

引抜き成形を用いたカーボンナノチューブ繊維の高強度化

早稲田大学 理工学術院基幹理工学部 機械科学航空学科

教授 川田 宏之

(2018年度 重点研究開発助成 課題研究 AF-2018002-A3)

キーワード：カーボンナノチューブ，引抜き成形，高強度化

1. 研究の目的と背景

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)は比強度、比剛性に優れたナノ材料であり、繊維強化プラスチック等の複合材料への応用が期待されている。触媒担持化学気相成長法を用いてSi基板上にCNTを垂直に成長させたCNTアレイから繊維状のCNT糸を紡績する方法として、ピンセット等を用いて基板から引き出したウェブ状のCNTに撚りをかけながら引き出して成形する方法が広く研究されている。一般に、CNT糸の高強度化には密度と配向性の向上が必要であるが、上記の方法で作製したCNT撚糸の表面には配向角が存在しており、高密度化に伴い配向角が増加し配向性が低下するという問題がある。このことから、基板から引き出したCNTウェブに撚りをかけずに円筒状のダイス¹⁾に通して引抜き加工の要領で成形することで繊維表面に配向角の存在しないCNT糸である無撚CNT糸が作製可能であり、従来のCNT撚糸と比較して高い配向性と強度を持つことが確認されている²⁾。

しかし、無撚CNT糸の強度は既存の炭素繊維には遠く及ばないため、更なる高強度化方法の検討が必要である。無撚CNT糸の問題点として、ダイスによる引抜き成形が無撚CNT糸の強度に与える影響が未解明であることや、無撚CNT糸内部には空隙が多く存在することが挙げられる。そこで、ダイスによる引抜き成形が無撚CNT糸の強度に与える影響を解明し、新たな高強度化手法を検討することを本研究の目的とする。具体的には、無撚CNT糸の紡績時に用いるダイスの段数や材質を変更して無撚CNT糸の紡績を行い、それらの機械的特性の比較を行った。また、無撚CNT糸の高密度化を目的としてポリアクリル酸(PAA)ジメチルスルホキシド(DMSO)溶液を用いた溶液処理³⁾を行った。

2. 供試材料

2・1 無撚CNT糸の紡績に用いるダイスについて

本研究では無撚CNT糸の紡績用のダイスとして、プリント基板の接続等のワイヤーボンディングで使用されるキャピラリー⁴⁾を用いた。表1に使用するダイスの諸元を、図1に内径76 μm のダイスの概形をそれぞれ示す。ここで、図1に示したダイスの寸法は、ダイス径を除いて各ダイスにおいて全て同一である。尚、ダイスの内径には $\pm 2.5\mu\text{m}$ 程度の誤差があるため、本研究では各内径について同一のダイスを用いた。

表1 ダイス諸元

| 製造元 | クアーズテック |
|------|--------------------------|
| 製造番号 | 1570-(13,20,30)-437P-CZ1 |
| ダイス径 | 33, 51, 76 μm |
| コーン角 | 30° |
| 材質 | ジルコニア強化アルミナセラミックス |

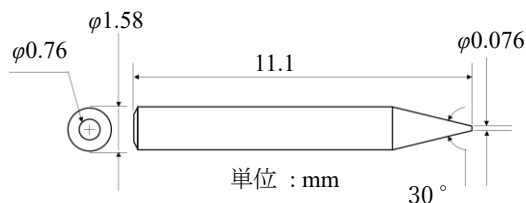


図1 ダイス形状¹⁾

2・2 無撚CNT糸の作製

以前の研究²⁾では、径の異なる複数のダイスを用いて徐々に繊維径を小さくしながら無撚CNT糸の紡績を行ってきた。しかし、ダイス数の変化による無撚CNT糸の機械的性質への影響は未解明である。そこで、幅18mmのCNTウェブに対して通過させるダイスの個数を1段(内径 $\phi 33\mu\text{m}$)、3段(内径 $\phi 76\mu\text{m}$, $51\mu\text{m}$, $33\mu\text{m}$)と変更して、無撚CNT糸を作製した。無撚CNT糸の作製概略図を図2に示す。また、引抜き速度は1000mm/minで一定とした。

