Al-VGCF 複合材料の作製を目的とした In-Situ CVD 法による VGCF 表面へのアルミニウムコーティング[†]

小川 文男^{*} 平川 起也^{**} 増田 千利^{*}

An In-Situ CVD Coating of Aluminum on VGCF for the Fabrication of Al-VGCF Composites

by

Fumio OGAWA^{*}, Kazuya HIRAKAWA^{**} and Chitoshi MASUDA^{*}

In-situ chemical vapor deposition (CVD) of aluminum on vapor grown carbon fibers (VGCF) was investigated for the fabrication of Al-VGCF composites. Reaction of aluminum powder with iodine was used to produce the aluminum vapor source. Aluminum powder, VGCF and iodine powder were placed into quartz tubes in various molar ratios and the quartz tubes were sealed in vacuum. Then they were annealed in the furnace. Annealing temperature was 673K or 773K. Obtained powder was observed using a field emission transmission electron microscope (FETEM). Coated layer was successfully formed on VGCF using a molar ratio of VGCF : aluminum : iodine of 1 : 1 : 0.1 under an annealing temperature of 773K for 1.728×10^5 s. The coated layer was proved to be aluminum by characterization of crystal and chemical structure using X-ray diffraction, Fourier transform-infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. As a result of high resolution transmission electron microscope observation, mild reaction of VGCF with the aluminum coated layer at the interface, accompanied with formation of the interlayer (reaction layer) was evident. Detailed observation of the graphitic layers of VGCF revealed that graphitic layers on VGCF surface are slightly consumed due to reaction with aluminum. Crystal structure of the interlayer was determined to be aluminum oxycarbides ($\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC), by measurement of lattice spacing. It was also made clear that the interface (interlayer) formation process is strongly dominated by the surface structure of the VGCF.

Key words : Vapor grown carbon fibers, Aluminum, Chemical vapor deposition, Interface, Electron microscopy

1 緒 言

気相成長炭素繊維 (VGCF)¹⁾はその非常に優れた機械的・物理的性質により複合材料の理想的な強化材であるとされている。近年、VGCF あるいはそれに類似した構造を持つ多層カーボンナノチューブ (MWCNT) でアルミニウム (Al) を強化した複合材料^{2)~7)}は非常に軽量であって、高い強度、延性、熱伝導率を有するため自動車、航空機などの輸送機用材料および放熱材料への適用が期待されている。しかし、Al-VGCF 複合材料の最大の課題として製造方法が確立されていないという問題が存在する。Al 粉末と VGCF を機械的に混合し、固化する粉末冶金法では VGCF の径が非常に小さいことから VGCF の凝集が起こりやすい。²⁾さらに Al 粉末と VGCF は重量が大きく異なることから混合中に両者の分離が起きる。このためアルミニウム中への VGCF の分散は困難である。界面活性剤の使用は VGCF を分散させるために非常に有効である。⁸⁾しかし、金属基複合材料 (MMC) ではしばしば金属粉末表面に界面活性剤が残るといった問題がある。MMC においては強化材表面に前もって母材金属をコー

ティングしておくことにより、強化材の分散度が改善され、作製した MMC の緻密度も向上したことが報告されている。⁹⁾Al 粉末との混合前に VGCF 表面にアルミニウムをコーティングしておくことで、VGCF の重量、表面状態が変化するため、分散度が向上することが期待できる。さらにアルミニウムをコーティングすることで VGCF/アルミニウム界面の界面強度が向上する可能性がある。また、VGCF および MWCNT とアルミニウム溶湯は濡れに乏しいが、⁷⁾上記の処理により濡れ性が改善する可能性がある。

コーティング方法としては物理蒸着 (PVD) 法、化学気相蒸着 (CVD) 法、メッキ法 (溶融メッキ法および電解、無電解メッキ法) があるが、ナノ、サブミクロンサイズの強化材に損傷を与えず、かつ均一にアルミニウムをコーティングするためには気相法である CVD 法を用いるのが最も好ましいと考えられる。一般に、CVD 法は手順が比較的複雑であり、高コストとされている。しかし、金属粉末を原料としてその場で原料ガスを発生させる、より簡便かつ安価な in-situ CVD 法が存在する。in-situ

[†] 原稿受理 平成 23 年 9 月 12 日 Received Sep. 12, 2011 ©2012 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 早稲田大学各務記念材料技術研究所 〒169-0051 東京都新宿区西早稲田, Kagami Memorial Inst. for Mat. Sci. & Tech., Waseda Univ., Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0051

^{**} 早稲田大学大学院基幹理工学研究科 〒169-0051 東京都新宿区西早稲田, Graduate School of Fundamental Sci. & Eng., Waseda Univ., Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0051

CVD 法は被覆対象物を金属粉末とヨウ素などのハロゲンあるいはハロゲン化物とともに熱処理する方法であり、熱処理により発生したハロゲン化金属気体によって金属原子が被覆対象物の表面に輸送される。

