

## 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 24 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760558

研究課題名（和文） ナノ組織構造化による銅合金の熱・電気物性の飛躍的向上

研究課題名（英文） Dramatic improvement in thermal and electrical properties of copper alloy with nano-structure control

研究代表者

今井 久志（IMAI HISASHI）

大阪大学・接合科学研究所・特任講師

研究者番号：30452379

研究成果の概要（和文）：

銅合金の熱・電気伝導率の向上を目的として、粉末冶金法によるカーボンナノチューブ（CNT）分散銅合金基複合材料の作製を試みた。CNT 単分散溶液を利用することで、銅合金粉末に CNT を単分散付着させることが可能となった。また、銅に微量な Ti を添加した急冷凝固粉末を利用することで、粉末押出材は Ti の反応による母相と CNT の強固な結合で純銅の 2 倍の耐力を保持し、母相中の Ti 固容量の減少によって 83.5IACS%を保持する材料となった。

研究成果の概要（英文）：

Characteristics of copper and copper alloy matrix composites reinforced with carbon nanotubes (CNTs) have been investigated. Copper and copper alloy powders coated with un-bundled CNTs were prepared by using the surfactant solution containing CNTs. The extruded Cu-Ti composite alloy containing CNTs revealed small decreased of YS compared to the monolithic Cu-Ti alloy. On the other hand, the composites revealed a higher electrical conductivity than that of the monolithic alloy. For example, Cu-Ti with 0.19 mass% CNTs showed 175.8 MPa YS (Pure Cu : 83.6 MPa) and 83.5 IACS% conductivity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：粉末冶金，複合材料

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止と省エネルギーの双方の推進において、熱・電気エネルギーの変換効率の向上（エネルギー損失の抑制）は重要課題である。例えば、熱交換によるエネルギー損失が大きい電力事業の火力発電所では、銅素材パイプの熱伝導率が 30%向上した場合、その他条件が一定とすれば、熱消費率が相対値で現状より約 0.25%向上し、その分が省エネルギー効果となる。

これまで国内外での研究において、カーボ

ンナノチューブ（CNT）を用いた熱・電気伝導率の向上に関する研究が進められているが、上述のような理論物性値が実際の材料に反映できているのは Al 合金の一部などごくわずかで、銅合金に関しては向上例が無い。その主要因として、①CNT の容易な凝集体形成、②銅と CNT 間の濡れ性が乏しいことが考えられ、CNT の均一分散化方法の確立ならびに CNT と銅マトリックスの接触量の向上を講じる必要がある。一般に、溶解法による CNT 分散では比重差による CNT の浮遊現象で

均一分散が困難であるため、種々の粉末冶金的手法が用いられる。しかし、CNTの最表面における炭素間でのファンデルワールス引力により複合材料中に数十～数百マイクロンのバンドル状のCNT凝集体が容易に形成される。この凝集体はマトリックスとなる銅合金の結合を阻害し、CNTが有する高い熱・電気伝導率をマトリックスの銅合金に付与できないだけでなく、複合材料の機械的性質の悪化要因となる。また、半熔融加工法を用いても銅とCNTの濡れが乏しいため、両者の接触は不十分で伝導特性は極端に低下する。

## 2. 研究の目的

本研究では素材による高効率熱・電気エネルギー交換という新たな材料設計に基づき、ナノ組織構造化により銅および銅合金素形材の熱・電気伝導率の飛躍的向上によるエネルギー変換効率の向上を目指した。具体的には、高熱伝導率、高電気伝導度を有するCNTの孤立単分散化プロセスを利用したCNT単分散型銅合金複合化技術を確立した。高熱・電気伝導性を特徴とする銅および銅合金の熱・電気特性を更に向上させることで、上述した変換効率を飛躍的に向上する複合材料の創製を試みた。両性イオン界面活性剤による $+/-$ 電荷の静電引力を使用した水分散プロセスでのCNTの完全単分散化方法を確立し、上述したCNTの凝集体を解消する。併せて銅に他元素を微量添加し、CNTとマトリックスとの間に結合を促すことで、材料欠陥の無い高強度・高熱、電気伝導特性を有するCNT単分散銅合金基複合材料作製プロセスの構築について検討した。

