研究論文

カーボンナノチューブ分散純銅基複合材料の組織変化と力学特性

今井 久志*, 近藤 勝義, 梅田 純子

大阪大学接合科学研究所, 〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1.

Microstructure and Mechanical Properties of PM Cu Composite Dispersed with Carbon Nanotube

Hisashi IMAI*, Katsuyoshi KONDOH and Junko UMEDA

Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

Received June 7, 2016; Revised August 31, 2016; Accepted September 4, 2016

ABSTRACT

Microstructural and mechanical properties of powder metallurgy (PM) copper (Cu) composites dispersed with carbon nanotube (CNTs) were investigated in detail. A pure copper powder was coated with un-bundled CNTs by using the zwitterionic surfactant solution containing CNTs. The powder rolling process was applied to increase the powder surface area to be coated with CNTs. The total rolling reduction of Cu-CNT composite powder by 5 times rolling was about 75%. With increasing the rolling number, the content of CNTs coated on the Cu powder surface increased because of the increment of the flat surface area of flaky Cu rolled powder. As a result, the CNT content was 0.67 mass% after 5 times powder rolling. It was about twice as that of as-coated Cu-CNT composite powder without rolling process. The grain size of PM extruded Cu-CNT composite powder material was about 1/5 of that of the extruded monolithic Cu material without CNT. Yield stress of the extruded material of Cu-CNT composite via the rolling processing was 192 MPa, and about twice compared to the extruded monolithic Cu material (88 MPa). CNTs distributed at primary particle boundaries were effective to prevent the grain coarsening by their pinning effects, and this grain refinement was a main strengthening factor of the Cu-CNT composite material via rolling process.

KEY WORDS

carbon nanotube, pure copper, powder rolling, mechanical properties, pinning effect

1 緒 言

熱・電気伝導特性に優れる銅合金は、放熱板や電気接点、電線などに利用され、近年急速に普及するハイブリットカーや電気自動車、燃料電池車にも多く利用される。他方、銅およびその合金はAlなどの軽量素材に比べて比重が3~4倍と製品重量に占める割合が大きい。銅合金素材で熱・電気伝導性を維持しつつ高強度化が実現できれば、装置の軽量化あるいは銅合金素材部品における薄肉化により比表面積を増大させることが可能で、飛躍的な省エネルギー効果が得られる。一般的に高強度の銅合金には、Znを添加する黄銅、Snを添加する青銅に代表されるように合金元素を添加する^{1,2)}。しかし、合金元素量が増加すると、熱・電気伝導特性は低下する³⁾。電気伝導特性が良いとされるCu-Ti合金でも純銅の約40~50%に低下する⁴⁾。すなわち、一般的な鑄造法で作製される

銅合金では、強度と熱・電気伝導特性にはトレードオフの関係が成立する。

著者らはカーボンナノチューブ(CNT)に代表される炭素系ナノ粒子を粉末冶金法により単分散添加することで高機能銅合金基複合材料を作製した^{4,7)}。高強度と電気伝導特性を両立させる銅合金においては、高剛性を有するCNT^{8,9)}を両性イオン界面活性剤による+/-電荷の静電引力を使用した溶液分散プロセスでCNT凝集を解消する。その溶液を銅合金粉末に塗布することで、CNTが単分散付着する銅合金基複合粉末を作製した⁴⁾。この複合材料は、焼結過程におけるCNTと添加元素との反応相により分散強化が発現するとともに、添加元素の固溶量の減少で母相中の電子移動が容易となり電気伝導率が向上した。本研究では、カーボンナノチューブ(CNT)の分散を利用して高強度と高電気伝導特性を両立した純銅基複合材料について追究する。母相は合金添加元素を含まないため、高い電気伝導率を維持し、高強度化を達成で

* Corresponding author, E-mail: imai@jwri.osaka-u.ac.jp

きるものと考えられる。本報では、純銅粉末にCNTを均一単分散被覆する手法を導入し、CNTを複合粉末焼結体中に均一分散させる他、粉末圧延加工を援用したCNT分散量の増加を試み、CNT添加が純銅基複合材料の組織変化に与える影響とその力学特性について検討した。

