

高強度カーボンナノファイバー (CNF) 強化 銅複合材料の開発

早稲田大学理工学術院総合研究所
各務記念材料技術研究所

教授 増田千利
マスタチトシ

(平成 21 年度一般研究開発助成 AF-2009027)

キーワード：カーボンナノファイバー(CNF)、銅、金属基複合材料

1. 研究の目的と背景

銅合金は導電性が良好なために、各種電気材料としてこれまでに広く利用されている材料である。特に高強度・高導電性材料の開発が期待されている。これまでは延性を有する第2相組織を含み、加工により第2相の形状を繊維状にすることにより強度を得ようとする材料が開発されてきた。

例としては第2相として Ag を Cu 中に分散させた Cu-Ag 合金を鋳造法で製造し、鍛造、冷間加工を加えることにより第2相の Ag を繊維状にしかも微細に分散、配向させた材料が開発され、強度 600MPa、導電率が IASC で 95% と高いことが報告されている。しかし Ag が高価なことから、第2相として Cr, Fe, Ni などが検討されてきた。我々も Cu-Cr 合金を溶解法によりインゴットを作成し、鍛造後冷間溝ロール加工法と線引き法により、線径 1 mm まで細くしたものを用いて強度特性を調べた結果、Cu-Ag 合金より 900MPa と高強度で、しかも IASC85% という高導電性材料が得られることを明らかにした。また疲労特性も優れていることも確認した。しかし Cr を含むために高温での溶解が避けられず、耐火物からの不純物の混入が生じるために、より高純度の合金の製造が困難であると判明した。そこで新しい安価な強化材が必要であると考えられた。

高強度、高導電率などの特性を有する強化材として注目されているのが、カーボンナノチューブ (CNT) と呼ばれている繊維である。この繊維は非常に細かく、凝集しているのが特徴で、そのために金属中に分散させることが非常に困難になる。また繊維の長手方向には強度、導電率などの特性は優れているものの、断面方向には逆に非常に低いとされており、異方性を有しているために、高強度、高導電率を得るためには、繊維の方向を制御しなければならないことになる。

2. 実験方法

実験の全体計画を図 1 に示す。材料は粉末冶金法で準備し、混合の後ホットプレス (HT) やスパー

ク・プラズマ焼結装置 (SPS) を用いて焼結した。その後、熱間溝ロール装置および冷間溝ロール装置、線引き装置を用いて線材を作成した。以下それぞれ簡単に内容を説明する。

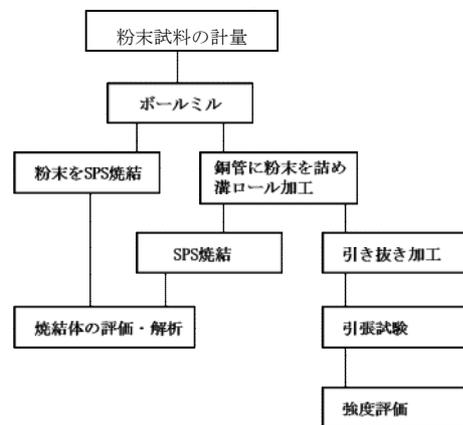


図 1 実験フローチャート

2.1 CNF と Cu との混合

強化材であるカーボンナノファイバー (CNF) とマトリックス材料である Cu を粉末冶金法により混合した。混合する前の使用した CNF の写真を図 2 に示す。

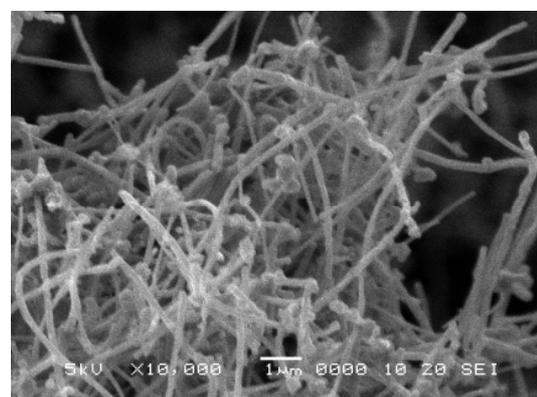


図 2 CNF の SEM 像

CNF は気相成長カーボン繊維 (VGCF) で昭和電気 (株) 社製を用いた。CNF は平均直径が 150nm 程度で、長さは平均 10~20 μm とされている。CNF の特徴を表 1 にまとめて示す。

