

## 論文

## カーボンナノチューブ・銅複合焼結材料の開発

柳 捷凡<sup>\*1)</sup> 浅見淳一<sup>\*1)</sup> 鈴木岳美<sup>\*1)</sup> 山崎 実<sup>\*1)</sup>

Copper-Based Sintered Composite Added with Carbon Nanotubes

Shohan YANAGI, Junichi ASAMI, Takemi SUZUKI, Minoru YAMAZAKI

**Abstract** Carbon nanotubes (CNT) and fine copper powders were mixed in a variety of ratios using different processes including intensive dry ball milling and wet agitating. Different mixing processes generated mixed powders with different particulate sizes and shapes. We examined the effects of the primary powder-mixing processes and mixing ratios on the properties of the sintered CNT/Cu matrix composites. Adding CNT(0.1~0.5wt%) into Cu enhanced the mechanical strength and decreased the friction coefficients of the composites, which are preferable for use as the materials for self-lubricating bearings. Additionally, the obtained composite was also used as an electrode in electrical discharge machining for evaluating the electrode wear, and the results demonstrated that CNT could decrease the electrode wear. High-energy ball milling of the powder mixtures favorably affects the properties of CNT/Cu matrix composites, as a result of homogeneous dispersion of CNT in Cu Matrix. However, further milling brought about negative effects due to severe CNT structural damage.

**Keywords** Carbon nanotubes, Copper, Mixture, Composite, Dispersion,

## 1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は1991年に飯島博士<sup>1)</sup>により発見されて以来、代表的なナノ材料として非常に脚光を浴びるようになった。CNTは優れた機械的・電気的特性を有し、これらの特性を活かしたナノ複合材料の開発が注目されている。特に、CNTと樹脂との複合化研究が盛んに行われ、実用化段階に突入している<sup>2)</sup>。一方、CNTと金属との複合化研究については、アルミニウムのような低融点金属との複合化は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクト(「カーボンナノファイバー複合材料プロジェクト」, H15~17年)において研究されている。しかし、樹脂と比べて、金属との複合化についての報告は意外に少なく、実用化例が見当たらない。CNTのマトリクスへの均一分散・配合制御がCNT複合材料の性能を向上させるための重要なファクターであると考えられるが、CNTはアスペクト比の大きいチューブ状物質で、チューブ同士は絡まりあった状態をとっているため、マトリクスの中で特に金属中への分散は難しい。マトリクスは樹脂や低融点金属の場合は、CNTを加熱溶解されたマトリクスと混練した後、金型に射出成形する方法によりCNT複合材料を製造する方法が考えられる。しかし、CNT/Cu複合材料の開発には、溶解射出成形法が適用しに

くい。そこで、本研究はCNT/Cu複合材料の開発に粉末冶金法を適用し、CNTの混合・分散など原料を調製する要素技術の確立に重点を置き、CNTの配合比率や混合粉末の調製条件と複合材料の機械的特性や放電加工特性等を調べた。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

銅粉は市販の微細な樹枝状電解銅粉 FCC-115 (フィッシャー平均粒径 2.9 μm、福田金属箔粉工業製)を用いた。カーボンナノチューブは二種類の多層カーボンナノチューブ、すなわち、VGCF (平均外径 150nm、長さ 10-20 μm、昭和電工製)と MWNTs (平均外径 20nm、長さ 1-10 μm、Sun Nanotech Co Ltd)を用いた。CNT粉末原料の外観は図1に示す。

