

カーボンナノチューブ・ジルコニア粒子分散 マグネシウム基複合材料の作製と評価

上野, 光洋 / Ueno, Mitsuhiro

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

61

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

7

(発行年 / Year)

2020-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022741>

カーボンナノチューブ・ジルコニア粒子分散マグネシウム 基複合材料の作製と評価

Fabrication and characterization of carbon nanotube/ zirconia particle-reinforced magnesium composites

上野光洋

Mitsuhiro Ueno

指導教員 塚本英明

法政大学大学院理工学研究科機械工学専攻修士課程

Magnesium (Mg) has the lowest density among practical metals and has excellent specific stiffness and strength characteristics. Carbon nanotube (CNT) reinforced Mg matrix composites have been attracting much attention as an effective material composing light-weight structures in automobile and aerospace industries. However, CNT fibers tend to be intricately entangled with each other, which lead to exhibit unexpected low mechanical properties of the composites. In this study, CNT reinforced Mg composites have been fabricated using powder metallurgical techniques with spark plasma sintering (SPS) methods. CNTs have been subjected to ultrasonic treatment and mixed with fine powder of ZrO_2 to obtain uniform dispersion of CNTs in Mg matrix. In addition, metals with low melting points have been added to fill voids and cracks around CNTs. Three-point bending test results demonstrated that CNT/ Mg composites with both low melting point metal, Sn, and fine powders, ZrO_2 , exhibited the highest maximum bending stresses among the composites and pure Mg. Flexural modulus have been also highly improved.

Key Words: Carbon nanotube, Magnesium, Zirconia, Tin, Spark plasma sintering, Ultrasonic treatment

1. 緒論

マグネシウムは実用金属のなかで最軽量ながら、加工性、反応性などからアルミニウムほど普及していない。そこでマグネシウムの機械的性質を向上させるために様々な方法が試みられている。カーボンナノチューブ(CNT)と樹脂の複合化は行われてきているが、金属との複合化にはあまり進展は見られない[1]。その理由として、CNTの凝集性、繊維方向の制御の難しさ、金属との濡れ性の悪さなどが挙げられる。CNT/マグネシウム基複合材料の作製にはCNTの分散が必要不可欠である。本研究ではCNTを分散させるために無機塩を用いた超音波分散処理を行った。さらに分散状態を維持するために微細粉末を混合した試料を作製した[2]。またCNTとマグネシウムは融点が大きく異なるため複合化が難しい。そこで放電プラズマ焼結法(Spark Plasma Sintering, SPS)によりCNT強化マグネシウム基複合材料を作製した。SPSはパルス電圧を型、材料に直接印加するため、難焼結材の焼結が可能かつ粒成長を抑制した緻密な焼結体を作製できる。[3]本研究ではマグネシウムの機械的性質の向上のために、優れた特

性を有するCNTとの複合したCNT/マグネシウム基複合材料の作製をSPS法により遂行した。作製した試料に関して組織観察、硬さ試験、曲げ試験等を行い、試料のマイクロ組織と機械的性質の関係について考察した。

2. 実験手順

(1) CNT/ Mg 基複合材料の作製

Journal や科学誌で報告されているCNTの優れた性質は単層カーボンナノチューブ(以下SWNT)のものであるが、多層カーボンナノチューブ(MWNT)は、機械的特性は多少低いものの、SWNTよりも量産が容易で単位当たりのコストが低く、熱的および化学的安定性に優れているといった利点を有する。本研究では比較的lowコストであるMWNTを使用した[4][5]。

a) CNT 分散液の作製

CNTは凝集性があり、分散を行わなければCNTの特性が発揮できない。本研究では炭酸カリウム(以下 K_2CO_3 と記述)によるCNTの分散を行う。ジメチルアセトアミド(以下DMAcと記述)に炭酸カリウムを添加したDMAcにCNTを入

れ、バス型超音波洗浄機で数時間 CNT を分散することで CNT 分散液を作製した。DMAc に対する CNT の濃度は 1.0mg/ml, DAMc に対する K_2CO_3 の濃度は 0.2mg/ml とした。Fig.1 に CNT の分散処理方法を示す。

b) マグネシウム CNT 混合粉末の作製

CNT を分散した後、ろ過により CNT 分散液から有機溶媒を取り除く。マグネシウム、微細粉末、ろ過した CNT をすり鉢にいれ、粉末混合を 20 分行った後、混合しながら低温乾燥機 (YAMATO DY300 により 120°C で 30 分乾燥した。

