

Fig. 4 XRD patterns of the products reacted at 500°C for 10 min by SPS, (c) at 670 MPa and (d) at 20 MPa.

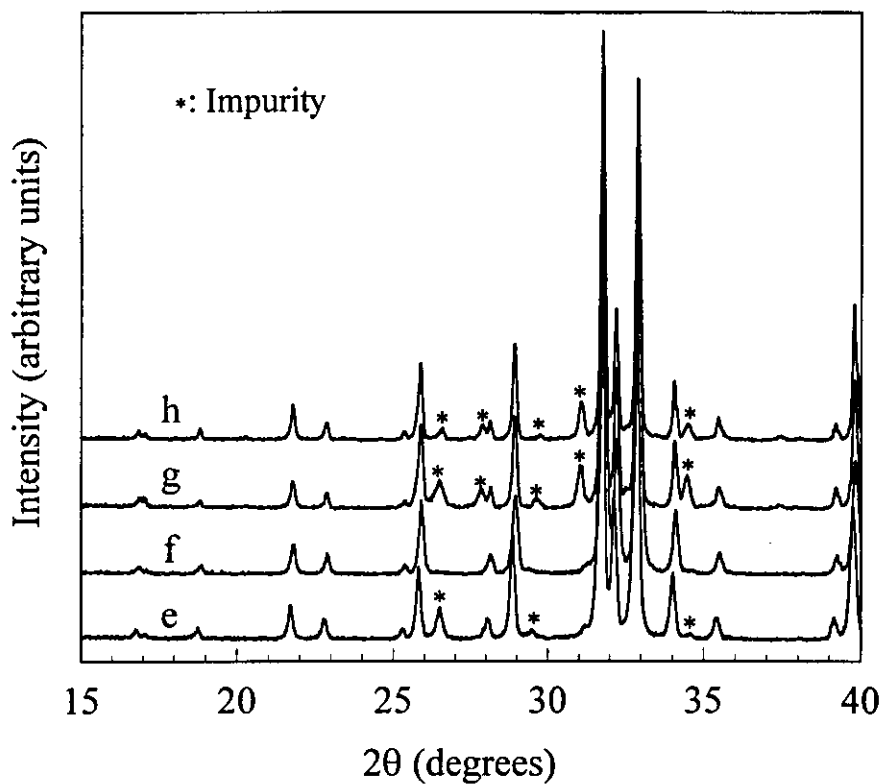


Fig. 5 XRD patterns of the products reacted for 10 min by SPS, (e) at 600°C at 600 MPa, (f) at 700°C at 480 MPa, (g) at 1000°C at 120 MPa and (h) at 1150°C at 20 MPa.

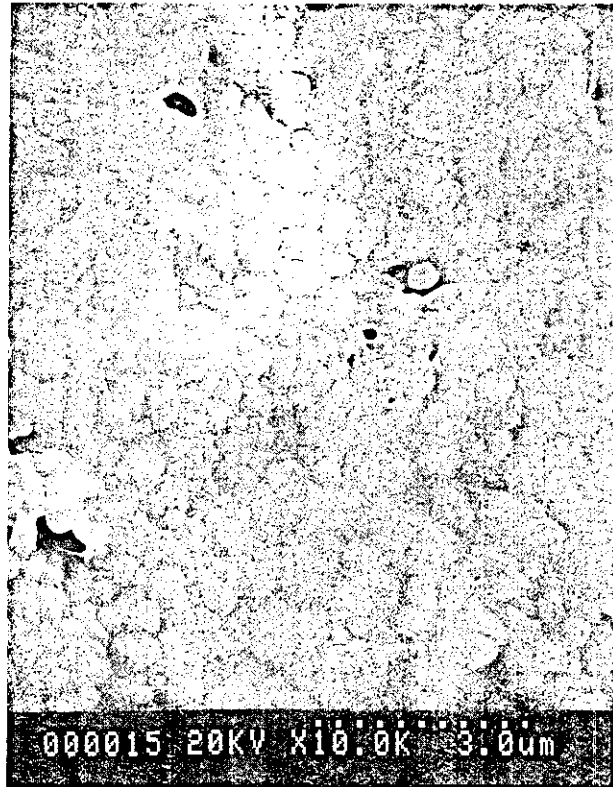


Fig. 6 SEM image of the product reacted at 500°C at 670 MPa for 10 min by SPS.

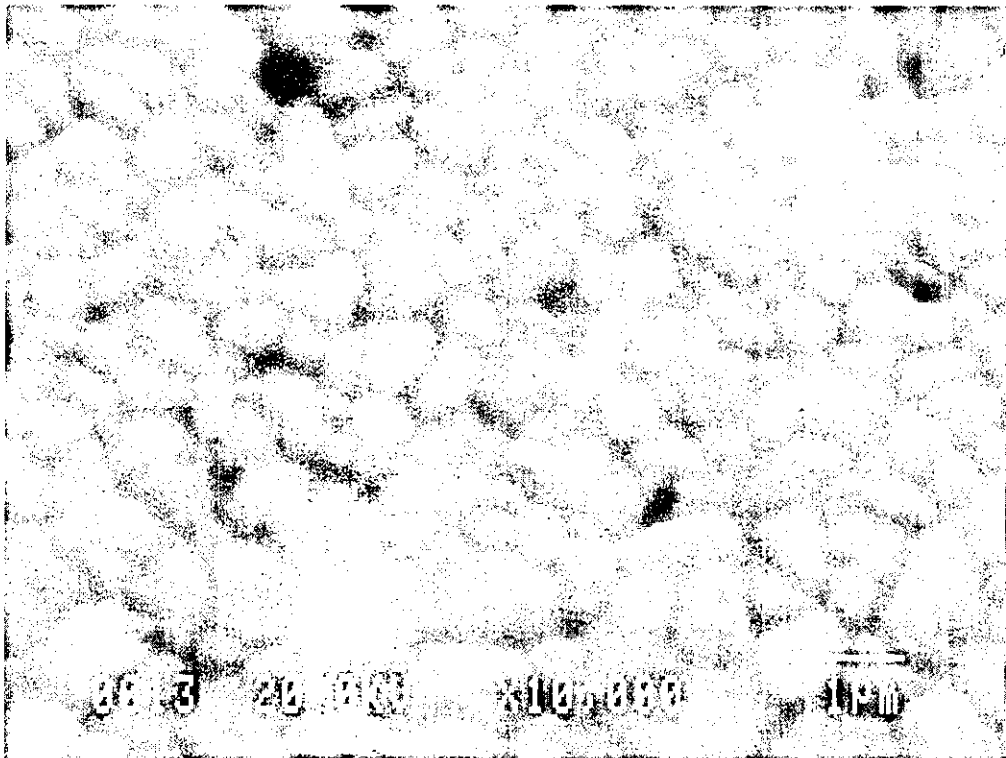


Fig. 7 SEM image of the product reacted at 600°C at 600 MPa for 10 min by SPS.



Fig. 8 TEM image of the product reacted at 1150°C at 20 MPa for 10 min by SPS.

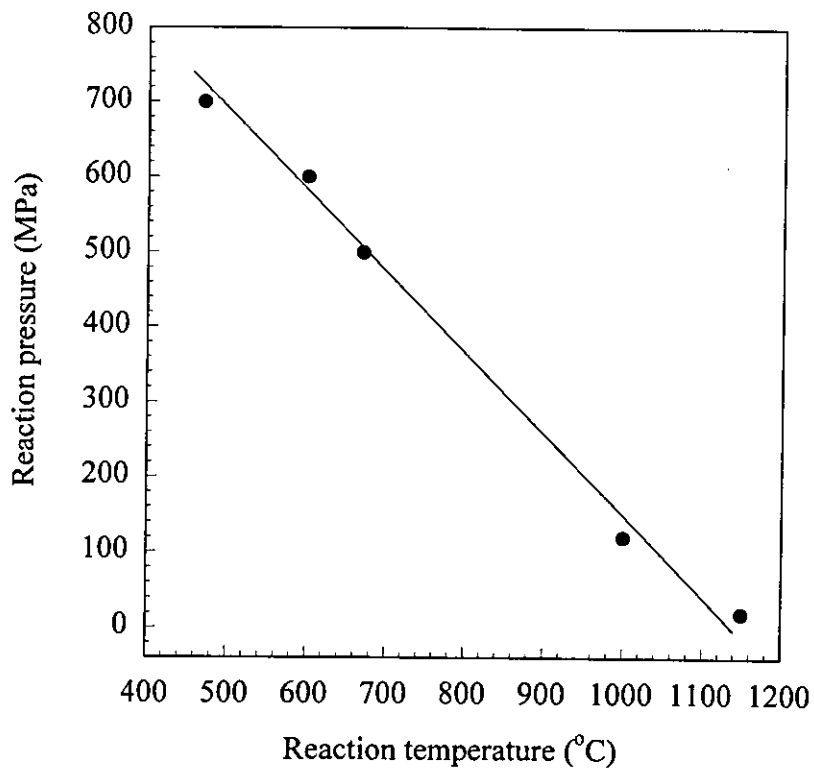


Fig9 Temperature vs. pressure for HA formation by SPS.

