

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289267

研究課題名(和文)CNTを一次元配向分散した革新的軽量高強度A1電線の作製とグリーンイノベーション

研究課題名(英文)Advanced uniaxially CNT reinforced Al matrix composite for electric wires

研究代表者

川崎 亮 (KAWASAKI, AKIRA)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50177664

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：CNT-Al複合材料は、優れた機械的、熱的および電気的特性のために、注目を集めている。しかし、均一なCNT分散を達成することの困難さ及び不完全な界面結合のために、その開発は難しい物になっている。本研究は、カーボンナノチューブ(CNT)を、アルミニウム (Al)マトリックス中に一次的に均一に配向分散させ、しかも、高延性を保って伸線の細線化した後に、CNT/Al界面を意図的に制御することによって、有効な荷重伝達による高強度化、かつ、良好な電気輸送界面による高電導率化を同時に達成する基盤プロセスを世界に先駆けて示すと共に、界面制御法の学術的説明とそのメカニズムを明らかにする事を目的としている。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotube (CNT)-Al composite has attracted extensive attention due to the extraordinary mechanical, thermal and electrical properties of CNTs. Carbon nanotube (CNT)-Al composite has attracted extensive attention due to the extraordinary mechanical, thermal and electrical properties of CNTs. Unfortunately, the difficulty in achieving a uniform CNT dispersion and the imperfect interfacial bonding severely hinder its development. For strengthening the interface, it is reported that formation of Al₄C₃ is a good way for improving the load transfer. The results showed the tensile strength of CNT-Al composites really increased slightly after heat treatment. On the basis of the investigation on the thermal expansion behavior of CNT-Al composites, the effect of Al₄C₃ formation on the load transfer was discussed. It is found the coefficient of thermal expansion (CTE) of the composites decreased with increasing CNT concentrations due to the constraining effect of CNTs.

研究分野：工学

キーワード：カーボンナノチューブ 複合材料 界面反応相 均一分散 軽量高強度

1. 研究開始当初の背景

グリーンイノベーション、すなわち温室効果ガスの排出量を大幅に削減し、明るく豊かな低炭素社会を実現するために、挑戦的な研究開発が進められている。その中で、運輸部門及び、発電部門の CO2 排出量に占める割合が大きいことが指摘されており、現在様々な観点から、先進的技術研究が実施されている。その一つとして、銅電線をアルミニウム電線で置き替える研究があげられ、輸送機器の軽量化及び、電力送電ロスの低減、加えて銅資源問題への対応が可能となる。極めて大きな効果が期待できることから、その実現が注目されている。しかし、銅線に代替するためには、Al の引張強度を数倍、電気伝導率を維持あるいは、数%以上同時に改善することが要求される。このような高機能化は、従来の合金化手法で達成することは極めて困難であり、学術誌にも報告されていない。一方、カーボンナノチューブ(CNT)(図1)は、様々な優れた性質を有するため、CNT 単相だけでなくそれを複合化した機能性複合材料として期待され、我が国が進めるべきナノテクノロジーの重要なテーマの一つとして取り上げられている。

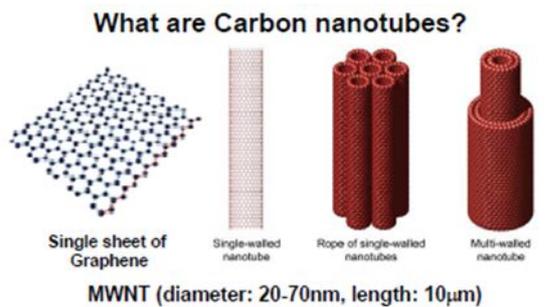


図1 カーボンナノチューブ模式図

例えば、多層 CNT の引張強度は 50GPa 以上、ヤング率約 1TPa、熱伝導率は 2000W/mK に達し、ダイヤモンドの熱伝導率も凌駕する。また、CNT は電気伝導性を有し、化学的に安定、低密度であり、熱膨張係数も小さい。従って、もし、アルミニウムマトリックス中に CNT を均一に分散することができれば、高強度化と電気伝導性の向上を同時に達成し、銅電線代替の要求を満足できる可能性がある。しかし、アスペクト比が極めて大きいナノファイバーであるため、凝集体を解きほぐし基材マトリックスに均一に分散させることが難しく、ポリマー系では研究が進んでいるもののセラミックスや金属との複合化は依然として成功例に乏しい。現在まで数多くの研究が行われたが、CNT の本来の性質を引出す

