

カーボンナノファイバー強化アルミニウム基 複合材料の作製法と機械的性質

小川 文 男*

1. はじめに

近年、ナノ材料であるカーボンナノファイバー(CNF)を強化材とする複合材料が注目を集めている。これらは従来の材料と比較して非常に高い強度、剛性、熱伝導率を有すため、複合材料の理想的な強化材であるといえる。アルミニウムをCNFで強化することで強度、破壊じん性に優れた複合材料の作製が可能になると考えられる。これらの複合材料は耐熱性、耐摩耗性に優れ、自動車のブレーキディスク、エンジンのシリンダーブロックなど輸送機の構造材料としての適用が期待されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。しかしながら、優れた複合材料を作製して有効に活用するためには製造方法を確立するとともに、強化機構を解明するなど複数の課題を解決する必要がある。

まず、強化材であるCNFと熔融アルミニウムとの濡れは非常に悪く、铸造により複合材料を作製する際、強化材間に空隙が残留する⁽³⁾。さらに、作製された複合材料は強化材/アルミニウムマトリクス界面における強度に乏しいために機械的性質に劣る傾向がある。粉末冶金法で複合材料を作製する際にも、重量の違いが原因となり、CNFとアルミニウムマトリクスの分離が起こる⁽⁴⁾。強化材表面にニッケル、銅などの金属をコーティングすることによって濡れ、界面強度を改善できる可能性があるが、アルミニウムマトリクスとの反応により脆性な金属間化合物が形成されるために機械的性質が低下することがあることが報告されている。解決策の一つとしてマトリクスであるアルミニウムを強化材表面にコーティングすることで複合材料作製が容易になり、作製した複合材料の性能が向上すると期待できる。ただし、物理蒸着法

(PVD法)、めっき法ではナノ材料に均一なコーティング膜を形成することは困難であることから、化学気相成長法(CVD)法の適用が好ましい。しかし、CVD法は手順が複雑かつ比較的高コストである点が問題となっている。したがって、低コストかつ簡便な手法でCNF表面にアルミニウムをコーティングする手法、コーティングされたCNFを強化材とする複合材料の作製法の確立が必要となる。

さらに、第2の課題としてこれらの複合材料では強化材の寸法が非常に小さいために、従来のアルミニウム基複合材料と強化機構が異なると考えられる。複合材料の性能は特に、複合材料中の強化材の配向、アルミニウムマトリクスの結晶組織といった微視組織に強く支配されており、優れた複合材料を作製するためには微視組織と性能の関係を明確にする必要がある。しかしながら、これらはいまだ完全に明らかとされているとは言い難い。

本稿は比較的、繊維径の大きいCNFを強化材とする複合材料について上記の課題を解決することを目指して作製法と機械的性質に関して研究を行った結果を紹介する。具体的には簡便かつ低コストな*In-Situ* CVD法によってCNF表面へアルミニウムをコーティングする方法⁽⁵⁾、コーティングCNFを用いた複合材料の作製法の検討を行った。さらに、粉末缶押出によって複合材料を作製して機械的性質を評価するとともに、微視組織を観察して強化機構⁽⁶⁾について研究した結果を報告する。

2. *In-Situ* CVD法によるアルミニウムコーティング

In-Situ CVD法は金属粉末とハロゲン化物を金属の融点以下の温度で同時加熱し、ハロゲン化金属ガスを発生させて

* 早稲田大学各務記念材料技術研究所支援研究員(〒169-0051 東京都新宿区西早稲田2-8-26)
Fabrication Process and Mechanical Properties of Carbon Nanofiber Reinforced Aluminum Matrix Composites; Fumio Ogawa (Kagami Memorial Institute for Materials Science and Technology, Waseda University, Tokyo)
Keywords; carbon nanofibers, aluminum, reinforcement coating, microstructure, reinforcing mechanism
2014年6月23日受理[doi:10.2320/materia.53.427]

