

平成 21 年 5 月 20 日

研究種目： 基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号： 18560668
 研究課題名（和文） カーボン系短繊維強化アルミ基複合材料の製造と界面組織解析
 研究課題名（英文） Fabrication of carbon fibers reinforced aluminum matrix composites and its analysis of interfacial microphases.

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：

特性の優れたカーボンナノチューブ(CNT)などカーボン(CF)系短繊維強化アルミ基複合材料を放電焼結法で製造し、強度特性、熱伝導特性、界面組織を検討した。CNTとAl液滴との接触角は 174° でほとんど、濡れることがなかった。CNT表面にAl, Mg金属をコーティングすることに成功した。またAl, Mg金属粉末にCNTを成長させることに成功した。これにより凝集したCNTを金属粉と均一に分散させる困難さを克服できる可能性を見出すことができたといえる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,300,000	0	1,300,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	660,000	4,160,000

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：カーボンナノファイバー(CNF)、界面活性剤、接触角、反応焼結、機械的特性、熱伝導特性、金属被覆CNF、CNT成長した金属粉末

1. 研究開始当初の背景

最終的な目的であるカーボンナノチューブ強化アルミ合金複合材料が開発できれば航空宇宙機器、自動車部材、ロボット部材など地球温暖化の原因であるCO₂削減対策が望まれている高比強度、高物理的特性を要する機器への応用が広がる材料の一つであるといわれている。しかしこれまで製造が試みられているが、報告された結果はプラスチックをベースとした複合材料がほとんどで、金属をベースとした材料の報告は少ない。特許などは報告され他例は少なく、追試できる状況に

ない。

これまでCVD法やアーク放電法で製造されたカーボンナノチューブは塊状であれ、その塊状をほぐしばらばらにする必要がある。報告ではばらばらにするための工夫がなされているが、それによるとカーボンナノチューブが少ないときに成功している。しかし強度や物理的特性に影響を及ぼすためには含有量が多くなければならず、そのための方法はまだ開発されていないといえる。ここでは多量のカーボンナノチューブをできるだけばらばらにして、混合しやすくする

ための方法を明らかにし、バルク材を作成し、組織や配向、界面反応生成物などを検討して、基礎的なデータを蓄積する。そのためには最初はカーボンナノチューブより寸法の大きくて、しかも塊状にならないカーボン繊維を用いて検討を加え、基礎的技術を確立し、カーボンナノチューブの分散に応用する予定である。

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、界面反応性生物などに関して、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演習方向に配列したパン系のカーボン繊維をベースにして健闘する。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。

(1) 短カーボン繊維およびカーボンナノチューブをできるだけ少数の孤立した繊維にばらばらにする方法を確立する。

(2) 短繊維とアルミ合金粉末を混合する条件を明らかにする。高圧鋳造法によりバルク材を製造するとき重要となる繊維と金属との濡れ性を測定する。

(3) 混合した粉末を固化成形するための条件を明らかにする。

(4) 固化成形したバルク材の引張り特性、熱伝導特性などの強度および物理的特性を調べ、繊維とマトリックスとの界面組織との関係を明らかにする。

(5) 高圧鋳造法によりバルク材を製作するため繊維と金属との濡れ性の測定し、実際にバルク材を製作する。濡れ性改善のため CNT 表面への Al, Mg のコーティング法の開発、CNT の均一分散を行うため、CNT 表面上への CNT 成長方法の確立のための基礎的検討を加える。

3. 研究の方法

(1) カーボンナノチューブ (CNT) を分散するために、遊星ボールミルによる混合法を用いた。更に CNT を添加した水中に表面活性剤を添加して超音波攪拌法を検討した。

(2) 混合した粉末を固化成型するために、ホットプレス (HT) 法と放電焼結法 (SPS) を選択したが、以下に述べるようにほとんど SPS を用いて行った。この他に CNT 板材を

製作して高圧鋳造法によるバルク材の製作を行った。

(3) 機械的特性は引張り試験を行い、熱伝導特性はレーザーフラッシュ法（一部ナノフラッシュ）を用いて測定した。弾性率は超音波速度を計測し、縦波、横波速度を基にして求めた。また界面組織は TEM 観察した。

(4) CNT 表面の Al, Mg コーティングはガラス管に CNT, 金属粉末、有機金属を入れて真空封入したのち、600 までの温度において 48 時間の熱処理を行った。

