

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820369

研究課題名(和文) 省エネを実現する高強度と熱・電気伝導特性を両立した炭素系ナノ粒子分散複合材の開発

研究課題名(英文) Development of the energy saving composite dispersed with carbon nano-particles with both high strength and thermal and electrical conductivity

研究代表者

今井 久志 (Imai, Hisashi)

大阪大学・接合科学研究所・講師

研究者番号：30452379

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高強度・高熱電気伝導特性を保持する炭素系ナノ粒子分散金属基複合材料について検討した。銅合金においては、合金中の添加元素が炭素系ナノ粒子と反応することで、炭化物を介した分散強化と、母相中の添加元素固溶量の減少により、高強度と高電気伝導性を発現した。純Al基カーボンナノチューブ(CNT)分散複合材料では、CNT単分散を実現したAl複合粉末を用い、CNTと母相間に生成するアルミニウム炭化物によって、母相とCNTの強固な結合を保持しCNTの分散強化を発現することが確認された。

研究成果の概要(英文)：Mechanical and thermal-electrical properties of metal based composite materials dispersed with carbon nanoparticles were investigated. The dispersion strengthening of carbon nanoparticles through the carbide was expressed by the reaction of the additive element and carbon nanoparticles in the copper alloy. At the same time, the electrical pass of the copper alloy matrix was increased because of the decreasing amount of the elemental solid solution in the matrix. Pure Al powder monodispersed with CNTs was used in the case of Al based composite. Carbides generated in CNT and the matrix was realized a strong bonding between Al matrix and CNTs. This binding caused the CNTs dispersion strengthening.

研究分野：粉末冶金

キーワード：粉末冶金 炭素系ナノ粒子 複合材料

1. 研究開始当初の背景

昨今のエネルギー問題に対して、熱・電気エネルギーの利用効率の向上（エネルギー損失の抑制）は重要課題である。特に生産台数が H21 年から H22 年で 2 倍以上になったハイブリットカーや電気自動車に代表される輸送機器においては、電気・電子部品点数が増加し、その素材に利用される Cu 合金あるいは Al 合金の全重量に占める割合が急増している。ヒートシンクや送電線などに多く利用される Cu, Al 合金において、熱・電気伝導性を向上あるいは維持しつつ、高強度化が実現できれば、装置の軽量化率あるいはエネルギー利用効率が飛躍的に向上し省エネ効果が得られる。一般的に強度と熱・電気伝導率はトレードオフの関係にあり、合金元素添加のみで両立させることは困難である。そこで、本研究においてはカーボンナノチューブ（CNT）に代表される軽量かつ高強度、熱・電気伝導性を保持する炭素系ナノ粒子の孤立単分散化プロセスを利用して、炭素系ナノ粒子単分散型合金のナノ構造・複合化技術を確立する。

国内外において炭素系ナノ粒子分散を用いた熱・電気伝導率の向上に関する研究が進められているが、上述のような高強度と熱・電気伝導特性を両立した材料を作製した例は極めて少ない。当該研究者も CNT 分散純銅基複合材料による銅素材の熱・電気伝導特性の向上に関する研究（2010-2011 年 若手研究 B 課題番号:22760558）を進めてきたが、CNT 添加による力学特性あるいは熱・電気特性の飛躍的向上は確認されなかった。この主要因として、炭素系ナノ粒子の容易な凝集体形成、母相と炭素間の冶金的結合が微弱であることが考えられ、炭素系ナノ粒子の完全なる均一分散化方法の確立ならびに炭素系材料と母相の結合性向上を講じる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では炭素系ナノ粒子が分散・結合した複合粉末を作製し、その粉末の固化成形によって、高強度と熱・電気伝導を両立した高次機能複合材料の開発を目的とした。特に、合金元素の拡散・反応によるナノスケール炭化物を介した母相と炭素系ナノ粒子の冶金学的結合を利用し、炭素系ナノ粒子が母相の結合を阻害せず、真の機能・特性を金属材料に転写するという従来にないプロセスを構築することを目的とした。純 Cu あるいは純 Al の場合には、表面に付着した炭素系ナノ粒子と母相との間には冶金的結合は存在にないため、粉末固化成形体では、炭素系ナノ粒子の分散による特性向上効果は期待し難い。本研究では純 Cu には微量に元素を添加、純 Al は Al_4C_3 の生成を促し、元素の反応による炭素系ナノ粒子と母相の冶金学的結合で、空隙、欠陥を無くし、炭素系ナノ粒子および反応相による分散強化を材料中に付与した。他

