

令和 5 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

グラフェン被覆アルミ粉末からなる高熱 伝導焼結合金の界面設計

令和 6 年 5 月

宇都宮大学

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、宇都宮大学が実施した令和5年度「グラフェン被覆アルミ粉末からなる高熱伝導焼結合金の界面設計」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

本委託業務では、グラフェンで被覆したアルミ粉末を焼結し、熱パスとなるグラフェンのセル構造とすることで、アルミニウム合金の高熱伝導化の達成を目的とした材料に関する開発を実施する。このため、3年間の業務において、様々な条件におけるグラフェンの被覆状態、結晶状態を定量化し、熱特性との関係を見出すことで、界面における熱伝導の設計指針を構築する。さらに、金属組織の観点から材料強度の解析を実施する。これらの結果を踏まえて、熱伝導性を大幅に向上した、革新的なアルミニウム構造用材料の材料設計に関する知見を得ることを具体的な目標とする。

開発したアルミニウム合金が有すべき性能は以下の通りである。

- ・性能値：熱伝導率 300W/Km 以上（レーザーフラッシュ法または関連のある他の手法）

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

1. 1 で示した最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題は以下の通りである。

(1) 熱性能に影響する各因子を定量化するための分析手法の確立

熱伝導性向上のカギはグラフェンのアルミ粉末への被覆状態と、被覆層の結晶性が鍵である。現状、グラフェンによる被覆状態は定量的な指標となっていないため、どの因子が熱伝導性向上に寄与するかが整理できていない。本開発では被覆状態の指標を定義すると共に、定量化するための分析手法を確立する。これらの因子を規定することで熱伝導性の保証が可能となる。

(2) グラフェン被覆層の結晶性を改善する手法の検討

予備実験により、酸化グラフェン（Graphene Oxide, GO）によりアルミ粉末を被覆する際に、アルミ粉末界面近傍の酸化還元作用でグラフェンの結晶性が改善する一方で、被覆層が厚い場合、被覆層の酸化還元が不十分となり、熱伝導性が低下する。被覆層が厚い状態においても十分な結晶性が得られる手法を見出し、熱伝導率の最終目標値の達成に繋げる。

(3) 金属組織の視点からの強度解析

アルミ合金中の界面におけるグラフェンは熱伝導率の向上に寄与するほか、材料強度の向上も期待できる。ここでは密度や金属組織の視点より、組織、成分、結晶粒度、結晶粒内歪評価等が強度に与える影響や、界面の脆化層（金属間化合物 Al_4C ）の生成状況を把握し、強度や伸びに対する影響、塑性加工後の組織、および強度に対する影響を明らかにすることで、構造用材料としての材料設計指針に繋げる。

1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

①熱性能に影響する各因子を定量化するための分析手法の確立（担当：宇都宮大学）（要素課題（1）に対応）

原料粉末（酸化グラフェン、アルミニウム）、グラフェン被覆後、焼結後、及び熱処理後の、それぞれの因子に対し、各種表面分析を駆使して定量化を行う。特にグラフェンのセル構造を決定づける、グラフェン被覆率及び被覆層厚さ、グラフェン被覆層の結晶性、構造及びその分布、焼結後、抗折試験により得た破面の分析によるグラフェンの結晶構造の定量化を行い、熱伝導率との関係を解析する。熱伝導性への影響を解析するにあたり、下記の因子の影響評価を併せて行う。

- ・グラフェン添加量
- ・アルミニウム粉末の粒径

②グラフェン被覆層の結晶性を改善する手法の検討（担当：宇都宮大学）（要素課題（2）に対応）

グラフェン被覆層が厚い場合、アルミニウム粉末被覆時の還元が不十分となり、熱伝導性の悪化が懸念される。ここでは原料粉末界面におけるグラフェンの結晶性を改善する手法の検討として、以下の項目に着目し、改善効果を明らかにする。

- ・アルミニウム粉末の更なる小径化による表面積の増大
- ・グラフェン被覆時の酸化を抑えるための溶媒変更
- ・酸化グラフェンの仕様変更（粉末段階での還元処理、被覆作用への影響調査）
- ・焼結条件変更による酸化還元の改善（焼結温度、保持時間の影響調査）

・焼結後の追加の熱処理（不活性雰囲気下）による酸化還元への影響調査

③金属組織の視点からの強度解析（担当：宇都宮大学）（要素課題（3）に対応）

焼結体の強度特性と、金属組織の観点での解析を行う。ここでは密度や組織、成分の他、結晶粒度、粒内方位差による結晶粒内の歪評価（EBSD分析）、グラフェンとの界面における脆化層となる金属間化合物（ Al_4C ）の生成状況（TEM分析+X線回折）を調べ、硬さや強度、伸びに対する影響、及び塑性加工後の組織と強度の影響を明らかにする。

④プロジェクトの総合的推進（担当：宇都宮大学）

プロジェクトの全体の連携を密としつつ円滑に運営していくため、運営委員会を開催し、各要素課題に関する研究の進捗を管理する。参加メンバーにて課題解決が困難な課題が生じた場合は、外部有識者を招いた技術検討会を開催し、課題の速やかな解決に繋げる。本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究のさらなる進展に努める。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

・最終目標、熱伝導率300W/Km以上：208W/Kmで未達

最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

（1）熱性能に影響する各因子を定量化するための分析手法の確立

⇒ 6件の評価手法を確立で計画を達成。

（2）グラフェン被覆層の結晶性を改善する手法の検討

⇒ 改善する手法として7件の改善策を試みたが、特に酸化還元が不十分なため未達。

（3）金属組織の視点からの強度解析

⇒ 従来のフィラー（SiC, CNT）添加による強化手法を大幅に上回る強化率を得た。その要因が、粒界に存在するグラフェンによる焼結中の粒成長の抑制とグラフェンによる補強効果である事、特にエタノール溶媒中でのグラフェン被覆が有効であることを明らかにした点で達成。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

以下の項目に沿って調査した結果をまとめる。

3. 1 熱性能に影響する各因子を定量化するための分析手法の確立 (P4)

- [1] グラフェン被覆アルミ粒子におけるグラフェン付着量の定量化
- [2] グラフェン被覆率の定量化
- [3] グラフェン被覆層厚さの定量化
- [4] グラフェン被覆層の結晶性の定量化
- [5] 焼結体におけるグラフェンの構造及び分布の把握
- [6] ラマン分光分析を用いた簡易的な官能基の評価手法

3. 2 グラフェン被覆層の結晶性を改善する手法の検討 (P12)

- [1] グラフェン被覆時の溶媒変更の影響
- [2] アルミ粉末粒径の影響
- [3] 焼結時の温度及び保持時間の影響
- [4] 焼結時の圧力の影響
- [5] エタノール洗浄によるボイド除去と熱特性への影響
- [6] グラフェン被覆後の化学還元の影響
- [7] 酸化グラフェン原料粉末の影響

3. 3 金属組織の視点からの強度解析 (P71)

- [1] 結晶粒界におけるグラフェン層の分布状態、及びグラフェン被覆粒子の被覆状態を調査
- [2] グラフェン/アルミ界面の金属化合物の生成状況の把握
- [3] マイクロ引張試験片による強度評価
- [4] グラフェン被覆アルミの強化機構

3. 1 熱性能に影響する各因子を定量化するための分析手法の確立

本研究ではアルミニウム合金の高熱伝導化／高強度化の強化材として、最も熱伝導率が高くかつ強度の高いグラフェンに着目している。Le Zhang ら¹⁾は、ハマーズ法により得られた酸化グラフェンを分散した水に、アルミニウム粉末を添加して攪拌することで、酸化グラフェンがアルミニウム粉末を被覆し、この粉末を真空下で焼結することで、グラフェン分散アルミニウム合金を得ることを報告している。酸化グラフェンがアルミニウム粉末を被覆する工程において、界面において酸化還元反応が起こり、酸化グラフェンからグラフェンに変態するとしているが、過去の予備実験での結果から、特に添加量が多い場合においては、必ずしも十分還元されていない点が明らかになっている。このため、グラフェンの熱伝導性や強度のポテンシャルを発揮するためには、酸化グラフェンの粉末時の状態やアルミニウムを被覆する環境、アルミニウムを被覆した後の後処理、粉末の焼結工程やその後の熱処理等、各工程におけるグラフェンの結晶性改善に及ぼす影響を明らかにする必要がある、またそれぞれの状態の定量化が必須である。

本研究では図 1-1 に示す各工程における試料の状態について、現状において定量化手法が不十分である項目[1]~[6]に対し、評価方法の確立に取り組んだ。なお、従来手法で対応可能な手法については、3.2 及び 3.3 の結果報告において触れる。

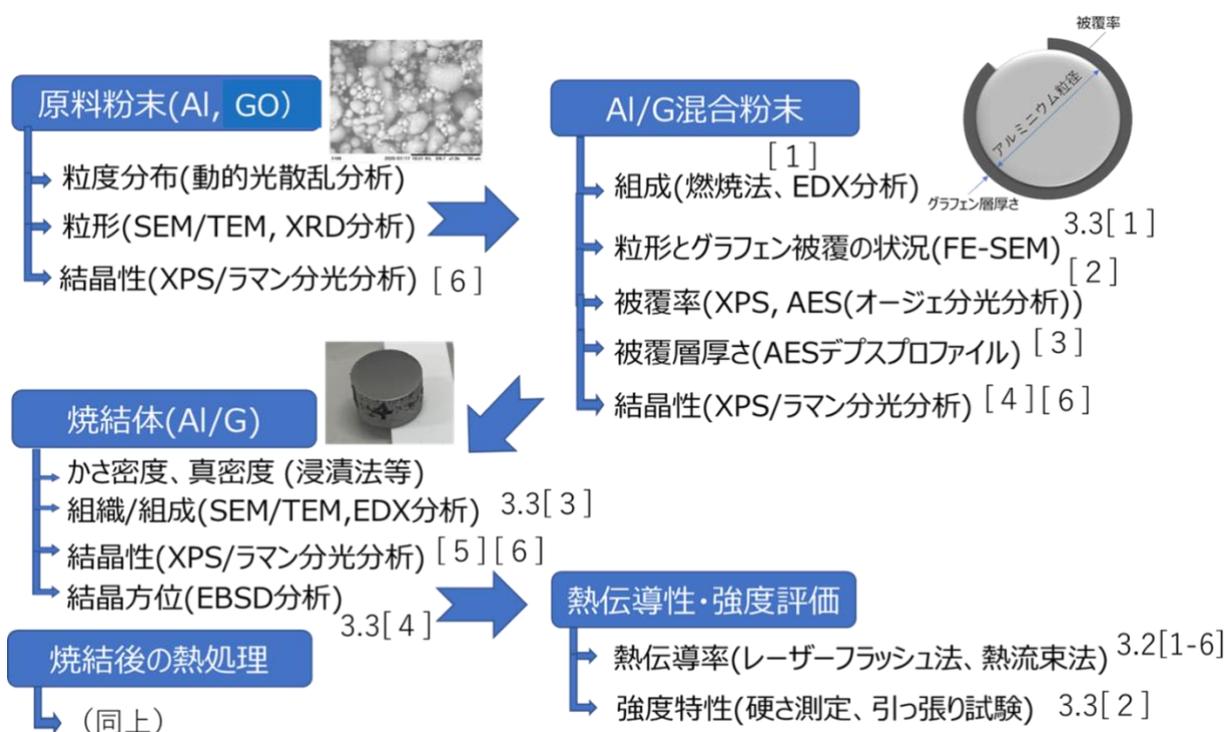


図 1-1 グラフェンで被覆した粉末による焼結合金の解析に必要な計測項目と計測手法、および本研究で確立した評価手法[1]~[6] (3.2[], 3.3[])で記す項目は既存手法で対応可能)

[1] グラフェン被覆アルミ粒子におけるグラフェン付着量の定量化

アルミ粒子のごく表層にのみ存在するグラフェンの量の定量化は、侵入深さの浅い電子線やX線を用いた表面分析では困難である。そこでアルミ粒子を完全燃焼させ、生じるガス成分を分析するCHN元素分析²⁾を適用することで、アルミ粒子を被覆するグラフェンの構成元素である炭素の重量比を算出した。グラフェンの添加量を変えた試験において、投入した酸化グラフェン中の炭素量と、アルミ粒子を被覆したグラフェンの炭素量とは良い相関を示し、1:1の線をわずかに下回る分布を示し(図1-2)、これよりグラフェン分散水を用いたアルミ粒子のグラフェン被覆の材料歩留まりが約85%であることを明らかにした。

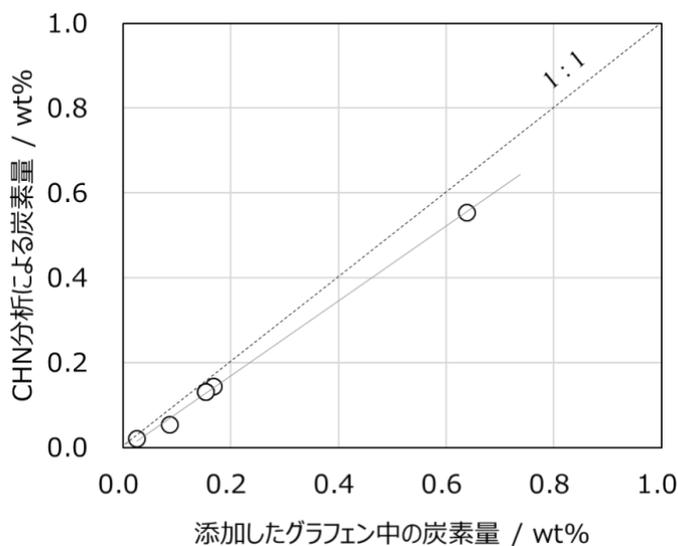


図1-2 添加したグラフェンの炭素量とCHN分析によるアルミを被覆した炭素量の関係

[2] グラフェン被覆率

アルミ粒子表面を覆うグラフェンの被覆率の算出に、侵入深さが数nmと浅いX線光電子分光法（XPS）を用い、全元素比率中の炭素（-C-）及び炭素と結びついた酸素（-O-C-）を被覆部と定義して面積率を算出した（表1-1、図1-3）。この検証として、XPSと同様に侵入深さが数nmと浅いオージェ分光分析による元素マッピングを行い、検出された炭素部位の面積率と比較した結果、良好一致を示した（図1-4）。水溶媒を用いた場合の被覆率は、グラフェンの添加量によらず約60%で飽和することが判明した（図1-5）。

表1-1 グラフェン被覆アルミのXPS結果および被覆率

Carbon C	50.2
Oxygen O	31.7
	Al ₂ O ₃ :21.74
	CO:9.96
Aluminum Al	18.1
Al表面のC,COの被覆率	60.2

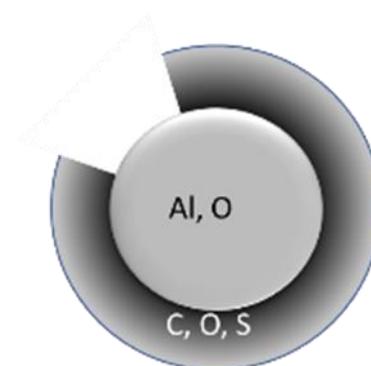


図1-3 グラフェンで被覆されたアルミ粒子の構造

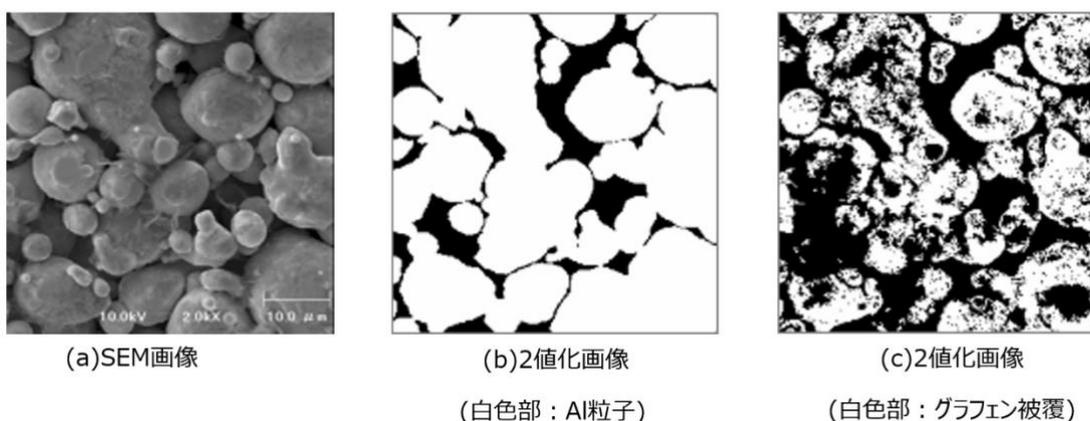


図1-4 グラフェンで被覆したアルミ粒子のSEM像及びAESマッピングの結果を2値化した画像（被覆率=グラフェン被覆面積 / Alの輪郭面積 = 59.8%, C=0.26wt%）

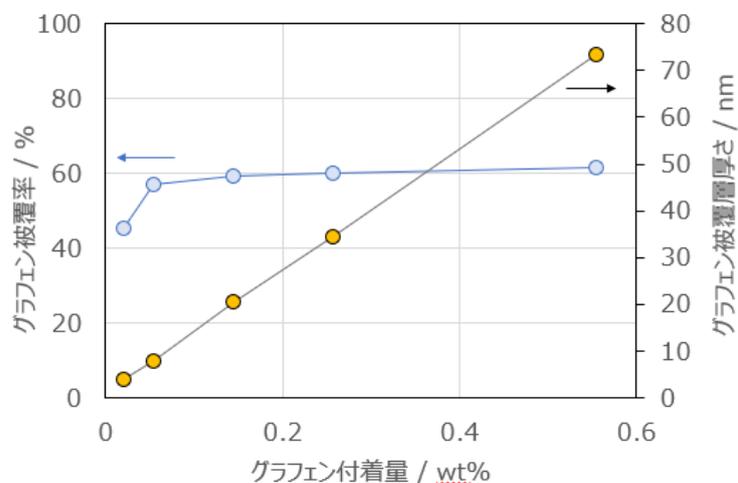


図1-5 異なるグラフェン添加量でのグラフェン被覆率とXPSから算出した被覆層厚さ

[3] グラフェン被覆層厚さ

グラフェン被覆アルミ粒子の[1]で得た炭素量、[2]で得たグラフェン被覆率、及びアルミ粒子の平均粒径から、グラフェン被覆層の厚さを幾何学的に算出する方法を確立した(図1-6)。炭素量0.26wt%の時の被覆層厚さは51nmとなり、被覆層厚さはグラフェン添加量に比例して厚くなる(図1-5)。検証としてオージェ分光分析による元素マッピングを行い、炭素濃度の異なる3箇所において(図1-6)、炭素のデプスプロファイル調べた(図1-8)。部位毎に10~90nmと大きく異なるものの、平均的な部位である□2の膜厚は約50nmであり、この値は幾何学計算から算出した値とほぼ一致することを確認した。

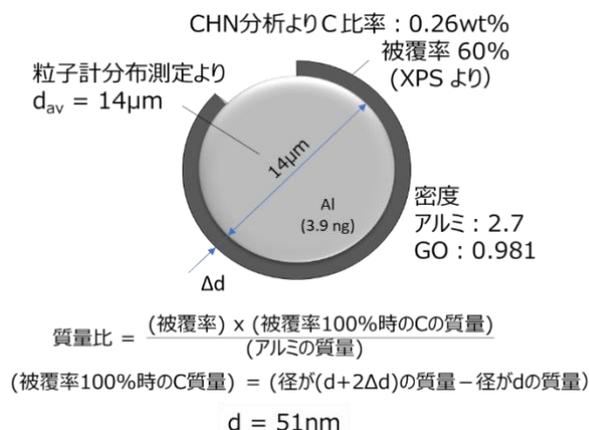


図1-6 幾何学計算によるグラフェン被覆層厚さの推定方法

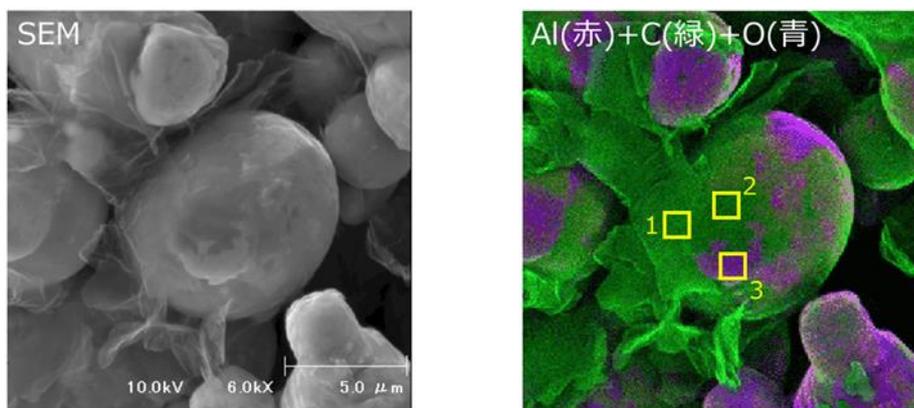


図1-7 グラフェン被覆後のSEM像、AES分析による元素分布及びデプスプロファイル測定位置

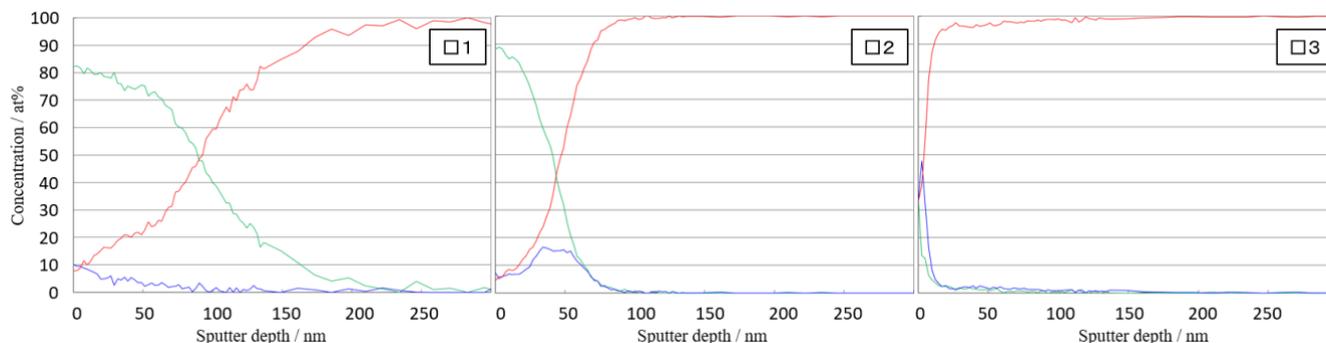


図1-8 グラフェン被覆部3か所のデプスプロファイル (□1: 90nm、□2: 40nm、□3: 10nm)

[4] グラフェン被覆層の結晶性

グラフェン添加量違いのアルミ粉 (=被覆層厚さ違い) を用い、最表層のグラフェンに対し、XPS 分析で取得したC1sのピーク分離 (図1-9) により結合状態を同定し、被覆層内の構造分布を可視化した (図1-10, 11)。本手法により、アルミ粒子の界面近傍でグラフェンの結晶性を示す sp^2 結合比の増加と、酸化還元の度合いを示すC-O-比の減少が顕著であることを、定量的に示すことができた。一方、被覆層厚さが厚いほど、酸化還元作用が期待できない点を明らかにした。

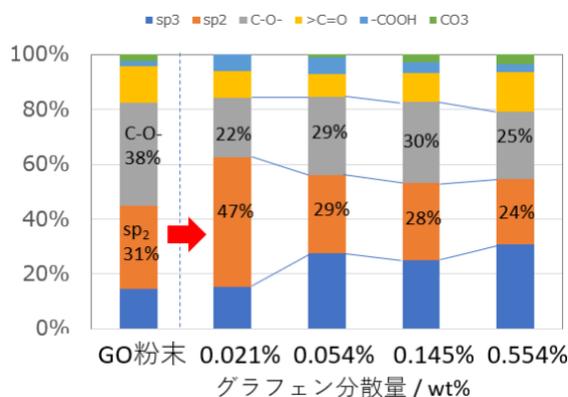
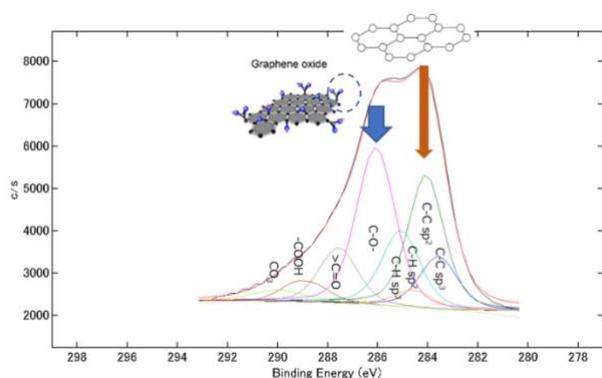


図1-9 グラフェン被覆部のXPS C1sピーク分離例

図1-10 異なる添加量での炭素の結合状態

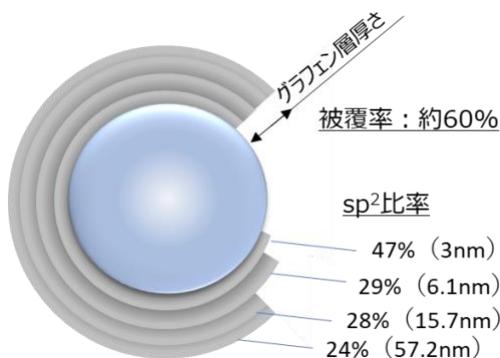


図1-11 異なるグラフェン被覆層厚さでの表面の炭素 sp^2 結合比率

[5]焼結体におけるグラフェンの構造及び分布の把握

焼結後のグラフェンの結晶状態を把握するために、焼結体にノッチを予め導入し、液体窒素下での抗折により脆性破面を得た。破面の分析にX線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS）を用いた。C1sのスペクトル解析により、炭素原子の結合状態を調べることで、酸化還元及び sp^2 結合の状態を定量化した。分析結果は3.2[4]の“焼結時の結晶性の改善：焼結時の温度及び保持時間の影響”の中で、解析結果を交えて説明する。

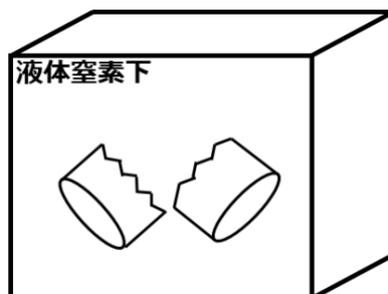


図1-12 液体窒素下での抗折による脆性破壊で焼結体中のグラフェンを露出

[6]ラマン分光分析を用いた簡易的な官能基の評価手法

ハマーズ法による GO 粉末 3 種、熱処理により還元した 2 種の rGO を評価に用いた。GO 及び rGO の官能基の評価に、都立産業技術センター所有のレインショー製ラマン分光分析機を用いた。ラマン分光分析器で直接官能基の評価はできないため、各粉末の蛍光成分から水素量を推定し、これにより官能基-OH/-COOH の比率の推定を行った。検証のため、X 線光電子分光分析 (XPS、X 線光電子分光分析装置 PHI 製 Quantum-2000) の C1s スペクトルから算出した-OH/-COOH の比率と比較を行った。なお、XPS における結合エネルギーのシフト補正に sp^2 結合の 284.3eV を用いた。

ラマン分光分析による水素量の導出に、Choi らの手法を用いた³⁾。Choi らは CVD 法により成膜した水素含有ダイヤモンドライカーボン膜 (a-C:H 膜) 中の水素量の推定に、蛍光成分によるベースラインの傾き m 及び G ピーク位置の波長と、a-C:H 膜内の水素量との間に相関関係を見出し、(1-1)式の推定式を導いている。a-C:H 膜と同様に炭素と水素及び酸素からなる GO にも適用可能と考え、本式による推定から水素量を算出し、-OH/-COOH の比率の推定を行った。

$$H[at\%]=21.7+16.6\log\{m/I(G)\} \cdots (1-1)$$

H : 水素量

m : ベースライン補正前の傾き

I(G) : G ピーク位置

ラマン分光による m と G ピーク位置の算出例を図 1-13 に、ラマン分光分析による水素量と XPS C1s のピーク分離から得た-CO/-COOH の比率の関係を図 1-14 に示す。両者には良い相関が認められ、ラマン分光分析結果から推定した水素量により、簡易的に GO に含まれる-CO/-COOH の比率が予想できることが分かった。また XPS 分析による侵入深さが数 nm であるのに対し、ラマン分光分析は侵入深さが深い (~サブ μ)、10nm を越えるグラフェン層全体の平均的な状態を知るメリットがあると考えられる。

なお、XPS 分析の C1s から推定した-C-O-および-C-OOH 結合の割合には、極性基であるヒドロキシ基 (-C-OH) およびカルボキシ基 (-C-OOH) に加え、水素を含まないエポキシ基 (C-O-C) も含まれるリスクがある。しかしながら、図 1-14 に示すように XPS 分析により測定した-C-O-および-C-OOH 結合の割合と、ラマン分光分析に推定した水素量の関係がほぼ 1:1 のライン上に分布することから、エポキシ基の寄与は少ないと考えられる。よって、-CO/-COOH の比率はラマン分光分析から予想可能と考えられる。

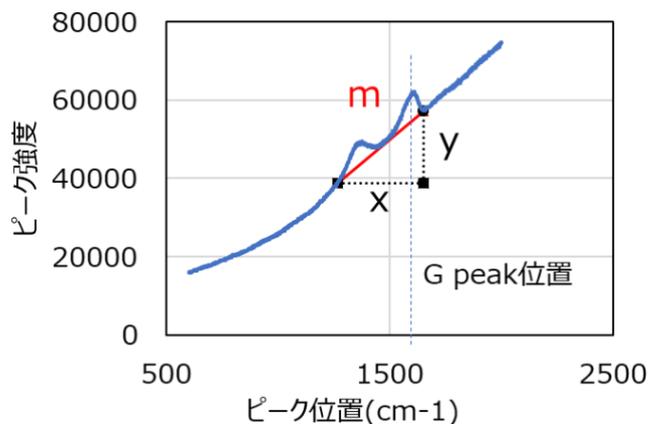


図 1-13 ラマン分光分析による m と G ピーク位置の算出例

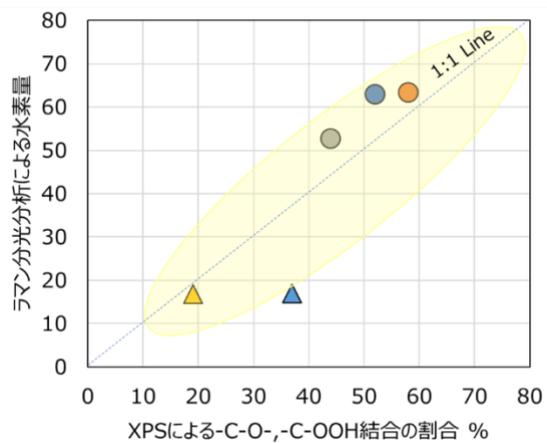


図 1-14 ラマン分光分析による水素量と XPS C1s のピーク分離から得た-CO/-COOH の比率

3. 2 グラフェン被覆層の結晶性を改善する手法の検討

グラフェンの結晶性改善として、酸化グラフェン粉末からアルミ粉末への被覆、被覆後の洗浄、焼結、焼結後の熱処理など、各工程で結晶性改善（＝酸化グラフェンの酸化還元によるグラフェン化を指す）に繋がる方策を図 2-1 に整理した。本研究では図中の[1]～[7]について取り組み、以下得られた知見をまとめる。

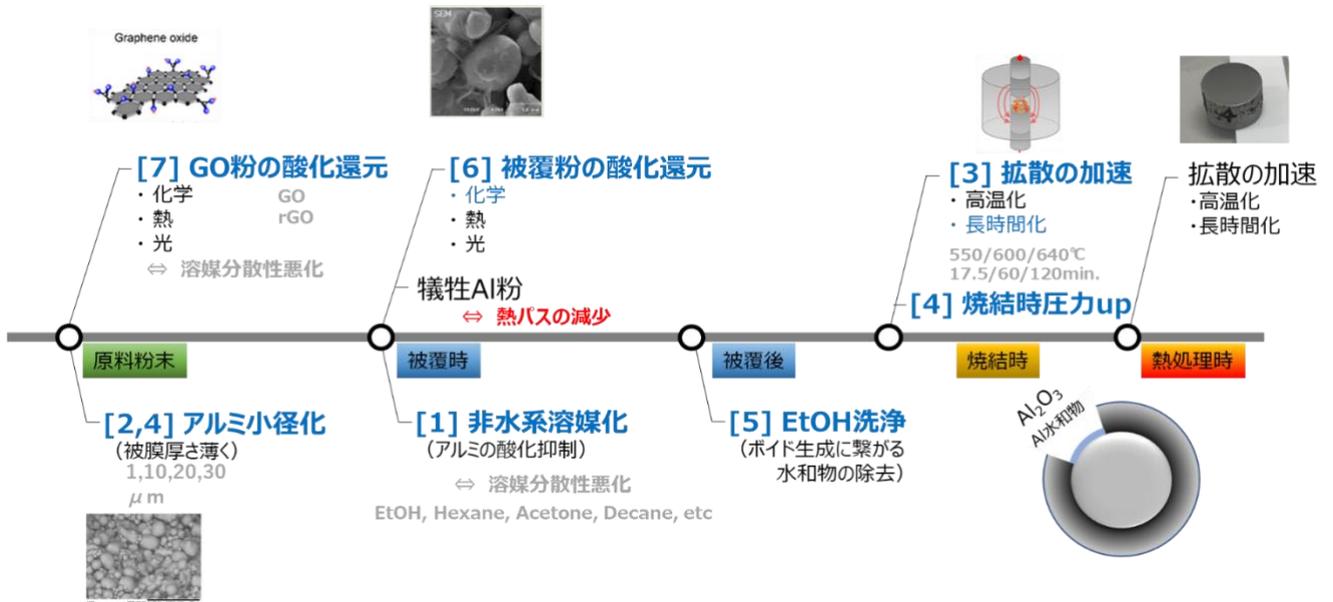


図 2-1 グラフェンの結晶性改善に繋がる各工程での改善点および本研究での取り組み[1]～[6]

[1] グラフェン被覆時の溶媒変更の影響：

本項目では、アルミニウムに被覆した酸化グラフェンの酸化還元作用の促進として、被覆時の溶媒を非水系とすることで、酸化還元の強化に取り組んだ。被覆時の非水系溶媒化により、アルミ粒子表面の Al_2O_3 や、 $Al(OH)_3$ の生成を抑制し、被覆率の向上に繋がると考えられる。またデメリットとして、グラフェン粉末の分散性が悪化し、材料歩留まりの悪化が懸念されるため、溶媒中における酸化グラフェンの2次粒子径や、被覆後のグラフェン付着量への影響を明らかにする。

アルミ粉末に、東洋アルミニウム製エアアトマイズ急凝固粉末(TAP-A10S、平均粒径 $10\mu m$)を用い、Graphene Oxide(GO)粉にGraphenea社製の仕様を用いた。非水系6種(エタノール、メタノール、エチレングリコール、ヘキサン、アセトン、デカン)を用いた評価を行った結果、メタノールを除き、酸化グラフェンの分散性の悪化を示す2次粒子径の増大が認められ(図2-2)、グラフェンの付着率(=材料歩留まり)は、最大20%程度の悪化が認められた。しかしながら、特にエタノールにおいては、Al-O比の減少に伴い被覆率15%の向上と、C-O比13%の減少が認められ(図2-3)、分散溶媒として有効であることが明らかとなった。