この方法によって結晶化度の低い MWCNT とハロゲン化金属気体を大規模に反応させて炭化タンタルのナノロッド、ナノ粒子が製造されている。¹⁰⁾Yin ら¹¹⁾はこれを黒鉛、チタンの系に適用することにより黒鉛表面が炭化チタンに変化するとともに、その厚さがヨウ素の量と熱処理温度によって変化することを明らかにしている。Christoglou ら¹²⁾は Al 粉末とヨウ素を用いて、マグネシウム板上へのアルミニウムコーティングに成功している。これは熱処理により発生したヨウ化アルミニウムガスによってアルミニウム原子が輸送されるためである。¹²⁾

本研究では in-situ CVD 法による VGCF 表面へのアルミニウムコーティングについて検討した。出発材料の比率 (VGCF, アルミニウムおよびヨウ素の比率)、熱処理温度を変化させ、コーティング層が形成される条件の探索を行うとともに、コーティング層の結晶構造、化学構造の分析を行った。さらに、複合材料においては強化材/母材界面が複合材料の性能を左右する最も重要な支配因子の一つであるため、電子顕微鏡を用いて VGCF/アルミニウムコーティング界面の高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 観察を行った。

2 実験方法

2・1 VGCF のコーティング処理

VGCF (昭和電工; 平均直径 150nm, 平均長さ 10 ~ 20 μm), Al 粉末 (高純度化学研究所), ヨウ素粉末 (関東化学) を石英管中に真空封入した。VGCF は洗浄あるいは機能化等の処理は行わず、未処理の状態で用いた。Al 粉末は粒径の影響を調べるため、平均直径 3 μm , 粒径 106 ~ 180 μm の 2 種類を用いた。ヨウ素粉末は使用前に乳鉢を用いて粉碎した。VGCF と Al 粉末のモル比は 1:1 と一定とし、ヨウ素の量のみ変化させた。これはヨウ素の量がコーティング層の形成に及ぼす影響を調べるためである。VGCF, Al 粉末, ヨウ素のモル比は 1:1:0, 1:1:0.05, 1:1:0.1 の 3 条件とした。アルミニウムとヨウ素の反応は Al 粉末の表面のみで起こると考えられるため、本研究ではヨウ素の量に対して過剰量の Al 粉末を用いた。VGCF, Al 粉末, ヨウ素を石英管中にセットしたのち、真空ポンプを用いて真空挽きを行った。真空挽き後、アルゴンガスを用いて内部雰囲気置換を行った。真空挽き、アルゴンガス置換を 2 回繰り返したのち、再び真空挽きを行い、アセチレンバーナーを用いて石英管に封をした。電気炉を用いて、石英管の熱処理を行った。熱処理温度は 400 $^{\circ}\text{C}$ あるいは 500 $^{\circ}\text{C}$, 熱処理時間は 48 時間とした。ただし、Al 粉末の粒径が 106 ~ 180 μm のものについては熱処理時間 96 時間の試料も作成した。熱処理後、石英管中の粉末の取り出しを行った。

2・2 コーティング処理 VGCF の観察と分析

電界放出型透過電子顕微鏡 (FETEM) を用いて未処理 VGCF およびコーティング処理 VGCF の観察を行っ

た。本研究で用いた FETEM の加速電圧は 200kV であり、エネルギー分散 X 線分光 (EDX) による元素分析、透過型電子顕微鏡像 (TEM 像)、走査型電子顕微鏡像 (SEM 像) および走査型透過電子顕微鏡像 (STEM 像) の取得が可能である。VGCF は観察前にエタノールに超音波分散させ、分散液を観察用グリッドに滴下した。コーティング層の形成の有無を確認するため、各コーティング条件ごとにおよそ 200 本の VGCF を観察した。FETEM による観察の結果、コーティング層が形成されていると判断された条件についてコーティング層の結晶構造を分析するため、粉末 X 線回折 (XRD) を行った。実験装置は理学 Rint Ultima III を用い、加速電圧、管電流はそれぞれ 40kV, 40mA とした。測定には Cu K α 線 (波長 1.542 $\text{\AA}$) を用いた。また、酸化状態を調べるため、フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) による分析を行った。さらに、X 線光電子分光 (XPS) によって、VGCF 上に形成されたコーティング層の元素分析、VGCF との結合状態の分析を行った。XPS には Jeol 製 JPS-9010TR を用い、照射 X 線は Mg K α 線 (1253.6eV) とした。XPS 分析の前に測定用粉末をアセトンに超音波分散させ、上澄みを取り除くことで、残存ヨウ素の除去を行った。また、濾過により分散液の底に沈殿したアルミニウム粉末の除去を行った。さらに、FETEM により VGCF/コーティング界面の HRTEM 観察を行った。