方、添加元素量は微量であることから、母相中に固溶する添加元素は反応により減少し、母相の高純度化による熱・電気伝導率の維持向上が期待できる。固化成形体において、添加元素と炭素系ナノ粒子との反応や母相中の添加元素の挙動が固化成形体の特性（強度、熱・電気伝導特性）に及ぼす影響を調査し、高強度と高熱・電気伝導特性を両立する高次機能材料の創製に向けた新たなプロセスを検証した。

3. 研究の方法

急冷凝固法を利用した微量添加元素 Cu 合金および純 Al 粉末を利用して、炭素系ナノ粒子を均一分散とともに真に結合させた複合粉末を作製した。この複合粉末を利用した固化成形体の力学および熱・電気伝導特性を調査し、炭素系ナノ粒子の分散形態や添加元素の反応・結合性が特性に与える影響について検討した。上述の調査結果より高強度と熱・電気伝導特性を両立するための複合粉末作製の適正条件の選定（添加元素選定、不純物の影響、炭素系ナノ粒子添加量等）ならびに粉末固化成形条件（焼結条件、熱処理の影響）の適正化を試みた。

4. 研究成果

<Cu 合金元素の反応挙動と複合材の特性>

水アトマイズ法で作製した平均粒径 150 μm の Cu-0.36 mass%Ti 合金粉末（Cu-0.4Ti：日本アトマイズ加工試作）と Cu-0.54 mass% Si 合金粉末（Cu-0.5Si：日本アトマイズ加工試作）および、直径 30-50 nm、長さ 5-20 μm の VGCF（昭和電工）を利用した。銅合金粉末にオイル（クリセフオイル：JX 日鉱日石エネルギー）を 0.02 mass% 添加し、卓上ボールミルで 2 h 混合することで、オイルを粉末表面に塗布した。オイルを塗布した銅合金粉末に VGCF を添加し、ロッキングミルにて 1 h 混合した粉末を供試粉末とした。供試粉末は SPS を用いて、950 で保持時間 30 min、加圧力 30 MPa、真空度 6 Pa で焼結した。焼結体は、赤外線急速加熱炉で Ar 雰囲気下にて 800 まで 120 /min で昇温し 3 min 保持した後、200 t プレス機で押出加工を施し 12 mm の棒材を作製した。押出比は 12.3、押出速度はラム速度で 3 mm/s とした。押出材の電気伝導率測定には、渦電流による導電率測定を行った。その他、走査型電子顕微鏡（SEM）による組織観察およびエネルギー分散型 X 線分析（EDS）による元素分析により、VGCF 単分散銅合金基複合材料の組織と電気伝導特性との関係を調査した。

オイル塗布法により、合金粉末の種類によらず VGCF は粉末表面に分散して付着することを確認した。供試粉末から作製した粉末固化成形材においては、VGCF 添加量と炭素分析量は測定誤差範囲内であり、添加量制御が容易であるとともに、オイルの影響はないと考えられる。その理由として、オイル添加量が

