

## 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 5 月 8 日現在

機関番号：11301  
 研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21360353  
 研究課題名（和文）SPS 法と熱間押出しとの先駆的複合プロセスによる先進 CNT/Al 複合材料の作製  
 研究課題名（英文）Fabrication of Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Matrix Composites by SPS Pre-sintering and Hot Extrusion

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 を NDS 法により、粒径の揃ったアルミニウム (Al) 粉末均一混合し、その混合粉末をパルス通電焼結 (SPS) により予備焼結し、さらに熱間押出しすることによって CNT が均一に配向分散したち密な CNT/Al 複合材料を作製することに成功した。固相焼結の際に微量のアルミニウム液相が出現することを明らかにし、これが CNT と Al マトリックスの界面荷重伝達制御に有効であることを示した。その結果 Al の約 3 倍の引張り強度を達成した。

研究成果の概要（英文）：Aluminum /carbon nanotube (CNT) composites have been fabricated by a combination of spark plasma sintering and hot-extrusion processes. The CNTs were well dispersed onto Al particles by nanoscale dispersion method. The highly densified CNT composites were prepared by spark plasma sintering and subsequent hot extrusion. Microstructural observations by optical, fieldemission scanning electron and high-resolution transmission electron microscopies confirmed that the sintered Al/CNT compact and extruded bulk material has a good dispersion of oriented CNTs. Raman spectroscopy showed that the processing restrained damage to the CNTs. A small amount of transient Al liquid phase was formed during SPS sintering, which may assist the densification as well as good contact between CNT and aluminum matrix. As a result, the composites exhibited three times larger tensile strength than pure aluminum because of the effective load transfer from the matrix to the CNTs.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2010 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

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

カーボンナノチューブ (CNT) はグラフエンシートを筒状に丸めたもので、飯島によ

り 1991 年に発見された。カーボンナノチューブには色々なタイプのものが存在するが、

代表的なものは単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブである。一般に多層CNTの直径は数10nm、長さは数 $\mu$ mであり、非常に微小でアスペクト比が大きいナノ繊維である。発見以来CNTの優れた特性が次々と明らかになり、その応用が期待されている。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。したがって、広範な応用が期待されている。中でも金属マトリックス中にCNTを均一に分散することができれば、超高熱伝導性ヒートシク材や高強度、軽量構造用材料が可能となる。

しかし期待とは裏腹にCNTにはその特性がゆえに、複合化に対して大きな泣き所が存在し、応用に対して障害となっている。(1)非常に微小であるためVanDerWoods力により凝集しやすくアスペクト比が極端に大きいため、互いにからまりあった綿状状態になりやすい。したがって何らかの方法で、解きほぐし均一に分散させる必要がある。

(2)化学的に安定であるため、基材となる材料とのぬれ性が悪く良好な界面接触状態を作りにくく、また、必要以上に昇温すると酸化や炭化物反応を生じるため、劣化を生じ生来の特性を維持することが出来ない。

(3)プロセス的には熔融法は、密度差が大きいことや(2)の理由から均一分散が難しく、固相プロセスを利用しなければならない。しかし、代表的な固相プロセスである粉末冶金法を用いる場合には、その粉末とCNTのサイズの差が大きな問題となる。

これらの理由から、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。特にプロセス的な簡便さからポリマー系CNT複合材料の研究がほとんどであり、セラミックスや金属基CNT複合材料の研究は極めて少ない。2007年度のCNT複合材料に関する学術論文約350件のうち90%はポリマー系であり、金属マトリックス系は5%にも満たない。これまで行われたCNTによる高熱伝導率化の論文をまとめると、ポリマー系CNT複合材料ではほとんど熱伝導率の向上は見られず、セラミックス系および金属系CNT複合材料ではむしろ低下したことが報告されている。一方、CNTによる高強度化の論文をまとめてみると、強度が低下したものや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。

(粉末法の場合、均一混合させても粉末粒径とCNTの寸法差のため空間的に均一分散とはならない。)