金属の蒸着源として用いる手法である⁽⁷⁾。著者らは直径 3 μm のアルミニウム粉末を CNF (昭和電工 VGCF; 平均直径 150 nm, 平均長さ 15 μm), ヨウ素粉末とともに石英管に真空封入したのち, 電気炉で加熱するという最も簡便かつ低コストな方法により CNF 表面にアルミニウムをコーティングできないか検討を行った⁽⁵⁾。図 1 には未処理 CNF およびコーティング処理 CNF の TEM 像を示す。ただし, コーティング処理 CNF はアルミニウム粉末, CNF, ヨウ素粉末のモル比率 10 : 10 : 1 という条件において材料を真空封入し, 500°C にて 48 時間熱処理して得られたものである。

図 1(a) においては CNF 内部の層が観察されるとともに, CNF を透過して観察用グリッドのカーボン支持膜が観察される。一方, コーティング処理 CNF においては矢印で示すようにコーティング層が形成されており (図 1(b)), 厚さを測定したところ 0 から 230 nm の範囲であった。また, コーティング層によって電子線が吸収されるために, 内部の層構造は明確には観察されなかった。さらに CNF によってはその下のカーボン支持膜が観察されないものが存在した。図 2 (a) に HAADF 法による Z-コントラスト像および図 2 (b) に Z-コントラスト像中の目印におけるエネルギー分散 X 線分析 (EDX 分析) 結果を示す。

図 2 における Z-コントラスト像, EDX 分析の結果において表面からアルミニウムが検出されること, X 線光電子分光 (XPS) においてアルミニウムのピークが検出されること⁽⁵⁾ から, コーティング層はアルミニウムであると判断した。図 3 に明視野像および炭素, アルミニウム, 酸素のマッピング結果を示す。

これらの結果から, CNF 表面にはアルミニウムコーティ

ング層が形成されており, アルミニウムの分布は明視野像とほぼ一致することが明らかとなった。

また, 本稿では詳細は省略するが, 界面の詳細なる観察を行ってコーティング層の形成メカニズムを検討した結果, 以下の事柄を明らかとした⁽⁵⁾。(1) CNF の表面はアモルファスカーボン, 層構造の乱れた箇所を含む, 位置により異なる構造となっている。(2) コーティング処理により, アモルファスカーボンおよび CNF の層構造のうち表面の数層が蒸着源であるヨウ化アルミニウムガスと反応して消費される。(3) CNF とアルミニウムコーティング層の間にはアルミニウムオキシカーバイド ($\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$) と推察される中間層が形成され, その上にアルミニウムコーティング層が析出する。(4) 位置により中間層の厚さは異なる。これは表面の層構造の違いによるものと推察される。

今後の課題としてはより多くの量の CNF に, より清浄なコーティング処理を行う, また CNF にアルミニウムの化合物 (例えば酸化物, 窒化物) を析出させるための *In-Situ* CVD 炉を作製すること, コーティング/CNF 界面の電子状態を明らかにすることが挙げられる。

3. コーティング CNF を用いた複合材料の作製と機械的性質の評価

前章で述べたアルミニウムコーティング処理を行った CNF を強化材とする複合材料を作製してコーティング処理を行った効果について検討した。ただし, 複合材料は CNF とアルミニウム粉末 (直径 3 μm) をボールミルにてアルゴン