## 3. 研究の方法

CNT分散水溶液に関しては、北海道大学古月文志教授に依頼し分散液成分を選定、本学にて分散液を調合した。銅表面にCNTのみを残存させるための熱分解挙動解析として、示差熱重量分析および熱分解GC-MS分析を用いて上記皮膜の熱分解に必要な温度・雰囲気(還元性、不活性ガス)の適正化を行なった。その際、CNT添加量-分散性-水溶液濃度の相関について、SEMによる銅粉末表面へのCNT被覆状態の観察とトータルカーボン量の測定から、CNT均一被覆に必要な水溶液成分の適正化を行なった。上述の被覆条件により、純銅および銅合金粉末(Cu-Ti)にCNTを単分散付着させて、複合粉末を作製した。複合粉末を焼結・押出加工することにより、押出棒材を得た。得られた押出材の力学特性および組織構造解析を行なった。力学特性としては静的引張試験により評価した。熱的特性に関してはレーザーフラッシュ法による

熱伝導率測定、電気特性に関しては、渦電流を利用した電気伝導度測定を行なった。組織構造解析としては、SEMおよびTEMによる組織観察の他、ラマン分光分析によるCNTの構造解析、EDS分析による組成分析により、それぞれの特性に及ぼすマクロなCNT添加量と銅および銅合金母相とCNTとの界面構造変化が、強度と伝導率に及ぼす影響について検討した。

## 4. 研究成果

図1にCNT被覆純銅粉末のSEM観察結果を示す。乾燥工程の終了の段階で、CNTは銅粉末上に分散付着することが確認された。乾燥工程のみを施した粉末表面(a)にはCNTの単分散が確認されるのと同時に、分散液の固形成分も残存していることがわかる。一方、水素熱処理を施した粉末(b)においては、分散液の固形成分は確認されず、CNTのみが分散付着した。既往研究において、CNTの水素熱処理前後のTEM観察を行なった結果、熱処理前後でMWCNT特有の多層壁を確認しており、ラマン分光分析結果からもCNTの構造に変化がないことを示した。よって、Cu/CNT複合材料を創製するにあたり、機械的性質ならびに熱・電気伝導性の低下要因となる固形成分は、CNT付着粉末の水素熱処理の工程で除去できるものと考えられる。

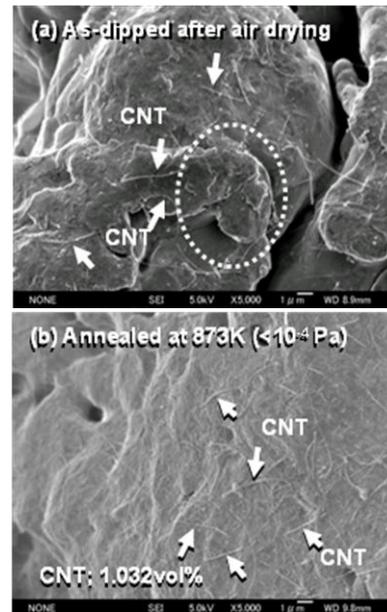


Fig.1 SEM observation of dry powder of Cu/CNT composite (a) and Annealed at 873K in  $H_2$ -Ar (b).

