

カーボンナノチューブ内包型多孔質シリカ粒子を用いた 高機能性金属基複合材料の創製

Characteristics of Powder Metallurgy Composite Reinforced with Porous Silica Containing Un-Bundled CNT's

大阪大学接合科学研究所 助教 梅田 純子

Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Junko Umeda

1. 緒言

カーボンナノチューブ (CNT) は日本発の新素材 [1] の代表ともいえる超高機能を有する材料である。例えば、高強度・高熱伝導性といった特性を活かした材料設計の確立は、工業的実用化において素材産業の革新的発展に大きく寄与する。他方、CNT のナノスケールに起因した課題である「凝集現象」の解決は、CNT の未だ明らかとされていない機能を解明する上で学術的にも重要な課題である。

そこで、本研究では、CNT の凝集を誘発するファンデルワールス引力に着目し、それを越える反発力を CNT 間に付与するコンセプトを実証するため、CNT の凝集解消に対する従来のアプローチである「機械的混合処理」とは全く異なる手法として、両性イオン界面活性剤を用いた水分散プロセスを利用し、CNT 表面に + / - の電荷を付与してその反発力による凝集緩和技術を構築する。

その上で、3次元連結空孔を有する高純度・多孔質な粉殻由来シリカ内に、1本ずつ独立した (単分散) CNT を分散・担持させる粉体被覆プロセスにより CNT 内包型シリカ粒子を創製し、最軽量工業用金属材料であるマグネシウム (Mg) 粉末と複合化させることで、CNT の高機能特性を金属材料に転写することを試みる。特に、その力学特性の向上と摩擦摺動特性の改善を目指す。

2. 実験方法

2.1 CNT 単分散化

両性イオン界面活性剤を含む水溶液中に 1wt% CNT (Bayer 社製 MWCNT) を添加し、ホモジナイザーを用いた超音波攪拌処理を施し、ファンデルワールス引力により凝集状態にある CNT を、一本ずつ単体に分離した孤立単分散状態を形成した。また CNT 分散水溶液を乾燥した後の状態を走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡 (SKPFM; 島津製作所製 SPM-9600) を用いて直接観察を行った。

2.2 粉殻由来シリカ粉末作製および CNT 充填

出発原料の粉殻に含まれる微量の金属不純物を除去し、純度 99% 以上の非晶質シリカを抽出するため、5% 濃度クエン酸 (C₆H₈O₇) 水溶液 500ml を 50℃ に維持した状態で 30g の粉殻を浸漬した。1.8ks 保持した後、蒸留水により粉殻の水洗処理を行った。これを 100℃ にて乾燥後、800℃ で 1.8ks の大気焼成を施し、純度 99% 以上の非晶質シリカを作製した [2]。この粉殻由来シリカをロッキングミル装置 (セイワ技研(株)製ロッキングミル粉砕機 RM-05) を用いて粉砕し、粒度分布測定 (株堀場製作所製 Partica LA-950) を行い、ゼータ電位測定装置 (Malvern 社製 Zetasizer Nano) にて電位を計測した。

このシリカ粒子を上記の CNT 分散液に浸漬し、シリカ粒子の空孔内部に CNT を含浸させ、80℃ にて大気乾燥後、CNT を内包したシリカ複合粒子 (CNT/SiO₂) を創製した。この複合

粒子における CNT の分散・被覆状態について SEM-EDS (Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectrometry、日本電子(株)製フィールドエミッション走査電子顕微鏡 JSM-6500F) を用いて観察を行った。

2.3 CNT/SiO₂ 分散 Mg 基粉末焼結体の作製

純 Mg 粉末(平均粒子径 180 μm 、純度 99% 以上) に、上記の CNT/SiO₂ 粒子を、乾式ロッキングミル装置を用いて均一混合処理を行った。この混合粉末における反応挙動を評価すべく、示差熱量分析 (DTA; Differential Thermal Analysis、(株)島津製作所製 DTG-60) を行い、Mg-SiO₂ 間における発熱開始温度および発熱量を解析した。次に、CNT-Mg₂Si 合成粒子が分散した Mg 基複合材料を作製すべく、混合粉末 20g を 2000kN 油圧プレス機にて圧縮成形し、直径 43mm の粉末成形体を作製した。次に、放電プラズマ焼結 (住友石炭鉱業(株)製 SPS-1030S) により上記の成形体を真空雰囲気にて加熱・加圧することで焼結体を作製した。このとき加圧力 30MPa、焼結温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 、焼結時間 1.8ks、真空度 $<10^{-4}\text{Pa}$ とした。得られた焼結体について SEM-EDS による組織構造解析を行った。また、ボールオンディスク式摩耗試験装置 (株)レスカ製 FPR-2100) を用い、大気中にて摩擦摺動特性を評価した。相手材として SUS304 ステンレス鋼製ボール (直径 1.9mm) を用い、滑り速度 55 mm/s、押付け荷重 0.5 N とし、33m の摺動過程での摩擦係数の変化および試験後の磨耗量を調査した。摺動面の評価は、SEM-EDS 観察、表面粗さ計 (株)東精エンジニアリング製 SURFCOM 1400D) による表面プロファイル計測を実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 CNT 分散プロセスの構築

