

# カーボンナノチューブによるセラミックスの高靱化と多機能化

著者	大森 守
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/39588">http://hdl.handle.net/10097/39588</a>



# 研究成果報告書

---

## カーボンナノチューブによる セラミックスの高靱化と多機能化

---

18510094

平成18年度～平成19年度科学研究費補助金

(基盤研究 (C)) 研究成果報告書

平成20年4月

研究代表者 大森 守

東北大学・大学院工学研究科・研究支援者

## 〈はしがき〉

カーボンナノチューブは高強度、電気伝導性、電磁波吸収、低摩擦係数などの特性を有している。これと酸化物系セラミックスとを複合化することで、これを強化してこれら特性を付加できれば、広い範囲で使える複合材料が合成できると期待されている。しかし、これまでに信頼できるセラミックス系の複合材料は合成されてこなかった。その原因として、酸化物セラミックスの原料に粉体を利用していたためと考え、ハイドロキシアパタイトとアルミナについて、熱によりセラミックスとなる前駆体を原料に、多層カーボンナノチューブとの複合材料を合成した。この多層カーボンナノチューブには肉薄と肉厚の両方が存在し、これまでほとんどの複合材料は肉薄多層カーボンナノチューブを使用して合成されてきた。ハイドロキシアパタイト複合材料に関しては、肉薄多層カーボンナノチューブを使ってもハイドロキシアパタイトが強化された製品が得られた。しかしアルミナ複合材料に関し肉薄多層カーボンを使用すると、これが塊となって分散し、複合材料は強化されなかった。しかし、肉厚多層カーボンナノチューブを用いることで、工業製品として使えるような複合材料を得ることに成功した。今後、この成果を基に各種工業製品への応用の展開が可能になり、本研究の当初の目的が達成された。

## 研 究 組 織

研究代表者：大森 守（東北大学・大学院工学研究科・研究支援者）

## 交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接費用	間接費用	合 計
平成19年度	1,300,000	0	1,300,000
平成20年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	2,100,000	240,000	2,340,000

## 研究発表

### (1) 雑誌論文

G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida and K. Adachi, "Structural Characterization and Frictional Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", Mater. Sci. & Engineering B 1, 48, 265-269 (2008).

(査読、有)

### (2) 学会発表

1. K. Yokomizo, G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa and T. Hashida, "Tribological and Mechanical Properties of Alumina/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites", The 7th Korea-Japan Students'

- Symposium, Fast Ion Transport in Solids and Through Interfaces-the Related Materials and Phenomena, pp. 84-86, Seoul, Korea, November (2006).
2. K. Yokomizo, G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa and T. Hashida, "Tribological and Strength Properties of Alumina/Multi-walled Carbon Nanotube Composites", 4th International Workshop on WATER DYNAMICS, pp. 44 (A-12), Sendai, Japan, November (2006).
  3. 大森守、橋田俊之、木村久道、大久保明、“カーボンナノチューブとセラミックスとの生体適用と生体材料”、ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用、平成 18 年 6 月、札幌
  4. G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa, T. Hashida, “Preparation of Carbon Nanotube - Toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Using Water as a Dispersing Medium” 5th International Workshop on WATER DYNAMICS, p. 70 (A-30), Sendai, Japan, September (2007).
  5. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, K. Adachi and T. Hashida, "Mechanical Properties and Structural Characterization of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Poster No. P2.15.03, Berlin, Germany 9-14 September (2007).
  6. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, K. Adachi and . Hashida, "Structural Characterization and Frictional Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", STAC-JTMC, Kanagawa, Japan, May(2007).
  7. 山本剛、大森守、橋田俊之、横溝健児、相沢養市、足立幸志、高木敏行、“カーボンナノチューブを配合したアルミナ複合材料の作製とその摩擦特性と力学的特性評価”、資源・素材学会東北支部秋季大会、6月、仙台(2007)。
  8. 大森守、山本剛、橋田俊之、大久保昭、木村久道、“カーボンナノチューブアルミナ系複合材料の製造”、第12回SPS研究会、佐賀県窯業技術センター、11月、佐賀県(2007)。
  9. 大森守、山本剛、橋田俊之、木村久道、大久保昭、“人工股関節のカップ材に適合するカーボンナノチューブ複合材料の開発”、ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用、タワーホール船越、8月、東京(2007)。
  10. 大森守、山本剛、橋田俊之、木村久道、大久保昭、“カーボンナノチューブアルミナ系複合材料の組織”、ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用、(財)ファイセラミックスセンター、12月、名古屋(2007)。

#### 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

1. 発明の名称：高機能複合材料とその製造方法  
発明者：大森守、橋田俊之、木村久道、大久保昭、村上義弘、伊藤俊、井上明久  
権利者：東北大学  
産業財産権の種類：特許、特願 2006-98760 (2006年3月31日出願)
2. 発明の名称：高機能複合材料とその製造方法  
発明者：大森守、橋田俊之、木村久道、大久保昭、井上明久  
権利者：東北大学  
産業財産権の種類：特許、特願 2006-155736 (2006年6月5日出願)

## 〈はしがき〉

カーボンナノチューブは高強度、電気伝導性、電磁波吸収、低摩擦係数などの特性を有している。これと酸化物系セラミックスとを複合化することで、これを強化してこれら特性を付加できれば、広い範囲で使える複合材料が合成できると期待されている。しかし、これまでに信頼できるセラミックス系の複合材料は合成されてこなかった。その原因として、酸化物セラミックスの原料に紛体を利用していたためと考え、ハイドロキシアパタイトとアルミナについて、熱によりセラミックスとなる前駆体を原料に、多層カーボンナノチューブとの複合材料を合成した。この多層カーボンナノチューブには肉薄と肉厚の両方が存在し、これまでほとんどの複合材料は肉薄多層カーボンナノチューブを使用して合成されてきた。ハイドロキシアパタイト複合材料に関しては、肉薄多層カーボンナノチューブを使ってもハイドロキシアパタイトが強化された製品が得られた。しかしアルミナ複合材料に関し肉薄多層カーボンを使用すると、これが塊となって分散し、複合材料は強化されなかった。しかし、肉厚多層カーボンナノチューブを用いることで、工業製品として使えるような複合材料を得ることに成功した。今後、この成果を基に各種工業製品への応用の展開が可能になり、本研究の当初の目的が達成された。

## 研 究 組 織

研究代表者：大森 守（東北大学・大学院工学研究科・研究支援者）

## 交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接費用	間接費用	合 計
平成19年度	1,300,000	0	1,300,000
平成20年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	2,100,000	240,000	2,340,000

## 研究発表

### (1) 雑誌論文

G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida and K. Adachi, "Structural Characterization and Frictional Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", Mater. Sci. & Engineering B 1, 48, 265-269 (2008).

### (2) 学会発表

1. K. Yokomizo, G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa and T. Hashida, "Tribological and Mechanical Properties of Alumina/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites", The 7th Korea-Japan Students' Symposium, Fast Ion Transport in Solids and Through Interfaces-the Related Materials and Phenomena,

- pp. 84-86, Seoul, Korea, November (2006).
2. K. Yokomizo, G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa and T. Hashida, "Tribological and Strength Properties of Alumina/Multi-walled Carbon Nanotube Composites", 4th International Workshop on WATER DYNAMICS, pp. 44 (A-12), Sendai, Japan, November (2006).
  3. 大森守、橋田俊之、木村久道、大久保明、"カーボンナノチューブとセラミックスとの生体適用と生体材料"、ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用、平成 18 年 6 月、札幌
  4. G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa, T. Hashida, "Preparation of Carbon Nanotube - Toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Using Water as a Dispersing Medium" 5th International Workshop on WATER DYNAMICS, p. 70 (A-30), Sendai, Japan, September (2007).
  5. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, K. Adachi and T. Hashida, "Mechanical Properties and Structural Characterization of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Poster No. P2.15.03, Berlin, Germany 9-14 September (2007).
  6. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, K. Adachi and . Hashida, "Structural Characterization and Frictional Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", STAC-JTMC, Kanagawa, Japan, May(2007).
  7. 山本剛, 大森守, 橋田俊之, 横溝健児, 相沢養市, 足立幸志, 高木敏行, "カーボンナノチューブを配合したアルミナ複合材料の作製とその摩擦特性と力学的特性評価", 資源・素材学会東北支部秋季大会、6 月、仙台(2007)。
  8. 大森守、山本剛、橋田俊之、大久保昭、木村久道、"カーボンナノチューブアルミナ系複合材料の製造"、第 12 回 SPS 研究会、佐賀県窯業技術センター、11 月、佐賀県(2007)。
  9. 大森守、山本剛、橋田俊之、木村久道、大久保昭、"人工股関節のカップ材に適合するカーボンナノチューブ複合材料の開発"、ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用、タワーホール船越、8 月、東京(2007)。
  10. 大森守、山本剛、橋田俊之、木村久道、大久保昭、"カーボンナノチューブアルミナ系複合材料の組織"、ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用、(財)ファイセラミックスセンター、12 月、名古屋(2007)。

#### 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

1. 発明の名称：高機能複合材料とその製造方法  
 発明者：大森守、橋田俊之、木村久道、大久保昭、村上義弘、伊藤俊、井上明久  
 権利者：東北大学  
 産業財産権の種類：特許、特願 2006-98760 (2006 年 3 月 31 日出願)
2. 発明の名称：高機能複合材料とその製造方法  
 発明者：大森守、橋田俊之、木村久道、大久保昭、井上明久  
 権利者：東北大学  
 産業財産権の種類：特許、特願 2006-155736 (2006 年 6 月 5 日出願)

## 目 次

第1章	研究の目的	1
第2章	炭素材料について	2
2-1.	繊維状炭素材料	2
2-2-1.	有機質材料からの合成	2
2-2-2.	気相法による合成	3
第3章	カーボンナノチューブを利用した製品実用化の現状	5
3-1.	ボンナノチューブ複合材料	5
3-2.	カーボンナノチューブ複合材料の合成の問題点	6
3-3.	セラミックス基複合材料の新合成法	7
第4章	ハイドロキシアパタイトー多層カーボンナノチューブ複合材料	9
4-1.	研究の目的	9
4-2.	実験方法	9
4-2-1.	試料合成	9
4-2-2.	試料の混合	10
4-2-3.	試料の焼結	10
4-2-4.	試料の性質の測定	11
4-3.	実験結果	11
4-4.	結果の考察	14
4-5.	結論	17
第5章	アルミナー多層カーボンナノチューブ複合材料	19
5-1.	研究の目的	19
5-2.	実験方法	19
5-2-1.	試料の合成	19
5-2-2.	試料の性質の測定	20

5-3. 実験結果	21
5-3-1. 肉薄と肉厚多層カーボンナノチューブの比較	21
5-3-2. アルミナー肉薄多層カーボンナノチューブ複合材料	21
5-3-3. アルミナー肉厚多層カーボンナノチューブ複合材料	22
5-4. 結果の考察	23
5-4-1. 肉薄と肉厚多層カーボンナノチューブの比較	23
5-4-2. アルミナー肉薄多層カーボンナノチューブ複合材料	24
5-4-3. アルミナー肉厚多層カーボンナノチューブ複合材料	25
5-5. 結論	26
第六章 今後の課題と展開	28
参考文献	30
謝辞	34
表と図面	35



## 第1章 研究の目的

カーボンナノチューブ (CNT) は円筒形の中心が中空になっている繊維状炭素材料である。これに関する研究は比較的古くから行われてきたが、最近になり材料研究の中心としてブームを起こすまでになっている。このカーボンナノチューブはグラフェンシート（黒鉛シート）の一枚の円筒で形成された単層カーボンナノチューブと2枚以上の多層カーボンナノチューブとに大別される。カーボンナノチューブは化学的安定性、電気伝導性、低摩擦係数などの黒鉛の特性の他に、特有の高強度と高弾性率を有し、電界放出電位が低く、電磁波吸収に優れ、単相カーボンナノチューブに関しては、構造変化に対応し金属、ナローギャップ半導体、ワイドギャップ半導体になりえる。これらの特徴は有用な新しい材料の開発の可能性を示唆し、カーボンナノチューブを利用した製品の開発が世界的な規模の競争下で行われている。本研究は、主にカーボンナノチューブの強度、電気的特性、低摩擦、電磁波吸収等の特性に注目し、それを付与したセラミックス基複合材料の開発を目的に、ハイドロキシアパタイトとアルミナとからの複合材料の合成に関するものである。生体材料として最も重要なハイドロキシアパタイトは、強度と靱性が低く、応力が作用する部位に人口骨としては使用できない。これにカーボンナノチューブを複合させることで、強度と靱性を改善できれば、その使用範囲を大きく拡大できる。アルミナは価格が低く、強度も大きいいため汎用のセラミックスとして、セラミックスの中では最も多く利用されている。このアルミナにカーボンナノチューブの特性を付与できれば、その適用範囲は非常に広がる。これら複合材料の応用として、人口骨、人工股関節のライナー、人工歯根、メカニカルシール、軸受け、半導体製造部品、混練機、攪拌機羽根、鋳物砂混練ミル底板、ロータリーバルブ部品、耐摩耗ライナー、ポンプケーシング、各種粉砕機ケーシング、吹き込みノズル、電磁波吸収材などへの適用が期待できる。

## 第2章 炭素材料について

炭素原子は軽くて、地球上での存在割合を示すクラーク数は13位の0.08%である。何よりも有機化合物や炭など身近に接する多くの物質の主たる構成元素であり、クラーク数よりその存在が多く感じられる元素である。炭素の結合に関与する混成軌道には  $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp$  の3種があり、イオン結合とは大きく異なるところである。 $sp^3$ 混成軌道では、炭素原子が正四面体の頂点に位置し、4つの方向で共有結合するので、結合に強い方向性がある。ダイヤモンドと黒鉛の同素体は  $sp^3$  と  $sp^2$  と異なる結合様式から成り立ち、ダイヤモンドでは立方晶と六方晶のふたつの構造をとり得る。つまり正四面体が互いに  $30^\circ$  ずれた相対位置にある場合は立方晶であり、互いに重なり合う相対位置にある場合が六方晶の構造となる。さらに二つの正四面体の相対位置がランダムになる場合も考えられる。この場合の原子の配列は長距離規則性が失われ、非晶質のダイヤモンドライクカーボンと呼ばれる材料になる<sup>1)</sup>。これらは結晶であり分子ではない。分子として取り扱える同素体として、1985年に存在が確認されたフラーレンがある<sup>2)</sup>。この結合様式は黒鉛と類似するが、炭素原子が60個や70個などに限定され、球形であり溶媒に可溶で、これを使って種々の科学反応を行うことができる分子である。それ故、このフラーレンは黒鉛材料と有機化合物との中間に位置し、両者を橋渡しする材料として発展が期待されている。

### 2-2. 繊維状炭素材料

#### 2-2-1. 有機質材料からの合成

炭素材料には融点がなく、 $2500^\circ\text{C}$ 以上で蒸発が顕著になる。前駆体を焼成し工業製品として炭素繊維を作る試みは電球のフィラメントの開発から始まっている<sup>3)</sup>。多くの金属のフィラメントは高温で熔融するため、高温でも使用できる炭素材料の繊維を作ったのが始まりである。炭素の二重結合 ( $sp^2$ ) は非常に強いことが理論的に分かっており<sup>4)</sup>、炭素材料を繊維状にできれば、金属が及ばない強力な繊維が作れると予想されてきた。初期の合成は、繊維状の天然の有機質物質を非酸化性の雰囲気での焼成に

よっている。高性能の炭素繊維が合成されるようになったのは、合成繊維のレーヨンとポリアクリルニトリルを原料に使用してからである。この炭素繊維の性能は年々向上し、単位重量あたりの強度は金属繊維をはるかに凌ぐまでになっている。その後、ピッチを紡糸しそれを前駆体としても炭素繊維が製造されるようになった。その用途の一番はプラスチックとの複合材料であり、軽くて強い製品は多くの所で使われ、近年は航空機を軽くしエネルギー節約に大きな寄与をしており、さらには自動車の構造材料にも使われようとしている。

## 2-2-2. 気相法による合成

炭素は身近で使われてきた材料であり、気相法による繊維状炭素の成長も関し、古くから観察されている<sup>5)</sup>。1960年には Baconn によって炭素ウイスキーの生成がアーク放電によって起こるとの発表があり、工業的な意味合いが加わるようになってきた<sup>6)</sup>。その後、炭化水素ガスを使った気相法でも炭素ウイスキーが合成できることを小山等が見つけている<sup>7,8)</sup>。この後、小山等は鉄を触媒とする中空の繊維状炭素の合成とその生成機構とを発表している。この繊維の名称は気相成長炭素繊維 (Vapor-Growth Carbon Fibers: VGCF) である<sup>9)</sup>。これらの気相法炭素繊維は、有機繊維を前駆体とするものよりは細い。VGCF は超微粒子金属粒の触媒作用によって中空状に生成する繊維状炭素で、今日で言う多層カーボンナノチューブであるが、区別のために肉厚多層カーボンナノチューブと言ったほうが適切である。すなわち、黒鉛シートが厚く巻かれ、中空部分が細いという特徴を有している。気相法で得られた VGCF は金属を中空の先端に内包した肉厚の非晶質炭素からなっている。これを 2500℃ 以上の高温で熱処理することで、金属触媒は蒸発して無くなり、非晶質炭素は黒鉛の結晶になり製品としての使用が可能になり、特許として出願されている<sup>10)</sup>。この繊維の特質として、剛性が大きく曲がりにくく、真っ直ぐに伸びた状態が安定で、繊維同士で絡み合うことが少ないことである。この技術は工業生産へと発展し、1988年には昭和電工(株)が製品の商業生産を始めている。当時普及し始めた Li 電池の炭素系負極剤は使用中に 30% ぐらい膨張する問題が発生していた。この負極剤に気相法炭素繊維

