カーボンナノチューブによる粉体表面均質被覆法と応用

Composite powders coated with un-bundled CNTs and their application

07102

研究代表者 大阪大学接合科学研究所 特任研究員 梅 田 純 子 Umeda Junko

In this study, the advanced coating process of un-bundled CNTs on metal powders has been established by using surfactant solutions containing CNTs. When applying the process to sponge titanium powders to prepare the CNT-Ti composite ones, the extruded titanium composite reinforced with CNTs and in-situ formed TiC nano-particles showed extremely high tensile strength and reasonable ductility.

研究目的

これまでにカーボンナノチューブ（CNT）の高強度・高剛性、高熱伝導性、水素吸蔵能といった優れた物理的特性を利用した素形材の複合化機能設計が試みられているが、ナノ構造に起因した炭素原子間のファンデルワールス力によるCNTの凝集現象が材料欠陥となり、逆にCNT分散素形材の特性低下を招く。そこで本研究では、上記の凝集現象を解消すべく、界面活性剤の両親媒性を利用して溶液中にCNTを単体状態で分離・分散させるプロセスを開発し、金属粉体表面へのCNT被覆による複合化機能設計を構築する。その適用例として、CNT単分散によるチタン粉体固化材の強化機構の解明、ならびに多孔質シリカ粒子へのCNT被覆とマグネシウム粉体との複合化による摩擦摺動現象の解析を行う。

研究成果の概要

1. CNT凝集体緩和の必要性和単分散化

CNTは既存の炭素系物質の特性を超越した優れた熱・電気および力学特性¹⁾を有した日本発の新素材²⁾

であることから、国内でも製造方法に関する研究開発に加え、その特性・機能の利用に関して幅広い分野での研究が盛んに進められている³⁾。なかでも、CNTと樹脂あるいは金属との複合化による機能転写に関する研究が精力的に行われているが、本研究が対象とするCNT分散金属基複合材料の創製においても、CNTの易凝集性が極めて大きな問題となる。例えば、一般的な溶解・ casting プロセスにおけるCNTの複合化に関して、両者の比重差による分離（不完全分散）や酸化による性能劣化などの問題がある。ゆえに、大半が金属粉体を出発原料とする粉末冶金法の利用が基本である⁴⁻¹²⁾。なかでも比較的簡便な分散方法として、回転ボールミルや遊星ボールミルなど機械的な粉砕加工法を用いた金属粉末へのCNTの均一分散化¹³⁾が試みられている。しかしながら、長時間の粉砕加工に伴うCNTの損傷や不純物の混入に加え、本来のCNTの凝集体形成の要因である最表面炭素原子間のvan der Waals引力によって混合処理後に再凝集現象を誘発する。その結果、CNTの優れた機能・特性を金属素形材に転写する以前に、凝集部による材料欠陥を伴うといった問題がある。したがって、複合化プロセスによってCNTの持つ本来の特性を付与するには、凝集体を解消してCNTを1本ずつ独立した状態（＝単分散

化)で金属粉体と混合する必要がある。つまり、根幹原因となるvan der Waals引力の解消を如何にして実現するかが本研究の最大の課題といえる。このような考えに基づいた研究として、例えば、CNTと金属イオンとの間で単分子レベルにまで均一化する方法¹⁴⁾やフッ化水素酸処理によりCNT表面を化学修飾して上記の引力を減少する方法⁷⁾、さらには金属粉末とCNTのスラリー混合体の熱分解による金属粉末中へのCNTの均一分散¹¹⁾など、様々な複合化技術に関する研究が行われている。しかしながら、いずれのプロセスにおいてもCNT凝集体の完全な消滅は困難であり、結果として理論値に相当する著しい特性向上には至っていない。