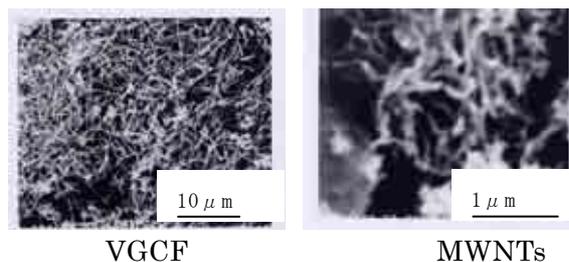


図1 CNT原料粉末のSEM像

\*1) 加工技術グループ

## 2.2 混合・成形

銅粉とCNT (VGCF または MWNTs) を所定の比率で配合し乳鉢で10分間予備混合した。予備混合した粉末を、直径5mmの鋼球とともにステンレス容器に投入しAr雰囲気中で遊星ボールミル (P-5、Fritsch GmbH) を用いて400rpmの回転数、所定の時間で乾式強制混合を行った。また、同組成の予備混合粉末を界面活性剤とともに精製水に投入し強力攪拌機 (RZR2051、Heidolph Instruments GmbH) を用いて所定の時間で湿式攪拌分散した後、真空乾燥させ混合粉末を得た。得られた粉末の圧粉成形には50t油圧式万能試験機 (島津製作所) を使用した。金型には、外径16mm、内径8mmの軸受型と引張試験片形状の金型を使用した。金型への潤滑方法としてステアリン酸亜鉛のアセトン分散液を金型に塗布した。軸受試験片及び引張試験片の製作には成形圧力を196Mpa一定にして2個のパンチだけで加圧を行った。この形式では、両押しと同様の効果を得られる。成形体の焼結は水素気流中にて900°Cで1時間保持して行った。

## 2.3 分析・測定

軸受試験片の圧環強度と引張試験片の引張り強度の測定はオートグラフ (島津製作所) を用いて、それぞれ JIS Z 2507 と JIS Z 2550 の規定により行った。また、引張り強度試験片を放電加工用電極として断面積約  $0.5 \text{ cm}^2$  の棒状に加工した。電極消耗率の測定には、NC形彫り放電加工機 (M35S、三菱電機) を用いて行った。測定する前に電極を放電加工油に1時間浸した。放電加工の条件はパルス幅 ( $\tau_{\text{on}}$ ) と休止幅 ( $\tau_{\text{off}}$ ) は同じく  $256 \mu\text{s}$ 、ピーク電流 ( $I_p$ ) と衝撃計数 ( $Df$ ) はそれぞれ15Aと50%であった。放電加工対象物としての合金工具鋼SKD11と電極 (正極) のそれぞれ加工前後の重量減少に基づいて電極消耗率を算出した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) と高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) 及びX線回折法による粉末の形状や構造の分析評価、さらに、摩擦試験による摩擦係数の測定及びマイクロビッカース硬度計による硬さの測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 混合粉末の成形特性

電解銅粉だけの場合は流動度が低い、良好な圧縮成形性を示した。また、CNT (VGCF または MWNTs) のみ場合は圧縮成形できないことを確認した。銅粉にCNTの配合量増加に伴い、圧縮成形性が悪くなることが分かった。乳鉢だけの混合または湿式攪拌分散法で得られた混合粉末の場合は、CNTの配合率が0.5wt%以上になると圧縮成形法により成形できなかったが、混合粉末の圧縮成形性が遊星ボールミルの強制分散処理により顕著に改善

表1 CNT/Cu 混合粉末の圧縮成形特性

CNTの種類/混合時間 分	CNTの配合比率 wt%					
	0	0.1	0.3	0.5	1.0	3.0
MWNTs/0	○	○	○	×	×	×
MWNTs/30	○	○	○	○	○	○
MWNTs/60	○	○	○	○	○	○
MWNTs/120	×	○	○	○	○	○
VGCF/0	○	○	○	×	×	×
VGCF/30	○	○	○	○	○	×
VGCF/60	○	○	○	○	○	×
VGCF/120	×	○	○	○	○	×
VGCF/180	×	○	○	○	○	×