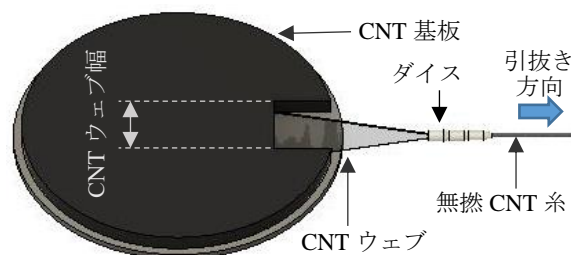
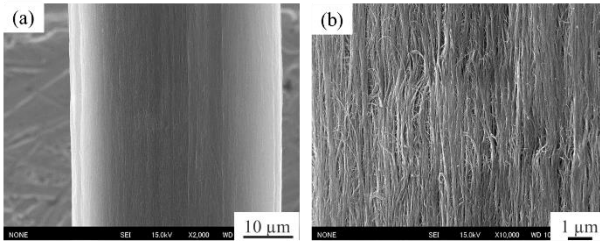
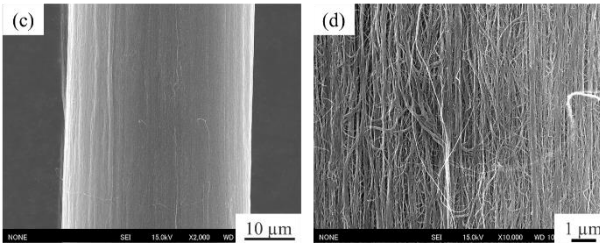


図2 無撚CNT糸の紡績方法

図3に、FE-SEM(JSM 6500F, JEOL)を用いた無撚CNT糸の側面観察の結果を示す。ここで、作製した無撚CNT糸を[ダイス径 μm]₁₈として示す。



(a) [76/51/33]₁₈ (×2,000) (b) [76/51/33]₁₈ (×30,000)

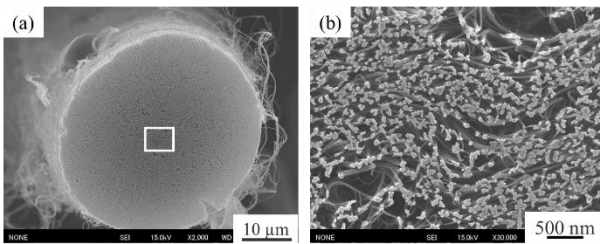


(c) [33]₁₈ (×2,000) (d) [33]₁₈ (×10,000)

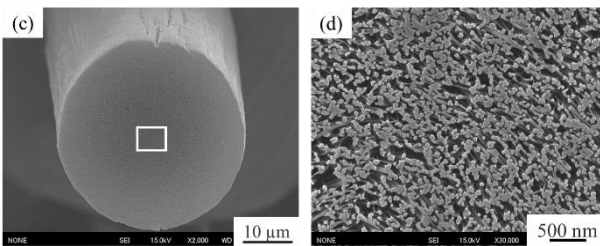
図3 FE-SEMによる無撚CNT糸の側面観察結果

図3より,[76/51/33]₁₈の表面は比較的滑らかであるのに対して,[33]₁₈の表面にはCNT束のほつれが観察された。このことから,ダイスを複数用いることで繊維表面を均一化できることが示唆された。

図4に,FE-SEMによる無撚CNT糸の断面観察の結果を示す。ここで,無撚CNT糸の断面はクロスセクションポリッシャ(IB-09020CP, JEOL)を用いて作製した。観察結果より,無撚CNT糸の断面形状はどちらも真円に近い形状になっていることが確認された。また,図5(b),(d)を比較すると,[76/51/33]₁₈は[33]₁₈よりも多くの空隙を有していることが確認された。



(a) [76/51/33]₁₈ (×2,000) (b) [76/51/33]₁₈ (×30,000)



(c) [33]₁₈ (×2,000) (d) [33]₁₈ (×10,000)