を約 10%添加すると、これが解消することが分かり、現在では生産される Li 電池の半数以上で使用されている<sup>11)</sup>。さらに鉛蓄電池その他の二次電池、一次電池、キャパシタへの応用も進んでいる。その後 2004 年には日本のナノカーボンテクノロジーズ(株)でも商業生産を始めている。この肉厚多層カーボンナノチューブのとは異なり、アメリカのハイペリオンカタリシスインターナショナル(株)の金属を触媒とする気相法炭素繊維の製造特許も成立している<sup>12)</sup>。それを基に 1995 年には商業生産も始まっている。この繊維は中空部分が太く、黒鉛シート为数が少ない肉薄状であり、肉薄多層カーボンナノチューブとして先の繊維とは区別される。この肉薄多層カーボンナノチューブは高温で処理されることなく販売されている。その特徴は剛性が小さく曲がりやすく、曲がった状態が安定で、繊維同士で容易に絡み合うことである。日本の 2 社以外の世界各国で製造販売されている多層カーボンナノチューブはこの肉薄の方である。直線状ではなくコイル形状の炭素繊維であるカーボンナノコイルも開発されている<sup>13)</sup>。このコイル形状は電磁波吸収に優れた性能を発揮するとされ、この方面の用途に対応する製品の開発が行われている。1993 年には単相カーボンナノチューブ(SWNT)の発見が日本とアメリカから発表された<sup>14,15)</sup>。黒鉛シート(グラフェンシート)が一枚であるため、表面の欠陥が少なく単結晶に近いことが理論的な取り扱いに適當するため、これ以降カーボンナノチューブへの関心は野火の広がるごとく拡大し、カーボンナノチューブがブームを起こることとなった。カーボンナノコイル以外は、名称もカーボンナノチューブに統一され、この分野は新しい科学として、基礎的および応用面で多くの研究がされている。最も重要なことは、このカーボンナノチューブを利用する新製品の開発の可能性があることである。この開発の可能性に賭け、各国が製品の開発競争にしのぎを削っている。

### 第3章 カーボンナノチューブを利用した製品実用化の現状

カーボンナノチューブの応用の可能性は複合材料、電子材料、電子源、ナノテクノロジー、バイオテクノロジー、医薬、エネルギー、化学と多岐に渡っている<sup>16)</sup>。このうち実際の工業材料への応用に関しては、Li 電池に肉厚多層カーボンナノチューブブーム以前から使われてきたことをすでに述べた。

これに続く応用としては複合材料を挙げることが出来る。高分子基複合材料はその製造が容易で、多くの高分子に欠けている電気伝導性を付与できることから、世界各国で研究され、その実用も早いと思われていた。この高分子基複合材料に関し、アメリカのハイペリオンカタリシスインターナショナル社の特許にはその製造方法も含まれている。そのために、その有効期限が切れてから製品の販売が活発になると予想されていた。しかし、ごく一部の限られた分野のみで使用できる製品の販売に留まっている。その大きな理由は、理論的に予想される複合材料の電気伝導性を下回る製品しか作れないことにある。すなわち、高分子中に分散されたカーボンナノチューブが、理想的な伸びた形にならず、凝集した分散効率が悪い状態になりやすいためである<sup>17)</sup>。異方性の大きなカーボンナノチューブを有効に分散する技術の開発が困難で、多くの力がその技術開発につき込まれている段階である。但し、この高分子基複合材料の製造は容易であり、優れた製品の開発がなされれば、大きな需要があると考えられる。

この二つ以外では、カーボンナノチューブの低電圧での放電特性を利用した薄型ディスプレイへの応用がある<sup>18)</sup>。当初、この応用は比較的早くに展開されると思われていたし、開発もかなりの段階まで進んでいる<sup>19)</sup>。しかし、他の方法による薄型ディスプレイの性能向上とコストの低減が進み、カーボンナノチューブを使う圧倒的有利さが見出されないためか、製品として発売されてはいない。

#### 3-1. カーボンナノチューブ複合材料

カーボンナノチューブの強度と弾性率は、塊状物質では考えられないような大きさである<sup>20-24)</sup>。しかしカーボンナノチューブは短繊維であるため、この高強度を生かす

方法の一つは複合化することである。さらに複合化によりカーボンナノチューブの特性を複合材料に付与できるため、これまでとは異なった性能を有する材料の創生が可能になると期待されている。カーボンナノチューブを利用できる複合材料には、高分子基、金属基およびセラミックス基の3種類が存在する。高分子基複合材には電気伝導性と電磁波吸収の機能を持った新しい機能性高分子として、製品の販売に向けた努力がなされている。金属基複合材料については、Al 金属に複合化し軽量・高強度の材料の開発がなされている<sup>25)</sup>。この金属基複合材料は研究の段階であり、製品として販売されてはいない。セラミックス基複合材料については、種々のセラミックスを使って合成されている<sup>26-46)</sup>。しかし、高性能の合成品がなく、3つの複合材料の中では製品として販売される可能性が一番小さいと思われてきた。

### 3-2. カーボンナノチューブ複合材料の合成の問題点

部分的にせよ実用化されている高分子基複合材料と、未だ実用化されていない金属基複合材料およびセラミックス基複合材料の違いは大きい。高分子は疎水性であり、この点ではカーボンナノチューブと同じであり、混ざり合うことに大きな障害はない。混合に際し高分子の形で混合するのではなく、単量体でカーボンナノチューブと混合し、混合と同時に高分子することが可能である。また、高分子で混合するにしても、分子量すなわち大きさの異なる分子を選択して混合できる。一方、金属とセラミックスでは、これまで複合材料の作製に原料として粉体を利用してきた。この粉の分子量は高分子のそれと比較すると桁違いに大きい。微細で形状異方性が大きく、凝集性の強いカーボンナノチューブと、この粉体との混合は困難なことである。高分子基複合材用においても、均一な混合が困難なため、カーボンナノチューブの添加量に対する性能の向上が達成されていない<sup>17)</sup>。この事実がその実用化を遅らせている原因となっている。

金属基やセラミックス基複合材料に関しては、高分子の単量体に対応する分子は存在しない。粉体の分子量は非常に大きい高分子のそれに対応し、形状も大きく、化学的にカーボンナノチューブとの親和性がなく、凝集したカーボンナノチューブの塊の

中に浸入することかなり困難である。

カーボンナノチューブは疎水性であり、アルコールを使った湿式混合の方が水を使うより均一混合は容易である。しかし、アルコールを使う混合工程は、工業化においてコストを高騰させ、有機溶媒の火災と健康問題とに関する懸念を伴う。工業材料としての実用化のためには、水を使う湿式混合で均一混合を行う必要がある。水を溶媒に使うと、カーボンナノチューブの凝集性の問題の解決が、複合材料合成の可否のすべてを支配することになる。この凝集性はカーボンナノチューブに固有のことで、すべての種類のカーボンナノチューブについて差がないのか、あるいは大きな差があることなのか不明である。これを見極めるためには、性状がかなり異なる種類のカーボンナノチューブを使った複合材料の合成を試みる必要がある。

カーボンナノチューブの長軸方向の熱膨張係数はゼロである<sup>47)</sup>。これに対し金属や酸化物セラミックスの熱膨張係数は  $10 \times 10^{-6}/K$  以上であり、高分子の熱膨張係数は約  $50 \times 10^{-6}/K$  であるため、熱膨張差に由来する残量応力が発生する。カーボンナノチューブと高分子では大きな熱膨張差があるが、高分子基複合材料の合成温度は  $200^\circ C$  以下であり、さらに高分子は塑性変形により残留応力を緩和できるので、それが大きな問題になることは少ない。金属基複合材料でも、残留応力が金属の塑性変形で緩和されるため、深刻な問題にはならない。セラミックスは室温においては塑性変形しないし、この複合材料の合成温度は  $1000^\circ C$  以上と高い。この結果、カーボンナノチューブが一本ずつ完全に分離し、セラミックス基複合材料中に分散すると、添加されたカーボンナノチューブの量に対応して残留応力の量が多くなり、これを緩和するために割れが生ずるようになる。この残留応力の発生をどのような形で回避できるかが一つの問題になる。

### 3-3. セラミックス基複合材料の新合成法

複合材料の原料として使用されているセラミックス粉を高分子と比較すると、その分子量は高分子に比べて桁違いに大きくなっている。微細なカーボンナノチューブとセラミックス粉とを混合しても、凝集しているカーボンナノチューブの塊の中にセラ

ミックス粉を導入させ、これを均一にセラミックスマトリックスの中に分散させるのは困難なことである。性能の優れたセラミック基複合材料が合成されてこなかった事実がこの困難性を証明している。

セラミックに高分子の単量体に相当する分子は存在しない。しかし、加熱などの方法でセラミックに転換できる前駆体が存在するので、これを利用すれば凝集しているカーボンナノチューブの塊の中にセラミック前駆体が導入し、均一な混合が可能になると期待できる。セラミック前駆体には有機金属化合物と無機系化合物の水酸化物、オキシ酸化物、オキシ塩化物等がある。このうち有機金属化合物は価格が高く、複合材料の原料として利用するのに不適當である。無機系前駆体はセラミック粉より価格が低いものもあり、安定で工業原料として利用するに際して問題が発生することはない。この無機系前駆体を使用して工業製品を製造してもコスト増を招くことはなく、反対に減少に向かう可能性もある。



## 第4章 ハイドロキシアパタイトー多層カーボンナノチューブ複合材料

### 4-1. 研究の目的

合成セラミックスであるハイドロキシアパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )の化学組成は骨に類似し、セラミックスの中では最も生体活性に富んでいるため、人工骨あるいは人工歯根としての応用に多くの期待が寄せられてきた。しかし、その強度と靱性が小さいことから、強度の大きい Ti にその役割を取って代わられている。ハイドロキシアパタイトは骨の欠損部分の補修剤や、Ti の周囲での生体の生成はやめる被覆として利用されているにすぎない。ハイドロキシアパタイトの強度と靱性を、カーボンナノチューブを複合化することで大きく出来れば、これまでに利用できなかった分野での使用も可能になると期待できる。

このハイドロキシアパタイトの粉体の合成とその焼結に関しては多くの研究が古くからなされてきた。粉体の合成の主な方法は、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaHPO}_4$  等を原料にした析出法、加水分解法、水熱合成法であり<sup>48)</sup>、これらの方法のいずれにおいても生成反応に水が関わっている。これら以外に、6モルの  $\text{CaHPO}_4$  (DCP)と4モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CHO)との反応でハイドロキシアパタイトが生成すると報告しているが、その詳細は明らかではない<sup>49)</sup>。しかし、最近の放電プラズマ焼結機を使った研究では、加圧力とハイドロキシアパタイト生成との関係が明らかにされている<sup>50)</sup>。

本研究においては、ハイドロキシアパタイトの前駆体として6モルの  $\text{CaHPO}_4$  と4モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の混合原料を使い、肉薄多層カーボンナノチューブとの複合材料の合成を行った。カーボンナノチューブとして多層カーボンナノチューブを選択したのは、その価格が単層カーボンナノチューブのそれに比べ格段に低いためである。

### 4-2. 実験方法

#### 4-2-1. 試料合成

肉薄多層カーボンナノチューブの原料はアメリカのナノラボ社で作られたもので

あり、この純度は90%以上で、残りは非晶質炭素と触媒として使用した金属である（主として鉄金属）。この金属を除くため、4Nの塩酸水溶液にカーボンナノチューブを入れ、約60℃に5時間加熱してから分離ろ過した。この操作を3回繰り返し行い、その後で蒸留水による洗浄を行い、乾燥してから出発原料として用いた。6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とメノーの乳鉢で20分間混合した。この混合粉に肉薄多層カーボンナノチューブを加えてから水を入れてスラリーにし、自転・公転スーパーミキサー（シンキー製、AR-100）を使用して1時間混合した。この混合体を乾燥してから、放電プラズマ焼結機(SPS)（SPS シンテックス製、SPS1050）を用いて120MPaの加圧下で、1200-1250℃の温度範囲で真空中あるいは $\text{N}_2$ ガス中にて焼結した。

#### 4-2-2. 試料の混合

肉薄多層カーボンナノチューブと、6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCP)と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CHO)とを均一分散するために、自転・公転スーパーミキサーを使用した。図1に示されるように試料を入れた容器自身が高速で自転し(800rpm)、さらにその容器を固定している部分が同じく高速で自転とは反対方向に公転している(2000rpm)<sup>51)</sup>。この自転と公転との組み合わせでスラリーを短時間で均一組成にすることができる。この装置での混合は、粘度の大きなスラリー状態にしたほうが、溶媒と試料の分離も起きず均一混合が容易になる。

#### 4-2-3. 試料の焼結

本研究においては、複合材料の焼結を効率的に多くの回数行うため、加圧焼結法である放電プラズマ焼結機(SPS)を使用した。放電プラズマ焼結機(SPS)は、1960年代にジャパックス社(株)の井上潔らによって開発された。図2に示されるように、本装置は加圧熱処理炉であり、直接加熱のホットプレスとも言えるが、通常の間接加熱ホットプレスとは電源が異なっている。すなわち、この装置の加熱用の電源はパルスの直流発生装置であり、これから直接に型に電流が流される。これによって、次のよ

うな効果が期待できる。1.塑性変形の促進：電界塑性 (Electroplasticity)といわれるパルス電場中での転移の移動促進現象が明らかにされている。2.物質の拡散促進：電気の流れが導体中の原子の拡散を促進する現象は電子流動(electromigration)と言われている。電場中ではイオンの拡散が促進される。3.放電プラズマ発生：粉体からの急速な脱ガスやある種の有機化合物の反応により、電磁波の発生が考えられている。4.表面電流による分子・物質移動促進：粉体試料の表面を電流が流れ、それが分子の移動を促進して結晶成長を促し、短時間での大きい結晶育成に貢献している。5.急速昇温：間接加熱ホットプレスとは異なり加熱用ヒーターや断熱材がないため全体の熱容量が小さく、急速に温度を上げることが可能で冷却も早くなる<sup>52)</sup>。

#### 4-2-4. 試料の性質の測定

焼結した複合材料について、X線回折装置(マックスサイエンス製、M21X)を用いてハイドロキシアパタイトの生成を調べた。透過電子顕微鏡(TEM)(日本電子製、JT-007)にて微細組織を観察した。水を使ったアルキメデス法にてかさ密度を測定した。2x3x25mm<sup>3</sup>の試料について、万能試験機(インストロン製、5582)を用い、スパン20mmで3点曲げ試験を行った。微小硬度計(島津製作所製、HMV-21)を用い9.8Nの荷重下で硬度を測定し、同時に圧痕の角から発生するクラックの長さを走査型電子顕微鏡(SEM)(日立製作所製、FE-SEM S-4700)を用いて測定して靱性を求めた。破断した試料の破断面をSEMによって観察した。微細組織の観察を透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子、JT-007)を用いて行った。

#### 4-3. 実験結果

SPSを用いた6モルのCaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(DCP)と4モルのCa(OH)<sub>2</sub>(CHO)からのハイドロキシアパタイトの生成は、加圧力に比例して低い温度でおきる事が確かめられている<sup>50)</sup>。図3には6wt%の多層カーボンナノチューブを添加した複合材のX線回折図を、図4には15wt%を添加して焼結した複合材料のX線回折図をそれぞれ示す。不純物によるピーク以外はすべてハイドロキシアパタイトによる回折ピークである。

肉薄多層カーボンナノチューブに由来する最強の回折ピークは  $2\theta=26^\circ$  付近に存在するが、その量が少ないためとブロードであるために明確ではない。不純物による回折ピークが見られるが、これは肉薄多層カーボンナノチューブではなくハイドロキシアパタイトに関連するものである。

肉薄多層カーボンナノチューブの混合割合を変えて得られた複合材料のかさ密度を図5に示す。ハイドロキシアパタイトに軽い肉薄多層カーボンナノチューブを加えるため、かさ密度は添加量を多くすると小さくなる。かさ密度の減少が一様であり、肉薄多層カーボンナノチューブの添加量によって不規則な変化は現れない。肉薄多層カーボンナノチューブの正確なかさ密度が分からないため、相対密度を計算することが出来ない。また、複合材料では重量%ではなく体積%で添加量を表示するのが一般的であるが、それも不可能である。

ヴィカース硬度の肉薄多層カーボンナノチューブ添加に対する変化を図6に示す。ハイドロキシアパタイトに肉薄多層カーボンナノチューブを 2wt%添加することで、急激に硬度は小さくなっているが、4wt%より多い添加では、かさ密度の変化と似たような減少を示している。

肉薄多層カーボンナノチューブを 6wt%添加した試料の3点曲げ試験を行ったときの応力-変異曲線を図7に示す。この曲線は、ハイドロキシアパタイトのそれと同じで、荷重に伴って試料は弾性変形し破壊していることを示している。擬似塑性変形は全く見られず、完全な脆性破壊挙動となっている。この曲線の直線の弾性変形領域を使ってヤング率を計算で求め図8に示した。肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が増えるにつれて小さくなっている。これはかさ密度とヴィカース硬度の添加量に対する変化に類似しているが、添加量に対する減少割合は大きく、肉薄多層カーボンナノチューブの添加で構造変化が起きている可能性がある。この図においてハイドロキシアパタイトのヤング率が小さくなっているが、本来は添加量に対するヤング率の減少曲線の外挿した値の 85GPa より少し大きな値である。

三点曲げ試験を行った結果を図9に記載した。曲げ強度は 2wt%と 4wt%の肉薄多層カーボンナノチューブを加えた複合材料で一番大きくなり、ハイドロキシアパタイト

トのみに比べて 1.4 倍程になっている。肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が 8wt%以上では強度の変化がなくなり一定の値となる。肉薄多層カーボンナノチューブを 15wt%添加した複合材料の強度は、ハイドロキシアパタイトのそれより大きい。