表中の記号○と×はそれぞれ、圧縮成形可能と圧縮成形不能又は成形体にひびが入ったことを意味する。混合時間は遊星ボールミルによる強制混合の時間である。

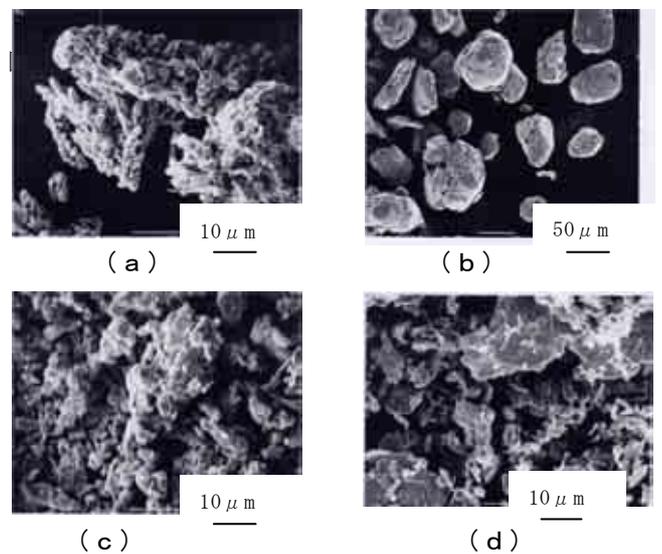


図2 湿式攪拌及び遊星ボールミルで処理した粉末のSEM像、(a)銅粉にVGCFを0.3wt%添加して180分で湿式攪拌分散した試料；(b)～(d)は遊星ボールミルで180分処理した試料でVGCFの配合量は(b): 0%、(c): 0.3wt%、(d): 3wt%

された (表1)。

乳鉢または湿式攪拌分散法で得られた混合粉末は、原料である銅粉の形状に大きな変化がなく、樹枝状の形が残されていることがSEM観察により確認された。これに対し、遊星ボールミル処理した試料では銅粒子の形状が大きく変わったことが観察された (図2)。湿式攪拌では、CNTは樹枝状銅粒子の表面または一部を銅粒子のすき間に挿入した形で分散されていた (図2、a)。そのために、CNTの量が増加すると、銅粒子同士の接触面積が減り、成形性が悪くなったと思われる。一方、遊星ボールミルで強制混合処理した粉末は、CNTは銅粒子の中に埋め込まれて複合粒子となり、原料である樹枝状の粒子がほとんど観察されなかった (図2、cとd)。CNTが添加されていない銅粉のみでは、遊星ボールミルで処理すると、銅粒子同士が相

互に「融着」し大きさ数十 $\mu\text{m}$ 以上の球形粒子になることが分かった(図2、b)。銅粉のみで120分以上処理すると、圧縮成形不能となった(表1)。しかし、少量のCNTを添加するだけで、銅粉の相互「融着」が抑えられ、成形性能が改善された。湿式攪拌分散法で得られた粉末は、電解銅粉とCNTとの混合粉末であるのに対し、遊星ボールミル処理により得られた粉末は、単純な混合粉末よりも一種のCNT/Cu複合粉末であると考えられる。このような機械的複合粉末調整法は、金属の以外にもセラミックスや樹脂粉末の物性改良や新素材開発に利用されている<sup>3)</sup>。炭素と銅のような密度が大きく異なる粉体の混合物は、複合化により粒子の偏析を防止する効果がある。さらに、機械的複合粉末調整法は、溶液共沈法など化学的方法とくらべて、物性(粒子の形状、粒度や密度など)の異なる複合粉末が得られるため、ナノ複合材料への応用が期待される。

### 3.2 複合焼結体の機械特性

図3は遊星ボールミルを用いての強制乾式粉末焼結体の引張試験結果を示す。MWNTs含有率0.1wt%のものが最も高い引張強さを示した。また、MWNTsを添加せずに電解銅粉のみでは遊星ボールミル処理により焼結体の強度が低下することが分かった。MWNTsの含有率が3wt%以上になると成形体は焼結が起らず、体積膨張現象が観察された。

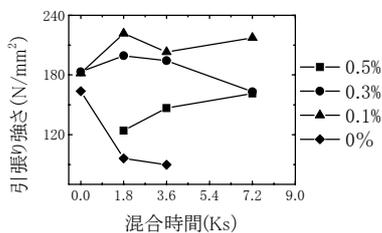


図3 遊星ボールミル処理による引張強度の変化(数字はMWNTsの含有率(wt%)を示す)

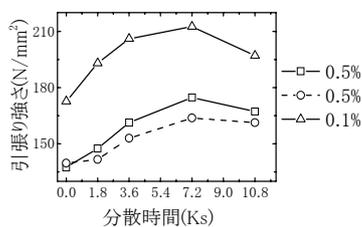


図4 湿式攪拌分散による引張強度の変化(破線はVGCFの場合)