3 実験結果

3・1 未処理 VGCF とコーティング処理 VGCF の観察: コーティング条件の検討

3・1・1 未処理 VGCF の観察 Fig. 1 (a) に未処理 VGCF の TEM 像を示す。図中には観察用グリッドのカーボン支持膜の一部が破線で示してある。未処理 VGCF では VGCF を透過してその下にカーボン支持膜が観察できる。Fig. 1 (b) は VGCF の EDX スペクトルを示している。Fig. 1 (b) 中には 0 ~ 2keV の範囲の拡大図が示してある。炭素以外に酸素、銅、アルミニウムのピークがみられる。銅のピークは観察用グリッドによるものである。アルミニウムのピークが見られる理由は VGCF の製造中において微量のアルミニウムが不純物として混入したためと考えられる。酸素のピークは VGCF 表面の炭素と結合した酸素、すなわち C-O, C=O, COO- 結合の存在によるものである。Fig. 1 (c) の左側の図は VGCF の HRTEM 像を示している。左図においては VGCF の層が観察されるが、層構造をさらに詳細に観察するため、HRTEM 像の一部分に高速フーリエ変換 (FFT) を施したうえで VGCF の層に対応する点のみについて逆高速フーリエ変換 (IFFT) を行って、VGCF の層のみを抽出するという画像処理を行った。³⁾画像処理には Gatan 社製 Digital Micrograph を用いた。

Fig. 1 (c) の右側の右下の図は左側の HRTEM 像における領域 (B) について FFT 処理を行った結果を示している。図中の白い矢印は VGCF の層に対応する点を示している。このような点から生成された IFFT 像、すなわち層構造を抽出した像を右側の図 (A), (B), (C) に示す。そ

Fig. 1 (a) Image of pristine VGCF.
 (b) EDX spectrum of pristine VGCF.
 (c) HRTEM image of pristine VGCF and its FFT, IFFT images.

それぞれの図は左側の HRTEM 像中の領域 (A), (B), (C) における VGCF の層構造の詳細を示している。図 (A) は各層は直線状であり、VGCF の軸に平行かつ連続であることを示している。図 (B) では各層は波打っており、不連続である。図 (C) では各層はわずかに波打っているが、図 (B) ほどは不連続な点は少ないことがわかる。図 (B), (C) においては層が不連続な点が矢印で示してある。また、Fig. 1 (c) の左図においては矢印に示すように VGCF 表面にアモルファスカーボンが存在する。このように、一本の VGCF であっても、場所により層構造が異なっていることがわかる。一般に、VGCF や MWCNT の構造は完全でなく、表面に欠陥が存在するとされており^{3), 6)} 本研究で用いた VGCF においても Chang らにより層構造のうねりが報告されている。³⁾ コーティング処理によって VGCF の表面とアルミニウム原子の間でなんらかの化学的な相互作用が起きると考えられるが、これまで報告

されているように VGCF や MWCNT とアルミニウムの反応性はそれらの表面の構造によって変わるため^{3), 6)} コーティング層と VGCF / コーティング界面の形成プロセスは VGCF の表面構造に影響をうけると予想される。

3・1・2 コーティング処理 VGCF の観察 平均直径 $3\mu\text{m}$ の Al 粉末を用いて、熱処理温度 500°C 、モル比 1:1:0.1 でコーティング処理を行った VGCF を観察して得られた TEM 像から本条件では VGCF 上にコーティング層が形成されていることが分かった。様々な位置でコーティング厚さを測定した結果、コーティング厚さは 0 から 230nm の範囲であった (図省略)。本条件を条件 1、本条件で得られた試料を試料 1 と呼ぶ。未処理 VGCF では前述のように、TEM 像において電子線が VGCF を透過するため、VGCF の下にあるカーボン支持膜が観察されるが、試料 1 ではコーティング層によって電子線が吸収されるためその下のカーボン支持膜は観察されなかった。

Fig. 2 (a) に試料 1 の VGCF の SEM 像を示す。図中の矢印はコーティング層が比較的厚い箇所を示している。また、図中に示された点において EDX 分析を行って得られた EDX スペクトルを Fig. 2 (b) に示す。

Fig. 2 (b) においてアルミニウムのピークが見られることから VGCF 表面のコーティング層にはアルミニウム原子が存在していることがわかった。Fig. 3 (a) は試料 1 の明視野像、Fig. 3 (b) は EDX によるアルミニウム原子のマッピング結果を示している。Fig. 3 (a) においてコーティング層を識別することは困難であるが、Fig. 3 (b) と比較することにより、矢印で (A) と示されたように Fig. 3 (a) におけるコントラストが暗い箇所がアルミニウム原子を含むコーティング層であることがわかる。明視野像におけるコントラストの暗い箇所とマッピングでアルミニウム

Fig. 2 (a) SEM image of sample 1.
 (b) EDX spectrum of sample 1.

Fig. 3 (a) Bright field image of sample 1.
(b) EDX mapping of Al in sample 1.

