

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月2日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560709

研究課題名（和文）

応用展開のためのカーボンナノチューブ-アルミナ複合材料の研究

研究課題名（英文）

Development and application of carbon nanotube-alumina composites

研究代表者

大森 守 (OMORI MAMORU)

東北大学・大学院工学研究科・技術補佐員

研究者番号：30005954

研究成果の概要（和文）：

多層カーボンナノチューブ(MWNT)から商品化が可能な強度と靱性を持つ複合材料の製造に成功した。この複合材料はこれまでの材料にない特徴を有している。すなわち、長さ25mmの複合材料の角柱は電子レンジにより数秒間で赤熱される。複合材料の表面に黒鉛粉を擦り付けると、表面に露出した MWNT と結合した厚さ2～3 $\mu\text{m}$ の黒鉛膜が形成され、黒鉛の低摩擦係数の特徴を有する材料になる。これらの特徴を生かし、複合材料は自己潤滑性の軸受や人工股関節のカップ、防塵用セラミックス、アンテナ、電磁波吸収材などに利用できる。

研究成果の概要（英文）：

We succeeded to prepare a carbon nanotube-alumina composite with good mechanical properties. The composite was characterized by microwave absorption. The composite of 25 mm in length was illuminated in microwave oven after several seconds its irradiation. The composite easily coated with graphite film of which friction coefficient is the lowest in materials. Commercial materials such as microwave absorber, antenna, dust-free alumina, self-lubricating bearing and acetabular cup in total hip joint replacement can be developed from the composite.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：カーボンナノチューブ、アルミナ、複合材料、放電プラズマ焼結、水酸化アルミニウム、人工股関節、電磁波吸収

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は他の素材にはない優れた特徴を有している。これを利用するため工業製品の開発が色々の分野で行われてきた。高分子、金属、セラミックスとの複合材料はその一つである。CNTのうち、価格の低いのは多層カーボンナノチューブ(MWNT)であり、これを使って商品化が可能な複合材料の製造は、高分子の分野では成功しているが、セラミックスと金属に関しては

成功していない。この原因はMWNTが凝集しやすく、これを解膠するために、高分子系では粘度の高い熔融状態で、せん断応力を働かせる方法を採用して分散に成功している。MWNT-アルミナ複合材料の製造では、水を溶媒にしたスラリーの粘度が低いのでこの方法は採用できない。そのために製品化できるような高機能の複合材料は製造されてこなかった。

## 2. 研究の目的

本研究においては工業材料として使えるような MWNT—アルミナ複合材料の製造研究を行ない、その特性を生かした製品を開発できるようにすることを目的にしている。

### 3. 研究の方法

本研究においては、優れた複合材料を作成するために次の二つの試みを行なった。

#### (1) MWNT の分類

アルミナ粉と MWNT、および水から作られるスラリーの粘度は低いので、せん断応力を作用させて MWNT の凝集体を解膠するのは困難である。この解決策として数多くある MWNT の比較検討実験を行なった。分散性の良い MWNT を捜した結果、MWNT を大きく二つに分類するとその分散性を判断できることが分かった。

##### ① 肉厚 MWNT

これは直径が 30nm 以上であり、グラフェン層の厚さが中空の直径より大きい。このためにこの MWNT の剛性が大きく、凝集がしにくくなり解膠も容易になる。この MWNT は、世界において日本の二社でのみにより製造・販売されている。

##### ② 肉薄 MWNT

前記の二社以外の全世界で製造されている MWNT はこれに属する。大部分は直径が 30nm 以下で、通常は 10nm 以下である。グラフェン層の厚さは中空の直径より小さい。このために剛性が小さくなり、凝集しやすく解膠が困難になる。MWNT の凝集体が 5 $\mu$ m 以下の小さい塊で複合材料中に分散できれば、その強度が極端に劣化することがないので使用可能である。このような MWNT が一社から販売されていることが分かった。これも複合材料を製造するために使用した。

#### (2) 水酸化アルミニウムの使用

原料にアルミナ粉を使用すると、その粒径の大きさによって分散状態が左右される。MWNT のナノ分散のために水酸化アルミニウムを使用した。水酸化アルミニウムを熱分解すると、アルミナの結晶核が生成するので、MWNT とナノ分散・混合が可能になる。水酸化アルミニウムの熱処理温度が高くなると、生成したアルミナの結晶が成長する。シリカゲルを添加し、結晶成長を抑制し、このために起きる複合材料の強度の劣化を防いだ。

