

B08 配向 CNT シートを用いた高強度薄肉 FRP の創製と力学特性評価

梶沼隆志 (青山学院大学・院), 後藤健, トラン・フー・ナム (JAXA), 米山聡,

有川秀一(青山学院大学), 島村佳伸, 井上翼(静岡大学), 内藤公喜(NIMS)

Takashi Kajinuma(Aoyama-gakuin University), Ken Goto, Tran Huu Nam(JAXA), Satoru Yoneyama,

Shuichi Arikawa(Aoyama-gakuin University), Yoshinobu Shimamura,

Yoku Inoue(Shizuoka University), Kimiyoshi Naito(NIMS)

Development Study of High-strength Ultra Thin Fiber Reinforced Plastics Using Uni-directionally Aligned Carbon Nanotube Sheet

This study has investigated the possible applications of ultra thin fiber reinforced plastics based on uni-directionally aligned carbon nanotube (CNT) sheet for the low thermal deformation structures like high accuracy satellite parts, antennas or optical benches. The CNT sheets were produced from the CNT arrays with mean CNT diameters of around 20, 30 and 50 nm using drawing and winding techniques. The CNT/epoxy resin prepreg was fabricated by heating a CNT sheet covered with a B-stage epoxy resin sheet. The low strength and stiffness might be due to the waviness and entanglement of reinforced CNTs with large diameter. The reduction of CNT diameter led to the increase of tensile strength and the reduction of CNT volume fraction. In short, to improve the mechanical properties of CNT/epoxy laminates for application in satellite structures, higher volume fraction of CNT with small-diameter CNT was required as a next step of this study.

Key Words: Carbon nanotube, Epoxy resin, Prepreg, Composite material, Carbon fiber reinforced plastic

1. 緒言

各種衛星の高精度な望遠鏡やアンテナの構体には、ハニカムサンドイッチパネルが使用されている。太陽観測衛星ひので(SOLAR-B)には炭素繊維強化プラスチック(Carbon fiber reinforced plastics: CFRP)のハニカムコア⁽¹⁾が、M-V ロケットのノーズフェアリングにはアルミハニカムコアが採用された⁽²⁾。CFRP は高強度、軽量であるといった特性から、スポーツ用途などから始まり、航空宇宙用途にも拡大してきた。しかし、CFRP の面内等方性板は、薄板状のアルミニウムやマグネシウムなどの軽金属より厚く、質量が大きいという欠点があり、衛星等の構造物では不利である。

一方カーボンナノチューブ(Carbon nanotube : CNT)は、1991年に本国で発見され⁽³⁾、グラファイトシート(炭素六角網面)が管状に丸まったチューブ状の構造をした材料である。CNT は機械的特性・電気特性・熱伝導性に優れており⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾、炭素繊維に代わる次世代のプラスチックの強化材としての用途が期待されている。これまで、CNT の複合材料における分野では、分散型複合材料の強化材として広く研究が行われてきた。しかし、CNT は凝集力が強いので配向の制御が困難であり、繊維体積含有率も低くなってしまいうので、CNT を強化材とした分散型複合材料では機械的特性の向上には限界があった。そこで近年、石英基盤やシリコン基盤上に CNT を垂直に成長させた、CNT アレイを製造する手法が確立された⁽⁷⁾。CNT アレイから繊維を引き出すことで、ファンデルワールス力によりネットワーク構造(ウェブ)が途切れずに CNT が連なり、巻き取ることで、CNT を一方向に配向したシート状にでき、薄い箔状に成形することができる。

本研究では CFRP をしのぐ薄さと剛性、強度を持つ、CNT 一方向配向シートを含有させた高強度薄肉 FRP の創製と、引張試験による力学的特性の評価および熱重量分析による CNT 体積含有率(Volume fraction : V_f)の測定を行った。またシート巻き取り時に治具を用いてストレッチをかけることにより、複合材料の薄肉化、繊維配向性の改善を試み、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による観察から配向性の評価を行った。航空宇宙分野で主に使用されている CFRP は一方向材で厚さが 30-50 μm、弾性率は 100-300 GPa 程度である。このことから、本研究で創製する CNT/エポキシ樹脂複合材料は一方向で厚さ 10 μm、弾性率 100 GPa を目標値とする。