極微量であることと、熱重量分析の結果からオイルが 450 で完全に分解することから、焼結過程で除去できたことが挙げられる。

複合材料の機械的性質を Table 1 に示す。Cu-0.4Ti/VGCF 複合材料においては、VGCF 無添加材に比べて添加材は最大応力(UTS), 0.2% 耐力(YS)は減少した。しかし、VGCF 添加量増加に対して減少量は少ない傾向にあった。他方、Cu-0.5Si/VGCF 複合材料は VGCF 添加による機械的性質の変化は小さく、VGCF 無添加材料と同等の機械的性質を示した。Fig.1 に複合材料の電気伝導特性調査結果を示す。Cu-0.4Ti/VGCF 複合材料に関しては、VGCF 添加量 0.1mass%の時点で高い電気伝導特性を示すが、Cu-0.5Si/VGCF 複合材料では VGCF を添加による電気伝導率の向上は確認されなかった。

Table 1 Mechanical properties of composite materials.

Composite materials	YS /MPa	UTS /MPa	Elongation (%)
Cu-0.4Ti	255	315	23.7
Cu-0.4Ti/0.05VGCF	178	266	33.2
Cu-0.4Ti/0.1VGCF	183	268	28.9
Cu-0.4Ti/0.2VGCF	171	260	30.2
Cu-0.5Si	94	270	41.6
Cu-0.5Si/0.1VGCF	100	265	43.2

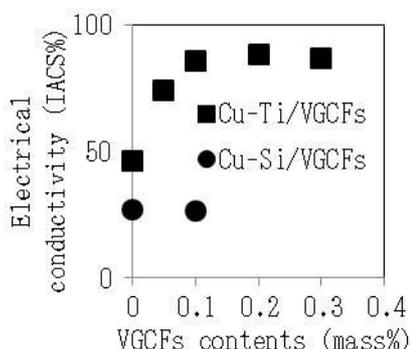


Fig.1 Dependence of electrical conductivity of extruded Cu-Ti and Cu-Si composite materials on VGCFs content.

VGCF 添加銅合金押出材の断面の SEM-EDS 分析結果を Fig.2 に示す。Cu-0.4Ti/VGCF 複合材料では VGCF が存在する旧粉末粒界付近で Ti が濃化しており、母相と VGCF の界面で Ti を介した反応が進んでいることがわかる。急冷凝固粉末中に固溶していた Ti が、SPS の熱処理段階で VGCF と反応し、Cu-Ti 系金属間化合物 (G 約 -20 kJ/g at 950) よりも安定な TiC (G TiC : -165.4 kJ/g at 950) を形成したのと同時に、母相中の Ti 固溶量が減少したことが電気伝導率の向上ならびに UTS,YS の減少の要因の一つと考えられる。他方、Cu-0.5Si/VGCF 複合材料では VGCF 付近で Si の濃化は確認されなかった。Cu 中に固溶した Si は焼結中でも安定であり、結果として機械的性質および電気伝導特性に影響を及ぼさなかったと考えられる。

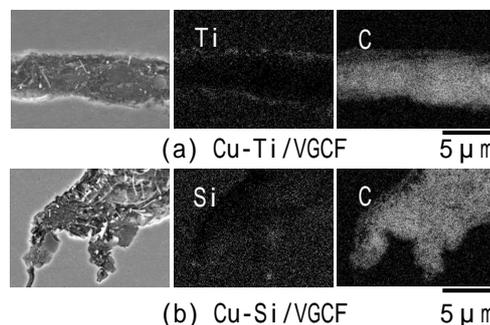


Fig.2 SEM-EDS analysis on extruded material of Cu-Ti(a) and Cu-Si(b).

