

平成 2 1 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「CNT/CNF を活用した複合材料製成形型の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 2 年 5 月

委託者 中部経済産業局

委託先 財団法人ファインセラミックスセンター

目 次

第1章	研究開発の概要	1
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	3
1-3	成果概要	7
1-4	当該研究開発の連絡窓口	9
第2章	SiC-CNT添加プリプレグ材料の開発	10
2-1	高粘度樹脂への分散性検討	10
2-2	SiC-CNT粒子適正化検討	11
2-3	SiC-CNT添加プリプレグ材料の試作	13
第3章	電界紡糸CNF不織布の開発	15
3-1	電界紡糸条件及び焼成条件の検討	15
3-2	装置仕様設計及び導入	17
3-3	電界紡糸CNF不織布試作	18
第4章	成形加工性及び二次加工性評価	23
4-1	複合材料製成形型成形加工	23
4-2	複合材料製成形型二次加工	26
第5章	特性評価	28
5-1	構造状態観察	28
5-2	物性取得	30
第6章	プロジェクトの管理・運営	39
6-1	進捗管理・物品管理	39
6-2	研究開発委員会の開催	39
第7章	全体総括	40
7-1	成果の総括	40
7-2	研究開発後の課題及び事業化展開	40
参考文献		41

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景・研究目的

複合材料は航空機構造軽量化のため、Boeing787 では構造重量の50%を占めている。今後、生産機数の多い中小型機に対応するためには、高レートかつ低コストで生産する必要がある。

本研究では、製造技術の重要な要素の一つである構造部材硬化用の成型型を抽出した。複合材料製成型は、軽量で寸法精度に優れているが、繰返し使用によるクラック発生等の課題を有している。

そこで、成型型の成形成材である炭素繊維/エポキシ樹脂プリプレグ材料に、炭化ケイ素（以下、SiC）を原料とするカーボンナノチューブ（以下、CNT）と電界紡糸法により形成されたアクリルナノファイバーを炭化焼成した不織布（以下、CNF）を添加挿入（図1-1-1-1 参照）することで、更なる長寿命化（耐リーク性、表面平滑性保持）、高熱効率化（面外方向の熱伝導性）を図り、その成型型で形成される複合材料部品の高レート生産対応、低コスト化を達成する。

本研究は、樹脂系複合材料へのCNT及びCNFの活用に関する研究であるため、航空機構造部材用複合材料の靱性向上のための要素技術として共通するものである。また、地球環境対策として燃費向上、走行距離性能向上等の面から車体構造軽量化のため、樹脂系複合材料の適用検討、評価が本格化している。自動車用構造部材も航空機構造部材も程度は異なるものの樹脂系複合材料に対する課題は共通する部分は多い。従って、生産技術面でも車体構造面でも十分に活用できる技術である。

平成21年度は、材料開発から成形加工、物性評価に至る一連の評価を実施した。

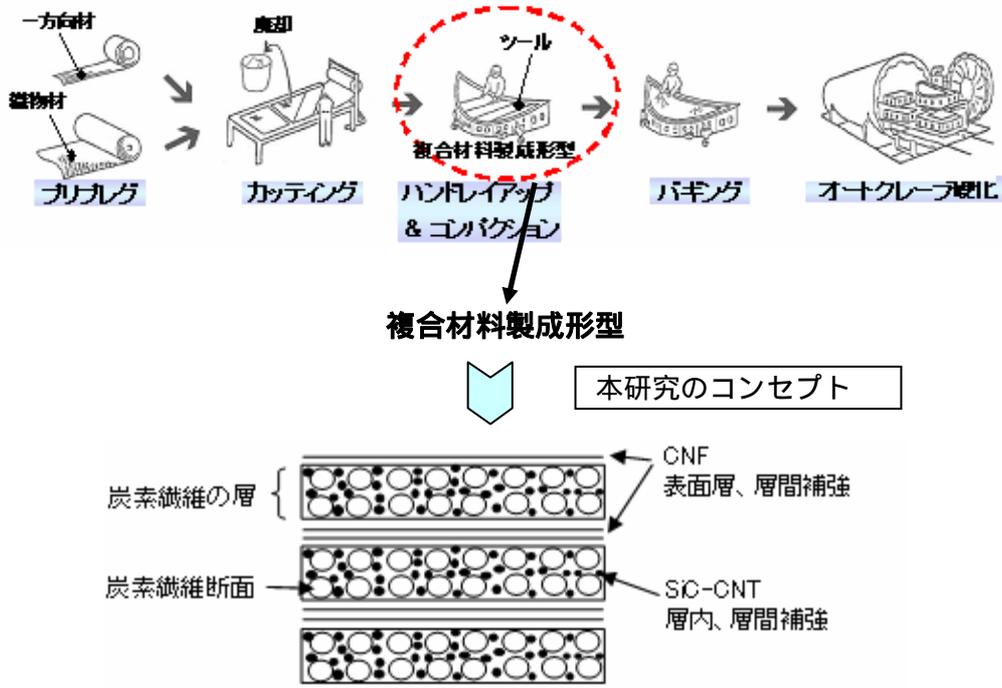


図1-1-1-1 CNT/CNF を活用した複合材料製成型のコンセプト

1-1-2 研究目標

複合材料製成形型成形素材（プリプレグ材料）製造時、或いは成形型制作時に CNT、CNF を添加挿入することで、成形型の寿命を 2 倍以上にすることを目標とする。平成 21 年度は、開発材料の目処付けを目標とした。

1-1-3 実施内容

（ 1 ） SiC-CNT 添加プリプレグ材料の開発

成形型素材層内対策として、SiC-CNT 粒子の適正化及び高粘度樹脂への分散性の検討を実施し、SiC-CNT 粒子を対樹脂重量比で添加率 5 % 以上を目標とするプリプレグ材料を開発する。（三菱レイヨン株式会社、国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所、財団法人ファインセラミックスセンター）

（ 2 ） 電界紡糸 CNF 不織布の開発

成形型素材層間対策としてプリプレグ層間に適用するためのファイバー形状、分散及び厚み等が均一となる電界紡糸 CNF 不織布を開発する。（株式会社前田技研、株式会社豊田自動織機、国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所、財団法人ファインセラミックスセンター）

（ 3 ） 複合材料製成形型成形加工

アドバイザーである三菱重工業株式会社の助言等を得ながら、SiC-CNT 添加プリプレグ材料及び電界紡糸 CNF 不織布のオートクレーブ硬化による積層板の成形加工性の評価を行う。（株式会社フジワラ）

（ 4 ） 複合材料製成形型二次加工

アドバイザーである三菱重工業株式会社の助言等を得ながら、成形硬化された積層板の二次加工性の評価を行う。（玉川工業株式会社）

（ 5 ） 特性評価

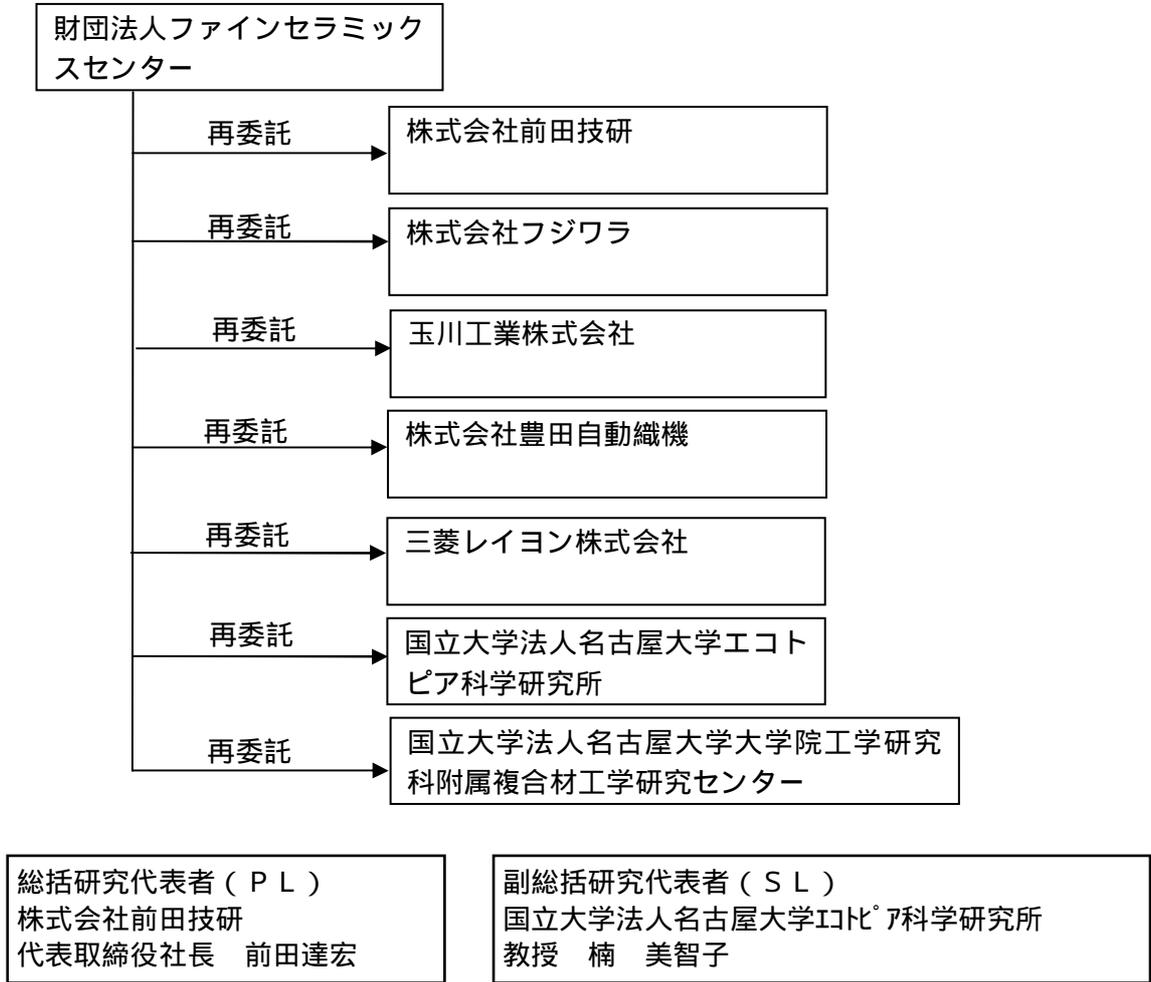
クラック抑制効果の定量化のため、成形硬化された積層板の諸特性を、評価方法を調査検討した上で取得し、従来材との対比を行うことで評価する。（国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所、国立大学法人名古屋大学大学院工学研究科附属複合材工学研究センター、財団法人ファインセラミックスセンター）

（ 6 ） プロジェクトの管理・運営

各研究において研究開発が計画通りに進められるように進捗状況を把握するとともに、再委託先の連携等の調整を図る。機械装置の発注、導入及び研究開発委員会の開催を行うことにより、研究開発が円滑に進むよう調整する。また、各機関からの成果報告に基づいて、成果報告書のとりまとめを行う。（財団法人ファインセラミックスセンター）

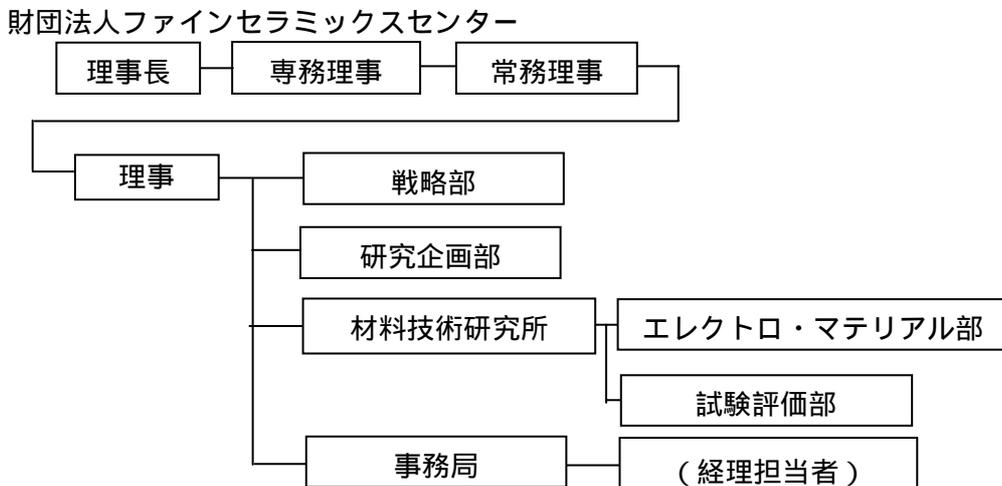
1 - 2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1-2-1 研究組織



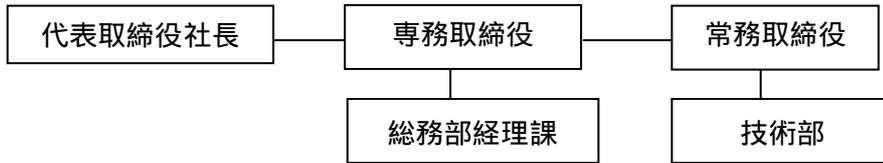
1-2-2 管理体制

（1）事業管理者



(2) 再委託先

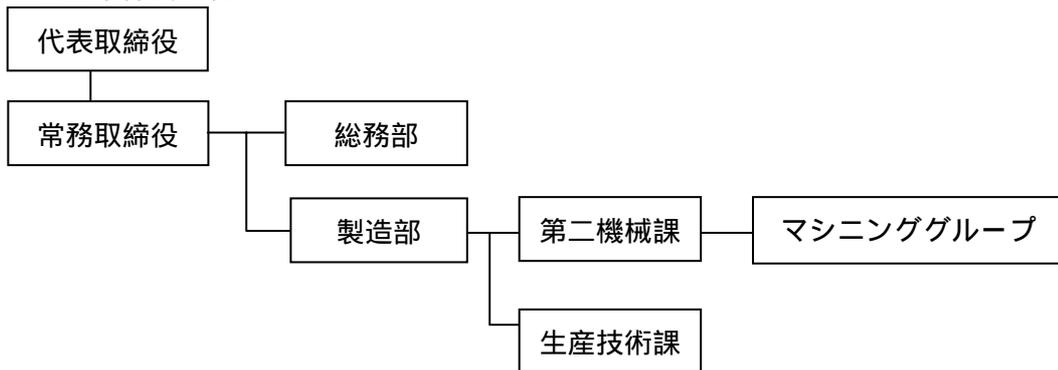
株式会社前田技研



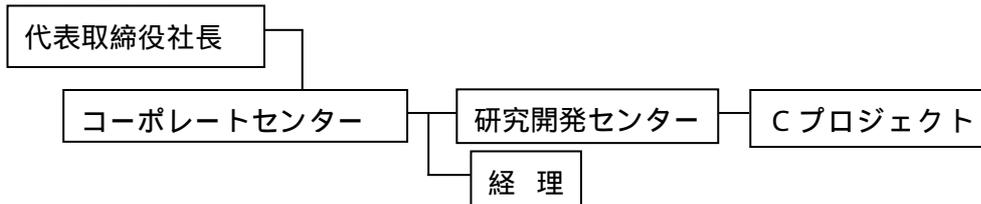
株式会社フジワラ



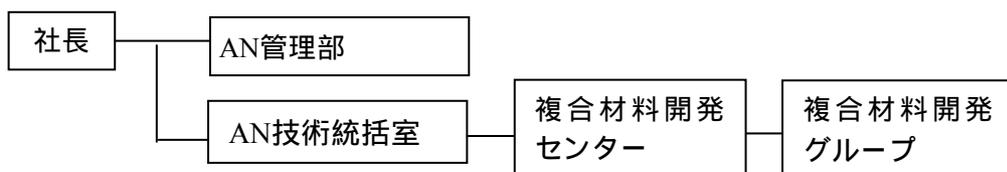
玉川工業株式会社



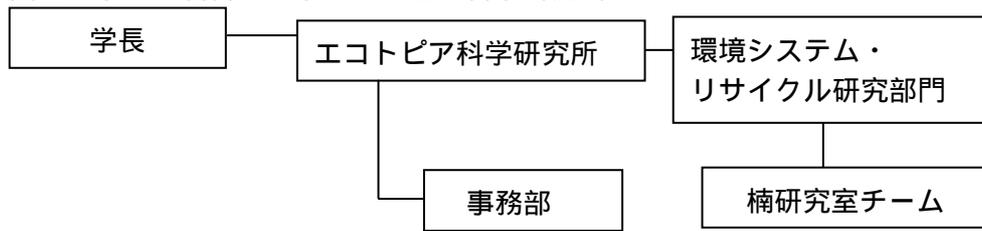
株式会社豊田自動織機



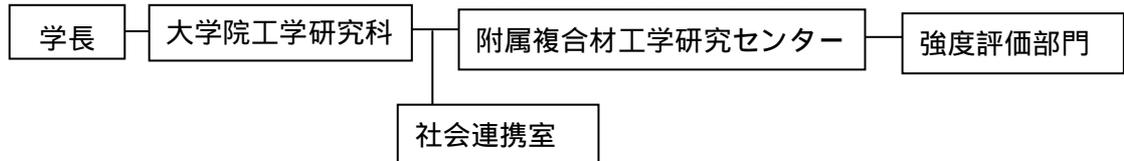
三菱レイヨン株式会社



国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所



国立大学法人名古屋大学大学院工学研究科附属複合材工学研究センター



1-2-3 研究員氏名

(1) 事業管理者

財団法人ファインセラミックスセンター

氏名	所属・役職	備考
石川 由加里	材料技術研究所 エレクトロ・マテリアル部 主任研究員	
加藤 治夫	材料技術研究所 エレクトロ・マテリアル部 主任研究員待遇	
山本 義明	研究企画部 課長	管理員