ような結果が得られていないのが現状である。

2. 研究の目的

CNT による高強度化の論文をまとめてみると(図2) むしろ強度が低下したものと若干の強度上昇が見られるものの CNT の体積分率を増やすことで、逆に強度が低下したことが報告されている。これらはすべて、(a) 基材中に CNT を均一に分散する、(b) CNT の劣化なしに密着する、(c) 荷重伝達、熱伝達、電気伝導に十分な CNT とマトリックス界面を制御する。以上のことが十分に達成できなかったことに問題があり、高強度化、細線化に必要な伸び、高電気伝導率を同時に達成された報告例は皆無である。

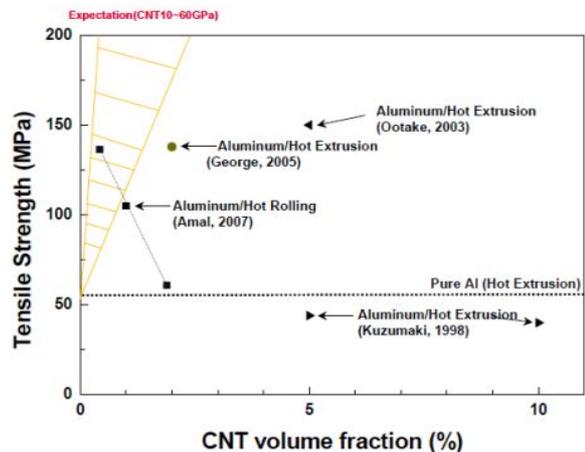


図2 CNT/A1 複合材料の引張り強さ

本研究は、カーボンナノチューブ(CNT)を、アルミニウム (Al)マトリックス中に一次的に均一に配向分散させ、しかも、高延性を保って伸線の細線化した後に、CNT/Al 界面を意図的に制御することによって、有効な荷重伝達による高強度化、かつ、良好な電気輸送界面による高電導率化を同時に達成する基盤プロセスを世界に先駆けて示すとともに、界面制御法の学術的説明とそのメカニズムを明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、図3に示す先進的な複合プロセスを提案する。

本複合プロセスの特徴とは、

- (1)CNT の表面処理と Al 粉末との混合(CNT の損傷を抑えた均一混合とナノ欠陥の意図的導入)
- (2)SPS 焼結による混合粉末の予備焼結体の作製(炭化物形成が無い密着した CNT/Al 界面)
- (3)予備焼結体の熱間押し・熱間線引き

(炭化物形成が無く、延性を維持した伸線)
 (4)CNT/Al 界面制御熱処理 (意図的な炭化物の析出による荷重伝達効率の向上、高強度化と高電気伝導化) であり、それぞれのプロセス過程には、以下に示すような取り組むべき研究課題があり、それらをブレイクスルーすることにより、先に示した問題点(a), (b), (c)を解決することができる。

CVD 法によって作製された多層 CNT(平均直径 70 nm, 平均長さ 7.7 μm) を硝酸で 12 時間、混酸 (硝酸:硫酸 = 1:3) で 4 時間処理した後、平均粒径 5.5 μm の Al 粉末とエタノール中で混合した。CNT の体積分率は 0.6 vol.% ~ 3.5 vol.% とした。得られた混合粉末を、放電プラズマ焼結を用いて焼結 (50 MPa, 600 °C で 20 分間保持) した後、550 °C で熱間押し出しを行った。また、機械的特性評価、Raman 分析、XPS 解析、熱機械分析、SEM、HR-TEM を用いた観察を行った。