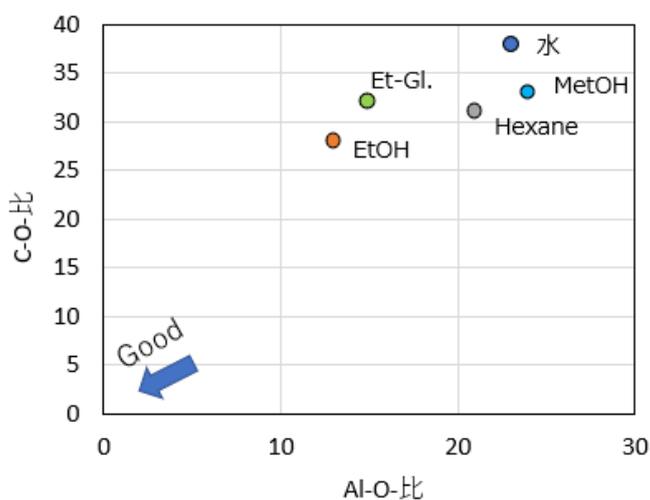
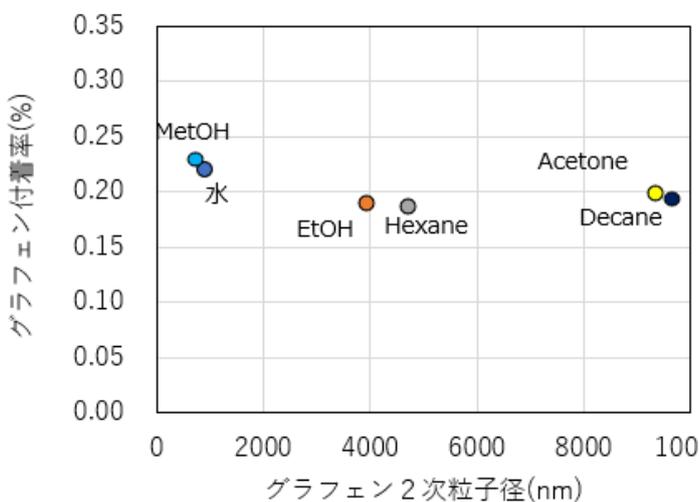


図2-2 各溶媒でのグラフェン2次粒子径と炭素付着量 図2-3 各溶媒でのAl-OとC-O比率の関係

グラフェンの2次粒子径が小さかったメタノール、エタノール、またAl-O結合比(：被覆を阻害する Al_2O_3 の指標)、C-O結合比(：GOの酸化還元の指標)の低かったエタノール、はいずれも溶解度パラメータが10~15の範囲であるため、新たにプロパノール、エチレングリコールを評価対象に加えた。

グラフェンの2次粒子径、及びAl-O結合比を溶解度パラメータで整理した結果を図2-4、図2-5にそれぞれ示す。試験の結果、溶媒中のグラフェンの2次粒子径は溶解度パラメータと相関がある。しかしながら、Al-O結合の抑制は、非水系のくくりや、溶解度パラメータのみでは説明できないことが判明した。分散性の優れたメタノールではアルミニウムメトキシドの生成があるなど、現象は複雑であり、継続した調査が必要である。現状においてはともに良好な値を示したエタノールが非水系溶媒として有効と考えられる。

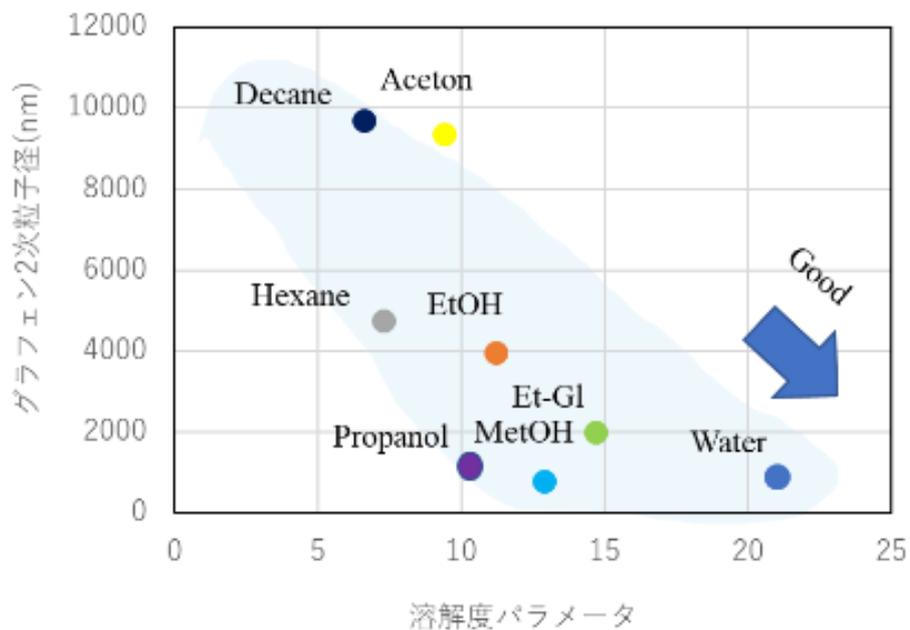


図2-4 溶解度パラメータとグラフェン2次粒子径

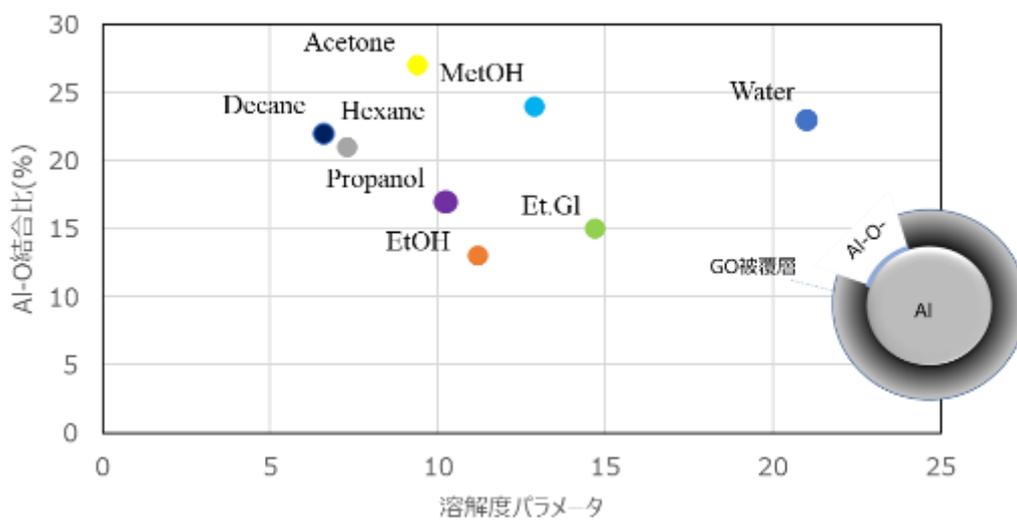


図 2-5 溶解度パラメータと Al-O 結合比

[2] アルミ粉末粒径の影響

<目的>

アルミ粉末へのグラフェン被覆時に、界面における酸化還元反応により、酸化グラフェンからグラフェンへの還元が促進する¹⁾。この還元作用はグラフェン被覆層が薄いほど、界面からの距離が減るため有効と考えられる。そこで[2]では被覆層を薄くするため、アルミ粉末の小径化に着目し、グラフェン層の結晶性改善効果を明らかにする。

<試料>

アルミ粉末に、東洋アルミニウム製エアアトマイズ急冷凝固粉末 (TAP-A1S, A10S, A20S, A30S 平均粒径 1, 10, 20, 30 μm) を用いた。酸化グラフェン (Graphene Oxide, GO) は Graphenea 社の未還元粉末を用いた。粒径は約 1-2 μm 、層厚さは約 10nm で約 20 層となる。GO 粉を溶媒である純水 30cc に超音波洗浄機を用いて 6 分間分散し、その後ホモジナイザーを用いて 6 分間分散を行った。その後、GO 分散水にアルミ粉末を添加し、1 時間常温でスターラーを用いて攪拌した (図 2-6)。その後、ろ紙を使用し混合粉末から水分を除去した。

被覆した粉末を、50°C で 18 時間真空乾燥を行い、グラフェンで被覆されたグラフェン被覆アルミニウム粉末を得た。混合粉末は GO の濃度と量、純アルミの投入量を元に、グラフェンアルミ合金中のグラフェン濃度を予想した。グラフェン濃度はすべての溶媒に対して 0.3wt% とした。

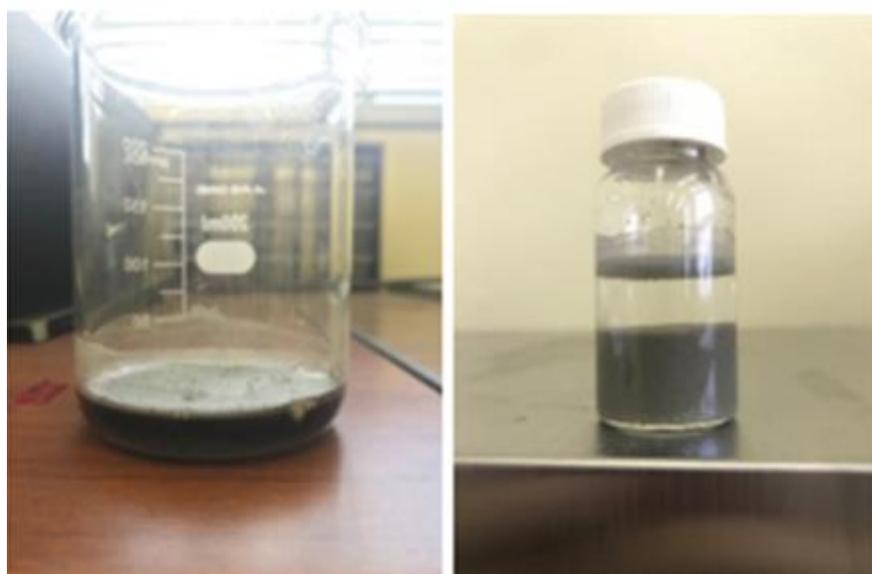


図 2-6 グラフェン分散水にアルミ粉末投入後 30 分の様子

<焼結>

グラフェン被覆粉末を、東京工業大学小林研究室所有放電プラズマ焼結装置 (SPS) を用いて焼結を行った (図 2-7)。NJS 製のグラファイト材を用い、型は $\Phi 30 \times \Phi 10.5 \times 30\text{mm}$ 、パンチは $\phi 10 \times 20\text{mm}$ である。焼結体のサイズは円筒形状の $\Phi 10 \times 10\text{mm}$ 、一回の作成に必要な粉末は 2.2g であった (図 2-8, 参考文献⁴⁾ より引用)。SPS 焼結の前準備として、2.2g の粉末を、カーボンシートを筒状にした中に詰め、上下に同円形シートの蓋をした。焼結前に 20MPa で 1 分間、予備圧縮を行った (図 2-9)。焼結時の圧力は 50MPa、焼結温度は 550°C とした。



図 2-7 SPS 焼結装置（東工大）

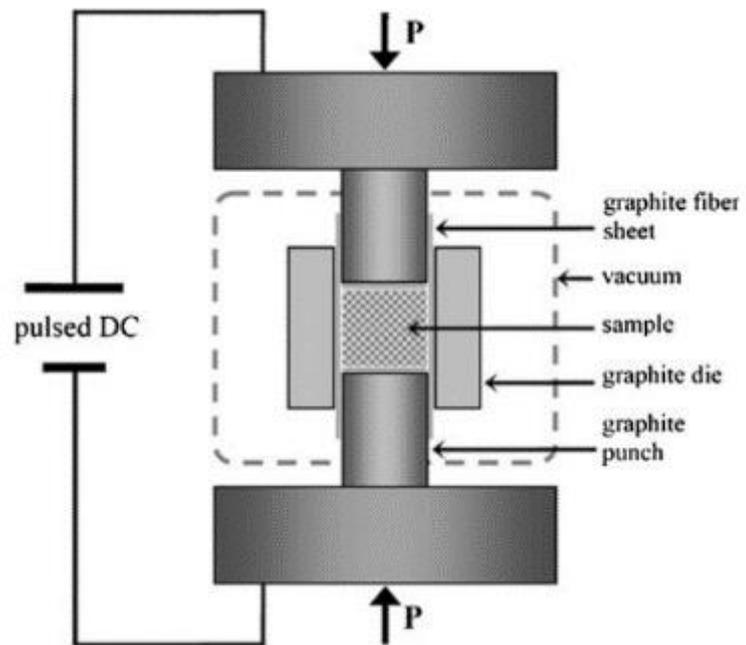


図 2-8 SPS 焼結の仕組み（参考文献⁴⁾より引用）



図 2-9 粉末をグラファイト型に詰めた後の状態

<分析方法>

混合粉末のグラフェン付着率を計測するため CHN 燃焼法を使用した (図 2-10)。スズカプセルにグラフェン被覆アルミニウム粉末を正確に計測し包む。酸素雰囲気中の燃焼管内で一定時間燃焼させる。生じたガス (CO_2 , H_2O , NO_x 等) を還元管で還元し各元素の含有率を分析する。粉末を燃焼することにより、アルミとアルミ粉末を被覆しているグラフェン (炭素)、アルミ上の酸化物 (酸素) の定量化ができる¹⁾。

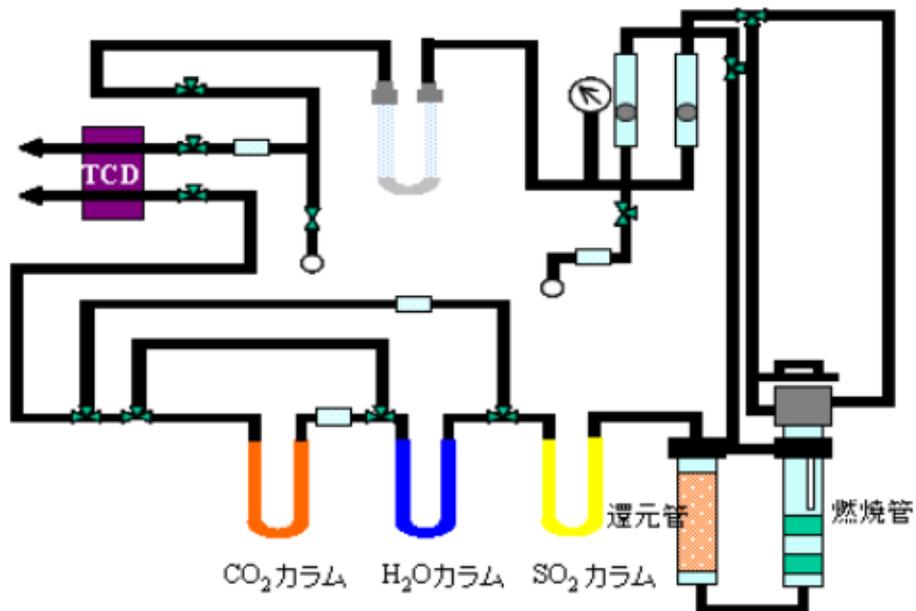


図 2-10 CHN 燃焼法の分析工程 (HP²⁾より引用)

グラフェン被覆アルミニウム表面の結合状態、及び被覆率を算出するために、X線電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) を使用した。本研究では、C1s、O1s、Al2p の3つのナローズペクトルを解析に用いた。図 2-11 に装置外観を、図 2-12 に C1s スペクトル解析によるピーク分離の例を示す。



図 2-11 XPS 装置外観 (宇大)

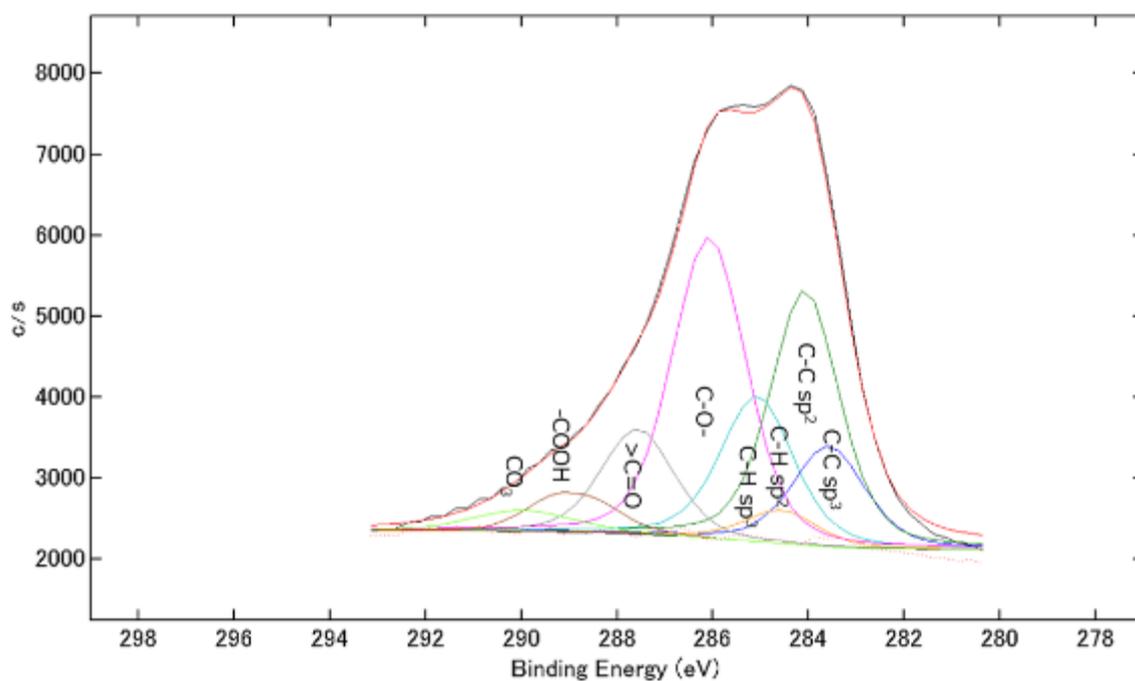


図 2-12 XPS の C1s スペクトル解析の例

<結果>

CHN 燃焼法による各粒子径の炭素含有量を図 2-13 に示す。アルミ粉末を小径化すると、炭素付着量は増加傾向を示し、粒径 1 μm では投入量 0.3wt% とほぼ同量の付着を示した。比表面積が増大したためと考えられる。

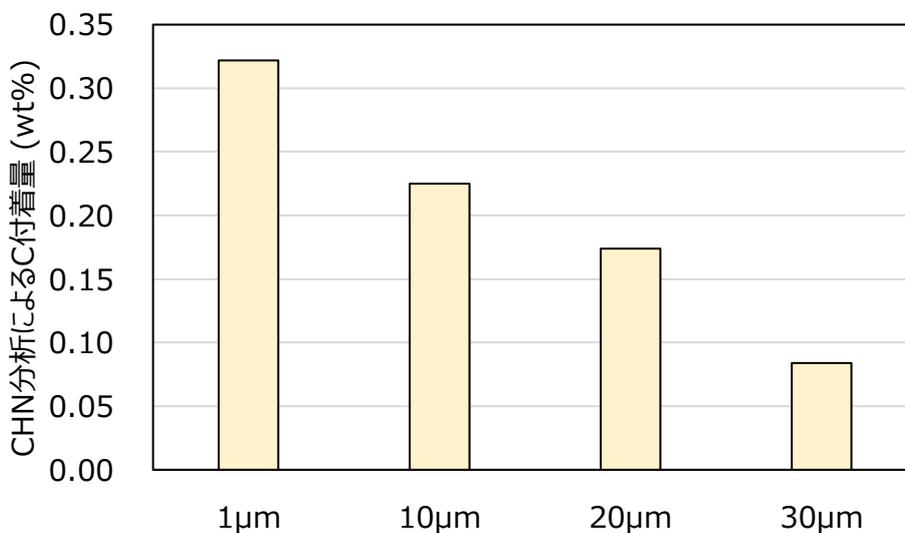
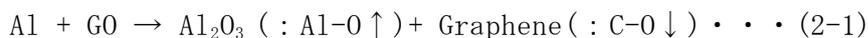


図 2-13 各粒子径におけるグラフェン付着率

XPS 分析による各粒子径での C-O 結合比、及び Al-O 結合比を図 2-14 に示す。被覆時の界面における反応式は次の式で示される。



酸化還元が進むことで、Al-O 結合比の増加と C-O 結合比の低減が予想される。図 2-14 では、アルミ粉末を小径化することで C-O 結合比の低下と Al-O 結合比の増加が認められ、酸化還元が促進していることを明確に示している。

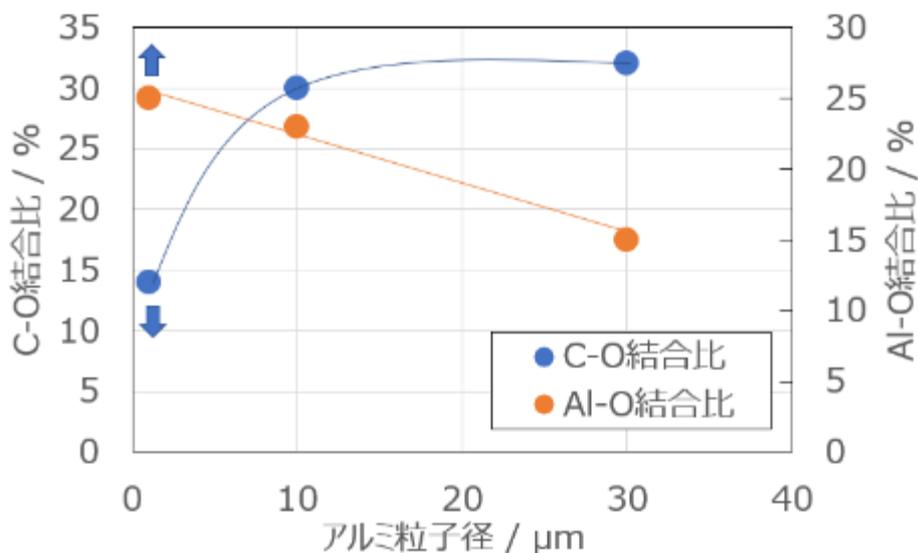


図 2-14 各粒子径の C-O 結合比

一方、XPS 分析の結果から算出した被覆率は、図 2-15 に示す通り、アルミ粉末を小径化することで低下する傾向を示した。粒子径が小さくなるほど比表面積が増加するため、増加した比表面積に対し GO 投入量が不足していることが考えられる。また被覆率の減少は、基材のアルミ及び表層に存在するアルミナ (Al_2O_3) の増加が予想され、図 2-14 に示す Al-O の増加は GO の還元による増加分に加え、アルミの露出に伴う Al_2O_3 や、水との接触で生成するアルミ水和物の $Al(OH)_3$ の増加が含まれている可能性が挙げられる。

図 2-16 に、アルミ粉末の各粒子径から算出した比表面積を基に、被覆率 70%で GO が単層で付着した場合の GO 付着量の予測値●と実測値■を示す。粒径 $1\mu m$ のアルミ粉末の場合、投入量 0.3%では GO の量が大幅に不足しており、これがグラフェン被覆率の低下した理由と考えられる。この点は、逆に考えた場合、アルミ粉末の粒子径により添加できる単層となる GO 量の上限值の存在を示唆しており、熱伝導率向上のためにはアルミ粉末の小径化が必須の要因であることが分かる。

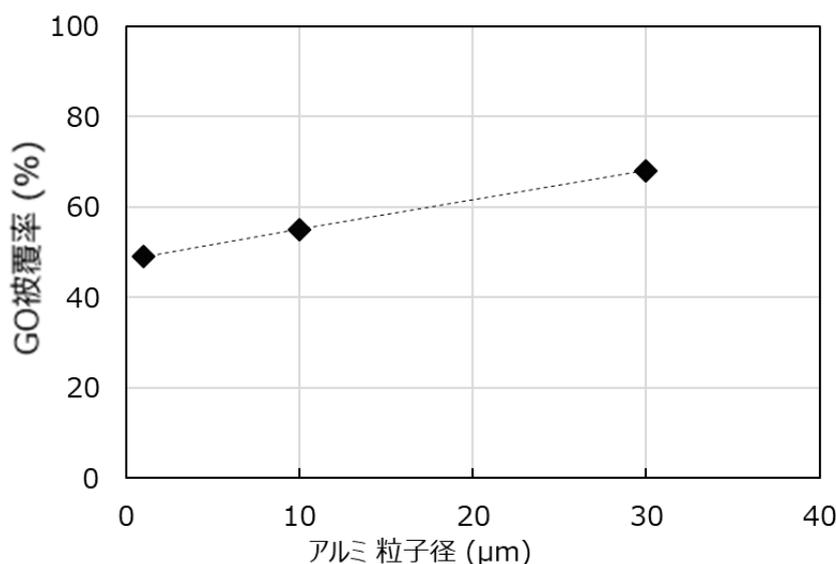


図 2-15 アルミ粉末の粒子径とグラフェン被覆率の関係

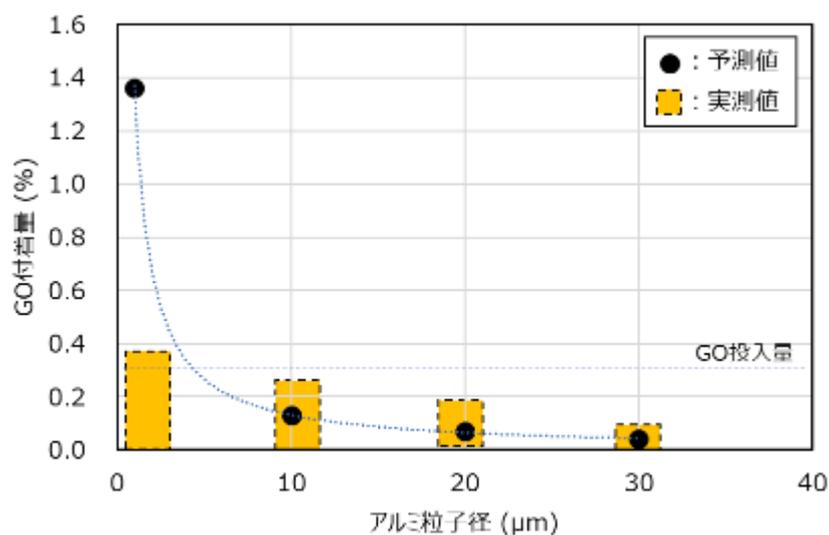


図 2-16 アルミ粉末の粒子径から算出した GO 付着量の予測値と実測値

次にアルミ粉末の各粒子径による焼結体についてレーザーフラッシュ法による熱伝導率の計測結果を図 2-17 に示す。アルミ粉末の小径化に伴い酸化還元が促進したにもかかわらず、熱伝導率は大幅に悪化した。

図 2-18 にアルミ粒子径 $10\mu\text{m}$ の焼結体を FIB により断面を抽出し、FE-SEM 像で観察した結果を示す。アルミ粒子の粒界に、多数のポイドが認められた。焼結時に、グラフェン被覆アルミ粉末に含まれるアルミ水和物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、GO 中の還元しきれなかった官能基 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、未揮発の水分等がガス化した可能性が考えられる。

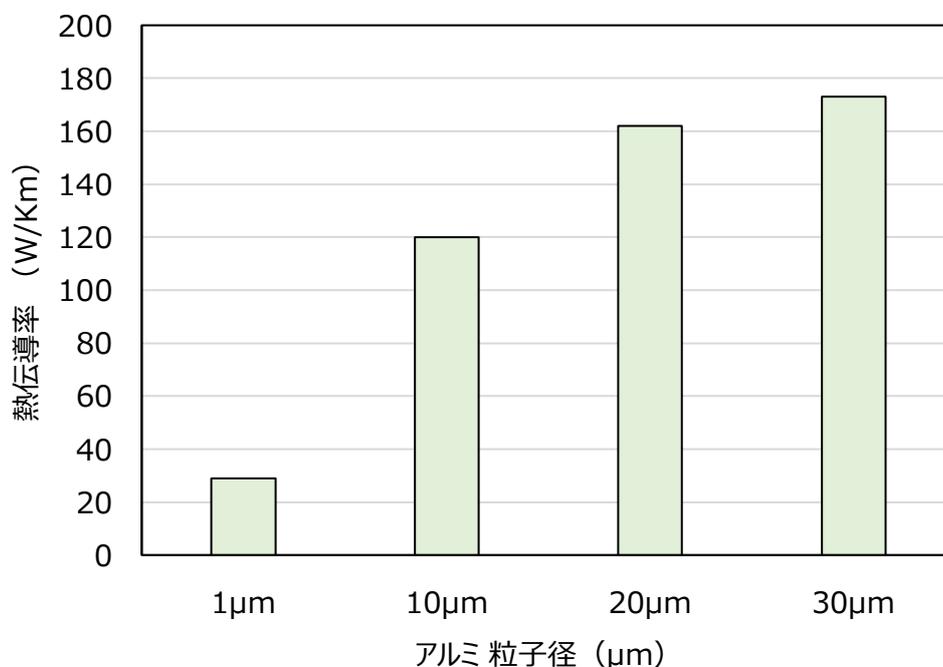


図 2-17 レーザーフラッシュ法による熱伝導率(焼結時圧縮方向)

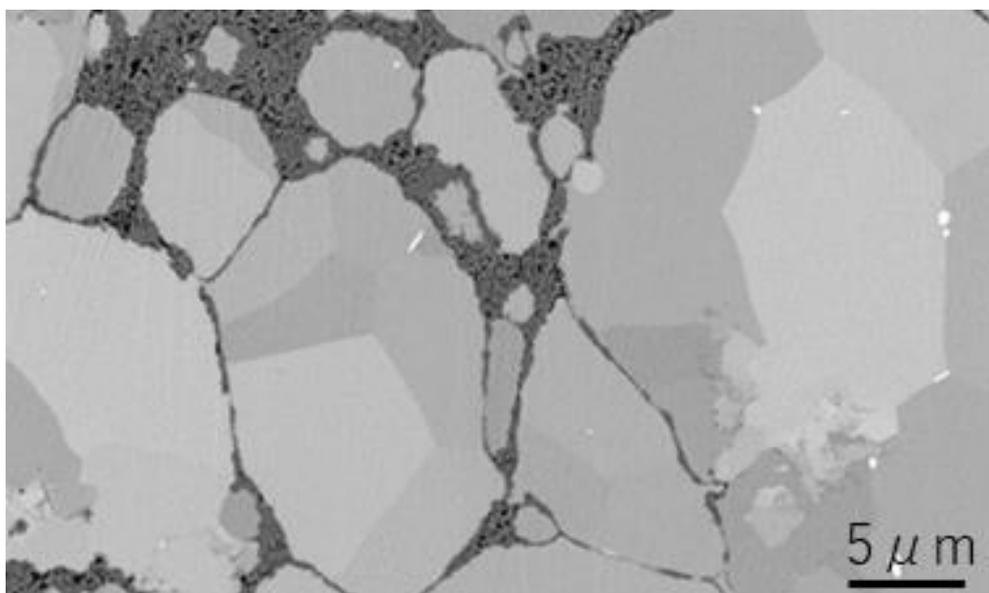


図 2-18 アルミ粒子径 $10\mu\text{m}$ の焼結体の FE-SEM 像

各粒子径の焼結体の熱伝導率を密度で整理した結果を図 2-19 に示す。アルミ粒子径が小さいほど密度の低下が認められ、ボイドが多量に発生していると考えられる。焼結体内のボイドは空気を含む。空気層は熱容量が小さいため、僅かな含有率でも遮熱性を持つ。このためボイドの生成要因を明らかにし、抑制する必要がある。

焼結時にガス化する要因として、アルミ水和物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、GO 中の還元しきれなかった官能基 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、未揮発の水分等が挙げられる。特に GO 以外の要素はアルミ粉末の表面積に依存すると思われる。そこで、CHN 分析により計測した各粒子径のグラフェン被覆粉末中に含まれる水素量と気孔率の関係を図 2-20 に示す。両者には良い相関が認められ、ガス化成分の大半が水素由来であり、アルミ粉末の表層に生成するアルミ水和物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、及び未揮発の水分が候補として挙げられる。アルミ水和物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の分解温度は 400°C のため、焼結時に揮発する可能性が高い。またグラフェン被覆後の乾燥処理は長時間ではあるが 50°C のため十分水分が蒸発しきれていない可能性がある。以上のことから、小径化に伴う密度の低下は、水中でアルミ粉末をグラフェンで被覆する際の $\text{Al}(\text{OH})_3$ および未揮発の水分と考えられる。

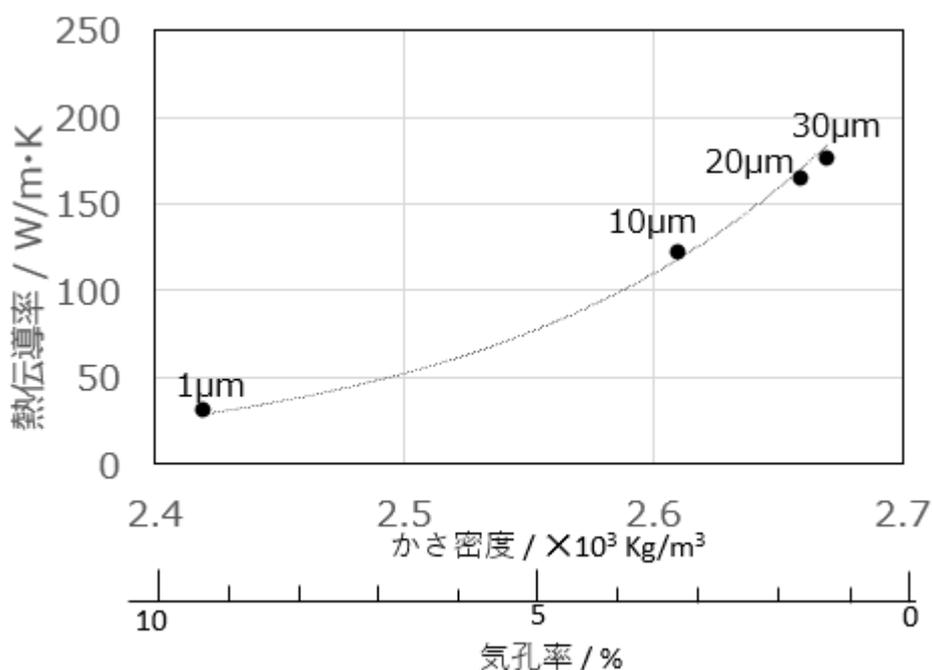


図 2-19 アルミ粒子径の異なるグラフェン被覆粉末焼結体の密度と熱伝導率の関係

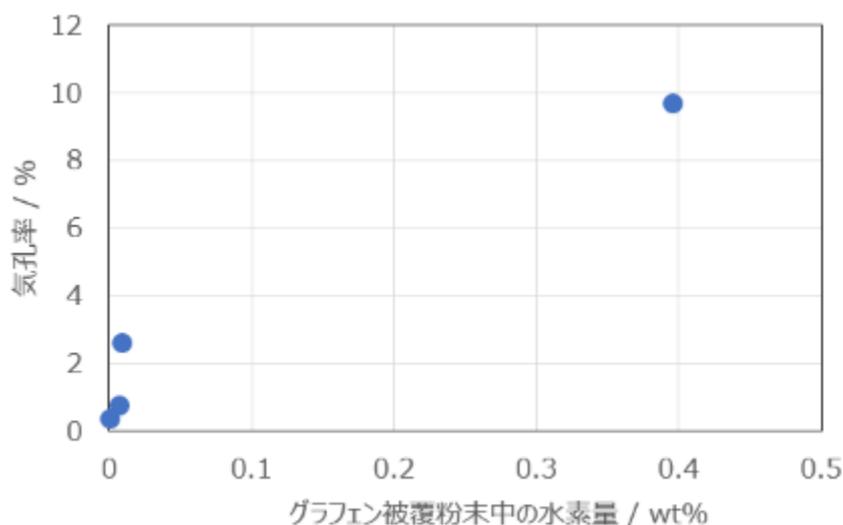


図2-20 アルミ粒子径の異なるグラフェン被覆粉末中の水素量と焼結体気孔率の関係

図 2-21 に以上の結果を基に、熱伝導率目標値達成の見通しを整理した。エタノール洗浄等の改善により、大幅な密度の改善と、アルミ粉末小径化によるグラフェン添加量を最大化することで、熱伝導率目標値 300W/Km の達成が可能であることを示唆している。