そこで、本研究では、北海道大学・古月文志教授の指導の下、水分散プロセスを基本とした両性イオン界面活性剤の両親媒性(親水性・疎水性)を利用したCNTの孤立単分散化技術の検討を行った。ここでは、陽イオンと陰イオン間での引力が上記のCNT間で作用するvan der Waals引力を超えることと、CNTが疎水性(親油性)を有することに着目し、両性イオン界面活性剤によるCNT表面の化学的修飾プロセスを検討した。具体的には、Fig.1に示すように親油性を有する界面活性剤のTail部が水溶液中でCNTと結合し、親水性のHead部がそれと対向配列する。その際、Head部が $+/ -$ の電荷を有することで静電気引力が作用し、凝集状態にあるCNT(bundled CNTs)が分離される。その結果、CNTの凝集体は解消され、CNTが1本ずつ存在する、いわゆる孤立単分散状態(unbundled CNTs)が形成される。

一例として、約1%濃度の界面活性剤を含む蒸留水に多層CNTを重量比で1%混合した際の分散状態を

Fig.1 Schematic illustration of splitting bundled CNTs by using surfactant solutions.

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)を用いて観察した結果をFig.2に示す。ろ紙上で乾燥した後に観察したことで濃化したCNT同士は近接しているものの、凝集状態にあったCNTは1本ずつに解れた状態となり、単分散状態を形成していることがわかる。

そこで、本プロセスを用いて金属粉体表面を単分散CNTによって被覆することを試みた。対象とする金属粉末として、比較的粗粒なスポンジ純チタン粉末(粒径1~3mm)を準備し、またCNTとしてはベルギー・ナノシル社製多層チューブ(直径9~11nm, 全長1~2 μ m)を用いた。CNT単分散水溶液は3-(N,N-ジメチルステアリルアンモニオ)プロパンスルホネートを主成分とする両性イオン界面活性剤を含む水溶液中に上記の多層CNTを3mass%添加し、超音波振動によりCNTの攪拌・均一分散処理を施した。この水溶液中に上記のチタン粉末を300s浸漬するが、その過程でCNTは金属粉末表面に転移する。そして水切りした試料粉末を恒温槽内で大気乾燥することで粉末表面に付着する水分を蒸発・除去した。その状態での粉末表面でのCNTの分散状態を観察した結果の一例をFig.3に示す。CNTは凝集体を形成することなく、1本ずつが独立して表面に存在していることが確認できる。よって、両性イオン界面活性剤によるCNT単分散水溶液を用いた粉体表面へのCNTの均一被覆は有効な手法といえる。

ただし、CNTの単分散化に必須となる界面活性剤は、固形皮膜として金属粉末表面に残存する。通常、金属粉末を冶金的に結合・固化するには、金属元素の固相拡散現象を利用した焼結法を利用するが、このよ

Fig.2 Atomic force microscopy observation on un-bundled CNTs via wet process.

うな高分子固形皮膜は金属粉末間の原子拡散を阻害し、粉末3重点での空隙（欠陥）形成を容易とする。また粉末間での固相拡散の促進に際しては、高温にて加熱保持するが、その過程で高分子膜の熱分解時に発生するガスが材料内部に空隙を形成し、粉体同士の結合強度の低下を誘発する。したがって、粉末の焼結固化に際して表面に存在する高分子皮膜を完全に分解・除去する必要がある。そこで、示差熱量・熱重量測定装置（TG-DTA）を用いて皮膜の熱分解挙動を評価した。金属粉末に対してCNTを含む界面活性剤の固形皮膜と、界面活性剤皮膜のみをコーティングした試料を調査した。アルゴンガス雰囲気（流量10ml/min.）で昇温速度10℃/min.の割合にて常温から700℃まで加熱した際の各試料の重量変化をFig.4に示す。界面活性剤を含むことでいずれも250℃付近から重量減少を示し、約440℃で一定重量に達する。この結果は固形皮膜の熱分解に対応しており、440℃以上で熱分解が完了することを示唆している。また熱分解に伴い発生するガスは界面活性剤の主元素であるC,H,Oから構成されていることから還元雰囲気での熱処理がより有効であると考えられる。そこで、界面活性剤の固形皮膜を対象にAr-20% H_2 混合ガス雰囲気下での熱処理（550℃×3.6ks）前後における試料中の全炭素含有量をICP発光分光分析により調査した。その結果、熱処理前では全炭素量0.013mass%に対して還元雰囲気での熱処理後では0.003mass%にまで減少しており、温度および雰囲気を管理することで界面活性剤の高分子皮膜を完全に熱分解できる。一方、酸化雰囲気において熱処理を施した場合、CNTの先端部が球状構造を呈する

