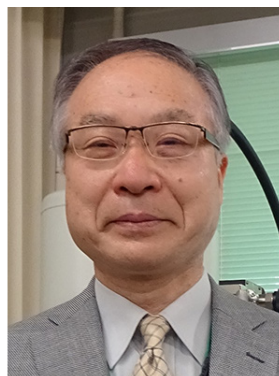




＜第 6 回＞

摩擦攪拌プロセスによる MWCNT 複合強化 AI 合金の作製

長野県工科短期大学校 尾和 智信
信州大学工学部 清水 保雄



(左から) 長野県工科短期大学校 尾和 智信, 信州大学 清水 保雄



1. 緒言

摩擦攪拌加工プロセス (Friction Stir Processing : FSP) は、回転工具を素材に押し込み、摩擦熱により軟化した素材を工具で攪拌することにより材料を固相のまま塑性加工する技術である。強いせん断塑性変形を伴いながら緻密な組織を形成することが可能とされる特長がある。これを金属の接合に適用した摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding : FSW) は、金属を固相のまま接合することができるため、通常の溶接法では酸化の影響により欠陥を生じ易い Al, Mg やそれらの合金などの軽合金材料において特に有効性の高い技術として実用化されている [1][2]。FSP では加熱・急冷と強加工の作用を受けて攪拌部の組織が微細化される。近年、この FSP を利用して、攪拌部にセラミックス粒子を導入し、部分複合化により硬化層を形成させる技術も盛んに研究されている [2][3]。しかし、基材金属材料、複合添加されるフィラーの種類、プロセス条件などが多岐にわたり、それらの影響を系統的に整理した報告は少ない [4]。

AI 合金に関する FSP の研究において、炭素系フィラーとしてフラーレンを複合した報告 [5] や、最近になって、Du ら [6] による多層カーボンナノチューブ (multi wall carbon nanotube : MWCNT) を複合フィラーに採用した研究例も見られるようになったが、未だ少ない状況にあり、さらに研究開発を進める必要がある。MWCNT は、現状では未だ高価であるためこれを利用した複合材は経

済的に実用化が困難と考えられることや、Du らの研究でも MWCNT の添加量は 0.5vol.% に止まっていることから推察されるように、嵩密度が小さく軽量の MWCNT [7] を数 % 程度の割合で基地金属中に均一に導入することは難しく、技術的な課題を抱えているのが現状である。

本研究では、複合強化フィラーとして、カーボンナノチューブ (CNT) の中では比較的安価な MWCNT を用い、その添加率を高めるため、予め基材中に均一に混合した AI-MWCNT 複合微粉末を作り、さらに加圧焼結を施して板状成形して取扱いの容易なバルク状に変え、それを基材 AI 合金で挟み固定した状態で FSP を適用する方法を採用し、AI-MWCNT 複合材の高強度化の可能性について検討することとした。この研究では、TEM 観察や SEM-EBSD, XRD などによる分析が不可欠であり、必要となる高性能な実験装置を保有し、解析や評価に至る様々なノウハウを蓄積されている文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業実施拠点のひとつである分子・物質合成プラットフォーム (信州大学) を利用させていただいた。本稿では、得られた興味ある結果について紹介する。



2. 実験方法

2.1 基地 AI 合金

基地合金には、市販の AI 合金 5083 板材を用いた。その化学組成を表 1 に示す。

表 1 Chemical composition of the 5083 alloy classified by JIS Standard.

Alloy	elements (mass%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	others	Al
JIS-5083	<0.4	<0.4	<0.1	0.4-1.0	4.0~4.9	0.05~0.25	<0.25	<0.15	<0.15	bal

2.2 複合強化フィラーおよびそれと基地 5083 合金との複合化の方法

(1) 複合強化フィラー

複合強化フィラーである MWCNT には市販の昭和電工 (株) 製 VGCF[7] を用いた。

(2) MWCNT 複合粉末の作製とその加圧焼結

市販の 5083 合金板材をフライス盤で切削して得られた $3 \times 2 \times 0.3$ mm 程度の薄片状切屑と、それに対し MWCNT を 8mass% の割合で秤量し混合した総質量 30g の原料を用意し、次いで、当該原料の約 7 倍の質量に相当する数の外径 $\phi 10$ mm SUS ボール 210g を合わせ、内容積 125ml の SUS304 製円筒容器中に装填した。そしてこれをグローブボックス内に収納し、200Pa 以下に真空排気後、 N_2 ガスを導入し、同 SUS304 製円筒容器を密閉したものをトポロジックシステムズ (株) 三軸方向加振型ボールミル (BM) に掛け、回転数 800rpm で 5hr 混合・複合化処理した。