原子が存在する箇所が概ねすべて一致し、アルミニウム原子の分布がVGCFの形状とほぼ一致した。また、Fig. 3以外に9か所でEDXによるアルミニウムマッピングを行って、ほぼすべてにおいてFig. 3(b)と同様の結果が得られた。以上よりVGCF表面に確かにアルミニウム原子を含むコーティング層が存在することがわかった。

平均直径 $3\mu\text{m}$ のAl粉末を用いてコーティング処理されたVGCFではコーティング層は試料1のみで観察され、それ以外の条件では確認されなかった。条件1よりもヨウ素量が少ない、あるいは温度が低い条件ではコーティング層は形成されなかったと考えられる。これはコーティング処理に必要なヨウ化アルミニウムガスの蒸気圧を得るためには高温での熱処理あるいは多量のヨウ素が必要なためである。

粒径 $106 \sim 180\mu\text{m}$ の粉末を用いた場合ではコーティング層はモル比が $1:1:0.1$ 、熱処理温度、時間が 500°C 、96時間の試料のみでみられた。以下では本条件を条件2、作成された試料を試料2と呼ぶ。試料2ではFig. 4中の矢印に示すようにVGCF上に不均一かつ局所的にコーティング層が存在していた。

以上から、コーティング処理の結果は用いるAl粉末の粒径によって変化することがわかった。粒径の小さい方がコーティング層が厚いことから、コーティング処理に用いるAl粉末の表面積がヨウ化アルミニウムガスの発生、コーティング層の形成に大きく影響していると考えられる。この点については今後さらなる検討が必要である。

Fig. 4 (a) Bright field image of sample 2.
(b) EDX mapping of Al in sample 2.

3・2 コーティング層の結晶構造と化学構造およびVGCFとの結合状態

前節において、試料1ではアルミニウム原子を含むコーティング層がVGCF上に形成されていることが分かった。しかし、コーティング層の結晶構造、酸化状態などの化学構造、そしてコーティング層とVGCFの結合状態は不明であった。本節ではこの点を明らかにするためXRD、FT-IRを用いて試料1のコーティング層の結晶構造、化学構造の分析を行った結果について述べる。また、XPSによる結合状態の分析結果について述べる。

3・2・1 結晶構造と化学構造 本稿では図は省略するが、試料1のXRDスペクトルではアルミニウムのピークが見られ、コーティング層はアルミニウムであると考えられる。また、未処理VGCFでは 26° にVGCFの層構造の繰り返しに起因するピーク、 43° 、 53° 、 78° にそれぞれVGCFの(100)面、(004)面、(110)面に起因するピークが見られたが、試料1では 26° におけるピークは強度が非常に低く、VGCFに起因する他のピークは観察できなかった。これはアルミニウムによるX線の吸収が原因であると思われる。さらにアルミニウムと炭素（および酸素）の反応物であるアルミニウムカーバイド(Al_4C_3)、アルミニウムオキシカーバイド(Al_2OC , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$)のピークは一切見られなかった。

試料1の酸化状態をFT-IRによって調べた結果、図は省略するが未処理VGCFと試料1では吸収スペクトルが酷似していた。このことからコーティング層の酸化度は非常に低いと考えられる。

3・2・2 コーティング層とVGCFの結合状態 Fig. 5は試料1のXPSスペクトルを示している。図中には破線でバックグラウンドが示してある。また、図中右下には未処理VGCFのXPSスペクトルが示されている。

試料1のXPSスペクトルのそれぞれのピークは図中に矢印で示されているようにAl-O結合(76eV)、Al-CおよびAl-O-C結合(75.4eV)、金属アルミニウム(73eV)に対応している。¹³⁾一方、未処理VGCFではアルミニウムに対応するピークは一切見られない。試料1では金属アルミニウムがコーティング層に対応し、Al-O結合は主にコーティングされたアルミニウムの表面酸化物によるものと考えられる。このこととFig. 2, Fig. 3の結果より、試

Fig. 5 XPS spectrum of Al in sample 1.

料 1 において確かにアルミニウムがコーティングされていることがわかった。さらに、前述のように、XRD スペクトルでは Al_4C_3 , Al_2O_3 , $\text{Al}_4\text{O}_7\text{C}$ のピークは一切見られなかったが、XPS スペクトルにおいては明白に Al-C 結合、Al-O-C 結合がみられる。これは XRD スペクトルは試料表面から数 $10\mu\text{m}$ の深さの範囲にある物質全体による回折の平均の情報であり、対象となる結晶の含有率が非常に低い場合はピークを検出することは困難であるのに対し、XPS は最表面数 nm の元素の結合状態を分析でき、表面に物質が存在すれば微量であってもその存在を検出することができるためである。XPS スペクトルにおいて Al-C 結合、Al-O-C 結合がみられることは界面において明確に VGCF とアルミニウムの化学反応が生じており、VGCF/コーティング界面においてアルミニウムと炭素の反応物である中間物質（中間層）が生成されたことを示唆している。