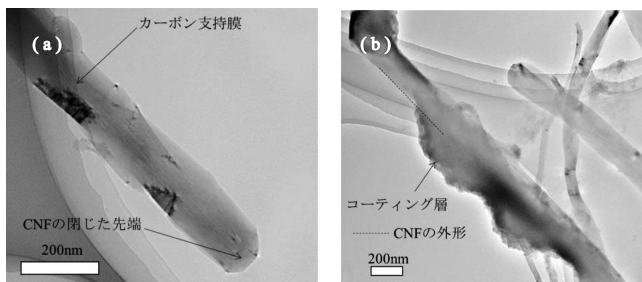


図 1 TEM 像。(a) 未処理 CNF。(b) コーティング処理 CNF。

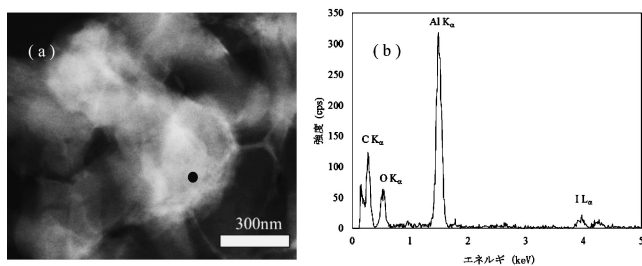


図 2 (a) コーティング処理 CNF の HAADF Z-コントラスト像。(b) EDX 分析結果。

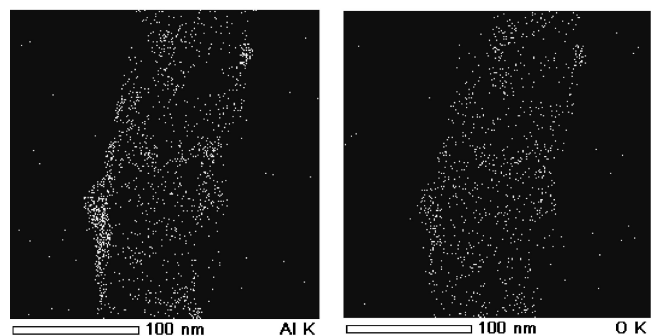
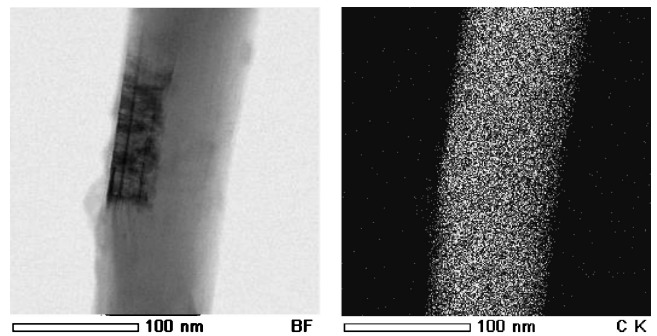


図 3 コーティング処理 CNF の明視野像および元素マッピング。

雰囲気中で 200 rpm, 3 時間混合したのちに, 放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用い, 真空雰囲気中で焼結して作製した. ただし, 焼結条件は 580°C, 1 時間とし, 加圧力は 50 MPa とした. 図 4 に複合材料のマイクロビッカース硬さおよび密度の測定結果を示す.

未処理 CNF を強化材とする複合材料 (試料 A と称する) と比較して, コーティング処理を行った CNF を強化材とする複合材料 (試料 B と称する) は硬さが全体的に高く, 10 mass% においても低下せず, 向上していることが明らかとなった. また, 密度を比較した結果, 4 mass% では近い値であるのに対し, 10 mass% においては未処理 CNF を強化材とした複合材料の密度は大幅に低下している. 図 5 は CNF 含有率 10 mass% の複合材料の表面を腐食する前と後の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である. ただし, 腐食液としては硝酸水溶液を用いた. まず, 腐食前の SEM 像について述べる. 試料 A においては矢印で示したように CNF が塊となり, 分布が偏っている箇所が多く見られた (図 5(a)). 一

方, 試料 B では偏っている箇所はほとんど見られず, 一様に近くなっている (図 5(b)). このようにコーティング処理により CNF の分散, 分布が改善される可能性が示唆される. 次に, 腐食後の表面性状について述べる. 試料 A においては表面に割れが多く観察されるとともに, 黒い一点鎖線で囲まれたように粒子状のアルミニウムの塊が多く観察される (図 5(c)). CNF の分散が十分でなく, 凝集した CNF によってアルミニウムマトリクスの焼結が妨げられたために割れが発生したと考えられる. 一方, 試料 B では割れはほとんど観察されず, 黒い破線で囲まれたように CNF が偏って存在している箇所においても空隙はほとんど観察されない (図 5(d)). 以上より, CNF 表面にアルミニウムをコーティングしておくことにより, CNF の分散, 複合材料の緻密度が改善され, 硬さも向上することを明らかにした.

本稿では省略するが, アルミニウムコーティング CNF を強化材とするプリフォームを作製して鋳造法の一つである無加圧溶浸法による複合材料の作製について検討を行った. その結果, コーティング処理を行うことで溶融アルミニウムのプリフォーム内部への溶浸が改善されることを明らかにした.