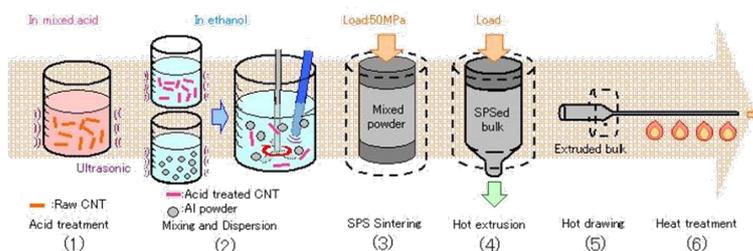


図3 先進複合プロセス

4. 研究成果

(1)CNT 表面のアモルファスカーボンを取り除くために硝酸処理を、COOH 基を修飾するために混酸処理を行ったが、この過程で CNT に生じる構造変化と損傷を TEM 及び Raman 分光分析によって観察・評価した。図 4 に TEM 観察結果を示す。混酸処理の後 CNT 表面に存在していた。2 nm 程のアモルファスカーボン層が除去され表面の清浄化がなされたこと(図 4 (a))が確認された。

また、混酸処理によって CNT 表面にナノ欠陥が導入されていることが確認された(図 4 (b))。

(2)Al-CNT 混合粉末を SPS で焼結後、焼結体の相対密度をアルキメデス法で測定すると、CNT 体積分が 1.5vol.%、3.0vol.% の試料でそれぞれ 97.0%以上、98.5%以上であり、相対密度の高い試料の作製に成功した。更に、得られた焼結体に熱間押し出し加工を施すと、相対密度は添加量 1.5vol.%、3.0vol.% の試料でそれぞれ 99.9%以上、99.0%以上であり、ほぼ理論密度となった。

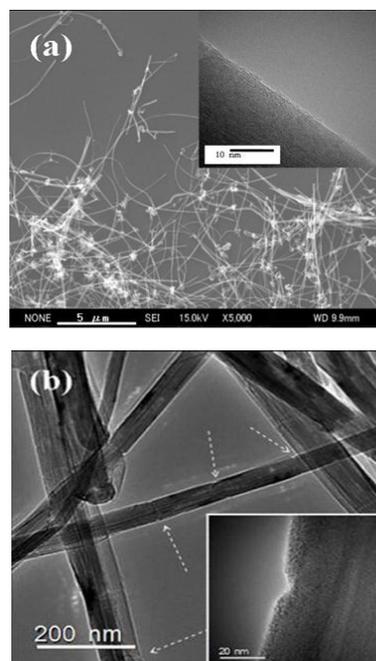


図4 CNTのTEM観察結果

(a): SEM images of CNTs after purification,
 (b): TEM images of CNTs after mixed acid treatment

熱間押し出し後の針金状の試料について半径方向、長手方向の断面の TEM 観察を行い、内部構造を調査した。その結果を図 5、図 6 に示す。図 5 は試料半径方向の断面を観察した結果であり、図 5 (a)に観察される CNT のうちの1つに注目したものが図 5 (b) である。熱間押し出し後に CNT の凝集が生じていないこと(図 5 (a))、CNT と Al が酸化アルミニウム(Al_2O_3)などの不純物を含まない緊密な界面を有していること(図 5 (b))が確認された。

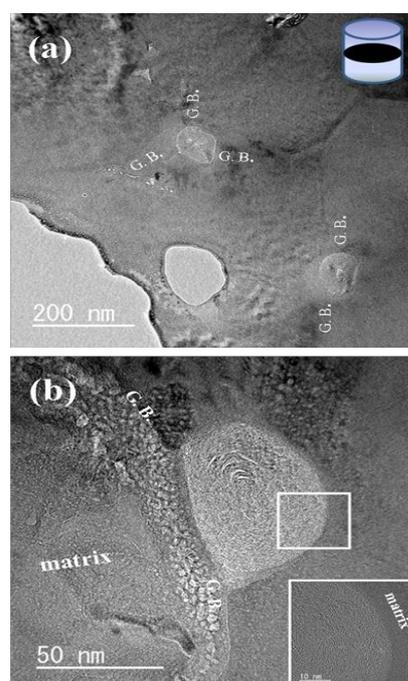


図5 断面のTEM観察結果

(a): good dispersion of CNTs after hot extrusion.
 (b): the tight connection and clear interface between CNTs and Al