湿式攪拌分散法で得られた粉末の焼結体の引張強さを図4に示す。乾式強制混合と同様にMWNTsの含有率が0.1wt%の方が高い強度を有することが分かった。また、攪拌分散とともに引張強さが漸次向上したが、分散時間が

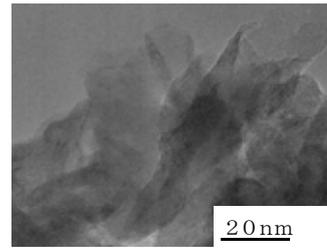


図5 遊星ボールミル処理による切断されたMWNTsの高分解能TEM像

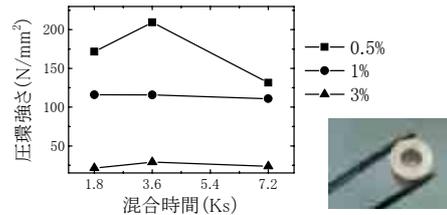


図6 遊星ボールミル処理による圧環強度の変化(数字はMWNTsの含有率(wt%)、写真は軸受け試験片)

長くなると、引張強さは逆に低下することが確認された。さらに、MWNTsとVGCFを同じ配合率(0.5wt%)にして比較した結果、直径が小さいMWNTsの方がより高い引張り強度を示した(図4)。本研究は、CNTのみを遊星ボールミルを用いて同じ条件で粉碎処理し、その構造変化を調べた。遊星ボールミル処理によりCNTが短く切断されたことが高分解能透過型電子顕微鏡観察で確認された(図5)。また、X線回折の結果、遊星ボールミル処理によりモルファス化現象が起こり、MWNTsよりVGCFの方がモルファス化の進行がはやいことが認められる。一般に、遊星ボールミルなど高エネルギーミルを用いて異種物質を強制混合させると、処理時間が長いほど粉末の分散均一性がよくなるため、焼結体の強度が向上されるようになる。特に、粉体の複合化を目的としたメカニカルアロイングまたはメカノケミカル反応には、数十時間以上の粉碎処理が必要となる場合がある。しかし、CNTが含まれた粉体に対して、長時間な強制混合処理では、CNTの構造破壊を引き起し、機械的強度の低下につながる事が本研究の結果により示唆される。

銅系焼結体の重要な応用の一つとして自己潤滑型軸受が挙げられる。軸受の機械的特性である圧環強さは円筒状の試験片(図6)を軸に平行な二面で圧縮し、亀裂が生じ始めるときの破壊荷重から算出される(JIS Z 2507)が、本研究の軸受試験片の多くは亀裂もが生じずそのまま変形し潰れてしまったため、圧環強さの測定が不可能であった。亀裂の生じた一部の試験片より求めた圧環強度を図6に示す。図6より圧環強度はMWNTsの配合率が3%になると極端に低くなったことが分かった。原料粉末の調整以外

に、成形圧力や焼結条件なども焼結体の圧環強度に大きな影響を与える<sup>4)</sup>。CNT/Cu 焼結複合体の圧環強さをさらに向上させるために、CNT の配合率を 0.5%以下に抑え、成形圧力及び焼結条件の最適化が必要である。

CNT/Cu 複合焼結体は新しい材料であり、軸受など機械部品としての応用をはかるために材料物性に関する基礎データの充実が必要である。本研究は一部の CNT/Cu 複合焼結体の硬さや摩擦係数をも確認した。図 7 に示したのは遊星ボールミルで 30 分混合処理により得られた原料粉末の焼結体の硬さである。MWNTs の配合率が 0.1%の複合焼結体は最も高い硬さを有することが分かった。これは図 2 に示した引張強さの変化と程一致である。また、引張強さ試験片を直径 3mm のピンに加工し、SKD11 を相手材に対して摩擦特性を評価した。MWNTs を 0.1%添加して得られた複合焼結体の摩擦係数は約 0.5 であるのに対し、MWNTs の添加量を 0.5%に増加すると、摩擦係数は約 0.3 まで低減した。

