

研究論文

配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の力学特性

小笠原俊夫^{*1}, 仲本 兼悟^{*2}, 津田 皓正^{*3}, 小川 武史^{*4}, 文 淑 英^{*5},
島村 佳伸^{*6}, 井 上 翼^{*6}

(2013年7月2日受付)

Mechanical Properties of Aligned Carbon Nanotube/Epoxy Composites

Toshio OGASAWARA,^{*1} Kengo NAKAMOTO,^{*2} Terumasa TSUDA,^{*3} Takeshi OGAWA,^{*4}
Sook-young MOON,^{*5} Yoshinobu SHIMAMURA^{*6} and Yoku INOUE^{*6}

(Received July 2, 2013)

Abstract: This study examined the mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube (CNT)/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method. Vertically aligned ultra-long CNT arrays (forest) were synthesized using chemical vapor deposition with high growth rate, and were converted to horizontally aligned CNT sheets by pulling them out. An aligned CNT/epoxy prepreg was fabricated using hot-melting with B-stage cured epoxy resin film. High quality composite film specimens were produced. Tensile tests were conducted to evaluate the mechanical properties. The resultant composites exhibit high Young's modulus and tensile strength. For example, the maximum elastic modulus and ultimate tensile strength of a CNT (32.8 vol.%) /epoxy composite were 89 GPa and 239 MPa. These values were, respectively, 36 and 5 times higher than those of the epoxy resin. CNT orientation angle distribution was quantitatively examined. Mori-Tanaka theory was adopted to estimate the elastic moduli of the composites. The estimated Young's modulus of CNT was 680 GPa. The numerical calculation results suggested that the Young's moduli of unidirectional CNT composites (32 vol.%) and 2-D randomly oriented CNT composites (35 vol.%) are almost equal to those of unidirectional and quasi-isotropic CFRP laminates.

Key words: Carbon nanotube, Mechanical properties, Composites, Orientation angle distribution

1. は じ め に

カーボンナノチューブ (CNTs) は高弾性率, 高強度を有するため複合材料の強化材として有望である. しかし

ながら過去 10 年以上にわたる複合材料への適用研究の結果, 粉末状 CNT では補強材料としての効果が極めて限定的であることがわかってきた¹⁻⁷⁾. CNT 複合材料における強化理論と実際に得られている弾性率・強度との乖離は, (1)CNT の配向性, (2)CNT の分散性, (3)CNT とマトリクスとの接着性に起因していると考えられている^{1,6)}.

ランダム配向した粉末状 CNT を液状樹脂に均一分散することは一般には困難である. そのため, CNT の成形シート (buckypapers) を利用することによって, 複合材料を製作する試みがなされている^{8,9)}. しかしながら, buckypapers を適用しても繊維体積率としては 10%程度を達成するのが限界であり, また CNT がランダムに配向していることもあって, 期待するほどの特性の改善は報告されていない.

ところで 10 年ほど前から Si 等の基板上に多層 CNT (multi-walled CNT, MWNT) を垂直に配向成長させた

^{*1,*5} 宇宙航空研究開発機構航空本部 (181-0015 東京都三鷹市大沢 6-13-1)

Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA)

^{*1} 主幹研究員 Senior Researcher, ^{*5} 研究員 Researcher

^{*2} 青山学院大学大学院 院生 (現 三菱電機(株))
Former Graduate Student, Aoyama-Gakuin University

^{*3} 東京大学大学院新領域創成科学研究科 日本学術振興会特別研究員

JSPS Research Fellow, The University of Tokyo

^{*4} 青山学院大学理工学部 教授
Professor, Aoyama-Gakuin University

^{*6} 静岡大学大学院工学研究科 准教授
Associate Professor, Shizuoka University

「CNT-array 成長技術」の研究が世界各国で積極的に進められている。垂直配向 CNT は、その様相から forest と呼ばれ、主に電子デバイスへの適用が期待されている。CNT-forest を適用した複合材料の研究も行われているが、CNT 長さが最長でも 2~5 mm であることから、力学特性を評価可能なサンプルを製作することは困難であった^{10~12)}。これに対して North Carolina 州立大学の Bradford らは、CNT-forest を斜め方向に押し倒すことによって、CNT が一方向に配向したシートを製作し、配向 CNT/エポキシ複合材料を試作することに成功した¹³⁾。その結果、CNT の重量分率 32 wt% のエポキシ複合材料において、引張り強度 402 MPa、ヤング率 22.3 GPa という極めて高い値が得られている。清華大学の Wang らも、ドミノ倒し法という同様の CNT シート製造方法について報告している¹⁴⁾。これらの報告は配向 CNT の強化材としての潜在能力を示唆している。