#### (3) 実験の方法

肉厚 MWNT には保土ヶ谷化学工業製の製品のうち、熱処理温度が 1200 $^{\circ}$ C と 2600 $^{\circ}$ C の MWNT を使用した。5mm 以下の凝集体の肉薄 MWNT には、CNano 社 (アメリカ) の製品を使用した。これらの MWNT、水酸化アルミニウム、シリカゲル (シリカで 1%)、界面活性剤、蒸留水とからスラリーを作り、これを 3 時間混合する。このスラリーを乾燥し、500 $^{\circ}$ C の温度で 1 時間空気中において焼成して水酸化アルミニウムや界面活性剤を分解し、焼結用粉体を

得た。この粉体の焼結は、放電プラズマ焼結機を使い、真空にして、20MPa の荷重をかけながら、1500 $^{\circ}$ C まで 20 分で昇温し、その温度に 15 分間保持して完了した。この焼結複合材料を 2x3x25mm<sup>3</sup> の角状に切断し、表面を研磨して 3 点曲げ試験を行い、曲げ強度を測定した。深さ 0.3mm のノッチを入れた試料の曲げ試験を行い、その強度から破壊靱性値を求めた。MWNT の分散状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。体積抵抗値の測定は 4 端子法で行った。

### 4. 研究成果

3 種類の MWNT を使用して製造した複合材料は強度、靱性、組織に関する結果を以下に述べる。複合材料の強度と靱性は工業材料として使用するための水準を超えている。すなわち、複合材料の曲げ強度は 400MPa を超えているか、或いはその近傍の値となっている。靱性値は工業製品となっているアルミナのそれより大きくなっている。

#### (1) 複合材料の製造

##### ① 肉薄 MWNT 複合材料の結果

肉薄 (thin) MWNT の中から選択した凝集体の大きさが 5 $\mu$ m 以下の原料から得られた複合材料の曲げ強度と破壊靱性を、MWNT の添加量に対してプロットしたグラフを図 1 に示す。

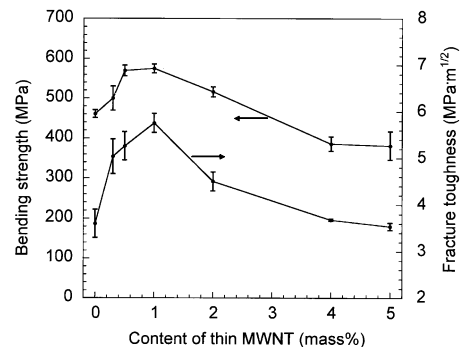


図1 肉薄MWNTの添加量に対する強度と靱性との変化

強度は 400MPa 近傍、或いはそれ以上であり、

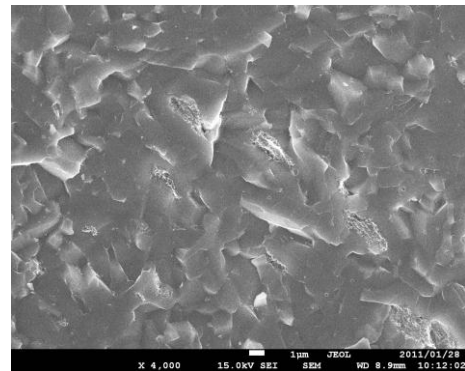


図2 1.0%肉薄MWNT複合材料の破断面のSEM像

靱性値は、市販のアルミナから得られた焼結

体のそれより大きくなっている。添加量 0.5mass%から 1mass%の範囲ではアルミナより 30%から 40%強度が大きくなっている。この複合材料の破断面の SEM 写真を図 2 に示す。肉薄 MWNT は  $5\mu\text{m}$  以下の凝集体となって分散している。一本ずつの分散は観察されず、スラリーの混合中に凝集体が解膠されることはなかった。5mass%の添加においても、 $5\mu\text{m}$  の凝集体が大きく強度を低下させることがなく、複合材料として工業製品にできることを明らかにできた。