このように、銅合金中で固溶量が小さく炭素系材料との反応性が高い元素 (例えば Cr 等) を利用することで、焼結過程における炭素系ナノ粒子と合金元素との反応で生成した炭化物を経由し、炭素系ナノ粒子と炭化物相が分散強化として寄与高い耐力値を発現する。同時に、銅合金母相中の固溶元素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。

<炭素系ナノファイバー分散純 Al 基複合粉末成形体の特性>

供試材料として、母相には純 Al 粉末 (平均粒径 150 μm 高純度化学研究所)、CNT には Multi-wall CNT (MWCNT VGCF 昭和電工) を用いた。MWCNT の SEM 観察結果を Fig.3 に示す。同図(a)のように 20~50 μm の凝集体を形成している。Al 粉末および MWCNT を秤量した後プラスチックボトルに、アルミナメディアボールを、粉末とボール重量比 10:1 の割合で投入し、ロッキングミル (RM-5 セイワ技研) 600 rpm, 14.4 ks の条件で混合し、複合粉末とした。複合粉末の SEM 観察結果を Fig.3(b)に示す。MWCNT 凝集は解消されており、粉末表面に分散付着していることが確認された。なお、一部粉末の凹凸形状により数 μm 程度の凝集が確認された。複合粉末は放電焼結機 (SPS SPS シンテックス) で、加圧力 30 MPa, 焼結時間 1.8 ks, 焼結温度 823 K の条件下で焼結を行った。複合粉末焼結体は、2000 kN プレス試験機 (SHP- 200-450 柴山機械) に組み込んだ押出金型によって押出加工を施した。まず、焼結体を赤外線急速加熱炉 (SSA-P610CP アルバック理工) にて昇温速度 2 K/s, Ar ガスフロー中で 773 K まで加熱し 180 s 保持した後、直ちに押出加工を行った。押出比 12, 押出速度 0.5 mm/s で、12mm の押出材を得た。押出材の機械的特性調査には、ひずみ速度 5.0×10^{-4} /s にて引張試験を行った。母相と CNT 界面の構造解析には透過型電子顕微鏡 (TEM JEM-2010, JEOL) を用いた。CNT の強化挙動の確認のため、SEM 内引張試験機により、材料破断中の CNT 破壊挙動について観察を行った。

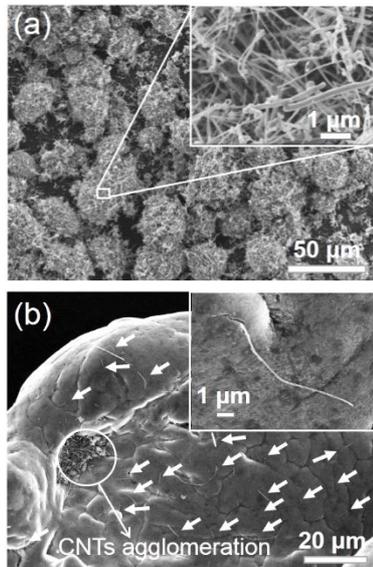


Fig.3 SEM observation on MWCNT and Al/MWCNT composite powder

MWCNT および押出材中の CNT と母相の界面における TEM 結果を Fig.4 に示す。供試材料である MWCNT 中には約 30 層分の欠陥個所が存在することが確認できた。一般的に完全なる MWCNT を作製することは困難であるとされており、図に示すような欠陥個所は多く存在する。押出材中の MWCNT と母相間の結合状態を確認すると、同図(b)のような界面が正常な個所ならびに、同図(c)に示すようなアルミニウム炭化物を形成する箇所が存在した。この炭化物形成は、上述の欠陥個所との反応によるものと考えられる。また、上述の炭化物が形成されることで、CNT と Al 母相との間には強固な結合が存在するようになり、複合材全体の強度を担保するものと考えられる。

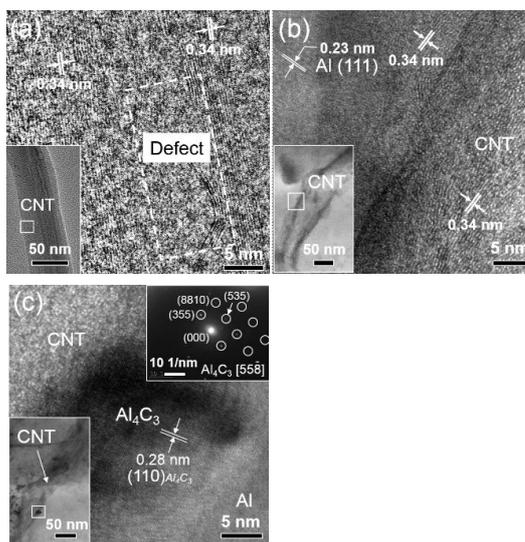


Fig.4 TEM observation on interface between MWCNT and Al matrix in extruded composite material.