(b) CNTの劣化なしにち密化する。

(c) 熱伝達や荷重伝達に十分なCNTとマトリックス界面を制御する。  
ことが十分に達成できなかったことに問題があるためと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究は、CNTを一度ラバー天然ゴム中に均一混合させた後に粒径の揃った(単分散)金属粉末を混合することで均一分散混合できることを明らかにする。また、その混合粉末をパルス通電焼結により予備焼結後、熱間押出しすることでCNTが均一に分散したち密な複合材料を作製するための先駆的複合プロセスを確立する。焼結の際に微量のアルミニウム液相が出現する可能性があり、これがCNTとAlマトリックスの界面制御に有効であることを明らかにし、また、単分散粒子を用いることでマイクロハニカム的な押出組織構造となり、アルミニウム粒界にCNTが押出し方向に配向分散した均一微細等サイズ組織となることを明らかにする。これらから1vol%のCNT添加で純Alの4倍の引張強度を実証する。

## 3. 研究の方法

本研究ではパルス通電焼結と熱間押出しを組合せた先駆的な複合プロセスを提案する。それに先立ちCNTとアルミニウム粉末を均一分散混合する必要があるが、従来の研究のようにボールミルによる混合や、溶液中での混合などマトリックスとなるアルミニウム粉末とCNTを直接分散混合する方法は用いない。本複合プロセス(図5)の特徴を列記すると、

① 野口らが提案したNSD(Nano Scale Dispersion)法を応用し、天然ゴムに分散されたCNTにさらに粒径の揃ったアルミニウム粉末を混合する。

これにより、ダメージの少ない均一混合されたCNT/Al混合粉末を得ることができる。

② パルス通電焼結により混合粉末の予備焼結体を作製する。

これにより、局所的アルミニウム液相の形成とそれによる界面制御の可能性がある。

③ 予備焼結体を熱間押出しする。

これにより完全にち密化することができ、単分散アルミニウム粉末を用いることで、CNTが配向したマイクロハニカム構造組織にすることができる。

以上により先に示した問題点(a)、(b)、

(c)を解決することが可能であり(詳細は各年度の計画を参照)、CNTの劣化を最小限におさえち密化され、アルミニウムマトリックス中にCNTが均一に分散し、かつ、

荷重伝達に必要な界面制御を行った先進CNT分散強度化型複合材料を作製することができる。1vol% CNTで純アルミニウムの4倍の引張強度の発現を目指す。

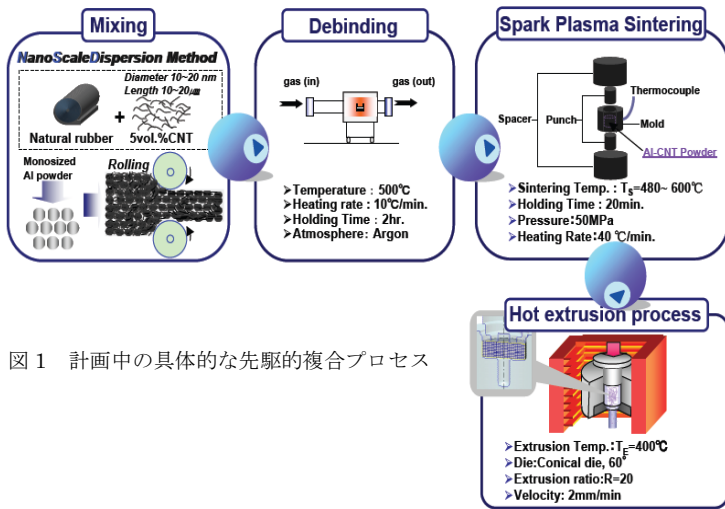


図1 計画中の具体的な先駆的複合プロセス

#### 4. 研究成果

まず、step1として、天然ゴム中にCNTを均一に分散混合した。この混合物に粒径が揃ったいわゆる単分散アルミニウム粉末をさらに加えて均一に混合した。その後、天然ゴムを熱分解除去し、均一に混合させたAl/CNT混合粉末を作製した。CNTへのダメージを最小限におさえることができるか、あとで詳細に示す。