2 実験方法

水アトマイズ法で作製したメジアン径 $5.18\text{ }\mu\text{m}$ の純銅粉末(HRX-Cu:日本アトマイズ加工製 粒度分布はレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置MT3300 マイクロトラック・ベル株式会社製で測定)および、直径 $20\text{--}50\text{ nm}$ 、長さ $0.5\text{--}1.0\text{ }\mu\text{m}$ のCNT(NC7000: Nanocyl)を利用した。Fig. 1に本実験で使用した純銅粉末(a)とCNT(b)の走査型電子顕微鏡(SEM JSM-6500F: JEOL)観察結果ならびに純銅粉末の断面組織観察結果を示す。本研究で利用した純銅粉末は球形状をしており、2個から5個の結晶で形成されていることが分かる。CNTは自身のファンデルワールス力により凝集を呈した。次に、純銅粉末へのCNT被覆法

Fig. 1 SEM observation on raw Cu powder(a), multi wall carbon nanotube (b) and, optical microscope observation on cross section of raw copper powder.

についてFig. 2に示す。まず、両性イオン界面活性剤溶液(3-(N,N-dimethylstearylammionio) propanesulfonate solution)に $1.0\text{ mass\%}$ のCNTを投入し、超音波振動により攪拌することでCNT単分散IPA溶液を作製した。本溶液中では、両性イオン界面活性剤の疎水基はCNTと結合し、親水基の部分は溶液中で他の界面活性剤成分と電気的に引き合うことになる。この引力がCNTのファンデルワールス力より大きくなることで、単一CNTは凝集から切り離され、溶液中で孤立単分散状態を形成する。CNTが孤立単分散しているIPA溶媒界面活性剤溶液(CNT濃度 $1.0\text{ mass\%}$)中に純銅粉末を浸漬し引き上げる。粉末表面には単分散CNTと界面活性剤成分および粉末表面に付着しきれないCNT凝集体が存在する。これらの除去のため、複合粉末をエタノール中に浸漬・沈殿させて上澄みを除去し、自然乾燥させる方法で2回洗浄した。粉末圧延によるCNTコーティング量の増加方法については次のとおりである。小型粉末圧延機(ロール径 $\Phi 63\text{ mm}$:大野ロール)を用いて上記の複合粉末をロールクリアランス 0 mm 、圧延速度 $5.0 \times 10^{-3}\text{ mm/s}$ の条件で圧延した。得られた粉末圧延板を粉碎後、再度CNTの被覆、洗浄を実施し圧延加工を繰り返した。本研究では合計5回の圧延加工を施した。比較材として純銅粉末も同一条件下で圧延加工を施した。各粉末に対して炭素分析(EMIA221:堀場製作所)を行ない、その分析値を複合粉末のCNT量とした。また圧延加工による酸化の影響を調査すべく、酸素分析装置(EMGA830:堀場製作所)で酸素量を測定した。

得られた複合粉末は放電焼結機(SPS-1030S:SPS シンテックス)を用いて焼結温度 1223 K 、保持時間 1.8 ks 、加圧力 30 MPa の条件にて焼結した。焼結体は、赤外線急速加熱炉(SSA-P610CP:ULVAC-RIKO)でAr雰囲気下にて 873 K まで 2 K/s で昇温し 180 s 保持した後、直ちに 2000 kN プレス機(SHP-200-450:柴山機械)で押出加工を施した。押出比は 13.6 、押出速度はラム速度で 3.0 mm/s とした。押出材の力学特性は、ひずみ速度 $5 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 、常温での引張試験

Fig. 2 Schematic processing of raw powder coated with un-bundled CNTs and its magnified surface.

(Autograph AG-50kN: 島津製作所) およびビッカース硬度試験 (HMV: 島津製作所) を実施した。電気伝導率測定には渦電流による導電率測定 (AutoSigma 3000: GE Inspection Technologies) を実施した。さらに、X線回折装置 (XRD-6100: 島津製作所) を用いて、押出材中の分散物の同定を実施した。X線管球はCu (波長 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を利用した。その他、走査型電子顕微鏡 (SEM JSM-6500F: JEOL)、結晶方位解析 (EBSD OIM data collection 5.31: TSL) 等によりCNT単分散銅基複合材料の組織構造解析、透過型電子顕微鏡 (TEM JEM-2100F: JEOL) によるCNTと母相の界面整合性について調査した。なお、TEM観察用試料は集束イオンビーム加工装置 (FIB FB-2000S: Hitachi) によって作製した。