上記 BM 処理を終了後、BM 容器とその内容物を十分に冷却する目的で 12h 程度の室温中での放置を経て、SUS304 製円筒 BM 容器を大気中で開封し、5083-MWCNT 複合粉末を取り出した。それを # 180 のふるいに掛け通過した微細粉末を回収し、供試複合粉末とした。なお、本実験では、20mass% の MWCNT を添加した複合粉末も試験的に作製したが、上記と同一の手順で BM 処理した後、大気中で BM 容器を開封し中から複合粉末を取り出す際に同粉末が燃焼を始める現象が発生した。これは MWCNT の添加割合が増すと粉末がより微細化されて比表面積が増し、活性度が上がり燃焼し易くなるためである。複合粉末の燃焼を避けて、実験の安全を確保するため、本研究では MWCNT 添加率の目安として 8mass% を上限とした。

このようにして得られた 5083-8mass%MWCNT 複合粉末を金型に充填し、グローブボックス内で電気炉中、真空度 200Pa 以下、焼結温度 550℃、加圧応力 140MPa、1hr 保持を行い、 $50 \times 40 \times 6$ mm の平板状加圧焼結試料を作製した。

(3) 基地合金および複合材バルクの FSP

図 1 に FSP の概要図を示した。前項の平板状加圧焼結 5083-8mass%MWCNT 複合材試料を平面研削盤に掛け直方体状に仕上げた後、長さ 50mm・幅 4mm で厚さが 0.8

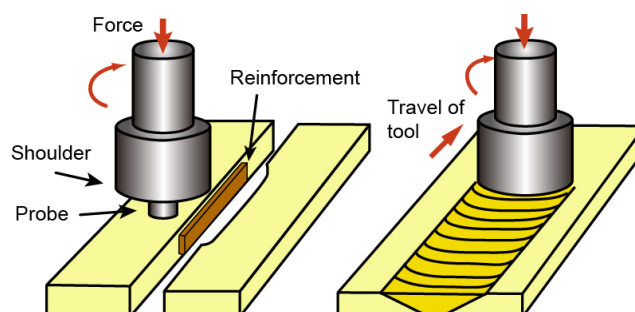


図 1 Schematic of fabrication process by the use of FSP

及び 1.6mm の板状試料を放電加工により切り出し、それら (以後、焼結複合板材と略記する) を強化材として FSP により複合化した。すなわち、図 1 に示すように、母材板の一方の側面に焼結複合板材をはめ込むスペースを機械加工により作製し、2 枚の母材の間に焼結複合板材をはめ込み母材と共に固定した後 FSP に掛けた。まず、焼結複合板中央 (すなわち、0.8mm 及び 1.6mm 焼結複合板材の場合、板の突合せ面からそれぞれ 0.4mm 及び 0.8mm ずれた位置) において、板材のずれ防止のため、プローブの無いツールを用いて FSP した。その後、同じ位置で 2 回プローブ ($\phi 4 \times 3.5$ mm) のついたツールを用いて FSP した。ツールは、負荷荷重 3.9 ~ 4.0kN で荷重一定制御とし、前傾角 3 度で母材表面に押込み、移動速度 25mm/min 一定で長手方向に移動させ、長さ 90mm の摩擦攪拌部を作製した。なお、比較のため、焼結複合板材なしで FSP した試料も作製した。すなわち 2 枚の母材を突合せて固定し、突合せ面において前述と同じ条件で 2 回 FSP した。

2.3 組織観察, XRD, 引張試験, 硬度測定

基材 5083 合金、同合金の FSP 材、5083-8mass%MWCNT 焼結複合板材を挿入して実施した FSP 材から採取した試料に対し組織観察、XRD、引張試験、硬度測定などを行った。

組織観察には、光学顕微鏡、FE-SEM (日本電子 (株) 製 JSM-7000F, JSM-7100F) および TEM (日本電子 (株) 製 JEM-2010)、操作型 TEM (日立ハイテクノロジー (株) 製 HD-2300A)、を用いた。EBSD 観察は JSM-7000F を用い、Jacquet 液 ($C_2H_5OH-20vol\%HClO_4$) で電解研磨し平滑鏡面化した試料表面に対し行った。TEM 観察試料の作製には、FIB-SEM (日本電子 (株) 製 JIB-4610F) を用いた。

XRD は (株) リガク製 SmartLab® を用い、 $CuK\alpha$ X 線、

回折角 (2θ) $10 \sim 90^\circ$ の条件で実施した。

引張試験は図 2 に示すとおり、平行部断面寸法 $4 \times 2.8\text{mm}$ 、平行部長さ 16mm 、全長 88mm の大きさとなるよう放電加工により切り出した平板試験片に対し、(株)島津製作所製 AG-250KNE を用い、室温、クロスヘッド速度 2.0mm/min で試験した。なお、この試験片の平行部全体は FSP が掛けられている領域に収まるよう試料採取した。