写真から分かるように CNF はお互いに絡みあっており、以下においてこの絡みをほぐすことが非常に困難である。一般的には機械的な混合によりばらばらにほぐすことを試みている例が多い。これはファンデルワールス力により凝集しているためと言われている。一方、Cu 粉末の平均直径は 45 μm である。このほか 5, 10 μm の粉末も用いた (Cu 粉末のサイズを変えた実験はこの計画にはないプラズマ溶射の実験に用いた)。CNF の含有率は Cu 粉末と重量比で 0, 0.5, 5.0, 10, 20, 30% の 7 種類とした。

Ar 雰囲気グローボックス内で、CNF、Cu 粉末と直径 10mm の鋼球をステンレス製のポットに入れ蓋をし、メカニカルアロイイング (MA) 装置に取り付け混合した。混合する回転数は 150rpm とし、混合時間は 3 時間とした。また鋼球と粉末との重量比は 20 : 1 とした。

2.2 複合材料の焼結

ホットプレス (HT) 装置に中空黒鉛ダイスをセットし、上下の黒鉛パンチ間に混合した粉末を挿入し、真空中において 900°C で 1 時間の焼結を行った。ダイスの直径は 40mm である。また一部はスパーク・プラズマ焼結装置 (SPS) を使った。

SPS の特徴はホットプレスと比べて、短時間で昇温できること、また粒子間でスパークが発生し、短時間で緻密な焼結ができるといわれている。この場合、黒鉛ダイスは内径 10mm を使い、860°C、1 時間の焼結を真空中で行った。

2.3 溝ロール加工

三角形の溝を有する上下のロールの間に材料を挿入して加工を行う。材料を加熱あるいは室温、低温に保持して、加工が可能である。まず 40mm の焼結体を外形 44mm のアルミ缶に挿入して、両端を折り曲げて、800°C に 30 分、Ar 雰囲気中で加熱後、断面積を約 7% 減少させながら、同じサイズの溝に 2 回通した後、さらに同じ圧下の加工を続け、最終断面 7.5x7.5mm サイズになるまで行った。途中 11.6x11.6mm サイズで一度加工を中断して、試料を一部切り出した。

その後、銅パイプに詰め替えて冷間で溝ロール加工

を行い、3x3mm にした。続いて線引き加工を行った。この他銅パイプに CNF を充填し、室温で溝ロール加工、線引きを行い、最終径 0.3mm の線材を作成した。

2.4 機械的特性評価他

溝ロール加工、線引き加工後、引張り試験、熱伝導特性などを測定した。引張り試験は、線引き加工した後、シース缶付きのままで引張り速度 1mm/min で行った。熱伝導は 10x10mm サイズでマイクロレーザーフラッシュ装置を用いた。また比熱は示差熱量分析計 (DSC) を用いた。

粉末の形状、混合後の CNF の分散状態、焼結材の断面組織、引張り破面観察などには走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また内部組織観察には透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた。

TEM 観察用の試料は線引きのときの直径が 3mm 程度のものを 1mm の厚さに切断して、湿式研磨により、100 μm の厚さにした後、ダイヤモンド研磨剤を用いてディンプラーにより、片面中央にくぼみを作成し、イオンシーニング装置 (PIPS) により、試料中央部に穴を作成したものを使用した。

TEM では穴の周囲で薄い部分を観察する。今回は PIPS ですべての試料について観察できる状態まで準備したが、観察するまでにはいたらなかった。現在、真空デシケータ中に保存しているので、観察は可能である。