(5) Al, Mg 粉末表面上に CNT を成長させるには CVD 法を利用し、まず金属粉末状に Fe の核を付着させた後、アルコール雰囲気中で CNT を気相成長させた。

4. 研究成果

(1) カーボン系繊維の分散

カーボン繊維の分散は状に簡単であり、CNT 分散には役に立たなかった。CNT の分散は遊星ボールミルを使って行った。因子としては CNT の混合量と、回転数、時間である。回転数が大きく、時間が長くなると発熱量、蓄熱が大きく、実際には 280rpm 以下で、途中中断を繰り返して行った。その結果 200rpm で実験を行った。時間が長くなるにしたがって、切断されて、短くなった CNT が金属粉末の間に付着後、粉末の増粒とともに、取り込まれて、増粒した金属粉末表面には観察されなくなった。時間としては 3 時間である。しかし時間が長くなると増粒した金属粉末は、CNT の含有量が増すとともに、加工を受けるために、硬度が上昇して固化成形に影響を与えることが分かった。遊星ボールミルを行った後の粉末を腐食して観察をしたところ、粉末中に CNT が刺さっている様子が確認できた。CNT 量が 5 mass% 以上になると、凝集したまま、増粒した金属粉末の間に取り込まれたと考えられる特徴が観察された。成果は 2007-3 米国材料学会で (TMS) において発表した¹⁾。表面活性剤を水中に添加して、CNT を挿入して超音波攪拌したところ、ピーカー内の粒状に固まっていた CNT が分散する様子が目視できた。これを Ar ガス中で高温乾燥した後、SEM で観察した結果、活性剤が残っていることが判明した。また超音波攪拌のエネルギーが大きいと、挿入した Al 粉末表面にアルミナの粒子が形成していることが確認できたので、まず CNT を分散させた後、Al 粉末を挿入して、低い攪拌エネルギーで分散することで、アルミナの形成を防止した。現在活性剤の残渣を除去するために攪拌後ろ過を繰り返して除去を試みているところである。これまでの成果は 2009-2 に米国材料学会で発表した^{2, 3)}。表面活性剤の選択に関しては今後とも低温度で乾燥中に気化する活性剤の探索を続けていく予定である。後で述べるように CNT の均

一分散を確実にするために、Al, Mg金属粉末表面にCNTを成長させるための技術の確立のための基礎的検討を行い成功した。これにより遊星ボールミルや表面活性剤の使用なくして、CNT含有量が少なくても高強度化ができれば、非常に有効な方法といえる。

(2) 反応焼結(固化成形)法等の検討
カーボン系繊維と金属粉末を混合した後、固化成形する方法としては、これまでホットプレス(HP)法が中心であったが、固化成形できる大きさに制限があるなどの制限がある。また放電焼結(SPS)法が開発されて利用されているが、固化成形の機構が不明な点が多いことが問題であるといわれている。ここではSPS法を利用して固化成形を試みた。この場合、温度上昇速度、保持温度、保持時間、などが因子であるが、上昇温度は保持温度50℃まで20℃/minで、保持温度まで5℃/minとした。保持時間は10分を最大保持時間とした。基本としてはカーボン系繊維とAl粉末を混合した後、500~600℃間の温度で固化成形を行い、弾性率、熱伝導特性を調べた。その結果、ベースの金属の特性に比べて約1/2程度であった。これはSPSで焼結試料では板厚が3mm程度であり、強化繊維が板厚に対して平行にそろい、熱伝導測定方向に対して、繊維の長手方向が直角に配置しているために低くなったと考えられる。なぜなら繊維の長手方向の熱伝導特性は1000W/mKと高いが、横方向は20W/mKと低いためである。今後繊維方向を押し出し加工などによりそろえて、測定する必要がある。