2005 年には配列 CNT シートの製作に関する画期的な方法が、Texas 大学の Zhang らによって提案された¹⁵⁾。彼らは、CNT-forest から CNT を横方向に引き出すことによって、配列 CNT シートを製作することに成功した。同様の方法によって作られた配向 CNT シートを適用した複合材料に関する研究が、清華大学の Cheng と Fan らのグループによって積極的に行われている^{16~18)}。例えば、CNT 16.5 wt% を分散したエポキシ複合材料において、引張り強度 230 MPa、引張り弾性率 20.4 GPa という優れた特性が得られている。

このように多層 CNT-forest から作られる CNT シートは複合材料の強化材として有望であるが、CNT を高効率で垂直配向成長させることは実はそれほど容易なことではない。これに対して静岡大学の井上らは、触媒として FeCl_2 を適用し、 C_2H_2 を原料ガスとした熱 CVD 法により、短時間で高品質の多層 CNT-forest を成長させる画期的な技術を開発した¹⁹⁾。この方法を適用すると、わずか 20 分という短時間で多層 CNT を数 mm の長さまで成長させることが可能である。この方法で成長した CNT は Fig. 1 に示すように横方向へ連続して引き出すことが可能であり、容易に配列 CNT シートを製作することができる²⁰⁾。この点からも画期的な技術である。配向 CNT シートは複合材料の強化材としての応用が十分に期待できる。

著者らは、井上らによって開発された高速 CNT 成長法によって製作された配列 CNT シートを適用した CNT/エポキシ複合材料の試作と評価を継続して進めている²¹⁾。複合材料プロセスとして、未硬化樹脂フィルムを

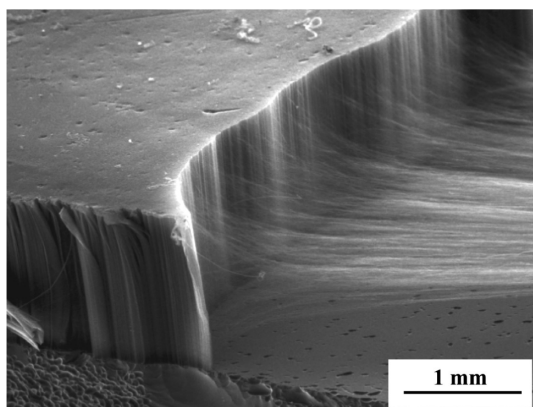


Fig. 1 Scanning electron micrograph showing vertically aligned CNT array (forest) grown by CVD using iron chloride powders as a catalyst.

用いたホットメルト法によるプリプレグの製作手法を適用することで、制御された CNT 体積率を有する CNT/エポキシ複合材料を安定的に製作することが可能となっている。この製造プロセスは驚くほど簡単で、かつ高品質の CNT/エポキシ複合材料が容易に得られる。これまでの研究で、CNT を 21 vol.% 分散した複合材料において、ヤング率 50.6 GPa、引張り強度 183 MPa という高い値が得られている。これはエポキシ樹脂のヤング率・引張り強度と比較して、それぞれ 19 倍および 2.9 倍もの値となる。一般に粉末状 CNT を 10~20 vol.% ほど分散した熱可塑性・熱硬化性樹脂のヤング率・強度の向上は母材に対して数%~数十%程度であり^{2~7)}、配向 CNT 複合材料の適用は力学特性の向上に極めて効果的である。

しかしながら、著者らの研究において測定された複合材料のヤング率から、等価介在物理論によって予想された CNT のヤング率は高々 230~380 GPa 程度であり²¹⁾、理論的および実験的な方法で報告されている CNT のヤング率 (500~1,500 GPa) と比較すると依然として小さい。この原因として、CNT 配向分布や、CNT 界面せん断特性の影響などが考えられるが定量的な評価については十分に行われていない。そこで本研究は、前報よりも高い CNT 体積率を有する複合材料の試作と評価を行うとともに、CNT の配向角度分布を実測して配向のばらつきを定量的に評価する。得られた CNT 配向角度分布と等価介在物理論を適用することによって、配向 CNT/エポキシ複合材料における弾性率の発現に関する定量的な考察を行うことを目的とする。

2. 実験方法

2.1 配列 CNT シート

CNT および配列 CNT シートの製法については、文献 19), 20) に詳しいので、ここでは省略する。CNT シートの SEM 写真を Fig. 2 に示す。おおむね配向はしているものの、多くの CNT はうねりを有しており、また配向が乱れていたり、互いに絡み合っていたりする CNT も観察される。CNT の直径は 50–70 nm、長さは 1–2 mm であり、CNT としては特に大きなアスペクト比 ($>20,000$) を有している。直径は MWNT としては若干大きめである。