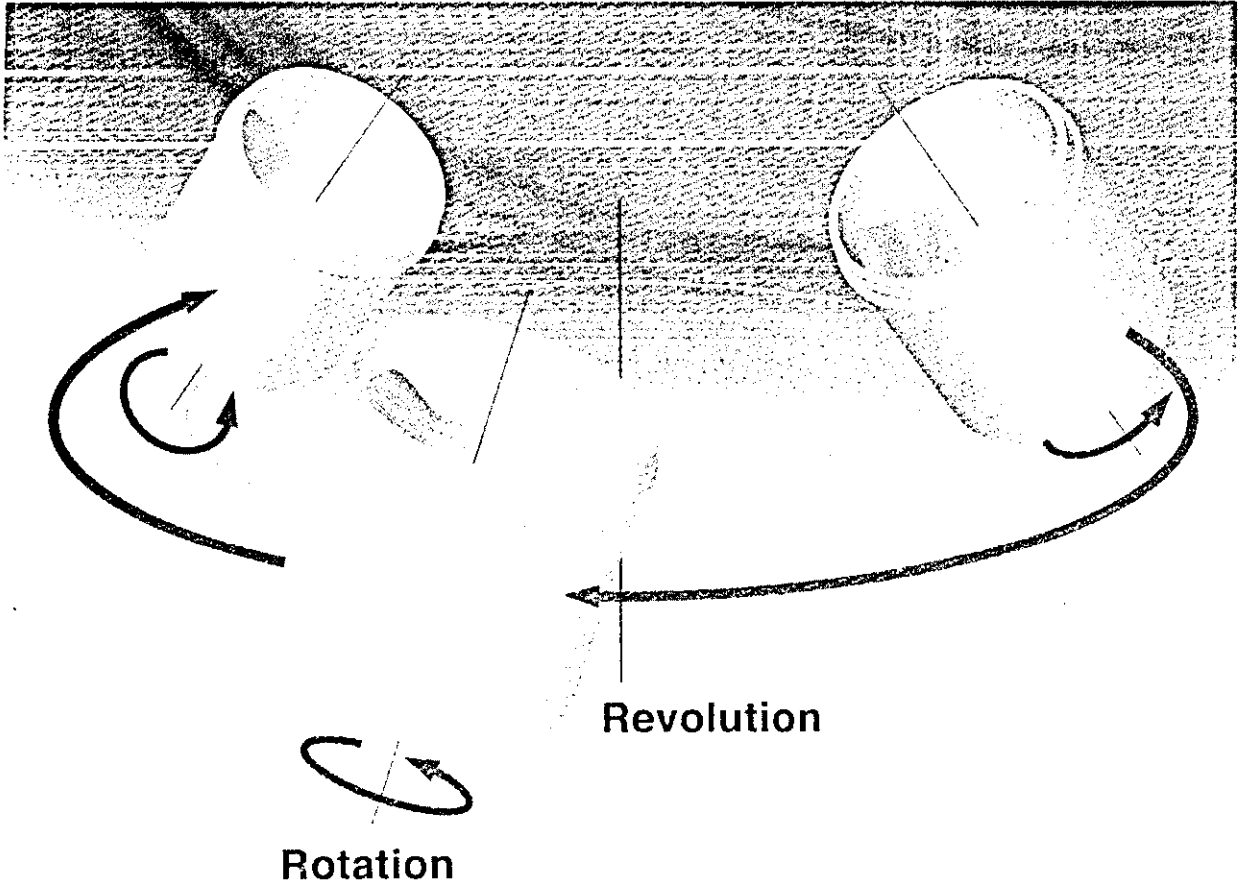


Fig. 10 Rotation/revolution super mixer.

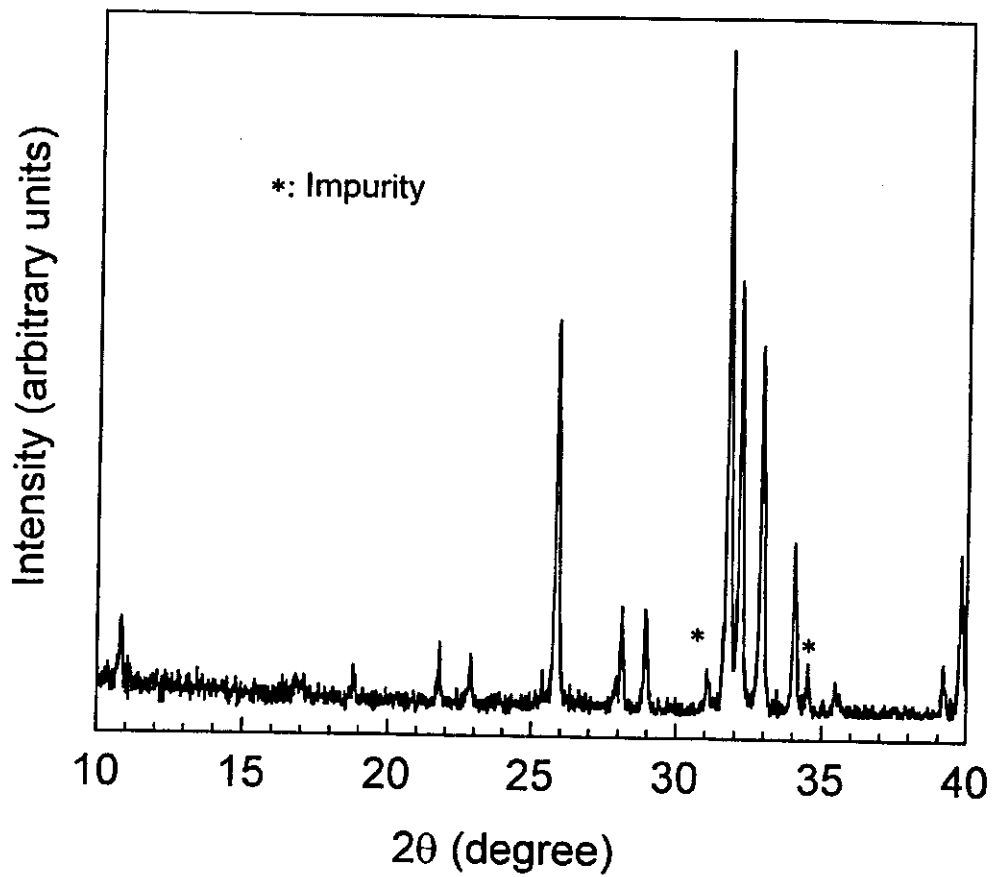


Fig. 11 X-ray diffraction pattern of the 6 wt% MWNT-HA composite.

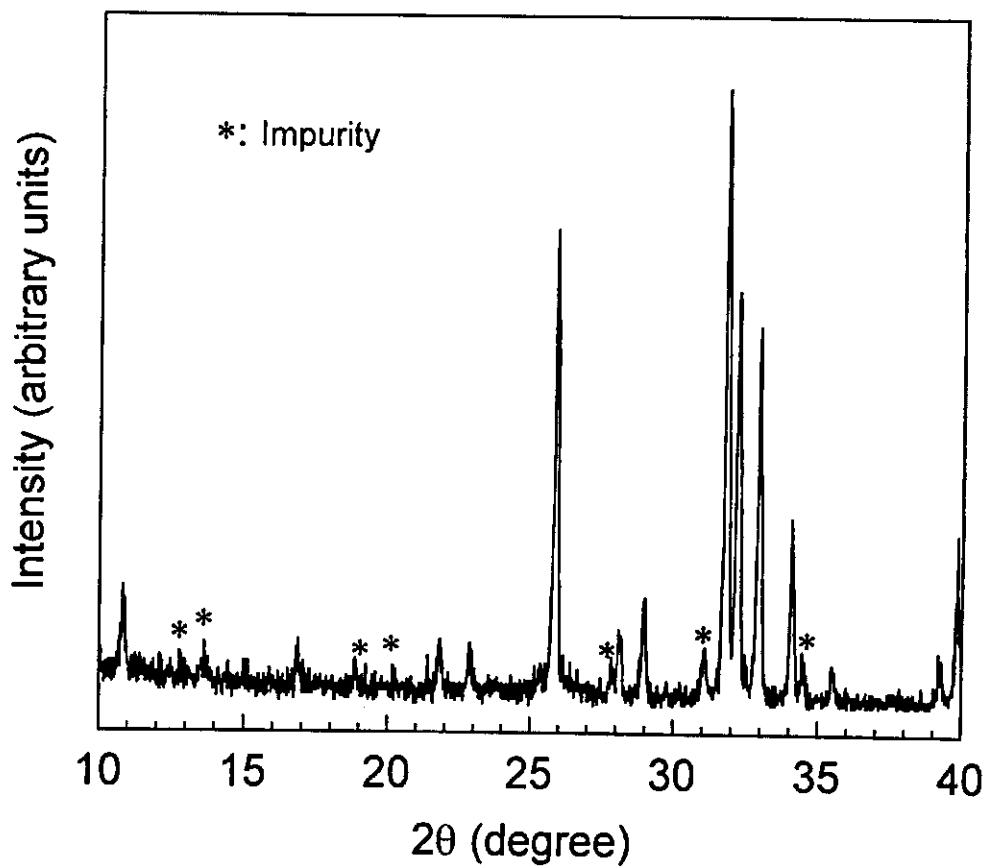


Fig. 12 X-ray diffraction pattern of the 15 wt% MWNT-HA composite.