2. 複合材料の創製

2.1 CNT 一方向配向シート

図 1 に示す様に、ピンセットを用いて CNT アレイからウェブを引き出し、スプール上に巻き取ることで CNT 一方向配向シートを作製した。使用した CNT アレイは井上らによって作製され、CVD 法により多層 CNT をシリコン基盤上に垂直に成長させたものである。繊維長は約 0.8 mm、繊維径は異なる 3 種類を使用し、約 50, 30, 20 nm である。ポピンを 150 回転、200 回転させることで 150ply, 200ply のシートを作製した。また複合材料の薄肉化、繊維配向性の改善を試みるため、治具を用いて荷重を与え、ストレッチをかけながら巻き取りを行った CNT 一方向配向シートの作製も行った。図 2 には実際の巻き取りの様子、作製した CNT 一方向配向シートを示す。

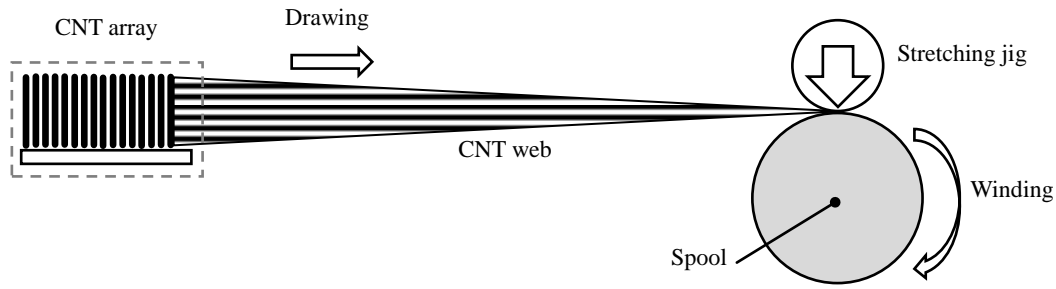


Fig.1 Schematic of CNT sheet pilling out process from CNT array.

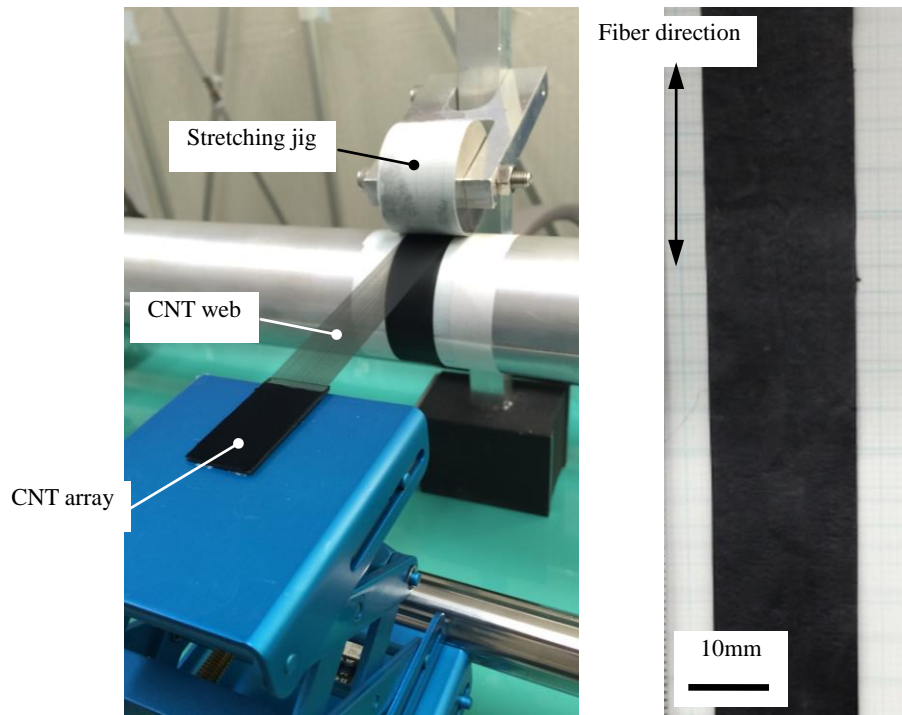


Fig.2 Photograph of CNT sheet winding process with stretching.