CNT 単分散溶液を大気乾燥し、SKPFM による 3次元マッピング計測法を行い、CNT の単分散形態を画像解析した。その結果を図 1 に示す。CNT は 1 本ずつ解れた状態となり、単分散状態を形成・維持していることがわかる。

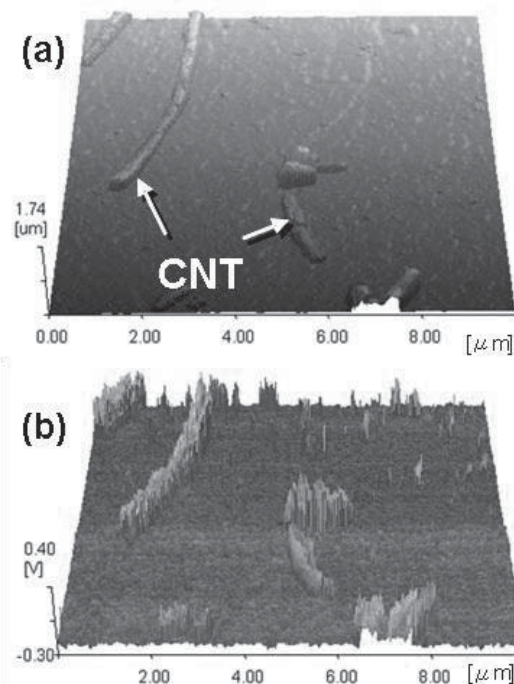


図 1. SKPFM を用いた CNT の分散形態

つまり、両性イオン界面活性剤を含む水溶液分散法を用いることで、CNT 凝集現象の解消が可能といえる。また、界面活性剤の両親媒性を利用し、疎水性を有する CNT が両性イオン界面活性剤の疎水基と結合し、反対の親水基側で + / - 電荷間での引力により、CNT の単分散状態を長時間、安定的に維持できると考えられる。

3.2 粉殻由来シリカ粒子の CNT 担持体としての有効性

粉碎処理した粉殻由来シリカの粉体特性を調査した結果、平均粒子径: 12.4 μm 、比表面積: 186 m^2/g であった。このシリカ粒子を CNT 単分散水溶液に浸漬し、CNT/SiO₂ 複合粒子を作製した。SEM による複合粒子の表面観察結果を図 2 に示す。シリカ表面に CNT が局所的に存在することなく、均一に単分散状態で存在している。また、粉殻由来シリカは表面に水酸 (-OH) 基を有しており、ゼータ電位測定の結果、-40 ~ -62mV と大きく負の電位を示した。一方の CNT は + / - の電荷を有しているため、この負の電位特性によりシリカ表面のみならず連結空孔内部にまで CNT が浸透し、均一に付着したと考えられる。

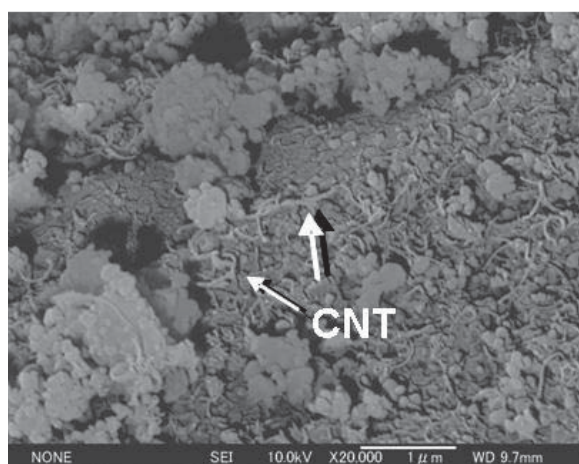
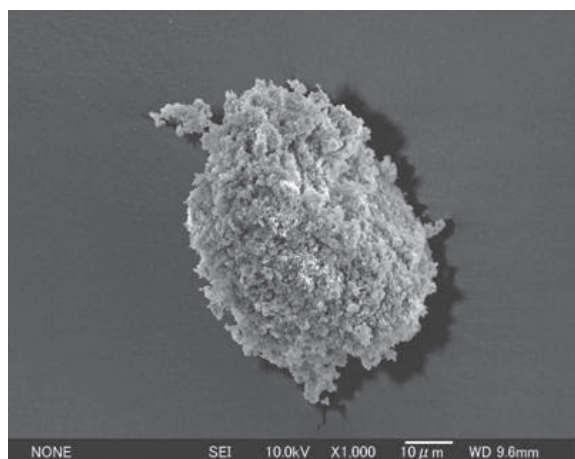