図4 FE-SEMによる無撚CNT糸の断面観察結果

2・3 PAA/DMSO 溶液処理

図5より,ダイス成形のみではCNT糸内部の空隙は多く残っており,高密度化が十分であるとは言い難い。そこでPAA/DMSO溶液に対してCNT糸を浸漬・乾燥させることにより,CNT糸の高密度化・高強度化を行う³⁾。ここで,PAAの濃度は5wt%とし,CNT糸を溶液に対して20°C/3hの条件で浸漬させて処理を行った。

3. 評価方法

3・1 機械的特性評価

無撚CNT糸の機械的特性評価を目的として,見かけ密度の算出および単繊維引張試験を行った。見かけ密度の算出はレーザスキャンマイクロメータを用いて繊維径を測定し,繊維断面が真円であることを仮定して繊維断面積を算出した後,マイクロ天秤で質量を測定することで行った。単繊維引張試験はJIS-R7606を参考とし精密万能試験機(AG-100 N Xplus, Shimadzu)を用いて標点間距離25mm,試験速度0.2mm/minで実施した。尚,繊維強度の評価にはバラつきを考慮したワイブル分布を用いた。ワイブル分布は,式(1)に示すメジアンランク法による累積破断確率 P_f を用いて,式(2)のように表される。

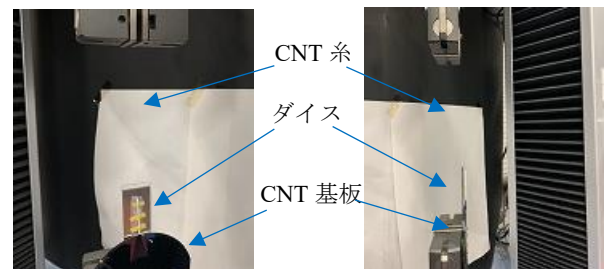
$$P_f = \frac{i-0.3}{n+0.4} \quad (1)$$

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-P_f} \right) = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 = \ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (2)$$

ここで, i :要素番号, n :要素数, m :形状係数, σ_0 :尺度係数, σ :各試験片の引張強度である。形状係数 m は強度のばらつきを表し,形状係数 m が大きいほど強度のばらつきが小さいと見なすことが出来る。また,尺度係数 σ_0 を繊維強度として扱う。

3・2 ダイス引抜き荷重の測定

無撚CNT糸のダイス引抜き成形の影響を評価するために,図5に示すように精密万能試験機を用いて引抜き荷重の測定を行った。この時,試験機の送り速度は1000mm/minとした。



(a) 正面図 (b) 側面図

図5 引抜き荷重の測定方法

4. 実験結果

4・1 見かけ密度測定

作製した無燃 CNT 糸について見かけ密度の算出を行った。その結果を表 2 に示す。ここで、表内の括弧は標準偏差を表し、以下これに準拠する。また、比較のためウェブ幅 30 mm で紡績した無燃 CNT 糸の密度測定の結果を[ダイス径 μm]₃₀として併記する。

表 2 無燃 CNT 糸の見かけ密度

| サンプル名 | 繊維径 μm | スプリングバック % | 見かけ密度 g/cm^3 |
|--------------------------|-------------------|------------|------------------------------|
| [76] ₁₈ | 77.2 (1.76) | 1.52 | 0.058 |
| [76/51] ₁₈ | 53.8 (2.09) | 5.42 | 0.130 |
| [51] ₁₈ | 53.1 (2.79) | 3.97 | 0.134 |
| [76/51/33] ₁₈ | 36.6 (2.28) | 10.9 | 0.294 |
| [33] ₁₈ | 34.8 (2.37) | 5.45 | 0.318 |
| [76] ₃₀ | 78.5 (1.20) | 3.24 | 0.0874 |
| [76/51] ₃₀ | 53.2 (0.93) | 4.23 | 0.181 |
| [51] ₃₀ | 53.2 (1.01) | 4.24 | 0.186 |
| [76/51/33] ₃₀ | 38.1 (0.47) | 15.6 | 0.348 |
| [33] ₃₀ | 36.2 (0.37) | 9.67 | 0.401 |

