

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760648

研究課題名(和文)官能基を考慮したナノカーボン強化複合材料の機械特性の多次元的相关性の解明

研究課題名(英文)Multi-dimension analysis of mechanical properties of nanocarbon-reinforced composites considering surface functional groups

研究代表者

中村 和正 (Nakamura, Kazumasa)

福島大学・共生システム理工学類・准教授

研究者番号：90433870

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノファイバー強化複合材料は、ファイバーを添加するによりファイバー未添加のマトリックス材料よりも比摩耗量が小さくなること、並びに、ファイバー添加量に対する比摩耗量の依存性を明らかにした。このとき、比摩耗量の変化は、動摩擦係数の変化と相関関係があった。また、ファイバーへ酸化性溶液による表面処理を施すことにより、カーボンナノファイバー強化炭素複合材料の比摩耗量がさらに小さくなることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Composites reinforced carbon nanofiber had smaller relative wear volumes than glass-like carbon as matrix. The change of the volumes, with depending on content of the fiber, was concerned with that of the frictional coefficients in the composites. Furthermore, the composites prepared by oxidative-treated fiber had smaller the volumes.

研究分野：複合材料・物性

科研費の分科・細目：複合効果

キーワード：複合材料・物性 表面・界面物性 解析・評価 機械材料・材料力学 材料加工・処理

### 1. 研究開始当初の背景

将来、産業基盤となる材料であるカーボンナノチューブやカーボンナノファイバー(以下、CNF とする)を強化材として用いた複合材料は、有用な材料である。この CNF 強化複合材料を作製する上で、CNF の分散性・添加量・界面接着性が問題となっている。これらの問題を解決せずに材料評価を行っている例が多々見られる。また、材料評価に関しても、ナノからマクロまで個別に行われており、その相関性は解明されていない。更に、官能基まで考慮した材料設計は行われていないのが現状である。これらの材料評価、特に摩擦摩耗特性について、ナノからマクロまでの特性そして CNF の添加量や CNF のナノスケールでの化学状態がマクロスケールの特性へ与える影響を検討することが必要である。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究にて使用する強化繊維であるカーボンナノファイバー(以下、CNF とする)に関して、各酸化性溶液による表面処理に対して、ナノスケールで表面に形成される官能基および表面組織の変化を調査する。

(2) マクロスケールの摩擦摩耗特性を、CNF 強化炭素複合材料に対し、調査する。CNF の添加量と CNF の表面処理が摩擦摩耗特性に与える影響について精査する。

(3) CNF 強化炭素複合材料のマトリックス上および CNF とマトリックスとの界面に対し、ナノからマイクロスケールの摩擦特性を調査し、CNF 添加量による影響を精査する。

### 3. 研究の方法

(1) 本研究にて使用する強化繊維のカーボンナノファイバー(以下、CNF とする)である気相成長炭素繊維を、4 種類の酸化性溶液(濃硝酸・過酸化水素水・濃硫酸・希硫酸)に 70°C で 1~7 日間浸漬した。浸漬させた CNF を洗浄・ろ過・乾燥させ、表面処理 CNF を準備した。その表面処理 CNF に対し、X 線光電子分光分析により、表面に結合した官能基の種類とそれらの相対量を調査した。また、表面処理前後の CNF に対し、走査型電子顕微鏡により、表面処理による表面組織の変化を観察した。

(2) CNF である気相成長炭素繊維をフラン樹脂初期重合体に対し、超音波で混合し、乾燥・硬化させることにより CNF 強化プラスチックを作製した。そのプラスチックを 1000°C で熱処理することにより CNF 強化炭素複合材料を作製した。この複合材料の作製の際、CNF の添加量をマトリックスに対し、0.1~5.0 wt.% と変化させた。CNF を 1.0 wt.% 添加複合材料に対しては、CNF を濃硝酸・過酸化水素水・濃硫酸のいずれかで表面処理し作製した表面処理 CNF 強化炭素複合材料も準備