図2に純銅押出材の引張試験結果を示す。CNT単純混合押出材については、引張強度・伸びともに純銅粉末押出材に比べて同等あるいは低下する傾向にある。他方、本研究にて得られたCNT分散付着銅粉末を用いた押出

材においては、耐力値が約 120MPa となり純銅粉末押出材の 1.3 倍となった。CNT が均一分散することによる結晶粒微細化効果および高強度 CNT の分散強化によって、耐力値が増加したと考えられる。他方、最大応力に関しては、低下する傾向にある。炭素と Cu との濡れ性が悪いことが知られており、本研究によって得られた材料の塑性変形領域においては、結合強度が最も低い Cu-CNT 界面より亀裂が進展するものと考えられる。

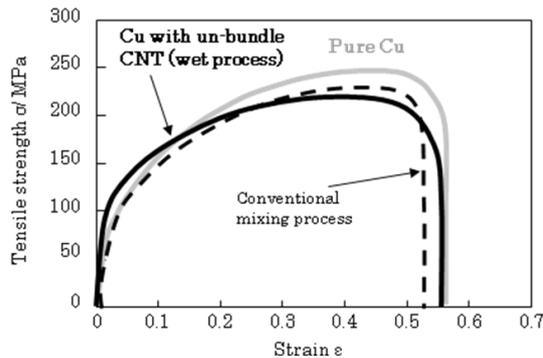


Fig. 2 Tensile test stress-strain curves of hot extruded Cu/CNT composite with un-bundled 1.032 vol% CNTs, raw materials with no CNT, and the materials by conventional mixing process.

図 3 に CNT 分散添加銅基複合粉末押出材の熱伝導率測定結果を示す。CNT の熱伝導率は 3000~6000W/mK と銅の 380~400 W/mK に比べて高い値を示すことから、本研究で得られる CNT 単分散付着粉末を用いた材料では伝導率の向上が期待されたが、実験の結果からは、添加量の増加とともに低下する傾向となった。CNT 添加材料の熱伝導性の向上には、界面における結合が必要であると考えられる。

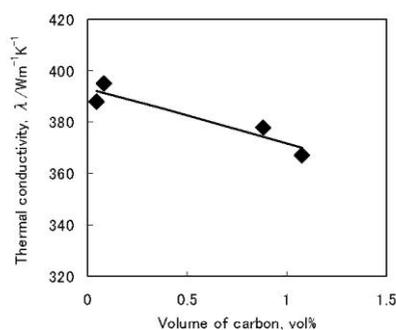


Fig. 3 Dependence of thermal conductivity of hot extruded Cu/CNTs composite on the amount of carbon.

そこで、本研究においては、上記の CNT の凝集体を解消した分散添加方法に加えて、母相と CNT との結合度を向上させるため、微量添加元素 (Ti) の拡散反応による母相と CNT との結合性の促進を試みた。

図 4 に CNT 被覆 Cu-Ti 複合粉末 (CNT 量: 0.19 mass%) の SEM 観察結果を示す。本実験で得られた粉末には、純銅と同様に CNT が粉末表面に単分散付着することを確認した。分散液の界面活性剤成分は除去できており、粉末表面には CNT のみが残存している。

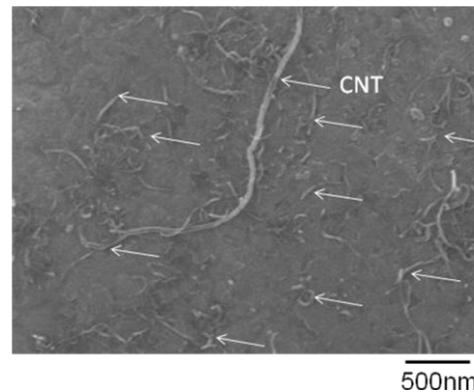


Fig. 4 SEM observation of powder surface of Cu-0.5Ti/CNT composite powder after heat treatment in Ar-H<sub>2</sub> gas.