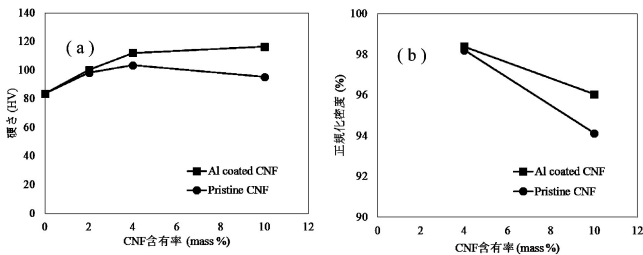


図 4 複合材料の特性. (a) マイクロビッカース硬さ. (b) 密度.

4. CNF 強化アルミニウム基複合材料における強化機構

1 章で述べた, 第 2 の課題である複合材料の強化機構について概説する. 粉末缶押出により複合材料を作製して強化機構を検討した⁽⁶⁾. まず, ボールミルによりアルミニウム粉末と CNF の混合を行った. 次に, 混合粉末を A1050 容器に真空封入し, 粉末缶押出によって複合材料を作製した. 表 1 に

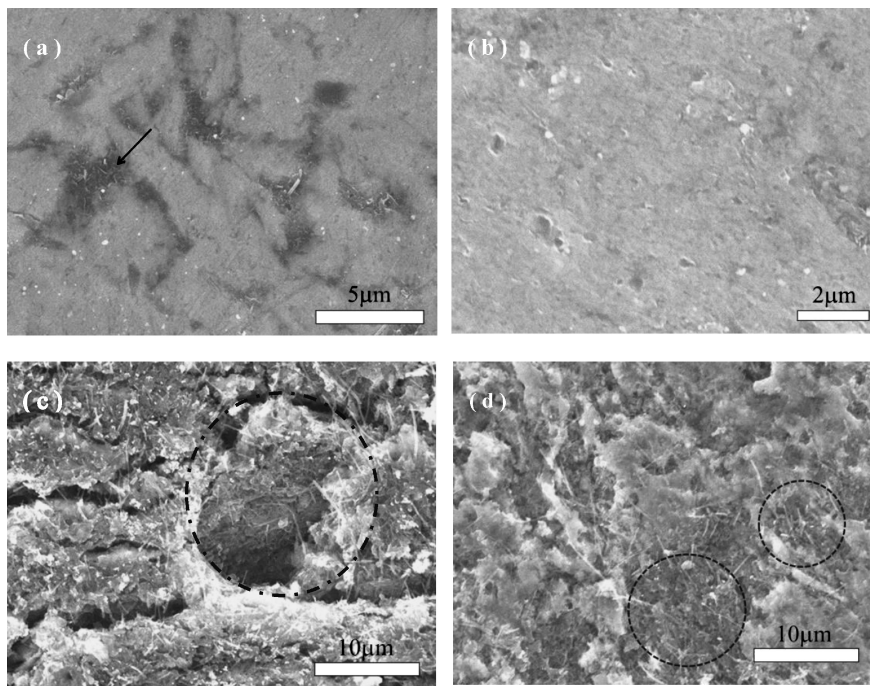


図 5 CNF 含有率 10 mass% の複合材料の SEM 像. (a) 試料 A 腐食前. (b) 試料 B 腐食前. (c) 試料 A 腐食後. (d) 試料 B 腐食後.

示すように押出温度、速度、押出比などを変化させて材料を作製し、硬さ、引張強度を測定して作製条件による違いを検討した。

図6に複合材料のマイクロビッカース硬さの測定結果および引張強度、破断ひずみのまとめを示す。

条件1で作製された複合材料は強度に優れる一方、最も硬さおよび破断ひずみが低い結果となった。これは加工温度が最も低いために結晶組織が粗大化していない一方で、原料として用いた粉末同士の接合が不十分であり、材料内に欠陥が多く存在するためである。一方、条件2では材料内の欠陥が低減されており、硬さ、強度が最も高い結果となった。さらにCNF含有率0.5 vol%, 1.0 vol%では約18.5%, 13.5%と、同様の方法で作製されたアルミニウムを遥かに凌駕する破断ひずみが得られた。条件3においては条件2と比較して強度が低下する一方、破断ひずみはCNF含有率が高い場合においても高い値を示していた。また、破面はディンプルに富んだ延性的なものとなっていた⁽⁶⁾。これは加熱温度が高く、加熱時間が長いために、結晶組織が粗大化した一方、材料内の欠陥が低減されたためであると考えられる。