### ② 肉厚 MWNT(2600°C) 複合材料の結果

2600°C で熱処理した肉厚(thick)MWNT を使って得られた複合材料の強度と靱性とを、その添加量に対してプロットしたグラフを図 3 に示す。強度はすべての複合材料において、工業製品に要求される基準の 400MPa 満たし

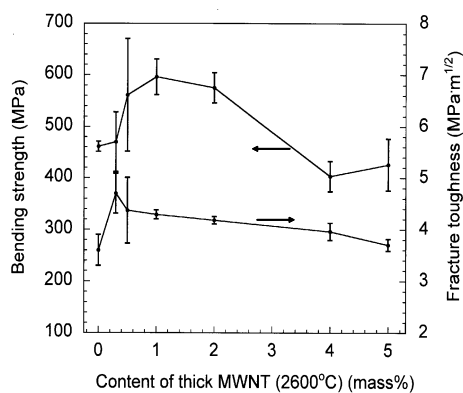


図3 肉厚MWNT(2600°C)の添加量に対する強度と靱性との変化

ている。特に添加量が 0.5mass%から 2mass%までは、かなり大きな値となっている。靱性はアルミナのそれより大きく、4mass%の添加までは  $4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  以上である。図 4 にはこの複合材料の破断面の SEM 写真を示す。肉厚

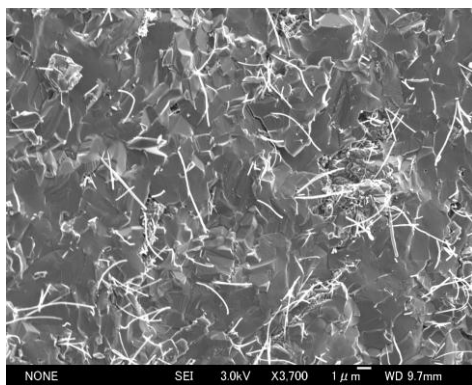


図4 1.0%肉厚MWNT(2600°C)複合材料の破断面のSEM像

肉厚 MWNT(2600°C)は、一本ずつになってマトリックスであるアルミナの粒界に存在し、破断することなく引き抜けている。この事実は肉厚(2600°C)とアルミナとの間に親和性がなく、化学的な結合が存在せず物理的な結合のみ

で、それが弱いため破断せずに引き抜けていると考えられる。この引き抜けにより複合材料の靱性はある程度大きくなっている。しかし繊維状物質による高靱化において、引抜けたのでは十分にその効果を発揮しているとは言いがたい。1mass%添加では、一本ずつの分散が多く、凝集している肉厚 MWNT は少ない。添加量が多くなると、凝集体の割合が多くなり、5mass%の添加では凝集体がかなり多く、その大きさも長さ方向で  $10\mu\text{m}$  近くになるが、強度は 400MPa を維持している。それは肉厚 MWNT の高靱化の効果と、凝集体の欠陥としての作用の間に均衡状態が保たれ、強度の劣化が大きくないため 400MPa の強度に維持されていると考えられる。

### ③ 肉厚 MWNT(1200°C) 複合材料の結果

処理温度が 1200°C と一番低い肉厚 MWNT を使用して作製した複合材料の強度と靱性とを、その添加量に対してプロットしたグラフ

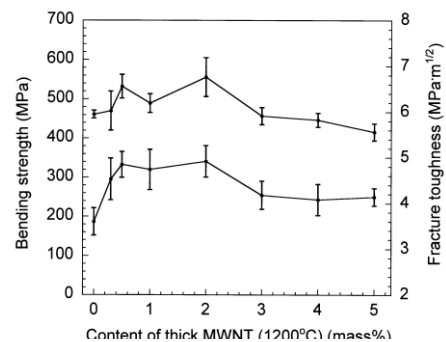


図5 肉厚MWNT(1200°C)の添加量に対する強度と靱性との変化

を図 5 に示す。強度と靱性とは添加量に対して低下する割合が小さく、これまでに述べた複合材料とは大きく異なり、繊維状物質による高靱化の効果がよく表れている。図 6 には

