

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289011

研究課題名(和文) カーボンナノチューブ援用炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料のその場高速成形法の開発

研究課題名(英文) Development of in-situ high speed manufacturing process of carbon fiber reinforced thermoplastics with the help of carbon nanotube grafted carbon fiber

研究代表者

田中 和人 (TANAKA, KAZUTO)

同志社大学・生命医科学部・教授

研究者番号：50303855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：Niを金属触媒としエタノールを炭素源とした触媒化学気相成長法(CCVD法)により炭素繊維の強度が低下しない比較的低温である550 や600 において、炭素繊維表面にカーボンナノチューブ(CNT)を析出させる手法を開発した。また、CNT析出炭素繊維は高い繊維樹脂界面強度を有していることを明らかにした。さらに、ホットプレス成形に、CNT析出炭素繊維束に対する直接通電抵抗加熱を併用することで、ポイド率が低く繊維束への樹脂含浸に優れた炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotube (CNT) grafting method at the growth temperature of relatively low (550-600 degree Celsius), at which tensile strength of carbon fiber was not degraded, was developed by using Ni as the catalyst and ethanol as the carbon source by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. CNT grafted carbon fiber showed higher fiber/matrix interfacial share strength than as received carbon fiber. Molding method of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics with low void content was developed by using direct resistance heating to CNT grafted carbon fiber for a hot press molding.

研究分野：繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形

キーワード：連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料 カーボンナノチューブ 成形 炭素繊維 直接通電抵抗加熱

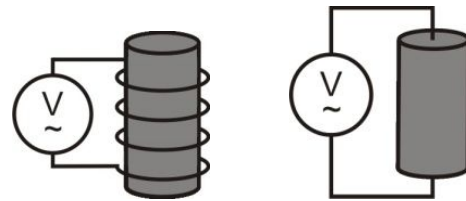
1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化樹脂基複合材料 (CFRP) は、高比強度、高比弾性率という特性をいかして、航空宇宙産業を中心に需要が拡大している。自動車産業においても、化石燃料の枯渇問題や CO₂ による地球温暖化問題等を解決するために、量産車両の車体軽量化が必要不可欠であり、低コスト CFRP 材料や低コスト成形方法の開発が求められている。量産自動車に CFRP を適用する際、炭素繊維の強度を十分に生かすためには連続繊維を用いることが望ましく、マトリックスにはリサイクル性や生産性に優れた熱可塑性樹脂を用いることが求められている。しかしながら、航空機産業を中心に利用されてきた複合材料は、エポキシ樹脂を中心とした熱硬化性樹脂を用いて、オートクレーブというコストのかかる成形方法を主体としており、コストに対する要求が厳しい自動車産業においては、そのまま適用することは到底できない。したがって、高い力学的特性を有する材料や低コストを実現する成形方法の開発が急務となっている。

連続繊維を用いた複合材料は、繊維を一方向に並べた UD 材 (一方向強化材) や織物材を積層した構成を有しているため、必然的に層間が存在し、実使用下では、衝撃負荷による層間はく離特性が重要となり、じん性の低い熱硬化性樹脂を用いた複合材料においては、じん性の高い熱可塑性樹脂を層間に分散させるなど層間破壊じん性を高める技術開発がなされている。近年では、カーボンナノチューブ (CNT) を層間の nano-stitching 材として利用するコンセプトや繊維表面に析出させた CNT を用いて複合材料の熱・電気伝導性を制御するアイデアも出されており、熱硬化性樹脂を用いた複合材料の特性を向上させる研究開発が進められつつある。

成形方法に注目すると、連続繊維強化熱可塑性樹脂の成形方法としては、ホットプレス成形法やスタンピング成形等が考えられる。ホットプレス成形においては、金型の加熱・冷却時間が長い場合、量産化するには、予備加熱装置や多段の成形金型が必要である。またスタンピング成形では、あらかじめマトリックス樹脂を繊維織物等に含ませた連続繊維強化熱可塑性積層板を中間素材とするため高コストとなり、成形時にもあらかじめ赤外線ヒーターなどにより加熱した物を成形するため、エネルギー効率が悪い。以上のように、いずれの方法においても、高コストであり積層板などの中間素材を経ずに連続繊維の織物から直接成形品を得るための量産化に適した成形方法の開発が待たれていた。申請者等は、先に開発した樹脂不織布付多軸多層クロス (NSMC) と高周波電磁誘導加熱装置を用いて、連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料の高速成形法を開発を行ってきた。しかし、電磁誘導加熱法 (図 1(a) 参照) を用いた場合、コイルなどの設備が必要となり、電磁誘導という間接的な方法を用いてい

るため、エネルギー効率も悪いのが現状である。一方、直接通電加熱法 (図 1(b) 参照) は、金型そのものに直接高周波電流を流すことで加熱することが出来るため、これまで申請者等は、金型への直接通電抵抗加熱を利用した高速パイプ成形法の開発を行ってきた。しかし、ここでも、金型を加熱しその伝熱により素材を加熱しているに過ぎず、さらにエネルギー効率に優れた高速成形法が開発が待たれていた。