硬度測定は、マイクロビッカース硬さ試験機 ((株)島津製作所製 HMV-G-FA) を用いて試験力 1N で測定した。



3. 実験結果と考察

3.1 MWCNT の形態と結晶構造

強化フィラーとして用いた MWCNT の SEM 観察像と XRD 図形を図 3 に示す MWCNT は直径 150nm 程度、長さ $5 \sim 20\mu\text{m}$ 程度の繊維状を為し、局部的に瘤状の連結部や絡み合う形態を呈した。XRD 図形では明瞭な結晶性の構造を認め、 $2\theta=25.1^\circ$ 付近に (002) の尖鋭な回折線 [8]

が現れた。しかし他の回折線は (002) に比べ弱いものであった。

3.2 複合粉末およびその焼結複合板材の組織と結晶構造

図 4 に 5083-8mass%MWCNT 複合粉末の SEM 観察像と XRD 測定結果を示す。

5083-8mass%MWCNT 複合粉末は $100\mu\text{m}$ 以下の微細な粒状粉末から成り、その拡大像において、ようやくその粒の表面の一部に非常に数は少ないが繊維状の MWCNT が付着して観察されるような状態であった。大半の MWCNT は BM 工程で破碎されながら粉末粒子の内部に取り込まれていると推定される。そして、XRD 図形には母材の 5083Al 合金からの強い回折ピークだけが認められ、MWCNT の回折ピークはバックグラウンド以下で全く識別できなかった。さらにまた、母材中に金属間化合物 β 相 (Al_3Mg_2) が存在するはずであるので、本来その主ピーク (020) は $2\theta=36.3^\circ$ 、第 2 ピーク (021) は $2\theta=37.4^\circ$ に現れて然るべきであるが、両ピークとも Al(111) 回折線と近接する位置にありそれに連結してしま

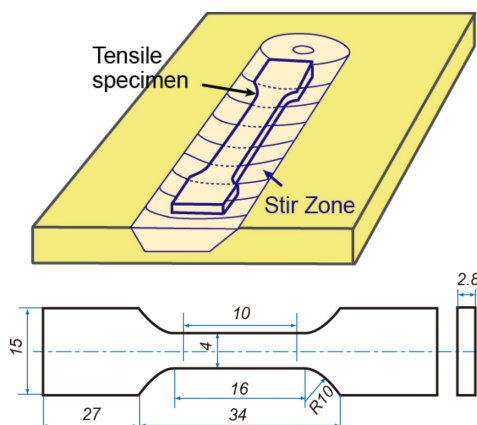


図 2 Schematic view and dimensions(mm) of the tensile test specimen

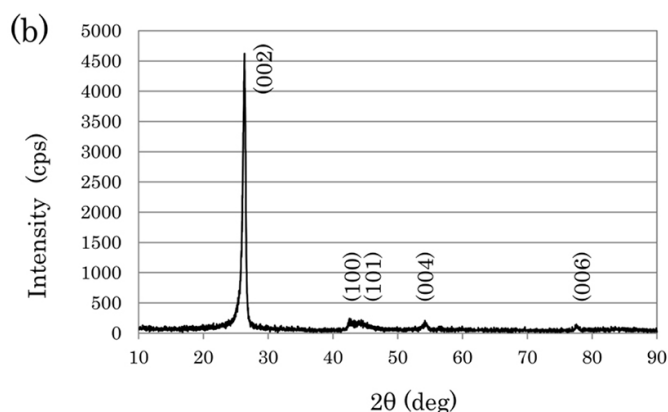
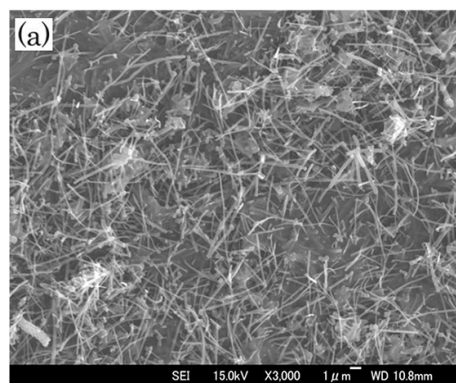