図2. CNT/SiO₂ 複合粒子のSEM観察結果

3.3 CNT/SiO₂ 複合粒子分散 Mg 基焼結材料の機能評価

上記の CNT/SiO₂ 複合粒子と純 Mg 粉末を混合し、固相状態で焼結固化することで、SiO₂ と Mg との固相反応による硬質相 Mg₂Si 化合物の形成と、CNT 分散による Mg 合金の高強度化を検証した。

まず、上記の CNT/SiO₂ 複合粒子と純 Mg 粉末の固相反応挙動について考察する。混合粉末において 10mass% の CNT/SiO₂ 複合粒子を配合した試料と CNT/SiO₂ 複合粒子単体の DTA 分析を行った結果を図3に示す。

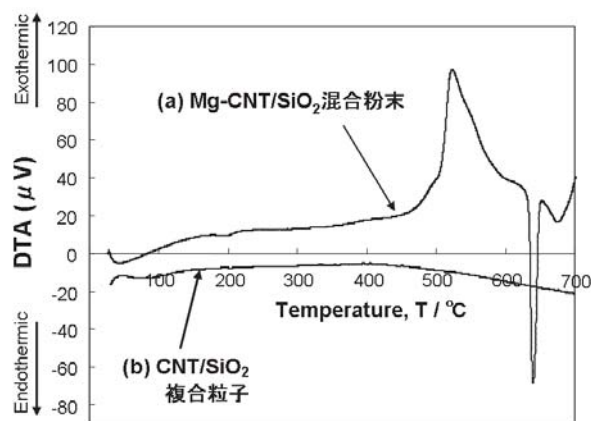


図3. CNT/SiO₂ 複合粒子と Mg-10mass % CNT/SiO₂ 複合粒子の DTA 分析結果

(a) に示す純 Mg 粉末と 10mass% CNT/SiO₂ 複合粒子との混合体の DTA 曲線において、454°C 付近から発熱挙動が確認され、約 513°C (T_p) にて最大発熱量を迎える。一方、(b) に示す CNT/SiO₂ 複合粒子の DTA 曲線において、顕著な発熱および吸熱挙動は観察されていない。Ellingham 線図に基づき、500°C における標準生成自由エネルギーを比較すると、



$$\Delta G \text{ (at 773K)} = -391 \text{ kJ/mol (O}_2\text{)}$$



$$\Delta G \text{ (at 773K)} = -729 \text{ kJ/mol (O}_2\text{)}$$

となり、本実験で扱う温度範囲においては SiO₂ がより安定であることから、CNT によるシリカの還元分解反応は進行しないと考えられる。以上の結果より、DTA 分析で確認された発熱挙動は、Mg の融点よりも十分に低い温度域で両粉末間の酸化・還元反応を伴った Mg₂Si/MgO の固相合成に起因するものと考えられる。

そこで、Mg₂Si を合成する目的から図3に示した DTA 曲線に基づき、Mg-SiO₂ の固相反応に伴う発熱現象における T_p 値を十分に超える温度である 550°C にて、純 Mg 粉末と 10mass% CNT/SiO₂ 複合粒子の混合体を焼結固化して得られた焼結体の SEM-EDS 分析結果を図4に示す。主成分である Mg に加え、Si、O の元素マッピングを比較すると、全ての元素が観察視野全域において均一に分布している。つまり、SPS 固化過程において Mg 原子がシリカ粒子