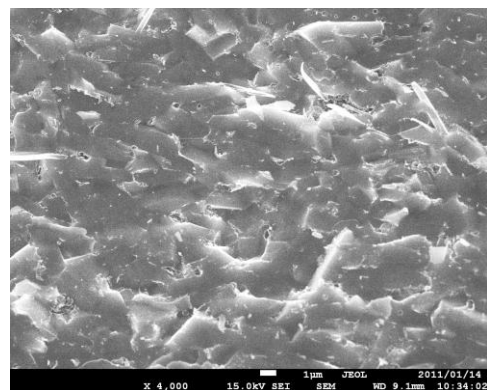


図6 2%肉厚MWNT(1200°C)複合材料の破断面のSEM像

この複合材料の破断面の SEM 像を示す。2mass%までの添加では、肉厚 MWNT(1200°C)は一本ずつになってアルミナの粒界と粒内

に分散し、引き抜けることなく破断している。それ以上になると凝集体となって分散するものも現れるようになる。肉厚 MWNT (2600°C) が引き抜けているのとは異なり、肉厚 MWNT (1200°C) は破断している。この理由は、肉厚 MWNT (1200°C) は処理温度が低いため、水素や酸素の不純物が残り、そのためにアルミナとの間に化学的親和力が存在し、ある程度の化学結合できるため、抜けることなく破断するようになるためである。このような分散と、先の優れた機械的性質とを考慮すると、三つの原料の中で、肉厚 MWNT (1200°C) を使うことで、最も優れた複合材料を作製できると結論でき、これが工業製品の本命になると思われる。

## (2) 複合材料の電気抵抗

肉厚 MWNT (2600°C) の添加料を変えて作製した複合材料の電気抵抗の測定を行った結果を図7に示す。アルミナの体積抵抗値は

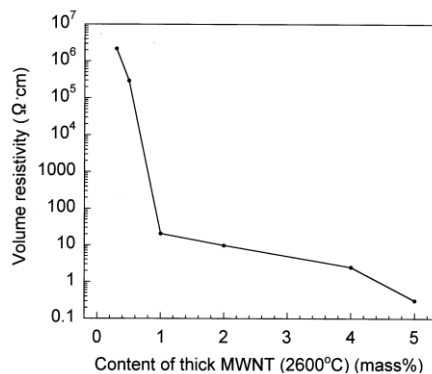


図7 肉厚MWNT(2600°C)複合材料の体積抵抗値の変化

10<sup>13</sup> 以上である。0.3 mass%の添加で体積抵抗値は 10<sup>6</sup> のオーダーまで急激に減少している。この急激な減少は 1mass%の添加まで継続し、10 のオーダーになる。それ以上の添加による体積抵抗値の減少は小さくなるが、5mass%の添加で 10<sup>-1</sup> のオーダーにまで減少している。

## (3) 複合材料への黒鉛膜の被覆

複合材料の応用を促進するために、その表面に黒鉛膜を形成した。研磨した複合材料の表面に黒鉛粉を擦り付ける簡単・短時間で与える方法が有効である。図8に示すように

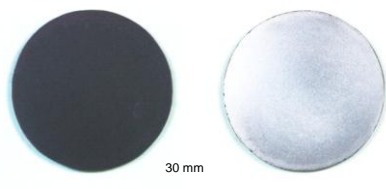


図8 複合材料と黒鉛膜を被覆した複合材料の光顕写真

黒鉛膜のある複合材料は金属光沢をし、光を

よく反射している。この膜は布或いは紙で擦っても剥がれ落ちることはなく強固に結合されている。この結合は、複合材料の表面に露出した MWNT とファンデルワールス力によるものである。図9には黒鉛膜を被覆した複合材料の破断面のSEM像を示す。複合材料の表面に黒鉛膜が観察されており、その厚さは

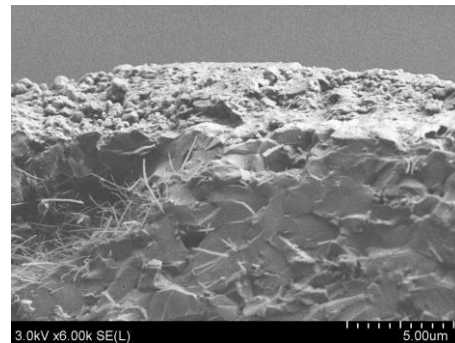


図9 黒鉛膜を被覆した5%複合材料の破断面のSEM像

2~3μm である。この膜は多結晶膜ではあるが、黒鉛の結晶は鱗状であり、平面方向に配向しやすく、多結晶膜でも表面は滑らかである。黒鉛の摩擦係数は物質の一番小さいものの一つであり、複合材料へ黒鉛膜を被覆することで、低摩擦材料へと変え、さらに複合材料の表面を磨耗から保護することができる。