複合材料と比較のためのハイドロキシアパタイトの靱性をビッカース圧痕法で求めた<sup>53)</sup>。図 10 には焼結したハイドロキシアパタイト表面上の圧痕を示す。圧痕の角から長いクラックが発生している。このクラックの長さから靱性を計算で求めて図にプロットした。肉薄多層カーボンナノチューブを 6wt%添加した複合材料の圧痕を図 11 に示す。ハイドロキシアパタイトのそれに比べ圧痕が大きくなっているが、特徴的なこととして、クラックの長さが非常に短くなっていることである。この複合材料の表面は SPS の加圧方向に垂直な方向である。この写真には薄い板状の組織が平行に分散しているのが見られる。この板状組織の中に肉薄多層カーボンナノチューブが複合している。複合材料の靱性値の肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する変化の図 12 において、靱性は添加量が多くなるにつれて大きくなり、6wt%の添加で最大となり、ハイドロキシアパタイトのその 2.3 倍になっている。それより多く肉薄多層カーボンナノチューブを添加しても靱性には変化なく、約 1.6 倍の一定の値となる。ハイドロキシアパタイトの靱性は、この図にも示されるように非常に小さい値である。肉薄多層カーボンナノチューブの添加による靱性の向上は著しい。この靱性の向上の原因を調べるために組織観察を行った。図 13 は破断面の SEM 写真である。肉薄多層カーボンナノチューブが観察される部分と、ハイドロキシアパタイト粒の破断面が観察される部分とに明確な区別が存在する。直径 200nm の太い肉薄多層カーボンナノチューブが他とは分離してハイドロキシアパタイト中に分散され、引き抜かれた状態が観察される。この太い肉薄多層カーボンナノチューブは原料に混入しているが、その割合は少ない。20-40nm の大部分の肉薄多層カーボンナノチューブは板状の塊で存在している。この塊は本来球状に近い形状であるが、加圧焼結のために加圧方向に垂直に押し延ばされ、板状になって整列する結果となっている。その破断面では肉薄多層カーボンナノチューブの引き抜きが観察される。微細組織の観察を透過電子顕微鏡で行いその結果を図 14 に示した。ハイドロキシアパタイトの結晶と肉薄

多層カーボンナノチューブが複合している部分の二つに分かれているのが観察される。ハイドロキシアパタイトのみの部分の結晶の大きさは  $2\mu\text{m}$  以下であり、かなり大きく結晶成長している。複合している部分を拡大したのが図 15 の透過電子顕微鏡写真である。ハイドロキシアパタイト粒と肉薄多層カーボンナノチューブとがナノ複合化されている状態が観察される。この部分のハイドロキシアパタイト粒は  $50\text{nm}$  以下と小さくなっている。この小さい粒が肉薄多層カーボンナノチューブと絡み合ったナノ複合組織を形成している。このナノ複合組織については、この後で図解して説明する。

#### 4-4. 結果の考察

複合材料のかさ密度の肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する変化は一律で、部分的にかさ密度の変化に凹凸がなく、合成された材料の全部がかなり緻密であることを示している。肉薄多層カーボンナノチューブの正確なかさ密度が不明であり、正確な複合材料の相対密度の計算は不可能であるが、おおよそ 95%以上にはなっていると考えられる。ヴィカース硬度とヤング率との肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する変化は、添加量が増えるにつれて減少し、かさ密度のそれと類似の変化となっている。しかし、ヤング率に関しては、他の二つに比べて添加量に対する減少の割合が大きくなっている。これは、肉薄多層カーボンナノチューブの添加によって生成するナノ複合組織内部の結合が強力でないことを示している。この 3 つの結果は、複合材料全体がバラツキなく作られていることを示し、合成に関しては成功したと言える。

複合材料の強度と靱性とは残留応力の大きさに依存する。一般的には、残留応力が多くなると強度と靱性は下がる。その理由は、クラックの発生と進展によって残留応力が緩和できるためである。残留応力が少ないときには、多くの例で見られるように粒界強度が弱いため、クラックは粒界を曲がりくねって進展し、その進行方向の偏向による靱性向上の効果が大きくなり、強度と靱性が大きくなる可能性がある。肉薄多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトの間の熱膨張差は大きく、肉

薄多層カーボンナノチューブの均一分散では、図 16 に示すように肉薄多層カーボンナノチューブに対し、マトリックスのハイドロキシアパタイトから大きな圧縮応力が作用し、添加量が少なくても複合材料中に大きな残留応力が発生する。その結果、肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が多くなると、複合材料にクラックが発生し合成不可能になる。しかし、ここで得られた複合材料は、ナノ複合組織部分とハイドロキシアパタイト部分の二つの組織から構成され、均一分散にはなっていない。このナノ複合組織では、肉薄多層カーボンナノチューブが一本ずつ分離した状態ではなく、200nm 以下のハイドロキシアパタイトのナノ結晶と絡み合った状態になっている（図 17 にその略図を示す）。前躯体は凝集している肉薄多層カーボンナノチューブの塊の中に進入した状態が混合で作られだされる。そこでは前躯体が熱により分解されて、ハイドロキシアパタイトの結晶核が肉薄カーボンナノチューブの欠陥に生成する。この結晶核は周囲に肉薄カーボンナノチューブが存在すると、その成長が抑制されナノサイズ以上には大きくなる。その結果肉薄多層カーボンナノチューブと、ナノサイズのハイドロキシアパタイト結晶とが絡み合ったナノ複合組織が作られる。このカーボンナノチューブ上でのセラミックス結晶の核生成と成長に関しては、水熱合成法でのジルコニアとカーボンナノチューブに関する実験により報告されている<sup>54)</sup>。肉薄多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトナノ結晶との間に強力な化学結合ができる可能性はなく、分子間力のみによる結合と考えられる。このナノ複合組織において、肉薄多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトとの間の分子間結合力が大きいと、これらの二つの熱膨張差による残留応力が緩和できなくなり、肉薄多層カーボンナノチューブの添加量の増大に伴って、この残留応力は複合材料を破壊するまでになる。しかし、緻密で割れない複合材料が得られていることは、残留応力の緩和が行われていることを示している。ナノ複合組織内では分子間力による結合が弱く、肉薄多層カーボンナノチューブは変形できる状態になっている。ナノ粒子のハイドロキシアパタイトが収縮するに従って、肉薄多層カーボンナノチューブは長さ方向で曲がることができ、これによって残留応力の緩和が可能である。応力が緩和されたナノ複合全体の熱膨張係数は、ハイドロキシアパタイトのそれに近い値となる。し

かし、肉薄多層カーボンナノチューブの影響が少し残るため、ハイドロキシアパタイトよりはナノ複合の熱膨張は小さくなる。その結果、図 17 の模式図に示されるように、ナノ複合組織全体に対するハイドロキシアパタイトのマトリックスからの圧縮応力は小さくなり、肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が増えても複合材料を破壊するほどにはならない。

三点曲げ試験の応力-変位曲線は、肉薄多層カーボンナノチューブを 6wt%含む複合材料が脆性破壊することを示している。肉薄多層カーボンナノチューブを 15wt%添加した複合材料でも同様な脆性破壊曲線となっている。図 13 に示した破断面では、多層カーボンナノチューブの引き抜きが観察され、擬似塑性的破壊の要素が加味される可能性が示唆されるが、15wt%の添加ではまだこれは現れていない。肉薄多層カーボンナノチューブを 4wt%添加することで、強度がハイドロキシアパタイトの 1.4 倍程大きくなっているが、このような少ない量の添加で強度が増大するのは、肉薄多層カーボンナノチューブのチューブの引き抜き効果と、ナノ複合自体とマトリックスとの熱膨張差による小さい残留応力の効果が少し関与していると考えられる。肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が 8wt%以上では強度の変化がなくなり一定の値となる。肉薄多層カーボンナノチューブの強度は大きいので、添加量が多くなれば強度も大きくなる可能性が考えられる。しかし、ナノ複合組織自体の強度が大きくないため、それが増えても強度は大きくならないと考えられる。しかし、残留応力が緩和されているために、添加量が増えても強度の低下がなく、ほぼ一定の値を維持できる。

複合材料の靱性をビッカース圧痕法で求めた図 12 のグラフから分かるように、靱性は肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が多くなるにつれて大きくなっている。ハイドロキシアパタイトの靱性は、この図にも示されるように非常に小さい値である。肉薄多層カーボンナノチューブの添加による靱性の向上は著しい。この靱性の向上は、図 17 に示されるようにナノ複合組織中に存在するチューブの引き抜きによるものである。このナノ複合組織が靱性の向上をもたらしているのは明白である。肉薄多層カーボンナノチューブの 6wt%添加までは、添加量が多くなるにつれて複合材料の靱性が大きくなっているが、それ以上の添加では靱性が少し下がり一定値になる。その理



由は、ナノ複合組織では肉薄多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトとの間には弱い分子間力により結合されており、肉薄多層カーボンナノチューブの引き抜きにより靱性は大きくなる。しかし、ナノ複合組織の存在割合が多くなると、硬度が低下して弱くなるため、靱性は小さくなってゆくと考えられる。

#### 4-5. 結論

6モルの  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と 4モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、および肉薄多層カーボンナノチューブをスラリー状にして、自転・公転混合機を使って混合原料を作製した。この混合原料を放電プラズマ焼結機(SPS)にて、120MPaの加圧下で、1200-1250°Cの温度範囲で真空中あるいは  $\text{N}_2$  ガス中にて焼結した。得られた複合材料の組織はハイドロキシアパタイトと肉薄多層カーボンナノチューブがナノ複合組織化した部分と、マトリックスのハイドロキシアパタイトとから構成されている。ナノ複合組織は肉薄多層カーボンナノチューブと 200nm 以下のハイドロキシアパタイト粒からなり、二つの間には弱い分子間結合が存在する。肉薄多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトとは大きな熱膨張差があり、複合材料には大きな残留応力の生成の可能性がある。しかし、ナノ複合組織を作る結合が弱いため、肉薄多層カーボンナノチューブの変形が可能で、マトリックスのハイドロキシアパタイトからの圧縮応力は緩和され、残留応力が低減してそれによる強度と靱性の低下を防いでいる。ナノ複合組織中の肉薄多層カーボンナノチューブの引き抜き効果は複合材料の靱性向上に寄与し、靱性の大きな生体複合材料の合成を可能にしている。

ハイドロキシアパタイトー肉薄多層カーボンナノチューブ複合材料の強度と靱性とは、ハイドロキシアパタイトのそれより大きくなっている。これらの向上は肉薄多層カーボンナノチューブを使って達成されている。しかし、その大きさは構造材料としては十分な程にはなっていない。ハイドロキシアパタイトの強度と靱性とはガラスのそれより小さいため、肉薄多層カーボンナノチューブによるそれらの改善にも限界があり、実用材料として使える水準までそれらを引き上げることはできなかった。次の章で述べる肉厚多層カーボンナノチューブを使えば、もう少し強度と靱性とを大き

く改善できる可能性もあるが、それにも限度があると考えている。

## 第5章 アルミナ-多層カーボンナノチューブ複合材料

### 5-1. 研究の目的

セラミックスのうちアルミナは価格も低く、資源的にも恵まれ、工業材料として広い分野で使われている。アルミナは硬度と強度および弾性率は大きいが靱性は小さく、絶縁性で、耐摩耗性に優れているが摩擦係数は大きく、熱伝導性は酸化物セラミックスの中では大きいなどの特徴を有している。このアルミナにカーボンナノチューブが有している特質、すなわち高靱性、高電気伝導度、電磁波吸収、低摩擦係数等性能を付加できれば、次のような新しい性能を持った材料になる。すなわち、耐熱性、高硬度、高強度、高靱性、高電気伝導度、耐摩耗性、低摩擦係数、電磁波吸収などの特性を持つようになれば、これまでのアルミナが使われてきた領域のみならず、新しい分野での活用が可能になり、新工業材料として産業の活性化に貢献できると期待される。

このアルミナ系複合材料に関しては、初めに肉薄多層カーボンナノチューブを使って合成を行った。しかし、ハイドロキシアパタイト系とは異なり、肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対し、急激に強度と靱性が低下する結果となった。このために本研究の目的達成のために、肉厚多層カーボンナノチューブを使って複合材料の合成をも試みた。

### 5-2. 実験方法

#### 5-2-1. 試料の合成

実験に使用した多層カーボンナノチューブの一つはアメリカのナノラボ社の製品の肉薄多層カーボンナノチューブ（直径 20-40nm）であり、もう一つは日本のナノカーボンテクノロジーズ社の製品である肉厚多層カーボンナノチューブ(40-90nm)である。カーボンナノテクノロジーズ社の製品の純度は 99.5%以上であり、金属や非晶質炭素をほとんど含んでいない。ナノラボ社の製品の純度は 70%以上であり、非晶質炭素と金属（主に鉄）とが含まれている。これらを除くため熱処理と酸処理とを行った。ナノラボ社の肉薄多層カーボンナノチューブをピーカーに入れ、電気炉を使って空気

中で、室温から 520℃まで 1 時間で昇温し、その温度に 2 時間保持し、次いで 510℃まで 15 分で温度を下げてそこに 4 時間保持した。この熱処理多層カーボンナノチューブを、約 4N の塩酸溶液に入れ 60℃に 5 時間加熱した後、ろ過して多層カーボンナノチューブを分離した。この操作を 4 回繰り返し行って、不純物の金属を除去した。アルミナの前駆体としては水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )を使用した。焼結中に起きるアルミナの粒成長を抑止するために、シリカの前駆体であるシリカゲル( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (和光純薬製) か、マグネシアの前駆体である水酸化マグネシウム( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (和光純薬製) を使用した。これらと水とからスラリーを作り、自転・公転スーパーミキサー ((株) シンキー製、AR-100) を使って 1 時間混合した。このスラリーを乾燥後、放電プラズマ焼結機 (SPS シンテックス、SPS-1050) を使って、真空中において 20MPa の加圧下のもとで 1500℃で焼結して複合材料を得た。比較のためにアルミナ粉 (大明化学製、TM-5D, 平均粒径 0.3 $\mu\text{m}$ ) を用い、上記と同じ条件で複合材料を作製した。

#### 5-2-2. 試料の性質の測定

焼結した複合材料について、X 線回折装置 (マックサイエンス製、M21X) を用いてアルミナの生成を調べた。透過電子顕微鏡 (TEM) (日本電子製、JT-007) にて微細組織を観察した。水を使ったアルキメデス法にてかさ密度を測定した。2x3x25mm<sup>3</sup> の試料について、万能試験機 (インストロン製、5582) を用い、スパン 20mm で 3 点曲げ試験を行った。微小硬度計 (島津製作所製、HMV-21) を用い 98N の荷重下で硬度を測定した。複合材料の破壊靱性値は、ノッチドビーム法を用い 3 点曲げ試験を行い求めた。破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立製作所製、FE-SEM S-4700) を用いて観察した。

摩擦係数の測定はボールオンプレート法で行った。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  球を複合材料板にこすり付けて滑らせることを 500 回 (500m) 行い、250 回以上で荷重 (P) と摩擦によって発生する力 (F) を測定して  $\mu = F/P$  の式から計算した。

### 5-3. 実験結果

#### 5-3-1. 肉薄と肉厚多層カーボンナノチューブの比較

肉薄多層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真を図 18 に示す。この写真は全体が読み取れるような像を撮影したものである。50nm 以下と 200nm の太い肉薄多層カーボンナノチューブとが観察される。この太い肉薄多層カーボンナノチューブは剛性が小さいく、曲がりくねった状態で観察されている。細い肉薄多層カーボンナノチューブも真っ直ぐの状態では観察されず、すべて曲がっている。さらに、図 19 の写真の中にはカーボンナノチューブのみか、あるいは非晶質炭素との混合物か判別できない塊状のものも見られる。

肉厚多層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真を図 20 から図 23 に示す。これらの図に見られる肉厚多層カーボンナノチューブは、多くは 40-90nm の太さであり、曲がることなく真っ直ぐの伸びた状態で観察されている。この範囲の径の繊維は短い繊維の塊、あるいは塊状黒鉛から成長しているように見える。図 20 と図 22 には表面に突起のある 200nm にも達する太い繊維も存在している。図 23 は塊の部分の写真であり、これは塊ではあるが、非晶質炭素ではなく短い繊維が固まった状態に見える。

#### 5-3-2. アルミナー肉薄多層カーボンナノチューブ複合材料

肉薄多層カーボンナノチューブと、アルミナ 1wt% のシリカを添加した原料から得られた複合材料の性質を表 1 に示す。かさ密度は肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が多くなるにつれて小さくなっている。理論密度はアルミナと肉薄多層カーボンナノチューブの理論密度( $1.8\text{Mg/m}^3$ )から、添加重量を基に計算で得られたものである。しかし、肉薄多層カーボンナノチューブの理論密度が正確でないので、相対的な比較をするときに目安と用いることができる値である。相対密度は理論密度に対するかさ密度の割合であり、これも理論密度が正確でないため相対比較のための値である。かさ密度は複合材料が緻密に合成されているかどうかの重要な指標であるが、この表に示されている値を超えるようにするため、界面活性剤の種類を変え、混合方法を工夫

した。しかし、これ以上に大きくすることはできなかった。このかさ密度の減少に連動するようにヤング率も減少している。ポアソン比は 3wt%以上添加すると極端に小さな値となり信頼性に欠ける。

複合材料の破壊強度と破壊靱性の値を、肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対してプロットしたグラフを図 24 に示す。比較のため市販のアルミナ粉を焼結して合成したアルミナ焼結体のデータをプロットしてある。肉薄多層カーボンナノチューブを 0.5wt%添加することで、強度はアルミナのそれより少し大きくなっている程度である。1wt%を添加すると、強度はアルミナのそれより小さくなる。添加量を漸次多くしていくと強度は直線的に低下し、5wt%の添加ではアルミナの強度の約半分となっている。靱性に関しては、0.5wt%の添加でアルミナのそれより約 20%増大しているが、それより添加量が多くなると、強度の減少と類似した勾配で直線的に減少している。3wt%の添加ではアルミナのそれより小さくなっている。

肉薄多層カーボンナノチューブアルミナ複合材料を破壊した後の破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図 25 に示す。中央に見えるたてに細長い塊は肉薄多層カーボンナノチューブが凝集している部分であり、肉薄多層カーボンナノチューブが引き抜かれた状態は観察されず、繊維が団子状に固まり抜け落ちることなく、アルミナのマトリックスに保持されているだけの状態である。

肉薄多層カーボンナノチューブアルミナ系複合材料の摩擦係数の測定結果を図 26 に示す。肉薄多層カーボンナノチューブを添加すると、2wt%の添加までは急激に摩擦係数は低下している。2wt%以上添加では、摩擦係数の低下はほとんどなくなり一定値となっている。

