

信州大学審査学位論文

# カーボンナノチューブ複合 アルミナセラミックスの微構造と 機械的性質

2014 年 3 月

植田直樹



# 目次

第1章 緒論 .....	7
1.1 研究の背景 .....	9
1.2 アルミナセラミックスの緻密化，微構造および機械的性質 .....	9
1.2.1 アルミナセラミックスの緻密化および微構造 .....	9
1.2.2 アルミナセラミックスの機械的性質 .....	10
1.3 カーボンナノチューブ .....	10
1.3.1 カーボンナノチューブの種類と特性 .....	10
1.3.2 カーボンナノチューブの表面改質 .....	11
1.4 カーボンナノチューブ複合アルミナセラミックス .....	12
1.4.1 カーボンナノチューブ/アルミナ複合体の作製方法 .....	12
1.4.2 CNTs の複合化における課題 .....	12
1.4.3 表面改質(酸処理)した CNTs の複合化 .....	13
1.4.4 CNTs のネットワーク構造形成の効果 .....	13
1.4.5 CNTs/アルミナ複合体の機械的性質の向上に与える因子 .....	13
1.4.6 複合体の微構造に与える CNTs の影響 .....	14
1.5 研究の目的 .....	15
1.6 研究の概要 .....	15
参考文献 .....	16
第2章 高分散処理したカーボンナノファイバー/アルミナ複合体の作製と機械的性質 .....	27
2.1 緒言 .....	29
2.2 実験方法 .....	30
2.2.1 CNFs の高分散処理 .....	30
2.2.2 複合体の作製 .....	30
2.2.3 複合体の評価 .....	31
2.3 結果と考察 .....	32
2.3.1 CNFs の高分散処理 .....	32
2.3.2 複合体の焼結挙動 .....	33
2.3.3 複合体の機械的性質 .....	38
2.3.3.1 曲げ強度 .....	38

2.3.3.2 破壊靱性.....	40
2.3.3.3 CNFsによる高靱化メカニズム.....	42
2.4 まとめ.....	44
参考文献.....	45

### 第3章 酸処理したカーボンナノファイバー/アルミナ複合体の微構造と破壊靱性.....49

3.1 緒言.....	51
3.2 実験方法.....	51
3.2.1 CNFsの酸処理.....	51
3.2.2 複合体の作製.....	52
3.2.3 複合体の評価.....	52
3.3 結果と考察.....	53
3.3.1 CNFsの酸処理.....	53
3.3.2 複合体の緻密化挙動.....	54
3.3.3 複合体の微構造.....	55
3.3.4 CNFs分布状態の定量評価.....	59
3.3.5 複合体の微構造変化.....	60
3.3.6 電気伝導度測定による微構造変化の解析.....	62
3.3.7 CNFsの親水化程度が複合体の微構造変化に影響した原因.....	65
3.3.8 複合体の破壊靱性.....	67
3.4 まとめ.....	70
参考文献.....	71

### 第4章 カーボンナノファイバー添加量が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響.....75

4.1 緒言.....	77
4.2 実験方法.....	77
4.2.1 複合体の作製.....	77
4.2.2 複合体の評価.....	78
4.3 結果と考察.....	78
4.3.1 複合体の緻密化挙動.....	78
4.3.2 複合体の微構造.....	79
4.3.3 複合体の破壊靱性.....	84

4.4 まとめ .....	86
参考文献 .....	88

## 第5章 カーボンナノチューブの繊維径が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響.....89

5.1 緒言 .....	91
5.2 実験方法 .....	92
5.2.1 CNTs 分散液の調製 .....	92
5.2.2 複合体の作製 .....	93
5.2.3 複合体の評価 .....	93
5.3 結果と考察 .....	95
5.3.1 CNTs の酸処理 .....	95
5.3.2 複合体の緻密化 .....	95
5.3.3 CNTs 繊維径が複合体の微構造に与える影響 .....	97
5.3.4 CNTs 繊維径が複合体の破壊靱性に与える影響 .....	103
5.4 まとめ .....	107
参考文献 .....	108

## 第6章 カーボンナノチューブの熱処理が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響.....111

6.1 緒言 .....	113
6.2 実験方法 .....	113
6.2.1 CNTs の熱処理 .....	113
6.2.2 複合体の作製 .....	114
6.2.3 複合体の評価 .....	115
6.3 結果と考察 .....	115
6.3.1 CNTs の熱処理 .....	115
6.3.2 複合体の緻密化と微構造 .....	115
6.3.3 複合体の破壊靱性 .....	117
6.4 まとめ .....	119
参考文献 .....	120

第7章 アルミナセラミックスの機械的性質改善の方向性と展望 .....	121
7.1 はじめに .....	123
7.2 アルミナセラミックスの機械的性質改善の方向性 .....	123
7.2.1 破壊靱性の文献値との比較 .....	123
7.2.2 破壊靱性改善の方向性と展望 .....	124
7.2.3 曲げ強度改善の方向性と展望 .....	127
7.3 まとめ .....	129
参考文献 .....	130
第8章 総括 .....	133
8.1 各章のまとめ .....	135
8.2 おわりに .....	137
研究業績 .....	139
謝辞 .....	143

# 第1章

## 緒論





# 第1章 緒論

## 1.1 研究の背景

アルミナセラミックス ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は、高い耐摩耗性、耐熱性、化学的安定性、生体親和性、硬度、強度および絶縁性を有する材料であり、構造材料、医療材料、絶縁材料および光学材料などとして幅広く応用されている<sup>1-4)</sup>。医療材料としての応用では、アルミナセラミックスは、人工関節や人工骨に用いられる。しかし、そのような利用分野において、アルミナセラミックスの脆性は大きな課題である。例えば、アルミナセラミックスが摺動部に用いられている人工股関節では、その摺動部が割れるように破壊し使用できなくなることがある。このような背景から、アルミナセラミックスの破壊靱性および曲げ強度の改善、すなわち“割れにくいアルミナセラミックス”が必要とされている。

カーボンナノチューブ (CNTs) は、優れた機械的性質および大きなアスペクト比を持つ材料である<sup>5-17)</sup>。そのため、セラミックスに CNTs を複合化することで、セラミックスの破壊靱性および曲げ強度の向上が期待できる。

これまでに、CNTs 複合アルミナセラミックスの作製と特性について、数多くの研究が行われてきた<sup>13,18-81)</sup>。一般に、セラミックスの特性は、微構造の影響を受けることが知られている<sup>82,83)</sup>。そのため、CNTs の複合化がアルミナセラミックスの微構造に与える影響、さらには、微構造と機械的性質の関係を明らかにすることは、複合体の機械的性質の改善の方向性を見出すために重要といえる。しかし、CNTs 複合アルミナセラミックスに関する報告の中で、そのような議論はされてこなかった。

## 1.2 アルミナセラミックスの緻密化、微構造および機械的性質

### 1.2.1 アルミナセラミックスの緻密化および微構造

セラミックスの特性は、微構造と密接に関連している<sup>82,83)</sup>。機械的強度の高いアルミナセラミックスを得るには、微細で、均一、そして緻密な微構造を有することが望ましい<sup>82)</sup>。通常、アルミナセラミックスは 1700–1800°C の温度で焼成して作製されるが<sup>83)</sup>、そのような高い温度で焼成すると、アルミナ粒子は c 軸方向に著しく粒成長するため、焼結体の微構造は粗大で不均一となる。したがって、微細で均一な微構造を有するアルミナセラミックスを作製するには、より低い温度でアルミナを緻密化させる必要がある。すなわち、高純度で焼結性が良く、微細なアルミナ粉体<sup>84-88)</sup>を原料に用いる必要がある。1976 年の Kato らの研究によって、アンモニウム・アルミニウム・カーボネイト・ハイドロオキシサイド (AACH) を用いた高純度アルミナ粉体の合成方法 (AACH 法) が確立された<sup>86)</sup>。AACH 法で作製された高純度アルミナ粉体 (TM-DAR, 粒径 0.1  $\mu\text{m}$ , 純度 99.99%, 大明化学) は、1300°C の焼成で相対密度 99% 以上の緻密化が可能である<sup>28)</sup>。

一方、アルミナに添加剤を加えることで、より低温での焼結でアルミナを緻密化させる

方法もある。代表的な添加剤として  $\text{MgO}$  が知られており、アルミナの緻密化挙動や微構造に与える影響が従来から多く研究されてきた<sup>89-96)</sup>。また、その他の添加剤( $\text{CaO}$ <sup>89,97-99)</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>100-102)</sup>および希土類酸化物など<sup>89,90,95,103)</sup>の効果も研究されている。

## 1.2.2 アルミナセラミックスの機械的性質

アルミナセラミックスの破壊靱性 (一般に約  $3\text{--}4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ) は、金属の破壊靱性 ( $15\text{--}150 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ) と比較して極めて小さい<sup>1,104)</sup>。すなわち、大きな負荷、振動および衝撃がかかる医療材料にアルミナセラミックスを用いるには、その破壊靱性の低さは致命的である。

焼結体の破壊靱性 ( $K_{\text{IC}}$ ) と破壊エネルギー ( $\gamma$ ) の間には、Eq. 1-1<sup>83)</sup>の関係がある。

$$K_{\text{IC}} = (2 \gamma E)^{0.5} \quad (\text{Eq. 1-1}^{83)})$$

なお、Eq. 1-1 において  $E$  はヤング率である。Rice ら<sup>105,106)</sup>は、アルミナセラミックスの破壊エネルギーは、粒径が大きいほど増大し、粒径が約  $100 \mu\text{m}$  で最大となり、それ以上に粒径が大きくなると低下したと報告した。そのため、アルミナセラミックスの破壊靱性は、平均アルミナ粒径が  $10\text{--}100 \mu\text{m}$  の範囲においては、粒径が大きいほど高くなるといえる<sup>104-113)</sup>。一方、Becher<sup>104)</sup>は、アルミナのように粒成長に異方性をもつ場合、粗大な粒子によるブリッジング効果 (grain size/grain bridging effect) が発現すると報告した。これらの研究の結果によると、 $100 \mu\text{m}$  程度の粗大な粒径のアルミナ焼結体が最も破壊靱性が高くなることを示している。

しかし、一般に、セラミックスの曲げ強度および硬度は粒径が微細であるほど向上する<sup>82,83,114,115)</sup>。Griffith の理論によると、引張応力に対する強度は粒径が微細なほど増大する<sup>83)</sup>。これは、粒径が微細な焼結体ほど、材料中の亀裂状の欠陥寸法が小さくなるためである。例えば、粗大な粒径を有する工業用アルミナ焼結体の曲げ強度は  $380\text{--}440 \text{ MPa}$ <sup>82)</sup>であるのに対し、微細な粒径 (平均粒径  $1.2 \mu\text{m}$ ) を有する高純度アルミナ焼結体の曲げ強度は  $1000 \text{ MPa}$  を超える<sup>28)</sup>。これらのことから、Rice らの報告<sup>105,106)</sup>で示されたような粒径  $100 \mu\text{m}$  のアルミナ焼結体では、破壊靱性は高くなっても曲げ強度は極めて低いと考えられる。

前述の AACH 法で作製した高純度アルミナ粉体を用いれば、微細な微構造を有する緻密なアルミナセラミックスが低温で得られ、 $1000 \text{ MPa}$  以上の高い曲げ強度を示すことが確認されているが<sup>28)</sup>、その破壊靱性 ( $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ <sup>28)</sup>) は、工業用アルミナセラミックスの破壊靱性<sup>82,83)</sup>と同程度でしかない。そのため、アルミナセラミックスの曲げ強度および破壊靱性の両方を改善するには、強化材の複合化が有効であると考えられる。

## 1.3 カーボンナノチューブ

### 1.3.1 カーボンナノチューブの種類と特性

カーボンナノチューブ (CNTs) は、1976 年に Oberlin ら<sup>116)</sup>によって初めて報告され、その後、1991 年の Iijima<sup>117)</sup>の報告によって世界的に大きな注目を集める材料となった。現

在、CNTs はリチウムイオン電池の負極材やプラスチックの強化繊維などに応用されている<sup>1)</sup>。CNTs は、グラフェンシートを丸めた層状構造を有しており、グラフェンシートを一層丸めた単層 CNTs (single-walled CNTs, SWCNTs)<sup>118-123)</sup>、二層を丸めた Double-walled CNTs (DWCNTs)<sup>124)</sup>および三層以上を丸めた多層 CNTs (Multi-walled CNTs, MWCNTs)<sup>6,125-129)</sup>がある。また、カップを積み重ねたような構造を持つカップスタック型 CNTs (Cup-stacked CNTs, CSCNTs) も知られている<sup>6)</sup>。

Table 1-1 Major properties of CNTs.

Aspect ratio	1000-10000 <sup>13)</sup>
Young's modulus	1 TPa <sup>14,17)</sup>
Tensile strength	60 GPa <sup>9)</sup>
Electrical conductivity	$10^5$ - $10^6$ S/m <sup>121,139)</sup>
Thermal conductivity	3000 W/mK <sup>140,141)</sup>

CNTs の主な特性を Table 1-1 に示す。CNTs は、電気伝導性や熱伝導性<sup>130,131)</sup>、高温安定性<sup>81)</sup>および機械的性質<sup>5-17)</sup>に優れ、化学的に不活性な材料<sup>131)</sup>である。一方、CNTs の機械的特性は、CNTs の graphene シートの結晶性に依存し、CNTs の結晶性が低い(欠陥が多い)と低下する<sup>15)</sup>。結晶性の高い CNTs では、CNTs の規則正しいグラフェンシートの層が明確にみられるが、結晶性の低い CNTs では、CNTs のグラフェンシートの層が不明確である。Salvetat ら<sup>15)</sup>は、そのような結晶性の低い CNTs の構造を“coffee-cup 形状<sup>15)</sup>”と呼んでいる。また、Salvetat ら<sup>15)</sup>は、結晶性の高い CNTs の弾性率は 810GPa であったのに対し、結晶性の低い CNTs の弾性率は弾性率は 10-50 GPa であったと報告した。

CNTs の結晶性の評価方法として、ラマン分光法による解析がある<sup>132-138)</sup>。多層 CNTs のラマンスペクトルにおいて 1582 cm<sup>-1</sup> 付近には E<sub>2g2</sub> 振動モード<sup>132)</sup>に由来したピークがあり、これは G-band と呼ばれている。G-band の G は“graphitic”を表わしており、sp<sup>2</sup> カーボンの秩序性に起因している。そのため、sp<sup>2</sup> カーボンの配列が乱れて不規則 (disorder) になるほど、G-band はブロード化し、そのピーク位置は低波数側へシフトする<sup>138)</sup>。一方、1360 cm<sup>-1</sup> 付近には、D-band のピークがある。D-band の D は“disordered”を表わしており、CNTs 表面の欠陥 (defect) に起因する<sup>138)</sup>。CNTs の欠陥が多いほど、G-band に対する D-band のピーク強度が大きくなる。このため、多層 CNTs の欠陥量の評価には、D-band と G-band の強度比 (D/G) が用いられる。

### 1.3.2 カーボンナノチューブの表面改質

結晶性の高い CNTs を水に分散させようとする、CNTs は水面に浮いてしまい沈めることができない。すなわち、結晶性の高い(欠陥の少ない graphitic 構造を有する) CNTs は疎水性を示す。そのため、水やアルコール中での CNTs の分散性を向上させるために、

種々の酸化剤（ $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  および  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液）を用いて、疎水性の CNTs を親水性に表面改質（酸処理）する研究が行われてきた<sup>19,20,22,30,31,37,41,52,53,61,62,142-151</sup>。そのような酸処理を行うと、CNTs 表面に -OH, -C=O および -COOH といった親水性官能基が導入されるため、CNTs が親水化する。Aviles ら<sup>142</sup>は、種々の酸化剤を用いて酸処理した CNTs をエタノールに分散させた際の挙動を報告した。それによると、未処理の CNTs は直ちに沈殿したのに対し、硝酸、硫酸と硝酸の混酸、あるいは硝酸と過酸化水素の混合溶液で処理した CNTs は数週間分散し続けた<sup>142</sup>。このように、CNTs を酸処理して親水化させると、極性溶媒中での分散性が向上する。

## 1.4 カーボンナノチューブ複合アルミナセラミックス

### 1.4.1 カーボンナノチューブ/アルミナ複合体の作製方法

これまで、CNTs/アルミナ複合体の作製に関して数多くの研究が行われてきた<sup>13,18-81</sup>。CNTs の均一分散を得る手法には、化学的手法および機械的手法がある。化学的手法としては、酸処理<sup>19,20,22,30,31,37,41,52,53,61,62,142-151</sup>や分散剤の吸着<sup>26</sup>がある。また、機械的な処理としては、高エネルギーボールミル（HEBM）<sup>20</sup>、超音波の照射<sup>41</sup>および高分散処理<sup>28</sup>がある。そのように分散処理した CNTs を、アルミナ粉体<sup>28,27,36</sup>またはアルミナ前駆体<sup>59</sup>と混合し、プラズマ活性化焼成(plasma activated sintering, PAS)<sup>28</sup>、放電プラズマ焼結(spark plasma sintering, SPS)<sup>36,59</sup>、ホットプレス(hot pressing, HP)<sup>19,79</sup>、および真空焼成後に熱間等方プレス(hot isostatic pressing, HIP)<sup>28,37</sup>によって複合体を作製する方法が報告されてきた。一方、微細な金属触媒を添加したアルミナ粉体中で CNTs を in-situ 合成し、それを焼結することで複合体を作製する方法も報告されている<sup>56</sup>。

### 1.4.2 CNTs の複合化における課題

CNTs をアルミナに複合化することで、プルアウト、ブリッジングおよびクラックの偏向が発現すれば、アルミナセラミックスの高靱化および高強度化が期待できる。しかし、これまで報告された CNTs/アルミナ複合体の機械的性質は、アルミナ焼結体と比較して同じか低下したという結果が多い<sup>13,21,24,26,29,64,70,73,78-81</sup>。例えば、Yamamoto ら<sup>21</sup>は、分散剤を溶解した蒸留水中に CNTs を分散させ、それをアルミナの前駆体である水酸化アルミニウムと混合し、SPS して CNTs/アルミナ複合体を作製した。しかし、この複合体中には CNTs の凝集体が存在した。そのため、複合体は緻密化せず、機械的性質はアルミナ焼結体よりも低下した。このように、複合体中に CNTs の凝集体が存在すると、複合体の機械的性質の向上は期待できない。したがって、CNTs の凝集を解すことは、複合体の機械的性質の向上のためには必要不可欠であるといえる。

一方、Sun ら<sup>26</sup>は、ポリエチレンイミン（PEI）を CNTs の分散剤として、ポリアクリル酸（PAA）を高純度アルミナ粉体の分散剤として用い、イオン交換水中で MWCNTs とアルミナ粉体を混合し、大気焼成によって 1.0 wt% CNTs/アルミナ複合体を作製した。しかし、

CNTs は複合体中に均一に分散したにも関わらず、複合体の破壊靱性はアルミナ焼結体よりも低下した。これは、CNTs とアルミナの界面適合性が乏しいためと考えられている<sup>29,57)</sup>。

#### 1.4.3 表面改質(酸処理)した CNTs の複合化

CNTs を酸処理することで、CNTs/アルミナ複合体の機械的性質が改善したという報告がある<sup>30,31,37,48,59)</sup>。例えば、Yamamoto ら<sup>59)</sup>は、加熱した混酸中（濃硫酸：濃硝酸＝3：1 v/v）で CNTs を酸処理し、それをアルミナに複合化した。その結果、CNTs 表面に形成した官能基の静電反発によって CNTs は複合体中に均一に分散した。さらに、CNTs 表面に形成したナノ欠陥（nano-defects）によるアンカー効果が発現したことで、複合体の曲げ強度および破壊靱性はアルミナ焼結体と比較して向上した。また、Estili ら<sup>30,31)</sup>は、CNTs の分散性に与える酸処理条件（温度・時間）の影響を検討した。その結果、383 K の混酸（濃硫酸：濃硝酸＝3：1 v/v）に CNTs を 20 min 浸すと、CNTs の分散性が向上したと報告した。さらに、その条件で酸処理した CNTs の表面にアルミナ粒子を静電吸着させ、その後、SPS により CNTs とアルミナが強く結合した複合体を作製した。その複合体の破壊靱性はアルミナ焼結体と比較して向上した。これは、複合体にクラックが伸展した際、摩擦力の大きいプルアウトやクラックの偏向が発現したためと考えられている<sup>30,31)</sup>。

複合体の破壊の際に、酸処理 CNTs が破断することがある<sup>59)</sup>。CNTs が破断すると、グラフェンシート層の最外層から中間層までが引き抜かれ、内側の層が露出する。その露出した内層の直径は CNT の繊維径よりも細い。これは、刀剣を鞘から引き抜くように CNTs が破壊した結果であり、そのような破壊は“sword-in-sheath fracture<sup>9)</sup>”と呼ばれている。

#### 1.4.4 CNTs のネットワーク構造形成の効果

CNTs がアルミナ粒子間でネットワーク構造を形成することで、CNTs/アルミナ複合体の機械的性質が向上したという報告がある<sup>56,75,76)</sup>。Zhang ら<sup>56)</sup>は、コバルトを触媒とした MWCNTs をアルミナ粉体中で *in situ* 合成し、それを SPS して複合体を作製した。その結果、アルミナ粒子の周りで CNTs が絡み合っでネットワーク構造を形成し、その CNTs のプルアウトによって複合体の破壊靱性が向上した。また、Zhan ら<sup>75,76)</sup>は、 $\alpha$ -アルミナと $\gamma$ -アルミナの混合粉体にロープ状の SWCNTs を混合し、微細なアルミナ粒径を持った複合体を作製した。その複合体では、アルミナ粒子間で SWCNTs がネットワーク構造を形成し、アルミナ焼結体の破壊靱性の 3 倍に相当する飛躍的な破壊靱性の向上が得られた。

#### 1.4.5 CNTs/アルミナ複合体の機械的性質の向上に与える因子

Table 1-2 に、これまで報告された主な CNTs/アルミナ複合体の機械的性質をまとめた。Table 1-2 より、Fan ら<sup>25)</sup>は、12 vol% の CNTs を複合化して  $5.55 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  の破壊靱性を得たのに対し、Yamamoto ら<sup>59)</sup>は、わずか 0.9 vol% の CNTs を複合化するだけで  $6.64 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  の破壊靱性を得たことがわかる。そのため、必ずしも CNTs 添加量が多いほど複合体の破

壊靱性が向上するとは限らないことがいえる。これまでの報告では、複合体の機械的性質の向上に与える因子として、CNTs の添加量<sup>57)</sup>、CNTs の粗大な凝集体の有無<sup>34)</sup>、および CNTs とアルミナ界面適合性<sup>30,31,34)</sup>が報告されてきた。しかし、その3つの因子のみでは、Table 1-2 の結果に対する傾向を説明することはできない。そのため、上記以外にも複合体の機械的性質の向上に与える因子、例えば複合体の微構造（アルミナ粒径や CNTs 分布状態）に関連した因子、があることが示唆される。

Table 1-2 Fracture toughness ( $K_{IC}$ ) and bending strength ( $\sigma_f$ ) of the CNTs/alumina composites.

Specimens	$K_{IC}$ [MPa $\cdot$ m <sup>0.5</sup> ]	$\sigma_f$ [MPa]	Authors
10 vol% SWCNTs/alumina	9.7		Jiang et al. <sup>23)</sup>
10 vol% SWCNTs/alumina	9.7		Zhan et al. <sup>75,76)</sup>
0.1 wt% SWCNTs/alumina	4.9		Sun et al. <sup>27)</sup>
10 vol% SWCNTs/alumina	3.33		Wang et al. <sup>73)</sup>
5 vol% DWCNTs/alumina	3.3		Thomson et al. <sup>36)</sup>
4 vol% MWCNTs/alumina	6.79		Ahmad et al. <sup>19)</sup>
0.9 vol% MWCNTs/alumina	6.64	689.6	Yamamoto et al. <sup>59)</sup>
2.5 wt% MWCNTs/alumina	5.9	841	Ueda et al. <sup>28)</sup>
5 wt% MWCNTs/alumina	5.87	409.53	Bi et al. <sup>41)</sup>
5.04 wt% MWCNTs/alumina	5.68		Zhang et al. <sup>56)</sup>
0.4 wt% MWCNTs/alumina	5.6		Ueda et al. <sup>37)</sup>
12 vol% MWCNTs/alumina	5.55		Fan et al. <sup>25)</sup>
3.5 vol% MWCNTs/alumina	5.20		Estili et al. <sup>30,31)</sup>
3 vol% MWCNTs/alumina	5.01	410	Wei et al. <sup>61)</sup>
5 vol% MWCNTs/alumina	5	800	Hirota et al. <sup>29)</sup>
4.8 wt% (SW+MWCNTs)/alumina	5.0	400	Flahaut et al. <sup>79)</sup>
0.9 vol% MWCNTs/alumina	4.74	543.8	Yamamoto et al. <sup>43)</sup>
3 vol% MWCNTs/alumina	4.68	202.3	Kim et al. <sup>20)</sup>
2 wt% MWCNTs/alumina	4.66		Zhu et al. <sup>68)</sup>
1 vol% MWCNTs/alumina	4.1	543	Zhang et al. <sup>53)</sup>
2.5 vol% MWCNTs/alumina	2.74	326	Maensiri et al. <sup>24)</sup>

#### 1.4.6 複合体の微構造に与える CNTs の影響

CNTs/アルミナ複合体の微構造変化の中で、CNTs がアルミナの粒成長を抑制する“pinning effect<sup>49)</sup>”と呼ばれる現象が観察されている。この pinning effect により、CNTs/アルミナ複合体のアルミナ粒径は、同条件で作製したアルミナ単体の焼結体の粒径よりも、微細になることが知られている<sup>47,49,69,76,77,79)</sup>。An ら<sup>77)</sup>は、CNTs をアルミナに複合化する

と、焼結時のアルミナの物質移動が抑制されることを報告した。Inam ら<sup>47)</sup>は、CNTs の複合化によって、アルミナの粒成長速度が遅くなることを報告した。

## 1.5 研究の目的

CNTs/アルミナ複合体の機械的性質向上のために、これまで様々な研究が行われてきた<sup>13,18-80)</sup>。複合体の微構造については、CNTs の複合化がアルミナの粒成長に影響を与えることが明らかにされてきた<sup>47,49,69,76,77,79)</sup>。また、複合体の機械的性質については、CNTs の凝集体や CNT-アルミナ間の界面適合性を改善すれば、破壊靱性や曲げ強度が向上することが明らかにされてきた<sup>30,31,59)</sup>。しかし、CNTs の特性（親水化程度・繊維径など）や分布状態が、複合体の微構造変化に与える影響については、まだ明らかにされていない。また、一般にセラミックスの特性は微構造の影響を受けるにも関わらず、CNTs/アルミナ複合体については、微構造と機械的性質の関係はまだ明らかにされていない。

そこで、本論文では、CNTs/アルミナ複合体に関して今まで明らかにされてこなかった、複合体の微構造、および、微構造と機械的性質の関係を体系的に明らかにし、破壊靱性および曲げ強度に優れたアルミナセラミック医療材料の作製に対する方向性を導き出すことを目的とした。

## 1.6 研究の概要

本論文は、8 章で構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、アルミナセラミックスと CNTs について概説し、CNTs 複合アルミナセラミックスの機械的性質向上に対する課題を明らかにし、本論文の目的を述べた。

第 2 章では、高分散処理したカーボンナノファイバー（CNFs; 多層 CNTs の一種）をアルミナに複合化し、複合体の緻密化挙動、微構造および機械的性質に CNFs が与える影響を検討した。CNFs の高分散処理（機械的な分散手法の一種）を行うと、CNFs が均一に分布した緻密な複合体の作製に効果的であった。複合体中で、CNFs はアルミナの粒界に分布した。また、代表的な強化材として知られるセラミックウィスカーやカーボンファイバーとは異なり、CNFs はアルミナの粒界に沿って折れ曲がることが観察された。複合体の破壊靱性は、複合体の平均アルミナ粒径が微細なほど増大した。これは、粒界での CNFs の折れ曲がりの数が、複合体の平均アルミナ粒径が微細なほど多くなり、その結果、複合体にクラックが伸展した際に CNFs のプルアウトに対する抵抗が大きくなったためと考えられた。

第 3 章では、酸処理による CNFs の親水化が複合体の微構造変化および破壊靱性に与える影響を検討した。0.5 h の酸処理で親水化した CNFs を複合化すると、複合体中に CNFs は均一に分布し、アルミナ粒成長が効果的に抑制された。その複合体の破壊靱性は平均アルミナ粒径が微細なほど増大した。さらに、親水化した CNFs を複合化したことで、疎水性の CNFs を複合化するよりも、破壊靱性はより高くなった。1 h 以上酸処理した CNFs を

複合化しても、複合体の破壊靱性は平均アルミナ粒径が微細なほど増大したが、ある粒径で最大値を示し、さらに粒径が微細になると低下した。これは、粒径がより微細な複合体では、クラックが伸展した際に CNFs が破断したためと考えられた。

第4章では、CNFs 添加量が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。CNFs 添加量が 0.4–5.0 wt% の複合体は、いずれも相対密度 99% 以上に緻密化した。CNFs 添加量が 1.6 wt% までは CNFs は複合体中に均一に分布したが、2.5 wt% 以上の添加量では CNFs は著しくバンドル化した。複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大する傾向にあった。しかし、CNFs が著しくバンドル化した複合体の破壊靱性は、その傾向から明らかに外れた。そのため、複合体の高靱化に効果的な CNFs 添加量は、0.4–1.6 wt% であることが明らかになった。

第5章では、CNTs の繊維径が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。複合化した CNTs の繊維径が細いほど、複合体の平均アルミナ粒径は微細であった。また、欠陥量が多い CNTs を除き、繊維径のより細い CNTs を用いるほど複合体の破壊靱性はより高くなった。また、その複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大し、アルミナ焼結体の破壊靱性と比較して最大で 89% 向上した。これにより、繊維径のより細い CNTs を用いれば、複合体の破壊靱性の改善に効果があることが示された。

第6章では、熱処理した繊維径の細い CNTs を添加した複合体の微構造と破壊靱性を検討した。CNTs を熱処理することで、CNTs の欠陥量が減少し、結晶性が高くなった。それにより、複合体にクラックが伸展しても CNTs は破断しにくくなり、熱処理していない CNTs を用いた場合よりも複合体の破壊靱性は高くなった。一方、熱処理した CNTs は複合体中でバンドルを形成した。その結果、複合体の破壊靱性は飛躍的には改善しなかった。そのため、繊維径が細く結晶性の高い CNTs がバンドルを形成せずに、1 本 1 本個々に分布した複合体が作製できれば、さらに高い破壊靱性が得られると考えられた。

第7章では、第2章～第6章の結果から、アルミナセラミックスの破壊靱性および曲げ強度の改善に対する方向性と展望を述べた。

第8章では、CNTs/アルミナ複合体の微構造と機械的性質に関して明らかになった点をまとめ、総括とした。

## 参考文献

- 1) 橋本和明, 小林憲司, 山口達明, “E-コンシヤス セラミックス材料”, 三共出版, 東京 (2010) pp. 94–95, 102–103, 116–129.
- 2) M. N. Rahaman, “Sintering of Ceramics,” CRC Press, Boca Raton (2008) pp. 1–2.
- 3) C. B. Carter and M. G. Norton, “Ceramic Materials Science and Engineering,” Springer, New York (2007) pp. 619–651.
- 4) A. Krell and J. Klimake, Effects of the Homogeneity of Particle Coordination on Solid-State Sintering of Transparent Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1985–1992 (2006).



- 5) T. Xiao, Y. Ren, K. Liao, P. Wu, F. Li and H. M. Cheng, Determination of tensile strength distribution of nanotubes from testing of nanotube bundles, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2937–2942 (2008).
- 6) T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Natsuki and M. Endo, Mechanical Properties of Carbon Nanomaterials, *Chem. Phys. Chem.*, **8**, 999–1004 (2007).
- 7) A. H. Barber, I. K. Ashiri, S. R. Cohen, R. Tenne and H. D. Wagner, Stochastic strength of nanotubes: An appraisal of available data, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2380–2384 (2005).
- 8) C. Wei, K. Cho and D. Srivastava, Tensile strength of carbon nanotubes under realistic temperature and strain rate, *Phys. Rev. B*, **67**, 115407 (2003).
- 9) M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science*, **287**, 637–640 (2000).
- 10) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matsusita, K. Miyashita and M. S. Dresselhaus, Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): Basic properties and their battery applications, *Carbon*, **39**, 1287–1297 (2001).
- 11) M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli and R. S. Ruoff, Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5552–5555 (2000).
- 12) C. Q. Ru, Elastic buckling of single-walled carbon nanotube ropes under high pressure, *Phys. Rev. B*, **62**, 10405-10408 (2000).
- 13) A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut and A. Rousset, Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites, *Ceram. Int.*, **26**, 677-683 (2000).
- 14) G. V. Lier, C. V. Alsenoy, V. V. Doren and P. Geerlings, Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 181-185 (2000).
- 15) J.-P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, G. Andrew, D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N. A. Burnham and L. Forró, Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.*, **11**, 161–165 (1999).
- 16) J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit and L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **69**, 255-260 (1999).
- 17) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, **381**, 678-680 (1996).
- 18) S. Sarkar and P. Kr. Das, Microstructure and physicomechanical properties of pressureless sintered multiwalled carbon nanotube/alumina nanocomposites, *Ceram. Int.*, **38**, 423–432 (2012).
- 19) I. Ahmad, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy and Y. Q. Zhu, Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 865–873 (2010).
- 20) S. W. Kim, W. S. Chung, K.-S. Sohn, C.-Y. Son and S. Lee, Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A*, **517**, 293–299 (2009).
- 21) 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. Eng. B*, **148**, 265–269 (2008).
- 22) K. Lu, Freeze cast carbon nanotube-alumina nanoparticle green composites, *J. Mater. Sci.*, **43**, 652–659 (2008).
  - 23) D. Jiang, K. Thomson, J. D. Kuntz, J. W. Ager and A. K. Mukherjee, Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite, *Scr. Mater.*, **56**, 959–962 (2007).
  - 24) S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong and V. Amornkitbamrung, Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: Fabrication and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A*, **447**, 44–50 (2007).
  - 25) J. Fan, D. Zhao, M. Wu, Z. Xu and J. Song, Preparation and Microstructure of Multi-Wall Carbon Nanotubes-Toughened  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 750–753 (2006).
  - 26) J. Sun, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara, L. Gao and X. Jin, Pressureless Sintering of Alumina Carbon Nanotubes Composites in Air Atmosphere Furnace and Their Mechanical Properties, *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**, S403–S406 (2004).
  - 27) J. Sun, L. Gao and W. Li, Colloidal Processing of Carbon Nanotube/Alumina Composites, *Chem. Mater.*, **14**, 5169–5172 (2002).
  - 28) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 847–854 (2010).
  - 29) K. Hirota, Y. Takaura, M. Kato and Y. Miyamoto, Fabrication of carbon nanofiber (CNF)-dispersed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites by pulsed electric-current pressure sintering and their mechanical and electrical properties, *J. Mater. Sci.*, **42**, 4792–4800 (2007).
  - 30) M. Estili and A. Kawasaki, An approach to mass-producing individually alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions, *Scr. Mater.*, **58**, 906–909 (2008).
  - 31) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno and T. Tsukada, The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in  $\alpha$ -alumina ceramics for structural reinforcement, *Acta Mater.*, **56**, 4070–4079 (2008).
  - 32) P. Hvizdoš, V. Puchý, A. Duszová, J. Dusza and C. Balázs, Tribological and electrical properties of ceramic matrix composites with carbon nanotubes, *Ceram. Int.*, **38**, 5669–5679 (2012).
  - 33) A. C. Zaman, C. B. Üstündağ, F. Kaya and C. Kaya, OH and COOH functionalized single walled carbon nanotubes-reinforced alumina ceramic nanocomposites, *Ceram. Int.*, **38**, 1287–1293 (2012).
  - 34) D. G.-García and D. Rodríguez, E. Z.-Solvas, D. G.-García and A. D.-Rodríguez, Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 3001–3020 (2012).
  - 35) A. Beitollahi, S. Pilehvari, M. A. F. Sani, H. Moradi and M. Akbarnejad, In situ growth of carbon nanotubes in alumina-zirconia nanocomposite matrix prepared by solution combustion method, *Ceram. Int.*, **38**, 3273–3280 (2012).

- 36) K. E. Thomson, D. Jiang, W. Yao, R. O. Ritchie and A. K. Mukherjee, Characterization and mechanical testing of alumina-based nanocomposites reinforced with niobium and/or carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering, *Acta Mater.*, **60**, 622-632 (2012).
- 37) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Microstructure development and fracture toughness of acid-treated carbon nanofibers/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **120**, 560-568 (2012).
- 38) S. Liu, N. Hu, G. Yamamoto, Y. Cai, Y. Zhang, Y. Liu, Y. Li, T. Hashida and H. Fukunaga, Investigation on CNT/alumina interface properties using molecular mechanics simulations, *Carbon*, **49**, 3701-3704 (2011).
- 39) E. V. Zharikov, K. S. Zaramenskikh, N. A. Popova, P. P. Faikov, L. D. Iskhakova, M. N. Gerke, S. V. Kutrovskaya and D. S. Nogtev, Carbon nanotube reinforced corundum-based composite material, *Glass Ceram.*, **68**, 80-84 (2011).
- 40) K. Umino, S. Wakayama, T. Sakai, Y. Umehara and T. Akatsu, Mechanical Properties of CNF Reinforced Ceramic Composites Sintered with SPS Technique, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, **5**, 866-872 (2011).
- 41) S. Bi, G. Hou, X. Su, Y. Zhang and F. Guo, Mechanical properties and oxidation resistance of  $\alpha$ -alumina/multi-walled carbon nanotube composite ceramics, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 1596-1601 (2011).
- 42) M. Estili, A. Kawasaki, Y. P.-Yamada, I. Utke and J. Michler, *In situ* characterization of tensile-bending load bearing ability of multi-walled carbon nanotubes in alumina-based nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4272-4278 (2011).
- 43) G. Yamamoto, K. Shirasu, T. Hashida, T. Takagi, J. W. Suk, J. An, R. D. Piner and R. S. Ruoff, Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites, *Carbon*, **49**, 3709-3716 (2011).
- 44) G. Blugan, M. Michalkova, M. Hnatko, P. Šajgalík, T. Minghetti, C. Schelle, T. Graule and J. Kuebler, Processing and properties of alumina-carbon nano fibre ceramic composites using standard ceramic technology, *Ceram. Int.*, **37**, 3371-3379 (2011).
- 45) A. C. Zaman, C. B. Üstündağ, A. Çelik, A. Kara, F. Kaya and C. Kaya, Carbon nanotube/boehmite-derived alumina ceramics obtained by hydrothermal synthesis and spark plasma sintering (SPS), *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 3351-3356 (2010).
- 46) F. Inam, H. Yan, D. D. Jayaseelan, T. Peijs and M. J. Reece, Electrically conductive alumina-carbon nanocomposites prepared by Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 153-157 (2010).
- 47) F. Inam, H. Yan, T. Peijs and M. J. Reece, The sintering and grain growth behaviour of ceramic-carbon nanotube nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 947-952 (2010).
- 48) 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, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, **4**, 460-469 (2010).
- 49) K. Balani, S. R. Bakshi, D. Lahiri and A. Agarwal, Grain Growth Behavior of Aluminum Oxide Reinforced with Carbon Nanotube During Plasma Spraying and PostSpray Consolidation, *Int. J. Appl. Ceram Technol.*, **7**, 846-855 (2010).

- 50) M. Estili and A. Kawasaki, Engineering Strong Intergraphene Shear Resistance in Multi-walled Carbon Nanotubes and Dramatic Tensile Improvements, *Adv. Mater.*, **22**, 607-610 (2010).
- 51) M. Estili, K. Takagi and A. Kawasaki, Advanced nanostructure-controlled functionally graded materials employing carbon nanotubes, *Mater. Sci. Forum*, **631-632**, 225-230 (2010).
- 52) S. Bi, X. Su, G. Hou, G. Gu and Z. Xiao, Microstructural characterization of alumina-coated multi-walled carbon nanotubes synthesized by hydrothermal crystallization, *Phys. B*, **405**, 3312–3315 (2010).
- 53) S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas and E. J. Yadlowsky, Pressureless sintering of carbon nanotube -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1373–1380 (2010).
- 54) K. Ahmad, W. Pan and Z. Qu, Multifunctional Properties of Alumina Composites Reinforced by a Hybrid Filler, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **6**, 80-88 (2009).
- 55) P. Lu, Q. Huang, D. Jiang, B. Ding, Y.-L. Hsieh, I. A. Ovid'ko and A. Mukherjee, Highly Dispersive Carbon Nanotube/Alumina Composites and their Electrospun Nanofibers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2583-2589 (2009).
- 56) T. Zhang, L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, K. Balani and A. Agarwal, Mechanical properties of carbon nanotube–alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering, *Compos. A*, **40**, 86-93 (2009).
- 57) J. Cho, A. R. Boccaccini and M. S. P. Shaffer, Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes, *J. Mater. Sci.*, **44**, 1934-1951 (2009).
- 58) L. Kumari, T. Zhang, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, A. Datye and K. H. Wu, Synthesis, microstructure and electrical conductivity of carbon nanotube–alumina nanocomposites, *Ceram. Int.*, **35**, 1775–1781 (2009).
- 59) G. Yamamoto, M. Omori and H. Kimura, A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties, *Nanotechnology*, **19**, 315708 (2008).
- 60) M. Estili, K. Takagi and A. Kawasaki, Multiwalled carbon nanotubes as a unique agent to fabricate nanostructure-controlled functionally graded alumina ceramics, *Scr. Mater.*, **59**, 703-705 (2008).
- 61) T. Wei, Z. Fan, G. Luo and F. Wei, A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness, *Mater. Lett.*, **62**, 641-644 (2008).
- 62) T. Wei, Z. Fan, G. Luo, F. Wei, D. Zhao and J. Fan, The effect of carbon nanotubes microstructures on reinforcing properties of SWNTs/alumina composite, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 2806–2809 (2008).
- 63) Z. H. Xia, J. Lou and W. A. Curtin, A multiscale experiment on the tribological behavior of aligned carbon nanotube/ceramic composites, *Scr. Mater.*, **58**, 223-226 (2008).
- 64) E. L. Corral, J. Cesarano III, A. Shyam, E. L. Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. D. Prima, Z. Munir, J. Garay and E. V. Barrera, Engineered Nanostructures for Multifunctional Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Silicon Nitride Nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3129-3137 (2008).
- 65) A. Peigney, S. Rul, F. L.-Schlick and C. Laurent, Densification during hot-pressing of carbon nanotube–metal–magnesium aluminate spinel nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2183-2193 (2007).
- 66) M. Poorteman, M. Traianidis, G. Bister and F. Cambier, Colloidal processing, hot pressing and characterisation of electroconductive MWCNT-alumina composites with compositions near the percolation

- threshold, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 669-675 (2007).
- 67) K. E. Thomson, D. Jiang, R. O. Ritchie and A. K. Mukherjee, A preservation study of carbon nanotubes in alumina-based nanocomposites via Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **89**, 651-654 (2007).
  - 68) Y.-F. Zhu, L. Shi, C. Zhang, X.-Z. Yang and J. Liang, Preparation and properties of alumina composites modified by electric field-induced alignment of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **89**, 761-767 (2007).
  - 69) A. Peigney, E. Flahaut, Ch. Laurent, F. Chastel and A. Rousset, Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion, *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 20-25 (2005).
  - 70) J. Sun, L. Gao and X. Jin, Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes, *Ceram. Int.*, **31**, 893-896 (2005).
  - 71) S. Rul, F. L.-Schlick, E. Caprica, C. Laurent and A. Peigney, Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites, *Acta Mater.*, **52**, 1061-1067 (2004).
  - 72) M. Maruyama, T. Fukasawa, S. Suenaga and Y. Goto, Vapor-grown carbon nanofibers synthesized from a  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite catalyst, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 463-468 (2004).
  - 73) X. Wang, N. P. Padture and H. Tanaka, Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites, *Nat. Mater.*, **3**, 539-544 (2004).
  - 74) Z. Xia, L. Riester, W. A. Curtin, H. Li, B. W. Sheldon, J. Liang, B. Chang and J. M. Xu, Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites, *Acta Mater.*, **52**, 931-944 (2004).
  - 75) G. D. Zhan and A. K. Mukherjee, Carbon Nanotube Reinforced Alumina-Based Ceramics with Novel Mechanical, Electrical, and Thermal Properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**, 161-171 (2004).
  - 76) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan and A. K. Mukherjee, Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, *Nat. Mater.*, **2**, 38-42 (2003).
  - 77) J.-W. An, D.-H. You and D.-S. Lim, Tribological properties of hot-pressed alumina-CNT composites, *Wear*, **255**, 677-681 (2003).
  - 78) E. T. Thostenson, Z. Ren and T. W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899-1912 (2001).
  - 79) E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marliere, F. Chastel and A. Rousset, Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties, *Acta Mater.*, **48**, 3803-3812 (2000).
  - 80) C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier and A. Rousset, Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part II: microstructure and mechanical properties of the hot-Pressed composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2005-2013 (1998).
  - 81) R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang and D. H. Wu, Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic, *J. Mater. Sci.*, **33**, 5243-5246 (1998).
  - 82) 日本セラミックス協会 編, セラミックス工学ハンドブック第2版(応用編), 技報堂, 東京 (2002) pp.

80–85,1145–1146.

- 83) 守吉祐介, 笹本忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 門間英毅, 池上隆康, 丸山俊夫, セラミックスの焼結, 内田老鶴圃, 東京 (2008) pp. 203–226.
- 84) Y. Murase and T. Iga, Formation and Thermal Decomposition of  $\text{Al}(\text{NH}_4)\text{CO}_3(\text{OH})_2$  Acicular Microcrystals, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **95**, 556-558 (1987). [in Japanese]
- 85) S. Kato and T. Iga, Effects of Crystallinity of  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  on the Sinterability of  $\alpha$ -Alumina, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **85**, 253-257 (1977). [in Japanese]
- 86) S. Kato, T. Iga, S. Hatano and Y. Isawa, Synthesis of  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ , *J. Ceram. Assoc. Japan*, **84**, 215-220 (1976). [in Japanese]
- 87) S. Kato, T. Iga, S. Hatano and Y. Isawa, Effects of Synthetic Conditions of  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  on Sinterability of Alumina Obtained by Thermal Decomposition, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **84**, 255-258 (1976). [in Japanese]
- 88) S. Kato, T. Iga, E. Ishii and S. Sano, Appearance Process of Transparency by Vacuum Sintering of Alumina Obtained by Thermal Decomposition of Aluminum Sulfate, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **77**, 77-83 (1969).
- 89) A. Odaka, T. Yamaguchi, M. Hida, S. Taruta and K. Kitajima, Fabrication of submicron alumina ceramics by pulse electric current sintering using  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ni}$ )-doped alumina nanopowders, *Ceram. Int.*, **35**, 1845-1850 (2009).
- 90) A. Odaka, T. Yamaguchi, T. Fujita, S. Taruta and K. Kitajima, Cation dopant effect on phase transformation and microstructural evolution in  $\text{M}^{2+}$ -substituted  $\gamma$ -alumina powders, *J. Mater. Sci.*, **43**, 2713-2720 (2008).
- 91) M. Hida, Y. Yajima, T. Yamaguchi, S. Taruta and K. Kitajima, Fabrication of Submicron Alumina Ceramics by Pulse Electric Current Sintering Using  $\text{Mg}^{2+}$ -Doped Transition Alumina Powders, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 184-188 (2006).
- 92) C. W. Park and D. Y. Yoon, Effects of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}_2$ , and  $\text{MgO}$  Additions on the Grain Growth of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2605-2609 (2000).
- 93) S. I. Bae and S. Baik, Critical Concentration of  $\text{MgO}$  for the Prevention of Abnormal Grain Growth in Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2499-2504 (1994).
- 94) C. A. Handwerker, P. A. Morris and R. L. Coble, Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 130-136 (1989).
- 95) P. J. Jorgensen and J. H. Westbrook, Role of Solute Segregation at Grain Boundaries During Final-Stage Sintering of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 332-338 (1964).
- 96) R. L. Coble, Sintering in crystalline solids, II. Experimental test of diffusion models, *J. Appl. Phys.*, **32**, 793-799 (1961).
- 97) A. Odaka, T. Yamaguchi, T. Fujita, S. Taruta and K. Kitajima, Densification of Ca-doped alumina nanopowders prepared by a new sol-gel route with seeding, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 2479-2485 (2008).
- 98) T. Koyama, A. Nishiyama and K. Niihara, Effect of a small amount of liquid-forming additives on the microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics, *J. Mater. Sci.*, **28**, 5953-5956 (1993).

