

カーボンナノコイルを活用した 新規セラミックス基複合材料の開発

Development of Novel Ceramic Matrix Composites Utilizing Carbon Nanocoils

長谷川 泰則* 垣辻 篤* 久米 秀樹**
Yasunori Hasegawa Atushi Kakitsuji Hideki Kume
野坂 俊紀***
Toshikazu Nosaka

(2013年6月20日 受理)

Carbon nanocoil dispersed alumina (Al_2O_3 -CNC) composites were fabricated using spark plasma sintering (SPS) at 1200 °C for 10 min under 40 MPa, using nano- Al_2O_3 powders and a carbon nanocoil. The effects of additional CNC contents between 0.5 and 4 wt% on densification, microstructure, mechanical and electrical properties were investigated. The Al_2O_3 -CNC composites by CNC contents below 2 wt% exhibited relative densities higher than 98 %, in which CNCs were well dispersed, while maintaining the coil structure. In terms of Vickers hardness, the composite with the addition of CNC up to 2 wt% showed equal or higher values than those of Al_2O_3 . However, further additional CNC contents decreased the hardness because of the formation of many pores located within CNC agglomerates. Indentation fracture toughness increased to 5.3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ by the CNC content of 2 wt%, which is about 30 % higher than that of Al_2O_3 . Electrical resistivity of Al_2O_3 -CNC composites was decreased drastically by the addition of 0.5 wt% CNC. Up to 2 wt%, it was 14 orders of magnitude lower than that of Al_2O_3 .

Key Words: carbon nanocoils(CNC), Al_2O_3 -CNC composite, spark plasma sintering(SPS), microstructure, mechanical property, electrical resistivity

1. はじめに

カーボンナノコイル (Carbon nanocoil: 以下 CNC と表記) は、線径・コイル径がナノメートルオーダーのらせん構造をもつカーボン繊維である。CNC は、カーボンナノチューブ (CNT) と同様に高い導電性を持つことに加え、強靱なバネとしての機械的特性や電磁波に活性など優れた性質を有することから、電界電子放出材、電磁波吸収材、制振材、透明導電膜材など

幅広い分野への応用が期待されている¹⁻⁵⁾。中でも電磁波吸収材としては、近年これまでの市販品 (炭素材料) にはない高周波広帯域での良好な吸収特性 (1~100 GHz で 20 dB 以上の吸収能) が見出されており⁵⁾、次世代材料として有望視されている。しかし、それらはエポキシ樹脂等の高分子材をベースとしたものであり、CNC とセラミックスとの複合材に関する報告はほとんどなく、CNC 複合化による効果について検討されていないのが現状である。本研究では、CNC を最も汎用的なセラミックスであるアルミナ (Al_2O_3) と複合化することで Al_2O_3 -CNC 焼結体を作製し、CNC が Al_2O_3 の物性に及ぼす効果について検討した。

* 化学環境科

** 経営企画室 経営戦略課

*** 経営企画室 経営戦略課 (現 和泉商工会議所)

2. 実験方法

2.1 Al₂O₃-CNC 焼結体の作製

出発原料として、市販の Al₂O₃ 粉末 (大明化学工業 (株) 製, TM-DAR) 及び CNC 粉末を用いた。CNC は、大阪府地域結集型共同研究事業から提供を受けたもので、走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真と基本仕様⁶⁾をそれぞれ Fig. 1, Table 1 に示す。まず、所定量の CNC を 2-プロパノール中にて 5 分間超音波攪拌し、分散処理を行なった後、Al₂O₃ 粉末を添加し、再び超音波攪拌処理を行なった。次いで、大気中及び真空中にて加熱乾燥し、Al₂O₃-CNC 混合粉末を得た。得られた混合粉末を用い、放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 装置 (住友石炭鉱業 (株), SPS-1020) により、1100~1200 °C、保持時間 600 s、真空中、加圧力 30 又は 40 MPa の条件下で焼結を行なった。比較として、同条件による Al₂O₃ 焼結体の作製も行なった。

2.2 Al₂O₃-CNC 焼結体の評価

得られた焼結体において、アルキメデス法 (JIS R1634) により嵩密度を測定し、Al₂O₃ 及び CNC の理論密度を 4.0⁶⁾ g/cm³, 1.8³⁾ g/cm³ として相対密度を算出した。次いで、粉末 X 線回折 (XRD) 装置 (リガク, RINT2000) を用いた相の同定、SEM による微細構造観察やラマン分光測定による G/D 比の評価を行なった。また、ビッカース硬度計 (アカシ, AVK-C2) を用い試験荷重 98 N で硬度を測定し、圧子圧入 (IF) 法による破壊靱性試験、Van der Pauw 法を用いた電気抵抗率測定を行い、機械的・電氣的性質についての評価も行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 Al₂O₃ と CNC の複合化