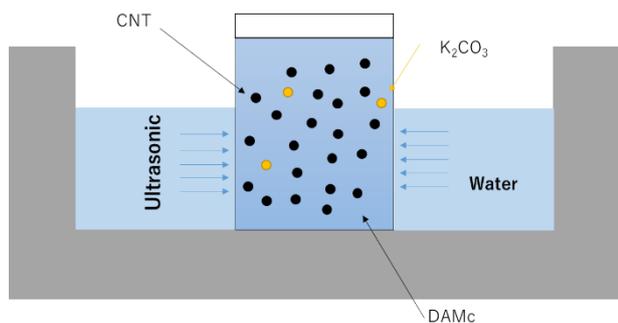


Fig.1 Distributed processing method

c) SPS 法による試料作製

黒鉛型の内壁に黒鉛 - 有機バインダー系離型剤を塗布し、各混合粉を黒鉛型に充填し、パルス通電加圧焼結装置 (SPS-625, 富士電波工機株式会社) のチャンバー内に黒鉛型を設置した。Fig.2 は焼結処理条件を示す。昇温中の圧粉圧力を 50 MPa とし、昇温速度を 5 K/s, 焼結温度を 823 K, 保持時間を 600 s として焼結を行った。焼結中の雰囲気は減圧し続け、焼結開始時のチャンバー内圧力は 2 Pa 程度とした。焼結温度は黒鉛型内部を測温する事で制御した。

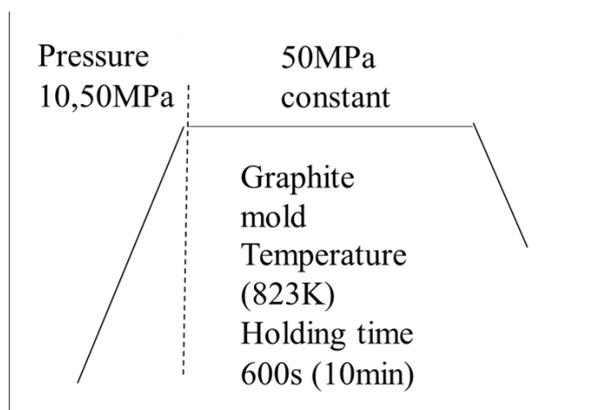


Fig.2 Sintering condition

d) 試験片の成分比

試験片の型の大きさは厚さ,長さ 40mm,幅 10mm,6mm とした。本研究の添加材料の成分比は体積分率で表す。ただし低融点金属の材料比は、マグネシウムに対する 1 原子%とし、原子%を体積%に治した値を記載する。[6]また

Mg 単体試料の作製は対照実験として CNT/Mg 基複合材料と同様の処理を行うとする。

(2) 試料の圧延

本研究では試料内のポイドを少なくするために、ポイドの押しつぶしを目的とした圧延を行った。圧下率は 5% とし、圧延温度はマグネシウムの再結晶が起こらない 90°C で行った。圧延後、三点曲げ試験を行った。Table 1 に圧延前後の試料の厚さを示す。

Table 1 Sample thickness before and after rolling

-	Mg	0.5%CNT 1%Sn	0.5% C NT 2%ZrO ₂	0.5%CNT 1%Sn2%Zr O ₂
Before rolling[m m]	5.42	5.70	5.92	5.77
After rolling[m m]	5.06	5.42	5.61	5.49