Fig.5 に引張試験の結果を示す。0.6 mass% の MWCNT を添加した複合材料は、最大応力 (UTS) 121 MPa , 0.2%耐力 (0.2%YS) 113 MPa を示し、純 Al 粉末のみを利用した粉末押出材に比べて、それぞれ、10%、20%増加した。複合粉末押出材の伸びは、純 Al 粉末押出材より低下するが、20%以上を保持し 2 次加工性にも優れる材料であることが確認された。なお、MWCNT 添加量が 0.2 mass%以下では純 Al 粉末と同等の機械的性質を保持する。すなわち、本実験条件において、0.2 mass%以下の MWCNT 添加では効果が低いと考えられる。一方、1.0 mass%添加材では内部に MWCNT の凝集体が残存し、強度伸びともに、低下することが確認された。電気伝導率は、純 Al 粉末押出材で 58 IACS%、0.6 mass% MWCNT 添加複合粉末押出材で 50 IACS%を示した。MWCNT 添加および複合粉末作製中での不純物混入は少ないものと考えられる。

結晶粒径を測定した結果、複合材料は 2.9 μm 純 Al 粉末押出材は 3.8 μm となり MWCNT を複合することにより結晶粒微細化の効果があつたと伺える。他方、酸素分析の結果では、純 Al 粉末押出材、0.6 mass% MWCNT 複合粉末押出材は、それぞれ 0.22 ± 0.03 mass%、0.23 ± 0.04 mass%であり酸化物の分散による強度向上効果は極めて小さいと同時に、電気伝導率の結果にも示される通り、複合粉末作製時に混入する不純物量も少ないものと考えられる。

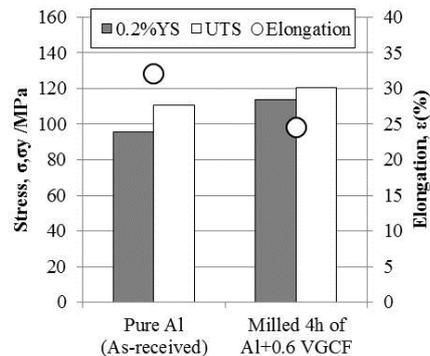


Fig.5 Mechanical properties of extruded Al/MWCNT composite.

次に、MWCNT の分散による強化について検討した。Fig.6 に SEM 内引張試験により観察された複合材料の引張破断付近の MWCNT 観察結果を示す。破断内部に存在する MWCNT は最外層が母相から抜け落ちるのではなく、MWCNT より破断し、内層部が残存している様子が確認された。Fig.4 に示した通り、最外層の欠陥部分では Al 母相との反応により炭化物を形成している。本研究にて検討した複合材料作成条件では、焼結および押出加工中に MWCNT と Al 母相は炭化物形成によって強固な結合を有し、MWCNT の強化作用が複合材全体に反映されたものと考えられる。

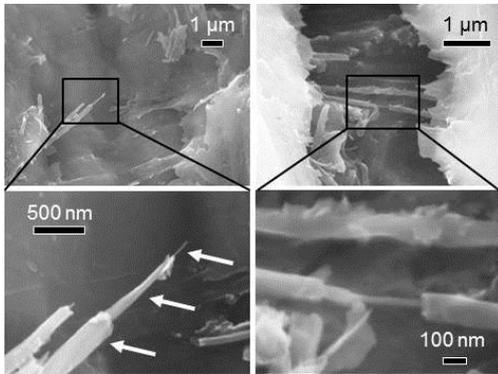


Fig.6 In situ SEM observations of CNTs during tensile test.