一方粉末の方としてはAlをベースとしたマトリックスに対して、Alより融点の低いAl-12%Si合金粉末を10,20mass%添加した混合粉末を用いて固化成形を試みた。この成果は米国材料学会で2009-2に発表した²⁾。高圧鋳造法で複合材料を作成するときに問題となる、繊維とマトリックスとの濡れ性を、CNTなどのカーボン系繊維にAlとの濡れ性が良い9Al₂O₃・2B₂O₃(ALBO)ウイスカを添加した複合繊維とAlおよびMgと濡れ性を評価した結果、パン系カーボン繊維、ピッチ系カーボン繊維のそれぞれ134°、152°であった。ALBOウイスカの含有量30%から50%に増すと、それぞれ119°、122°と減少した。CNTの場合、ALBO50%添加した複合繊維の場合、接触角は142°であった。この結果ALBO繊維を添加することにより接触角を減少させることができることがわかった。これはALBO繊維のAlとの濡れ性が良好なことによるため、カーボン繊維、CNT単独では濡れ性が悪いことが推測できた。実際CNTとAl, Mgとの接触角を測定した結果、それぞれ174°および165°であり、予想通りALBO複合繊維に比べ

て高角度であった。なお濡れ性測定用のカーボン繊維はあらかじめ繊維だけを用いてプレス成型して板状の試料を作成した。板状の試料は金属が含まれていないために、ポーラスである。実際に高圧鋳造法でバルク複合材料を作成して、界面組織の観察を行った。組織については次項で述べる。

(3) カーボン繊維強化アルミ基複合材料の界面組織と機械的、熱的特性
高圧鋳造法で作成したパン系カーボン繊維強化アルミニウム合金AC8A複合材料(MMC)との界面組織を調べた結果、すでに報告されているように針状のAl₄C₃が形成されていた。またマグネシウム合金AXE522MMCとの界面には、針状の形状が確認されたが、分析の結果Al, O, REであることが分かったが、報告されているAl₂MgC₂は観察されなかった。一方ピッチ系のカーボン繊維強化AXE522, AC8A合金MMCとの界面では反応性物質は観察されなかった。曲げ強度は界面にAl₄C₃を形成したパン系繊維Al複合材料のほうが、ピッチ系繊維Al複合材料より高かった。プルアウト長さから、ピッチ系Al MMCの場合に比べ、パン系Al MMCの界面強度が高かった。これが曲げ強度が高いことの原因と考えられた。一方CNT/Al1050合金MMCの界面にはパン系カーボン繊維の場合と違って、Al₄C₃は観察されなかった。(図1参照)

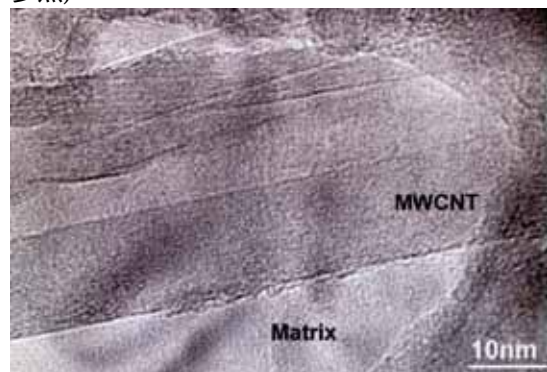


図1 CNT/Al 複合材料の界面組織例

また熱伝導特性を調べた結果、ALBO50%のパン系、ピッチ系カーボン繊維強化Al MMCとも最大を示し、約35W/mKであった。一方CNT強化AlおよびMg MMCでは最大110W/mKであった。熱伝導特性がマトリックスの特性より低かったのはカーボン繊維、CNTとも繊維方向と直角方向との熱伝導特性に異方性があるため、MMCではランダムに繊維が配向しているためと考えられた。高熱伝導特性を得るためには、熱伝導特性が優れている繊維方向に向きをそろ

える必要があると考えられることと、界面における抵抗が影響していると考えられる。

(4) CNT表面へのAl, Mg金属コーティング法

CNTの分散が難しいために、鋳造法で製造することにより複合材料を作成することを考え、濡れ性を改善することが必要不可欠と考え、CNT繊維表面にマトリックス金属をコーティングする方法を検討した。その結果CNT繊維上にAlおよびMgを簡便なCVD法によりコーティングすることに成功した。それはCNTとAl, Mg粉末を有機金属と一緒にガラス管に入れた後、真空封入して高温において長時間加熱する方法である。コーティングしているかどうかを調べるために、X線回折パターンを求めたところ、600 で48時間熱処理した場合、Alコーティングの場合 Al_4C_3 が、Mgコーティングの場合 MgC_2 が形成されていた。これからCNT表面にAlおよびMgがコーティングされていると考えた。さらに500、400とより低温で熱処理した場合は、炭化物は形成されていないが、コーティングされていることが確認できた。その後600でAlコーティングしたCNTを用いてAlとの複合材料を作成して、強度を調べた結果、コーティングしないCNTを用いた場合に比べて、強度、伸びともわずかではあるが上昇した。母材だけに比べて強度は50%ほど上昇していた。この他にFe, Ni, Cuコーティングについても検討した結果、CNT表面にコーティングされていることが確認できた。