(2) 再委託先

株式会社前田技研

氏名	所属・役職	備考
前田 達宏	代表取締役社長	総括研究代表者
住田 悟	技術部 常務取締役	
荒木 一成	技術部 次長	
太田 克己	技術部 課長	
高橋 克典	技術部 課長	
花谷 友弘	技術部 課員	

株式会社フジワラ

氏名	所属・役職	備考
谷口 保志	技術品証部 次長	
吉澤 宏明	技術品証部 主任研究員	
伊藤 斉	技術品証部 研究員	

玉川工業株式会社

氏名	所属・役職	備考
村上 重彦	製造部長	
水野 則義	第二機械課マシニンググループ 工師	
工藤 将和	第二機械課マシニンググループ グループ長	

株式会社豊田自動織機

氏名	所属・役職	備考
堀 藤夫	研究開発センター Cプロジェクト室 担当課長	

三菱レイヨン株式会社

氏名	所属・役職	備考
三谷 和民	複合材料開発センター 複合材料開発 グループ GL	
佐野 智雄	複合材料開発センター 複合材料開発 グループ 主任	
原田 行弘	複合材料開発センター 複合材料開発 グループ	
牛山 久也	複合材料開発センター 複合材料開発 グループ	
森 尚平	複合材料開発センター 複合材料開発 グループ	

国立大学法人名古屋大学エコトピア科学研究所

氏名	所属・役職	備考
楠 美智子	エコトピア科学研究所 教授	副総括研究代表者
乗松 航	エコトピア科学研究所 助教	

国立大学法人名古屋大学大学院工学研究科附属複合材工学研究センター

氏名	所属・役職	備考
上田 哲彦	大学院工学研究科航空宇宙工学専攻教授	
池田 忠繁	大学院工学研究科附属複合材工学研究センター 強度評価部門 准教授	
仙場 淳彦	大学院工学研究科附属複合材工学研究センター 強度評価部門 助教	

(3) 協力者

氏名	所属・役職	備考
水野 宏	三菱重工業株式会社 名古屋航空宇宙システム製作所 研究員	
山本 元弘	東海カーボン株式会社 開発戦略本部 室長	
大野 浩之	東海カーボン株式会社 研究開発部 研究員	

1-3 成果概要

本年度は、平成21年度から平成23年度の3カ年研究開発の初年度として、成果は以下の通りとなった。素材開発、成形加工、物性評価に至る一連の評価が実施できたことから、課題はあるものの材料の目処付けを得る目的は達成できたと考える。

1-3-1 SiC-CNT 添加プリプレグ材料の開発

高粘度樹脂への分散性を検討するにあたり、SiC-CNT 粒子は複数の粒子が集まった凝集体の粉末であるため、開発目的の複合材料積層板のクラック抑制効果を引き出すためには、凝集している SiC-CNT 粒子を一粒ずつに分散させることが必要である。分散性を確保するためには、まず SiC-CNT 粒子を熱酸化処理することが必要であることが判った。分散方法としては、樹脂成分を溶剤で溶解して SiC-CNT 粒子を分散させ、樹脂組成物を得る分散液法と機械的なせん断力を加えて樹脂組成物に SiC-CNT 粒子を分散させる三本ロール法の2種類の手法を評価した結果、後者の手法の方が効率面で優れていることが判った。

次に SiC-CNT 添加プリプレグ材料の試作にあたり、炭素繊維と SiC-CNT 粒子含有の樹脂を一体化する手法について評価した。SiC-CNT 粒子を含有した樹脂組成物を離型紙上に塗工した樹脂フィルムと炭素繊維シートを貼り合わせる、樹脂フィルム法と呼ばれる手法である。手法としては、ベルトプレスを通すベルトプレス法とメタルロールプレスを通すメタルロール法を比較検討した結果、炭素繊維内への SiC-CNT 粒子の分散性は後者の手法が相対的に有効であることが判った。しかし、共通の課題として、炭素繊維シート表面付近で SiC-CNT 粒子が濾し取られ、目的とする炭素繊維層内での SiC-CNT 粒子の分散性が不十分であることが判った。そこで、SiC-CNT 粒子を含有した樹脂組成物を溶剤で希釈したものを炭素繊維シートへ含浸させる疑似ラッカー法についても評価した。この手法の方が炭素繊維層内への SiC-CNT 粒子の浸透性を高めるには有効であることが判明したが、プリプレグ化時点で多量の溶剤を使用する点、プリプレグ品質の安定性等確保に大きな課題があることから、現在プリプレグ作成手法の主流である樹脂フィルム法で SiC-

CNT 粒子添加プリプレグの試作を行った。

SiC-CNT 粒子適正化検討としては、樹脂組成物への分散性評価として、未処理の SiC-CNT 粒子と熱酸化処理した SiC-CNT 粒子を評価した結果、高粘度樹脂に対しては後者の法が有効であることが判った。SiC-CNT 粒子の粒径については、当初試作が容易な平均粒径 2 μm の SiC-CNT 粒子としたが、前述のようにプリプレグ化時の炭素繊維層内浸透性に課題があることが判った。そこで層内浸透性を高めるため、平均粒径 0.5 μm の製法についても検討評価した。今後微粒子化に向けた SiC 粉末の CNT 化反応条件を精密に制御する等の検討を引き続き実施する。

1-3-2 電界紡糸 CNF 不織布の開発

電界紡糸 CNF 不織布は、電界紡糸法によるアクリルナノファイバー製造装置で不織布を形成し、炭化焼成炉で CNF 化することにより作製するものである。

まず、文献調査等から不織布繊維目付け量の目標値を設定し、三河繊維技術センター所有の装置を借用して、紡糸条件、焼成条件の検討評価を行い、両装置の仕様を決定し導入した。

アクリルナノファイバー製造装置において、アクリルナノファイバーの状態は、溶液濃度、溶液粘度、溶媒の蒸発速度、溶液の表面張力、印加電圧、ノズル径に依存することが判った。不織布の均質化のためには、ノズル部がターゲットドラムを一定速度で移動することが重要で、ノズル部角度を変化させたり、ノズルとターゲットドラム間距離を溶液濃度や蒸発速度に応じて可変させることも必要であることが判った。また、作業場所の相対湿度が不織布形成に影響を与えることが判り、55%RH 程度が相対的に良好な不織布を得られることが判った。

炭化焼成炉においては、不織布を CNF 化するための耐炭化処理と炭化処理の温度・時間制御を設定した。繊維径は、不織布作製時点で 800~1000nm であったものが、炭化焼成後は 500nm 前後になることが判った。また、低湿度状態で作製した不織布は炭化焼成時に割れやすく、55%RH 前後で作製した不織布は割れが少なくなり、不織布作製時の湿度が影響を及ぼすことが判った。今後も、適正化のための要因を探求していく必要がある。

1-3-3 複合材料製成型成形加工及び二次加工

成形加工性と二次加工性は、従来プリプレグ材料と SiC-CNT 添加プリプレグ材料及び SiC-CNT 添加プリプレグ材料 + 電界紡糸 CNF 不織布を対比する方法で評価した。

成形加工性では、SiC-CNT 添加プリプレグ材料は、従来のプリプレグ材料と比べ同等の賦形性を有することを確認した。また、電界紡糸 CNF 不織布は破損しやすく取扱に工夫を要する材料であることが判った。導入した動的粘弾性特性試験装置を用いて、昇温速度をパラメータにして硬化反応過程における温度 - 粘度特性を取得した。SiC-CNT 添加プリプレグ材料は従来プリプレグ材料と比べて、添加された SiC-CNT 粒子の影響で最低到達粘度は上昇するが、ゲル化温度にはほとんど差がないことを確認した。これらの結果に基づき硬化条件を設定し、物性取得用供試体を成形硬化した結果、ポイド等欠陥のない積層板であることを超音波探傷及び断面観察で確認した。

二次加工性では、NC 平面研削盤にダイヤモンド砥石を取り付け、物性取得用供試体から試験片を加工する時に、主軸加工負荷、加工面のアラサ、バリ、デラミ、刃持ち、加工逃げを評価した結果、材料間による有意差は認められなかった。また、ラジアルボール盤にダイヤモンドコーティングドリルを取り付け、SiC-CNT 添加プリプレグ材料 + 電界紡糸 CNF 不織布の積層板について、穴径の変化、加工負荷、バリ、デラミを評価した結果、

特異的な現象は認められなかった。

1-3-4 特性評価

従来プリプレグ材料と SiC-CNT 添加プリプレグ材料及び SiC-CNT 添加プリプレグ材料 + 電界紡糸 CNF 不織布について、積層板の構造状態観察及び物性取得を行った。

構造状態観察では、SiC-CNT 添加プリプレグ材料 + 電界紡糸 CNF 不織布の積層板について、SEM による内部構造評価を行った。2 μm 以下の粒径の SiC-CNT 粒子は、炭素繊維内に侵入していることが確認できたが、光学顕微鏡による断面観察で炭素繊維を押し広げたような部分は、3 ~ 5 μm と比較的大きな粒径が集まっている凝集体であることを確認した。これは、プリプレグ作製時点で炭素繊維層内に侵入できなかったことが、凝集体を形成させたと考えられ、構造状態観察結果からも、SiC-CNT の微粒子化が必要であることが判った。プリプレグ材料層間に挿入された電界紡糸 CNF 不織布は、炭素繊維方向と垂直方向に配向しているなど、無配向に配列されていることが確認できた。

また、3種類のプリプレグ材料の積層板について、ロードセル、複合材料用3点/4点曲げ試験治具等で物性を取得した結果、SiC-CNT 添加により圧縮強度、圧縮・引張弾性率、モード 層間破壊靱性の特性向上が確認できたが、逆に引張強度、樹脂破断伸度、モード 層間破壊靱性は低下した。電界紡糸 CNF 不織布を層間に挿入した積層板は、モード 層間破壊靱性向上には寄与が小さいが、モード 層間破壊靱性向上には効果が認められた。今回の試験結果から示唆される力学的メカニズムの仮説が立てられるが、引き続き特性向上につながるパラメータを明らかにすると共に、マイクロメカニクスによる論理的考察、数値解析など理論、試験双方からの考察を深めていく必要がある。

1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

事業管理者

財団法人ファインセラミックスセンター

研究企画部 課長 山本 義明 E-mail : yamamotopjfcc.or.jp

TEL : 0 5 2 - 8 7 1 - 3 5 0 0 FAX : 0 5 2 - 8 7 1 - 3 5 9 9

第2章 SiC-CNT 添加プリプレグ材料の開発

2 - 1 高粘度樹脂への分散性検討

2-1-1 分散液法による分散検討

本開発に用いる SiC-CNT 粒子は単粒子の平均直径が $2\mu\text{m}$ であるが、複数の粒子が集まった凝集体の粉末として供給される。SiC-CNT 粒子を添加することによる炭素繊維強化プラスチック(CFRP)層中でのクラック抑制の効果を引き出すためには、凝集している SiC-CNT 粒子を一粒ずつに分散させることが必要である。

当初は、樹脂組成の一成分を溶剤に溶解し、その溶解液に SiC-CNT 粒子を分散させ、分散液を得た後、残りの組成成分を混合溶解してから、溶剤を除去することにより、SiC-CNT 粒子を分散させた樹脂組成物を得る方法（分散液法）を検討した。樹脂組成物中の SiC-CNT 粒子の濃度は 5.0wt%とした。分散液法の実施により、SiC-CNT 粒子に適切な表面処理（今回は熱酸化処理を選択）を施すことにより分散が可能であることが分かった。

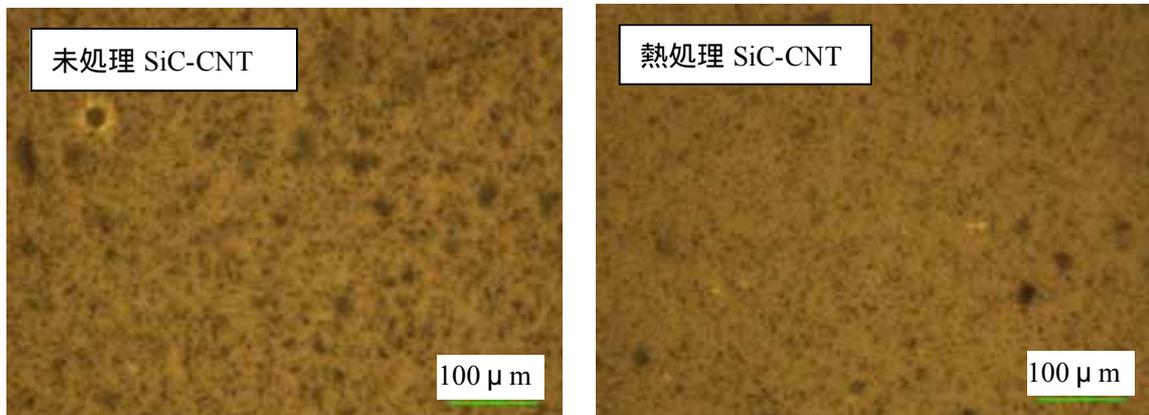


図 2-1-1-1 未硬化樹脂組成物の光学顕微鏡写真

2-1-2 三本ロールミル法による分散検討

分散液法は生産効率が極めて低く、プリプレグを試作するのが困難であったので、機械的なせん断力により SiC-CNT 粒子を分散させる三本ロールミル法を追加検討し、分散液法によるものとほぼ同等に SiC-CNT 粒子が分散した樹脂組成物を、効率的に得ることが出来た。

