

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656445

研究課題名（和文）グラフェン表面への意図的ナノ炭化物の析出とCNT/マトリックス界面の荷重伝達制御

研究課題名（英文）Effective load transfer at CNT/matrix interface by intentional formation of nanocarbides on the surface of carbon nanotubes.

研究代表者

川崎 亮 (KAWASAKI AKIRA)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50177664

研究成果の概要（和文）：CNTの表面に積極的に欠陥を導入することにより、CNTの分散性を改善し、緻密でかつ、密着したCNT/マトリックス界面を形成すると同時に、炭化物の形成元素を含有した合金粉末をマトリックスに用い、CNT側面の局所的なナノ形状欠陥に炭化物を析出させることを試みた。その結果、カーボンナノチューブ（CNT）の表面処理により、グラフェン表面にある程度制御されたナノサイズの表面欠陥を導入することが可能となり、そこへ意図的にCr炭化物を局所的に析出させることに成功した。Cr炭化物は、CNTの欠陥部に形成されていることがTEMにより、観察された。電線解析から形成された炭化物はCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>結晶は（100）面がCNT表面に接しており、エピタキシャル的に成長している。CNTの径方向に成長し、かつ、CNT表面に沿って成長していることが分かった。CuCr/CNT複合材料ではCuよりも引張り強さが増加しており、Cr炭化物の形成により、CNTとCrマトリックス界面の荷重伝達効率が改善されたためと考えられる。

研究成果の概要（英文）：This report summarizes the fabrication of chromium (Cr) carbide nanostructures on multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in a MWCNT-copper (Cu) composite by adding small amounts of Cr. A single nanocrystal of carbide was epitaxially grown on the sidewall of chemically treated MWCNTs through the diffusion of solute Cr atoms to defects in the MWCNTs. Carbide has an island-shaped morphology with a maximum size of several hundred nanometers. The phase of the generated Cr carbide nanostructures was mostly Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, as determined by electron beam diffraction using the nanobeam diffraction mode of a transmission electron microscope. In particular, the Cr carbide nanostructures formed at radially unzipped sites were connected to the outermost wall and some inner walls of the MWCNTs. This is expected to increase the load-bearing capacity of the MWCNTs because the inner walls contribute to the load transfer, which is very effective for improving the mechanical and thermomechanical properties of the composites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

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

### 1. 研究開始当初の背景

CNT は、非常に優れた物理的機械的特性を有し、また、低密度で化学的に安定であり、CNT を金属材料と複合化できれば軽量高強度材料、電子デバイス複合材料、放熱材料、エネルギー貯蔵複合材料など様々な応用が期待できる。

しかし、CNT は非常に微細である為、分子間力により凝集しやすく、アスペクト比が異常に大きい為、金属マトリックス中に均一に分散させる事が難しく、これまでの研究では理論的に予想される特性は必ずしも得られていない。しかも、界面熱抵抗の制御やCNT/マトリックス界面の結合を高める必要性が指摘されており、CNT の機能特性を本質的に引出せるかどうかの基礎的研究は、ほとんど行われていない。

現在、世界各国でCNT を用いた複合材料の研究は活発に行われているが、その大半はマトリックスとしてポリマーまたはセラミックスを採用しており、金属をマトリックスとした金属基CNT複合材料の研究は少数である。また金属基CNT複合材料の機械的強度の上昇についての研究が多く、熱的特性、熱機械的特性に関する報告例は少ない。さらに機械的強度の改善は依然として不十分である。

最近申請者のグループでは、CNT の表面処理とコロイダルプロセスによるCNTの均一分散、放電プラズマ焼結により、清浄な密着界面を形成したCu/CNT複合材料を作製し、その界面熱抵抗が極めて小さくなった為、CNTのvol%の増加に伴って熱伝導率が確かに向上した事を世界に先駆けて初めて明らかにした。