(3) 性能評価

a) ビッカース硬さ試験

試験荷重 1Kgf, Load Time 10 秒とし、1つの試験片の断面から 5 か所ずつ測定した。圧延加工前の材料と圧延加工後の材料をそれぞれ同じ条件で試験した。

b) 3 点曲げ試験

標点間距離 30mm, 試験速度 1.0mm/min の条件で 3 点曲げ試験を行った。

c) SEM 観察

走査型電子顕微鏡 SU8020(株式会社日立ハイテクノロジー)により試料の組織観察及び、EDX 分析(元素分析)を行った。

3. 結果と考察

(1) SEM 観察

a) Mg7%CNT

まず、CNT を体積率 7%混合した試料を作製した。試料表面に CNT の凝集による黒いひび割れが確認できた。CNT の大きな凝集箇所が多々見られ、微小負荷(手で触れただけ)で CNT 部分が崩れ落ちた。また、三点曲げ試験を行った後の断面を SEM 観察および EDX 解析を行った。画像を Fig.3 に示す。破壊断面に C が多く観察された。このことから CNT の凝集部分から破壊が始まったことが分る。この結果より CNT の体積分率の見直しを行った。

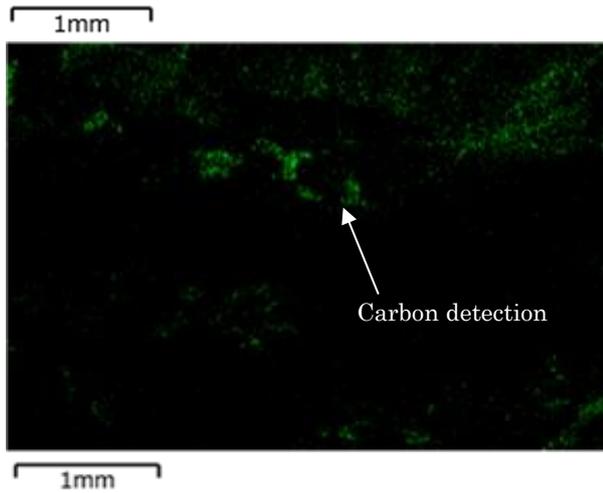
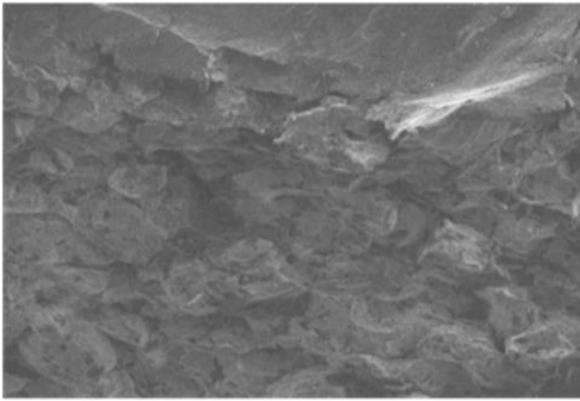


Fig.3 SEM and EDX images of Mg7% CNT composites (Carbon detection)

b) Mg0.5% CNT

参照論文[4, 5]により CNT 基本体積分率を 0.5%とした. CNT の体積分率0.5%にすることで超音波処理の効果が顕著に現れ, CNT の凝集が少なくなった. しかし, SEM 観察を行なった結果, 凝集箇所が確認された. SEM 画像を Fig. 4 に示す. これは超音波処理による CNT の分散状態が維持できていないためと考えられる.

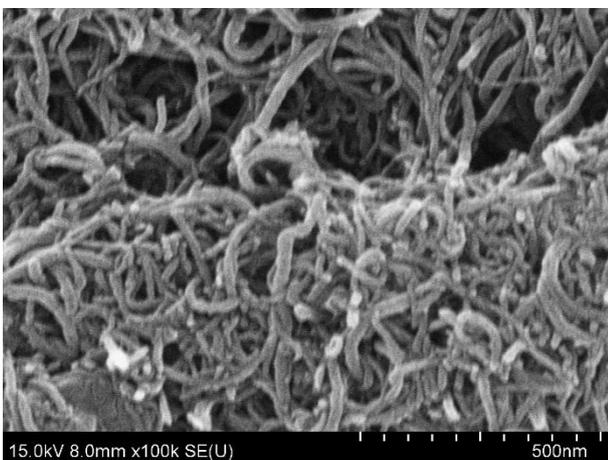


Fig.4 SEM image of Mg-0.5% CNT composites

c) Mg0.5% CNT 2% ZrO₂

超音波処理のみでは CNT の分散状態を維持できない. そこで微細粉末 ZrO₂ とともに超音波処理を行うことで分散状態を維持することにした. 試料の SEM による EDX 解析結果を Fig. 5 に示す. この SEM イメージより, マグネシウムの結晶粒界に ZrO₂ が分散している様子がみられる. また CNT の凝集が明らかに少なくなっている. CNT 間に ZrO₂ 微細粉末が入り込み, 超音波処理による分散状態を維持することができたと考えられる.