3 実験結果および考察

Fig. 3にCNT均一単分散付着銅粉末 (圧延加工0回 As-coated Cu-CNT) と各回数の圧延加工を実施した複合粉末の形状と表面のSEM観察結果を示す。また、画像解析により算出した圧下率を併記した。圧下率 R については、供試純銅粉末の平均粒子径を d_0 、圧延された粉末の圧延方向と垂直方向の粒子厚さを d_1 として、次式(1)の通り算出した。なお、 d_1 は各試料につき90個の測定値の平均とした。

$$R = \frac{(d_0 - d_1)}{d_0} \quad (1)$$

本研究で得たCNT被覆複合粉末にはCNTが単分散付着している様子が確認できるほか、粉末圧延加工の援用により球状Cu粉末が塑性変形により扁平化することで平面領域が増大したことがわかる。画像解析の結果、5回の圧延加工を施した銅粉末の全圧下率は約75%に達した。

Fig. 4に複合粉末における圧延回数と炭素量分析結果を示す。供試銅粉末の炭素量は0.02 mass%であり、1回のCNTの被覆 (圧延回数0回) で0.37 mass%に増加する。本研究で利用した平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の銅粉末にCNT (直径30 nm 密度 1.4 g/cm^3 と仮定) が重なりなく全被覆した場合の重量比の計算結果は0.6 mass%となるため、得られた複合粉末は銅粉末表面露出を伴うCNT単分散を実現したといえる。5回圧延後は0.67 mass%と圧延加工を施さない場合に比べて1.8倍に増大した。粉末の扁平化によりCNTが付着し易い平面領域が増大したことが要因と考えられる。なお、純銅圧延粉末の炭素量測定結果から、圧延による炭素量増加の影響はないといえる。以降、本論文においては供試粉末および5回圧延加工粉末について比較評価を行った結果を示す。

Fig. 5に各焼結体の断面組織観察結果と硬度測定結果を示す。CNT被覆純銅粉末 (As-coated Cu-CNT) ならびに圧延加工を援用したCNT量増加複合粉末 (Rolled Cu-CNT) の焼結体は、純銅粉末 (As-received Cu) と純銅圧延粉末 (Rolled Cu) 焼結体に比べて結晶粒が微細化している様子が確認された。Fig. 6にはAs-coated Cu焼結体のSEM観察結果を示すが、旧粉末粒界にCNTが存在することで焼結時の結晶粒成長を抑制していると考えられる。この結晶粒成長の抑制により、As-received Cu焼結体とRolled Cu焼結体のビッカース

Fig. 3 SEM observation on rolled Cu powder dispersed with CNTs and calculated results of rolling reduction.

Fig. 4 Dependence of carbon content on rolling time of Cu-CNT powder.

Fig. 5 Optical microscope observation and micro Vickers hardness results of SPS sintered materials.

硬度がそれぞれ72.5 Hv, 83.8 Hvであるのに対し、As-coated Cu-CNT焼結体とRolled Cu-CNT焼結体の硬度は89.6 Hv, 101.5 Hvと上昇した。また、As-received Cu焼結体とRolled Cu焼結体には $5 \mu\text{m}$ 程度の粒子の分散が確認された。Fig. 7に各焼結体のXRD結果を示す。CNTを含まないAs-received Cu焼結体とRolled Cu焼結体には Cu_2O のピークが検出された。すなわち、Fig. 5で確認された粒子は酸化物 Cu_2O の分散であるといえる。

Fig. 6 SEM observation on SPS sintered material of as coated Cu-CNT.

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of SPS sintered materials.

Fig. 8 SEM observation and carbon and oxygen analysis on extruded materials.

Fig. 8に各押出材の断面SEM観察および炭素・酸素量の測定結果を示す。As-received Cu押出材とRolled Cu押出材には、上述の焼結体内部に存在した Cu_2O 粒子の分散が確認された。As-received Cu粉末とRolled Cu粉末の酸素量がそれぞれ0.20 mass%, 0.24 mass%であるのに対して、押出材ではそれぞれ0.19 mass%, 0.20 mass%であった。よって、押出材内部で検出された酸化物は粉末表面に存在した酸化物由来のものと考えられる。一方、As-coated Cu-CNT押出材とRolled Cu-CNT押出材には酸化物粒子は確認されず旧粉末粒界にCNTが分散した様子が確認できる。酸素量については、As-coated Cu-CNT粉末とRolled Cu-CNT粉末はそれ

Fig. 9 TEM observation on interface between CNT and Cu matrix of extruded Cu-CNT composite.

Fig. 10 EBSD analysis on extruded materials.