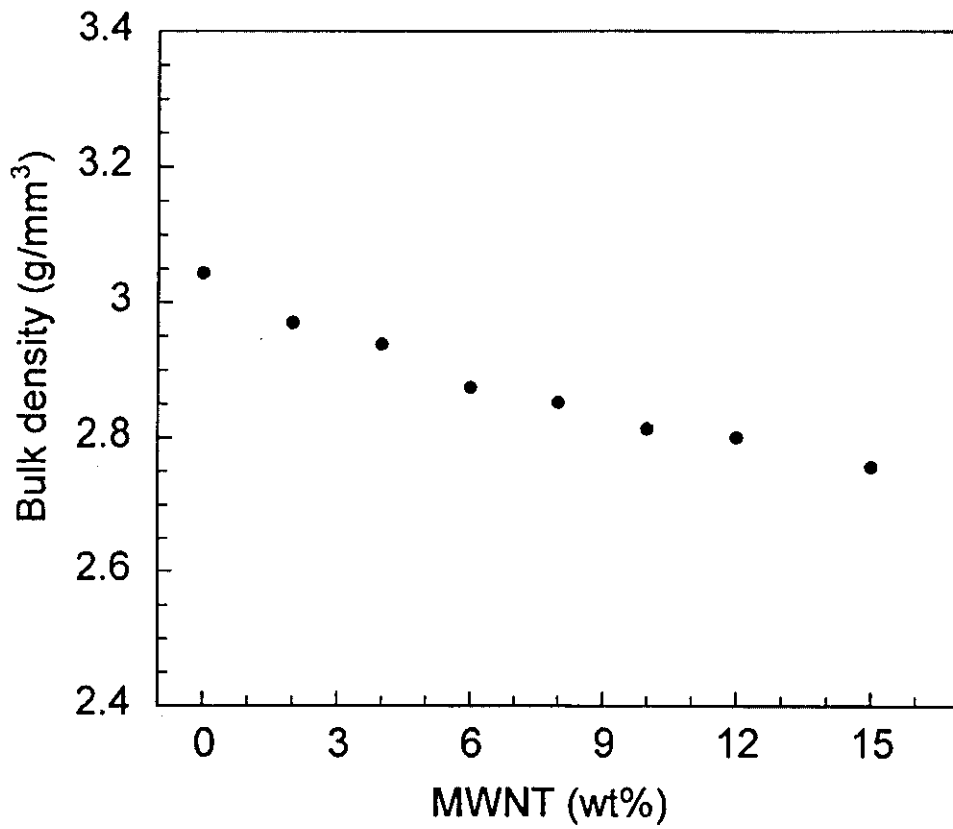


Fig. 13 Relationship between bulk density of the composite and MWNT content.

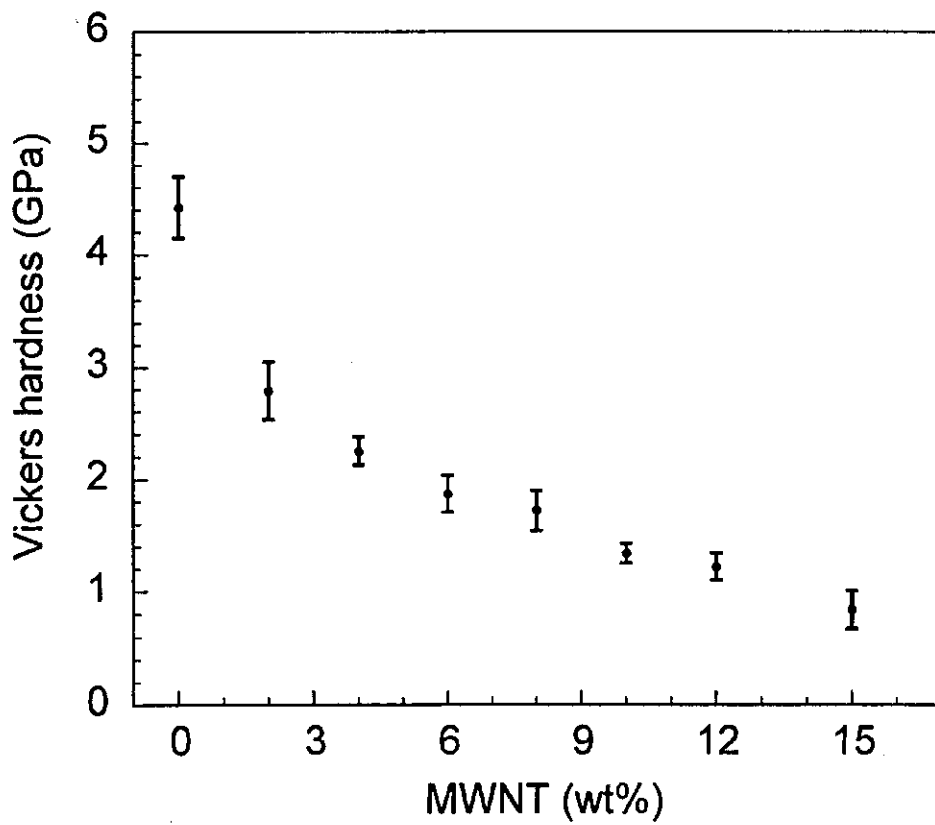


Fig. 14 Relationship between Vockers hardness of the composite and MWNT content.

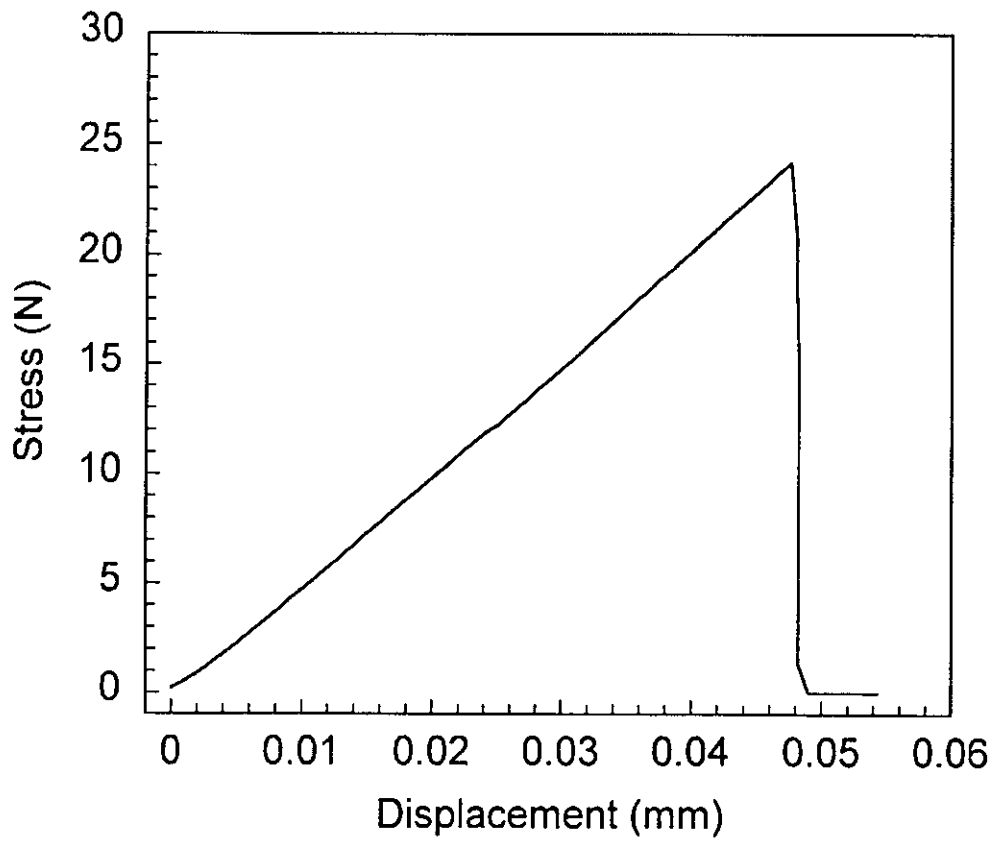


Fig. 15 Stress-displacement curve of the 6 wt% MWNT composite.