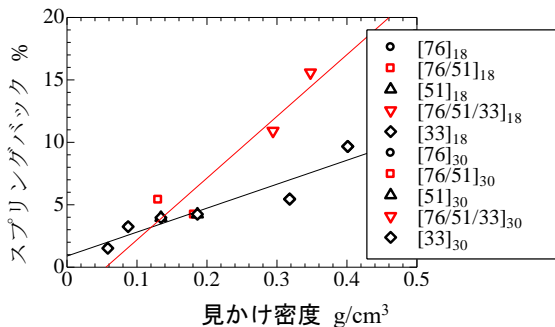


図 6 見かけ密度とスプリングバックの関係

結果より、繊維径の縮小や密度の増加に伴ってダイス通過後のスプリングバックの割合が増加する傾向が確認された。図 6 に見かけ密度に対するスプリングバックの割合を示す。また、ダイスを複数使用して紡績した場合に比べ、ダイス 1 段で紡績した場合の方がスプリングバックの割合が小さく、高い見かけ密度が得られることが確認された。この結果から、図 4 の観察結果との整合性が得られた。

4・2 機械的特性評価

作製した 2 種類の無燃 CNT 糸について単繊維引張試験を行った結果を表 3 に示す。また、代表的な応力-ひずみ線図を図 7 に、ワイブル分布を図 8 にそれぞれ示す。

表 3 ダイス数を変更して作製した無燃 CNT 糸の機械的特性

| サンプル名 | [76/51/33] ₁₈ | [33] ₁₈ |
|------------------------------|--------------------------|--------------------|
| 繊維径 μm | 36.6 (2.37) | 34.8 (2.28) |
| 見かけ密度 g/cm^3 | 0.294 | 0.318 |
| 形状係数 m | 11.6 | 11.0 |
| 尺度係数 σ_0 MPa | 235 | 261 |
| 破断荷重 mN | 224 (13.3) | 243 (26.7) |
| 破断ひずみ % | 1.27 (0.195) | 1.42 (0.151) |
| 弾性率 GPa | 24.1 (4.07) | 27.7 (6.04) |

実験結果から、[33]₁₈は[76/51/33]₁₈よりも強度、弾性率ともに優れることが確認された。これは、[33]₁₈は[76/51/33]₁₈と比較して繊維径がより効率的に縮小し見かけ密度が増加したことに起因すると考えられる。しかし、形状係数 m の値は僅かながら[76/51/33]₁₈の方が大きく、ダイスの段数の増加により無燃 CNT 糸の均一性が高まるものと考えられる。

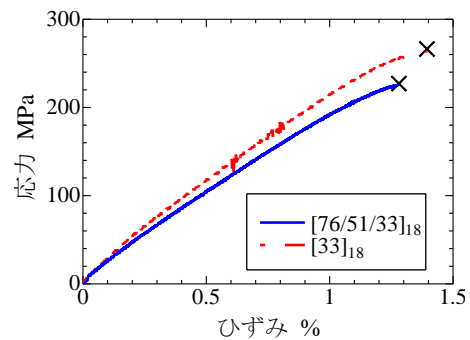


図 7 ダイス数を変更して作製した無燃 CNT 糸の代表的な応力-ひずみ線図

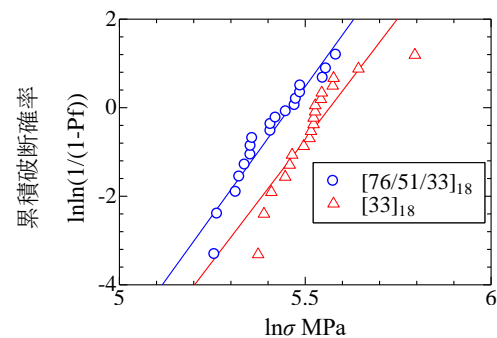
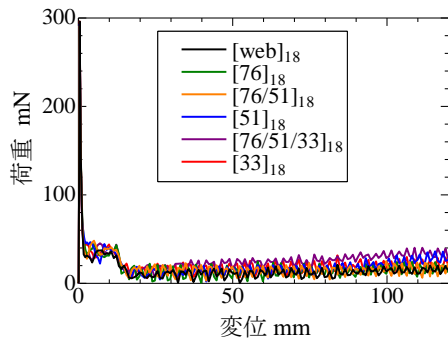