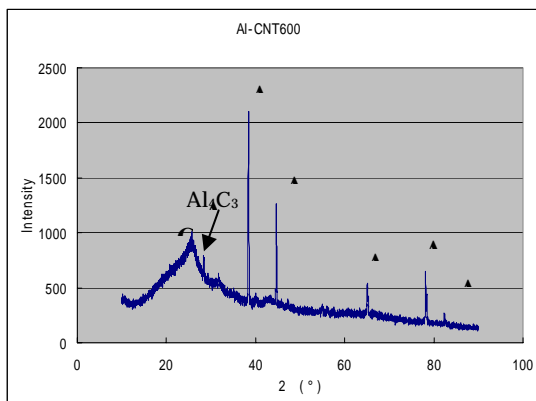


図2 CNF-Alコーティング試料のXRDデータ

(5) Al, Mg金属粒子表面へのCNTの成長方法

次にCNTの分散の困難さを考慮して、Al粉末表面にCNTを成長させる方法について検討した。まずAl粉末表面にCNTを成長させるために、核となる粒子としてFeを選択して、CVD法で付着させることを試みた。そ

の結果まず研磨後、脱脂した板状のAl上にCNTが成長する条件を検討したところ、Alよりかなり低温で、CNTが成長することが分かった。次に粉末を用いて試みたが、なかなかCNTの成長する条件が見つけられなかったが、加熱温度を上げて実験したところ、表面にCNTが成長していることが確認できた。またMg粉末を用いた結果、同様に粉末上に成長したCNTが観察された。研究期間後に得られた結果ではあるために細かい条件に関してはまだ不明である。現在金属粉末にFe, Ni, CoなどCNTの成長の核となる物質の名の粒子を付着させるために、PVD装置を試作している。PVD法ではターゲットから放出される、粒子は直線的にしか飛ばないために、粉末粒子表面に満遍なく付着させるためには、ターゲットを回転させるか、粉末のほうを回転させるかのどちらかであるが、機構的には、粉末を回転させるほうが簡単であるために、その機構を検討している。これにより確実にCNT成長ができると考えられる。

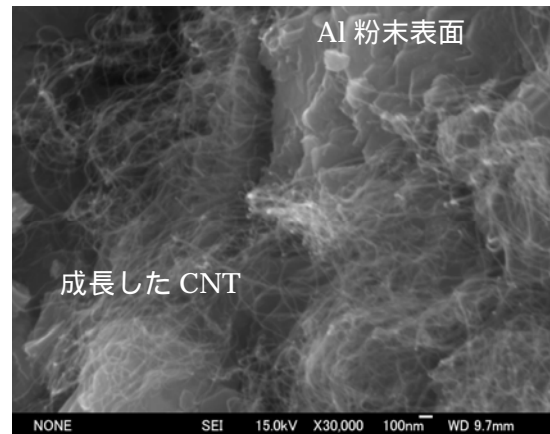


図3 アルミ粉末上に成長したCNTのSEM写真例

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)

Al18B4O33 ウィスカおよび炭素繊維・アルミニウム、マグネシウムの界面反応と機械的性質、浅井、魚住、小林、中西、佐藤、増田、吉田、鋳造工学, 80巻(2008)p605-612. (査読あり)

Fabrication process of carbon nanotube/light metal matrix composites by squeeze casting, H. Uozumi, K. Kobayashi, C. Masuda, M. Yoshida, Mat. Sci. Eng., vol 495 (2008)p282-287.(査読あり)

Wettability of carbon fiber, carbon nanotube and aluminum borate whisker hybrid perform by molten magnesium, H. Uozumi, K. Kobayashi, K. Sinozuka, T. Tsukada, C. Masuda, M. Yoshida Met. & Mat. Trans., accepted. (査読あり)