4 考 察

4・1 VGCF/アルミニウムコーティング界面の構造

複合材料の性能は界面の構造および性質に強く支配される。したがって、VGCF/コーティング界面の調査は不可欠である。Gi^⑥らは PVD により MWCNT 上に蒸着されたアルミニウムと MWCNT の相互作用は非常に弱く、容易にはく離が起きることを報告している。これはアルミニウムと MWCNT の間に化学反応が存在しない場合においては両者の相互作用はファンデルワールス力のみによるためである。Kwon ら⁴⁾、Bakshi ら⁵⁾は Al-MWCNT 複合材料の引張試験の結果、アルミニウムと MWCNT の間に何らかの化学反応が存在する場合のみ、界面における強い相互作用が得られるとしている。この理由としてアルミニウムの表面エネルギー (865mN/m) と MWCNT の表面エネルギー (200mN/m) が大きく異なることが挙げられる。¹⁰⁾ 本研究では超音波分散後もコーティング層が存在していることから VGCF とコーティング層の間には強い相互作用が存在することが示唆される。ここでコーティング処理中の化学反応による VGCF の表面構造の変化、界面における中間層あるいは析出物の生成といった界面の形成プロセスは VGCF の強度、界面強度に影響を与えられと考えられる。したがって本節では HRTEM 観察を行って VGCF/アルミニウムコーティング界面の形成プロセスについて検討する。

4・1・1 アルミニウムコーティング VGCF における界面の観察 条件 1 (試料 1) ではコーティング層が厚く電子線が吸収されるためにそのままの状態での界面の構造観察、コーティング処理により VGCF の層がどのように変化したか観察することは困難であった。金属被覆カーボンナノチューブあるいは金属内包カーボンナノチューブにおいてはカーボンナノチューブの断面を切断して、カーボンナノチューブと金属間の界面を直接観察することが理想的である。しかし、観察試料の作製手順が非常に複雑かつ高コストである。本研究では上記の TEM 試料作製を行わずに、そのままの状態での界面の観察を行える試料 2 について FETEM により界面の観察を行った。主に

以下の 3 点を明らかにすることを目的として観察を行った (1) コーティング処理による VGCF 表面の変化 (2) 界面に生成される中間層の結晶構造の同定 (3) VGCF の表面構造と中間層の生成、厚さとの関係。

4・1・2 観察結果

(1) コーティング処理による VGCF 表面の変化

Fig. 6 (a) に VGCF 表面のコーティング層の TEM 像を示す。Fig. 6 (b) は Fig. 6 (a) 中の位置 1 の HRTEM 像を示している。Fig. 6 (b) では矢印に示すように領域 (α) の周辺に白いコントラストの筋が見られる。この筋は VGCF とコーティングの界面にあたる。Fig. 6 (c) は Fig. 6 (a) の位置 2 の HRTEM 像を示している。Fig. 6 (b) と Fig. 6 (c) を比較すると、明確に界面の周辺の形態が異なることがわかる。Fig. 6 (c) にはコーティング処理後の VGCF の外形が黒い破線で示されている。一方、白い破線はコーティング処理前の元の外形を示している。コーティング処理によって領域 (γ) で VGCF の層の消費が起きていることが明らかである。この現象は VGCF の表面構造と密接な関係にあると考えられる。

コーティング処理 VGCF の層構造を抽出するため、Fig. 6 (b)、Fig. 6 (c) の領域 (α)、(β)、(γ) について FFT 処理を行った。FFT 像中の VGCF の層構造に対応する点から層構造の再構築を行った。Fig. 6 (d) は Fig. 6 (c) の領域 (γ) の FFT 像である。Fig. 6 (d) には白い矢印で VGCF の層構造に対応する点が表示してある。一方、Fig. 6 (e) に示すように Fig. 6 (b) 中の領域 (β) の FFT 像では VGCF の層構造に対応する点は見られない。これはおそらくコーティング処理による VGCF の層構造の消費あるいは無秩序化によるものである。領域 (β) より、より内部の層構造を詳細に観察することにより、VGCF 内部の層構造は保たれていることがわかった。Fig. 6 (f) と Fig. 6 (g) は領域 (α) および (γ) の FFT 像から再構築された層構造を示している。Fig. 6 (f) では VGCF の層の端が矢印で示してあり、Fig. 6 (b) における界面の境界とおおよそ一致している。このことから領域 (α) において各層はわずかに波打っているものの、ほとんど消費されていないと推定される。このことは領域 (α) においては表面のアモルファスカarbonとアルミニウムのみの反応が起きたことを示唆している。Fig. 6 (g) には Fig. 6 (c) と同様に黒い破線で領域 (γ) におけるコーティング処理後の VGCF のおおよその外形が表示されている。同時に白い破線でコーティング処理前の外形が表示されている。図中の矢印はコーティング処理後の VGCF の層の端を示している。これらの矢印は黒い破線とおおよそ一致している。これを白い破線と比較することにより、VGCF 表面においておおよそ 3 層の層の消費が起きていることが裏付けられる。前述のように層の消費は VGCF 表面のうねりや不連続性に起因すると考えられ、この領域においてはコーティング処理前の VGCF の表面の層構造はうねりや不連続な点を含むものであったと推定される。一方、黒い破線より右側では VGCF の各層は連続であるために消費されず、アルミニウムとの反応、層の消費は VGCF 表面に限定されていると考えられる。

Fig. 6 (a) TEM image of coated layer in sample 2.
 (b,c) HRTEM images of points 1 and 2 in Fig. 6 (a).
 (d) FFT image of square region (γ) shown in Fig. 6 (c).
 (e) FFT image of square region (β) shown in Fig. 6 (b).
 (f) Graphitic layers in square region (α) shown in Fig. 6 (b).
 (g) Graphitic layers in square region (γ) shown in Fig. 6 (c).
 (h) Interlayer structure in square region (γ) shown in Fig. 6 (c).
 (i) HRTEM image of point 3 in Fig. 6 (a).