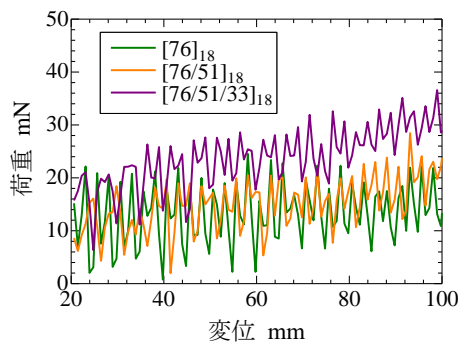
図 8 ダイス数を変更して作製した無燃 CNT 糸のワイブル分布

4・3 ダイス引抜き荷重の測定

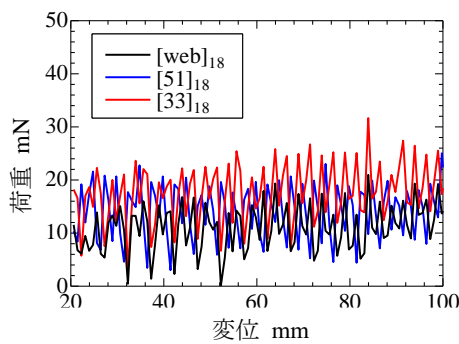
無燃 CNT 糸の引抜き荷重の測定で得られた荷重-変位線図を図 9 に示す。ここでダイス無しで CNT ウェブの引き出し抵抗のみを測定した試料を[web]₁₈と表記する。



(a) 全範囲



(b) 20 - 100 mm



(c) 20 - 100 mm

図9 ダイス引抜き時の荷重-変位線図

図9より、各試料の引抜き荷重は送り速度の増加に伴い急激に増加し、その後送り速度が一定となる変位20 mm以降で収束することが確認出来る。変位20 mmから100 mmの範囲での引抜き荷重の平均値を表4に示す。表4より、ダイス径の縮小やダイス段数の増加に伴い引抜き荷重が増加することが確認された。また、図9(b)、(c)より引抜き荷重の収束以降も引抜き荷重が不規則に振動することが確認された。以上より、基板からCNTウェブを引き出す際にCNTが不規則に剥離することや、ダイスの段数の増加に伴って摩擦が増加することによって引抜き荷重が増加することが示唆された。

表4 引抜き荷重の測定結果

| サンプル名 | 引抜き荷重 mN |
|--------------------------|-------------|
| [web] ₁₈ | 11.1 (4.42) |
| [76] ₁₈ | 13.3 (5.81) |
| [76/51] ₁₈ | 15.1 (5.10) |
| [51] ₁₈ | 14.1 (5.19) |
| [76/51/33] ₁₈ | 23.8 (5.64) |
| [33] ₁₈ | 17.7 (5.49) |

4・4 ダイス材質の変更による影響の評価

4・1～4・3節より、ダイス通過時の引き抜き荷重の減少に伴いCNT系の機械的特性が向上する傾向が確認された。そこで、従来のセラミックダイスよりも表面平滑度が高いルビーダイス⁴⁾を用いることでCNT系の強度向上を試みた。今回は内径25 μmのダイスを使用してウェブ幅8 mmの条件で紡績したCNT系に対して機械的特性の評価を行った。その結果を表5に、代表的な応力ひずみ線図10にそれぞれ示す。

表5 ダイスの材質を変更して作製した無燃CNT系の機械的特性

| サンプル名 | [C-25] ₈ | [R-25] ₈ |
|-------------------------|---------------------|---------------------|
| 繊維径 μm | 25.5 (0.51) | 25.5 (0.31) |
| 見かけ密度 g/cm ³ | 0.529 | 0.555 |
| 形状係数 <i>m</i> | 18.7 | 20.1 |
| 尺度係数 σ_0 MPa | 782 | 862 |
| 破断荷重 mN | 389 (22.1) | 422 (22.3) |
| 破断ひずみ % | 1.10 (0.073) | 1.13 (0.080) |
| 弾性率 GPa | 77.8 (3.18) | 82.5 (5.81) |