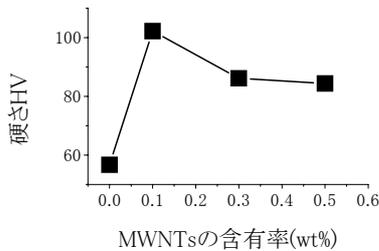


図 7 MWNTs/Cu 複合焼結材の硬さに対する MWNTs の含有率の影響

### 3.3 複合焼結体の放電加工特性

放電加工における電極消耗のメカニズムが複雑であり、また完全に解明されていない。従来は、黒鉛や銅などが放電加工の電極材料として利用されている。しかし、放電加工精度の向上や加工コストの削減をはかるために、新しい電極材料が求められる。CNT/Cu 複合材料の電極消耗特性に関する研究はまだ報告されていない。図 8 は本研究で得られた CNT/Cu 焼結体を電極とし SKD11 を放電加工した時の電極消耗率を示す。銅粉のみの焼結体と比べ、CNT/Cu 複合焼結体の電極消耗率が低減されたことが分かった。鈴木ら<sup>5)</sup>は導電性ダイヤモンド粒子を銅に混入しものを電極として SKD11 を工作物としてその放電加工特性を調べた結果、ダイヤモンド混入率が高いほど消耗率は悪化することが分かった。炭素系材料は適合の電極材料であると思われるが、炭素材料だけの焼結体は機械的に脆く、放電加工時に先端部分が破砕的に除去されるために、消耗率は必ずしも少ないとはいえない。むしろ、新しい電極材料の開発には炭素・金属複合材料が有望と考えられる。各種炭素材料の中で、複合焼結体の脆性の改善や強度の向上などの観点から片状構造の黒鉛と粒状のダイヤモンド

よりも繊維状の CNT の方は有利であると考えられる。

一方、CNT 複合材料の実用化に伴い、放電加工法による精密加工も当然に必要なになる。CNT 複合材料を工作物としての放電加工特性を検討した。CNT/Cu 複合焼結材については、タングステンを電極として放電加工を行った結果、電極の消耗が激しいことが分かった。また、金属以外に、SiC 無機材質に CNT を添加することにより電気抵抗率を大幅に低減させ、放電加工法により加工可能になるなど興味深い結果が得られた。これらの結果については別途に報告する。

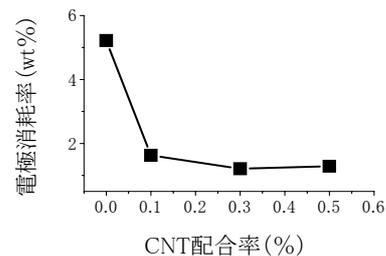


図 8 MWNTs/Cu 複合焼結材の電極消耗率に対して MWNTs の含有率の影響

## 4. まとめ

CNT/Cu 複合焼結材料の特性は添加 CNT の種類、配合比及び混合・分散方法によって大きく影響を受けることが分かった。銅粉末に CNT を 0.1wt%添加することにより得られた複合焼結体の機械的特性及び放電加工用電極としての消耗率が改善された。遊星ボールミルを用いての強制混合処理は CNT と Cu の複合化を起させ、湿式攪拌分散とは異なる物性の原料粉末を得ることができた。一方、過剰な強制混合は、CNT の構造を破壊させ、CNT/Cu 複合材料の機械的強度を低下させる原因であると考えられる。

本研究を行うにあたり、TEM 観察にご協力頂いたナノ炭素研究所の大澤映二氏、硬さ試験にご協力頂いた城東振興センターの基昭夫氏、強度試験にご協力頂いた当所の増子知樹氏、多大なご助言を頂いた当所の棚木敏幸氏に感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) S.Iijima: Nature, Vol.354, 56-58(1991).
- 2) (独) 産業技術総合研究所ナノカーボン研究センター: ナノカーボン—夢ふくらむ新素材—, 丸善(2004).
- 3) 仙名保: 材料の科学と工学, Vol.40, No.1, 19-23(2003).
- 4) 浅見淳一, 木村克弘, 梅田彰: 粉体および粉末冶金, 第 46 巻 第 5 号 533-537(1999).
- 5) 鈴木清, 岩井学, 二ノ宮進一, 佐野定男, 竹内恵三, 植松哲太郎: 2005 年度精密工学会春大会学術講演会講演論文集, 1339-1340

(原稿受付 平成 17 年 8 月 3 日)