

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 27日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560685

研究課題名（和文） 浸透法によるカーボンナノファイバー強化アルミ基複合材料の製造法に関する研究

研究課題名（英文） Fabrication of carbon nanofiber reinforced aluminum matrix composites by infiltration method

研究代表者

増田 千利 (MASUDA CHITOSHI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20350407

研究成果の概要（和文）：カーボンナノファイバー（CNF）強化複合材料を新東宝で作成するために、まず CNF 表面への金属のコーティングを行った。その後コーティングした CNF のプリフォームを用いて、濡れ性を測定した。さらにプリフォームを用いたアルミの浸透実験を行った。まずコーティングであるが、Al を CNF 表面に触媒を用いてコーティングした結果、表面に約 5-10nm の厚さで均一な Al のコーティング膜が形成されていた。分析の結果表面は α -Al₂O₃ が少し形成されていた。この他、Mg, Cu, Ni のコーティングを試みたところ、CNF 表面にコーティングされていることが確認された。プリフォームを作成して、濡れ性を測定した結果、Al コーティングのみの場合には、接触角が 174°（以前のデータ）と大きくて測定に失敗したが、コーティング Al 層を N₂ ガス雰囲気中で熱処理して、AlN としたところ、145°であった。また表面に Ni をコーティングした後、測定したところ、125°程度まで減少することがわかった。アルミの浸透実験では N₂ 雰囲気中で CNF のプリフォーム中に Al が浸透する条件をプリフォーム形成条件、Mg の量、N₂ ガス量などを変えて検討した結果、プリフォーム中の空孔量の最も多い条件、Mg/Al=0.3、N₂ ガス量 1000ml/min 浸入深さが最大で、プリフォーム厚さ(5mm)の 2/3 に達することがわかった。なお CNF の体積含有率は 15 %であり、高含有率の複合材料が出来る可能性を見出した。さらに半凝固状態の Al 溶湯に Cu をコーティングした CNF を投入して、複合材料を作成できた。

研究成果の概要（英文）：In order to fabricate the CNF reinforced Al matrix composites, the surface of CNF was examined to coat the several metal, and wettability was evaluated using the coated CNF preforms. Moreover, the infiltration was performed using the preform including the coating CNF. After CNF, metal powder and catalyst were mixed and heated at several temperature in vacuum, the Al, Cu, Mg, Ni were coated on the surface of CNF. The sessile angle was about 174° (reference data) and not succeeded for Al coated CNF preformat 950°C, while it was 145° for AlN coated preform at 900°C. Moreover, the sessile angle was about reduced to 125° for Ni coated CNF preform. Finally, the infiltration was examined for several conditions, such as preform fabrication, Mg/Al ratios, N₂ gas flow. The maximum infiltration depth (more than 2/3 of preform thickness) was obtained under the maximum porous preform condition (at room temperature at 200kPa), Mg/Al=0.3, and 1000ml.min in gas flow at 800°C. The volume fraction of CNF was about 15%, which was not fabricated by powder metallurgy method. The composites was fabricated by compo-casting method using Cu coating CNF in Al alloy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	996,258	300,000	1,296,258
年度			

年度			
総計	3,396,258	1,020,000	4,418,258

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：金属基複合材料、カーボン ナノファイバー（CNF）、金属被覆、アルミ合金、浸透法

1. 研究開始当初の背景

機械的、物理的特性が優れたカーボンナノファイバー（CNF）を高含有率で分散した Al 基複合材料を浸透法により作成するための基礎的検討を以下のカーボンナノファイバー（CNF）は機械的性質および物理的性質が非常に優れていることは周知の事実であり、それを強化材とした金属基複合材料に関して研究開発が盛んに行われている。しかし CNF はナノサイズで、CNF 間に Van der Waals 力により凝集しているために、分散方法について盛んに研究されているが、有力な方法は未だ確立されていない。当研究室で混合法、表面活性剤による分散方法について検討してきたが、混合法では増粒過程で金属粉末粒子間に取り込まれた繊維が凝集していた。一方表面活性剤に溶かした CNF を強制的に攪拌させて分散を試みたが、表面活性剤の残渣が残り、特性に影響を及ぼす可能性があった。CNF の分散問題を解決するための基礎的な検討として、