Fig. 2 に焼結前の Al₂O₃-CNC 混合粉末の SEM 写真を示す。CNC は、全体として比較的均一に分散していることがわかった。Fig. 3 に Al₂O₃ に対し CNC を 2 wt% 添加した試料 (以後、Al₂O₃-2CNC と表記) の各焼結温度 (加圧力: 30 又は 40 MPa) での相対密度を示す。比較のため、Al₂O₃ 焼結体の結果も併せて示す。Al₂O₃-2CNC は、Al₂O₃ と同様、焼結温度が高くなるに従い相対密度が向上し、1200 °C で 96 % に達した。加圧力を上げることで (30 → 40 MPa), 相対密度は更に増加し、より緻密な焼結体 (相対密度: 98 %) が得られることがわかった。

Fig. 4 に Al₂O₃ ならび Al₂O₃-2CNC 1200 °C 焼結体の破断面 SEM 写真を示す。CNC の添加により、マトリックスであるアルミナの粒成長は抑制され、また CNC

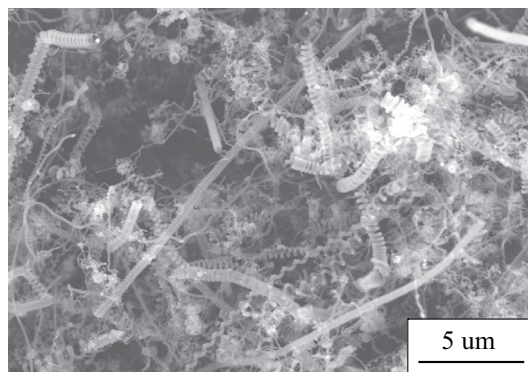


Fig. 1 SEM image of CNCs.

Table 1 Specifications of CNC sample.

Shape	Coil
Coil length	a.v. 20 μm
Fiber diameter	a.v. 150 nm
Coil diameter	a.v. 500 nm
Coil pitch	a.v. 500 nm
Young's modulus	0.1 TPa
Electrical resistivity	1E-2~5E-3 Ω·cm

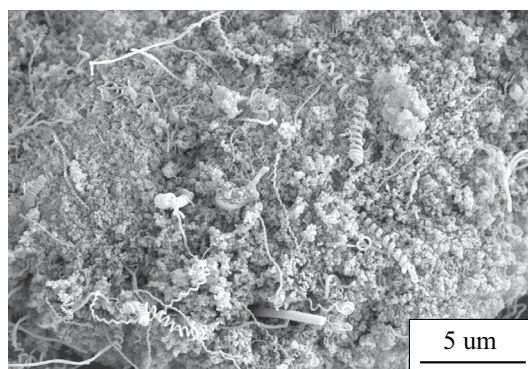


Fig. 2 SEM image of Al₂O₃-CNC mixed powder.

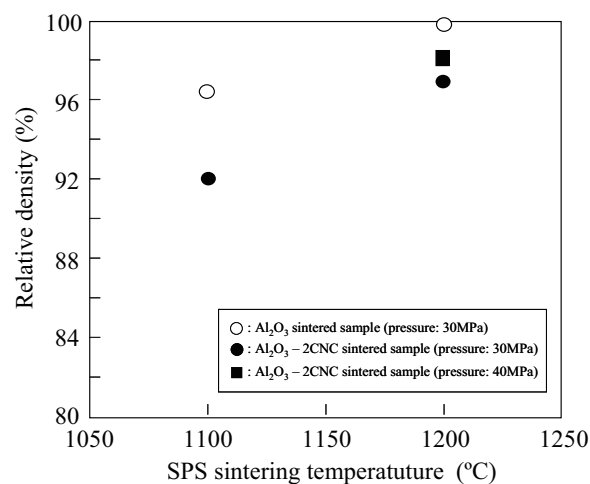


Fig. 3 Relationship between sintering temperature and relative density for Al₂O₃-CNC and Al₂O₃.