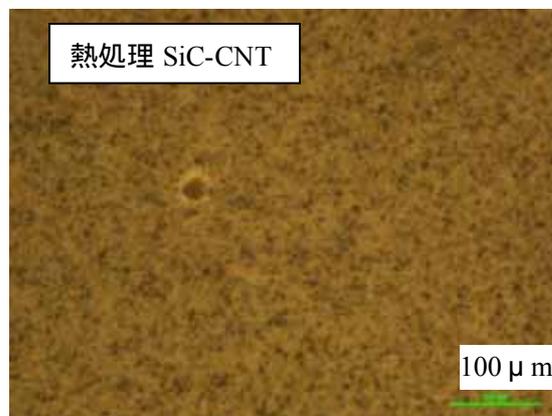


図 2-1-2-1 三本ロールミル法による SiC-CNT 粒子の分散状態

2 - 2 SiC-CNT 粒子適正化検討

2-2-1 SiC 原料粉末の調整

(1) 2 μm 品及び 0.5 μm 品 SiC 原料粉末の作製

本開発研究では SiC 粉末を使用するが、一般に市販の SiC 粉末は、薄い茶色を呈しており、例えば平均径 1 μm の SiC 粉末では、その粒度は最小径は 0.1 μm 以下から、最大径は 4 ~ 5 μm 程の値であり、非常に粒度分布が広い粉体である。本開発研究では、非常に均質で且つ粒子径が揃っている原料である必要があり、購入 SiC 粉末をそのまま使用する事は、問題があると判断し、粒成長処理法による SiC 原料粉末を使用する事にした。

本開発研究における粒成長法は、真空中及び加圧条件下で加熱しながら処理を行う手法であり、原料 SiC 表面に存在する酸化膜を真空中で除去し、且つ、加圧条件下において熱処理をすることで SiC 微小粒子の粒成長を促す新技術である。本研究では、研磨剤用途の原料 SiC 粉末を採用した。先ず原料 SiC 粉末をるつぼにセットし、炉専用の大型るつぼに装着した後に炉にセットし、実験をスタートした。

本開発研究の後半では、2 μm SiC-CNT 粒子ではプリプレグ作製時に樹脂中に分散した複合粒子が上手く CF 繊維中に侵入出来ない不具合が観察され、粒子の微小化が必要との情報があり、粒子の微小化を検討し、0.5 μm 複合粒子の製作を検討した。

(2) 結果及び考察

2 μm 品は、粒成長処理によって、SiC 粒子の粒成長が起こり、微細粒子が大きい粒子に取り込まれたり、微細粒子の結合と大粒子化が起こって、SiC 結晶粒の成長が促進される。この結果、粒子表面の平滑化が進むと共に、SiC 結晶化度が向上する。但し、若干の粒子肥大化や接合も起こっており、今後、改善が必要と思われる。

次に、開発後期実施した 0.5 μm 品は、粒成長処理後に処理前の微細粒子が消えて、処理後には新しく粒子径の比較的揃った粒子が形成された。また、2 μm 品でも述べたが、微細粒子の大粒への取り込みと粒子の成長とが観察され、粒成長処理の効果が認められた。

今後の課題としては、2 μm 品と 0.5 μm 品共に、粒子の狭径分布化を図って、安定した複合粒子特性を究明したい。また、粒子としての SiC 結晶性の向上と粒子表面の改質を図って、更に結晶性の良い CNT 複合粒子の製造により、性能の良い複合材料成形型の開発に寄与したい。

2-2-2 CNT 化による SiC-CNT 粒子の製作

(1) 原料 SiC 粉末 SiC-CNT 粒子化

前章で述べたように良質の原料 SiC 粉末が製作できたので、その表面のみを CNT 化する複合粒子の試作を開始した。先ず、所有の炉を使用して CNT 化試作を実施した。

CNT 化試作では、粒成長後解砕された SiC 粉末を所定の治具に挿入して炉にセットした。炉では、特定の条件で熱処理することにより、所定の CNT/SiC 複合粒子が得られる。

尚、反応時間は、原料 SiC の量や複合粒子の CNT 率の度合いによって調整される。

本研究では、良好な複合粒子を得ることが出来た。CNT 化試作の後に、試料を取り出し、TEM 観察や必要に応じて SEM 観察を行った。

(2) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

SiC-CNT 粒子は、大きさが約 $2\mu\text{m}$ と非常にサイズが小さくまた CNT の結晶性を調べる必要があり、観察手段としては TEM が一番適切である。

JFCC は多くの TEM 装置を所有しているが、我々は、サンプル観察に適した JEOL 製 JEM4000FX 型の TEM を使用した。使用した TEM の外観画像を写真 2-2-2-1 に示す。

CNT 化の終了した試料から、少量のサンプルをピペットで吸い取り、TEM 用マイクロメッシュ上に滴下して観察用試料とした。

(3) 結果及び考察

高温雰囲気炉から反応後の CNT 化した試料を採取し、外観観察・秤量などを行った。試作全体で見て、外観は、通常の CNT 品の漆黒色と違い、所謂黒色（深みの薄い黒色）であった。また試料の反応後重量を反応前重量で割った収率値は、55% ~ 60%であった。

試作した試料を採取して、CNT 部分の結晶性などを観察し、写真 2-2-2-1 に $2\mu\text{m}$ 品の TEM 画像を示した。 $2\mu\text{m}$ 品は、標準の粒成長処理品を使用している為か、ほぼ良好な CNT 縞目模様を示す画像が観察された。

また、 $0.5\mu\text{m}$ 品の TEM 像を写真 2-2-2-2 に示す。写真 2-2-2-2 の $0.5\mu\text{m}$ 品では、まだ粒成長処理が不十分である為か、CNT 部の長さも少な目であり縞目模様も不揃い部分が多い結果であった。今後、粒成長処理法の改良が必要であると共に、CNT 化反応の微調整を行って、より良い表面分解反応が出来る様に心掛けたい。

まず、試作全体に言えることであるが、炉出した試料は、CNT 化粒子の内部に SiC を有する為か、試作複合粒子粉末の外観は漆黒色ではなく、やや灰色掛かった黒色であった。推定では、CNT の長さを長くするほど漆黒に近づくとと思われる。

また、 $2\mu\text{m}$ 品での反応収率であるが、現在の SiC 原料の粒度分布がまだ広く、収率を下げると小粒が全部 CNT 化してしまうので、収率 = 55 ~ 60%に止めている。しかし乍ら、今後、狭粒度分布の SiC 粉末が生成可能となれば、収率 = 約 50%を目指して CNT 化を行いたい。原料 SiC 粉末の結晶性が良いせいか、CNT の結晶性が良好なので、凝集性

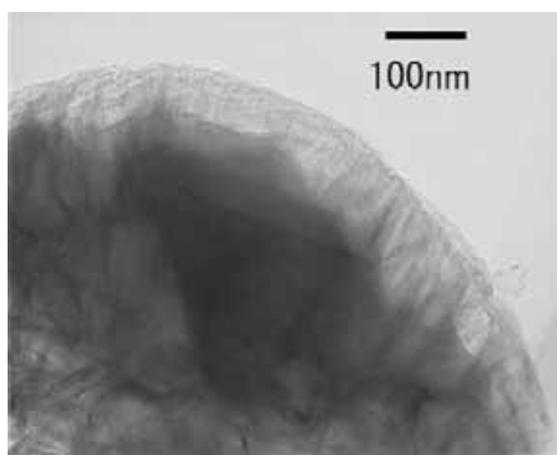


写真 2-2-2-1 $2\mu\text{m}$ 複合粒子の TEM 画像

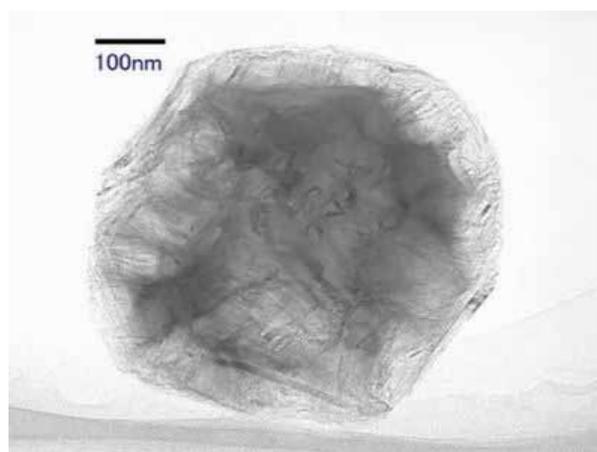


写真 2-2-2-2 $0.5\mu\text{m}$ 複合粒子の TEM 画像

も低く分散性の良い粉末であると思われる。

一方、0.5 μ m 複合粒子品では粒子径が小さいこともあって、CNT 部の結晶性は不満足ながら一応の CNT 化も成されており、まずまずの結果と考えている。

また、SiC-CNT 粒子大量合成と平行して、導入した試料作製制御装置を用い、SiC 表面分解開始温度の昇温速度を高精度に制御することにより、より均一に CNT 化が進行するかの検討を進めた。特に、SiC 単結晶を用い、(0001)面、(10-10)面、(11-20)面等複数の結晶面に形成される CNT の TEM 観察を行い方位の依存性を調べた。その結果、分解初期に十分にカーボンナノキャップの形成を施すことにより、いずれの面においても CNT 化が進行することを確認した。その結果、SiC 粒子表面全面に CNT が形成されることが可能であることが確認された。

2-2-3 SiC-CNT 粒子の表面処理品の製作と出荷

(1) 2 μ m 複合粒子の表面処理

CNT 材の液中分散性改良の為には、空気酸化法による表面修飾法が良く知られている。CNT 原料粉末を炉へ挿入して酸化させる方法である。この試験では、大気圧中で加熱した状態で、被処理物を投入し、熱処理後試料を取り出して反応を止めると言う方法で、表面処理を終了する。

(2) 結果及び考察

処理前には、試料粒子はそのままでも SEM 観察可能であり、粒子表面や形状を十分に知ることが出来た。しかし乍ら、処理後のサンプルは、粒子表面でチャージし易く、観察が不安定であった。その原因は、粒子の電気伝導性が低くて電子が放散されにくく、白色（チャージ現象による）となって画像が不安定になるためである。この対策としては、カーボン蒸着をする事でチャージ現象を押さえることが出来る。

また、表面処理 CNT/SiC 複合粒子を樹脂中に分散した複合体は電気伝導性に劣ると推定されるが、本開発研究では、CFRP 体内部に複合粒子が分散されるので、電気伝導性に問題が生じることは考えられない。

表面処理の後に、試料内に不純物が混入するのを防ぐ為に、篩に一回通した上で出荷した。

2 - 3 SiC-CNT 添加プリプレグ材料の試作

2-3-1 含浸手法の検討

SiC-CNT 粒子の平均粒径は 2 μ m、炭素繊維フィラメントの太さは約 7 μ m であり、樹脂を含浸する際に炭素繊維シートの表層で SiC-CNT 粒子が濾し取られる可能性があるが、複合材料の炭素繊維層中でのクラック抑制の効果を十分に引き出すためには、炭素繊維の層中に SiC-CNT 粒子が分散していなければならない。評価用プリプレグ試作に先立って含浸手法の検討を実施したが、いずれの手法も炭素繊維層の表面で SiC-CNT 粒子の多くが濾し取られ、SiC-CNT 粒子が均一に分散したプリプレグを作製することは出来なかった。

含浸手法だけでなく、SiC-CNT 粒子の粒径を小さくするなどの工夫も必要であることが示されたが、現時点で可能な方法でプリプレグを試作する必要があるので、当初の計画通り樹脂フィルムを作製して、プリプレグ製造マシンで加熱・加圧して含浸させてプリプ

レグを試作することとした。

2-3-2 プリプレグの試作

複合材料評価に必要な SiC-CNT 粒子添加プリプレグ材料を試作した。熱酸化処理した SiC-CNT 粒子（平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ ）を、三本ロールミル法により分散し、樹脂フィルム（SiC-CNT 粒子 5wt%添加）を作製し、プリプレグ製造マシンで、炭素繊維（パイロフィ ル TR 50S 15L AD 三菱レイヨン製）に含浸することでプリプレグを作製した。また、SiC-CNT 粒子を含まない樹脂組成物のプリプレグもコントロールサンプルとして同様に作製し、株式会社フジワラへ送付した。

試作したプリプレグの数量、及び FAW、レジンコンテンツを、表 2-3-2-1 に示す。

表 2-3-2-1 試作したプリプレグの数量、及び FAW、レジンコンテンツ

	目標	従来材 コントロール	SiC-CNT粒子添加 プリプレグ
FAW (g/m^2)	145	146	149
レジンコンテンツ (%)	37	38.4	36.5
数量 (m^2)	6以上	36	33

注：抽出時に脱落する SiC-CNT 粒子の質量は樹脂質量側に含まれ、炭素繊維中に残留した SiC-CNT 粒子の質量は繊維質量側に含まれる。

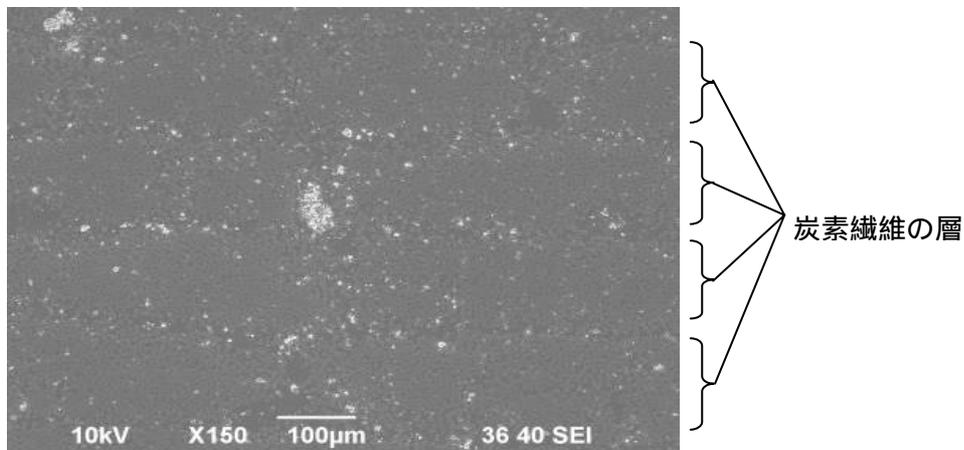


図 2-3-2-2 SiC-CNT 添加プリプレグ成形品の断面 SEM 写真

第3章 電界紡糸 CNF 不織布の開発

3 - 1 電界紡糸条件及び焼成条件の検討

(1) 電界紡糸法による不織布を用いる利点

電界紡糸法による不織布は、複合材料の層間靱性向上に関する文献¹⁾や特許²⁾に用いられている不織布に比べ、次の2つの利点により優れている。

第一は、電界紡糸法による不織布の繊維径が、ナノオーダーであるため、同一目付けの不織布と比較すると、繊維数が桁違いに多く、空間を密に覆っており均質性に優れている。第二は、電界紡糸法は、紡糸方法が容易で大掛かりな装置を必要とせず、簡単な装置で紡糸できる。

このことから、本研究では、電界紡糸法による不織布を用いる。

(2) CNF 不織布の目付け量の目標値

CNF 不織布の目付け量

文献¹⁾や特許²⁾の靱性向上を示す不織布の目付け量は、数 g/m²から 10 g/m²であり、本研究でもこれ相当を、CNF 不織布の目付け量の目標値とした。

電界紡糸不織布の目付け量

上記の目標値を得るためには、炭化焼成の前工程である電界紡糸不織布の目付け量が必要になる。炭化焼成による繊維量の減少分を文献³⁾から約 66%と算出し、電界紡糸不織布の目付け量を 10 g/m²から 29 g/m²程度とした。

(3) 電界紡糸条件の決定

電界紡糸法による不織布の製作には、装置と樹脂の種々の条件設定が必要である。本研究では、三河繊維技術センターの電界紡糸装置を使用し、装置と樹脂の主要条件を決定した。