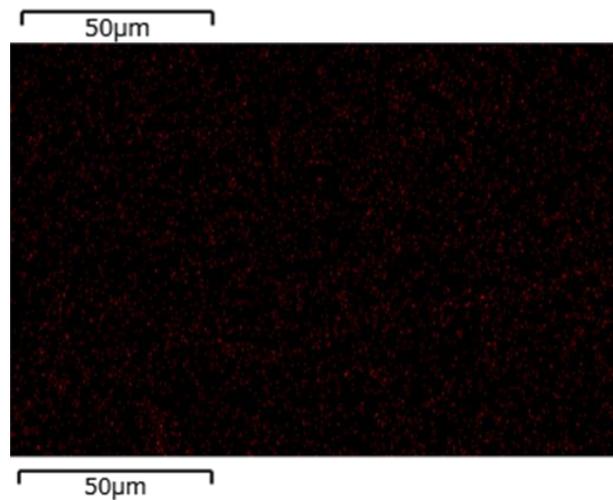
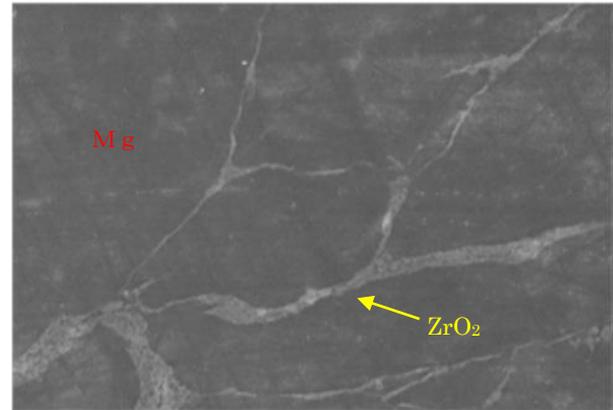


Fig.5 SEM and EDX images of Mg0.5% CNT (Carbon detection)

d) 低融点金属混合 Mg0.5% CNT

CNT 混合材料の表面の SEM 観察から CNT やジルコニアとマグネシウムの中にボイドの存在を確認した (SEM 画像, Fig. 6) . そこで低融点金属により, ボイドの発生を防ぐことを試みた. 低融点金属として Bi, Sn 粉末を他の複合材料粉末と乳鉢により混合し, 先と同様の要領で SPS にて焼結した.

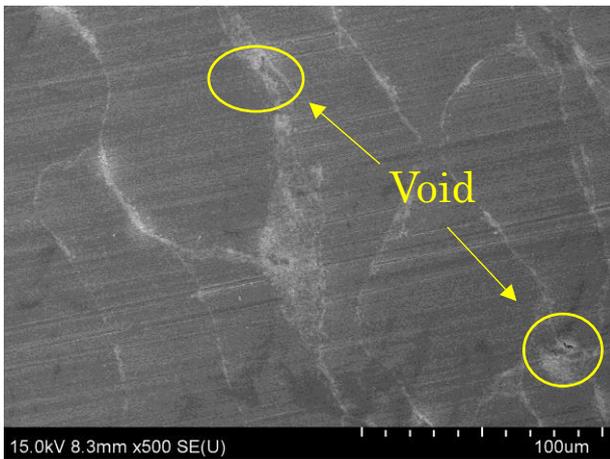


Fig.6 SEM image of Mg0.5CNT2ZrO₂

e) Mg0.5%CNT 1.51%(1at%)Bi

試料のSEMによるEDX分析の結果をFig.7に示す。この試料においては、ZrO₂を混合していないためCNTが凝集していた。その周りにBiが分布しており、CNT周辺のボイドを埋めていた。Mgと共晶点を持つBiを添加することで、結晶粒界と粒内に共晶相であるMg₃Bi₂相が形成され、粒内のMg₃Bi₂相は細長くランダムに分布していた。