内部にまで拡散し、酸化・還元反応を伴って Mg_2Si/MgO が合成したと考えられる。

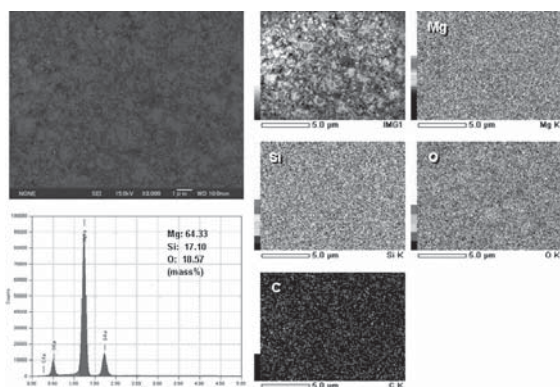
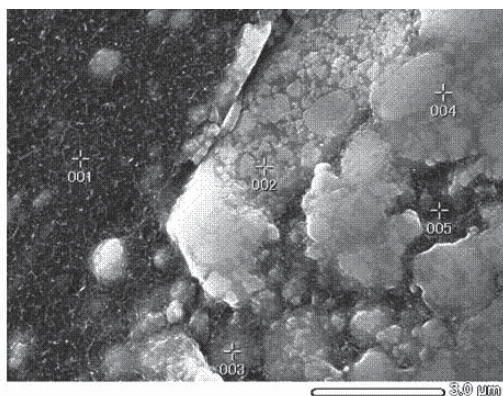


図 4-1. 純 Mg 粉末と 10mass% CNT/SiO₂ 複合粒子焼結体の SEM-EDS 分析結果



(mass%)	Mg	Si	O	C
Point 001	16.97	4.12	9.57	69.34
Point 002	47.21	11.94	23.12	17.73
Point 003	50.63	12.94	23.72	12.70
Point 004	46.42	11.88	26.61	15.09

図 4-2. EDS マッピング結果

また、シリカ粒子近傍を詳細に観察した結果(図 4-2)、分析点 001 (CNT の被覆領域)を除き、いずれの場所にも Mg、Si、O の元素が検出されていることから 550℃での焼結過程では、Mg と SiO₂ との固相反応が安定して進行し、Mg₂Si 相が均一に生成・分散したといえる。一方、分析点 001 では、単分散状態の CNT がシリカ粒子表面を被覆しており、C の検出強度も他の分析領域に比べて高い。このように CNT/SiO₂ 複合粒子を用いて作製した Mg 基複合材料においては、硬質な Mg₂Si/MgO 複合相の他に、単分散 CNT が、硬質な Mg₂Si 相周辺に分散するといった特徴的な組織構造を有していることを確認した。

次に、大気環境下において摩擦摺動試験を実施した。摩擦トルクから摩擦係数 (μ) に変換した際の μ 値の時間変化と摩擦係数 μ 全データの平均値を μ_0 を図 5 に示す。(a) は純 Mg 粉末と 10mass% CNT/SiO₂ 複合粒子混合粉末焼結体、(b) は純 Mg 粉末焼結体を用いた際の測定結果である。それぞれの結果を比較すると、(a) に示す 10mass% CNT/SiO₂ 複合粒子を配合した焼結体の μ 値は変動幅が小さく安定しており、均摩擦係数 μ_0 も 0.153 を示した。

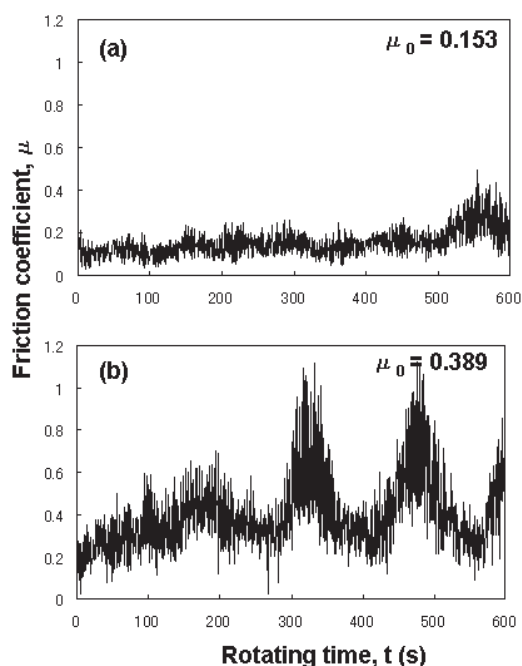


図 5. 各焼結体摩耗試験結果
(a)CNT/SiO₂ 複合粒子添加した焼結体
(b)純 Mg 粉末焼結体

一方 (b) の CNT/SiO₂ 複合粒子を含まない純 Mg 粉末焼結体においては、平均摩擦係数 μ_0 の値は 0.389 と増大し、また摩擦係数が大きくなるような周期的な変動を示した。