図 3 (a) SEM image and (b) XRD pattern of MWCNTs

う可能性もあって識別できず、また、同 β 相の他の弱い回折ピーク群もバックグラウンドに隠れて識別できなかった。

図 5 に、5083-8mass%MWCNT 焼結複合板材を折り曲げ負荷をかけて破断させて露出させた破断面の SEM 組織と XRD 測定結果を示す。図 5 (a) 及び図 5 (b) はそれぞれ 200 倍及び 2000 倍の SEM 像である。比較的平滑な破面であるが、いくつもの空洞が観察された。これは、粉末焼結材にしばしば見られる粉末粒子の境界に残留する未接合の欠陥である。図 (b) にはリバーパターン状の模様が観察され典型的な脆性的破面を示した。図 5 (c) は(b)の部分さらに拡大して観察した SEM 像と元素マッピング像および EDX スペクトル図形である。スペクトル図形で存在が同定された Al, Mg, C, O の 4 元素はいずれも元素マッピング像全体にほぼ均一に分布していて、偏析しているような状態は確認できなかった。しかしこのことは、仮に析出物として Al_4C_3 や Al_3Mg_2 が形成されていたとしても、それらのサイズが、本 EDX 分析における最小電子線プローブ径 $1\mu\text{m}$ を下回るようであれば、分解能の限界から、上記元素の偏析は検出が困難になると考えられ、 Al_4C_3 や Al_3Mg_2 はかなり小さな結晶として存在していることもあり得る。

図 5 に示す XRD 回折図形は、焼結複合板材の表面に対して得たもので、Al 相と Al_4C_3 [9] が同定された。しかし、MWCNT に対応するピークは現れず、恐らく添加されたそれらの多くは母材の Al 相と反応して一部あるいは全体が Al_4C_3 に変化し、基地と結合していると考えられる。さ

らに、Al-Mg 合金平衡状態図にある安定相 $\beta(\text{Al}_3\text{Mg}_2)$ は、その主回折線 (020) : $2\theta=36.3^\circ$ [10] が Al_4C_3 の (015) 回折線と近接しているため分離が困難であった外、第 2 回折線および他の強度の弱い回折線も識別できず、この相の存在は確定できなかった。

3.3 基地 5083 合金および FSP 材の組織と結晶構造

図 6 に (a) 基地 5083 合金、(b) それの FSP 材、および (c) 1.6mm 厚の 5083-8mass%MWCNT 焼結複合板材を基地 Al 合金に挟み FSP したものの各々の断面 EBSD 像を示す。

FSP 材では基材合金に比べ明らかに結晶粒微細化現象が認められた。そして焼結複合板材 FSP 試料では、さらに結晶粒径が $2 \sim 3\mu\text{m}$ 以下のものが大半を占めるまでに微細化され、MWCNT の添加の効果が現れた。MWCNT を添加すると結晶粒が微細化される理由は、BM に掛けて母材 Al 合金のフライス盤切子と MWCNT を混合・複合化する際に、元来、Al 合金と接着し難い MWCNT が介在しているために、一旦碎かれた Al 合金切子の薄片は再結合が妨げられる条件の中でその破碎が繰り返される結果、微粒化が進み、結晶粒の微細化に繋がるためであると考えられる。

ここでは図には示さないが、XRD 分析では図 4 の焼結複合板材と同様に Al 相の強い回折線の他に Al_4C_3 のそれは確認できたが、MWCNT および Al_3Mg_2 に対応する回折線は識別できなかった。そしてさらに、同焼結複合板材

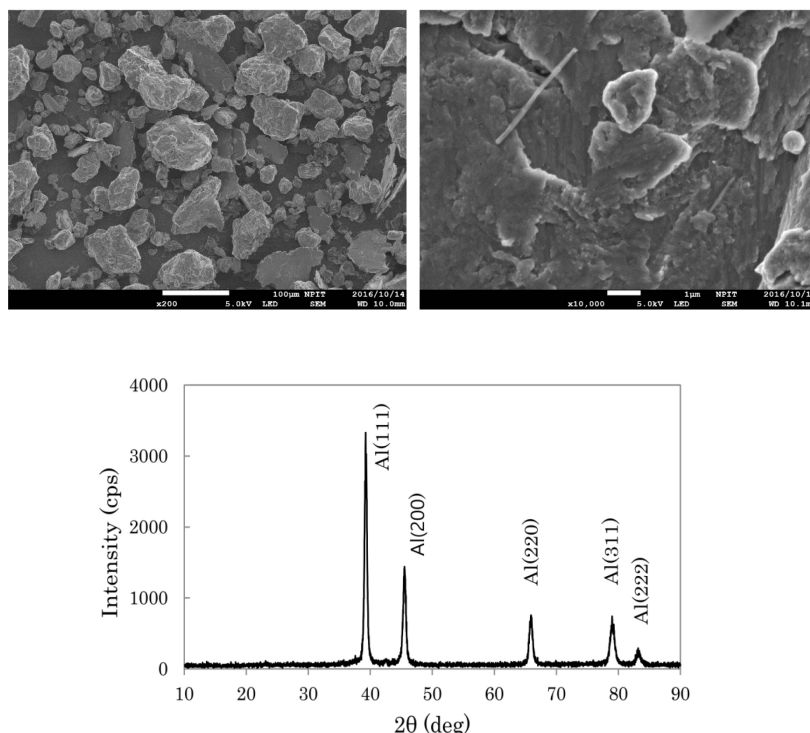


図 4 SEM images and XRD pattern of the powders of 5083-8mass%MWCNT composite obtained by BM