- 99) H. Song and R.L. Coble, Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2077-2085 (1990).
- 100) J. Wang and R. Raj, Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1172-1175 (1990).
- 101) K. Hamano, C.-S. Hwang, Z. Nakagawa and Y. Ohya, Effects of TiO<sub>2</sub> on Sintering of Alumina Ceramics, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **94**, 505-511 (1986). [in Japanese]
- 102) C.-S. Hwang, Z. Nakagawa and K. Hamano, Microstructures and Mechanical Properties of TiO<sub>2</sub>-Added Alumina Ceramics, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **94**, 761-766 (1986). [in Japanese]
- 103) A. Odaka, T. Yamaguchi, T. Fujita, S. Taruta and K. Kitajima, Densification of rare-earth (Lu, Gd, Nd)-doped alumina nanopowders obtained by a sol-gel route under seeding, *Powder Technol.*, **193**, 26-31 (2009).
- 104) P. F. Becher, Microstructural Design of Toughened Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 255-269 (1991).
- 105) R. W. Rice, S. W. Freiman and P. F. Becher, Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: I, Experiment, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 345-350 (1981).
- 106) R. W. Rice and S. W. Freiman, Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: II, A Model for Noncubic Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 350-354 (1981).
- 107) R. F. Cook, Segregation effects in the fracture of brittle materials: Ca-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Acta. Metall.*, **38**, 1083-1100 (1990).
- 108) G. Vekinis, M. F. Ashby and P. W. R. Beaumont, *R*-curve behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, *Acta. Metall.*, **38**, 1151-1162 (1990).
- 109) S. T. Bennison and B. R. Lawn, Role of interfacial grain-bridging sliding friction in the crack-resistance and strength properties of nontransforming ceramics, *Acta. Metall.*, **37**, 2659-2671 (1989).
- 110) P. L. Swanson, C. J. Fairbanks, B. R. Lawn, Y.-W. Mai and B. J. Hockey, Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance I, Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study on Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 279-289 (1987).
- 111) Y.-W. Mai and B. R. Lawn, Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: II, Theoretical Fracture Mechanics Model, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 289-294 (1987).
- 112) R. Steinbrech, R. Khehans and W. Schaarwachter, Increase of crack resistance during slow crack growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bend specimens, *J. Mater. Sci.*, **18**, 265-270 (1983).
- 113) B. Mussler, M. V. Swain and N. Claussen, Dependence of Fracture Toughness of Alumina on Grain Size and Test Technique, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 566-572 (1982).
- 114) D. D. Jayaseelan, S. Ueno, T. Ohji and S. Kanzaki, Differential Sintering by Improper Selection of Sintering Parameters during Pulse Electric Current Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 159-161 (2004).
- 115) A. Krell, A new look at grain size and load effects in the hardness of ceramics, *Mater. Sci. Eng. A*, **245**, 277-284 (1998).
- 116) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *J. Cryst.*

- Growth*, **32**, 335-349 (1976).
- 117) S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56-58 (1991).
  - 118) D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki and Y. Kobayashi, Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Highly Activated Metal Nanoparticles, *Nano Lett.*, **6**, 2642-2645 (2006).
  - 119) C. Liu, H. T. Cong, F. Li, P. H. Tan, H. M. Cheng, K. Lu and B. L. Zhou, Semi-continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method, *Carbon*, **37**, 1865-1868 (1999).
  - 120) C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong and H. M. Cheng, Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature, *Science*, **286**, 1127-1129 (1999).
  - 121) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science*, **273**, 483-487 (1996).
  - 122) S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, **363**, 603-605 (1993).
  - 123) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, **363**, 605-607 (1993).
  - 124) J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy, A.P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obraztsova, J. Sloan, S. V. Terekhov and D. N. Zakharov, Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method, *Carbon*, **39**, 761-770 (2001).
  - 125) T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature*, **358**, 220-222 (1992).
  - 126) H. M. Duan and J. T. McKinnon, Nanoclusters Produced in Flames, *J. Phys. Chem.*, **98**, 12815-12818 (1994).
  - 127) X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. V. Tendeloo, S. Amelinckx, M. O. Beeck and J. V. Landuyt, Carbon nano-tubes; their formation process and observation by electron microscopy, *J. Cryst. Growth*, **130**, 368-382 (1993).
  - 128) T.W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui and K. Tanigaki, Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 83-90 (1993).
  - 129) M. Endo and H. W. Kroto, Formation of carbon nanofibers, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6941-6944 (1992).
  - 130) W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham and H. Park, Fabry - Perot interference in a nanotube electron waveguide, *Nature*, **411**, 665-669 (2001).
  - 131) S. Berber, Y.-K. Kwon and D. Tománek, Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613-4616 (2000).
  - 132) P. C. Eklund, J. M. Holden and R. A. Jishi, Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory, *Carbon*, **33**, 959-972 (1995).
  - 133) J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D. N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper and H. Zandbergen, Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 53-58 (1994).
  - 134) N. Chandrabhas, A. K. Sood, D. Sundararaman, S. Raju, V. S. Raghunathan, G. V. N. Rao, V. S. Sastry, T. S. Radhakrishnan, Y. Hariharan, A. Bharathi and C. S. Sundar, Structure and vibrational properties of carbon tubules, *Pram. J. Phys.*, **42**, 375-385 (1994).



- 135) W. S. Bacsa, D. Ugarte, A. Châtelain, and W. A. de Heer, High-resolution electron microscopy and inelastic light scattering of purified multishelled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **50**, 15473 (1994).
- 136) J. M. Holden, P. Zhou, X.-X. Bi, P. C. Eklund, S. Bandow, R. A. Jishi, K. D. Chowdhury, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Raman scattering from nanoscale carbons generated in a cobalt-catalyzed carbon plasma, *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 186-191 (1994).
- 137) H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki and H. Takahashi, Raman studies of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 509-512 (1993).
- 138) J. H. Kaufman, S. Metin and D. D. Saperstin, Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active *G* and *D* bands, *Phys. Rev. B*, **39**, 13053-13060 (1989).
- 139) Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai and K. Kaneto, Physical properties of multiwalled carbon nanotubes, *Int. J. Inorg. Mater.*, **1**, 77-82 (1999).
- 140) M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson and J. E. Fischer, Carbon nanotube composites for thermal management, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2767-2769 (2002).
- 141) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. D. Heer, Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications, *Science*, **297**, 787-792 (2002).
- 142) F. Avilés, J. V. C.-Rodríguez, L. M.-Tah, A. M.-Pat and R. V.-Coronado, Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon*, **47**, 2970-2975 (2009).
- 143) P.-X. Hou, C. Liu and H.-M. Cheng, Purification of carbon nanotubes, *Carbon*, **46**, 2003-2025 (2008).
- 144) K. Balasubramanian and M. Burghard, Chemically Functionalized Carbon Nanotubes, *Small*, **1**, 180-192 (2005).
- 145) Q. Huang and L. Gao, Manufacture and electrical properties of multiwalled carbon nanotube/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposite ceramics, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2536-2541 (2004).
- 146) F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec and K. Schulte, Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 820-824 (2003).
- 147) L. Liu, Y. Quin, Z. X. Guo and D. Zhu, Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **41**, 331-335 (2003).
- 148) P. W. Chiu, G. S. Duesberg, U. D.-Weglikowska and S. Roth, Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3811-3813 (2002).
- 149) H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis and R. C. Haddon, Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 25-28 (2001).
- 150) J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley and R. C. Haddon, Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2525-2528 (2001).
- 151) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science*, **282**, 95-98 (1998).



## 第2章

# 高分散処理したカーボンナノファイバー /アルミナ複合体の作製と機械的性質



## 第2章 高分散処理したカーボンナノファイバー/ アルミナ複合体の作製と機械的性質

### 2.1 緒言

第1章では、CNTs をセラミックスに複合化することで機械的性質（破壊靱性や曲げ強度）を改善するには、CNTs を複合体中に均一に分布させる必要があることを示した。しかし、これまでの報告例<sup>1-9)</sup>から、疎水性の CNTs を親水性のセラミックス中に均一分散させ、破壊靱性や曲げ強度の改善を得ることは、困難な課題であることがわかる。

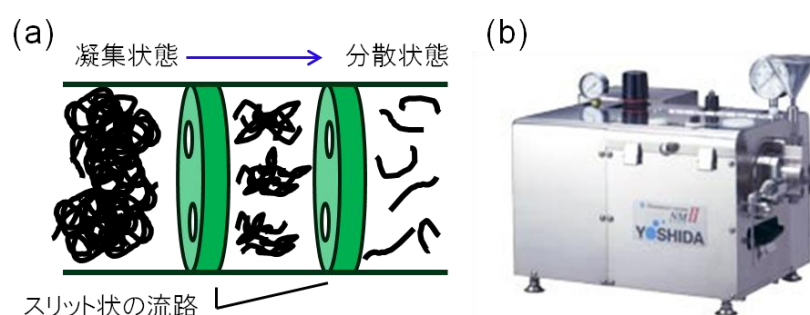


Fig. 2-1 (a) Schematic illustration of the high-dispersion-treatment of CNFs and (b) a photograph of the equipment of an ultrafine-grained machine (Nanomaizer<sup>®</sup>)<sup>12)</sup>.

そこで、本章では、多層 CNTs の一種であるカーボンナノファイバー（CNFs）がアルミナセラミックス中に均一に分布した複合体の作製を、まずは検討した。なお、一般に“CNFs”は、繊維径が比較的太い（数十 nm から数百 nm）CNTs を指す<sup>10)</sup>。アルミナセラミックス中に CNFs が均一に分布した複合体を作製するには、CNFs が溶媒中に高度に分散した溶液を調製し、それをアルミナ粉体と湿式混合する方法が有効と考えた。しかし、エタノール溶媒に CNFs および分散剤を投入して超音波を照射しただけでは、CNFs の凝集は完全には解れなかった<sup>11)</sup>。一方、微粒子の分散や乳化に効果のある高分散処理<sup>11)</sup>という手法がある。高分散処理の模式図と高分散処理を行う超微粒化装置の外観写真<sup>12)</sup>を Fig. 2-1 に示す。高分散処理は、スリット状の流路を高圧流体が通過する際に発生する衝撃力やせん断力を微粒子の分散や乳化に利用した、機械的な手法の一種である。Fig. 2-1(a)のように、高分散処理によって CNFs の凝集や絡み合いが解れるならば、CNFs が溶媒中に高度に分散した溶液が得られると考えられた。そして、その CNFs 分散液をアルミナ粉体と湿式混合すれば、CNFs が均一に分布した CNFs/アルミナ複合体が作製できると考えられた。

一方、第1章で述べたように、セラミックスの機械的性質は微構造の影響を受けるのに対し、これまでの CNTs/アルミナ複合体についての報告では、その複合体の微構造と機械的性質との関連性は議論されてこなかった。本章では、CNFs が均一に分布した複合体に

ついて、微構造と機械的性質の関連性を検討した。研究の目的は、以下の2項目とした。

- ① 高分散処理した CNFs を用いることで、CNFs が均一に分布した緻密な CNFs/アルミナ複合体を作製する。
- ② CNFs の複合化がアルミナセラミックスの緻密化挙動、微構造変化および機械的性質に与える影響を検討し、複合体の微構造と機械的性質の関連性を明らかにする。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 CNFs の高分散処理

CNFs (VGCF-S, 繊維径 100 nm, 繊維長 10–20  $\mu\text{m}$ , 純度 99.9%, 昭和電工<sup>13)</sup>)を、分散剤を溶解させたエタノールに浸し、超微粒化装置(Nanomaizer<sup>®</sup>)を用いて高分散処理した。得られた溶液を CNFs 分散液とした。なお、分散剤にはポリビニルブチラール (PVB) を主成分として用い、高分散処理の際の圧力は 200 MPa とした。なお、高分散処理はナノフロンティアテクノロジー株式会社に依頼して行った。

### 2.2.2 複合体の作製

高分散処理した CNFs 分散液、高純度アルミナ粉体 (TM-DAR, 平均粒子径 0.1  $\mu\text{m}$ , 純度 99.99%, 大明化学工業) および 500 g の高純度アルミナビーズ (ビーズ径 0.5 mm, 純度 99.99%) を、高純度アルミナポット (SSA-S, Type A-3, 内容量 700 ml, ニッカトー) に入れ、湿式ボールミル混合を 100 rpm の回転数で 24 h 行った。なお、混合粉体中の CNFs 含有量が 0.4–2.5 wt% となるように、CNFs 分散液とアルミナ粉体を混合した。ボールミル後、得られたスラリーをホットスターラーで攪拌しながら乾燥し、100 メッシュのポリエチレンふるいを通して整粒し、高分散処理 CNFs/アルミナ混合粉体とした。混合粉体を以下の2通りの方法で焼成し、高分散処理 CNFs/アルミナ複合体とした。

- (1) 真空焼成とその後の hot isostatic pressing (HIP) 処理による方法：

CNFs 含有量が 0.4–1.6 wt% の混合粉体を 200 MPa の圧力で静水圧成形 (cold isostatic pressing, CIP) して、成形体とした。その成形体を、焼成温度 1150–1450°C, 保持時間 0.5–6 h, および昇降温速度 15°C/min で真空焼成して複合体とした。真空焼成した複合体をさらに緻密化させるため、複合体を  $\text{N}_2$  雰囲気中で HIP 処理した。HIP 処理の条件は、圧力を 180 MPa, 焼成温度, 保持時間および昇降温速度を真空焼成と同様とした。ただし、真空焼成を 1450°C で 4 h および 1450°C で 6 h 行った複合体については、その後の HIP 処理の焼成温度および保持温度を 1450°C および 2 h とした。なお、HIP 処理は財団法人燕三条地場産業振興センターに委託して行った。

- (2) プラズマ活性化焼成 (plasma activated sintering, PAS) による方法：

CNFs 含有量が 1.6 wt% および 2.5 wt% の混合粉体は、PAS によって複合体とした。焼成条件は、真空中, 焼成温度 1350–1375°C, 保持時間 1–15 min, 昇降温速度 100–300°C/min,

パルス幅 50 ms, パルス電流 300 A, および圧力 10 MPa (昇温中) および 40–50 MPa (保持温度) とした。なお、PAS は ELENIX 株式会社に委託して行った。

一方、CNFs の高分散処理の効果を検討するために、未処理 (pristine) CNFs/アルミナ複合体を以下のように作製した。まず、分散剤として PVB を溶解したエタノール中に CNFs を浸し、超音波を 30 min 照射し、未処理 CNFs 分散液を調製した。未処理 CNFs 分散液、高純度アルミナ粉体、および 500 g の高純度アルミナビーズ (ビーズ径 0.5 mm, 純度 99.99%) を高純度アルミナポット (SSA-S, Type A-3, 内容量 700 ml, ニッカトー) に入れ、100 rpm の回転数で 24 h 湿式ボールミル混合した。ボールミル後、得られたスラリーをホットスターラーで攪拌しながら乾燥し、100 メッシュのポリエチレンふるいに通して整粒し、未処理 CNFs/アルミナ混合粉体とした。なお、混合粉体中の CNFs 含有量は 0.8 wt% となるようにした。混合粉体を 200 MPa の圧力で CIP し、焼結温度 1250–1350°C, 保持時間 2 h および昇降温速度 15°C/min の条件で真空焼成し、未処理 CNFs/アルミナ複合体とした。

CNFs の複合化の効果を検討するため、アルミナ焼結体を以下のように作製した。高純度アルミナ粉体 (TM-DAR, 大明化学) および 500 g の高純度アルミナビーズ (ビーズ径 0.5 mm, 純度 99.99%) を、高純度アルミナポット (SSA-S, Type A-3, 内容量 700 ml, ニッカトー) に入れ、エタノール中、100 rpm の回転数で 24 h 湿式ボールミル粉砕した。ボールミル後、得られたスラリーをホットスターラーで攪拌しながら乾燥し、100 メッシュのポリエチレンふるいに通して整粒し、アルミナ整粒粉体とした。その粉体を 200 MPa の圧力で CIP し、大気中、焼結温度 1300°C, 保持時間 2 h および昇降温速度 10°C/min の条件で常圧焼成して焼結体とした。その焼結体をさらに緻密化させるため、N<sub>2</sub> 雰囲気中、圧力 180 MPa, 焼結温度 1300°C, 保持時間 2 h および昇降温速度 15°C/min の条件で HIP 処理した。

### 2.2.3 複合体の評価

複合体の緻密化挙動は相対密度により評価した。はじめに、複合体のかさ密度をアルキメデス法で測定し、得られたかさ密度と複合体の理論密度から相対密度を求めた。理論密度の算出にはアルミナの理論密度 3.987 g/cm<sup>3</sup><sup>14)</sup> および VGCF-S の理論密度 2.0 g/cm<sup>3</sup><sup>13)</sup> を用いた。なお、アルミナおよび VGCF-S の理論密度は、それぞれ PDF カード No. 00-042-1468 および製品カタログより引用した。

複合体の微構造は、走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM), 透過電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) および走査透過電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM) により観察した。複合体のアルミナ粒径は、熱エッチングした複合体表面の SEM 写真を用い、line-intercept 法<sup>15)</sup> によって測定した。line-intercept では、ある決められた方向の最大粒子径を測定する “直径法<sup>16,17)</sup>” を採用した。複合体の熱エッチングは、1 μm のダイヤモンドスラリーを用いて表面を研磨して鏡面にした複合体を、大気中で加熱して行った。加熱温度は複合体の焼成温度よりも 50–75°C 低い温度とし、加熱時間は 1 h とした。平均アルミナ粒径は、測定した 200–300 個の粒子の平均値とした。

複合体の破壊靱性は、デジタル Vickers 硬度計（VMT-7, マツザワ）を用い、圧子圧入法（indentation fracture method, IF）によって測定した。複合体の表面を 1  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーを用いて鏡面に研磨し、その研磨表面に Vickers 圧子を 196.1 N の荷重（ $P$ ）で 10 s 圧入した。除荷後、すぐに Vickers 圧痕の対角長  $2a$  およびクラック長  $2c$  を測定した。その際、チッピングが生じた圧痕については測定から除外した。また、クラック長と圧痕の対角長の比（ $c/a$ ）を求めたところ、全ての複合体の圧痕について、その比は 2.5 以上<sup>18-20</sup>であった。これより、すべての複合体に伸展したクラックが median クラック<sup>20</sup>であることが確認された。そこで、複合体の破壊靱性は Miyoshi の式<sup>21</sup>によって算出した。Miyoshi の式を Eq. 2-1 に示す。Eq. 2-1 において、 $E$  および  $H_v$  は、それぞれヤング率および Vickers 硬度である。

$$\text{Fracture Toughness (K}_{\text{IC}}) = 0.018 \times \left( \frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \times \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (\text{Eq. 2-1}^{21})$$

複合体の曲げ強度は、3 点曲げ試験によって測定した。測定に用いた試験片には、3.5 mm  $\times$  2.5 mm  $\times$  23 mm（真空焼成後 HIP 処理した複合体）および 3 mm  $\times$  2 mm  $\times$  15 mm（PAS した複合体）のサイズのものをを用いた。この試験においては、クロスヘッドスピードを 0.5 mm/min、およびスパン長を 6 mm とした。PAS した複合体の試験片については、PAS の際の加圧方向と同じ方向に荷重をかけて試験を行った。なお、曲げ強度試験は日本メディカルマテリアル株式会社に委託して行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 CNFs の高分散処理

未処理 CNFs および高分散処理した CNFs の SEM 像を Fig. 2-2 に示す。未処理 CNFs では、CNFs が凝集している様子が顕著にみられた。一方、高分散処理した CNFs では、そのような凝集体はみられなかった。

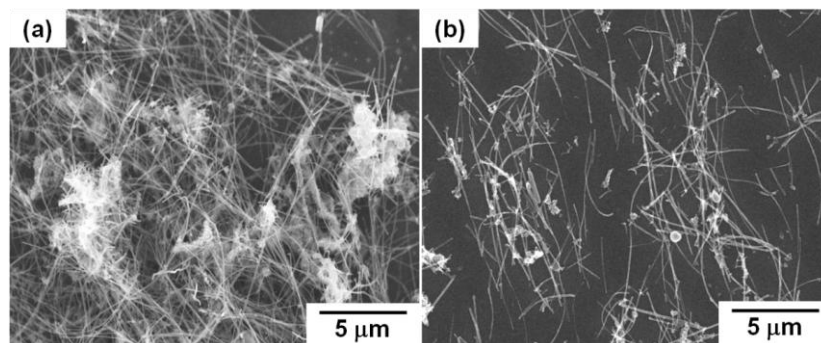


Fig. 2-2 SEM images of (a) pristine and (b) high-dispersion-treated CNFs.

高分散処理した CNFs、湿式ボールミルした CNFs および未処理の CNFs の Raman スペクトルを Fig. 2-3 に示す。Raman スペクトルでは、CNFs の欠陥に起因する D-band (defect



mode)および CNFs のグラフェンシートに起因する G-band ( $E_{2g2}$  mode)が、それぞれ  $1311\text{--}1314\text{ cm}^{-1}$  および  $1580\text{--}1582\text{ cm}^{-1}$  にみられた。高分散処理した CNFs, 湿式ボールミルした CNFs および未処理の CNFs の D-band と G-band の強度比(D/G)は、いずれも 0.34 であった。これより、未処理の CNFs の欠陥量は、湿式ボールミルや高分散処理を行っても変化しないといえる。なお、CNFs の湿式ボールミルは、1.0 g の CNFs および 500 g の高純度アルミナビーズ(ビーズ径 0.5 mm, 純度 99.99%)を高純度アルミナポット(SSA-S, Type A-3, 内容量 700 ml, ニッカトー)に入れ、エタノール中、100 rpm の回転数で 24 h 行った。

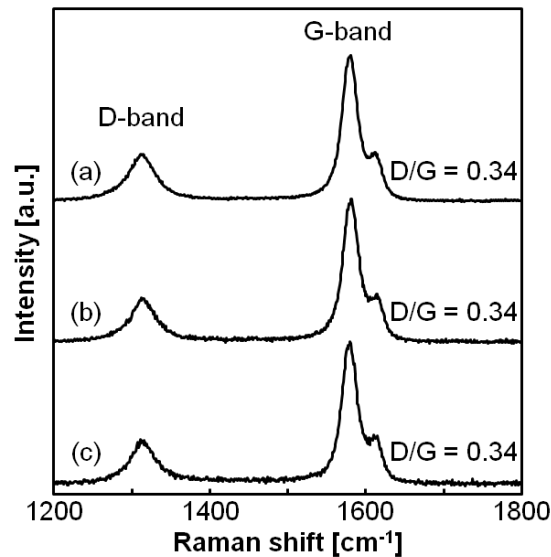


Fig. 2-3 Raman spectra of (a) high-dispersion-treated CNFs, (b) ball-milled CNFs and (c) pristine CNFs.

### 2.3.2 複合体の焼結挙動

真空焼成した 0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体の相対密度を Fig. 2-4 に示す。高分散処理した CNFs を用いると、複合体は  $1250\text{--}1350^{\circ}\text{C}$  で相対密度が 97.6–98.3% にまで緻密化した。しかし、未処理の CNFs を用いると、 $1350^{\circ}\text{C}$  で焼成しても相対密度 96.8% までしか緻密化しなかった。両者の相対密度の差は、低温で焼成した場合ほど顕著であった。 $1350^{\circ}\text{C}$  で 2 h 真空焼成した 0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体の破断面の SEM 像を Fig. 2-5 に示す。未処理の CNFs を用いると、Fig. 2-5(a)に示すように、複合体中で絡み合った CNFs がみられた。一方、高分散処理した CNFs を用いると、Fig. 2-5(b)に示すように、CNFs は複合体中に均一に分布した様子がみられた。 $1250\text{--}1350^{\circ}\text{C}$  で真空焼成した 0.8 wt% 高分散処理 CNFs/アルミナ複合体は、その後の HIP 処理により相対密度 99% 以上に緻密化した。

以上の結果より、CNFs の高分散処理は緻密で均一な複合体の作製に効果的であることがわかる。したがって、本章の以下においては、“高分散処理した CNFs” を単に“CNFs” と表し、CNFs の複合化が、複合体の緻密化、微構造および機械的性質に与える影響について詳細に述べる。

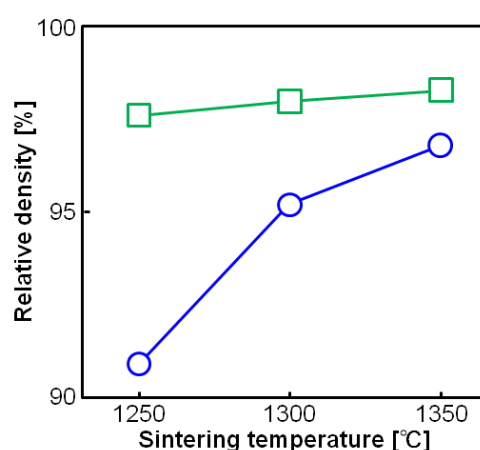


Fig. 2-4 Relative densities of the 0.8 wt% (○) pristine and (□) high-dispersion-treated CNFs/alumina composites sintered in vacuum at 1250–1350°C for 2 h.

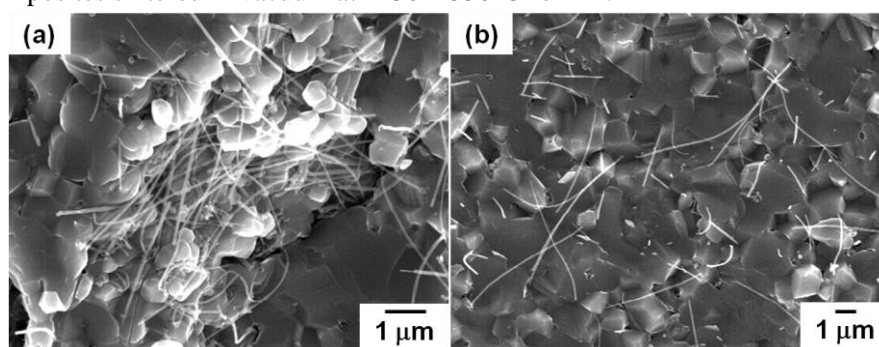


Fig. 2-5 SEM images of fractured surfaces of the 0.8 wt% (a) pristine and (b) high-dispersion-treated CNFs/alumina composites sintered in vacuum at 1350°C for 2 h.

真空焼成した 0.4–1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体の相対密度を Fig. 2-6 に示す。いずれの焼成温度においても、CNFs 添加量が 0.4 wt% から 1.6 wt% に増加するに従い複合体の相対密度は低下した。複合体の相対密度は焼成温度が高いほど増大したが、CNFs 添加量が 0.4 wt% の複合体では 1250°C 以上で、0.8 wt% および 1.6 wt% の複合体では 1350°C 以上で、相対密度に大きな変化はみられなくなった。さらに、CNFs 添加量が 1.6 wt% の複合体の相対密度は 1400°C で最大になり、1450°C ではわずかに低下した。これは、焼結の際、複合体中の気孔がアルミナ粒界の移動に伴って移動するため、ある温度以上ではアルミナ粒界に気孔が集合し、より粗大な気孔となったことが原因と考えられる。

1200°C 以上で真空焼成した 0.4 wt% および 0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体は、その後の HIP 処理により相対密度 99% 以上に緻密化した。一方、1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体は、真空焼成後に HIP 処理をしても相対密度の変化はほとんどみられず、1350°C で真空焼成した後に HIP 処理しても、複合体の相対密度は 96.7% であった。これは、複合体中の粗大な気孔が HIP 処理を行っても、複合体外に排出されなかったためと考えられる。したがって、真空焼成と HIP 処理を併用した方法では、相対密度 99% 以上の複合体を作製でき

る限界の CNFs 添加量が存在し、その限界量は、高分散処理した CNFs については 0.8 wt% から 1.6 wt% の間にあるといえる。

真空焼成後に HIP 処理した 0.4–1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体の破断面の SEM 像を Fig. 2-7 に示す。SEM 観察の結果、それらの複合体中に CNFs の粗大な凝集は見られなかった。また、いずれの CNFs 添加量の複合体においても、ほとんどの CNFs はアルミナ粒界に分布していた。一方、Fig. 2-7(b) に矢印で示すように、それらの複合体には何本かの CNFs がアルミナ粒界で束（バンドル）を形成している様子がみられた。

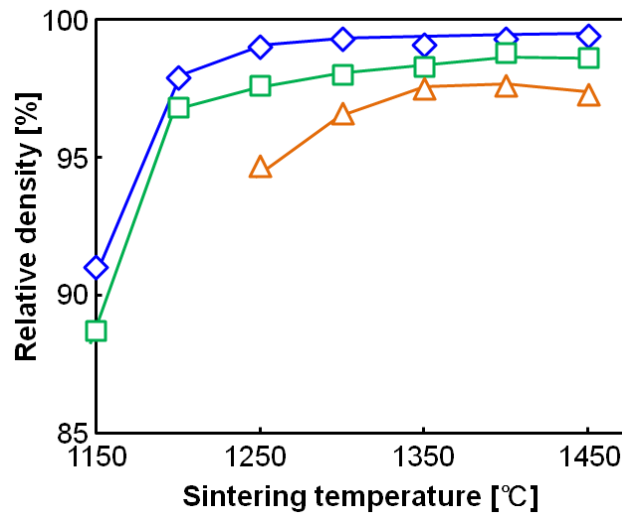


Fig. 2-6 Relative densities of the (◇) 0.4 wt%, (□) 0.8 wt% and (△) 1.6 wt% CNFs/alumina composites sintered in vacuum at various temperatures for 2 h.

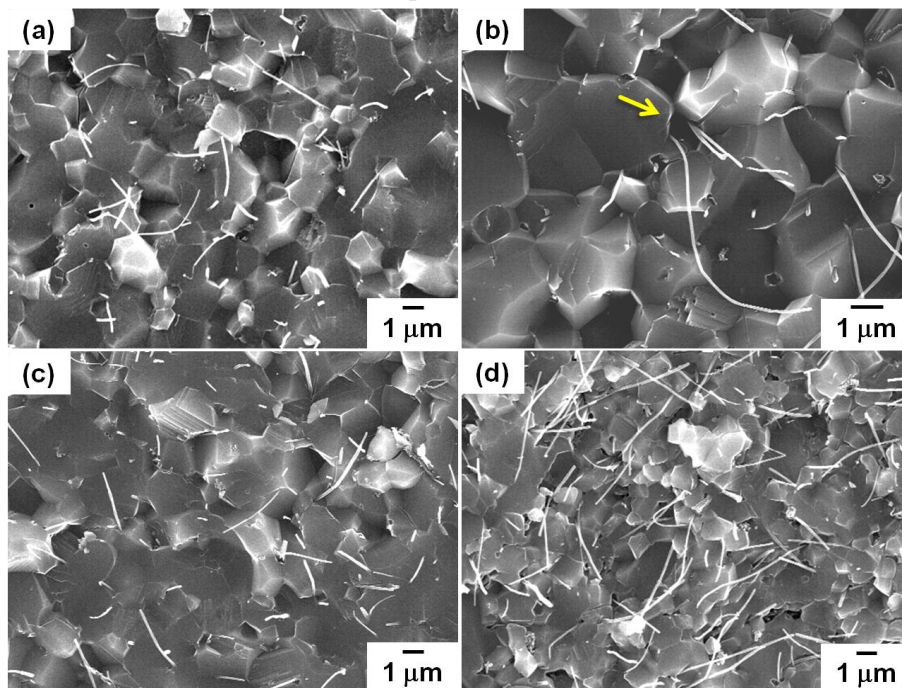


Fig. 2-7 SEM images of fractured surface of the (a,b) 0.4 wt%, (c) 0.8 wt% and (d) 1.6 wt% CNFs/alumina composites sintered in vacuum at 1350°C for 2 h and then treated by HIP. The arrow in (b) indicates a CNF bundle.

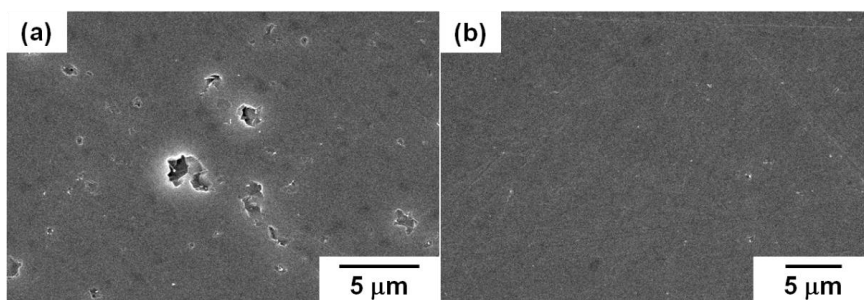


Fig. 2-8 SEM images of polished surfaces of (a) the 1.6 wt% CNFs/alumina composite sintered in a vacuum and then treated by HIP at 1350°C for 2 h, and (b) that of the 1.6 wt% CNFs/alumina composite sintered by PAS at 1375°C for 80 s.

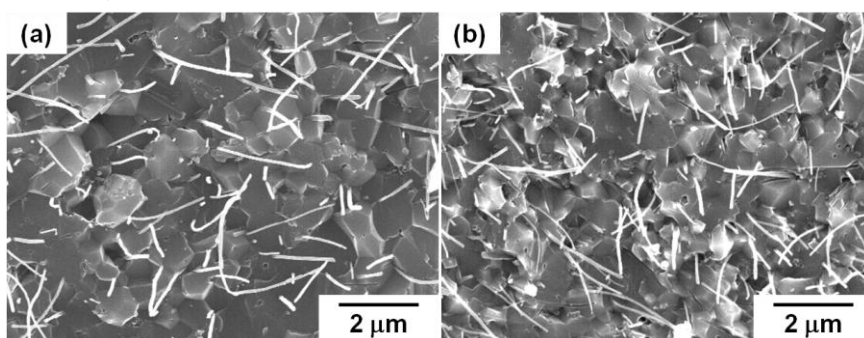


Fig. 2-9 SEM images of fractured surfaces of (a) the 1.6 wt% CNFs/alumina composite sintered by PAS at 1375°C for 80 s and (b) the 2.5 wt% CNFs/alumina composite sintered by PAS at 1350°C for 3 min.

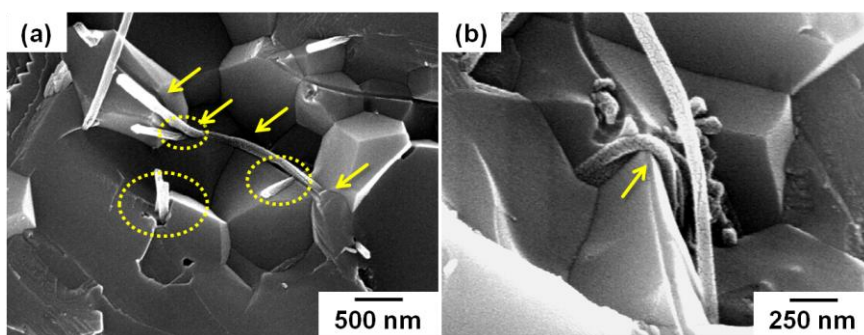


Fig. 2-10 SEM images of fractured surfaces of the 0.8 wt% CNFs/alumina composite sintered in a vacuum and then treated by HIP at 1350°C for 0.5 h. (a) A bending CNF along the intergranulars of alumina grains and (b) a bent CNF at an intergranular with an acute angle. The arrows and circles indicate the bending of CNFs and CNF bundles, respectively.

PAS した複合体の相対密度を Table 2-1 に示す。PAS によって、CNFs 添加量 1.6 wt% および 2.5 wt% の複合体は相対密度 99.7–100% にまで緻密化した。これより、PAS は CNFs 添加量が 1.6 wt% 以上の緻密な複合体の作製に効果的であることがわかる。1350°C で真空焼成後に HIP 処理した、あるいは 1375°C で PAS した 1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体の研磨面の SEM 像を Fig. 2-8 に示す。真空焼成後に HIP 処理した複合体の研磨面には大きなもので 2 μm 程度の気孔がみられたのに対し、PAS した複合体の研磨面には気孔はほとんどみられなかった。1375°C で PAS した 1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体および 1350°C で PAS した 2.5

wt% CNFs/アルミナ複合体の破断面の SEM 像を Fig. 2-9 に示す。これより、PAS した複合体においても、ほとんどの CNFs がアルミナの粒界に分布し、一部の CNFs は Fig. 2-7(b) のようにアルミナ粒界でバンドルを形成していた。しかし、バンドルを構成している CNFs の本数は、真空焼成後に HIP 処理した複合体よりも、PAS した複合体の方が少ない様子であった。焼結方法によって CNFs バンドルの形成挙動が異なったのは、CNFs のバンドルが、アルミナの粒成長の際に形成されたためと考えられる。すなわち、焼結時の気孔の移動と同様に、アルミナの粒成長の際に、アルミナの粒界移動に伴って CNFs が複体内を移動

Table 2-1 Relative density, mechanical properties and average alumina grain size of the 0.4–2.5 wt% CNFs/alumina composites.

CNFs content [wt%]	Sintering Method	Sintering Temp. and time	Relative density [%]	Young's modulus [GPa]	Vickers hardness [GPa]	Fracture Toughness [MPa·m <sup>0.5</sup> ]	Bending strength [MPa]	Ave. alumina grain size [μm]
0	PLA*+HIP	1300°C 2 h	99.6***	382	21.3±0.3	3.5±0.1	1079±69	1.23±0.5
0.4	PLV+HIP	1350°C 2 h	99.2	384	19.9±0.7	3.4±0.4		1.97±0.8
0.4	PLV+HIP	1450°C 2 h	99.6	409	17.9±0.3	3.6±0.3		2.48±1.2
0.4	PLV+HIP	1450°C 4 h	99.7	421	18.2±0.3	3.4±0.2		2.73±1.3
0.4	PLV+HIP	1450°C 6 h	99.5	406	18.3±0.3	3.2±0.4		2.92±1.5
0.8	PLV+HIP	1250°C 2 h	99.0	392	19.6±0.6	4.3±0.4		0.65±0.2
0.8	PLV+HIP	1300°C 2 h	99.5	380	19.9±0.4	4.0±0.3	491±77	0.92±0.4
0.8	PLV+HIP	1350°C 0.5 h	99.6	383	20.4±0.6	4.2±0.3	578±81	0.80±0.4
0.8	PLV+HIP	1350°C 2 h	99.5	375	19.7±0.7	3.4±0.2	672±109	1.79±0.6
0.8	PLV+HIP	1450°C 2 h	99.5	395	18.4±0.4	3.3±0.4		1.53±0.7
0.8	PLV+HIP	1450°C 4 h	99.6	398	18.4±0.4	3.6±0.2		1.54±0.7
0.8	PLV+HIP	1450°C 6 h	99.6	407	18.3±0.3	3.5±0.1		1.74±0.8
1.6	PAS	1375°C 80 s	100	342	18.5±1.5	4.2±0.5	1050±239	0.67±0.3
2.5	PAS	1350°C 3 min	99.8	359	18.1±0.5	5.9±0.5	841±186	0.53±0.2
2.5	PAS	1350°C 5 min	99.7	348	19.8±0.5	4.2±0.4		0.70±0.2
2.5	PAS	1350°C 7 min	99.9	349	19.0±0.4	4.5±0.3		0.68±0.3
2.5	PAS	1350°C 10 min	99.8	361	19.4±0.4	4.8±0.2		0.63±0.2
2.5	PAS	1350°C 15 min	100	355	18.9±0.4	4.7±0.6		0.66±0.2
2.5	PAS	1350°C 3 min***	99.7	345	17.6±0.5	5.3±0.3		0.63±0.2

\*pressureless sintering in air

\*\*pressureless sintering in vacuum

\*\*\*heating rate was 100°C/min



し、アルミナの粒界、特に三重点、に集合したと考えられる。CNFs 添加量の多い複合体（例えば 1.6 wt%）では、より多くの CNFs が粒界に分布している。これより、アルミナがわずかに粒成長しただけで CNFs は粒界に集められてバンドルを形成すると考えられる。特に、真空焼成後に HIP 処理する方法では、昇温速度が遅く、保持時間が長い。したがって、アルミナは粒成長しやすく、結果として、本数のより多い CNFs から成るバンドルが粒界で形成されたと考えられる。一方、PAS による方法では、速い昇温速度および短い焼結時間で緻密化が可能である。このような PAS 特有の焼成により、アルミナはあまり粒成長せず、CNFs があまり移動しなかったため、バンドルを形成しても、それを構成する CNFs の本数が少なかったと考えられる。その結果、PAS した 1.6 および 2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体は、相対密度 100%にまで緻密化できたと考えられる。

0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体の破断面の高倍率の SEM 像を Fig. 2-10 に示す。Fig 2-10(a) に点線の円で囲んだ CNFs は、粒界でバンドルを形成した CNFs である。一方、矢印で示した CNFs の部分は、CNFs がアルミナ粒界に沿って折れ曲がったところである。特に、Fig. 2-10(b)に示すように、微細な粒子の粒界では、粒界に沿って CNFs が鋭角に折れ曲がった様子がみられた。このような折れ曲がりとは、CNFs 独特の柔軟な性質によるものである。この点で、CNFs は、折れ曲がると破壊するセラミックウィスカーやカーボンファイバーとは本質的に異なるといえる。

### 2.3.3 複合体の機械的性質

#### 2.3.3.1 曲げ強度

アルミナ焼結体および 0.4–2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体の機械的性質を Table 2-1 に示す。1375°C で PAS した 1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体は 1050 MPa の平均曲げ強度を示し、アルミナ焼結体の平均曲げ強度（1079 MPa）と同程度であった。しかし、それ以外の複合体は、アルミナ焼結体よりも明らかに低い曲げ強度を示した。

曲げ強度試験を行った後の試験片の破面の SEM 像を Fig. 2-11 に示す。なお、Fig. 2-11(a,c,e)に示した数値は、それら試験片の曲げ強度である。Fig. 2-11(a,b)に示すように、1350°C で PAS した 2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体の破面のミラー領域には、30  $\mu\text{m}$  もの大きさの CNFs 凝集体がみられた。この粗大な CNFs 凝集体が、この試験片の破壊源といえる。しかし、このような粗大な CNFs 凝集体は、複合体の破断面の SEM 観察では確認されなかった。したがって、その存在はごくわずかであると考えられる。また、Fig. 2-11(c,d)に示すように、1300°C で 2 h 真空焼成後 HIP 処理した 0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体の破面のミラー領域には、50  $\mu\text{m}$  を超える大きさの亀裂状の気孔がみられた。そして、この粗大な気孔の内部には、十分に緻密化していない焼結不良の領域が存在した。このような、焼結不良が原因で生じた粗大な気孔が、この試験片の破壊源と考えられる。また、このような焼結不良の領域は、アルミナ粒子の凝集によって生じたと考えられる。しかし、この領域も、複合体の破断面の SEM 観察では確認されなかった。そのため、その存在はごくわ

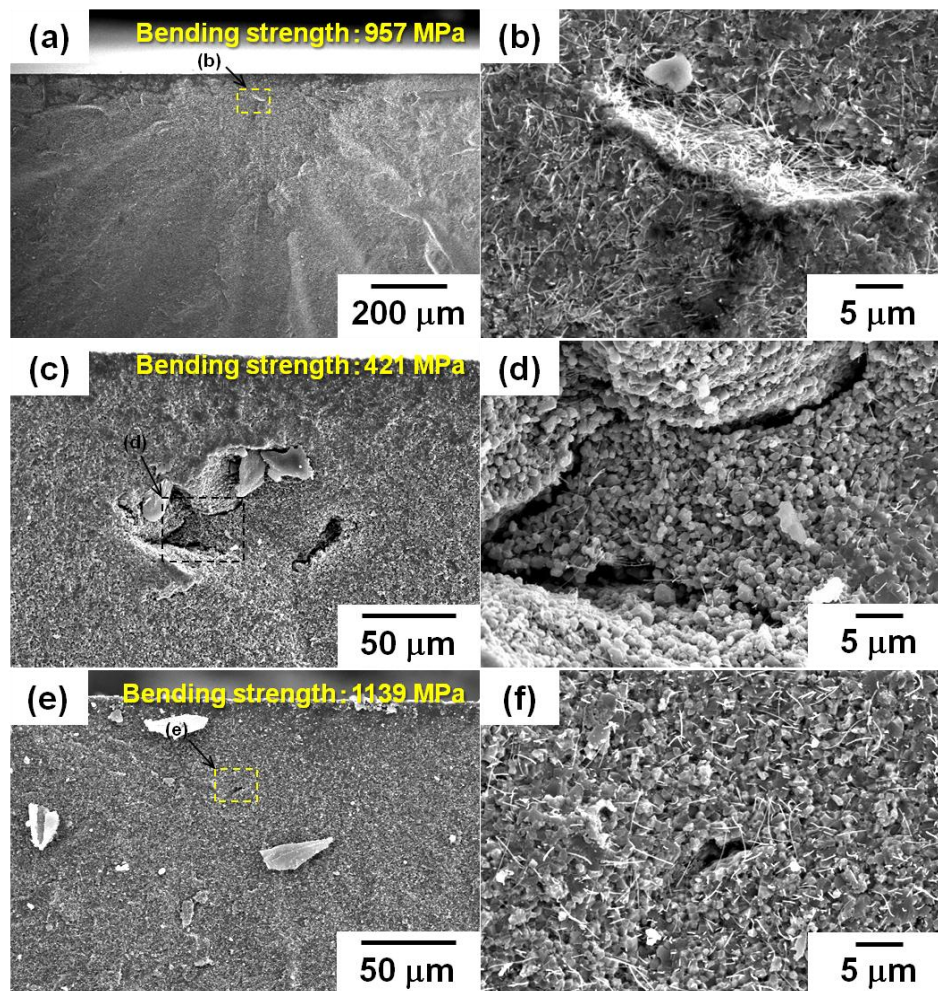


Fig. 2-11 SEM images of fractured surfaces of the composites after the measurement of bending strength. (a,b) the 2.5 wt% CNFs/alumina composite sintered by PAS at 1350°C for 3 min, (c,d) the 0.8 wt% CNFs/alumina composite sintered in vacuum at 1300°C for 2 h and then treated by HIP, and (e,f) the 1.6 wt% CNFs/alumina composite sintered by PAS at 1375°C for 80 s.

ずかであるといえる。これらの結果から、複合体中に CNFs の凝集体やアルミナの焼結不良領域がわずかに存在したために、複合体の曲げ強度はアルミナ焼結体よりも低下したといえる。一方、Fig. 2-11(e,f)に示すように、1375°Cで PAS した 1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体の破面には、大きさが 5  $\mu\text{m}$  の気孔が観察された。この気孔が、この試験片の破壊源と考えられるが、その大きさは Fig. 2-11(a-d)にみられるような CNFs 凝集体や気孔よりも明らかに小さいことがわかる。その結果、この試験片の曲げ強度 (1139 MPa) は、アルミナ焼結体の平均曲げ強度よりも高い値を示したといえる。さらに、この複合体について用いた曲げ強度試験片 5 本の中で、最も高い曲げ強度は 1314 MPa であり、アルミナ焼結体の曲げ強度試験片 5 本の中での最大曲げ強度 (1256 MPa) よりも 5% 高い値であった。その試験片の破面観察では、明確な破壊源は特定できなかった。これは、破壊起点となった気孔の大きさが非常に小さいためと考えられる。このことは、粗大な CNFs 凝集体やアルミ

ナノの焼結不良領域が存在しない複合体は、アルミナ焼結体よりも高い曲げ強度を示す可能性があることを示唆する。

### 2.3.3.2 破壊靱性

1350°Cで2 h 真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% および 0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性 ( $3.4 \pm 0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) は、アルミナ焼結体の破壊靱性 ( $3.5 \pm 0.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) とほぼ同じであった。一方、より低い温度または短時間で焼成した 0.4–0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体および PAS した 1.6–2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は  $4.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  以上を示した。1350°Cで3 min PAS した 2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は本章での最大値 ( $5.9 \pm 0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) を示し、アルミナ焼結体の破壊靱性と比較して 69% 向上した。

アルミナ焼結体および CNFs/アルミナ複合体の Vickers クラックの SEM 像を Fig. 2-12 に示す。アルミナ焼結体の Vickers クラックにはクラックの偏向がみられたが、複合体の Vickers クラックにはそのような偏向はみられなかった。一方、複合体の Vickers クラックには、CNFs によるクラックのブリッジングやプルアウトが多数観察された。したがって、複合体の破壊靱性の向上は、CNFs のブリッジングやプルアウトによるものといえる。

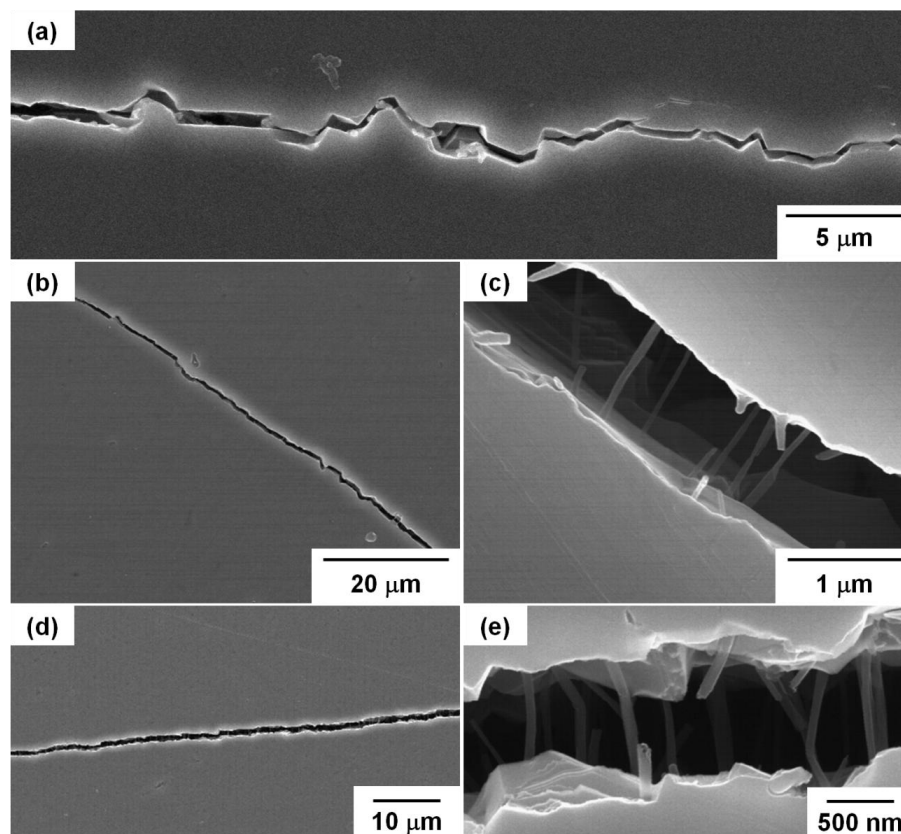


Fig. 2-12 SEM images of Vickers cracks on the surface of (a) monolithic alumina sintered at 1300°C for 2 h in air and then treated by HIP, (b,c) the 0.4 wt% CNFs/alumina composite sintered at 1450°C for 2 h and then treated by HIP, and (d,e) the 1.6 wt% CNFs/alumina composite sintered by PAS at 1375°C for 80 s.