図6は、試料長手方向の断面を観察した結果であり、CNTが一様に配向していること(図6(a))、CNT表面に導入されたナノ欠陥部分に母材のAlが入り込み密着した界面を形成していること(図6(b))が確認された。

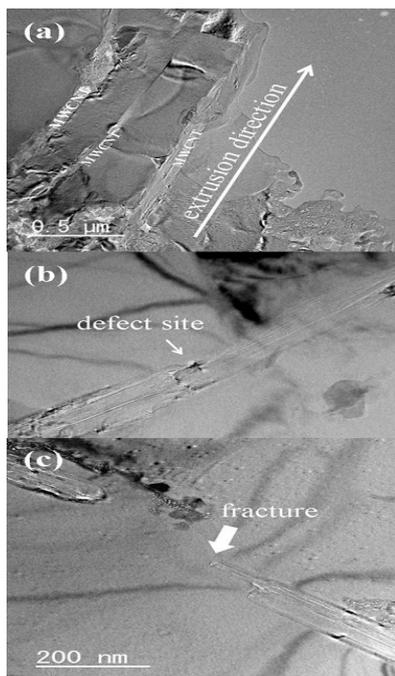


図6 押し出し方向のTEM観察結果

(a): CNT well aligned to the extrusion direction, (b): Al got into defect site of CNT, (c): fracture of CNT induced by hot extrusion

従って、熱間押出加工によってCNTの配向制御、及び緊密なAl/CNT界面が形成されたと言える。また、図6(c)からは、右下のCNT先端が細くなり欠陥が生じていることと、CNT先端が丸みを帯びていることが確認できる。また、CNT直径は75~80nm程度であった。

熱間押出の際にCNTの弾性変形、及びSword sheath fractureが生じていることが確認された。また、CNTの変形を詳細に観察するために熱間押出後の試料を半径方向からTEM観察した結果、Al結晶面に沿ってCNTが変形していることと、少数ながら内部の空洞が潰れるほど圧縮されたCNTが確認された。従って、CNTにAlから荷重が伝搬し、圧縮応力が加わっていることが示された。熱間押出でCNTに生じたSword sheath fractureは内部空洞が潰れたCNTの内の一部から発生していると考えられる。Raman分光分析を行った結果、熱間押出後のCNTでも I_D/I_G 比の値が十分に小さいことから、熱間押出が複合材料内部のCNTに

与える損傷は小さいことが確認された。以上の結果から、熱間押出によってSword sheath fractureなどのCNT破壊が生じるものの、CNTの強化材としての特性を損なうほど大きな損傷は与えられていないことが示された。

(3)CNT/Al界面に Al_4C_3 を形成するため、熱間押出後のCNT-Al複合材料に対して熱処理を行った。図7(a)に913K、2時間熱処理したCNT-Al複合材料TEM画像を示す。高い熱処理温度、長い保持時間を用いて熱処理を行ったことにより、全てのCNTは完全に反応しており、直径が約90nmであることから、CNTの形状を保ったまま炭化物化したものと考えられる。熱処理により、CNT中心部まで Al_4C_3 化されたが、形成された Al_4C_3 の中心部はチューブの形状を維持していると考えられる。これはCNTとAlが密着していたため、元のチューブの形状に変化がなくCNTの形状が維持されたまま Al_4C_3 が生成したためだと考えられる。図7(b)に示した図7(a)内の枠線部に対応する回折パターンによって、熱処理によって形成されたAl炭化物は Al_4C_3 であることが確認された。CNT-Al複合材料においては、Al原子の拡散によってCNTのナノ欠陥部や開端部から Al_4C_3 が形成され、さらにCNT内部および軸方向に拡散していると考えられる。