### 5-3-3. アルミナ-肉厚多層カーボンナノチューブ複合材料

肉厚多層カーボンナノチューブとアルミナとから焼結によって得られた複合材料の性質を表 2 に示した。未だ全試料の測定が終っていないのと、この肉厚多層カーボンナノチューブを使った合成条件に検討の余地があるため、肉薄多層カーボンナノチューブのデータとの厳密な比較は困難であるが、おおよその比較検討は可能である。

理論密度は、肉厚カーボンナノチューブの理論密度を  $2.1\text{Mg/m}^3$  として計算により求めた。かさ密度は肉厚多層カーボンの添加量に対する減少割合が小さく、5wt%添加でも  $3.55\text{Mg/m}^3$  とかなり大きく、相対密度にすると 94.6%になる。ヤング率の添加量に対する減少も小さく、5wt%の添加でも 202GPa とかなり大きな値となっている。ポアソン比は 5wt%添加でも信頼できる値を示している。

図 27 には破壊強度と破壊靱性とのを肉厚多層カーボンナノチューブの添加量に対してプロットした。1wt%の添加で強度はアルミナのそれに比べ約 30%大きくなり、添加量に対する減少も小さく、5wt%の添加でも、一般的に構造材料の実用化のために必要とされる 400MPa の強度を維持している。靱性は 1wt%添加でアルミナのそれより 17%大きくなっている。5wt%添加でもアルミナのそれより大きく、肉厚多層カーボンナノチューブを多く添加しても強度と靱性との低下は小さい。

肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料の透過電子顕微鏡写真を図 28 と図 29 に示す。図 28 の写真はマトリックスであるアルミナの粒と、その粒界に肉厚多層カーボンナノチューブの存在が確認される。肉厚多層カーボンナノチューブがアルミナの粒内には存在しない。粒界に存在する肉厚多層カーボンナノチューブは真っ直ぐで揃った集団状態であり、絡み合っていない。図 29 は肉厚多層カーボンナノチューブの集団部分の写真であり、繊維以外のものが観察されている。この集団の中に大きなアルミナ結晶はなく、小さなアルミナ結晶が肉厚多層カーボンナノチューブの周囲に生成している。

#### 5-4. 結果の考察

##### 5-4-1 肉薄と肉厚多層カーボンナノチューブの比較

肉薄と肉厚多層カーボンナノチューブとを透過型電子顕微鏡観察によって比較すると、大きな違いのあることが分かる。繊維径は肉薄多層カーボンナノチューブのほうが少し細かい程度であり、極端な違はない。僅かに含まれる径 200nm の太い繊維は不純物であり、両方に存在している。一番の大きな違いは繊維が曲がり易いかどうかである。肉薄多層カーボンナノチューブは、剛性が小さいためすべて曲がった状態で

観察され、その曲率は小さい。このような曲がり易い繊維は容易に絡みあうことになり、その中に非晶質の不定形の炭素を巻き込むことも可能である。図 26 に見られる肉薄多層カーボンナノチューブの塊は、繊維の絡み合いによって形成され、その中にアルミナはほとんど存在しない。肉薄多層カーボンナノチューブの中に存在する 200nm の太い繊維は曲がりくねっており、これを直線的に伸ばして、アルミナと混合するのは不可能である。肉厚多層カーボンナノチューブは 40-90nm の細い繊維で、直線的な状態で安定に存在している。剛性が大きいので小さい曲率で曲がることはない。

肉薄と肉厚多層カーボンナノチューブの剛性の違いは、一つには黒鉛層の厚さの違いであり、二つ目は黒鉛結晶の発達（層間の距離と黒鉛シートの大きさ）の違いである。黒鉛層が厚くなれば剛性は大きくなり、肉厚多層カーボンナノチューブの方が曲がりづらくなる。黒鉛の結晶の発達に関しては、肉薄多層カーボンナノチューブでも高分解電子顕微鏡観察では黒鉛結晶の層状構造が観察され、黒鉛結晶が発達しているようにも思われる。しかし、X 線回折の測定では非晶質によると思われる幅広い回折線が観察されるのみである。これにたいし、肉厚多層カーボンナノチューブでは黒鉛の(002)回折線に相当する角度のところに鋭い回折ピークが観察され、それを基に面間隔と面の広がり計算されている<sup>56)</sup>。有機化合物前駆体から製造されている炭素繊維も熱処理温度を 3000℃ 近傍まで高くして黒鉛結晶を発達させると、弾性率が大きくなることが知られている。黒鉛結晶の発達の程度が剛性に大きな影響を及ぼしていることが考えられる。肉薄多層カーボンナノチューブは黒鉛の層状構造が観察されているものの、機械的性質としては非晶質炭素のそれに近く、この結果として曲がり易く、からみ絡み易くなっていると結論できる。

#### 5-4-2. アルミナ-肉薄多層カーボンナノチューブ複合材料

肉薄多層カーボンナノチューブとアルミナから合成した複合材料のかさ密度、ヤング率、破壊強度はアルミナのそれより小さくなっている。さらにこれらの値の肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する減少は大きく、これは添加によって欠陥サ



イズが大きくなることを示している。この欠陥は図 25 に示される肉薄多層カーボンナノチューブの塊である。この塊は肉薄多層カーボンナノチューブのみから成り立っており、その中にアルミナが存在する可能性は小さく、繊維と繊維との間は空隙である。そのためにかさ密度は肉薄多層カーボンナノチューブの添加量とともに急激に減少し、ヤング率、破壊強度も同様な減少を示すことになる。破壊靱性値は 0.5wt%と 1wt%添加でアルミナのそれより大きくなっている。これはこの少ない添加量で、肉薄多層カーボンナノチューブが比較塊にならず均一に分散され、その引き抜き効果によると推定される。

この肉薄多層カーボンナノチューブの塊ができないような複合材料の合成方法を開発する必要がある、その努力を行ってきた。しかし、界面活性剤の種類と混合方法の検討を数限りなく行っても、肉薄多層カーボンナノチューブが塊になることを防ぐことはできなかった。肉薄多層カーボンナノチューブとアルミナから機械的に優れた特性を持つ複合材料を合成できないと結論できる。

肉薄多層カーボンナノチューブから合成した複合材料の摩擦係数は、2wt%の添加で減少が大きく、それ以上添加しても減少しなくなる。この摩擦係数の減少は、複合材料に含まれている肉薄多層カーボンナノチューブが複合材料中から外にでて、それが摩擦により分解して摩擦面に黒鉛結晶の幕を作る。この黒鉛結晶の層間の摩擦係数が小さいため、摩擦係数の減少が起きる。複合材料に含まれる肉薄多層カーボンナノチューブが少ないと、摩擦面全体に黒鉛結晶の幕が生成しないため、摩擦係数の減少は限られたものになる。摩擦係数に関しては 2wt%の添加で十分であるといえる。

#### 5-4-3. アルミナ-肉厚多層カーボンナノチューブ複合材料

肉厚多層カーボンナノチューブを使って得られた複合材料は、肉薄多層カーボンナノチューブのそれと比較すると、かさ密度、ヤング率、破壊強度、破壊靱性値のすべてで大きく改善されている。正確ではないが相対密度が、5wt%添加でも約 95%である。これは空隙が少ないことを意味し、肉厚多層カーボンナノチューブの集団の中にアルミナの微細な結晶が入り込んで、繊維の間の空隙を埋めないとこの値にはならな

い。この状態は図 27 の透過電子顕微鏡観察で確かめることができた。このようなカーボンナノチューブの周囲に微細な結晶の生成は、水熱合成法でジルコニアの結晶核の生成と成長、およびそれがそこにとどまる限りはナノ結晶から大きく成長しないと言う報告と一致している。この複合材料では、アルミナの前駆体が高温で分解し、結晶の核が肉厚多層カーボンナノチューブの欠陥に生成し、それからアルミナの結晶成長が始まるために、肉厚多層カーボンナノチューブ集団の繊維間の空隙が埋められることになる。肉厚多層カーボンナノチューブに囲まれたアルミナ結晶は、図 27 の透過電子顕微鏡写真で観察されるように、アルミナは大きな結晶にはならず、200nm 以下のナノサイズである。この肉厚多層カーボンナノチューブとアルミナのナノ結晶は絡み合ってナノ複合組織を形成している。このナノ複合組織は欠陥とはならず、それによって複合材料の密度、ヤング率、強度、靱性が急激な低下は起こらない。強度と靱性がアルミナのそれより大きくなっている理由は、ナノ複合組織内で起きる繊維の引き抜き効果のよると考えられる。ナノ複合組織の強度はアルミナ本体より小さいので、マトリックスのアルミナが少なくなると強度が少しずつ低下するようになる。この低下が小さいため、肉厚多層カーボンナノチューブの添加量が 5wt% でも破壊強度はセラミックスの実用的な強度と考えられている 400MPa 以上を保持しており、破壊靱性値はアルミナのそれよりおおきくなっている。

#### 5-5. 結論

カーボンナノチューブを用いた高分子基、金属基、セラミックス基複合材料を合成のため、世界中が使っている原料は肉薄多層カーボンナノチューブである。しかしその均一分散が非常に困難で、これを使って性能の高い高分子基複合材料でさえ合成に成功していない。本研究においてもいかなる努力をしても、性能の高いアルミナ基複合材料を、肉薄多層カーボンナノチューブを使って合成することはできなかった。

肉厚多層カーボンナノチューブはカーボンナノチューブのブームの始まる以前に開発されて繊維である。しかし、これまでは肉薄多層カーボンナノチューブに関心が集まり、これを使う研究は日本においても少なかった。従って、日本以外でこの肉厚

多層カーボンナノチューブを使って複合材料を合成する研究は殆ど行われてはいない。本研究ではこの肉厚多層カーボンナノチューブを使うことで、1wt%添加した複合材料の破壊強度は市販のアルミナ製品より30%大きくなっており、添加量が多くなると強度は低下するが、5wt%の添加でもアルミナと同程度の強度がある。破壊靱性値は肉厚多層カーボンナノチューブの添加により、市販のアルミナより大きくなっている。この強度と靱性との向上から判断すると、本研究で得られた肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料は、工業製品として広い分野での使用が可能と結論できる。

## 第六章 今後の課題と展開

本研究者らは、従来のカーボンナノチューブアルミナ複合材料の合成とは異なる方法、すなわち原料にアルミナ粉を使用する代わりに、その前駆体である水酸化アルミニウムの使用と、これまであまり使用されてこなかった肉厚多層カーボンナノチューブを用いることで、高性能の複合材料の製造が可能になったと判断している。現時点では、高性能の複合材料の合成方法が確立した段階であり、基本的な性能の評価についてはほとんど行っていない。これから下記のような測定を行う必要があると考えている。

### 1. 複合材料の性能評価

#### 1-1. 機械的性能

1-1-1. 室温強度、高温強度

1-1-2. 靱性

1-1-3. 室温硬度、高温硬度

#### 1-2. 摩擦係数

#### 1-3. 電気伝導度

#### 1-4. 熱伝導度

#### 1-5. 電磁波吸収

以上の性能評価と平行して、複合材料の低コスト製造法、すなわち無加圧方での高性能製品の製造法の技術開発を行う必要がある。この技術の完成により工業製品への応用は広い分野に拡大できることになる。

セラミックスの工業製品としては種々のものが存在している。複合材料はその特徴を生かすことで、これまでの製品の代替のみならず、これまでではセラミックスが使用できなかった部品、あるいは材料として使用できるようになると期待できる。さらに種々の性能を評価した段階で、新しい用途拡大もできる可能性もある。工業製品の可能性の一部を以下に示す。

## 2. 工業製品

### 2-1. 低摩擦係数

#### 2-1-1. メカニカルシール、軸受け

機械はすべて回転によっている。回転部分では摩擦係数と消耗とが問題になる。複合材料はこれを大幅に改善できる。

#### 2-1-2. 人口股関節のライナー

人口股関節のライナーには高密度ポリエチレンが使われている。これは 0.3-0.5mm/year の速度で消耗する。複合材料の消耗はこれに比較し非常に小さいと推定される。

### 2-2. 電気伝導性

#### 2-2-1. 半導体部品

#### 2-2-2. ヒーター

### 2-3. 電磁波吸収

#### 2-3-1. 電磁波吸収素子

#### 2-3-2. アンテナ

#### 2-3-3. 電磁波吸収タイル

### 2-4. 高熱伝導

#### 2-4-1. 放熱板

#### 2-4-2. 蓄熱板

## 参考文献

- 1) 稲垣通夫: 「解説・カーボンファミリー」, アグネ承風社 (2001).
- 2) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 3) 大谷杉郎, 大谷朝男: 「カーボンファイバー入門」, オーム社 (1983).
- 4) C. A. Coulson: "Valence", Oxford University Press, UA (1952).
- 5) M. Hillert and N. Lane: *Z. Krist.*, **111**, 24 (1958).
- 6) Bacon: *J. Appl. Phys.*, **31**, 283 (1960).
- 7) 小沼義治, 小山恒夫: *応用物理*, **11**, 857 (1963).
- 8) 小山恒夫, 小沼義治: 公昭 41-12091 (1966) (特願昭 37-028831(1962)) .
- 9) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama: *J. Cryst. Growth*, **32**, 335 (1976).
- 10) 遠藤守信, 小山恒夫: 公昭 62-242(特願昭 57-58966(1982)).
- 11) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matushita, K. Miyashita and M. S. Dresselhaus: *Carbon*, **39**, 1287 (2001).
- 12) H. G. Tennent: United States Patent 4,663,230 (1987), (Filed in 1984), (特開昭 62-500943).
- 13) 元島栖二, 川口雅之, 岩永浩: *炭素*, **151**, 47 (1992).
- 14) S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 15) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers: *Nature*, **363**, 605 (1993).
- 16) 斉藤弥八, 坂東俊治: 「カーボンナノチューブの基礎」, pp.185-198、コロナ社 (1998).
- 17) 福山裕: カarbonナノチューブの機能・複合化の最新技術, 中山喜萬監修、「カーボンナノチューブ複合材料」、pp. 202-213, シーエムシー出版社 (2006).
- 18) 斉藤弥八: カarbonナノチューブ FED、篠原久典監修、「カーボン材料開発の新局面」、pp. 270-280、シーエムシー出版社 (2003).

- 19) F. Ito, Y. Tomihara, Y. Okada, K. Konuma and A. Okamoto: *IEEE Electron Device Lett.*, **22**, 426 (2001).
- 20) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson: *Nature*, **381**(6584), 678 (1996).
- 21) E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber: *Science*, **277**, 1971 (1997).
- 22) M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff: *Science*, **287**, 637 (2000).
- 23) A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos and M. M. J. Treacy: *Phys. Rev. B*, **58**, 14013 (1998).
- 24) D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: *Appl. Phys. Lett.*, **74**(25), 3803 (1999).
- 25) 野口徹、曲尾章: カーボンナノチューブのエラストマー複合材料およびアルミニウム複合材料の開発、中山喜萬監修、「カーボンナノチューブの機能・複合化の最新技術」、pp. 214-228, シーエムシー出版社 (2006).
- 26) A. Peigney, Ch. Laurent and A. Rousset: *Key Eng. Mater*, **132-136**, 743 (1997).
- 27) A. Peigney, Ch. Laurent, O. Dumortier and A. Rousset: *J. Eu. Ceram. Soc.*, **18**, 1995 (1998).
- 28) A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut and A. Rousset: *Ceram. International*, **26**, 677 (2000).
- 29) E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, Ch. Marliere, F. Chastel and A. Rousset: *Acta Mater.*, **48**, 3803 (2000).
- 30) A. Peigney, E. Flahaut, Ch. Laurent, F. Chastel and A. Rousset: *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 20 (2002).
- 31) Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang and D. H. Wu: *J. Mater. Sci.*, **33**, 5243 (1998).
- 32) J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu and M. Moskovits: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 367 (1999).
- 33) Z. Xia, L. Riester, W. A. Curtin, H. Li, B. W. Sheldon, J. Liang, B. Chang and J.

- M. Xu: *Acta Mater.*, **52**, 931 (2004).
- 34) R. W. Siegel, S. K. Chang, B. J. Ash, J. Stone, P. M. Ajayan, R. W. Doremus and L. S. Schadler: *Scripta Mater.*, **44**, 2061 (2001).
- 35) Cs. Balazsi, Z. Konya, F. Weber, L. P. Biro and P. Arato: *Mater. Sci. Eng. C*, **23**, 1133 (2003).
- 36) Cs. Balazsi, Z. Shen, Z. Konya, Zs. Kasztovszky, F. Weber, Z. Vertesy, L. P. Biro, I. Kiricsi and P. Arato: *Composites Sci. Tech.*, **65**, 727 (2005).
- 37) T. Seeger, G. de la Fuente, W. K. Maser, A. M. Benito, M. A. Callejas and M. T. Martinez: *Nanotechnology*, **14**, 184 (2003).
- 38) F. Zhang, J. Shen and J. Sun: *Mater. Sci. Eng. A*, **381**, 86 (2004).
- 39) L. Zhao and L. Gao: **42**, 423 (2004).
- 40) X. Wang, N. P. Padture and H. Tanaka: *Nature Mater.*, **3**, 539 (2004).
- 41) Q. Huang and L. Gao: *J. Mater. Chem.*, **14**, 2536 (2004).
- 42) Q. Huang and L. Gao: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123104-1 (2005).
- 43) M. Daraktchiev, B. Van de Moortele, R. Schaller, E. Couteau and L. Forro: **17**, 88 (2005).
- 44) C. B. Mo, S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee and S. H. Hong: *Mater. Sci. Eng. A*, **395**, 124 (2005).
- 45) J. Sun, L. Gao and W. Li: *Chem. Mater.*, **14**, 5169 (2002).
- 46) R. Poyato, A. L. Vasiliev, N. P. Padture, H. Tanaka and T. Nishimura: *Nanotechnology*, **17**, 1770 (2006).
- 47) Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Toru, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara and H. Suematsu: *Phys. Rev. B*, **64**, 241402-1 (2001).
- 48) 牧島亮男、青木秀希: 「バイオセラミックス」、pp. 6-10, 技報堂 (1984).
- 49) R. Z. Legeros and J. P. Legeros: *Dense Hydroxyapatite*, L. L. Hench and J. Wilson Eds., "Advanced Series in Ceramics vol. 1: Introduction to Bioceramics",



- pp. 139-180, World Scientific, USA (1991).
- 50) M. Omori, T. Onoki, T. Hashida, A. Okubo and Y. Murakami: *Ceram. International*, **32**, 617 (2006).
- 51) N. Omura, Y. Hotta, K. Sato, Y. Kinemuchi, S. Kume and K. Watari, "Planetary Homogenizing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slurries", *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 753 (2005).
- 52) M. Omori: *Mater. Sci. Eng., A*, **287**, 183 (2000)
- 53) G. R. Anstis, P. Chantikul, D. B. Marshall and B. R. Lawn: *J. Am Ceram. Soc.*, **64**, 533 (1981).
- 54) F. Lupo, R. Kamalakaran, C. Scheu, N. Grobert and M. Ruhle: *Carbon*, **42**, 1995 (2004).