次に、CNF配向などの微視組織の定量化を行って、材料性能との関係を検討した。押出方向に対するCNFの配向を測定して、複合材料の強度予測理論であるFukuda-Chouモデルにおける配向係数 C_0 を算出した。その結果、条件3, 2, 1の順で C_0 は高い値となり、条件3においてCNFの配向が最も揃っているという結果となった。実験結果を強度予測理論と比較することで強化機構について考察した。ただし、強度予測理論としてはCNFによる応力分担のみを考慮したFukuda-ChouモデルにアルミニウムとCNFの熱膨張係数差によりアルミニウムマトリクス中に残留した転位による強度増分、Orowan機構による強度増分を考慮した以下の式を用いた。ここで、 V_f はCNFの体積含有率、 σ_f はCNFの強

表1 押出条件.

No.	押出温度 (°C)	押出比 R	ラム速度 (mm/min)	加熱時間 (h)
1	500	16	2	0.5
2	550	9	20	0.5
3	550	16	20	1.5

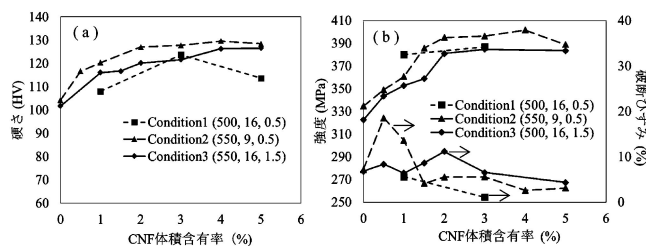


図6 複合材料の機械的性質。(a) マイクロビッカース硬さ。(b) 引張強度、破断ひずみ。

度、 l , l_c はCNFの長さ、臨界長さ、 μ はアルミニウムのせん断ヤング率、 ρ はアルミニウムとCNFの熱膨張係数差によりマトリクスに導入される転位の密度である。また、 α は係数(1.25)、 b はアルミニウムのバーガースペクトルの大きさ(0.283 nm)、 L_p は強化材間の距離、 M はTaylor因子であり、本研究では3を用いた。ただし、詳細は文献(6)を参照頂きたい。

$$\sigma_{\text{Load_orientation}} + \Delta\sigma_{\text{Thermal}} + \Delta\sigma_{\text{Orowan}} = V_f \sigma_f F \left(\frac{l_c}{l} \right) + (1 - V_f) \sigma_m + \alpha \mu \rho^{\frac{1}{2}} b + \frac{0.8 \mu b M}{L_p} \quad (1)$$

図7に条件2, 3で作製した複合材料の降伏応力と式(1)により算出した理論値を比較したものを示す。ただし、縦軸には複合材料の降伏応力を同条件で作製したアルミニウムの降伏応力で正規化したものを示してある。

アルミニウムの降伏応力は条件2において247 MPa、条件3で229 MPaと、条件3の方が低い値を示している。一方、CNFを添加することによる強化効率は条件3の方が高い値を示しており、これは条件2と比較して材料内の欠陥が低減されていること、CNFの配向がより揃っていることによると考えられる。条件3において実験結果と理論値は複合材料内の欠陥が少なく、緻密である3 vol%まで良い一致を示しており、CNFによる応力分担に加えて金属組織による寄与を考慮した強度予測によって実験結果を精度良く説明することができた。以上の考察から、機械的性質に優れた複合材料を作製するためには、材料内の欠陥の低減とともに、アルミニウム結晶粒の微細化、塑性加工によるCNFの配向およびアルミニウム結晶組織の制御が有効であるという複合材料の作製指針を得た。

次に、複合材料中のアルミニウム結晶を観察して強化機構に関するさらなる考察を行った。図8に条件2で作製した、CNF含有率0.5 vol%の複合材料の電解放出型走査電子顕微鏡像(FESEM像)を示す。図中の白い矢印は押出方向を示している。また、黒い矢印はCNFを示している。図8(b)においては黒い破線の矢印で示したようにCNFの近傍ほど結晶粒径が小さく、押出後の冷却の過程で再結晶が生じたことを示している。CNFが再結晶核の生成を促進している、あるいは再結晶粒の成長を抑制している可能性があり、この点についてはさらなる検討を行っていきたいと考えている。さら