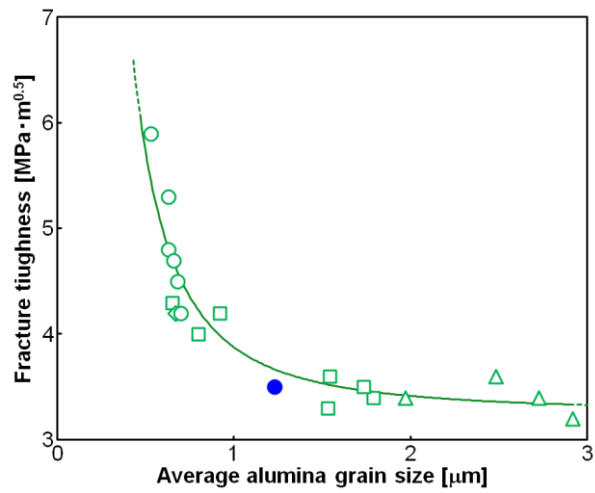


Fig. 2-13 Relationship between fracture toughness ( $K_{IC}$ ) and average alumina grain size ( $G$ ) of the (○) 2.5, (◇) 1.6, (□) 0.8 and (△) 0.4 wt% CNFs/alumina composites, and that of (●) monolithic alumina ceramic.

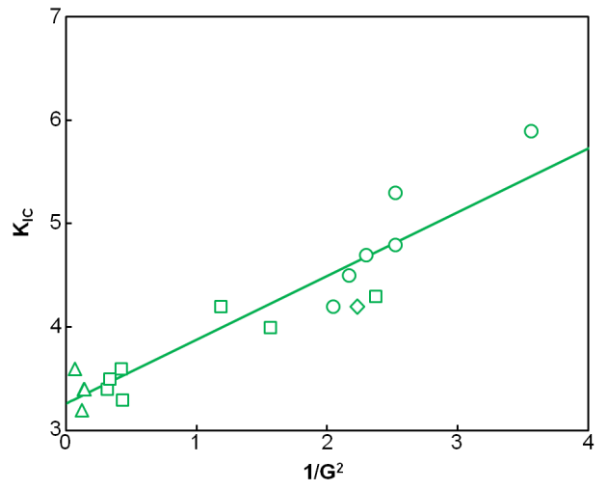


Fig. 2-14 Relationship between  $K_{IC}$  and  $1/G^2$  of the (○) 2.5, (◇) 1.6, (□) 0.8 and (△) 0.4 wt% CNFs/alumina composites, and that of (●) monolithic alumina ceramic.

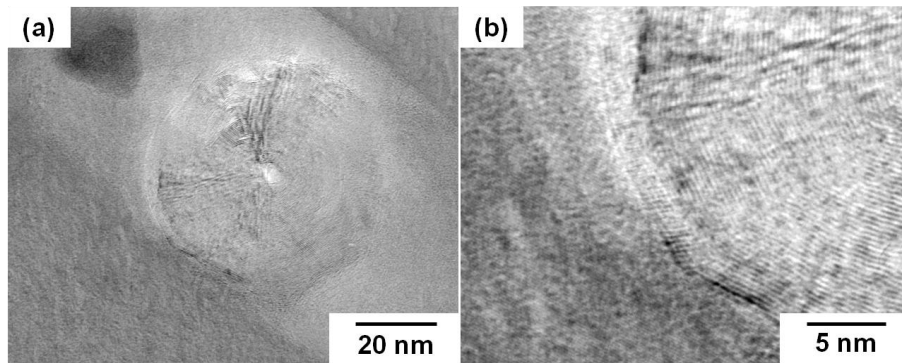


Fig. 2-15 TEM images of the interface between a CNF and an alumina grain in the 0.8 wt% CNFs/alumina composite sintered in a vacuum and then treated by HIP at 1350°C for 2 h. (a) The cross section of CNF showing a stump-like plane, and (b) the high magnification of the interface between a CNF and an alumina grain.

複合体の破壊靱性 ( $K_{IC}$ ) と平均アルミナ粒径 ( $G$ ) の関係を Fig. 2-13 に示す。第 1 章 1.2 節で述べたように、アルミナ単体の焼結体の破壊エネルギーは、アルミナ粒径が大きいほど増大したと報告されている<sup>22-25)</sup>。また、SiC ウィスカー/アルミナ複合体では、アルミナ粒径が大きいほど破壊靱性が向上したと報告されている<sup>22)</sup>。一方、Fig. 2-13 より、CNFs/アルミナ複合体では、破壊靱性は平均アルミナ粒径が微細なほど増大し、平均アルミナ粒径が大きい場合には、複合体の破壊靱性はある一定の値（アルミナ単体の破壊靱性値）に収束することがわかる。これは、これまで報告されてきたアルミナ焼結体の板状アルミナ粒子や SiC ウィスカー/アルミナ複合体の SiC ウィスカーによる高靱化機構とは異なる。すなわち、複合体の平均アルミナ粒径が微細なほど CNFs のブリッジングやプルアウトの効果が高くなり、そのために複合体の破壊靱性が増大したことを示す。逆に、複合体の平均アルミナ粒径が大きくなるとその効果が徐々に小さくなり、やがて破壊靱性には影響を与えなくなったことを示している。複合体の  $K_{IC}$  と  $1/G^2$  の関係を Fig. 2-14 に示す。これより、複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径の 2 乗の逆数に比例することがわかる。この関係から、本研究で測定した平均アルミナ粒径の範囲において、Eq. 2-2 に示す経験式が導き出せた。なお、 $k_1$  および  $k_2$  は定数であり、それらは CNTs の繊維径、繊維長および表面状態、そしてセラミックス粉体の種類（特性）に依存すると推測される。また、Eq. 2-2 は、CNFs による強化機構がブリッジングおよびプルアウトであるとき、他の CNFs/セラミックス複合体についても成り立つと考えられる。

$$K_{IC} = \frac{k_1}{G^2} + k_2 \quad (\text{Eq. 2-2})$$

以上の結果は、より微細な粒子径を有する複合体は、より高い破壊靱性を示すということの意味しており、高靱化アルミナセラミックスの作製に対しての可能性を示している。そのうえ、粒径の微細な複合体の内部に、CNFs の凝集やアルミナの焼結不良領域がない場合には、破壊靱性と曲げ強度の両方の向上が達成できると考えられる。

### 2.3.3.3 CNFs による高靱化メカニズム

0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体の CNF とアルミナ粒子の界面の TEM 像を Fig. 2-15 に示す。CNFs はアルミナ粒子に密着しており、CNF とアルミナの界面には隙間はみられなかった。また、CNF とアルミナの界面には炭素とアルミナの化合物のような界面相は観察されなかった。Fig. 2-3 の Raman スペクトルから、高分散処理によって CNFs に欠陥が導入されないことがわかった。これらより、高分散処理しても CNFs の疎水性は維持されており、その CNFs と親水性のアルミナ粒子が界面で結合を形成していることは考えにくい。すなわち、CNFs はアルミナ粒子に密着しているが、結合はしていないと考えられる。したがって、複合体にクラックが伸展した際は、CNFs はアルミナの界面で滑りやすく、プルアウトしやすい状態にあるといえる。

CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性が平均アルミナ粒径に依存した原因は、アルミナ粒界

で折れ曲がった CNFs のブリッジングおよびプルアウトの効果によって説明できる。CNFs/アルミナ複合体の高靱化メカニズムの模式図と破断面の SEM 像を Fig. 2-16 に示す。Fig. 2-16(b)に示すように、微細な平均アルミナ粒径をもつ複合体では、個々の CNFs はより多くのアルミナ粒子に囲まれ、粒界での CNFs の折れ曲がりの数が増える。そのような CNFs の折れ曲がりの様子は、Fig. 2-10(a,b)および Fig. 2-16(e)で確認できる。CNF 一本当たりの折れ曲がり数が増えるに従い、CNFs のプルアウトに対する抵抗が強くなり、CNFs のブリッジングやプルアウトの効果は大きくなると考えられる。その結果、平均アルミナ粒

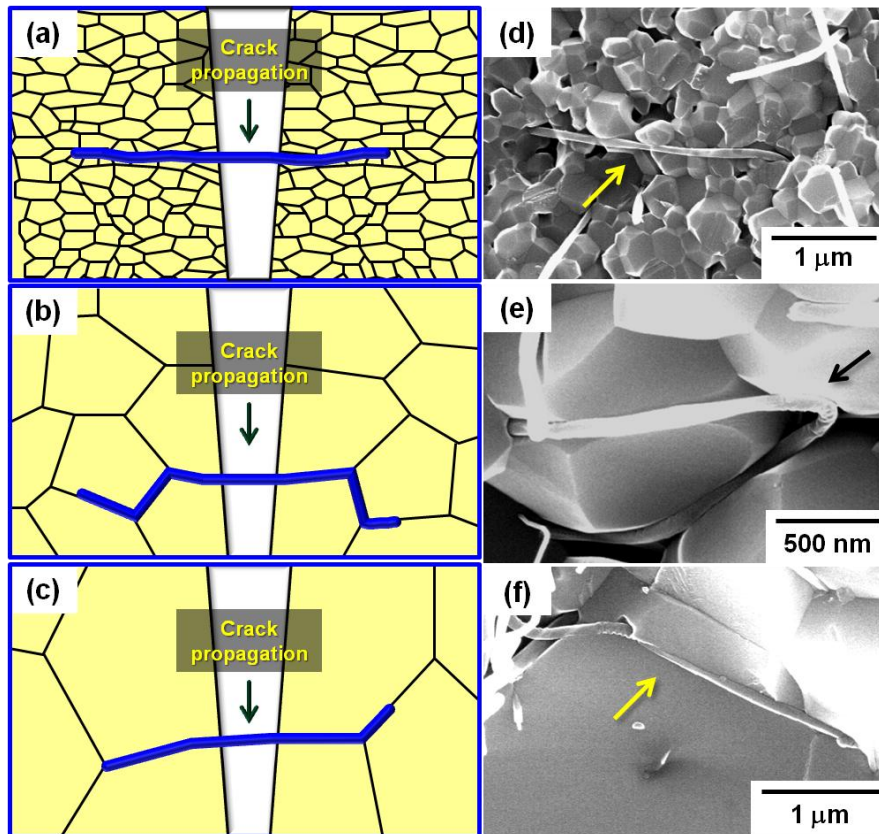


Fig. 2-16 Schematic illustrations of the pull-out of CNFs in the composites with (a) much finer, (b) finer and (c) larger alumina grains, and SEM images of bending state of CNFs in the composites with (d) much finer, (e) finer and (f) larger alumina grains.

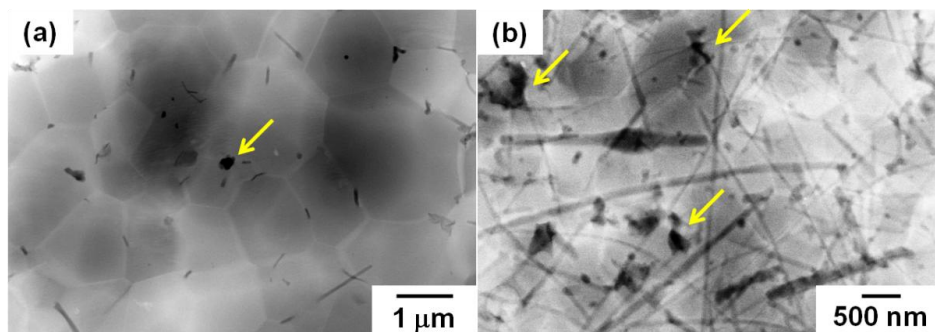


Fig. 2-17 STEM images of (a) the 0.8 wt% CNFs/alumina composite sintered in vacuum at 1350°C for 2 h and then treated by HIP, and (b) the 2.5 wt% CNFs/alumina composite sintered by PAS at 1350°C for 3 min. The arrows indicate CNF bundles.

径の微細な複合体ほど、破壊靱性が向上したと考えられる。一方、Fig. 2-16(c)に示すように、複合体の平均アルミナ粒径が粗大なほど、CNFs を囲むアルミナ粒子の数は少なく、粒界での CNFs の折れ曲がりの数は少なくなる。そのような CNFs の様子は Fig. 2-16(f)で確認できる。そのため、CNF のプルアウトに対する抵抗は弱くなり、疎水性の CNFs は親水性のアルミナから容易に引き抜かれ、CNFs のブリッジングやプルアウトによる強化効果は小さくなる。その結果、平均アルミナ粒径の粗大な複合体では、破壊靱性が向上しなかったと考えられる。

本章で作製した CNFs 添加量が 0.4–2.5 wt% の複合体において、複合体の破壊靱性は CNFs 添加量の影響をあまり受けなかった。それについても、CNFs のブリッジングおよびプルアウトの効果によって説明できる。CNFs は、焼結過程において、アルミナの粒界移動に伴って移動し、粒界に集合してバンドルを形成する。Fig. 2-17 に、0.8 wt% および 2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体の STEM 像を示す。Fig. 2-17 の矢印は、複合体中の CNF バンドルを示している。そのような CNF バンドルは、CNFs 添加量が 2.5 wt% の複合体の方がより多く観察された。したがって、アルミナ粒界で CNFs がバンドルを形成する現象は、CNFs 添加量の多い複合体ほど顕著に現れるといえる。一方、CNF バンドル中の CNF 一本当たりの引き抜きに対する抵抗は、粒界で一本一本が個々に存在する CNFs の引き抜きに対する抵抗よりも小さいと考えられる。したがって、CNFs の引き抜きに対する総合的な抵抗力は、必ずしも CNFs 添加量が多いほど大きくなるとは限らないといえる。

平均アルミナ粒径が微細で緻密な複合体では、CNFs のブリッジングやプルアウトに対する抵抗が高くなり、破壊靱性の向上が期待できる。Fig. 2-16(d)に、アルミナ粒子が大きく粒成長して緻密化する前の複合体の破断面の SEM 像を示す。このような微細な粒径を有する複合体において、CNFs は直線形か緩やかにカーブした形状であった。そのため、仮に平均アルミナ粒径がさらに微細で緻密な複合体が作製できたとしても、Fig. 2-16(a)に示すように、複合体中で CNFs はより多くのアルミナ粒子に囲まれるが、CNFs 一本一本は折れ曲がらないといえる。この状態では、複合体の破壊靱性の強化に与えるブリッジングおよびプルアウトの効果は極めて小さいと考えられる。このことは、Fig. 2-13 に示した平均アルミナ粒径の微細な複合体よりも、さらに平均アルミナ粒径が微細な複合体では、破壊靱性は低下する可能性を示唆させる。したがって、破壊靱性と平均アルミナ粒径の関係には、破壊靱性の最大値を与える平均アルミナ粒径が存在し、それよりも微細あるいは粗大な平均アルミナ粒径では破壊靱性が低下すると考えられる。

## 2.4 まとめ

本章では、カーボンナノファイバー (CNFs) について、機械的な分散手法である高分散処理を行い、アルミナに複合化した。得られた複合体の緻密化挙動、微構造および機械的性質を検討し、以下に示す知見を得た。

① 高分散処理した CNFs をアルミナに 0.8 wt% の添加量でアルミナに複合化すると、1350°C

の真空焼成で複合体の相対密度は 98.6%に達した。しかし、高分散処理を行っていない未処理の CNFs を 0.8 wt%の添加量でアルミナに複合化すると、1350℃で焼成しても相対密度 96.8%までしか緻密化しなかった。それら複合体の破断面の微構造を観察すると、高分散処理 CNFs は複合体中に均一に分布したのに対し、未処理 CNFs は互いに絡み合った様子がみられた。このように、CNFs の高分散処理は、CNFs が均一に分布した緻密な CNFs/アルミナ複合体の作製に効果的であった。

- ② CNFs 添加量を 0.8 wt%以下とした場合には、真空焼成後 HIP 処理することで相対密度 99%以上の緻密な複合体が得られた。しかし、CNFs 添加量を 1.6 wt%とした場合には、同様の方法では相対密度は 97%以上にはならなかった。これらより、真空焼成と HIP 処理を併用する方法で、相対密度が 98%以上の緻密な複合体を得ることのできる CNFs 添加量の最大は、0.8 wt%から 1.6 wt%の間にあるといえる。一方、プラズマ活性化焼結 (PAS) では、CNFs 添加量を 1.6 wt%および 2.5 wt%とした場合でも、相対密度 99.7–100%の複合体が得られた。
- ③ 複合体の破断面観察では、CNFs はアルミナの粒界に分布し、凝集はみられなかった。しかし、何本かの CNFs がアルミナ粒界でバンドルを形成した様子がみられた。また、CNF バンドルは CNFs 添加量が多い複合体ほど顕著に確認された。CNF バンドルの形成は、複合体が焼結する際、アルミナ粒界の移動に伴って気孔が移動する現象と同様に、CNFs もアルミナの粒界移動に伴って移動し、粒界に集合したことが原因と考えられた。
- ④ 1375℃で 80 s PAS した 1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体の平均曲げ強度( $1050 \pm 239$  MPa)は、アルミナ焼結体の平均曲げ強度( $1079 \pm 69$  MPa)と比較して同程度であった。それ以外の複合体の平均曲げ強度は、アルミナ焼結体の平均曲げ強度よりも明らかに低下した。それら複合体では、CNFs 凝集体や焼結不良の領域がわずかに存在し、それが破壊源となった。したがって、そのような複合体中にわずかに存在する CNFs の凝集体や焼結不良の領域をなくすことができれば、アルミナ焼結体よりも高い平均曲げ強度が得られると考えられた。
- ⑤ 1350℃で 3 min PAS した 2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性 ( $5.9 \pm 0.5$  MPa $\cdot$ m<sup>0.5</sup>)は、アルミナ焼結体の破壊靱性 ( $3.5 \pm 0.1$  MPa $\cdot$ m<sup>0.5</sup>)と比較して 69%向上した。複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細な複合体ほど大きくなった。CNFs は、セラミックウィスカーやカーボンファイバーとは異なり、アルミナの粒界で折れ曲がった。その折れ曲がりの数は、複合体の平均アルミナ粒径が微細なほど多くなった。それにより、平均アルミナ粒径が微細なほど、CNFs のプルアウトやブリッジングに対する抵抗が強くなり、破壊靱性が向上したと考えられた。このことから、より微細な平均アルミナ粒径をもつ複合体を作製すれば、破壊靱性をより大きく向上できることが示された。

## 参考文献

- 1) J. Sun, L. Gao and X. Jin, Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes,

- Ceram. Int.*, **31**, 893-896 (2005).
- 2) J. Sun, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara, L. Gao and X. Jin, Pressureless Sintering of Alumina Carbon Nanotubes Composites in Air Atmosphere Furnace and Their Mechanical Properties, *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**, S403–S406 (2004).
  - 3) C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier and A. Rousset, Carbon nanotubes–Fe–Alumina nanocomposites. Part II: microstructure and mechanical properties of the hot-Pressed composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2005-2013 (1998).
  - 4) E. L. Corral, J. Cesarano III, A. Shyam, E. L. Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. D. Prima, Z. Munir, J. Garay and E. V. Barrera, Engineered Nanostructures for Multifunctional Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Silicon Nitride Nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3129-3137 (2008).
  - 5) X. Wang, N. P. Padture and H. Tanaka, Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites, *Nat. Mater.*, **3**, 539-544 (2004).
  - 6) E. T. Thostenson, Z. Ren and T. W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899-1912 (2001).
  - 7) E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marliere, F. Chastel and A. Rousset, Carbon nanotube–metal–oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties, *Acta Mater.*, **48**, 3803-3812 (2000).
  - 8) A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut and A. Rousset, Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites, *Ceram. Int.*, **26**, 677-683 (2000).
  - 9) R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang and D. H. Wu, Processing and properties of carbon nanotubes–nano-SiC ceramic, *J. Mater. Sci.*, **33**, 5243-5246 (1998).
  - 10) 遠藤守信, 飯島澄男 監修, ナノカーボンハンドブック, エヌ・ティー・エス, 東京 (2007) pp.749-753.
  - 11) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 847-854 (2010).
  - 12) [http://www.nanomizer.co.jp/Japanese/nanomizer\\_tec/mechanism.html](http://www.nanomizer.co.jp/Japanese/nanomizer_tec/mechanism.html)
  - 13) VGCF-S 製品カタログ, 昭和電工.
  - 14) Card No. 00-042-1468, *International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File*, Newton Square, PA.
  - 15) *Ceram. Soc. Japan*, “Characterization of Ceramics”, (1987) pp.5-8 [in Japanese].
  - 16) E. E. Underwood, A. R. Colcord, and W. C. Wangh, “Ceramic microstructures” Ed. by J. A. Pask and R. M. Fulrath, Wiley and Sons, Berkeley (1966) pp.25-52.
  - 17) E. E. Underwood, “Quantitative stereology”, Addison Wesley, (1970).
  - 18) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, “Fracture Mechanics of Ceramics”, Ed. by R. C.

- Bradt, A. G. Evans, P. P. Hasselman and F. F. Lange, Plenum, New York (1983) pp. 97–105.
- 19) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, Evaluation of  $K_{IC}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 13–16 (1982).
  - 20) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, Further Reply to “Comment on ‘Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System’“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-116 (1982).
  - 21) T. Miyoshi, N. Sagawa and T. Sasa, Study on Fracture Toughness Evaluation for Structural Ceramics, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **51**, 2489–2497 (1985) [in Japanese].
  - 22) P. F. Becher, Microstructural Design of Toughened Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 255-269 (1991).
  - 23) B. Mussler, M. V. Swain and N. Claussen, Dependence of Fracture Toughness of Alumina on Grain Size and Test Technique, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 566-572 (1982).
  - 24) R. W. Rice, S. W. Freiman and P. F. Becher, Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: I, Experiment, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 345-350 (1981).
  - 25) R. W. Rice and S. W. Freiman, Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: II, A Model for Noncubic Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 350-354 (1981).





## 第3章

# 酸処理したカーボンナノファイバー/ アルミナ複合体の微構造と破壊靱性



## 第3章 酸処理したカーボンナノファイバー/

### アルミナ複合体の微構造と破壊靱性

#### 3.1 緒言

第1章 1.4 節で述べたように、CNTs の酸処理は、CNTs に親水性の官能基 (-COOH, -CHO および -OH) を導入する手段として知られている<sup>1-8)</sup>。そのような官能基の導入によって、Zhang ら<sup>1)</sup>および Avilés ら<sup>3)</sup>は、アルコールや水への CNTs の分散性が向上したと報告した。すなわち、CNTs の酸処理は、疎水性の CNTs を親水化するための手段といえる。

これまでに、酸処理した CNTs とアルミナとの複合体に関する研究が数多く報告されている<sup>1,2,9-17)</sup>。例えば、Estili ら<sup>13,14)</sup>は、CNTs を酸処理することで、CNT とアルミナの界面適合性 (interfacial compatibility) を高めたところ、複合体の破壊靱性がアルミナ焼結体の破壊靱性と比較して 70% 向上した。Yamamoto ら<sup>2)</sup>は、酸処理によって CNTs 表面にナノ欠陥 (nano-defects) を導入し、その CNTs をアルミナに複合化した。その結果、CNTs のナノ欠陥にアルミナ粒子が引っ掛かるアンカー効果が発現し、複合体の破壊靱性はアルミナ焼結体に対して 25% 向上した。このように、CNTs の酸処理は、CNTs の分散性、複合体中での CNT-アルミナ間の界面適合性、および複合体の破壊靱性の改善に効果的であるといえる。しかし、これまで CNTs の親水化程度が CNTs 複合アルミナセラミックスの焼結挙動および機械的特性に与える影響に関する研究は報告されていない。親水化程度とは、CNTs を親水化させる度合いである。本章では、CNTs の酸処理時間を変えることで、親水化程度を変化させた。

本章では、以下の3項目を研究の目的とし、第2章で用いた CNFs について、CNFs の親水化程度が複合体の緻密化、微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。

- ① CNFs の酸処理によって、CNFs を親水化し、CNFs が均一に分散した緻密な CNFs/アルミナ複合体を作製する。
- ② 複合体中の CNFs 分布状態を定量的に解析し、CNFs の親水化程度 (酸処理時間) が複合体の微構造変化に与える影響を解明する。
- ③ そのような微構造変化が複合体の破壊靱性に与える影響を解明する。特に、第2章で得られた複合体の平均アルミナ粒径と破壊靱性の関係が、酸処理した CNFs を用いても適用できるか検証する。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 CNFs の酸処理

第2章で用いた CNFs (VGCF-S, 繊維径 100 nm, 繊維長 10–20  $\mu\text{m}$ , 純度 99.9%, 昭和電工<sup>18)</sup>) を親水化させるため、濃硫酸 : 濃硝酸 = 3 : 1 (v/v) とした混酸に CNFs を浸し、

超音波を 0.5 h, 1 h および 5 h 照射することで酸処理した。なお、混酸中での超音波照射時間を酸処理時間とした。超音波を所定の時間照射した後、その混酸を濾過して CNFs を分離した。CNTs を蒸留水で数回洗浄した後、凍結乾燥させた。

本章では、酸処理 (Acid-Treatment) を 0.5 h, 1 h および 5 h 行った CNFs をそれぞれ AT05-, AT1-および AT5-CNFs として表記する。なお、比較のための疎水性の高い CNFs として、第 2 章で用いた高分散処理 (High-Dispersion-Treatment) した CNFs を本章でも用いた。高分散処理した CNFs は、HDT-CNFs として表記する。

### 3.2.2 複合体の作製

AT05-および AT1-CNFs については、ポリビニルブチラール (PVB) を少量溶解させたエタノールに浸し、超音波を照射して分散させた。その際、容器の底から溶液の液面までの高さが 10 cm となるようにした。さらに、超音波の照射だけでは解くことができなかった CNFs のバンドルや凝集体を沈降させて取り除くため、得られた CNFs 分散エタノール溶液を 3 日間静置し、その後、上澄み (液面から 7 cm の深さまで) を分取した。分級した溶液を AT05-および AT1-CNFs 分散液とした。AT5-CNFs については、分散剤を加えずにエタノール中で超音波の照射のみを行い、AT5-CNFs 分散液とした。

混合粉体中に含まれる CNFs の量が 0.4–1.6 wt% となるように、高純度アルミナポット (SSA-S, Type A-3, 内容量 700 ml, ニッカトー) 中に、高純度アルミナ粉体 (TM-DAR, 平均粒子径 0.1  $\mu\text{m}$ , 純度 99.99%, 大明化学工業) および CNFs 分散液を入れ、500 g の高純度アルミナビーズ (ビーズ径 0.5 mm, 純度 99.99%) を用いて湿式ボールミル混合を回転数 100 rpm で 24 h 行った。その後、得られたスラリーをホットスターラーで攪拌しながら乾燥し、100 メッシュのポリエチレンふるいに通して整粒し、混合粉体とした。

混合粉体を 200 MPa の圧力で静水圧成形 (CIP 成形) して、成形体とした。その成形体を、焼結温度 1150–1450°C, 保持時間 0.5–6 h, 昇降温速度 15°C/min で真空焼成して複合体とした。真空焼成した複合体をさらに緻密化させるため、HIP 処理を  $\text{N}_2$  雰囲気中、圧力 180 MPa で行った。なお、焼結温度、保持時間および昇降温速度は真空焼成と同条件とした。ただし、真空焼成を 1450°C で 4 h および 1450°C で 6 h 行った複合体については、その後の HIP 処理の条件を 1450°C で 2 h とした。なお、HIP 処理は財団法人燕三条地場産業振興センターに委託して行った。

### 3.2.3 複合体の評価

複合体の相対密度、微構造 (SEM および TEM), CNFs 分布状態、アルミナ粒径および破壊靱性について評価した。CNFs 分布状態の測定以外の評価の方法は、第 2 章 2.2.3 節で述べた方法と同様とした。複合体中の CNFs の分布状態の測定は、化学エッチングした複合体表面の SEM 写真を用い、統計的に測定した。複合体の化学エッチングは、1  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーを用いて表面を研磨して鏡面仕上げにした複合体を 140°C の濃リン酸中

で1 h 還流して行った。この操作によって、複合体表面にアルミナ粒界と CNFs が現れた。化学エッチングした表面上に現れた CNFs に関して、一本一本が個々に離れて分布している CNFs を solo CNFs とし、2 本の CNFs が重なるか束状にくっついたものを 2 本の CNF バンドルとした。同様に、3 本、4 本および 5 本の CNFs が重なるか束状となった場合は、それぞれ 3 本、4 本および 5 本の CNF バンドルとした。そのような solo CNFs および CNF バンドルの数をカウントした。なお、カウントした CNFs の総数は 370 本以上とした。複合体中に分布する solo-CNFs の割合は、カウントした CNFs の総数と solo-CNFs の総数から Eq. 3-1 より算出した。また、化学エッチング面において、アルミナの粒界に分布した CNFs とアルミナの粒内に分布した CNFs の割合を Eq. 3-2 により算出した。

$$\text{solo CNFsの割合}[\%] = \frac{\text{solo CNFsの総数}}{\text{CNFsの総数}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3-1})$$

$$\text{粒界または粒内のCNFsの割合}[\%] = \frac{\text{粒界または粒内のCNFsの総数}}{\text{CNFsの総数}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3-2})$$

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 CNFs の酸処理

pristine および酸処理 CNFs の SEM 像を Fig. 3-1 に示す。未処理 CNTs, AT05-CNFs および AT1-CNFs の表面は滑らかで、ひび割れ等の大きな欠陥はみられなかった。しかし、一部の AT5-CNFs では、Fig. 3-1(c)に矢印で示したように、表面がひび割れ、内部の inner-wall が観察された。なお、Yamamoto ら<sup>2)</sup>が報告したナノ欠陥 (nano-defect) は、SEM 観察では確認されなかった。一方、未処理 CNFs と AT5-CNFs の繊維長を SEM 写真を用いて測定したところ、未処理 CNTs の平均繊維長が 9.9  $\mu\text{m}$  程度であったのに対し、AT5-CNFs の平均繊維長は 9.8  $\mu\text{m}$  であった。このように、CNFs の酸処理を行っても、CNFs の繊維長は変化しなかった。したがって、CNFs は酸処理によって破断しなかったといえる。なお、CNFs の繊維長の測定に際しては、SEM 写真上で明確に長さの判別ができた 100 本以上の CNFs について、それらの長さを測定した。また、凝集により長さの判別が困難な CNFs は測定の対象から除外した。

785 nm の赤外光を用いて測定した Raman スペクトルを Fig. 3-2 に示す。D-band (defect mode) および G-band ( $E_{2g2}$ -mode) は、それぞれ 1315  $\text{cm}^{-1}$  および 1582  $\text{cm}^{-1}$  にみられた。未処理 CNFs の Raman スペクトルの D-band と G-band の強度比 (D/G) は、高分散処理や湿式ボールミルによって変化しなかったが、酸処理すると増大した。また、D/G 比は、酸処理時間が長いほど大きくなった。このことから、酸処理によって CNFs に欠陥が導入され、その欠陥量は酸処理時間が長いほど多くなったといえる。

CNFs を水に浸そうとすると、欠陥量が少ない未処理の CNFs の場合は水面に浮いて水中に分散させることができなかったのに対し、酸処理した欠陥量の多い CNFs は水中に分散させることができた。これより、酸処理によって CNFs は親水化したといえる。分散剤

を溶解させていないエタノール中でも、5 h 酸処理して親水化程度をより高めた AT5-CNFs については、超音波を照射しただけで均一に分散させることができた。これらの結果から、酸処理によって CNFs に導入された欠陥は、親水性の官能基を有しており、その官能基の量は酸処理時間が長いほど増大したと考えられる。すなわち、酸処理時間が長い CNFs は親水化程度は高いといえる。

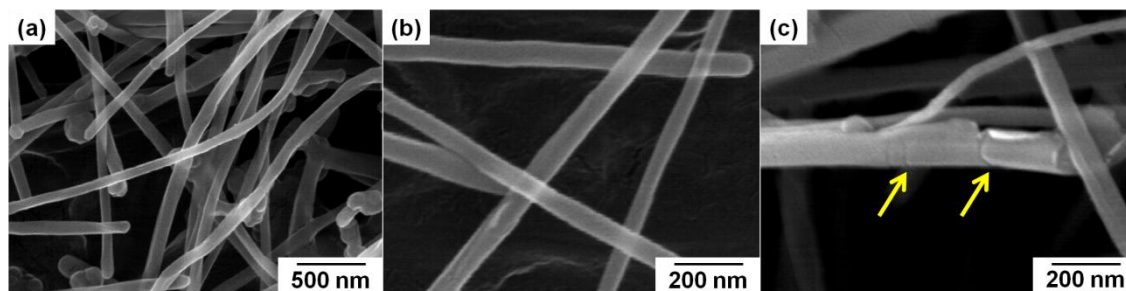


Fig. 3-1 SEM images of (a) pristine, (b) AT1- and (c) AT5-CNFs. The arrows in (c) show cracks on AT5- CNFs.

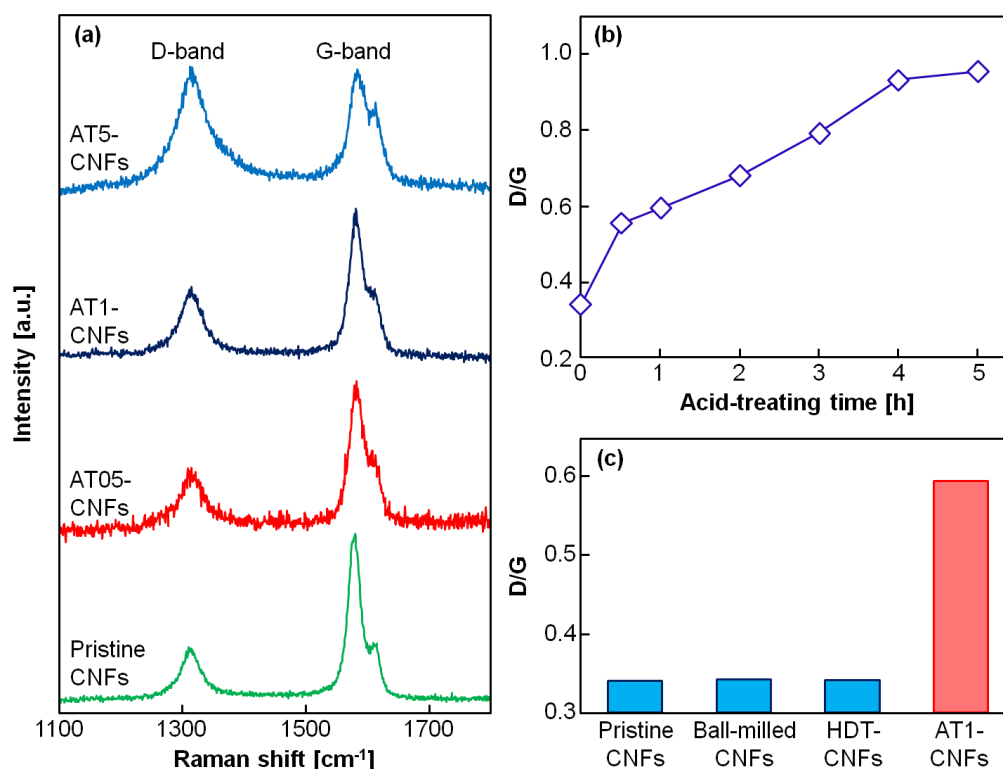


Fig. 3-2 (a) Raman spectra of the pristine and acid-treated CNFs, (b) change in the intensity ratio of D-band to G-band (D/G) of CNFs with acid-treatment time and (c) the D/G value of the pristine, ball-milled, HDT- and AT1-CNFs.

### 3.3.2 複合体の緻密化挙動

1150–1450°Cで2 h 真空焼成した 0.4–1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体の相対密度を Fig. 3-3 に示す。Fig. 3-3(a)より、1150°Cでは、0.4 wt% 酸処理 CNFs/アルミナ複合体は、0.4 wt% HDT-CNFs/アルミナ複合体よりも相対密度が高いことがわかる。0.4 wt% HDT-CNFs/アルミ

ナ複合体は 1150℃から 1200℃への昇温によって急激に相対密度が高くなり、1250℃では相対密度 99%まで緻密化した。しかし、0.4 wt% 酸処理 CNFs/アルミナ複合体の相対密度は、1150–1350℃の温度域で HDT-CNFs/アルミナ複合体よりも低く、1400℃で 99%に達した。一方、Fig. 3-3(b)より、真空焼成した AT1-CNFs/アルミナ複合体の相対密度は、CNFs 添加量が増えるに従って低下することがわかる。同様の結果が AT1-CNFs/アルミナ複合体だけでなく、HDT-, AT05-および AT5-CNFs/アルミナ複合体についてもみられた。

真空焼成後の HIP 処理により、1250–1350℃で焼成した 0.4 wt% AT05-CNFs/アルミナ複合体は相対密度 98%以上、1250–1350℃で焼成した 0.4 wt% AT1-および AT5-CNFs/アルミナ複合体は相対密度 99%以上に緻密化した。しかし、1250–1350℃で真空焼成した後に HIP 処理した 0.8 wt% AT1-CNFs/アルミナ複合体の相対密度は、96.9–97.9%であり、真空焼成後に HIP 処理しても相対密度 98%以上の緻密化が得られなかった。そのため、本章では、相対密度 98%以上に緻密化した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体の微構造変化および破壊靱性について詳細に検討した。

### 3.3.3 複合体の微構造

1250℃および 1450℃で 2 h 真空焼成した後に HIP 処理した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体の破断面の SEM 像をそれぞれ Fig. 3-4 および Fig. 3-5 に示す。いずれの複合体においても、CNFs の粗大な凝集体は観察されなかった。1250℃では、酸処理時間に関わらず、ほとんどの CNFs がアルミナ粒界に分布した様子がみられた。また、複合体のアルミナ粒径に大きな違いは見られなかった。1450℃では、HDT-, AT05-および AT1-CNFs は主にアルミナ粒界に分布している様子がみられた。HDT-CNFs/アルミナ複合体では、Fig. 3-5(a)に円で囲んで示したように、5–6 本の HDT-CNFs がアルミナ粒界で束となりバンドルを形成している様子がみられた。AT05-および AT1-CNFs/アルミナ複合体においても、バンドルを形成した CNFs が観察されたが、その数はわずかであり、バンドルは主に 2–3 本の CNFs が束となることで構成されていた。Fig. 3-5(f)に示すように、1350℃以上で焼成した AT5-CNFs/アルミナ複合体では、AT5-CNFs がアルミナ粒内に取り込まれた様子が顕著にみられた。また、複合体中には CNFs バンドルはほとんどみられなかった。酸処理 CNFs を複合化すると、Fig. 3-5(c)中の矢印で示したように、アルミナ粒子に沈みこんだような CNFs が多く観察された。また、Fig. 3-5(e)中の矢印で示したように、アルミナ粒子に沈んだ CNFs が剥がれると、アルミナ粒子表面には溝のような跡が残った様子がみられた。疎水性の HDT-CNFs ( $D/G = 0.34$ ) はアルミナ粒子に沈んだ様子がほとんどみられなかったが、親水化した AT05-および AT1-CNFs ( $D/G = 0.56$  および  $0.59$ ) はアルミナ粒子に沈んだ様子が顕著にみられた。このように、CNFs がアルミナ粒子へ沈みこむのは、酸処理によって CNFs が親水化し、CNFs とアルミナ粒子の界面適合性が高くなったために生じたと考えられる。また、親水化の程度をさらに高めた AT5-CNFs はアルミナ粒子に深く沈み込むことによって、アルミナ粒内に取り込まれたといえる。したがって、酸処理時間が長いほど、CNFs

とアルミナの界面適合性は、より高くなったと考えられる。

1350℃で2 h 真空焼成後に HIP 処理した 0.4 wt% AT05-および AT5-CNFs/アルミナ複合体の TEM 像を Fig. 3-6 に示す。AT05-CNFs とアルミナの界面は、そのほとんどが明瞭であった。また、その界面において、アルミナの格子像および CNFs の規則正しく配列したグラフェン層が明確に確認された。しかし、AT5-CNFs とアルミナ粒子の界面は、そのほとん

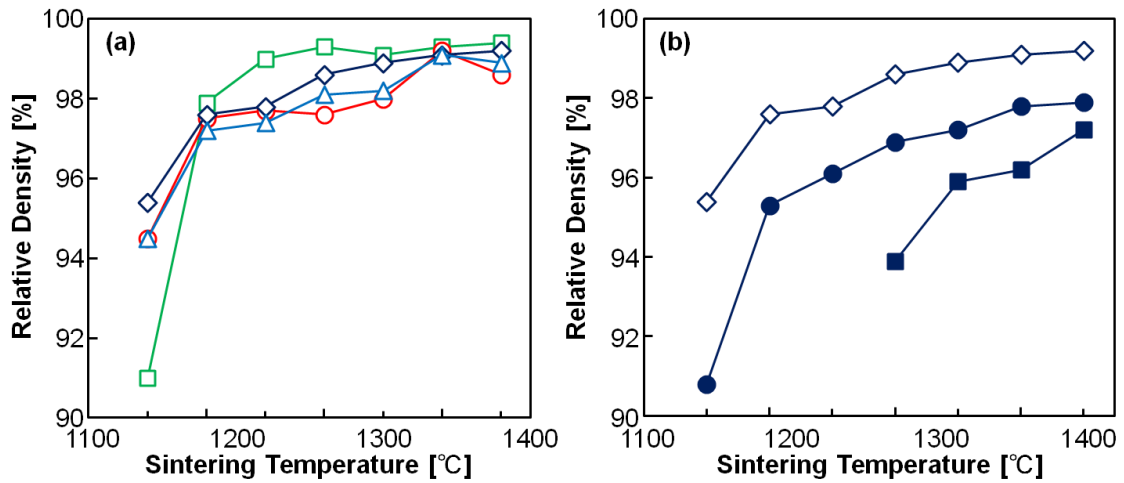


Fig. 3-3 (a) Relative densities of the 0.4 wt% ( $\square$ ) HDT-, ( $\circ$ ) AT05-, ( $\diamond$ ) AT1- and ( $\triangle$ ) AT5-CNFs/alumina composites sintered in vacuum at various temperatures for 2 h. (b) Relative densities of the ( $\diamond$ ) 0.4, ( $\bullet$ ) 0.8 and ( $\blacksquare$ ) 1.6 wt% AT1-CNFs/alumina composites sintered in vacuum at various temperatures for 2 h.

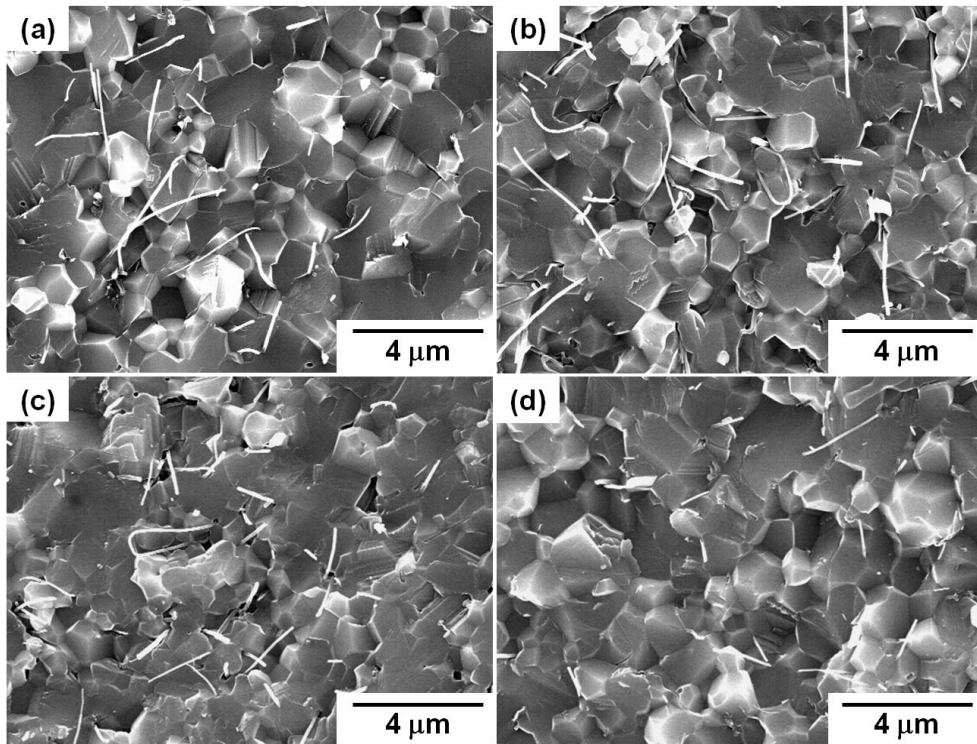


Fig. 3-4 SEM images of fractured surfaces of the 0.4 wt% (a) HDT-, (b) AT05-, (c) AT1- and (d) AT5-CNFs/alumina composites sintered in vacuum at 1250°C for 2 h and then treated by HIP.



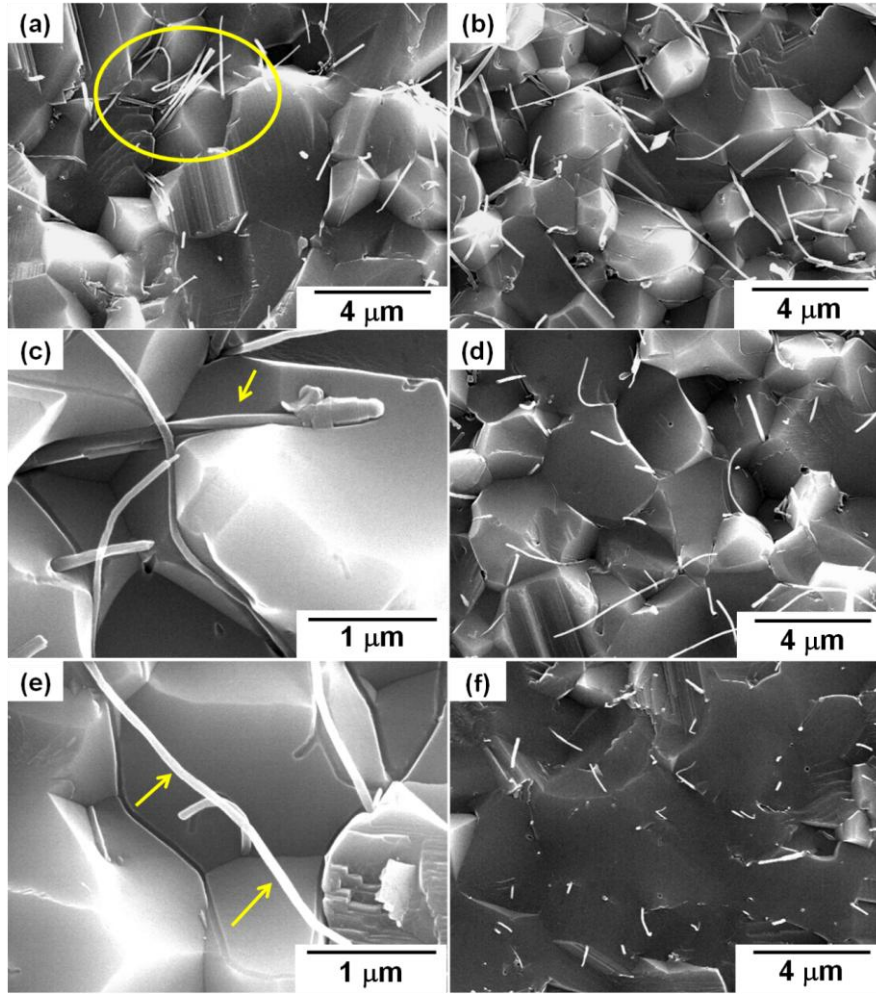


Fig. 3-5 SEM images of fractured surfaces of the 0.4 wt% (a) HDT-, (b) and (c) AT05-, (d) and (e) AT1-, and (f) AT5-CNFs/alumina composites sintered in vacuum at 1450°C for 2 h and then treated by HIP. The circle in (a) shows a bundle of CNFs in the composite. The arrow in (c) shows a sinking CNF in an alumina grain and the arrows in (e) show a CNF fell out the surface of alumina grains.