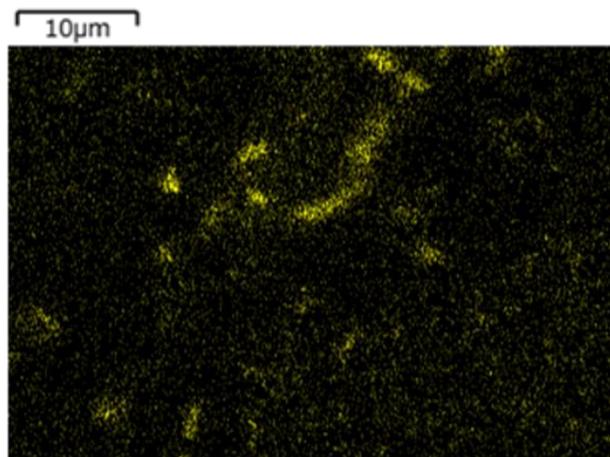
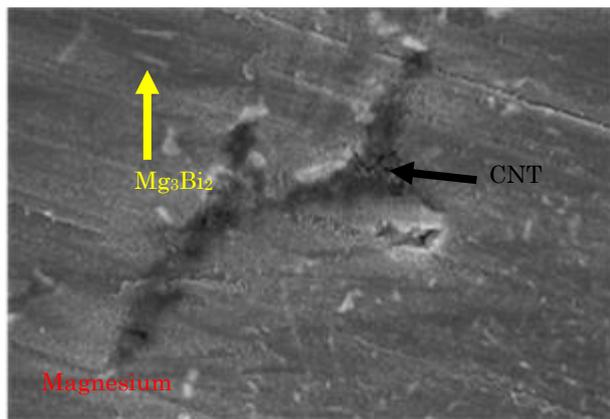


Fig.7 SEM and EDX Images of Mg0.5%CNT1%Bi (Bismuth detection)

f) Mg0.5%CNT1.15%(1at%)Sn

SEMイメージおよびEDX分析結果をFig.8に示す。Bi混合の試料に比べ、Snは均一に分布しており試料全体のVoidを埋めていた。ジルコニアを混合していないためCNTの凝集部分は多数みられたが、凝集部分にSnが集まっているわけではなかった。Biと同様にマグネシウムと共晶点をもつSnも同様に共晶相Mg-Mg₂Snを形成していた。

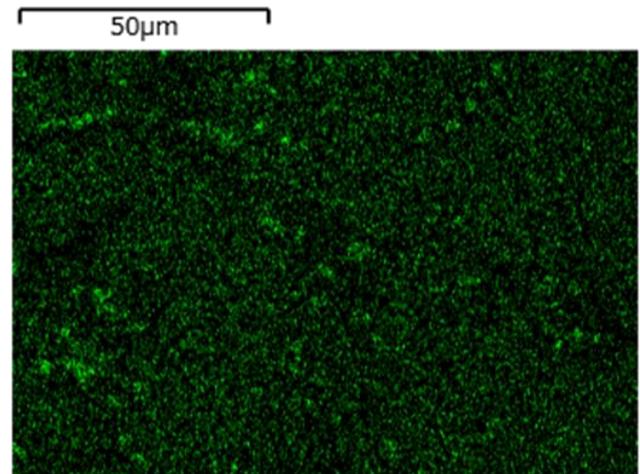
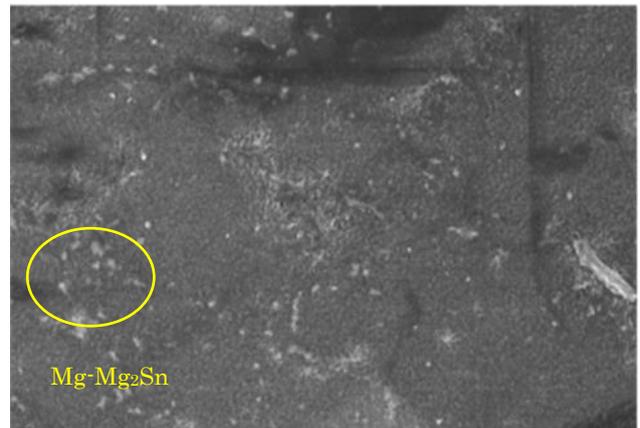
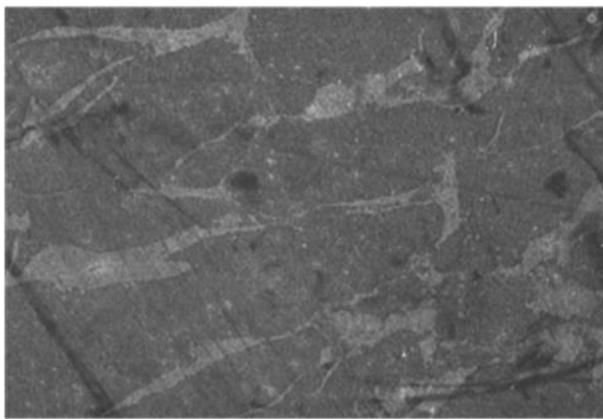