一方、一般的に銅/CNTは濡れ性が悪く、界面強度が弱く、機械的性質についてはCNTの優れた特性を引出す事が依然として難しい。CNT表面への各種元素のコーティングが試みられているが、その成功例は報告されていない。

そこで、何らかの方法でCNTの表面欠陥部にナノ炭化物相を積極的に生成させる事により、局所的に化学的結合を持った強い界面を形成できれば、荷重伝達効果の向上に繋がり、熱伝導率と共に低熱膨張特性など優れた熱的機械的性質を同時に引出せる事が期待される。

### 2. 研究の目的

今まで微量の金属添加によるCuとCNTの界面制御に関する研究は報告されていない。

本研究では、CNTの表面に積極的に欠陥を導入することにより、CNTの分散性を改善し、緻密かつ、密着したCNT/マトリックス界面を形成すると同時に、炭化物の形成元素を含有した合金粉末をマトリックスに使い、CNT側面の局所的なナノ形状欠陥に炭化物を析出させることを試みる。グラフェン面とCu

の清浄な密着界面は低熱抵抗界面となり得、局所的なナノ炭化物の形成はCNTとマトリックス間の結合性を高めるため、荷重伝達が有効に働き、CNTの優れた機械的性質を引出せることが期待される。

以上のことから、カーボンナノチューブ (Carbon nanotube 以下CNTと記す) の表面処理により、グラフェン表面に、ある程度制御されたナノサイズの表面欠陥を導入し、そこへ意図的にCr炭化物の局所的析出を試み、CNT/CuCr合金マトリックスの界面における原子的結合を形成し得るか、それによって有効な荷重伝達効果を引き起こせるかについて熱機械的な試験結果を基に考察することを目的とする。

### 3. 研究の方法

原料粉末としてCrを微量添加したCuCr合金粉末をガスアトマイズ法で作製する。カーボンナノチューブは、MWNT(直径20~70nm、長さ数10μm)を用いる。Fig2に示すように、まず、CNTの表面処理を行う。(Fig3)次に、コロイダルプロセスと放電プラズマ焼結法を組合せた粉末冶金プロセスによりCuCr/CNT複合材料を作製し、最適条件にてCuCr/CNT複合材料を作製する方法について検討する。作製した複合材料について、SEM、TEMを用いた分散性評価、TEM-EDX、XPS等を用いて、Cr炭化物についての分析を行う。さらに、熱伝導率、熱膨張係数、ヤング率の評価を行い、Cr炭化物の形成とCNT複合材料の熱機械的特性との関係を明らかにし、界面における荷重伝達効果について、詳細に考察を加える。

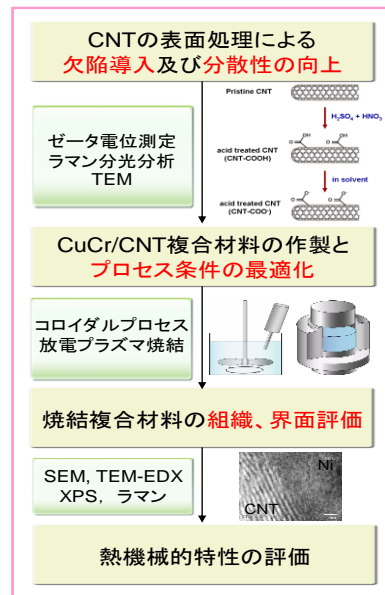


Fig.2 研究方法

#### 4. 研究成果

- (1) CNT は SP<sup>2</sup> 結合により構成される物質である為、金属マトリクスとの間に化学的な結合が生じにくい。そこで、基本的な方法として硝酸と硫酸の混酸を用いて CNT に表面処理を施し、まず、官能基の導入による CNT の分散性を改善した。さらに、酸による CNT 表面のグラフェン層への複数のナノ欠陥の導入を試みた。一方、CNT に欠陥が導入されると、CNT 自身の特性が劣化してしまう可能性がある為、ラマン分光分析及び、TEM 観察により、表面処理によって CNT に与えられるダメージを把握し、表面処理条件、すなわち表面欠陥の程度と導入量の最適化を行った。Fig3 は、最適化した混酸処理条件で表面処理した CNT の TEM 写真を示す。また、CNT 表面に導入されたナノ欠陥の一例を示す。これらの欠陥は官能基で修飾され、CNT の分散性を向上させるだけでなく、炭化物の形成サイトになり得ると考えられる。

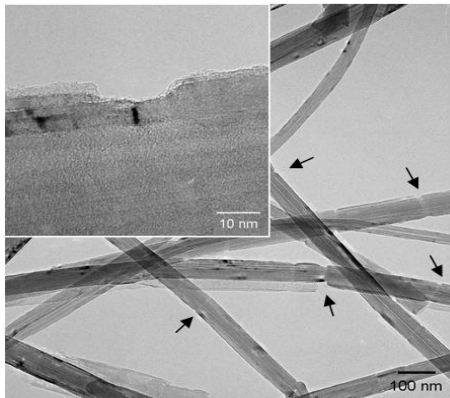


Fig.3 表面処理した CNT の TEM 写真

実験方法をまとめて、Fig. 4 に示す。

#### Experimental procedure

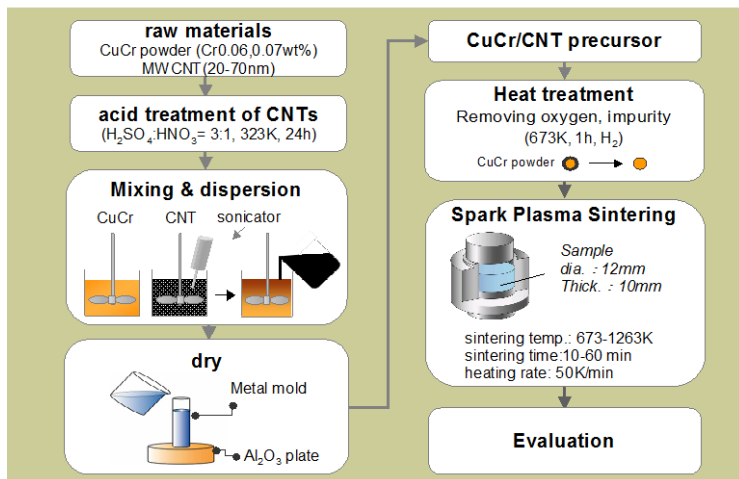


Fig.4 実験方法

- (2) ガスアトマイズ法により、Cr を過飽和に固溶させた CuCr 合金粉末を作製した。Cr の Cu への固溶限は非常に小さく、1075°C で 0.8at% である。室温では 0.01at% 程度となる。本研究では、0.08at%Cr となるように成分調整し、ガスアトマイズ法を行った。