3. 結果

3.1 混合粉末の観察

図 3 に 5wt%CNF と Cu の混合した後の粉末の SEM 像を示す。赤丸で囲った部分が Cu 粉末である。45 μm の粉末が小さくなっている様子が分かるが、一部まだもとのサイズの粉末も見られる。白い針状の特徴が CNF である。これから CNF はかなり分散している様子が分かる。CNF の量が少ないので、Cu 粒子内に埋め込まれているものと考えられる。詳細に見るとまだ CNF の塊状に凝集したままの部分も観察された。凝集を減少させるために溶剤を入れて混合することもある。またプラズマ溶射にはできるだけサイズが均一になっていることが求められるために Cu 粉末のサイズを変えて混合をしている。その結果、5, 10 μm の Cu 粉末の場合、150rpm の条件下では元のサイズより大きく増粒していた。

表 1. CNF (VGCF) の特性

密度 g/cm ³	繊維径 nm	繊維長 μm	アスペクト比	引張強さ (GPa)	ヤング率 GPa	熱伝導率 W/m \cdot K	
						軸方向	半径方向
2.0	150	10~20	10~500	100	600	2000	10

3.2 焼結材および溝ロール加工材のマクロ観察

図4, 5, 6, 7に焼結材、溝ロール加工材、線引き材のマクロ写真を示す。図4は焼結材をシース缶に詰めたもので、直径が40mm、厚さ約30mmである。これを熱間溝ロール加工した。

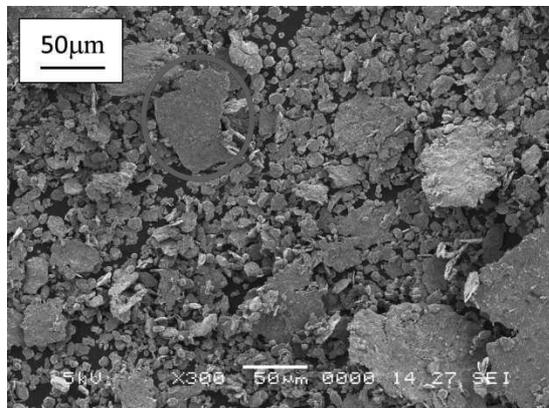


図3 5wt%CNF-Cu 混合粉末のSEM像



図4 CNF-Cu 複合材料の焼結材

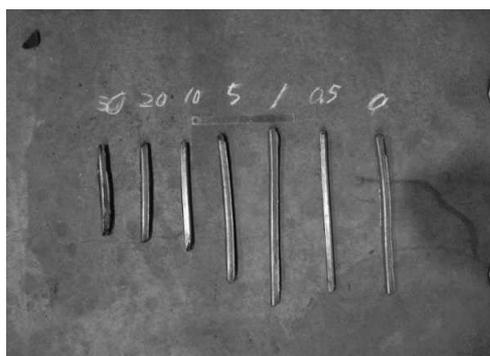


図5 熱間溝ロール加工材(11.6x11.6mm)

図5は溝ロール加工して、11.6x11.6mmにしたもので、含有率が増加するに伴い、長さが短くなっているが、CNFの量が多くなるに従い、加工伸びが減少していることになる。図6は断面形状を撮影したもので、形状としては、ほぼ正方形をしているといえる。同一形

状の溝に90度回転して2回通しているが、変形がほぼ一定に近いと考えられる。図7は線引き後の形状のマクロ観察像である。0,0.5,1.0,5wt%の場合、破断す

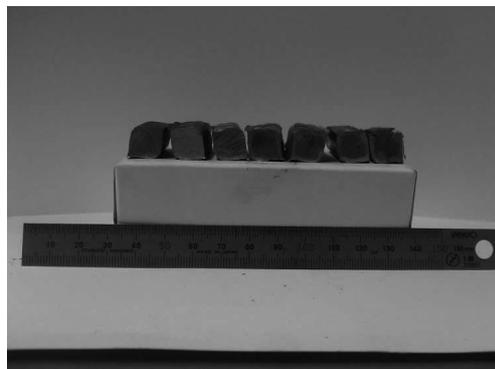


図6 溝ロール加工材断面図
(左から0%, 0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%)