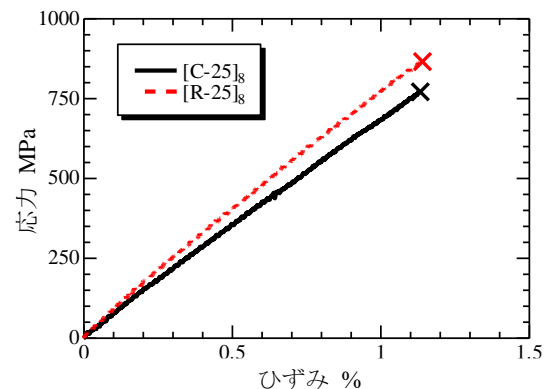


図10 ダイスの材質を変更して作製した無燃CNT系の代表的な応力-ひずみ線図

実験結果より、ルビーダイスを使用して紡績したCNT系の機械的特性が高いことが確認された。これは4・3節までの実験結果と同様の傾向であり、ダイス通過時の摩擦を軽減することで強度・弾性率の向上や繊維強度のパラツキの軽減が可能であることが示唆された。

また、それぞれの CNT 糸に対して側面を FE-SEM により観察した。その結果を図 11 に示す。

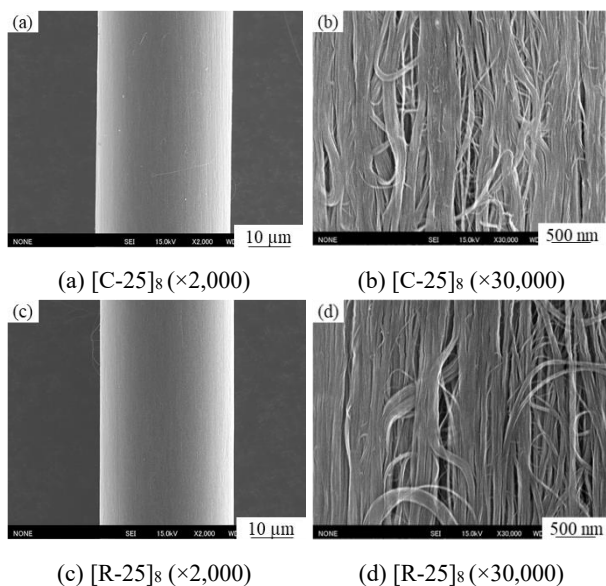


図 11 CNT/PAA 複合繊維の断面観察結果

図 11 より、ルビーダイスを用いた場合には表面が比較的滑らかになっている一方で配向性には大きな差異は見られなかった。以上より、[R-25]₈において形状係数が向上した要因は成形によるバラつきが軽減されたためであり、強度の向上は密度向上に起因すると考えられる。

4・5 PAA/DMSO 溶液処理による高強度化

無撚 CNT 糸の高密度化・高強度化を目的として、前節のルビーダイスを用いて紡績した CNT 糸に対して PAA/DMSO 溶液処理を行った。その結果を表 6 に、代表的な応力-ひずみ線図を図 12 にそれぞれ示す。

表 6 CNT/PAA 複合繊維の機械的特性

| サンプル名 | [R-25] ₈ | CNT/PAA |
|-----------------------|---------------------|--------------|
| 繊維径 μm | 25.5 (0.31) | 15.0 (0.27) |
| 見かけ密度 g/cm^3 | 0.555 | 1.78 |
| 形状係数 m | 20.1 | 23.1 |
| 尺度係数 σ_0 MPa | 862 | 3385 |
| 破断荷重 mN | 422 (22.3) | 585 (27.4) |
| 破断ひずみ % | 1.13 (0.080) | 1.25 (0.098) |
| 弾性率 GPa | 82.5 (5.81) | 304 (8.55) |

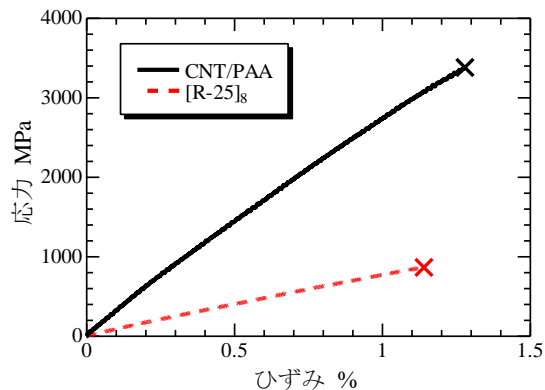


図 12 CNT/PAA 複合繊維の代表的な応力-ひずみ線図

実験結果より、PAA/DMSO 溶液処理により無撚 CNT 糸の密度は大幅に上昇し、約 3.4 GPa の強度が得られた。これは、以前の報告³⁾と比較して 1.5 倍程度と大幅に高い値であり今回の成形条件の有意性が確認できる。

また、作製した CNT/PAA 複合繊維について断面観察を行った。その結果を図 13 に示す。

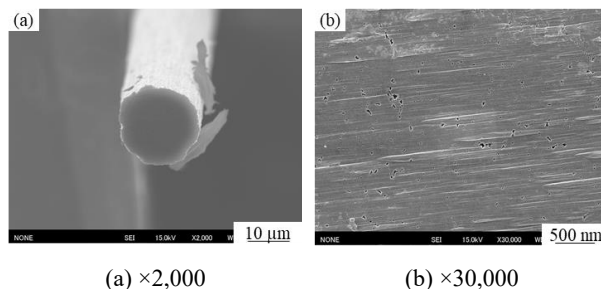


図 13 CNT/PAA 複合繊維の断面観察結果

図 13 より、PAA/DMSO 溶液処理後の無撚 CNT 糸は内部空隙が図 4 と比較して大幅に減少していることが確認できる。従って、PAA/DMSO 溶液処理により内部空隙が減少したことで CNT 糸内部の CNT 間の荷重伝達性が向上し、未処理の無撚 CNT 糸と比較して破断荷重が向上したと考えられる。

5. 結言

本研究では、ダイス引抜き成形が無撚 CNT 糸の強度に与える影響を評価するため、紡績時のダイス数や材質を変更して無撚 CNT 糸の紡績を行い、その機械的性質を評価した。その結果、ダイスを複数用いた場合よりも 1 つのダイスで紡績した場合、平滑度の高い材質のダイスを使用した場合において高い機械的性質が得られることが確認された。これは、ダイス通過後のスプリングバックの低減に伴う見かけ密度の向上に起因すると考えられる。また、ダイス通過時の引抜き荷重を測定したところ、ダイス径の縮小やダイス数の増加に伴い引抜き荷重が増加する傾向が得られた。以上より、無撚 CNT 糸紡績時の引抜き荷重を減少させることで、強度の高い CNT 糸を紡績可能である

ことが確認された。また、上述の方法で紡績した無撚 CNT 糸に対して PAA/DMSO 溶液処理を施すことで約 3.4 GPa の繊維強度が得られた。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の 2018 年度重点研究開発助成課題研究の助成を受けて行ったものであり、深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 「GAISER ワイヤーボンディングツール」,pp.2-25, (2020/10/14 アクセス)
<<https://www.coorstek.co.jp/upload/jpn/wysiwyg/files/GAISER%E3%83%AF%E3%82%A4%E3%83%A4%E3%83%BC%E3%83%9C%E3%83%B3%E3%83%87%E3%82%A3%E3%83%B3%E3%82%B0%E3%83%84%E3%83%BC%E3%83%AB/J%20Standard%20Capillaries.pdf>>
≥

- 2) SUGANO, Kaoru; KURATA, Masashi; KAWADA, Hiroyuki. Evaluation of mechanical properties of untwisted carbon nanotube yarn for application to composite materials. Carbon, 2014, 78: 356-365.
- 3) 金太成, et al. 無撚カーボンナノチューブ/ポリマー複合糸の機械的特性に及ぼす CNT 間相互作用力の影響. 日本機械学会論文集, 2019, 85.872: 18-00408-18-00408.
- 4) アダマンド並木精密宝石, “キャピラリー”, <https://www.ad-na.com/product/jewel/product/capillary.html#ruby>, (2022 年 1 月 18 日参照)