#### Cu-0.07wt.% (0.08at.%) Cr gas atomized powder

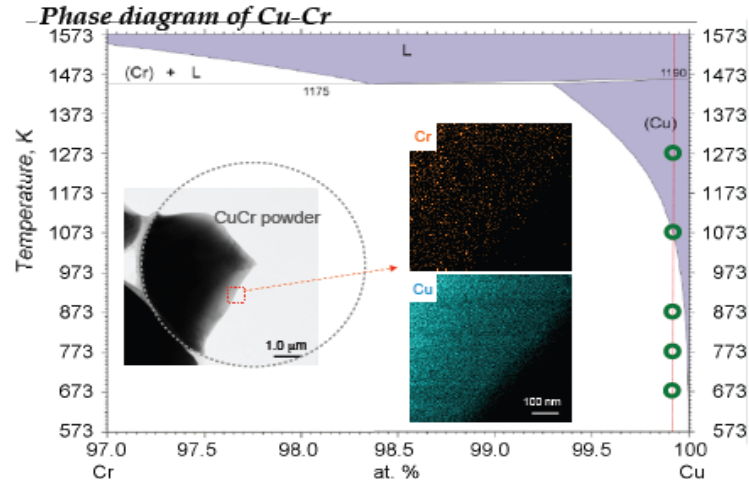


Fig.5 CuCr 合金粉末の TEM および組織分析結果

TEM 観察の結果、Cr の析出は観察されず、TEM-ED5 から均一に Cr が固溶していることを確認した。従って、Cr が過飽和に固溶した CuCr 合金粉末を作製することが出来た。(Fig5)

- (3) 熱処理による Cr 炭化物の形成

673~1263K で CuCr 合金粉末焼結体および、CuCr/5vol%CNT 焼結体の熱処理を行った。Fig6 にて示すように、Cr の析出は 773K から生じ、Cr 炭化物は、1073K が生じることが分かった。Cu の析出はおこるが、依然として Cr は固溶していることを示している。Cr 炭化物は Fig6 に示すように、CNT に隣接して形成されていることが分かる。C は Cu 中に固溶しないことから過飽和に固溶した Cr が CNT のほうへ拡散し、炭化物が形成されたと考えられる。

#### Cr, Cr-carbide formation in the CuCr-CNT composites

Relationship between Cr-Carbide, Cr precipitation and sintering temp.

(CuCr powder - 673K, H<sub>2</sub> reduction)

Sintering Temp. (K)	673	773	873	1073	1263
Cr precipitation	×	○	○	○	○
Cr-carbide	×	×	△	○	○

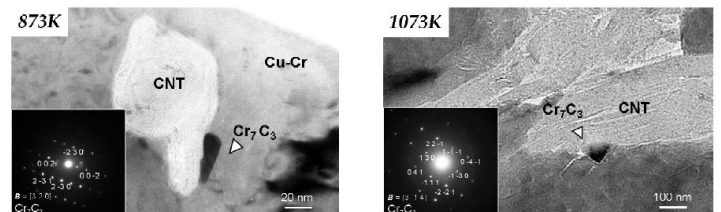
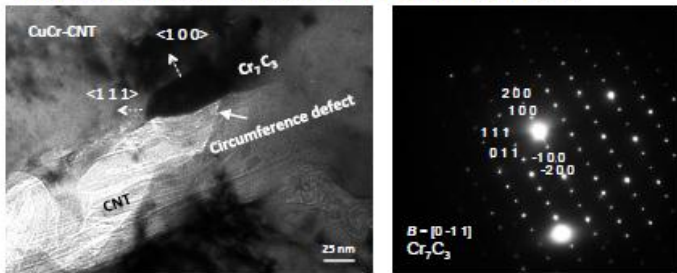


Fig.6 Cr および Cr 炭化物の形成

Cr 炭化物は Fig7 に示すように、CNT の欠陥部に形成されていることが観察された。CNT の欠陥部は活性であり、炭化物を形成しやすいと考えられる。電子線解析から形成された炭化物は Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> であることがわかった。また、Fig7 から、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 結晶は(100)面が CNT 表面に接しており、エピタキシャル的に成長している。CNT の径方向に成長し、かつ、CNT 表面に沿って大きくなっていることが分かった。その形成過程を模式的に Fig8 に示す。また、かなり短時間で形成されることが明らかにされた。

### TEM image of Cr-carbide(Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) on the CNT

CuCr/CNT composite fabricated by SPS at 1263K for 10min

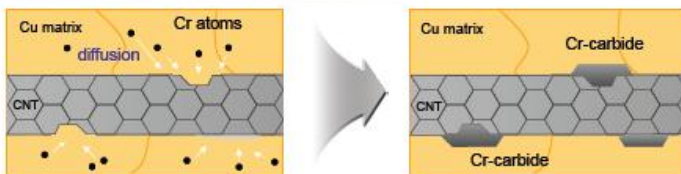


It is thought that Cr atoms diffuse near the defect of CNTs and act with graphene sheet of the CNT.