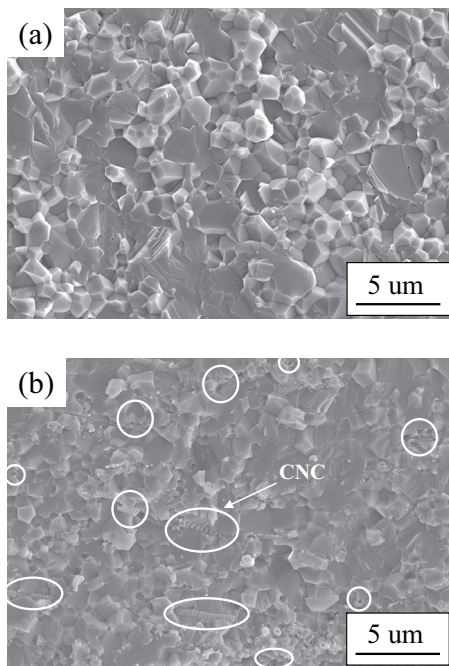


Fig. 4 Fracture surface of sintered samples. (a) Al₂O₃, (b) Al₂O₃-2CNC

はコイル形状を維持しつつ比較的均一に分散していることがわかった。また、いずれの試料も粒界破壊と粒内破壊の領域が見られるものの、Al₂O₃-2CNCはAl₂O₃と比べ、粒内破壊がより支配的であった。Fig. 5にAl₂O₃ならびAl₂O₃-2CNC 1200 °C焼結体のXRDパターンを示す。いずれもAl₂O₃に帰属されるピークのみ見られ、CNC添加試料にAl₂O₃とCNCとの反応物などのピークは確認されなかった。

Fig. 6にAl₂O₃-2CNC 1200 °C焼結体中でCNC存在領域と推測される部位から取得したラマンスペクトルを示す。比較のため、原料CNCのスペクトルも示す。CNC由来のDバンドがマトリックスであるAl₂O₃のピークと重なっているため、参考程度になるが、G/D比(各面積から算出)は0.7であり、原料CNCの値(0.4)と比べると高く、結晶性の向上が示唆された。このことについて更に詳細を調べるため、CNCのみを真空中、1200 °CでSPSによる熱処理を行なった。熱処理により、Fig. 7の透過型電子顕微鏡(TEM)写真に見られるようCNCのグラファイト化(結晶化)が進行しており、ラマン分光測定結果と良く一致した。

3.2 Al₂O₃の物性に及ぼすCNC複合化効果

作製したAl₂O₃-xCNC(x = 0, 0.5, 1, 2, 4 wt%)焼結体における各種評価の結果を以下に示す。

Fig. 8にAl₂O₃-xCNC(x = 0, 0.5, 1, 2, 4 wt%)1200 °C焼結体の硬度と相対密度のCNC添加量依存性を示す。硬度はCNCを0.5 wt%添加したとき、Al₂O₃より高く

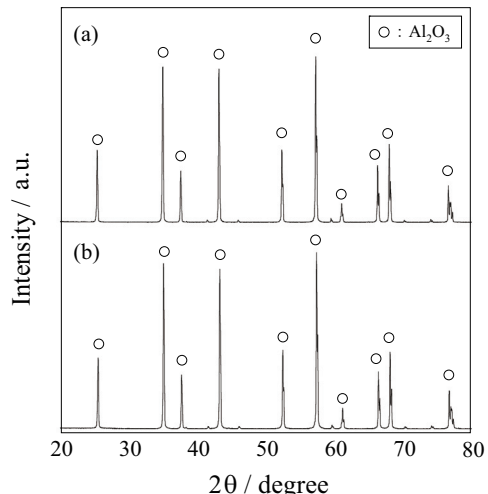


Fig. 5 XRD patterns of sintered samples. (a) Al₂O₃, (b) Al₂O₃-2CNC

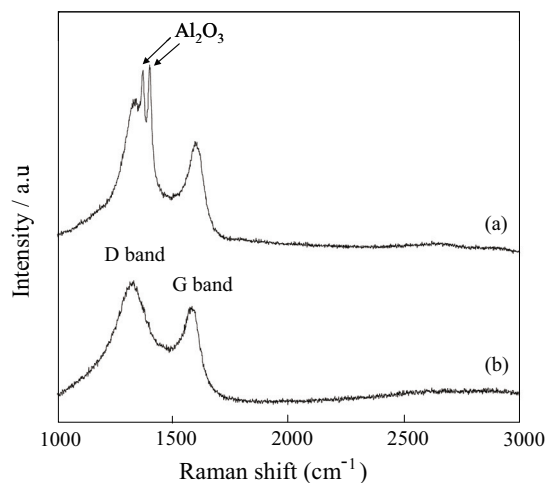


Fig. 6 Raman spectra of (a) Al₂O₃-2CNC sintered sample and (b) CNC raw powder.