ぞれ0.19 mass%, 0.43 mass%であるのに対して、押出材では0.04 mass%, 0.08 mass%と著しく減少した。酸化物のエリಂಗム線図¹⁰⁾によれば、1223 Kにおける Cu_2O の標準生成自由エネルギーが、約-180 kJに対して、 CO_2 および CO の標準生成自由エネルギーはそれぞれ約-400 kJ, 約-420 kJと安定であるため、CNTが旧粉末粒界に存在する酸化物を還元したものと考えられる。Fig. 9にAs-coated Cu-CNT押出材のCu母相とCNT界面のTEM観察結果を示す。CNTと母相の界面には、空隙および酸化物層は存在せず良好な密着性を保っていることが確認された。押出材の炭素量分析結果とFig. 3の粉末中の炭素量の結果を踏まえると、焼結過程でCNTが銅粉末表面に存在した酸化物を還元しつつ、銅粉末間の固相焼結が進行したものと考えられる。Fig. 10に各押出材のEBSDの結晶方位解析結果を利用した結晶粒径の測定結果を示す。As-received Cu押出材とRolled Cu押出材はそれぞれ17.3 μm , 15.2 μm と供試粉末粒径よりも粗大な結晶粒を有しており、焼結過程で銅粉末間の焼結と結晶粒成長が促進したと考えられる。他方、As-coated Cu-CNT押出材とRolled Cu-CNT押出材は、結晶粒径がそれぞれ4.6 μm , 3.5 μm とCNT

無添加のものに比べて約 1/5 に微細化しており、供試銅粉末の平均粒子径よりも小さい値を示した。これは旧粉末粒界に存在した CNT が、焼結過程で粉末同士の結合に伴う結晶粒成長を抑制した pinning 効果と考えられる。Fig. 5 の焼結体の組織観察結果および Fig. 10 の押出材の EBSD 解析による結晶粒測定結果より、CNT 無添加の材料は、押出過程で動的再結晶が進み、焼結体で 20-50 μm であった結晶粒が 15 μm 程度まで微細化を呈する。一方、CNT 添加材料は、旧粉末粒界に存在する CNT の効果で焼結体の結晶粒は 5-10 μm 程度であり、押出材では CNT の pinning 効果と動的再結晶により結晶粒径は 5 μm 以下と微細になったと考えられる。

各押出材の引張試験および電気伝導特性結果を Table 1 に示す。CNT 添加試料の最大応力は純銅粉末押出材より若干低下する傾向を示した。伸びは純銅に比べて低いが、20% 程度の高延性を有した。また、電気伝導特性においては、Rolled Cu-CNT 材料で 77.8 IACS% を示す。同様の耐力を持つ 6/4 黄銅合金や青銅の電気伝導率はそれぞれ 27 IACS%⁽¹⁾、15 IACS%⁽²⁾ であるため、本研究で得られた CNT 添加純 Cu 基複合材料は高耐力・高電気伝導特性を保持するといえる。引張試験片破断面の SEM 観察結果を Fig. 11 に示す。全試料と

Table 1 Mechanical properties of extruded materials.

Sample	0.2%YS MPa	UTS MPa	Elongation %	Electrical conductivity IACS%
As received Cu	88	253	47	101.7
Rolled Cu	89	242	45	97.8
As coated Cu-CNT	177	224	26	81.7
Rolled Cu-CNT	194	240	21	73.8

Fig. 11 SEM observation on fracture surface of tensile test specimen.

Fig. 12 Relationship between yield stress and grain size of extruded materials.

もに延性破面を示しており、As-received Cu および Rolled Cu 押出材の破断面のディンプルサイズは CNT 複合材に比べて大きい。また、ディンプル中央部には 2-5 μm 程度の Cu_2O 酸化物粒子が確認された。As-coated Cu-CNT と Rolled Cu-CNT 押出材の破断面は、Fig. 10 に示した結晶粒径と同様にディンプルは微細化している。破断面の拡大観察結果からはディンプル底部に CNT が分散していることが確認できる一方、ディンプル側面には CNT の分散は見られなかった。Fig. 9 の TEM 観察結果からも母相と界面には反応層が形成されていないので、最大応力および伸びに関して純銅粉末押出材よりも劣る結果となった理由としては、CNT と母相との間には結合層が存在せず、母相が塑性域に達した時点で CNT と母相間で剥離が生じたためと考えられる。