(a) 電磁誘導加熱法 (b) 直接通電加熱法

図 1 高周波を用いた加熱方法

2. 研究の目的

カーボンナノチューブ (CNT) を炭素繊維開繊系やファブリックに析出させる手法を開発するとともに、CNT 析出炭素繊維自体への直接通電抵抗加熱を利用した炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形方法を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) カーボンナノチューブ (CNT) 析出炭素繊維の開発とその機械的特性

炭素繊維 (Carbon Fiber: CF) には、PAN 系炭素繊維束 24K を幅 23 mm に開繊した開繊系を用いた。炭素繊維表面へ CNT を析出させるための触媒となるニッケル (Ni) は、ワット浴を用いた電解 Ni めっきにより、炭素繊維表面に担持させた (以下 Ni-CF)。

CNT の析出には、炭素源をエタノールとした触媒化学気相成長法 (CCVD 法) を用いた (以下 CNT-CF)。CNT の析出温度は 550、600、650、700 の 4 条件とし、CNT を析出させる時の高温条件が炭素繊維の機械的特性に及ぼす影響を明らかにするため、CF および Ni-CF に対しても CNT を析出させた温度処理を施した炭素繊維を準備した。以上の炭素繊維に対して、単繊維引張試験を行い、炭素繊維の機械的特性に及ぼす CNT を析出させるのに必要な様々な処理の影響を明らかにした。

さらに、これらの炭素繊維を用いてポリアミド 6 樹脂との繊維樹脂界面強度を単繊維引き抜き試験により評価した。

(2) CNT 析出炭素繊維への直接通電抵抗加熱を利用した CFRTP の成形

上述の 24K の PAN 系炭素繊維開繊系に対して、電解 Ni めっきを施し、CCVD 法により CNT を析出させた CNT 析出炭素繊維開繊系 (CNT-CF)、Ni めっき炭素繊維開繊系 (Ni-CF)

および供試材である炭素繊維開繊系 (CF) の抵抗値を, DC ミリオームメータにより測定した。また, 各開繊系に対して直流電源装置を用いて直接通電抵抗加熱を実施し温度分布を求めた。

さらに, 図 2 に示すように, ホットプレス成形において, 強化繊維である CF や CNT-CF に対して直接通電抵抗加熱を併用した成形を行い, 炭素繊維への CNT 析出が成形性に及ぼす影響を明らかにした。

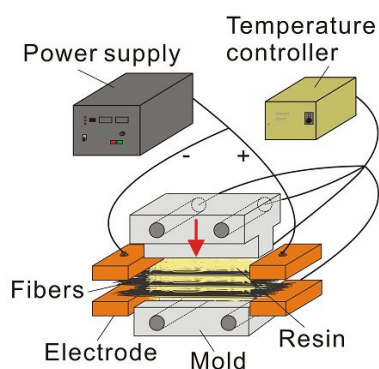


図 2 強化繊維である炭素繊維への直接通電抵抗加熱を利用したホットプレス成形

4. 研究成果

(1) 炭素繊維へのカーボンナノチューブ (CNT) 析出手法の開発

単繊維引張試験により求めた CF と Ni-CF の熱処理材および CNT-CF の引張強度評価から, Ni-CF および CNT-CF では 650 以上の熱処理により引張強度が低下すること, 炭素源にエタノールを, 触媒に Ni を用いた触媒化学気相成長法によって比較的低温である 600 や 550 においても図 3 に示すように炭素繊維表面への CNT 析出が可能であることを明らかにした。

また, 炭素繊維表面の CNT が長尺に成長することで, CNT 析出炭素繊維とポリアミド樹脂との界面せん断強度が高くなることが明らかになった。

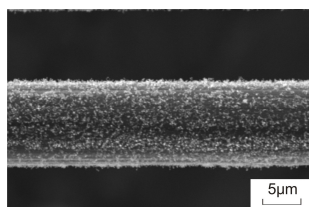


図 3 CNT 析出炭素繊維 (550)

(2) CNT 析出炭素繊維への直接通電抵抗加熱を利用した CFRTP の成形

CNT-CF の 0 ° 方向および 90 ° 方向の電気抵抗値は, Ni-CF や CF と比較して低い値を示した。各繊維束に対して直接通電抵抗加熱を実施したところ, CNT-CF が最も高い到達温度を示し, 広い高温領域を示した。

ホットプレス成形において, CNT-CF への直接通電抵抗加熱を併用することで, ポイド率が低く, 熱可塑性樹脂が繊維束内部にまで良好に含浸した CFRTP の成形が可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

(1) Kazuto TANAKA, Yoshitaka HINOUE, Yuki OKUMURA, Tsutao KATAYAMA, Effect of the CNT growth temperature on the tensile strength of carbon fiber, WIT Transactions on Engineering Sciences, Vol.116, pp.273-279, 2017, 査読有.
DOI: 10.2495/MC170281