(2) 中間層の結晶構造の同定

Fig. 6 (h)は Fig. 6 (d)に白い破線で示された点を元に生成されたIFFT像を示している。Fig. 6 (h)中の白い波線はコーティング処理前のVGCFのおおよその外形を、黒い波線はコーティング処理後のおおよその外形を示している。IFFT処理によって生成された結晶面の端は黒い破線と一致しており、この結晶面はVGCFとアルミニウムの反応で生じた中間層に対応するものであることがわかる。Fig. 6 (h)に示されたI-I'の範囲における平均面間隔をDigital Micrographのスケール機能を用いて計算した結果、 $3.12\text{\AA}$ であった。これはアルミニウムオキシカーバイド $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の(220)面の面間隔 $3.11\text{\AA}$ ¹⁵⁾と非常に近い値である。VGCF表面において層の消費が起きていることを考慮するとこの中間層の結晶構造はアルミニウムオキシカーバイドである可能性が高い。鈴木らはピッチ系炭素繊維とアルミニウムの界面において界面反応の結果としてアルミニウムオキシカーバイドが生成されることを報告し、これを繊維表面に吸着された酸素によるものであると結論付けている。¹⁶⁾繊維表面に存在する酸素の量および繊維表面のアルミニウムとの反応性は繊維表面の構造によって異なるとされている。^{16), 17)}酸素はカーボンナノチューブあるいはVGCFの層の結晶化度が低いところ、つまり層構造が乱れているところおよび繊維表面に存在するアモルファスカーボンに容易に吸着されると考えられる。酸素の存在はアルミニウム/炭素界面で炭化物の生成を加速すること¹⁸⁾が報告されており、層構造が乱れた箇所やアモルファスカーボンが存在する箇所においてアルミニウムオキシカーバイドの中間層が生成されることもこのことによって説明できる。Fig. 6 (b)の領域(β)の周りのコントラストの暗い場所の面間隔を計測したところ、アルミニウムオキシカーバイド $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ の(110)面、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の(220)面の面間隔と一致した。さらに、Fig. 6 (c)の領域(γ)周辺のコントラストの暗い場所の面間隔も $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の(220)面の面間隔と一致した。以上よりFig. 5のXPSスペクトル、面間隔がアルミニウムオキシカーバイドのそれと一致することからHRTEM観察で観察された中間層の結晶構造はアルミニウムオキシカーバイド($\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$)であると決定された。

(3) VGCF 表面構造と中間層の生成の関係

Fig. 6 (i)は Fig. 6 (a)の位置3付近に厚く存在しているコーティング層の拡大像である。図中の白い矢印は中間層とコーティング層の境界である。白い矢印付近の黒いコントラストはVGCF表面から拡散した炭素原子によると考えられる。位置3の周辺では中間層が厚く形成されているが、これはFig. 6 (b)中の領域(β)の周辺におけるVGCF表面の乱れた構造によるものであると推定される。アルミニウムコーティング層は中間層の上に形成されていることから、本コーティング方法によるアルミニウムコーティング層の形成はVGCF表面とアルミニウムの反応およびVGCF表面からの炭素原子の拡散に強く依存していると考えられる。一方、Fig. 6 (b)の領域(α)ではコーティング処理によるVGCF表面の変化は小さく、中

間層もほとんど観察されない。このように場所によって中間層の厚さが異なるが、これは場所により VGCF 表面の層構造が異なり、アルミニウムとの反応性も変化するためである。

本研究と同様に、Chang ら³⁾は粉末冶金法で作製された Al-VGCF 複合材料中のアルミニウムと VGCF の界面構造の HRTEM 観察を行って、アルミニウムと VGCF の間には中間層が形成されており、VGCF の層構造が直線状の箇所と波打っている箇所を比較すると波打っている箇所の方が中間層が厚いと報告している。一方、作製された複合材料をアルミニウムの融点以下で熱処理して観察した結果、中間層はアモルファス構造であって EDX によってアルミニウム、炭素、酸素が検出されることから、この中間層はアルミニウムと VGCF の反応により生成したものであると考察している。本研究ではコーティング処理によって VGCF の層がわずかに消費されていることを見出すとともに、XPS スペクトル、界面の HRTEM 観察から界面層は結晶性のアルミニウムオキシカーバイドであると結論した。この点については Chang らと異なっており、材料の作製方法による界面層の結晶構造の違いについては今後の検討課題とした。