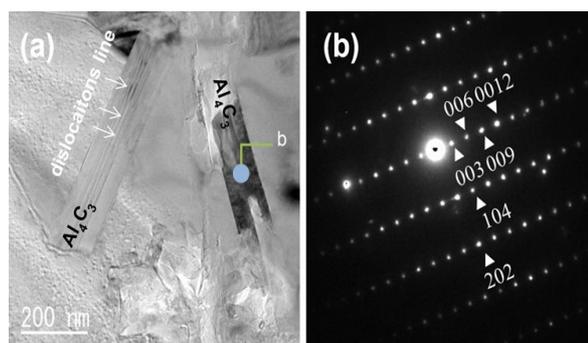


図7 Al炭化物のTEM観察結果

Morphology of the MWCNT-Al composite after heat treatment at 913 K for 2h. (a) A TEM image showing two typical Al_4C_3 structure, (b) Selected area electron diffraction pattern of the Al_4C_3 acquired from the marked area in (a)

(4)CNT-Al複合材料のCTEは、CNTの添加によってAl母材の熱膨張が抑制されることによって減少した。Schneider's modelを用いて検討を行ったところ、CNT/Al界面は荷重伝達能力を有してはいるが、界面結

合は不十分であることが分かった。

Al₄C₃を形成した0.6、1.0 vol. % CNT-AI 複合材料の CTE は、Schneider's model で予想される範囲に入ることが確認され(図8) Al₄C₃の形成によってCNT/AI 界面における荷重伝達効率が向上したと考えられる。また、Al₄C₃を形成した複合材料に対して繰返し熱負荷をかけて熱膨張挙動を観察した結果、熱処理前の試料で見られた熱膨張挙動におけるヒステレシスは観察されなかったことから、Al₄C₃の形成によってCNT/AI 界面における微小な滑りが減少していると考えられ、荷重伝達効果の向上を裏付けた。