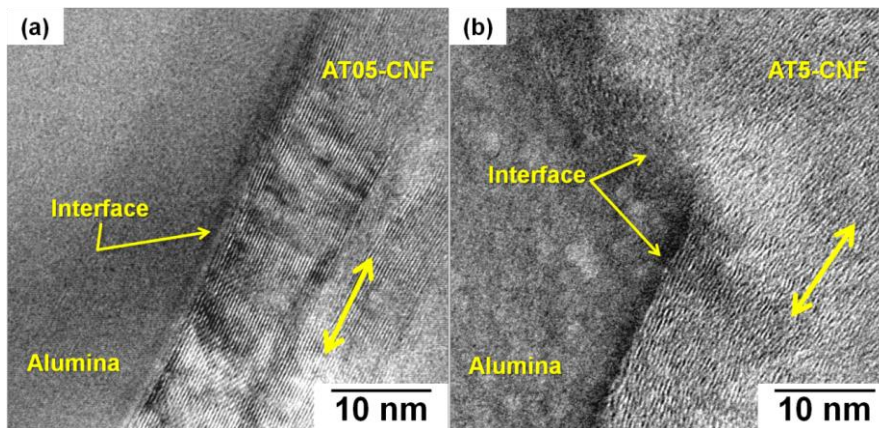


Fig. 3-6 TEM images of the 0.4 wt% (a) AT05- and (b) AT5-CNFs alumina composites sintered in vacuum at 1350°C for 2 h and then treated by HIP. The bold arrows indicate the direction parallel to inner-walls of the CNFs.

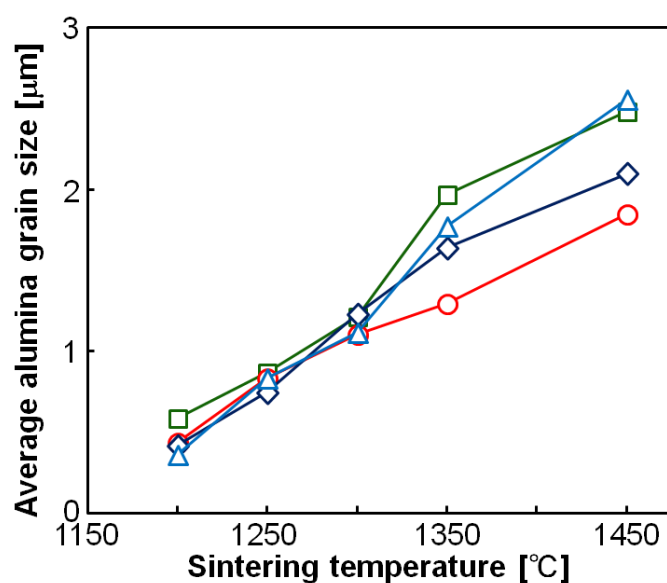


Fig. 3-7 Relationships between sintering temperature and average alumina grain size of the 0.4 wt% (□) HDT-, (○) AT05-, (◇) AT1- and (△) AT5-CNFs/alumina composites sintered in vacuum at various temperatures for 2 h and then treated by HIP.

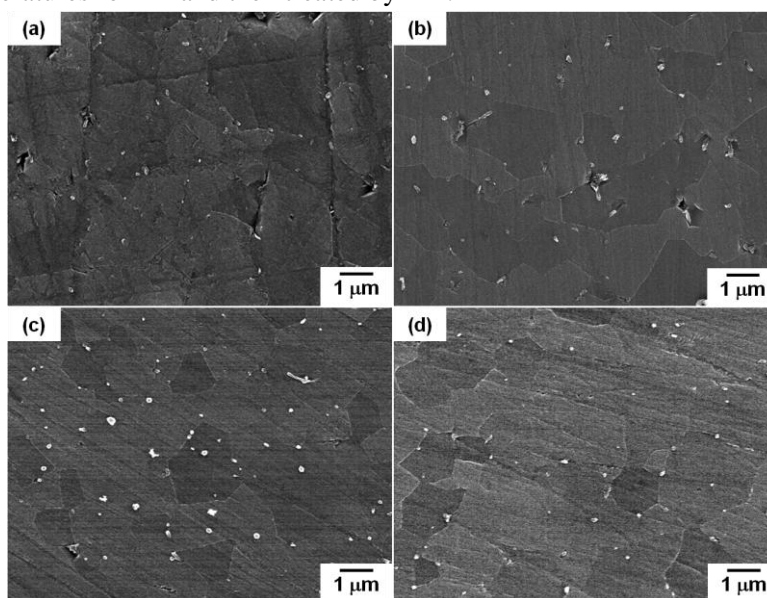


Fig. 3-8 SEM images of polished and chemically etched surface of the 0.4 wt% (a) HDT-, (b) AT05-, (c) AT1- and (d) AT5-CNFs/alumina composites sintered in vacuum at 1350°C for 2 h and then treated by HIP.

どが不明瞭であり、CNFs のグラフェン層が不規則(disorder)となっている様子がみられた。このような不明瞭な界面は、酸処理によって CNFs の界面適合性が向上したため生じたといえる。また、このような界面は、CNF とアルミナが結合している可能性を示唆している。

真空焼成後に HIP 処理した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径と焼成温度の関係を Fig. 3-7 に示す。焼成温度が高いほど、平均アルミナ粒径は大きくなった。1200°C、1250°C および 1300°C で焼成した複合体の平均アルミナ粒径は、CNFs の酸処理時間に関わ

らず、ほぼ同じであった。しかし、1350℃では、酸処理した CNFs を用いた複合体の平均アルミナ粒径は、酸処理していない HDT-CNFs を用いた複合体の平均アルミナ粒径よりも小さかった。さらに、CNFs の酸処理時間が短いほど、平均アルミナ粒径は微細であった。1450℃では、HDT-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は、AT5-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径とほぼ同じであったが、AT05-および AT1-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径よりも大きかった。1350–1450℃においては、AT05-CNFs が最もアルミナの粒成長を抑制し、AT05-CNFs の親水化程度 ( $D/G = 0.56$ ) が粒成長の抑制に最も効果的であったといえる。これらの結果は、アルミナ粒成長の際の粒界移動速度が、CNFs の親水化程度の影響を受けたことを示唆している。

### 3.3.4 CNFs 分布状態の定量評価

1350℃で 2 h 真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体の化学エッチング面の SEM 像を Fig. 3-8 に示す。また、真空焼成後 HIP 処理して作製した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体において、CNFs が solo で分布した割合を Fig. 3-9 に示す。solo で分布した CNFs とは、3.2.3 節で述べたように、化学エッチングした複合体の表面において、一本一本が個々に離れて観察された CNFs のことである。Fig. 3-7 に示したように、1200℃での平均アルミナ粒径は、CNFs の親水化程度に関わらず、ほぼ同じであった。しかし、1200℃での solo CNFs の割合は AT5-CNFs が最も高く、次に AT05-および AT1-CNFs が高く、そして HDT-CNFs は最も低かった。これは、親水化程度の大きい CNFs ほど親水性のアルミナ粉体と均一に混合された結果と考えられる。AT05-, AT1-および AT5-CNFs/アルミナ複合体中の solo CNFs の割合は、焼成温度が高くなっても、急激な低下はみられなかった。しかし、HDT-CNFs/アルミナ複合体では、焼成温度が高くなると solo CNFs の割合は明らかに低下した。すなわち、CNFs のバンドル化が起こったと考えられる。

真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体において、アルミナ粒内に分布した CNFs の割合を Fig. 3-10 に示す。1200℃では、CNFs の酸処理時間に関わらず、アルミナ粒内の CNFs の割合は 2–5% であった。したがって、1200℃では、CNFs の酸処理時間に関係なく、ほとんどの CNFs がアルミナの粒界に分布したといえる。焼成温度が高くなっても、アルミナ粒内に分布した HDT-および AT05-CNFs の割合は、あまり増大しなかった。これは、アルミナが粒成長しても、CNFs は主にアルミナの粒界に分布したことを示しており、Fig. 3-5 に示したように 1450℃で焼成した複合体の破断面の SEM 観察結果と一致する。AT1-CNFs は、1200–1350℃では、HDT-および AT05-CNFs と同程度の粒内 CNFs の割合を示したが、1450℃ではより高い割合を示した。AT5-CNFs は、1250℃で 14% の CNFs が粒内に取り込まれ、さらに焼成温度が高くなると、より多くの CNFs がアルミナ粒内に取り込まれ、1450℃では 38% の CNFs が粒内に取り込まれた。Fig. 3-4 に示した 1250℃で焼成した複合体の破断面の SEM 観察では、AT5-CNFs が粒内に取り込まれた様子は明確には観察できなかった。したがって、化学エッチング面の SEM 観察による CNFs 分布状態の

評価は、破断面の観察による CNFs 分布状態の評価よりも、より正確かつ定量的であるといえる。

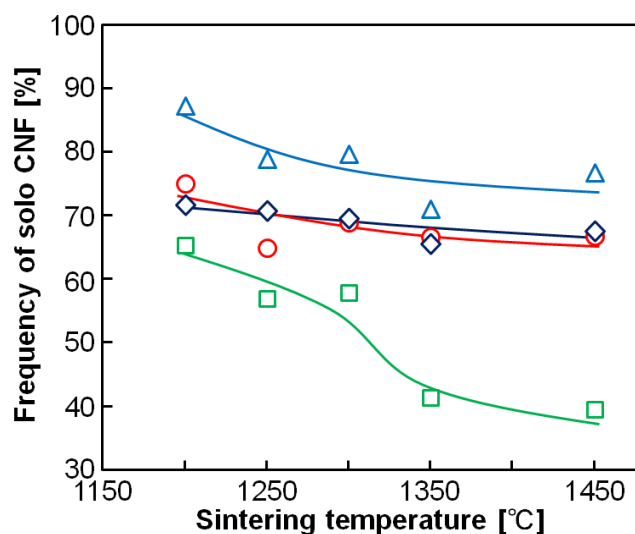


Fig. 3-9 Relationship between sintering temperature and frequency of solo CNF in the 0.4 wt% (□) HDT-, (○) AT05-, (◇) AT1- and (△) AT5-CNFs/alumina composites sintered in vacuum and then treated by HIP.

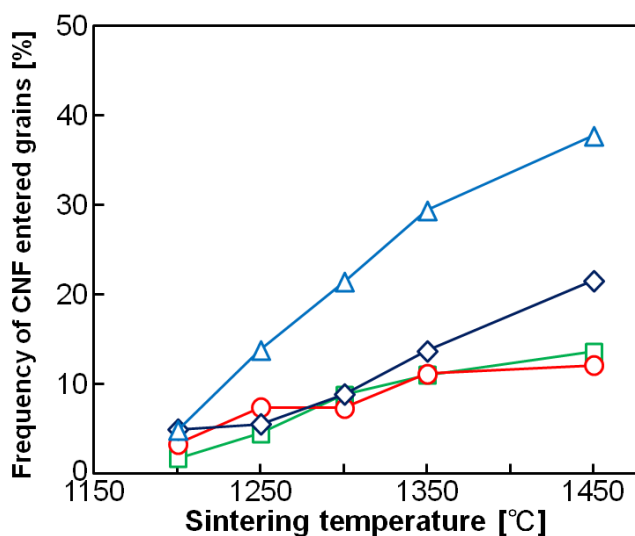


Fig. 3-10 Relationship between sintering temperature and frequency of CNFs distributed at intra grains in the 0.4 wt% (□) HDT-, (○) AT05-, (◇) AT1- and (△) AT5-CNFs/alumina composites sintered in vacuum and then treated by HIP.

### 3.3.5 複合体の微構造変化

一般に、セラミックス粉体を高温で焼成すると、粉体粒子は非常に大きく粒成長する。第二相粒子をセラミックス粉体に添加して焼成すると、その第二相粒子は、以下の三通りの挙動を示すことが知られている<sup>19)</sup>。

- (1) 第二相粒子が粒界の移動に対してほとんど抵抗することなく粒界と共に移動する場合。
- (2) 第二相粒子が粒界の移動度を制御しながら、粒界と共に移動する場合。

(3) 第二相粒子はほとんど移動せず、粒界が粒子を乗り越えて移動する場合。

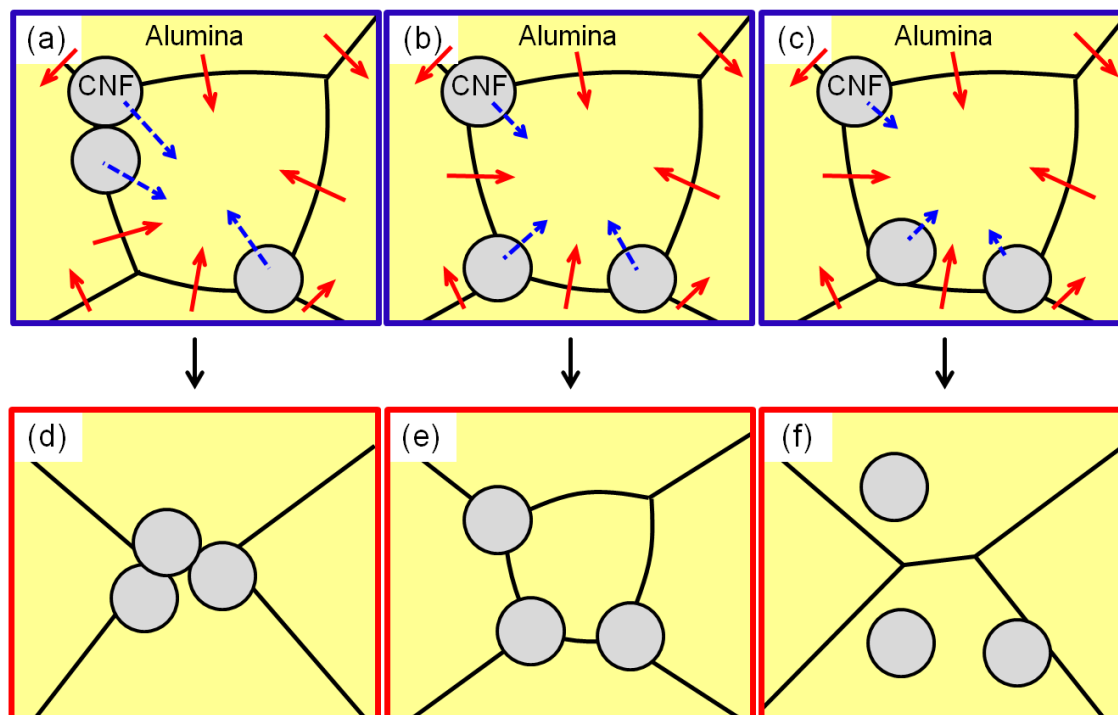


Fig. 3-11 Schematic illustrations of microstructure development of the (a,d) HDT-CNFs/alumina composites, (b,e) AT05- and AT1-CNFs/alumina composites, and (c,f) AT5-CNFs/alumina composites. (a,b,c) show the composites sintered at lower temperatures and (d,e,f) show the composites sintered at higher temperatures. When the composites sintered at higher temperatures, alumina grain boundaries migrated the direction of the solid arrows and CNFs migrated the direction of the dotted arrows.

CNFs/アルミナ複合体の微構造変化の模式図を Fig. 3-11 に示す。なお、Fig. 3-11 は CNFs 添加量の少ない複合体（例えば本章のような添加量が 0.4 wt% の複合体）の場合をモデルとした。低温（1200–1300℃）で焼成した複合体では、CNFs の親水化程度に関係なく、複合体はほぼ同じ平均アルミナ粒径を示した（Fig. 3-7）。そのような微構造を Fig. 3-11(a,b,c) に表した。複合体を高温（1350–1450℃）で焼成したとき、アルミナ粒子の粒界は Fig. 3-11(a,b,c) の実線の方方向に移動し、それに伴って CNFs は点線の方方向に移動する。このとき、疎水性の HDT-CNFs は、上記の(1) のように、親水性のアルミナ粒子の粒界移動に対して、あまり抵抗せずに粒界と共に移動したと考えられる。これは、葉の上を球状の水滴が転がるように移動する様子に似ている。そのため、Fig. 3-11(d) に示すように、HDT-CNFs はアルミナ粒成長によって粒界の三重点に集まりバンドルを形成したと考えられる。その結果、HDT-CNFs のアルミナ粒子長抑制効果は低下し、アルミナの粒成長がより進行したといえる。一方、短時間酸処理して親水化した AT05-CNFs は、親水性のアルミナ粒子の粒界移動に対して、HDT-CNFs ほど容易には移動しなかったと考えられる。すなわち、上記の(2) のように、AT05-CNFs はアルミナ粒界の移動度を制御しながら、粒界と共に移動したと考え



られる (Fig. 3-11(e))。その結果、AT05-CNFs は HDT-CNFs ほど多くのバンドルを形成せず、アルミナ粒成長抑制効果が HDT-CNFs よりも大きかったといえる。長時間の酸処理によって、親水化程度を非常に高くした AT5-CNFs は、親水性のアルミナ粒子の粒界移動に対して、AT05-CNFs よりもさらに移動しにくかったと考えられる。すなわち、上記の(3)のように、AT5-CNFs はほとんど移動せず、アルミナ粒界が CNFs を通り越して移動したと考えられる (Fig. 3-15(f))。その結果、AT5-CNFs はアルミナ粒内に取り込まれ、その後、アルミナ粒子は急速に成長して、1450℃では AT5-CNFs/アルミナ複合体は HDT-CNFs/アルミナ複合体と同程度の平均アルミナ粒径を示したといえる。AT1-CNFs の親水化程度は、AT05-CNFs よりも高く、AT5-CNFs よりも低いため、アルミナの粒界移動に対して AT1-CNFs は、AT05-CNFs と AT5-CNFs の中間的な移動度を示したと考えられる。その結果、1350-1450℃において、AT1-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は、AT05-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径よりも大きく、AT5-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径よりも微細であったと考えられる。

### 3.3.6 電気伝導度測定による微構造変化の解析

本章の 3.3.3～3.3.5 節では、CNFs の表面状態（親水化程度）が、特に高温で焼成した複合体のアルミナ粒径や CNFs 分布状態に影響を与えることを示した。一方、アルミナセラミックスは電気絶縁材料であるのに対し、CNFs は導電材料である。そのため、複合体中の CNFs の分布状態が異なれば、複合体の電気伝導度が異なるはずである。すなわち、CNFs の親水化程度が異なれば、焼成条件（温度・時間）が同じであっても、複合体の電気伝導度は異なると考えられる。これらのことから、電気伝導度と CNFs の分布状態あるいは微構造変化との関係を明らかにできれば、複合体の電気伝導度から複合体の微構造の推定が可能になると期待できる。これまで、CNTs/アルミナ複合体の電気伝導性に関する研究が報告されてきたが<sup>20-28)</sup>、CNFs 分布状態と複合体の電気伝導度を関連付けることで、複合体の微構造評価の手法として電気伝導度の測定を行った報告はない。そこで、本節では、CNFs の分布状態の変化を物性値である電気伝導度の変化と関連付けることを目的として、複合体の焼成温度、CNFs 分布状態および電気伝導度の関係を検討した。

複合体の電気伝導度( $\sigma$ )は、インピーダンスメータ (3532-80, HIOKI または 3239, HIOKI) を用いた四端子法によって複合体のインピーダンス ( $Z$ ) を測定し、Eq. 5-1 を用いて算出した。なお、Eq. 5-1 において、 $L$  は電圧検出端子間距離( $H_{POT}-L_{POT}$ )、 $A$  は試料の断面積である。インピーダンスの測定には、棒状の試験片 (3 mm×2 mm×25 mm) を用いた。なお、インピーダンスが  $10^6 \Omega$  以上の複合体については、電気絶縁性が高く、四端子法ではインピーダンスを測定できなかった。そのため、その複合体の電気伝導度は  $10^{-6} \text{ S/m}$  以下とした。

$$\sigma = \frac{L}{Z \cdot A} \quad (\text{Eq. 5-1})$$

真空焼成後に HIP 処理した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体の焼成温度と電気伝導度の関係を Fig. 3-12 に示す。1200℃では、複合化した CNFs の親水化程度に関係なく、いずれの複合体も極めて低い電気伝導度を示した。AT05-および AT1-CNFs/アルミナ複合体の電気伝導度は、1250℃で急激に増大し、1300℃でさらに 10–100 倍増大し、1350℃以上になると大きな変化はみられなくなった。HDT-CNFs/アルミナ複合体の電気伝導度は、1200–1300℃では  $10^{-6}$  S/m 以下の極めて低い電気伝導度を示したが、1350℃で急激に増大し、1450℃でさらに 10 倍増大した。一方、AT5-CNFs/アルミナ複合体の電気伝導度は、1200–1450℃の範囲において、焼成温度が高くなっても  $10^{-6}$  S/m 以下の極めて低い電気伝導度を示した。

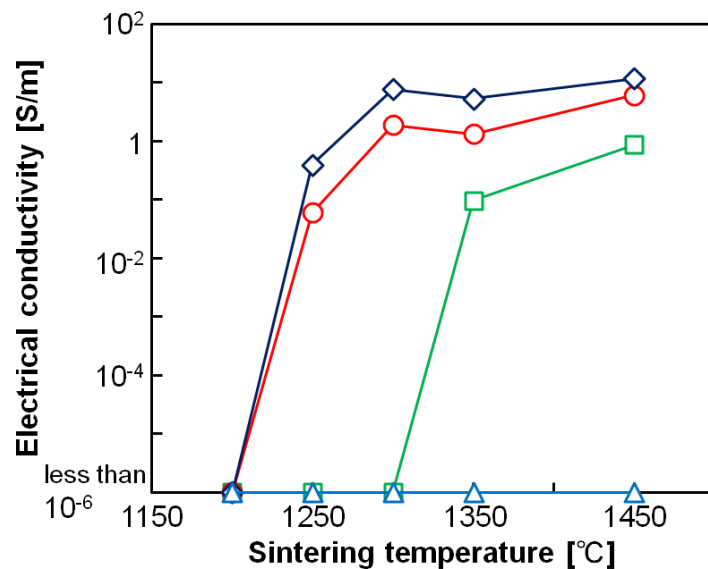


Fig. 3-12 Relationship between sintering temperature and electrical conductivity of the 0.4 wt% (□) HDT-, (○) AT05-, (◇) AT1- and (△) AT5-CNFs/alumina composites sintered in vacuum and then treated by HIP.

複合体の電気伝導度の急激な増大は、その焼成温度で複合体中の CNFs が導電パスを形成したためであると考えられる。Fig. 3-13 に、1350℃で真空焼成後 HIP 処理した AT1-CNFs/アルミナ複合体の破断面の SEM 像を示す。図中に矢印で示したように、粒界に分布した CNFs が接触している様子がわかる。このような CNFs 同士の接触により、導電パスが形成されたと考えられる。複合体の微構造変化に伴って、CNFs が導電パスを形成していく様子を表した模式図を Fig. 3-14 に示す。1200℃で焼成した AT05-および AT1-CNFs/アルミナ複合体では、75%および72%の CNFs が solo で存在した。すなわち、1200℃で焼成した AT05-および AT1-CNFs/アルミナ複合体においては全体の 3/4 の本数の CNFs が個々に分布していたといえる。したがって、AT05-および AT1-CNFs/アルミナ複合体では、Fig. 3-14(b)に示すように、1200℃では、ほとんどの CNFs が solo であるため、CNFs 同士の接触はほとんどなかったといえる。1250℃では、アルミナ粒子はあまり大きく粒成長しないが、Fig. 3-14(e)に示すように、粒成長に伴って solo の CNFs が移動したため、CNFs 同士が接触し

導電パスが形成されたと考えられる。、HDT-CNFs/アルミナ複合体では、Fig. 3-14(a)に示すように、1200–1300℃で 35–43%の CNFs がバンドル化していた。1350℃では、アルミナの粒成長に伴って CNFs が移動し、CNF バンドルの割合は 59%に急激に増大した。したがって、1350℃では、Fig. 3-14(d)に示すように、CNF バンドル同士の接触によって導電パスが形成されたと考えられる。1200℃で焼成した AT5-CNFs/アルミナ複合体では、複合体中の solo CNFs の割合は 87%であり、同じ温度で焼成した AT05-および AT1-CNFs/アルミナ複合体よりも、より多くの CNFs が個々に均一に分布した。しかし、AT5-CNFs/アルミナ複合体では、焼成温度が高くなればなるほど、より多くの AT5-CNFs が粒内に取り込まれた。したがって、Fig. 3-14(f)に示すように、AT5-CNFs/アルミナ複合体では、CNFs が粒内に取り込まれたために導電パスがあまり形成されず、焼成温度が高くなっても電気伝導度の急激な増大が生じなかったと考えられる。

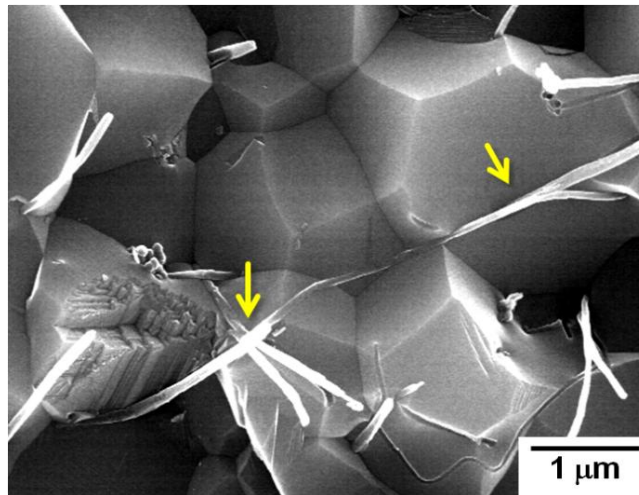


Fig. 3-13 SEM image of the fractured surface of the 0.4 wt% AT1-CNFs/alumina composite sintered in vacuum at 1350°C for 2 h and then treated by HIP. The arrows show that CNFs connected at intergranulars of alumina.

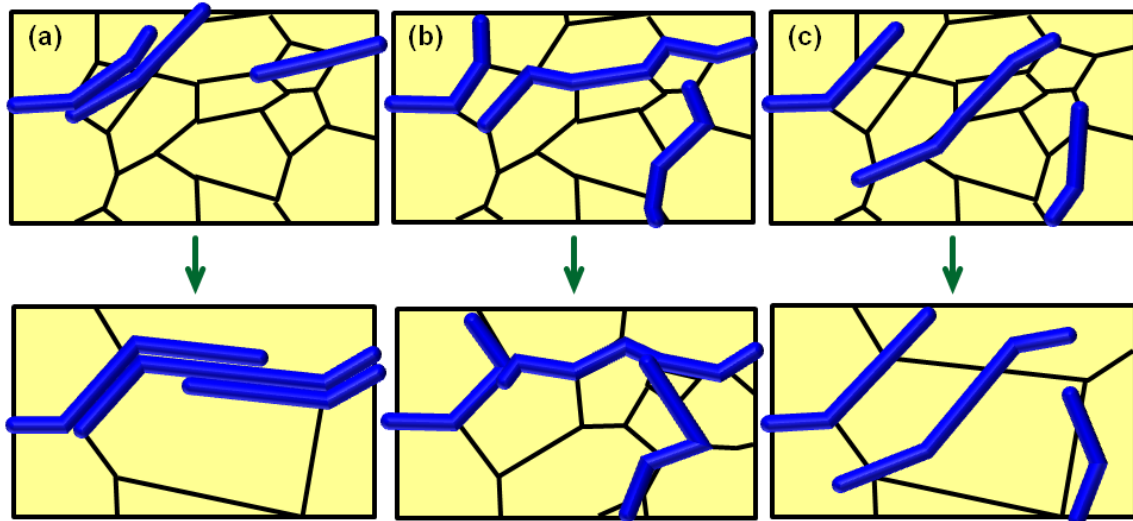


Fig. 3-14 Schematic illustration of microstructure development of the 0.4 wt% (a) HDT-, (b) AT05- and AT1-, and (c) AT5-CNFs/alumina composites.



以上のように、CNFs/アルミナ複合体の電気伝導度の変化を、CNFs 分布状態の変化から説明できる。すなわち、複合体中に個々に均一分布した solo の CNFs が多く、そのような solo の CNFs がアルミナの粒成長の際にアルミナ粒界と共に移動するとき、より低温で焼成した複合体の電気伝導度は急激に増大する。この場合、アルミナの粒成長は CNFs により効果的に抑制される。一方、そのように個々に均一に分布した solo CNFs が多くても、アルミナ粒成長の際に CNFs が粒内に取り込まれると、CNFs による導電パスが形成されないため、電気伝導度は高くはならない。この場合、CNFs による粒成長の抑制効果は小さく、アルミナ粒子は特に高温でより大きく粒成長する。複合体中にバンドル化した CNFs が多いと、CNFs が導電パスを形成するには、アルミナ粒子がより大きく粒成長してバンドルが移動する必要があるため、電気伝導度の急激な増大は、より高温の焼成温度でないと得られない。この場合、その温度において急激なアルミナ粒成長が生じるため、アルミナの粒子はより大きくなる。

### 3.3.7 CNFs の親水化程度が複合体の微構造変化に影響した原因

CNFs の親水化程度が複合体の微構造変化に影響を与えたのは、3.3.5 節で述べたように、アルミナの粒界移動速度に対する CNFs の移動速度が CNFs の親水化程度の影響を受けたためと考えられる。そこで、アルミナ粒界移動に伴う CNFs の移動が CNFs の親水化程度の影響を受けた原因について以下に考察する。未処理の CNFs、酸処理後の CNFs および焼成後の CNFs の表面の模式図を Fig. 3-15 に示す。CNFs を酸処理すると、CNFs 表面に親水性の官能基 ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ) が形成される<sup>1-8)</sup>。それらは、焼成によって分解し、炭素-酸素二重結合 ( $\text{C}=\text{O}$ ) に変化すると考えられる。

Tachikawa ら<sup>29)</sup>は、無水テトラカルボキシナフタレン (Naphthalene tetracarboxylic dianhydride, NTCDA) と金属アルミニウムの結合について報告している。それによると、彼らは NTCDA には、1 分子あたり 4 つの  $>\text{C}=\text{O}$  基があり、その  $>\text{C}=\text{O}$  基の酸素原子と外部から接近したアルミニウム原子が結合することを解明している。NTCDA 分子に Al が結合するサイトの模式図<sup>29)</sup>を Fig. 3-16 に示す。励起状態の NTCDA 分子に、Fig. 3-16 のように Al 原子が接近すると、NTCDA の  $\text{C}=\text{O}$  二重結合が  $\text{C}-\text{O}$  単結合に変化し、そこに Al が結合して  $\text{C}-\text{O}-\text{Al}$  結合が形成される<sup>29)</sup>。

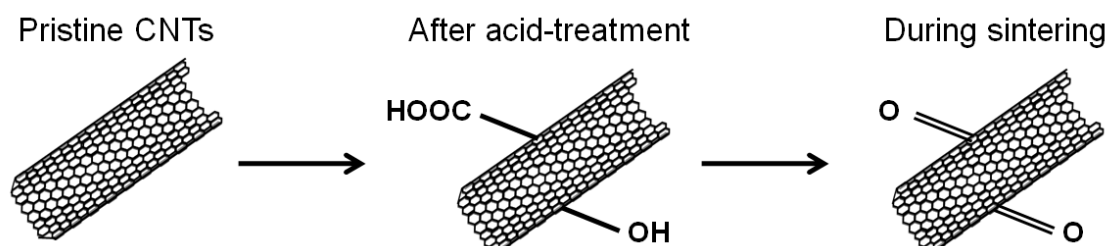


Fig. 3-15 Schematic illustration of surface of pristine CNF, acid-treated CNF and fired CNF after the acid-treatment.

## SCHEME 1

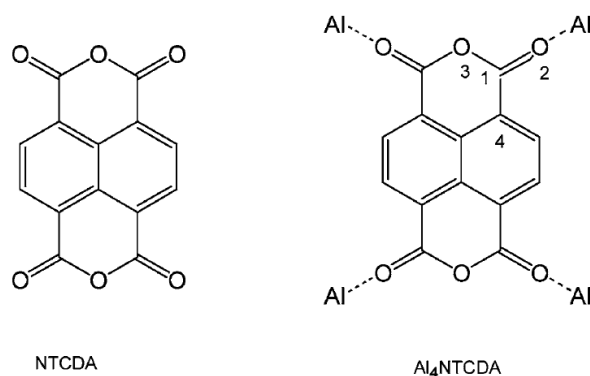


Fig. 3-16 Schematic illustrations of the interaction between NTCDA and Al atoms<sup>29)</sup>.

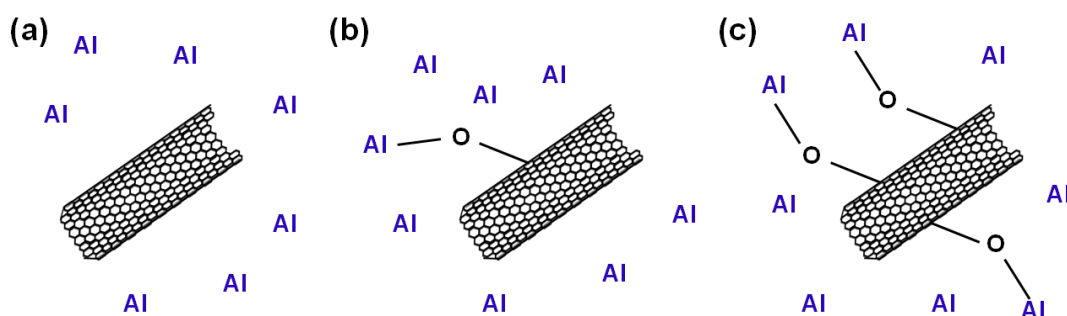


Fig. 3-17 Schematic illustrations of the formation of bonds during sintering between alumina (Al atom) and (a) HDT-CNF (C atom without C=O functional group), (b) AT05- and AT1-CNFs (C atom with a smaller amount of C=O functional groups) and (c) AT5-CNF (C atoms with a larger amount of C=O functional groups).

このような C-O-Al 結合は、CNFs/アルミナ複合体においても起きると考えられる。CNFs/アルミナ複合体の焼成過程における、アルミナ中の Al と CNF の結合の模式図を Fig. 3-17 に示す。HDT-CNFs の表面には、アルミナ中の Al と結合する C=O 基がほとんどない。そのため、HDT-CNFs をアルミナに複合化した場合、Fig. 3-17(a)に示すように、CNFs 中の炭素はアルミナ中の Al とは結合しないと考えられる。その結果、アルミナ粒界の移動は CNFs の界面であまり妨害されなかったといえる。したがって、HDT-CNFs は高温の焼成温度において、粒成長の抑制効果が小さく、CNFs はアルミナ粒界で容易にバンドル化したと考えられる。次に、AT05-および AT1-CNFs の表面には、-COOH および -OH 基が存在する。そのため、AT05-および AT1-CNFs をアルミナに複合化すると、Fig. 3-17(b)に示すように、C-O-Al 結合が生じると考えられる。このとき、炭素に結合した酸素の p 軌道と、アルミナ中の Al の p 軌道が結合を形成していると考えられる。これらの結果、アルミナ粒界の移動は、CNFs によって妨害され、移動の速度が遅くなったといえる。したがって、AT05-および AT1-CNFs は、高温の焼成温度においてもアルミナの粒界に均一に分布し、アルミナの粒成長を効果的に抑制したと考えられる。さらに、AT5-CNFs の表面には、-COOH および

-OH 基がより多く存在する。そのため、CNFs とアルミナ間で結合するサイト数が多くなり、CNFs とアルミナにはより強い結合が生じると考えられる。しかし、この場合、アルミナ粒界の移動しやすさよりも CNFs の移動しやすさの方が小さくなるため、アルミナ粒界は、CNFs を通り越して移動する。したがって、複合体を高温で焼成すればするほど、より多くの AT5-CNFs がアルミナ粒内に取り込まれたと考えられる。

### 3.3.8 複合体の破壊靱性

本章で作製した複合体の中では、1250℃で 2 h 真空焼成した後に HIP 処理した AT05-CNFs/アルミナ複合体が最も高い破壊靱性 ( $5.6 \pm 0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) を示し、アルミナ焼結体の破壊靱性 ( $3.5 \pm 0.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) と比較して 60%向上した。

複合体の破壊靱性と平均アルミナ粒径の関係、およびそれらの複合体の Vickers クラックの SEM 像を Fig. 3-18 に示す。第 2 章で述べたように、0.4–2.5 wt% HDT-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は平均アルミナ粒径が微細なほど高い値を示した。同様に、AT05-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性も、平均アルミナ粒径が微細なほど高い値を示した。しかし、AT1-および AT5-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど高い値を示す傾向にあったが、平均アルミナ粒径がそれぞれ 1.3  $\mu\text{m}$  および 1.5  $\mu\text{m}$  で最大値を示し、それより平均アルミナ粒径が微細になると低下した。また、その破壊靱性の最大値は、AT1-CNFs/アルミナ複合体よりも AT5-CNFs/アルミナ複合体の方が低い値であった。

Fig. 3-18(b)に示すように、ほとんどの複合体において Vickers クラックは偏向せずに進展し、その Vickers クラック内には CNFs のブリッジングやプルアウトが多数観察された。これより、複合体の破壊靱性の向上のほとんどが CNFs のブリッジングおよびプルアウトによるものであることといえる。しかし、1450℃で 2–6 h 真空焼成後に HIP 処理した AT1-CNFs/アルミナ複合体においては、Fig. 3-18(c)に示すように、クラックの偏向が観察された。このように、CNFs のブリッジングおよびプルアウトだけでなく、クラックの偏向がみられた複合体の破壊靱性は、Fig. 3-18(a)において塗りつぶしたプロット (◆) で示した。クラックの偏向がみられた複体の平均アルミナ粒径は比較的大きく (2–3  $\mu\text{m}$ )、その複体の破壊靱性は、同程度の平均アルミナ粒径 (2–3  $\mu\text{m}$ ) を有する複合体よりも高い値を示した。これまでの報告から、クラックの偏向は、CNTs を酸処理するとみられる傾向にある<sup>14), 29), 35)</sup>。本章では、CNFs を 1 h 酸処理し (D/G = 0.59)、そして、その複体の平均アルミナ粒径が大きいとき (2.1  $\mu\text{m}$  以上) にクラックの偏向がみられた。したがって、クラックの偏向の発現には、CNFs の親水化程度と複体のアルミナ粒径の二つの要素が関係していると考えられる。

一方、Fig. 3-18(d)中に矢印で示したように、クラックの内部には、CNFs のグラフェン層の外層が破壊して、内層が現れた様子がみられた。このような破壊は、“sword-in-sheath 破壊”と呼ばれている<sup>30)</sup>。また、CNFs の破壊は、HDT-CNFs/アルミナ複体の Vickers クラック中にはほとんどみられなかった。これらの結果から、CNFs の強度（特にグラフェ

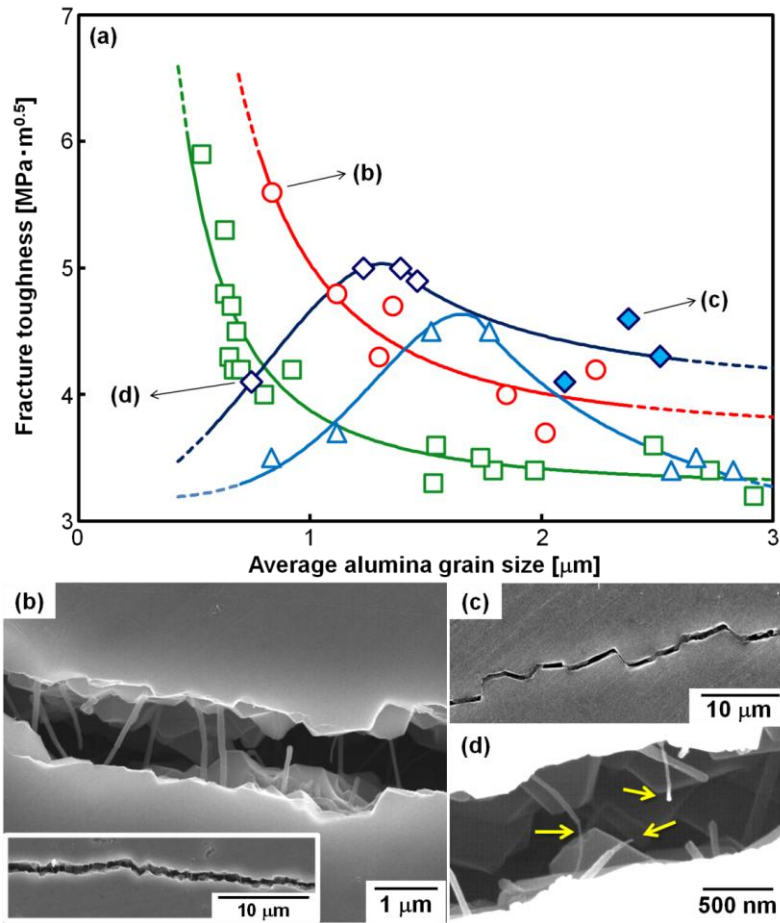


Fig. 3-18 (a) Relationships between fracture toughness and alumina grain size of the ( $\square$ ) 0.4–2.5 wt% HDT-, 0.4 wt% ( $\circ$ ) AT05-, ( $\diamond$  and  $\blacklozenge$ ) AT1- and ( $\triangle$ ) AT5-CNFs/alumina composites. The AT1-CNFs/alumina composite in which crack deflections were observed was shown by closed-mark ( $\blacklozenge$ ). SEM images of (b) crack bridgings and pull-outs of CNFs in a Vickers crack on the AT05-CNFs/alumina composite sintered in vacuum at 1250°C for 2 h and then treated by HIP, (c) Vickers crack on the AT1-CNFs/alumina composite sintered in vacuum at 1450°C for 4 h and then treated by HIP, and (d) fractured CNFs in a Vickers crack on the AT1-CNFs/alumina composite sintered in vacuum at 1250°C for 2 h and then treated by HIP. The insertion in (b) is a lower magnification image of (b).

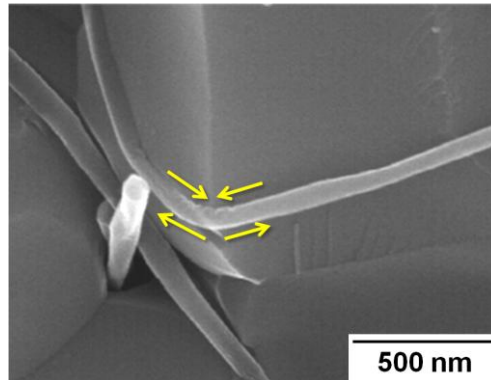


Fig. 3-19 SEM image of the bending CNF in the 0.4 wt% HDT-CNFs/alumina composite sintered in vacuum at 1450°C for 2 h. The arrows indicate the interior compressive or tensile stress.