樹脂と溶剤

炭素繊維は、PAN とフェノール樹脂から作ることが知られている⁴⁾。本研究では、樹脂溶液の製作し易さから PAN を用いた。PAN の溶剤には、DMF を使用した⁴⁾。

装置の印加電圧

多くの樹脂溶液は、5 kV を超える印加電圧で紡糸可能となることが記されている⁴⁾。本研究では、文献³⁾を参考にした。

ノズル針

ノズル針は、太さが 18G から 24G で、針の先端を平らにして滑らかにすると文献⁴⁾に示されている。本研究では、これを参考にし、入手性の良い市販品を使用した。

ターゲット

ナノファイバーの径のバラツキを小さくし、均質な不織布を得るために巻き取り装置が必要⁴⁾である。本研究では、使用装置に設置された回転式の巻き取り装置を使用した。回転速度は、文献³⁾を参考にした。またドラム上にアルミホイールを貼り付けその上に不織布を形成する方法を行った。

ノズルとターゲット間の距離

ノズル端よりターゲットまでの距離は、文献³⁾⁴⁾に6から15cmと記されている。本研究では、これらを参考にした。

樹脂の押し出し速度

使用針とシリンジの大きさによるが、文献³⁾を参考にシリンジサイズと押し出し速度を設定した。

温度と湿度

溶剤の蒸発速度がナノファイバー作成の重要因子⁴⁾であり、適度の温度と湿度の管理が必要である。しかし設備上、これらを一定に保つ事ができないため、記録のみとした。

(4) 焼成条件の決定

PAN を用いた電界紡糸法による不織布は、焼成炉にて耐炎化処理と炭化処理の2つの工程を経てCNF不織布となる⁴⁾。

耐炎化処理

文献⁴⁾では、空気中にて1 /min の速度で所定温度まで昇温し、120分間保持するとあるが、本研究においても耐炎化処理は、空気雰囲気中で温度パターンを設定し実施した。

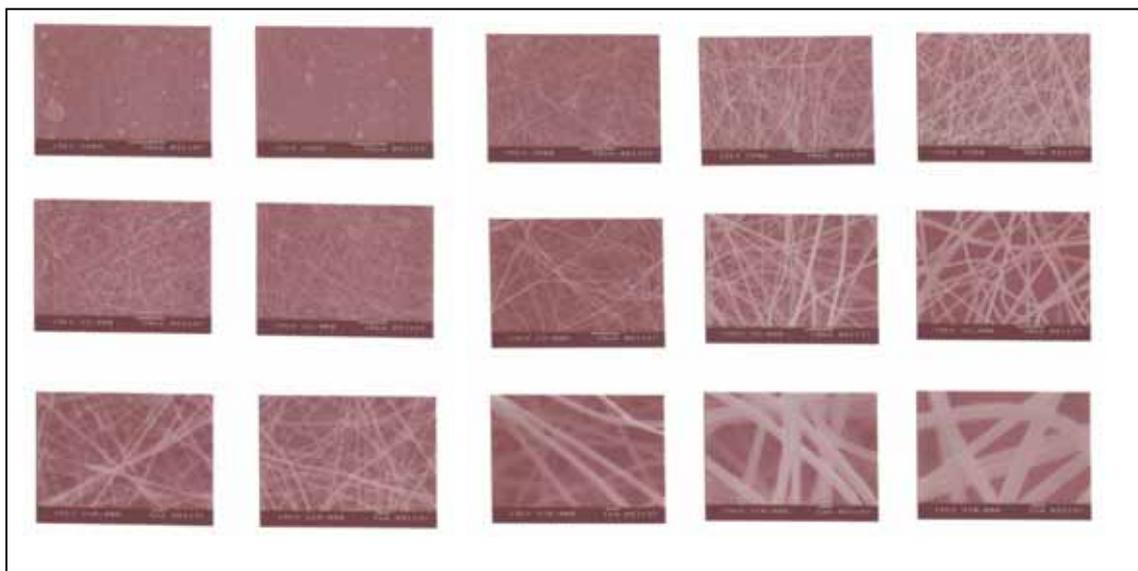
炭化処理

文献⁴⁾では、不活性雰囲気にて10 /min で800 もしくは1000 まで昇温しその後2時間保持するとあるが、本研究においても炭化処理は、窒素雰囲気中で温度パターンを設定し実施した。

(5) CNF不織布製作条件の決定

(3) 項の装置条件にて、樹脂濃度を5種振り、電界紡糸による不織布を作成し、電子顕微鏡にて紡糸状態を観察した。この結果を写真3-1-3に示す。No.1とNo.2は、繊維と粒子が混在する状態であった。No.5は、高粘度のため紡糸時に樹脂が飛散することがあった。No.3とNo.4は、繊維のみの良好な状態であった。

従って、No.3とNo.4のみを選び、(4) 項の条件にて耐炎化処理と炭化処理を実施した。この結果を写真3-1-4に示す。No.3とNo.4は、共に炭化後も繊維状態を維持して良好であった。しかしNo.3は目付量がやや少なく炭化処理時に割れが発生し易いため、評価用の条件として、No.4の樹脂濃度に決定した。



No.1

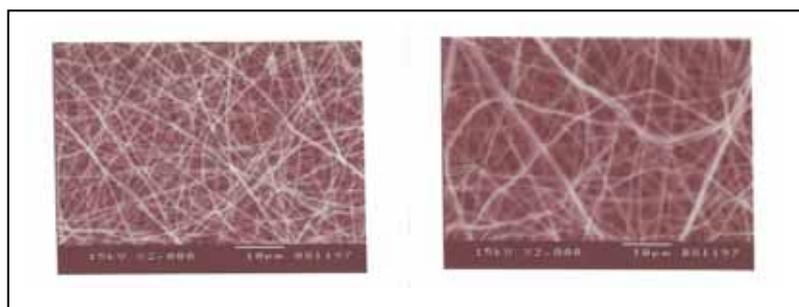
No. 2

No.3

No. 4

No. 5

写真 3-1-3 電子顕微鏡観察
上より倍率 ×500 ×2000 ×10000



No. 3

No. 4

写真 3-1-4 電子顕微鏡観察 倍率×2000

3 - 2 装置設計仕様

CNF 不織布製作に必要なアクリルナノファイバー製造装置と炭化焼成炉につき以下検討し基本仕様を決定した。

(1) アクリルナノファイバー製造装置

三河繊維技術センターでの紡糸条件の検討と文献⁴⁾から、ナノファイバーの状態は、溶液濃度、溶液粘度、溶媒の蒸発速度、溶液の表面張力、印加電圧、ノズル径に依存することがわかった。また均質な不織布製作のため、ノズル部がターゲットドラムを一定速度で移動する事が重要で、ノズル部角度を変化させたり、ノズルとターゲット間距離を溶液の濃度や蒸発速度に応じ変化させる事も必要であることがわかった。これらより装置の基本仕様を決定した。

図 3-2-1 に基本仕様を基にした構想図を示す。

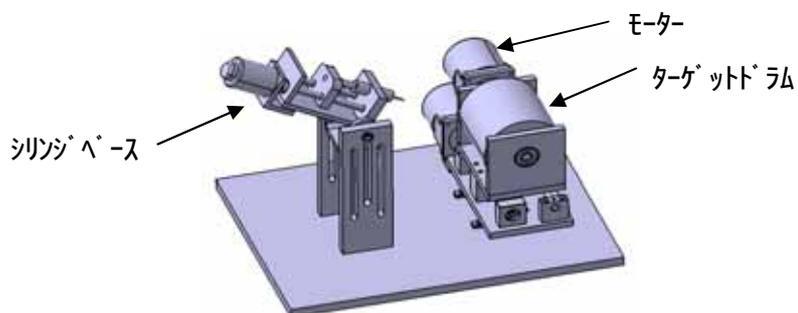


図 3-2-1 アクリルナノファイバー製造装置の構想図

(2) 炭化焼成炉

三河繊維技術センターでの条件検討を通し、3 - 1 章の(4)項の耐炭化処理と炭化処理の温度と時間の制御ができ、180 mmの電界紡糸不織布が縦2枚入る大きさの炭化焼成炉を基本とした。

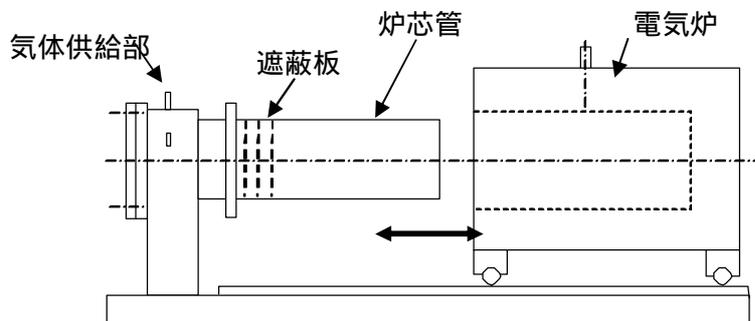


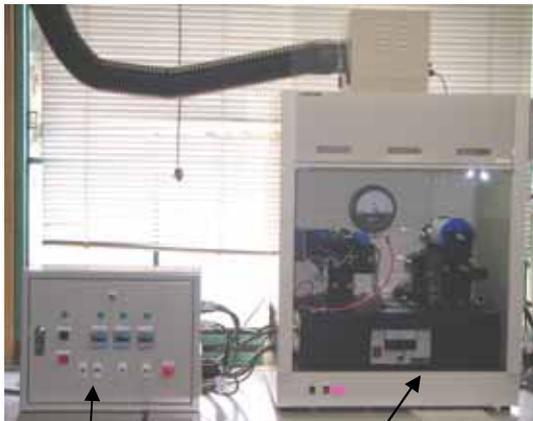
図 3-2-2 炭化焼成炉の構想図

3 - 3 電界紡糸 CNF 不織布試作

3-3-1 電界紡糸アクリルナノファイバー

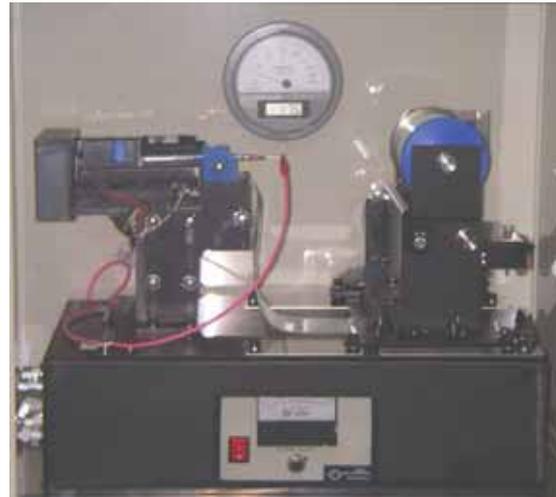
(1) 新規導入アクリルナノファイバー製造装置

3 - 2 章(1)項の設計仕様に基づき導入したアクリルナノファイバー製造装置を写真 3-3-1-1 に示す。装置は、電界紡糸部本体、制御部及び電界紡糸部本体をおおうチャンバー(ダクト付き)より構成される。



制御部

チャンバー



電界紡糸部本体

写真 3-3-1-1 新規導入アクリルナノファイバー製造装置

(2) 電界紡糸アクリルナノファイバー不織布の試作

三河繊維技術センターでの紡糸条件検討時に温度・湿度による影響が観察された（湿度 60%を超えると毛羽立って良好な不織布が得られない）が設備上湿度・温度を一定に保つことができなかった。

このため、新規導入装置は、温度・湿度が調節できる様、個室に設置した。

これにより三河繊維技術センターでの紡糸条件時と同じ湿度 50~60%で評価用のアクリルナノファイバー不織布を製作した。

さらに湿度による影響を調べるため、湿度 25%、湿度 40%、湿度 55%の3条件で電界紡糸アクリルナノファイバー不織布を製作し、状態を観察した。

- ・湿度 25%では、紡糸された不織布の巾が狭くなった。またアルミ箔より不織布をはがす事が難しく、アルミ箔に破壊が生じた。
- ・湿度 40%では、紡糸された不織布の一部のものに、巾の狭いものが見られた。
- ・湿度 55%ではすべてのドラム巾までの不織布ができた。

この事より湿度は 50~60%が適切と考えられる。

3-3-2 炭化焼成炉

(1) 新規導入炭化焼成炉

3-2章(2)項の設計仕様に基づき導入した炭化焼成炉を写真 3-3-2-1 に示す。

炉は電気炉、炉芯管及び制御盤より構成される。

また冷却を早めるための電気炉と炉芯管が分離できるようになっている。



写真 3-3-2-1 炭化焼成炉

(2) CNF不織布の試作

新規導入した炭化焼成炉を用いて 3-1 章(4)項ので決定した焼成条件で評価用のCNF不織布を試作した。

また、3-3-1 章(2)項にて試作した3種のアクリルナノファイバー不織布を炭化焼成し、炭化後の状態を確認した。

- ・湿度 25%で紡糸したものは、すべてに割れが発生した。
- ・湿度 40%で紡糸したものは、大きな割れが5枚に発生した。
- ・湿度 55%で紡糸したものが割れが少なく良好であり、電界紡糸工程と炭化焼成工程を含め、湿度は55~60%が適切である。

3-3-3 不織布の組織評価

(1) 電子顕微鏡による組織評価

新規導入したアクリルナノファイバー製造装置及び炭化焼成炉を使用し 3-1 章の製作条件で作成したCNF不織布を電子顕微鏡等により組織評価を行った。

目付け量

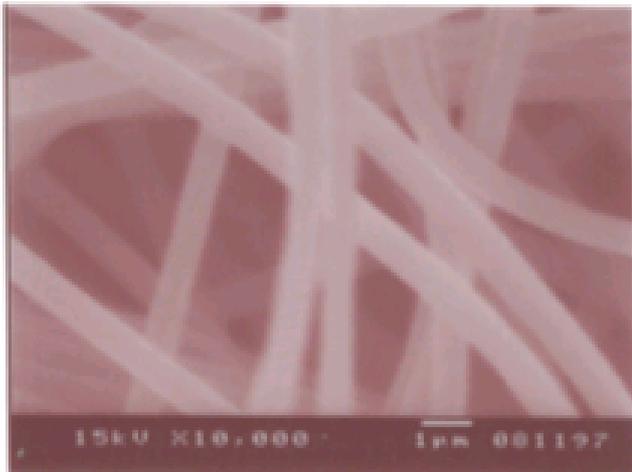
3-1 章(2)項のCNF不織布の目標値 数 $g/m^2 \sim 10g/m^2$ に対し、新規導入装置では $5 \sim 6g/m^2$ となり目標内のものができた。

繊維径

新規導入したアクリルナノファイバー製造装置によるアクリルナノファイバー不織布の電子顕微鏡写真を写真 3-3-3-1 に示す。

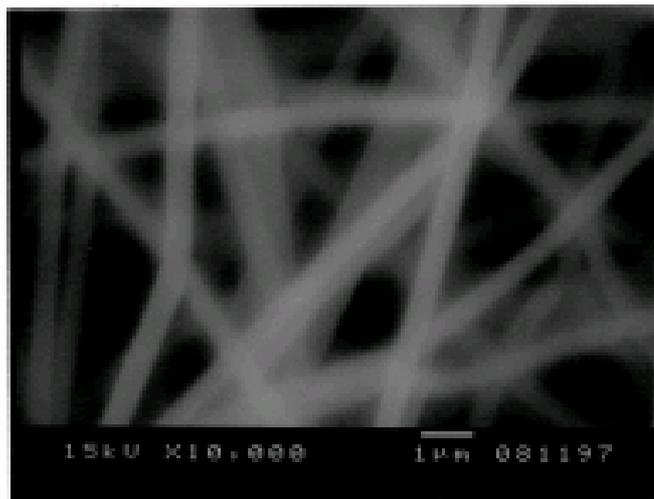
繊維径は $800 \sim 100nm$ で 3-1 章の No.4 とほぼ同等であった。