2.2 CNT 一方向配向シート/エポキシ樹脂プリプレグ

供試材料には、強化材に CNT 一方向配向シートを、マトリクスに 130 °C、2 時間硬化性のエポキシ樹脂 B-ステージシート（目付量：12 g/m²、サンユレック株式会社）を用いた。作製した CNT 一方向配向シートを図 3 に示す様にエポキシ樹脂シート上に配置し、さらにその上に離型フィルムを被せ、ホットプレスを用いて半硬化状態の中間材料であるプリプレグを成形した。成形条件は、100 °C で 3 分間、圧力はホットプレスの加熱板が材料に触れる程度とした。

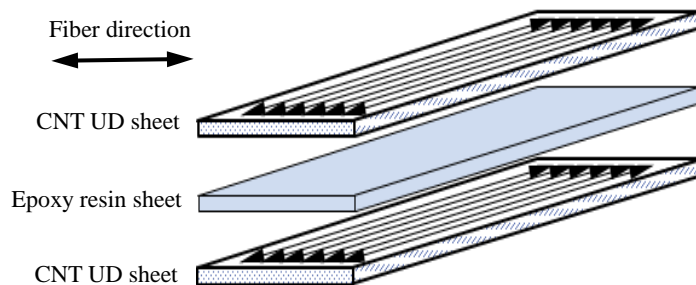


Fig.3 Lay-up pattern of CNT UD sheet / epoxy resin prepreg

2.3 CNT 一方向配向シート/エポキシ樹脂複合材

材料中のボイドの残存を低減させるため、作製したプリプレグをパッキングしロータリーポンプを用いて真空雰囲気中にし、ホットプレスを用いて硬化させた。硬化条件は 130°C で 2 時間保持し約 2.0 MPa、また複合材料薄肉化のため約 3.0 MPa の圧力をかけ、CNT 一方向配向シート/エポキシ樹脂複合材を創製した。

また同樹脂シートを用いて、エポキシ樹脂のみの試験片も作製した。

3. 実験方法

3.1 熱重量分析

熱重量測定装置(Thermo Gravimetric Analysis : TGA)を用いて熱重量分析を行った。創製した各複合材について 2-5 mg 程度の試料を TGA にセットし、20 °C/min で昇温させ、800 °C で 20 分保持した。また加熱中、アルゴンガスを流量 300 ml/min で流入させることで、CNT の酸化を防いだ。150 °C-700 °C の間の重量変化率 ΔW を算出し、以下の式を用いて V_f を算出した。

$$M_f = \frac{\Delta W_{Epoxy} - \Delta W_{Composite}}{\Delta W_{Epoxy} - \Delta W_{CNT}} \quad (1)$$

$$V_f = \frac{M_f}{M_f + \frac{\rho_{CNT}}{\rho_{Epoxy}}(1 - M_f)} \quad (2)$$

添え字は各材料を表し、 M_f は質量含有率、 ρ_{CNT} 、 ρ_{Epoxy} はそれぞれ密度である。文献値より、CNT の密度は 2.1 g/cm³、エポキシ樹脂の密度は 1.3 g/cm³ とした。

3.2 引張試験

創製した複合材の CNT 繊維方向に対して、幅 3mm の短冊型に切りだし、両端を画用紙で作製したタブに瞬間接着剤を用いて固定したものを試験片とする。試験機は島津製作所 AUTOGRAPH AGS-5kNG を使い、室温大気中、ロードセル 5kN、変位制御 0.1mm/min で試験片の破断まで試験を行った。変位測定にはビデオ式非接触伸び計 TRViewX(島津製作所)を使用した。試験片形状を図 4 に示す。

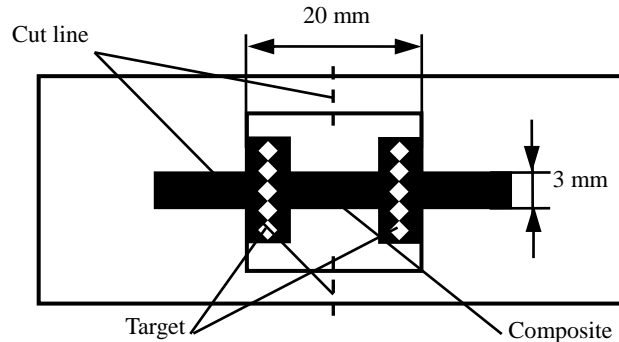


Fig.4 Schematic of tensile specimen.