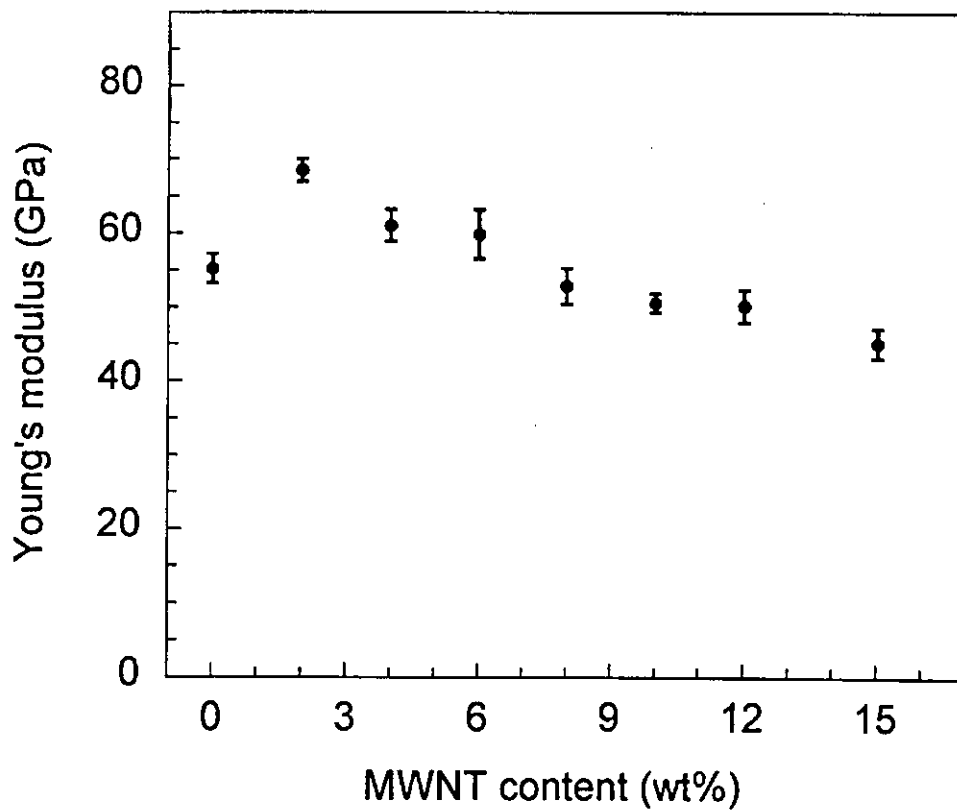


Fig. 16 Relationship between Young's modulus of the composite and MWNT content.

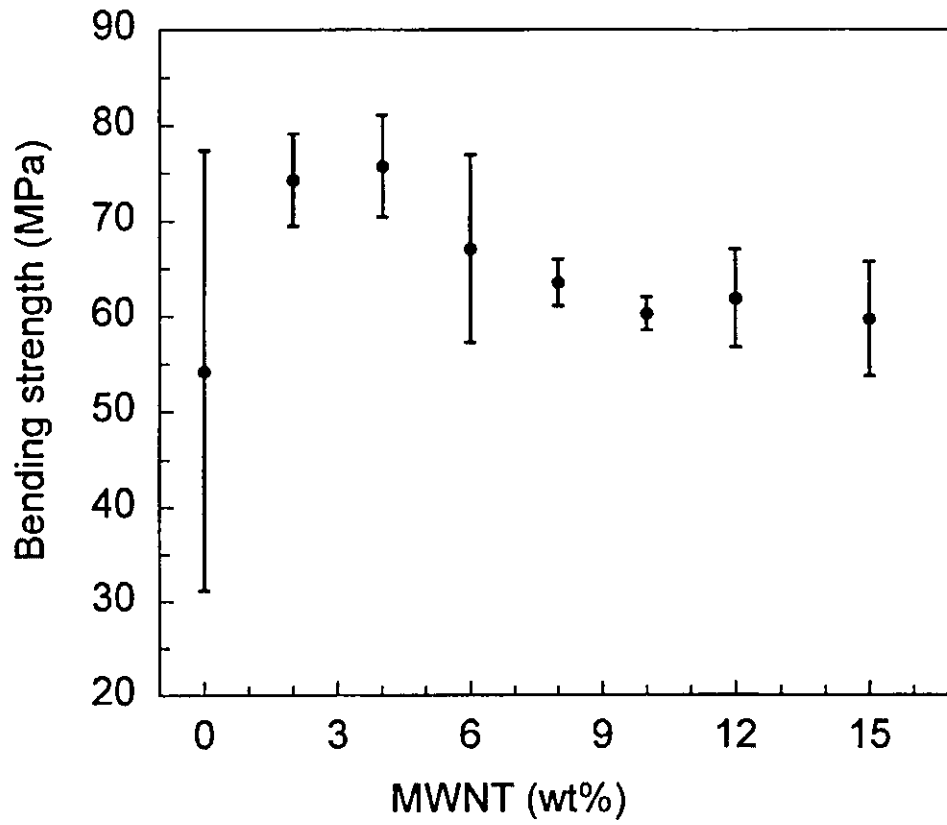


Fig. 17 Relationship between bending strength of the composite and MWNT content.

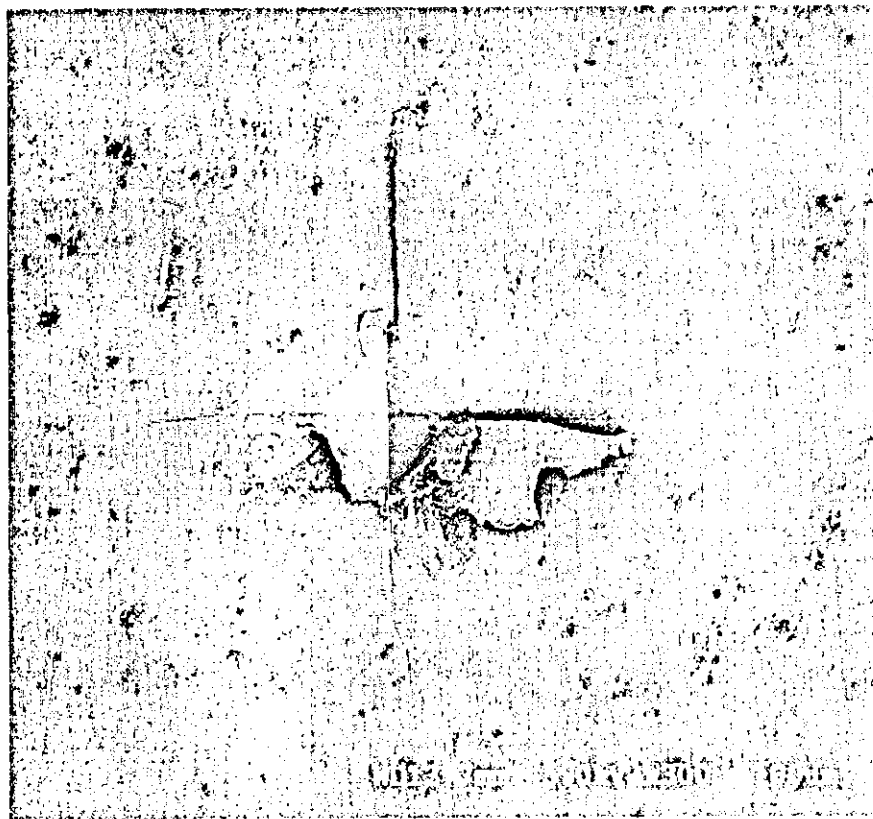


Fig. 18 Vickers indent on the sintered hydroxyapatite.

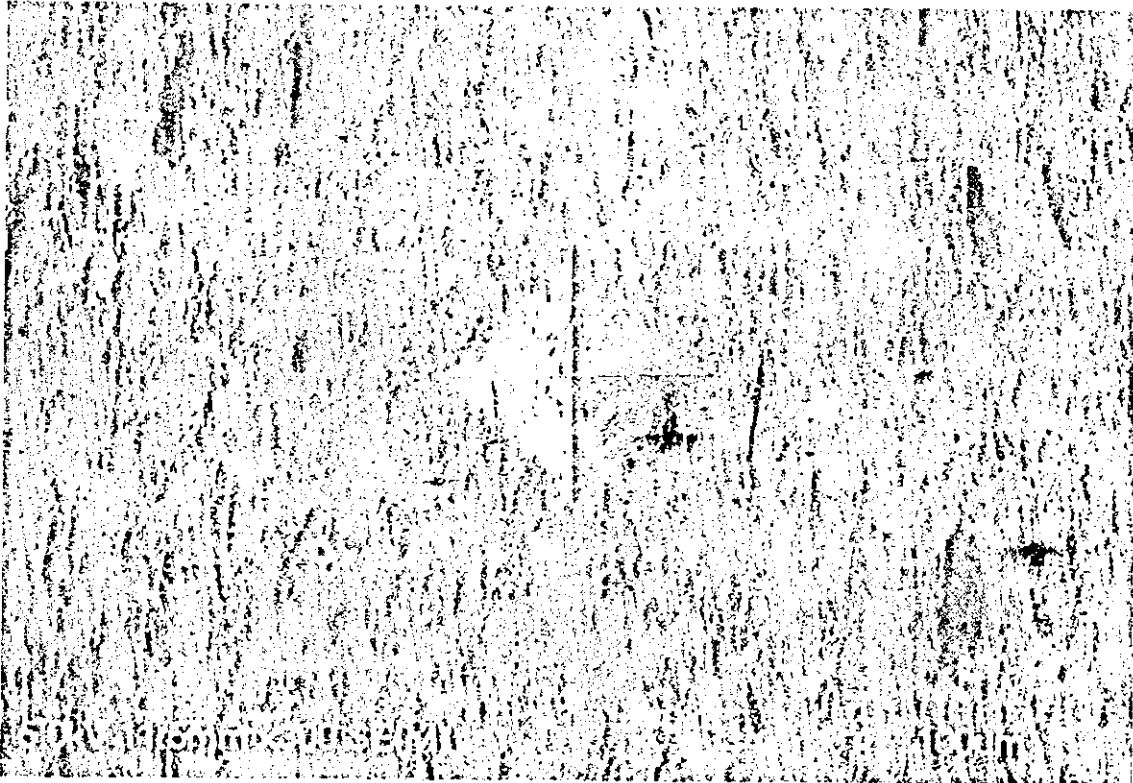


Fig. 19 Vickers indent on the HA-6wt% MWNT composite.