押出材の結晶粒径と耐力値の関係を Fig. 12 に示す。ここでは、As-coated Cu-CNT 材で CNT 被覆量を変えて作製した押出材の結果も併記する。CNT 添加試料は耐力値が増大しており、圧延加工を援用した Cu-CNT 粉末押出材では 194 MPa と純銅粉末押出材 88 MPa の約 2 倍の耐力値を示した。その耐力値増加要因は Hall-Petch 則と一致しており、結晶粒微細化が主要因であるといえる。本実験の範囲内では、CNT 無添加材で Cu_2O の分散も確認されたが、分散はまばらであり結晶粒粗大化を著しく抑制するまでには至らない。他方、CNT 添加材料のほうが結晶粒は微細化し、耐力値も向上した。すなわち、CNT が旧粉末粒界に均一に存在し、焼結および押出過程で母相の結晶粒成長を抑制する pinning 効果が主要因となり高い耐力値を示したといえる。

4 結 言

CNT 単分散溶液を用いて作製した CNT 被覆純銅粉末、ならびに圧延加工を援用した複合粉末を出発原料とし、CNT 分散高強度純銅基複合材料を作製した。そして、それらの組織構造および機械的特性に及ぼす粉末圧延加工と CNT 単分散の影響について詳細に解析を行った。得られた知見を以下に示す。

1) 粉末圧延加工の援用により球状 Cu 粉末が塑性変形によ

り扁平化することで平面領域が増大し、分散液に浸漬した際に Cu 粉末表面への CNT 添加量は増加した。例えば、5 回の圧延・粉砕・CNT 被覆を繰り返すことで圧延加工を施さない場合に比べて、粉末表面への CNT 被覆量は 1.8 倍に増大した。

- 2) CNT 被覆銅粉末押出材の結晶粒径は、CNT 添加を含まない純銅粉末押出材に比べて約 1/5 に減少した。また、CNT 添加銅粉末押出材は CNT の還元作用により純銅粉末表面に存在した酸化物が分解され、その結果、酸素含有量が大幅に低下した。
- 3) 粉末圧延加工を援用した Cu-CNT 粉末押出材の耐力値は 192 MPa となり、純銅粉末押出材の耐力値 88 MPa の約 2 倍の値を示した。結晶粒径と耐力の間で直線関係が確認でき、本複合材料における主たる強化因子は、旧粉末粒界に分散する CNT の pinning 効果により母相結晶粒の粗大化を抑制したことによる結晶粒微細化であるといえる。

謝 辞

本研究は平成 27-28 年度の日本塑性加工学会若手研究者研究助成を受けたものである。

文 献

- 1) H. Mindivan, H. Çimenoglu, E. S. Kayali: *Wear*, **254** (2003) 532-537.
- 2) H. Atsumi, H. Imai, S. Li, K. Kondoh, Y. Kousaka, A. Kojima: *Materials Science and Engineering A*, **529** (2011) 275-281.
- 3) Y. Sakai, H. J. Chneider-Muntau: *Acta Metallurgica*, **45-3** (1997) 1017-1023.
- 4) H. Imai, K. Kondoh, S. Li, J. Umeda, B. Fugetsu, M. Takahashi: *Materials Transactions*, **55-3** (2014) 522-527.
- 5) H. Imai, K. Y. Chen, K. Kondoh, J. Umeda, H. Y. Tsai: *Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **63-4** (2016) 150-156.
- 6) H. Imai, K. Chen, K. Kondoh, H. Tsai: *Ceramic Transactions*, **252** (2015) 383-392.
- 7) H. Imai, K. Chen, K. Kondoh, H. Tsai, J. Umeda: *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, **9-7** (2015) 755-758.
- 8) N. Khandoker, S. C. Hawkins, R. Ibrahim, C. P. Huynh, F. Deng: *Procedia Engineering*, **10** (2011) 2572-2578.
- 9) Sishen Xie, Wenzhi Li, Zhengwei Pan, Baohe Chang, Lianfeng Sun: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61** (2000) 1153-1158.
- 10) J. H. E. Jeffes: "Ellingham Diagrams", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition), (2001) 2751-2753.
- 11) Japan Copper and Brass Association: *A basis and industrial technology of copper and copper alloy, 1*, Japan Copper and Brass Association, (1994), 625.
- 12) Japan Copper and Brass Association: *A basis and industrial technology of copper and copper alloy, 1*, Japan Copper and Brass Association, (1994), 622.