(2) Kazuto TANAKA, Kazuhiro AOTO, Tsutao KATAYAMA, Effects of carbon nanotube deposition time to carbon fiber on tensile lap-shear strength of resistance welded CFRTP, WIT Transactions on Engineering Sciences, Vol.116, pp.309-316, 2017, 査読有.
DOI: 10.2495/MC170321

(3) 田中和人, 奥村祐規, 片山傳生, 森田有亮, 炭素繊維ポリアミド樹脂界面強度に及ぼす炭素繊維への CNT 析出状態の影響, 材料, Vol. 65, No. 8, pp. 586-591, 2016, 査読有.
<http://doi.org/10.2472/jsms.65.586>

(4) 田中和人, 田中裕大, 片山傳生, CFRTP 直接通電抵抗加熱溶着の接合強度に及ぼす炭素繊維表面への CNT 析出の影響, 材料, Vol. 65, No. 10, pp. 727-732, 2016, 査読有.
<http://doi.org/10.2472/jsms.65.727>

〔学会発表〕(計 12 件)

(1) 田中応佳, 田中和人, 片山傳生, CNT 析出炭素繊維の直接通電抵抗加熱特性評価, 第 3 回材料 WEEK 材料シンポジウム 若手学生研究発表会, 2017

(2) 樋上佳孝, 杉原愛美, 片山傳生, 田中和人, 炭素繊維表面への CNT 析出形態と炭素繊維ポリアミド樹脂界面強度に及ぼすサイジング剤の影響, 第 3 回材料 WEEK 材料シンポジウム 若手学生研究発表会, 2017

(3) 青砥一央, 片山傳生, 田中和人, CFRTP 直接通電抵抗加熱溶着の曲げ接着強さに及

ばす CNT 析出炭素繊維の影響，第 9 回自動車用途コンポジットシンポジウム，2017

(4) 時川大佑，田中和人，片山傳生，榎真一，プレス射出ハイブリッド成形品の界面強度に及ぼす CNT 析出開繊糸の影響，第 8 回自動車用途コンポジットシンポジウム，2016

(5) 山田翔太，田中和人，片山傳生，内藤公喜，CNT 析出炭素繊維強化熱可塑樹脂積層板の導電性，第 8 回自動車用途コンポジットシンポジウム，2016

(6) 青砥一央，片山傳生，森田有亮，田中和人，直接通電抵抗加熱溶着により接合した CFRTP の引張せん断接着強さに及ぼす炭素繊維への CNT 析出時間の影響，第 8 回自動車用途コンポジットシンポジウム，2016

(7) 山崎鷹之，前田玄太，田中和人，片山傳生，森田有亮，炭素繊維表面上への CNT 析出に及ぼす析出条件の影響，第 7 回日本複合材料会議 (JCCM-7)，2016

(8) Kazuto Tanaka，Genta Maeda，Yusuke Morita，Tsutao Katayama，EVALUATION OF FIBER MATRIX INTERFACIAL STRENGTH FOR CNT GRAFTED CF/PA6 AT HIGH TEMPERATURE，20th International Conference on Composite Materials，Copenhagen，2015

(9) 奥村祐規，片山傳生，森田有亮，田中和人，CNT 析出炭素繊維と PA6 樹脂との界面強度に及ぼす CNT 析出長さの影響，第 7 回自動車用途コンポジットシンポジウム，2015

(10) 須江竜字，田中和人，片山傳生，直接通電抵抗加熱を用いた CNT 析出炭素繊維の加熱特性評価，第 7 回自動車用途コンポジットシンポジウム，2015

(11) 田中裕大，田中和人，片山傳生，CFRTP 直接通電抵抗加熱溶着の引張せん断強度に及ぼす炭素繊維表面への CNT 析出の影響，第 7 回自動車用途コンポジットシンポジウム，2015

(12) 深井豪大，黒岡裕貴，片山傳生，田中和人，無電解ニッケルめっきを触媒とした CNT 析出炭素繊維と PA6 の繊維樹脂界面強度に及ぼす CNT の影響，第 7 回自動車用途コンポジットシンポジウム，2015

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

(1) 名称：炭素繊維強化プラスチック、炭素繊維の製造方法、及び炭素繊維強化プラステ

ックの製造方法

発明者：田中和人，片山傳生

権利者：同志社大学

種類：特許

番号：PCT/JP2015/083065

出願年月日：2015 年 11 月 25 日

国内外の別：国外

(2) 名称：炭素繊維強化プラスチック

発明者：田中和人，片山傳生

権利者：同志社大学

種類：特許

番号：特願 2014-238253

出願年月日：2014 年 11 月 25 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

<http://biomedical.doshisha.ac.jp/engineering/feature.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 和人 (TANAKA, Kazuto)

同志社大学・生命医科学部・教授

研究者番号：50303855

(2) 研究分担者

片山 傳生 (KATAYAMA, Tsutao)

同志社大学・生命医科学部・教授

研究者番号：70161065

(3) 研究分担者

森田 有亮 (MORITA, Yusuke)

同志社大学・生命医科学部・教授

研究者番号：80368141

(4) 研究分担者

榎 真一 (ENOKI, Shinichi)

大阪産業大学・工学部・教授

研究者番号：80550079