## 謝 辞

炭素系の材料に関しては、これまでに日本から多くの優れた研究が報告されてきました。カーボンナノチューブに関しても、先導的な報告が幾つも発信されている事実は周知のことです。また、このカーボンナノチューブの工業的利用も日本において世界に先駆けてなされております。このような優れた環境下において、日本の工業の発展のために、このカーボンナノチューブを利用した製品の開発が、寄与できる可能性期待が寄せられております。本研究においては、カーボンナノチューブからの工業製品の開発を目的にしております。この研究を遂行するにあたり、多くの困難のため、目的の達成が不可能に思える時期もありました。しかし、以下に記載する人たちのご指導、ご協力によりこれを乗り越え、当初設定した目的に到達することができました。これらの方々に心より感謝申し上げます。

東北大学大学院工学研究科エネルギー安全科学国際センター

橋田俊之教授、山本剛博士、相沢養市氏、渡辺孝氏（旧学生）、

田中雅明氏（旧学生）、横溝健児氏（旧学生）

東北大学金属材料研究所

木村久道準教授、大久保昭氏、伊藤俊氏、村上義弘氏

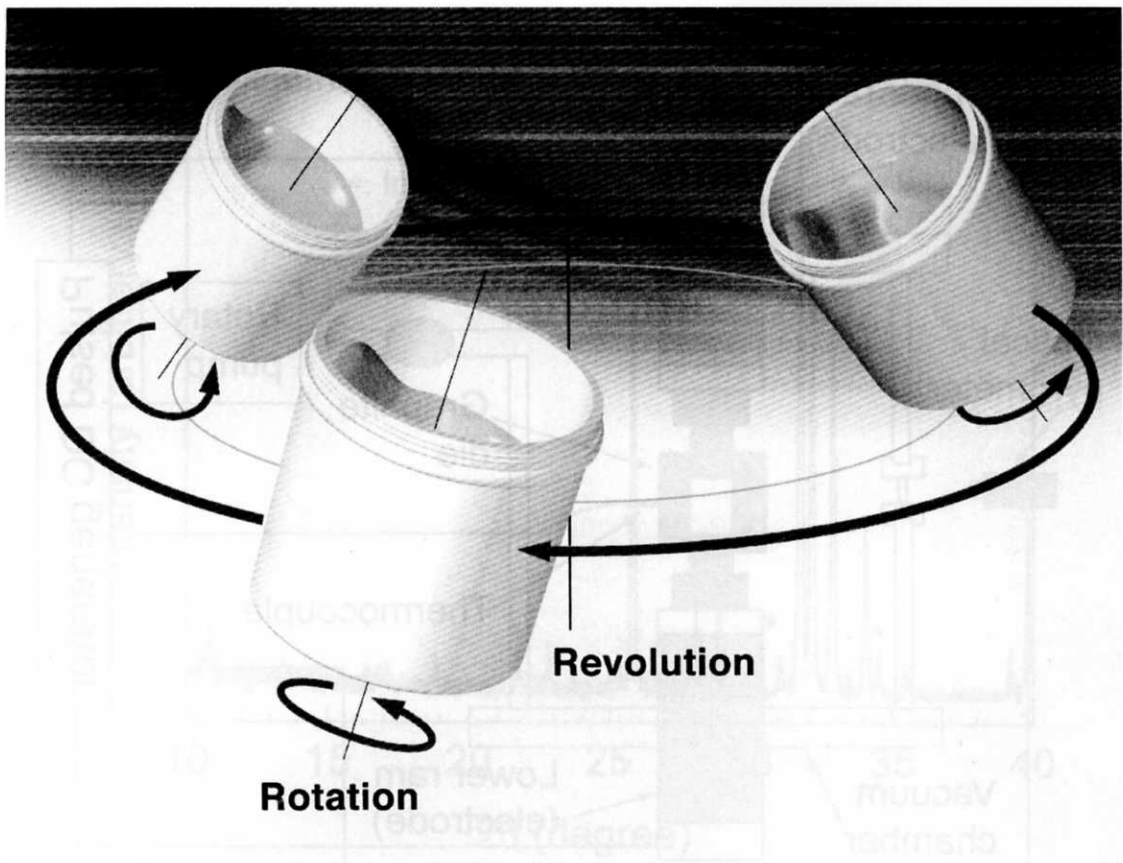


図1 自転・公転ミキサーの概念図

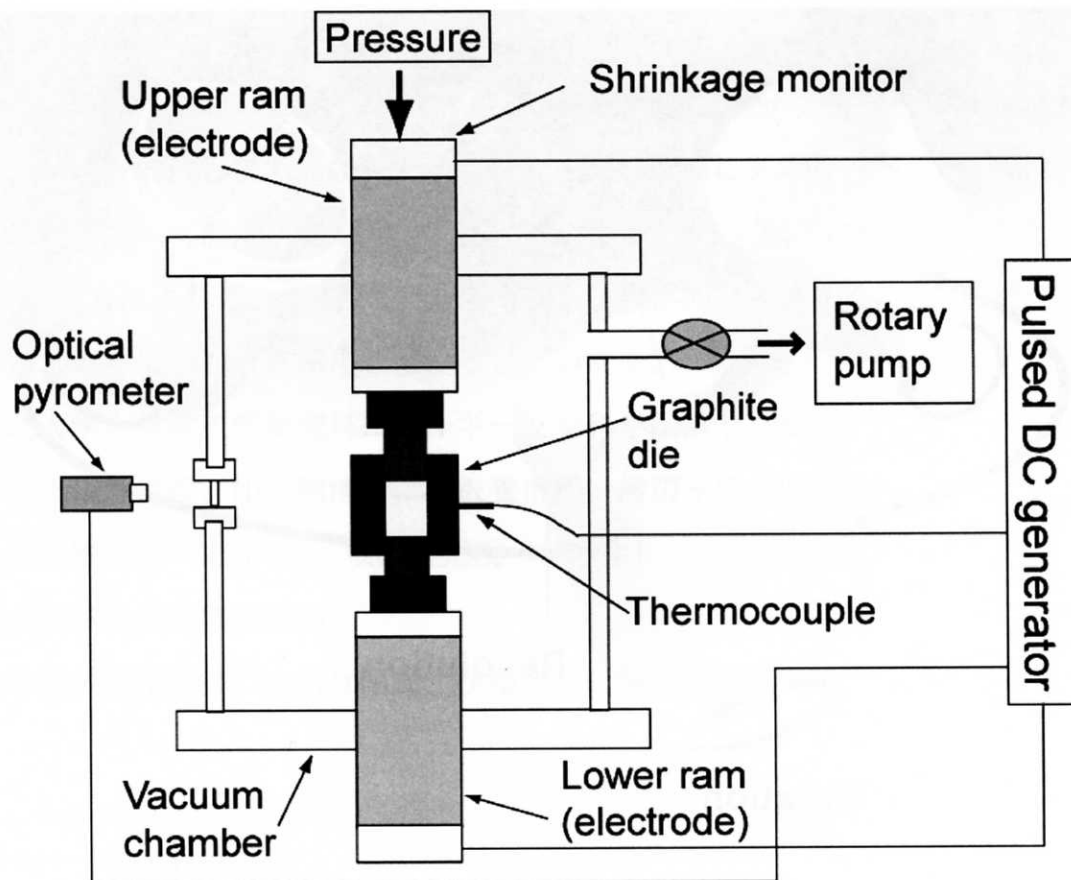


図2 放電プラズマ焼結機(SPS)の概略図

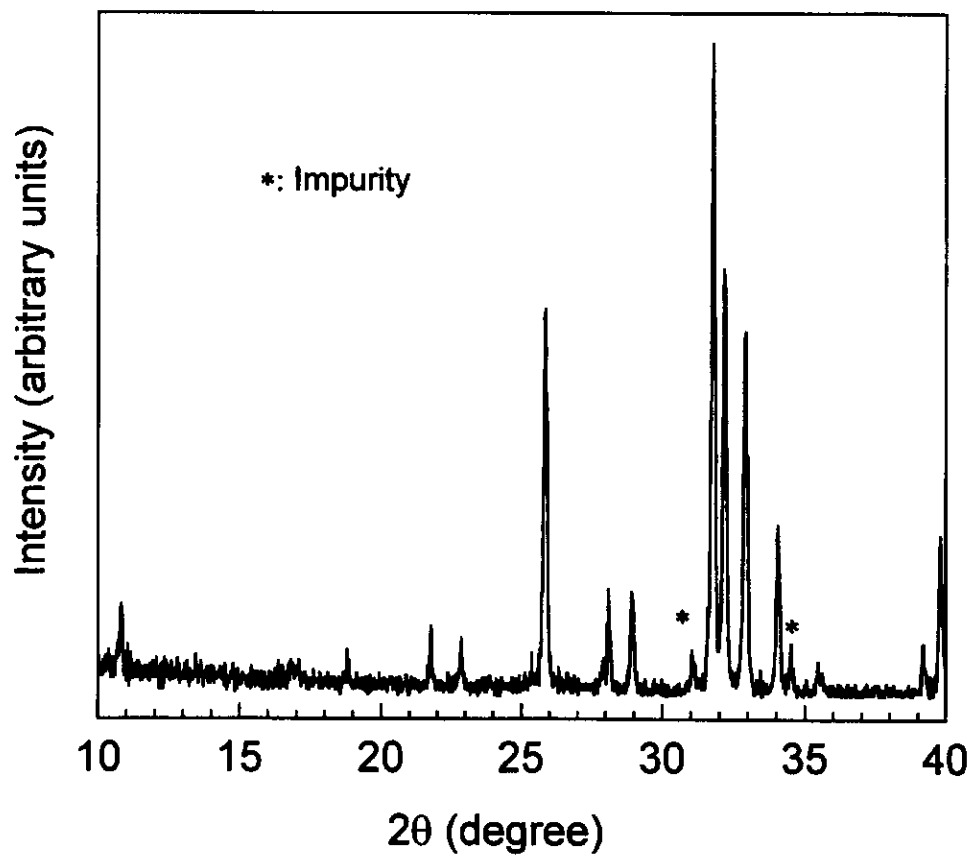


図3 6wt%肉薄多層カーボンナノチューブと hidroキシアパタイトから得られた複合材料の X線回折図