した。それらの複合材料に対し、ピンオンドラム式摩擦摩耗試験機により、初期動摩擦係数と比摩耗量を算出し、CNF の添加量や表面処理が摩擦摩耗特性に与える影響を調査した。その上で、走査型電子顕微鏡により、摺動後の表面を観察することで、摩擦摩耗特性の変化に対する考察を行った。

(3) CNF 強化炭素複合材料に対し、表面を研磨し、平坦面を出し、マトリックス上および CNF とマトリックスとの界面のナノからマイクロスケールの摩擦特性を摩擦力顕微鏡により算出した。CNF の添加量を 0.1~5.0 wt.% と変化させた複合材料に対し、測定を行うことで、ナノからマイクロスケールの摩擦特性が CNF の添加量に対する影響を調べ、マクロの摩擦摩耗特性と比較検討した。

### 4. 研究成果

(1) カーボンナノファイバー(以下、CNF とする)である気相成長炭素繊維を 4 種類の酸化性溶液(濃硝酸・過酸化水素水・濃硫酸・希硫酸)に 70°C で 1~7 日間浸漬し、洗浄・乾燥後、X 線光電子分光測定を行い、そのスペクトルから官能基の種類とそれらの相対量を調べ、走査型電子顕微鏡より表面組織の変化を観察したところ、4 種類の酸化性溶液による表面処理でそれぞれ異なる傾向が見られた。

濃硝酸で処理した CNF は、含酸素官能基の結合は観察されなかった。含酸素官能基に着目すると、その相対量(O/C 比)は 1 日間後に増加し、3 日後までにその増加分が減少し、4 日後には再び増加し、5 日後に減少し、6 日後に再び増加し、7 日後に減少と、緩やかな増減を繰り返した。その際、主要な官能基は C-O 基であるが、増減に寄与するのは C(=O)O 基であることが分かった。官能基の相対量の増減に伴い、表面は徐々に剥がれたような組織が見られた。これは、CNF 表面の炭素が硝酸で酸化されることにより、C-O 基から C(=O)O 基となり、CO<sub>2</sub> として脱離することが考えられる。

過酸化水素水で処理した CNF に対して、含酸素官能基の相対量は 1 から 7 日後まで変化が見られなかった。しかし、表面は処理の日数を追うごとに筋状に荒い組織が見られた。つまり、過酸化水素水処理により、酸化されないのでは無く、酸素の吸脱着速度が速いので、酸素が吸着後、即座に炭素を奪い脱離するため、見かけ上、含酸素官能基の相対量の増減が見られなかったと考えられる。

濃硫酸で処理した CNF は、含硫黄官能基の結合が見られた。このとき、含硫黄官能基を含む含酸素官能基の相対量(O/C 比)は、3 日後に増加し、5 日後までに減少し、7 日後までに再び増加した。このとき、主要な官能基は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 基であり、他に MeSO<sub>2</sub> 基なども見られた。その際、含酸素官能基の相対量も含硫黄官能基の相対量の増減とともに増減するが、

含硫黄官能基の相対量の増減量と比較すると含酸素官能基の相対量の増減量は非常に小さかった。表面組織は、処理日を追うごとに、円弧状であった CNF が徐々に平坦化していった。これは、含硫黄官能基が密になることによる反発作用や含硫黄官能基が大量に吸着することにより、円弧状表面に応力がかかり、表面が歪んでいくことが考えられる。

希硫酸で処理した CNF も、含硫黄官能基の結合が見られた。そしてその種類は、濃硫酸で処理した CNF と同様な傾向が見られた。しかしながら、結合する含硫黄官能基の相対量は、濃硫酸の相対量と比較して小さくなった。一方、表面は日を追うごとに面で荒い組織が見られた。これは、希硫酸が濃硫酸よりも、強酸であるため、硫酸による含硫黄官能基の結合による影響とともに、酸化による表面の炭素が奪われる現象が同時に起こったと考えられる。

濃硫酸や希硫酸で7日間処理した CNF を加熱処理したところ、室温から 180°C までと 180°C から 400°C までに段階的な重量減少が見られ、その後、重量は一定となった。それらの温度で加熱処理した CNF の官能基を分析したところ、180°C までに  $\text{SO}_4^{2-}$  基が脱離し、400°C までに  $\text{MeSO}_2$  基が脱離した。400°C で処理した表面処理 CNF の官能基の種類やそれらの相対量は、未処理の CNF と比較し同程度となった。つまり、CNF 上の結合の安定性は  $\text{MeSO}_2$  基が  $\text{SO}_4^{2-}$  基よりも高いと考えられ、 $\text{SO}_4^{2-}$  基の吸脱着が容易に起こりやすいため、 $\text{SO}_4^{2-}$  基が主要な官能基となったと考えられる。

硝酸・過酸化水素水・濃硫酸に対する CNF の変化の傾向は、マトリックスであるガラス状炭素のそれぞれの酸に対する変化の傾向と類似していた。

(2) CNF 添加量を 0.1 から 5.0 wt.% と変化させ作製した CNF 強化炭素複合材料の摩擦摩耗特性を測定したところ、未添加の複合材料と比較して CNF を添加した複合材料は比摩耗量が小さくなった。つまり、CNF 添加の効果が認められた。0.1 wt.% 添加した複合材料が比摩耗量が最も小さくなり、添加量の増加とともに比摩耗量は増加した。その比摩耗量の変化と相関するように、動摩擦係数も変化した。低 CNF 添加量の複合材料で動摩擦係数が小さくなったのは、複合材料が摺動され、初期の段階で少量の CNF が抜け、それが相手材と複合材料の間に入り込むことで潤滑効果があったためであると考えられる。その上で、その抜けた CNF が複合材料の保護をすることで比摩耗量が低くなったと考えられる。高 CNF 添加量の複合材料では、複合材料が摺動される際に、CNF が常に大量に露出したため、動摩擦係数が高くなると考えられる。また、CNF が複合材料表面に大量に存在することで、CNF 同士の距離が近くなり、より応力がかかることで引き抜けた際、周りへの亀裂

進展が容易に起こる可能性が示唆され、そのために比摩耗量が大きくなったと考えられる。

CNF を表面処理し、作製した表面処理 CNF 強化炭素複合材料の摩擦摩耗特性を測定したところ、未処理の CNF で作製した複合材料と比較して、比摩耗量は小さくなった。一方で、それらの動摩擦係数は表面処理ごとに異なり、比摩耗量との相関性が見られなかった。これは、それぞれの摩擦摩耗メカニズムが異なるためであると考えられる。CNF を硝酸処理し作製した複合材料は、比摩耗量と動摩擦係数が、未処理のそれらと比較して単調に減少した。これは、官能基導入による CNF とマトリックスの接合性向上の効果が現れたためであると考えられる。CNF を過酸化水素水処理し作製した複合材料は、比摩耗量が減少するのに対し、動摩擦係数が大きくなった。これは、過酸化水素水処理後の CNF の表面が粗くなることで、アンカー効果となり、マトリックスから抜けにくくなったため、動摩擦係数は高くなるとともに、界面接合性が向上したため、比摩耗量は小さくなったことが考えられる。CNF を濃硫酸処理し作製した複合材料は、比摩耗量が減少すると同時に動摩擦係数が著しく減少した。これは、複合材料の炭素化の際に含硫黄官能基が抜け、微小な空間が生まれることで、界面接合性が弱くなり、CNF が引き抜けるとから、それが潤滑材となり、動摩擦係数が小さくなったと考えられ、その引き抜けた CNF が複合材料を保護したため、比摩耗量が小さくなったと考えられる。これは、摺動後の電子顕微鏡像からも、同様の考察が推測できる。