## (4) 複合材料の工業製品への応用

複合材料の特徴は、電気抵抗を絶縁体から導電体への変えることができ、かつ表面に黒鉛膜を被覆することで摩擦が小さい材料にすることができることである。カーボンナノチューブは電磁波を吸収する特徴を有している。これらの特徴を生かし次のような分野での工業製品への応用が期待できる。

### ① 導電性アルミナ材料

アルミナは耐熱性、耐食性に優れており、種々の方面で使われている。半導体部品など塵の吸着が問題になるところにアルミナは使えない。しかし、導電体の複合材料は塵を付着しないので、アルミナに代えて使うことができる。複合材料の電気抵抗をかなり下げることができるので、表面に金属のメッキをすることができるようになる。

### ② 電磁波吸収材料

カーボンナノチューブが電磁波を吸収することは良く知られていることである。複合材料を電磁レンジに入れて加熱すると、複合材料の表面が赤熱してくる。つまり 2.45GHz の電磁波を複合材料は吸収できる。これから、人体への電磁波の被曝を防止する材料、小型のアンテナに応用できると考えられる。

### ③ 低摩擦材料

黒鉛膜を被覆した複合材料の摩擦は小さいので、自己潤滑性の軸受に使うことができる。これはボールベアリングとは異なり、小

型・軽量化が可能であり、省エネルギー部品として活用できる。

#### ④ 人工股関節のカップ

人工股関節の問題は摺動部品であるカップにある。これはポリエチレンやアルミナで作られているが、その磨耗により10年以上になると取替える必要性がでてくる。これに複合材料に黒鉛膜を被覆したカップを使えば、表面が保護されかつ摩擦係数が小さいので磨耗しなくなり、生涯取り替える必要がなくなると期待できる。このカップを作成した

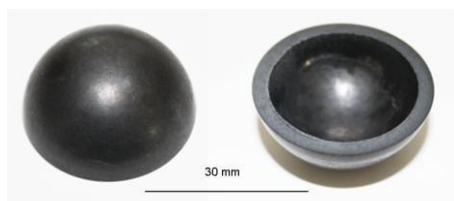


図10 5%肉厚MWNT(2600°C)複合材料の人工股関節カップ

ので図10に示す。このカップは放電プラズマ焼結法で作製しており、ニアネットシェイプで加工の必要がなくそのまま使用できる形状である。しかし、実際の精密な寸法が分からないので、類似の形状として図10の大きさのカップを作成している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

1. 白須圭一, 山本剛, 大森守, 相沢養市, 橋田俊之, 「カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の強度特性に及ぼすカーボンナノチューブ表面修飾の影響と破壊過程に関する研究」, 日本機械学会論文集A編, 査読有り, 77 (2011) 774-778.
2. 白須圭一, 山本剛, 大森守, 高木敏行, 橋田俊之, 「カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の作製と破壊機構の解明に関する研究」, 日本機械学会論文集A編, 査読有り, 77 (2011) 1041-1045.
3. 山本剛, 大森守, 相沢養市, 橋田俊之, 高木敏行, 「ナノ界面制御によるカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の作製とその機械的特性評価: 機械的特性に及ぼす焼結助剤の影響評価」, 日本機械学会論文集A編, 査読あり, 76 (2010) 416-418.
4. G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura and T. Takagi, "Effects of Sintering Additive on Mechanical Properties of Alumina Matrix Composites Reinforced with Carbon Nanotubes", *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 査読あり, 4 (2010) 460-69.