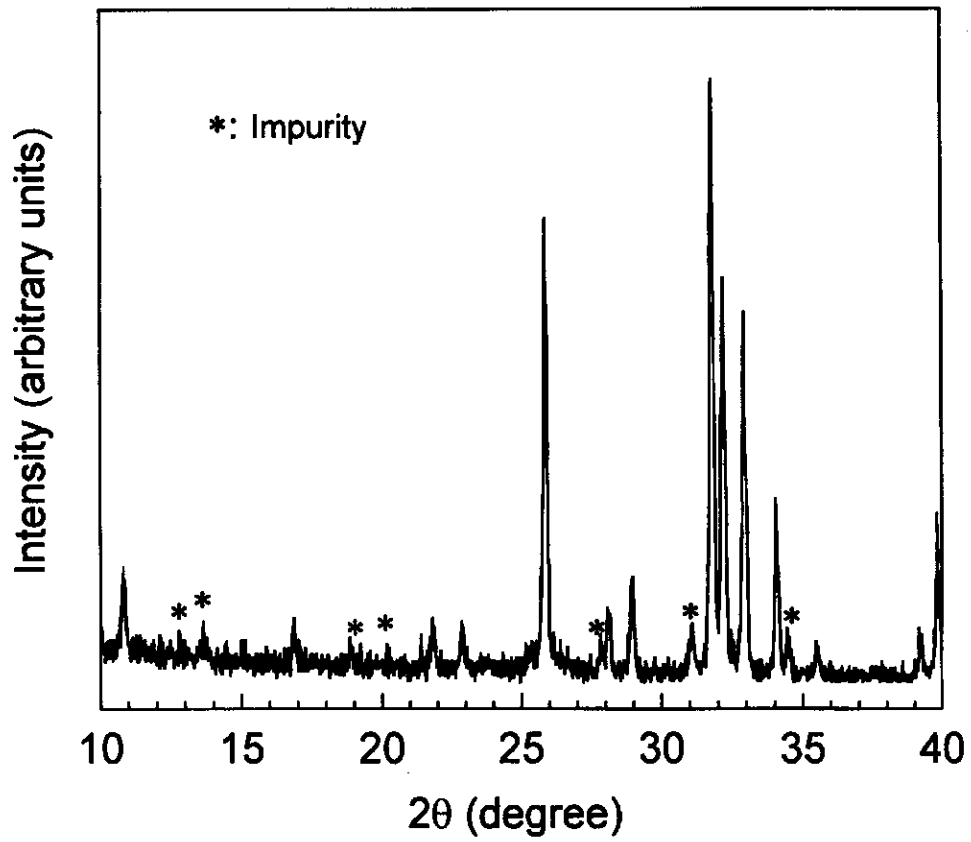


図4 15wt%肉薄多層カーボンナノチューブと hidroキシアパタイトから得られた複合材料の X線回折図

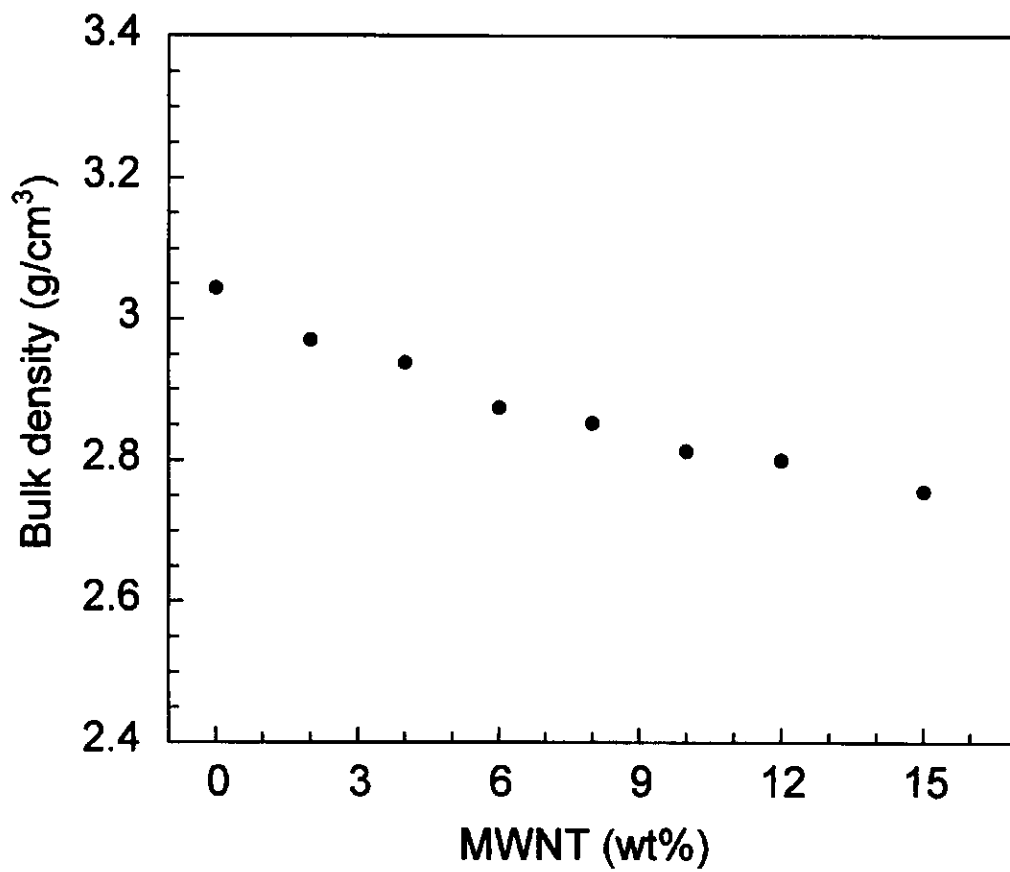


図5 肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する複合材料のかさ密度の変化

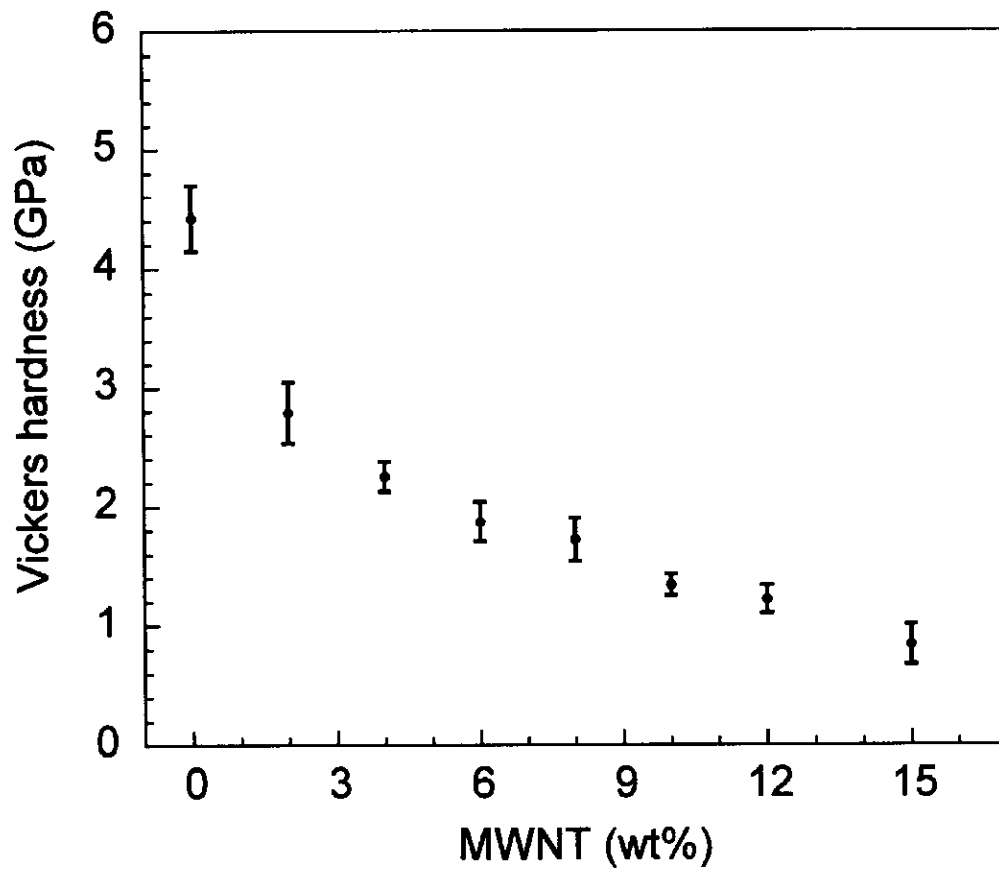


図6 肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する複合材料のヴィカース硬度の変化



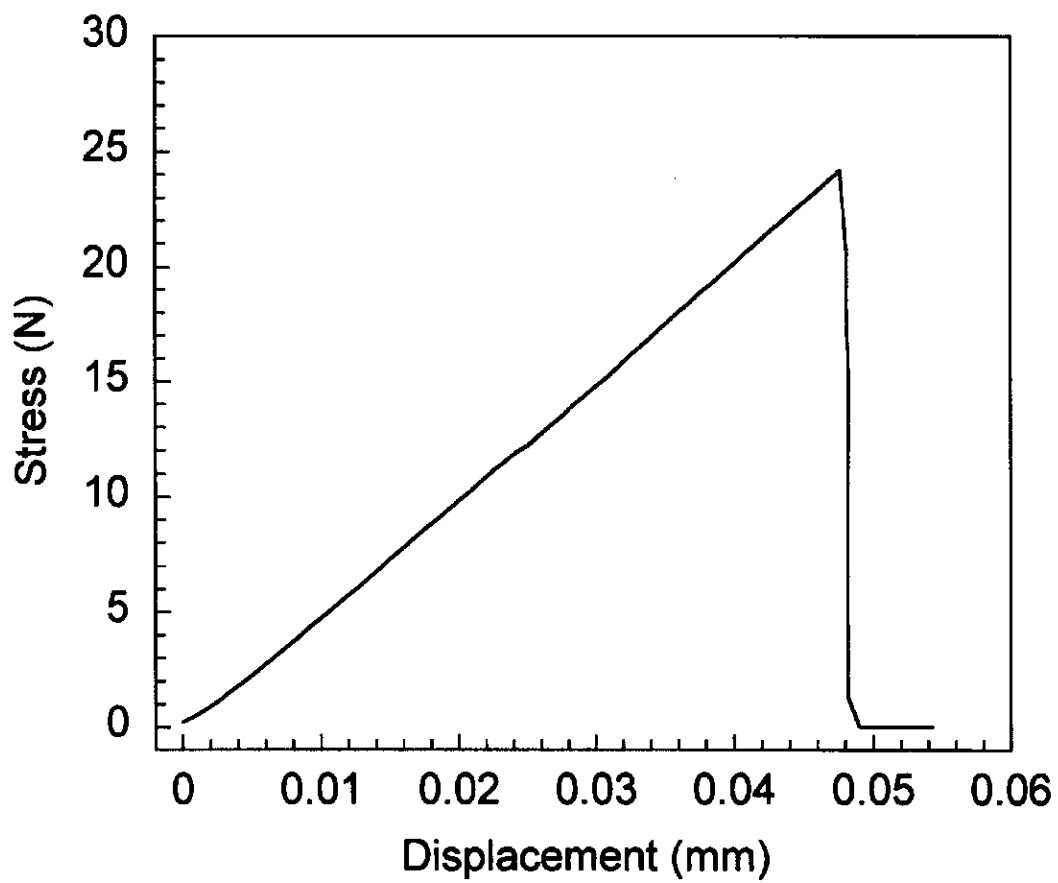


図7 6wt%肉薄多層カーボンナノチューブと hidroキシアパタイトから得られた複合材料の応力-歪曲線

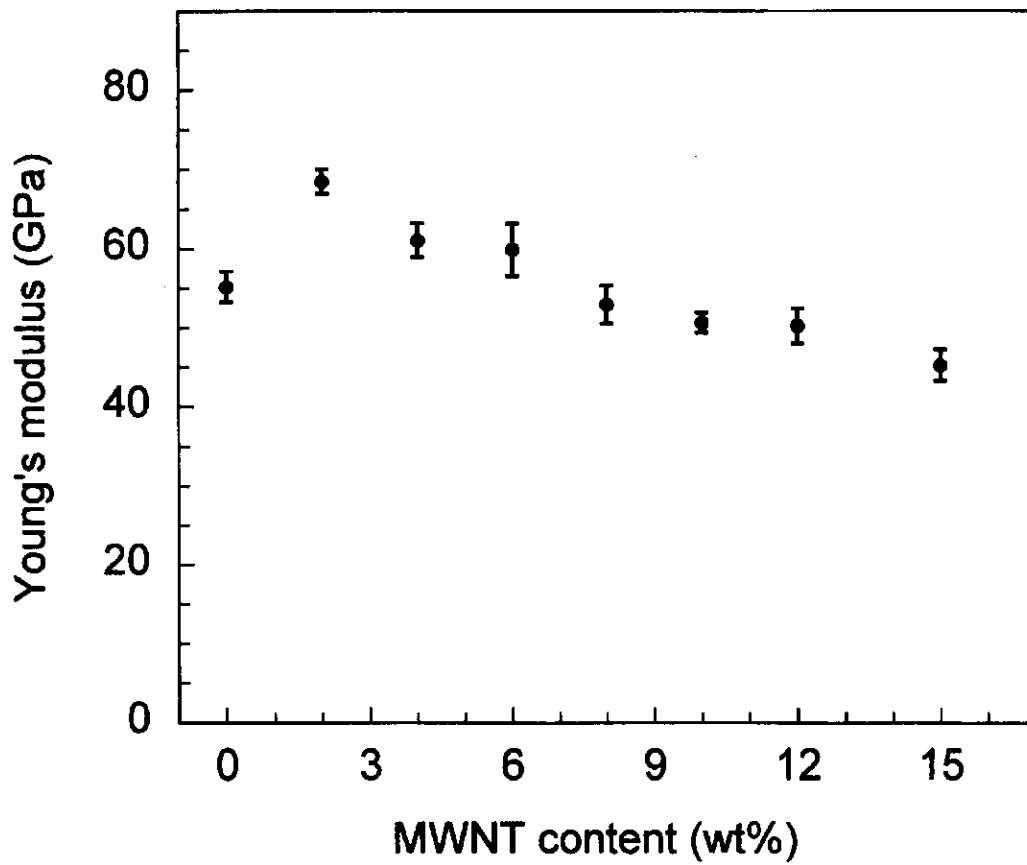


図8 肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する複合材料のヤング率の変化

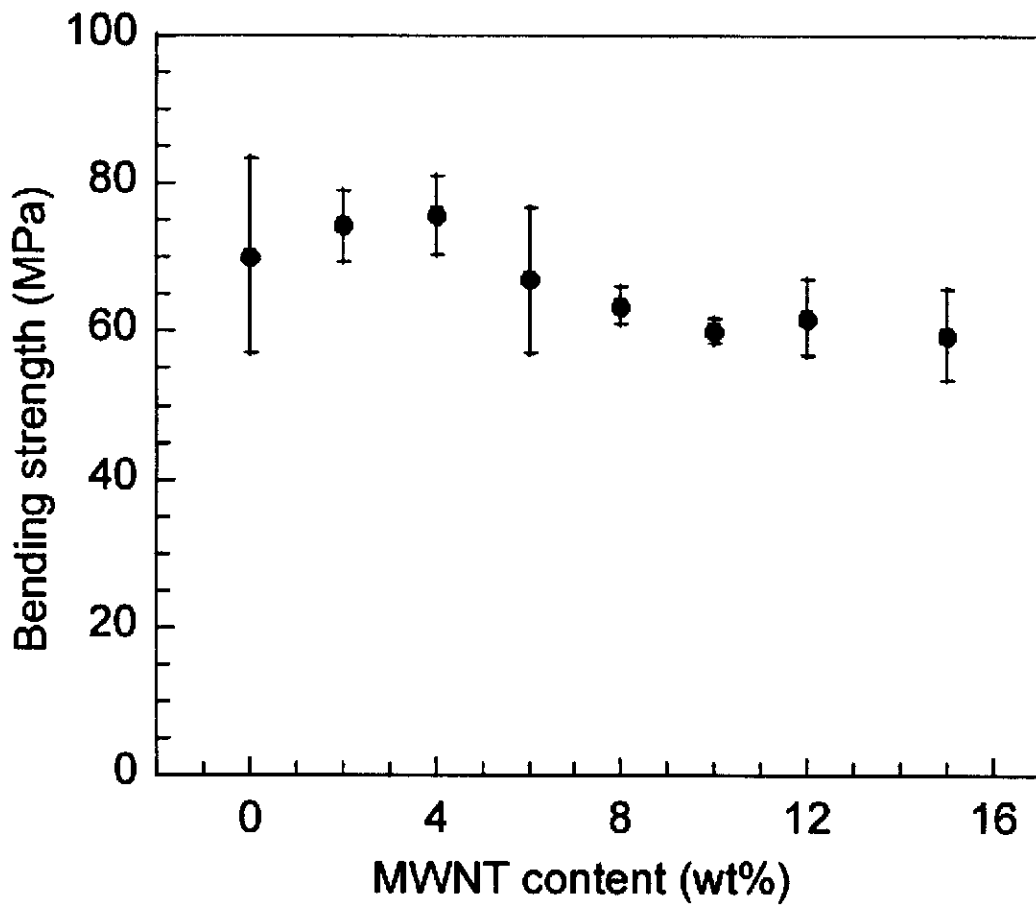


図9 肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する複合材料の曲げ強度の変化

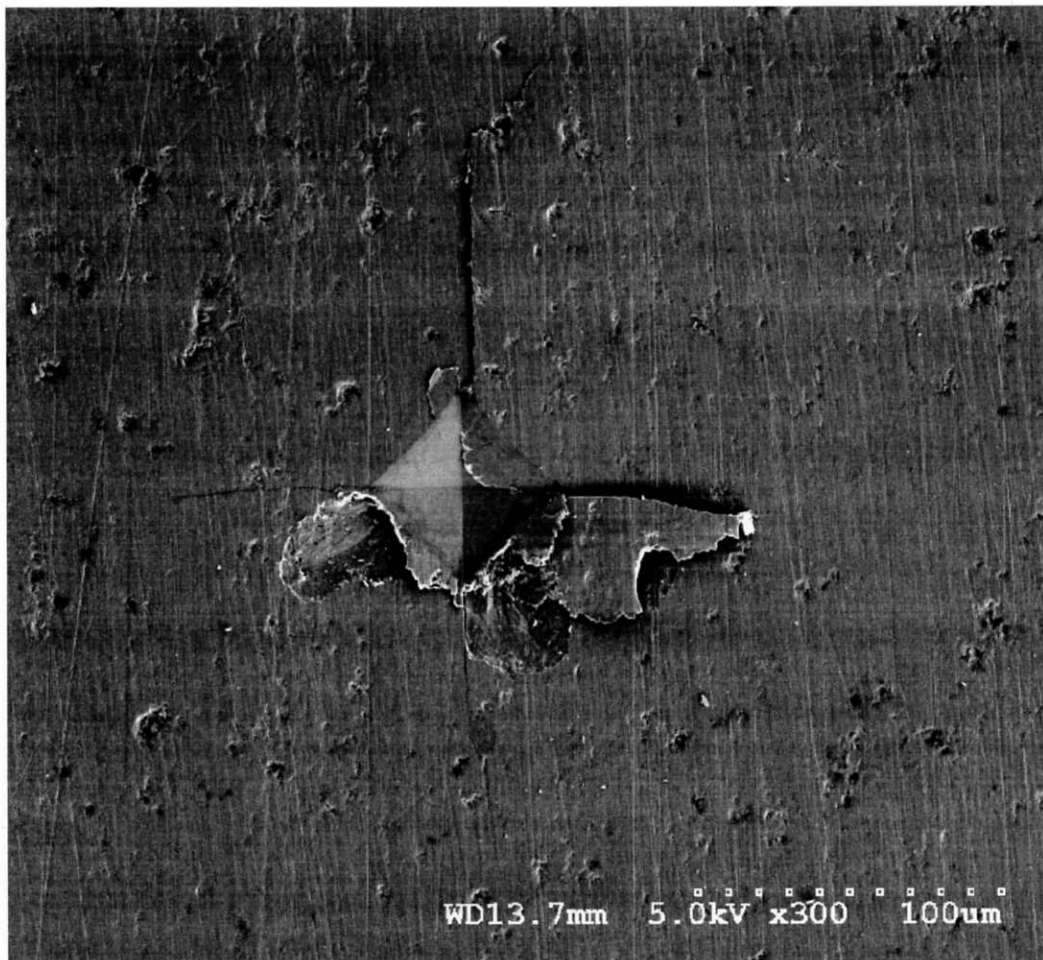


図 10 ハイドロキシアパタイト焼結体上のヴィカース硬度の圧痕(荷重 9.8N)