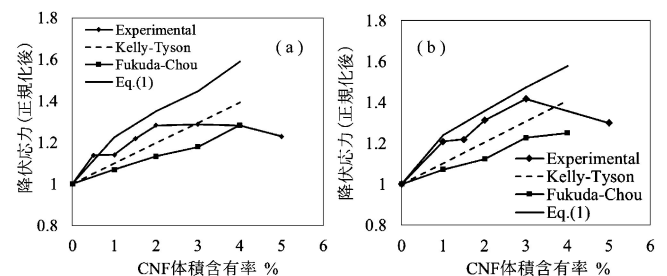


図7 降伏応力と理論値の比較。(a) 条件2(550°C, R9, 20 mm/min, 0.5 h)。(b) 条件3(550°C, R16, 20 mm/min, 1.5 h)。

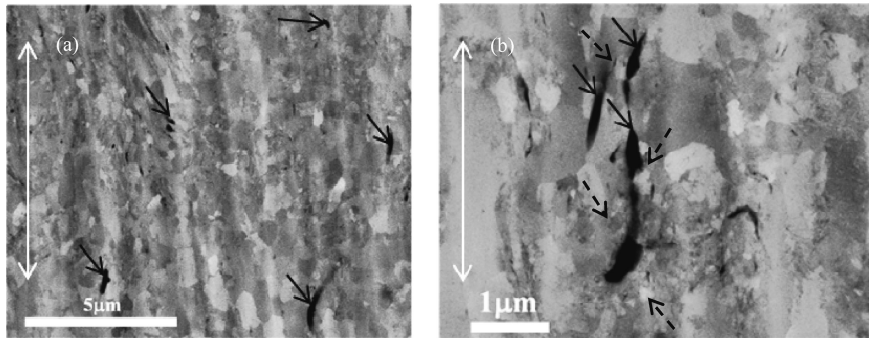


図8 条件2で作製した複合材料(0.5 vol%)のFESEM像. (a) 低倍. (b) 高倍.

に、将来的にはナノインデンテーションなどによりマトリクス金属の微視的な機械的性質を評価するとともに、それらを考慮した強度予測モデルの構築を行い、強化機構をより明らかにすることを目指している.

5. おわりに

本稿では、著者らが行ってきたCNF強化アルミニウム基複合材料の研究の中から、*In-Situ* CVD法によるCNF表面へのアルミニウムコーティング、コーティングCNFを用いた複合材料の作製、そして複合材料における強化機構について概説した。本稿で紹介した研究を遂行するにあたり、早稲田大学各務記念材料技術研究所 増田千利教授に懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました。さらに、本稿を執筆する機会を頂きました早稲田大学理工学術院 鈴木進補教授に深く御礼申し上げます。

文献

- (1) K. C. Chang, Z. F. Xu, K. Matsugi and G. Sasaki: *Mater. Trans.*, **50**(2009), 1510–1518.
- (2) H. Kwon, D. H. Park, J. F. Silvain and A. Kawasaki: *Compos. Sci. Technol.*, **70**(2010), 546–550.
- (3) H. Uozumi, K. Kobayashi, C. Masuda and M. Yoshida: *Adv. Mat. Res.*, **15–17**(2007), 209–214.
- (4) A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, M. Taher and S. Lanka: *Compos. Sci. Technol.*, **70**(2010), 2237–2241.
- (5) 小川文男, 平川起也, 増田千利: *材料*, **61**(2012), 454–461.
- (6) 小川文男, 増田千利: *軽金属*, **63**(2013), 350–357.
- (7) C. Christoglou, N. Voudouris, G. N. Angelopoulos, M. Pant and W. Dahl: *Surf. Coat. Technol.*, **84**(2003), 149–155.



小川文男

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2011年3月 早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程満期退学
 2014年4月 早稲田大学各務記念材料技術研究所支援研究員
 2014年6月 博士(工学)
 専門分野: 複合材料工学, 金属基複合材料, ナノ材料
 ◎ナノ材料を強化材とするアルミニウム基複合材料の作製と機械的性質に関する研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★