It is assumed that Cr-carbide grows epitaxially on the sidewall defect of CNTs in the CuCr/CNT composite.

Fig.7 CNT 表面に形成された Cr 炭化物

### Schematic of Cr-carbide formation in CuCr/CNT



It is thought that Cr atoms diffuse near the defect of CNTs and act with defect site of graphene sheet of CNT.

### Schematic of Cr-carbide growth on the defect site of CNT surface

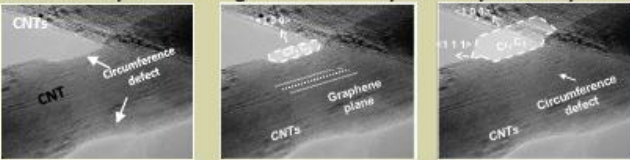


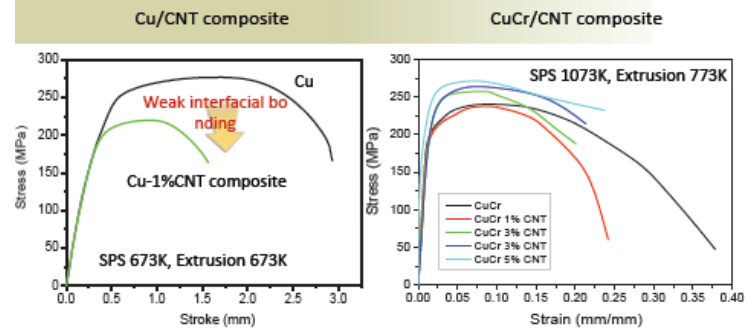
Fig.8 Cr 炭化物の形成過程モデル図

(4) Fig9 に引張試験結果を示す。

Fig9(a) から、Cu/CNT 複合材料では Cu よりも引張強さは低下したが、Fig9 (b) のように、CuCr/CNT 複合材料では Cu よりも引張り強さ

が増加しており、Cr 炭化物の形成により、CNT と Cr マトリックス界面の荷重伝達効率が改善されたためと考えられる。TEM および破面観察結果からも、裏付けられた。

### Stress-strain curves of extruded CNT composites



1. The tensile strength of Cu/1%CNT composite was decreased than that of pure Cu by the weak interfacial bonding.
2. The tensile strength was increased than that of pure CuCr by the addition of CNTs.

Fig.9 引張試験結果

### 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 1 件)

- ① Cho, S., Kikuchi, K., Miyazaki, T., Kawasaki, A., Arami, Y., Silvain, J.F. "Epitaxial growth of chromium carbide nanostructures on multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in MWCNT-copper composites" Acta Materialia, 61(2)708-716(2013) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.022>

[学会発表] (計 4 件)

- ① Akira kawasaki 「CNT Reinforced Aluminum Matrix Composite by hybrid PM Process」, APMA2011, 2011. 11. 1(oral), 韓国・済州
- ② 方素羅, 佐々木 駿, 川崎 亮 「MWCNT - Al 複合材料における MWCNT/Al 界面の炭化物形成および形態」、粉体粉末冶金協会春季大会、2012 年 5 月 22 日発表、京都工芸繊維大学
- ③ 菊池 圭子, 小森 健祐, 曹 承賛, 川崎 亮 「ナノ粒子被覆カーボンナノチューブの放電プラズマ焼結による高分散銀/カーボンナノチューブ複合材料の作製」、粉体

粉末冶金協会春季大会、2012年5月22日発表、京都工芸繊維大学

- ④ 小島 知也, 川崎 亮「混酸処理したMWCNTの形態観察およびラマン分光分析」、粉体粉末冶金協会秋季大会、2012年11月22日発表、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

川崎 亮 (KAWASAKI AKIRA)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50177664

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：