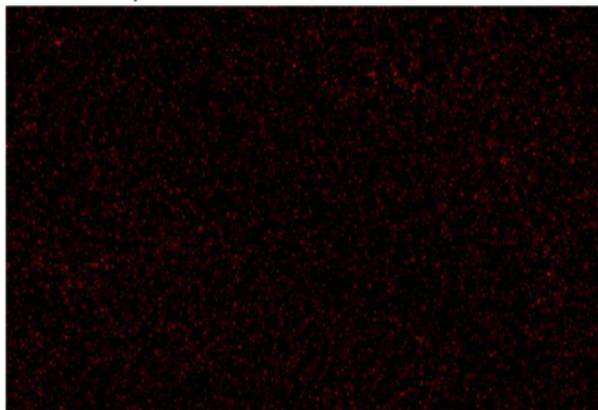
Fig.8 SEM and EDX Images of Mg0.5%CNT1%Sn (Tin detection)

g) Mg0.5%CNT2%ZrO21.12%(1at%)Sn

CNTの分散に効果を発揮したZrO₂粉末、マグネシウムのVoidに効果を発揮したSn両方を混合した試料を作製した。試料のSEMイメージおよびEDX分析結果をFig.9に示す。CNT, Snともに均一分散していた。



100μm



100μm

Fig.9 SEM and EDX images of Mg0.5%CNT2%ZrO₂1%Sn
(Carbon detection)

(2) ビッカース硬さ試験結果

本研究では、試験片を作製し、ビッカース硬さ試験を行った。Fig. 10 にビッカース硬さ試験の結果を示す。CNT を入れることによって硬さの変化は起こらなかった。微細粉末 ZrO₂ を入れることでビッカース硬さが向上し、0.5%CNT2%ZrO₂ を混合した試料が最も高い値を示した。これは微細 ZrO₂ によりクラックが直線的に進展しにくくなったことにより ZrO₂ を含んだ試料はビッカース硬さが上昇したと考えられる。マグネシウムのビッカース硬さの変動が少ないことから、CNT による硬さへの影響は少ないと考えられる。

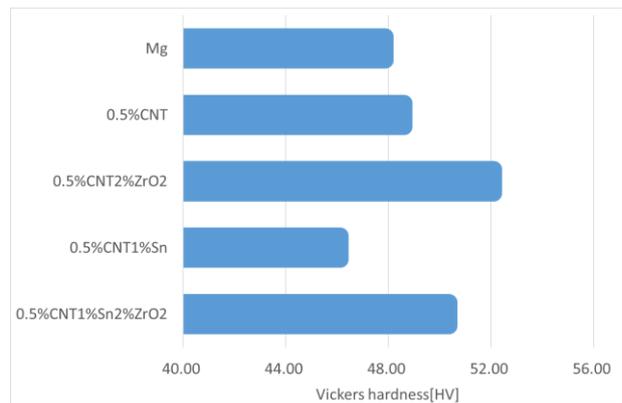


Fig.10 Vickers hardness test result for Mg(Oxidation), Mg0.5%CNT, Mg0.5%CNT2%ZrO₂, Mg0.5%CNT1%Sn and Mg0.5%CNT2%ZrO₂1%Sn composites