2.2 プリプレグおよび複合材料の成形

CNT/エポキシプリプレグの試作手順については文献 21) にて報告しているので、ここでは詳しい説明は省略する。目付 30 g/m^2 の未硬化エポキシ樹脂フィルムと、CNT シートを重ね合わせ、 $90^\circ\text{C} \times 3$ 分ほどホットプレスにて加熱・加圧することで CNT シートに樹脂を浸した。CNT-forest から引き出した CNT シートを、20 枚～300 枚を重ねたシートを用意した。エポキシ樹脂は 130°C 硬化型である。得られたプリプレグは、剥離紙から容易に剥がすことが可能で、ドレープ性、タック性も良好であった。プリプレグを $130^\circ\text{C} \times 1.5$ 時間、圧力 2 MPa で加熱することによって、CNT/エポキシ複合材料フィルム試験片 (厚さ $25 \sim 40 \mu\text{m}$) を得た。

CNT の重量分率は、熱天秤 (TGA) によって測定した。各サンプルはアルゴン中 800°C まで加熱し、その重量減少量から CNT の重量分率を求めた。また、CNT の密度を 2 g/cm^3 として、重量分率から体積分率を推算した。

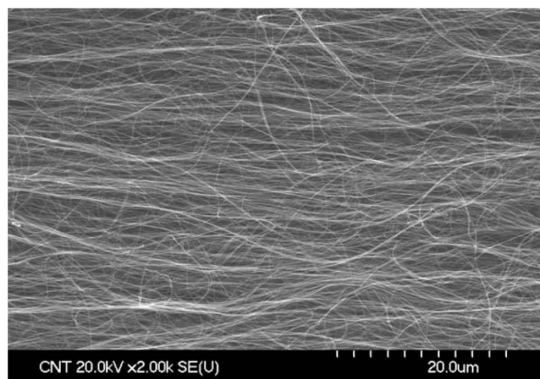


Fig. 2 Scanning electron micrograph showing horizontal aligned CNT sheet made from CNT forest.

2.3 力学特性評価

複合材料の力学特性は引張り試験によって評価した。試験片は、幅 5 mm、長さ 45 mm のフィルム状であり、つかみ部分にはタブとして厚紙もしくはアルミ板を接着した。試験機にはネジ駆動式の材料試験機 (Model 5966R (4502 改), Instron) を使用し、変位速度 0.5 mm/分 で引張り試験を行った。変位の測定には非接触ビデオ伸び計 (AVE, Instron) を使用した。タブ間距離は 30 mm、評点距離は約 10 mm である。

3. 実験結果と考察

3.1 強度およびヤング率

CNT/エポキシ複合材料の代表的な応力-ひずみ線図を Fig. 3 に、強度およびヤング率の平均値を Table 1 に示す。CNT の複合化による強度およびヤング率の著しい向上が確認される。CNT の体積分率とヤング率の関係を Fig. 4 に、引張り強度との関係を Fig. 5 に示す。CNT 体積分率 32.8% の複合材料において、ヤング率 89 GPa、引張り強度 239 MPa という値が得られている (2 サンプル平均)。これは母材のエポキシ樹脂に対して、それぞれ約 36 倍、約 5 倍であり、短繊維 CFRP に匹敵する値である。

Fig. 6 に引張り破断後の破面の SEM 写真を示す。破断面には顕著な CNT の引き抜きが認められる。引き抜き長さの平均値は約 $4 \mu\text{m}$ であった。CNT の初期長さが約 1–1.5 mm であることから、引張り試験中における CNT の多重破断の可能性が示唆される。露出している CNT が多重破断後の短い側であることから、CNT の臨界繊維長さとしては、その約 4 倍となる $16 \mu\text{m}$ 程度と予想される²²⁾。

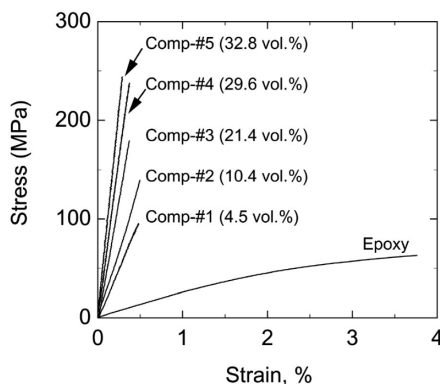


Fig. 3 Typical stress-strain curves of epoxy, and aligned CNT/epoxy composites.

Table 1 Young's modulus and tensile strength of aligned CNT/epoxy composites.

	Number of CNT sheets	CNT (mass%)	CNT (vol.%)	Number of samples	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)
Epoxy*	—	0	0	2	2.50	54.7
Comp-#1*	20	7.3	4.5	3	18.8	97.4
Comp-#2	50	16.3	10.4	3	27.8	153
Comp-#3*	100	31.3	21.4	2	50.1	181
Comp-#4	150	41.3	29.7	2	73.4	193
Comp-#5	200	44.8	32.8	2	89.6	239

* The data of epoxy, Comp-#1, and Comp-#3 have been already reported in Ref. 21).