3.3 破面観察

引張試験により破断させた試験片破面を FE-SEM(Carl Zeiss GEMINI FE-SEM)を用いて観察した。

3.4 繊維配向性調査

繊維配向性の調査のために、FE-SEM を用いて、複合化していない CNT 一方向配向シート表面の画像を取得した。取得した SEM 画像上に 1 μm 間隔でラインを引き、ラインにかかる繊維の配向角を計測した。

4. 実験結果

4.1 成形結果

創製した各複合材の厚さをマイクロメーターを用いて測定した結果および、熱重量分析から算出した V_f を表 1 に示す。図 5 には引張試験によって破断させた試験片破面観察例を示す。

Table 1 Thickness and V_f of each composite sample.

ply	300	300	400	400_Stretch
Diameter [nm]	50	50	30	20
Pressure [MPa]	2.0	3.0		
Thickness [μm]	26-33	23-28	21-24	16-20
V_f [%]	44	53	30	45

各複合材において厚さにバラつきがあった。理由として CNT シートが均一に巻き取れていなかったこと、さらに使用した樹脂シート上の樹脂量が均一でなく、樹脂シート自体の厚さが不均一であった可能性が考えられる。マトリックスであるエポキシ樹脂シート 1 枚に対して、CNT シートを 2 枚積層させることによって、高い V_f を実現することが出来た。CNT 繊維径に関する影響を比較すると、50 nm と 30 nm の材料では、ply 数が少ないにも関わらず、板厚は約 88% とな

た. また, 同繊維径において硬化時にかける圧力を上げると, 材料中の余剰な樹脂が流れ出すことによって板厚は約 86 % となり, V_f も増加したと考えられる. 繊維径 20 nm の CNT で巻き取り時にストレッチをかけた材料は, 20 μm 以下の板厚を達成し, 本手法での複合材料の薄肉化が期待できる.

複合材料破面観察結果から, 目立ったボイドや樹脂リッチは観察されず, 樹脂が繊維間に均一に含浸していると考えられるため, 本手法による複合材料成形性は良好であるといえる.