また新規導入した炭化焼成炉によるCNF不織布電子顕微鏡写真を 3-3-3-2 に示す。繊維径は $500nm$ 前後で 3-1 章の No.4 と同等であった。



繊維径は 800 ~ 1000nm

写真 3-3-3-1 アクリルナノファイバ - 電子顕微鏡観察 倍率×10000



繊維径は約 500nm

写真 3-3-3-2 カーボンナノファイバ - 電子顕微鏡観察 倍率×10000

アクリルナノファイバー不織布とCNF不織布の密度

新規導入したアクリルナノファイバー製造装置と三河繊維技術センターの装置とによるアクリルナノファイバー不織布の紡糸状態比較を写真 3-3-3-3 に示す。

共に同程度の密度であり、観察内に密度のバラツキは見られなかった。

また新規導入した炭化焼成炉にて製作されたCNF不織布の図 3-3-3-1 にて示すA ~ Iの9ヶ所を拡大観察した。その写真を写真 3-3-3-4 に示す。

写真観察上、ほぼ同程度の密度であり、片寄りは見られない。このためCNF不織布内での密度差は少ないと考えられる。

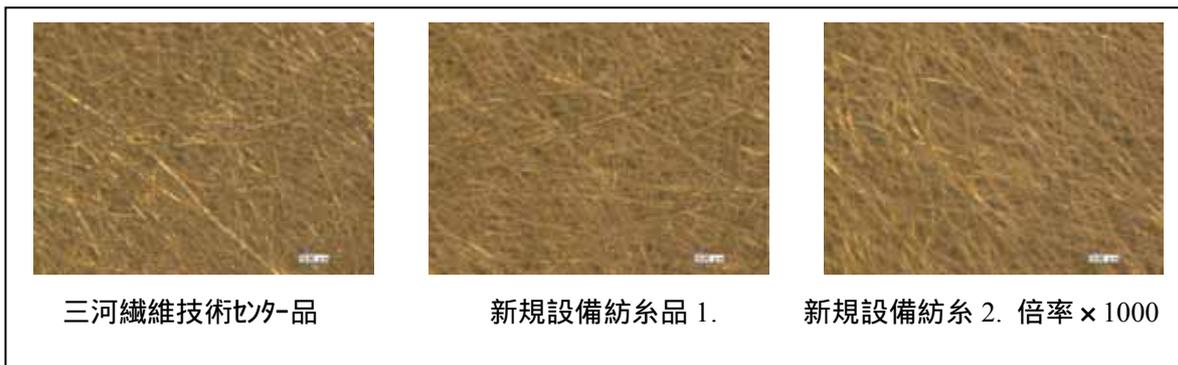


写真 3-3-3-3 三河繊維技術センターでの紡糸品と新規導入設備での紡糸品の状態比較

A	B	C
D	E	F
G	H	I

図 3-3-3-1 CNF不織布の観察位置 (写真 3-3-3 アルファベットと対応)

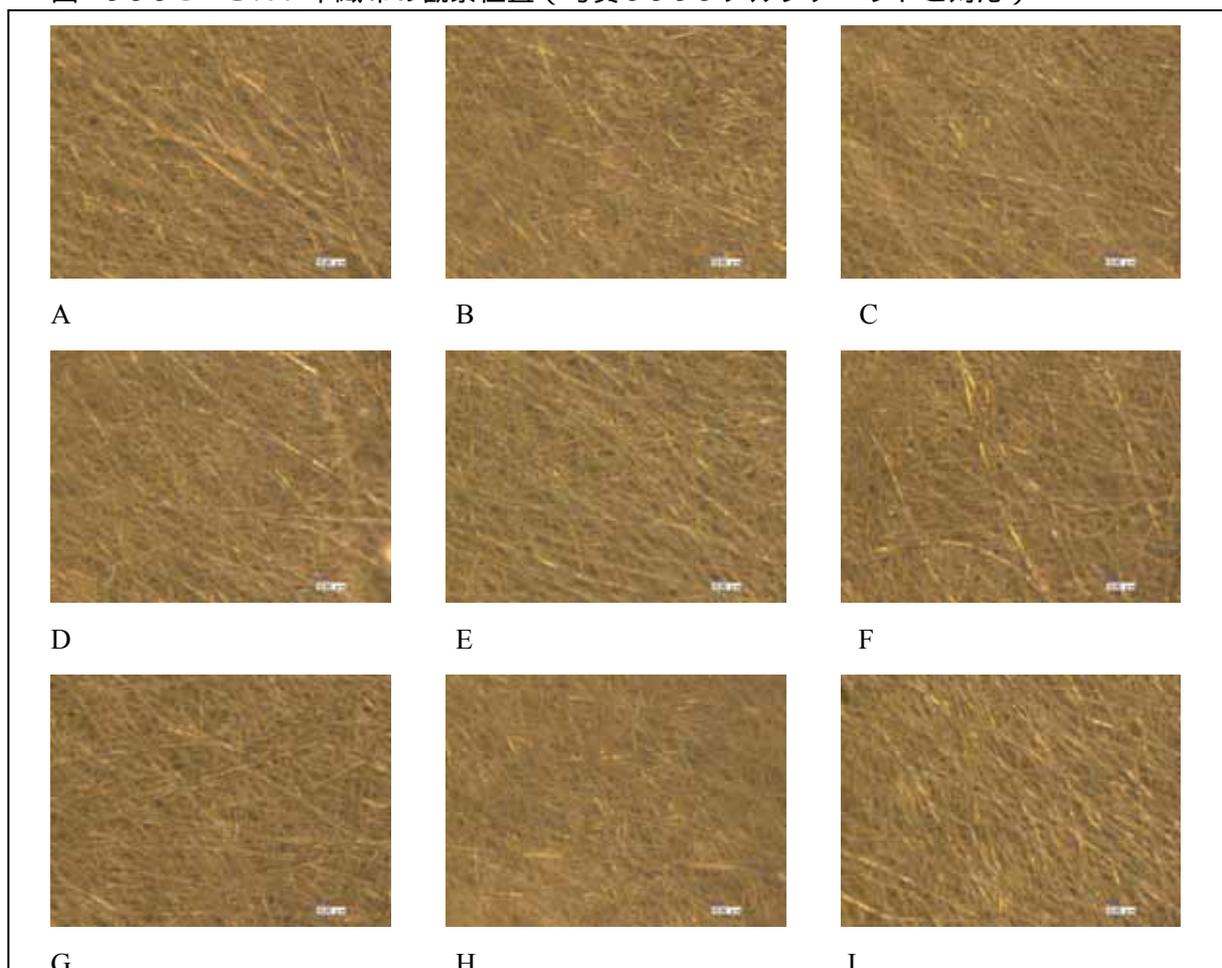


写真 3-3-4 CNF不織布の観察部位 A ~ I 倍率 × 1000

第4章 成形加工性及び二次加工性評価

4 - 1 複合材料製成形型成形加工

試作された SiC-CNT 添加プリプレグ材料及び電界紡糸 CNF 不織布のオートクレーブ硬化による積層板の成形加工性の評価を行う。

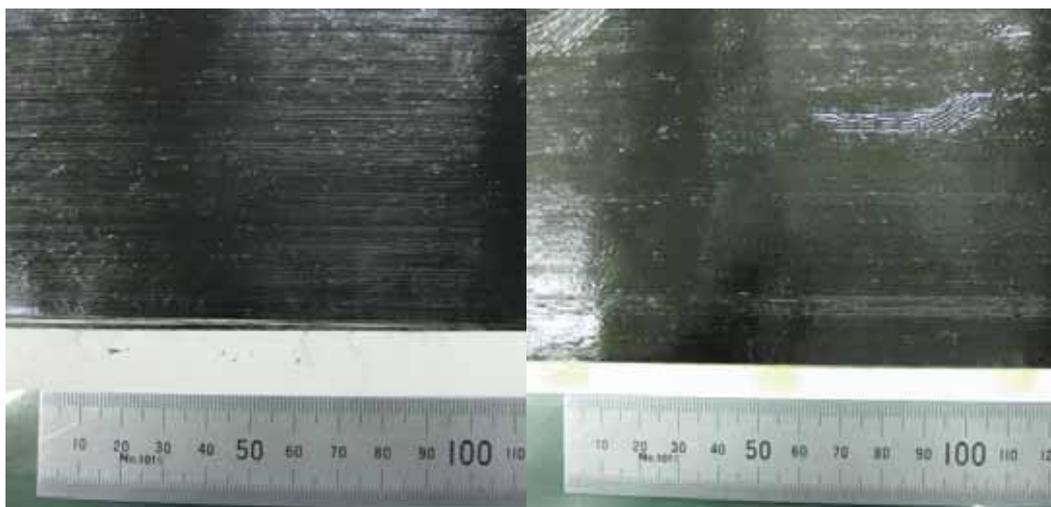
4-1-1 賦形性評価

(1) プリプレグ材料の評価

試作された SiC-CNT 添加プリプレグ材料と従来プリプレグ材料を比較し、ハンドレイアップにより金属平板上にプリプレグ材料を積層し、賦形性を評価した。結果は、両者共に賦形性の違いは無く、一般的な一方向カーボン繊維 / エポキシ樹脂プリプレグ材料と同等の賦形性を有すると判断した。

外観

SiC-CNT 添加プリプレグ材料は、従来プリプレグ材料に比べ、光沢がなく、透明樹脂の中に分散する微細な CNT による光の散乱によるものと思われる。



(SiC-CNT 添加プリプレグ材料)

(従来プリプレグ材料)

写真 4-1-1-1 プリプレグ材料の外観比較

タック性

SiC-CNT 添加プリプレグ材料及び従来プリプレグ材料ともに十分なタック性を有し、ハンドレイアップによる積層作業において良好な密着性があることを確認した。タック性については、従来プリプレグ材料の方がやや高い傾向にある。

(2) 不織布材料の評価

試作された電界紡糸 CNF 不織布をハンドレイアップによりプリプレグ材料上に積層し、賦形性を評価した。結果は、密着性が無く賦形性は乏しい。また延伸性のない薄膜形態を有するため破損しやすく、取扱いが難しい材料であった。

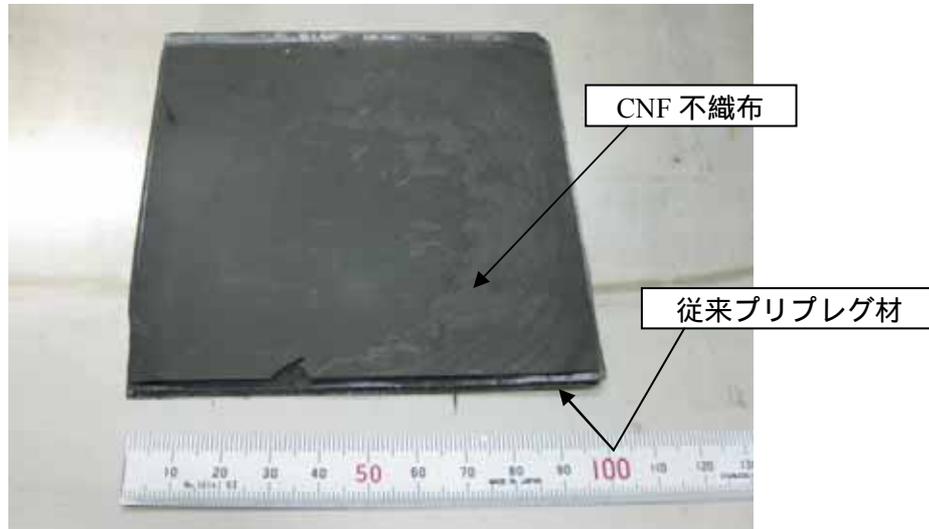


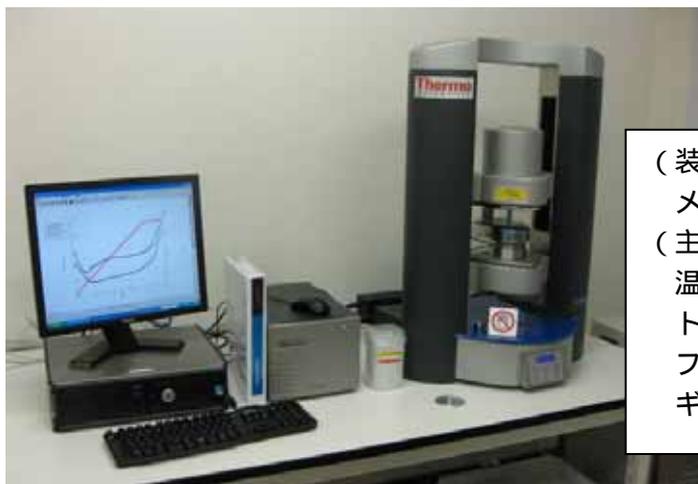
写真 4-1-1-2 CNF 不織布の積層状況

4-1-2 成形硬化性適正化

(1) 粘弾性挙動の取得

試作された SiC-CNT 添加プリプレグ材料と従来プリプレグ材料からサンプルを製作し、動的粘弾性特性試験装置を用いて、これらの硬化反応過程における樹脂の粘弾性挙動を測定した。

測定では、オートクレーブ硬化条件となる昇温率を代表的に 4 段階設定し、それぞれの条件下で製作したサンプルの粘弾性挙動を取得した。



(装置)

メーカー：独 HAAKE 型番：MARS

(主要諸元)

温度制御レンジ：室温～600

トルク範囲：0.02 μ Nm～200mNm

フォース検出：0.01～50N

ギャップ分解能：0.5 μ m

写真 4-1-2-1 動的粘弾性特性試験装置

(2) オートクレーブ硬化条件の適正化

測定した粘弾性挙動から SiC-CNT 添加プリプレグ材料と従来プリプレグ材料のゲル化温度を比較した。

表 4-1-2-1 樹脂硬化過程におけるゲル化温度の比較

昇温率 [/min]	ゲル化温度 []	
	SiC-CNT 添加プリプレグ材料	従来プリプレグ材料
1.0	178	181
2.0	194	193
3.0	206	202
4.0	216	215

注意) ゲル化温度は粘度が急激に増加するタイミングを目安として示す。

測定データから SiC-CNT 添加プリプレグ材料と従来プリプレグ材料のゲル化温度の相違は少なく、両者ともほぼ同様の粘弾性挙動を有し、品質に問題ないことが判った。

なお SiC-CNT 添加プリプレグ材料と従来プリプレグ材料の粘弾性挙動では、昇温時に発生する最低到達粘度が大きく相違し、SiC-CNT 添加プリプレグ材料は、従来のプリプレグに比べ樹脂中に SiC-CNT が添加されたことにより、硬化過程における最低到達粘度を上昇させることが明らかとなった。後述する今回の平板成形では特に問題点は見出されなかったが、最低到達粘度の上昇は、複雑な部品形状の成形においては、残留ポイド等の内部欠陥を形成させる恐れも考えられるため、引き続き検討評価を行っていく必要がある。

(3) 成形硬化評価

SiC-CNT 添加プリプレグ材料と従来プリプレグ材料のそれぞれを 2 4 層の擬似等方積層板 $[+45/0/-45/90]_{3S}$ (寸法 300 × 100mm) としてオートクレーブ成形硬化し、評価した。硬化条件は昇温率を一般的な値である 2 /min とし、硬化温度を 183 で 2 時間保持、加圧を 0.64 MPa とした。成形硬化した積層板に対しては、超音波による非破壊検査及びマイクロスコープによる断面観察を実施し、品質を評価した。評価の結果、適用した硬化条件により良好な積層板が取得できることを確認した。