ン層の外層)は、酸処理によって低下したと考えられる。

粒界で折れ曲がった CNF の SEM 像を Fig. 3-19 に示す。第 2 章で述べたように、複合体の平均アルミナ粒径が微細なほど、CNFs は粒界に沿って多数折れ曲がる。それによって、CNFs のブリッジングやプルアウトに対する抵抗が高くなる。そのため、HDT-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大した<sup>31)</sup>。同様の理由により、AT05-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細な複合体ほど増大し、AT5-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は、1.6–2.8  $\mu\text{m}$  の範囲において平均アルミナ粒径が微細なほど増大したと考えられる。また、親水化した CNFs はアルミナとの界面適合性が高いため、CNFs のブリッジングやプルアウトに対する抵抗は、疎水性の HDT-CNFs よりも高いと考えられる。その結果、平均アルミナ粒径 0.8–2.5  $\mu\text{m}$  の範囲において、酸処理 CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は、HDT-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性よりも高い値を示したと考えられる。特に、AT1-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が 2.1–2.5  $\mu\text{m}$  の範囲において、HDT-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性よりも非常に高い値を示した。これは、CNFs のブリッジングおよびプルアウトによる強化に加えて、クラックの偏向が発現したためであると考えられる。

Fig. 3-19 中に矢印で示したように、アルミナの粒界で折れ曲がった CNF の内側には圧縮応力が、外側には引張応力が作用している。このような内部応力は、CNFs の折れ曲がり角が鋭角であるほど大きくなる。クラックの進展によって CNFs がブリッジングやプルアウトする際、折れ曲がった CNFs の外側には、内部応力に加えて外部からの応力が作用する。この場合においても、CNFs の折れ曲がり角が鋭角であるほど、内部応力と外部応力の和は大きくなる。アルミナ粒径が微細なほど、CNFs は複合体中で、より鋭角に折れ曲がる。一方、CNFs の強度は、酸処理したことで低下している。そのため、アルミナ粒径が微細な複合体中でクラックが進展すると、酸処理した CNFs は容易に破壊すると考えられる。これが、AT1-および AT5-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性が、それぞれ平均アルミナ粒径 1.3  $\mu\text{m}$  および 1.6  $\mu\text{m}$  で最大値を示し、さらに平均アルミナ粒径が微細になると低下した原因と考えられる。特に、AT5-CNFs はアルミナ粒子との界面で非常に高い界面適合性を有するが、長時間の酸処理によって CNFs の強度は一層低下している。そのような AT5-CNFs は複合体中で極めて容易に破壊したと考えられる。その結果、AT5-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性の最大値は、AT1-CNFs/アルミナ複合体の最大値と比較して、より低く、そして、より大きい平均アルミナ粒径において得られたと考えられる。これらのことから、AT05-CNFs/アルミナ複合体においても、平均アルミナ粒径が極めて微細な複合体が得られた場合、破壊靱性はある粒径で最大値を示し、それよりも微細な粒径では破壊靱性は低下すると考えられる。

平均アルミナ粒径が比較的大きい酸処理 CNFs/アルミナ複合体は、HDT-CNFs/アルミナ複合体よりも、高い破壊靱性を示した。もし、AT5-CNFs のように、アルミナ粒子との界面適合性が非常に高い CNFs について、その引張強度を改善できれば、微細な平均アルミ

ナ粒径を有する複合体の破壊靱性が飛躍的に向上することが期待できる。

### 3.4 まとめ

本章では、CNFs の親水化程度が、CNFs/アルミナ複合体の微構造変化および破壊靱性に与える影響を検討した。CNFs の酸処理を 0.5 h, 1 h および 5 h 行うことで、親水化程度の異なる CNFs を調製し、アルミナと混合した。複合体は、真空焼成した後に HIP 処理する方法で作製した。得られた知見を以下に示す。

- ① 酸処理した CNFs を用いると、酸処理していない HDT-CNFs を用いるよりも複合体の緻密化は阻害され、また、CNFs 添加量が多いほど複合体はより緻密化しにくくなった。そのため、相対密度 98% 以上に緻密化した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体について、親水化程度の異なる CNFs を用いて作製した複合体の微構造と破壊靱性を検討した。
- ② より高温で焼成した複合体の平均アルミナ粒径は、CNFs の親水化程度の影響を受けた。1200–1300℃では、複合体の平均アルミナ粒径は CNFs の酸処理時間に関係なく、ほぼ同じであった。しかし、1350–1450℃では、HDT-および AT5-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は、AT05-および AT1-CNFs/アルミナ複合体よりも大きくなった。AT1-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は、AT05-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径と AT5-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径の中間的な値であった。
- ③ ②の結果は以下のように考えられた。疎水性の HDT-CNFs は、アルミナの粒界でバンドルを形成した。これは、HDT-CNFs 表面には-COOH や-OH 基がほとんどなく、アルミナと CNFs の界面で結合が生じなかったために、アルミナの粒界移動に対して CNFs があまり抵抗せずに移動したことが原因と考えられた。そのため、HDT-CNFs はアルミナの粒成長抑制効果が小さく、その複合体のアルミナ粒径はより大きくなったといえる。酸処理によって-COOH および-OH 基を導入して親水化した AT05-および AT1-CNFs は、HDT-CNFs よりもバンドル数が少なかった。これは、焼成時に CNFs とアルミナが結合したことで、CNFs がアルミナ粒界の移動度を制御したことが原因と考えられた。そのため、AT05-および AT1-CNFs はアルミナの粒成長抑制効果が大きく、その複合体のアルミナ粒径はあまり大きくならなかったといえる。長時間の酸処理により、より多くの -COOH および-OH 基を導入してかなり親水化した AT5-CNFs は、焼成時にアルミナ粒内に取り込まれた。これは、AT5-CNFs がアルミナとより多くの結合を形成したため、アルミナの粒界移動に対してほとんど移動せず、アルミナ粒界が CNFs を通り越して移動したためと考えられた。そのため、AT5-CNFs はアルミナの粒成長抑制効果が小さく、その複合体のアルミナ粒径はより大きくなり、より高温では HDT-CNFs/アルミナ複合体と同程度の粒径になったといえる。
- ④ AT05-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大し、平均アルミナ粒径が 0.84  $\mu\text{m}$  で最も高い値 ( $5.6 \pm 0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) を示した。また、その値は、アルミナ焼結体の破壊靱性 ( $3.5 \pm 0.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) に対して 60% 向上した。このよう

な破壊靱性の向上は、CNFs のブリッジングおよびプルアウトによって得られた。一方、AT1-および AT5-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性も平均アルミナ粒径が微細なほど増大したが、AT1-CNFs/アルミナ複合体は  $1.3\ \mu\text{m}$ , AT5-CNFs/アルミナ複合体は  $1.5\ \mu\text{m}$  で最大値（それぞれ  $5.0 \pm 0.3\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  および  $4.5 \pm 0.5\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ）を示し、それよりも平均アルミナ粒径が微細になると複合体の破壊靱性は低下した。

- ⑤ 酸処理によって CNFs が親水化したことで、CNFs とアルミナの界面適合性が向上した。そのため、比較的大きな粒径をもった複合体では、HDT-CNFs/アルミナ複合体よりも高い破壊靱性を示した。特に、AT1-CNFs/アルミナ複合体では、他の複合体にみられなかったクラックの偏向が発現した。そのため、AT1-CNFs/アルミナ複合体は、平均アルミナ粒径  $2.1\text{--}2.5\ \mu\text{m}$  において、HDT-CNFs/アルミナ複合体よりも高い破壊靱性を示した。
- ⑥ 複合体中の CNFs の折れ曲がり、アルミナ粒径が微細なほど鋭角になり、その CNFs の外側には大きな引張の内部応力が作用すると考えられた。そこに、クラックの進展によって応力集中による外部応力が加わると、CNFs 外側にかかる引張応力は非常に大きくなると考えられた。一方、酸処理した CNFs は欠陥が生成するため、その強度が低下し、酸処理時間が長いほど CNFs の強度の低下は大きくなると考えられた。これらによって、微細なアルミナ粒径の複合体では、クラックの進展によって酸処理 CNFs は特に外層部分で破壊した。その結果、AT1-および AT5-CNFs/アルミナ複合体は、破壊靱性が最大となる平均アルミナ粒径を示し、それよりも微細な複合体では破壊靱性は低下したと考えられた。
- ⑦ したがって、もし AT5-CNFs のようなアルミナとの界面適合性が非常に高い CNFs が、極めて大きい引張強度を有せば、粒径の微細な複合体において、破壊靱性の飛躍的な向上が期待できると考えられた。

## 参考文献

- 1) S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas and E. J. Yadlowsky, Pressureless sintering of carbon nanotube- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1373–1380 (2010).
- 2) G. Yamamoto, M. Omori and H. Kimura, A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties, *Nanotechnology*, **19**, 315708 (2008).
- 3) F. Avilés, J. V. C.-Rodríguez, L. M.-Tah, A. M.-Pat and R. V.-Coronado, Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon*, **47**, 2970–2975 (2009).
- 4) Q. Huang and L. Gao, Manufacture and electrical properties of multiwalled carbon nanotube/ $\text{BaTiO}_3$  nanocomposite ceramics, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2536–2541 (2004).
- 5) P. W. Chiu, G. S. Duesberg, U. D.-Weglikowska and S. Roth, Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3811–3813 (2002).
- 6) H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis and R. C. Haddon, Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration, *Chem. Phys. Lett.*,

- 345**, 25–28 (2001).
- 7) J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley and R. C. Haddon, Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2525–2528 (2001).
  - 8) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science*, **282**, 95–98 (1998).
  - 9) I. Ahmad, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy and Y. Q. Zhu, Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 865–873 (2010).
  - 10) S. W. Kim, W. S. Chung, K.-S. Sohn, C.-Y. Son and S. Lee, Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A*, **517**, 293–299 (2009).
  - 11) K. Lu, Freeze cast carbon nanotube-alumina nanoparticle green composites, *J. Mater. Sci.*, **43**, 652–659 (2008).
  - 12) S. Bi, X. Su, G. Hou, G. Gu and Z. Xiao, Microstructural characterization of alumina-coated multi-walled carbon nanotubes synthesized by hydrothermal crystallization, *Phys. B*, **405**, 3312–3315 (2010).
  - 13) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno and T. Tsukada, The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in  $\alpha$ -alumina ceramics for structural reinforcement, *Acta Mater.*, **56**, 4070–4079 (2008).
  - 14) M. Estili and A. Kawasaki, An approach to mass-producing individually alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions, *Scr. Mater.*, **58**, 906–909 (2008).
  - 15) S. Bi, G. Hou, X. Su, Y. Zhang and F. Guo, Mechanical properties and oxidation resistance of  $\alpha$ -alumina/multi-walled carbon nanotube composite ceramics, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 1596–1601 (2011).
  - 16) T. Wei, Z. Fan, G. Luo and F. Wei, A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness, *Mater. Lett.*, **62**, 641–644 (2008).
  - 17) T. Wei, Z. Fan, G. Luo, F. Wei, D. Zhao and J. Fan, The effect of carbon nanotubes microstructures on reinforcing properties of SWNTs/alumina composite, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 2806–2809 (2008).
  - 18) VGCF-S 製品カタログ, 昭和電工.
  - 19) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, John Wiley & Sons, New York (1975) pp.448–459.
  - 20) P. Hvizdoš, V. Puchý, A. Duszová, J. Dusza and C. Balázs, Tribological and electrical properties of ceramic matrix composites with carbon nanotubes, *Ceram. Int.*, **38**, 5669–5679 (2012).
  - 21) A. C. Zaman, C. B. Üstündağ, F. Kaya and C. Kaya, OH and COOH functionalized single walled carbon nanotubes-reinforced alumina ceramic nanocomposites, *Ceram. Int.*, **38**, 1287–1293



- (2012).
- 22) G. Blugan, M. Michalkova, M. Hnatko, P. Šajgalík, T. Minghetti, C. Schelle, T. Graule and J. Kuebler, Processing and properties of alumina-carbon nano fibre ceramic composites using standard ceramic technology, *Ceram. Int.*, **37**, 3371-3379 (2011).
  - 23) A. C. Zaman, C. B. Üstündağ, A. Çelik, A. Kara, F. Kaya and C. Kaya, Carbon nanotube/boehmite-derived alumina ceramics obtained by hydrothermal synthesis and spark plasma sintering (SPS), *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 3351-3356 (2010).
  - 24) F. Inam, H. Yan, D. D. Jayaseelan, T. Peijs and M. J. Reece, Electrically conductive alumina-carbon nanocomposites prepared by Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 153-157 (2010).
  - 25) L. Kumari, T. Zhang, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, A. Datye and K. H. Wu, Synthesis, microstructure and electrical conductivity of carbon nanotube-alumina nanocomposites, *Ceram. Int.*, **35**, 1775-1781 (2009).
  - 26) A. Peigney, S. Rul, F. L.-Schlick and C. Laurent, Densification during hot-pressing of carbon nanotube-metal-magnesium aluminate spinel nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2183-2193 (2007).
  - 27) M. Poorteman, M. Traianidis, G. Bister and F. Cambier, Colloidal processing, hot pressing and characterisation of electroconductive MWCNT-alumina composites with compositions near the percolation threshold, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 669-675 (2007).
  - 28) S. Rul, F. L.-Schlick, E. Caprica, C. Laurent and A. Peigney, Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites, *Acta Mater.*, **52**, 1061-1067 (2004).
  - 29) H. Tachikawa, H. Kawabata, R. Miyamoto, K. Nakayama and M. Yokoyama, Experimental and Theoretical Studies on the Organic-Inorganic Hybrid Compound: Aluminum-NTCDA Co-Deposited Film, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3139-3145 (2005).
  - 30) M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli and R. S. Ruoff, Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5552-5555 (2000).
  - 31) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 847-854 (2010).



## 第4章

# カーボンナノファイバー添加量が 複合体の微構造および破壊靱性に 与える影響



## 第4章 カーボンナノファイバー添加量が複合体の 微構造および破壊靱性に与える影響

### 4.1 緒言

第2章では、高分散処理したカーボンナノファイバー（CNFs）/アルミナ複合体の破壊靱性が平均アルミナ粒径が微細なほど増大することを示した<sup>1)</sup>。これについては、複合体中の平均アルミナ粒径が微細なほど CNF 一本当たりの折れ曲がりの数が多くなり、そのような折れ曲がりの数が多いほど、CNFs のブリッジングやプルアウトに対する抵抗が大きくなった結果と考えられた。一方、CNFs はアルミナの粒界でバンドルを形成し、それは CNFs 添加量が多い複合体で顕著にみられた。そのため、複合体の破壊靱性は CNFs 添加量にあまり依存しなかった。これは、CNFs がバンドルを形成し、ブリッジングやプルアウトに対して実質的に寄与する CNFs が少なかったためと考えられた。このことから、CNFs の添加量を増加させて複合体の破壊靱性の改善を得るには、複合体中に CNFs を一本一本個々に均一に分布させる必要があるといえる。

第3章では、酸処理を 0.5 h 行った CNFs を用いると、高分散処理した CNFs を用いるよりも、CNFs は個々に分散し、複合体のアルミナ粒径は微細となることを示した。さらに、その複合体の破壊靱性は平均アルミナ粒径が微細なほど増大した<sup>2)</sup>。これらより、0.5 h 酸処理した CNFs を用いると、CNFs を多量に添加しても CNFs が 1 本 1 本均一に分散して、破壊靱性の改善により効果的と考えられる。

一方、CNTs 添加量が複合体の微構造および機械的性質に与える影響は、これまで詳細には報告されていない。そこで、本章では、0.5 h 酸処理した CNFs を用いて、CNFs 添加量の異なる複合体を作製し、以下の3項目を目的として検討した。

- ① CNFs 添加量が 0.4 wt%, 0.8 wt%, 1.6 wt%, 2.5 wt% および 5.0 wt% の緻密な複合体をプラズマ活性化焼成（PAS）によって作製する。
- ② 複合体中の CNFs 分布状態を定量的および定性的に評価し、CNFs 添加量が複合体の微構造に与える影響を解明する。
- ③ CNFs 添加量が複合体の破壊靱性に与える影響を、複合体の平均アルミナ粒径と破壊靱性の関係の観点から明らかにする。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 複合体の作製

第3章 3.2.1 節および 3.2.2 節と同様の方法で CNFs（VGCF-S, 繊維径 100 nm, 繊維長 10–20  $\mu\text{m}$ , 純度 99.9%, 昭和電工<sup>3)</sup>）を 0.5 h 酸処理し、CNFs 分散液を調製した。複合体中に含まれる CNFs の量が 0.4–5.0 wt% となるように、高純度アルミナ粉体（TM-DAR, 平均

粒子径 0.1  $\mu\text{m}$ , 純度 99.99%, 大明化学工業) に CNFs 分散液を加え、高純度アルミナポット (SSA-S, Type A-3, 内容量 700 ml, ニッカトー) 中で、500 g の高純度アルミナビーズ (ビーズ径 0.5 mm, 純度 99.99%) を用いて、湿式ボールミル混合を回転数 100 rpm で 24 h 行った。その後、得られたスラリーをホットスターラーで攪拌しながら乾燥し、乾燥した粉体を 100 メッシュのポリエチレンふるいに通して整粒し、CNFs を 0.4–5.0 wt% 含有する混合粉体とした。

混合粉体をプラズマ活性化焼成 (PAS) し、複合体とした。焼成条件は、真空中、焼成温度 1300–1525°C, 保持時間 80 s, 昇降温速度 300°C/min, パルス幅 50 ms, およびパルス電流 300 A とし、圧力は 10 MPa (昇温中) および 50 MPa (保持温度) とした。ただし、1375°C で PAS した 1.6 wt% CNFs/アルミナ混合粉体は、保持温度での加圧を 40 MPa とした。

## 4.2.2 複合体の評価

作製した複合体の相対密度、微構造 (SEM), CNTs 分布状態, 平均アルミナ粒径および破壊靱性を評価した。評価方法は、第 2 章 2.2.2 節および第 3 章 3.2.3 節と同様とした。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 複合体の緻密化挙動

1350°C で真空焼成および 1375°C で PAS した 0.4–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体と 1300°C で大気焼成したアルミナ焼結体の相対密度を Fig. 4-1 に示す。1375°C で PAS した複合体は、CNFs 添加量に関わらず、相対密度 99% 以上に緻密化した。さらに、1300°C および 1450°C で PAS した 0.4–1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体、そして 1450°C および 1525 で焼成した 2.5 wt% および 5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体も相対密度 99% 以上に緻密化した。一方、1350°C で真空焼成した複合体では、CNFs 添加量が増えるに従って相対密度が急激に減少した。

同様の結果は、1450°C で真空焼成した複合体でも得られた。PAS の保持時間は、真空焼成の保持時間の 1/100 であるにも関わらず、PAS することで CNFs を 5.0 wt% 含有する複合体であっても相対密度 100% 近くにまで緻密化した。これは、PAS 特有の焼結プロセスによって、複合体の緻密化が促進されたためと考えられる。

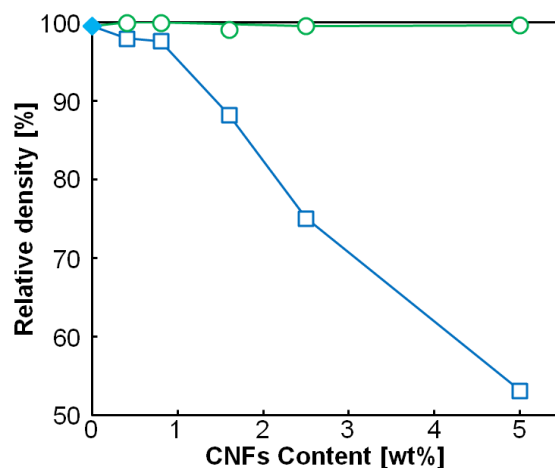


Fig. 4-1 Relative densities of (●) the 0.4–5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at 1375°C for 80s, (□) the composites sintered in vacuum at 1350°C for 2 h and (◆) monolithic alumina sintered in air at 1300°C for 2 h and then treated by HIP.

### 4.3.2 複合体の微構造

1375℃でPASした0.4–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体の化学エッチング面のSEM像をFig. 4-2に示す。CNFs添加量が0.4 wt%から1.6 wt%に増加すると、複合体のアルミナ粒子径はより微細になる様子が観察されたが、CNFs添加量が1.6 wt%から5.0 wt%に増加しても、複合体のアルミナ粒子径に明確な違いは観察されなかった。CNFsの凝集体は、0.4–2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体では観察されなかったが、5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体では、5–10  $\mu\text{m}$ のCNFs凝集体がほんのわずかに観察された。ただし、いずれの複合体にも、Fig. 4-2(f)に矢印や円で囲んで示したように、2本または3本のCNFsが粒界に集合した様子がみられた。このような状態は、CNFsがバンドルを形成した状態といえる。1375℃でPASした0.4–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体中のsolo CNFsおよびCNFバンドルの頻度分布をFig. 4-3に示す。0.4 wt%, 0.8 wt%, 1.6 wt%, 2.5 wt%および5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体中のsolo CNFsの割合は、それぞれ73%, 64%, 60%, 51%および24%であった。これは、0.4–1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体では全体の3/5以上の本数のCNFsが1本1本に分かれて個々に分布したが、2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体では全体の半分の本数のCNFsが個々に分布し、5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体では全体の1/4の本数のCNFsしか個々に分布していなかったことを示している。このことから、複合体中のsolo CNFsの割合はCNFs添加量が増えるに従って減少し、逆にバンドルの割合はCNFs添加量が増えるに従って増加したことがわかる。

1375℃でPASした0.4–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体について、アルミナ粒内に取り込まれたCNFsの割合をFig. 4-4(a)に示す。1375℃でPASした0.4 wt%, 0.8 wt%, 1.6 wt%, 2.5 wt%および5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体について、アルミナ粒内に分布したCNFsの割合はそれぞれ17%, 11%, 4%, 3%および2%であった。これより、CNFs添加量が多いほど、アルミナ粒内に取り込まれるCNFsの割合が少なくなることがわかる。特に、CNFs添加量が1.6 wt%以上の複合体では、アルミナ粒内のCNFsの割合は非常に少なくなり、96%以上のCNFsが粒界に分布したことがわかる。これは、0.4–0.8 wt%のCNFs添加量では、アルミナの粒界移動速度が速く、一部のCNFsはアルミナ粒界の移動に伴って移動できなかったが、1.6 wt%以上のCNFs添加量では、その速いアルミナ粒界移動速度が抑制され、アルミナ粒界の移動に伴ってほとんどのCNFsが移動したためと考えられる。次に、1300–1450℃でPASした0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体および1200–1450℃で真空焼成後HIP処理した0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体において、アルミナ粒内に取り込まれたCNFsの割合をFig. 4-4(b)に示す。アルミナ粒内に取り込まれたCNFsの割合は、真空焼成後HIP処理した複合体よりもPASした複合体の方が高かった。これは、焼結方法によってアルミナの粒界移動速度が異なったためと考えられる。すなわち、PASでのアルミナ粒界の移動速度が、真空焼成やHIP処理でのアルミナ粒界の移動速度よりも速いために、PASした複合体ではCNFsが粒内に取り込まれやすかったと考えられる。

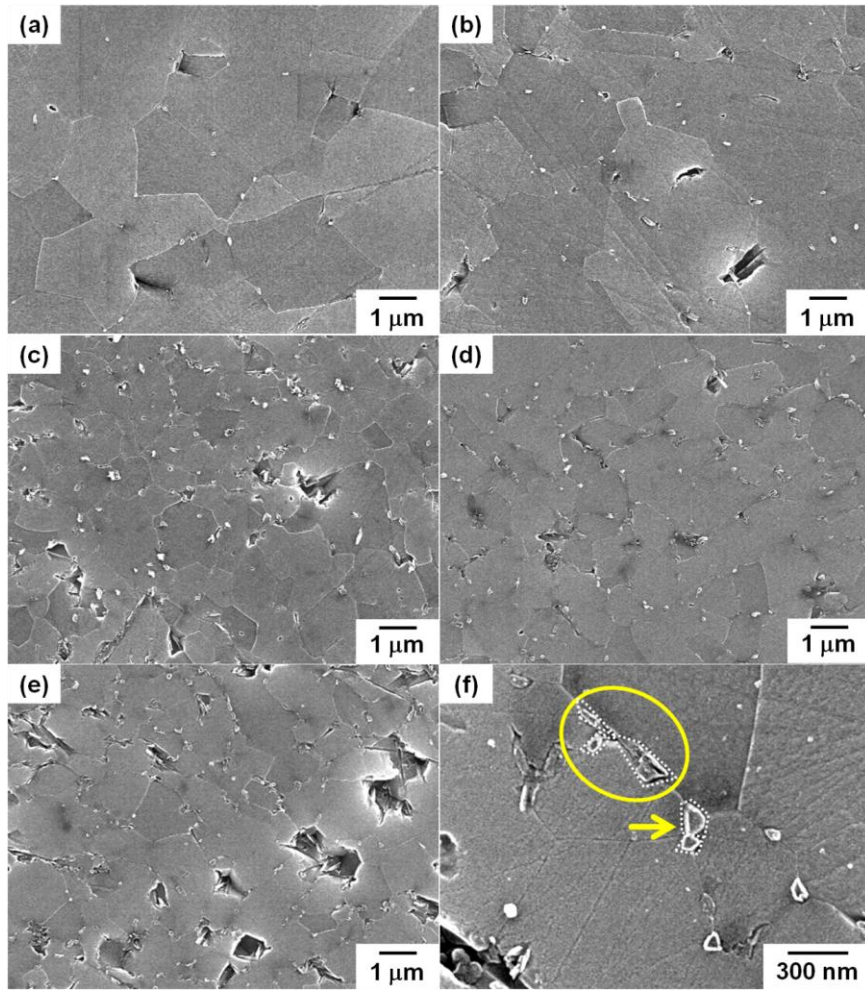


Fig. 4-2 SEM images of chemically etched surface of the (a) 0.4, (b) 0.8, (c) 1.6, (d) 2.5 and (e,f) 5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at 1375°C for 80 s. The circle and arrow in (f) indicate bundles consisting of three and two CNFs, respectively.

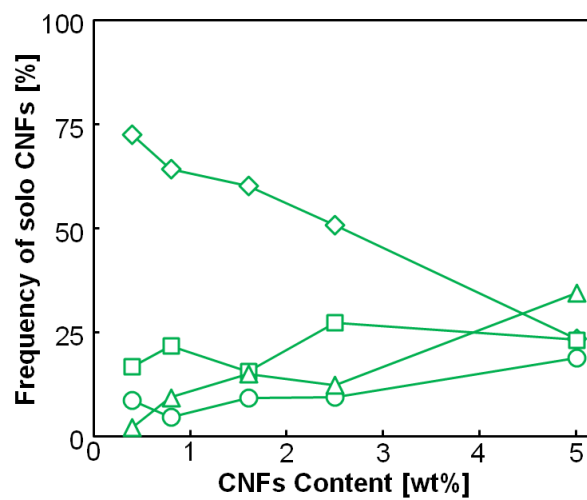


Fig. 4-3 Frequency of ( $\diamond$ ) solo CNF and CNF bundles consisting of ( $\square$ ) two, ( $\circ$ ) three and ( $\triangle$ ) more than four CNFs distributed in the 0.4–5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at 1375°C for 80 s.



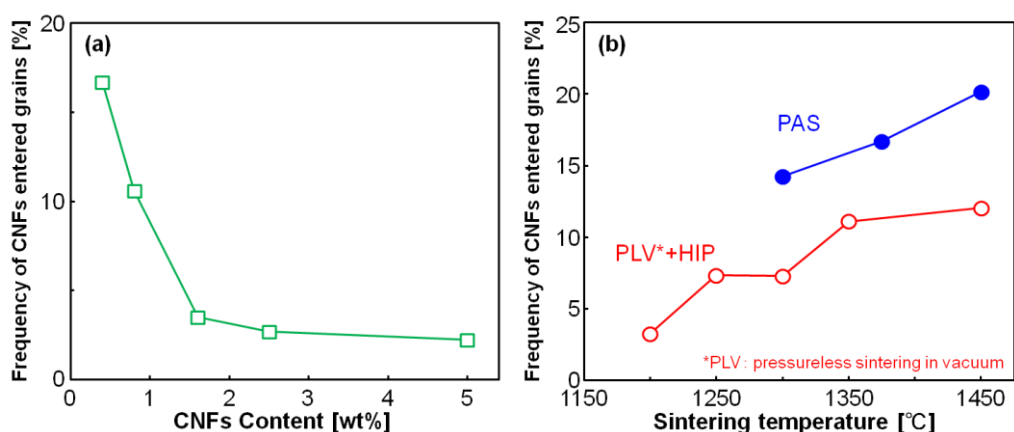


Fig. 4-4 (a) Frequency of CNFs entered alumina grains in the 0.4–5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at 1375°C for 80 s, and (b) that of CNFs entered alumina grains in the 0.4 wt% CNFs/alumina composites (○) sintered in vacuum at 1250–1450°C for 2 h and then treated by HIP and (●) sintered by PAS at 1350–1450°C for 80 s.

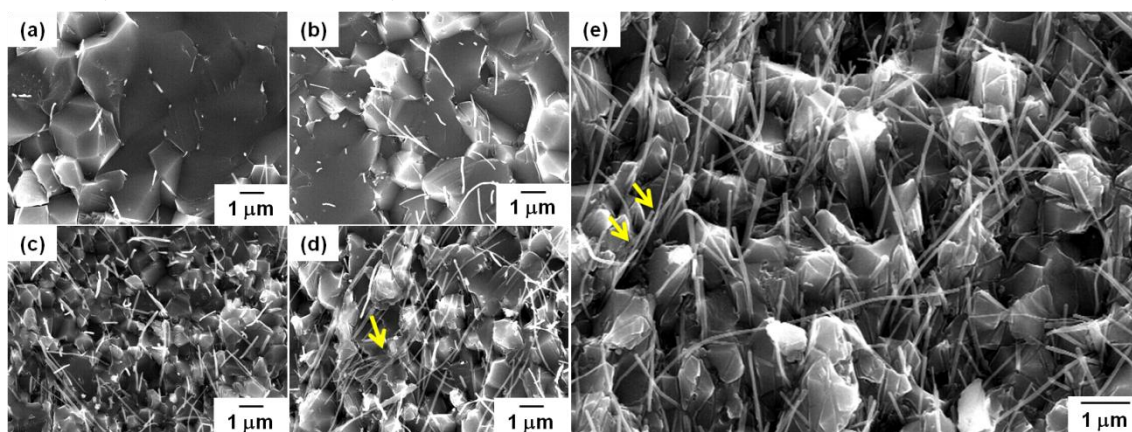


Fig. 4-5 SEM images of the fractured surface of the (a) 0.4, (b) 0.8, (c) 1.6, (d) 2.5 and (e) 5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at 1375°C for 80 s. The arrows in (d) and (e) show CNF bundles.

1375°CでPASした0.4–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体の破断面のSEM像をFig. 4-5に示す。Fig. 4-3に示したように、CNFs添加量が多い複合体ほど、soloで分布するCNFsの割合は低下するが、そのような様子は破断面のSEM観察では確認できなかった。また、Fig. 4-4に示したように、CNFs添加量が0.4および0.8 wt%の複合体ではCNFsはアルミナ粒内に取り込まれ、その割合はCNFs添加量が0.4 wt%の複合体の方が多かったが、破断面のSEM観察では、そのような様子は明確には確認できなかった。CNTs/アルミナ複合体に関するこれまでの報告では、複合体の破断面をSEM観察することでCNTs分布状態が評価されてきたが、上述したように、複合体の破断面のSEM観察では、CNTsの分布状態の定性評価や定量評価は正確にはできないといえる。第3章では、CNFs分布状態の定量評価の方法として、複合体の化学エッチング面のSEM像を用いた統計的な評価方法について述べた。本章では、複合体の研磨面の反射電子(BSE)像を用いたCNFsの定性評価の手法について

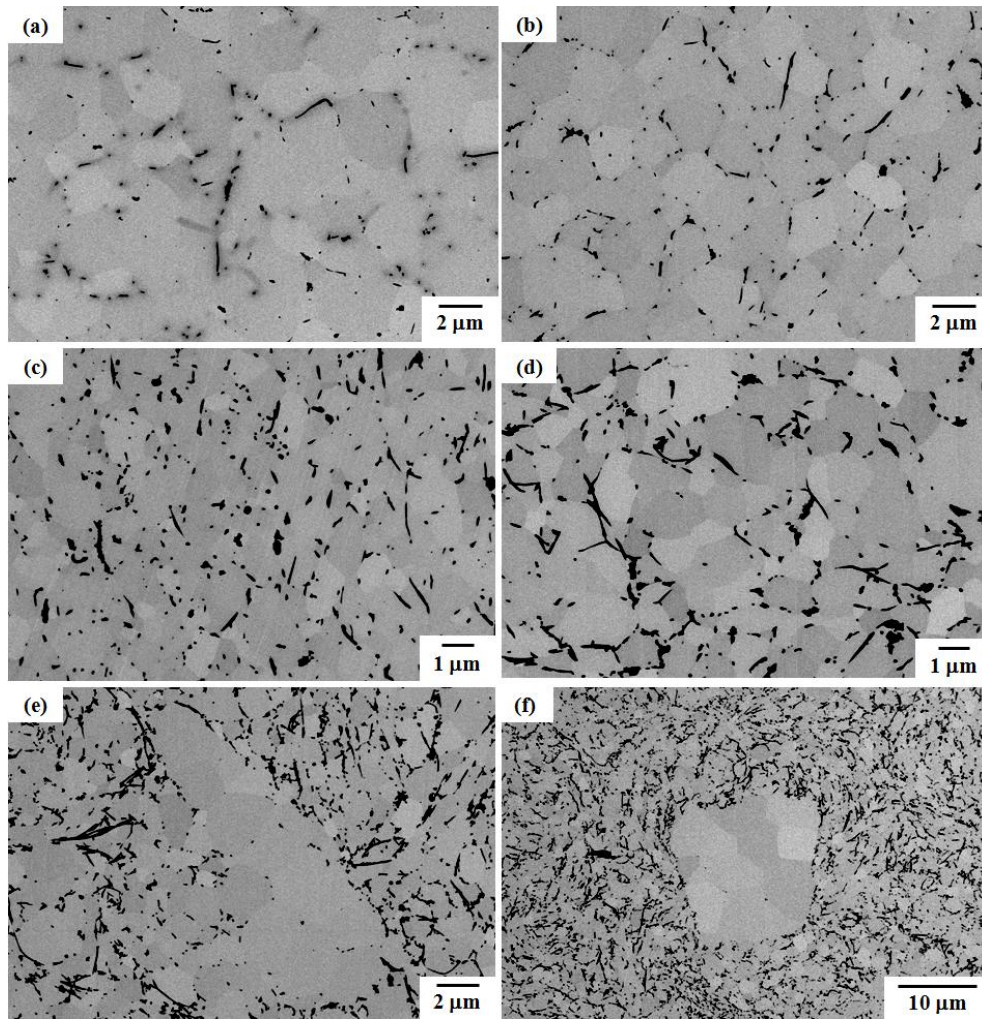


Fig. 4-6 BSE images of ion-milled surface of the (a) 0.4, (b) 0.8, (c) 1.6 wt%, (d) 2.5 and (e,f) 5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at 1375°C for 80 s.

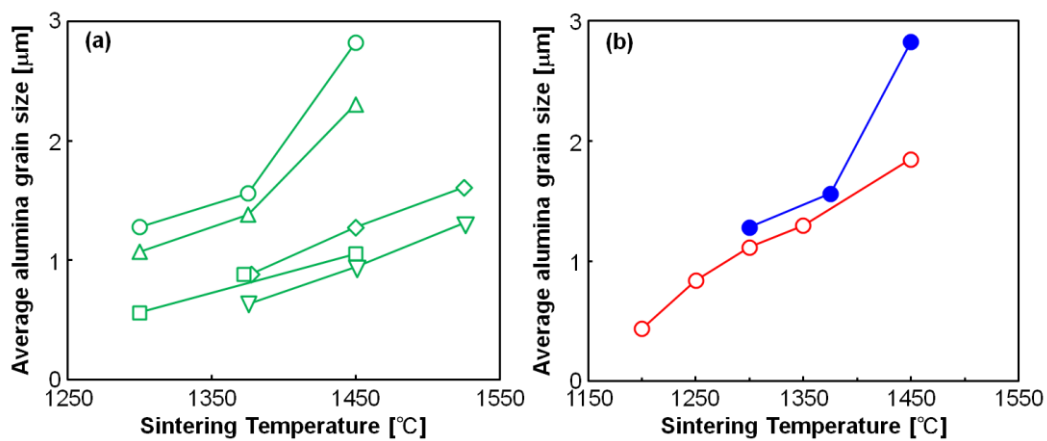


Fig. 4-7 (a) Average alumina grain sizes of the (○) 0.4, (△) 0.8, (□) 1.6, (◇) 2.5 and (▽) 5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at various temperatures for 80 s. (b) Average alumina grain size of the 0.4 wt% CNFs/alumina composites (●) sintered by PAS at various temperatures for 80 s and (○) sintered in vacuum at various temperatures for 2 h and then treated by HIP.

て、以下に述べる。

1375℃でPASした0.4–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体のBSE像をFig. 4-6に示す。観察に用いた試料片は、イオンミリングで表面を研磨した。それを、PtやAuなどの導電膜をコーティングせずに低加速電圧（1 kV）で観察した。Fig. 4-6では、反射電子のチャネリングコントラストにより、個々のアルミナ粒子が確認できる。BSE像で確認できる暗いコントラスト領域は気孔またはCNFsであるが、複合体は相対密度100%近くに緻密化しているため、暗いコントラスト領域のほぼ全てはCNFsを示しているといえる。0.4–1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体では、点状および線状の暗コントラスト領域が均一に分散しており、それらの大きさ（直径および幅）は、CNFの繊維径（100 nm）に相当した。これは、全体の3/5以上の本数のCNFsが複合体中に1本1本個々に均一に分布した結果であると考えられる。一方、2.5 wt%および5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体では、CNFs分布状態の異なる2種類の領域が観察された。一つはCNFsの分布量が少ない領域であり、もう一つはCNFsの分布量が多い領域である。CNFs分布量が少ない領域では、暗いコントラスト領域はほとんど点状であり、その大きさはCNFの繊維径に相当した。また、その領域でのアルミナ粒径は、他の領域よりも大きく、それは5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体で顕著にみられた。CNFs分布量が多い領域では、点状および線状の暗いコントラスト領域の多くが100 nmを超える大きさであった。したがって、そのような領域では、CNFsはバンドルを形成していると考えられる。そのようなバンドル形成とCNFs分布状態の異なる2種の領域が生じたのは、2.5 wt%および5.0 wt%のCNFsが汎用的なボールミルでは、均一に混合されなかったためと考えられる。さらに、CNFsが多く分布する領域では、CNFsがアルミナの粒界移動に伴って移動し、より大きなバンドルを形成したと考えられる。また、以上より、そのような不均一な混合およびCNFsバンドル形成は、5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体において顕著であったといえる。

0.4–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径および粒径分布を、それぞれFig. 4-7および4-8に示す。0.4 wt%および0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体では、焼成温度が1375℃から1450℃に高くなると平均アルミナ粒径が急激に増大したが、1.6–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体では、焼成温度が1375℃から1525℃に高くなっても、平均アルミナ粒径の増大は緩やかであった。複合体の粒径分布をみると、CNFs添加量が0.4 wt%から1.6 wt%に増えるに従って3 μm以上のアルミナ粒子の数は減少し、粒子径分布の幅は、微細な粒径側に狭くなることがわかる。さらに、1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体では、アルミナ粒径は3 μm以下であった。一方、2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体のアルミナ粒径分布の幅は、1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体のものと比較して、粗大な粒径側に広がり、5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体のアルミナ粒径分布の幅は、1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体のものとほぼ同じであった。実際には、Fig. 4-6(e,f)にみられたように、5–10 μmの粗大なアルミナ粒子が5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体中に存在するが、そのような粒子は数が少ないため、アルミナ粒径の測定の際には検出されなかった。

全体の 60% の CNFs が solo として存在した 1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体においては、PAS における速いアルミナ粒界の移動が CNFs によって効果的に抑制された。これは、solo の CNFs だけでなく CNF バンドルも複合体中に均一に分布したためと考えられる。結果として、1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体のアルミナ粒子径は微細であり、粒径分布も狭くなったと考えられる。一般に、CNTs の複合化によるアルミナの粒成長抑制効果は、CNTs 添加量が増えるほど大きくなるが<sup>4,5)</sup>、2.5 および 5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体では、それぞれ全体の 1/2 および 3/4 の CNFs がバンドルを形成した (Fig. 4-3) ため、それら複合体の平均アルミナ粒径は、1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径と比較して、それぞれ、同程度およびわずかに微細であったと考えられる。

一方、PAS した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は、真空焼成後に HIP 処理した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径よりも粗大であった。その差は、Fig. 4-7(b) に示したよう

に 1450°C で顕著であった。これは、PAS 特有の焼結プロセスがアルミナ粒界移動速度を加速させたため、0.4 wt% の CNFs の添加では PAS 中の速いアルミナ粒界移動を効果的に抑えることができなかったためと考えられる。なお、PAS した 0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体の焼成温度と平均アルミナ粒径の関係は、PAS した 0.4 wt% CNFs/アルミナ複合体と類似していた。したがって、0.8 wt% の CNFs の添加でも、PAS による速いアルミナ粒界の移動を効果的には抑制できなかったと考えられる。

### 4.3.3 複合体の破壊靱性

1300–1525°C で PAS した 0.4–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性を Fig. 4-9 に示す。本章では、1300°C で PAS した 1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体が最も高い破壊靱性 (5.4 MPa·m<sup>0.5</sup>) を示し、アルミナ焼結体の破壊靱性 (3.5 MPa·m<sup>0.5</sup>) と比較して 54% 向上した。複合体の破壊靱性は CNFs 添加量が 0 wt% から 1.6 wt% に増えるに従って急激に増大したが、

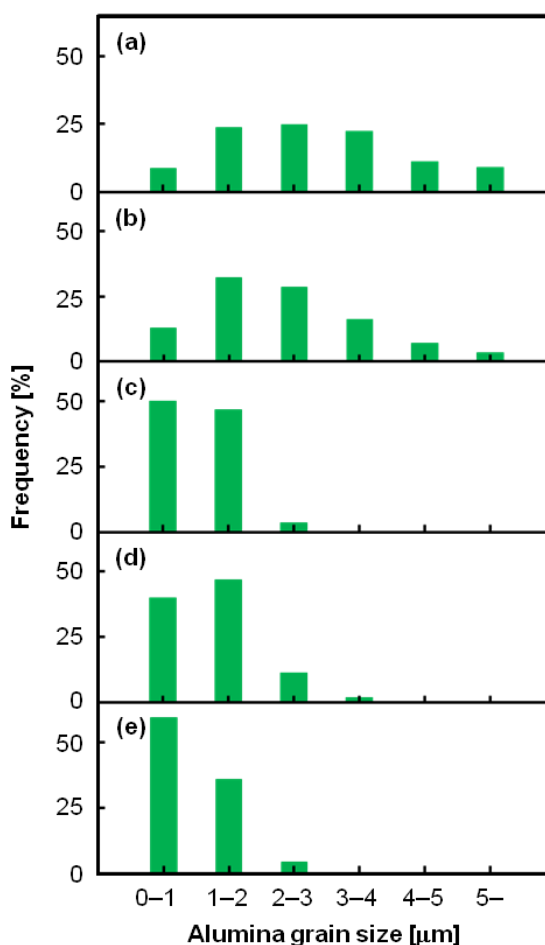


Fig. 4-8 Alumina grain size distributions of the (a) 0.4, (b) 0.8, (c) 1.6, (d) 2.5 and (e) 5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at 1450°C for 80 s.



CNFs 添加量 1.6 wt% で極大を示し、CNFs 添加量が 1.6 wt% から 5.0 wt% に増えるに従って減少した。1375°C で PAS した 0.4–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体の Vickers クラックの SEM 像を Fig. 4-10 に示す。CNFs 添加量に関わらず、複合体に伸展した Vickers クラックの内部には、CNFs のブリッジングやプルアウトが多数観察された。複合体に伸展した Vickers クラックは、全体としては直線的であったが、Fig. 4-8(c) のように、クラックの一部が小刻みに偏向した様子もみられた。そのような小刻みなクラックの偏向は、Vickers 圧子の圧入荷重を低くした場合に観察された。しかし、そのようなクラックの偏向は第 3 章の Fig. 3-19(c) にみられるほど大きくはなかった。したがって、破壊靱性の向上は主に CNFs のブリッジングおよびプルアウトの効果によるものといえる。

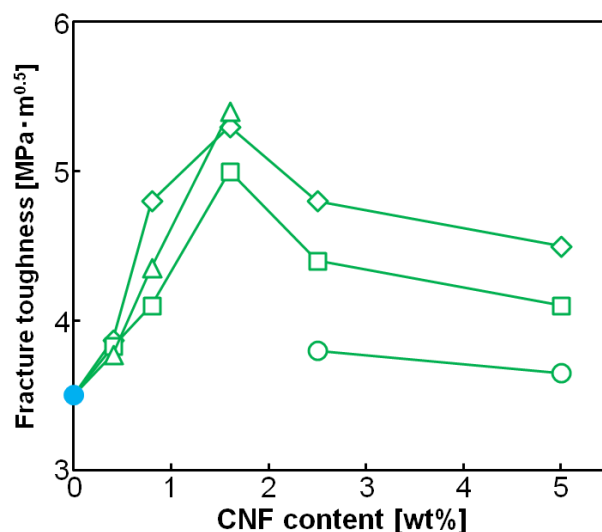


Fig. 4-9 Fracture toughness of the 0.4–5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at (△) 1300°C, (◇) 1375°C, (□) 1450°C and (○) 1525°C for 80 s, and that of (●) monolithic alumina sintered in air at 1300°C for 2 h and then treated by HIP.

複合体の破壊靱性と平均アルミナ粒径の関係を Fig. 4-11 に示す。複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大する傾向にあった。Fig. 4-11 に示した曲線は、第 3 章の真空焼成後に HIP 処理した 0.4 wt% AT05-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性と平均アルミナ粒径の関係の曲線 (Fig. 3-19) と同一である。5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は、同じ平均アルミナ粒径における 1.6 wt% および 2.5 wt% CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性と比較して低く、Fig. 4-11 に示した曲線からプロットが大きく外れた。これは、5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体では、より多くの CNFs がバンドルを形成したためと考えられる。すなわち、全体の 3/4 の CNFs がバンドル状態にある 5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体では、ブリッジングおよびプルアウトに本質的な効果を与える CNFs の割合が極めて少ないと考えられる。これは、第 2 章の高分散処理 CNFs/アルミナ複合体と同様の傾向といえる。一方、そのように多数のバンドルが存在した複合体を除き、PAS した複合体の破壊靱性は、Fig. 4-11 の曲線付近にプロットされた。以上より、複合体の破壊靱性は CNFs の表面状態には

依存するが<sup>2)</sup>、焼結方法には依存しないといえる。

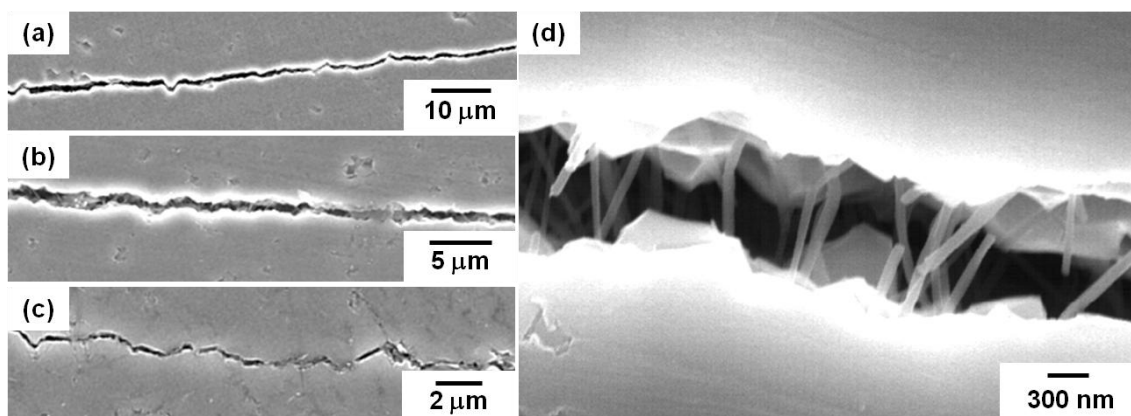


Fig. 4-10 SEM images of Vickers cracks on the (a) 0.4, (b,d) 1.6 and (c) 5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at 1375°C for 80 s.

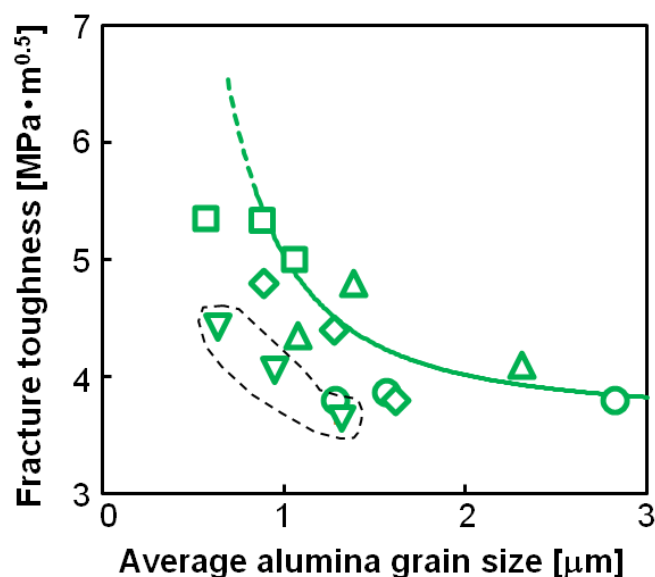


Fig. 4-11 Relationship between fracture toughness and average alumina grain size of the (○) 0.4, (△) 0.8, (□) 1.6, (◇) 2.5 and (▽) 5.0 wt% CNFs/alumina composites sintered by PAS at various temperatures for 80 s.

#### 4.4 まとめ

本章では、CNFs 添加量が CNFs/アルミナ複合体の微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。CNFs として、第3章でより均一に分散させることができると明らかになった、0.5 h 酸処理した CNFs を用いて、CNFs 添加量が 0.4–5.0 wt% の複合体をプラズマ活性化焼成 (PAS) により作製した。CNFs 添加量が複合体の微構造に与える影響を詳細に解明するため、複合体中の CNFs の分布状態、複合体の平均アルミナ粒径およびアルミナ粒径分布を調べた。特に、CNFs の分布状態については、定量的および定性的に評価した。また、CNFs 添加量が複合体の破壊靱性に与える影響を解明するため、微構造と破壊靱性の

関連性（特に平均アルミナ粒径と破壊靱性の関係）を検討した。得られた知見を以下にまとめた。

- ① 1375℃でPASした0.4–1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体中のsolo CNFsの割合は、74–60%であった。すなわち、CNFs添加量が1.6 wt%以下の複合体では、全体の3/5以上の本数のCNFsが複合体中で1本1本個々に分布したといえる。また、これら複合体には、CNFs分布量が多い領域と少ない領域のような、CNFs分布状態の異なる領域は観察されなかった。つまり、0.4–1.6 wt%のCNFsが、汎用的なボールミルによってアルミナ粉体と均一に混合され、焼成後には、solo およびバンドル状のCNFsは複合体中に均一に分布したといえる。
- ② 1375℃で焼成した2.5 wt%および5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体では、全体の1/2 および3/4のCNFsがバンドルを形成した。さらに、これらの複合体には、CNFs分布量が少ない領域と多い領域の2種の領域が存在した。そのようなCNFs分布量の少ない領域の大きさは、5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体の方が大きかった。また、その領域でのアルミナ粒子径は、CNFs分布量の多い領域に比べて大きかった。これらの結果は、2.5 wt%および5.0 wt%のCNFsが汎用的なボールミルでは、アルミナ粉体と均一に混合できなかったことを示唆する。一方、CNFs分布量の多い領域では、多くのCNFsがバンドルを形成した。そのようなCNFsバンドルは、CNFsによるアルミナ粒成長抑制効果を弱くした。結果として、1.6–5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径はほぼ同じであり、CNFs添加量の影響を受けなかった。
- ③ CNFs添加量が0.4 wt%から1.6 wt%に増えるに従って、複合体の平均アルミナ粒径はより微細になり、粒径分布の幅はより狭くなった。1375℃でPASすると、0.4 wt%および0.8 wt% CNFs/アルミナ複合体では、それぞれ、17%および11%のCNFsがアルミナの粒内に取り込まれたが、1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体では、全体の4%のCNFsしかアルミナ粒内に取り込まれなかった。これは、0.4 wt%および0.8 wt%のCNFs添加量では、PASによって促進されたアルミナの粒界移動を十分に抑制できなかったのに対して、1.6 wt%のCNFs添加量では、その速いアルミナ粒界移動を抑制させることができたためと考えられた。
- ④ 複合体の破壊靱性は、CNFs添加量が0.4 wt%から1.6 wt%に増えるに従って急激に増大したが、CNFs添加量1.6 wt%で極大を示し、CNFs添加量が1.6 wt%から5.0 wt%に増えるに従って減少した。破壊靱性の最大値( $5.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ )は、アルミナ焼結体( $3.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ )と比較して54%改善した。複合体の破壊靱性は、第2章および第3章で示した結果と同様に、平均アルミナ粒径が微細なほど増大する傾向にあった。さらに、複合体中にCNFsバンドルが多数存在した5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体を除き、複合体の破壊靱性は、第3章の真空焼成後にHIP処理した0.4 wt% AT05-CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性と平均アルミナ粒径の関係を表す曲線付近にプロットできた。これより、複合体の破壊靱性と平均アルミナ粒径の関係は、焼結方法の影響を受けないといえる。

## 参考文献

- 1) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 847–854 (2010).
- 2) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Microstructure development and fracture toughness of acid-treated carbon nanofibers/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **120**, 560-568 (2012).
- 3) VGCF-S 製品カタログ, 昭和電工.
- 4) K. Balani, S. R. Bakshi, D. Lahiri and A. Agarwal, Grain Growth Behavior of Aluminum Oxide Reinforced with Carbon Nanotube During Plasma Spraying and PostSpray Consolidation, *Int. J. Appl. Ceram Technol.*, **7**, 846–855 (2010).
- 5) F. Inam, H. Yan, T. Peijs and M. J. Reece, The sintering and grain growth behaviour of ceramic-carbon nanotube nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 947-952 (2010).



## 第5章

カーボンナノチューブの繊維径が  
複合体の微構造および破壊靱性に  
与える影響



## 第5章 カーボンナノチューブの繊維径が複合体の 微構造および破壊靱性に与える影響

### 5.1 緒言

これまで、CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性に関して、数多くの報告がされてきた<sup>1-25)</sup>。例えば、Zhan ら<sup>22,23)</sup>は、繊維径が 0.7–2 nm の単層 CNTs をアルミナに複合化し、アルミナ焼結体よりも三倍高い破壊靱性を有する複合体を得た。Kim ら<sup>12)</sup>は、繊維径が 5–20 nm の多層 CNTs (MWCNTs) をアルミナに複合化し、アルミナ単体の焼結体に対して 40% 高い破壊靱性を有する複合体を得た。Zhang ら<sup>9)</sup>は、*in-situ* 合成した繊維径 10–40 nm の MWCNTs を用いて、アルミナ単体の焼結体よりも破壊靱性が 21.1% 高い複合体を得た。Yamamoto ら<sup>14)</sup>は、平均繊維径が 70 nm の MWCNTs を用いて、アルミナ単体の焼結体よりも破壊靱性が 25% 高い複合体を得た。しかし、これらの報告では、CNTs の繊維径が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響は議論されてこなかった。

第 2 章では、繊維径が比較的太い多層 CNTs の一種である CNFs (VGCF-S, 繊維径 100 nm, 繊維長 10–20  $\mu\text{m}$ , 純度 99.9%, 昭和電工<sup>1)</sup>) の複合化がアルミナセラミックスの微構造変化と破壊靱性に与える影響を検討した。その中で、Fig. 2-13 に示したように、CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大した<sup>6)</sup>。これは、複合体の平均アルミナ粒径が微細なほど、アルミナの粒界で CNFs はより多く折れ曲がり、CNFs のブリッジングやプルアウトに対して高い抵抗力を示したためと考えられた。しかし、粒径がさらに微細な複合体においては、Fig. 2-16 に示したように、CNFs は多数のアルミナ粒子に囲まれただけで、CNFs の形状は直線形か緩やかにカーブした状態になった。そのような状態の CNFs は、ブリッジングやプルアウトに対する抵抗力が小さいため、もし、平均アルミナ粒径がさらに微細で緻密な複合体が作製できたとしても、飛躍的な破壊靱性の改善は得られないと示唆された。

一方、繊維径の細い CNTs を複合化すると、Fig. 5-1 の模式図に示したように、非常に微細なアルミナ粒径を有する複合体においても、アルミナの粒界で CNTs が折れ曲がると期待できる。これは、CNTs の繊維径が細い場合には、折れ曲がりの外側のグラフェン層に作用する引張応力が小さいためと考えられる。さらに、CNTs の繊維径が細いほど、複合体中に含まれる CNTs の本数は多くなる。そのため、繊維径のより細い CNTs を複合化すれば、微細なアルミナ粒径を有する複合体を得やすいと考えられる。

第 3 章において、0.5 h 酸処理した CNFs を用いると、CNFs が均一に分布した微細な微構造が得られた<sup>1)</sup>。これより、繊維径の細い CNTs についても、0.5 h 酸処理してアルミナと複合化すれば、CNTs が均一に分布した微細な微構造が得られると考えられる。そして、第 2 章で得られた結果から、そのような微構造を有する複合体において、CNTs がアルミ

ナ粒界に沿って多数折れ曲がれば、複合体の飛躍的な破壊靱性の向上が期待できる。

本章では、これまで議論されてこなかった、CNTs の繊維径が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。複合体は、繊維径の異なる 4 種類の CNTs (平均繊維径 100 nm, 68 nm, 44 nm および 19 nm) を用いて作製した。研究の目的は以下の 2 項目とした。

- ① 繊維径の異なる 4 種類の CNTs について、0.5 h 酸処理することで、CNTs が均一に分布した緻密な CNTs/アルミナ複合体を作製する。
- ② CNTs の繊維径が複合体の微構造 (特に CNTs 分布状態と平均アルミナ粒径) および破壊靱性に与える影響を解明する。特に、破壊靱性に関しては、平均アルミナ粒径と破壊靱性の関係の検証する。

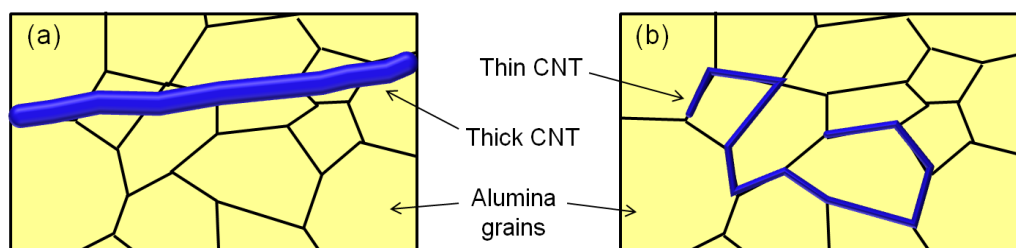


Fig. 5-1 Schematic illustrations of the microstructure of the CNTs/alumina composites containing (a) thick CNTs and (b) thin CNTs.

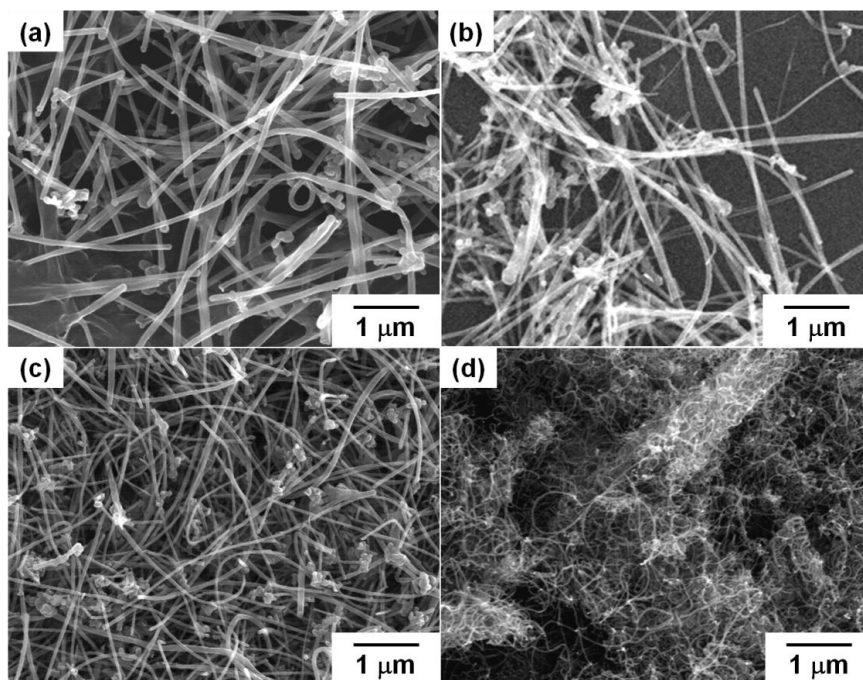


Fig. 5-2 SEM images of the pristine (a) #1-, (b) #2-, (c) #3- and (d) #4-CNTs.

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 CNTs 分散液の調製

本章では、①VGCF-S (繊維径 100 nm, 繊維長 10–20 μm, 純度 99.9%, 昭和電工<sup>26)</sup>), ②NT-7 (繊維径 40–90 nm, 純度 99.5%, 保土谷化学<sup>27)</sup>), ③NT-5 (保土谷化学)および④

baytubes C150HP (繊維径 5–20 nm, 繊維長 < 10  $\mu\text{m}$ , 純度 99%, Bayer MaterialScience, Germany<sup>28)</sup>) の 4 種類の MWCNTs を用いた。なお、VGCF-S, NT-7, NT-5 および baytubes C150HP を、それぞれ #1-, #2-, #3- および #4-CNTs として表記する。また、#1-CNTs は第 2 ～ 4 章で用いた CNFs と同一である。#1-, #2-, #3- および #4-CNTs の SEM 像を Fig. 5-2 に示す。SEM 像から、#1-, #2-, #3- および #4-CNTs の繊維径を測定したところ、それらの平均繊維径は、それぞれ 104 nm, 68 nm, 46 nm および 18 nm であった。

CNTs を親水化し、分散性を向上させるため、#1-, #2-, #3- および #4-CNTs を混酸（濃硫酸：濃硝酸＝3：1）中で 0.5 h 酸処理した。なお、CNTs の酸処理は、第 3 章 3.2.1 節で述べた方法と同様に行った。ポリビニルブチラールを溶解した 2-プロパノール溶液に酸処理 CNTs を浸し、超音波を 0.5 h 照射して分散させた。その際、容器の底から溶液の液面までの高さが 10 cm となるようにした。その後、その溶液を 3 日間静置し、CNTs の粗大なバンドルや凝集体を沈降させた。静置後、液面から 7 cm の深さまでの溶液を分取し、それを CNTs 分散液とした。得られた分散液中の CNTs の繊維径を SEM 像を用いて測定したところ、#1-, #2-, #3- および #4-CNTs の平均繊維径は、それぞれ 100 nm, 68 nm, 44 nm および 19 nm であった。これより、液面から 7 cm の深さまでを分取した分散液中の CNTs の繊維径は、未処理の CNTs の繊維径と同程度といえる。

## 5.2.2 複合体の作製

混合粉体中に含まれる CNTs の量が 0.4 wt% および 1.6 wt% となるように、高純度アルミナポット (SSA-S, Type A-3, 内容量 700 ml, ニッカトール) 中で、調製した CNTs 分散液を高純度アルミナ粉体 (TM-DAR, 平均粒子径 0.1  $\mu\text{m}$ , 純度 99.99%, 大明化学工業) に加え、500 g の高純度アルミナビーズ (ビーズ径 0.5 mm, 純度 99.99%) を用い、回転数 100 rpm で 24 h ボールミル混合を行った。その後、得られたスラリーをホットスターラーで攪拌しながら乾燥し、100 メッシュのポリエチレンふるいに通して整粒し、CNTs を 0.4 wt% および 1.6 wt% 含有する混合粉体とした。

CNTs 含有量が 0.4 wt% の混合粉体は、200 MPa の圧力で CIP して成形体とし、その成形体を焼成温度 1300–1400°C, 保持時間 2 h, 昇降温速度 15°C/min で真空焼成して複合体とした。その真空焼成した複合体を  $\text{N}_2$  雰囲気中で HIP 処理し、さらに緻密化させた。HIP 処理の圧力は 180 MPa とした。なお、HIP 処理の焼結温度、保持時間および昇降温速度は真空焼成と同条件とした。CNTs 含有量が 1.6 wt% の混合粉体は、プラズマ活性化焼成 (PAS) して複合体とした。焼成条件は、真空雰囲気中、焼結温度 1300–1450°C, 保持時間 80 s, 昇降温速度 300°C/min, パルス幅 50 ms, およびパルス電流 300 A とし、圧力は 10 MPa (昇温中) および 50 MPa (保持温度) とした。

## 5.2.3 複合体の評価

作製した複合体の相対密度、微構造 (SEM 観察), 平均アルミナ粒径, CNTs 分布状態お

よび破壊靱性（IF 法）について評価した。評価方法は、第 2 章 2.2.3 節および第 3 章 2.2.3 節で示した通りに行った。なお、アルミナの理論密度<sup>29)</sup>は  $3.987 \text{ g/cm}^3$  とし、VGCF-S<sup>26)</sup>, NT-7<sup>27)</sup>, NT-5 および baytubes C150HP の理論密度は、いずれも  $2.0 \text{ g/cm}^3$  とした。アルミナの理論密度は PDF カード No.00-042-1468 の値を引用し、VGCF-S および NT-7 の理論密度は製品カタログ値<sup>26,27)</sup>を引用した。NT-5 および baytubes C150HP の理論密度については、エタノールを溶媒に用いたピクノメータ法によって真密度を求め、その値を用いた。

$$\text{Fracture Toughness (K}_{\text{IC}}) = 0.035 \times \left( \frac{H_v \cdot a^{1/2}}{\phi} \right) \times \left( \frac{H_v}{E \cdot \phi} \right)^{-2/5} \times \left( \frac{l}{a} \right)^{-1/2} \quad (\text{Eq. 5-1}^{31)})$$

$$\text{Fracture Toughness (K}_{\text{IC}}) = 0.018 \times \left( \frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \times \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (\text{Eq. 5-2}^{32)})$$

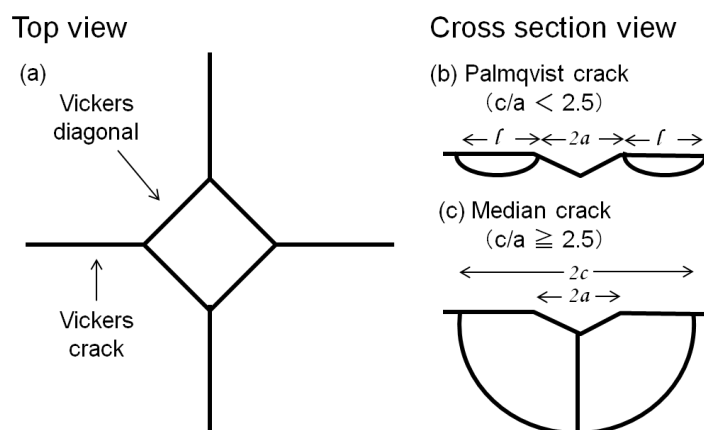


Fig. 5-3 Schematic illustrations of Vickers diagonal and Vickers cracks.<sup>31)</sup> (a) Top view of Vickers diagonal and Vickers cracks, (b) cross section view of the Palmqvist crack and (c) cross section view of the Median crack.

また、Vickers 圧子圧入法（IF 法）による破壊靱性の測定において、Vickers 圧子の圧入の際にチッピングが生じた試料については、圧入の荷重を 196.1 N から 49.05 N に変更した。圧入の荷重が高い場合は、複合体に進展するクラックの様式は Median クラックであったが、圧入の荷重が低い場合は、クラックの様式が Palmqvist クラックになることがあった。Median クラックと Palmqvist クラックの模式図を Fig. 5-3 に示す。Median クラックと Palmqvist クラックは、Vickers 圧痕の対角長  $2a$  およびクラック長  $2c$  の比 ( $a/c$ ) によって識別できる。すなわち、 $a/c$  が 2.5 未満であれば Palmqvist クラック<sup>30)</sup>、 $a/c$  が 2.5 以上であれば Median クラック<sup>30)</sup>である。Vickers クラックが、Palmqvist クラックである場合は Eq. 5-1<sup>31)</sup>を用いて、Median クラックである場合は Eq. 5-2 (Miyoshi の式<sup>32)</sup>)を用いて、破壊靱性を算出した。なお、Eq. 5-1 および Eq. 5-2 において、 $H_v$  は Vickers 硬度、 $E$  はヤング率、 $P$  は圧入荷重であり、定数  $\phi$  は、 $\phi = 3^{31)}$ とした。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 CNTs の酸処理

未処理および酸処理した CNTs の Raman スペクトルを Fig. 5-4 に示す。未処理の#1-, #2-および#3-CNTs の D-band と G-band の比 (D/G) はほぼ同じであったが、未処理の#4-CNTs の D/G は、#1-, #2-および#3-CNTs の D/G に比べて非常に大きな値を示した。これは、#4-CNTs が他の CNTs に比べ、多量の欠陥を有することを示している。CNTs を酸処理すると#1-, #2-および#3-CNTs の D/G 比は増大した。これは、欠陥の少ない未処理の#1-, #2-および#3-CNTs に、酸処理によって欠陥が導入されたことを示している。一方、#4-CNTs を酸処理しても、D/G 比にはあまり変化がみられなかった。これは、未処理の#4-CNTs は欠陥が多いため、酸処理によって新たに導入された欠陥がわずかであったためと考えられる。

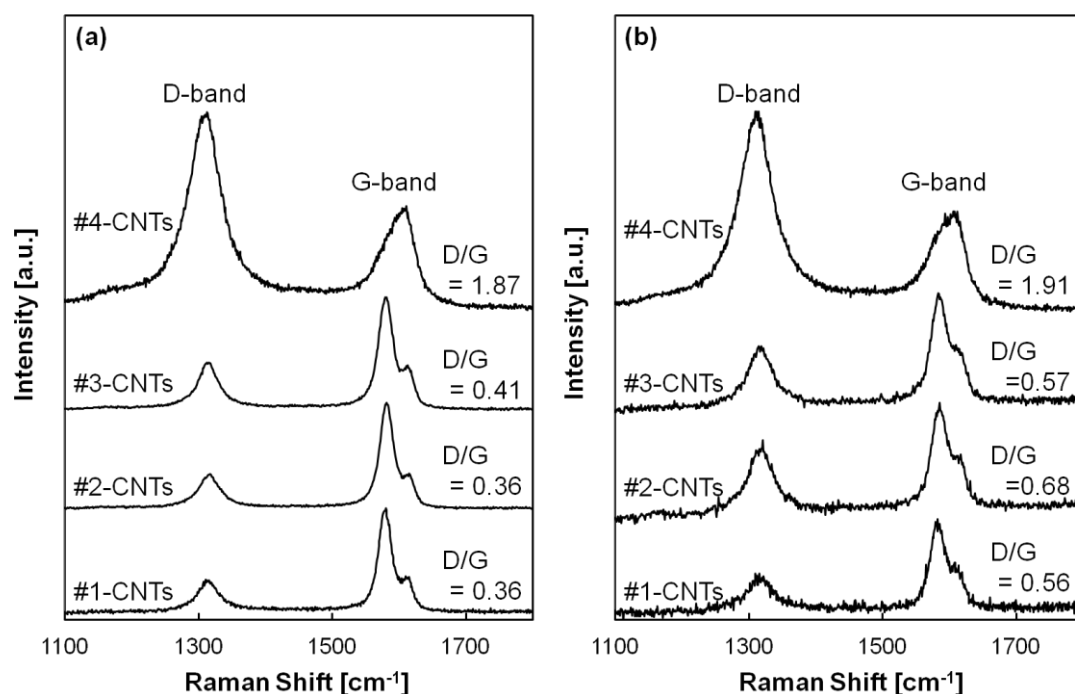


Fig. 5-4 Raman spectra and D/G values of (a) pristine and (b) acid-treated #1-, #2-, #3- and #4-CNTs.

### 5.3.2 複合体の緻密化

0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体の相対密度と焼成温度の関係を Fig. 5-5 に示す。真空焼成した#1-CNTs/アルミナ複合体の相対密度は、#2-, #3-および#4-CNTs/アルミナ複合体の相対密度よりも明らかに高い値を示した。また、複合化した CNTs の繊維径が細いほど、真空焼成した複合体の相対密度は低かった。このことから、繊維径の細い CNTs ほど、アルミナの緻密化をより阻害したといえる。1300℃以上で真空焼成した#1-, #2-, #3-および#4-CNTs/アルミナ複合体は、その後の HIP 処理により相対密度 98%以上に緻密化した。特に、1300℃で真空焼成した#4-CNTs/アルミナ複合体の相対密度は 92.1%であったにも関わ

らず、その後の HIP 処理によって相対密度 98.2%にまで緻密化した。一方、1300–1450℃で PAS した 1.6 wt% #1-, #2-, #3-および#4-CNTs/アルミナ複合体は、CNTsの繊維径に関わらず、相対密度 98%以上に緻密化した。PAS 特有の焼結プロセスが複合体の緻密化を促進したと考えられる。

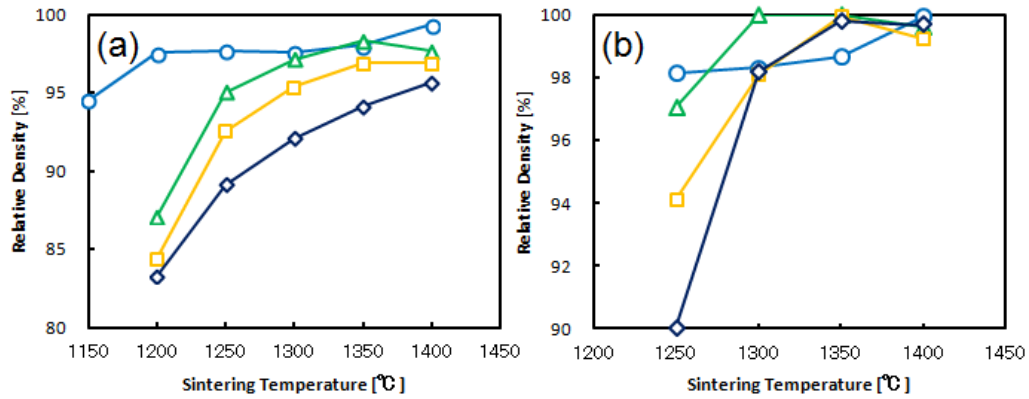


Fig. 5-5 Relative density of the 0.4 wt% (○) #1-, (△) #2-, (□) #3- and (◇) #4-CNTs/alumina composites. (a) Relative densities of the composites sintered in vacuum at various temperatures for 2 h, and (b) that of the composites sintered in vacuum and then treated by HIP.

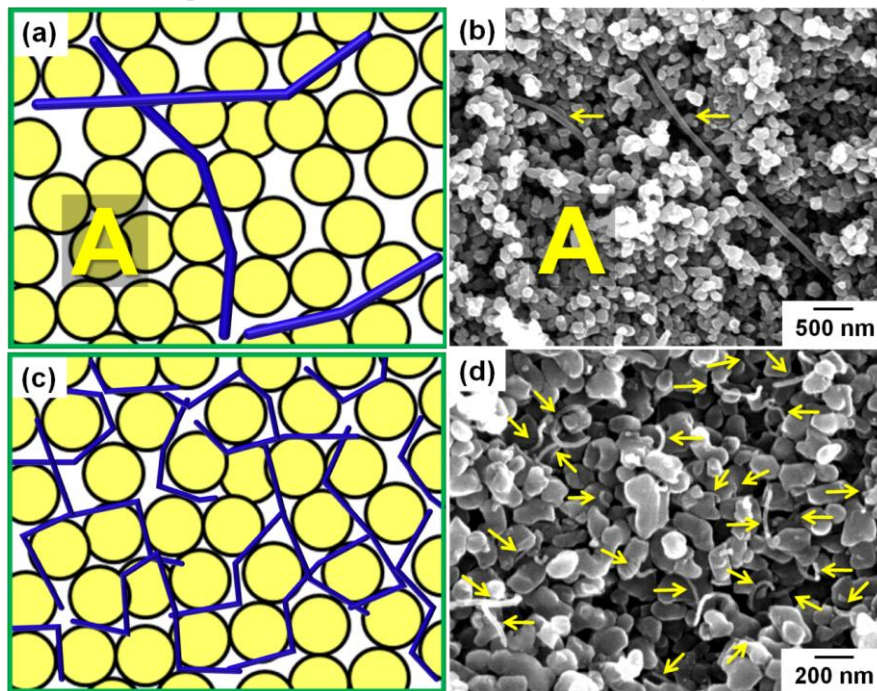


Fig. 5-6 Schematic illustrations of the (a) #1- and (c) #4-CNTs/alumina powder compacts, and SEM images of fractures surfaces of the 0.4 wt% (b) #1- and (d) #4-CNTs/alumina powder compacts. The arrows in (b,d) indicate CNTs distributed in the powder compacts. The region A in (a,b) is where many alumina grains gathered.

真空焼成前の 0.4 wt% #1-および 4-CNTs/アルミナ成形体の破断面の SEM 像と成形体中の CNTs 分布の模式図を Fig. 5-6 に示す。#1-CNTs/アルミナ成形体において、Fig. 5-6(a,b) に示す領域 A では、アルミナ粒子が互いに多数の接点をもって接触している。このような



領域のアルミナ粒子は、より低い温度でネックの形成ができるといえる。そのため、#1-CNTs/アルミナ複合体は、より低い温度での真空焼成で緻密化したと考えられる。一方、#4-CNTs/アルミナ成形体では、Fig. 5-6(c,d)に示すように、CNTs がアルミナ粒子に巻きつくようにして分布した。そのため、アルミナ粒子の接点の数は、#4-CNTs/アルミナ成形体の方が、#1-CNTs/アルミナ成形体よりも少ないといえる。そのため、#4-CNTs/アルミナ複合体では、より低い温度での真空焼成では十分に緻密化せず、その後の HIP 処理によってアルミナの緻密化が促進されたことで、相対密度 98%以上に緻密化したと考えられる。なお、成形体中のアルミナ粒子の接点の数は、繊維径の細い CNTs を用いるほど少なくなると考えられる。これらのことから、真空焼成においては、繊維径の細い CNTs ほどアルミナの緻密化を阻害したといえる。

### 5.3.3 CNTs 繊維径が複合体の微構造に与える影響

1350℃で真空焼成後に HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体を研磨および化学エッチングした表面の SEM 像を Fig. 5-7 に、1350℃で PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体を研磨および化学エッチングした表面の SEM 像を Fig. 5-8 にそれぞれ示す。それら SEM 観察から、CNTs 添加量 0.4 wt%および 1.6 wt%のどちらの複合体においても、CNTs の粗大な凝集体はみられなかった。#1-, #2-および#3- CNTs/アルミナ複合体では、複合化した CNTs の繊維径が細いほど、アルミナ粒径が徐々に微細になる様子が観察された。一方、繊維径の最も細い#4-CNTs を用いた複合体では、#1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体よりもアルミナ粒径が明らかに微細な様子が観察された。1350℃で PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体の研磨面の BSE 像を Fig. 5-9 に示す。複合体は高度に緻密化したため、BSE 像の暗いコントラスト領域の大部分は CNTs を示している。Fig. 5-9 より、複合化した CNTs の繊維径に関わらず、その暗いコントラスト領域は、複合体中に均一に分布したことがわかる。ただし、そのような暗いコントラスト領域の中には、大きさが CNTs の繊維径よりも大きいものがみられた。このため、複合体中には、solo の CNTs と CNT バンドルが均一に分布しているといえる。一方、BSE 像からも、#4-CNTs/アルミナ複合体のアルミナ粒径は、#1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体よりも明らかに微細な様子がみられた。また、#1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体については、複合化した CNTs の繊維径が細いほど平均アルミナ粒径が微細な様子が、化学エッチング面の SEM 像よりもより明確に観察された。

1350℃で真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体および 1350℃で PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体について、粒内に分布した CNTs の割合および solo CNFs の割合を Fig. 5-10 に示す。アルミナの粒内に分布した CNTs の割合は、1350℃で真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体では、CNTs 繊維径が細いほど多くなり、最大で 19%を示した。すなわち、CNTs 添加量の少ない複合体においては、繊維径の細い CNTs ほどアルミナの粒内に取り込まれやすいといえる。これは、焼結過程で、粒界に分布した微細な気孔が粒内に取り込まれ、粒内気孔となる現象に似ている。そのため、CNTs の繊

維径が細いほど、アルミナの粒界移動速度に対する CNTs の移動速度が遅くなると考えられ、その結果、アルミナの粒界は CNTs を通り越して移動したと考えられる。一方、1350℃で PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体において、アルミナ粒内に分布した CNTs の割合

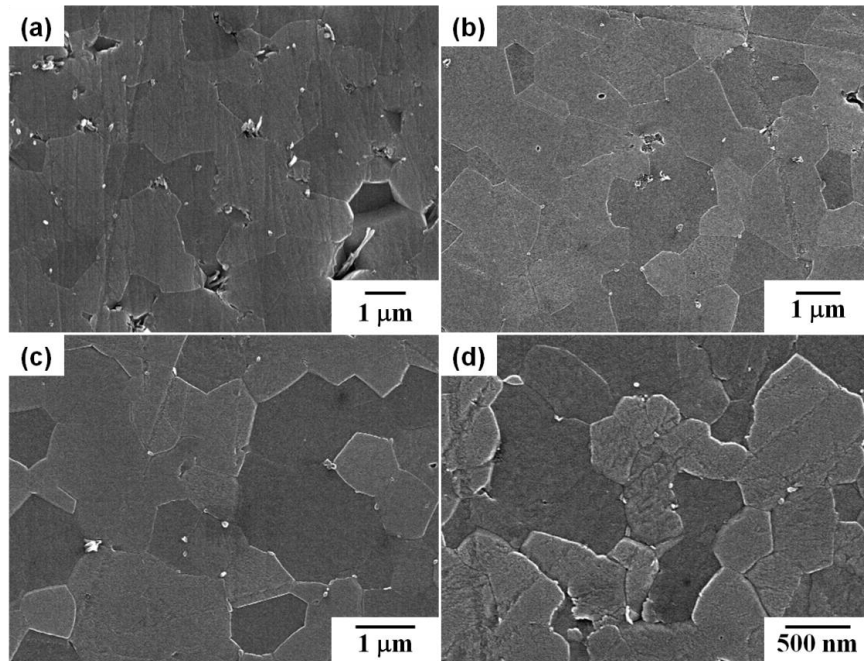


Fig. 5-7 SEM images of polished and chemically etched surfaces of the 0.4 wt% (a) #1-, (b) #2-, (c) #3- and (d) #4-CNTs/alumina composites sintered in vacuum at 1350℃ for 2 h and then treated by HIP.

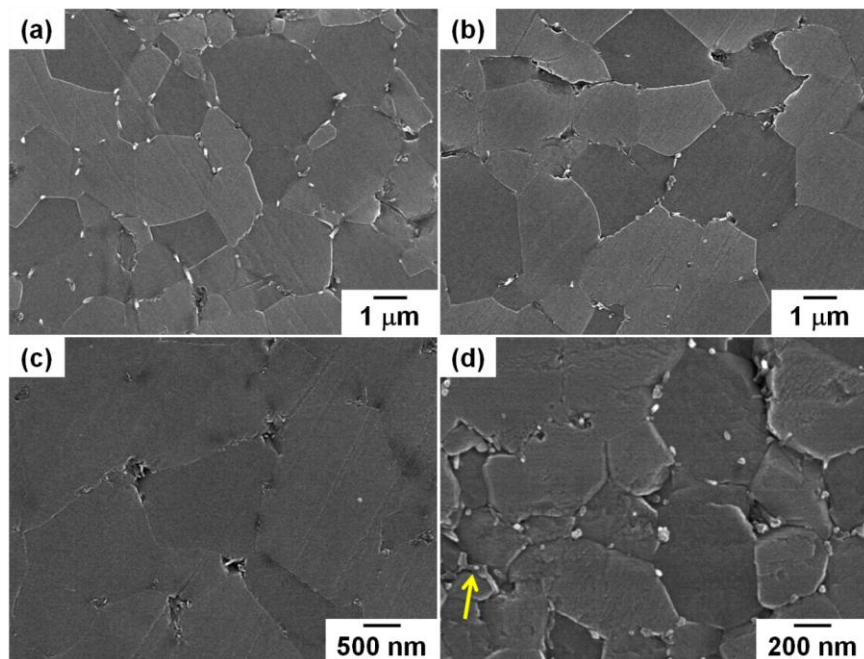


Fig. 5-8 SEM images of polished and chemically etched surfaces of the 1.6 wt% (a) #1-, (b) #2-, (c) #3- and (d) #4-CNTs/alumina composites sintered by PAS at 1350℃ for 80 s.

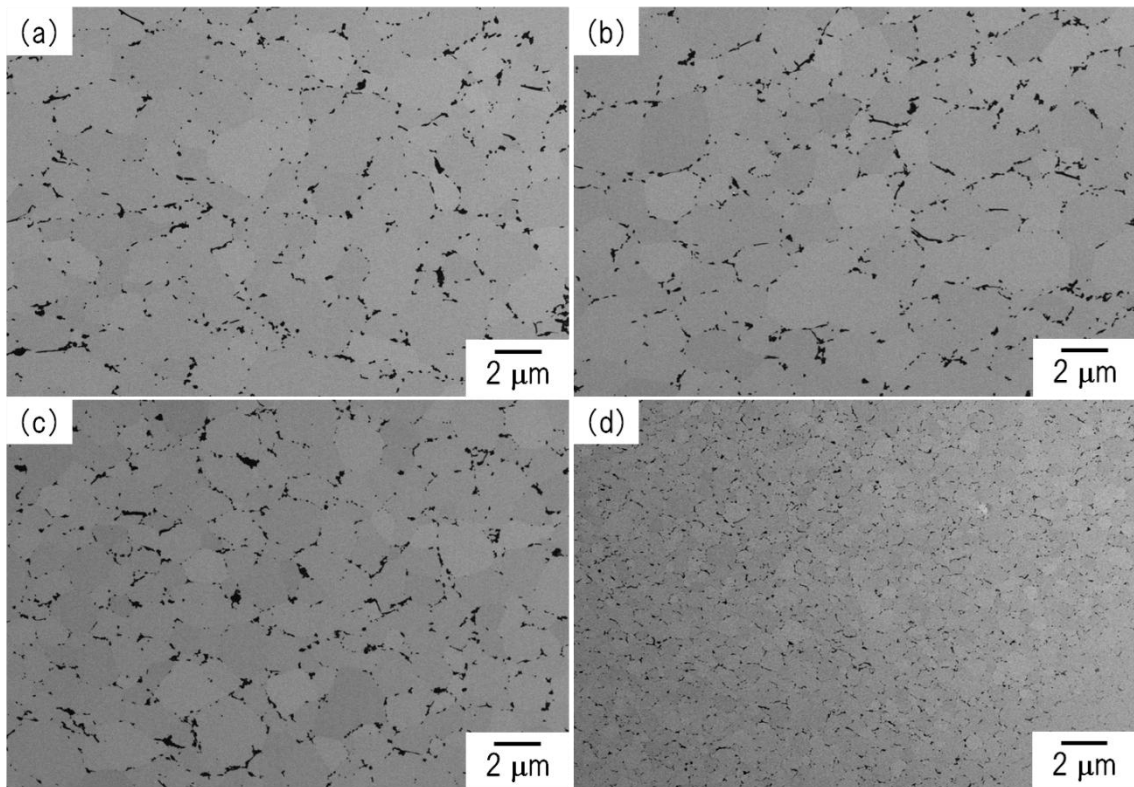


Fig. 5-9 BSE images of polished surfaces of the 1.6 wt% (a) #1-, (b) #2-, (c) #3- and (d) #4-CNTs/alumina composites sintered by PAS at 1350°C for 80 s.

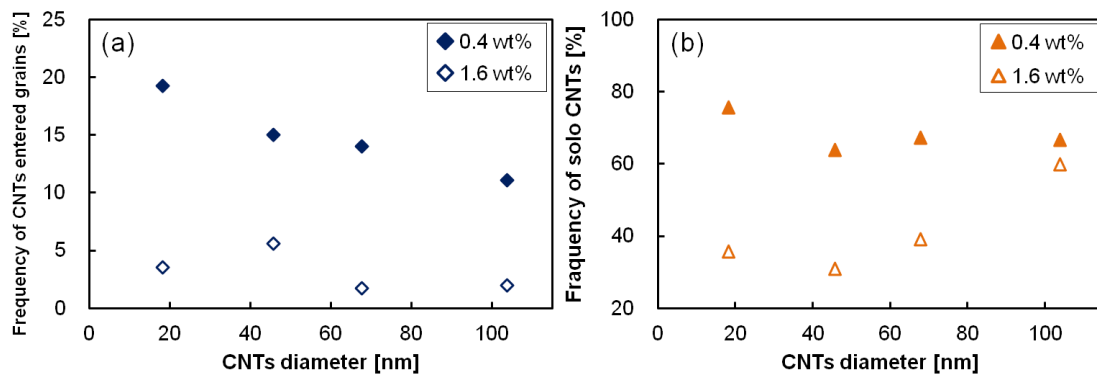


Fig. 5-10 (a) Relationship between CNTs diameter and frequency of solo CNT in (◆) the 0.4 wt% CNTs/alumina composites sintered in vacuum at 1350°C for 2 h and then treated by HIP and (◇) that of the 1.6 wt% CNTs/alumina composites sintered by PAS at 1350°C for 80 s. (b) Relationship between CNTs diameter and frequency of CNT entered alumina grains in (▲) the 0.4 wt% CNTs/alumina composites sintered in vacuum at 1350°C for 2 h and then treated by HIP and (△) that of the 1.6 wt% CNTs/alumina composites sintered by PAS at 1350°C for 80 s.

は、CNTs の繊維径に関わらず 2–6%であり、1350°Cで真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体よりも小さかった。これは、CNTs 添加量が多い場合には、CNTs の繊維径が細くても、CNTs はアルミナの粒界移動に伴って移動し、アルミナの粒界に分布したことを示している。この原因は、CNTs 添加量が多くなったことで、アルミナの粒界



移動速度が抑制されたためと考えられる。

1350℃で真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体中の solo CNTs の割合は、CNTs の繊維径に関わらず 63–76% の高い値を示した。これより、CNTs 添加量が 0.4 wt% の複合体では、CNTs の繊維径に関係なく、多くの CNTs が複合体中に個々に分布しているといえる。一方、1350℃で PAS した 1.6 wt% #1-CNTs/アルミナ複合体の solo CNTs の割合は、60% の高い値を示したが、1.6 wt% #2-, #3-, および #4- CNTs/アルミナ複合体では 31–39% の低い値を示した。このような低い solo CNTs の割合は、第 4 章の 5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体中の solo CNFs の割合と同程度であり、複合体中での CNTs の重なり合いが多いことを示している。しかし、本章の 1.6 wt% #2-, #3-, #4-CNTs/アルミナ複合体の BSE 像 (Fig. 5-9(b–d)) と、第 4 章の 5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体の BSE 像 (Fig. 4-6(e,f)) を比較すると、第 4 章の 5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体では CNFs 分布状態の異なる 2 種の領域が観察されたのに対して、本章の 1.6 wt% #2-, #3- および #4-CNTs/アルミナ複合体では、そのよう

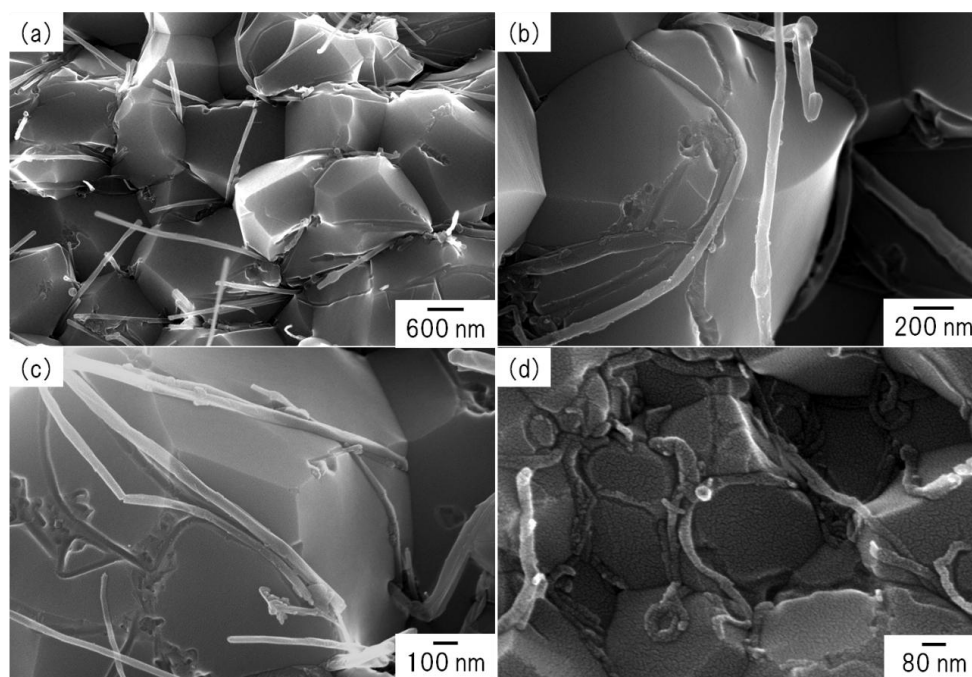


Fig. 5-11 SEM images of fractured surfaces of the 1.6 wt% (a) #1-, (b) #2-, (c) #3- and (d) #4-CNTs/ alumina composites sintered by PAS at 1350°C for 80 s.

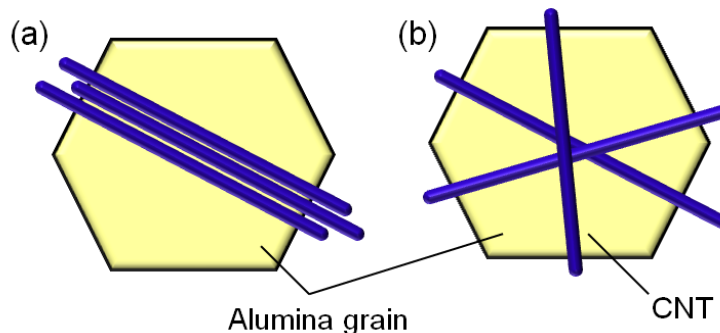


Fig. 5-12 Schematic illustration of (a) a CNT bundle and (b) a CNT network.

な領域は明確には確認されなかった。一方、Fig. 5-7(d)に矢印で示したように、1.6 wt% #4-CNTs/アルミナ複合体では、CNTs が互いに繋がったような様子がみられた。これらから、本章の 1.6 wt% #2-, #3-および#4-CNTs/アルミナ複合体中の CNTs 分布状態は、第 4 章の 5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体中の CNFs 分布状態とは異なると考えられる。

そこで、1350°CでPASした 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体の破断面の SEM 像を Fig. 5-11, CNTs の分布状態の模式図を Fig. 5-12 にそれぞれ示す。Fig. 5-12(a)では、3 本の CNTs が同じ方向を向いて重なり、バンドルを形成している。このような CNTs 分布状態は、第 4 章の 5.0 wt% CNFs/アルミナ複合体でみられた (Fig. 4-5(e))。一方、Fig. 5-12(b)では、3 本の CNTs はアルミナの粒界で重なっているが、それぞれの CNTs は互いに異なった方向を向いている。Fig. 5-11(d)より、このような CNTs の分布状態が、本章の 1.6 wt% #4-CNTs/アルミナ複合体でみられた。すなわち、CNTs がアルミナの粒界で網目状に繋がっていると考えられる。このような CNTs の分布状態は、これまで報告された“ネットワーク構造<sup>11,22,23)</sup>”に近い。このことから、1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体において、#2-, #3-および#4-CNTs/アルミナ複合体の solo CNTs の割合が、#1-CNTs/アルミナ複合体よりも低かった原因は、Fig. 5-12(a)のような CNT バンドルによるためでなく、Fig. 5-12(b)のような CNTs の網目構造によるためと考えられる。一方、繊維径の太い CNTs を複合化した#1-CNTs/アルミナ複合体においては、CNTs はアルミナの粒界で折れ曲がったが、網目構造を形成した様子はみられなかった。また、CNTs の網目構造の形成は、#2-および#3-CNTs/アルミナ複合体よりも、#4-CNTs/アルミナ複合体の方が顕著にみられた。しかし、0.4 wt% #1-, #2-, #3-および#4-CNTs/アルミナ複合体では、CNTs の網目構造はみられなかった。したがって、CNTs の網目構造の形成は、繊維径のより細かい CNTs をより多い添加量でアルミナに複合化することで得られる現象といえる。

真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体の焼成温度と平均アルミナ粒径の関係を Fig. 5-13(a)に示す。複合体の平均アルミナ粒径は、複合化した CNTs の繊維径が細かいほど、微細であった。また、#1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体では、焼成温度が高くなると、複合体の平均アルミナ粒径は急速に大きくなったのに対し、#4-CNTs/アルミナ複合体では、焼成温度が高くなっても、そのような急速な平均アルミナ粒径の増大は生じなかった。その結果、最も繊維径の太い#1-CNTs/アルミナ複合体と最も繊維径の細かい#4-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径の差は、複合体の焼成温度が高くなるほど大きくなった。一方、焼結過程でアルミナ粒内に取り込まれた CNTs の割合は#1-CNTs よりも#4-CNTs の方が多い (Fig. 5-10(a)) にも関わらず、複合体の平均アルミナ粒径は#4-CNTs/アルミナ複合体の方が微細であった結果は、第 3 章の結果 (Fig. 3-7) と矛盾している。これは、第 3 章の Fig. 3-11 に示した CNTs の移動速度以外に、複合体中の CNTs の分布状態が、アルミナの粒成長挙動に影響を与えたためと考えられる。Fig. 5-6(a,b)にみられるように、#1-CNTs/アルミナ複合体では、CNT と CNT の間隔が広く、その間には A で示したようなアルミナ粒子が多数の接点をもって接触する領域が広く存在する。このような領域で

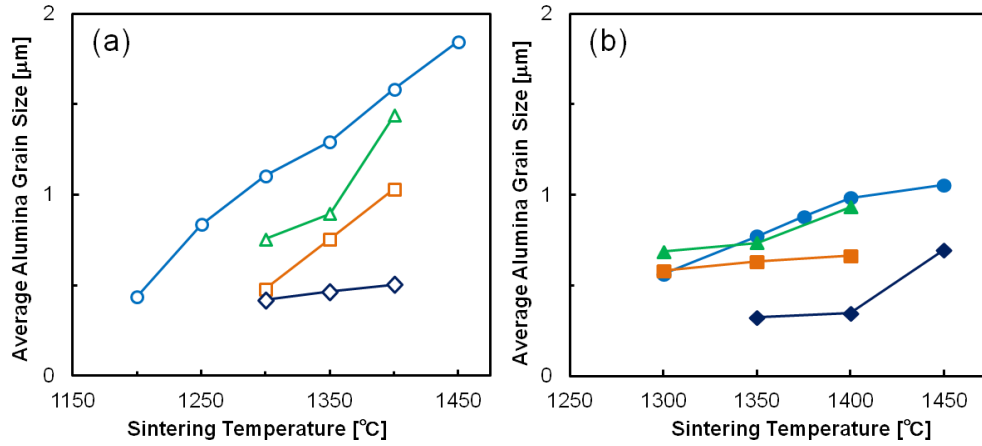


Fig. 5-13 Relationship between sintering temperature and average alumina grain size of (a) the 0.4 wt% (○) #1-, (△) #2-, (□) #3- and (◇) #4-CNTs/alumina composites sintered in vacuum at various temperatures for 2 h and then treated by HIP, and (b) the 1.6 wt% (●) #1-, (▲) #2-, (■) #3- and (◆) #4-CNTs/alumina composites sintered by PAS at various temperatures for 80 s.

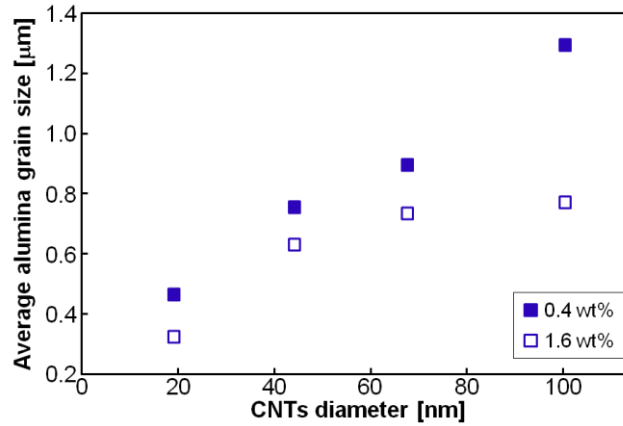


Fig. 5-14 Relationship between CNTs diameter and average alumina grain size of (■) the 0.4 wt% CNTs/alumina composites sintered in vacuum at  $1350^{\circ}\text{C}$  for 2 h and (□) the 1.6 wt% CNTs/alumina composites sintered by PAS at  $1350^{\circ}\text{C}$  for 80 s.

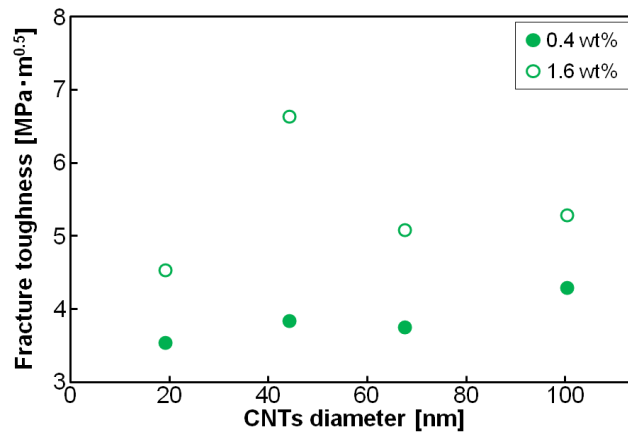


Fig. 5-15 Relationship between CNTs diameter and fracture toughness of (●) the 0.4 wt% CNTs/alumina composites sintered in vacuum and then treated by HIP and (○) the 1.6 wt% CNTs/alumina composites sintered by PAS.