5. G. Yamamoto, T. Hashida, M. Omori and H. Kimura, "Preparation and Microstructure of Carbon Nanotube-Toughened Alumina Composites", *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 査読有り, 3 (2009) 85-95.
6. G. Yamamoto, T. Hashida, M. Omori and H. Kimura, "Reinforcement of Alumina with Surface Modified Carbon Nanotubes", *Materials Science Forum*, 査読有り, 631-632 (2009) 231-238.
7. M. Omori, T. Watanabe, M. Tanaka, A. Okubo, H. Kimura and T. Hashida, "Nanocomposite Prepared from Carbon Nanotubes and Hydroxyapatite Precursors", *Nano Biomedicine*, 査読有り, 1 (2009) 137-42.

[学会発表] (計13件)

1. G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, M. Omori, N. Suzuki and T. Hashida, "Fabrication of Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites and Their Applications", *The 1st Tohoku Univ. - Chosun Univ. - Chonbuk National Univ. - Mini Workshop, International Workshop on Energy and Reliability 2012*, February 23-25 (2012), Korea.
2. K. Shirasu, G. Yamamoto, Y. Nozaka, M. Omori, T. Takagi, and T. Hashida, "Investigation of Fracture Mechanism in Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composites and Its Relation with Nanostructure", *Eighth International Conference on Flow Dynamics*, November 9-11 (2011), Sendai, Japan.
3. M. Omori, G. Yamamoto and T. Hashida, "Carbon Nanotube-Alumina Composite in Total Joint Replacement", *The 3rd International Symposium on Surface and Interface of Biomaterials in conjunction with The 5th Annual Meeting of the Biomedical Society*, July 12-15 (2011), Sapporo, Japan.
4. K. Shirasu, G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa and T. Hashida, "Effects of Acid Treatment of Carbon Nanotube on the Mechanical Properties and Fracture Process of Carbon Nanotube/Alumina Composites", *NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes*, July 11 - 16 (2011), University of Cambridge, Cambridge.
5. 白須圭一, 山本剛, 大森守, 高木敏行, 橋田俊之, 「カーボンナノチューブ/ア

- ルミナ複合材料の作製と破壊機構の解明に関する研究”，日本機械学会 *M&P2010 第18回機械材料・材料加工技術講演会*，2010年11月27-28日，東京。
6. 白須圭一，山本剛，大森守，相沢養市，橋田俊之，“カーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の強度特性に及ぼすカーボンナノチューブ表面修飾の影響と破壊過程に関する研究”，*日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス*，2010年10月9-11日，新潟。
  7. G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, and T. Takagi, “Friction and wear properties of carbon nanotube-alumina composites in dry and humid environments”, *21th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides*, Poster No. P2.73, September 5-9 (2010), Budapest, Hungary
  8. M. Omori, G. Yamamoto, T. Hashida, “Development of carbon nanotube alumina composite and their application to industrial production”, *12th International Ceramics Congress (CIMTEC 2010)*, June 6-11 (2010), Tuscany, Italy.
  9. 大森守，山本剛，橋田俊之，大久保昭，木村久道，“高機能カーボンナノチューブ複合材料の開発”，第7回PM研究促進展賞受賞講演，2010年3月18日，東京
  10. 白須圭一，山本剛，大森守，橋田俊之，“表面修飾によるカーボンナノチューブ/アルミナ複合材料の機械的特性向上に関する研究”，*日本機械学会東北学生会 第40回学生員卒業研究発表講演会*，2010年3月5日，秋田。
  11. 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複合材料を使った人工股関節部品の開発”，*ナノ・バイオメディカル学会 第2回大会*，2010年2月22日，名古屋。
  12. T. Hashida, G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa and H. Kimura, “Development of Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites and Their Applications”, *The 4th International Symposium on Advanced Mechatronics Engineering*, 2010年1月7-9日，Changwon, Korea
  13. G. Yamamoto, N. Hu, T. Ono, M. Omori, Y. Aizawa, H. Kimura, T. Takagi and T. Hashida, “Design and Processing of Ceramic Matrix Composites Reinforced with Carbon Nanotube”, *International Conference on Computational Design in Engineering (CODE2009)*, 2009年11月

3-6日，Seoul, Korea.

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：ナノ複合材料およびナノ複合材料の製造方法

発明者：大森守、橋田俊之

権利者：東北大学

種類：特許

番号：特願 2011-256190

出願年月日：2011年11月24日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大森 守 (OMORI MAMORU)

東北大学・大学院工学研究科・技術補佐員

研究者番号：30005954

(2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号：