次に、step2として、この混合粉末をパルス通電焼結（SPS：放電プラズマ焼結）により仮焼結を行った。その結果、固相温度条件においてもAl粒子から局所的にAl液相が、しかも短時間発生する可能性があることを明らかにした。そのAl液相すなわち遷移的な液相がAl粒子間に浸透すればCNTと直接接触することになる。従来の研究からCNT端部や欠陥部は容易に熔融アルミニウムと反応し、炭化物を形成することが知られている。したがって、Al液相は遷移的液相で結局固相へ移行し固相焼結となるが、その存在時間によっては一部に炭化物を形成することが十分考えられる。これはいわゆる界面制御に相当し、CNTとAlマトリックス間にアルミニウム炭化物が形成されたこととなり、単なるCNTとの接触界面でなく炭化物を介して、強固に接合された界面となる。その結果、良好な荷重伝達が可能となると考えられる。

以上の結果から、図2に示すように遷移的Al液相の生成、その浸透およびCNTとの接触と炭化物形成メカニズムを明らかにした。

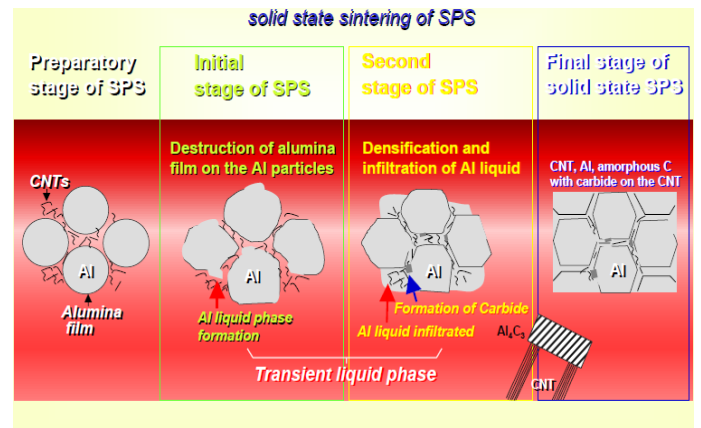


図2 SPS 仮焼結における遷移的液相の形成と

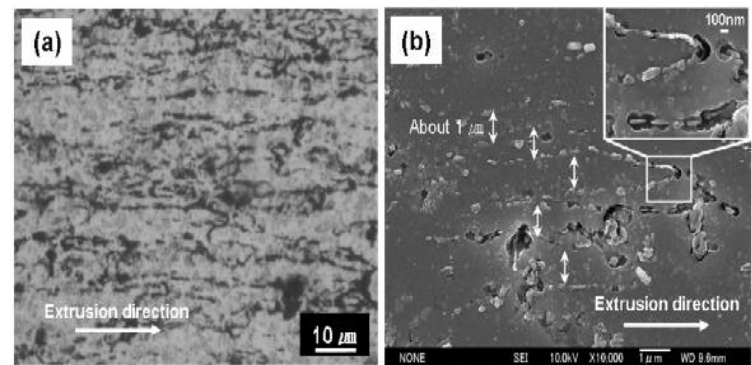


図3 熱間押出後の組織 (a)光学顕微鏡 (b)FE-SEM

step3として、熱間押出しによる仮焼結体の密化プロセスと最適化および内部組織、CNT状態の分析・評価を行った。

仮焼結体を用いて微細組織化と密化のために熱間押出しを実施した。図3に示すように、組織は押出し方向に伸ばされたものとなる。この時、単分散粒子を用いたことから、押出し方向に対して、垂直な断面の組織は均一なマイクロハニカム的なものとなり、その粒界にCNTが押出し方向に配向して存在することを明らかにした。押出し比を高くすることにより、組織は微細となり、すなわち粒界配向したCNTとCNTの平均間隔が接近することになり、結果的にCNTが均一に分散したのと等価な状態に近づくと考えられる。