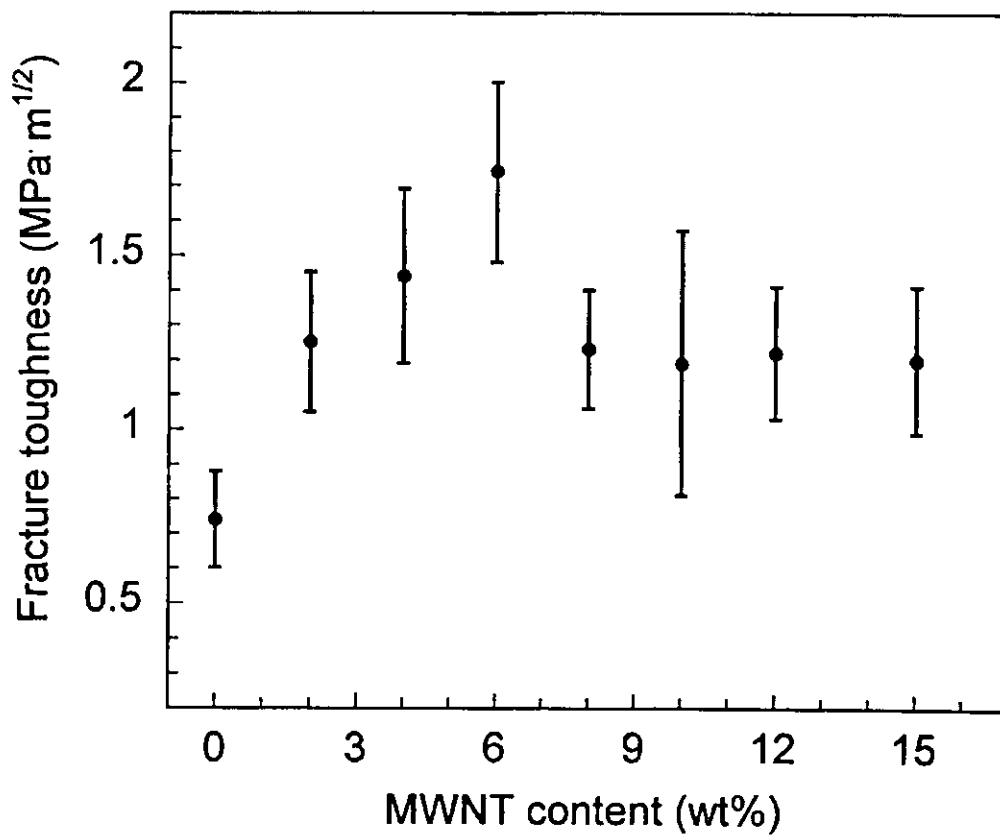


Fig. 20 Relationship between toughness of the composite and MWNT content.

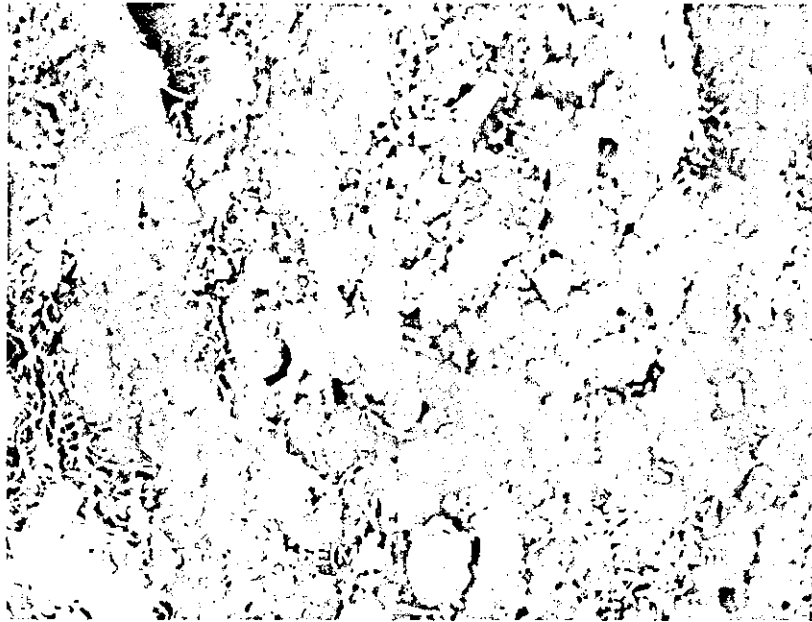


Fig. 21 Fracture surface of the HA-6wt% MWNT composite.

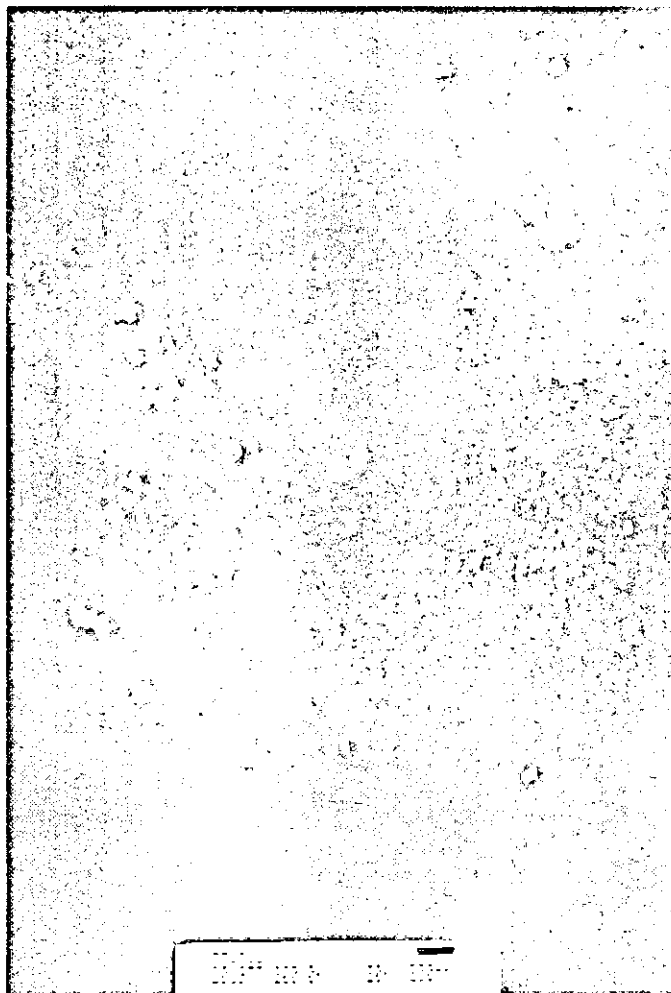


Fig. 22 TEM image of the HA-6wt% MWNT composite.



Fig. 23 TEM image of the HA-6wt%MWNT composite.

Large compressive stress

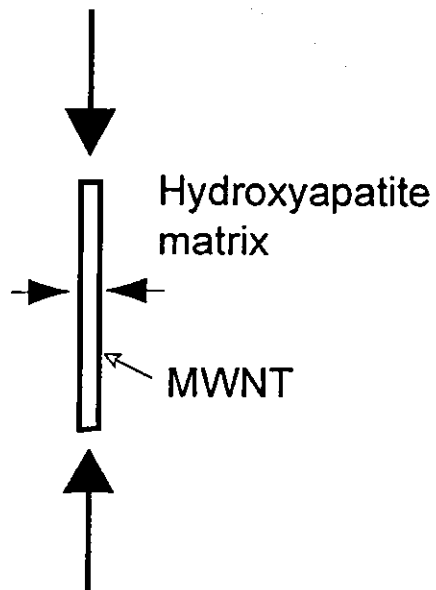


Fig. 24 Residual stress for MWNT in hydroxyapatite.