CNT 添加量と押出材の機械的性質との関係を図 5 に示す。同図には、本研究における固化条件と同様の手順で作製した純銅粉末押出材の結果を併記した。CNT 無添加 Cu-0.5Ti 粉末押出材は、UTS: 307.8 MPa, YS: 202.3 MPa, 破断伸び 38.9%を示した。CNT 添加量の増加とともに、Cu-Ti 合金粉末押出材の強度は若干低下の傾向を示すが、純銅粉末押出材に比べて高い値を保持しており、破断伸びについても、本実験の範囲内では 30%以上の高延性を示した。一般的な高力銅合金の場合、添加元素による時効析出挙動により、高強度化とともに伸びは 20%以下と著しく減少するが、本実験材料においては、Ti 添加量が 0.54 mass%と微量であることから、延性に優れる結果となった。0.19 mass% CNT 添加押出材においては、UTS: 280.5 MPa, YS: 175.9 MPa となり、特に耐力値は、純銅粉末押出材の約 2 倍の値となった。次に、押出材における CNT 添加量と電気伝導率の関係を図 6 に示す。CNT 無添加 Cu-0.5Ti 粉末押出材の電気伝導率は、42.5 IACS%となり、比較材として作製した Cu-0.5Ti 鋳造材の電気伝導率 39.8 IACS%と同程度の電気伝導特性を示した。また、純銅粉末を用いた焼結押出材の電気伝導率は 99.8 IACS%を示した。これらの結果より、本実験手法による成形固化法においては、Cu-Ti 粉末の焼結性が良好であると同時に、旧粉末粒界に存在した酸化皮膜が固化成形体の伝導率に与える影響は極めて小さいといえる。本実験条件では、CNT 添加量の増加とともに、熱伝導率および電気伝導率は向上する傾向にあり、0.19 mass% CNT 添加材でそ

れぞれ最高値 357 W/mK, 83.5 IACS%となった。一般に、純銅および銅合金に CNT を添加した材料においては、前述の通り CNT と母相界面における整合性の低さや酸化物の存在等により、母材となる銅および銅合金よりも電気・熱伝導特性が低下する。しかしながら、本研究において、0.19 mass% CNT 添加材は母材 Cu-0.5Ti 合金の伝導率に対して約 2 倍の特性を保持した。上述の引張試験結果を加味すると、高強度と高電気伝導特性を有する材料であるといえる。一方、0.34 mass% CNT 添加材においては、電気伝導率は 0.19 mass% CNT 添加材料に比べて低下した。

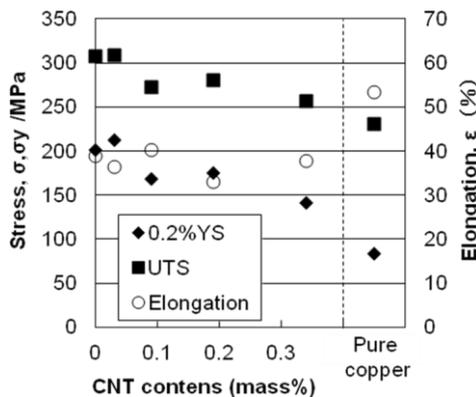


Fig. 5 Dependence of characteristics of hot extruded Cu-0.5Ti/CNT composites on CNTs contents.

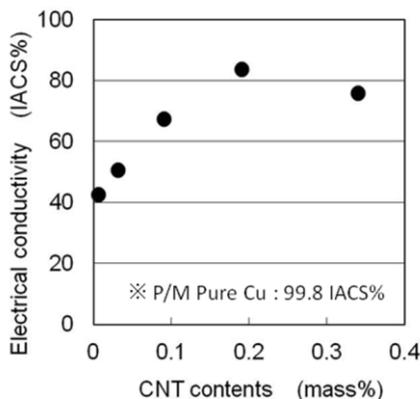
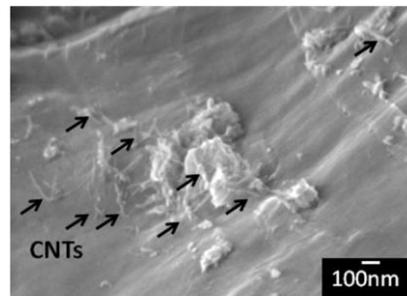


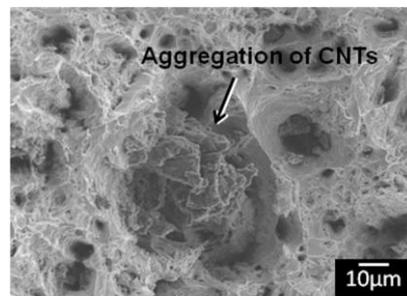
Fig. 6 Dependence of electrical conductivities on CNT contents of extruded Cu-0.5Ti/CNTs composites.