(3) CNF の添加量を 0.1 から 5.0 wt.% と変化させ作製した CNF 強化炭素複合材料に対し、摩擦力顕微鏡によりマトリックス上および CNF とマトリックスの界面の摩擦係数を測定したところ、どちらの測定点においても 0.1 wt.% 添加した複合材料が最も小さくなり、CNF の添加量の増加とともに増加した。そしてそれは、マクロスケールの摩擦係数の傾向と相関するものであった。一方、ナノスケールの摩擦係数の変化と表面粗さの変化は、相関性がほとんど見られなかった。また、マトリックス上および CNF とマトリックスとの界面の摩擦係数を比較すると、界面のそれらの方がわずかに小さくなる傾向となったが、大きな差は見られなかった。

(4) まとめ：酸化性溶液により、表面処理をした CNF は、酸化性溶液の種類により、表面に結合する官能基の種類やそれら相対量が変化し、各処理に伴い表面組織も変化した。CNF 添加量を考慮したマクロ摩擦摩耗特性を調査したところ、CNF 強化複合材料の比摩耗量は、CNF 添加により、未添加のそれよりも小さくなるのが分かり、CNF の添加量が低い複合材料ほどより効果的であった。その

際、動摩擦係数の変化は、比摩耗量の変化と相関性が見られた。官能基を考慮し表面処理した CNF で作製した複合材料は、未処理の CNF で作製した複合材料よりも比摩耗量が小さくなった。しかし、比摩耗量と動摩擦係数との相関性は見られなかった。これは、摩擦摩耗のメカニズムが異なることが考えられる。ナノスケールの摩擦係数の変化は、マクロの動摩擦係数の変化と対応していた。

中村 和正 (NAKAMURA, Kazumasa)  
福島大学・共生システム理工学類・准教授  
研究者番号：90433870

## 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1件)

K. Nakamura, H. Morooka, Y. Tanabe, E. Yasuda, T. Akatsu and H. Shindo, "Surface oxidation and/or corrosion behaviour of glass-like carbon in sulfuric and nitric acids, and in aqueous hydrogen peroxide.", Corrosion Science, vol. 査読有 53, 2011, pp.4010-4013.  
DOI: 101016/j.corsci.2011.08.004.

〔学会発表〕(計6件)

佐藤優子、高瀬つぎ子、中村和正、硫酸による CNF の湿式酸化挙動、日本セラミックス協会 2014 年年会、横浜、2014 年 3 月 17 日。

佐藤優子、高瀬つぎ子、中村和正、酸化性溶液処理による CNF の表面状態の変化、第 40 回炭素材料学会年会、京都、2013 年 12 月 3 日。

石井詩歩、小沢喜仁、高瀬つぎ子、中村和正、CNF 強化炭素複合材料の CNF 添加量と摩擦摩耗特性の関係、第 40 回炭素材料学会年会、京都、2013 年 12 月 3 日。

奥山杏子、田代敬之、高瀬つぎ子、赤津隆、中村和正、磁性流体を用いた鉄粒子添加ガラス状炭素の作製および微粒子の分散性と磁気特性、第 39 回炭素材料学会年会、長野、2012 年 11 月 28 日。

佐藤優子、高瀬つぎ子、赤津隆、中村和正、硝酸・硫酸・過酸化水素水で処理した VGCF およびガラス状炭素の表面官能基の解析、第 39 回炭素材料学会年会、長野、2012 年 11 月 28 日。

中村和正、田邊靖博、赤津隆、安田榮一、ガラス状炭素の高温処理による硝酸および硫酸に対する耐酸化性の向上、平成 23 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 第 31 回基礎科学部会東北北海道支部地区懇話会、福島、2011 年 10 月 27 日。

〔その他〕

ホームページ等

<http://sites.google.com/site/fukushimanakamurala/b/home>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者