と同時に、針状部分においては長手方向に対して円周状の凹凸が確認され、酸化による幾何学的な変化（変質）を誘発した。よって、高分子膜の熱分解に際しては、上述した還元雰囲気あるいは真空雰囲気の適用が望ましい。

2. 無機粉体と単分散CNTとの複合化

先ず、上述したスポンジチタン粉末表面をCNTで被覆した複合粉体を焼結固化した際の力学特性に関する調査結果を以下に述べる。スポンジチタンは純チタン粉末を製造する際に使用する原料であり、精錬工程を経て不純物を除去する。ゆえに、極めて安価な材料であるものの、塩素（Cl）やシリコン（Si）、鉄（Fe）などの不純物を1～2 mass%程度含み、精錬後の純チタンに比べてその強度は50～60%程度となる。よって、本研究では、このような安価な原料に微量のCNTを複合化することでその特性を顕著に向上できれば、機能と経済性を両立できる新たなチタン材料の創製が可能であると考えた。実験手順として、水溶液中のCNT含有量を1 mass%および3 mass%とした分散液を準備し、各水溶液にスポンジチタン粉末を浸漬することでCNT被覆量が異なる複合粉体を作製した。それぞれのCNT-Ti複合粉体を内径φ42mmの黒鉛型に充填し、放電プラズマ焼結装置にて 1×10^{-4} Pa以下の真空度で焼結温度800℃、圧力30MPa、保持時間1.8ksにて焼結を施した。CNT分散チタン基焼結体について赤外線ゴールドイメージ炉を用いてアルゴンガス雰囲気中で1000℃にて300s加熱保持した後、直ちに

Fig.3 SEM observation on sponge titanium powder coated with un-bundled CNTs.

Fig.4 TGA results of metal powder coated with surfactant films and those containing CNTs.

熱間押出固化（押出比37）を行った。押出材に関してXRDによる相同定および常温引張試験を行い、力学特性を評価すると共に破断面のSEM観察により強化機構を考察した。まず、Fig.5に引張試験における応力-歪曲線を示す。定量分析により測定した押出材中の全炭素量をCNT含有量として同図中に示した。CNTを含まないスポンジチタン粉末の焼結押出材は、最大引張強度が358MPaとなり、従来から報告されている値と一致した。これに対して0.04mass%のCNTを含むことでその値は491MPaとなり、更にCNT含有量が0.64mass%の場合には603MPaに達した。同様に構造材料の設計に際して重要な0.2%耐力値（降伏強度）においても、CNT無添加材（0%）に対して2倍以上にまで向上することを確認した。0.64mass% CNTを含む引張試験片における微小領域での破断面観察結果をFig.6に示す。CNT単体も観察されるが、焼結過程で合成した直径200~300nmの炭化チタニウム（TiC）微粒子が存在しており、その周辺に放射状にCNTが確認される。このような組織形態を有することで、引張試験での応力負荷状態においてTiC粒子がCNTとTi素地の間での応力を伝達する役割を担う結果、前述のような高強度特性が発現したと考えられる。

次に、CNTのベアリング効果¹⁵⁾を利用した金属基複合材料の摩擦摺動特性に関する調査結果を以下に述べる。ここでは、多孔質構造を有する粉殻由来の非晶質シリカ粒子¹⁶⁾を担持体とし、この内部ならびに表面にCNTを浸透・被覆した複合粉体を準備し、マグ

Fig.5 Stress-strain curves of extruded titanium composites reinforced with CNTs and TiC nano-particles.