1) CNF に Al コーティングを試みた。その結果 CNF 表面に Al がコーティングされていること、CNF と Al とが反応して形成されたと考えられる界面反応相が認められた。さらに浸透実験を試みた結果 CNF 間に浸透した Al が確認できた。これからコーティングにより Al との濡れ性を向上させる効果が期待できると考えた。一方 2) CNF の飛散防止する目的もかね、Al 粉末上に CNT を成長させる予備実験を行った結果、長さ 15 μm の CNT 直径 30nm の CNT が成長していることが確認できた。これらの予備実験結果を基に、マトリックスと濡れ性を改善するために、Al, Mg 金属をコーティングした粉末の製造ができれば、CNFno 高分散材の製造が可能になると考えられる。コーティング材の界面反応の解析を行い、反応相が濡れ性に及ぼす影響を基礎的に明らかにすることが従来の浸透法による製造法を可能にする鍵となると考えた。

2. 研究の目的

高比強度、高熱伝導特性など優れた各種カーボン短繊維（パン系カーボン繊維やカーボンナノチューブ等）により強化したアルミ合金を作成し、強度特性や熱伝導特性に優れた複

合材料を作り、繊維の配向、均一性、界面反応生成物などに関して、熱処理温度や、時間を変えて調べ、基礎的な特性を明らかにする。特にカーボンナノチューブと金属マトリックスとの界面の反応が起こりにくいために、強化が期待できないことが大きな問題であるために、まずカーボンナノチューブのグラフェン構造を繊維の円周方向に配列したパン系のカーボン繊維をベースにして検討する。製造の基本である塊状の繊維をほぐす方法を確立するために、直径と長さの比がほぼ同等としたカーボン繊維を用いて検討する。

3. 研究の方法

3. 1 粉末状への CNT 成長

加熱ヒータの上に Al 粉末を乗せた後、触媒をヒータのしたのアルミナ坩堝に入れた後真空引き後、加熱して、CNT の成長を調べた。粉末表面を FE-SEM により観察後、直径の細い繊維が認められるかどうかを確認して、条件を探索した。CNT が成長している場合には、TEM により格子像をしらべた。

3. 2 CNF 表面への Al, Mg コーティング

CNF 表面への Al, Mg コーティングには CVD 法を用いた。まずガラス管に CNF と Al, Mg 粉末と触媒を入れて、真空封入を行い、それを加熱して、一定時間保持を行い、炉冷後開封して、アルコール洗浄を行い、乾燥して、表面状態を TEM 観察を行った。さらに XRD, XPS 分析を行い、界面反応相を解析した。

3. 3 浸透法

プリフォームを混合法により作成し、プリフォーム中への Al 粉末の混合比を 15% として室温で圧力下でブロックを作成した。このとき Mg を入れないと浸透が進まないことから、Mg の量を変えて、プリフォームを作成した。予備的には温度と、圧力を変化させて検討した。

3. 4 半凝固鋳造法

CNF の密度が Al に比べて小さいので、CNF 表面に Cu のコーティングを試みて、固液共存領域でスターラーで攪拌しながら、CNF を投入した。まだ予備実験であったが、コーティングすることにより、CNF が Al 中に投入できた。

3. 5 CNF表面の界面相の解析

CNF表面の界面相の解析には、XRD, XPS, FE-SEM, TEMを用いた。特に詳細な解析にはTEM像を下に解析した。

4. 研究成果

1. アルミニウムのコーティング

カーボンナノチューブ (CNT) やカーボンナノファイバー (CNF) は高強度、高弾性、高熱伝導特性など、これまでのセラミック繊維にない機械的、物理的性質を有するために、各種複合材料の強化繊維として有望であるために、発見されてから盛んに開発研究がおこなわれてきた。しかし繊維径がナノレベルであるために Van der Waales 力が繊維間に働くために凝集して、分散することが困難であること、さらに金属との濡れ性が低いために金属基複合材料を作成しても、繊維間の界面反応がないために応力伝達機構が働かないことなどが知られている。

ここではCNTやCNF表面に金属をコーティングすることにより金属との濡れ性を改善することを目的に、CNTより取り扱いが比較的容易なCNFを用いて、まずアルミニウムを気相蒸着法 (CVD) でCNF表面にコーティングすることを試みた。