図7 線引き材

ることなく線引きされている。10,20wt%の場合には線引きができたが、途中500℃で1時間の焼鈍の熱処理を施しながら、加工を続けた。30wt%の場合には、さらに焼鈍を繰り返したが割れて線引きはできなかった。

3.3 機械的特性

3.3.1 複合材の硬さ

図8に溝ロール加工材の硬さ試験結果を示す。測定は加工材の長手方向と断面方向の2方向について行った。その結果、全体として、CNFの含有率が増すにしたがって、硬さが約HV80から約HV110程度までわずかながら増加しているが、20wt%では約HV70と0wt%のCu材より減少している。これはCNFの含有率が多く焼結が不十分であるためと考えられる。また断面方向による硬さの差はあまり大きくないといえる。

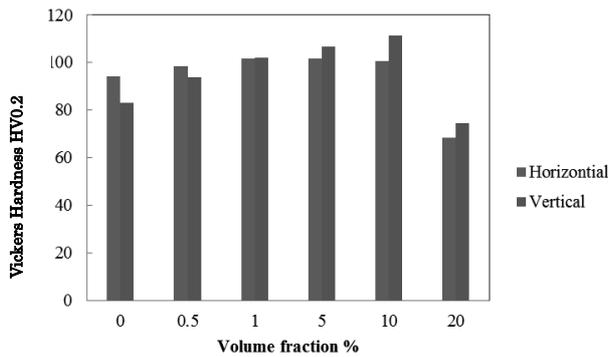


図 8 溝ロール材のビッカース硬さ比較

3.3.2 複合材の引張り特性

図 9 に引張り試験結果を示す。350~420MPa 程度までばらついているが、CNF が低いほうが引張り強度が高くなっている。

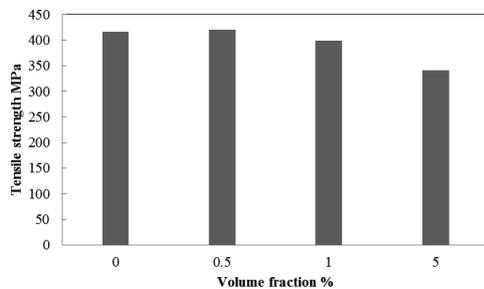


図 9 引張り試験結果

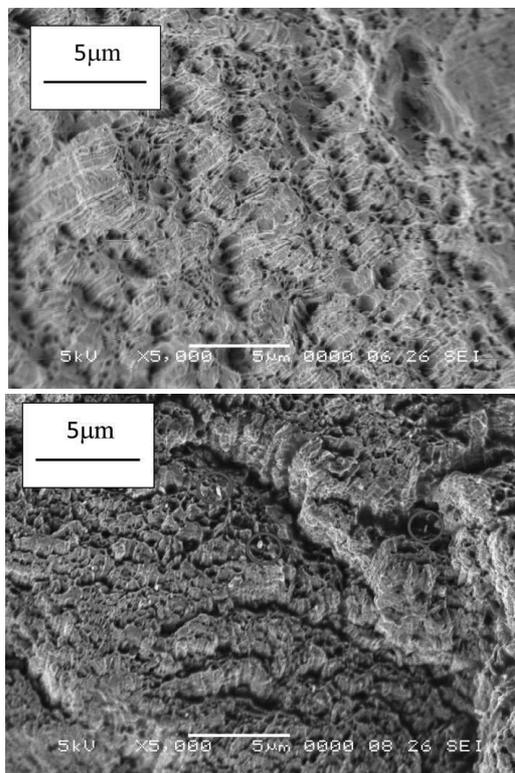


図 10 引張り破面、a) 0.5%CNF、b) 5%CNF

破面を観察した結果、図 10 に示すように、0、0.5wt%CNF ではきれいなディンプルが観察されるが、1.5wt%では破面に微細な割れが観察された。加工の途中で割れが形成されたために引張り強度が増加しなかったと考えられる。室温における溝ロール加工に問題があると考えられる。このために現在熱間押し出し治具を作成して、予備実験を行っている。CNF を含むアルミ基複合材料を作成した結果、押し出し方向に平行にそろった CNF が約 65%揃った試料が得られるまでになった。このために Cu-CNF 複合材料についても検討を行い、原因を調べる予定である。なおこれまでに SPS 法により 30MPa で焼結した板材の引張り強度は 220 MPa (0%CNF)と 270MPa (5%CNF) と増加している。

3.4 複合材の熱伝導特性