以上のStep1、Step2、Step3からなる先駆的複合プロセスによりCNTの劣化を最小限におさえて密化され、アルミニウムマトリックス中にCNTが均一に分散し、かつ、荷重伝達に必要な界面制御を行った先進CNT分散強度化型Al複合材料を作製することができた。図4にラマン分光分析結果を示す。各プロセスの間でほとんど差が無く、CNTへの損傷は少なかったと考えられる。

作製したCNT分散強度化型Al複合材料の引張試験を実施し、図5に示すように、5vol% CNT程度で純Alの引張強度の4倍以上の強度を有することを明らかにした。また、強

強化メカニズムについても考察を加えた。

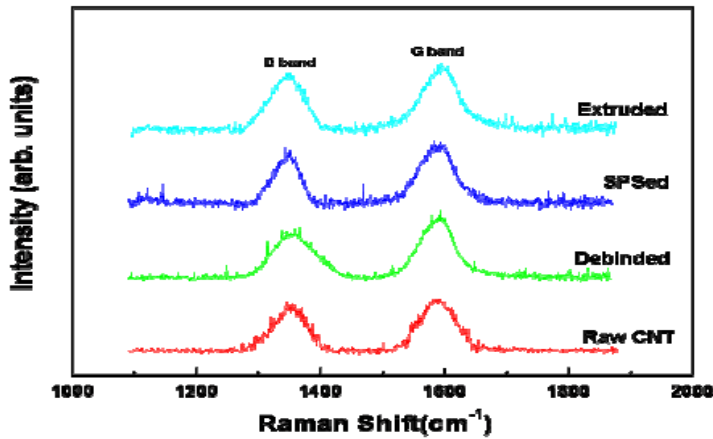


図4 各プロセス段階におけるラマン分光分析結果

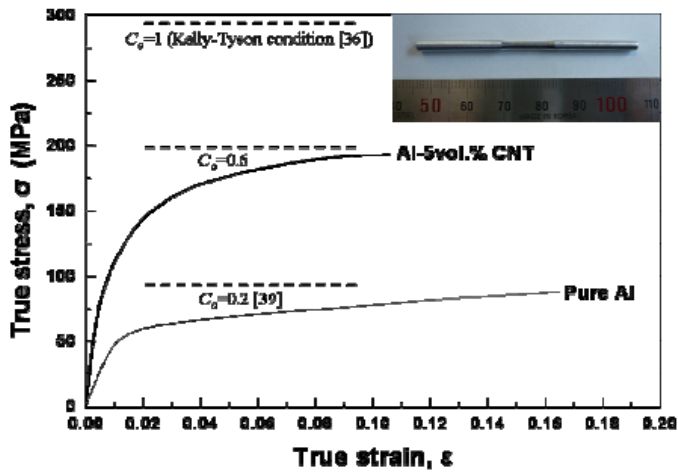


図5 引張試験における荷重-変位曲線

FE-SEM中で1本のCNTをAlマトリックスから引抜く In-Situ 引抜き試験を試み、その引抜き抵抗とTEM観察を併用してCNTとAlマトリックス界面状態を考察し、本複合プロセスにおける界面制御の可能性を明らかにした。

ち密な微細ハニカムの組織構造(図6)やCNTとアルミニウムマトリックス界面制御を行うことにより、図7に示すような有効なCNTによるブリッジングが生じ、CNT本来の機能特性を利用することが可能で、CNTの複合化によって理論的に予想される強度に近づけることが分かった。