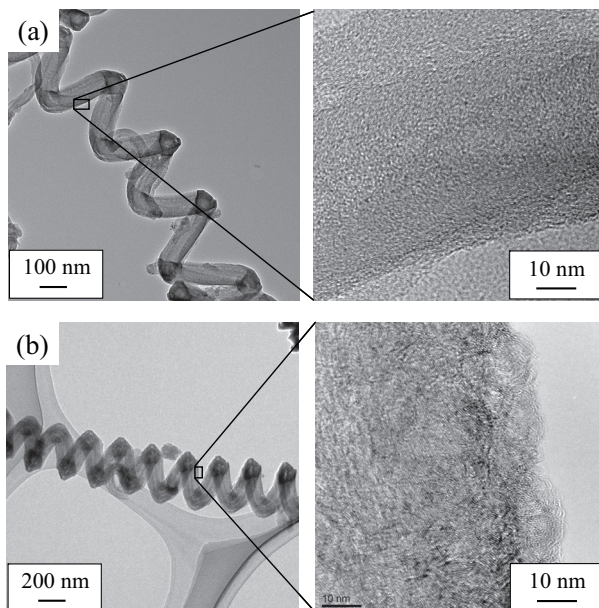


Fig. 7 TEM images of (a) before and (b) after heat treatment in a vacuum.

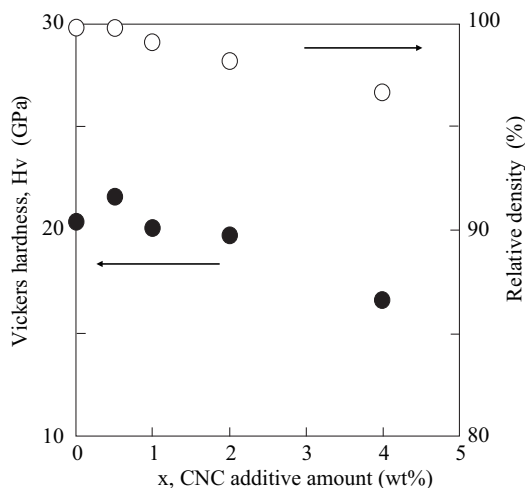


Fig. 8 Hardness and relative density of sintered body as a function of CNC additive amount.

なり, 更に添加量を増やすと, 徐々に低下することがわかった (2 wt% までは Al_2O_3 と同程度). これは 0.5 wt% 添加試料では, Al_2O_3 と同程度に緻密で, かつ CNC の添加で粒成長が抑制され Al_2O_3 より微細な粒子から成っているためと思われる. 一方, 添加量が増えると CNC 自身が Al_2O_3 の焼結を阻害するため相対密度が低下すると共に, CNC の凝集に伴い気孔が生成し (Fig. 9), それが欠陥となることで硬度が大きく低下したと考えられる.

Fig. 10 に Al_2O_3 -xCNC (x = 0, 0.5, 1, 2, 4 wt%) 1200 °C 焼結体の破壊靱性値と CNC 添加量との関係を示す. 破壊靱性値 (K_{IC}) は新原の式⁸⁾より算出した. CNC の添加量が増加するに従い, 靱性は向上し 2 wt% で最大 ($5.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) となり, Al_2O_3 と比べ約 30 % 増大することがわかった. 圧子圧入後のクラック進展の様子を SEM 観察すると, Al_2O_3 ではクラックが粒界に沿って直進していたのに対し, CNC を添加した試料では, クラックの偏向や粒内でのクラック進展が確認された. これより, CNC を添加することでクラック進展の緩和が起ったと推測され, CNC 添加試料においては, クラックを進展させるためにより大きな負荷 (破壊エネルギー) が必要となり, これが高靱化の一因と推測された.

Fig. 11 に Al_2O_3 -xCNC (x = 0, 0.5, 1, 2, 4 wt%) 1200 °C 焼結体の電気抵抗率の CNC 添加量依存性を示す (高抵抗な Al_2O_3 については二重リング法により測定). CNC を 0.5 wt% 添加することで抵抗率は急激に減少し, 2 wt% の添加で Al_2O_3 より 14 桁低下することがわかった. これは, CNC が Al_2O_3 -CNC 焼結体中で比較的良く分散し, さらに導電パスが形成されやすい形

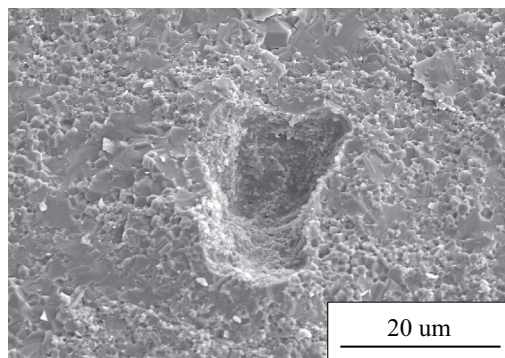


Fig. 9 Fracture surface of Al_2O_3 -4CNC sintered sample.