図 11 に熱伝導特性を調べた結果を示す。純銅の熱伝導は 400 W/mK である。結果から 400~100W/mK と CNF の含有量の増加とともに減少している。SPS 焼結材に比べて、溝ロール加工材のほうが少し高くなっているが、CNF の方向が長手方向に揃っているためと考えられる。SPS 焼結では CNF の方向が 3D あるいは 2D ランダムであるために低くなったと考えられる。

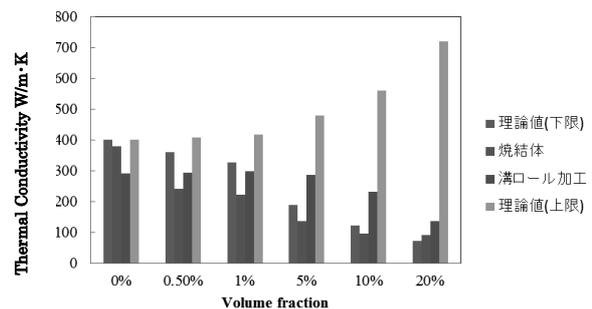


図 11 溝ロール加工材の熱伝導率比較

表 1 から CNF の軸方向には熱伝導は約 2000W/mK と非常に高いが、半径方向に対しては 10W/mK と極端に低く異方性がある。このためにできるだけ方向をそろえる必要がある。なお CNF を 5%含有の複合材料を SPS で焼結した後、冷間において溝ロール加工と焼鈍を繰り返して直径 1mm の線材を作成し、さらに Cu パイプに線材を入れて、SPS 焼結した後、熱伝導を測定したところ、200W/mK まで改善したが、Cu の熱伝導値を上回ることにはなかった。

4. 結論

カーボンナノファイバー (CNF) 強化 Cu 複合材料を粉末法で混合し焼結後、CNF 繊維の方向を揃えるために、熱間および冷間において溝ロール加工および冷間の線引き加工により作成した。

その結果、硬さは CNF の含有量の増加とともに増加したが、増加量はあまり大きくはなかった。引張り強度は CNF の含有量が 0 から 1.0%まではほとんど変化

せず約 400MPa であったが、CNF が増えると減少した。破面観察の結果、内部に割れが観察された（図 12）ことから、溝ロール加工の段階で、特に冷間加工の段階で内部に割れが生じた可能性が考えられる。また熱伝導特性も CNF の増加とともに減少し、改善は見られなかった。これも試料内部に割れが存在するためと考えられる。今回の結果は不成功に終わったので、熱間押し加工治具を作成して、予備実験を行った。Cu-CNF 複合材料と混合粉末を缶に真空封入し、そのまま押し加工を行う予定である。CNF を 1%含有する純アルミ押し材の引張り強度が 380MPa と Cu-CNF 複合材とほぼ同じ結果が得られている。さらに断面観察の結果、CNF 繊維の押し出し方向へ平行に約 65%揃っていることから、Cu-CNF 複合材料についても改善が期待される。