高強度特性と高伝導性の両立を可能とした材料学的要因を解明するため、各試料の組織観察および組成分析を行なった。引張試験片破断面の SEM 観察結果を図 7 に示す。0.19 mass% CNT 添加材においては、破断面に単分散した CNT が残存し、母相との間に良好な密着性が確保できていることを確認した。つまり、CNT の単分散および CNT と母相との結合性が向上したことで、添加した CNT が分散強

化として寄与し、高い引張耐力を保持したと考えられる。一方、同図 (b) の 0.34 mass% CNT 添加材においては、数十  $\mu\text{m}$  程度の CNT の凝集体が存在した。これは、粉末表面に分散付着した CNT のうち、焼結の際に旧粉末粒界の三重点に存在した CNT が残存したものであり、電気伝導率および耐力値を低下させた原因であると考えられる。



(a) Cu-0.5Ti with 0.19 mass% CNTs



(b) Cu-0.5Ti with 0.34 mass% CNTs

Fig. 7 Fractured surface of tensile test specimens Cu-0.5Ti/CNTs composites with (a) 0.19 mass% CNTs and (b) 0.34 mass% CNTs

図 8 に押出材断面における SEM-EDS 分析結果を示す。(a) の CNT 無添加 Cu-0.5Ti 合金においては、旧粉末粒界付近ならびに結晶粒界には Ti の濃化は確認されない。急冷凝固法によって作製した Cu-0.5Ti 合金粉末中の固溶 Ti は、焼結時に析出し、旧粉末粒界に拡散することが示唆されるが、常温における銅への Ti 固溶限は 0.5 mass% よりも大きいため、冷却過程において母相中に再固溶したと考える。一方、同図 (b) に示す CNT 添加材料においては、CNT (炭素) と母材との界面において、顕著な Ti の濃化層が確認できる。母相中の Ti 量も無添加材に比べて、約 1/10 に減少していることが WDS の分析結果より明らかとなった。すなわち、母相に固溶していた Ti が焼結押出過程で析出後、拡散した際に CNT が存在する旧粉末粒界近傍に濃化し、冷却過程でも再固溶することがなかったと考えられる。このことより図 7 の引張試験破断面に確認された CNT の密着には、この濃化した Ti が影響していると考えられる。

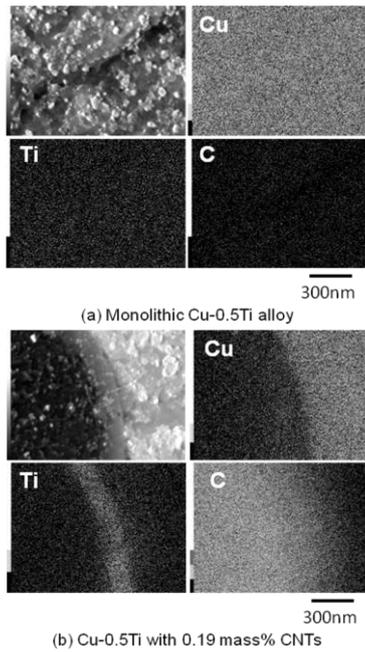


Fig.8 SEM-EDS analysis on (a) monolithic Cu-0.5Ti and (b) Cu-0.5Ti/CNTs.