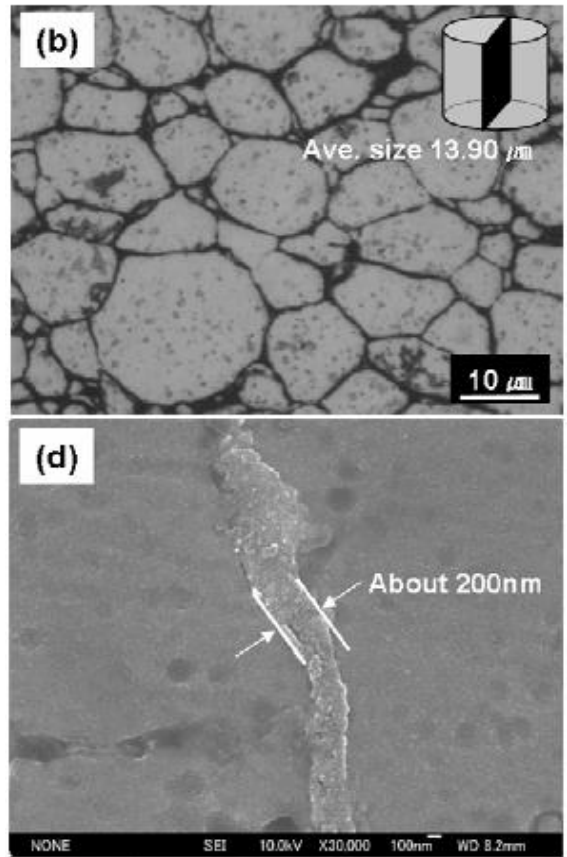


図6 SPS焼結後のAl-CNT複合材料の組織

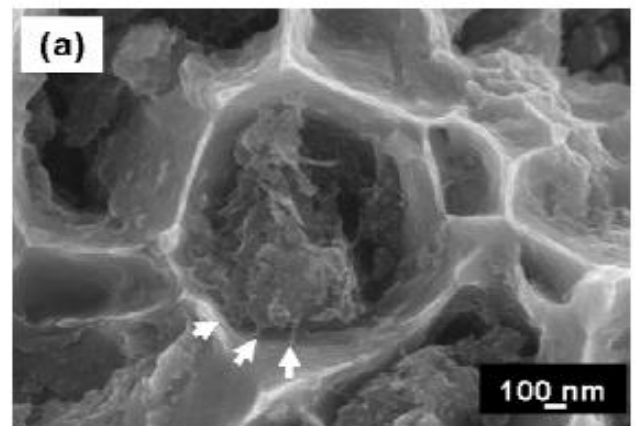


図7 破面のSEM写真(矢印はCNTのブリッジング)

## 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)

- ① Hansang Kwon, Hiroki Kurita, Marc Leparoux, Akira Kawasaki, "Carbon Nanofiber Reinforced Aluminum Matrix Composite Fabricated by Combined Process of Spark Plasma Sintering and Hot Extrusion", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 11, 4119-4126, 2011, 査読有
- ② 栗田大樹、H. Kwon、川崎 亮、放電プラ

ズマ焼結/熱間押し出し複合プロセスによるカーボンナノチューブ分散強化型 Al 基複合材料の作製、日本金属学会誌第 75 巻第 4 号 (2011) 259-264, 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ① 方素羅、栗田大樹、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と引張強度の関係」、日本金属学会秋期大会、2011 年 11 月 7 日発表、沖縄コンベンションセンター
- ② Akira kawasaki, “Fabrication of Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Matrix Composites by SPS Pre-sintering and Hot Extrusion”, International Workshop on Spark Plasma Sintering, 2011. 10. 20 (oral), Capbreton, France
- ③ Akira kawasaki, “Carbon Nanotube reinforced aluminum matrix composites by novel powder metallurgical process”, ICCM18, 2011. 8. 23 (oral), 韓国・済州
- ④ 栗田 大樹, 東海林辰也, 川崎 亮、「放電プラズマ焼結/熱間押し出し複合プロセスにより作製した Al - CNT 複合材料の引張強度評価」、粉体粉末冶金協会秋季大会、2011 年 5 月 30 日発表、早稲田大学国際会議場

[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：