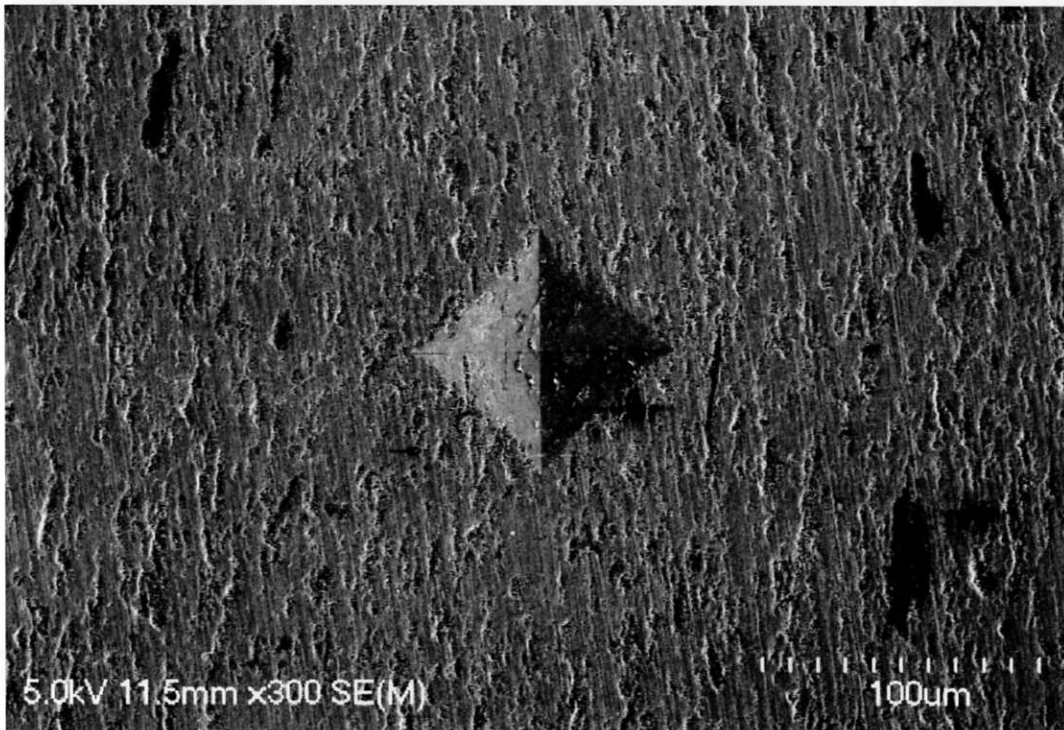


図 11 6wt%の肉薄多層カーボンナノチューブを含む複合材料上の  
ヴィカース硬度の圧痕

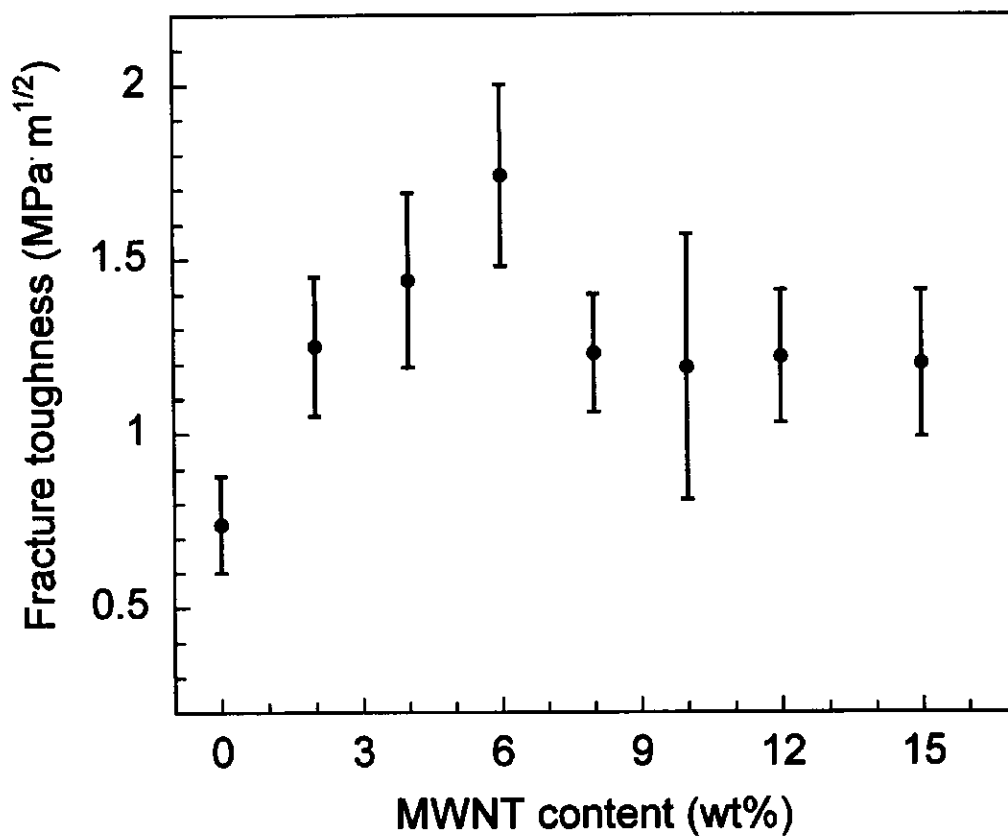


図 12 肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する  
複合材料の曲げ強度の変化

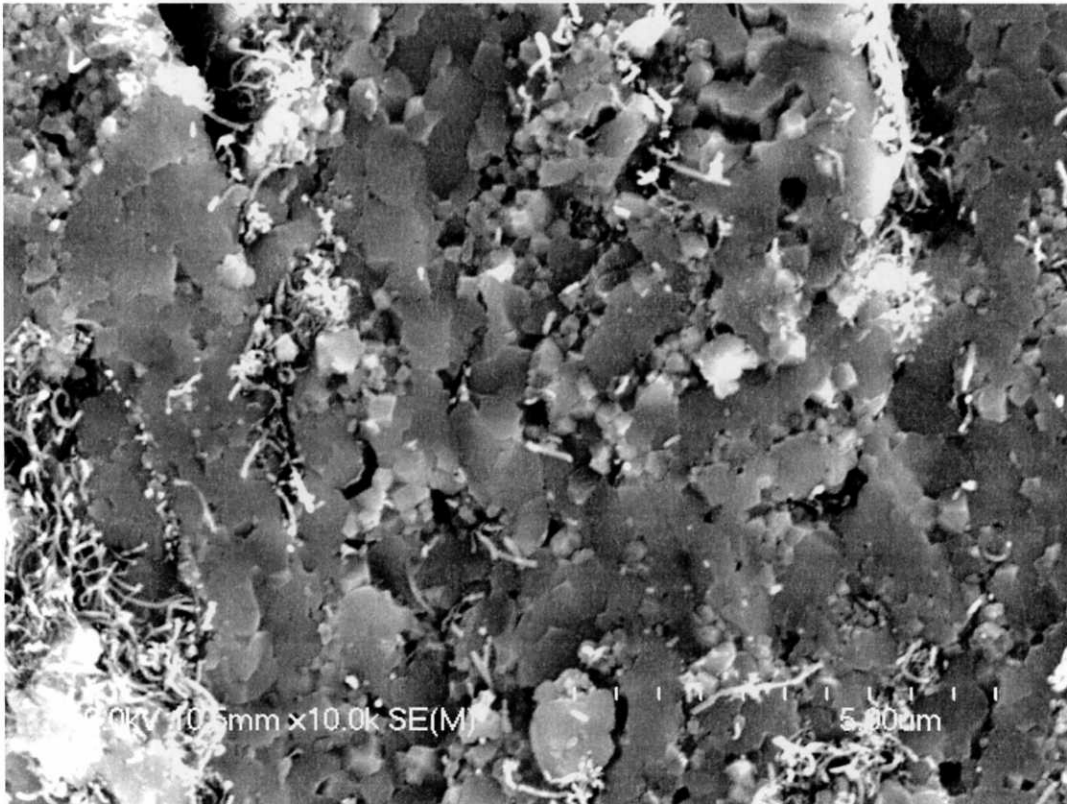


図 13 複合材料の破断面の走査電子顕微鏡写真

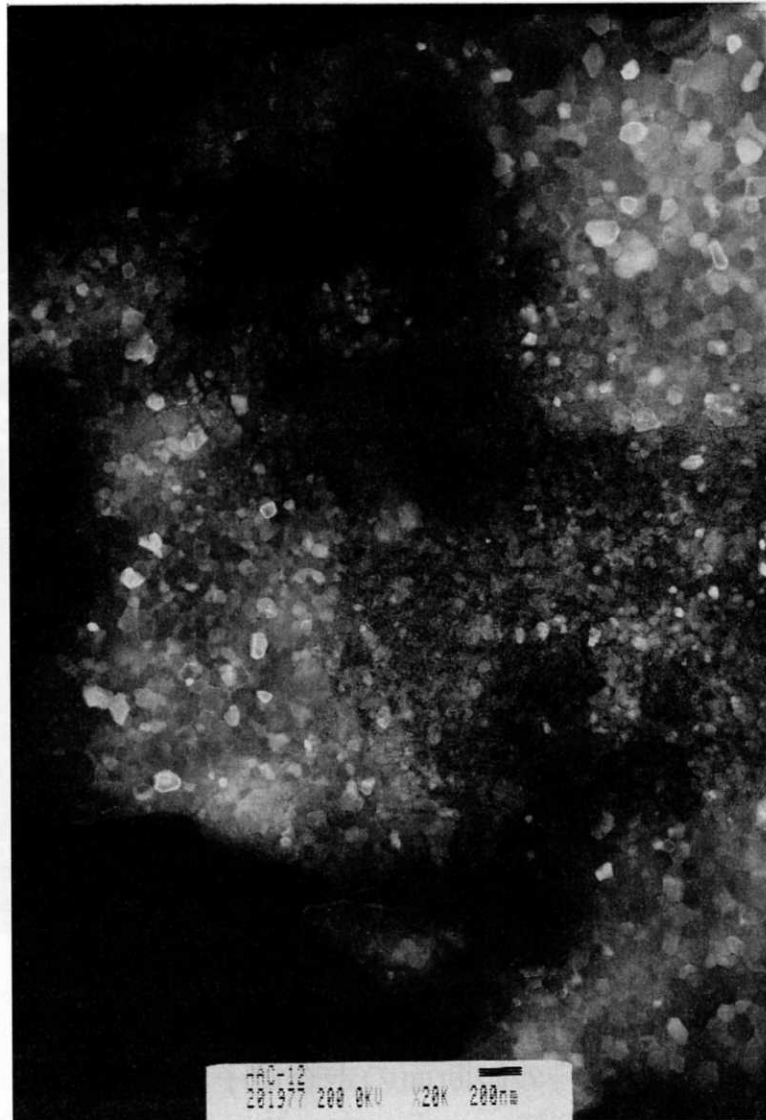


図 14 複合材料の透過電子顕微鏡写真



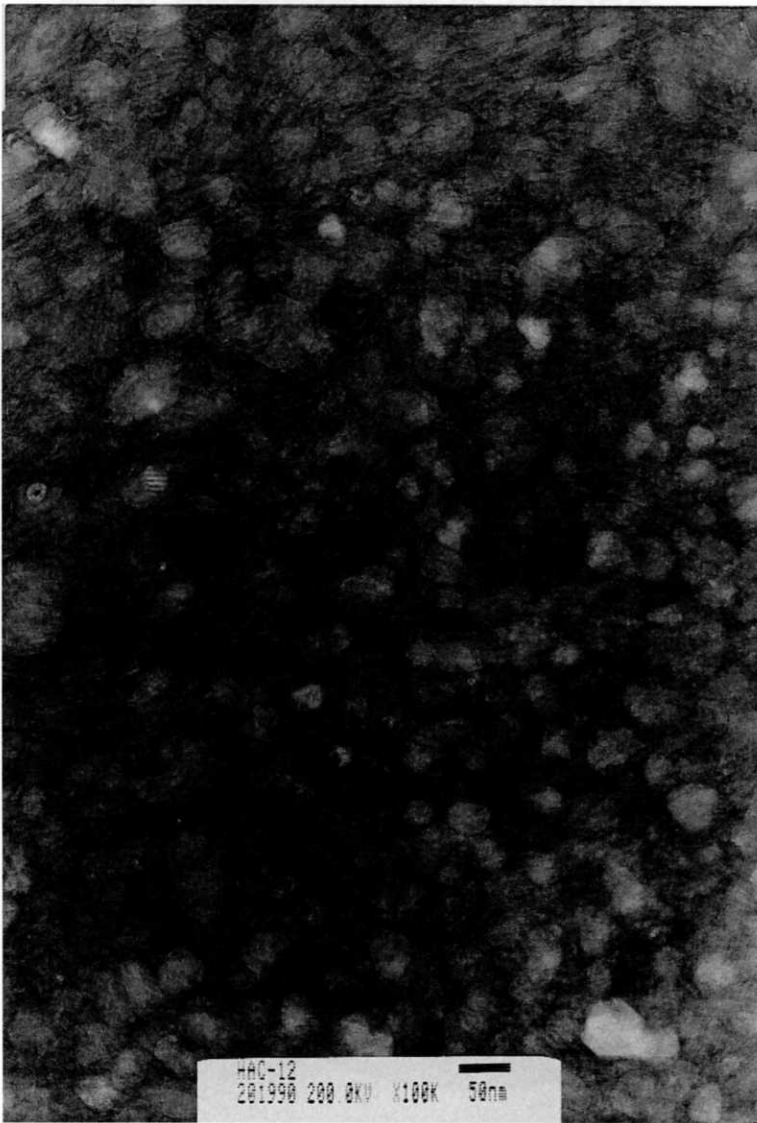


図 15 複合材料の透過電子顕微鏡写真  
(ナノ複合組織部分)

## Large compressive stress

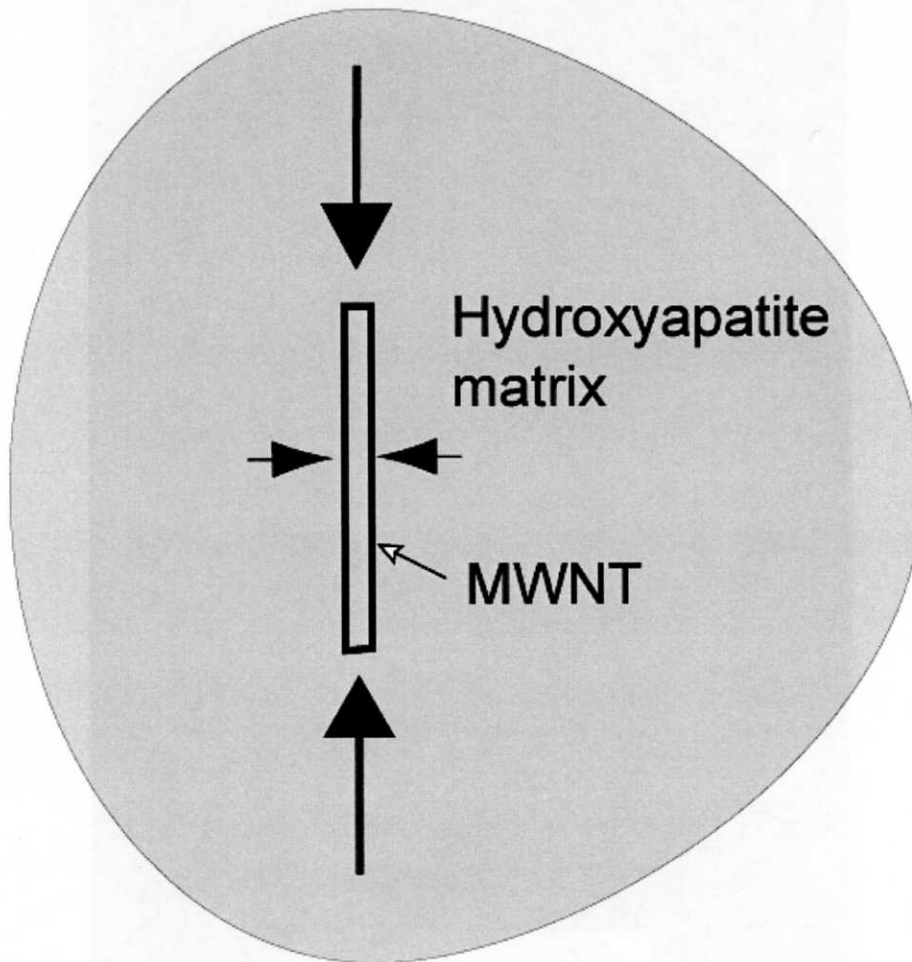


図 16 ハイドロキシアパタイト中に分散した一本の  
カーボンナノチューブに作用する圧縮応力

## Small compressive stress

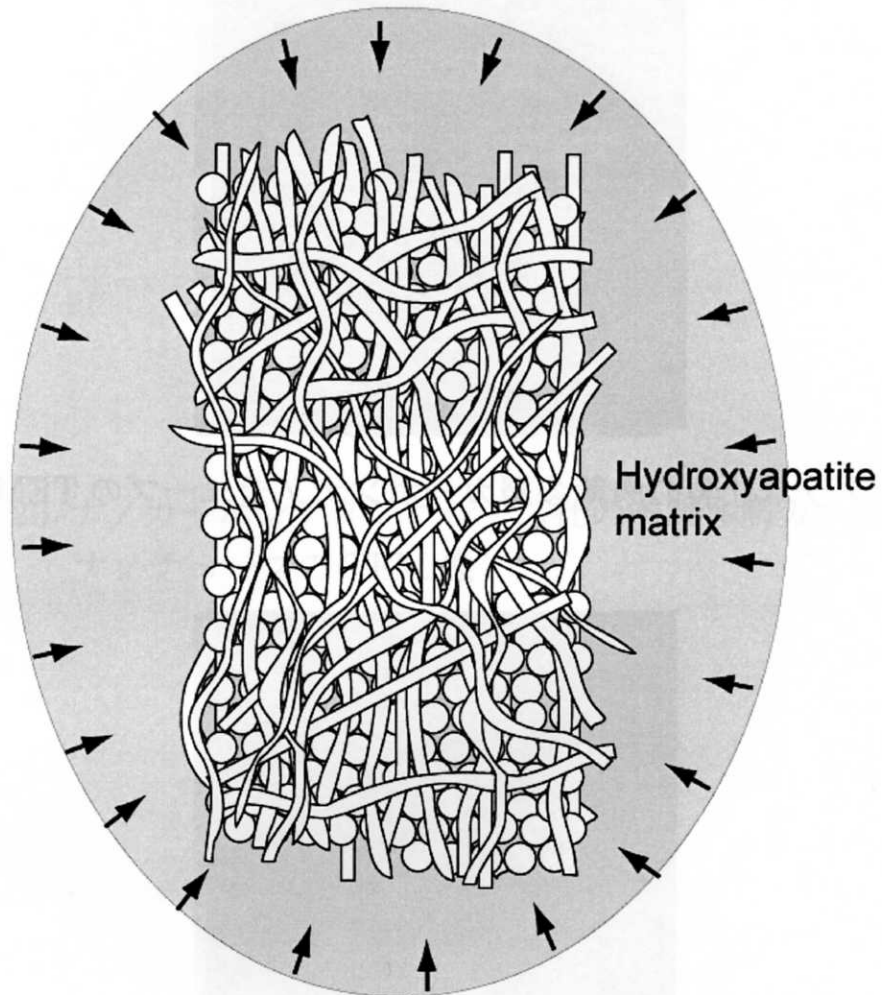


図 17 ハイドロキシアパタイト中に分散した  
ナノ複合組織に作用する圧縮応力



図 18 ナノラボ社製の肉薄多層カーボンナノチューブの TEM 像



図 19 ナノラボ社の肉薄多層カーボンナノチューブの TEM 像



図 20 ナノカーボンテクノロジーズ社の肉厚多層カーボン  
ナノチューブの TEM 像

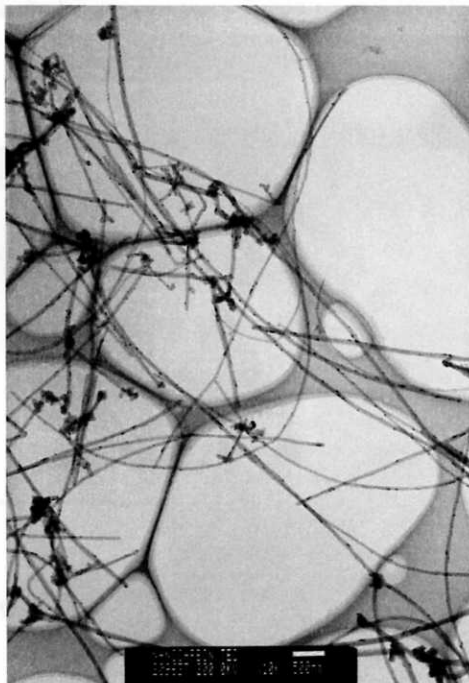


図 21 ナノカーボンテクノロジーズ社の肉厚多層カーボン  
ナノチューブの TEM 像

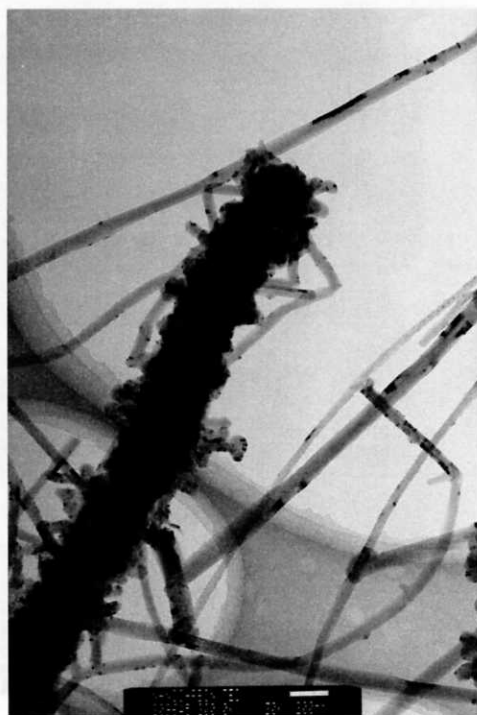


図 22 ナノカーボンテクノロジーズ社の肉厚多層カーボン  
ナノチューブの TEM 像

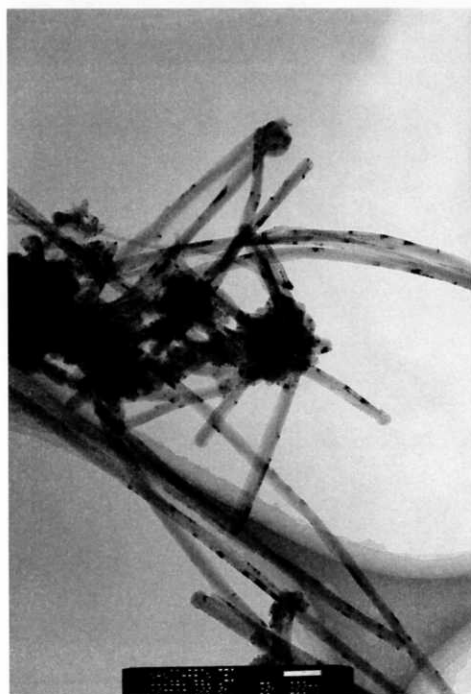


図 23 ナノカーボンテクノロジーズ社の肉厚多層カーボン  
ナノチューブの TEM 像

表 1 肉薄多層カーボンナノチューブ(MWNT)–アルミナ複合材料の性質

MWNT (wt%)	かさ密度 (10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	理論密度 (10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	相対密度 (%)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
0					
0.5	3.83	3.96	96.8	327	0.18
1.0	3.75	3.94	95.5	297	0.16
2.0	3.64	3.89	93.5	237	0.09
3.0	3.53	3.84	91.9	185	0.02
4.0	3.43	3.80	90.3	142	-0.05