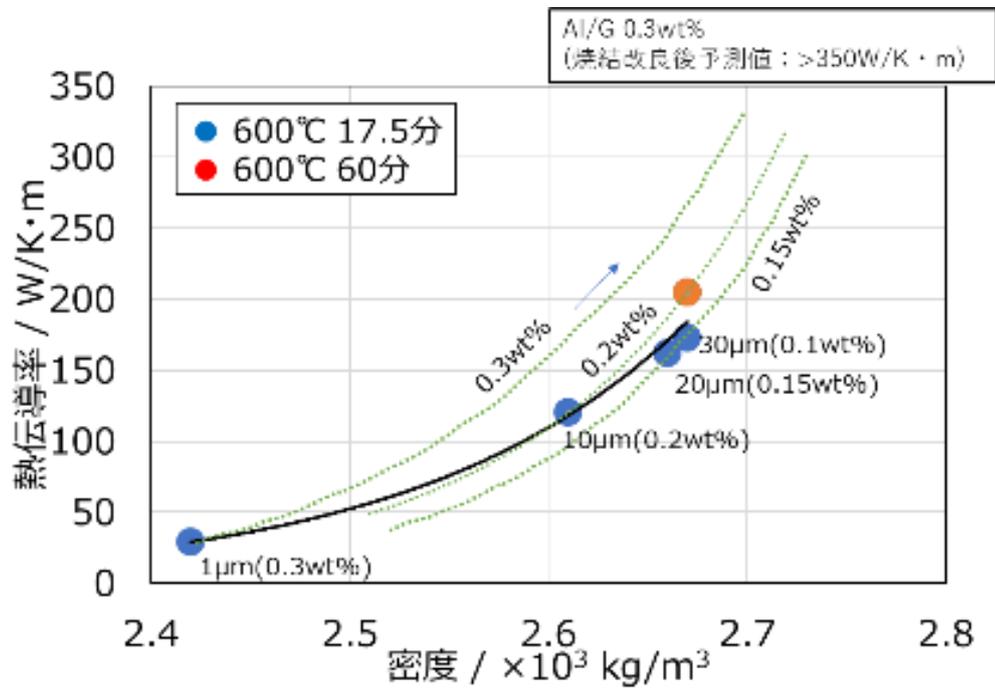


図2-21 焼結体の密度と熱伝導率の関係

[3] 焼結時の温度及び保持時間の影響

<目的>

本研究では、アルミニウムに被覆した酸化グラフェンの酸化還元作用の促進として、被覆後の焼結時での酸化還元に着目し、焼結温度や焼結時間の酸化還元への影響を明らかにするとともに、熱特性や強度、組織への影響についても整理を行う。

<試料>

Graphenea製の0.4wt%のG0分散水に純アルミ粉末（東洋アルミニウム製、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、実測 $14\mu\text{m}$ ）を所定の比率で添加し、スターラーにて攪拌し、0.14wt%Cとなるグラフェン被覆アルミ粉末を得た。被覆は1~2時間常温でスターラーにて攪拌し（図2-22）、混合溶液が無色透明化した後（図2-23）、ろ紙にて水分を除去し、 50°C で18時間真空乾燥した。



図 2-22 攪拌前の混合粉末溶液



図 2-23 攪拌後の混合粉末溶液

<焼結>

粉末の焼結に東京都立産業センター所有のSPS焼結装置（図2-24）を用いた。型は[1]と同様である。SPSの焼結条件は、圧力を 50MPa とし、焼結温度を 600°C 、 630°C 、 640°C の3条件（保持時間17.5分）、および 600°C で保持時間を60分、120分に延長した2条件の計5条件で比較評価を行った（表2-1）。焼結温度は既定のプログラムで段階的に上昇させ、また温度は黒鉛の型中央部のシーブ熱電対穴の温度を代用した。但し、 640°C の条件ではアルミ粉末の融点に近く、焼結時に治具より溶湯が漏れ始めたため10分間で焼結を終了した。



図 2-24 SPS 焼結装置 (都立産業技術センター)

表 2-1 : Al/G サンプルの詳細

試料	001	002	003	005	007
Stirring time (Magnetic stirring)	2h	2h	2h	2h	2h
Type of Aluminium powder	TAP-A105	TAP-A105	TAP-A105	TAP-A105	TAP-A105
Amount of Aluminium powder	20	20	20	20	20
Type of GO solution	Graphenea	Graphenea	Graphenea	Graphenea	Graphenea
Concentration of GO solution	0.4wt%	0.4wt%	0.4wt%	0.4wt%	0.4wt%
Amount of Graphene powder	6	6	6	6	6
酸化グラフェン添加量(CO)[%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
グラフェン添加量C [wt%]	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153
グラフェン添加量(CHN) [wt%]	0.139	0.139	0.139	0.139	0.139
被覆率(破断面XPS)(%)	36	36	36	43	40
pH of GO solution	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
焼結装置	SPS	SPS	SPS	SPS	SPS
焼結する粉末の量(g)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
焼結温度(°C)	600	640	630	600	600
焼結最高温度保持時間(mln)	17.5	17.5(10)	17.5	60	120

<結果>強度

ビッカースの硬さ試験による評価結果を図 2-25、2-26 に示す。純アルミの硬さは 25.9HV であるのに対してグラフェン分散アルミ焼結体はいずれも高い値を示し、焼結温度が 600℃から 630℃に上げることで、サンプルの硬さは 34.56HV から 41.84HV まで上昇した。また、焼結最高温度保持時間は 600℃17.5min から 600℃60 分まで伸ばすことで、硬さは、34.56HV から 38.72HV に上昇した。しかしながら保持時間を 120 分まで伸ばした場合、硬さは 38.16HV となり飽和傾向を示した。いずれも硬さの上昇傾向を示したが、その値の差は小さい。

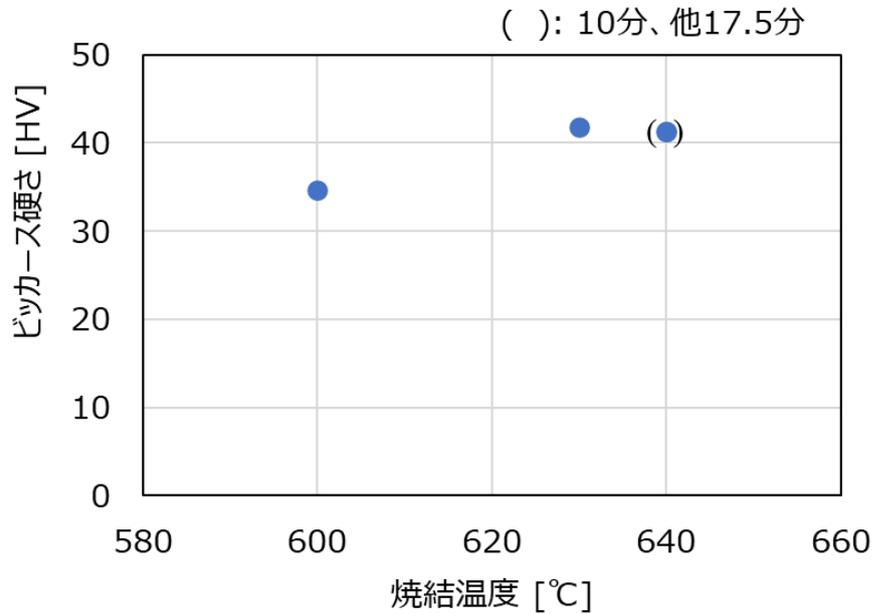


図 2-25 焼結温度違いによる硬さへの影響

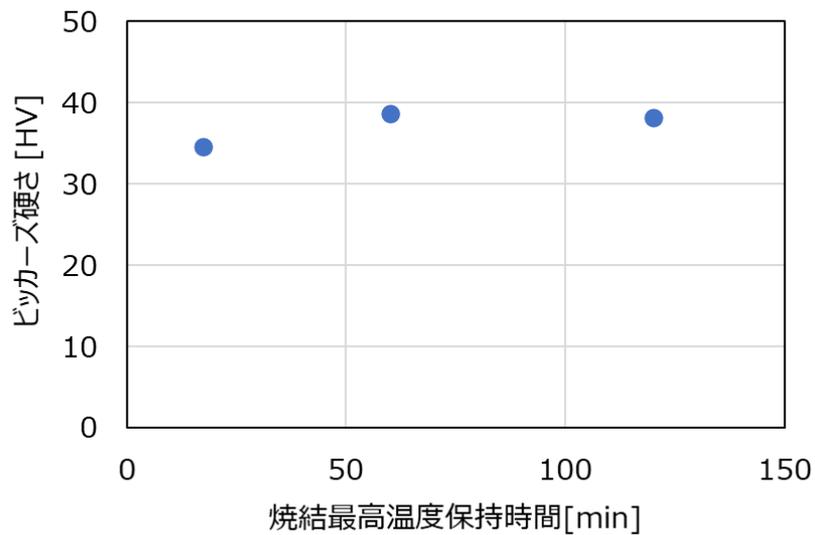


図 2-26 焼結最高温度保持時間違いによる硬さへの影響

<結果>熱特性

レーザーフラッシュ法による熱伝導率測定結果を図 27、28 にそれぞれ示す。焼結温度の違いでわずかに上昇傾向を示したが、絶対値は 100 W/Km 以下の低い値で推移した(図 2-27)。また、保持時間を 17.5 分から 60 分に延ばすことで、熱伝導率は 201W/Km と大幅に向上した。しかし、120 分への延長では、60 分での値と変わらず飽和傾向を示した(図 2-28)。

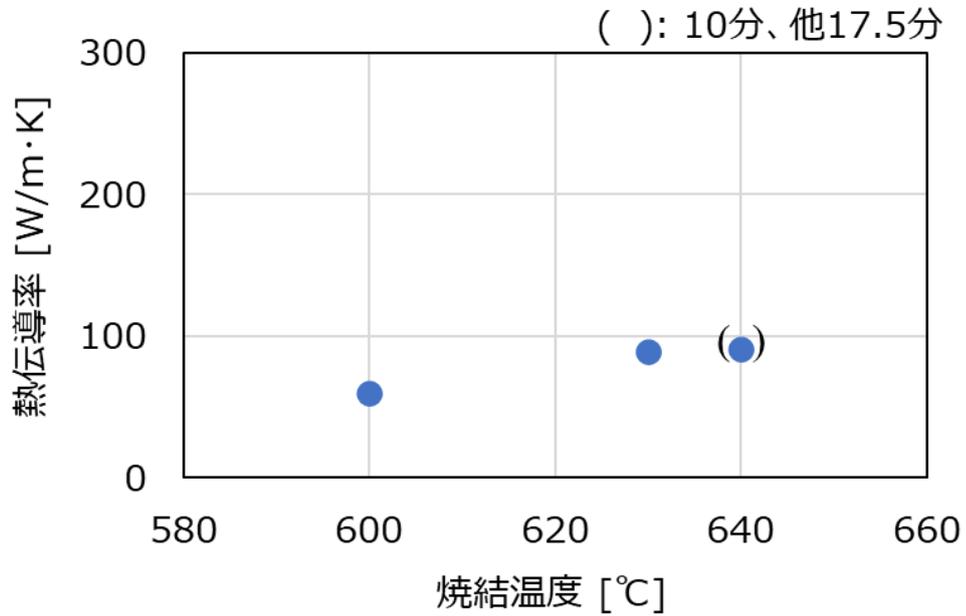


図 2-27 焼結温度による熱伝導率への影響

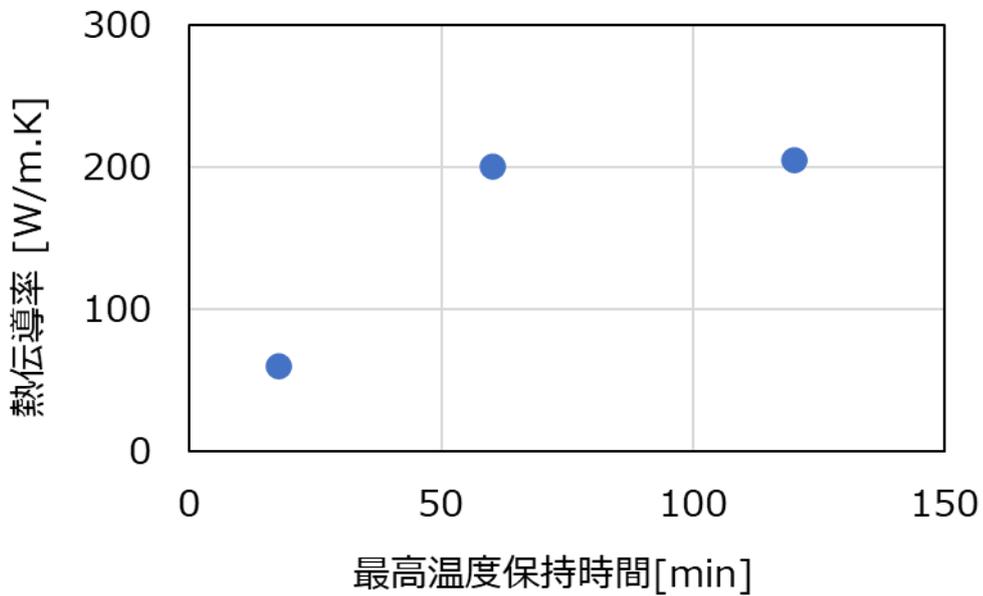


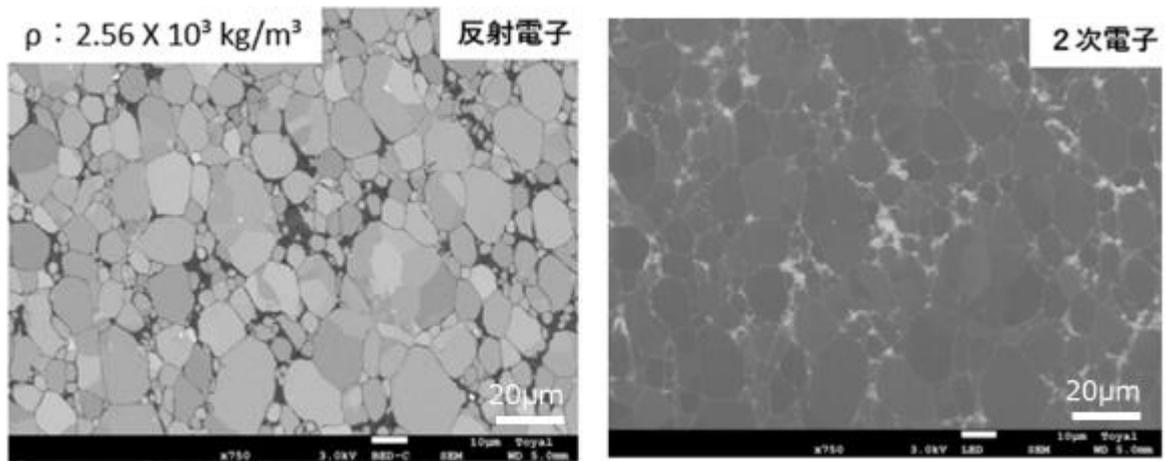
図 2-28 焼結最高温度保持時間による熱伝導率への影響

<結果>組織

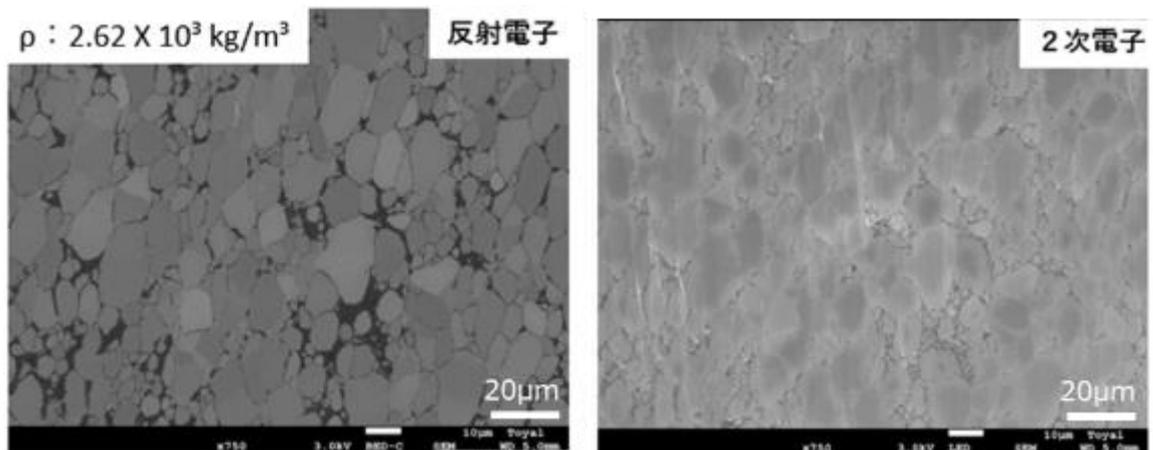
集束イオンビーム（FIB）装置によりイオンミリングを行った後、焼結体断面のFE-SEMによる観察結果を図 2-29（焼結温度違い）、図 2-30（保持時間違い）に示す。

焼結温度 600°Cから 640°Cへの上昇による断面組織に明確な違いが確認できなかった。一方で、いずれの組織もアルミ粒子の粒界にGOの偏在と、多数のボイド（気孔）が確認された。

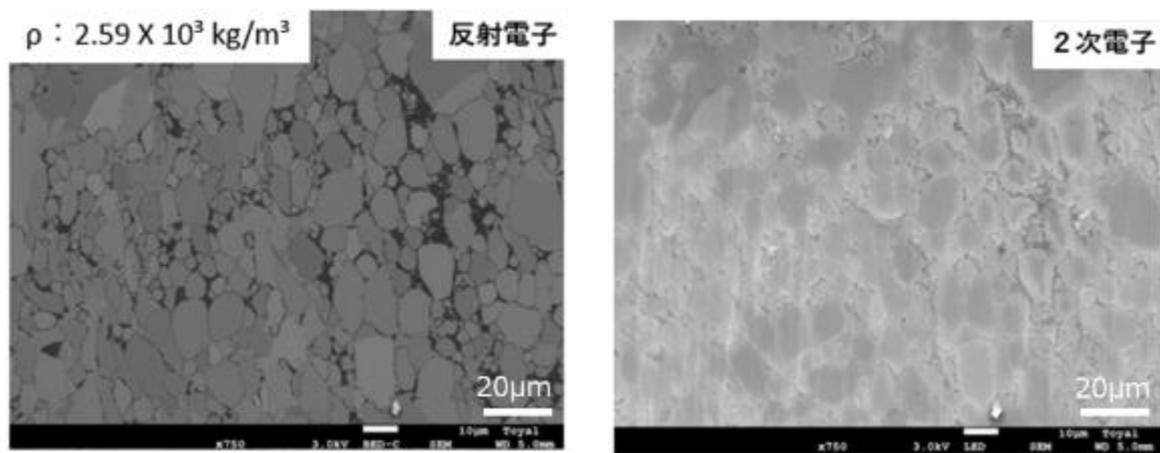
焼結最高温度保持時間違いの場合、焼結時間を 600°C17.5分から 60分に伸ばすことで、粒界におけるGOの偏在が減少し、ボイドの大幅な減少傾向が認められた。更にアルミ粒子内の結晶相が単一から多数の相に動的再結晶している様子も認められた。120分の試料の組織も同様の傾向であった。高温での保持時間が増すことで、結晶粒の変形と共に粒界の応力緩和が生じ、グラフェンの偏在が抑制され、また長時間の保持によりボイドを形成したガス化成分が散逸したためと考えられる。



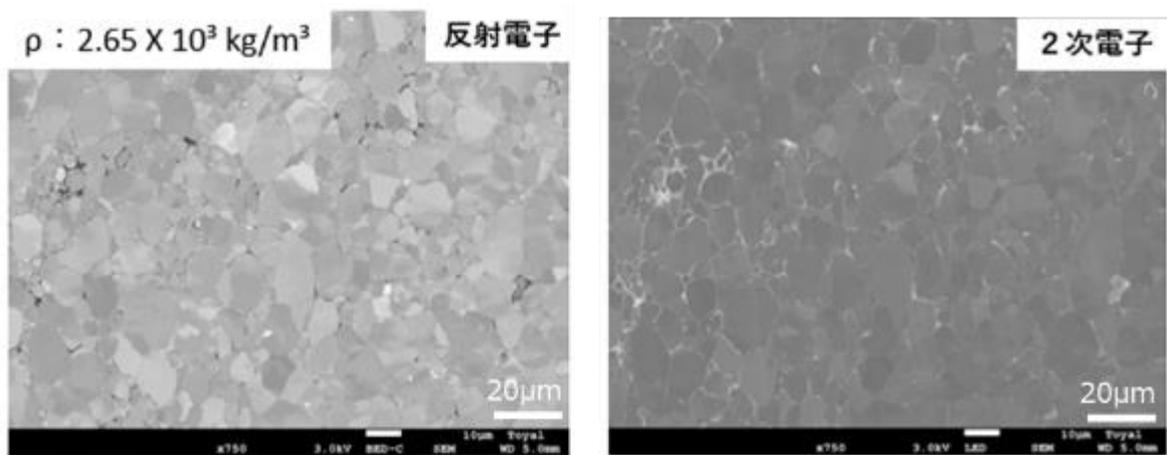
(a)001 (600°C 17.5min)



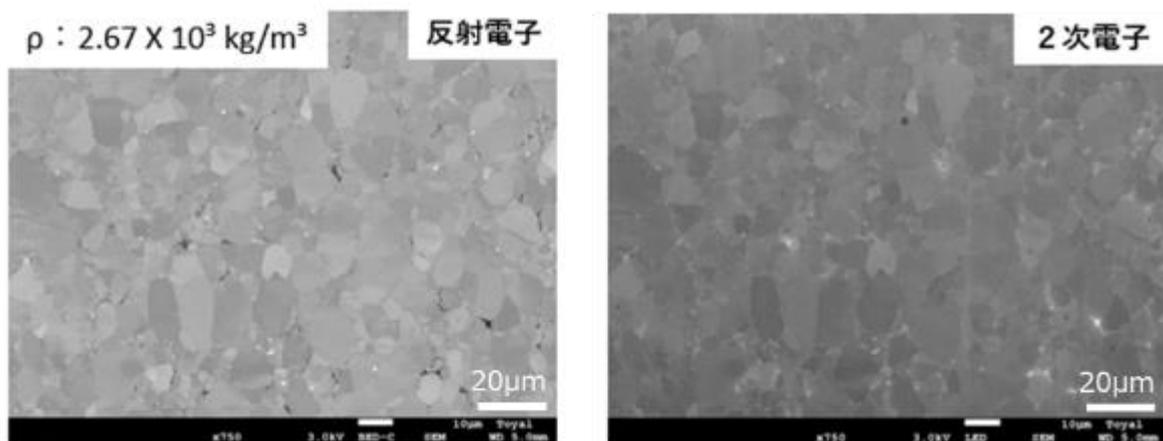
(b)003 (630°C 17.5min)



(c) 002 (640°C 10min)

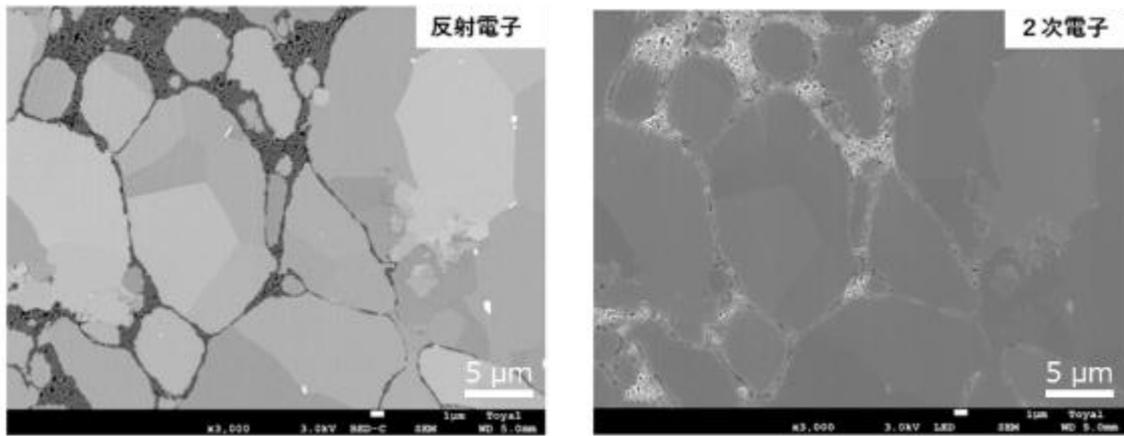


(d) 005 (600°C 60min)

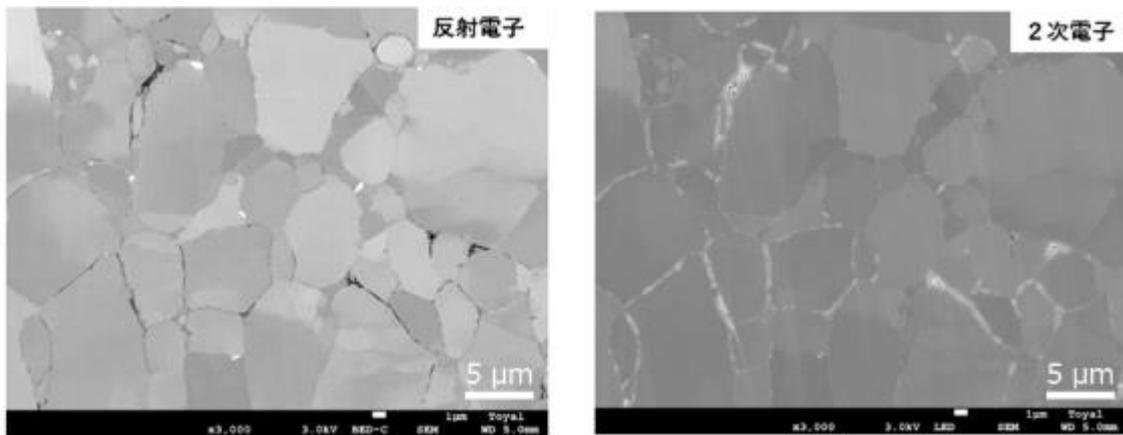


(e) 007 (600°C 120min)

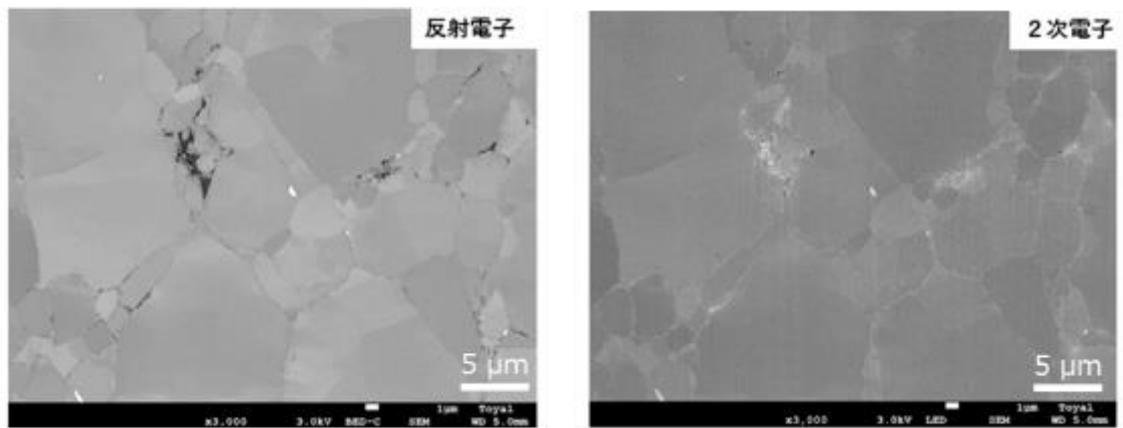
図 2-29 焼結条件違いの焼結体の表面の FE-SEM(a-e)



(a)001 (600°C 17.5min)



(d)005 (600°C 60min)



(e)007 (600°C 120min)

図 2-30 焼結条件違いの焼結体の表面の FE-SEM の拡大図 (a, d, e)

<結果>焼結体密度と熱特性の関係

焼結体のかさ密度は試料の体積と重量より算出した。その結果は以下の表 2-2 のようになる。見かけ密度は焼結体の体重と体積の割り算で算出したものである。焼結体の真密度 ($\rho_{Al.G}$) はグラフェンの分散量を a [wt%]とした場合、式(2-2)で算出した。ここでアルミ (A1050) の密度は 2.70 [g/cm³]、酸化グラフェンの密度は 0.981 [g/cm³]とした⁵⁾。

$$\rho_{Al.G} = 2.70 \times (100-a)/100 + 0.981 \times a/100 \text{ [g/cm}^3\text{]} \dots (2-2)$$

001 と 003 を比較すると、焼結温度を 600℃から 630℃に上げることで、かさ密度は 94.9%から 97.12%まで改善された。002 サンプル(焼結温度 640℃)に関しては、途中焼結炉内のサンプルが漏れてしまい、装置を止めざるを得なかったため、参考扱いとする。また、001、005、007 を比較すると、焼結最高温度保持時間を 17.5min から 120min まで伸ばすことで、かさ密度は 94.9%から 98.98%まで大きく改善された結果が示された。

図 2-31 に熱伝導率を焼結体の密度、及び気孔率により整理した結果を示す。熱伝導率と密度(気孔率)の間には良い相関が認められた。また、組織中のボイドを減らす方策として、焼結最高温度保持時間の延長が有効であることが明らかとなった。

表 2-2 焼結温度と最高温度保持時間違いによるかさ密度

	001	002	003	005	007
グラフェン付着量 (CHN) [wt%]	0.139	0.139	0.139	0.139	0.139
焼結温度[℃]	600	640	630	600	600
焼結最高温度保持時間[min]	17.5	10	17.5	60	120
見かけ密度 (重さ/体積) [g/cm ³]	2.560	2.590	2.620	2.650	2670
かさ密度 (見かけ密度/ $\rho_{Al.G}$) [%]	94.9%	96.01%	97.12%	98.24%	98.98%

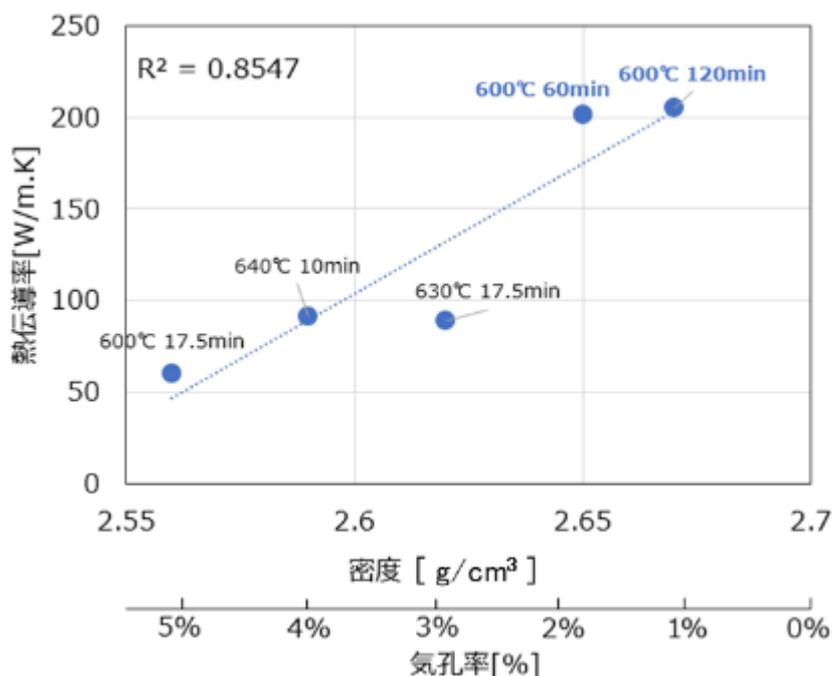
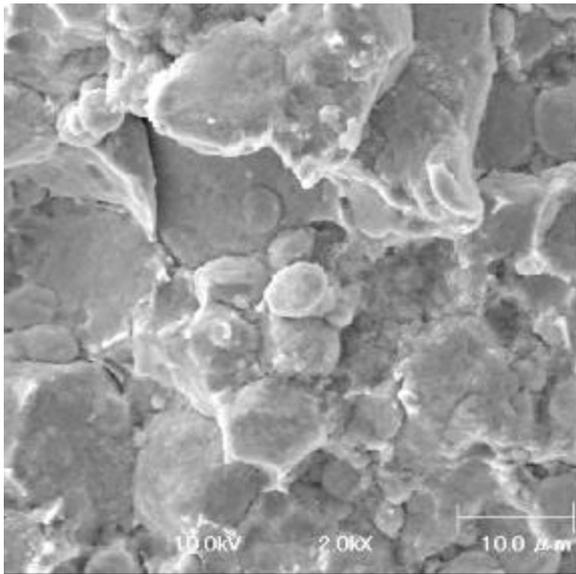


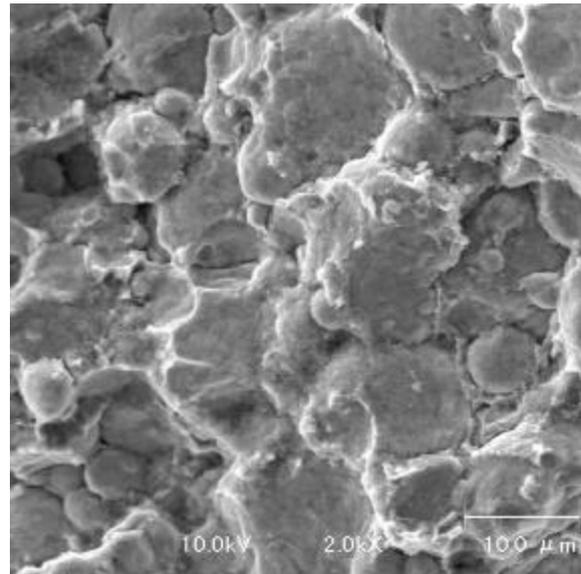
図 2-31 焼結条件違いの焼結体密度と熱伝導率の関係

<結果>酸化還元の評価

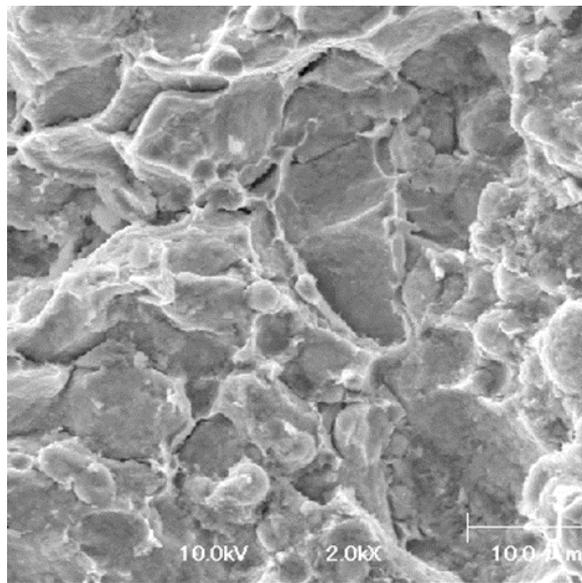
焼結後のグラフェンの還元状態を調べるために、新たに焼結体中のグラフェンの状態を観察する手法を開発した(3.1[5])。液体窒素中で(AI/G)焼結体にノッチを入れて脆性破壊させた破断面をFE-SEMで分析した。図2-32(a, b, c)に焼結温度条件違い、図2-32(a), 図2-33(d, e)に焼結最高温度保持時間違いの結果を示す。焼結温度違いの条件では、焼結温度を上げてても、焼結体は脆性破壊させた際に、粒界での破壊が起きていることが確認できた。しかし、焼結最高温度保持時間違いの条件では、17.5分から60分に延長した際の破断面は粒界からやや粒内破壊の傾向を示し、120分ではディンプル状の破面が認められ、粒内破壊であった(図2-33(e))。焼結時の粒界のボイドの減少と、アルミ粉末の塑性変形や動的再結晶により界面の密着性が増し、接合強度が増大したと考える。