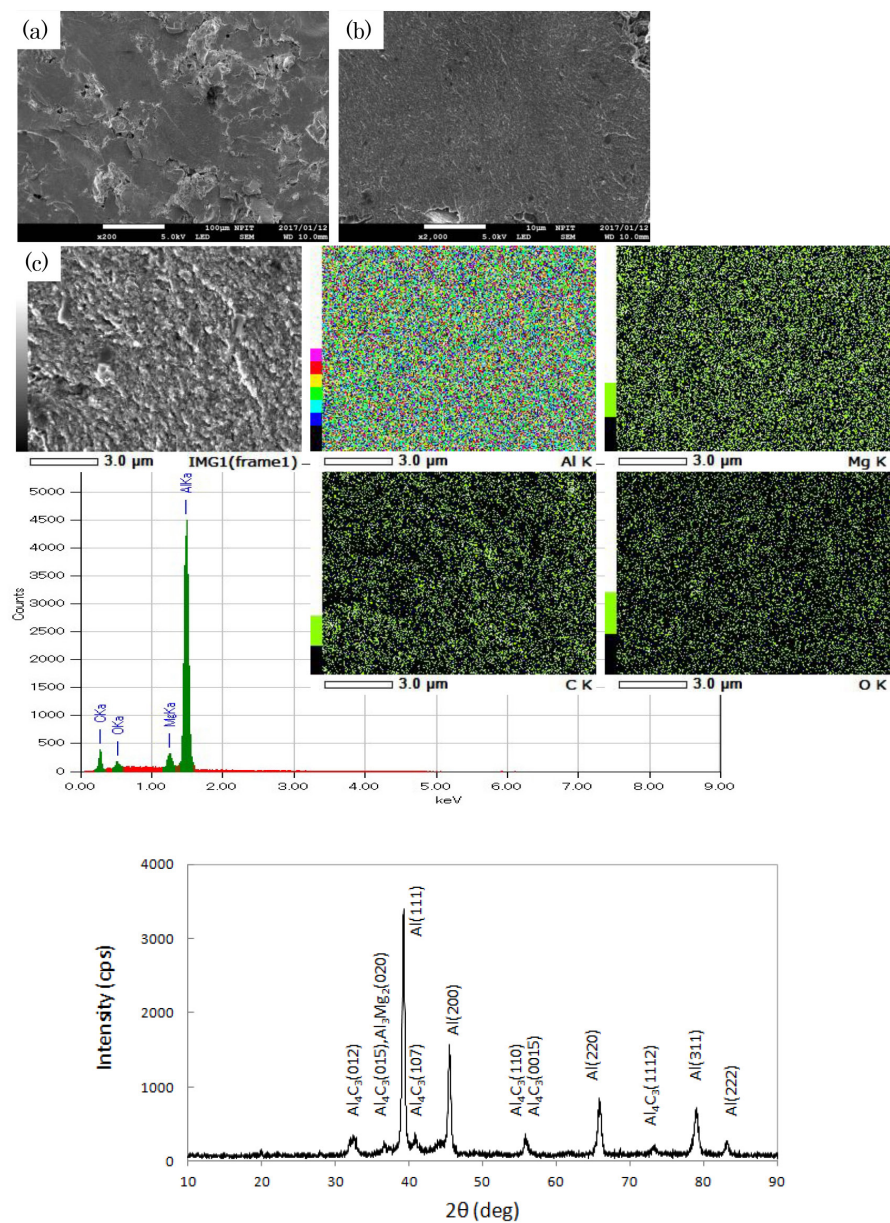


図 5 SEM images showing cross section structures and XRD pattern for the press sintered plate of 5083-8mass%MWCNT composite