4・1・3 界面の形成プロセス 本節では界面の形成プロセスについて簡潔に論じる。

(1) VGCF とアルミニウムの反応

VGCF は複数の異なる構造からなることがわかった。すなわち、直線状層構造、波状層構造、不連続層構造、アモルファスカーボンである。これらのうち波状層構造、不連続層構造、アモルファスカーボンはアルミニウムとの反応性が高い。^{3), 6)} 本コーティング方法ではアルミニウム原子はヨウ化アルミニウム (AlI , AlI_3) ガスによって VGCF 表面に輸送される。VGCF 表面には酸素が吸着されているため、アルミニウムと VGCF の反応によりアルミニウムオキシカーバイドの中間層が生成される。アルミニウムと MWCNT の複合材料においてアルミニウムカーバイドの中間層が MWCNT をアルミニウム母材に機械的に固定する役割を果たすことが報告されており、⁶⁾ 本研究で作成されたアルミニウムコーティング VGCF においても中間層によってアルミニウム/VGCF 界面の界面強度が向上することが期待される。

VGCF の層が波打っている、あるいは不連続な箇所 (Fig. 6 (b), Fig. 6 (c)) ではアルミニウムとの反応によって層の消費、無秩序化が起きる事が確かめられた。前述のように、福永ら¹⁰⁾は MWCNT をハロゲン化金属気体と大規模に反応させる事により炭化物のナノロッド、ナノ粒子が生成されることを報告している。また、He ら¹⁹⁾は結晶化度の低い MWCNT をアルミニウムとアルミニウムの融点以上の温度で反応させる事により結晶性のアルミニウムカーバイドナノロッドが生成される事を明らかにしている。しかし、本研究で用いた VGCF の結晶化度はそれらに比べると非常に高いこと、¹⁾ 熱処理温度はアルミニウムの融点以下であることからアルミニウムとの反応は VGCF の表面に限られ、VGCF が完全に炭化物に変化

する事はなかった。このことからアルミニウムコーティング処理による VGCF の強度低下は極めて小さいと推定される。以上の考察により、VGCF の表面構造、表面状態は界面の構造、界面の形成プロセスに強く影響すると考えられる。したがって、界面の構造を適切に制御するためには VGCF や MWCNT の表面の状態が非常に重要である。VGCF や MWCNT の表面状態は酸による洗浄処理によってしばしば改質されるが、この処理は複合材料を作製した時の界面の構造、性質に著しく影響を与えている可能性がある。

(2) VGCF 上へのアルミニウムの堆積

アルミニウムとの反応、中間層の生成に引き続いて、VGCF 上へのアルミニウムの堆積が起こる。これは式 (1) に示すように一価のヨウ化アルミニウム (AlI) ガスがより価数の高いヨウ化アルミニウム (AlI_3 , Al_2I_6) ガスに不均等化によって分解する際に金属アルミニウム原子が発生するためである。¹²⁾ VGCF 表面へのアルミニウムの堆積はこの現象によるものである。

カーボンナノチューブやそれに類似した材料の表面への金属の堆積はそれらの表面と金属の適合性に支配される。²⁰⁾ VGCF や MWCNT は炭素繊維などに比較して構造完全性が高く、アルミニウムとの適合性 (Compatibility) に乏しいため、アルミニウムを均一にコーティングすることは困難であるとされている。²⁰⁾ しかし、本研究では上記の表面の層構造の乱れた箇所およびアモルファスカーボンを起点として VGCF とアルミニウムの反応が起き、中間層が生成されたため、比較的均一にアルミニウムがコーティングされたと推定される。この点については今後さらなる詳細な検討が必要である。本研究ではコーティング層は未だ厚さが薄い、温度、時間、ヨウ素の量といったコーティング条件、VGCF の表面処理などを最適化する事により、より厚く、均一なアルミニウムコーティングが可能になると考えられる。

5 結 言

(1) 簡便かつ低コストな in-situ CVD 法により VGCF 上にアルミニウムをコーティングすることができた。Al 粉末の平均直径 $3\mu\text{m}$ 、VGCF、アルミニウム、ヨウ素のモル比率が 1 : 1 : 0.1、熱処理温度が 500°C 、熱処理時間が 48 時間という条件において VGCF 表面に確かにアルミニウムがコーティングされていることがわかった。

(2) HRTEM 観察により VGCF/コーティング界面において中間層が存在することがわかった。コーティング処理後の VGCF 表面の詳細な観察から、VGCF 表面の層がアルミニウムとの反応によってわずかに消費されている事が、面間隔の測定から中間層はアルミニウムオキシカーバイド (Al_2O_3 , Al_4O_7) であることがわかった。

(3) アルミニウムコーティング層は中間層の上に形成されていることから、VGCF 表面に中間層が生成された後、アルミニウムが堆積する事によってアルミニウムコーティング層が形成されたと考えられる。