(a) 001 [600°C 17.5min]

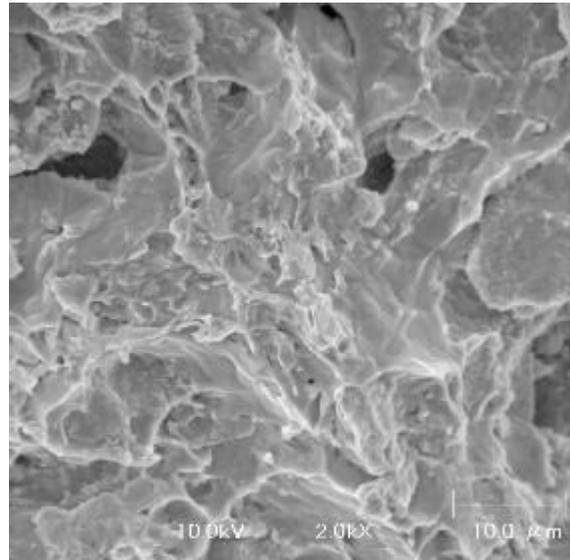
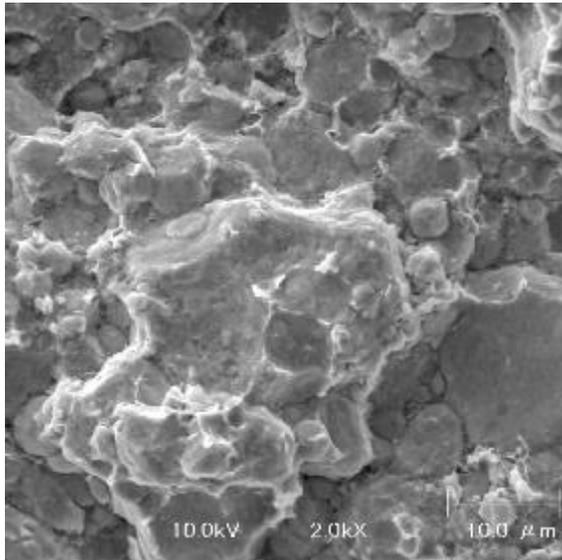


(b) 003 [630°C 17.5min]



(c) 002 [640°C 10min]

図2-32 焼結体の破断面 FE-SEM 画像 (a, b, c)



(d) 005 [600°C 60min]

(e) 002 [600°C 120min]

図 2-33 焼結体の破断面 FE-SEM 画像 (d, e)

<結果>焼結体の破断面のグラフェンの結合状態

液体窒素中で脆性破壊させた破面（粒界破壊であればグラフェンが分布）に対し、XPS 分析の C1s のピーク分離による結合状態の解析結果を図 2-34 に示す。焼結温度の上昇、焼結時間の延長によるグラフェンの還元を示す、明瞭な C-O の減少と C-C sp² の増大は認められなかった。

図 2-35 に、組織中のボイドが少なかった a) 600℃60 分の焼結体、および b) 600℃120 分の焼結体の破断面における AES 分光分析による元素マッピング (Al, O, C, 複合) の結果を示す。a) の 600℃60 分の条件では、破断面に炭素の分布が認められ、特に左下の複合像ではアルミ粒子表面に分布している様子が認められた。但し、焼結前の被覆状態と比べると、被覆率がかなり低下しているようにも見える。もし粒界におけるグラフェン層が単層であり、破断の際にどちらかの面にのみ付着するとなると、ここから得られる被覆率の 2 倍の数値が妥当と考えられる。但し、b) の 600℃120 分の条件ではほぼアルミ粒子の形態が認められず、粒内破壊と考えられるため、表層に被覆している状態は識別できない。600℃60 分の条件においても粒内破壊がいくらか混在したとすると、本結果のみでは完全に焼結後の被覆状態を把握しているとは言い難く、今後更なる検証が必要である。

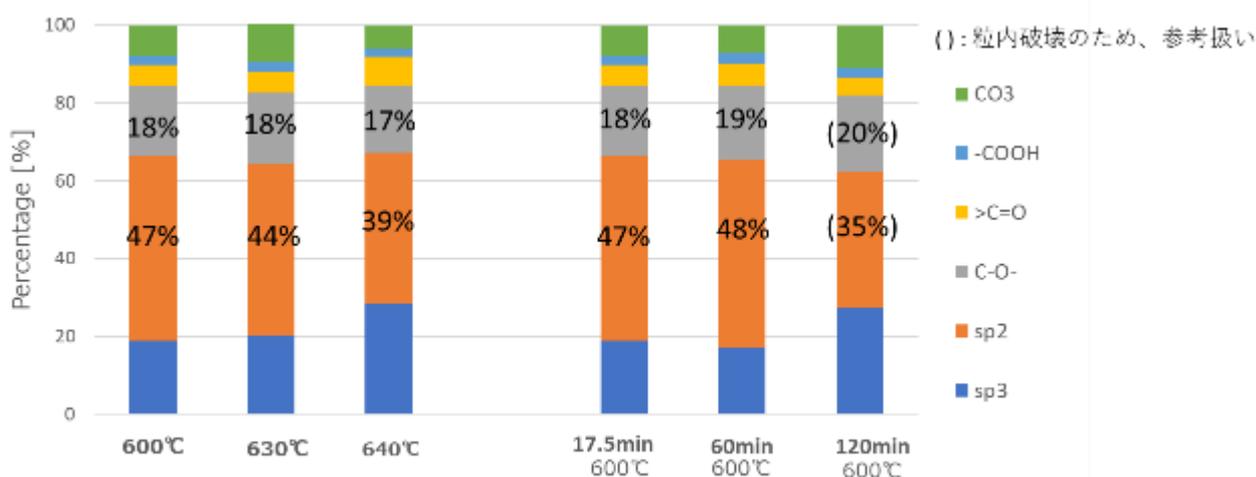
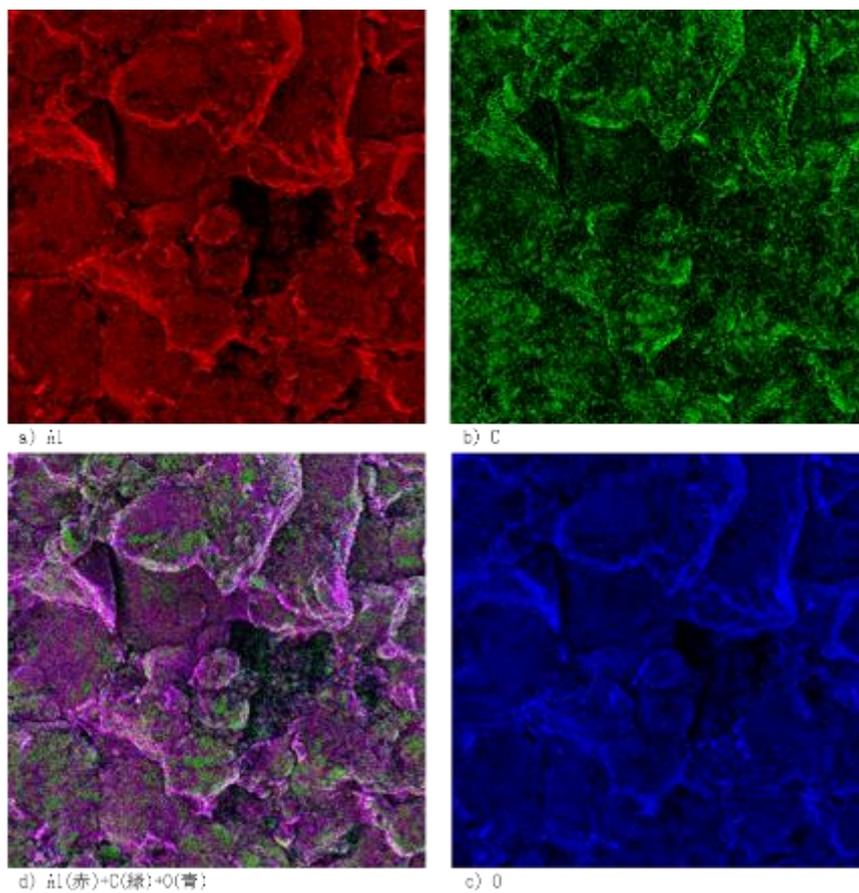


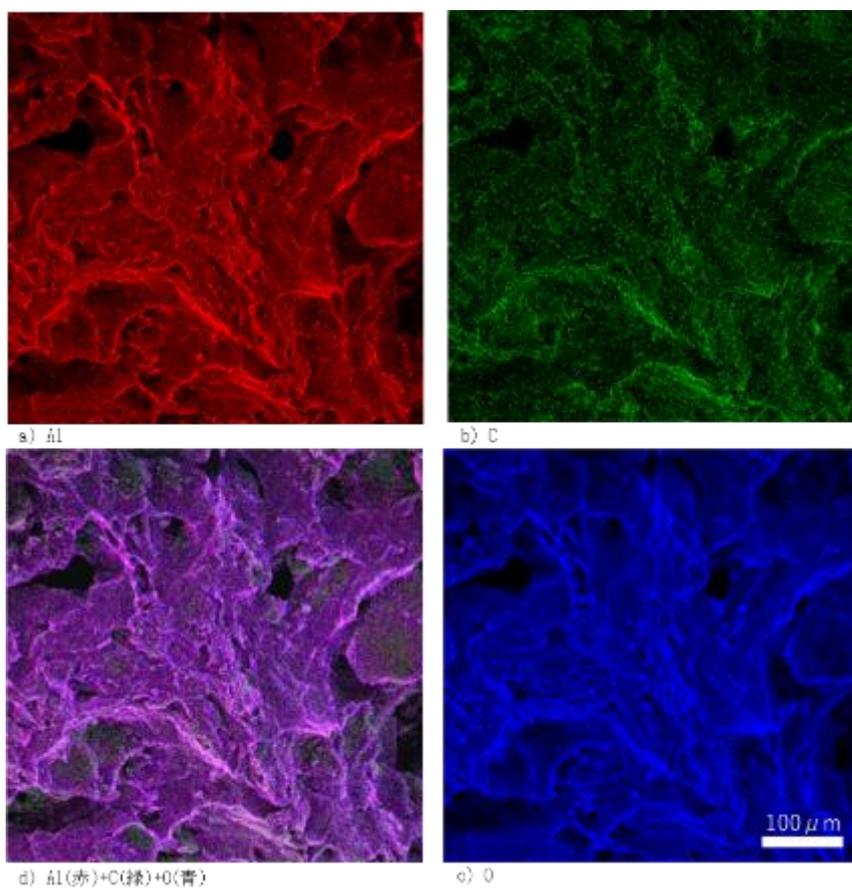
図 2-34 焼結条件違いによる XPS C1s 解析

焼結時の焼結温度の制御においては、純アルミの融点 (660℃) に近いこともあり、広い範囲でその影響を見極めることは困難であり、また制御因子としては不適であることが判明した。焼結最高温度保持時間を延長することは、ボイドの抑制に有効であることが判明した。

一方、焼結体中のグラフェンの結晶状態の解析に、液体窒素中で脆性破壊させた破面にて解析を行ったが (図 2-35)、本試験の範囲内において、酸化還元性 (C-O 結合比の減少) 及び結晶性 (sp² 結合比の増加) の改善する傾向は認められなかった。また焼結最高温度保持時間の延長による組織の改善は、結果的に界面の結合強度が増大し、粒内破壊に遷移することから、本手法による界面のグラフェンの状態把握には不十分であることが判明した。



a) 焼結条件 600°C60 分



b) 焼結条件 600°C120 分

図 2-35 焼結条件 600°C60 分及び 120 分のグラフェン分散アルミ焼結体の AES 元素マッピング像

[4] 焼結時圧力の影響

<目的>

焼結体の密度が熱伝導率に大きな影響を及ぼすことが分かっている。そこで焼結時の圧力の影響を調べるため、NSC製の酸化グラフェンを添加したグラフェン被覆アルミニウム粉末を作製し、異なる圧力で焼結を行った。粉末作製の条件は[3]の作製条件と同じく、0.245wt%*となるグラフェン被覆粉末を用いた(*EtOH洗浄後の付着量、EtOH洗浄の詳細は[5]に記載)。焼結温度600℃、焼結時間120minとした。焼結時の圧力は従来の50MPaに加え、新規に100MPaの条件で2仕様の焼結体を作製し、解析を行った。

<結果>

レーザーフラッシュ法による熱伝導率測定結果とサンプルの密度を図2-36に示す。50MPaと100MPaのサンプルのどちらも同じ高密度(2.69[g/cm³])を示しており、熱伝導率の値もほぼ近い値が得られた(50MPa:203[W/m·K]、100MPa:208[W/m·K])。この結果から、焼結圧力50MPaから100MPaの上昇による、密度と熱伝導率への影響が大きくないことが判明した。

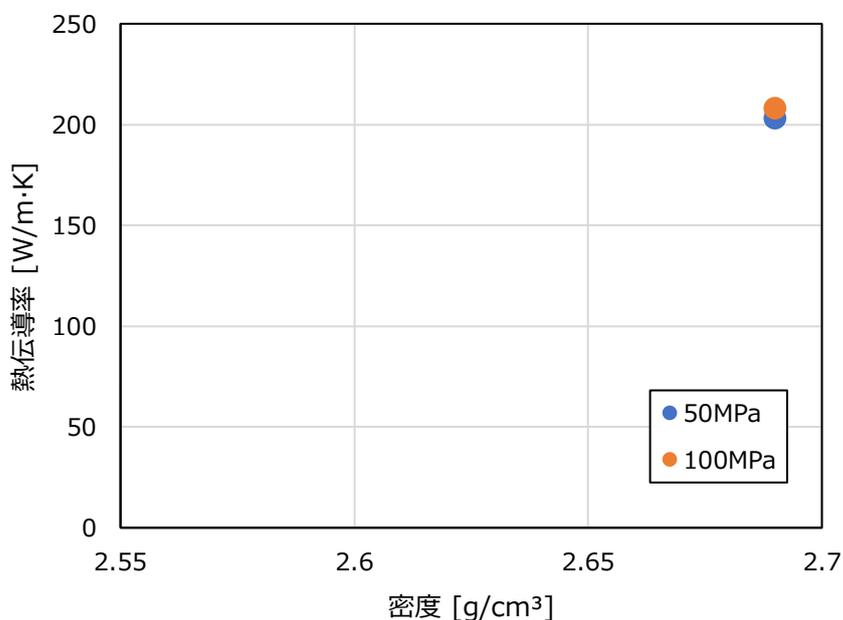


図 2-36 焼結圧力違いの密度と熱伝導率の比較

[5] エタノール洗浄によるボイド除去と熱特性への影響

<目的>

前述の[2]及び[3]で述べてきたように、焼結体の粒界におけるボイドの生成は、グラフェン被覆工程中にアルミ表層に生成するアルミ水和物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、及び未揮発の水分等がガス化したためと考えている。図 2-37 は G0 添加量の異なる焼結体の密度と各グラフェン被覆粉末中の水素量の関係を示し、両者に密接な相関が認められることから、焼結体中のボイドが $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、及び未揮発の水分である可能性が高い。

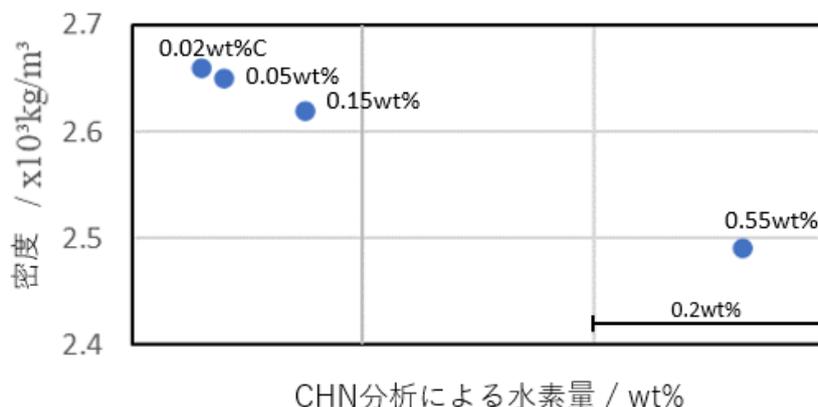


図2-37 G0添加量とエタノール洗浄有無での粉末中の水素量の比較

そこでグラフェン被覆後のアルミニウム粉末のガス化成分（気孔の発生要因）を把握するために、熱重量・示差熱分析装置（TG-DTA）による分析を行った。試料パンはアルミニウムパン、測定試料のリファレンスは Al_2O_3 、測定温度 500°C 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で評価を行った。焼結体組織の粒界にボイド発生の原因となる、グラフェン被覆時に生成するアルミ水和物、及び残留水分の除去の解析として、グラフェン被覆後にエタノール洗浄を行った 4 水準の仕様を用いた（C 付着量：0.02wt%、0.05wt%、0.15wt%、0.55wt%）。

<結果>ボイド生成成分の解析とエタノールによる除去効果

グラフェン被覆時に生成した $\text{Al}(\text{OH})_3$ および未揮発の水分の除去の方法としては、それぞれが蒸発、昇華する温度での熱処理や、化学的な洗浄等が考えられる。本研究では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ および水は共に極性を持つことから、同様に極性を持つ非水系溶媒であるエタノールを選定し、グラフェン被覆後の粉末に対して超音波洗浄機を用いたエタノール洗浄を行った。

図 2-37 に示す TG による各サンプルの減量率がアルミニウム水和物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び未揮発の水と予想し、反応式（式 2）からの水素量算出（O:H の原子量比 16:2）をまとめた結果を図 2-38 に示す。また TG の重量減量率による H 量を算出した値と、CHN 燃焼法分析による H 量の値を比較した結果を図 2-39 に示す。TG から算出した H 量の比率と CHN の H 量の比率はほぼ一致するので、H 量によるガス化成分は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 水和物の分解化学物質である H_2O 、及び未揮発の H_2O の可能性が高いと言える。本分析からは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と未揮発の H_2O の識別は困難であるが、 H_2O の蒸発温度 100°C 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の分解温度が 320°C ^[25] から、どちらも含まれていたものと考えられる。また、CHN 分析の水素量比率と TG による水素量比率、どちらも EtOH 洗浄によりほぼ 0% に減少したため、ガス化成分は EtOH 洗浄によりほぼ除去できることが明らかとなった。



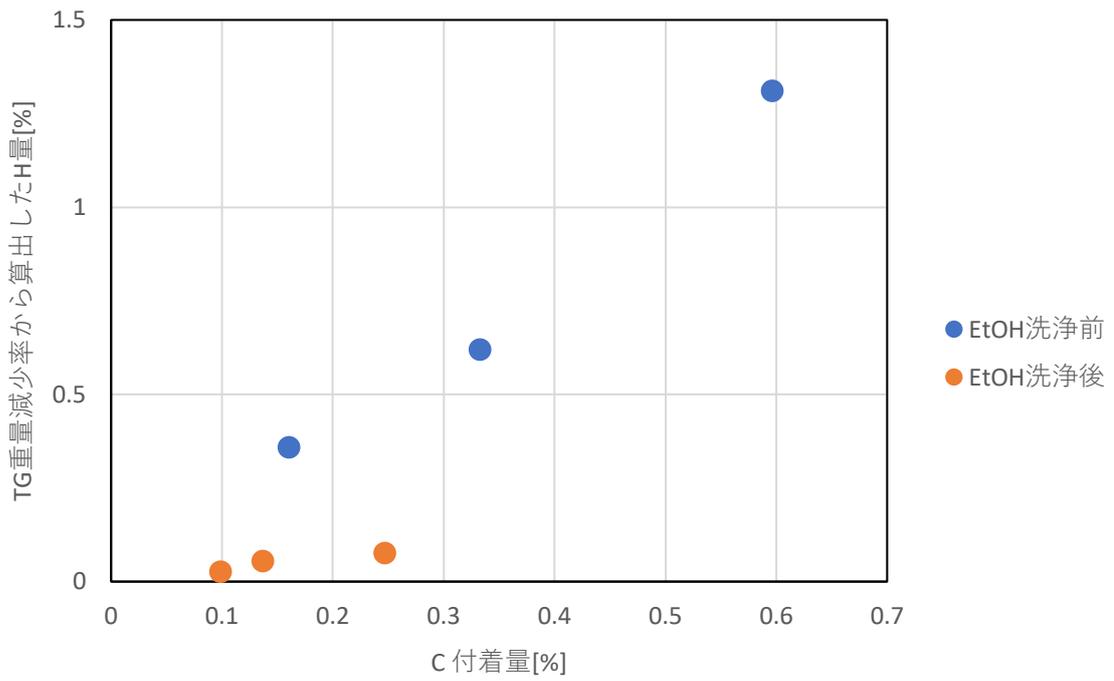


図 2-38 反応式から算出した TG の H の重量減少率

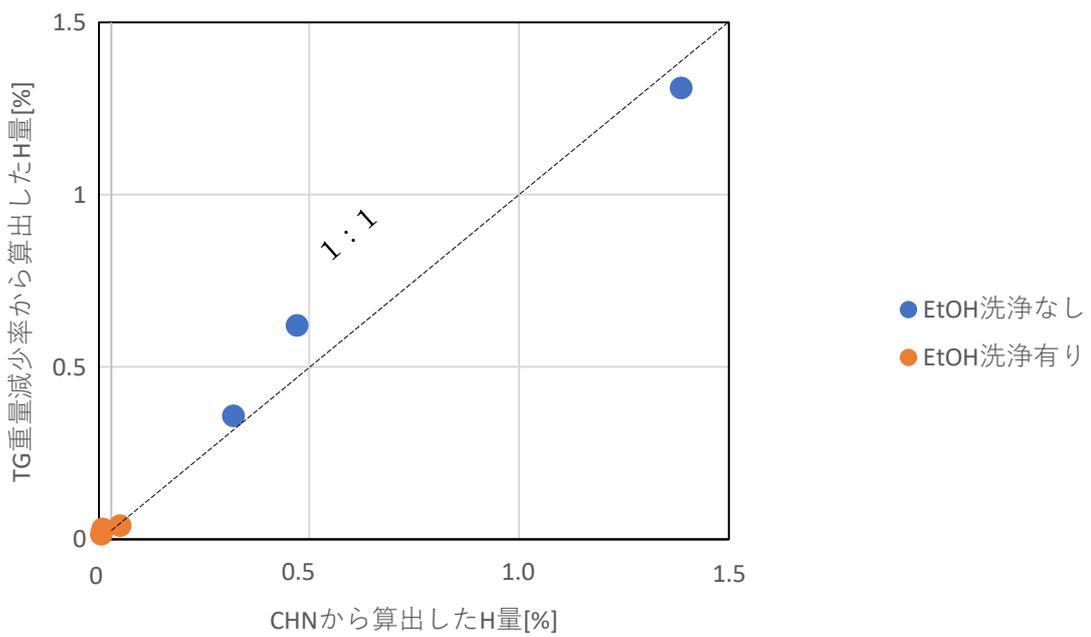
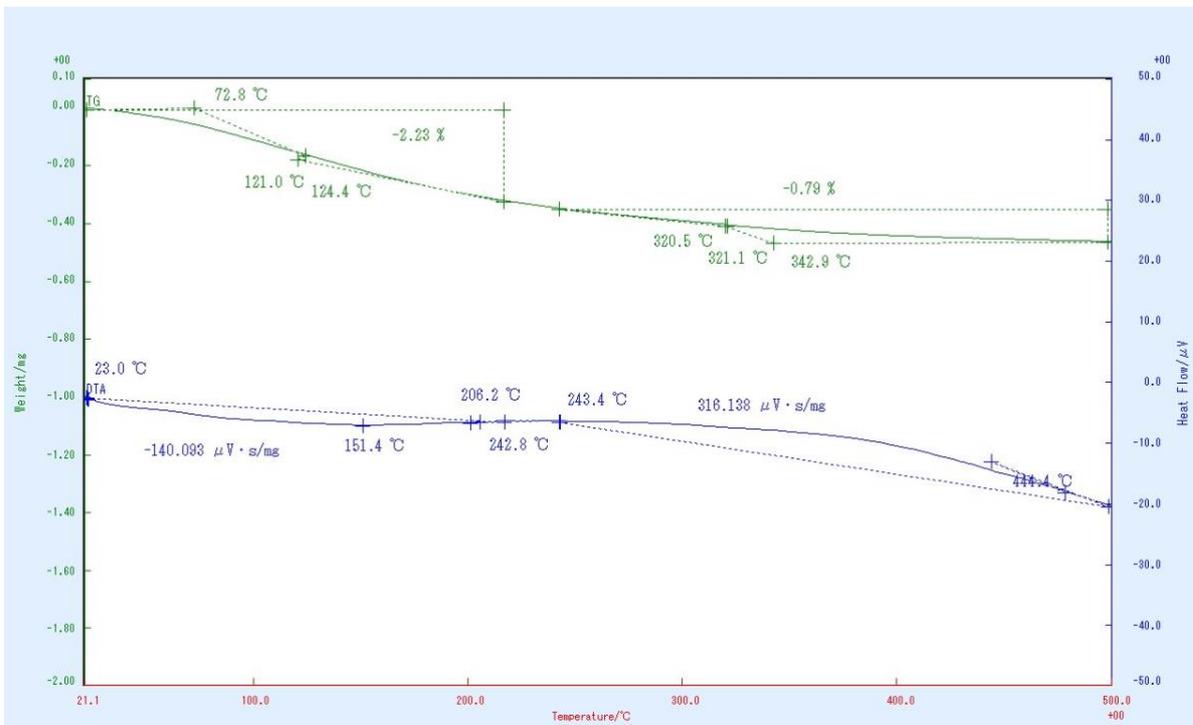
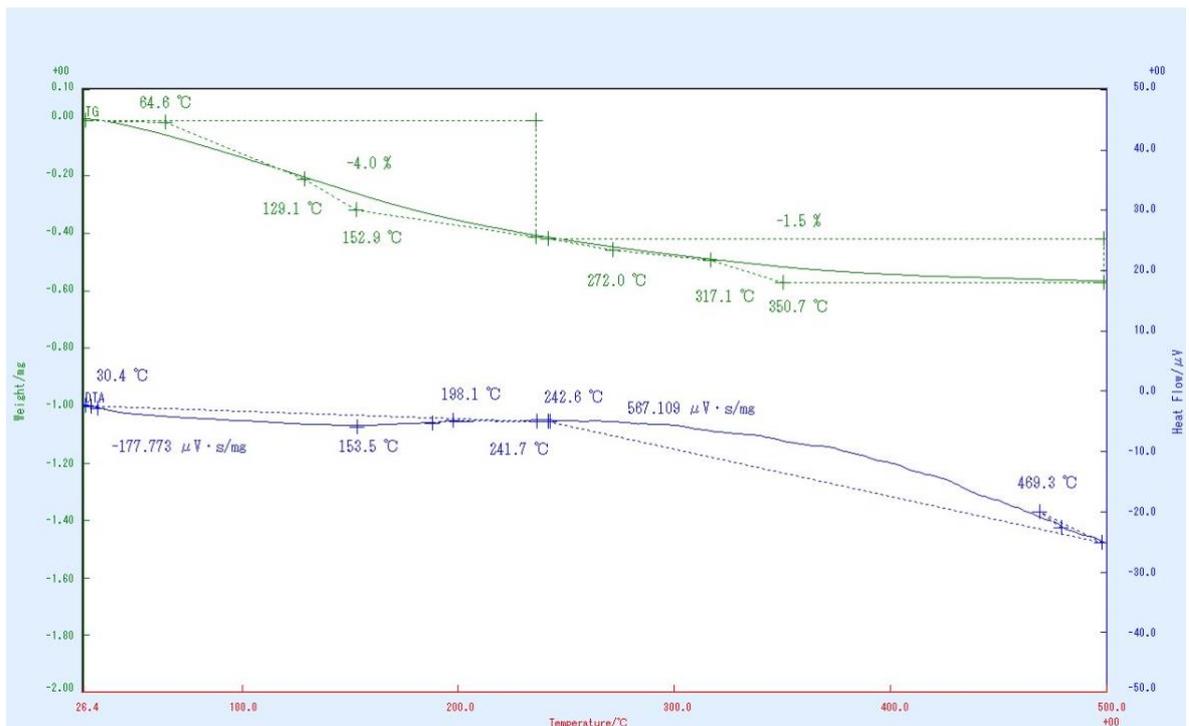


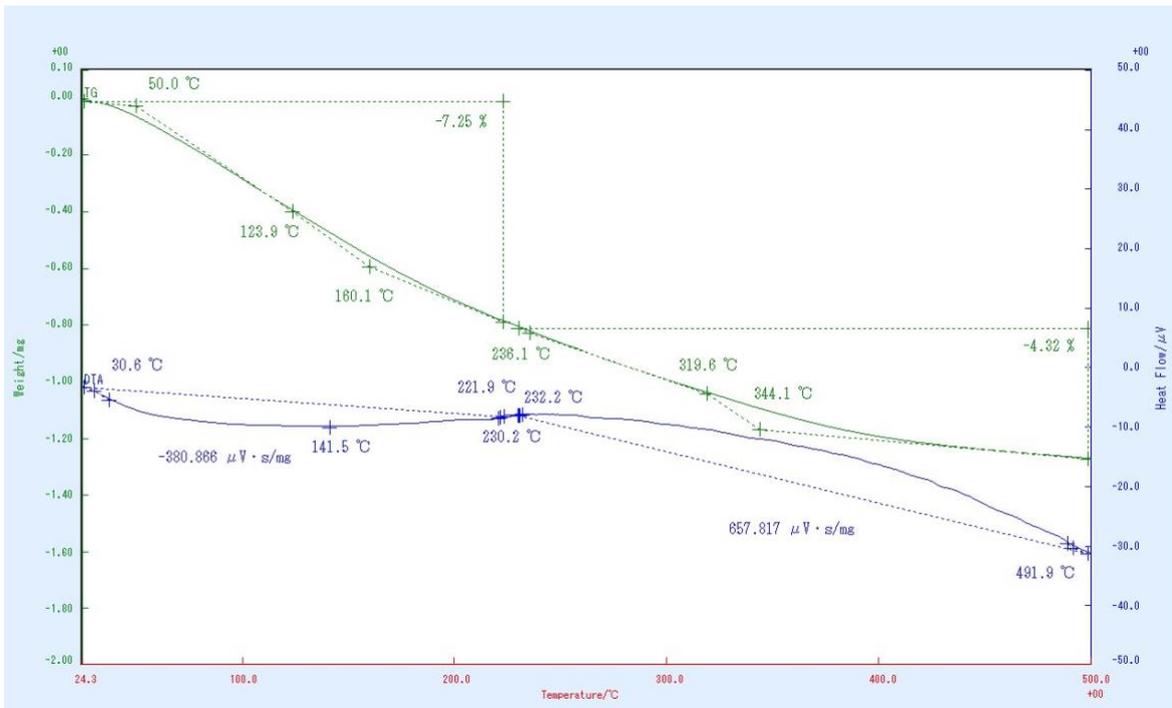
図 2-39 TG から算出した H の重量減少率と CHN の H 比率の比較図



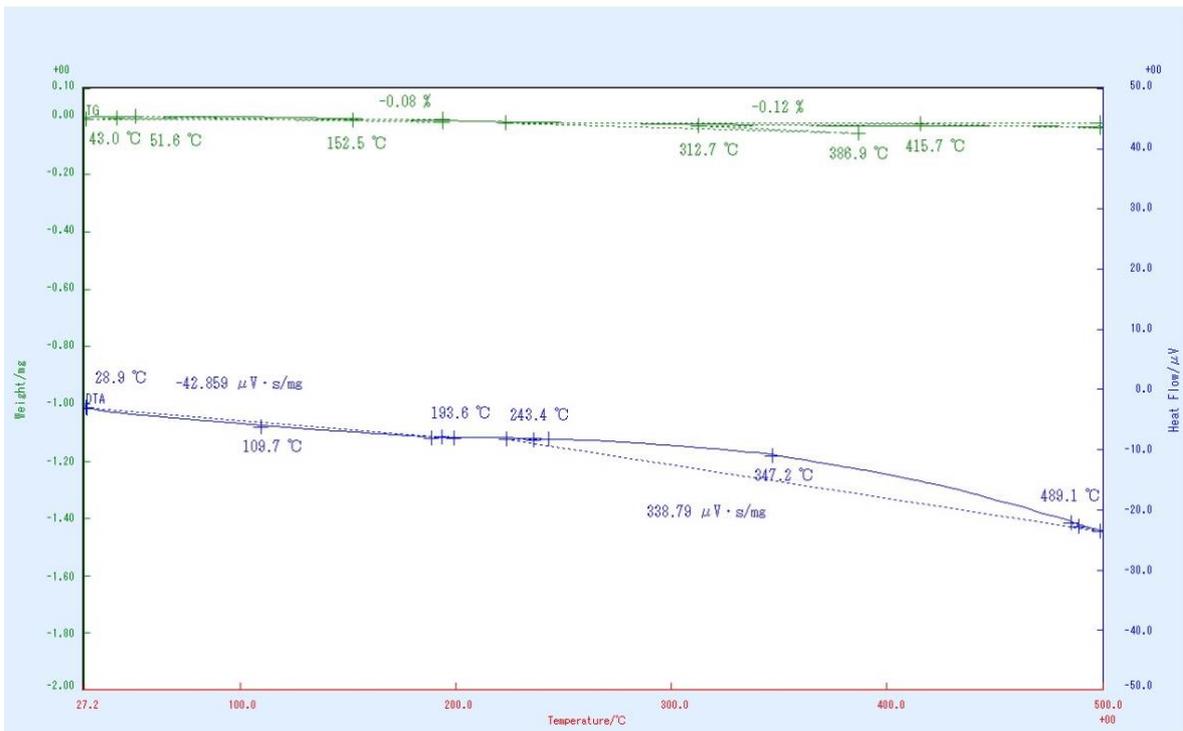
(a) 0.161wt%C Al/G 粉末 (洗净前)



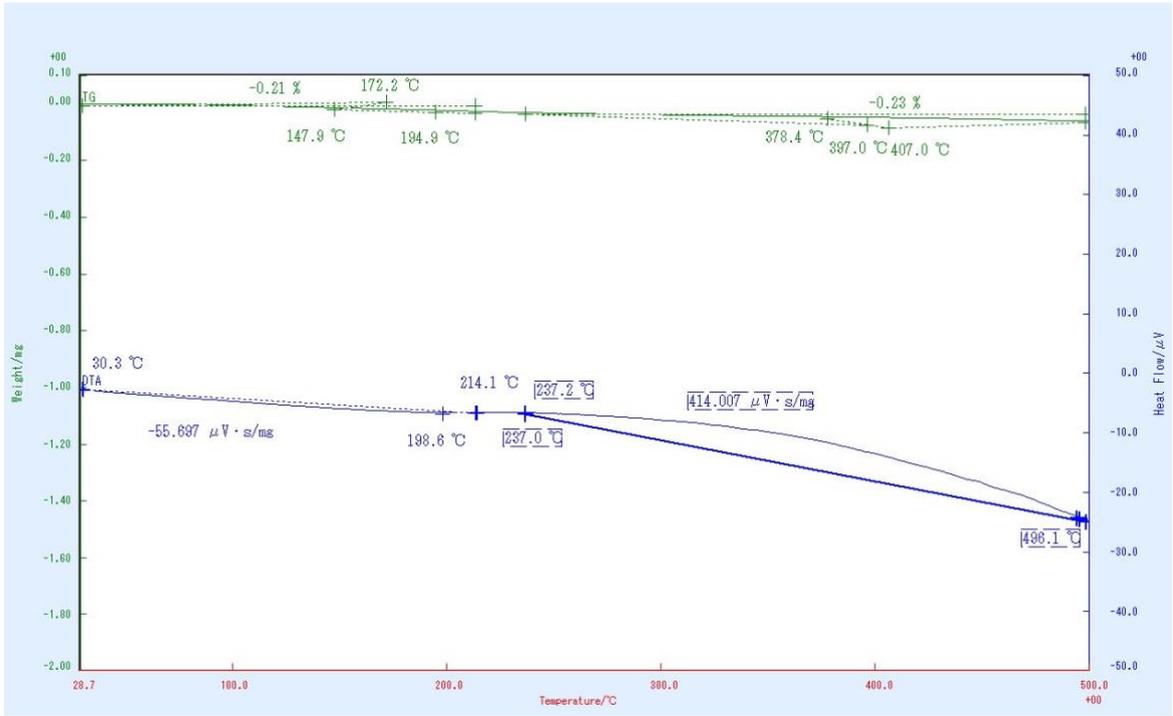
(b) 0.333wt%C Al/G 粉末 (洗净前)