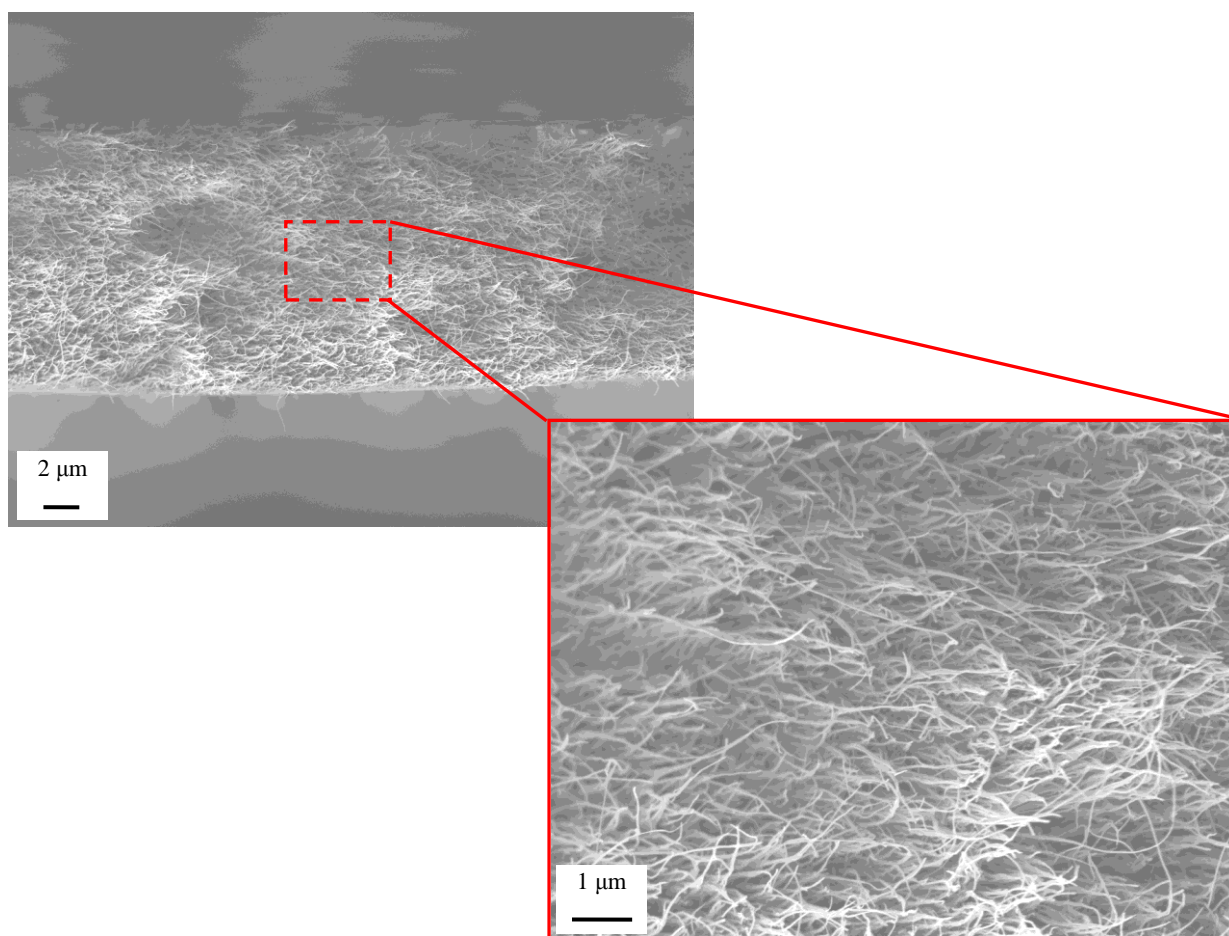


Fig.5 FE-SEM fracture surface images of composite.

4.2 力学特性評価

引張試験から得られた応力-ひずみ線図を図 6 に, 表 2 には各複合材料の V_f , 引張強さ σ_{TS} , 破断ひずみ ϵ_f , 弾性率 E はひずみ 0.2-0.4 % から破断までの範囲で測定した. 繊維径による力学特性への影響を評価するために, 次式の複合則を用いて複合材料中の CNT が負担している実効引張強さ $\sigma_{Effective}$ および実効弾性係数 $E_{Effective}$ を算出した.

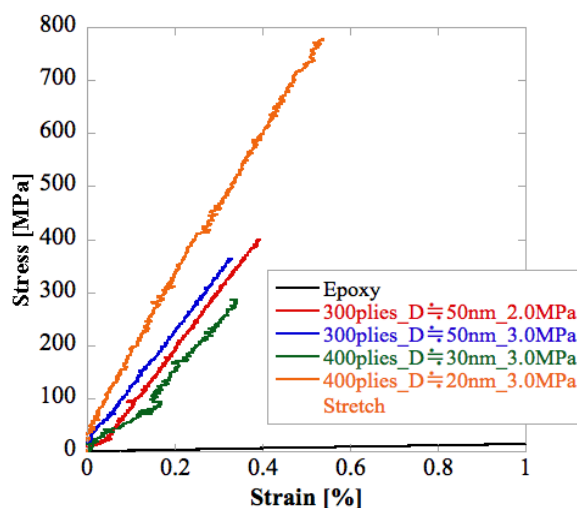


Fig.6 Stress-strain diagrams of each composites and epoxy resin showing 0 to 1 % of strain.

