kawada H., “Evaluation of mechanical properties of untwisted carbon nanotube yarn for application to composite materials”, CARBON, 査読有, Vol.78 (2014) pp.356 – 365.

[学会発表] (計 20 件)

① Maho Kameya, Yoshihiko Arai, Hiroyuki Kawada, Effect of introducing CNTs to carbon fiber on its interfacial adhesion and fabrication of hierarchical multiscale CFRP, The 9th Japan-Korea Joint Symposium on Composite Materials, September 25, (2013), Kagoshima University, Kagoshima.

② 佐藤龍, 川田宏之, 「CVD 法を用いた CNTs 析出チラノ繊維複合材料の成形と界面強度評価」, 日本機械学会 2012 年度年次大会, 金沢, (2012/9).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川田 宏之 (KAWADA HIROYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20177702

(2) 研究分担者

細井 厚志 (HOSOI ATSUSHI)

早稲田大学・理工学術院・講師

研究者番号：60424800

荒尾 与史彦 (ARAO YOSHIHIKO)

同志社大学・理工学部・助教

研究者番号：40449335