は、アルミナは大きく、そして速く粒成長するといえる。したがって、#1-CNTs が分布したアルミナ粒界では、アルミナの粒成長が抑制されても、Fig. 5-6(a,b)の領域 A では、アルミナの粒成長は抑制されないといえる。一方、Fig. 5-6(c,d)にみられるように、#4-CNTs/アルミナ複合体では、CNT と CNT の間隔が狭く、アルミナ粒子が多数の接点をもって接触する領域は狭い。そのため、CNT と CNT の間でアルミナ粒子は大きく、速くは粒成長できないといえる。これらのことから、#4-CNTs/アルミナ複合体では、CNTs がアルミナ粒内に取り込まれてもアルミナ粒子はあまり大きくは粒成長しなかったのに対し、#1-CNTs/アルミナ複合体では、CNTs があまりアルミナ粒内に取り込まれなくてもアルミナ粒子がより大きく粒成長したと考えられる。

PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体の焼成温度と平均アルミナ粒径の関係を Fig. 5-13(b)に示す。1300℃で PAS した複合体では、#1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は同程度であった。焼成温度が高くなると、#1-および#2-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は徐々に大きくなったが、#3-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径はあまり変化しなかった。また、1350℃で PAS した#4-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は、#1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径よりも明らかに微細であり、焼成温度が 1400℃に高くなっても、ほとんど変化しなかった。その結果、1400℃においては、#1-CNTs/アルミナ複合体と#4-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径の差がより顕著になった。このように、PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体においても、繊維径の細い CNTs を複合化するほど、平均アルミナ粒径は微細であった。

1350℃で真空焼成後に HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体と 1350℃で PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体における、CNTs 繊維径と平均アルミナ粒径の関係を Fig. 5-14 に示す。CNTs 添加量が 0.4 wt%の複合体と 1.6 wt%の複合体で平均アルミナ粒径を比較すると、繊維径の太い#1-CNTs/アルミナ複合体では、CNTs 添加量が 0.4 wt%から 1.6 wt%に増えると、平均アルミナ粒径は大幅に微細になったのに対し、繊維径の細い#4-CNTs/アルミナ複合体では、あまり大幅には微細にならなかった。これは、CNTs 添加量が増えたことで、#1-CNTs/アルミナ複合体では、CNT と CNT の間にあるアルミナの領域 (Fig. 5-6(a,b)の領域 A) が大幅に狭くなったのに対し、#4-CNTs/アルミナ複合体では、そのような領域の広さが大幅には変化しなかったためと考えられる。

#### 5.3.4 CNTs 繊維径が複合体の破壊靱性に与える影響

1350℃で真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体および 1350℃で PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性と CNTs 繊維径の関係を Fig. 5-15 に示す。1350℃で真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は、複合化した CNTs の繊維径が細いほど、わずかに低下した。1350℃で真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体の Vickers クラックの SEM 像を Fig. 5-16 に示す。真空焼成後に HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体の Vickers クラックは、ほとんど偏向せずに進展し

た。0.4 wt% #1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体では、CNTs のブリッジングやプルアウトが観察されたが、#4-CNTs/アルミナ複合体では、CNTs が破断した様子がみられた。このような CNTs の破断は、第3章で述べたように、#4-CNTs の欠陥量が非常に多いためと考えられる。さらに、0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体では、繊維径が細い CNTs ほど、アルミナ粒内に取り込まれた (Fig. 5-10(b))。そのため、CNTs 添加量が 0.4 wt% の複合体では、CNTs の繊維径が細いほど破壊靱性が低下したと考えられる。

一方、1350°C で PAS した 1.6 wt% #1-, #2-, #3-および#4-CNTs/アルミナ複合体では、1.6 wt% #3-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性 ( $6.6 \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) が最も高く、アルミナ焼結体の破壊靱性 ( $3.5 \pm 0.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) に対して 89% 高い値を示した。1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体では、繊維径の細い CNTs を複合化するほど破壊靱性が高くなる傾向にあったが、繊維径の最も細い CNTs を複合化した 1.6 wt% #4-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性 ( $4.5 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) は、1350°C で PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体の中で最も低い値を示した。1350°C で PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体の Vickers クラックの SEM 像を Fig. 5-17 示す。1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体では、Fig. 5-17(a), (c) および (e) にみられるように、Vickers クラックが小刻みに偏向した様子が観察された。これは、Vickers 圧子の圧入荷重を低くしたことで、クラックがアルミナの粒界に沿って進展したためと考えられる。1.6 wt% #1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体では、CNTs のブリッジングやプルアウトが多数観察された。0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体とは異なり、1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体では、ほとんどの CNTs が粒界に分布し、さらに、繊維径のより細い CNTs を複合化するほど、CNTs の網目構造が顕著にみられた。このため、1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体では、CNTs の繊維径が細いほど破壊靱性が増大する傾向にあったと考えられる。一方、1.6 wt% #4-CNTs/アルミナ複合体の Vickers クラックの SEM 像から、CNTs が破断した様子がわかる。これより、1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体の中で、#4-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性が最も低かった原因は、CNTs の破断のためと考えられる。これらの結果から、繊維径の太い CNTs は、CNTs 添加量の少ない複合体において破壊靱性の改善に効果があるが、繊維径の細い CNTs は、CNTs 添加量の多い複合体において破壊靱性の改善に効果があるといえる。

真空焼成後 HIP 処理した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体および 1350°C で PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性と平均アルミナ粒径の関係を Fig. 5-18 に示す。#1-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は、CNTs 添加量に関係なく、複合体の平均アルミナ粒径が微細なほど増大した。#2-および#3-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は、CNTs 添加量が 0.4 wt% の場合には、#1-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性-平均アルミナ粒径曲線から外れたが、CNTs 添加量が 1.6 wt% の場合には、#1-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性-平均アルミナ粒径曲線付近の値を示した。したがって、繊維径の細い CNTs を複合化しても、粒径の微細な複合体ほど破壊靱性が高くなる傾向が得られた。0.4 wt% #2-および#3-CNTs/アル



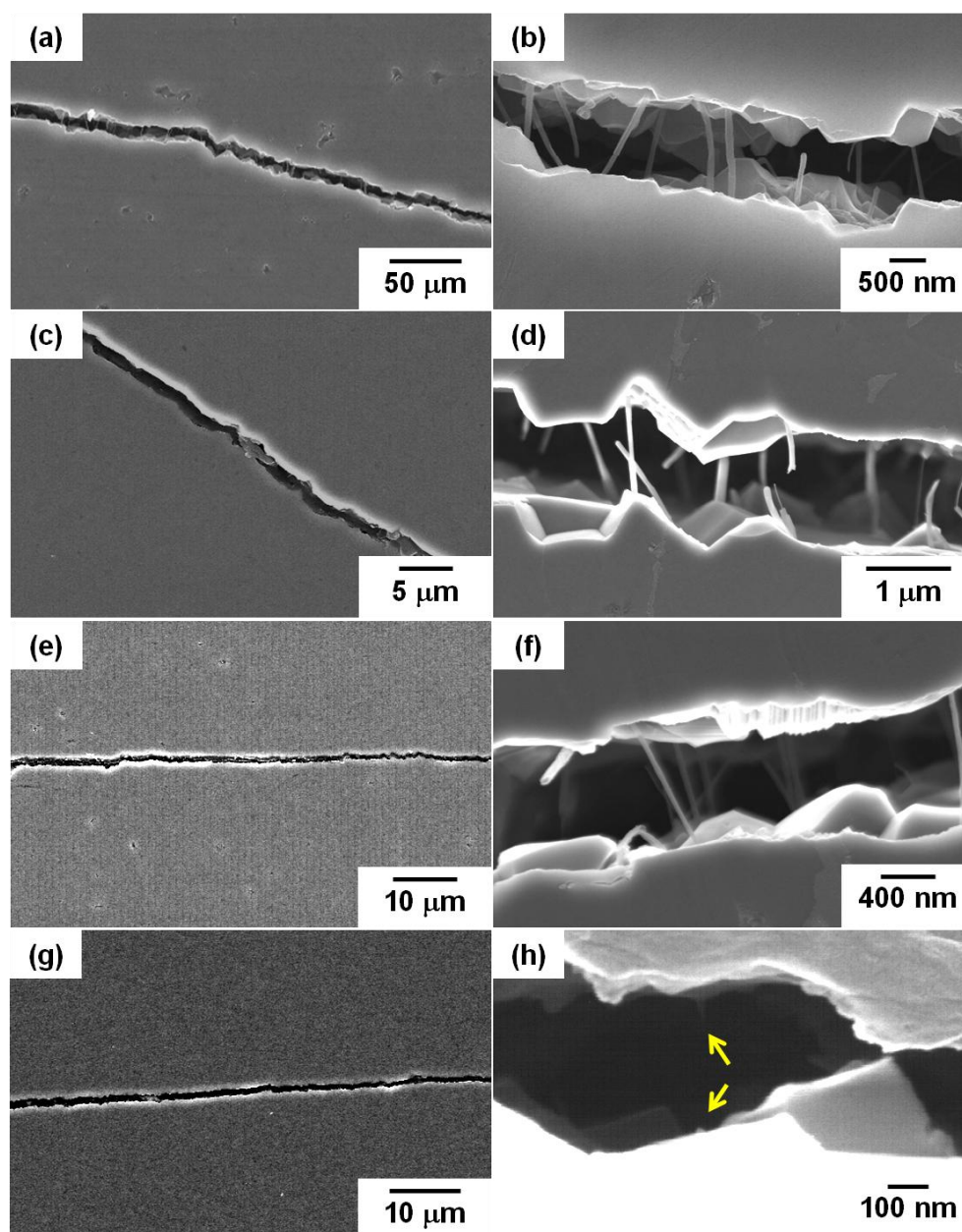


Fig. 5-16 SEM images of Vickers cracks of (a,b) the 0.4 wt% #1-CNTs/alumina composite sintered in vacuum at 1250°C for 2 h, and that of the 0.4 wt% (c,d) #2-, (e,f) #3- and (g,h) #4-CNTs/alumina composites sintered in vacuum at 1350°C for 2 h and then treated by HIP. The arrows in (h) indicate fractured #4-CNTs.

ミナ複合体の破壊靱性が#1-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性-平均アルミナ粒径曲線から外れた原因は、上述したように、CNTs添加量が0.4 wt%の複合体では、#2および#3-CNTsがアルミナ粒内に取り込まれたためと考えられる。

一方、1.6 wt% #4-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性も#1-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性-平均アルミナ粒径曲線から外れた。これは、複合体にクラックが進展した際に、欠陥量の

多い#4-CNTsが破断したためと考えられる。しかし、#4-CNTs/アルミナ複合体では、#1-、#2-および#3-CNTs/アルミナ複合体よりも極めて微細なアルミナ粒径が得られた。また、そのような極めて微細なアルミナ粒径を有する複合体においても、#4-CNTsはアルミナ粒界で折れ曲がり、さらにCNTsの網目構造を形成した。したがって、もし#4-CNTsのような繊維径の細いCNTsの欠陥量が少なく、複合体にクラックが進展してもCNTsが破断しなければ、飛躍的な破壊靱性の向上が得られると考えられる。

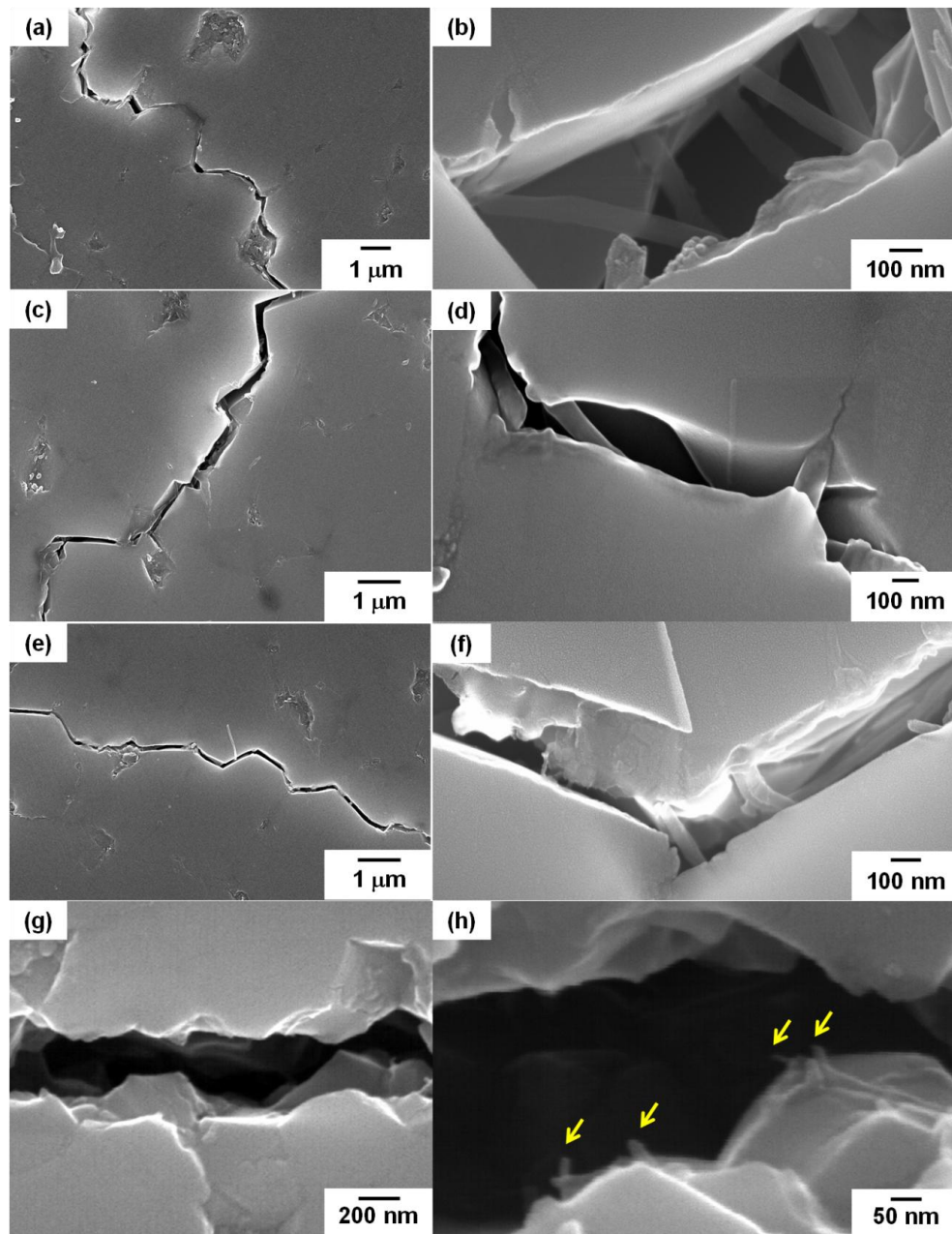


Fig. 5-17 SEM images of Vickers cracks of the 1.6 wt% (a,b) #1-, (c,d) #2-, (e,f) #3- and (g,h) #4-CNTs/alumina composites sintered by PAS at 1350°C for 80 s. The arrows in (h) indicate fractured #4-CNTs.

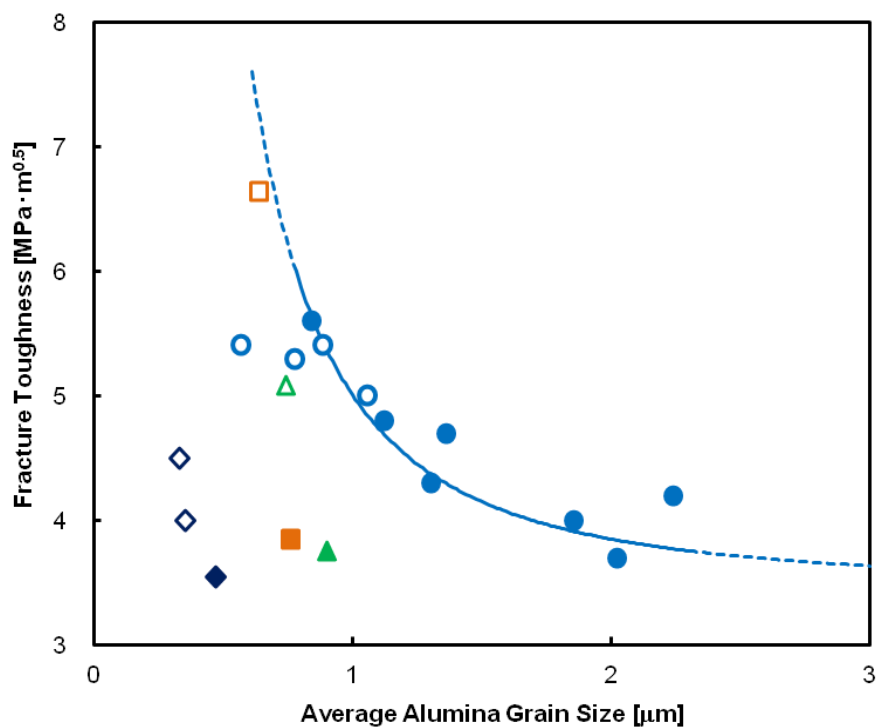


Fig. 5-18 Relationship between fracture toughness and average alumina grain size of the 0.4 wt% (●) #1-, (▲) #2-, (■) #3- and (◆) #4-CNTs/alumina composites sintered in vacuum and then treated by HIP and the 1.6 wt% (○) #1-, (△) #2-, (□) #3- and (◇) #4-CNTs/alumina composites sintered by PAS.

## 5.4 まとめ

本章では、CNTs の繊維径が CNTs 複合アルミナセラミックスの緻密化挙動、微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。平均繊維径が 100 nm, 68 nm, 44 nm および 19 nm の CNTs をそれぞれ #1-, #2-, #3- および #4-CNTs とし、0.5 h 酸処理を行った後、アルミナ粉末と混合して複合体を作製した。得られた知見を以下に示す。

- ① 真空焼成して作製した 0.4 wt% CNTs/アルミナ複合体では、CNTs 繊維径が細いほど緻密化が阻害された。それでも、1300℃以上で真空焼成後に HIP 処理すると、複合化した CNTs 繊維径に関わらず、複合体は高度に緻密化した。一方、PAS した 1.6 wt% CNTs/アルミナ複合体では、CNTs の繊維径に関わらず、相対密度 98%以上に緻密化した。これは、PAS 特有の焼結プロセスが複合体の緻密化を促進したためと考えられた。
- ② CNTs の繊維径が細いほど、CNTs 複合体の平均アルミナ粒径は微細であった。また、繊維径の細い CNTs を複合化したことで、そのようにアルミナ粒径が微細であっても、CNTs はアルミナの粒界で折れ曲がった。特に、繊維径が細い CNTs を 1.6 wt% 添加すると、CNTs は複合体中で網目構造を形成した。
- ③ 1350℃で PAS した #3-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は  $6.6 \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  の値を示し、

アルミナ焼結体の破壊靱性 ( $3.5 \pm 0.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ) に対して 89%の改善を得た。複合化した CNTs の繊維径に関わらず、複合体の破壊靱性は平均アルミナ粒径の微細なほど増大する傾向にあった。しかし、より微細な平均アルミナ粒径を有した 1.6 wt% #4-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は、1.6 wt% #1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性よりも低かった。これは、#4-CNTs は#1-, #2-および#3-CNTs に比べて多くの欠陥を有したため、複合体にクラックが進展した際に、CNTs が破断したことが原因と考えられた。したがって、繊維径が細く、欠陥量が少ない CNTs を複合化すれば、飛躍的な破壊靱性の向上が得られると考えられた。

## 参考文献

- 1) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Microstructure development and fracture toughness of acid-treated carbon nanofibers/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **120**, 560-568 (2012).
- 2) K. E. Thomson, D. Jiang, W. Yao, R. O. Ritchie and A. K. Mukherjee, Characterization and mechanical testing of alumina-based nanocomposites reinforced with niobium and/or carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering, *Acta Mater.*, **60**, 622-632 (2012).
- 3) E. V. Zharikov, K. S. Zaramenskikh, N. A. Popova, P. P. Faikov, L. D. Iskhakova, M. N. Gerke, S. V. Kutrovskaya and D. S. Nogtev, Carbon nanotube reinforced corundum-based composite material, *Glass Ceram.*, **68**, 80-84 (2011).
- 4) K. Umino, S. Wakayama, T. Sakai, Y. Umehara and T. Akatsu, Mechanical Properties of CNF Reinforced Ceramic Composites Sintered with SPS Technique, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, **5**, 866-872 (2011).
- 5) S. Bi, G. Hou, X. Su, Y. Zhang and F. Guo, Mechanical properties and oxidation resistance of  $\alpha$ -alumina/multi-walled carbon nanotube composite ceramics, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 1596-1601 (2011).
- 6) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 847-854 (2010).
- 7) I. Ahmad, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy and Y. Q. Zhu, Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 865-873 (2010).
- 8) 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, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, **4**, 460-469 (2010).
- 9) S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas and E. J. Yadlowsky, Pressureless sintering of carbon nanotube- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1373-1380 (2010).
- 10) K. Ahmad, W. Pan and Z. Qu, Multifunctional Properties of Alumina Composites Reinforced by a

Hybrid Filler, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **6**, 80-88 (2009).

- 11) T. Zhang, L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, K. Balani and A. Agarwal, Mechanical properties of carbon nanotube–alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering, *Compos. A*, **40**, 86-93 (2009).
- 12) S. W. Kim, W. S. Chung, K.-S. Sohn, C.-Y. Son and S. Lee, Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A*, **517**, 293–299 (2009).
- 13) 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. Eng. B*, **148**, 265–269 (2008).
- 14) G. Yamamoto, M. Omori and H. Kimura, A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties, *Nanotechnology*, **19**, 315708 (2008).
- 15) T. Wei, Z. Fan, G. Luo and F. Wei, A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness, *Mater. Lett.*, **62**, 641-644 (2008).
- 16) M. Estili and A. Kawasaki, An approach to mass-producing individually alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions, *Scr. Mater.*, **58**, 906–909 (2008).
- 17) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno and T. Tsukada, The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in  $\alpha$ -alumina ceramics for structural reinforcement, *Acta Mater.*, **56**, 4070–4079 (2008).
- 18) D. Jiang, K. Thomson, J. D. Kuntz, J. W. Ager and A. K. Mukherjee, Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite, *Scr. Mater.*, **56**, 959–962 (2007).
- 19) K. Hirota, Y. Takaura, M. Kato and Y. Miyamoto, Fabrication of carbon nanofiber (CNF)-dispersed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites by pulsed electric-current pressure sintering and their mechanical and electrical properties, *J. Mater. Sci.*, **42**, 4792–4800 (2007).
- 20) Y.-F. Zhu, L. Shi, C. Zhang, X.-Z. Yang and J. Liang, Preparation and properties of alumina composites modified by electric field-induced alignment of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **89**, 761-767 (2007).
- 21) J. Fan, D. Zhao, M. Wu, Z. Xu and J. Song, Preparation and Microstructure of Multi-Wall Carbon Nanotubes-Toughened  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 750–753 (2006).
- 22) G. D. Zhan and A. K. Mukherjee, Carbon Nanotube Reinforced Alumina-Based Ceramics with Novel Mechanical, Electrical, and Thermal Properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**, 161-171 (2004).
- 23) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan and A. K. Mukherjee, Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, *Nat. Mater.*, **2**, 38-42 (2003).

- 24) J. Sun, L. Gao and W. Li, Colloidal Processing of Carbon Nanotube/Alumina Composites, *Chem. Mater.*, **14**, 5169–5172 (2002).
- 25) E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marliere, F. Chastel and A. Rousset, Carbon nanotube–metal–oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties, *Acta Mater.*, **48**, 3803–3812 (2000).
- 26) VGCF-S 製品カタログ, 昭和電工.
- 27) NT-7 製品カタログ, 保土谷化学.
- 28) baytubes C150HP 製品カタログ, Bayer MaterialScience, Germany.
- 29) Card No. 00-042-1468, *International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File*, Newton Square, PA.
- 30) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, Further Reply to “Comment on ‘Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System’“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-116 (1982).
- 31) K. Niihara, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 221–223 (1983).
- 32) T. Miyoshi, N. Sagawa and T. Sasa, Study on Fracture Toughness Evaluation for Structural Ceramics, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **51**, 2489–2497 (1985) [in Japanese].

## 第6章

# カーボンナノチューブの熱処理が 複合体の微構造および破壊靱性に 与える影響





## 第6章 カーボンナノチューブの熱処理が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響

### 6.1 緒言

第2～4章では、平均繊維径が 100 nm のカーボンナノファイバー (CNFs) をアルミナに複合化すると、複合体の平均アルミナ粒径が微細なほど破壊靱性が増大したことを示してきた<sup>1,2)</sup>。この破壊靱性の増大は、アルミナの粒界で折れ曲がった CNFs のブリッジングおよびプルアウトによる効果と考えられた。すなわち、複合体の破壊靱性が平均アルミナ粒径の微細な複合体ほど増大したのは、粒径が微細なほど CNFs の折れ曲がりの数が多くなり、CNFs の引き抜きに対する抵抗が大きくなったためである。一方、第2章の Fig. 2-16(a,d)に示したように、粒径がさらに微細な複合体では、CNFs は多数のアルミナ粒子に囲まれるだけで、折れ曲がらずに直線形か緩やかにカーブした形状になった。これより、もし粒径が極めて微細で緻密な複合体を作製できても、CNFs がアルミナ粒界で折れ曲がっていなければ、破壊靱性は飛躍的には改善しない可能性が考えられた。

第5章では、繊維径のより細い CNTs を用いると、粒径がさらに微細な複合体が得られ、その中でも CNTs は折れ曲がることを示した。そのため、このより細い CNTs を用いた複合体では、破壊靱性の飛躍的な改善が期待された。しかし、第5章で用いた CNTs の中で最も繊維径の細い #4-CNTs (平均繊維径 18 nm) は欠陥が多く、アルミナに複合化しても、破壊靱性の大きな向上はみられなかった。これは、複合体にクラックが伸展した際に、欠陥の多い #4-CNTs が容易に破断したためと考えられた。したがって、繊維径の細い CNTs を用いることで、複合体の破壊靱性の飛躍的な改善を得るには、CNTs の欠陥量を少なくすること、すなわち CNTs の結晶性を高めることが必要と考えられる。

本章では、熱処理によって結晶性を高めた CNTs をアルミナに複合化した。研究の目的は以下の2項目とした。

- ① 繊維径の細い CNTs の熱処理を行うことで、CNTs の結晶性を高める。
- ② CNTs の熱処理が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響を解明する。特に、破壊靱性に関しては、平均アルミナ粒径との関連性を明らかにする。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 CNTs の熱処理

CNTs は、平均繊維径が 18 nm の baytubes C150HP (繊維径 5–20 nm, 繊維長 < 10  $\mu\text{m}$ , 純度 99%, Bayer MaterialScience, Germany<sup>3)</sup>) を用いた。なお、本章で用いた CNTs は、第5章で用いた #4-CNTs と同じである。CNTs を結晶化させるため、管状炉を用いて CNTs を熱処理した。熱処理条件は、Ar フロー雰囲気中、温度 2800°C および保持時間 0.5 h とした。な

お、比較の試料には、第5章で用いた 0.5 h 酸処理した#4-CNTs を使用した。本章では、熱処理した CNTs を HT-CNTs, 酸処理した CNTs を AT-CNTs として表記する。

## 6.2.2 複合体の作製

ポリビニルブチラールを溶解した 2-プロパノール溶液に HT-および AT-CNTs を浸し、超音波を 30 min 照射した。さらに、HT-CNTs については、ジェットミル処理した。なお、ジェットミルのパス回数は 10 回とした。その後、HT-および AT-CNTs 分散液を 3 日間静置した。その際、容器の底から液面までが 10 cm となるようにした。静置後、液面から 7 cm までを分取した。混合粉体中に含まれる CNTs の量が 1.6 wt% となるように、高純度アルミナポット (SSA-S, Type A-3, 内容量 700 ml, ニッカトー) 中に、高純度アルミナ粉体 (TM-DAR,

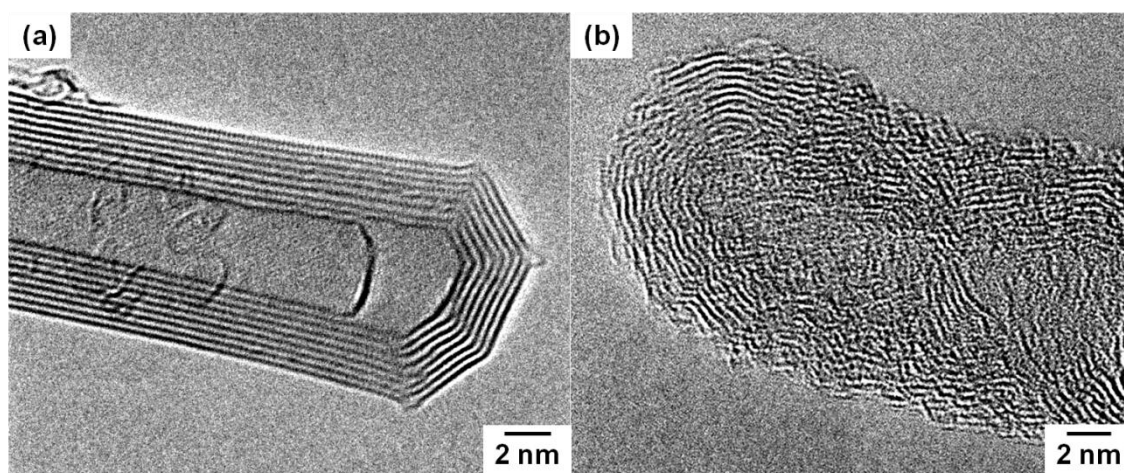


Fig. 6-1 HRTEM images of (a) HT-CNTs and (b) pristine CNTs.

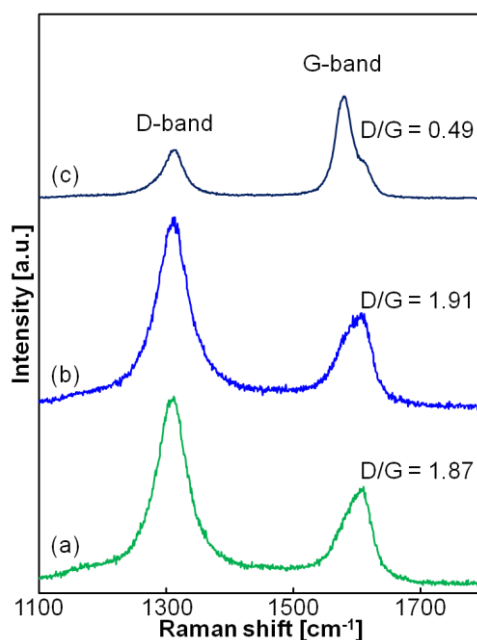


Fig. 6-2 Raman spectra of (a) pristine, (b) AT- and (c) HT-CNTs.

平均粒子径 0.1  $\mu\text{m}$ , 純度 99.99%, 大明化学工業) および CNTs 分散液を入れ、500 g の高純度アルミナビーズ (ビーズ径 0.5 mm, 純度 99.99%) を用いて湿式ボールミル混合を回転数 100 rpm で 24 h 行った。その後、得られたスラリーをホットスターラーで攪拌しながら乾燥し、100 メッシュのポリエチレンふるいに通して整粒し、混合粉体とした。

混合粉体は PAS 焼成して緻密化させ、複合体とした。焼成条件は、真空中, 焼結温度 1350–1400°C, 保持時間 80 s, 昇降温速度 300°C/min, パルス幅 50 ms, パルス電流 300 A とし, 圧力は 10 MPa (昇温中) および 50 MPa (保持温度) とした。

### 6.2.3 複合体の評価

作製した複合体の相対密度, 破断面の微構造 (SEM), CNTs 分布状態, 平均アルミナ粒径および破壊靱性を評価した。評価方法は、第 2 章 2.2.2 節, 第 3 章 3.2.3 節および第 5 章 5.2.3 節と同様とした。

## 6.3 結果と考察

### 6.3.1 CNTs の熱処理

未処理 CNTs と HT-CNTs の高分解能透過電子顕微鏡 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 像を Fig. 6-1 に示す。この像から、HT-CNTs のグラフェン層が直線形で規則正しく配列した構造を有している様子がわかる。しかし、未処理 CNTs のグラフェン層はウェーブした状態にあり、不規則な (disorder) 構造であることがわかる。未処理 CNTs, AT-CNTs および HT-CNTs の Raman スペクトルを Fig. 6-2 に示す。それら CNTs の D-band と G-band の強度比 (D/G) は、それぞれ 1.87, 1.91 および 0.49 であった。これらの結果から、未処理の CNTs を熱処理すると欠陥量が減少し、CNTs の結晶性が高くなったことが明らかである。また、未処理 CNTs を酸処理しても、欠陥量はほとんど変化しないことがわかった。

### 6.3.2 複合体の緻密化と微構造

1350–1400°C で PAS した HT-CNTs/アルミナ複合体および 1350–1450°C で PAS した AT-CNTs/アルミナ複合体は、それぞれ 98.6% および 99.4% 以上に緻密化した。

1350°C で焼成した HT-および AT-CNTs/アルミナ複合体の反射電子 (BSE) 像を Fig. 6-3 に示す。個々のアルミナ粒子は、反射電子のチャネリングコントラストによって確認できる。複合体は高度に緻密化したため、Fig. 6-3 でみられる暗いコントラスト領域は、ほぼ全てが CNTs といえる。アルミナの粒内には、暗いコントラスト領域はほとんどみられなかった。そのため、CNTs は主に粒界に分布しているといえる。両複合体中の暗いコントラスト領域の大きさは、そのほとんどが CNTs の繊維径よりも大きく、その大きさは HT-CNTs/アルミナ複合体の方が AT-CNTs/アルミナ複合体よりも大きいことがわかる。したがって、HT-および AT-CNTs/アルミナ複合体のどちらでも、CNTs はバンドル化しているが、

HT-CNTs/アルミナ複合体の方がバンドルのサイズが大きいといえる。

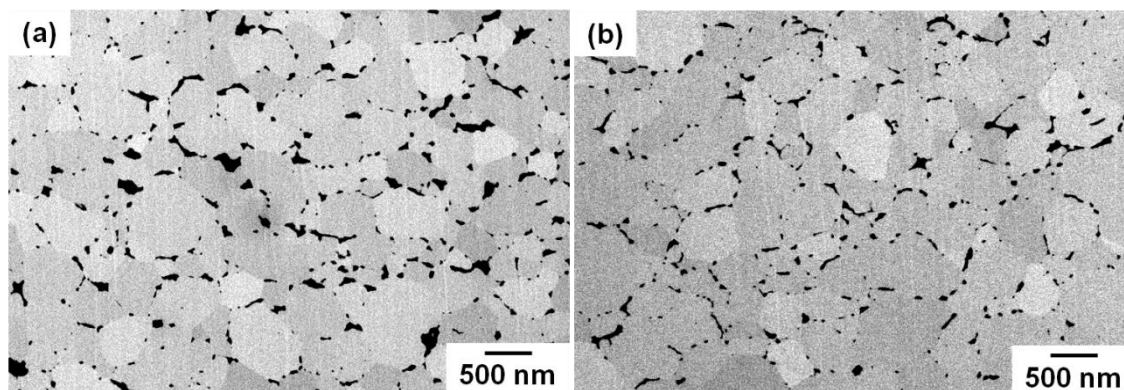


Fig. 6-3 BSE images of the (a) HT- and (b) AT-CNTs/alumina composites sintered by PAS at 1350°C for 80 s.

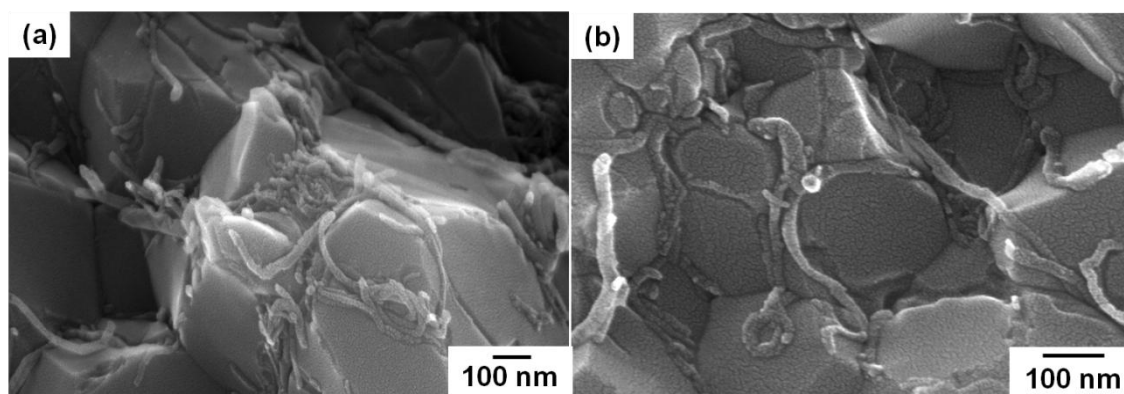


Fig. 6-4 SEM images of fractured surface of the (a) HT- and (b) AT-CNTs/alumina composites sintered by PAS at 1350°C for 80 s.

1350°Cで焼成した HT-および AT-CNTs/アルミナ複合体の破断面の SEM 像を Fig. 6-4 に示す。第 5 章では、アルミナ粒界に分布した #4-CNTs (AT-CNTs) が複合体中で互いに繋がって、アルミナ粒子の周りで網目構造を形成したことを示した。Fig. 6-4(a)に示すように、HT-CNTs も AT-CNTs と同様に、アルミナ粒子の周りで網目構造を形成した様子が観察された。これは、CNTs の網目構造の形成は CNTs の繊維径が細いために生じる現象であるため、CNTs の結晶性の影響を受けなかったことを示している。

HT-および AT-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径および粒径分布を、それぞれ Fig. 6-5 および Fig. 6-6 に示す。1350°Cにおいて、HT-および AT-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は同程度であったが、アルミナ粒径分布は HT-CNTs/アルミナ複合体の方がブロードであった。このようなブロードなアルミナ粒径分布と Fig. 6-3 に示した HT-CNT バンドルの形成は、熱処理して結晶化したことで CNTs が疎水性となった結果、汎用的なボールミルでは、アルミナ粉体と高度な均一混合ができなかったためと考えられる。1400°C では、HT-CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は AT-CNTs/アルミナ複合体よりも明ら

かに大きくなった。焼成温度が 1350℃から 1400℃になると、HT-CNTs/アルミナ複合体の粒径分布は、粗大な粒径側へシフトした。一方、AT-CNTs/アルミナ複合体では、焼成温度が 1350℃から 1400℃へ高くなっても、粒径分布の変化はあまりなかった。これは、HT-CNTs は欠陥量が少ないため、第 3 章で述べたように、solo の HT-CNTs と HT-CNT バンドルがアルミナの粒界の移動に伴って容易に移動したためと考えられる<sup>1)</sup>。一方、欠陥量の多い AT-CNTs は粒界移動を抑制したため、1400℃においても、AT-CNTs/アルミナ複合体は、より微細な平均アルミナ粒径および狭い粒径分布を有したと考えられる。

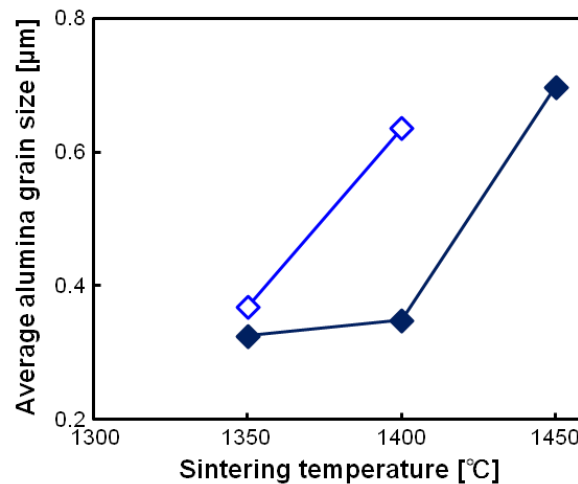


Fig. 6-5 Average alumina grain sizes of the 1.6 wt% (◇) HT-CNTs and (◆) AT-CNTs/alumina composites sintered by PAS at various temperatures for 80 s.

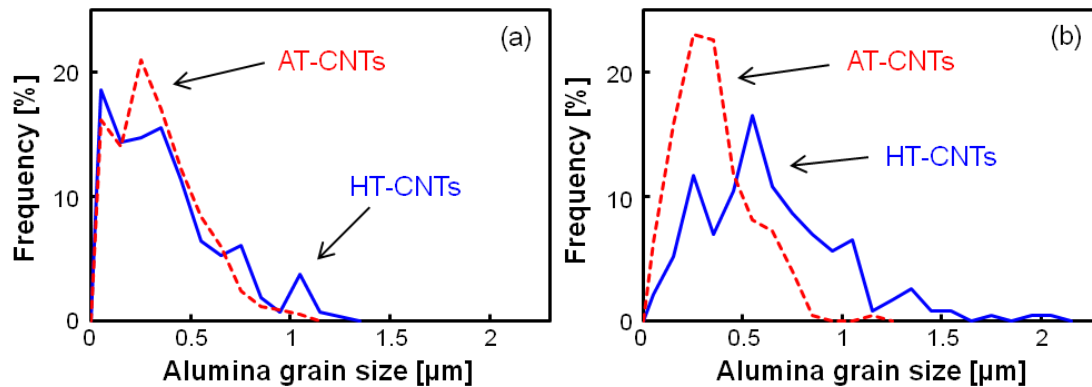


Fig. 6-6 Alumina grain size distribution of the HT- and AT-CNTs/alumina composites sintered by PAS at (a) 1350℃ and (b) 1400℃ for 80 s.

### 6.3.3 複合体の破壊靱性

第 5 章で示したように、1350℃で PAS した AT-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は  $4.5 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  であり、アルミナ焼結体の破壊靱性 ( $3.5 \pm 0.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) に対して 29% しか向上しなかった。それに対し、1350℃で PAS した HT-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は



$5.7 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  を示し、アルミナ焼結体の破壊靱性よりも 63% 向上した。1350°C で PAS した HT-および AT-CNTs/アルミナ複合体の Vickers クラックの SEM 像を Fig. 6-7 に示す。HT-および AT-CNTs/アルミナ複合体の Vickers クラックは、いずれも大きく偏向した様子はみられなかった。AT-CNTs/アルミナ複合体の Vickers クラックには、破断した CNTs が多数みられ、CNTs のクラックブリッジングやプルアウトはほとんどみられなかった。一方、HT-CNTs/アルミナ複合体の Vickers クラックには、CNTs のクラックブリッジングやプルアウトが多数みられた。これは、熱処理によって CNTs の結晶性を高めたことで、複合体にクラックが伸展した際に CNTs が破断しにくくなったためと考えられ、本章での狙いが達成されたといえる。このことから、HT-CNTs/アルミナ複合体では、CNTs のブリッジングやプルアウトが作用したことで、破壊靱性がより高くなったといえる。

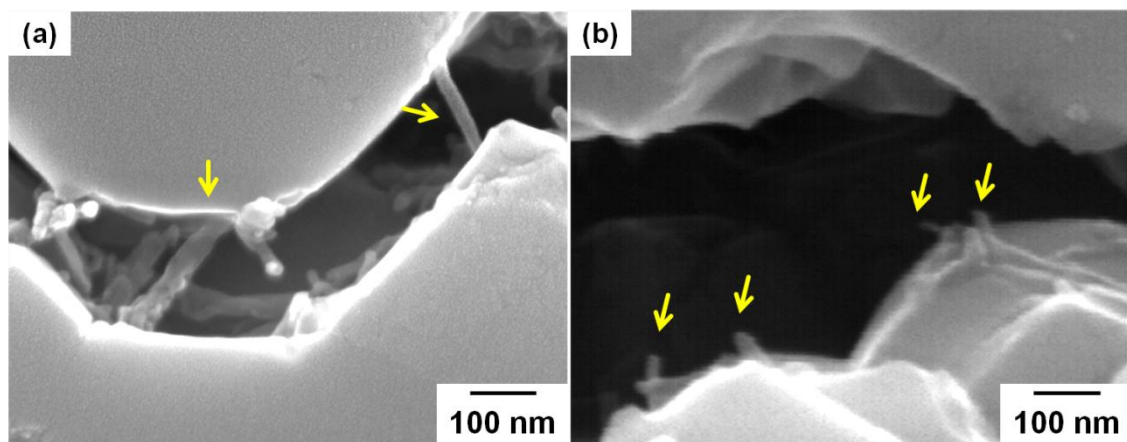


Fig. 6-7 SEM images of Vickers cracks in the 1.6 wt% (a) HT- and (b) AT-CNTs/alumina composites sintered at 1350°C. The arrow in (a) indicates the bridging of HT-CNTs, and the arrows in (b) indicate fractured AT-CNTs.

第2章の Fig. 2-13 に示した高分散処理 CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径と破壊靱性の関係、本章で検討した HT-および AT-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性をプロットした。その図を Fig. 6-8 に示す。なお、高分散処理した CNFs は欠陥が少なく結晶性が高いため、その複合体の破壊靱性と平均アルミナ粒径の関係を比較として用いた。第5章で述べたように、AT-CNTs は複合体中に均一に分布し、さらに微細なアルミナ粒子の粒界に沿って多数折れ曲がったが、AT-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は飛躍的には向上しなかった。これは、複合体にクラックが伸展した際に AT-CNTs が破断したためと考えられる。一方、HT-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は、高分散処理 CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径-破壊靱性の関係として示された曲線の付近にプロットされた。また、HT-CNTs/アルミナ複合体 (CNTs 添加量 1.6 wt%) と同じ CNFs 添加量の 1.6 wt% CNFs/アルミナ複合体の破壊靱性を比較すると、HT-CNTs/アルミナ複合体の方がより高い値であった。これは、CNTs の熱処理をしたことで CNTs が破断しにくくなったことと、HT-CNTs/アルミナ複合体の方が平均アルミナ粒径が微細であり、ブリッジングやプルアウトに対する抵抗がより

大きくなったためと考えられる。しかし、熱処理した CNTs を用いても、飛躍的な破壊靱性の向上は得られなかった。これは、HT-CNTs が複合体中で多数のバンドルを形成したことが原因と考えられる。

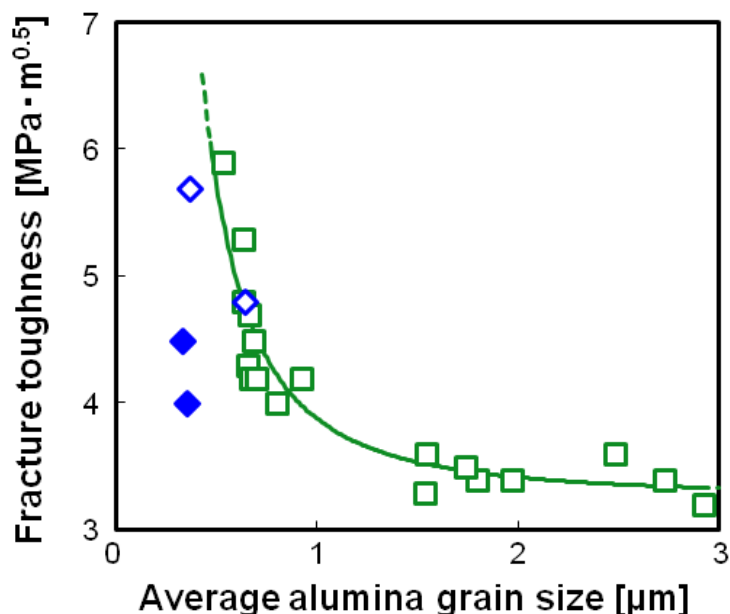


Fig. 6-8 Relationship between fracture toughness and average alumina grain size of the (◇) HT-CNTs, (◆) AT-CNTs and (□) CNFs<sup>2</sup>/alumina composites.

以上より、CNTs の熱処理によって、CNTs の結晶性を高めれば、複合体の破壊靱性が向上することが示された。しかし、熱処理によって結晶性を高めた CNTs は複合体中でバンドルを形成しやすく、そのようなバンドルが破壊靱性の飛躍的な向上を妨げた。したがって、CNTs の熱処理は、複合体の破壊靱性の改善を得るための有効な手段として位置づけられるが、飛躍的な破壊靱性の向上を得るには有効な分散手法の確立が必要である。そのため、分散手法の改善によって、熱処理した CNTs がバンドルを形成せずに個々に均一に複合体中に分布すれば、さらに微細な微構造が得られ、そして飛躍的な破壊靱性の改善が得られると考えられる。

## 6.4 まとめ

本章では、2800℃の熱処理によって結晶化させた CNTs（平均繊維径が 18 nm）をアルミナに複合化し、CNTs の熱処理が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。得られた知見を以下に示す。

- ① 熱処理によって、結晶性の高い CNTs が得られた。しかし、その結果、CNTs は疎水性となり、汎用的なボールミルによる CNTs とアルミナの均一混合が難しくなった。また、第 3 章の CNFs/アルミナ複合体と同様に、結晶性の高い CNTs は、高温の焼成温度においてアルミナの粒成長抑制効果が小さかった。一方、第 5 章の #4-CNTs/アルミナ複合体

と同様に、繊維径の細い CNTs を複合化したことで、微細な微構造を有する複合体が得られた。そして、その複合体中では、アルミナ粒界に沿って折れ曲がった CNTs がみられ、それら CNTs はアルミナ粒子の周りで網目構造を形成していた。

- ② CNTsの熱処理をしたことで、複合体にクラックが進展しても、CNTsは破断しにくくなった。そのため、微細なアルミナ粒子に沿って折れ曲がったCNTsのブリッジングやブルアウトの効果によって、複合体の破壊靱性は向上した。しかし、破壊靱性の飛躍的な改善は得られなかった。これは、熱処理によって結晶化したCNTsが、複合体中で多数のバンドルを形成したためと考えられた。
- ③ そのため、分散手法を改善することで、結晶性が高く、繊維径の細いCNTsがバンドルを形成せずに複合体中に分布すれば、飛躍的な破壊靱性の改善が期待できる。

## 参考文献

- 1) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Microstructure development and fracture toughness of acid-treated carbon nanofibers/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **120**, 560-568 (2012).
- 2) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 847–854 (2010).
- 3) baytubes C150HP製品カタログ, Bayer MaterialScience, Germany.