左：SiC-CNT 添加プリプレグ材料
右：従来プリプレグ材料

写真 4-1-2-2 成形硬化した積層板

4 - 2 複合材料性成形型二次加工

4-2-1 切削加工性

工作機械を使用して既存材との SiC-CNT 添加プリプレグ材、電界紡糸不織布挿入の成形板を切削加工する。加工状況は〔写真 4-2-1-1〕の様であり、被削材の外周 4 面を削る。主軸加工負荷や加工面のアラサ、バリ・デラミ^{注1)}、刃持ちの比較評価を行った。



写真 4-2-1-1

評価結果として、既存材と CNT 材、CNT/CNF 混合材との加工負荷に遜色がなく、添加や挿入しても影響しないことが分かった。

(1) アラサ

アラサに関しては同条件で加工した場合、若干既存材の方が滑らかに仕上がることを確認できた。

(2) バリ

バリについては全ての素材において全く問題は無かった。

(3) デラミ

デラミについては層間靱性 (ENF) の SiC-CNT 添加プリプレグ材の 6 本加工した内の 1 本においてフィルム部に剥がれが発生した。

(4) 刃持ち

刃持ちに関しては全ての素材において全く問題は無かった。

(5) 加工逃げ

加工逃げに対しても全ての素材において全く問題は無かった。

4-2-2 穴明加工性

工作機械にダイヤモンドコーティングドリルを取付け、CNT/CNF 混合材の成形板を穴明加工する。評価方法は、工具の送り早さを変化させ且つ当て板の有無など 4 通りの手法を採用し、その違いを評価した。それぞれの加工条件で 9 穴ずつ穴明を実施し、穴径の変化、加工負荷、バリ・デラミなどの有無を検証した。

評価結果として、穴径変化を測定したが 9 穴の穴明けでは殆ど寸法変化はしないことが分かった。

(1) バリ

バリについては当て板無しの加工条件で加工を実施すると写真 4-2-2-1 の様に抜けバリが発生してしまった。写真 4-2-2-2 に示す様に当て板をすることによりバリの発生は防ぐことが可能であることを確認した。



写真 4-2-2-1



写真 4-2-2-2

(2) デラミ

デラミについては、全ての素材において全く問題は無かった。

(3) アラサ

アラサについては、全ての穴においてユーザーの要求に満足する品質が確保されており、全く問題は無かった。

(4) 加工負荷

加工負荷は、全ての素材において測定不可能(ゼロ)であった。

注 1) デラミ・・・(デラミネート)層間剥離

第5章 特性評価

5 - 1 構造状態観察

5-1-1 サンプル準備

SiC-CNT 添加プリプレグ材料及び電界紡糸 CNF 不織布を組み合わせたオートクレーブ硬化による複合材料の SEM による内部構造評価を行った。観察に供したサンプルは名古屋大学複合センターにて力学特性評価後の以下 3 種類のサンプルである。

サンプル 1： プリプレグ材料積層板

サンプル 2： SiC-CNT 添加プリプレグ材料積層板

サンプル 3： SiC-CNT 添加プリプレグ材料 / CNF 不織布積層板

尚、炭素繊維の層は全部で 24 層が擬似等方積層されており、炭素繊維は 0° 、 -45° 、 90° 、 $+45^\circ$ と 4 種類の方向を向いている。今回、炭素繊維中への CNT/SiC 複合粒子の分散状況を観察することが主な目的であることより、炭素繊維の断面方向からの観察を中心に行った。特に、積層板中央で対称に積層するため 90° 方向に 2 回積層された部分を観察出来るよう、 0° 方向に沿って (90° 方向に垂直に) ダイヤモンドカッターにより切り出し、研磨を施さずに、切り出し面を金属蒸着せずに直接観察を行っている。

5-1-2 観察結果

図 5-1-2-1 はサンプル 2 における炭素繊維- 45° 方向の切断面の領域を示した SEM 像である。 $7\ \mu\text{m}$ 直径ほどの炭素繊維は樹脂中に密に埋め込まれており、左奥から斜め前方に突き出ている様子が観察される (黄色矢印)。さらに、図 5-1-2-1 中央部に赤い矢印で示された部分に CNT/SiC 複合粒子が観察される。CNT/SiC 複合粒子は $1.5\ \mu\text{m}$ 程の直径で左右の炭素繊維の間に孤立して存在していることが確認される。図 5-1-2-2 はこの粒子を拡大したものである。準備された CNT/SiC 複合粒子によく観察されるファセット面が発達した粒子であることが確認される。このような 2 ミクロン以下の直径を持つ複合粒子は炭素繊維間に孤立状態で頻繁に観察され、予想していた以上に、炭素繊維に侵入していることが確認出来た。

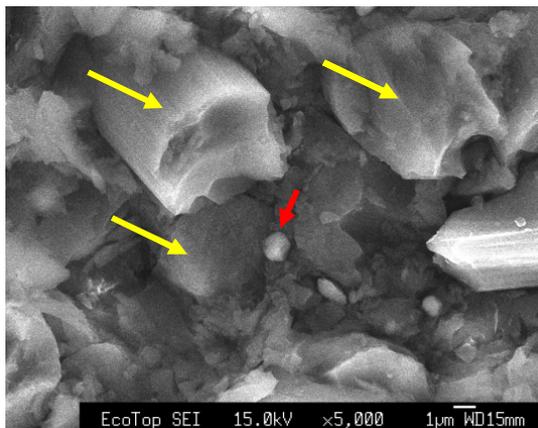


図 5-1-2-1 炭素繊維間に侵入した CNT/SiC 複合粒子(赤矢印)

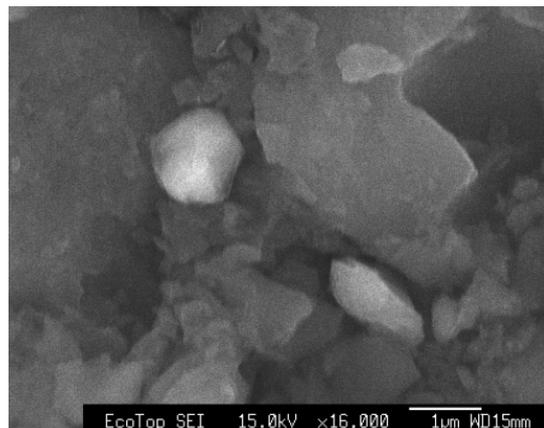


図 5-1-2-2 CNT/SiC 複合粒子拡大像

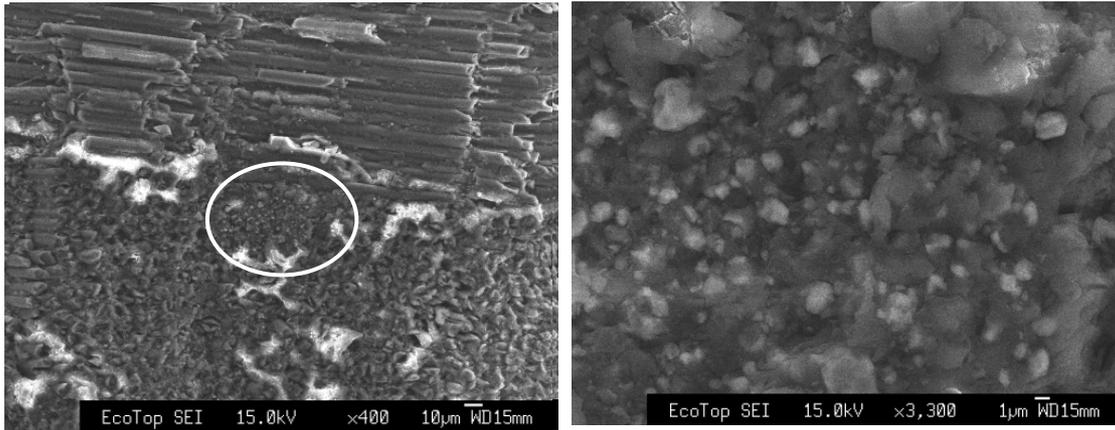


図 5-1-2-3 CNT/SiC 複合粒子の凝集領域 図 5-1-2-4 凝集領域の拡大像

一方、図 5-1-2-3 で見られるように、写真上部と左右に見られるような炭素繊維が密集している領域と、中央部分のように、殆ど炭素繊維が観察されない領域が存在することが確認された。特に、炭素繊維のコントラストが見られない領域の中央部分には細かな粒子が凝集して存在していることが観察される。図 5-1-2-4 はこの部分の拡大像である。一粒一粒の粒子は結晶面の発達した 1-3 μm 程の粒子であることから、CNT/SiC 複合粒子の凝集体であると予想される。この観察結果は、炭素繊維が疎な領域に CNT 粒子が集まったものか、または、凝集することにより、炭素繊維がおしひろげられたかと考えられる。いずれにしても、CNT 粒子の凝集により、靱性値の低下につながる現象であると考えられる。特に、この凝集体に含まれる粒子の直径は 3 ~ 5 μm と比較的大きな粒子が集まっていることから、炭素繊維の隙間に侵入できなかった大きな粒子が凝集につながった可能性が高く、今後は、CNT/SiC 複合粒子の直径を 1 μm 以下に抑えてゆくことが重要であると予想される。

また、プリプレグ材料層間に埋め込まれた CNF 不織布積層板領域の観察を行ったところ、様々な状態で分散する CNF を観察することが出来た。図 5-1-2-5 に示すような直径 0.5 μm の円形の断面をみった CNF が孤立状態で積層板に平行して分散している場合や、図 5-1-2-6 に示すように、積層方向とはほぼ垂直方向に束やかけらになった状態で無配向に分散している状態が確認された。この分散状態が、CNT の等方的力学特性、電気特性に影響を与えていると予想される。

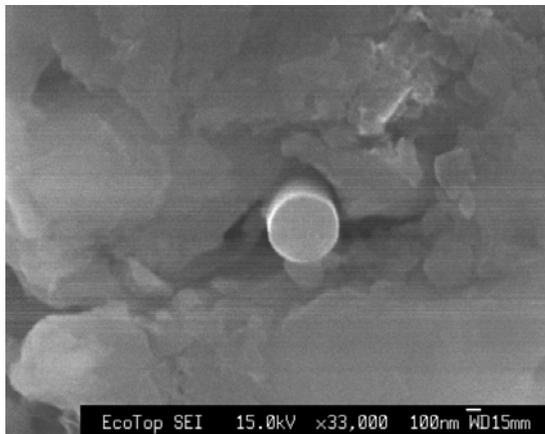


図 5-1-2-5 CNF の断面形状 SEM 像

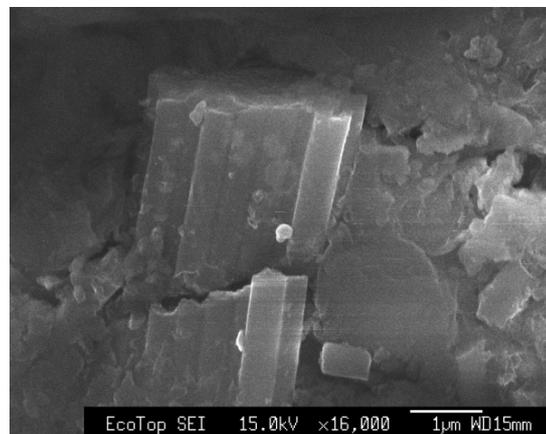


図 5-1-2-6 垂直方向に凝集した CNF 束

5 - 2 物性取得

SiC-CNT 粒子を分散させたプリプレグを用いた CFRP 積層板の物性を評価する。まず 5-2-1 節において圧縮試験、次に 5-2-2 節で引張試験、5-2-3 節でモード I・モード II 層間破壊靱性試験、5-2-4 節で樹脂伸度試験、5-2-5 節で ± 45 度層内せん断試験の順に試験結果を示す。これらの試験のうち、層間破壊靱性の評価についてのみ、SiC-CNT/CNF 混合評価を実施し、その他の試験は、SiC-CNT 粒子の分散の有無による特性の比較を行う。

引張・圧縮荷重を与える試験装置構成を図 5-2-0-1 に示す。圧縮及び引張荷重は、島津製作所製の 50kN クラスのオートグラフにより与える。また、荷重の計測には 10kN 及び 50kN 容量のロードセルを目的に応じて使用する。図 5-2-0-2 は、5-2-3 節で述べる ENF 試験で用いた 3 点曲げ試験用治具、図 5-2-0-3 は、圧縮試験で用いた NAL-II 試験法用治具である。試験片の寸法などについては、各節において詳細を説明する。



(a)

図 5-2-0-1 引張・圧縮試験機：オートグラフ（AG-5000B、島津製作所）



図 5-2-0-2 ENF 試験用 3 点曲げ試験治具



図 5-2-0-3 圧縮試験用治具

5-2-1 圧縮試験

CNTの有無によるCFRP擬似等方積層板の圧縮試験を行い、弾性率と引張強度を取得した。試験片は、 $[+45/0/-45/90]_{3S}$ 擬似等方積層板である。試験片寸法は、幅 15mm × 長さ 80mm である。板厚については、SiC-CNT を含む試験片の方が若干大きく、また、バラツキがあることから、試験片毎に計測し、応力の計算に用いる。圧縮試験は、JAXA で開発された NAL-II 法治具を用いた。また歪みの計測には曲げ成分を相殺するために試験片表裏に一枚ずつ歪みゲージを貼付した。弾性率は 1000 ~ 3000 μ 範囲で計算した。

表 5-2-1-1 に示されるように、CNT 入り積層板の方が、弾性率、強度が平均で約 4% 向上した。しかし各試験共に標準偏差が大きいため、さらに多くのデータを取得する必要がある。弾性率の上昇は、SiC-CNT 粒子がマトリックスのエポキシ樹脂よりも高い弾性率を有していることが原因と考えられる。しかし CNT 粒子単体の弾性率測定は未だ実施していないため、詳細な解析は今後の課題である。5-2-4 節における樹脂伸度の検討結果においても、SiC-CNT 粒子の分散により明らかに弾性率の向上が確認できる。

一方、圧縮強度が上昇するメカニズムとして、エポキシ樹脂よりも SiC-CNT 粒子の圧縮強度が高く、マトリックスとしての強度が向上したことが考えられる。図 5-2-1-1 に圧縮破壊を起こした後に次具から取り外した試験片 3 本の写真を、CNT 評価材と既存材についてそれぞれ示す。CNT 有無による破断様相の巨視的な相違は確認できなかった。

表 5-2-1-1 圧縮試験結果 (tr: 既存材, z90: CNT 評価材)

試験	供試体種別	供試体番号	圧縮強度[MPa]	ヤング率[GPa]	破断歪(μ ϵ)	平均強度 [MPa]	平均ヤング率 [GPa]
圧縮	既存材	tr-1	627.0	41.96	1.83E+04	611.0 ± 37.7	42.0 ± 0.3
		tr-2	567.9	42.34	1.61E+04		
		tr-3	638.0	41.69	1.94E+04		
	CNT評価	z90-1	604.7	43.43	1.68E+04	633.7 ± 26.0	43.8 ± 0.3
		z90-2	641.3	43.96	1.76E+04		
		z90-3	655.0	44.00	1.85E+04		



(a) CNT 評価材

(b) 既存材

図 5-2-1-1 圧縮試験における破断後試験片形状の写真

5-2-2 引張試験

CNTの有無によるCFRP擬似等方積層板の引張試験を行い、弾性率と引張強度を取得した。試験片は、圧縮試験と同様に、 $[+45/0/-45/90]_{3S}$ 擬似等方積層板である。試験片寸法は、幅 12mm × 長さ 250mm (タブ含む) であり、両端に GFRP 製タブを接着した。板厚は、