なお、銅パイプに CNF を詰めて、溝ロール加工、線引きを行い 0.3mm 径(CNF の含有率は約 $V_f=2.5\%$)の線材(図 12)を引張った結果、引張り強度が 560MPa とかなり高い結果を得ているために、CNF 繊維の向き揃えることで、高強度化が可能と考えている。複合則で繊維の強度を推定したところ、1本の繊維とみなすと、カーボン繊維の強度をはるかに超えることがわかる。

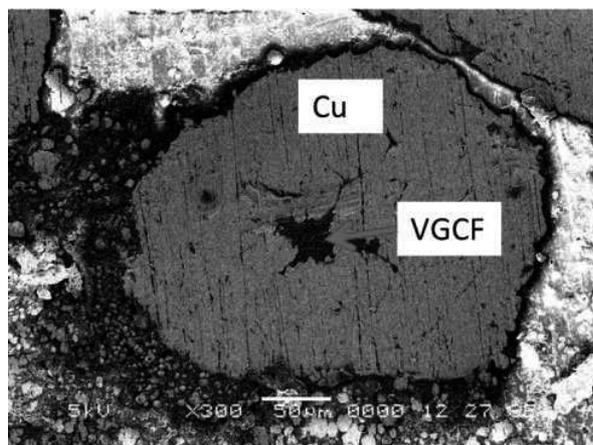


図 1 2 Vf=2.5%の線引き材

また CNF の分散が問題と考え、Cu 粉末上に CNT(カーボンナノチューブ)を成長させる実験を試みたが、直径が 5μ 程度の繊維が成長することができた。TEM で観察したところ、アモルファスの可能性が高かったので、Cu 粉末表面に別の金属を薄く PVD コーティングして、実験したところ、図 13 に示すように直径が約 10nm の多層(写真の部分では 5 層に見える)の CNT が成長していたが、約 50%ほど 5μ m のアモルファス繊維も見られた。これはコーティングが粉末全面にできないため、コーティングがされていない部分では Cu 部のままで、CNT が成長していないものと考えた。現在、Cu と金属粉末をメカニカルアロイイング(MA)法で合金化させて、CNT の成長を検討している。複合材料の熱伝導特性の評価では繊維とマトリックスとの界面における熱抵抗が問題になる。強

化繊維のサイズが小さくなると、界面の占める割合は増加するために、熱伝導が減少する可能性がある。強度特性も界面強度画像化すれば改善できる可能性が高いと考え、CNF の表面に Cu をあらかじめ緻密にコーティングできれば、熱抵抗を下げ、界面強度を向上させることができるものと考えて試みている。また Cu-CNF 混合粉末を用いたプラズマ溶射の検討を行い、溶射条件を決めた。

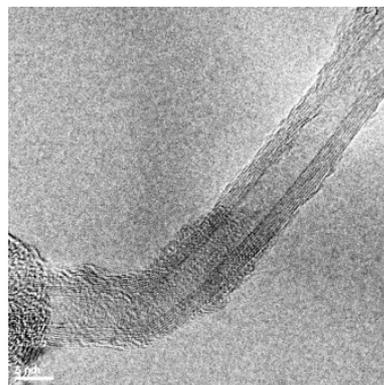


図 1 3 Cu 粉末上に成長した CNT の TEM 像 (Cu 表面に金属をコーティング)

謝辞

本研究を遂行するに当たり公益財団法人天田財団から研究費を援助いただきまして、ここに謝意を表します。また溝ロール加工を快く引き受けていただきました(独)物質・材料研究機構の黒田秀治氏に、また同研究所の西村聡之博士には熱伝導測定装置をお借りしました。ここに感謝の意を表します。

文献

全体として、「次世代構造材料の最新技術—社会・産業へのインパクト—」、新谷紀雄著、CMC 出版(2008)p42-56。他は省略

発表

- 1) 小川、平川、増田、材料 61 巻 (2012) p454-461.
- 2) 山本、日高、川奈、増田、表面技術、63 巻、(20129) p35-40.