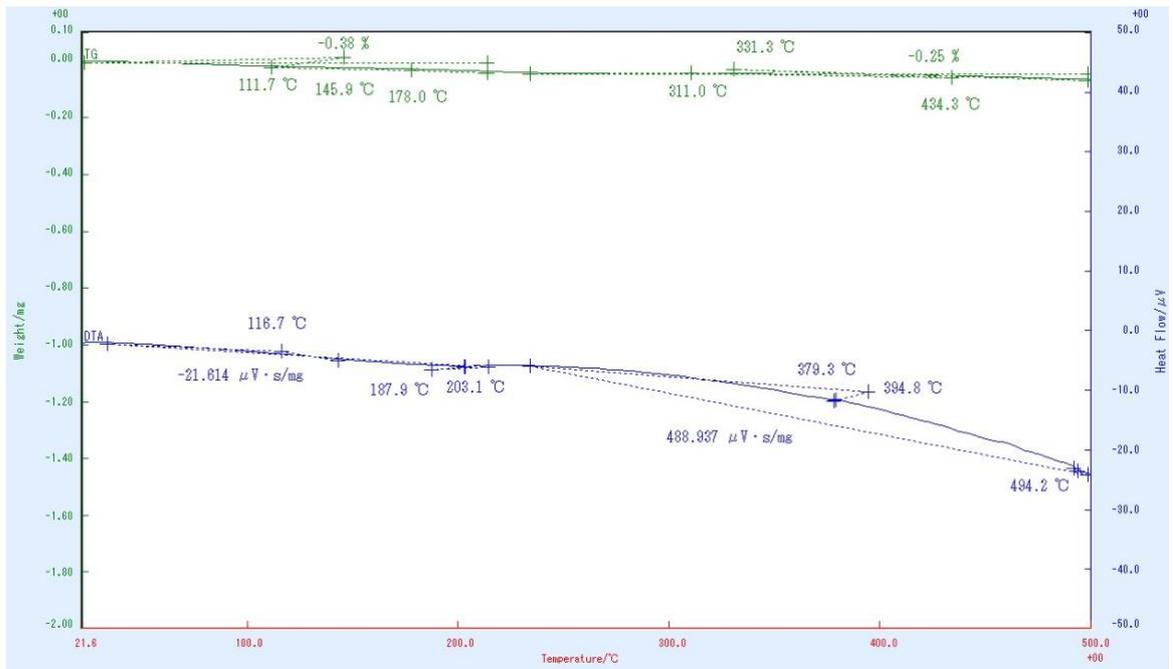
(c) 0.597wt% Al/G 粉末 (洗净前)



(d) 0.161wt% Al/G 粉末 (洗净後)



(e) 0.333wt%C Al/G 粉末 (洗浄後)



(f) 0.597wt%C Al/G 粉末 (洗浄後)

図2-40 Al/G粉末のTG-DTAの分析結果(a、b、c [EtOH洗浄前]、d、e、f [EtOH洗浄後])

異なる GO 添加量のアルミ粉末に対し、エタノール洗浄前後のグラフェン被覆粉末中に含まれる CHN 分析による水素量及び炭素量を調査した結果を図 2-41 に示す。エタノール洗浄により、水素量は大幅に低下し、これらのガス化成分の除去が認められた。なお、粒径 $10\mu\text{m}$ での結果から、水素量の低下と共に、炭素量の低下も同時に認められた。これはアルミ粉末上に、GO 単層以外に更に GO 上に弱く堆積した余剰な GO 粉の脱落と考えられる (図 2-42)。これらの余剰粉末はアルミと直接接触することもなく、GO のまま焼結体に残存するため、還元が期待できず、粒界における熱伝達の阻害要因であるため、除去後の熱伝導率の向上効果が期待できる。

図 2-43 は GO 添加量及びアルミ粒径の異なるグラフェン被覆粉末のエタノール洗浄前後での粉末中の炭素量と水素量の関係で、アルミ粒子の粒径に関わらずエタノール洗浄により水素量の大幅な軽減が認められた。

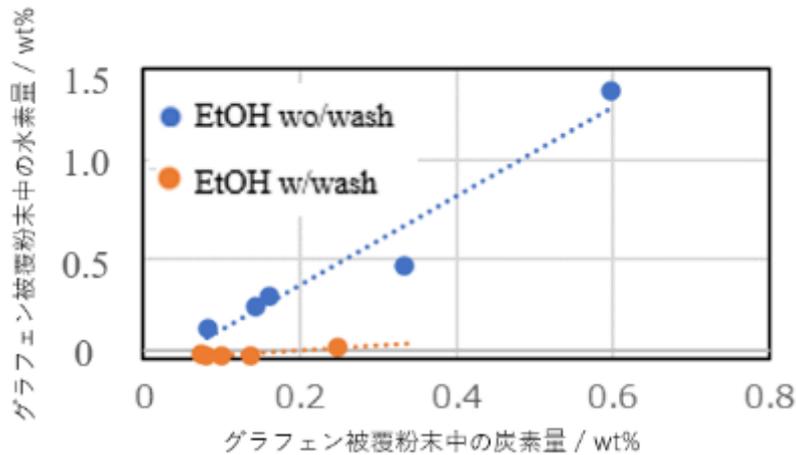


図 2-41 GO 添加量の異なる焼結体の密度と各グラフェン被覆粉末中の水素量の関係

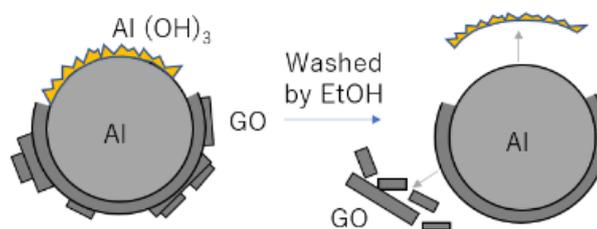


図 2-42 グラフェン被覆粉末のエタノール洗浄前後での模式図

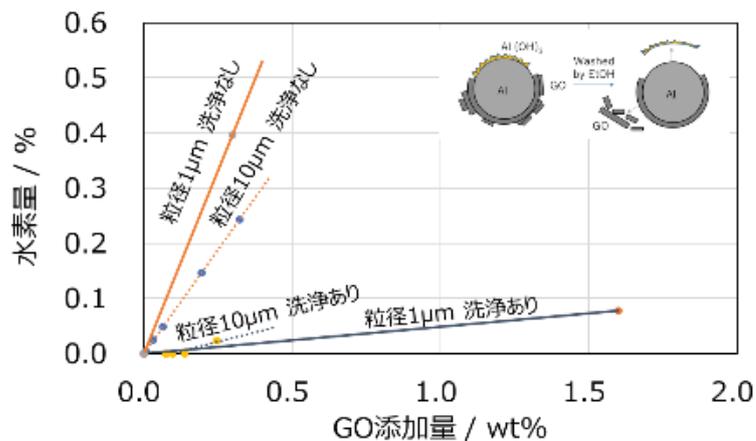


図 2-43 GO 添加量及びアルミ粒径の異なるグラフェン被覆粉末のエタノール洗浄前後での粉末中の炭素量と水素量の関係

＜結果＞エタノール洗浄前後の焼結体の密度と熱特性評価

レーザーフラッシュ法による熱伝導率測定結果とサンプルの密度（C 付着量：0.16wt%、Al 粒径 $10\ \mu\text{m}$ ）を図 2-44 に示す。エタノール洗浄有無での比較を行った場合、熱伝導率は洗浄した方が圧倒的に高いことが分かった。また、密度もエタノール洗浄後のサンプルの方は高い値を示している。その原因としては、粉末を作る段階でのエタノール洗浄による $\text{Al}(\text{OH})_3$ と未揮発の H_2O のガス化成分の除去効果だと考えられる。ただし、どれもリファレンスの純アルミニウムよりも低い値で推移した。これは密度低下による気孔率の阻害問題は解決したが、グラフェンの結晶性（ \rightleftharpoons 酸化グラフェンの還元性）の改善が依然として不十分であるか、またはグラフェン添加量が少ない点か、これらの点の改善が必要である。

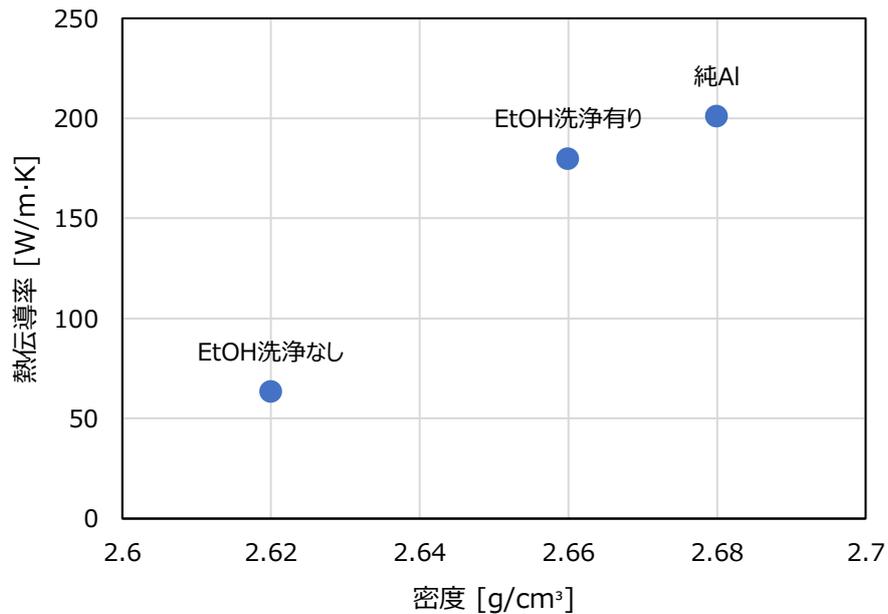


図 2-44 粉末作製段階の EtOH 洗浄前後の密度と熱伝導率への影響
(C 付着量：0.16wt%)

<目的>

これまでの検討結果から、[2]においてはアルミニウム粉末の小径化により被覆層を薄くすることによる酸化還元の改善効果が、また比表面積が増大することから、酸化グラフェンの被覆層を1層としつつ添加量をより多くすることができる点、[3]では焼結時間を長くすることによる密度向上効果が、[5]ではエタノール洗浄により焼結時のボイド生成を抑制し密度を向上すること、及び余分な酸化グラフェンを除去するメリットが明らかとなった。以上のことからここではアルミニウム粉末の小径化、焼結時間延長、添加量大幅に増加、被覆処理後のエタノール洗浄を行った仕様を試作し評価を行った。

<結果>小径アルミニウム粉末を用いた焼結体のグラフェン付着量の強度への影響

図 2-45 に、グラフェン添加量を大幅に増やし、小径アルミニウム粉末を用いたエタノール洗浄済みの焼結体の、ビッカース硬さ試験の結果を示す。グラフェン付着量が増えるにつれ、硬さは上昇傾向を示した（純アルミニウム：44.3HV、0.85wt%C：59.6HV、1.11wt%C：62.8HV）。

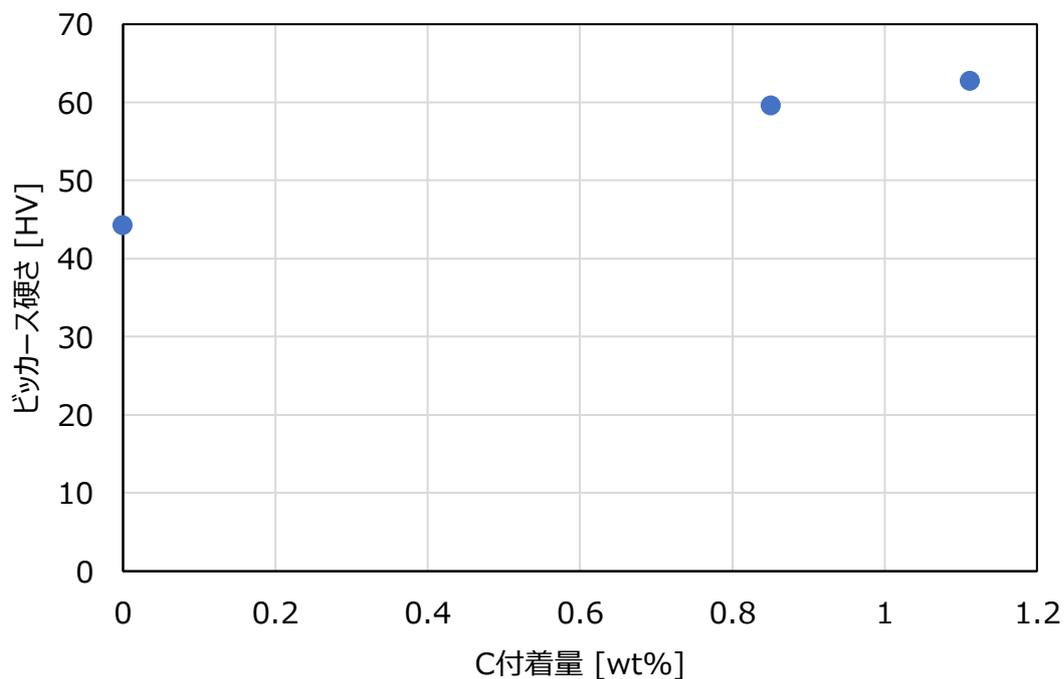


図 2-45 1 μ m アルミニウム粒子径のグラフェン付着量による硬さへの影響

＜結果＞アルミニウム小径化の場合の密度と熱特性

レーザーフラッシュ法による熱伝導率測定結果を図 2-46 に示す。グラフェン付着量が高いほど熱伝導率は低下傾向を示した。この結果を[1]のエタノール洗浄無しアルミ粉末粒径 $10\mu\text{m}$ と比較した結果を図 2-47 に示す。グラフェン付着量に対する熱伝導率の低下傾向（線グラフの傾き）は改善されたが、依然として純アルミに対し熱伝導率は低いレベルに留まった。炭素付着量の密度への影響を図 2-48 に示す。グラフェン付着量が多い場合であっても、密度は純アルミニウムの密度とほぼ近いことから、ポイド生成による密度低下の課題は改善した。しかしながら、熱伝導率が期待したような増加傾向を示さなかったことから、焼結後のグラフェンの結晶性（ \equiv 酸化グラフェンの還元性）の改善が依然として不十分と考えられる。

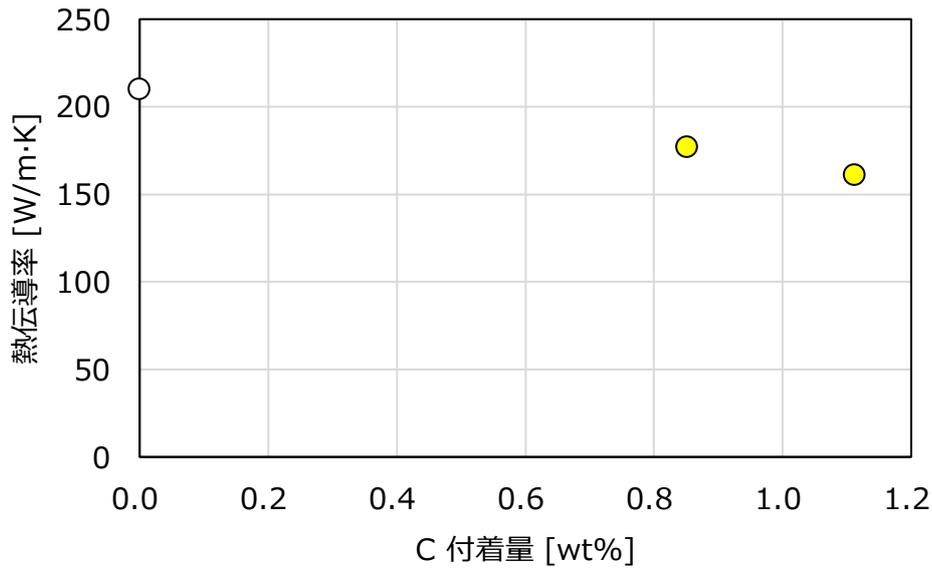


図 2-46 グラフェン付着量の熱伝導率への影響

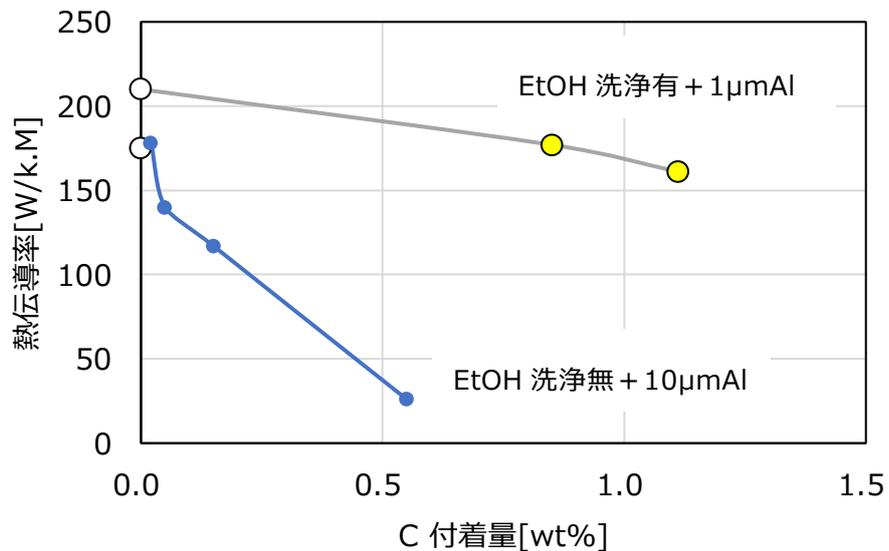


図 2-47 エタノール洗浄無しアルミ $10\mu\text{m}$ の焼結体[1]とエタノール洗浄ありアルミ $1\mu\text{m}$ の焼結体の熱伝導率データの比較

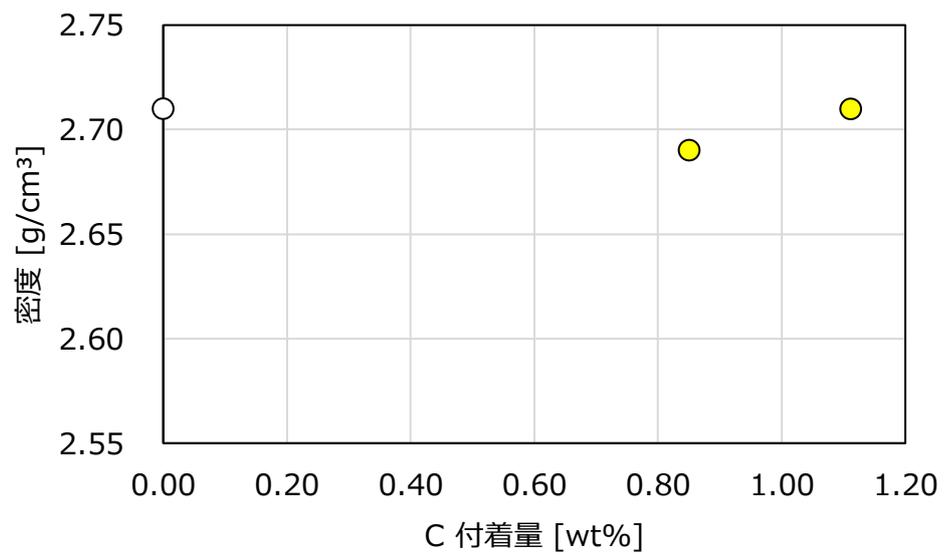


図 2-48 グラフェン付着量の密度への影響

[6] グラフェン被覆後の化学還元の影響

<目的>

グラフェン被覆時に起きる酸化還元反応は、アルミニウム粉末との界面で起きる現象である。このため、ある厚みを持った酸化グラフェンの場合、還元反応が界面近傍に限定され、被覆層全域で反応が進むかは不明である。そこで、グラフェン被覆後に、還元性の強い化学薬品を用いることで、外側から未還元酸化グラフェンを還元することが期待できる。また化学処理と熱による還元を組み合わせることで、欠損した炭素の修復作用による結晶性改善の報告例⁷⁾もある。

<試料>

アルミ粉末に東洋アルミニウムエアアトマイズ急冷凝固粉末(TAP-A1S 平均粒径 $1\mu\text{m}$)を用い、GO分散水(0.5wt%)にはNSC社製のGOを用いた。アルミ粉末は $10\mu\text{m}$ 、GO粉末は0.3wt%添加した。

GO分散水(60ml)と純水(100ml)を混合した溶液にアルミ粉末(10g)を添加し、被覆工程では混合溶液が無職透明化するまで1~2時間常温でスターラーを用いて攪拌し、ろ紙を使用し混合粉末から水分を除去した。その後、A1/G粉末に残留している水分を除去するために、エタノールでA1/G粉末を洗浄した。その後、もう一度濾紙でろ過を行い、 50°C で18時間真空乾燥を行い、グラフェンで被覆されたグラフェン被覆アルミニウム粉末(A1/G粉末)を得た。A1/G粉末はGOの濃度と量、純アルミの投入量を元に、グラフェンアルミ合金中のグラフェン濃度を予想した。グラフェン濃度はすべての溶媒に対して3.0wt%とした。

グラフェン被覆後の粉末を還元処理するために、還元剤の報告例のあるアスコルビン酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 30g, 関東化学)、ヨウ化水素酸(HI, 55%, 25ml, 関東化学)とL-システイン($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$, 12g, 関東化学)の3種を用いた。グラフェン被覆粉末を作製した後、それぞれの還元剤の薬品とA1/G粉末を水中に添加して24h混合し、途中、6時間毎に粉末を分析用に取り出した。取り出した混合溶液をろ過し、その後エタノールで洗浄した(図2-49)。洗浄した還元グラフェン被覆粉末を 50°C で18時間真空乾燥を行い、還元グラフェン被覆アルミニウム粉末(R-A1/G)を得た。

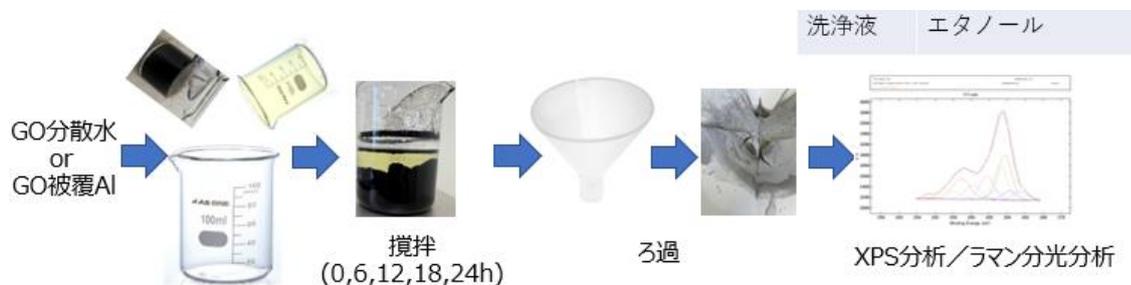


図 2-49 還元グラフェン被覆アルミニウム粉末(R-A1/G)の作成方法

<焼結>

A1/G粉末を、東工大または都立産技研所有の放電プラズマ焼結装置(SPS焼結)を用いて焼結を行った。NJS製のグラファイト材の高強度材を用い、型は $\Phi 30 \times \Phi 10.5 \times 30\text{mm}$ 、パンチは $\phi 10 \times 20\text{mm}$ である。焼結体のサイズは円筒形状の $\Phi 10 \times 10\text{mm}$ 、一回の作製に必要な粉末は2.2gであった。SPS焼結の前準備として、2.2gの粉末を、カーボンシートを筒状にした中に詰め、上下に同円形シートの蓋をした。焼結前に20MPaで1分間、予備圧縮を行った。

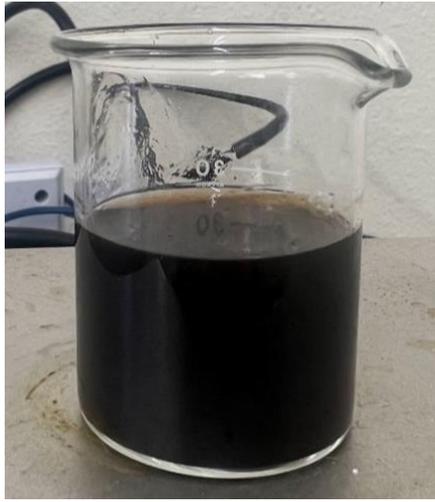
焼結条件変更によるグラフェンの結晶性改善のSPSの焼結条件は、圧力を50MPaとし、焼結温度を 600°C の(保持時間17.5、60分)で行った。焼結温度は既定のプログラムで段階的に上昇させ、また温度は黒鉛の型中央部のシース熱電対穴の温度を代用した。

グラフェン被覆後の洗浄工程追加による焼結時のガス化成分除去とアルミニウム粉末小径化によるグラフェン付着量の増加のSPSの焼結条件は、圧力を50MPaとし、焼結温度を 600°C 、焼結最高温度保持時間を60分の焼結条件で焼結を行った。焼結温度はマニュアル操作で段階的に上昇させ、また温度は黒鉛の型中央部のシース熱電対穴の温度を代用した。

<結果>GO 分散水に還元用の薬品を添加した際の還元状態の分析

0.5wt%のGO分散水(GO分散水60ml、水100ml)に還元用の薬品としてアスコルビン酸0.18wt%、L-システイン0.075%、ヨウ化水素酸0.16wt%添加し、24時間攪拌後の溶液の状態を目視で観察した結果を図2-50に示す。元の分散水はGOが均一に分散しているため黒色であるが、何れの溶液もGOが沈降している傾向が認められた。これは、GOが各薬品により還元され、一部が還元型酸化グラフェン(rGO)に変化することで水酸基等の極性基が消失し、疎水性の特性を持ち始めたことが原因と考えている。

次に、GOの還元状態を定量的に分析するため、溶液を乾燥して作製したGO粉末に対してXPS分析を行った。その結果を図2-51に示す。すべての還元用の薬品でC-O結合比は低下傾向を示した。未還元のGOのC-O結合比は76%であり、24時間還元した際のC-O結合比はアスコルビン酸で18%、L-システインは27%、ヨウ化水素酸は24%であり、アスコルビン酸が一番低い値となった。また、 sp^2 比は還元時間の増加とともに増加した。24時間還元した際の sp^2 比はアスコルビン酸で79%、L-システインは64%、ヨウ化水素酸は72%であり、アスコルビン酸が一番高い値となった。特に、アスコルビン酸で最も還元促進効果が認められた。



a) 水、b) アスコルビン酸、c) L-システイン、d) ヨウ化水素酸

図 2-50 還元用の薬品添加 24 時間後の様子

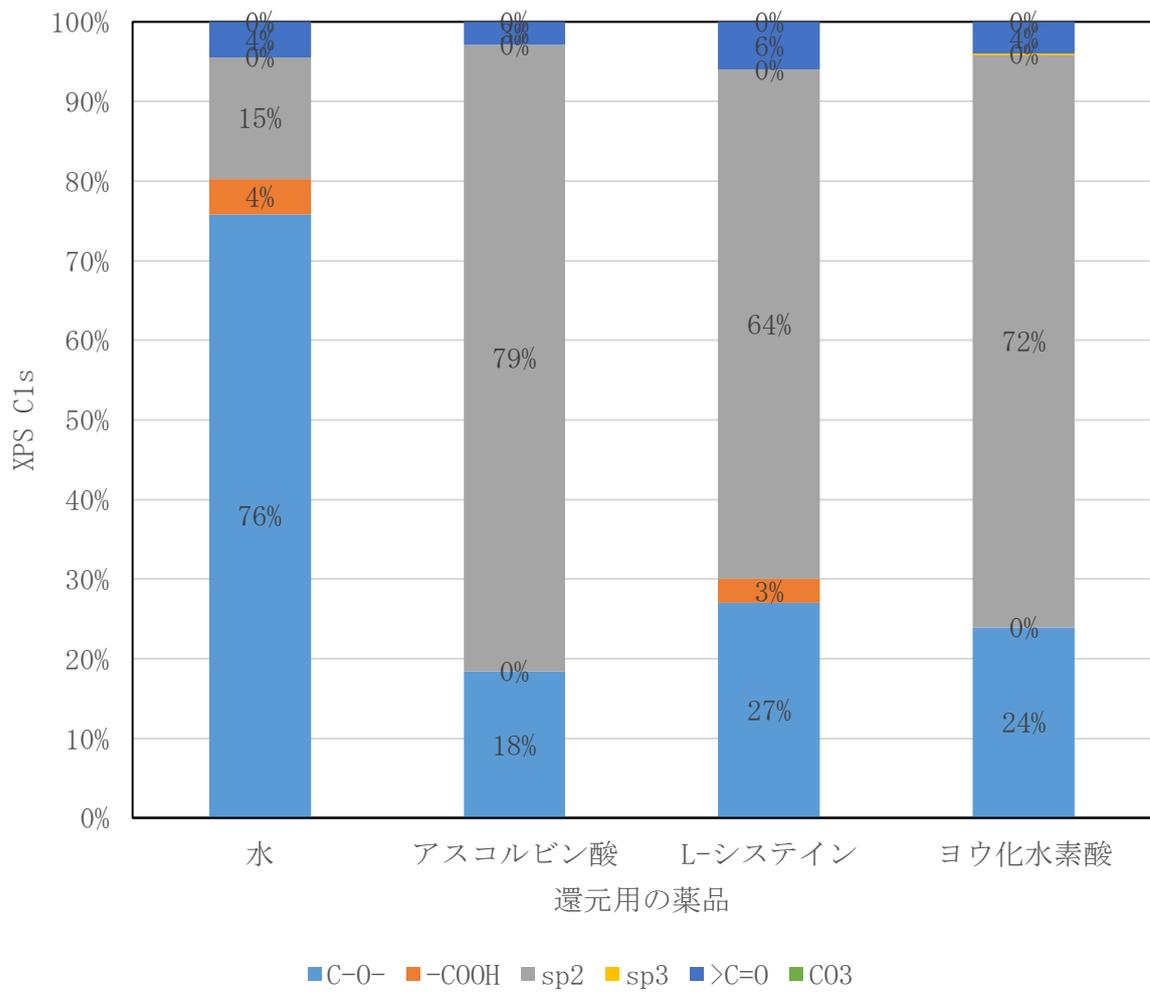


図 2-51 還元用の薬品添加 24 時間後の rGO 粉末の XPS C1s

＜結果＞Al 粉末に還元用の薬品を添加した際の腐食影響

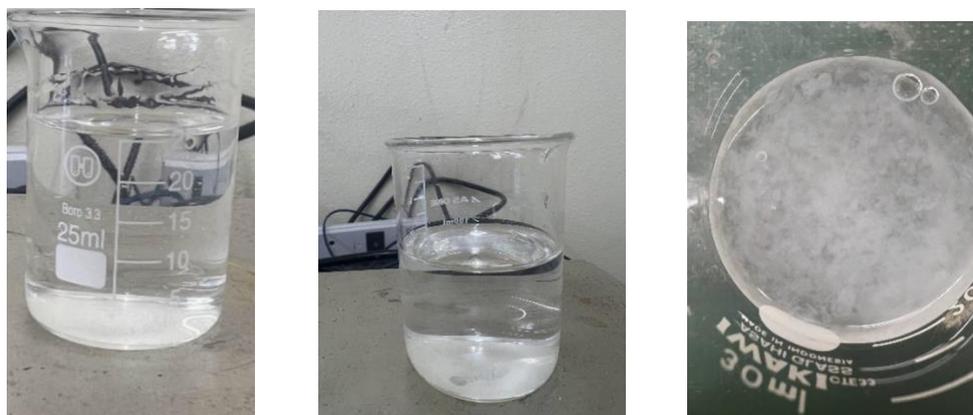
本研究で使用した還元用の薬品は、分散水の pH がいずれも低く、酸性溶液であるため、還元処理中に Al 粉末が腐食等の影響を受けるか調査した。アスコルビン酸 0.18wt%、L-システイン 0.075%、ヨウ化水素酸 0.16wt%の水溶液に Al 粉末を 24 時間浸漬し、その後、Al 粉末をろ過した。その際にろ液自体も調査対象とした。Al が腐食している場合は、ろ液に Al^{3+} イオンが含まれるため、 Al^{3+} イオンが検出された場合、Al が腐食していることを意味する。

Al^{3+} イオンの検出に水酸化ナトリウム (NaOH) を使用した。NaOH を滴下したことで起こる化学反応式を式 (2-3) に示す。NaOH に含まれる水酸化物イオン (OH^-) と Al^{3+} が反応することで水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$) の白色沈殿を生成する。



各薬品のろ液に NaOH (1ml) を滴下した写真を図 2-52 に示す。アスコルビン酸と L-システインは溶液が透明であった。しかし、ヨウ化水素酸は白色の沈殿物の生じている様子が認められた。このことから、ヨウ化水素酸は Al に対し腐食作用のあることがわかった。また、還元用の薬品に浸漬する前後で Al 粉末の質量を計測し、腐食による重量変化を調査した結果を図 2-53 に示す。24 時間浸漬後、アスコルビン酸では 2%、L-システインでは 1%、ヨウ化水素酸では 7%の Al 粉末の質量減少が認められた。

アスコルビン酸とヨウ化水素酸に 24 時間浸漬した後の Al 粉末の形態を、FE-SEM で調査した。その結果を図 2-54 に示す。アスコルビン酸では Al の形態に明確な変化は認められなかったが、ヨウ化水素酸では、Al 表面に孔食の発生している様子が認められ、腐食が進行している状況を確認した。