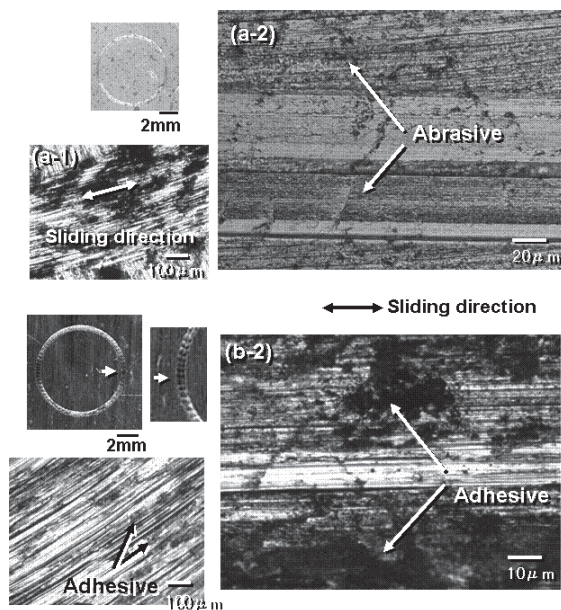


図6 各焼結体の試料表面観察結果
 (a)CNT/SiO₂ 複合粒子添加した焼結体
 (b)純 Mg 粉末焼結体

図6に各焼結体の試料表面における損傷状況を観察した結果を示す。リング状の摺動痕とその一部を拡大した写真を示すが、CNT/SiO₂ 複合粒子を添加した焼結体 (a) では、均一な摺動痕が観察され、相手材である SUS304 製ボールが安定して Mg 基焼結材製ディスク試験片と接触していたと考えられる。これに対して (b) 純 Mg 粉末のみでは、摺動方向に対して垂直に縞状の凹凸を有する摺動痕が観察された。拡大した領域での損傷状況を (a-1) と (b-1) に示す。それぞれを比較すると、引っかき摩耗(アブレーション, Abrasive) [3] が支配的であるが、その際に生じる摺動傷の幅・深さに差異が確認された。まず、(b-2) 純 Mg 粉末焼結体では SUS304 鋼材との局所的な凝着現象 (Adhesive) による摩耗 [3] を伴い、摺動方向に沿って帯状に大きく掘り込まれた損傷形態を示した。しかしながら、(a-2) に示すように CNT/SiO₂ 複合粒子を含むことで、このような凝着摩耗に起因する損傷は抑制され、アブレーション摩耗のみが観察さ

れた。さらに、アブレーション摩耗に起因する表面粗さの違いを調査した結果、R_{max} にて CNT/SiO₂ 複合粒子添加した焼結体 (a) では 1.26 μm, 純 Mg 粉末焼結体 (b) では 8.27 μm となった。

以上の結果より、Mg₂Si/MgO 複合硬質相と自己潤滑・ベアリング効果を有する CNT を含むことで、アブレーション摩耗による擦れ損傷が軽減し、より安定した摺動環境が形成されたと考えられる。

4. まとめ

本研究では、両性イオン界面活性剤水溶液を用いて CNT の凝集現象を抑制した上で、多孔質シリカが単分散 CNT の担持体として有効であることを確認した。また、CNT/SiO₂ 複合粒子と Mg 粉末の固相反応を利用して、Mg₂Si/SiO₂ 硬質相と CNT が均一分散する Mg 基複合材料を作製した。得られた焼結材において、CNT のベアリング効果による低フリクション性能の発現と Mg₂Si 硬質相による耐摩耗性の相乗効果を実証した。以上の結果、CNT が有する高機能特性を損なうことなく、金属に転写することで従来のプロセスでは実現し得なかった高機能性 Mg 基複合材料の創製が期待できる。

謝辞

本研究の成果は、財団法人近畿地方発明センターの平成 22 年度研究開発助成金によるものであり、感謝申し上げます。

参考文献

- 1) S.Iijima, Nature, 354 (1991) 56058.
- 2) J.Umeda and K. Kondoh, Journal of Material Science, 43 (2008) 7084-7090.
- 3) 葉山房夫, 金属・合金の摩耗現象の基礎、(1987)