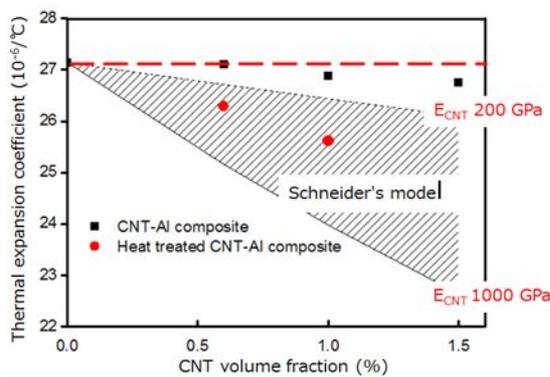


図8 熱膨張係数

(5)AI/CNT 複合材料に対し引張試験を行った(図9)。

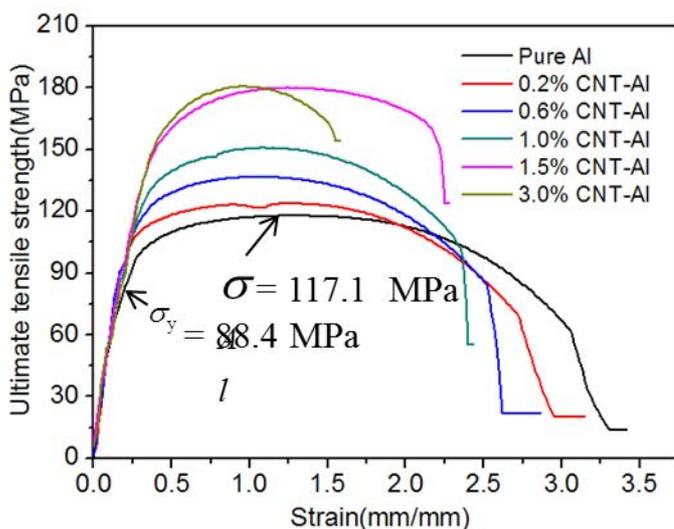


図9 引張試験結果

1.0 vol.%まではCNT添加量の増加とともに引張強さが増加する結果となった。1.0 vol.%を超えると引張強さの増加度合いが

鈍り、2.0 vol.%で最大の引張強さ 164MPaを示し、その後はCNT添加量の増加とともに引張強さはほぼ一定となり、若干低下した。この傾向は、1.0 vol.%を超えるとCNTの凝集塊が観察された結果より、CNTの凝集塊の存在による影響と考えられる。電線材料として要求される値を用い、電気抵抗値の観点からCNT添加量の上限を計算したところ、0.6 vol.%となった。CNT添加量0.6 vol.%における引張強さは145MPaとなり、電線材料として要求される引張強さ150MPaに近い値を得ることができた。また破断伸びにおいても、電線材料として要求される10%以上の破断伸びを示した。また、Kelly-Tysonの式を用いて理論値の計算を行い、実験値と比較したところ、1.0 vol.%までは理論値に非常に近い実験値を得たことが分かった。一方、1.0 vol.%を超えると理論値と実験値の間には大きな差があり、このような高いCNT添加量におけるCNTの分散については検討の余地がある。AI/CNT複合材料に作用する強化機構のうち、CNTの特性を最も有効に引き出すのはAI母材からCNTへの荷重伝達であると考え、荷重伝達効果に対する評価を行った。Kelly-Tysonの式に荷重伝達係数Kを導入し計算したところK=0.91となり、AI/CNTにかかった荷重のうち91%がCNTへ伝達されていたことが明らかとなった。

AI/CNT複合材料の電気抵抗率は、CNT添加量0.6 vol.%において純AI試験片と比較して11.6%増加した。しかし、その増加の割合は電線材料として要求される範囲にとどまっており、AI/CNT複合材料が持つ電線材料に対する高い適性が確認された。

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2件)

Weiwei Zhou, Sora Bang, Hiroki Kurita, Takamichi Miyazaki, Yuchi Fan, Akira Kawasaki, "Interface and interfacial reactions in multi-walled carbon nanotubereinforced aluminum matrix composites", Carbon 96 (2016) 919-928, 査読有

Weiwei Zhou, Go Yamamoto, Yuchi Fan, Hansang Kwon, Toshiyuki Hashida, Akira Kawasaki, "In-situ characterization

of interfacial shear strength in multi-walled carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites”, Carbon106(2016) 37-47, 査読有

〔学会発表〕(計 4 件)

Yuchi Fan, Akira Kawasaki, 「Highly strain tolerant and tough ceramic composite by incorporation of graphene」, WGCC2016、2016年9月30日発表、Cuenca, Spain

Xiaopeng FENG, Sho MURAKAMI, Keiko KIKUCHI, Naoyuki NOMURA, Akira KAWASAKI, 「Fabrication of $TiO_2/n-1$ by Hydrogen Reduction and Evaluation of Thermoelectric Properties」, 粉体粉末冶金春季大会(117回) 2016年5月26日発表、京都工芸繊維大学、京都市

Weiwei ZHOU, Go YAMAMOTO, Toshiyuki HASHIDA, Keiko KIKUCHI, Naoyuki NOMURA, Akira KAWASAKI, 「Direct Evaluation of Interfacial Strength in MWCNT Al Matrix Composites by an In situ Pullout Method」, 粉体粉末冶金春季大会(115回) 2015年5月27日発表、早稲田大学国際会議場、東京都

山口 達也, 周 偉偉, 菊池 圭子, 野村 直之, 川崎 亮, 「カーボンナノチューブ分散強化型アルミニウム複合材料の熱膨張挙動」, 粉体粉末冶金協会秋季大会(第114回) 2014年10月30日発表、大阪大学吹田キャンパス、吹田市

〔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

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 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし