

### カーボンナノチューブ強化アルミニウム基複合材料の力学特性に及ぼす圧延加工と分散剤の影響

木村, 将吾 / KIMURA, Shogo

---

(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. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

7

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025271>

# カーボンナノチューブ強化アルミニウム基複合材料の力学特性に及ぼす圧延加工と分散剤の影響

EFFECT OF ROLLING AND DISPERSANT ON MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBE/ALUMINIUM COMPOSITES

木村将吾

Shogo KIMURA

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

In recent years, carbon nanotube (CNT) has been attractive to be used for reinforcements in metal matrix composites (MMCs) to be applied to structural members because CNT has distinguished characteristics such as lightweight, high elastic modulus, high strength and others. However, wider application of CNT and its composites has not been achieved due to difficulty to disperse CNT in the MMCs to efficiently obtain the expected excellent properties. In this study, CNT was uniformly dispersed using chemical and mechanical treatments, such as an ultrasonic treatment with dispersant in an organic solvent, a dry ball milling and post-sintering hot rolling. CNT/Al composites were consolidated by spark plasma sintering (SPS). The effect of these treatments on state of dispersion of CNT and mechanical properties of the composites was investigated. Microstructures of the composites were observed using a scanning electron microscope (SEM) with EDS, and transmission electron microscope (TEM). The mechanical properties were investigated on Vickers hardness and anisotropic tensile behavior.

**Key Words** : Carbon nanotube, Aluminum, Composites, Ball mill processing, SPS, Light weight and high strength materials

## 1. 結論

近年、カーボンナノチューブ (CNT) は、軽量、高弾性率、高強度などの優れた特性を有することから、構造部材に適用される金属基複合材料 (MMC) の補強材として使用されることが注目されている。しかしながら、CNT 分散 MMC に関しては、期待される優れた特性を得ることが難しく、幅広い用途での使用が進んでいない。

特に問題とされるのは CNT の凝集である。CNT はチューブ同士が絡まり合い、凝集し塊状になる傾向があり、CNT の本来持っている優れた特性を発揮するためには 1 本 1 本のレベルまで分散させる必要がある。そのため、化学的および機械的処置を施すことがなされてきている。この素材の活用に向け世界各国でその生産技術の研究開発が進められているが、なかなか量産化には至っていない。優れた CNT の物性をいかに材料に反映させ、実用化につなげるのが今後の CNT 研究の重要な目標となっている。

本研究では、化学的として有機溶媒を用いた分散液中での超音波処理、機械的処理として乾式ボールミル粉碎を

使用して CNT を均一に分散させた。CNT/Al 基複合材料は放電プラズマ焼結 (SPS) によって焼結を行った。そして、CNT の分散状態および複合材料の機械的特性に対するこれらの処理の効果を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 CNT/Al 基複合材料の作製手順

#### 2.1.1 CNT の分散処理

本研究ではジメチルアセトアミドに分散剤として炭酸カリウムを添加した有機溶媒とジメチルアセトアミドに分散剤として炭酸アンモニウムを添加した有機溶媒の 2 種類を作成した。その後、それぞれの有機溶媒に CNT を入れ、バス型超音波洗浄機で 2 時間 CNT を分散することで CNT 分散液を作製した。どちらも有機溶媒に対する CNT の濃度は 1.0mg/ml、有機溶媒に対する分散剤の濃度は 0.2mg/ml とした。図 1 に CNT の分散処理方法を示す。

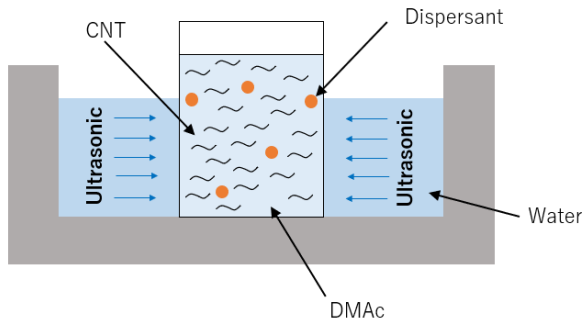


Fig.1 Schematic of dispersing processes for CNT

### 2.1.2 CNT 分散（分離）粉末の作製

本研究ではφ1mmのアルミナボールと容積0.3Lのポッドを使用した。純度99.8%のアルミニウム粉末に対するCNT濃度を1.0 volume%として、アルゴンガスを下方置換法で封入した[3]。ボールミルを280rpmで数時間回転処理をすることでCNT分散粉末を作製した。

### 2.1.3 CNT/Al 基複合材料の作製

CNTを分散させた後、アルミナボールと試料粉末を分離させる。取り出した粉末をグラファイト製のダイに充填させ、SPS装置を用いて、加圧力37MPa、真空度約10Pa、焼結温度823~848K、昇温速度100K/min、保持時間5minの条件で成形した。図2に本研究で用いたグラファイト製ダイセットの形状、粉末の充填図を示す。

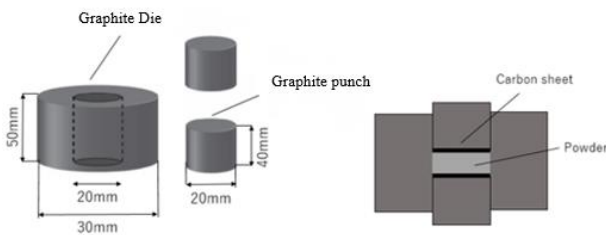


Fig.2 Graphite die sets with powder filling

### 2.1.4 圧延加工

2.3 までと同様にして、SPS装置を用いてCNT/Al基複合材料を成形後、卓上マッフル炉を用いて、焼結温度673K、保持時間6hの条件で均質化処理を行った。そして、673Kで材料を加熱し、元の板厚を100%として、圧下率2%で圧延加工を行った。その後、2%圧下させた材料の板厚を100%とし、再度673Kで5分加熱し圧下率2%で圧延を行う。この工程を繰り返し行い、圧下率25%、50%と75%の試料を作製した。なお、純Alとボールミル処理を純Al、分散剤に炭酸カリウムを用いたCNT/Al基複合材料の3種類に対して、この工程を行った。図3に作製したCNT/Al基複合材料と圧下率50%に圧延加工後のCNT/Al基複合材料を示す。

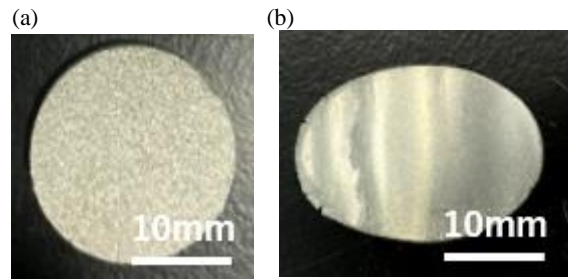


Fig.3 Photos of CNT/Al composites, (a) as SPSeD (b) After rolling

## 2.2 性能評価方法

### 2.2.1 CNTの分散性評価

ボールミル処理時間を変化させて作製したCNT分散Al粉末と成形後のCNT/Al基複合材料断面において、SEM観察とEDX元素解析、画像解析ソフトウェア(ImageJ)を用いた定量分析、TEM観察を行った。

### 2.2.2 ビッカース硬さ試験

試験荷重500gW(4903mN)、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。試料は2つつ作製し、計10点の平均値を結果として記録した。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。

### 2.2.3 引張試験

ホットプレス後と圧延加工したCNT/Al基複合材料に対してつかみ部とくびれを加工し、試験速度0.1mm/minひずみ速度 $1.5 \times 10^{-4}/s$ にて引張試験を行った。図4に試験片の加工寸法を示す。

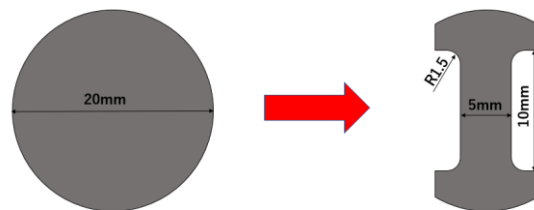


Fig.4 Tensile test specimen with dimensions

## 3. 結果と考察

### 3.1 分散剤による影響

分散剤に炭酸カリウム、炭酸アンモニウムを用いたCNTおよび複合材料の違いについて調査した。

#### 3.1.1 CNTの観察

分散液によるCNTの分散状況への影響を調べるためにTEM観察を行った。図5に炭酸カリウムで分散を行ったCNT/Al基複合材料のTEM画像を、図6に炭酸アンモニウムで分散を行ったCNT/Al基複合材料のTEM画像を示す。

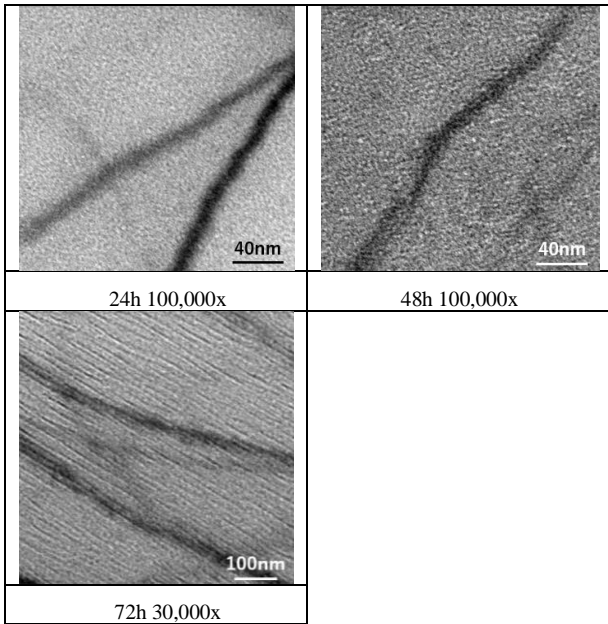


Fig.5 TEM images of CNT/Al composites (CNT treated with potassium carbonate)

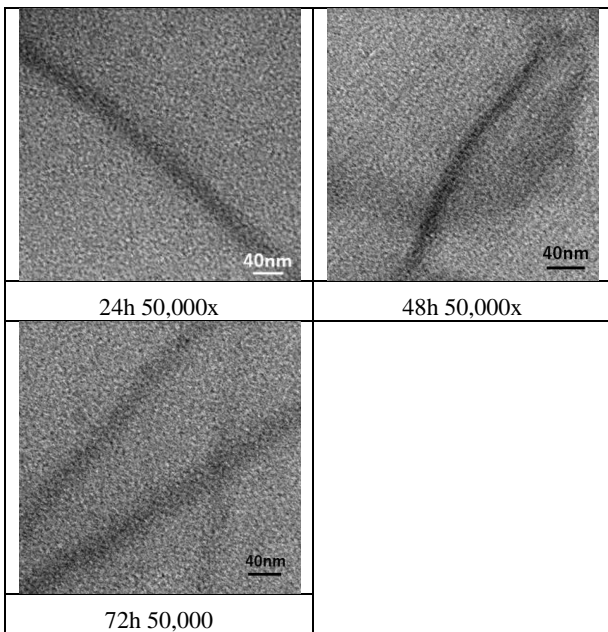


Fig.6 TEM images of CNT/Al composites (CNT treated with ammonium carbonate)

どちらの分散剤を用いて作製した複合材料においても TEM 観察による大きな CNT の凝集は見られなかった。

### 3.1.2 焼結後試料の CNT の分散性の評価

ボールミル処理時間を変化させた CNT/Al 基複合材料の EDX 結果に ImageJ を用いて、各エリアサイズの炭素を測定した。

図 7, 8 に分散剤に炭酸カリウム, 炭酸アンモニウムを用いた複合材料のボールミル処理時間ごとの電子像を, 図 9, 10 にボールミル処理時間ごとの元素マッピング像を, 図 11 に CNT/Al 基複合材料の ImageJ での定量分析の結果を

示す。

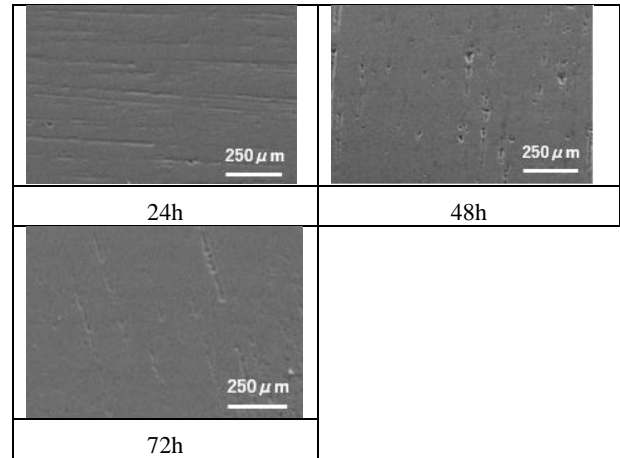


Fig.7 Backscattered electron images of CNT/Al composite (CNT dispersed with potassium carbonate)

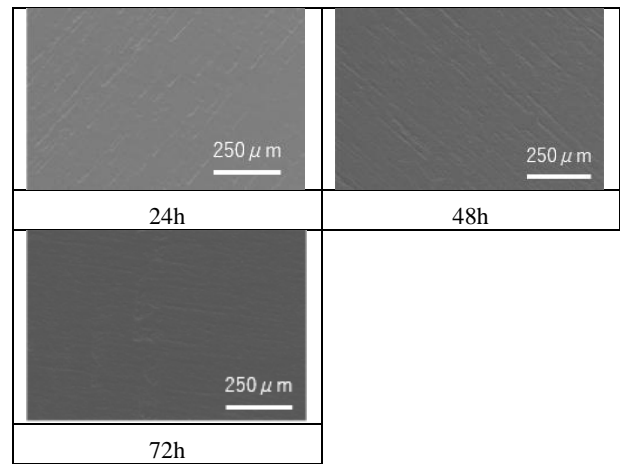


Fig.8 SEM backscattered electron images of CNT/Al composites (CNT treated with potassium carbonate)

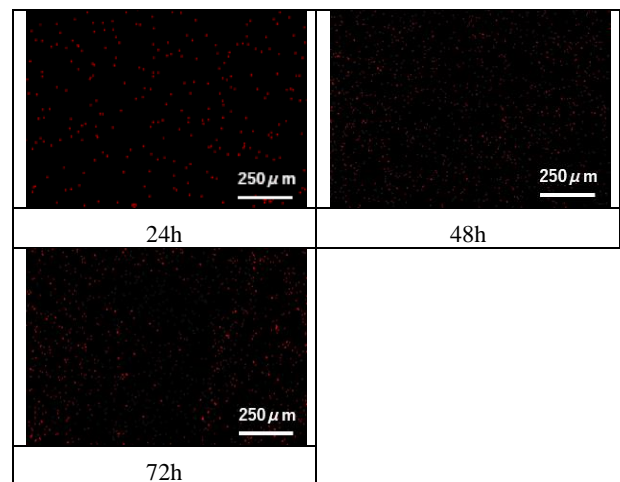


Fig.9 Element mapping images of CNT/Al composite (CNT treated with potassium carbonate)

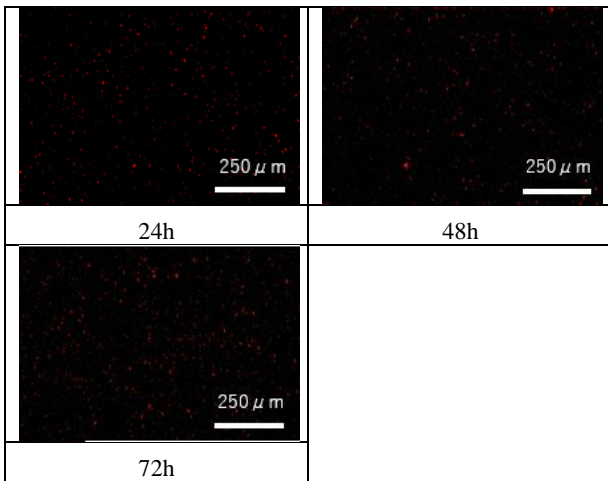


Fig.10 Element mapping images of CNT/Al composites (CNT treated with ammonium carbonate)

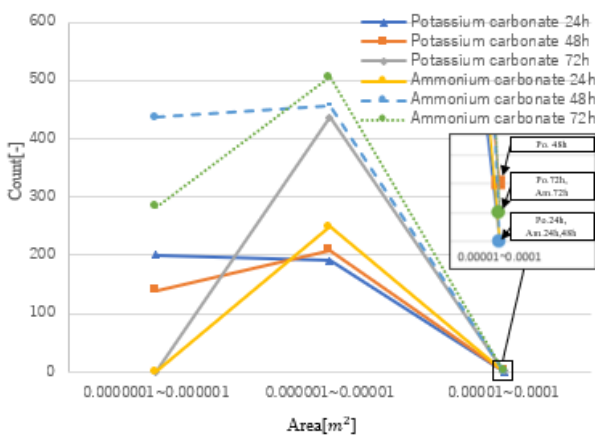


Fig.11 Image analysis for dispersibility of CNT with different ball milling time

炭酸アンモニウムで分散を行ったものは炭酸カリウムより全体として炭素のカウントが多い。このことから、炭酸カリウムを用いた複合材料では炭酸アンモニウムよりも分散が進んでいると考えられる。

また、炭酸カリウムの 24h 以外では、 $0.000001\sim 0.00001m^2$  のエリアの炭素が多い。

### 3.1.3 焼結試料のビッカース硬さ試験結果

分散剤に炭酸カリウム、炭酸アンモニウムを用いた CNT/Al 基複合材料における、ボールミル処理時間を変化させたビッカース硬さ試験結果を図 12 に示す。

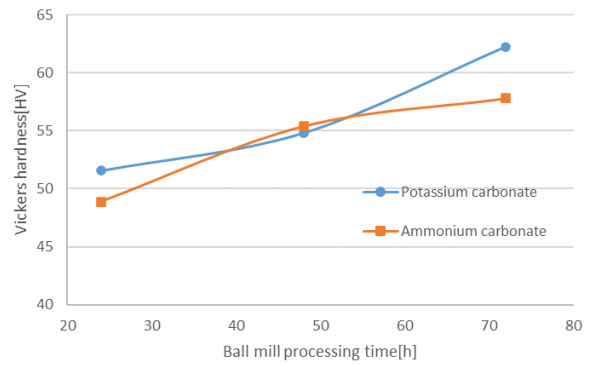


Fig.12 Vickers hardness of CNT/Al composites as a function of ball milling time

48h 以外の結果では炭酸カリウムの方が高い結果となっており、全体として分散剤に炭酸カリウムを用いた複合材料の方が高い値を示すと考えられる。

また、ボールミル処理時間が長くなるにつれて、ビッカース硬さは高くなっている。ボールミル処理による粉末への影響と CNT の分散状態の変化によるものと考えられる。

### 3.1.4 焼結後試料の引張試験結果

引張試験用に成形加工した試料に対して引張試験を行った。図 13 に CNT/Al 基複合材料におけるボールミル処理時間を変化させた応力-ひずみ線図、図 14 にボールミル処理時間と引張強さの関係、図 15 にボールミル処理時間と最大ひずみの関係を示す。

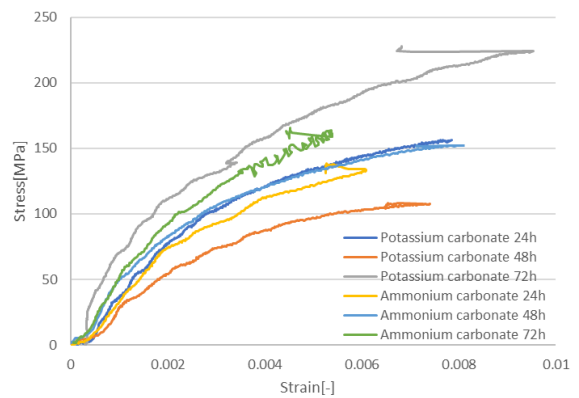


Fig.13 Tensile stress-strain curves of CNT/Al composites with different ball milling time

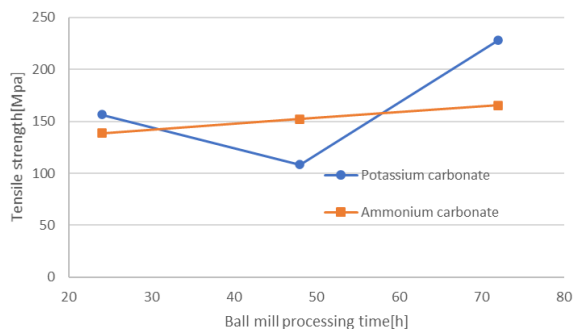


Fig.14 Relationship between ball mill processing time and tensile strength

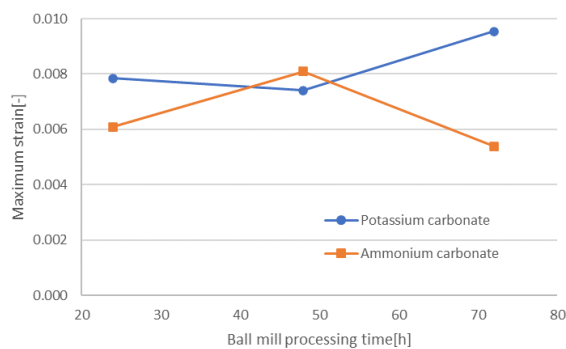


Fig.15 Relationship between ball mill processing time and maximum strain

引張強さ、最大ひずみにおいて分散剤に炭酸カリウムを用いたものは 48h においては炭酸アンモニウムより低い値であるが、それ以外では高い値をとった。これは、ビッカース硬さ試験での結果とも相関性がある。

### 3.2 圧延加工による影響

圧延加工を行う上で、純 Al、ボールミル処理を 24 時間行った純 Al、分散剤に炭酸カリウムを用いボールミル処理を 24 時間行った CNT/Al 基複合材料の 3 種類についての違いを調査した。

#### 3.2.1 焼結後試料の CNT の分散性の評価

圧下率を変化させた CNT/Al 基複合材料の EDX 結果に ImageJ を用いて、炭素の定量分析を行った。50 $\mu\text{m}^2$ 以上の C の検出を凝集とみなし、その数を測定した。図 16 に圧下率ごとの電子像を、図 17 に圧下率ごとの元素マッピング像を図 18 に CNT/Al 基複合材料の ImageJ での定量分析の結果を示す。

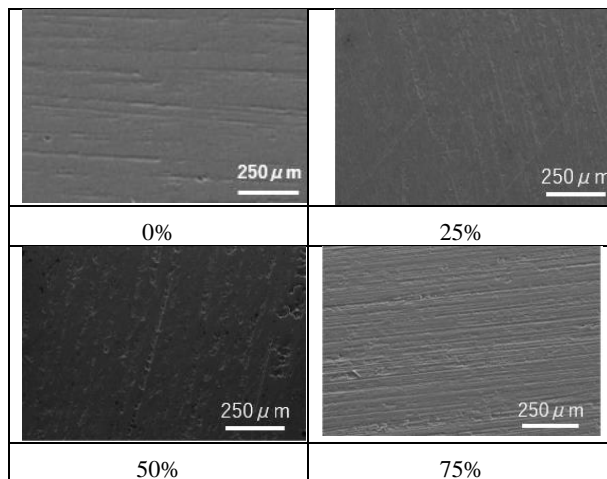


Fig.16 SEM backscattered electron images of CNT/Al composite of rolling

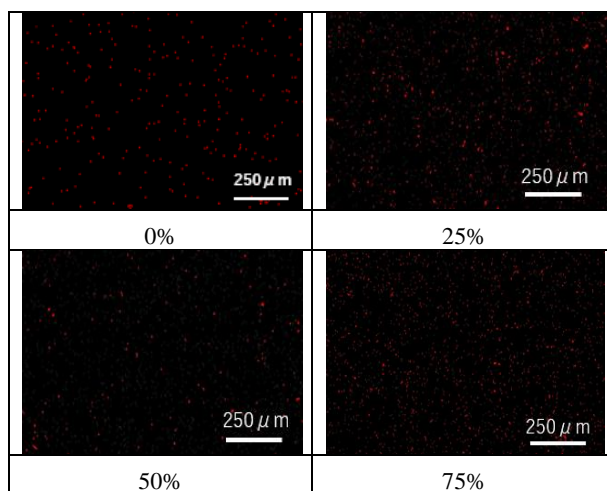


Fig.17 Element mapping image of CNT/Al composite

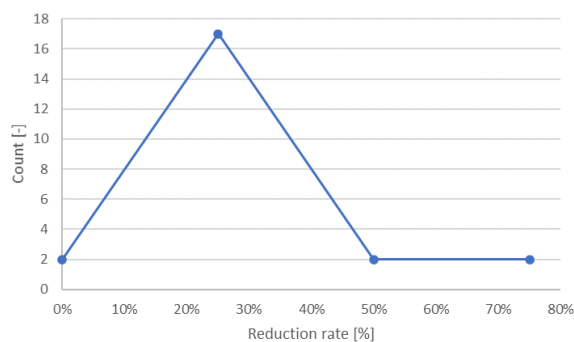


Fig.18 Quantitative analysis with ImageJ with different ball reduction ratio

圧下率 25%の時に凝集が多く測定されたがそれ以外での凝集の数は等しい。そのため、CNT の凝集に圧延加工は影響しないと考えられる。

#### 3.2.2 焼結試料のビッカース硬さ試験結果

圧下率を変化させた純 Al、ボールミル処理を行った純 Al、CNT/Al 基複合材料のボールミル処理時間を変化させたビッカース硬さ試験結果を図 19 に示す。

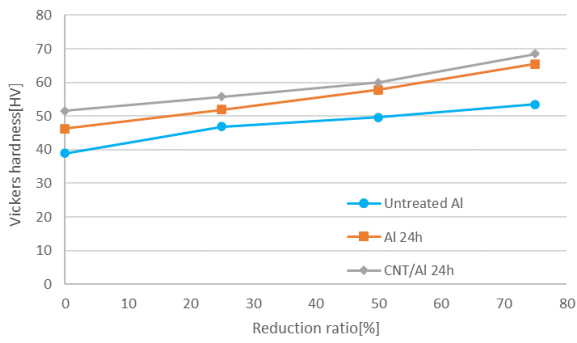


Fig.19 Relationship between reduction ratio and Vickers hardness

いずれの試料においても圧下率があがるにつれて硬さが高い値をとった。純 Al と同様に CNT/Al 基複合材料もボールミル処理を行うことで硬さが上がっている。

また、CNT/Al 基複合材料はどの圧下率においても純 Al に比べてわずかであるが高い値である。

### 3.2.3 焼結試料の引張試験結果

圧延加工後、引張試験用に成形加工した試料に対して引張試験を行った。図 20, 21, 22 に圧下率を変化させた応力-ひずみ線図、図 23 に引張強さと圧下率の関係、図 24 最大ひずみと圧下率の関係、図 25 にポアソン比と圧下率の関係を示す。この時、圧延方向を縦ひずみとして測定した。

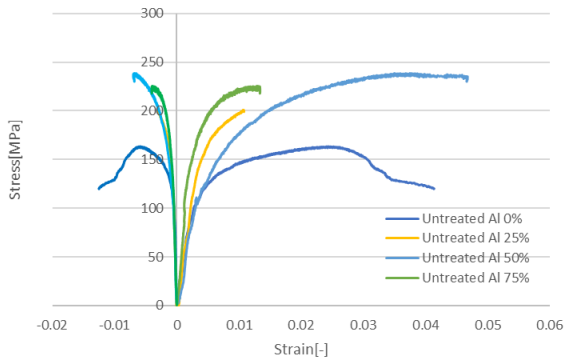


Fig.20 Stress-strain diagram of untreated Al with different rolling reduction ratio

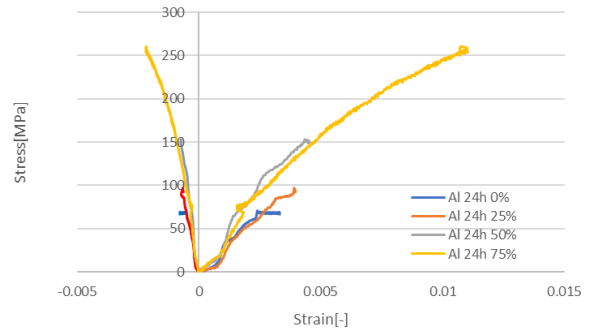


Fig.21 Stress-strain diagram of pure Al after 24h ball milling with different rolling reduction ratio

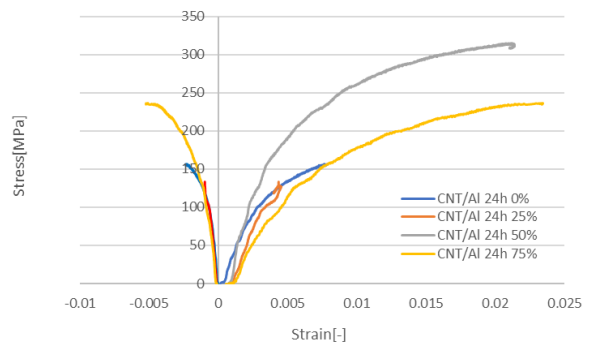


Fig.22 Stress-strain diagram of CNT/Al composite after 24h ball milling with different rolling reduction ratio

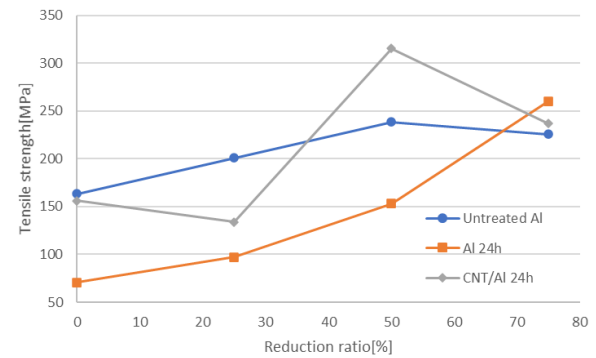


Fig.23 Relationship between reduction ratio and tensile strength

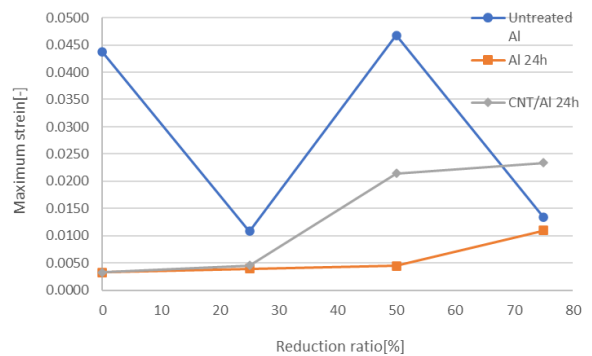


Fig.24 Relationship between reduction ratio and maximum strain

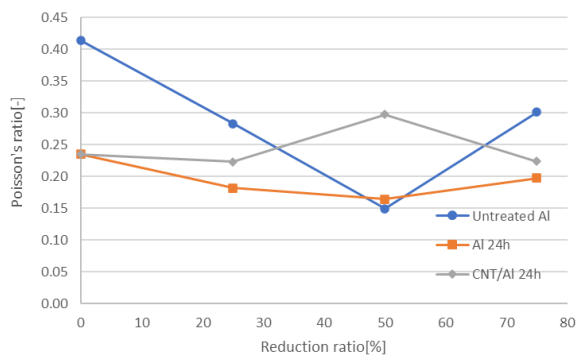


Fig.25 Relationship between reduction ratio and Poisson's ratio

ボールミル処理を行っていない純 Al について、圧延加工を行うことによって引張強さが向上した。これは圧延加工によって圧延集合組織が生成されてことによると考えられる。

ボールミル処理を 24 時間行った純 Al では、圧下率があがるにつれて引張強さと最大ひずみの値が上がっている。これも上記と同様の理由だと考えられる。また、ボールミル処理を行っていない純 Al ものとは比べると、圧下率の低い状態では低い引張強さとなった。

ボールミル処理を 24 時間行った CNT/Al 基複合材料でも同様に、圧下率があがるにつれて引張強さと最大ひずみの値が上がっている。これも、純 Al と同様の理由で強度が上昇したと考えられるが、圧下率 50%までにその効果が大きいと考えられる。また、ボールミル処理を 24 時間行った純 Al よりも引張強さ、最大ひずみともに高い値を示しており、CNT の分散によって強化されていると考えられる。

#### 4. 結論

本研究では、CNT 分散液を用いて分散を行った CNT 粉末および Al 粉末のボールミルによる混合と放電プラズマ焼結、圧延加工により CNT/Al 基複合材料を作製した。SEM による組織観察と EDX 元素分析及び画像解析 (ImageJ) による定量分析、TEM による組織観察、ビッカース硬さ試験と引張試験を用いた機械的性質評価により以下の結論を得た。

- 分散剤に炭酸カリウムを用いた CNT/Al 基複合材料は、炭酸アンモニウムを用いた複合材料に比べて CNT の凝集が少ないことが確認できた。
- TEM 観察より、炭酸カリウムに比べ炭酸アンモニウムの方が CNT に負荷をかけずに分散することが可能であることが分かった。
- ビッカース硬さ試験および引張試験の結果より、炭酸カリウムを使用したものの方が機械的性質に優れていることが分かった。
- ボールミル処理により、CNT を均一に分散させることができ、硬度が上昇することが分かった。
- 高圧下率 (50%) では、CNT/Al 基複合材料は、純 Al よりも高い引張強度を示した。引張強度に関しては、CNT/Al 基複合材料、純 Al とともに圧下率の増加とともに増加する傾向がみられた。

- 最大ひずみ (elongation) に関しては、純 Al は、ボールミル処理を施すことにより低下した。CNT/Al 基複合材料においても同様の傾向がみられた。ボールミル処理を施した CNT/Al 基複合材料と純 Al の比較においては、CNT/Al 基複合材料のほうが、高い最大ひずみを示した。
- ポアソン比に関しては、純 Al はボールミル処理を施したもの、施さないものともに圧延の影響があまりみられなかった。一方、CNT/Al 基複合材料は、圧延によりポアソン比の値が大きく変動し、全体的に純 Al のそれより大きな値をとった。これは、圧延により、複合材料内での CNT の繊維配向による影響が大きいと考えられる。

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、実験をお手伝いいただきました本学構造・機能先進材料研究室の修士 1 年岡田智晴氏、学部 4 年の中西蓮氏、長谷川瞬氏、永井琉太氏には大変お世話になりました。御礼申し上げます。

#### 参考文献

- S Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Uenaga, F. Kokai, K. Takahashi: Chem.Phys. Lett, Vol. 309 (1999), p.165-170.
- M.M. Billah, Q. Chen: Al-CNT-Ni composite with significantly increased strength and hardness, SN Applied Sciences, 1:521 | <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0530-4> (2019).
- L. Bian, H. Li, Y. Cheng: Applied Mathematical Modelling, Vol. 98 (2021), p.518-536.
- C. Yi, X. Chen, F. Gou, C.M. Dmuchowski, A. Sharma, C. Park, C. Ke: Carbon, Vol.125 (2017), p. 93-102.
- P. Cavaliere, B. Sadeghi, A. Shabani: J. Mater. Sci., Vol. 52 (2017), p. 8618-8629.
- H. Tsukamoto: Mater. Sci. Eng. A 640 (2015), p. 338-349.
- O.O. Ayodele, A.O. Adegbenjo, M.A. Awotunde, M.B. Shongwe, P.A. Olubambi: Mater. Sci. Eng. A 773 (2020) 138869.
- E. Ghasali, H. Nouranian, A. Rahbari, H. Majidian, M. Alizadeh, T. Ebadzadeh: Mater. Res. Vol. 19 (2016), p.1189-1192.
- E. Ghasali, K. Shirvanimoghaddam, A. H. Pakseresht, M. Alizadeh, T. Ebadzadeh: J. Alloy. Comp., Vol. 705 (2017), p. 283-289.
- K. Shirvanimoghaddam, et al.: Compos. Part A, Vol. 92 (2017), p.70-96.
- T.Takahashi, T Murakami, Textures of Aluminium Alloys, Light metal basic course, Vol 31, No8(1981), p571-580