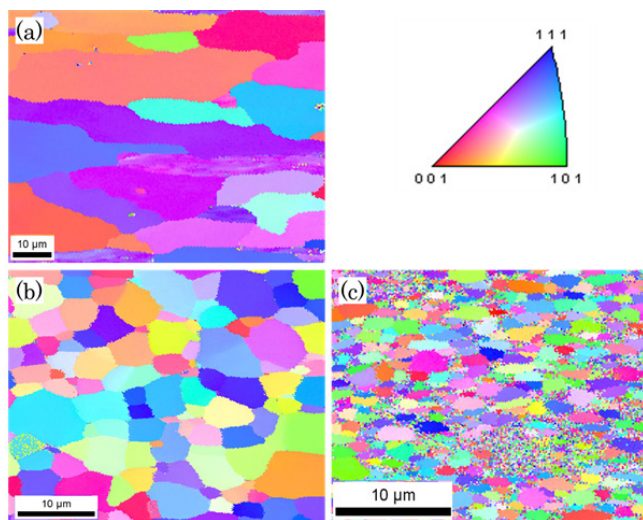


図 6 SEM-EBSD image showing cross section grain structure of the specimens;
(a) Matrix alloy, (b) FSP-ed matrix alloy, (c) Composite produced by FSP of 1.6mm thick 5083-8mass%MWCNT plate with the matrix alloy.

の FSP 材の断面に対する EDX 元素分析マッピング像においても、それぞれ C は 4.0 ～ 8.7mass%, Mg は 4.1 ～ 4.9mass% の範囲で定量されたにもかかわらず、各々の原子が偏析分布するような箇所はなく、析出物として Al_4C_3 やび Al_3Mg_2 が存在することは観察できなかった。

図 7 に 1.6mm 厚の 5083-8mass%MWCNT 焼結複合板材を FSP した試料の TEM 観察像を示す。明視野像(a)では、100nm 以下の屈曲した複雑な形状のコントラストとそれらの周辺には数 10nm 程度の長さの針状コントラストも観察された。これらのコントラストは、基地中に Al 相とは異なる $0.1\mu\text{m}$ 以下の非常に微細な別の相あるいは欠陥が存在することを意味しており、これらは MWCNT が BM や FSP の過程で破壊されたり畳み込まれながら基地合金中に取り込まれるようなメカニズムを示唆していると考えられる。

(c) の制限視野電子回折像には、母相 Al の強い回折斑点とそれとは異なる相からの弱い回折斑点がリング状に連なって現れた。図 (c) の回折環を内側から順に①～⑦まで番号付けして示した図 (d) に関し解析した結果を表 2 にまとめた。この解析では、まず、予め撮影した Au 膜の電子線回折像を基準にして、図 (c) の回折環①～⑦番に対応する面間隔を求め、④、⑤および⑦がそれぞれ Al 相の (111), (200) および (220) からのものであることを確認した。次に、それら Al 相の面間隔を既知の格子定数 $a=4.0496\text{\AA}$ [11] から計算される値に置き換えて基準とし、再度、未知相からの回折環①～③及び⑥の面間隔をより高い精度で求めた。こうして決定した未知相からの回折環の面間隔に対して、 $\pm 1\%$ 以内の誤差範囲内で該当する相を同定した。その結果、第 2 相として存在が確実なものは Al_4C_3 であった。また、 Al_3Mg_2 に対応する

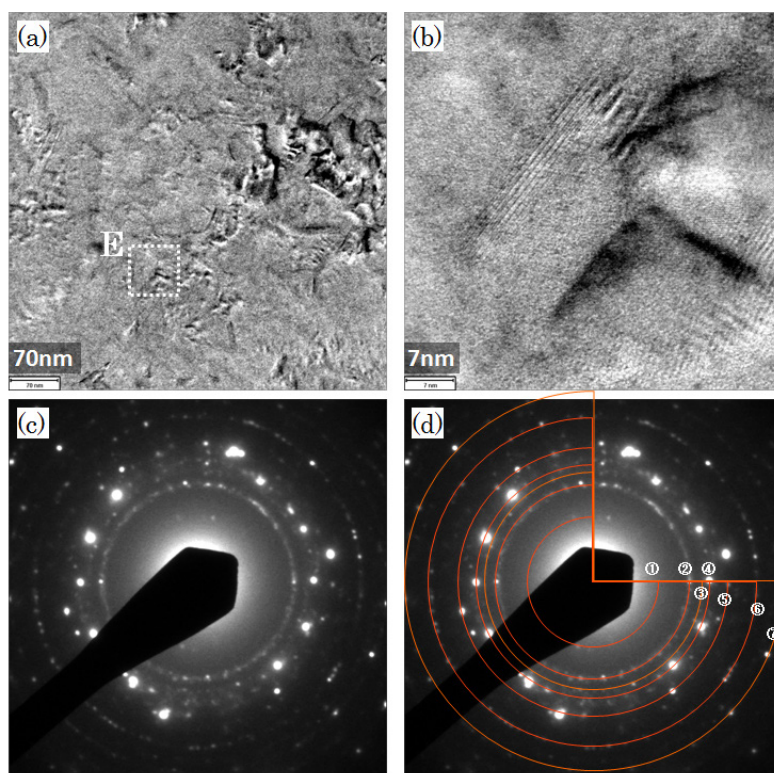


図 7 TEM micrographs of the composite produced by FSP of 1.6mm thick 5083-8mass%MWCNT plate with the matrix alloy.
(a) transmission micrograph; (b) high magnification transmission micrograph for area E on (a);
(c) electron diffraction pattern for (a); (d) phase analysis on the pattern (c).