アスコルビン酸 L-システイン ヨウ化水素酸
図 2-52 還元用の薬品添加 24 時間経過後の濾過液に NaOH を添加した外観

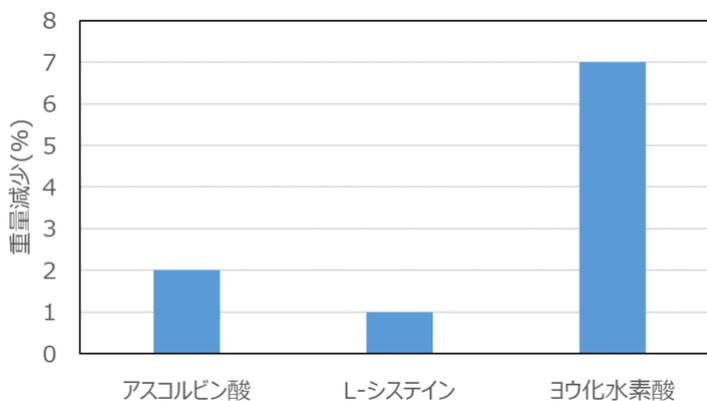
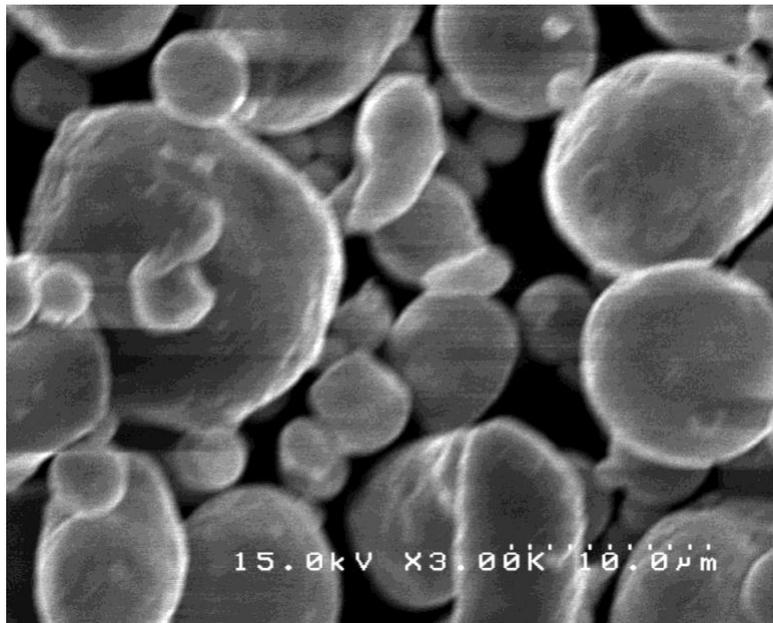
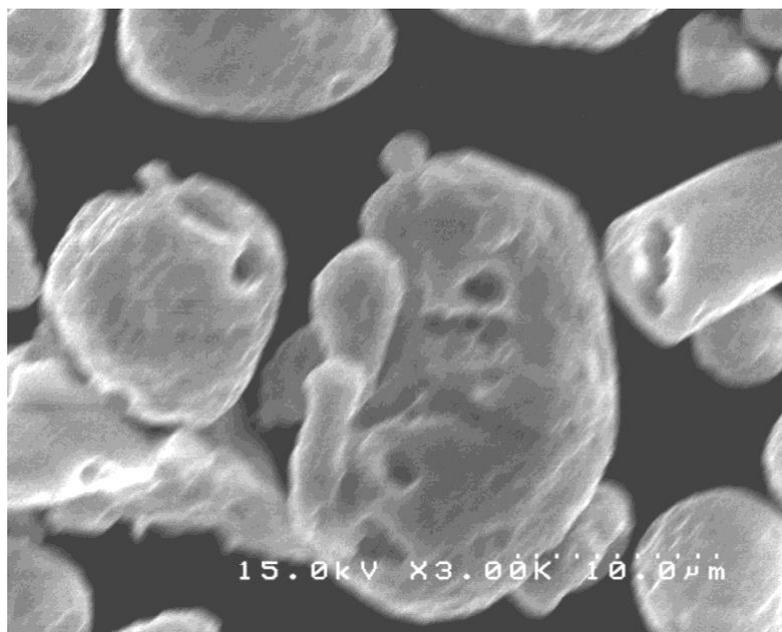


図 2-53 各種の酸に浸漬後の重量変化



a) アスコルビン酸に 24 時間浸漬した Al 粉末 SEM



b) ヨウ化水素酸に 24 時間浸漬した Al 粉末 SEM

図 2-54 各種の酸に浸漬後の粒子の SEM 像

ここでは最も腐食作用の大きかったヨウ化水素酸に着目し、 Al^{3+} イオンの検出された原因を考察する。何れの薬品の水溶液も強い酸性で、 Al 粉末表面に形成されているアルミニウム酸化物(Al_2O_3 、アルミナ)からなる不動態を侵食する可能性がある。これに加え、ヨウ化水素酸はヨウ素イオンによる特異吸着が発生し、アルミニウムの腐食が加速していると考えられる。特異吸着はハロゲンイオンが起こす現象である。原理は図 2-55 に示すように、アルミニウム不動態にヨウ素イオンが特異吸着し、ヨウ化アルミニウム(AlI_3)を形成する。この AlI_3 は低 pH 下では容易に分解され、 Al^{3+} イオンと I^- イオンに分解されることで、アルミニウム不動態が破壊される。このような現象が起きることで、 Al 粉末にヨウ化水素酸による腐食が生じたと考えている。

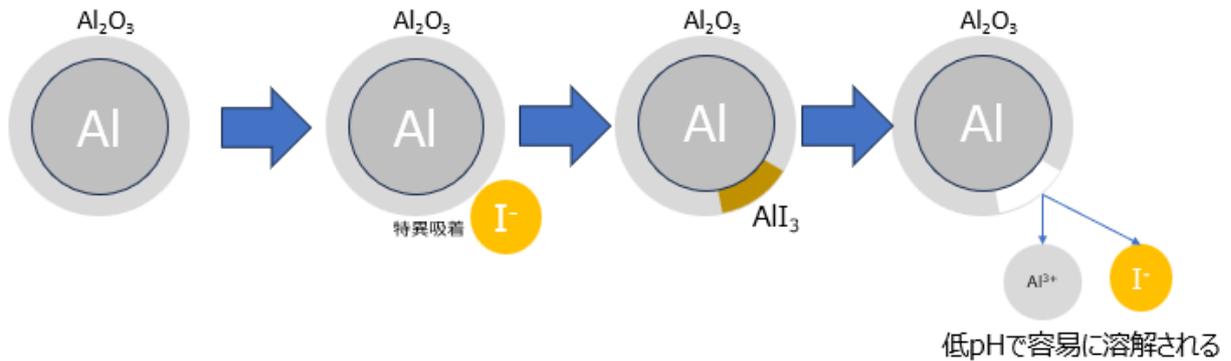


図 2-55 ハロゲンイオンのアルミニウム不動態被膜破壊メカニズム

<結果>GO 被覆後 Al/G 粉末の炭素付着量の定量化

アスコルビン酸とヨウ化水素酸で還元した Al/G 粉末の還元時間による C 付着量の変化を CHN 燃焼法で分析した結果を図 2-56 に示す。還元前の Al/G 粉末の C 付着量が 1.129wt%に対してアスコルビン酸で 24 時間還元後の C 付着量は 2.655wt%、ヨウ化水素酸で 24 時間還元後では 1.739wt%となった。それぞれの還元用の薬品で C 付着量が増加した原因を考察する。アスコルビン酸とヨウ化水素酸は前述した通り、Al 不動態を侵食する効果があるため、Al の質量が減少し、相対的に C 付着量が増加したと考える。ヨウ化水素酸がアスコルビン酸と比較し、C 付着量が少ない原因は腐食によりアルミニウムに孔食が起こり、GO が脱離したことが要因の一つである。

また、焼結時に問題となるガス化成分 ($Al(OH)_3$ 、 H_2O) が還元用の薬品の使用によって増加しているかどうかを調査するため H 付着量を分析した結果を図 2-57 に示す。還元前 Al/G 粉末は 0.014%で、アスコルビン酸とヨウ化水素酸で 24 時間還元後はほぼ 0%であることから、還元用の薬品を使用してもエタノールによる洗浄を行えば、ガス化成分は残留しないことがわかった。

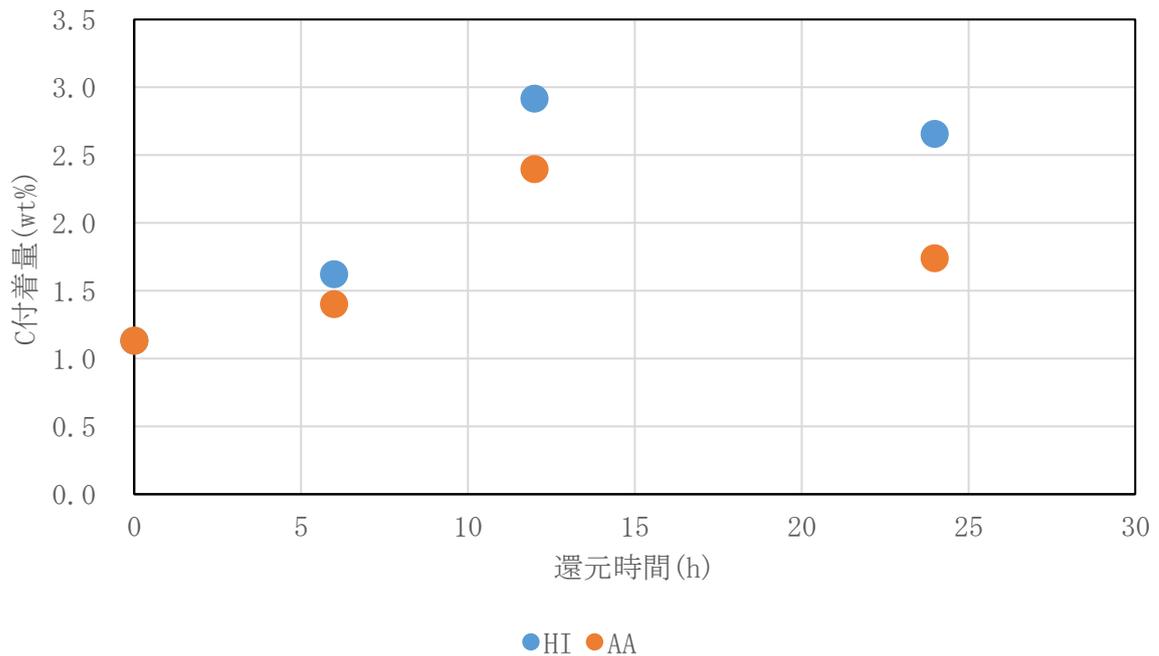


図 2-56 時間還元後の Al/G 粉末の C 付着量

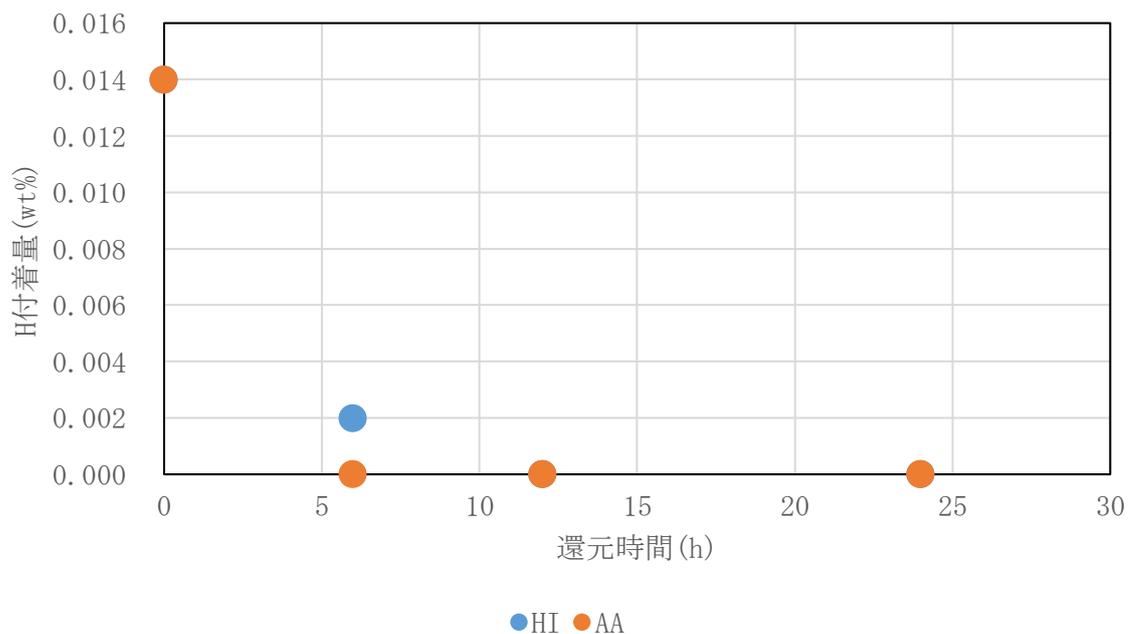


図 2-57 時間還元後の Al/G 粉末の H 付着量

また、オージェ電子分析により、Al/G 粉末の表面状態を分析した結果を図 2-58~61 に示す。アスコルビン酸で 24 時間還元した仕様は Al 表面に GO が被覆している様子が確認できた。しかし、ヨウ化水素酸で還元した仕様は一部 GO が剥離していることがわかった。この原因として Al 粉末に孔食が発生し、被覆していた GO の剥離した可能性が挙げられる。

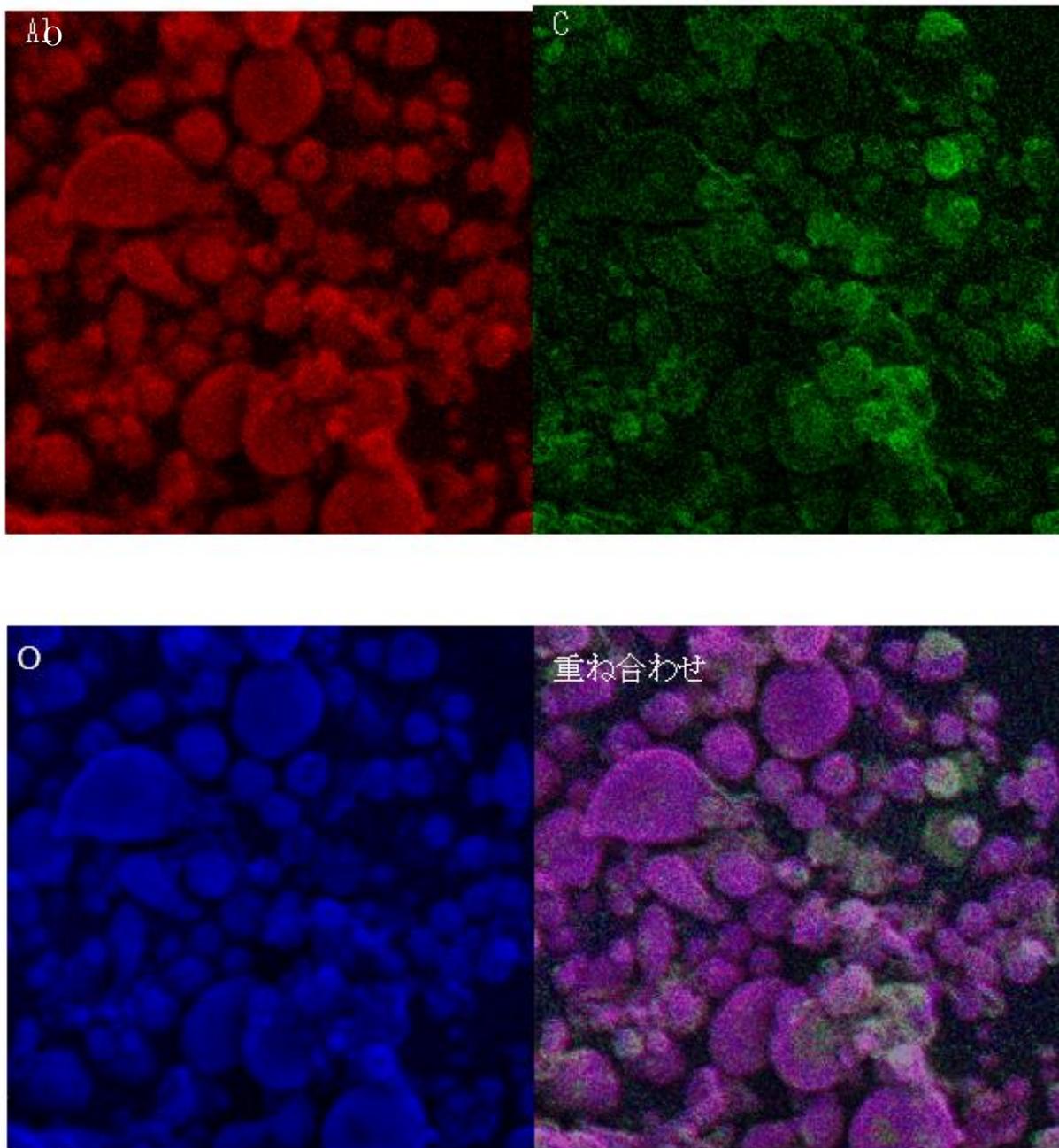


図 2-58 N-水分散 GO_A11 μm _アスコルビン酸 24h $\times 10,000$ 倍 ($10\ \mu\text{m}$ 角)

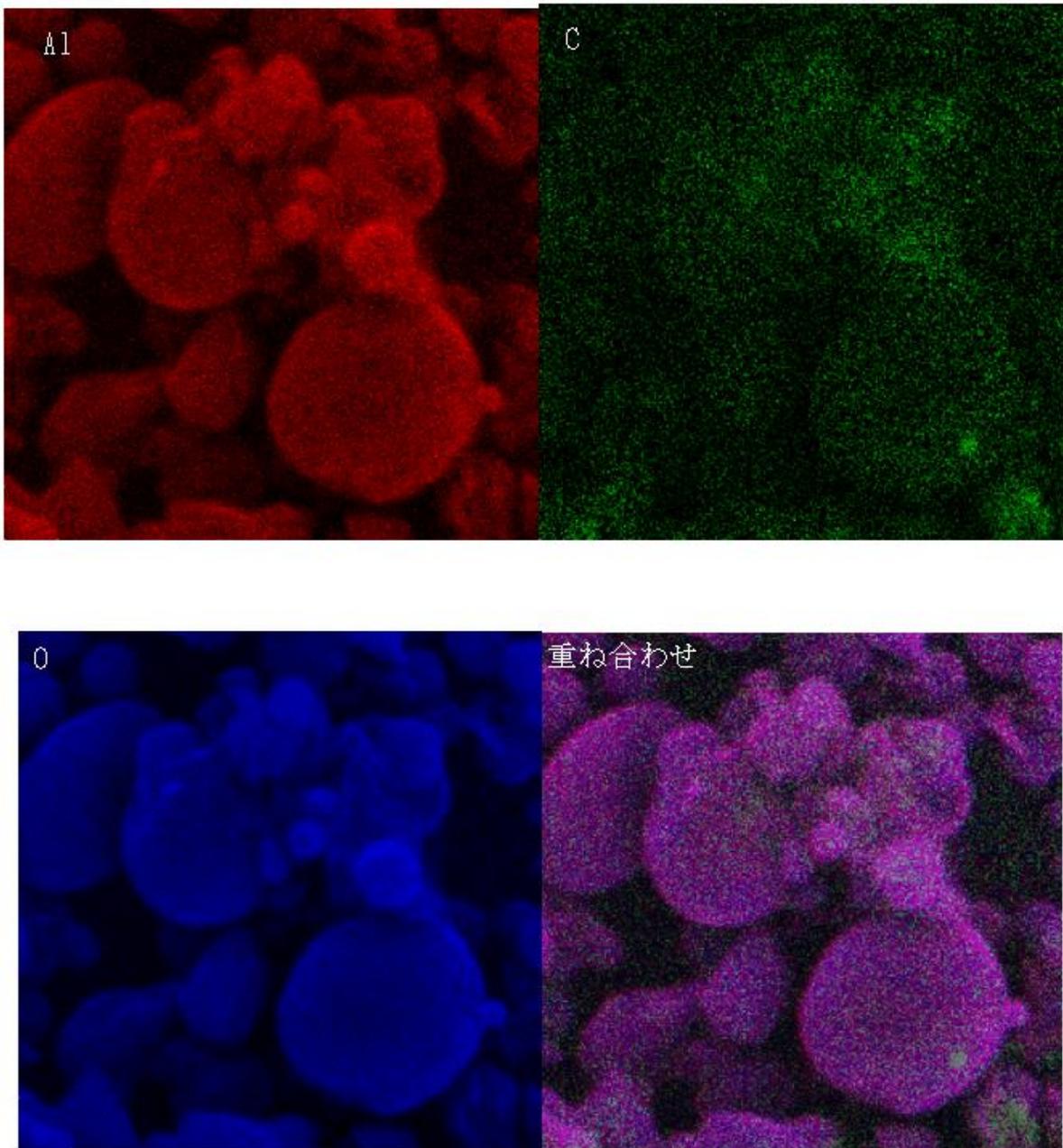


図 2-59 N-水分散 GO_A11 μm _アスコルビン酸 24h $\times 20,000$ 倍 ($5\ \mu\text{m}$ 角)

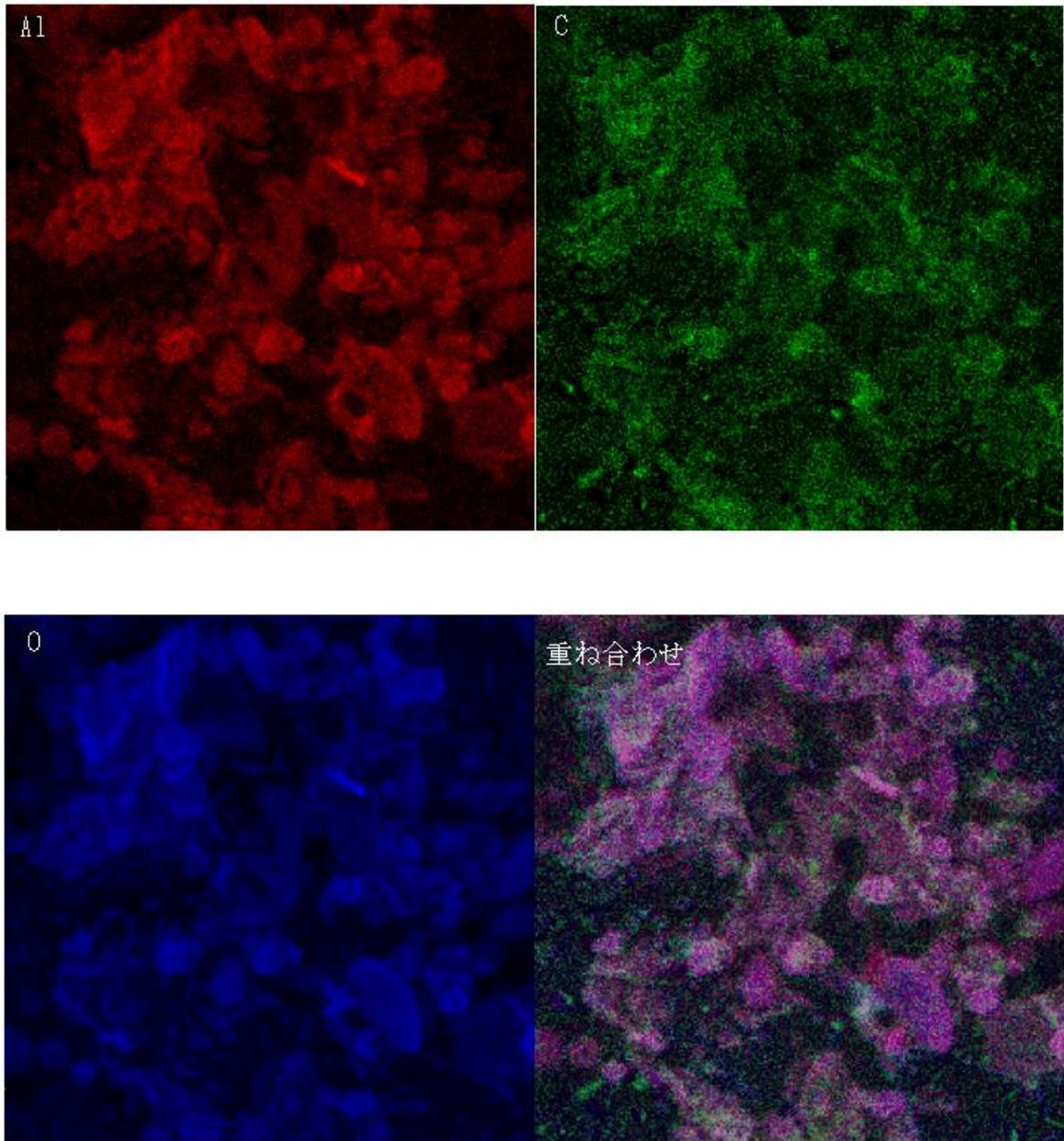


図 2-60 N-水分散 GO_A11 μm ヲウ化水素酸 24h $\times 10,000$ 倍 ($10\mu\text{m}$ 角)

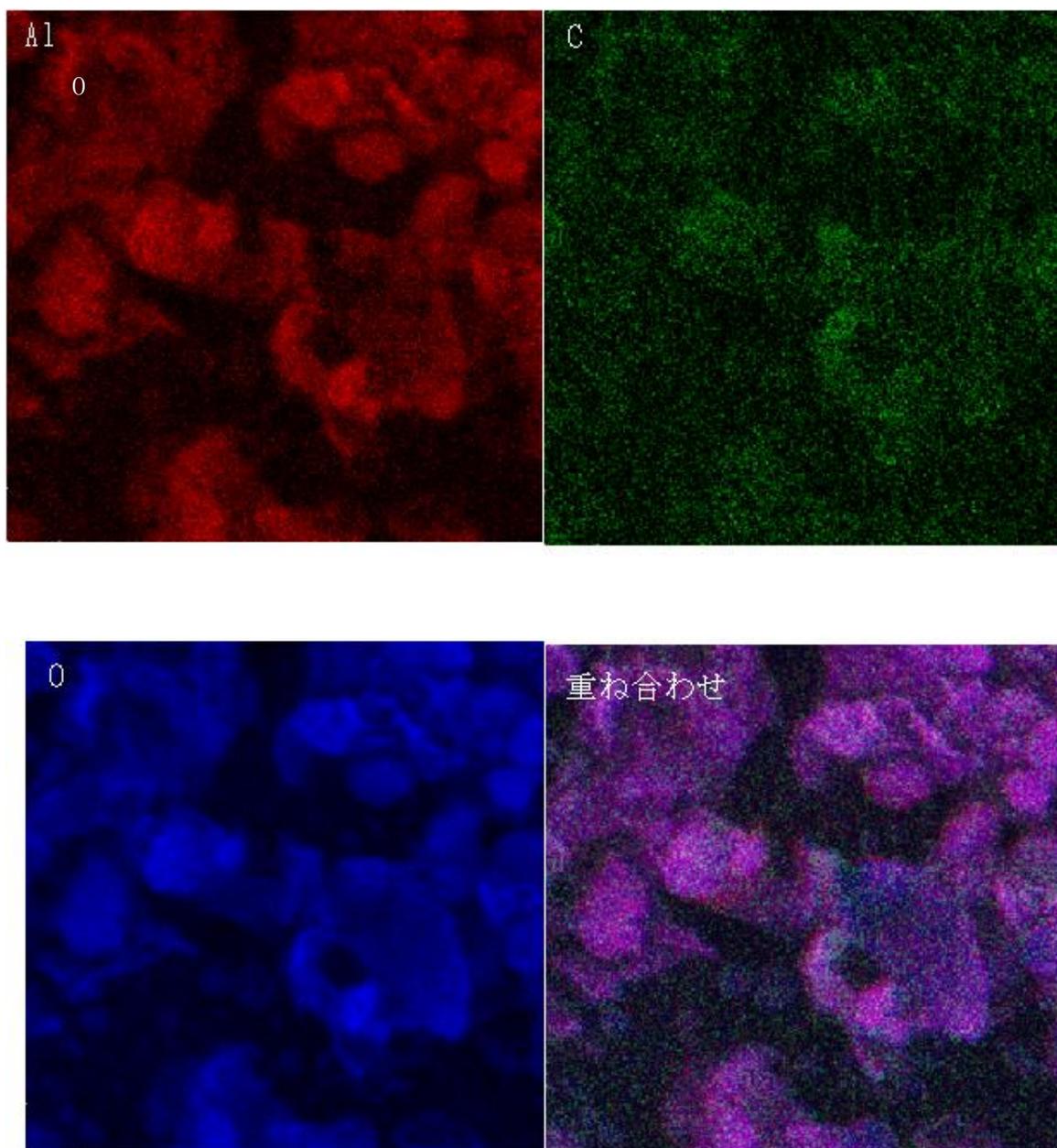


図 2-61 N-水分散 GO_A11 μm ヲウ化水素酸 24h $\times 20,000$ 倍 ($5\mu\text{m}$ 角)

<結果>GO 被覆後還元 Al/G 粉末の還元状態の分析

アスコルビン酸とヨウ化水素酸で還元した被覆後 Al/G 粉末の XPS C1s の分析結果を図 2-62 および図 2-63 に示す。sp² 比は還元時間の増加とともに増加する傾向を示した。24 時間後の sp² 比はアスコルビン酸で 43%、ヨウ化水素酸で 60%となった。sp² 比が向上したことから GO が還元されより官能基の少ないグラフェンへと還元が進んでいることがわかった。

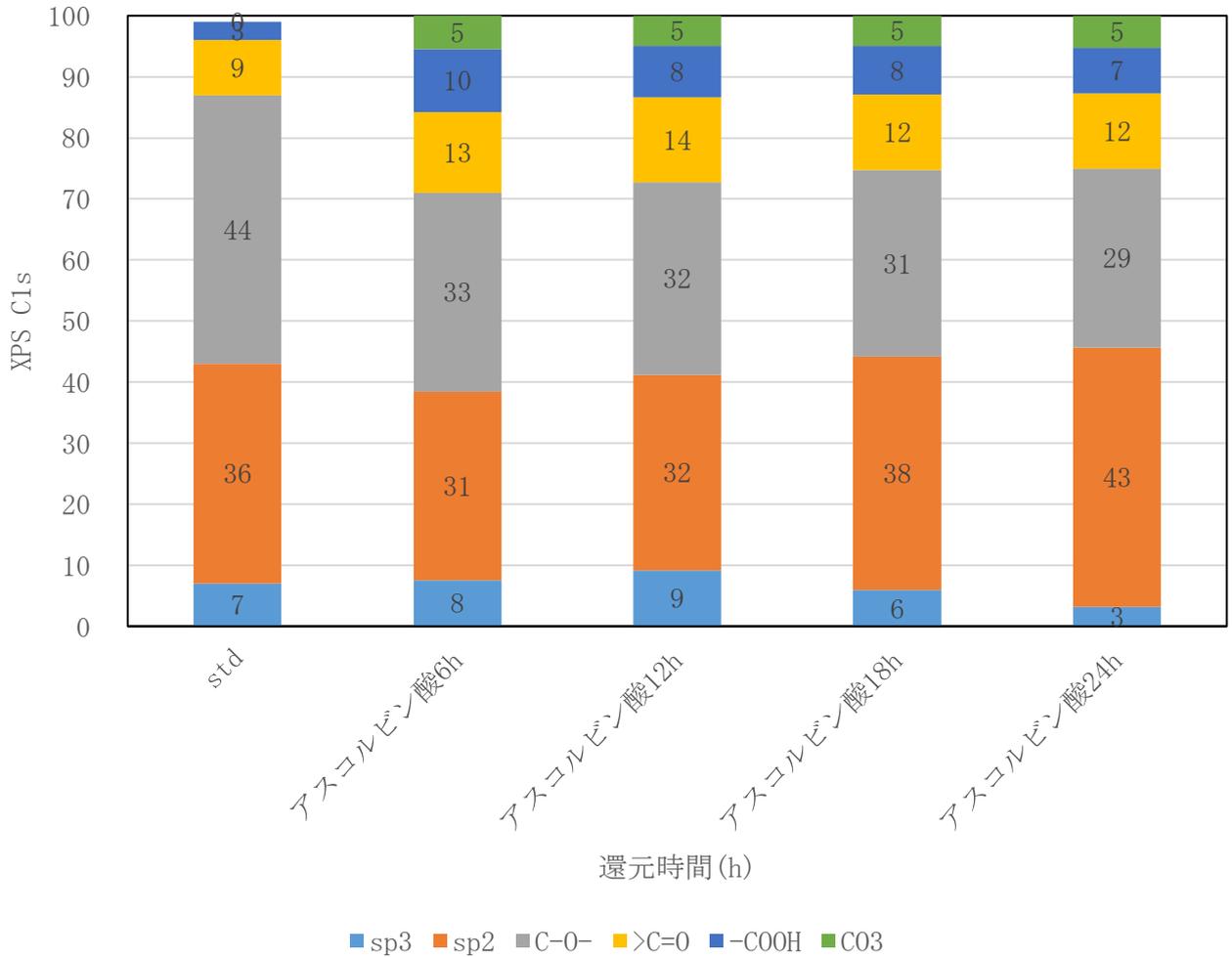


図 2-62 アスコルビン酸で還元した Al/G 粉末の XPS C1s

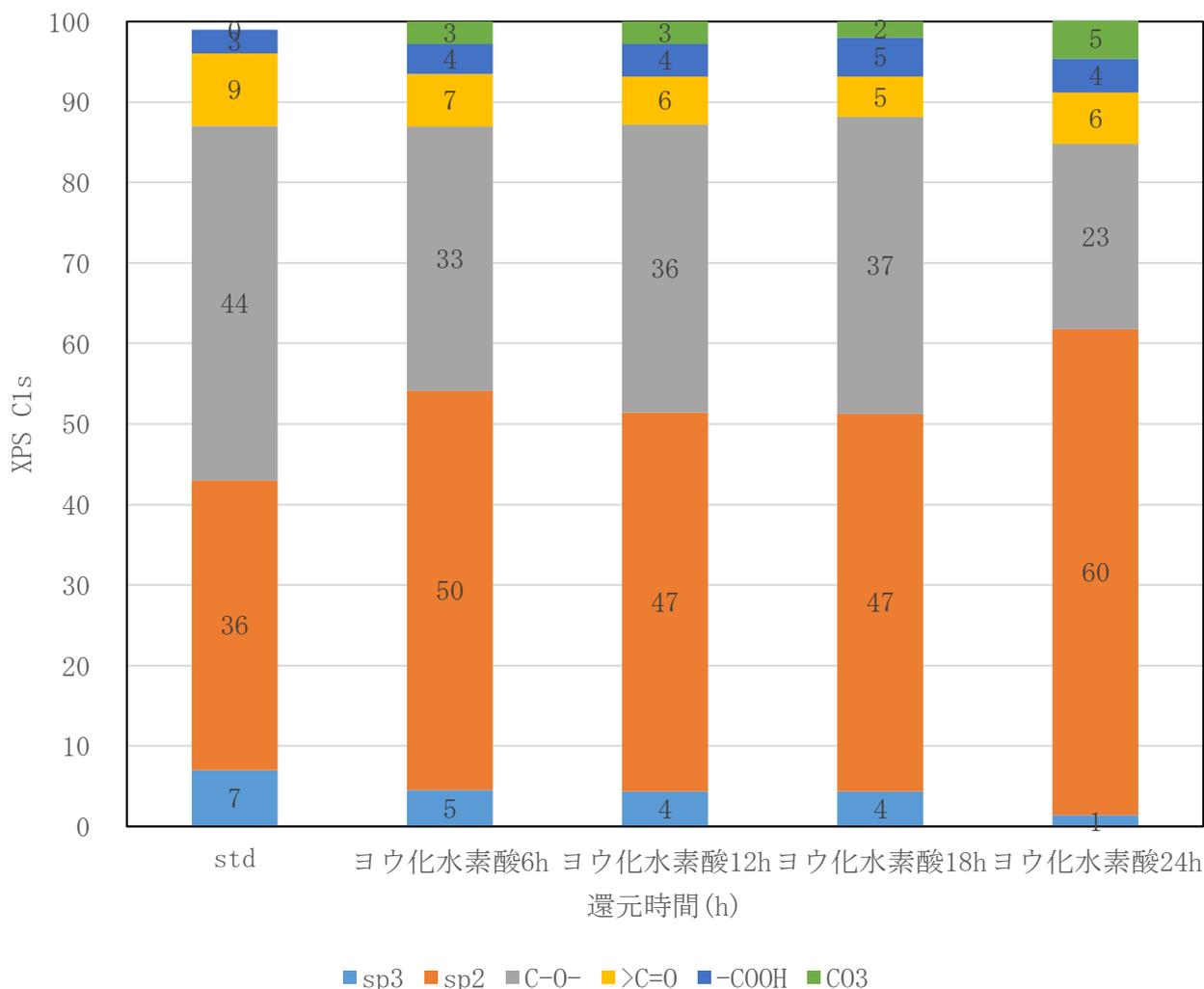


図 2-63 ヨウ化水素酸で還元した Al/G 粉末の XPS C1s

また、グラフェン被覆率、C-O 結合比、Al-O 結合比の分析結果を図 2-64, 65, 66 に示す。グラフェン被覆率はアスコルビン酸では還元時間の増加とともに増加し、ヨウ化水素酸では低下する傾向を確認できた。C-O 結合比はアスコルビン酸が最大で 22%、ヨウ化水素酸で 21%低下した。Al-O 結合比はアスコルビン酸で 5%低下し、ヨウ化水素酸ではあまり変化がなかった。以上のことから、還元用の薬品の添加によって酸素官能基が除去され、GO の還元が促進された。また、Al 粉末表面の Al_2O_3 がアスコルビン酸により緩やかな除去が起こったと考える。ヨウ化水素酸では腐食の発生によって孔食の発生が多数認められた。当初、 Al_2O_3 の減少を予想していたが、ほぼ変わらない状況となった。この要因として、孔食の発生による比表面積の増加が、相対的に Al_2O_3 の減少を相殺している可能性も考えられる。この点については更なる検討が必要である。