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)

B. Chen, H. Imai, S. Li, L. Jia, J. Umeda, K. Kondoh: Crack Formation in Powder Metallurgy Carbon Nanotube (CNT)/Al Composites During Post Heat-Treatment, JOM, DOI: 10.1007/s11837-014-1246-y, (2014).

B. Chen, S. Li, H. Imai, J. Umeda, M. Takahashi, K. Kondoh: Inter-Wall Bridging Induced Peeling of Multi-Walled Carbon Nanotubes during Tensile Failure in Aluminum Matrix Composites, Micron, 69, (2015),1-5, DOI:10.1016/j.micron.2014.10.005.

B. Chen, L. Jia, S. Li, H. Imai, M. Takahashi, K. Kondoh: In Situ Synthesized Al₄C₃ Nanorods with Excellent Strengthening Effect in Aluminum Matrix Composites, Advanced Engineering Materials, 16, 8, (2014), 972-975, DOI: 10.1002/adem.201400232.

H. Imai, S. Li, K. Kondoh, Y. Kosaka, T. Okada, K. Yamamoto, M. Takahashi, J. Umeda: Microstructure and Mechanical Properties of Cu-40%Zn-0.5%Cr Alloy by Powder Metallurgy, Materials Transactions, 55, 3, (2014), 528-533, DOI:10.2320/matertrans.Y-M2013847.

H. Imai, K. Kondoh, S. Li, J. Umeda, B. Fugetsu, M. Takahashi: Microstructural and Electrical Properties of Copper-titanium Alloy Dispersed with Carbon Nanotubes via Powder Metallurgy Process, Materials Transactions, 55, 3, (2014), 522-527, DOI:10.2320/matertrans.Y-M2013846.

H. Imai, H. Atsumi, S. Li, K. Kondoh: Characteristics of Lead-free Machinable Brass of Powder Metallurgy Cu-40 mass% Zn /1.0 mass% Mg with Graphite Particles, Applied Mechanics

and Materials, 481, (2014),79-85,DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.481.79.

[学会発表](計6件)筆頭著者が発表者

Hisashi Imai, Kuan-Yu Chen, Katsuyoshi Kondoh, Hung-Yin Tsai, Junko Umeda: Effect of Chromium Behavior on Mechanical and Electrical Properties of P/M Copper-Chromium Alloy Dispersed with VGCF, ICMSEM 2015, 2015.7.4-5, Singapore.

B. Chen, L. Jia, H. Imai, K. Kondoh: Crack Formation in Powder Metallurgy CNT/Al Composites during Post Heat Treatment, TMS 2015, 2015.3.15-19, USA.

F. Staub, K. Kondoh, J. Umeda, H. Imai: Comparing Strengthening Mechanisms of Vapor Grown Carbon Fiber vs. Titanium Carbide Reinforced PM Titanium, TMS 2015, 2015.3.15-19, USA.

H. Imai, K. Kondoh: Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties and Electrical Conductivity of P/M Copper Alloys Dispersed with Vapor-grown Carbon Fiber, Materials Science & Technology (MS&T) 2014, 2014.10.12-16, USA.

H. Imai, K. Kondoh: Dependence of carbon structure on machinability of P/M high strength brass composite with graphite particle, ICM&P2014, 2014.06.9-13, USA.

今井久志, 近藤勝義: 添加元素が及ぼす VGCF 分散銅基複合粉末材料の力学および電気特性, 粉体粉末冶金協会 平成 26 年度春季大会(第 113 回講演大会), 2014.6.3-5, 東京.

[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]該当なし

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・講師

研究者番号: 30452379