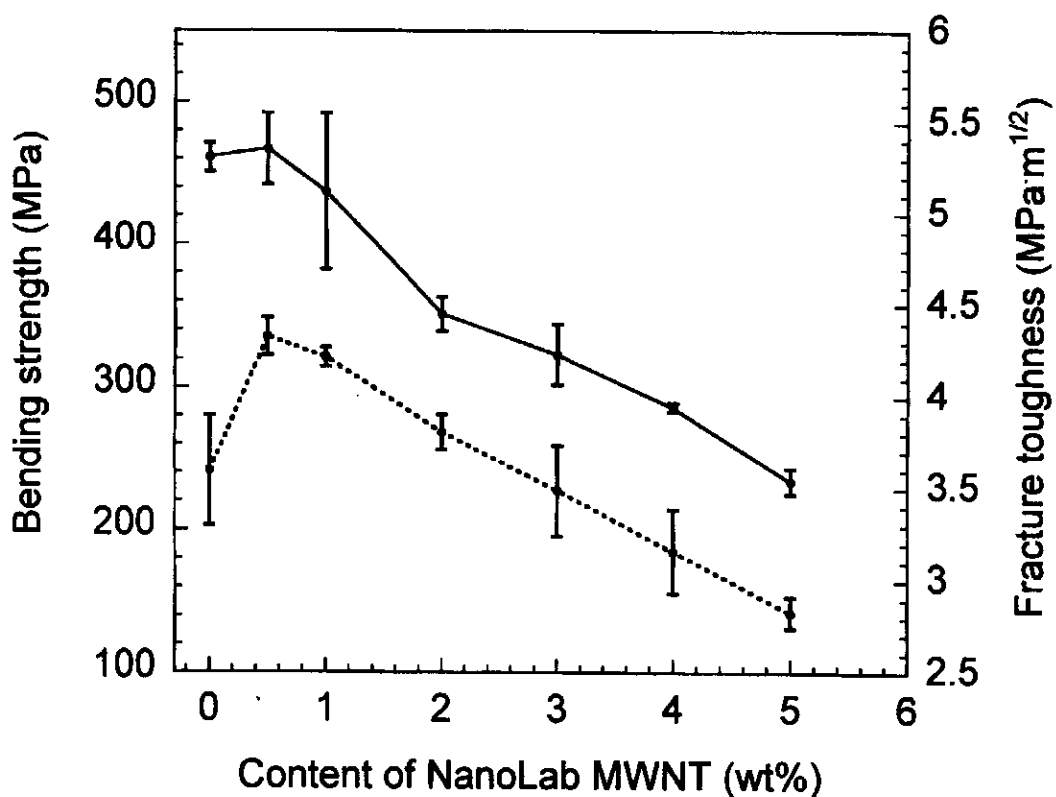


図 24 肉薄多層カーボンナノチューブを添加したアルミナ複合材料の添加量に対する曲げ強度と破壊靱性の変化

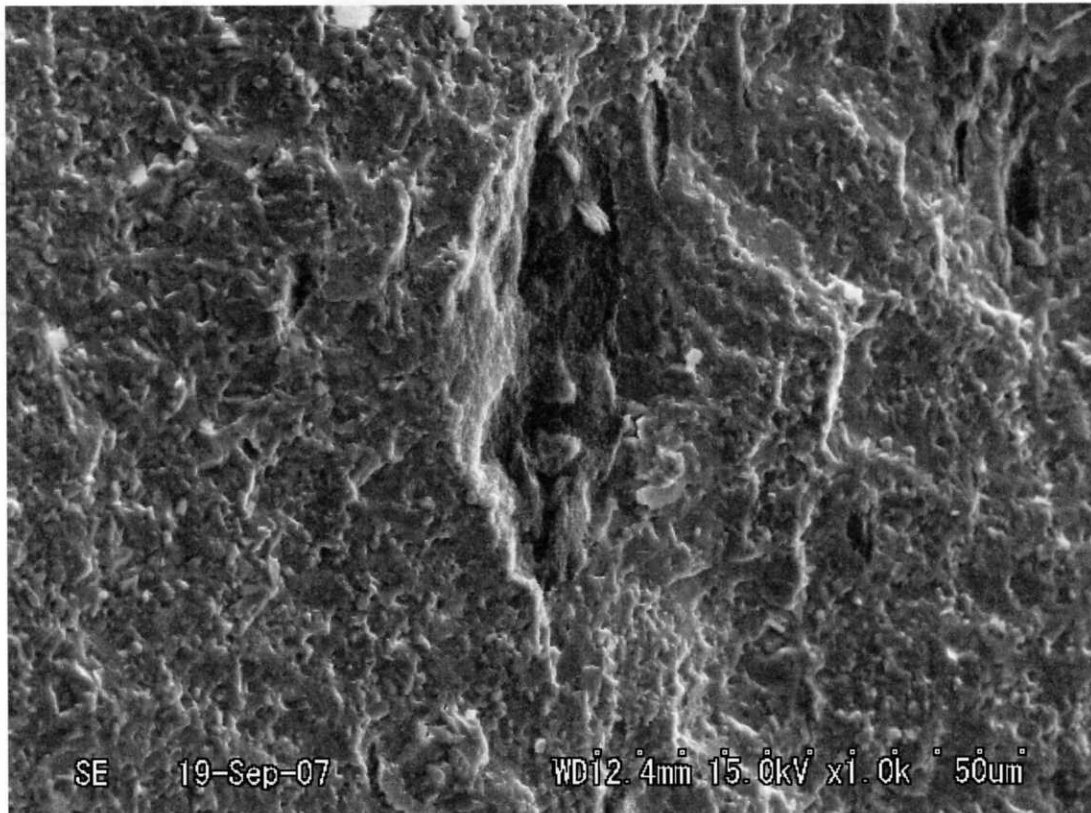


図 25 肉薄多層カーボンナノチューブを添加したアルミナ複合材料の破断面の走査型電子顕微鏡写真



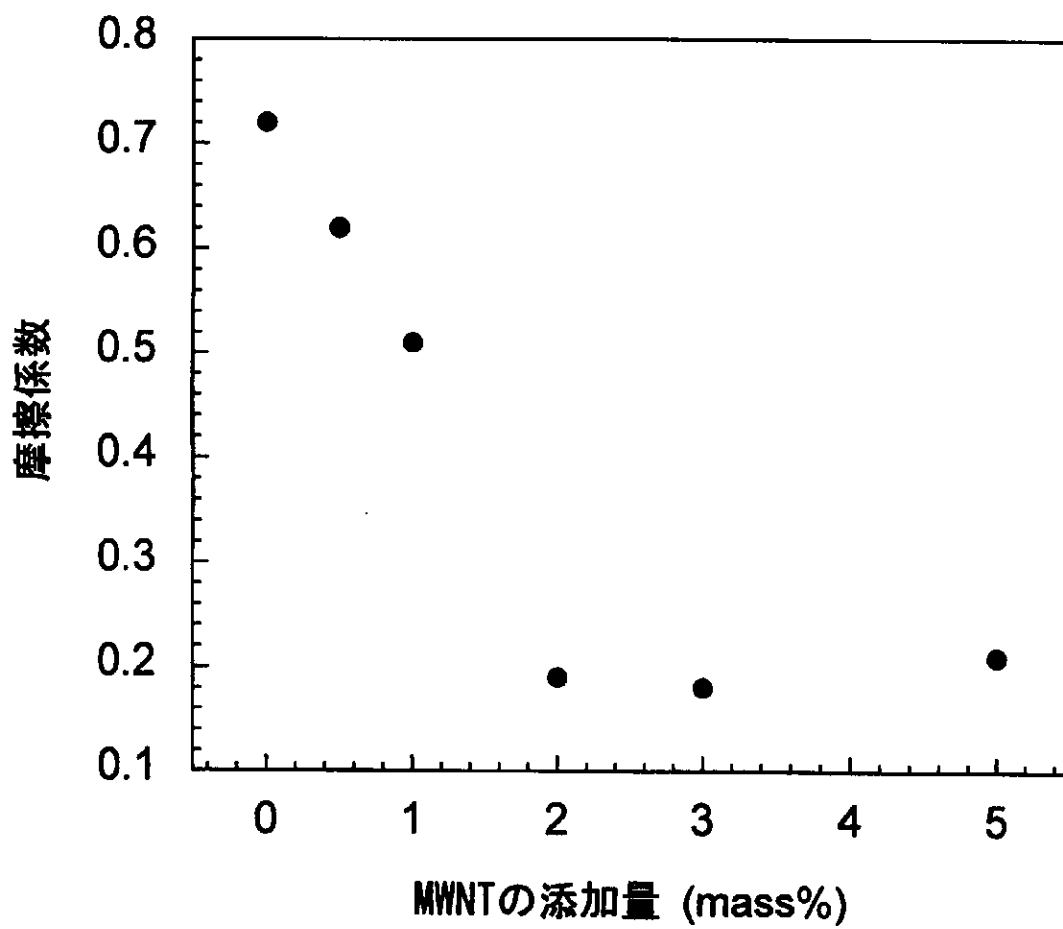


図 26 肉薄多層カーボンナノチューブを添加したアルミナ複合材料の添加量に対する摩擦係数の変化

表 2 肉厚多層カーボンナノチューブ(MWNT)–アルミナ複合材料の性質

MWNT (wt%)	かさ密度 (10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	理論密度 (10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	相対密度 (%)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
0		3.98			
1	3.76	3.94	95.5	313	0.17
2	3.75	3.89	96.5	294	0.17
5	3.55	3.76	94.6	202	0.12

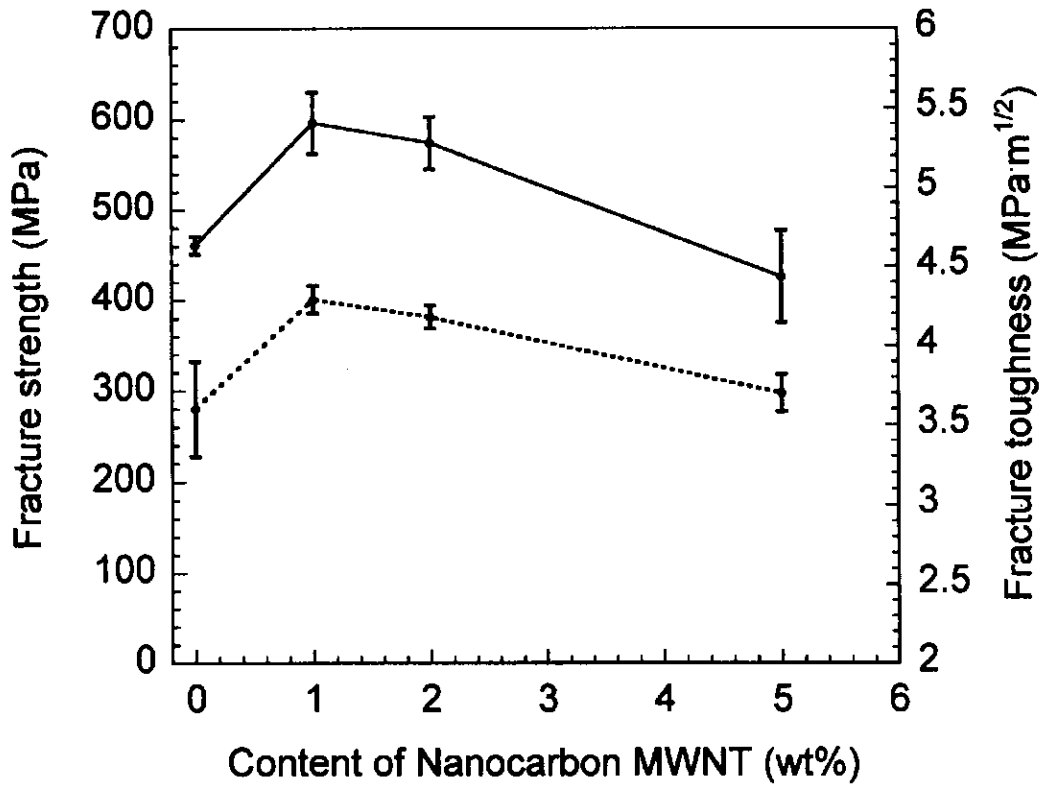


図 27 肉厚多層カーボンナノチューブを添加したアルミナ複合材料の添加量に対する曲げ強度と破壊靱性の変化



図 28 肉厚多層カーボンナノチューブアルミナ複合材料の透過電子顕微鏡写真

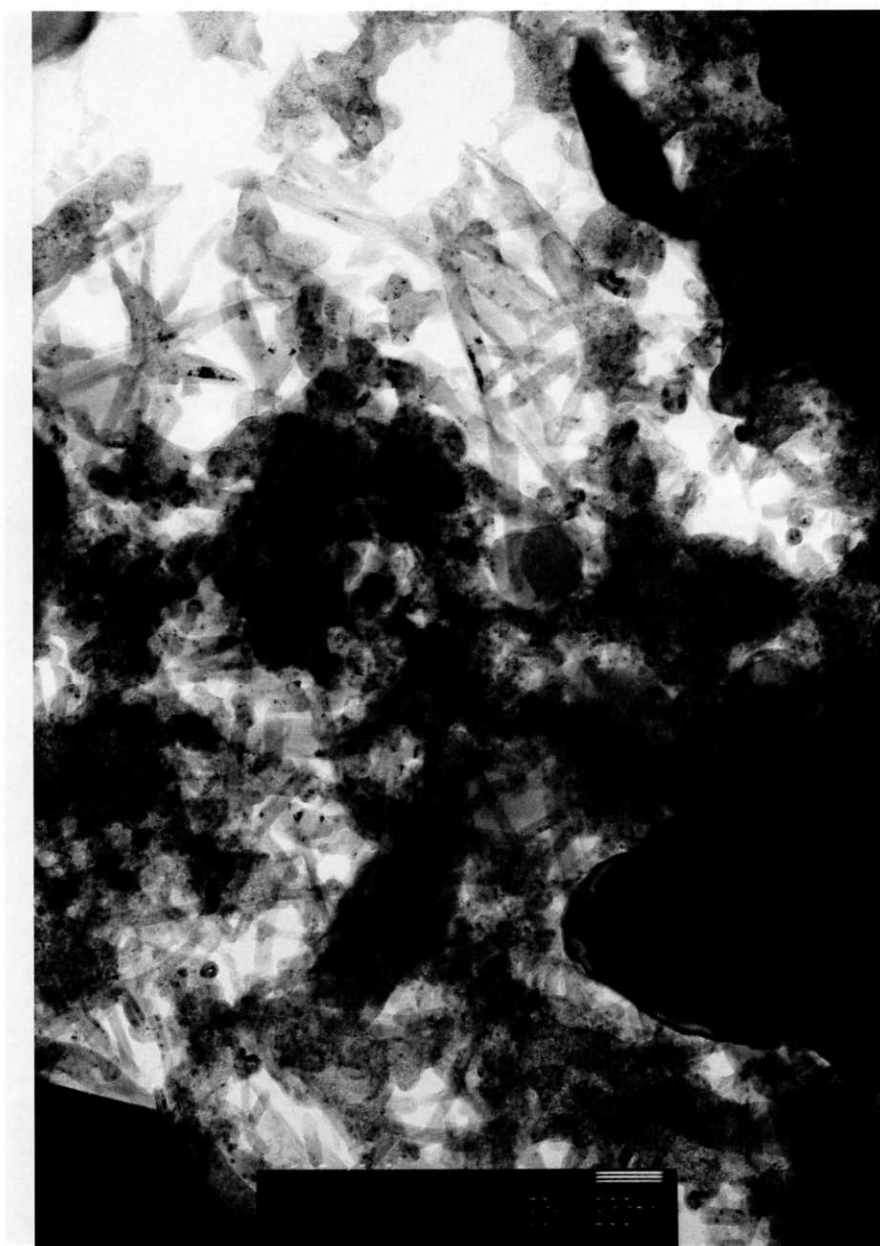


図 29 肉厚多層カーボンナノチューブアルミナ複合材料の透過電子顕微鏡写真