## 第7章

# アルミナセラミックスの機械的性質改善 の方向性と展望



# 第7章 アルミナセラミックスの機械的性質改善の方向性と展望

## 7.1 はじめに

第2章～第4章では、CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大することを示した。これより、微細な平均アルミナ粒径を有する複合体を作製することで、破壊靱性の飛躍的な改善が期待できる。また、第2章では、複合体中にわずかに存在する焼結不良の領域や CNTs 凝集体をなくすことができれば、アルミナ焼結体よりも高い曲げ強度が得られることを述べた。本章では、アルミナセラミックスの機械的性質の改善に関する方向性をまとめた。また、本論文で得られた結果をもとに、今後達成が期待できる破壊靱性および曲げ強度の値を予想した。

## 7.2 アルミナセラミックスの機械的性質改善の方向性

### 7.2.1 破壊靱性の文献値との比較

本研究で作製した全ての CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径と破壊靱性の関係 (○) を Fig. 7-1 に示す。これより、複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大する傾向にあることがわかる。また、Fig. 7-1 には、他の研究で報告されている CNTs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径と破壊靱性の関係<sup>1-16)</sup> (◇, ◆) も示した。これより、他の研究で報告されている CNTs/アルミナ複合体についても、本論文の傾向、すなわち平均アルミナ粒径が微細なほど破壊靱性が増大する傾向、にあることがわかる。これらから、この傾向は、アルミナ粉体の種類、CNTs の種類および CNTs の添加量の影響を受けないといえる。粒径が微細で非常に高い破壊靱性が得られている、文献番号 11 および 13 の複合体では、クラックの偏向がみられた。この複合体は同じ平均アルミナ粒径の複合体と比べ、破壊靱性がより高いことから、CNTs のプルアウトやブリッジングだけでなく、クラックの偏向が発現すれば、より高い破壊靱性が得られるといえる。一方、文献番号 1, 5 および 15 のプロットに示されるように、他の研究においても、本論文の第5章および第6章と同様に、平均アルミナ粒径が 0.5  $\mu\text{m}$  以下であっても、飛躍的な破壊靱性の向上が得られない複合体がみられた。このような複合体においては、micrometer-scale の CNT 凝集体<sup>1)</sup>、CNT クラスター<sup>5)</sup>および CNT バンドル<sup>15)</sup>がみられたと報告されている。そのため、粒径が微細であっても、CNTs がバンドルを形成している複合体では、破壊靱性の飛躍的な向上は得られないといえる。なお、他の研究において、破壊靱性と平均アルミナ粒径の数値が報告されている場合 (◇) とそれらの数値が報告されていない場合 (◆) があつた。そこで、平均アルミナ粒径が報告されていない場合は、それらの文献に掲載されている複合体の TEM 像や SEM 像を参考に、本論文と同様の方法でアルミナ粒径を測定した。ただし、本

論文では、熱エッチングした複合体表面の SEM 像を用いて 200 個以上のアルミナ粒子を測定したのに対し、他の文献の TEM 像や SEM 像を参考にした場合には、6–137 個のアルミナ粒子しか測定できなかった。また、破壊靱性が文献の図中に示されていて数値が明記されていない場合は、その図から破壊靱性の値を読み取った。

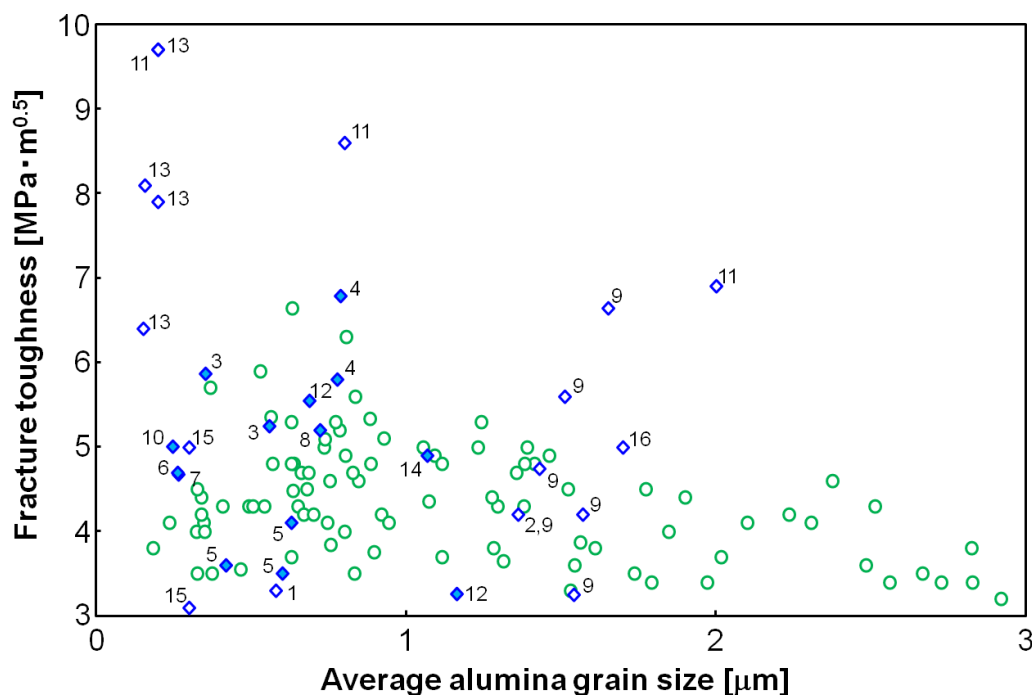


Fig. 7-1 Relationship between average alumina grain size and fracture toughness of the CNTs/alumina composites fabricated in (○) this study and in (◇, ◆) other studies<sup>1-16)</sup>. The numbers are corresponding to the reference number.

## 7.2.2 破壊靱性改善の方向性と展望

複合体の平均アルミナ粒径が微細なほど破壊靱性が向上した原因としては、第2章で述べたように、平均アルミナ粒径が微細な複合体ほど、アルミナの粒界での CNTs の折れ曲がりの数が多くなり、その結果、CNTs の引き抜きに対する抵抗が高くなったことが考えられた。本節では、複合体中の CNTs の折れ曲がりの数と破壊靱性の関係について詳細に考察し、CNTs 複合アルミナセラミックスの機械的性質改善に対する展望を述べる。

アルミナの粒界で折れ曲がった CNT の模式図を Fig. 7-2 に示す。アルミナ粒子の粒界エネルギーが全て等しい、いわゆる理想的な場合には、アルミナの粒界の二面角は全て  $120^\circ$  となる<sup>17)</sup>。そこで、Fig. 7-2 では、アルミナ粒子の形状は正六角形をモデルとした。Fig. 7-2(a)において、CNT の折れ曲がりの数 ( $n$ ) は、アルミナ粒径 ( $d_g$ ) と CNT の繊維長 ( $L$ ) を用いて、Eq. 7-1 によって算出できる。

$$n = \frac{2L}{d_g} - 1 \quad (\text{Eq. 7-1})$$

第2～4章で用いた CNFs の平均繊維長は  $9.9\ \mu\text{m}$  であった。そこで、繊維長が  $9.9\ \mu\text{m}$  の CNTs を複合化した際の、CNT の折れ曲がりの数とアルミナ粒径の関係を Fig. 7-3(a) に示す。これより、アルミナ粒径が微細なほど、CNT の折れ曲がりの数は急激に増大することがわかる。

そこで、第2章 Fig. 2-13 に示した高分散処理 CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径と破壊靱性の関係 (Fig. 7-3(b)) に、CNTs の折れ曲がりの数 (Fig. 7-3(a)) を関連付けて考える。例えば、平均アルミナ粒径が  $2\ \mu\text{m}$  のとき、CNTs の折れ曲がりの数は9回であり、破壊靱性は  $3.4\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  であることが Fig. 7-3 からわかる。同様に、平均アルミナ粒径が  $1\ \mu\text{m}$  のときでは、CNTs の折れ曲がりの数は19回であり、破壊靱性は  $3.9\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  であることがわかる。さらに、Fig. 7-3(b)において、最も大きい破壊靱性 ( $5.9\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ) を示した複合体では、平均アルミナ粒径は  $0.53\ \mu\text{m}$  であった。このときの CNTs の折れ曲がりの数は、Fig. 7-3(a) から、36 回であることがわかる。このように、平均アルミナ粒径が大きく CNTs の折れ曲がりの数が少ないときには、複合体の破壊靱性はアルミナ焼結体の破壊靱性 ( $3.5\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ) と同程度であるが、平均アルミナ粒径が微細で CNTs の折れ曲がりの数が多いと破壊靱性は向上するといえる。

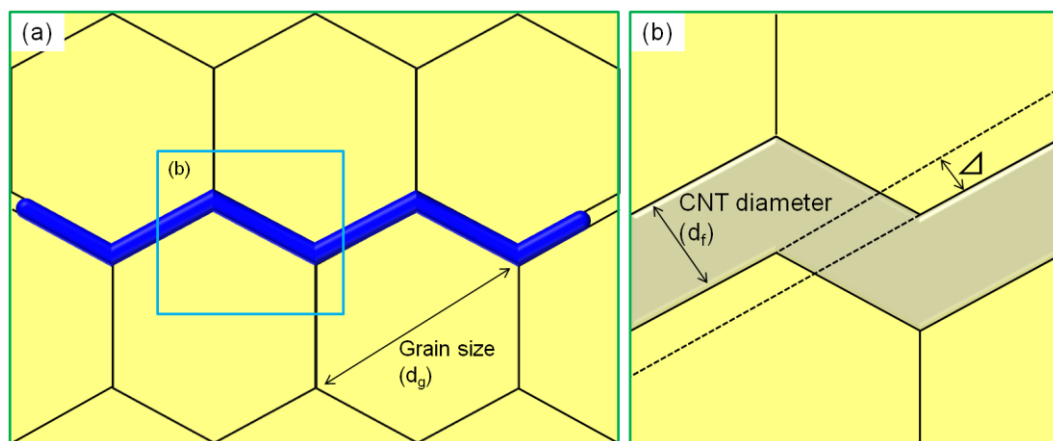


Fig. 7-2 Schematic illustration of a CNT bending along alumina grain boundaries.

一方、第2章の Fig. 2-14 に示したように、アルミナ粒径が非常に微細な複合体では、繊維径の太い CNFs (平均繊維径  $100\ \text{nm}$ ) はアルミナの粒界ではほとんど折れ曲がらない。これについて、Fig. 7-2(b)を用いて考察する。Fig. 7-2(b)に示すように、CNT の折れ曲がりの内側と外側の距離の差を  $\Delta$  とすると、この差は CNT の繊維径 ( $d_f$ ) およびアルミナ粒径 ( $d_g$ ) を用いて、Eq. 7-2 のように表わすことができる。

$$\Delta = \frac{\sqrt{3}}{4} d_g - d_f \quad (\text{Eq. 7-2})$$

CNT の繊維径が  $100\ \text{nm}$  のとき、Eq. 7-2 より、複合体のアルミナ粒径と  $\Delta$  の関係は、Fig. 7-4(a) のようになる。これより、粒径が微細なほど  $\Delta$  は小さくなり、粒径  $0.23\ \mu\text{m}$  で  $\Delta = 0$  となり、さらに粒径が微細になると負の値になることがわかる。 $\Delta$  の符号と CNTs の折れ

曲がり状態の関係を Fig. 7-4(b)に示す。これより、粒径が非常に微細になって $\angle < 0$ となると、CNTsの折れ曲がり は解消され、CNTsは直線形に近づくことがわかる。すなわち、CNTsが「最も折れ曲がった状態」は、 $\angle = 0$ のときといえる。Fig. 7-4(a)より、CNTの繊維径が100 nmの場合では、粒径0.23  $\mu\text{m}$ で $\angle = 0$ となるため、そのときCNTsが「最も折れ曲がった状態」となるといえる。そして、それより微細な粒径では、折れ曲がり が解消し、CNTsは直線形に近づくといえる。このため、繊維径100 nmのCNTsを複合化した場合、平均アルミナ粒径が0.23  $\mu\text{m}$ で最も高い破壊靱性が得られ、それより微細な平均アルミナ粒径では、破壊靱性が増大し続けることは困難と考えられる。そこで、Fig. 7-3の曲線を外挿し、平均アルミナ粒径が0.23  $\mu\text{m}$ のときの折れ曲がりの数と破壊靱性値を読み取ると、平均アルミナ粒径が0.23  $\mu\text{m}$ ではCNTsの折れ曲がりの数は85回であり、破壊靱性は $14.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ と推定できる。この破壊靱性の値は、アルミナ焼結体の4.3倍に相当する。

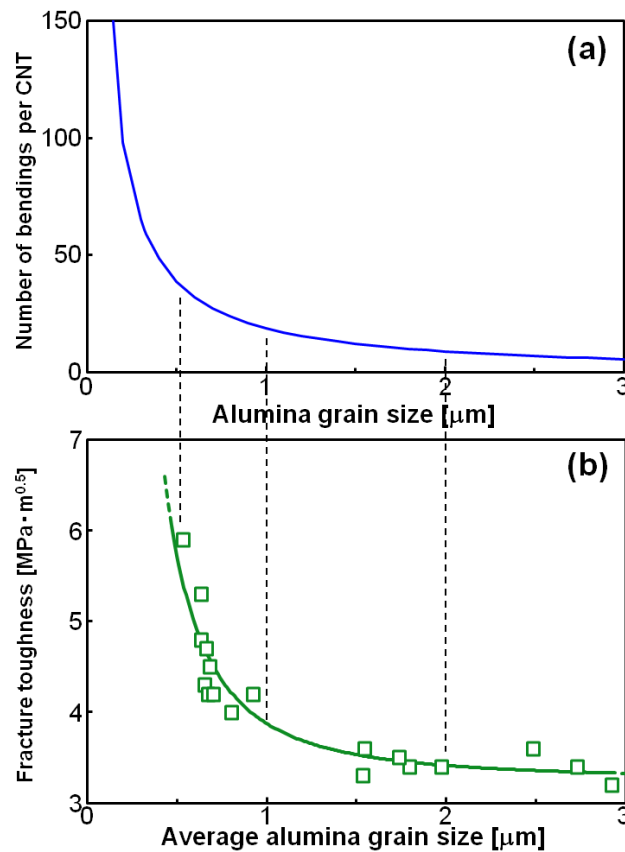


Fig. 7-3 (a) Relationship between alumina grain size and number of bendings per CNT and (b) relationship between fracture toughness and average alumina grain size of the CNFs/alumina composites shown in Fig. 2-13.

一方、第5章で述べたように、繊維径のより細いCNTsを複合化すれば、粒径が微細な複合体においてもCNTsは折れ曲がった。そこで、 $\angle = 0$ となるアルミナ粒径とCNTsの繊維径の関係を Fig. 7-5に示す。これより、繊維径が細いほど、 $\angle = 0$ となるアルミナ粒径は

微細であることがわかる。すなわち、繊維径の細い CNTs ほど、微細なアルミナ粒子の粒界に沿って折れ曲がりやすいといえる。アルミナ粒径が  $0.1\ \mu\text{m}$ （本論文で用いたアルミナ粉体の一次粒子径）で  $\Delta=0$  となる CNTs 繊維径は、Fig. 7-5 より  $43\ \text{nm}$  であることがわかる。このため、少なくとも  $43\ \text{nm}$  より細い繊維径の CNTs を複合化すれば、アルミナ粒径が極めて微細な複合体においても、CNTs はアルミナ粒界で折れ曲がり、破壊靱性の改善が期待できるといえる。Zhan ら<sup>13)</sup>の報告では、CNTs として繊維径が  $5\text{--}20\ \text{nm}$  の細い単層 CNTs を使い、アルミナ粒径が  $0.15\text{--}0.20\ \mu\text{m}$  の複合体を作製し、アルミナ焼結体よりも 3 倍高い破壊靱性を得ている。これは、Fig. 7-5 により求めた、破壊靱性の改善に必要な CNTs 繊維径の細さの条件を満たしている。しかし、第 5 章および第 6 章で述べた #4-CNTs/アルミナ複合体（CNTs 繊維径  $18\ \text{nm}$ ）では、破壊靱性の飛躍的な増大は得られなかった。これは、複合体にクラックが進展した際に #4-CNTs が破断（Fig. 5-14(h), Fig. 5-15(h)）したり、#4-CNTs がバンドルを形成した（Fig. 6-2(a), Fig. 6-3(a)）ためと考えられる。

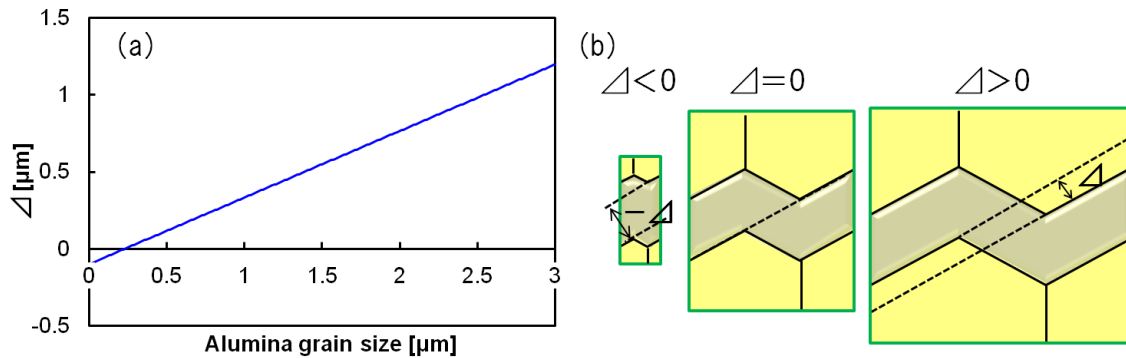


Fig. 7-4 (a) Relationship between  $\Delta$  and alumina grain size (CNT diameter =  $100\ \text{nm}$ ), and (b) schematic illustrations of bending state of CNT.

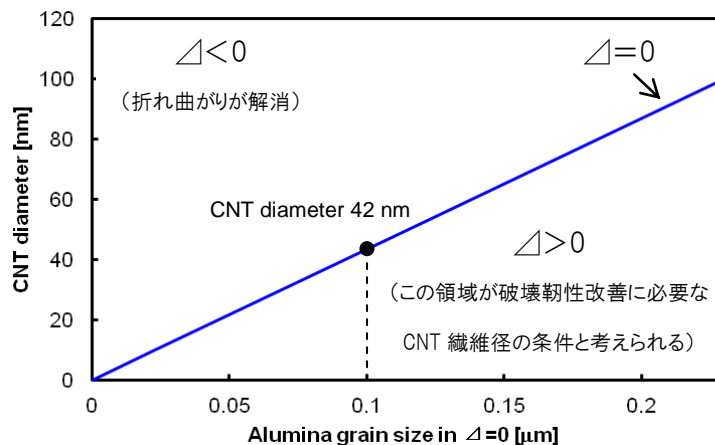


Fig. 7-5 Relationship between CNT diameter and alumina grain size in  $\Delta=0$ .

### 7.2.3 曲げ強度改善の方向性と展望

セラミックスの曲げ強度 ( $\sigma_f$ )、破壊靱性 ( $K_{IC}$ ) および欠陥寸法 ( $c$ ) の関係式<sup>18)</sup>を、Eq. 7-3

に示す。さらに、Eq. 7-3 を元に、破壊靱性値を一定としたときの曲げ強度と欠陥寸法( $c$ )の関係を Fig. 7-6 に示す。これより、材料中の欠陥寸法が小さくなると、曲げ強度は飛躍的に増大することがわかる。本論文で得られたアルミナ焼結体（破壊靱性  $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ）の最大曲げ強度は  $1256 \text{ MPa}$  であった。この試料中の欠陥寸法 ( $2c$ ) の計算値は、Eq. 7-3 より、 $2c=5 \text{ }\mu\text{m}$  と算出できる。

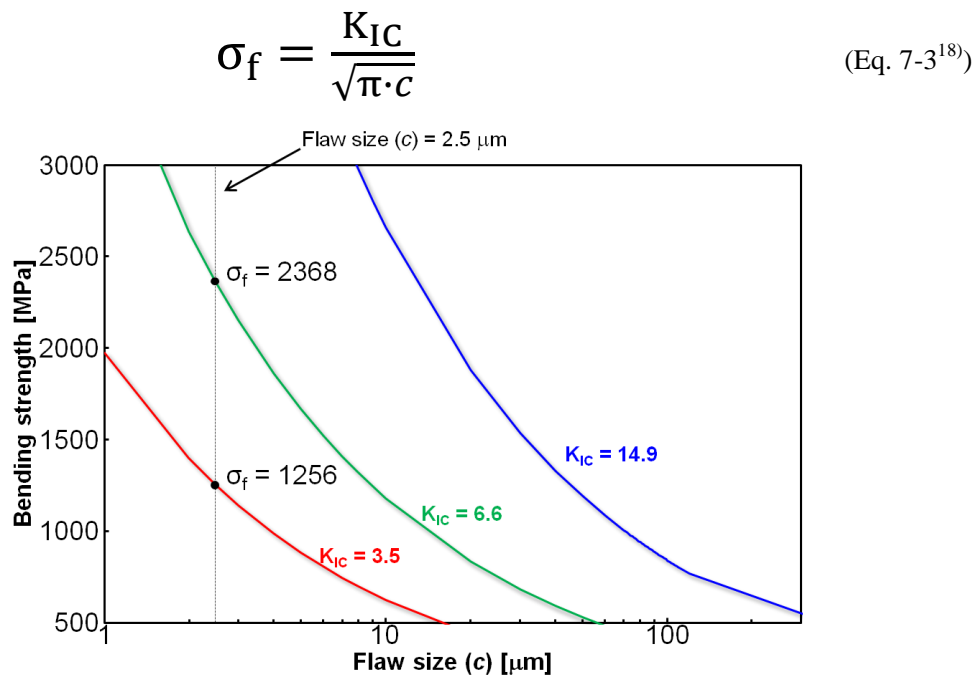


Fig. 7-6 Relationship between flaw size ( $c$ ) and bending strength of monolithic alumina and the CNTs/alumina composites.

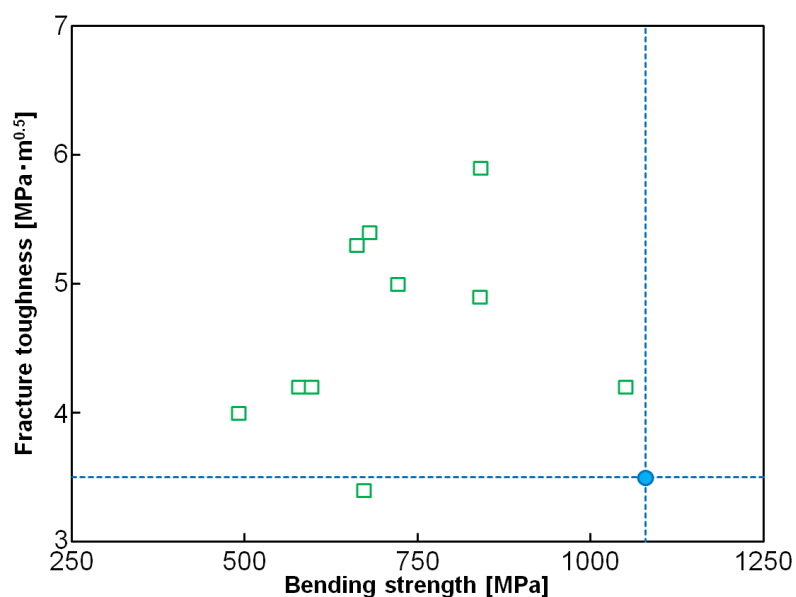


Fig. 7-7 Relationship between average bending strength and average fracture toughness of (●) monolithic alumina ceramic and (□) the CNTs/alumina composites.



本研究で得られたアルミナ焼結体と CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性と曲げ強度の関係を Fig. 7-7 に示す。これより、CNTs を複合化したことで破壊靱性は改善したが、曲げ強度はアルミナ焼結体と同程度か低下したことがわかる。これは、CNTs/アルミナ複合体中の欠陥寸法（計算値： $2c=10\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$ ）が、アルミナ焼結体中の欠陥寸法よりも大きいためと考えられる。

一方、本論文での CNTs/アルミナ複合体の最大破壊靱性は、 $6.6\pm0.2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  であった。もし、その複合体において、アルミナ焼結体と同程度の微小な欠陥寸法（ $2c=5\text{ }\mu\text{m}$ ）が得られれば、Eq. 7-3 より、 $2368\text{ MPa}$  の曲げ強度が得られると推定できる。これは、工業用アルミナセラミックスの曲げ強度（ $300\text{--}400\text{ MPa}$ ）の 6–8 倍に相当する。さらに、7.2.2 節で示したように、複合体の破壊靱性  $14.9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  が得られ、その複合体中の欠陥寸法がアルミナ焼結体と同程度（ $2c=5\text{ }\mu\text{m}$ ）であれば、曲げ強度は  $5347\text{ MPa}$  と推定できる。これは、工業用アルミナセラミックスの曲げ強度の約 13–18 倍に相当する。これより、複合体中の欠陥寸法をアルミナ焼結体と同程度にできれば、Fig. 7-6 に示したように曲げ強度の飛躍的な改善を得ることができるといえる。そして、そのような破壊靱性  $14.9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 、曲げ強度  $5.3\text{ GPa}$  のアルミナセラミックスは、まさに「割れにくい」アルミナセラミックスといえる。

### 7.3 まとめ

本章では、アルミナセラミックスの破壊靱性および曲げ強度改善の方向性と展望を述べた。破壊靱性および曲げ強度改善の方向性を以下にまとめる。

#### 【破壊靱性改善の方向性】

- ① 複合体の平均アルミナ粒径が微細（ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～）である。（第 2 章, 第 7 章）
- ② そのような微細なアルミナ粒子の粒界に沿って、CNTs が多数（～85 回）折れ曲がっている。（第 2 章, 第 7 章）
- ③ CNTs の繊維径が細い、すなわち layer 数の少ない CNTs の複合化。（第 5～7 章）
- ④ CNTs がバンドルを形成せずに、粒界に均一に分布している。（第 2～7 章）
- ⑤ 複合体にクラックが進展しても、CNTs は容易には破断しない。（第 3 章, 第 5～7 章）  
すなわち、CNTs の結晶性が高い（Raman スペクトルの D/G 比  $\leq 0.49$ ）。

#### 【曲げ強度改善の方向性】

- ① 材料中の欠陥寸法を微小（ $2c=5\text{ }\mu\text{m}$  以下）にする。（第 2 章, 第 7 章）
- ② そのために、CNTs の分散手法の改善、アルミナ粉体の分散手法の改善および成形体の均一な粉末充填を行い、複合体中に存在するわずかな CNTs の凝集体および焼結不良領域をなくすことが望まれる。（第 2 章）

また、破壊靱性および曲げ強度改善の展望として、平均繊維径  $100\text{ nm}$  および平均繊維長  $9.9\text{ }\mu\text{m}$  の CNTs（第 2～5 章）を用いたとき、もし、平均アルミナ粒径が  $0.23\text{ }\mu\text{m}$  の複

合体が得られれば、CNTs はアルミナ粒界に沿って 85 回折れ曲がり、 $14.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  の破壊靱性が得られると推測できる。さらに、もし、その複合体の欠陥寸法がアルミナ焼結体の欠陥寸法と同程度 ( $2c=5 \text{ }\mu\text{m}$ ) であれば、 $5.3 \text{ GPa}$  の曲げ強度が得られると推測できる。これより、CNTs をアルミナセラミックスに複合化した際に、上記の方向性が達成できれば、アルミナセラミックスの機械的性質の飛躍的な改善が得られるといえる。

## 参考文献

- 1) K. E. Thomson, D. Jiang, W. Yao, R. O. Ritchie and A. K. Mukherjee, Characterization and mechanical testing of alumina-based nanocomposites reinforced with niobium and/or carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering, *Acta Mater.*, **60**, 622-632 (2012).
- 2) G. Yamamoto, K. Shirasu, T. Hashida, T. Takagi, J. W. Suk, J. An, R. D. Piner and R. S. Ruoff, Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites, *Carbon*, **49**, 3709-3716 (2011).
- 3) S. Bi, G. Hou, X. Su, Y. Zhang and F. Guo, Mechanical properties and oxidation resistance of  $\alpha$ -alumina/multi-walled carbon nanotube composite ceramics, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 1596-1601 (2011).
- 4) I. Ahmad, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy and Y. Q. Zhu, Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 865-873 (2010).
- 5) S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas and E. J. Yadlowsky, Pressureless sintering of carbon nanotube- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1373-1380 (2010).
- 6) T. Zhang, L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, K. Balani and A. Agarwal, Mechanical properties of carbon nanotube-alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering, *Compos. A*, **40**, 86-93 (2009).
- 7) S. W. Kim, W. S. Chung, K.-S. Sohn, C.-Y. Son and S. Lee, Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A*, **517**, 293-299 (2009).
- 8) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno and T. Tsukada, The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in  $\alpha$ -alumina ceramics for structural reinforcement, *Acta Mater.*, **56**, 4070-4079 (2008).
- 9) G. Yamamoto, M. Omori and H. Kimura, A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties, *Nanotechnology*, **19**, 315708 (2008).
- 10) T. Wei, Z. Fan, G. Luo and F. Wei, A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness, *Mater. Lett.*, **62**, 641-644 (2008).
- 11) D. Jiang, K. Thomson, J. D. Kuntz, J. W. Ager and A. K. Mukherjee, Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite, *Scr. Mater.*, **56**, 959-962 (2007).

- 12) J. Fan, D. Zhao, M. Wu, Z. Xu and J. Song, Preparation and Microstructure of Multi-Wall Carbon Nanotubes-Toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 750–753 (2006).
- 13) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan and A. K. Mukherjee, Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, *Nat. Mater.*, **2**, 38-42 (2003).
- 14) J. Sun, L. Gao and W. Li, Colloidal Processing of Carbon Nanotube/Alumina Composites, *Chem. Mater.*, **14**, 5169–5172 (2002).
- 15) E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marliere, F. Chastel and A. Rousset, Carbon nanotube–metal–oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties, *Acta Mater.*, **48**, 3803-3812 (2000).
- 16) K. Hirota, Y. Takaura, M. Kato and Y. Miyamoto, Fabrication of carbon nanofiber (CNF)-dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites by pulsed electric-current pressure sintering and their mechanical and electrical properties, *J. Mater. Sci.*, **42**, 4792–4800 (2007).
- 17) 守吉祐介, 笹本忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 門間英毅, 池上隆康, 丸山俊夫, セラミックスの焼結, 内田老鶴圃, 東京 (2008) pp. 115–118.
- 18) 日本セラミックス協会, セラミックスの評価法, 技報堂, 東京 (1993) pp. 155-164.



# 第8章

## 総括



## 第8章 総括

### 8.1 各章のまとめ

本論文は、8章で構成されている。

第1章では、アルミナセラミックスと CNTs について概説し、CNTs 複合アルミナセラミックスの機械的性質の改善に対する課題を明らかにした。また、本論文の目的として、これまで議論されてこなかった、CNTs の複合化がアルミナセラミックスの微構造に与える影響、およびその微構造が機械的性質に与える影響を明らかにし、アルミナセラミック材料の機械的性質の改善に対する方向性を導き出すことを述べた。

第2章では、繊維径の太い多層 CNTs であるカーボンナノファイバー (CNFs) について、機械的な分散手法である高分散処理を行い、CNFs が均一に分散した緻密な複合体を作製した。複合体中で CNFs はアルミナの粒界に分布し、一部の CNFs はアルミナの粒界でバンドルを形成した。これは、複合体が焼結する際、アルミナ粒界の移動に伴って気孔が移動する現象と同様に、CNFs もアルミナの粒界移動に伴って移動し、粒界に集合したことが原因と考えられた。一方、複合体中で CNFs はアルミナの粒界に沿って折れ曲がった。そのような CNFs の折れ曲がりとは、代表的な強化材として知られるセラミックウエスカーやカーボンファイバーにはない、CNTs 特有の性質といえる。複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大した。これは、CNFs の折れ曲がりの数が平均アルミナ粒径が微細なほど多くなったため、CNFs のプルアウトに対する抵抗が強くなり、破壊靱性が向上したと考えられた。このことから、より微細な平均アルミナ粒径をもつ複合体を作製すれば、破壊靱性をより大きく向上できることが示された。一方、複合体の平均曲げ強度は、アルミナ焼結体の平均曲げ強度と比較して同程度か低下した。これは、複合体中にわずかに存在する CNFs の凝集体や焼結不良の領域の存在が原因と考えられた。そのような、わずかな凝集体や焼結不良の領域をなくすことができれば、アルミナ焼結体よりも高い平均曲げ強度が得られると考えられた。

第3章では、CNFs の親水化程度が、CNFs/アルミナ複合体の微構造変化および破壊靱性に与える影響を検討した。CNFs の酸処理を 0.5 h, 1 h および 5 h 行い、親水化程度の異なる AT05-, AT1-および AT5-CNFs を作製した。比較には、高分散処理した疎水性の CNFs (HDT-CNFs) を用いた。より低い温度 (1200–1300°C) で焼成した複合体では、複合体の平均アルミナ粒径は CNFs の親水化程度に関係なく、ほぼ同じであった。しかし、より高い温度 (1350–1450°C) では、HDT-および AT5-CNFs/アルミナ複合体の平均アルミナ粒径は、AT05-および AT1-CNFs/アルミナ複合体よりも大きくなった。このように、複合体の微構造は CNFs の親水化程度の影響を受けた。この原因は以下のように考えられた。

- ① 疎水性の HDT-CNFs の表面には -COOH や -OH などの親水性の官能基がほとんどなく、アルミナと CNFs の界面で結合が生じないと考えられた。その結果、アルミナの粒界

移動に対して CNFs があまり抵抗せずに移動し、複合体のアルミナ粒径はより大きくなったと考えられた。

- ② 酸処理によって-COOH および-OH 基を導入して親水化した AT05-および AT1-CNfs は、焼成時にアルミナと結合すると考えられた。その結果、CNfs がアルミナ粒界の移動度を制御し、複合体のアルミナ粒径はあまり大きくならなかったと考えられた。
- ③ 長時間の酸処理により、より多くの-COOH および-OH 基を導入した AT5-CNfs は、焼成時にアルミナとより多くの結合を形成すると考えられた。その結果、アルミナの粒界移動に対して CNfs はほとんど移動せず、アルミナ粒界が CNfs を通り越して移動し、複合体のアルミナ粒径はより大きくなり、より高温では HDT-CNfs/アルミナ複合体と同程度の粒径になったと考えられた。

AT05-CNfs/アルミナ複合体の破壊靱性は、平均アルミナ粒径が微細なほど増大した。このような破壊靱性の向上は、CNfs のブリッジングおよびプルアウトによって得られたと考えられた。一方、AT1-および AT5-CNfs/アルミナ複合体の破壊靱性も平均アルミナ粒径が微細なほど増大したが、AT1-CNfs/アルミナ複合体では平均アルミナ粒径 1.3  $\mu\text{m}$  で、AT5-CNfs/アルミナ複合体では平均アルミナ粒径 1.6  $\mu\text{m}$  で破壊靱性は最大値を示し、それよりも平均アルミナ粒径が微細になると複合体の破壊靱性は低下した。これは、酸処理によって強度が低下した CNfs が、複合体にクラックが進展した際に破断したためと考えられた。しかし、酸処理によって CNfs が親水化したことで、CNfs とアルミナの界面適合性が向上し、比較的大きな粒径をもった複合体では、疎水性の HDT-CNfs を用いた複合体よりも高い破壊靱性を示した。したがって、もし AT5-CNfs のようなアルミナとの界面適合性が非常に高い CNfs が、極めて大きい引張強度を有せば、粒径の微細な複合体において、破壊靱性の飛躍的な向上が期待できると考えられた。

第4章では、CNfs 添加量が CNfs/アルミナ複合体の微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。CNfs として、第3章でより均一に分散させることができた、0.5 h 酸処理 CNfs (AT05-CNfs) を用いた。CNfs 添加量が 0.4 wt% から 1.6 wt% に増えるに従って、複合体の平均アルミナ粒径はより微細になり、粒径分布の幅はより狭くなった。これは、CNfs 添加量が 1.6 wt% 以下の複合体では、2/3 以上の本数の CNfs が個々に均一に分布したためと考えられた。一方、CNfs 添加量が 2.5 wt% から 5.0 wt% に増えても、複合体の平均アルミナ粒径は、CNfs 添加量 1.6 wt% の複合体と同程度であった。これは、CNfs 添加量が 2.5 wt% 以上の複合体では、全体の 1/2 以上の CNfs がバンドルを形成し、さらに、CNfs 分布量が少ない領域と多い領域の2種の領域が存在したためと考えられた。CNfs 添加量が 0.4 wt% から 1.6 wt% に増えるに従って、複合体の平均アルミナ粒径が小さくなったため、CNfs 添加量の増加とともに複合体の破壊靱性は急激に増大した。しかし、破壊靱性は CNfs 添加量 1.6 wt% で最大を示し、CNfs 添加量が 1.6 wt% から 5.0 wt% に増えるに従って減少した。これは、CNfs バンドルが増加したためと考えられた。このように、複合体の高靱化に効果的な CNfs 添加量は、CNfs バンドルが少ない 0.4–1.6 wt% であることが明らかになった。



第5章では、CNTsの繊維径がCNTs/アルミナ複合体の緻密化挙動、微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。CNTsには、平均繊維径が104 nm, 68 nm, 46 nm および 18 nmのCNTs(それぞれ#1-, #2-, #3-および#4-CNTs)を用いた。CNTsの繊維径が細いほど、CNTs複合体の平均アルミナ粒径は微細であった。また、繊維径が細いCNTsを複合化したことで、アルミナ粒径が非常に微細であっても、CNTsはアルミナ粒界で折れ曲がった。1350°CでPASした#3-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は $6.6 \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ の値を示し、アルミナ焼結体の破壊靱性( $3.5 \pm 0.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ )に対して89%改善した。複合化したCNTsの繊維径に関わらず、複合体の破壊靱性は平均アルミナ粒径の微細なほど増大する傾向にあった。しかし、非常に微細な平均アルミナ粒径を有した1.6 wt% #4-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は、1.6 wt% #1-, #2-および#3-CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性よりも低かった。これは、#4-CNTsは#1-, #2-および#3-CNTsに比べて多くの欠陥を有したため、複合体にクラックが進展した際に、CNTsが容易に破断したことが原因と考えられた。したがって、繊維径が細く、欠陥量が少ないCNTsを複合化すれば、飛躍的な破壊靱性の向上が得られると考えられた。

第6章では、2800°Cの熱処理によって結晶性を高めた細いCNTs(平均繊維径18 nm, 第5章の#4-CNTsと同一)をアルミナに複合化し、CNTsの熱処理が複合体の微構造および破壊靱性に与える影響を検討した。熱処理によって、結晶性の高いCNTsが得られたが、その結果、CNTsは疎水性となり、汎用的なボールミルによるCNTsとアルミナの均一混合が難しくなった。また、第3章のCNFs/アルミナ複合体と同様に、結晶性の高いCNTsは、高温の焼成温度においてアルミナの粒成長抑制効果が小さかった。一方、CNTsの熱処理をしたことで、複合体にクラックが進展しても、CNTsは破断しにくくなった。そのため、微細なアルミナ粒子に沿って折れ曲がったCNTsのブリッジングやプルアウトの効果によって、複合体の破壊靱性は向上した。しかし、熱処理によって結晶化したCNTsが、複合体中で多数のバンドルを形成したため、破壊靱性の飛躍的な改善は得られなかった。そのため、分散手法を改善することで、結晶性が高く、繊維径の細いCNTsがバンドルを形成せずに複合体中に分布すれば、飛躍的な破壊靱性の改善が期待できると考えられた。

第7章では、第2章～第6章で得られた結果をもとに、アルミナセラミックスの機械的性質の改善に関する方向性と展望を述べた。

第8章では、第1章～第7章をまとめ、総括とした。

## 8.2 おわりに

本論文では、「割れにくい」アルミナセラミックスの作製に対する方向性を見出すことを目的として、CNTs/アルミナ複合体の微構造、および微構造と機械的性質の関係を検討してきた。本論文で得られた結果の傾向、平均アルミナ粒径が微細なほど破壊靱性が増大、および結晶性の高いCNTsの複合化は、これまでの報告と一致した(7.1.1節)。そして、「割れにくい」アルミナセラミックスの作製のために必要な破壊靱性および曲げ強度の改

善の方向性を、7.1.2 節および 7.1.3 節にそれぞれ示した。さらに、今後の展望として、CNTs をアルミナに複合化することで、実現が期待できる破壊靱性および曲げ強度の値を示した。

最後に、本論文で示したアルミナセラミックスの機械的性質改善の方向性を元に、アルミナセラミックスの機械的性質の飛躍的な改善が達成されれば、「割れにくい」アルミナセラミックスとして、今後のセラミックス産業のより一層の発展が期待できることを述べ、本論文の纏めとする。

# 研究業績

## 1. 学術論文

- [1] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito and S. Taruta: Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites, J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 118, No. 9, pp. 847-854 (2010).
- [2] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito and S. Taruta: Microstructure development and fracture toughness of acid-treated carbon nanofibers/alumina composites, J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 120, No. 12, pp. 560-568 (2012).

## 2. 特許出願

- [1] 特願 2013-148825 : 樽田誠一, 齋藤直人, 薄井雄企, 青木薫, 植田直樹, 福井亮太, 生体活性アルミナの製造方法, アパタイトーアルミナ複合材料の製造方法, および生体活性アルミナ.

## 3. 国際会議発表

- [1] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, N. Saito and S. Taruta; Fabrication and fracture toughness of CNTs/alumina composites with fine microstructures. The 2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials (ISIEM2013), Booklet Abstracts p.199, Rennes, France, October (2013).
- [2] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, N. Saito and S. Taruta; Estimation of microstructure development of CNTs/alumina composites by electrical conductivity measurement. The 4th International Congress on Ceramics (ICC4), Abstract p.63, Chicago, USA, July (2012).
- [3] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, N. Saito and S. Taruta: Grain growth behavior of acid-treated CNTs/alumina composites. The 50th Anniversary Symposium on Basic Science of Ceramics, Abstract Book p. 273, Tokyo, Japan, January (2012).
- [4] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, N. Saito and S. Taruta; Influence of acid-treatment of CNTs on microstructural development and mechanical properties of CNTs/alumina composites. Nanocarbon 2011, Abstract P-31, Nagano, Japan, November (2011).
- [5] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito, S. Taruta; Microstructure and Mechanical Properties of Acid-Treated Carbon Nanofiber/Alumina Composites. The 3rd International Congress on Ceramics (ICC3),

#### 4. 国内会議発表

- [1] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; カーボンナノチューブ強化アルミナ複合材料の開発. 第3回関東支部若手研究者発表交流会, 講演予稿集 p.21-22, 東京, 10月 (2013).
- [2] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; CNFs/アルミナ複合体の電気伝導度に与える CNFs 分布状態の影響. 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 講演予稿集 1I25, 長野, 9月 (2013).
- [3] 福井亮太, 植田直樹, 山口朋浩, 齋藤直人, 樽田誠一; 生体活性アルミナセラミックスの作製. 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 講演予稿集 1PE01, 長野, 9月 (2013).
- [4] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; カーボンナノチューブ強化アルミナセラミックスの開発. セキュアマテリアル概念に基づく次世代ファイナセラミックスに関するワークショップ, 予稿集なし, 神奈川, 8月 (2013).
- [5] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; カーボンナノファイバー/アルミナ複合体の微構造および破壊靱性に与えるカーボンナノファイバー添加量の影響. 日本セラミックス協会 2013 年会, 講演予稿集 3H05, 東京, 3月 (2013).
- [6] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; カーボンナノファイバー複合アルミナセラミックスの微構造変化. 第2回関東支部若手研究者発表交流会, 講演予稿集 p.7-8, 東京, 10月 (2012).
- [7] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; 繊維径の異なる CNTs を複合化したアルミナセラミックスの微構造変化および機械的性質. 日本セラミックス協会 2012 年会, 講演予稿集 p. 303, 京都, 3月 (2012).
- [8] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; CNTs 複合アルミナセラミックスの粒成長挙動と機械的性質. 第1回関東支部若手研究者発表交流会, 講演予稿集 p.3-4, 東京, 12月 (2011).
- [9] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; CNTs 複合アルミナセラミックスの微構造および機械的性質に与える CNTs 繊維径の影響. 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム, 講演予稿集 p. 327, 北海道, 9月 (2011).
- [10] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 北島罔夫, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; カーボンナノファイバー複合アルミナセラミックスの微構造変化および機械的性質. 第49回セラミックス基礎科学討論会, 講演要旨集 p.98, 岡山, 1月(2011).
- [11] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 北島罔夫, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; 酸処理したカーボンナノファイバー/アルミナ複合体の作製と機械的性質. 第26回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 講演要旨集 p.56, 茨城, 7月(2010).

- [12] 植田直樹, 山上朋彦, 山口朋浩, 北島罔夫, 中西健文, 宮路史明, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; 酸処理したカーボンナノファイバー複合アルミナセラミックスの作製と機械的性質. 日本セラミックス協会 2010 年会, 講演予稿集 p.163, 東京, 3 月 (2010).
- [13] 植田直樹, 山口朋浩, 北島罔夫, 中西建文, 宮路史明, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; 高分散処理したカーボンナノファイバー複合アルミナセラミックスの微構造と機械的性質. 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 講演予稿集 p.319, 愛媛, 9 月 (2009).
- [14] 植田直樹, 山口朋浩, 北島罔夫, 中西建文, 宮路史明, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; 高分散処理したカーボンナノファイバー/アルミナ複合体のプラズマ焼結による作製. 第 25 回 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 講演要旨集 p.58, 群馬, 7 月 (2009).
- [15] 植田直樹, 山口朋浩, 北島罔夫, 中西健文, 宮路史明, 遠藤守信, 齋藤直人, 樽田誠一; 高分散処理したカーボンナノファイバー複合アルミナセラミックスの作製と機械的性質. 日本セラミックス協会 2009 年会, 講演予稿集 p.161, 千葉, 3 月 (2009).

## 5. 受賞

- [1] The 50<sup>th</sup> Anniversary Symposium on Basic Science of Ceramics, Presentation Award. (2012 年 1 月)
- [2] 日本化学会東海支部長賞. (2011 年 3 月)
- [3] The 3rd International Congress on Ceramics, Symposium 5 Poster Award. (2010 年 11 月)
- [4] 第 26 回 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 優秀発表賞. (2010 年 7 月)
- [5] 日本化学会東海支部長賞. (2009 年 3 月)



## 謝辞

本論文における研究ならびに執筆にあたり、信州大学工学部教授の樽田誠一先生、同名誉教授の北島罔夫先生ならびに同准教授の山口朋浩先生に、多大なご指導、ご鞭撻を賜りました。また、本研究を進めるにあたり、東北大学多元物質科学研究所准教授の関野徹先生、信州大学工学部教授の手嶋勝弥先生、ならびに同教授の新井進先生に、大変貴重なご助言を賜り、さらに本論文の御審査を頂きました。記して、ここに深く御礼申し上げます。

本研究に必要な不可欠な SEM, TEM および STEM 観察では、信州大学工学部技術部の山上朋彦氏に多大なご協力を頂きました。また、信州大学工学部名誉教授の遠藤守信先生ならびに同博士研究員の藤澤一範氏には、カーボンナノチューブの分析および特性改善に多大なご指導ご鞭撻を賜り、さらに、熱処理したカーボンナノチューブに関する大変貴重な資料 (HRTEM 像 Fig. 6-1) を賜りました。記して、ここに深く御礼申し上げます。

信州大学医学部教授の齋藤直人先生、同准教授の薄井雄企先生ならびに同准教授の青木薫先生、そして日本メディカルマテリアル株式会社 (現：京セラメディカル株式会社) の宮路史明氏ならびに中西健文氏には、CNTs 複合アルミナセラミックスの医学的応用に対するアドバイスと課題を教えて頂きました。記して、ここに深く御礼申し上げます。

CNTs 複合アルミナセラミックスの機械的性質に関して、長岡技術科学大学名誉教授の植松敬三先生、東京工業大学准教授の安田公一先生、横浜国立大学准教授の多々見純一先生、ならびに長岡技術科学大学准教授の田中諭先生に、大変貴重なご助言を賜りました。また、CNTs の表面状態が複合体の微構造変化に与える影響に関して、広島大学特任教授の川畑弘先生には、分子動力学シミュレーションの観点から大変貴重なご助言を賜りました。記して、ここに深く御礼申し上げます。

さらに、本論文の研究を進めるにあたり、信州大学物質工学科無機材料研究室の研究生の皆様ならびに株式会社日本製鋼所広島製作所材料・分析グループの皆様に、暖かく支えて頂きました。記して、ここに深く感謝の意を表します。

最後に、信州大学工学部に入学してから 9 年間、いつも支えてくださいました、父、母、ならびに妹に、深く御礼申し上げます。

2014 年 3 月  
植田直樹