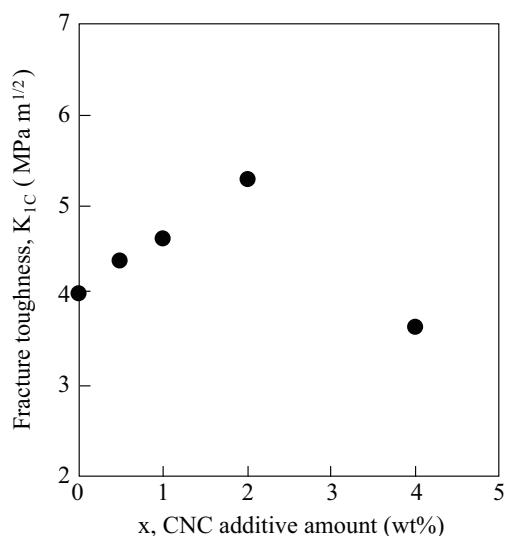


Fig. 10 Relationship between fracture toughness and CNC additive amount.

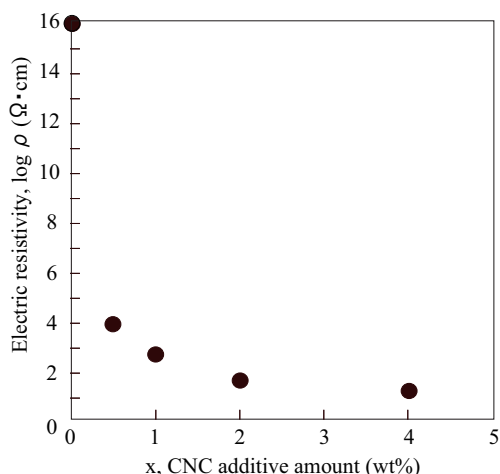


Fig. 11 Relationship between electrical resistivity and CNC additive amount.

状 (コイル形状) を持つため, 少ない添加量でも電気的なパーコレーションが形成しやすかったためと考えられる.

4. まとめ

本研究では、近年高機能性ナノカーボン材として注目されている CNC に着目し、セラミックスとの複合化による新規セラミックス基複合材料の開発を目指した。複合化させるセラミックスとしては、最も汎用的なアルミナを選択した。スラリー混合と放電プラズマ焼結により Al_2O_3 -CNC 焼結体を作製し、その際、分散剤を用いない簡便な合成プロセスを採用した。

得られた焼結体について種々評価を行い、CNC が Al_2O_3 の物性に及ぼす効果について調べた結果、以下の知見が得られた。

- (1) 分散剤を使用しなくても Al_2O_3 -CNC 混合粉末では、CNC は比較的均一に分散する。
- (2) Al_2O_3 -2CNC1200 °C 40 MPa 焼結体では、CNC はコイル構造を保持しながら、比較的均一に分散した状態で緻密化する。CNC の添加により、 Al_2O_3 の粒成長が抑制される。
- (3) CNC との複合化により、 Al_2O_3 の硬度及び破壊靱性値は向上し、電気抵抗率は大きく低下することがわかった。硬度は 2 wt% 添加までは Al_2O_3 と同等以上、靱性値は 2 wt% までは添加量が増えるにつれ増大し、2 wt% で最大値を示した (Al_2O_3 と比

べ約 30 % 向上)。また、電気抵抗率は、0.5 wt% の添加で急激に減少し、2 wt% 添加で Al_2O_3 と比較し 14 桁低下した。

謝 辞

カーボンナノコイル (CNC) を供与して頂きました JST 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」の関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) T. Hayashida, L. Pan, Y. Nakayama: Physica B, **323** (2002) 352.
- 2) 中山喜萬：表面科学, **25** (2004) 332.
- 3) 元島栖二, 陳 秀琴, 藩 路軍, 中山喜萬：ナノカーボンハンドブック, (株)エヌ・ティー・エス (2007) 775.
- 4) Dong-Lin Zhao, Zeng-Min Shen: Mater Lett., **62** (2008) 3704.
- 5) 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」プロジェクト最終研究成果報告会資料 (2009).
- 6) 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」URL <http://www.ostec-tec.info/coe-osaka/>
- 7) Powder Diffraction File, Card No.46-1212 (Al_2O_3), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2001.
- 8) 新原皓一：セラミックス, **20** (1985) 12.