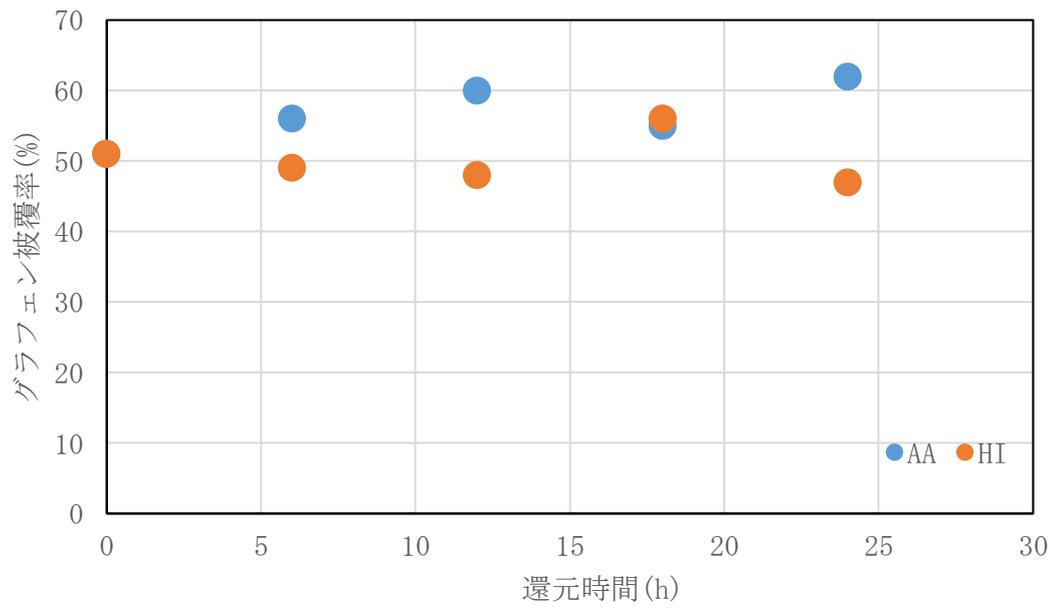


図 2-64 還元時間によるグラフェン被覆率の変化

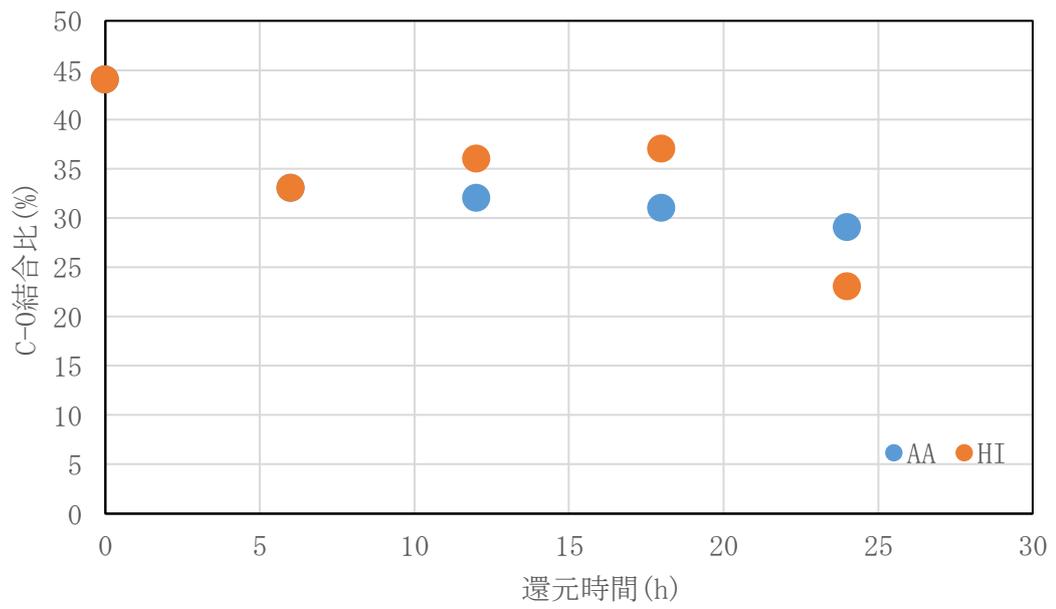


図 2-65 還元時間による C-O 結合比の変化

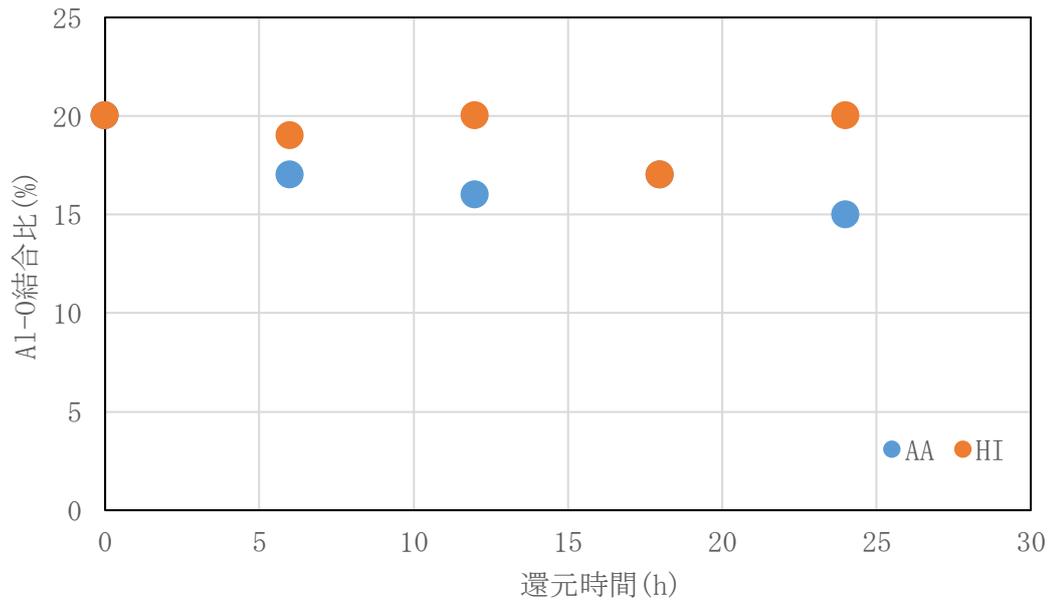


図 2-66 還元時間による Al-O 結合比の変化

<結果>GO 被覆後還元 Al/G 焼結体の物性

作製した GO 被覆後還元 Al/G 焼結体の密度を図 2-67 に示す。アスコルビン酸は 24 時間還元で焼結保持時間が 15 分、60 分の 2 点を計測し、15 分保持は 2.53g/cm^3 、60 分保持は 2.73g/cm^3 であった。焼結保持時間の増加により気孔が減少したため密度が向上したと考える。ヨウ化水素酸 6 時間還元で焼結保持時間が 15 分の 1 点を計測し、 2.41g/cm^3 であった。

焼結体の熱伝導率を、これまでの計測データと共に図 2-68 に示す。アスコルビン酸 15 分保持は 40W/Km 、60 分保持は 99W/Km 、ヨウ化水素酸 15 分保持は 18W/Km であった。特に密度と熱伝導率が低くなったヨウ化水素酸の要因を考察した。ヨウ化水素酸は図 2-60 に示すように GO の剥離が生じている可能性がある。GO と Al は固有電位の差があり⁸⁾、水中の混合・還元過程で電蝕が生じたと考えた。この問題は還元を行うことで水との接触時間が増加することが原因の一つであるため、還元剤の濃度を向上させるなど、条件を最適化して改善できる可能性も考えられる。

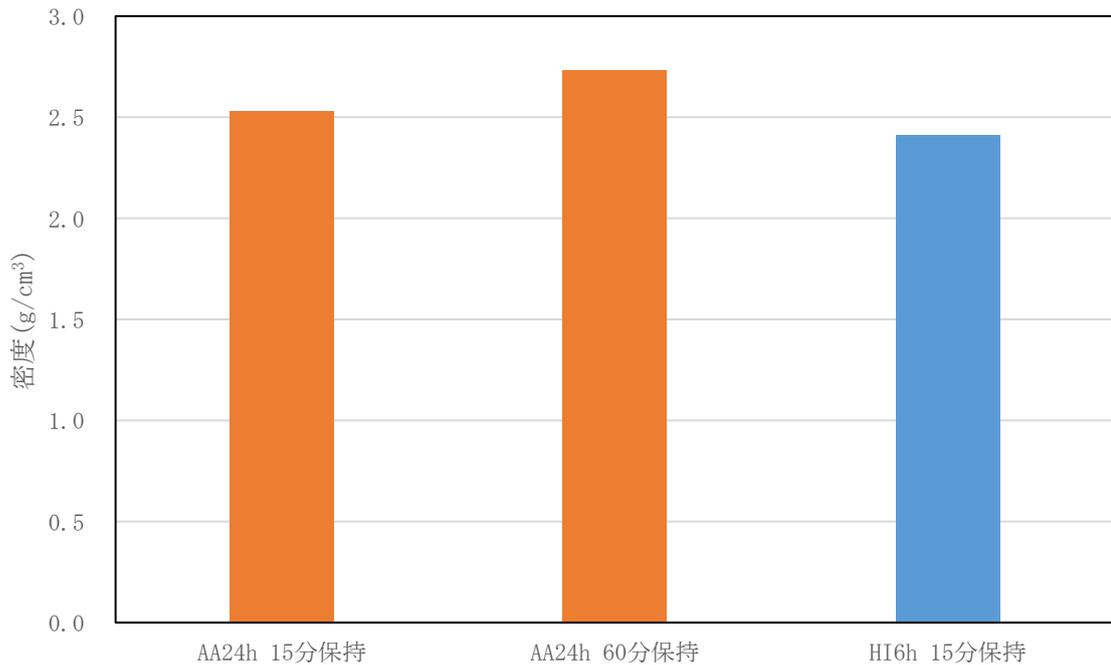


図 2-67 GO 被覆後還元 Al/G 焼結体の密度

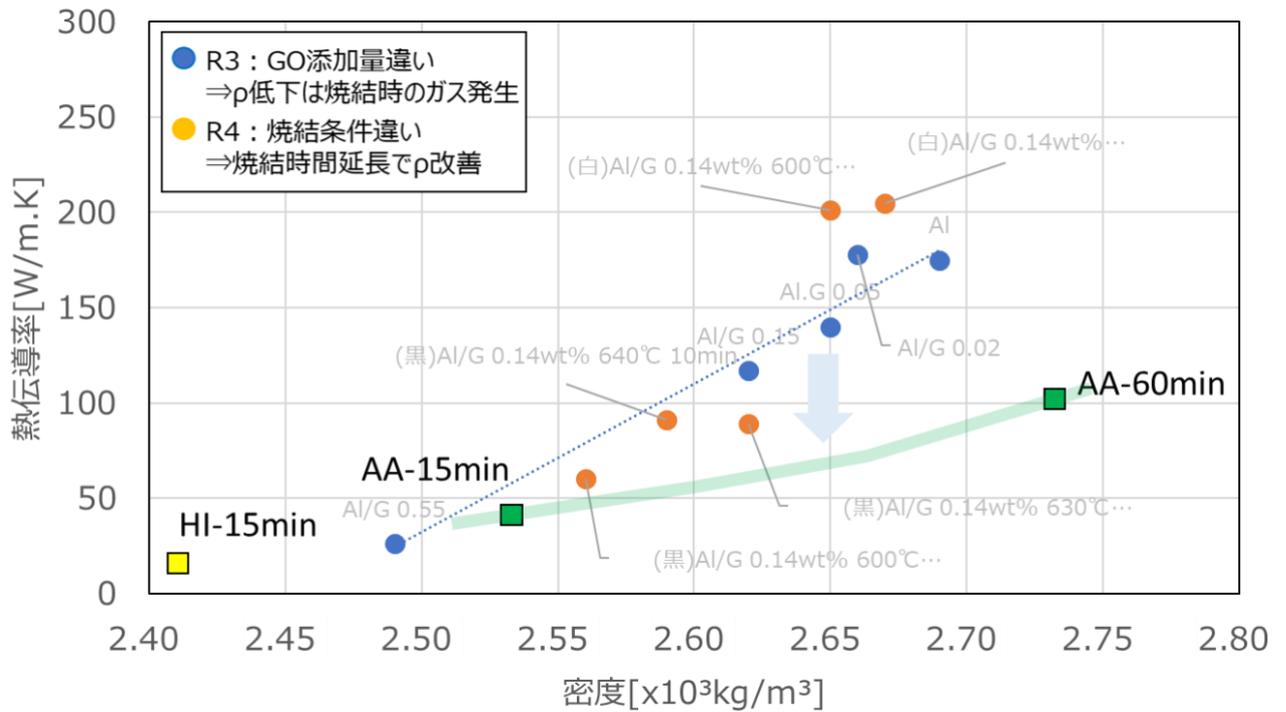


図 2-68 GO 被覆後還元 Al/G 焼結体の熱伝導率

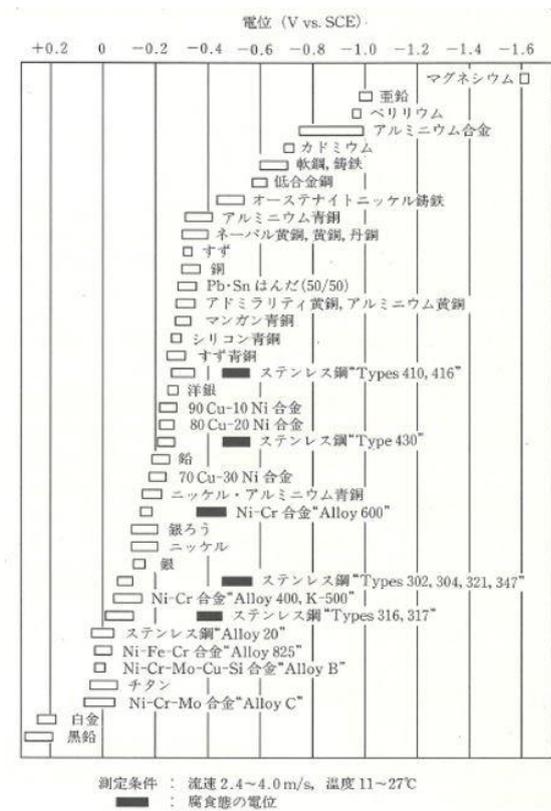


図 2-69 物質の固有電位 (参考文献⁸⁾ より引用)

[7] 酸化グラフェン原料粉末の影響

<目的>

グラフェン被覆層の酸化還元性を改善する方策の一つとして、原料粉末に、粉末の段階で熱還元による酸化還元グラフェン (rGO) を用いる検討を行った。図2-70に、XPSによるGOとrGOの原料粉末のC1sにおける結合状態の比較結果を示す。酸化還元によりC-O-の減少と、 sp^2 結合の若干の増加が認められた。次にアルミ粉末の被覆評価を行った結果、溶媒中の分散性が悪化し、炭素の付着率 (=材料歩留まり) に24%の悪化傾向が認められた。一方、グラフェンの結晶性は sp^2 比で3%の向上に留まるものの、C-O比で17%の減少が認められた。以上の結果から、結晶性の改善に、熱還元法によるrGOは、GOに対する優位性が少ないと考えていた。しかしながら、化学的な酸化還元方法+熱還元によるrGOでは、炭素ラジカルの供給により六員環の欠陥部の補修作用が期待できるとの報告もある⁷⁾。一般的に、市販されているGO/rGOにおいては製法に関する情報は、ほとんどの場合が秘匿とされ開示されていない。ここでは入手可能なGOを4種、rGOを3種入手し、仕様を分析により明らかにして、各種特性との関係性を明らかにすることを試みた。

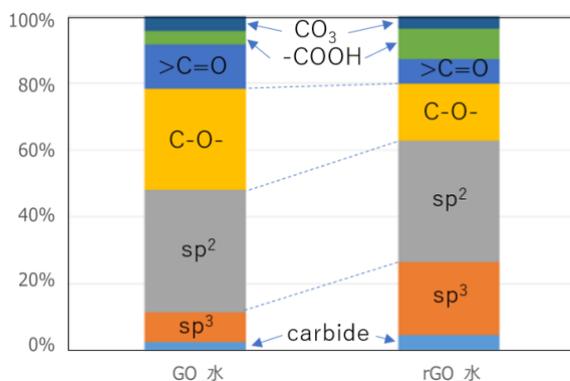


図2-70 酸化グラフェン及び熱で酸化還元した酸化グラフェンのC1sの結合状態

<試料>

Al 粉末に、東洋アルミニウムガスアトマイズ急冷凝固粉末 (TAP-A10S 平均粒径 $10\mu\text{m}$) を用い、Graphene Oxide (GO) 粉に Graphenea 社製 (商社ニューメタルスエンド)、NSC 社製、マテリアルイノベーションつくば社製の 3 仕様を用いた。また、還元酸化グラフェン粉末 (rGO) に Graphenea 社製 (商社ニューメタルスエンド)、NSC 社製、GARMOR 社製、マテリアルイノベーションつくば社製の 4 仕様を用い、計 7 仕様の比較を行った。還元酸化グラフェン粉末は酸化グラフェンを主に 3 つの方法 (熱還元、化学還元、光還元) を用いて還元して作製している (Graphenea は化学還元、NSC は 120°C 以上で熱還元の可能性有)。各仕様を表 2-3 に示す。

<試料調整>

GO 粉を純水 50ml に超音波洗浄機を用いて 3 分間分散を行い、その後ホモジナイザーを用いてパルス 50%出力 6 の条件で 10 分間分散を行った。なお分散中の昇温を抑えるため、間接冷却水を 13°C に設定し循環冷却している。その後、GO 粉末に Al 粉末を 10g 添加し、1 時間常温でスターラーを用いて攪拌し、ろ紙を使用し混合粉末から水分を除去した。更にその後、エタノールを入れたビーカーに戻し、3 分間超音波洗浄にて攪拌後、再度ろ紙にてろ過し、乾燥後に粉末を取り出した。被覆後の EtOH 洗浄による $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び未揮発の水分の除去をエタノール洗浄によって行った。ろ紙には ADVANTEC 社製の 5A 150mm を用いた。

80°C で 6 時間真空乾燥を行い、グラフェンで被覆された粉末を得た。グラフェン濃度はすべての溶媒に対して 0.3wt% とした。但し付着せずに水中に残存する場合、エタノール洗浄で脱落する場合があるため、正確な付着量は CHN 分析の結果から算出した。

表 2-3 粉末、粒径、形状の組み合わせ

NO	粉末	見掛け密度 (g/cm ³)	比表面積 (m ² /g)
GO-1	GO (Graphenea)	0.2-0.4	—
GO-2	GO (NSC)	0.20-0.30	423-498
GO-4	GO (マテリアルイノベーションつくば)	0.01	16
rGO-1	rGO (Graphenea)	0.004	19
rGO-2	rGO (NSC)	—	287.88
rGO-3	rGO (GARMOR)	—	—
rGO-4	rGO (マテリアルイノベーションつくば)	—	500

<分析方法>

分散水中の2次粒子径をDLSで、水素量をラマン分光分析またはCHN分析で、炭素の付着量はCHN分析で、結晶性や官能基はXPSのC1sより、被覆率はXPSより求めた。

<結果>GO/Al粉末のC付着率

DLS測定による酸化グラフェンの水分散中の2次粒子径とラマン測定による水素量と2次粒子径の関係を図2-71に示す。水素量(≒CO, COOH官能基量)が少ないほど水中での分散性が悪化し、2次粒子径が増大傾向にあるが、今回評価したrGO-3, 4はその傾向から外れた。<目的>で紹介したrGO-1は、2次粒子径が大きく被覆率も低かったが、rGO-3, 4ではその傾向が認められず、被覆率はGOと大差ないレベルであった(図2-72)。この2仕様はこれまでの傾向から大きく外れており、その理由は現時点で不明である。粉末の修飾等の調査が今後必要で、rGOの課題を抑制する手法として注目すべき点である。

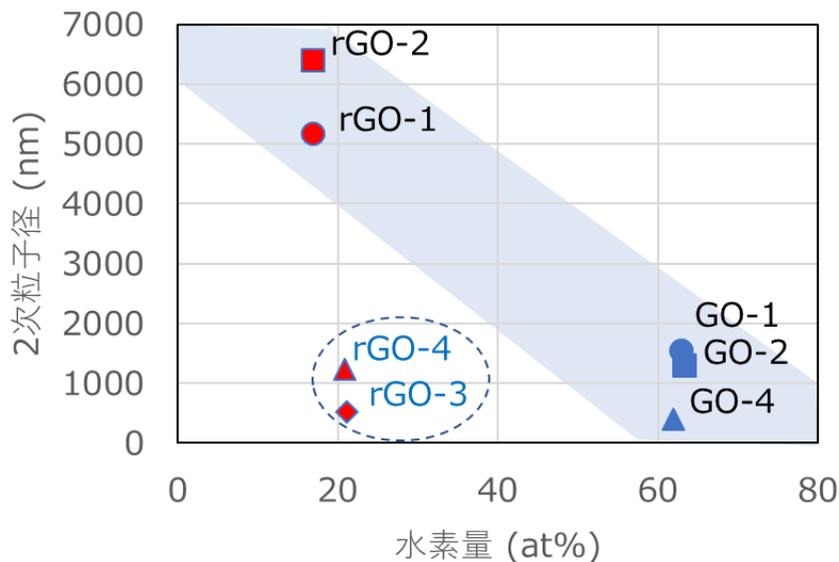


図2-71 GOの水素量と分散水中のGO粉末の2次粒子径の関係

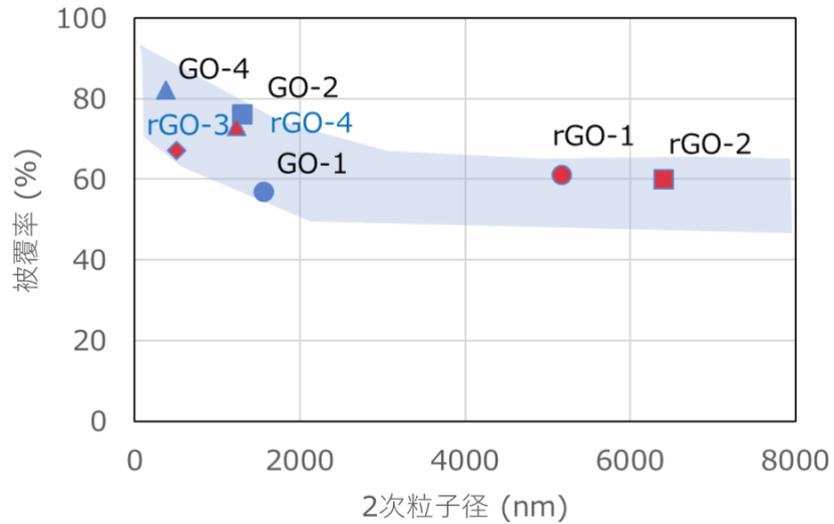


図2-72 分散水中のGO粉末の2次粒子径とC被覆率

<結果>GO/Al粉末のグラフェン付着率と被覆率の関係

グラフェン付着率とグラフェン被覆率の間に直接相関関係があるかを調査した。付着率が大きい程、被覆率が大きくなると予想したが、図 2-73 ではその傾向を認められなかった。この原因を解析する為に各粉末の層厚さを調査した。原子間力顕微鏡 (Atomic Force Probe spectroscopy, AFM) による段差計測 (GO-4)、および XRD の z 軸方向の結晶子の計測から算出した (表 2-4, GO-1, GO-2, rGO-2)。図 2-73 に示すように GO の層厚さが厚くなる程、付着率が高くなる傾向を示した。また、GO-4 は被覆率が高いにも関わらず層厚さが薄く付着率も少ない。従って付着率の大小は単純に被覆率だけが影響しているのではなく、層厚さも影響していることを示している。

表 2-4 AFM 及び XRD による GO 粉末の層厚さ

	GO-1	GO-2	GO-4	rGO-1	rGO-2	rGO-3	rGO-4
AFM (nm)	—	—	2.2	—	—	—	—
XRD (nm)	8	12.2	—	—	7.8	—	—

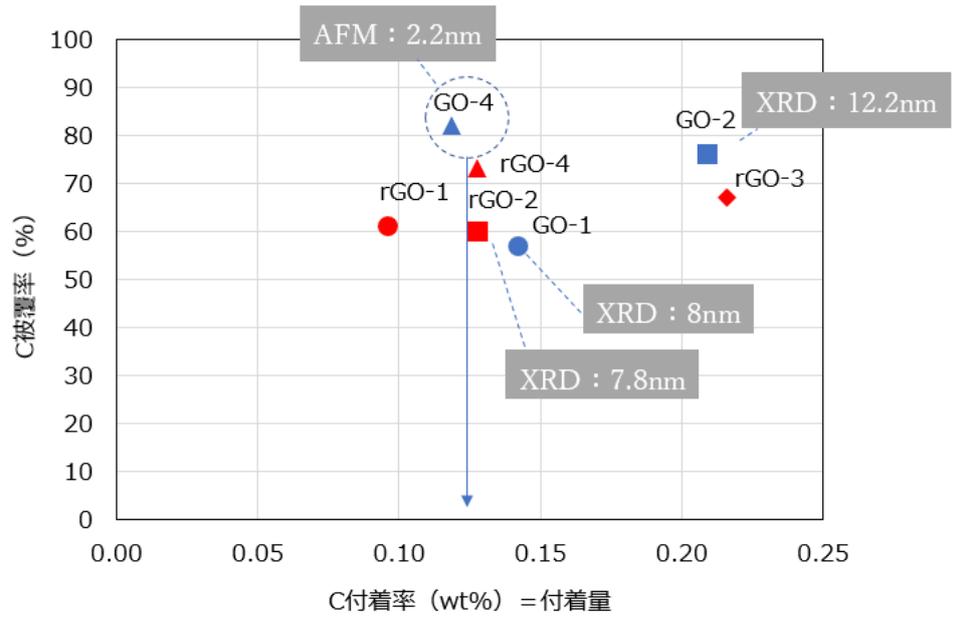


図 2-73 C 付着率と C 被覆率

<結果>酸化還元性の比較

グラフェン被覆前後での粉末中の水素量を比較することで、酸化還元性の比較を行った。その結果を図2-74に示す。GOの方が還元率が高い傾向にあるが、最終的にrGOのレベルまで下がっていない点が重要である。またrGOは、被覆前後で変化がほぼ無く、被覆時の酸化還元反応がほとんどないことが明らかとなった。しかしながら、rGOの水素量の絶対値は、GOの被覆後のそれよりも低く、また[6]で行ったグラフェン被覆後の化学還元を行った際の水素量と比べても低いことが分かる。このことは、GOを様々な手法により還元するよりも、GO粉末自体を予め還元した方が有効であることを示している。現状、rGOにおいては分散性や付着率等で課題が顕在化しているが、図2-71や図2-72で示されるように、従来の傾向と異なる仕様 (rGO-3, 4) も現れている。以上のことから今後の改善方策の一つに、rGOに関する追加調査が重要と言える。

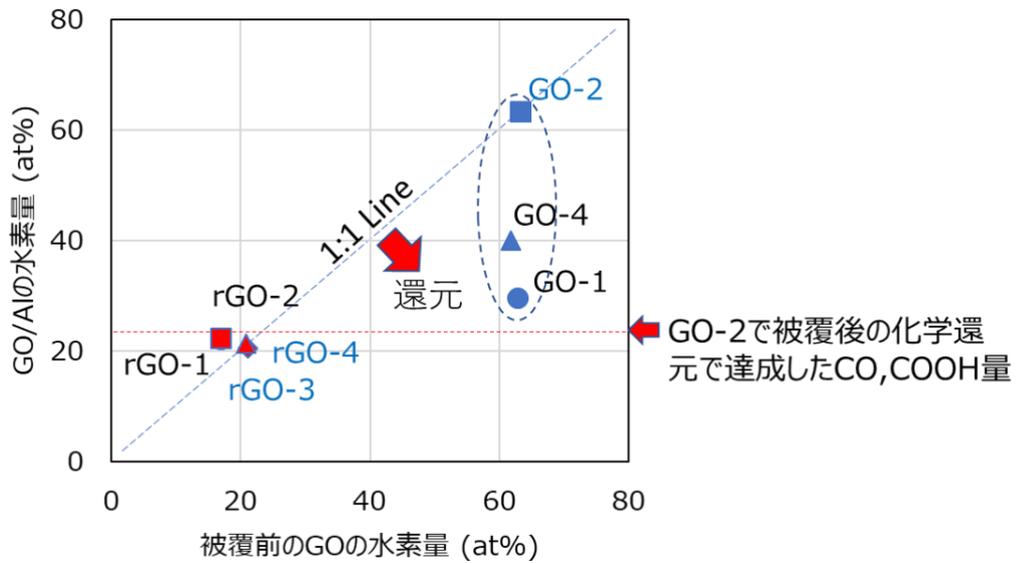


図 2-74 グラフェン被覆前後での粉末中の水素量の関係

3. 3 金属組織の視点からの強度解析

[1] 結晶粒界におけるグラフェン層の分布状態およびグラフェン被覆粒子の被覆状態の調査

グラフェン分散アルミ合金の組織観察の調査として、高解像度FE-SEMおよびEDS元素マッピングにより、結晶粒界におけるグラフェン層の分布状態、及びグラフェン被覆粒子の被覆状態を調査した。観察の結果、幾何学計算で推定した被覆層（炭素量0.26wt%で厚さ35nm）を15000倍の視野においても識別が難しいことが判明した一方で（図3-1, 図3-2）、粒界のところどころに不均一にグラフェンが集積している部位が認められた。また、グラフェンを被覆したアルミ粉末を観察した結果（図3-3）、粉末と粉末のすきまに被覆層とは別にグラフェンの集積している様子が観察され、均一にグラフェンを被覆した状態の粒子に加え、被覆層とは別のグラフェン粒子も焼結体に含まれていると考えられ、被覆した粒子の抽出方法における課題を顕在化することができた。

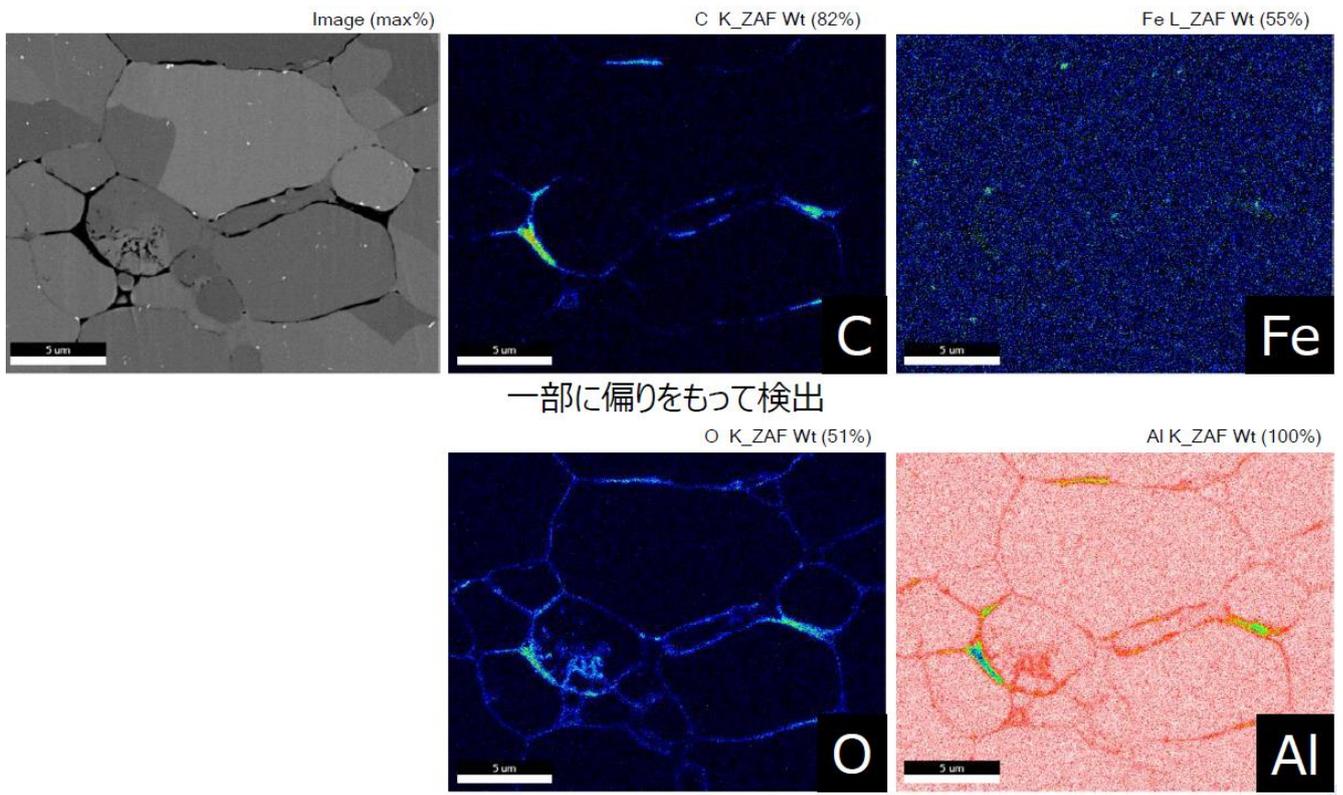


図3-1 5000倍でのグラフェン分散アルミ合金の組織観察結果 (C=0.26wt%)

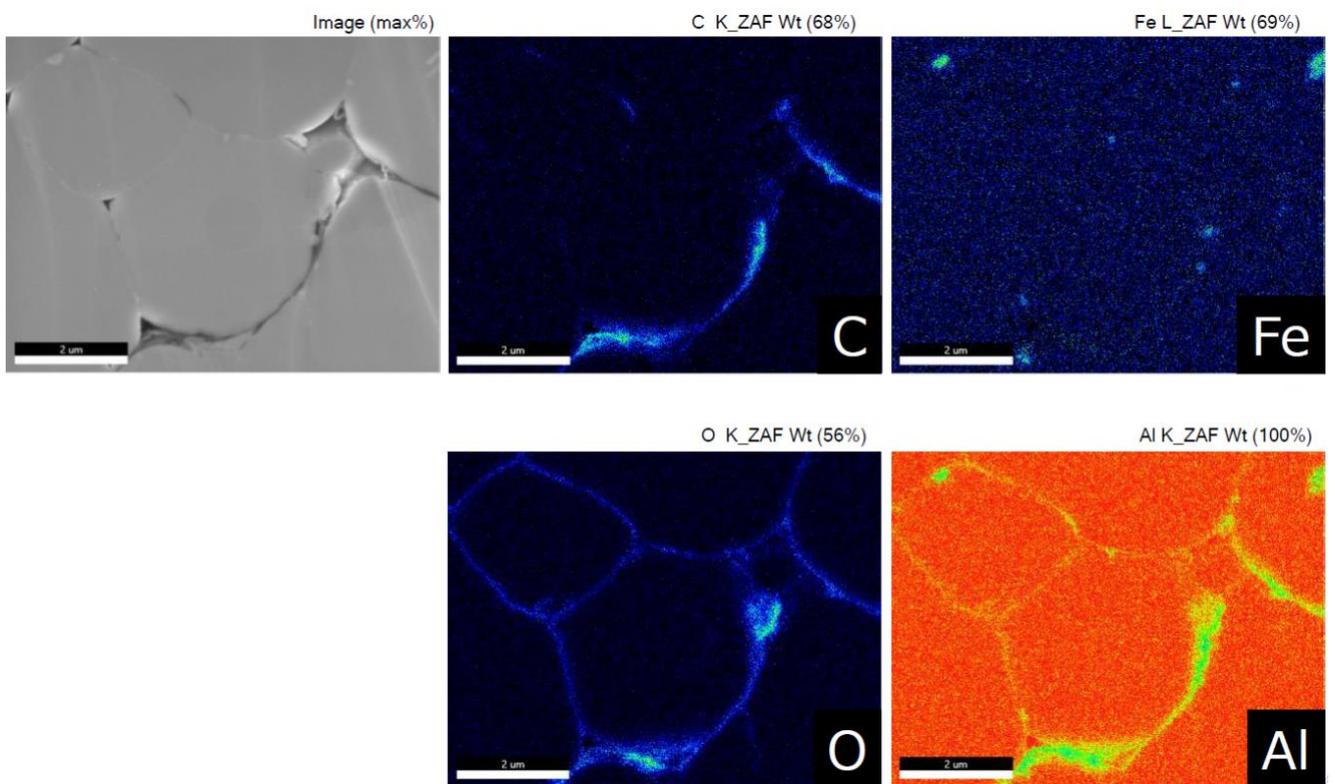
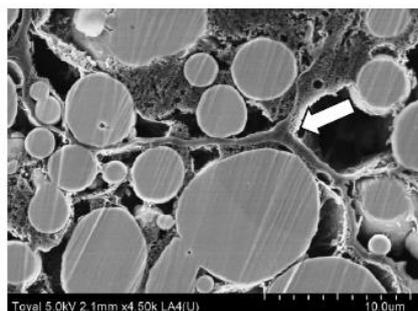