Table 2 Mechanical properties of each composite.

ply	Epoxy	300	300	400	400_Stretch
Diameter [nm]		50	50	30	20
Pressure [MPa]		2.0		3.0	
V_f		44	53	30	45
ε_f [%]	3.9	0.40	0.36	0.34	0.53
σ_{TS} [MPa]	34.2	398	363	286	778
E [GPa]	1.9	106	108	93	136
$\sigma_{Effective}$ [MPa]		861	655	872	1686
$E_{Effective}$ [GPa]		238	202	306	299

$$\sigma_{Effective} = \frac{\sigma_{Composite} - V_f \sigma_{Epoxy}}{V_f} \quad (3)$$

$$E_{Effective} = \frac{E_{Composite} - V_f E_{Epoxy}}{V_f} \quad (4)$$

CNTシート巻き取り時にストレッチをかけていない複合材料に関しては、いずれも破断ひずみが0.4%以下であり、 V_f に伴う力学的特性は得られなかった。CNTの繊維径が細径化されることによって、実効強度は約1.3倍、実効弾性係数は約1.6倍となった。これは細径化により多層CNT層間における荷重伝達率が向上したためだと考えられる。しかしながら、報告されているCNTの理論的な弾性率0.5-1TPaには遠く及ばず、未だ多層CNT層間での荷重伝達が不十分であること、CNTの蛇行や配向乱れなどが強度の向上に至らない原因のひとつであると考えられる。

CNTシート巻き取り時にストレッチをかけた複合材料は、引張強さが大幅に向上し、破断ひずみも向上した。

4.3 繊維配向性の調査

各繊維径におけるCNT一方向配向シート内の繊維配向角を計測し、ヒストグラムとして表した結果を図7に示す。測定本数は各約1000本である。繊維径50nmと30nmを比較すると、繊維径による配向性への影響は確認されず、55%以上の繊維が10°以上の配向乱れを有している。CNT巻き取り時にストレッチをかけることによって、繊維配向性が改善されていることが確認され、約65%の繊維が10°以内の配向角を有している。このことが高い引張強さを実現した要因のひとつであると考えられる。

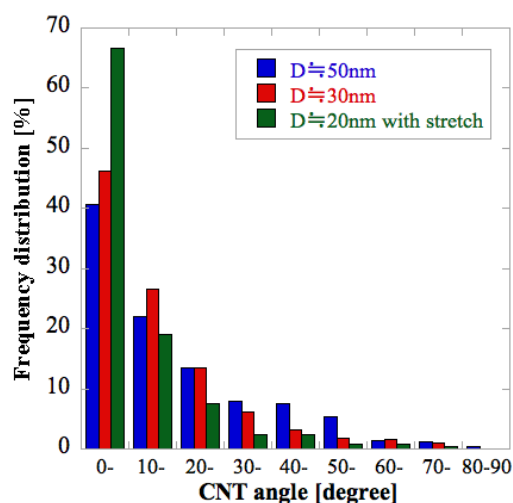


Fig.7 Histogram of fiber orientation angle.

5. 結言

本研究では、強化材に CNT 一方向配向シート、マトリックスにエポキシ樹脂を用いて、プリプレグ化、そして薄肉 CNT 繊維強化プラスチックを創製した。エポキシ樹脂シート 1 枚に対して、CNT シートを 2 枚積層させることで V_f の向上に成功したが、破断ひずみが 0.4 % 以下であり、それに伴い十分な力学特性は得られなかった。CNT 一方向配向シート巻き取り時に治具を用いてストレッチをかけることにより、複合材料の板厚は 20 μm 以下を達成し、繊維配向性、引張強さの向上が確認された。

今後は更なる薄肉化、より高い弾性率と引張強度を実現する方策を探索する。具体的には、CNT シート表面に SiC 被覆や大気圧プラズマ処理等の表面処理を施すことによって、繊維と樹脂間の界面強度を強化する方法を検討している。

参考文献

- (1) Y. Suematsu et al, *Solar Physics*, vol.249 (2008), pp.197-220.
- (2) E.A. Taylor et al, *International Journal of Impact Engineering*, vol.23 (1999), pp.883-893.
- (3) S. Iijima, *Nature*, vol.354 (1991), pp.56-58.
- (4) Boudjemai, A. et al, *MATERIALS&DESIGN*, vol.35 (2012), pp.266-275.
- (5) Goze, C. et al, *Synthetic Met.*, vol.103 (1999), 2500.
- (6) J.P.Lu, *Physical Review Letters*, vol.79 (1997), pp.1297-1300.
- (7) Inoue, Y. et al, *Applied Physics Letters*, vol.92(2008), No.21, 213113.