ネシウム粉末との複合化によりCNT/SiO₂粒子分散マグネシウム基複合焼結材料を作製する。その摩擦摺動特性に及ぼすCNT含有量の影響を調査した。多孔質シリカ粒子（平均粒径12.6μm, 比表面積187m²/g）を準備し、これを濃度1 mass%のCNT分散水溶液に浸漬した後、80℃にて大気乾燥してCNT-SiO₂複合粉体を作製した。粉殻由来シリカは鉱物シリカと異なり、表面に-OH基を有しており、水溶液中で大きな負のゼータ電位（-61.8mV/pH=8.28）を示す。この電位特性により表面に+/-の電荷を有するCNTはシリカの表面のみならず内部にまで浸透し、安定かつ均一に付着するものと考えられる。SEMによる複合粉体の外観ならびに表面観察結果をFig.7に示す。

CNTは再凝集することなく、単分散状態でSiO₂粒子間に存在する。このようにして得られた複合粉体と純マグネシウム（Mg）粉末粒子（純度98.8%, 平均粒径182μm）を混合するが、ここでは複合粉体の配合比率を全体の0, 5, 10mass%の3水準とした。各混合粉末を常温にて圧縮成形して直径45mmの圧粉体を作

Fig.6 SEM observation on extruded titanium composites reinforced with 0.64mass% CNTs fabricated via wet process.

Fig.7 Granulated amorphous and porous silica particles coated with un-bundled CNTs via surfactant solution dispersion process (CNT-SiO₂ hybrid particles).

製し、放電プラズマ焼結により550℃にて焼結・緻密化した。なお、示差熱分析結果よりSiO₂粒子は450℃付近からMgとの固相反応が生じ、硬質なマグネシウムシリサイドMg₂Siを生成する¹⁷⁾。得られた焼結体のXRDによる相同定結果をFig.8に示す。

CNT-SiO₂複合粉体の含有量が増加するにつれてMg₂Siのピーク強度比は増大しており、上記の固相反応の進行によるものである。その際に生成する酸化マグネシウムMgOの回折ピークも同様に増大する。なおXRDパターンからCNTとの反応による炭化ケイ素SiCの合成は確認されておらずCNTとして存在すると考える。

得られたMg基複合焼結体から摩耗試験用ディスク試料を採取し、相手材としてSUS304鋼材製ボール（直径1.9mm）を準備した。大気中にて押付け荷重を0.5N、滑り速度55mm/s（回転直径35mm、回転数30rpm）とし、33m摺動する過程での摩擦係数の変化および試験後の摩耗量を調査した。先ず、Fig.9に摩擦係数の推移を示す。CNT-SiO₂複合粉体の配合量の増加、すなわちMg基複合焼結体中のCNT含有量の増加に伴い、図中に示すように摩擦係数 μ は低下しており、またその変動幅は減少していることがわかる。試験後の摺動面についてSEMを用いて観察を行った結果、例えば、10mass%の複合粉体を配合した試料においてFig.10に見るように、硬質なMg₂Si/MgO合成粒子の周囲に単分散状態のCNTが均一に存在している。前者による耐摩耗性の付与と、CNTのベアリング効果による滑り性向上の相乗効果によって前述した摩擦係数の低下ならびに安定化が進行したと考えられる。

また焼結体側の摩耗量ならびに摩擦係数との相関性

Fig.8 XRD profiles of raw silica particles and sintered Mg-CNT/SiO₂ composite materials.

に関しては、Fig.11に示すようにCNT-SiO₂複合粉体の配合比率が増加することで、摩耗量は摩擦係数と同様に著しく減少しており、上述したCNTのベアリン

Fig.9 Changes of the friction coefficient (μ) of sintered magnesium materials including CNT-SiO₂ composite particles of 10 mass% (a), 5 mass% (b) and 0 mass% (c), which are used as disc specimen, when employing a SUS304 stainless steel ball as counter material in the dry wear test.

Fig.10 SEM-EDS analysis result on primary particle boundaries, where synthesized Mg₂Si and MgO compounds exist, of sliding surface of sintered magnesium composite with reinforcement of 10 mass% after wear test.