表 2 Result analyzed from the electron diffraction pattern of 図 7 (d)

No. of diffraction rings in Fig.7(d)	plane distance measured (Å)	corresponding phase and plane index
①	4.15	$\text{Al}_4\text{C}_3(006)$
②	2.83	$\text{Al}_4\text{C}_3(101)$, $\text{Al}_4\text{C}_3(012)$
③	2.49	$\text{Al}_4\text{C}_3(015)$, $\text{Al}_3\text{Mg}_2(020)$
④	2.34	$\text{Al}(111)$
⑤	2.02	$\text{Al}(200)$
⑥	1.66	$\text{Al}_4\text{C}_3(110)$, $\text{Al}_4\text{C}_3(0015)$
⑦	1.43	$\text{Al}(220)$

位置と解釈できる回折斑点もあったがそれは Al_4C_3 に対応するものでもあり Al_3Mg_2 と断定することはできなかった。ここでも、MWCNT の回折斑点は該当がなかったので、MWCNT は母相と反応して Al_4C_3 に変化したものと考えられる。さらに、図 (a) 中に白 4 角破線で示した領域 E の高倍率観察像には長さ 30nm 幅 4nm 程度で格子間隔約 0.83nm の板状結晶の像も観察されたが、この格子間隔は Al_4C_3 の面 (003) の間隔にほぼ対応する。他にもより狭い間隔の格子像も多数観察されておりより精細な検討は必要であるが、いずれにしても、処々に多数現れている格子像のブロックのサイズはせいぜい数 10nm 以下であり、この複合材中にはサブミクロンオーダー以下の非常に小さな Al_4C_3 が第 2 相として多数存在することは間違いないと判断された。

3. 4 基地 5083 合金および FSP 材の機械的性質

FSP を施し結晶粒の微細化が達成された場合、ホール・ペッチ効果として一般的には、材料の降伏強度、引張強度、破断伸び、硬さなどの機械的特性は基地合金に比べ改善されると期待されるが、実際には、図 8 に示したとおり、本合金単独ではその効果は余り大きくはならなかった。これと同様の事実は固溶強化型アルミニウム合金に共通して見られると Sato ら [12] は報告している。しかし一方、0.8mm 及び 1.6mm の 5083-8mass%MWCNT 焼結複合板を挿入して FSP した試料では、明らかに降伏強度、

引張強度および硬さは増大し、反面、破断伸びは減少する効果を認めた。

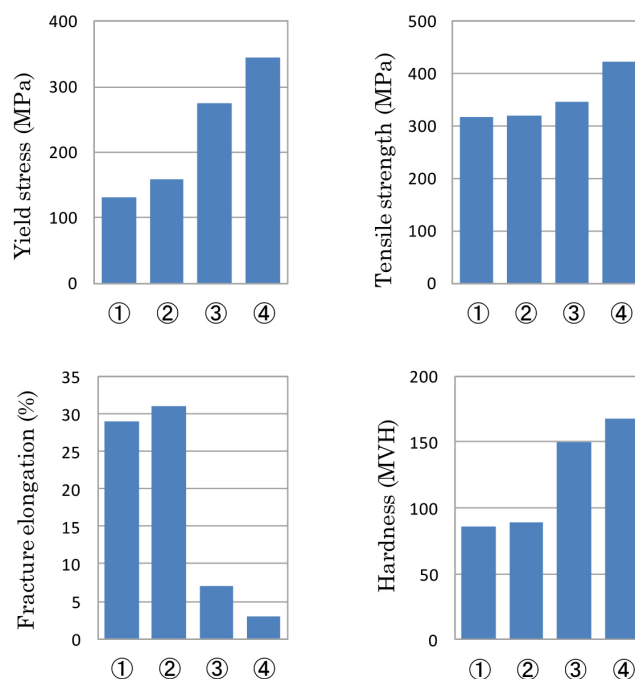
ところで、機械的強度が増すためには、基地 5083 合金の特性に比べ著しく高強度を有する MWCNT[13] もしくはそれが BM 工程で破壊されて生じると予想されるグラフェン [14] が存在したとしても、それらが基地の 5083 合金と結合していなければ、基地からの応力の伝達が無く、原理的には強化は起こらない。その意味において、MWCNT やグラフェンが基地と化学結合して Al_4C_3 のような炭化物を形成することは接合に他ならないから強化には有効と考えられる。本実験で採用した方法により、比較的 MWCNT の含有率の高い FSP 複合材が容易に製作できた。しかし、材料中に生成される Al_4C_3 は、複合材の強化に貢献していることは間違いのないといえるものの、炭化物に共通する性質である脆さが反映されて、本複合材の破断伸びを低下させる結果をもたらしていると考えられる。