(3) 3点曲げ試験結果

3点曲げ試験を行った。試験条件は標点間距離 30mm, 試験速度 1.0mm/min である。ひずみは試験機の変位ストロークから計算した。曲げ試験結果を Fig. 11, 12, 13 に示す。CNT を加えたほとんどの試料の最大曲げ応力が低下した。しかし、CNT を加えた試料は、ZrO₂ 粉末を添加することにより最大曲げ応力が向上した。Fig. 4 に示すように CNT のみの試料では、CNT 凝集部分が多く、その部分から破壊する。しかし、Fig. 5 に示すように、ZrO₂ 微細粉末を混合することにより、超音波処理によって分散した CNT の分散状態が維持され、CNT の効果が発揮されたと考えられる。さらに試料内の CNT 濃度の偏りが減ったことも一因と考えられる。Sn を混合した試料も Mg0.5%CNT 試料の最大曲げ応力よりも大きな値を示した。これは低融金属である Sn または Bi を Mg に添加することで、Mg の融点より低い温度の共晶融液が Mg 粉末表面に濡れ広がり、焼結性が改善され、さらに、CNT 近傍に形成されたボイドを埋めることができたためと考えられる。

唯一純マグネシウムの最大曲げ応力の値を超えた試料 Mg0.5%CNT2%ZrO₂1%Sn は両方の特性を備えたことにより、CNT の優れた機械的特性が現れ、最大曲げ応力の改善につながったと考えられる。曲げ弾性率は CNT を混合した試料全ての値が、Mg(Oxidation) 単体の値を上回った。本研究では CNT の含有体積率は 0.5%と少量であるが、ヤング率の向上に結び付いている。

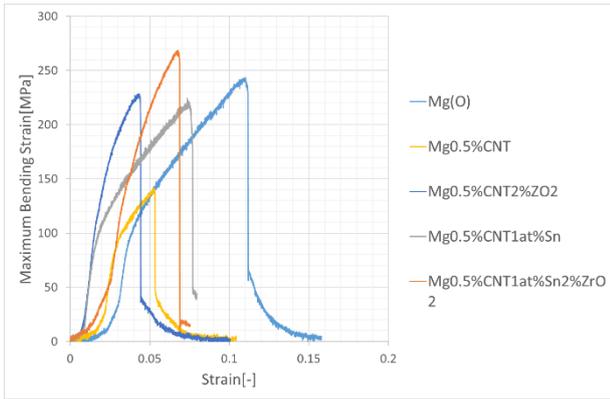


Fig.11 Bending test results for Mg(Oxidation), Mg0.5%CNT, Mg0.5% CNT2%ZrO₂, Mg0.5% CNT1%Sn and Mg0.5% CNT2%ZrO₂1%Sn composites

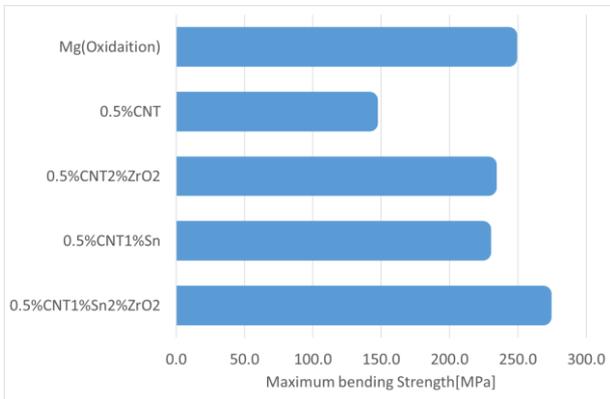


Fig.12 Maximum bending strength results for Mg (Oxidation), Mg0.5%CNT, Mg0.5% CNT2%ZrO₂, Mg0.5% CNT1%Sn and Mg0.5% CNT2%ZrO₂1%Sn composites