Small compressive stress

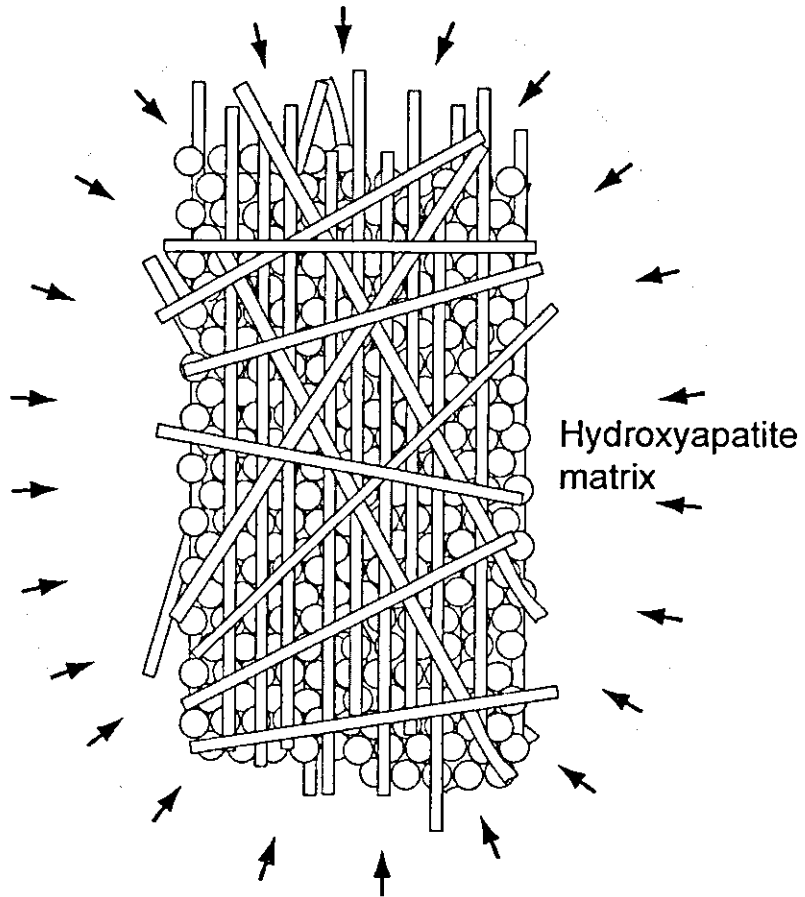


Fig. 25 Residual stress for the nanocomposite.

分担研究報告書

カーボンナノチューブ(CNT)固化体の作製と機械的特性の評価

橋田 俊之・高橋 亨・山本 剛

東北大学大学院工学研究科 附属エネルギー安全科学国際研究センター

研究要旨 本研究班では、新規医療材料として応用が期待されるカーボンナノチューブ(CNT)固化体の機械的特性評価を目的とし、放電プラズマ焼結法により作製した SWCNT 固化体のスモールパンチ試験による破壊評価を行ってきた。その結果、骨と類似する機械的特性を有する固化体の作製には、SWCNTs の構造を大きく損なうことなく、SWCNTs 間およびバンドル間に強固な結合を導入する必要があると示唆されている。本報告では、SWCNTs 間ならびにバンドル間に強固な SiC 結合を導入することを目的とし、精製処理を施した SWCNTs に SiC 合成の先駆体であるポリカルボシラン(PCS)を 10 mass% 添加した SWCNTs-PCS 混合粉の固化実験およびその機械的特性評価を行った。実験結果から、SiC 合成に成功し、SWCNT-PCS 固化体の機械的特性は、PCS 未添加の固化体に比べ高い特性を有する固化体の作製に成功している。固化体の作製条件と縦弾性率の関係から SWCNT-PCS 固化体では約 1500 °C、SWCNT 固化体では約 1700 °C の作製条件にて、骨と類似した弾性率を有する固化体の作製に成功し、代替骨として利用可能な機械的特性を有する固化体を得られた。

A. 研究目的

単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotubes; SWCNTs と略記) を生体材料として利用するためには、SWCNTs の生体適合性の評価とともに、人工骨や人工歯根などの生体インプラント材料への応用を目的とした、SWCNT 固化体の作製法の確立が不可欠である。SWCNTs は実験的に優れた機械的特性を有していることが確認されており、縦弾性率は 320~1470 GPa 程度、引張強度は 13~52 GPa 程度と予測されている。SWCNTs 単身の機械的特性は生体材料としては適切なものであるが、SWCNTs を固化体として成型および固化体の機械的特性評価をおこなった事例なく、固化体としたときの機械的特性については未知の検討課題となっている。

これまでに本研究グループでは、精製処理を施した SWCNTs のみを用いて放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering Method; SPS 法

と略記) を使用することにより SWCNT 固化体の作製に成功している。機械的特性は三点曲げ試験法を使用し、SWCNT 固化体の作製条件が機械的特性およびナノ構造に及ぼす影響の評価を行った。しかしながら、固化体の破面からは、数十本の SWCNTs で構成されるバンドルが一つのユニットとして引抜け挙動を示していることが観察されており、SWCNTs の機械的特性を十分に生かした固化体の作製には至っていない。SWCNTs は合成時に約 10~100 本が束になったバンドルとして合成され、バンドル内の SWCNTs は結合力の弱い van der Waals 力により結びついていることが知られている。そのため、負荷に伴い SWCNTs 間が容易に滑り変形を生じ、SWCNT 固化体を作製する上で、SWCNTs 間およびバンドル間の界面強度の改善が重要な検討課題の一つとなっている。また、固化体の破面にはバンドル構造とは異なる不定形な構造を有する物質も

観察されている。これは、固化体の作製時におけるパルス状の電圧印加による局所的な高温度場の発生に起因して、SWCNTs に構造変化が生じ、不定形な構造を有する炭素質物質が生成したことが推察される。従い、SWCNTs の有する軽量かつ極めて高強度な特性を十分に生かした固化体の作製には、SWCNTs の構造を大きく損なうことなく、SWCNTs 間およびバンドル間に強固な結合を導入する必要がある。

本報告では、SWCNTs 間ならびにバンドル間に強固な SiC 結合を導入することを目的とし、精製処理を施した SWCNTs に SiC 合成の先駆体であるポリカルボシラン (Polycarbosilane; PCS と略記) を 10 mass% 添加した SWCNTs-PCS 混合粉の固化実験を行った。また、局所的な高温度場の発生に起因する SWCNTs の構造変化を抑制するために、固化法にはホットプレス法を用いた。

B. 研究方法

- 出発原料の準備 -

SWCNTs は陽極に Fe/Ni 触媒金属およびグラファイト粉末の混合粉を充填したグラファイトロッドを使用したアーク放電法により合成した。合成した煤には SWCNTs の他に炭素質不純物および金属微粒子が存在する。それら不純物の除去を行うために燃焼酸化処理および塩酸を使用した酸処理にて精製処理を施した。

- 固化体の作製 -

SWCNT 固化体の作製にはホットプレス法を用いた。PCS を溶解させたヘキサン中に SWCNTs を投入し超音波により十分な攪拌を行った。次に、SWCNTs を含む溶液を室温で大気下に保持しヘキサンの気化を行うことで SWCNTs-PCS 混合粉を作製した。

SWCNTs-PCS 混合粉を内径 20 mm のグラファイト製のダイスに投入し真空引きしたチャンパー内で上下ロッドを介し所定の圧力を負荷した。固化体の作製パラメータは、温度条件は 1000, 1400 および 1800 °C であり、圧力条件は 120 MPa である。作製した試験片は直径 20 mm, 厚さ 1.5 mm の円盤状であり、これを研削機ならびに研磨紙を用いて 2×1×18 mm の短冊状に調整し、試験に供した。PCS 添加が固化体の機械的特性に及ぼす影響を検討する目的で、PCS 未添加の固化体を上述した条件にて作製し、試験に供した。これ以降、PCS 未添加の固化体および PCS を添加して作製した固化体をそれぞれ、SWCNT 固化体および SWCNT-PCS 固化体と言及する。

- 機械的特性評価 -

機械的特性評価には、インストロン万能試験機 (Instron 5582) を用いた三点曲げ試験法による破壊特性評価を適用し、縦弾性率および破壊強度の評価を行った。試験環境は室温で大気下において実施した。また、試験時におけるパンチャーの移動速度は 0.05 mm/min とした。縦弾性率 E_0 ならびに破壊強度 σ_b は下記に示す式を用いて評価した。

$$E_0 = \frac{1}{4} \cdot \frac{L^3}{bh^3} \cdot \frac{P}{\delta} \quad (1)$$

$$\sigma_b = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (2)$$

ここで L は支点間距離 (=16 mm), b は試験片の幅 (=2 mm), h は試験片の厚さ (=1 mm), P/δ は荷重-荷重線変位曲線における初期線形域の勾配, P_b は最大荷重である。作製条件につき 3 個の試験片を評価し、縦弾性率および破壊強度の平均を求めた。

- 構造および組成評価 -

断面観察は日立製作所社製の電解放射型走

査型電子顕微鏡 (SEM, S-4700) および電解放射型透過型電子顕微鏡 (TEM, HF-2000) を用いた。加速電圧はそれぞれ 5 keV および 200 keV である。ラマン散乱測定は、JOBIN YVON-SPEC 社製のレーザーラマン分光装置 (T64000) を使用し、Ar イオンレーザー (488.0 nm) にて測定を行った。X 線回折測定は Cu の特性 X 線 (波長 0.154 nm) を装備したマック・サイエンス社製の全自動 X 線回折装置 (M21X) を使用し、ガラス製の XRD ホルダーに粉末状の試料を詰めて測定を行った。