4. 結論

本研究で得られた結果をまとめると以下ようになる。

- 1) 母材 5083 合金のフライス盤切削屑と 8mass% の MWCNT を同時にボールミルに掛け混合・複合化した複合粉末を真空加圧焼結して 5083-MWCNT 複合



- ①Matrix of 5083 Alloy; ②FSP-ed matrix of 5083 alloy;
 ③Composite produced by FSP of 0.8mm thick 5083-8mass%MWCNT plate with the matrix alloy;
 ④Composite produced by FSP of 1.6mm thick 5083-8mass%MWCNT plate with the matrix alloy

図 8 Machanical properties of the specimens

材を作製した。

- 2) 5083-8mass%MWCNT 焼結複合材から切り出した薄板を基地合金板で挟み固定し、それに FSP を施すことにより基地と一体化した。
- 3) 5083 合金の FSP 材の組織は、母材より幾分結晶粒が微細化したが、その降伏強度、引張強度、延性および硬度などの機械的性質の改善効果は余り大きくはなかった。
- 4) 5083-8mass%MWCNT 焼結複合板材の FSP 材の組織では、母材の FSP 材の組織よりさらに結晶粒が微細化され、内部に多数の $0.1\mu\text{m}$ 以下の Al_4C_3 が生成された。このことにより材料の降伏強度、引張強度および硬度が増大したと考えられる。
- 5) 本実験で採用した方法により、比較的 MWCNT の含有率の高い FSP 複合材が容易に製作できた。5083-8mass%MWCNT 焼結複合板材 (1.6mm^{t}) を母材ではさみ FSP した複合材の機械的性質は、母材 5083 合金に比べ、降伏強度、引張強度および硬度においてそれぞれ 2.6, 1.3 および 2 倍程度まで増大したが、破断伸びだけは 1/10 程度まで減少し延性が低下した。
- 6) MWCNT を添加した複合材において、その強度が増す一方で延性が低下する主な原因は、MWCNT と基地の反応により Al_4C_3 が形成されることにあると考えられる。



謝辞

本研究の成果の一部は、ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援により、優れた分析装置や実験装置類を駆使して得られた結果とそれらの解析などを通じて解明できたことであります。記して厚く感謝申し上げます。殊に、TEM 観察では信州大学基盤研究支援センター機器分析支援部門長野（工学）分室の山上朋彦技術専門

職員、井上淳期技術職員、堀田将臣技術職員の支援をいただきました。併せて心より感謝申し上げます。



参考文献

- [1] 例えば、M.W.Mahoney: 溶接学会誌, **76** (2007), 95-101.
- [2] 木本慶久, 長岡 亨, 渡辺博行, 福角真男, 森貞好昭, 藤井英俊: スマートプロセス学会誌, **4** (2015), 149-151.
- [3] Y. Morisada, H.fujii, T.Nagaoka and M.Fukusumi: Mater. Sci. Eng., **A433** (2006), 50-54.
- [4] 佐藤 裕, 粉川博之: まてりあ, **42** (2003), 214-219.
- [5] 森貞好昭, 藤井英俊: 軽金属, **57**(2007), 524-528.
- [6] Zhenglin Du, Ming-Jen Tan, Jun-Feng Guo and Jun Wei: J. Materials: Design and Applications, **230** (2016), 825-833.
- [7] http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/seisan/nanomaterial_kanri/001_s05_00.pdf
- [8] X. Li, G. Yuan, A. Westwood, H. Zhang, Z. Dong, A. Brown, R. Brydson and B. Rand, Chem. Vap. Deposition, **14**(2008), 40-45.
- [9] JCPDS No.00-071-2204.
- [10] JCPDS No.00-040-0903.
- [11] 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1984), 40.
- [12] Y.Sato, S.Park and H.Kokawa: Metallurgical and Materials Transactions A, **32A** (2001), 3034-3042.
- [13] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson: Nature, **381**(1996), 678-680.
- [14] C. Lee, X.Wei, J. W. Kysar and J. Hone: Science, **321**(2008), 385-388.

(信州大学 清水 保雄)



【お問い合わせ】

分子・物質合成プラットフォーム

信州大学

☎ 026-269-5670

E-mail icst@shinshu-u.ac.jp

ホームページ

<http://www.shinshu-u.ac.jp/institution/icst/nano/>