まずCNF、アルミニウム粉末、触媒をガラス管に真空封入して熱処理を行った結果、450°C以上の温度でコーティングができていた。さらに600°Cでは界面にAl₃C₄の炭化物が形成されていた。温度を500°Cにして、触媒、アルミニウム粉末、CNFの割合を変えて、最適な条件を調べたところ、1:10:10が最もよかったので、以下の実験に利用した。詳細な観察、XPS解析などからCNFの表面には約10nmのコーティング層がほぼ均一に形成されていること、コーティング層が参加されていることが分かった。また界面組織の詳細な観察結果は論文にまとめたので参考にされたい (“Al-VGCF複合材料の作製を目的としたIn-Situ CVD法によるVGCF表面へのアルミニウムコーティング”、小川文雄、平川起也、増田千利、材料、Vol. 61 (2012) p454-461)。

アルミニウム (Al) 以外にマグネシウム (Mg)、銅 (Cu) やニッケル (Ni) についてもCNF表面にコーティングを試みたところ、それぞれコーティングに成功した。

2. アルミニウム粉末状へのCNTの成長

CNTやCNFは直径が小さいために健康への被害に関する指摘がされていることはよく知られているが、まだ検討中であり結論は出ていない。そこで取り扱い中に、CNTやCNFの飛散を防止するために、利用する粉末表面にCNTを成長させることができないかと考え

た。その結果Al粉末表面にCNTを成長させることに成功した。直径は約30nmで長さ15μmであった。アルコール雰囲気ではCNTの成長割合は約0.05gと少量であったが、アセチレン雰囲気では約0.1gと多くなったが、複合材料の強化材とするにはさらに多量の生成量が得られる装置の大型化が必要であるといえる。

Al以外でCu粉末表面へのCNTの成長を試みたが、成長することはできたが、TEMによる観察の結果、直径が6μmと大きく、さらに結晶構造が不明確であったので、アモルファスカーボンである可能性が高いと判断した。そこで、Cu粉末表面に異なる物質をコーティングして、CNTを成長させることを試みたところ、Cu粉末より1/100の直径のCNTの成長を確認した。またMg粉末でも試みたところ、Al粉末とは異なる触媒を用いることにより、CNTが成長した。しかし成長したCNTはAlの場合と形状が異なっていた。

Ni粉末にも試みた結果、直径が約15nmのCNTの成長を確認した。Al粉末とCu, Mg, Ni粉末についての結果をまとめて登校中である。

それぞれの粉末表面に成長したCNTにAlのコーティングについても試みたところ、コーティング条件はCNFと同じであった。(C. Masuda and R. hirashima, “Fabrication of composites reinforced carbon nanotube (CNT) grown on Al powders by CVD” (投稿準備中)、C. Masuda, Okagaki, Usumi, “Fabrication of carbon nanotube on the Cu, Mg and Ni powders by CVD”, (投稿準備中))

3. 浸透法によるCNF/Al複合材料の作成

CNFのプリフォームにAlのブロックをのせて、AlがCNF間に染み込んで金属基複合材料を作成することを試みた。プリフォーム中に全部Alが染み込んだとして、CNFの含有率を15%となるように調整した。含有率15%の複合材料は粉末冶金法では作成できない高含有率である。まずCNFだけではプリフォームが作成できないために、あらかじめ少量のAl粉末と混合してプリフォームとした。ここでAl粉末だけでなくMg粉末を混合してプリフォームを作成して、Alの浸透深さを調べた。その結果プリフォーム作成条件としては室温で、200kPaの成形条件が高圧力、高温の条件より、空孔率が高く、浸透深さが最大となった。さらに800°Cで窒素ガス雰囲気中でMg/Alの比が0.3で最大の浸透深さが得られ、またプリフォームの重量の増加量が最大となった。最適な条件で作成した複合材料の硬度を調べて結果Hv90で弾性率120GPaであった。複合側で予測した結果、実験データは予測結果より低いために、内部に残存する空孔(約3%)を減らす必要があると考えられる。

(“Pressureless infiltration of Al coated

carbon nano-fiber reinforced aluminum composite”, , C. Masuda, M. Kawaguchi and F. Ogawa, (投稿準備中)