幅と長さよりもバラツキが大きく試験片毎に計測した。弾性率は 1000 ~ 3000 μ 範囲で計算した。

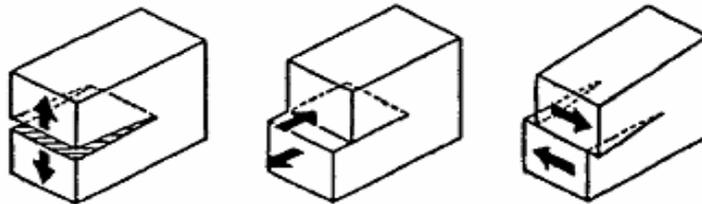
表 5-2-2-1 に示されるように、CNT 入り積層板の方が、弾性率が 1.3% 上昇、強度が 33% 低下を示した。ただし弾性率の増加は誤差範囲に含まれると考えられる。一方、引張強度の低下は顕著である。後述の樹脂伸度の計測結果に述べられるように、マトリックスの強度低下が原因と考えられるが、コンポジット材としての強度低下の方が、より比率が高いことは、炭素繊維と SiC-CNT 粒子の相互関係が影響を与える可能性を示唆している。

表 5-2-2-1 引張試験結果 (tr : 既存材, z90 : CNT 評価材)

試験	供試体種別	供試体番号	引張強度[MPa]	ヤング率[GPa]	破断歪($\mu \epsilon$)	平均強度 [MPa]	平均ヤング率 [Gpa]
引張	既存材	tr-1	576.1	43.93	1.32E+04	617.8 \pm 54.4	44.8 \pm 0.8
		tr-2	679.3	44.82	1.53E+04		
		tr-3	598.0	45.57	1.34E+04		
	CNT 評価	z90-1	416.6	46.05	9.08E+03	463.4 \pm 73.7	45.4 \pm 0.6
		z90-2	425.2	44.93	9.63E+03		
		z90-3	548.3	45.15	1.25E+04		

5-2-3 層間破壊靱性試験

複合材の重要な特性の一つである層間破壊靱性の評価を次に行った。本試験は、【JIS-K-7086 : 炭素繊維強化プラスチックの層間破壊靱性試験方法】に基づき実施した。今回は、図 5-2-3-1 に示されるモード I 及びモード II について、DCB 試験と ENF 試験を実施し、層間破壊靱性値を取得した。



(a)モード I (開口) (b)モード II (面内せん断) (c)モード III (面外せん断)

図 5-2-3-1 亀裂による破壊モード

(1) DCB 試験

モード I 層間破壊靱性試験を行い、亀裂開口に対する靱性評価を行った。試験片は、 $[0]_{32}$ 積層板である。また試験片寸法は、幅 25mm \times 長さ 250mm である。板厚は、試験片ごとに計測した。図 5-2-3-2 は DCB 試験の様子である。



図 5-2-3-2 DCB 試験の様子

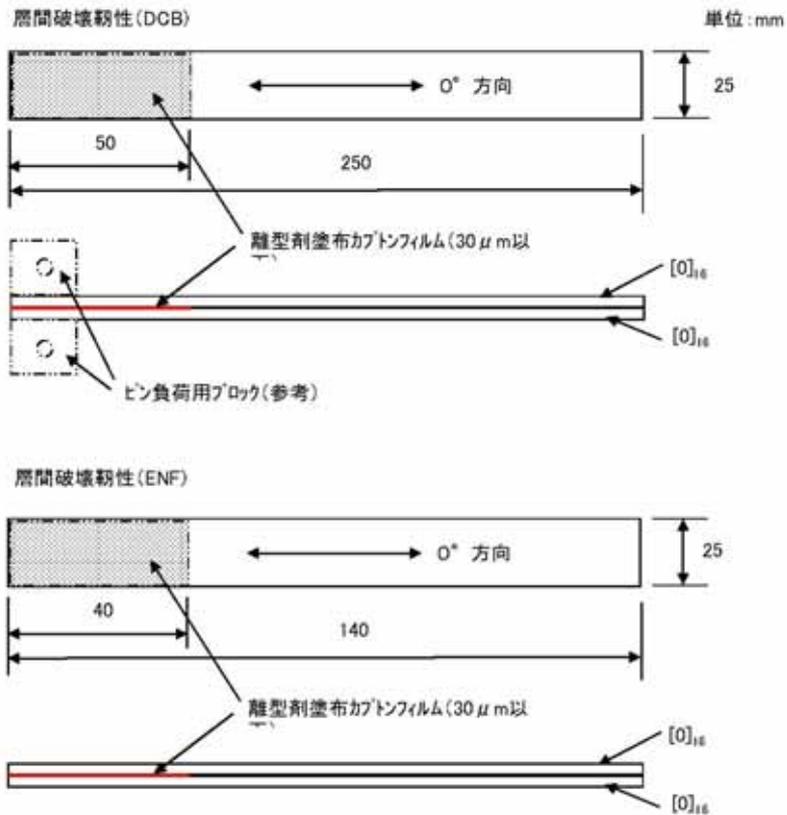


図 5-2-3-3 DCB 試験片, ENF 試験片

本試験におけるモード I 層間破壊靱性値は、式 (5-2-3-1) により計算した。

$$G_{Ic} = \frac{3}{2(2H)} \left(\frac{P_c}{B} \right)^2 \frac{(B\lambda_0)^{\frac{2}{3}}}{\alpha_1} \quad (5-2-3-1)$$

ここで、 $2H$ は試験片の板厚、 P_c は初期限界荷重、 B は試験片幅、 λ_0 は初期 COD コンプライアンスである。COD コンプライアンスとは、初期弾性範囲における COD (開口量) をそのときの荷重で割った値であり、開口の容易さを表す。

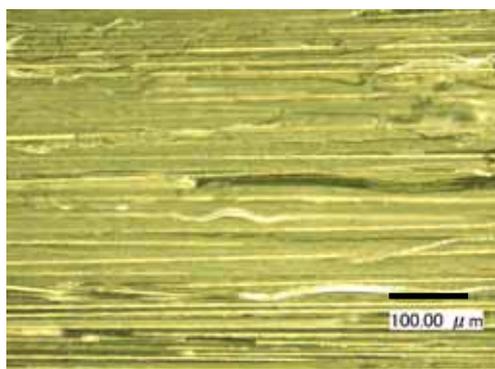
式(5-2-3-1)中の係数 α_1 は、実験で得られた亀裂長さと COD コンプライアンスに次式(5-2-3-2)の関係があるとして、最小二乗法により求められる。

$$\frac{a}{2H} = \alpha_1 (B\lambda)^{1/3} + \alpha_0 \quad (5-2-3-2)$$

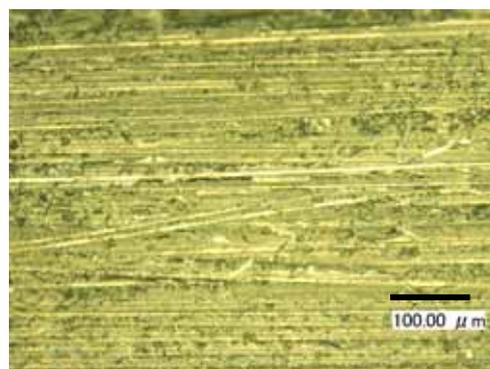
表 5-2-3-1 に示されるように、SiC-CNT を分散させた z90 材は、既存材に比べ靱性向上が確認された。また、CNF を中央の 3 層に追加した CNT/CNF 混合評価材は、3 種の中で最も靱性値が低い結果となった。これらの結果から、モード I 層間破壊靱性値は、CNT 粒子により向上する可能性が明らかになった。CNF 層は必ずしも靱性値の向上に寄与しないが、後述のモード II 層間破壊靱性には効果的であることも示されており、目的に応じて利用することが出来ると思われる。

表 5-2-3-1 DCB 試験結果 (tr: 既存材, z90: CNT 評価材, z90F: CNT/CNF 混合評価材)

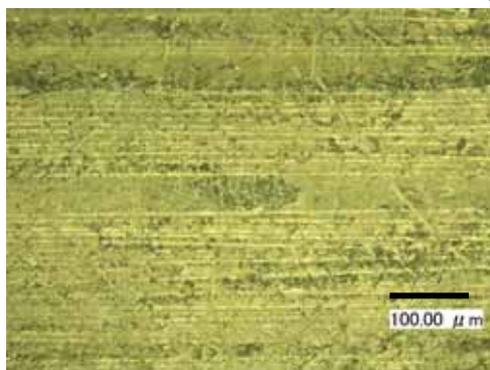
試験片	初期亀裂長さ a0 [mm]	板厚 2H [mm]	限界荷重 P ₀ [N]	板幅 B [mm]	初期弾性コンプライアンス λ ₀ [mm/N]	係数 α1	層間破壊靱性 G _{Ic} [kJ/m ²]	G _{Ic} 平均値 [kJ/m ²]	G _{Ic} 標準偏差
tr-1	48.0	5.04	73	25	0.0270	10.83	0.180	0.189	0.027
tr-2	46.3	5.04	76	25	0.0244	9.34	0.212		
tr-3	49.7	5.04	74	25	0.0277	11.66	0.175		
z90-1	45.3	4.97	75	25	0.0256	8.64	0.233	0.230	0.011
z90-2	47.3	4.97	79	25	0.0244	9.09	0.238		
z90-3	46.7	4.97	80	25	0.0256	10.57	0.217		
z90F-1	46.3	4.97	67	25	0.0263	7.55	0.217	0.176	0.037
z90F-2	46.0	4.97	65	25	0.0238	9.64	0.150		
z90F-3	46.2	4.97	67	25	0.0270	10.34	0.161		



(a) 既存材



(b) CNT 評価材



(c) CNT/CNF 評価材

図 5-2-3-4 DCB 試験片の亀裂面の光学顕微鏡拡大図 (倍率: 500 倍, 水平方向: 0°)

図 5-2-3-4 には, DCB 試験後の試験片を亀裂に沿って 2 枚に割った後, はく離面を光学顕微鏡 (キーエンス製, VHX-600) で拡大した写真を示す. 右下の黒線は, 0.1mm のスケールである. 二つの写真を比較すると, 既存材の方がより 0° 方向の繊維以外の模様が少なく, フラットに近い面であると考えられる. CNT 評価材は, 細かな黒い粒模様が確認でき, SiC-CNT 粒子であると推測できる. ただし SiC-CNT 粒子は, 直径 2 μm 程度であるため, 写真から粒子個別の判別は困難である. (a)より(b)の方が表面の凹凸が大きいことが推測でき, また, (b)では所々に色の濃い領域が分布しており, SiC-CNT 粒子の密度の濃淡による可能性がある. さらに(c)は CNF の繊維がランダムな方向に分布している様子も確認できた. これらより, 層間の特性に相違が生じる原因の一つに破面の凹凸の大きさの相違であることが考えられる.

(2) ENF 試験

次に、モード 層間破壊靱性試験を行い、亀裂の面内方向の靱性値評価を行った。試験片は、[0]₃₂積層板である。試験片寸法は、幅 25mm × 長さ 140mm である。板厚は試験片毎に計測した。図 5-2-3-5 は ENF 試験の様子である。

層間破壊靱性の計算には、式 (5-2-3-3) を用いた。式 (5-2-3-3) 中の係数 a_1 は式 (5-2-3-4) より与えられる。詳細は、JIS-K-7086 規格を参照のこと。

$$G_{IIc} = \frac{9a_1^2 P_c^2 C_1}{2B(2L^3 + 3a_1^3)} \quad (5-2-3-3)$$

$$a_1 = \left[\frac{C_1}{C_0} a_0^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{C_1}{C_0} - 1 \right) L^3 \right] \quad (5-2-3-4)$$

ここに、 a_1 は初期限界荷重における亀裂長さ、 a_0 は初期亀裂長さ、 P_c は初期限界荷重、 C_1 は、初期限界荷重における荷重点コンプライアンス、 C_0 は初期の弾性部分の荷重点コンプライアンス、 B は試験片幅、 L は荷重点と支持点の間の距離である。なお、長さの単位は全て [mm] である。

表 5-2-3-2 に示されるように、既存材に比較し、CNT 評価材の層間破壊靱性値は低下傾向にある。また、CNF 混合評価材の場合、バラツキは大きい、平均値では、最も高いことが示された。今回は、CNF 層は中央の 3 層のみであるが、この CNF 層の効果は大きい可能性がある。総論として、各試験片ともに 3 本の結果の標準偏差は大きく、さらに詳細な実験や CNF 層による靱性向上のメカニズムに関して理論解析や数値解析による評価も要する。また、モード 靱性値との総合的検討が必要である。

表 5-2-3-2 ENF 試験結果 (tr : 既存材, z90 : CNT 評価材, z90F : CNT/CNF 混合評価材)

試験片	初期亀裂 a_0 (mm)	限界荷重 P_c (N)	板幅 B (mm)	荷重点と支持点距離 L (mm)	C_0 (mm/N)	C_1 (mm/N)	限界荷重での亀裂推定値 a_1	層間破壊靱性 G_{IIc} (kJ/m ²)	G_{IIc} 平均値	G_{IIc} 標準偏差
tr-1	18.3	1470	25	50	2.50E-04	2.50E-04	18.33	0.12	0.155	0.055
tr-2	18.5	1475	25	50	2.50E-04	2.50E-04	18.50	0.12		
tr-3	18.0	1200	25	50	2.94E-04	3.45E-04	27.68	0.22		
z90-1	18.0	1600	25	50	2.63E-04	2.63E-04	17.94	0.15	0.142	0.035
z90-2	18.0	1390	25	50	2.50E-04	2.50E-04	18.00	0.11		
z90-3	18.0	995	25	50	2.78E-04	3.50E-04	30.73	0.17		
z90cnf-1	18.0	1450	25	50	3.03E-04	3.33E-04	24.52	0.26	0.212	0.048
z90cnf-2	17.0	1490	25	50	2.53E-04	2.78E-04	23.81	0.22		
z90cnf-3	17.0	1775	25	50	2.63E-04	2.63E-04	17.00	0.16		



図 5-2-3-5 ENF 試験の様子

5-2-4 樹脂伸度試験

CFRP 積層板の 90 度方向の引張試験を実施し、樹脂の破断伸度を計測した。試験片は、 $[0]_{16}$ 積層板である。試験片寸法は、幅 25mm × 長さ 250mm である。

表 5-2-4-1 に示されるように、CNT 入り積層板の方が、破断歪（伸度）は約 20% 低下した。従って、従来の研究で報告されているように、SiC-CNT 粒子の分散は、引張強度の低下を招く可能性がある。したがって、粒子が異物として振舞うことを防ぐように、粒子界面の特性向上や粒子の均一な分散が重要であると考えられる。

表 5-2-4-1 樹脂伸度試験結果（tr：既存材, z90：CNT 評価材）

試験	供試体種別	供試体	樹脂強度[MPa]	ヤング率[GPa]	破断歪($\mu\epsilon$)	平均強度 [MPa]	平均ヤング率 [Gpa]
樹脂伸度	既存材	tr-1	85.2	7.86	1.18E+04	85.4 ± 3.3	7.71 ± 0.19
		tr-2	88.8	7.77	1.24E+04		
		tr-3	82.2	7.50	1.19E+04		
	CNT評価	z90-1	73.8	7.98	1.00E+04	76.8 ± 2.6	8.01 ± 0.03
		z90-2	78.6	8.03	1.07E+04		
		z90-3	78.1	8.03	1.05E+04		

図 5-2-4-1 は、光学顕微鏡による破断面の 500 倍の拡大写真である。各写真右下には、0.1mm のスケールバーを表示した。既存材と CNT 評価材の強度の差異が生じた原因をこれらの写真から探ることは難しく、更に倍率を上げた考察を行うことが必要であると考えられる。