(4) コーティング処理後の VGCF の層構造は場所に

よって異なり、中間層厚さも異なることから、VGCF/コーティング界面の形成プロセスはVGCFの表面構造に強く支配されることが明らかになった。

本研究は文部科学省科学研究費補助金（課題番号：18560668 および 22560685）の支援を受けた。また、本研究の一部は2008、2009年度三菱マテリアル・早稲田大学理工学術院包括協定研究助成、軽金属奨学会海外交流助成金の助成を受けて行われたものである。ここに記し、謝意を表します。最後に、VGCFの気相法による表面改質方法についてご指導頂きました ENEOS セルテック(株) 福永明彦 博士に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matsushita, K. Miyashita and M. K. Dresselhaus, "Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) : Basic properties and battery application", *Carbon*, Vol.39, pp.1287-1297 (2001).
- 2) G. Sasaki, F. Kondo, K. Matsugi and O. Yanagisawa, "Electrical conductivity of VGCF/aluminum composites fabricated by electro spark sintering", *Materials Science Forum*, Vol.561-565, pp.729-732 (2007).
- 3) K. C. Chang, Z. F. Xu, K. Matsugi and G. Sasaki, "Influence of fiber surface structure on interfacial structure between fiber and matrix in vapor grown carbon fiber reinforced aluminum matrix composites", *Materials Transactions*, Vol.50, No.6, pp.1510-1518 (2009).
- 4) H. Kwon, D. H. Park, J. F. Silvain and A. Kawasaki, "Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials", *Composites Science and Technology*, Vol.70, pp.546-550 (2010).
- 5) S. R. Bakshi and A. Agarwal, "An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites", *Carbon*, Vol.49, pp.533-544 (2011).
- 6) L. Ci, Z. Ryu, N. Y. Jin-Phillipp and M. Rühle, "Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum", *Acta Materialia*, Vol.54, pp.5367-5375 (2006).
- 7) H. Uozumi, K. Kobayashi, C. Masuda and M. Yoshida, "Fabrication process of carbonaceous fiber reinforced Al and/or Mg alloy (s) composites by squeeze casting", *Advanced Materials Research*, Vol.15-17, pp.209-214 (2007).
- 8) K. Kondoh, T. Threrujirapapong, H. Imai, J. Umeda and B. Fugetsu, "Characteristics of powder metallurgy pure titanium matrix composites reinforced with multi-wall carbon nanotubes", *Composites Science and Technology*, Vol.69, pp.1077-1081 (2009).
- 9) P. Yih and D. D. L. Chung, "Powder metallurgy fabrication of metal matrix composites using coated fillers", *International Journal of Powder Metallurgy*, Vol.31, No.4, pp.335-340 (1995).
- 10) A. Fukunaga, S. Chu and M. E. McHenry, "Synthesis, structure and superconducting properties of tantalum carbide nanorods and nanoparticles", *Journal of Materials Research*, Vol.13, pp.2465-2471 (1998).
- 11) X. Yin, I. Gotman, L. Klinger and E. Y. Gutmanas, "Formation of titanium carbide via powder immersion reaction assisted coating", *Materials Science and Engineering : A*, Vol.396, No.15, pp.107-114 (2005).
- 12) C. Christoglou, N. Voudouris, G. N. Angelopoulos, M. Pant and W. Dahl, "Deposition of aluminum on magnesium by a CVD process". *Surface and Coatings Technology*, Vol.84, No.22, pp.149-155 (2003).
- 13) S. H. Li and C. C. Chao, "Effects of carbon fiber/Al interface on mechanical properties of carbon-fiber-reinforced aluminum-matrix composites", *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol.35, pp.2153-2160 (2004).
- 14) T. W. Ebbesen, "Wetting, filling and decorating carbon nanotubes", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.57, pp.951-955 (1996).
- 15) J. H. Cox and L. M. Pidgeon, "The X-ray diffraction patterns of aluminum carbide Al_4C_3 and aluminum oxycarbide Al_4O_4C ", *Canadian Journal of Chemistry*, Vol.41, pp.1414-1416 (1962).
- 16) T. Suzuki and H. Umehara, "Pitch-based carbon fiber microstructure and texture and compatibility with aluminum coated using chemical vapor deposition", *Carbon*, Vol.37, pp.47-59 (1999).
- 17) G. R. Henning, "Surface oxides on graphite single crystals", *Proceedings of 5th Conference on Carbon*, Vol.1, pp.143-146 (1962).
- 18) B. Maruyama, F. S. Ohuchi and L. Rabenberg, "Catalytic carbide formation at aluminum-carbon interfaces", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.9, pp.864-866 (1990).
- 19) C. N. He, N. Q. Zhao, C. S. Shi and S. Z. Song, "Fabrication of aluminum carbide nanowires by a nano-template reaction", *Carbon*, Vol.48, pp.931-938 (2010).
- 20) F. Banhart, "Interaction between metals and carbon nanotubes : at the interface between old and new materials", *Nanoscale*, Vol.1, pp.201-213 (2009).