C. 研究結果と考察

三点曲げ試験により得られた荷重-荷重線変位曲線を、SWCNT-PCS 固化体および SWCNT 固化体をそれぞれ SWCNT-PCS composite および Binder-free SWCNT solid として図 1(a)-(c)に示す。固化体の作製温度は(a) 1000 °C, (b) 1400 °C および (c) 1800 °C である。負荷の初期段階における挙動はいずれの作製条件においても弾性変形を示している。1000 °C で作製した固化体はいずれも最大荷重に至るまで著しい非弾性変形を呈しており、荷重が最大荷重に達した後に急激に低下していることから、最大荷重後にき裂が急速に進展したことが推察される。1400 °C で作製した固化体は 1000 °C のものに比べ、最大荷重は高い値を示している。また破壊挙動は 1000 °C のものと同様に、最大荷重後、急激に低下するものの最終破断には至らず、若干の荷重保持能力を有していることから 1000 °C ならびに 1400 °C で作製した固化体は準脆性材料に分類されよう。しかしながら、作製条件が 1800 °C に上昇すると、その挙動はいずれも弾性変形の様相を呈し、最大荷重後は、急激に荷重が低下していることから脆性的に破壊が生じたことが観察される。図 1(a)-(c) に示されるように、固化体の剛性ならびに強度は作製温度の増加

に伴い高くなることが認められる。また、同一作製条件下では PCS を添加した固化体に高い強度が得られていることを付記しておく。

図 2(a),(b)に作製温度に対する縦弾性率および破壊強度の関係を示す。同図にはこれまでの実験で得られている SPS 法を使用し作製した固化体の実験結果も記載している。作製した SWCNT-PCS 固化体および SWCNT 固化体の嵩密度はそれぞれ 1.56-1.85 Mg/m³ および 1.39-1.70 Mg/m³ あり、固化体の嵩密度は骨に近い値が得られている。図 2 から明らかなように、作製温度の増加に伴い縦弾性率ならびに破壊強度は増加し、その値は SWCNT 固化体に比べ SWCNT-PCS 固化体に高い値が得られていることが分かる。この機械的特性の向上は、PCS の添加により SWCNTs 間ならびにバンドル間に結合が導入された可能性を示唆している。SWCNT-PCS 固化体の X 線回折測定結果を図 3 に示す。固化体の作製条件は(a) 1000 °C, (b) 1400 °C および (c) 1800 °C である。SWCNT 固化体の X 線回折結果からは、いずれの条件で作製した固化体からも約 26.4 ° および 54.5 ° にグラファイト由来のピークが観察されるのみであったことを付記しておく。一方、SWCNT-PCS 固化体の X 線回折測定では、いずれの作製条件においても約 35.5 ° に SiC のピークが認められ、本研究で用いた作製条件下において、SiC の合成に成功したことを示している。

次に SEM による固化体の構造に関する観察結果について記述する。開口幅の狭いき裂部からは、極めて多数の湾曲したバンドルの引抜け挙動が観察され、き裂を架橋しているように観察される (図 4)。このバンドルの引抜け挙動は図 1 で認められている、最大荷重後の挙動に関係しているものと考えられる。図 5 に 1000 °C で作製した (a) SWCNT 固化体、(b) SWCNT-PCS 固化体の破面写真を示す。破

面の形態から、多数のバンドルが引抜けを生じたことが認められ、試験時における固化体の変形ならびに破壊に伴い、バンドルの引抜けが生じたことが推察される。引抜けを生じたバンドルは、長いもので約 $8\ \mu\text{m}$ を有していた。TEM 観察から、引抜けを生じたバンドルの直径は約 $10\text{-}20\ \text{nm}$ を有しており、SWCNTs の破断は観察されていない。一方、SWCNT-PCS 固化体の破面からは、SWCNT 固化体で観察されているバンドルに比べ、直径の大きなバンドルが観察されている。TEM による観察結果から、このバンドルは $30\text{-}100\ \text{nm}$ の直径を有し、数本のサブバンドルから形成されていることが観察されている (図 6)。このサブバンドルは上述した SWCNT 固化体の破面で観察されているバンドルと類似した直径を有していることから、PCS の添加によりバンドル間に結合が形成されたものと推察できる。また、この結合に起因して SWCNT 固化体に比べ高い機械的特性が得られたものと考えられよう。一方、作製温度が $1800\ ^\circ\text{C}$ まで上昇すると、PCS 添加の有無に関わらず、上述した引抜け挙動を有する領域が減少していることに加え、バンドル構造と異なる物質が多数の観察されている (図 7)。この物質は、これまでに SPS 法を用いて固化試験を行った固化体から認められている物質と極めて類似していることから、高温環境下におけるホットプレスに起因し、SWCNTs の構造変化により生じた物質と推察される。

作製温度が固化体のナノ構造の変化に及ぼす影響の検討を行った。ラマン散乱測定により得られた強度比 I_G/I_D と作製温度の関係を図 8 に示す。なお I_G/I_D は、これまでの実験により得られている、室温下で作製した機械的圧搾 (120MPa) のみによる圧密体における測定結果を用いて規格化を行ったものである。ラマン散乱測定においては、機械的特性の評価

に供した固化体を乳鉢にて粉末状にしたものを使用した。同図にはこれまでの実験により得られている SPS を用いて作製した SWCNT 固化体の I_G/I_D も付記している。図 8 から明らかのように PCS 添加の有無に関わらず、固化体の作製温度の増加に伴い I_G/I_D が低下する傾向は、これまでに得られている実験結果と同様な傾向である。この結果は、固化体に含まれる SWCNTs の割合が、作製温度の増加に伴い低くなることを示している。本研究で作製した固化体の I_G/I_D は、SPS で作製した固化体の I_G/I_D に比べ高い値が得られていることから、SWCNT 構造をより保ったまま固化体の作製に成功している。ホットプレスにて $1000\ ^\circ\text{C}$ で作製した固化体の I_G/I_D 値は、SPS にて約 $750\ ^\circ\text{C}$ で作製した固化体と同様な I_G/I_D 値を有していた。しかしながら、SWCNT-PCS 固化体の I_G/I_D が SWCNT 固化体に比べ低い値を示す要因は明らかではない。

D. 結論

本報告では、SWCNTs 間ならびにバンドル間に SiC 結合を導入することを目的とし、精製処理を施した SWCNTs にポリカルボシランを $10\ \text{mass}\%$ 添加した SWCNT-PCS 固化体を作製し、三点曲げ試験法を用いて機械的特性の評価を行った。実験結果より SWCNT-PCS 固化体の機械的特性は、PCS 未添加の SWCNT 固化体に比べ高い特性を有する固化体の作製に成功している。 $1800\ ^\circ\text{C}$ で作製した固化体の縦弾性率および破壊強度は $28.8\ \text{MPa}$ ならびに $113.9\ \text{GPa}$ であった。固化体の作製温度と縦弾性率の関係から SWCNT-PCS 固化体では約 $1500\ ^\circ\text{C}$ 、SWCNT 固化体では約 $1700\ ^\circ\text{C}$ の作製条件で骨と類似した弾性率を有する固化体作製の可能性が示唆された。しかしながら、固化体の破面観察からは、先端が細くなる形状を有するバンドルの引抜け挙動が依然観察さ

れていることから、SWCNT-PCS 固化体の破壊メカニズムは SWCNTs 間およびバンドル間の滑り変形が支配的であると推察される。また、SiC 合成と強度発現因子の関係は明らかになっておらず、SWCNTs 間およびバンドル間に強固な結合を導入する上で、ナノ領域における組成評価ならびに電子状態の評価は重要な検討課題の一つである。

E. 研究発表

- 論文発表 -

1. Y. Sato, M. Ohtsubo, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Motomiya, G. Yamamoto, T. Hashida, M. Omori and A. Yokoyama “Biocompatibility of carbon nanotube disk” *Proc. of SPIE 5593*, 623-627 (2004)
2. 山本剛、佐藤義倫、高橋亨、大森守、田路和幸、橋田俊之 “放電プラズマ焼結法により作製した単層カーボンナノチューブバルク固化体の機械的特性” 日本機械学会論文集、A702、330-337 (2005)
3. G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori, A. Okubo, K. Tohji, and T. Hashida “Mechanical properties of binder-free single-walled carbon nanotube solids” *Scripta Mater.* (in press)
4. G. Yamamoto, M. Omori, Y. Sato, T. Takahashi, K. Tohji, and T. Hashida “Effects of polycarbosilane addition on the mechanical properties of single-walled carbon nanotube solids” *Int. J. JSME.* (in press)
5. 山本剛、佐藤義倫、高橋亨、大森守、大久保昭、田路和幸、橋田俊之 “三点曲げ試験法による単層カーボンナノチューブ固化体の機械的特性評価” 日本傾斜機能材料論文集 (in press)
6. 山本剛、大坪誠、佐藤義倫、高橋亨、大森守、大久保昭、田路和幸、橋田俊之 “カーボンナノチューブ固化体の作製と機械的特性の評価” 日本傾斜機能材料論文集 (in press)