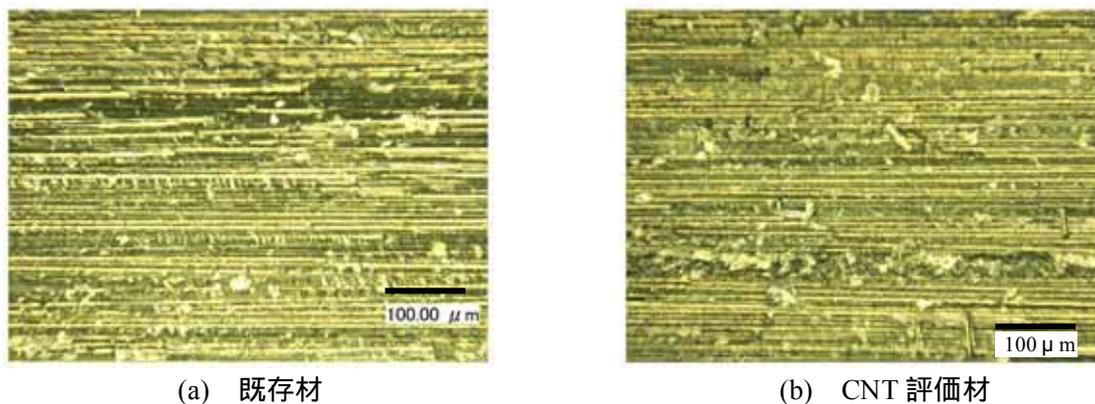


図 5-2-4-1 樹脂伸度試験における破断面の光学顕微鏡拡大写真（500 倍）

表 5-2-5-1 面内せん断試験結果（tr：既存材, z90：CNT 評価材）

試験	供試体種別	供試体	引張強度[MPa]	ヤング率[GPa]	破断歪($\mu\epsilon$)	平均強度 [Mpa]	平均ヤング率[Gpa]
面内せん断	既存材	tr-1	251.9	14.03	NA	254.4 ± 4.1	13.9 ± 0.1
		tr-2	259.1	13.84	NA		
		tr-3	252.2	13.88	NA		
	CNT評価	z90-1	173.3	13.72	NA	178.0 ± 4.3	13.9 ± 0.7
		z90-2	181.8	13.30	NA		
		z90-3	178.8	14.65	NA		

5-2-5 面内せん断試験

面内せん断試験を次に行った。試験片は、 $[\pm 45]_{16}$ 積層板である。また試験片寸法は、幅 25mm × 長さ 250mm である。

図 5-2-5-1 及び表 5-2-5-1 に試験結果を示す。図は応力/歪み関係ではなく、試験機で計測された荷重/変位関係である。これは歪ゲージの計測可能な歪を超えたためである。表 5-2-5-1 に示すように、既存材に比較し CNT 評価材のヤング率は変化が小さい。なお、ヤング率は $1000 \sim 3000 \mu$ の範囲で計算した。一方、表より引張強度の低下が示された。また図 5-2-5-1 に示されるように、変位が 5mm から 10mm 付近の荷重の極値以降、荷重変位関係の直線の傾きが既存材の方が大きい。このことは、CNT 評価材の方がマトリックスのせん断破壊が大きく、弾性率の低下を起こした可能性を示している。FNF 試験結果に示されたように、CNF を層間に積層することにより、面内せん断強度の向上の可能性も考えられるので混合で用いることによるせん断強度の向上も一つの改善策である。

5-2-6 考察

以上のように、SiC-CNT 粒子の分散により物性毎に異なる効果があることが明らかになった。CNT 粒子分散による特性向上は、圧縮強度、圧縮・引張弾性率、モード 層間破壊靱性において見られ、逆に引張強度、モード 層間破壊靱性、樹脂伸度は低下した。さらに CNF 層は、モード 層間破壊靱性向上には寄与が小さいがモード 層間破壊靱性には効果が示された。

上記の各種試験結果から示唆される力学的メカニズムとして、以下のような仮説が立てられる。SiC-CNT 粒子とエポキシ樹脂の界面が弱く、引張荷重に対しては破壊の起点となる欠陥として作用する。一方、圧縮荷重に対しては、CNT 粒子自体の圧縮強度及び弾性率の大きさにより欠陥としての作用よりも特性改善が顕著となる。層間破壊靱性については、CNT 粒子によりモード (開口亀裂) で亀裂破面がランダムに形成されるため、亀裂進展に対するエネルギー吸収特性が増加する。一方、モード (面内せん断亀裂) や ± 45 度層の引張試験より、CNT 粒子とエポキシ樹脂界面のすべりにより亀裂進展の起点となる。CNF 層は、エポキシ樹脂との界面が開口亀裂に対して弱くモード 破壊靱性の低下を招くが、面内せん断方向の亀裂進展に対しては、CNF 層のせん断強度の高さにより靱性値向上に寄与することができる。

5-2-7 今後の課題

SiC-CNT 粒子の直径や界面特性の違いによる、上記機械的特性への影響を調べ、機械的特性を向上させる上で重要なパラメータを明らかにすることが挙げられる。そのためには、実験だけに頼らず、マイクロメカニクスによる理論的考察及び数値解析による強度評価などを複合的に実施し、理論・実験の双方から考察を深めることが必要である。

5-2-8 従来研究の調査結果

CNT を樹脂に混合した複合材の特性に関する研究は近年大変盛んであり、数多くの研究が報告されている。ここでは、その中でも、CNT 粒子の添加による弾性率及び強度への影響を検討した研究について紹介する。文献 1)では、カーボンナノチューブの添加による剛性への影響について、Eshelby/Mori-Tanaka 理論を用いた理論的解析がなされている。対象とする剛性は、引張剛性であり、CNT の配向分布、アスペクト比とうねり、界面特性が剛性に及ぼす影響が解析されている。

文献 2)では、ガラス粒子分散ナイロン 66 複合材料のき裂先端場に及ぼすはく離損傷の影響について、実験と解析両面から報告されている。解析対象は、ナイロン樹脂をマトリックスとして、ガラス粒子を硬化材とした、粒子分散型複合材である。実験結果から、硬化材であるガラス粒子の体積率増加により、ヤング率の上昇が見られ、引張強度は、界

面処理なしの場合減少傾向になり、界面処理有の場合ほぼ一定、また、破壊靱性は、界面処理なしの場合増加傾向、界面処理有の場合 10%まで減少 20、30%ではやや増加傾向にあることが報告されている。この原因として、粒子と樹脂のはく離損傷は、引張強さの低下を招き、一方、破壊靱性を増加させる傾向が示される。

文献 2)の結論より以下の特性がまとめられている。1)複合材料の積載能力は、分散粒子により上昇し、はく離損傷により低下する。2)亀裂先端近傍のはく離損傷の進行は、損傷量・損傷域は、粒子が多いほど、また界面強度が低いほど大きい。3)亀裂先端場の応力レベルは、分散粒子により上昇し、はく離損傷により低下する。4)粒子分散複合材料の材料力学的な強度特性（引張強さ、疲労強度）は、分散粒子により向上し、はく離損傷により低下する。5)同材料の破壊力学的特性は、分散粒子により低下（高応力化）し、はく離損傷（エネルギー散逸）により向上する。

文献 3)では、エポキシ樹脂に CNT 粒子を分散させた場合について、CNT 粒子体積含有率の増加に対する弾性率及び強度の変化を分析する方法について報告されている。走査電子顕微鏡（SEM）により、樹脂の拡大写真を撮影し、CNT 粒子同士の距離を計測し、CNT 粒子の凝集が始まる体積含有率以上では、強度低下が生じることを報告している。

文献 4)では、VaRTM 製法による CFRP 積層板において、成形中に炭素繊維表面に繊維と直交する方向にカーボンナノチューブを並べる手法が検討されており、層間破壊靱性値への効果が議論されている。また、積層板の面外方向のカーボンナノチューブの存在により、電気抵抗の大幅な減少が報告されている。

以上、限定的ではあるが、近年報告された CNT 及び粒子状強化材のマトリックスへの分散による複合材料の機械的特性への影響をマイクロメカニクスによる理論的、実験的、破壊力学的に考察した文献を紹介した。本プロジェクトで扱っている SiC-CNT 粒子は、従来にない特殊な形状であり、過去の研究では明らかになっていないメカニズムにより、機械的特性へ影響を与える可能性もあるため、適切な評価方法を検討する余地がある。

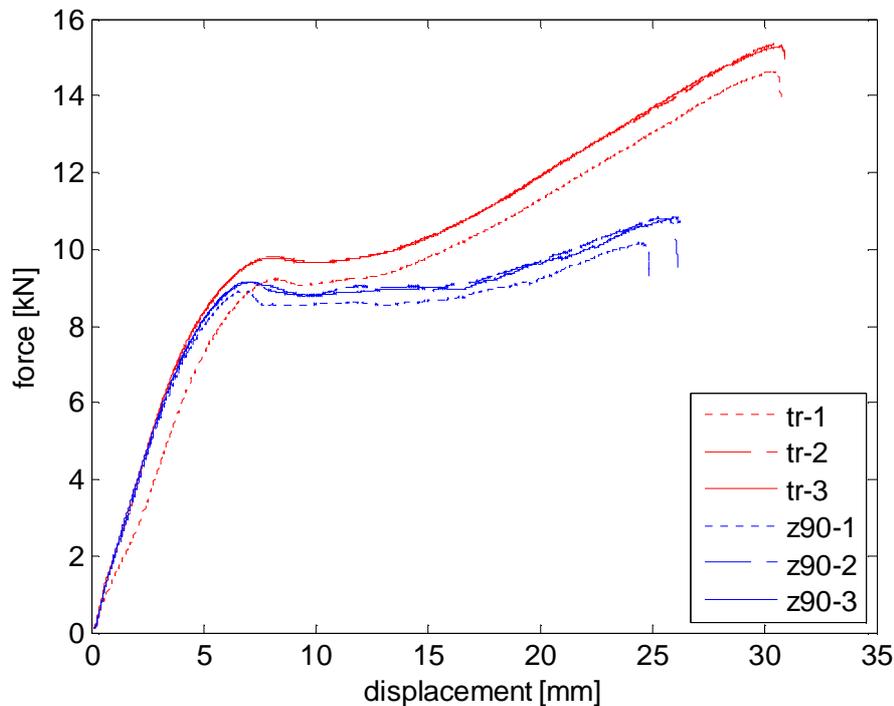


図 5-2-5-1 面内せん断試験結果 破断までの荷重/変位関係 (tr: 既存材, z90: CNT 評価)

第6章 プロジェクトの管理・運営

6 - 1 進捗管理・物品管理

6-1-1 進捗管理

進捗管理として研究開発委員会の他に、2回の研究進捗打合せを財団法人ファインセラミックスセンター内会議室にて実施し、各参画機関の進捗状況を確認した。

- ・第1回 研究進捗打合せ 日時 平成22年2月17日 10:00～12:00
- ・第2回 研究進捗打合せ 日時 平成22年4月14日 10:00～12:00

6-1-2 物品管理

新規導入装置の発注を行い、各機関に導入された装置については現地にて現物確認を行った。

- ・確認日：平成22年4月9日
名古屋大学エコトピア科学研究所 試料作成装置
名古屋大学複合材工学研究センター ロードセル
同 複合材料用3点/4点曲げ試験治具
- ・確認日：平成22年4月22日
株式会社前田技研 アクリルナノファイバー製造装置
同 炭化焼成炉
株式会社フジワラ 動的粘弾性特性試験装置

6 - 2 研究開発委員会の開催

研究開発委員会を2回開催し、下記アドバイザー出席の元に活発な議論を行った。

アドバイザー

水野 宏	三菱重工業株式会社 名古屋航空宇宙システム製作所 研究員
山本 元弘	東海カーボン株式会社 開発戦略本部室長
大野 浩之	東海カーボン株式会社 研究開発部 研究員

第7章 全体総括

7 - 1 成果の総括

本研究開発は、複合材料製成形型の長寿命化を実現するための3ヶ年研究計画で取り組んでいるものである。技術分野として 成形型用成形素材開発 (SiC-CNT、SiC-CNT 添加プリプレグ材料、電界紡糸 CNF 不織布)、 開発材料の成形加工性 (オートクレーブ硬化) と二次加工性評価 (切削性、穴明加工性)、 開発材料の物性評価 (内部構造評価、機械的特性評価) の3分野で構成される。

研究実施中は、PL、SL を中心にアドバイザーも加えた技術連絡会を定期的で開催し、それぞれの分野が常に相互の研究状況、課題等を共有することにより、プロジェクト全体の研究開発推進並びにそれぞれの分野においても効率的推進を図った。

その結果、SiC-CNT 添加プリプレグ材料の場合は SiC-CNT 粒子の分散性等、電界紡糸 CNF の場合は形態保持性等に課題はあるものの、両材料の試作は実施できた。また、試作材料による積層板の成形加工性や二次加工性は、現時点では特に問題点は見出されず、計画通りの物性取得試験も実施できたことから、今年度の目標である、「材料開発の目処付け」は達成できたと考える。

また、開発初年度においても引張、圧縮といった一般的な機械的特性取得の他、層間破壊靱性の取得等一步踏み込んだ評価を行い、新素材である SiC-CNT や CNF 不織布の物性面への寄与度等についても、SEM 内部構造観察と合わせてある程度論理的考察が進めることができた。これらの得られた情報は、諸課題の早期解決に繋がり、迅速な研究開発に寄与できるものと考ええる。

引き続き、PL を中心に研究開発企業、大学、管理法人等の連携を密にして最終開発目標を達成させたい。

7 - 2 研究開発後の課題及び事業化展開

本年度の研究開発は3ヶ年計画の初年度であり、当初予定通り更に2年間の研究開発を進め、並行して事業化展開を図る予定である。

【参考文献】

第2章

- 1) S.Iijima, Nature, **354**, 56 (1991) など
- 2) M.Kusunoki, et al, Appl.Phys.Lett. **71**, 2620 (1997)
- 3) 吉川和男・楠美智子、JFCC・2003年度研究成果発表会成果集, p13 (2003)
- 4) 山本元弘・楠美智子、JFCC・2006年度研究成果発表会成果集, p68 (2006)
- 5) 平成19年度〔中小企業〕地域新生コンソーシアム研究開発事業成果報告書(2008)
「CNT粒子による自動車用耐静電性・低摩擦プラスチック品の開発」

第3章

- 1) Thomas K.Tsotsis, “Development of Interlayer-Toughening of Preforms”, SAMPE EUROPE International Conference 2007 Paris, Session 7B Process 3
- 2) 西村明、本間清、堀部郁夫、平原武彦 “複合強化繊維基材、プリフォーム及び繊維強化プラスチックの製造方法” 日本国特許庁 特願 2000-606420
- 3) 佐藤嘉洋、橋村靖彦、島上祐樹 “カーボン化用ナノ繊維不織布の開発”, 愛知県産業技術研究所報告, 7, 140 (2008)
- 4) 山下義裕 “エレクトロスピンニング最前線”, 繊維社

第5章

- 1) 小野, 青木, 小笠原, “カーボンナノチューブ複合材料における剛性低下要因の理論的評価” 日本複合材料学会誌, Vol. 34, pp. 109-117, 2008.
- 2) 東郷, 福原, 波多野, “ガラス粒子分散ナイロン66複合材料のき裂先端場に及ぼすはく離損傷の影響” 機械学会論文集A, Vol. 66, pp. 706-713, 2000.
- 3) Zhou, Y., Jeelani, M. I., and Jeelani, S., “Development of Photo Micro-graph Method to Characterize Dispersion of CNT in Epoxy,” *Materials Science and Engineering A*, Vol. 506, pp. 39-44, 2009.
- 4) Guzman de Villoria, R., Wicks, S., Waradle, B., and Ishiguro, K., “Mechanical Properties of Infusion-Processed Fiber Reinforced Plastics with In Situ-Grown Aligned Carbon Nanotubes,” AIAA-2010-2569, Proc. of 51st AIAA/ASME ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conf., Orland, April, 2010.