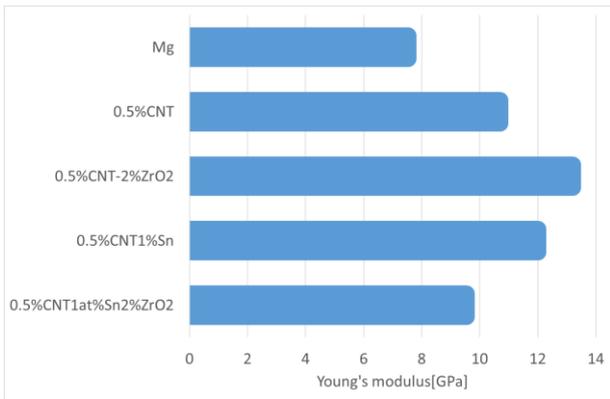


Fig.13 Flexural modulus results for Mg(Oxidation), Mg0.5%CNT, Mg0.5% CNT2%ZrO₂, Mg0.5% CNT1%Sn and Mg0.5% CNT2%ZrO₂1%Sn composites

(4) 圧延による変化

三点曲げ試験による最大曲げ応力の圧延前後の結果の比較を Fig. 14 に示す。圧延後の試料の全ての最大曲げ応力の値が、圧延前の試料の値と比べ減少した。これはマグネシウムの結晶構造による、圧延によって底面が圧延面に対して平行に配列する底面集合組織が形成される性質

により、値が下がってしまったと考えられる。値を上昇させるためには、室温成形ではなく、熱履歴や加工方法を制御する手法による圧延が必要である。

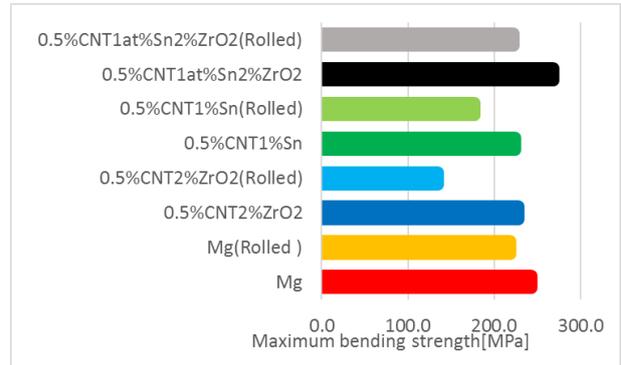


Fig.14 Maximum bending strength results for before and after rolling

4. 結論

本研究ではマグネシウム粉末に CNT を混合した CNT/Mg 基複合材料を真空放電プラズマ焼結法により作製した。CNT の分散性、複合材料の機械的性質向上を目指し、ZrO₂ 微細粉末および低融点金属を添加した試料を作製した。

- (1) 超音波処理により CNT を分散させるとともに、ZrO₂ 微細粉末を添加することにより、CNT の凝集を減らすことができることを SEM・EDX 分析より確認した。
- (2) CNT 混合によるビッカース硬さの変化は見られず、CNT 体積比率の影響もないと考えられる。また、高硬度の ZrO₂ を入れることにより、ビッカース硬さは向上した。
- (3) CNT を加えた試料は 1%Sn2%ZrO₂ 以外の試料において、一様に曲げ強度の低下が起きた。曲げ弾性率はすべて向上した。
- (4) 本研究では CNT の配向を制御するには至っていない。圧延により CNT 複合材料の異方性を制御することで強度の向上を図ることが可能であると考えられる。

謝辞：本研究を進めるにあたり大変お世話になりました塚本英明教授に深く感謝いたします。また真空プラズマ焼結装置をお借りした東京都産業技術研究センター、岩岡拓博士に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Naito, M., Kondo, A. and Yokoyama, T. (1993): Applications of Comminution Techniques for the Surface Modification of Powder Materials, ISIJ International, No. 33, pp. 915-924.
- 2) Tatami, J., Nakano, H., Wakiyama T., Komeya, K., (2010): "Development of Advanced Ceramics by Powder Composite Process," KONA Powder and Particle Journal, No. 28, pp. 227-240.

- 3) 掛川 一幸, 放電プラズマ焼結による材料開発, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* 13, 157-164 (2006)
- 4) 丸善, (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— (2004).
- 5) 飯島澄男, 遠藤守信: カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック, フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 編, pp128, 2011
- 6) 低融点金属粉を添加した焼結マグネシウムの組織と強度, 岩岡 拓, 青沼 昌幸, 中村 満, *軽金属* 第 65 巻 第 7 号 (2015), 269-274