- 学会発表 -

1. G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori, K. Tohji and T. Hashida “Determination of Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Solids by Three Point Bending Tests” 2nd Water Dynamics, Sendai, November 11-12 (2004).
2. G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori, K. Tohji and T. Hashida “Preparation and Mechanical Evaluation of Carbon Nanotube Solids” 1st International Conference on Flow Dynamics, Sendai, November 11-12 (2004).
3. G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori, K. Tohji and T. Hashida “Mechanical Properties and Microstructures of Single-Walled Carbon Nanotubes Solid” 5th Korea-Japan students' symposium, Seoul National University, October 27-31, (2004).
4. 山本剛、佐藤義倫、高橋亨、大森守、田路和幸、橋田俊之 “単層カーボンナノチューブ固化体の作製と機械的特性評価” 日本機械学会東北支部第 40 期総会・講演会、仙台 2005 年 3 月
5. 横溝健児、山本剛、高橋亨、大森守、橋田俊之 “単層カーボンナノチューブ固化体の創成とその機械的特性評価” 日本機械学会東北学生会第 35 回学生員卒業発表講演会、仙台 2005 年 3 月
6. 山本剛、佐藤義倫、高橋亨、大森守、大久保昭、田路和幸、橋田俊之 “三点曲げ試験法による単層カーボンナノチューブ固化体の機械的特性評価” 第 16 回傾斜機

- 能材料シンポジウム、仙台 2004 年 10 月
7. 山本剛、大坪誠、佐藤義倫、高橋亨、大森守、大久保昭、田路和幸、橋田俊之 “カーボンナノチューブ固化体の作製と機械的特性の評価” 第 16 回傾斜機能材料シンポジウム、仙台 2004 年 10 月
 8. 山本剛、佐藤義倫、高橋亨、大森守、田路和幸、橋田俊之 “放電プラズマ焼結法により作製した単層カーボンナノチューブバルク固化体の機械的特性” 第 27 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京 2004 年 7 月
 9. 山本剛、佐藤義倫、高橋亨、大森守、田路和幸、橋田俊之 “放電プラズマ焼結法により作製した単層カーボンナノチューブ焼結体の機械的特性” 日本機械学会東北支部第 39 期総会・講演会、仙台 2004 年 3 月
 10. 山本剛、大坪誠、佐藤義倫、高橋亨、大森守、田路和幸、橋田俊之 “放電プラズマ焼結法によるカーボンナノチューブ焼結体の作製および力学的特性評価” 第 26 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、愛知 2004 年 1 月

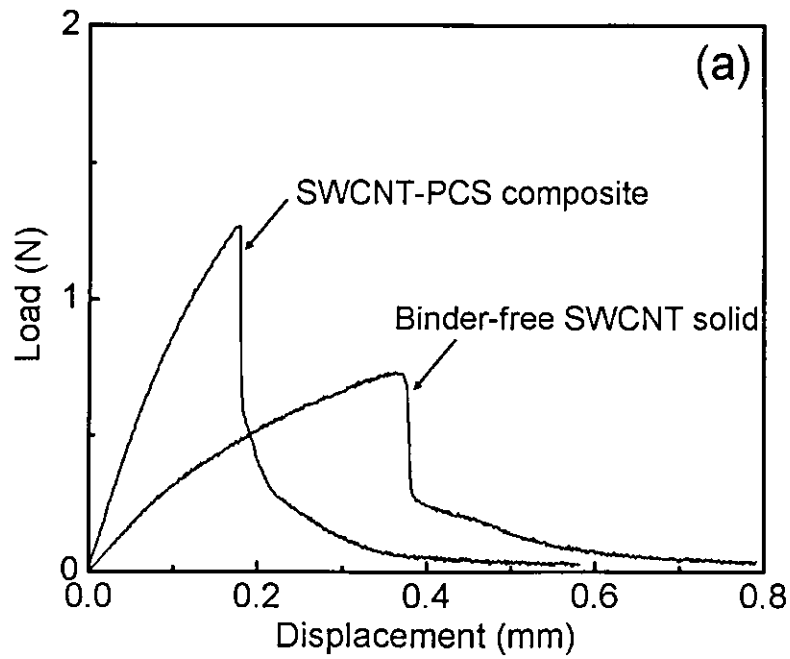


図1(a) 1000°Cで作製した固化体の荷重-荷重線変位曲線

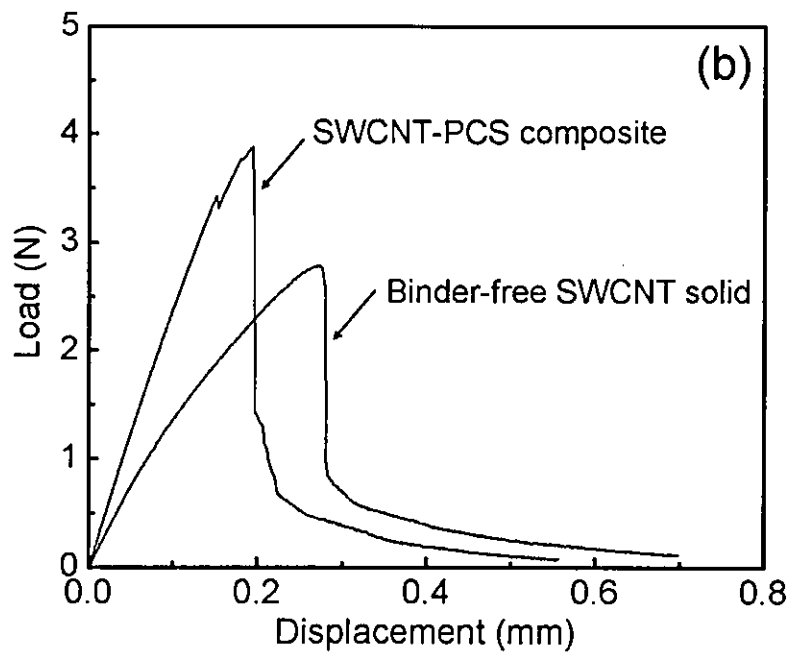


図1(b) 1400°Cで作製した固化体の荷重-荷重線変位曲線

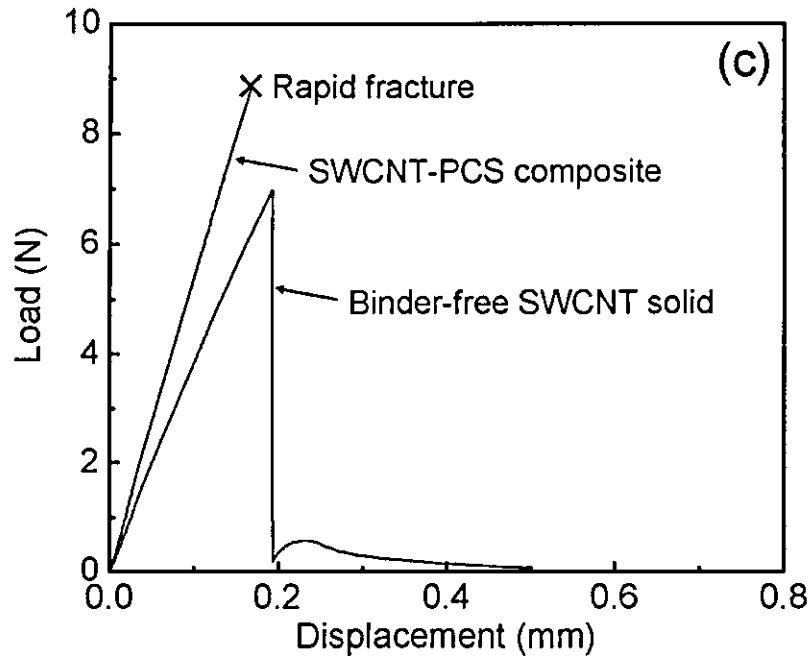


図1(c) 1800 [Cで作製した固化体の荷重-荷重線変位曲線

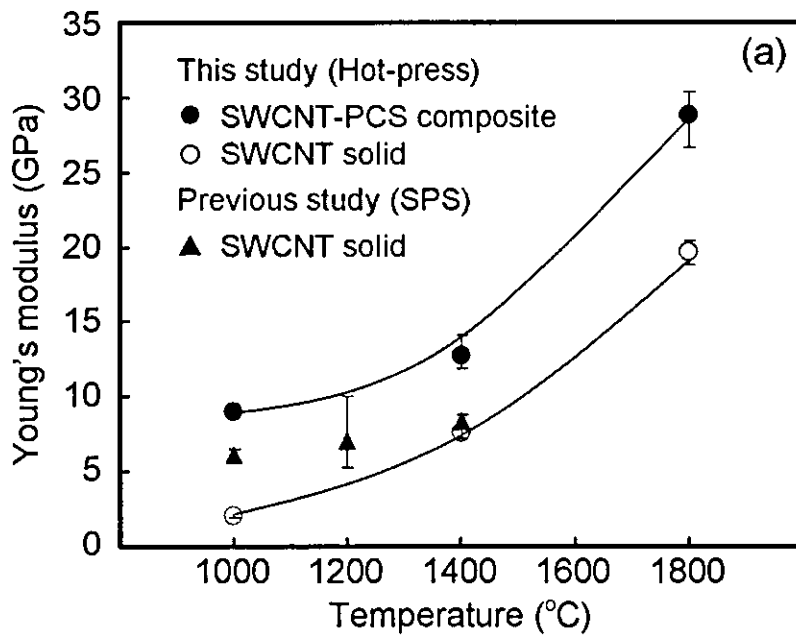


図2(a) 固化体の作製温度と縦弾性率との関係