Fe-Cr-Si繊維強化マグネシウム基複合材料の作成プロセスと機械的性質、魚住、小林、白石、佐々木、増田、府山、藤井、吉田、鑄造工学、80巻(2008)p265-271。(査読あり)

Fabrication process of carbon-nanofiber reinforced aluminum and/or magnesium alloys composites by squeeze casting, H. Uozumi, K. Kobayashi, C. Masuda, M. Yoshida, Advanced Materials Research, vol 15-17 (2007) p209-214. (査読あり)

Fabrication of carbon nanotube (MWCNT) reinforced aluminum alloy matrix composite, C. Masuda, Y. Nishimiya, J-M. Tang, TMS (2007-3), (USA, オランダ) (査読なし)

〔学会発表〕(計 15 件)

Influence of dispersed carbon nanofibers/carbon nanotubes in Al matrix composite, M. Oda, F. Ogawa, S. Itabashi, T. Nishimura, C. Masuda, TMS, 2009-2(USA, サンフランシスコ)

Influence of solvent on dispersion state of the reinforcement in Mg matrix composite, S. Itabashi, C. Masuda, F. Ogawa, M. Oda, T. Nishimura, TMS, (同上)

Al coated carbon nano-fiber reinforced metal matrix composites, C. Masuda, Y. Nishimiya, F. Ogawa, S. Itabashi, M. Oda

Fabrication process of high volume fraction MWCNT/Al, Mg, H. Uozumi, K. Kobayashi, K. Shinozuka, T. Tsukada, C. Masuda, M. Yoshida, Proc. 13th ECCM, 2008-June, Sweden.

炭素繊維強化 Mg 複合材の線膨脹係数、魚住、浅井、伊藤、増田、吉田、金属学会、(2008-3)

Wettability of carbon fiber and aluminum borate whisker hybrid perform by molten Mg, H. Uozumi, K. Kobayashi, K. Shinozuka, C. Masuda, M. Yoshida, Proc. Of Sampe Symp. & Exhibition, (2007-June), USA.

Compressive deformation of MWCNT porous perform during infiltration of molten Al or Mg alloys, H. Uozumi, K. Kobayashi, T. Matsunaga, K. Shinozuka, H. Sakamoto, T. Tsukada, C. Masuda, M. Yoshida, Proc. Of 16th ICCM, 2007-July, Japan.

炭素繊維強化Al, Mg合金の界面反応と機械的性質、伊藤、魚住、浅井、増田、吉田、金属学会(2007-9)

MWCNT強化Al, Mg合金基複合材料の作成プロセス、魚住、小林、中西、坂元、馬久、久野、塚田、増田、吉田、金属学会、(同上)

金属繊維強化Mg合金基複合材料の作成と機械的特性、魚住、小林、中西、浅井、増田、白石、吉田、金属学会(2007-3)

MWCNT強化Al, Mg合金基複合材料の熱伝導特性に関する研究、中西、魚住、小林、増田、吉田、坂元、馬久、久野、塚田、金属学会(同上)

MWCNT/Al 複合材料の界面反応、浅井、魚住、小林、中西、増田、吉田、坂元、馬久、久野、塚田、金属学会、(同上)

多層CNT多孔質体と溶融Mgとの濡れ性、小林、魚住、中西、増田、吉田、坂元、馬久、久野、塚田、金属学会(2006-3)

溶融Al, Mg合金含浸時における多層CNT多孔質体の圧縮変形に関する研究、小林、魚住、中西、増田、吉田、坂元、馬久、久野、塚田、金属学会(同上)

高圧鑄造法による炭素繊維強化マグネシウム合金基複合材料の作成プロセス、魚住、小林、中西、増田、吉田、軽金属学会(2006-11)

〔図書〕(計 1 件)

カーボンナノチューブ強化金属基複合材料、増田、「次世代構造材料の最新技術 - 社会産業へのインパクト -」、CMC 出版、(2008-5) p 43 - 54.

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

金属基炭素繊維複合材及びその製造方法
発明者：坂元、馬久地、久野、塚田、吉田、増田、魚住

権利者：同上

番号：特願平 2007-109244

出願年月日：2007年4月18日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増田 千利 (CHITOSHI MASUDA)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20350407

(3) 連携研究者

吉田 誠 (MAKOTO YOSHIDA)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：80277847