4. 半凝固攪拌法による複合材料の作成

溶湯の中に CBF を混合することを試みたが、濡れ性が低いためにインゴット内に入らず、外側にほとんど固まっていた。そこで AC4C アルミ合金を用いて、溶解する温度と凝固温度の間の温度に保持しながら、CNF を投入して攪拌して凝固させて、内部の CNF の存在を調べた結果、CNF のままの繊維の場合には、インゴット中の繊維は非常に少なかったが、Cu をコーティングした CNF の場合には投入量とほぼ同じ CNF がインゴット中に残留していた。Cu をコーティングした CNF の密度はコーティング層厚さを考慮するとアルミニウムの 2.7 に近く、薬 2.56 となるために、半凝固の溶けた Al 中に取り込められ、またアルミニウムと銅とは状態図上で、大きな固溶限を有するために、濡れ性が向上したものと考えた。インゴットの断面の位置を変えて調べた結果、ボトム、トップ、センターで CNF が観察された。また CNF は凝集したところはほとんど認められなく、分散していた。

(” Fabrication of carbon nanofiber reinforced aluminum matrix composite by comp-casting”, C. Masuda, Y. Okazaki and F. Ogawa, (投稿準備中)

5. 溶射法による複合材料の作成の試み

高含有率の複合材料の作成については粉末法では限界があるので、溶射法の可能性について検討を試みた。Al/CNT では高温では Al₄C₃ が経路されるために、CNF/Cu について試みた。CNF の含有率が 10% となるように Cu 粉末を混合して、溶射の原料とした。基材は A6061 として、CNF/Cu 粉末を溶射したところ、基材表面に 0.3mm の厚さでコーティングで来ていた、さらに研磨して内部を調べた結果、CNF が分散していることが分かった。溶射表面の硬度は約 90 となっていた。これから溶射により高含有率の複合材料ができることを確認した。今後さらに高含有率の複合材料の作成を試みる予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- 1) “高強度カーボンナノファイバー (CNF) 強化銅複合材料の開発”, 増田、天野財団研究概要報告書、増田 (2013) p133-137.
- 2) 「プラズマ CVD 法により作製した窒素添

加 DLC の構造とトライボロジー特性”, 山本修二、日高 徳昭、川名 淳雄、増田 千利、表面技術、Vol.63(2012)p35-40.

3) ” Relationship between tribological properties and sp³/sp² structure of nitrogenated diamond-like carbon deposited by Plasma CVD ” , Shuji Yamamoto, Atsuo Kawana, Hiroshi Ichimura, Chitoshi Masuda, Surface and Coatings Technology, Vol.210(2012)p1-9.

4) 「A1-VGCF 複合材料の作製を目的とした In-Situ CVD 法による VGCF 表面へのアルミニウムコーティング」、小川文雄、平川 起也、増田 千利、材料、Vol.61 (2012)

5) ” アルミコーティングした CNF プリフォームとアルミとの濡れ性評価”、増田、小川、平川、大阪大学接合科学共同利用・共同研究拠点共同研究報告書、[2011]p166-167.

6) “ニッケルコーティングした CNF プリフォームと Al との濡れ性評価、増田、小川、児玉、同上 (印刷中)。

7) ”Modeling of grain boundary stability of materials under severe plastic deformation and experimental verification”, Y. Saito, and C. Masuda, Mat. Sci. Forum, 638-642(2010) p 2724-2729.

[学会発表] (計 7 件)

1) “プラズマ CVD 法による窒素添加 DLC のトライボロジー特性”、山本、日高、川奈、増田、表面処理技術協会、(2011)

2) ”Fabrication of carbon nanofiber reinforced Al matrix composite by pressureless infiltration”, F. Ogawa, C. Masuda, T. Nishimura, TMS Annual Meeting, Seattle, USA, (2010).

3) “Fabrication of carbon nanotubes grown on Al powders reinforced Al matrix composites, C. Masuda, F. Ogawa, R. Hirashima, ibid,

4) “Fabrication of Al matrix composites reinforced by Al coated CNF and CNTs”, 4th Int. Conf. on Carbon based nanocomposites, Sept Germany (2010).

5) ”Al 粉末表面へ成長させた CNT 強化 Al 基複合材料の作成 “、平嶋、小川、西村、増田、日本金属学会、北海道 (2010)。

6) “CVD 法による CNF/Al コーティングの界面組織観察”、平川、小川、西村、増田、同上。

7) “Fabrication of extruded Al composites reinforced by CVD and characterization, modeling of their properties”, F. Ogawa, T. Nishimura, and C. Masuda, TMS Annual Meeting, San Diego, USA(2011).

図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増田 千利 (MASUDA CHITOSHI) 早稲
田大学・理工学術院・教授
研究者番号：20350407

(2) 研究分担者

(0)

(3) 連携研究者

(0)