0.19 mass% CNT 添加材料における TEM 観察結果ならびに TEM-EDS による点分析を行なった。図 9 に示すように CNT が存在する旧粉末粒界付近では、CNT の残存のほか、TiC ならびに  $Cu_4Ti$  の形成を確認した。ラマン分光分析結果からも、焼結体内部の CNT は、原料 CNT に比べて、結晶化度が減少していることを確認した。急凝固 Cu-0.5Ti 粉末中の固溶 Ti は、SPS 焼結段階で析出するが、1223 K の段階では Cu-Ti 系化合物は分解し、母相中を拡散する。旧粉末粒界へ拡散した Ti は CNT と反応し、Cu-Ti 系金属間化合物  $Cu_4Ti$  ( $\Delta G_{Cu_4Ti}$ : -1.13 kJ/mol at 1173 K) よりも安定な TiC ( $\Delta G_{TiC}$ : -1.71 kJ/mol at 1223 K) を形成したと考えられる。

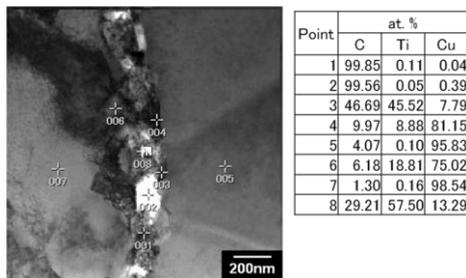


Fig.9 TEM-EDS observation and point analysis results of extruded Cu-0.5Ti alloy with 0.19 mass% CNTs.

なお、旧粉末粒界まで拡散したものの、CNT と反応しなかった余剰 Ti は冷却過程で  $Cu_4Ti$  として CNT 周辺で析出したものと考えられる。上記の結果より、焼結過程における CNT と析出 Ti との反応によって生成した TiC/ $Cu_4Ti$  生

成相を経由し、Cu-0.5Ti 合金母相と CNT の界面結合性が向上したことに加え、CNT およびこれらの反応生成相が分散強化として寄与したことで高い耐力値を発現したと考える。一方、Cu-0.5Ti 合金母相中の固溶 Ti 量が減少することで、Cu 原子間の格子ひずみ量が減少し、母相中における電子の移動が容易となり、電気伝導率が向上したと考えられる。

Ti 添加量を 0.1, 0.5, 0.3, 0.03 mass% とした Cu-Ti 合金急凝固粉末および純銅粉末に対して、本実験と同条件での焼結・押出加工を施して得られた材料に対して、引張試験と電気伝導率測定を行なった。引張耐力と電気伝導率の関係を図 10 に示す。同図には、Cu-0.5Ti に 0.19 mass% の CNT を添加した押出材の結果を併記する。CNT 無添加 Cu-Ti 押出材に関しては、耐力値と電気伝導率との間にはトレードオフの関係が成立し、電気伝導率の上昇とともに、耐力値は線形に低下する。一方、本研究で得られた CNT 添加材においては、CNT と母相の良好な結合性による分散強化と、母相中の Ti 固溶量減少による電気伝導率の増加により、上記のトレードオフ関係を逸脱し、高強度と高電気伝導性を保持しているといえる。

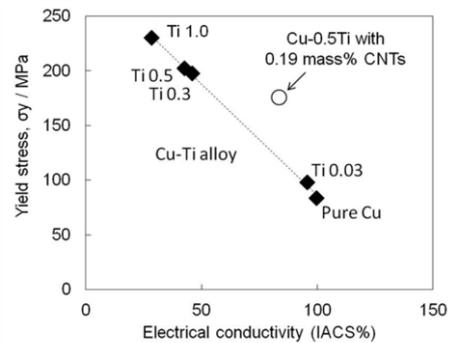


Fig.10 Dependence of yield stress of hot extruded pure Cu and Cu-Ti alloys on electrical conductivities.

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

今井久志, 近藤勝義, Ti 微量添加銅合金粉末を用いた炭素系ナノ粒子分散複合材料の組織と諸特性, 粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会, 2011.10.27, 大阪大学

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

今井 久志 (IMAI HISASHI)

大阪大学・接合科学研究所・特任講師

研究者番号: 30452379