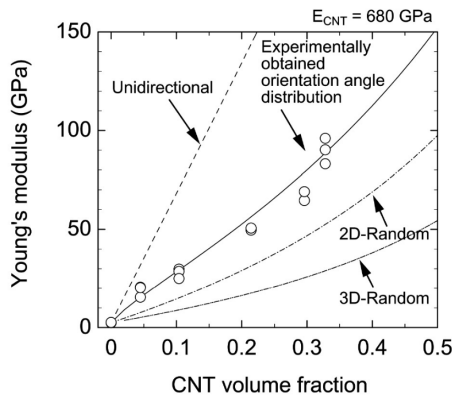


Fig. 4 Young's modulus of epoxy, and aligned CNT/epoxy composites as a function of CNT volume fraction.

著者らは、引張り荷重を負荷した未破断のCNT エポキシ複合材料に対して透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、破断前にCNTの多重破断が発生していることを直接的に確認している²³⁾。またTEM観察という限られた視野ではあるが、破断後のCNT長さが30~40 μm であることも確認している。これらの事実は、CNT複合材料においても短繊維強化複合材料の強化モデル・強化理論が適用できる可能性を示唆している²⁴⁾。

これとは別に、著者らは分子間力顕微鏡 (AFM) 用カンチレバーを用いたCNT/マトリクス界面のせん断強度を測定する方法を考案し²⁵⁾、CNT/エポキシ複合材料の界面せん断強度として20 MPaという値を得ている²⁶⁾。この値とCNTの平均半径 (26 nm) および前述の臨界繊維長さ (16 μm) から、CNT強度として約12.7 GPaという値が推定される。MWCNTの引張り強度については様々な報告がなされているが^{21,27~29)}、CNT最外層が選択的に荷重を負荷していることを考えると、この強度はおおむね妥当であると考えている。複合材料の強

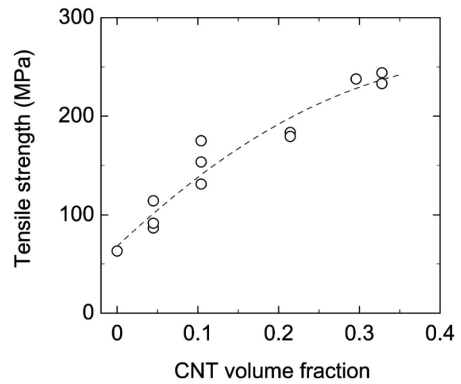


Fig. 5 Tensile strength of epoxy, and aligned CNT/epoxy composites as a function of CNT volume fraction.

度を向上させるためには、CNT強度の向上や、CNT径を小さくすることが有効であると考えられる。

3.2 CNTの配向角度分布

CNT/エポキシ複合材料 (Comp-#2, 10.4 vol.%) のサンプル表面SEM写真から、CNT配向角度分布の定量的評価を行った。SEM写真の一例をFig. 7(a)に示す。SEM写真からも明らかのように、多くのCNTはうねり (曲率) を有しており、その配向角度分布を一義的に決定することはできない。そこで、SEM写真を材料主軸方向に2 μm 間隔で分割し、この間におけるCNTの配向角度を測定した。Fig. 7(b)に示すように2 μm 間隔であればCNTの曲率の影響は小さく、おおむね直線で近似をすることが可能である。サンプル数は455である。CNT配向角度の累積頻度をFig. 8に示す。SEM写真の材料主軸からのズレがあるので、角度の測定値の平均値がゼロとなるように測定結果を調整した。正規分布を仮定したときの標準偏差は31.8°であった。配向CNTといっても、配向角度分布が決して小さくないことが理解される。

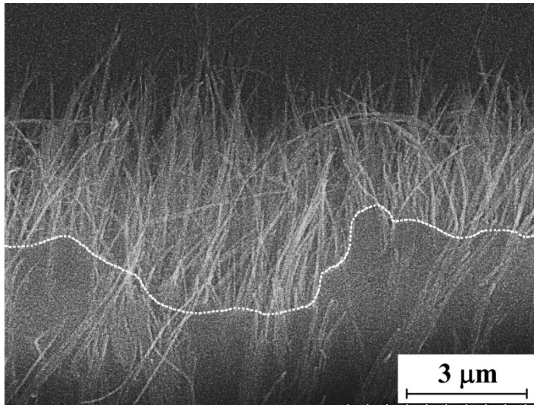


Fig. 6 SEM photographs illustrating fracture surfaces of aligned CNT/epoxy composite (Comp.#2) after tensile testing.

Table 2 Elastic moduli of multi-walled CNT and epoxy used for calculations.

	Elastic moduli (GPa)			Poisson's ratio	
	E_1	E_2	G_{12}	ν_{12}	ν_{23}
MW-CNT*	1,190**	410	540	0.28	0.28
Epoxy	2.5	—	0.96	0.3	—

* The elastic moduli of MW-CNT are cited from Ref. 30), which were estimated using molecular dynamics simulations.

** E_1 was treated as a fitting parameter for calculations.

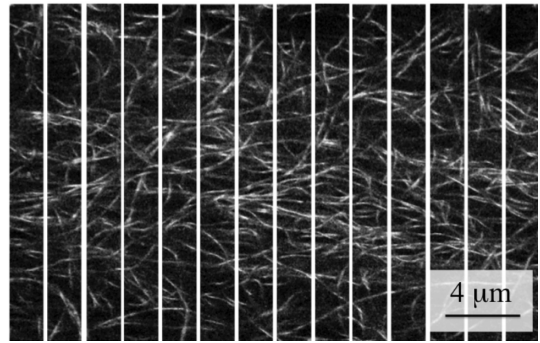
3.3 CNT 配向分布の弾性率に及ぼす影響

本節では配向角度分布を有する CNT 複合材料の弾性率予測計算を行う。複合材料の弾性率予測には、等価介在物理論 (Eshelby/Mori-Tanaka 理論) を適用する³⁰⁻³³⁾。Mori-Tanaka 理論によれば複合材料の剛性テンソル D_c は、Eshelby テンソルを S とすると次式で表すことができる。

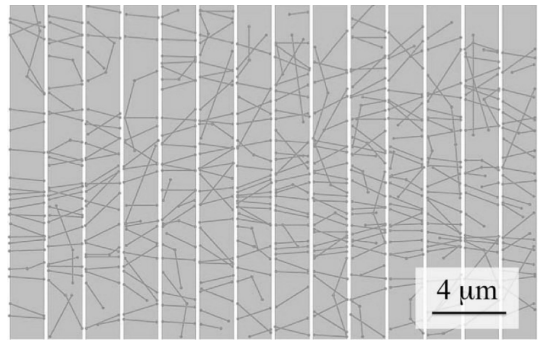
$$D_c = (\nu_m D_m + \nu_f \{D_f A_f\}) (\nu_m I + \nu_f \{A_f\})^{-1} \quad (1)$$

$$A_f = [I + S D_m^{-1} (D_f - D_m)]^{-1} \quad (2)$$

添え字 m, f はそれぞれ母材と CNT, ν は各相の体積含有率を示す。 A_f は介在物の含有率が小さい場合に成立する dilute approximation に基づいて計算される concentration テンソルである。式(1)中の $\{ \}$ は平均化したテンソルの演算記号であり、座標変換テンソルを \mathbf{m} とするとき、4 階のテンソル \mathbf{X}_{ijkl} に対して以下のように定義さ



(a) SEM photograph of aligned CNT/epoxy composite (Comp.#2)



(b) Schematic drawing of CNTs for measuring the orientation angle in every 2 μm

Fig. 7 SEM photographs of aligned CNT/epoxy composite (Comp.#2) for measuring CNT orientation angle distribution.

れる^{32,33)}。

$$\{X_{ijkl}\} = \iiint X_{mnqp} m_{mi} m_{nj} m_{pk} m_{ql} n(\phi, \theta, \varphi) \times \sin \theta d\phi d\theta d\varphi \quad (3)$$

ここで $n(\phi, \theta, \varphi)$ は、対象とする積分区間での積分値が 1 となるような、各方向における配向分布を表す関数である。

計算に使用した CNT およびエポキシ樹脂の弾性率を Table 2 に示す。CNT の弾性率は、Lu によって報告されている分子動力学法で予想された値である³⁴⁾。このうち CNT 長さ方向の弾性率 (E_1) については、実験値とのフィッティングパラメータとして取り扱った。エポキシ樹脂の弾性率は実測値である。

計算にあたっては二次元平面内 ($\theta = \pi/2$) での CNT の配向分布についてのみ考慮した。Fig. 8 に示す CNT の累積角度分布の測定結果を多項式で近似し、これを微

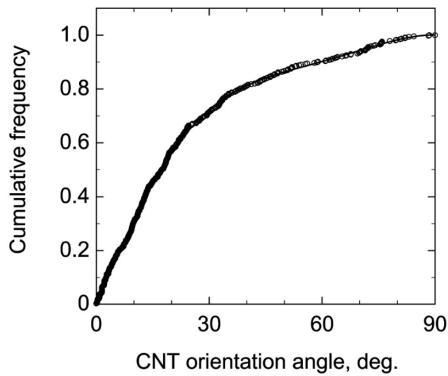


Fig. 8 Cumulative frequency of CNT orientation angle distribution (Comp-#2) (Number of samples; 455).

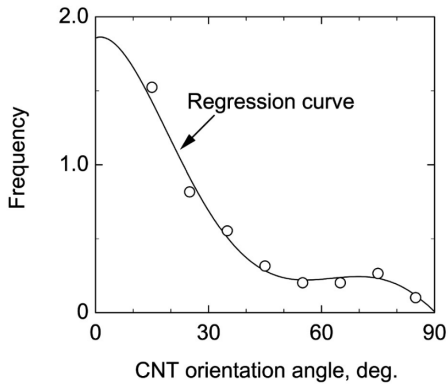


Fig. 9 Frequency of CNT orientation angle distribution and the regression curve (Comp-#2).

分して積分区間内で規格化することによって配向分布を表現する関数 $n(\phi)$ を得た。配向角度頻度と角度の関係を Fig. 9 に示すが、実験式と実験結果が良い対応を示していることがわかる。このようにして得られた $n(\phi)$ を、(3)式に代入することによって複合材料の弾性率を計算した。

計算にあたっては CNT のアスペクト比を決定する必要がある。CNT が完全に一方向に配向した場合の CNT/エポキシ複合材料のヤング率の計算結果を Fig. 10 に示す。ここで横軸は CNT のアスペクト比であり、CNT 体積率 0.1, 0.2, 0.3 の計算結果が示されている。計算値は (1)～(3) 式と、Table 2 に示した弾性率を用いて得られた値であり、必ずしも現実在即したものではないことを注記しておく。

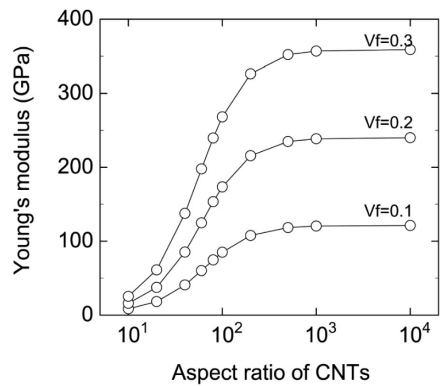


Fig. 10 Effect of CNT aspect ratio on the Young's modulus of uni-directionally aligned CNT/epoxy composites. They are calculated using Mori-Tanaka theory and elastic moduli shown in Table 2.

これらの計算結果より CNT のアスペクト比が 300 を超えると、計算結果に及ぼすアスペクト比の影響が小さくなっていくことがわかる。逆に言えば、CNT のアスペクト比が 300 を下回るようであれば、その影響を十分に勘案しなければならない。CVD 法で成長した CNT の長さは 1 mm 以上であり、直径が約 50 nm であることから、アスペクト比は 20,000 以上となる。しかしながら、ほとんどの CNT はうねりを有しているため、これを長さ 1 mm の真直状介在物と仮定することには無理がある。また前述したように引張り試験中に CNT の多重破断が発生することから、アスペクト比は引張り応力とともに低下する。引張り破断後の CNT 引き抜け長さは平均で 4 μm 程度であることから、CNT の臨界繊維長さは 16 μm 程度と予想される。このときアスペクト比は 320 程度となる。これに対して、本研究では CNT の配向角度は 2 μm 毎に測定している。Fig. 7 を見ると実際にはもう少し長い区間で直線近似が可能と思われるが、16 μm という長さで CNT が真直であるかどうかの判断は必ずしもできない。

一方で、複合材料の応力ひずみ線図 (Fig. 3) を見ると、破断直前まで線形挙動を示していることがわかる。このことは、CNT の多重破断 (アスペクト比の低下) に伴う剛性低下は陽には考えなくてよいことを示唆している。そこで以下の計算では、若干の不確かさはあるものの、引き抜け長さから推定された臨界繊維長さ 16 μm (アスペクト比 320) という値を用いて計算を進める。

(1)～(3) 式を用いて計算された複合材長手方向のヤン

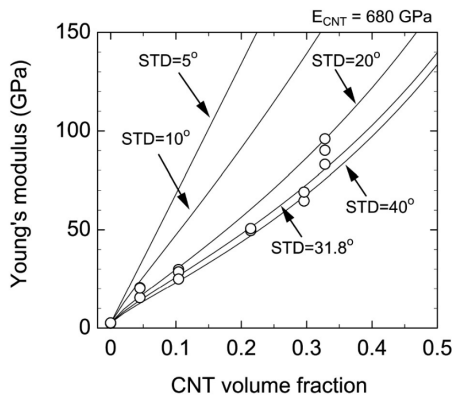


Fig. 11 Young's modulus calculated using Mori-Tanaka theory as a function of CNT volume fraction. STD denotes the standard deviation of CNT orientation angle for normal distribution.

グ率を Fig. 4 の実線で示す。実験結果に最も良くフィットしたときの CNT のヤング率 (E_1) は 680 GPa であった。CNT の引張り弾性率推定値に及ぼす CNT 径方向弾性率 (Table 2 の E_2) の影響が懸念されたので、CNT の E_2 を、1/10 (41 GPa) とした場合の計算もあわせて実施したが、CNT 体積率が 0.4 までの範囲であれば E_2 の値は計算結果にほとんど影響しないことが確認された。

推定された CNT のヤング率 (680 GPa) は、文献値 (450~1,200 GPa^{34~37}) の範囲内にある。また、過去において複合材料のヤング率から推定された CNT のヤング率の値 (100~500 GPa^{1~8}) と比較すると大きめの値である。上記の計算では、試験片厚さ方向における CNT 配向分布の影響を無視し、面内での二次元配向分布のみを考慮している。しかしながら実際の複合材料では CNT は三次元的に配向分布しており、厚さ方向についても角度分布がある。この効果も考慮することで、より正確な CNT 弾性率の予測ができる可能性もある。

Fig. 4 には、1 方向配向 (unidirectional)、2 次元ランダム配向 (2D-random) および 3 次元ランダム配向 (3D-random) を仮定した場合の計算結果についても併せて示した。1 方向配向および 3 次元ランダム配向の計算結果は、配向 CNT 複合材料における面内弾性率の上限および下限と考えられる。一般的な擬似等方 CFRP (V_f 50~60%) の面内弾性率 (E_1) が 50~60 GPa であることから、2 次元ランダム配向 CNT 複合材料の場合、CNT 体積率 35% で同程度の面内剛性が得られる可能性が示唆される。これは、十分に CFRP の代替材料となり得る

特性である。

次に配向角度分布が弾性率に及ぼす影響について簡単に考察する。数学的な厳密性は欠くが、配向分布として便宜的に正規分布を仮定した場合の計算結果を Fig. 11 に示す。配向分布の標準偏差が複合材料の弾性率に大きく影響することが理解される。標準偏差 31.8° は実際の配向角度分布から得られた値であり、実験結果とおおむね良い対応を示している。実際の配向角度分布を用いて計算された値 (Fig. 4) と比較すると計算値は若干低めとなっているが、これは配向角度分布が正規分布から逸脱していることに起因する。Fig. 11 の計算結果を見ると、仮に製造プロセスの改善などにより配向角度分布の標準偏差を 10° 以内に抑えられれば、複合材料のヤング率は 2 倍以上まで上昇することが見込まれる。すなわち体積率 32% の配向 CNT 分散エポキシ複合材料において、一方向 CFRP (V_f 50~60%) と同等のヤング率 (150~152 GPa) が得られる可能性がある。

本研究で試作した配向 CNT/エポキシ複合材料が有する高い弾性率は、CNT の配向というよりも、その大きなアスペクト比に負うところが大きい。引張り強度については更なる改善の余地があるものの、弾性率については CFRP と肩を並べるレベルに達しつつある可能性が示唆された。引張り強度の向上においては、CNT 最外層強度の向上と CNT の細径化が効果的であると考えており、現在、CNT 成長プロセスを中心に更なる改良検討を継続中である。

4. 結 言

配向 CNT を適用した CNT/エポキシ複合材料の試作と力学特性評価を行うとともに、CNT の配向角度分布を実測して配向のばらつきを定量的に評価した。得られた結果を以下に総括する。

1. プリプレグ法によって製作された配向 CNT/エポキシ樹脂が、高い強度とヤング率を有することを実験的に確認した。CNT 体積率 32.8% の複合材料において、ヤング率 89 GPa、引張り強度 239 MPa という値が得られ、これは母材のエポキシ樹脂に対して、それぞれ約 36 倍、約 5 倍であった。
2. 複合材料における CNT 配向角度分布を測定するとともに、等価介在物理論によって CNT のヤング率を推定した。推定された CNT の弾性率は 680 GPa であり、CNT の引張り弾性率として報告されている範囲内 (450~1,200 GPa) の値であった。
3. 体積率 32% の一方向 CNT 複合材料 (配向角度分布の

標準偏差 10%), および体積率 35% の 2 次元ランダム配向 CNT 複合材料において, 一方向 CFRP 積層板および擬似等方 CFRP 積層板と同等のヤング率が発現する可能性が示された。

参 考 文 献

- 1) E.T. Thostenson, Z. Ren & T.-W. Chou : *Compos. Sci. Technol.*, **61** (2001), 1899-1912.
- 2) J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau & Y.K. Gun'ko : *Carbon*, **44** (2006), 1624-1652.
- 3) F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler & K. Schulte : *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 15 (2004), 2361-2371.
- 4) P. Guo, X. Chen, X. Gao, H. Song & H. Shen : *Compos. Sci. Technol.*, **67** 15-16 (2007), 3331-3337.
- 5) E.T. Thostenson & T.-W. Chou : *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (2003), 573-582.
- 6) L.S. Schadler, S.C. Giannaris & P.M. Ajayan : *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998), 3842-3844.
- 7) T. Ogasawara, T. Tsuda & N. Takeda : *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 2 (2011), 73-78.
- 8) Z. Wang, Z. Liang, B. Wang, C. Zhang & L. Kramer : *Composites Part A*, **35** (2004), 1225-1232.
- 9) P.E. Lopes, F. Hattum, C.M.C. Pereira, P.J.R.O. Nóvoa, S. Forero, F. Hepp & L. Pambaguian : *Compos. Struct.*, **92** (2010), 1291-1298.
- 10) B.L. Wardle, D.S. Saito, E.J. Garcia, A.J. Hart, R. G.D. Villoria & E.A. Verploegen : *Adv. Mater.*, **20**, 14 (2008), 2707-2714.
- 11) H. Cebeci, R.G. Villoria, A.J. Hart & B.L. Wardle : *Compos. Sci. Technol.*, **69** (2009), 2649-2656.
- 12) T.-W. Chou, L. Gao, E.T. Thostenson, Z. Zhang & J.-H. Byun : *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1 (2010), 1-19.
- 13) P.D. Bradford, X. Wang, H. Zhao, J.-P. Maria, Q. Jia & Y.T. Zhu : *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 13 (2010), 1980-1985.
- 14) D. Wang, P.C. Song, C.H. Liu, W. Wu & S.S. Fan : *Nanotechnology*, **19**, 7 (2008), 075609.
- 15) M. Zhang, S. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A.E. Aliev, C.D. Williams, K.R. Atkinson & R.H. Baughman : *Science*, **309**, 5738 (2005), 1215-1219.
- 16) Q.-F. Cheng, J.-P. Wang, J.-J. Wen, C.-H. Liu, K.-L. Jiang, Q.-Q. Li & S.-S. Fan : *Carbon*, **48** (2010), 260-266.
- 17) Q.-F. Cheng, J.P. Wang, K.-L. Jiang, Q.-Q. Li & S.-S. Fan : *J. Mater. Res.*, **23**, 11 (2008), 2975-2983.
- 18) Q.-F. Cheng, J. Bao, J. Park, Z. Liang, C. Zhang & B. Wang : *Advanced Functional Materials*, **19**, 20 (2009), 3219-3225.
- 19) Y. Inoue, K. Kakihata, Y. Hirono, T. Horie, A. Ishida & H. Mimura : *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 21 (2008), 213113.
- 20) Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S. Sakakibara, H. Mimura & K. Naito : *Carbon*, **49**, 7 (2011), 2437-2443.
- 21) T. Ogasawara, S.-Y. Moon, Y. Inoue & Y. Shimamura : *Compos. Sci. Technol.*, **71** (2011), 1826-1833.
- 22) W.A. Curtin : *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994), 1075-1078.
- 23) T. Tsuda, T. Ogasawara, S.-Y. Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura & Y. Inoue : *Compos. Sci. Technol.*, **88**, 14 (2014), 45-56.
- 24) T. Okabe, T. Motani, M. Nishikawa & M. Hashimoto : *Adv. Compos. Mater.*, **21**, 2 (2012), 147-163.
- 25) T. Tsuda, T. Ogasawara, F. Deng & N. Takeda : *Compos. Sci. Technol.*, **71** (2011), 1295-1300.
- 26) T. Tsuda, T. Ogasawara & N. Takeda : Proc. of 18th International Conference on Composites Materials (ICCM), Jeju, Korea (2011), F25-5-AF1210.
- 27) Z.W. Pan, S.S. Xie, L. Lu, B.H. Chang, L.F. Sun, W.Y. Zhou & G. Wang : *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 21 (1999), 3152-3163. $S=1.72$ GPa, $E=450$ GPa.
- 28) M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly & R.S. Ruoff : *Science*, **287**, 5453 (2000), 637-640. $S=11-63$ GPa, $E=270-950$ GPa.
- 29) E.W. Wong, P.E. Sheehan & C.M. Lieber : *Science*, **277**, 5334 (1997), 1971-1975.
- 30) J.D. Eshelby : *Proc. R. Soc. Lond. A*, **241** (1957), 376-396.
- 31) T. Mori & K. Tanaka : *Acta Metall.*, **21** (1973), 571-574.
- 32) J.-J. Luo & I.M. Daniel : *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 11 (2003), 1607-1616.
- 33) 小野 裕, 青木隆平, 小笠原俊夫 : 日本複合材料学会誌, **34** (2008), 109-117.
- 34) J.P. Lu : *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997), 1297-1300.
- 35) J.P. Salvetat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, L. Forro, W. Benoit & L. Aupirroni : *Appl. Phys. A*, **69** (1999), 255-260.
- 36) B.G. Demcayk, Y.M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl & R.O. Ritchie : *Mater. Sci. Eng. A*, **334** (2002), 173-178.
- 37) S.B. Sinnott & R. Andrews : *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **26**, 3 (2001), 145-249.