Fig.11 Dependence of wear loss of magnesium composites on sliding distance (a), and relationship between total wear loss and mean friction coefficient (b).

グ効果によるアブレッシブ摩耗現象の緩和が支配的となり、優れた摩擦摺動特性を発現したものとする。

3. 総括

優れた性能を有するカーボンナノチューブを金属材料と複合化し、その機能を転写する際の課題であるCNTの凝集解消に対して、本研究では両性イオン界面活性剤を用いた水溶液中での単分散化プロセスを活用し、対象とする金属粉体表面への均一被覆処理を検討した。その結果、安価なスポンジチタン粉末では、0.6mass%程度のCNT添加により引張強度が約2倍に到達すること、また多孔質シリカへCNTを担持した後にマグネシウム粉末と複合化することでその焼結材において摩擦係数の低位・安定化が可能であることをそれぞれ明らかにした。以上の結果は、粉体プロセス制御を基本に、CNTが有する優れた特性・機能を損なうことなく複合材料を創製できる可能性を示唆しており、他の工業用金属材料をはじめ、有機材料も含めた今後の更なる展開を図る予定である。

参考文献

- 1) K. Enomoto, S. Kitakata, T. Yasuhara, N. Ohtake: Applied Physics Letters, 88, 153115 (2006).
- 2) S. Iijima: Nature, 354 (1991) 56058.
- 3) 齋藤弥八, 坂東俊治: カーボンナノチューブの基礎, コロナ社 (1998).
- 4) R. George, K.T. Kashyap, R. Rahul, S. Yamdagni: Scripta Materialia 53 (2005) 1159—1163.
- 5) T. Kuzumaki, T. Hayashi, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito, Y. Ishida: Materials Transactions, 39 (1998)

574.

- 6) C.L. Xu, B.Q. Wei, R.Z. Ma, J. Liang, X.K. Ma, D.H. Wu: Carbon, 37 (1999) 855.
- 7) K. T. Kim, J. Eckert, S. B. Menzel, T. Gemming, S. H. Hong: Applied Physics Letters, 92 (2008) 121901.
- 8) K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, S. H. Hong, Materials Science and Engineering A430 (2006) 27.
- 9) J. Yang, R. Schaller, Mater. Sci. Eng. A 370 (2004) 512.
- 10) E. Carreno-Morelli, J. Yang, E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, C. Bonjour, L. Forro, R. Schaller, Phys. Stat. Sol. 201 (2004) R53.
- 11) C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee, M. Gupta, Mater. Sci. Eng. A 423 (2006) 153-156.
- 12) C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee, M. Gupta, Nanotechnology 17 (2006) 7.
- 13) Y. Shimizu, S. Miki, T. Soga, Itoh, H. Todoroki, T. Hosono, K. Sakaki, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, S. Morimoto, A. Koide: Scripta Materialia, 58 (2008) 267-270.
- 14) S.I. Cha, K.T. Kim, S.N. Arshad, C.B. Mo, S.H. Hong: Advanced Materials (John Wiley & Sons, Germany), 17, 11 (2005) 1377-1381.
- 15) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162-3.
- 16) J. Umeda, K. Kondoh, Y. Michiura, Materials Transactions, 48 (2007) 3095-3100.
- 17) K. Kondoh, H. Oginuma, A. Kimura, S. Matsukawa, and T. Aizawa, Materials Transactions, 44 (2003) 981-985.

発表・論文など

Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh, Hisashi Imai, and Bunshi Fugetsu, Tribological property of magnesium composite reinforced with in-situ formed Mg₂Si/MgO and carbon nanotubes, Transaction of JWRI, No.38, Vol.2 (2009) (in press).

謝 辞

本研究は、財団法人ホソカワ粉体工学振興財団・研究助成によるものであり、また本研究を遂行するにあたり、北海道大学・古月文志教授、大阪大学・近藤勝義教授、同大学・工学系研究科博士後期課程学生 Thotsaphon Threrujirapapongに多大な協力を頂いた。ここに謝意を表す。