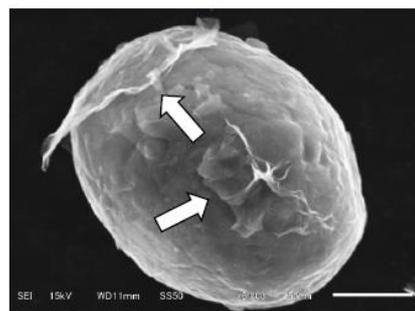
図3-2 15000倍でのグラフェン分散アルミ合金の組織観察結果 (C=0.26wt%)

断面



グラフェンは、小粒子を巻き込む形で存在

表面



グラフェンと見られる

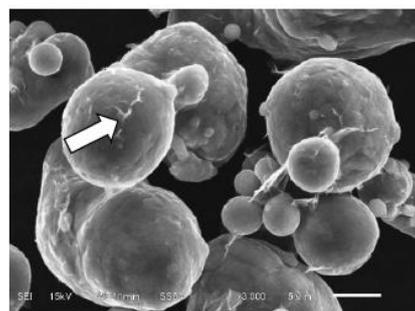
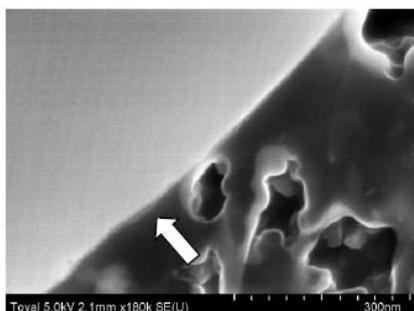
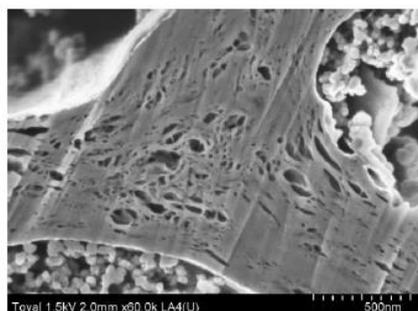


図3-3 グラフェン被覆粒子のFE=SEMによる断面及び表面観察結果

[2] グラフェン／アルミ界面の金属化合物の生成状況の把握

図3-4および図3-5は、焼結条件600℃120分の焼結体のFIBにて得た断面におけるTEM像およびEDX元素分析結果である。図3-4のアルミ粒子の界面において、酸素 (Al_2O_3) の明瞭な分布が認められる一方で、炭素の分布が認められなかった。図3-5においても炭素は観察面全般に均質な分布を示している。この現象についての結論はまだ出ていないが、最高温度の保持時間120分間の場合、時間が長すぎて微量の炭素が拡散していないか、または10nmのグラフェン層をとらえるのに解像度が不十分であるかの可能性が挙げられる。本条件 (600℃120分) における焼結体において、金属間化合物の生成は認められなかった。

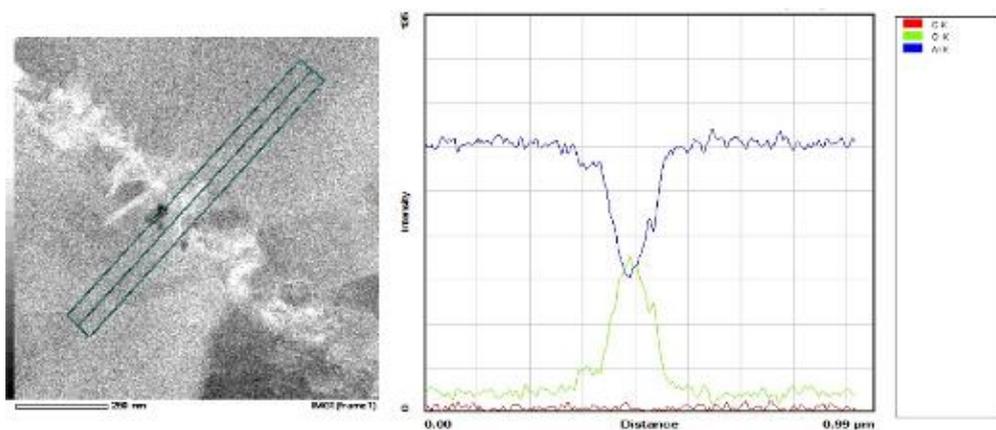


図 3-4 アルミ焼結体およびグラフェン分散アルミ焼結体

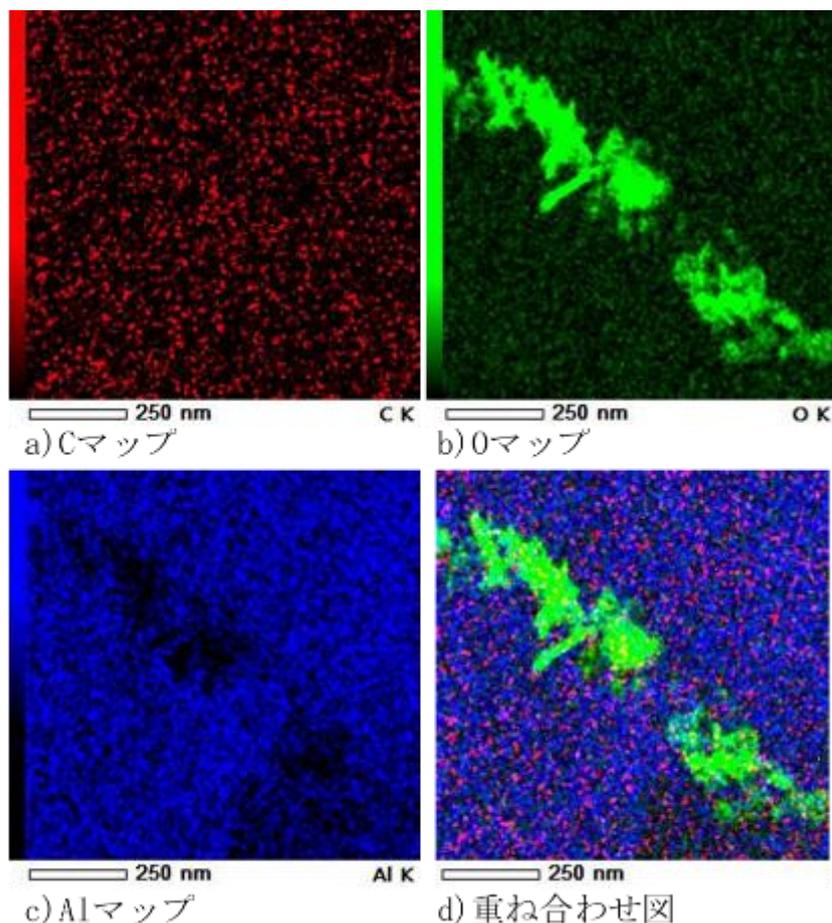


図 3-5 アルミ焼結体およびグラフェン分散アルミ焼結体

[3] マイクロ引張試験片による強度評価（予備試験）

グラフェン被覆アルミ焼結合金で期待される特性として強度の増大効果が挙げられる。また強度の増加とトレードオフになる場合の多い伸びが同時に計測できる、マイクロ引張試験片による強度評価を行う。焼結体のサイズが $\Phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ と小さく、ここから同一ロットとして最大 $n=10$ 抽出できる強度試験片及び治具の設計を行った。図3-6に焼結体と試験片の模式図、図3-7に実際の試験片および治具の写真を示す。引張試験機はAUTOGRAPH AG-20 k NG（島津製作所製）を用い、引張試験速度は 0.2 mm/分 で行った。

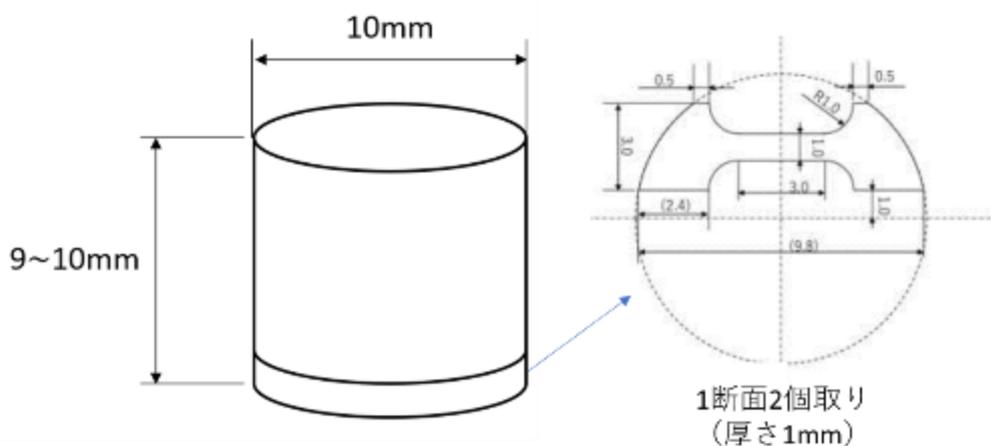


図3-6 焼結体及び試験片寸法



引っ張り試験片



治具治具と試験片の
アッセンブリー

図3-7 試験片および治具の外観

強度評価として、グラフェンを添加していない純アルミ（A1070）粉末のみを用いた試験片、及びGOを0.3wt%添加した試験片の2仕様を試作し、引張強度評価を行った。ともに平均粒径 $10\mu\text{m}$ のアルミ粉末を用い、GOはGraphenea社製の粉末を用いた。CHN分析による実際のグラフェン付着量は0.15wt%である。試験結果を図3-8に示す。GOを0.15wt%添加することで、引張強さで+13%、伸びは-15%の減少となった。但し、伸びの絶対値はGOを添加しても50%以上と高い値を示している。なお、本試験片は、グラフェン被覆後にエタノール洗浄を行っていないため、組織中に多数のボイドの存在が考えられる。このため密度は純アルミに対し低い仕様となる。

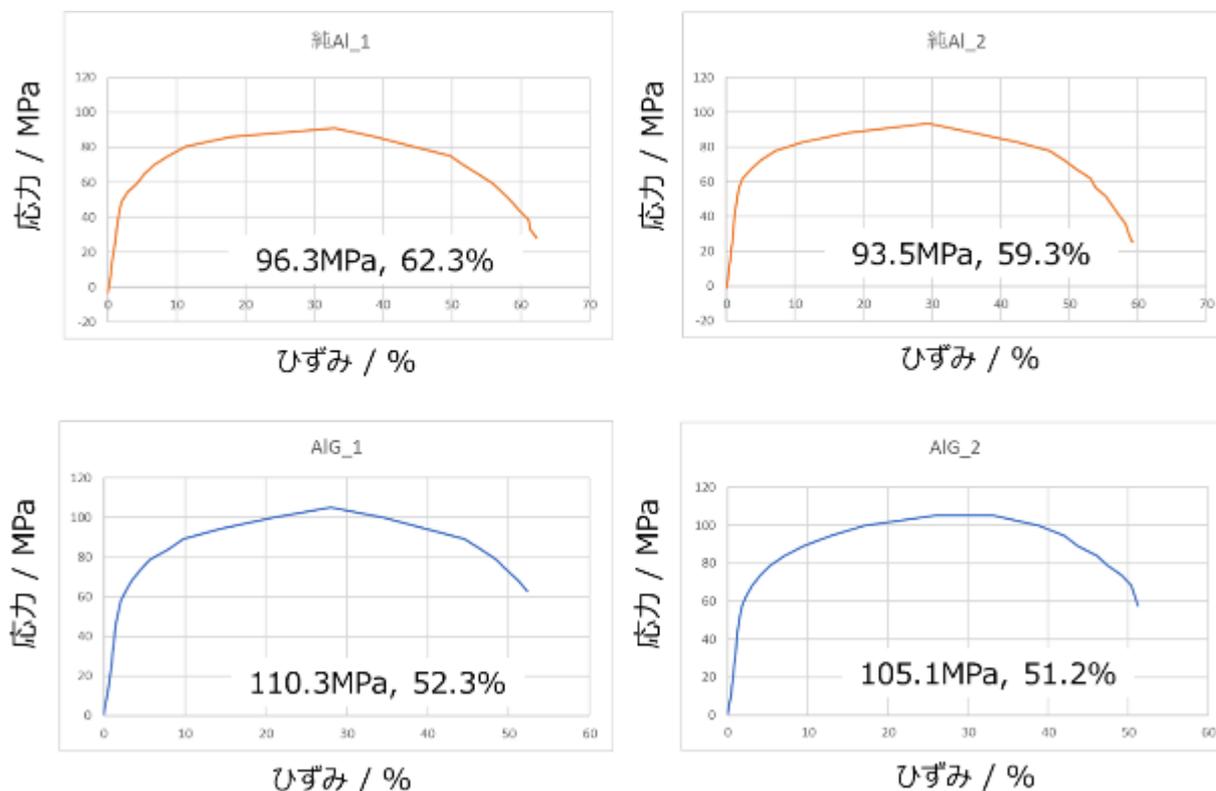


図3-8 アルミ焼結体及び0.15wt%グラフェン分散アルミ焼結体の引張強度評価結果（n=2）

図3-9に試験後のそれぞれの破断面を示す。アルミ焼結体の場合はディンプル破壊の形態が明瞭に認められる一方で、グラフェン分散アルミ焼結体ではややディンプルの形態が減少する傾向が認められた。

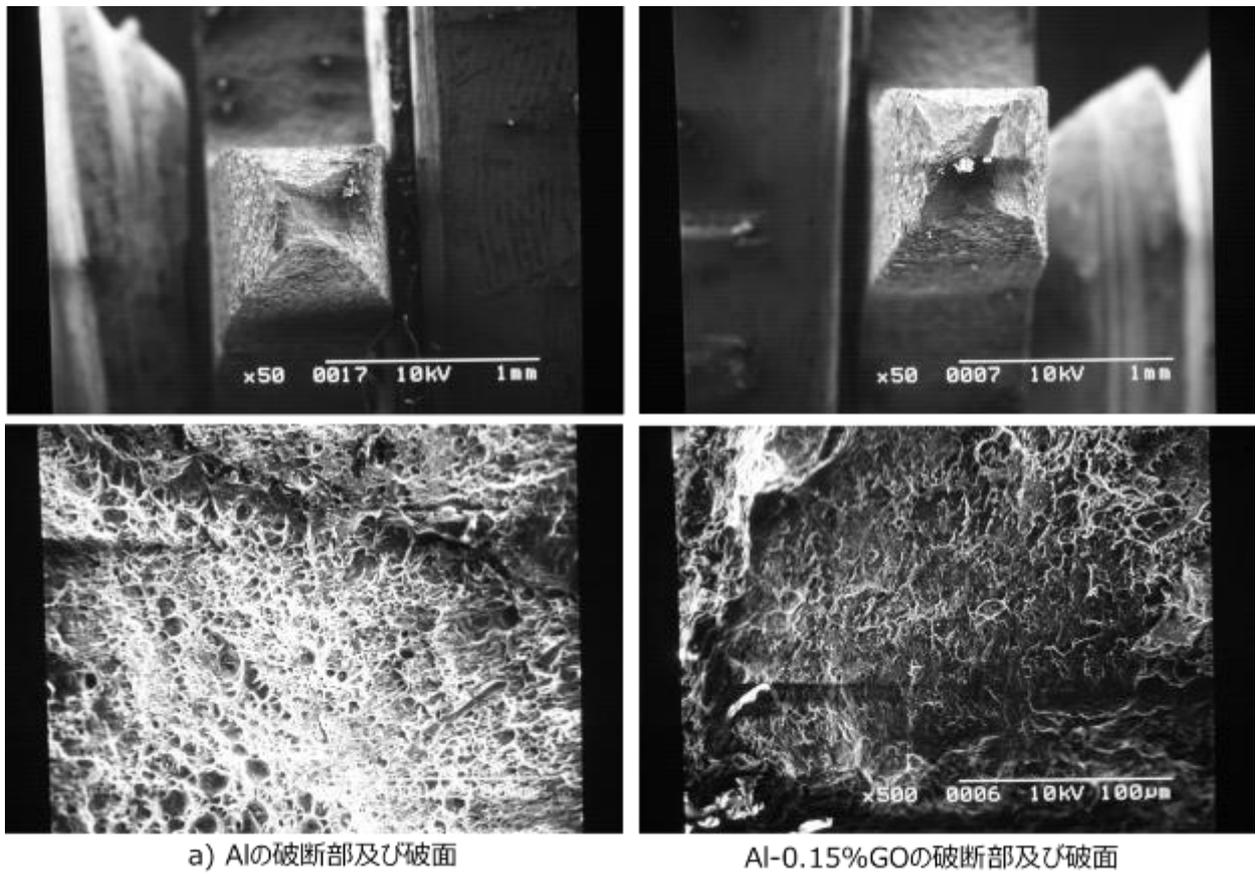


図 3-9 アルミ焼結体およびグラフェン分散アルミ焼結体

[4] グラフェン被覆アルミの強化機構

<目的>

グラフェン被覆アルミ焼結体の強度に影響する因子として、アルミニウム粉末粒径、焼結時間、GO添加量、エタノール洗浄有無に着目し、各種条件違いの11種の焼結体に対して引張試験を行った。各仕様を表3-1に示す。

表3-1 評価仕様

	PAL1	PAL10	PAL30	GAL10-1a	GAL10-1b	GAL10-1c
Graphene oxide form	-	-	-	Variance liquid	Variance liquid	Variance liquid
Powder particle size	1 μm	10 μm	30 μm	10 μm	10 μm	10 μm
Sintering time	60 min	60 min	60 min	60 min	120 min	120 min
Sintering pressure	50 MPa	100 MPa				
Graphene adhesion amount	0 wt%	0 wt%	0 wt%	0.245 wt%	0.245 wt%	0.245 wt%
Solvent (Graphene coating)	-	-	-	Water	Water	Water
Solvent (After coating)	-	-	-	-	-	-
	GAL10-2	GAL1-1	GAL1-2	GAL1-3	GAL1-4	
Graphene oxide form	Variance liquid	Powder	Variance liquid	Variance liquid	Powder	
Powder particle size	10 μm	1 μm	1 μm	1 μm	1 μm	
Sintering time	60 min	60 min	60 min	60 min	60min	
Sintering pressure	50 MPa	50 MPa	50 MPa	50 MPa	50MPa	
Graphene adhesion amount	0.427 wt%	0.304 wt%	0.851 wt%	1.112 wt%	1.739wt%	
Solvent (Graphene coating)	Water	Ethanol	Water	Water	Water	
Solvent (After coating)	-	-	-	-	Ascorbic acid	

<分析方法>

SEM/EBSDとは、SEM鏡体中での反射電子菊池線回折を用いた結晶方位解析のことである。反射電子菊池線回折は、通常、EBSP (Electron Back-Scatter diffraction Pattern)、EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction)、BKD (Back-Scatter Kikuchi Diffraction) のいずれかで略記される。EBSDによる結晶方位解析では sub-micron の領域 (空間分解能は 200nm) まで、 0.1° の精度で調べることができるため、現在では有力な方位解析手法として定着しつつある。

本研究において結晶方位分布解析は、走査電子顕微鏡/後方散乱電子線回折 (scanning electron microscope/ electron back scatter diffraction; SEM/EBSD) 法を用いた。実験装置は、株式会社 TSL ソリューションズの JSM-7001F を借用した。本実験の EBSD 解析では、結晶方位を色分けによって示した inverse pole figure (IPF) Map を用いて評価する。

SEM/EBSD 解析を行うときには試料表面を鏡面に仕上げる必要がある。本研究では、研磨方法として電解研磨を用いた。金属側を+として直流電流を流し、金属溶解とともに金属表面が平坦化・光沢化する現象を起こす研磨方法である。電解研磨の模式図及び装置を図3-10に示す。今回は本研究室の電解研磨装置を用いて研磨を行った。研磨条件を表3-2に示す。

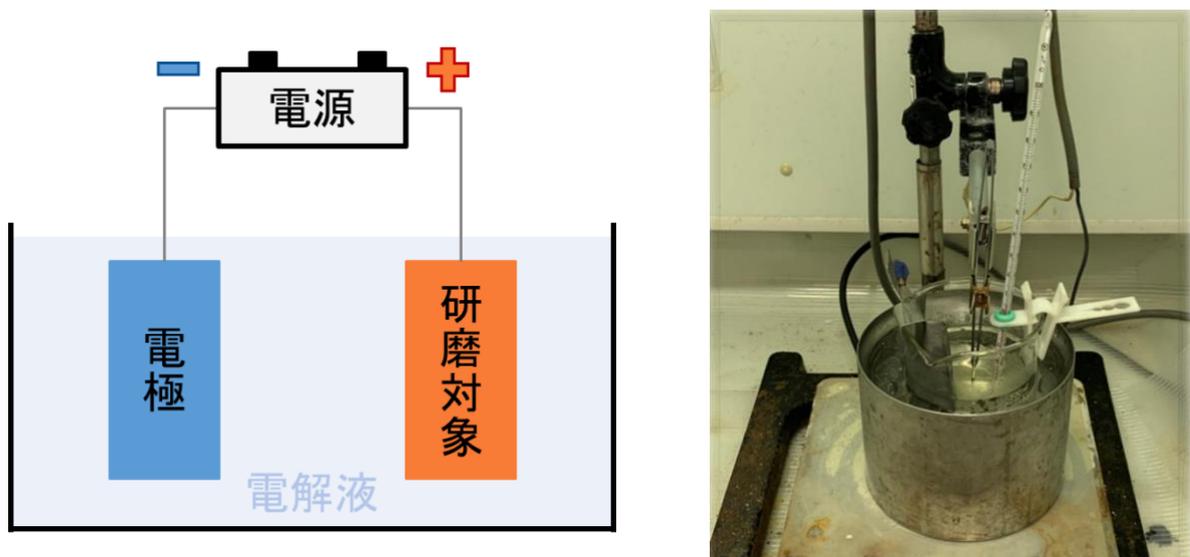


図 3-10 電解研磨の模式図及び装置。

表 3-2 研磨条件。

電解液	過塩素酸エチル
電圧	8.5V
液温	273K~283K
研磨時間	5s or 300s
陰極版	ステンレス板

<結果> 引張強度評価

表 3-1 に示す 11 仕様の引張試験の結果を仕様別に分けて示す。図 3-11 (a) は平均粉末粒径の異なる 3 種類の焼結体の結果である。アルミニウム粉末の粒径が小さくなるほど高い強度になる傾向が見られ、PAL1 の引張強度は PAL10 と比較して約 1.3 倍の値を示した。(b) はグラフェン添加焼結体の結果で、比較のため無添加 PAL1 の結果を併せて示す。アルミニウム粉末径が 1 μm の焼結体での比較では、グラフェンをエタノール中で被覆した GAL1-1 が最も高い強度を示し、水中で被覆した GAL1-2、GAL1-3 も純アルミに対しては高い強度を示し、GAL1-1 は PAL1 の約 2 倍の引張強度を示した。(c) は焼結条件の違いの 3 本の結果をまとめたもので、焼結時の焼結時間、焼結圧力は引張強度にほぼ影響のないことを示した。

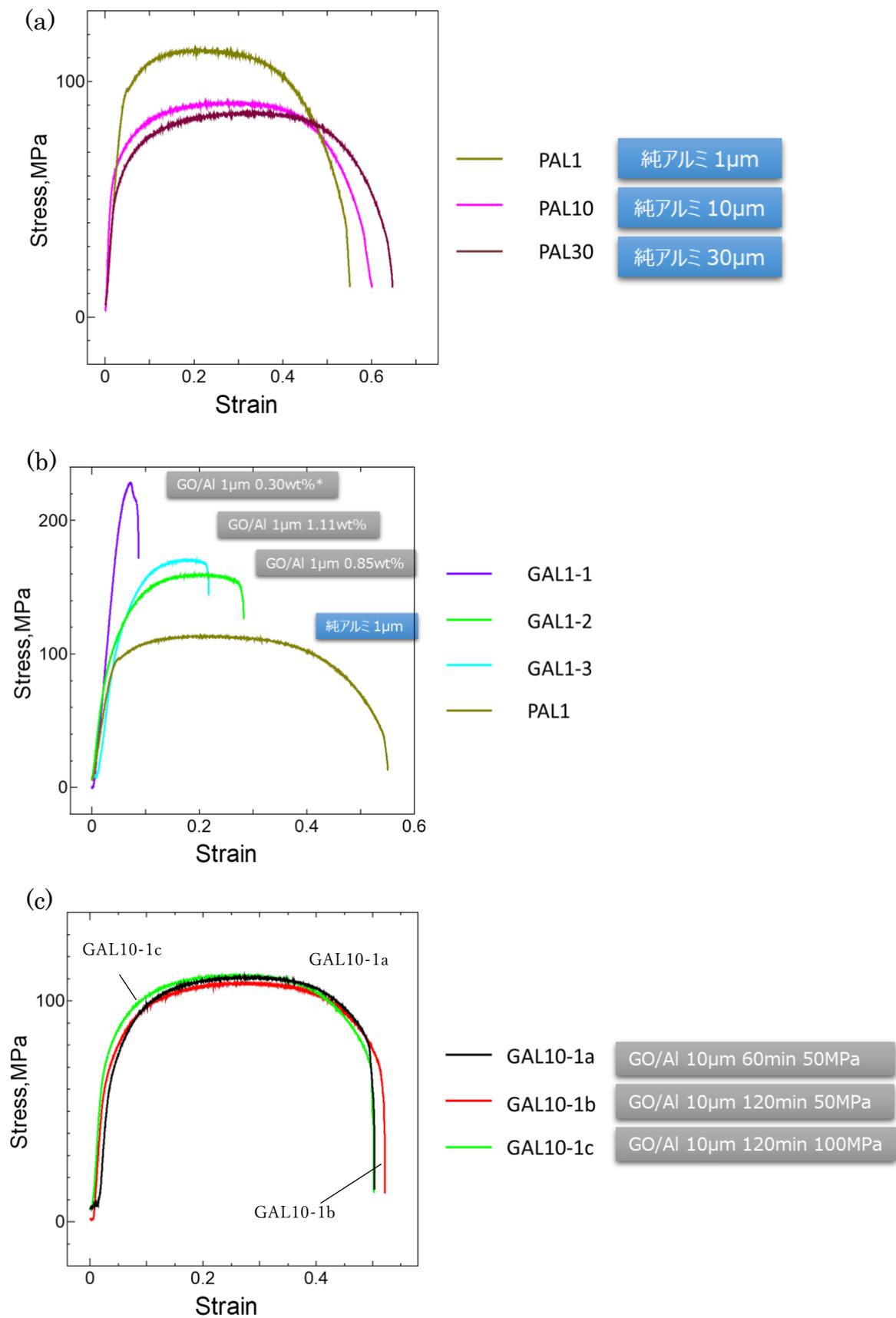


図 3-11 各焼結体の引張試験結果 (a) 平均粉末粒度の異なる純アルミニウム焼結体 (b) 焼結前平均粒径 1 μ m の焼結体 (c) 焼結条件の異なる焼結体 (*: エタノール溶媒中で被覆)

<結果> 引張破断面観察

GAL1-1、PAL1 の引張破断面の SEM 画像を図 3-12 に示す。PAL1 は引張試験の際に十分に絞られてから破断したのに対し、GAL1-1 ではほとんど絞り過程がないまま脆性的な破壊に至ったことがわかる。このことよりグラフェン添加で強度が増加するが延性は減少する傾向を示した。

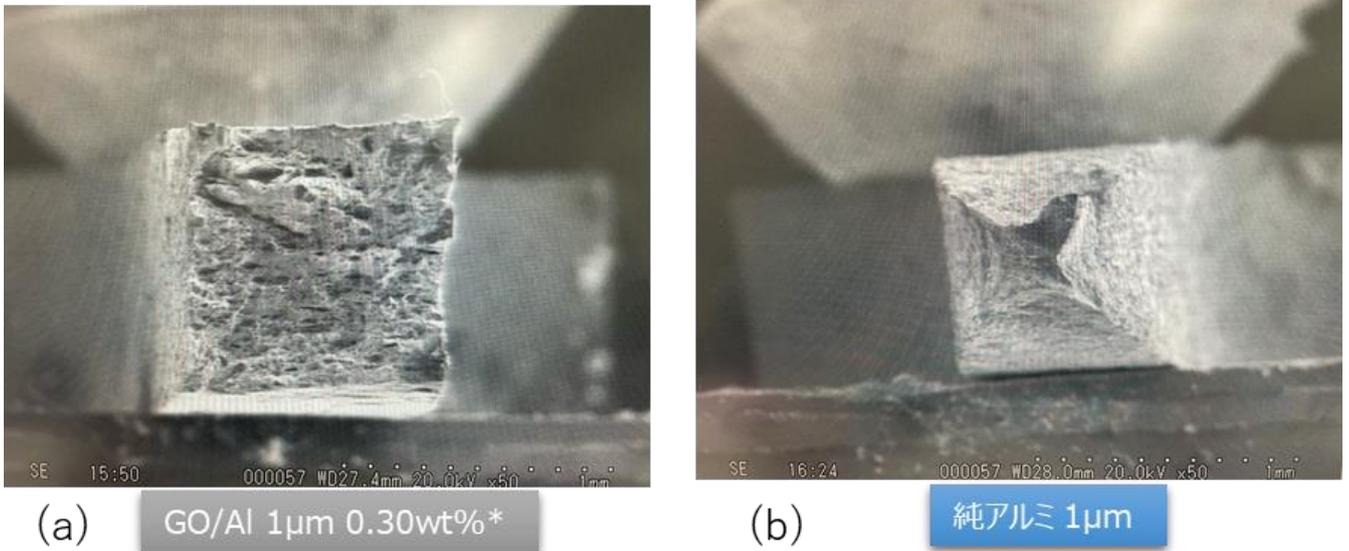
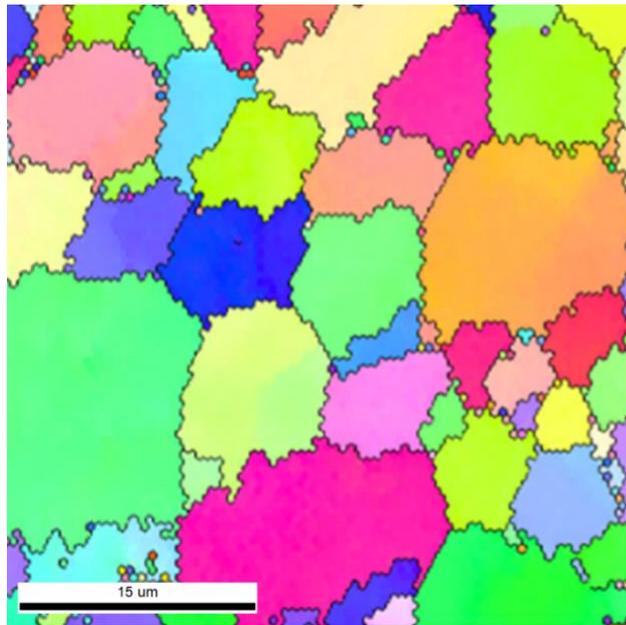


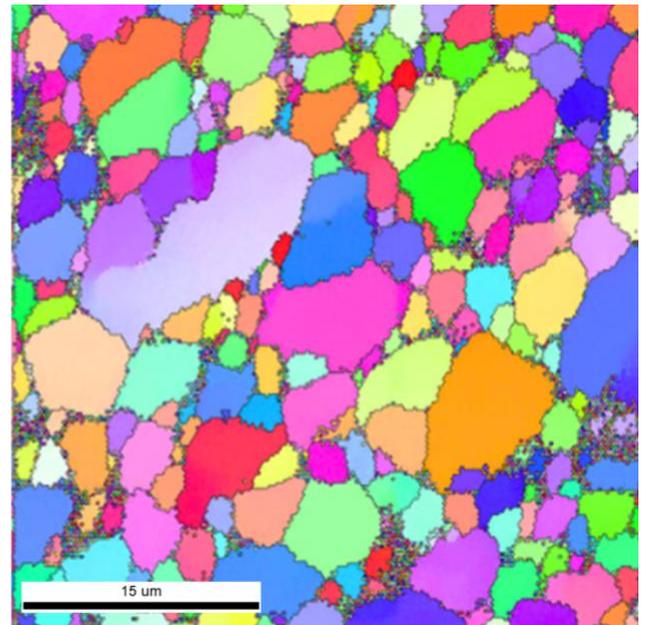
図 3-12 引張試験片の破断面 SEM 画像 (a:GAL1-1, b:PAL1)
(*: エタノール溶媒中で被覆)

<結果> EBSD による解析

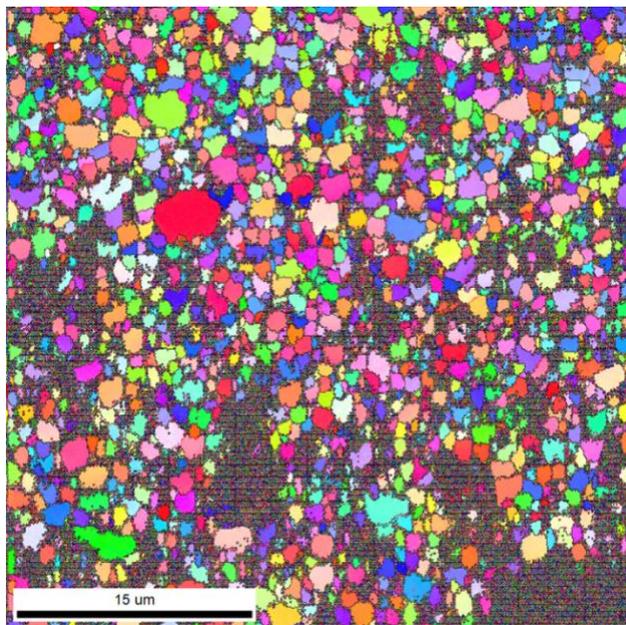
引張試験片のつかみ部を研磨して観察した EBSD 解析による IPF マップを図 3-13(a, b, c)に示す。解析の結果、結晶方位分布に偏りはほとんど見られないことが分かった。図 3-14 は解析範囲における結晶粒度分布である。PAL10 の平均結晶粒径は $9.41 \mu\text{m}$ 、PAL1 の平均結晶粒径は $4.86 \mu\text{m}$ 、GAL1-1 の平均結晶粒径は $1.08 \mu\text{m}$ であった。PAL1 の元のアルミニウム粉末の平均粒径は $1 \mu\text{m}$ であるので、PAL1 は焼結の過程で大幅に粒成長していることが分かる。それに対して GAL1-1 の平均粒径は $1.08 \mu\text{m}$ であるため、ほとんど粒成長していないことを確認した。これらの結果から、アルミニウムをグラフェンで被覆することで、アルミニウムの粒成長を妨げる効果のあることが判明した。



(a) 純アルミ 10 μm



(b) 純アルミ 1 μm



(c) GO/Al 1 μm 0.30wt%*

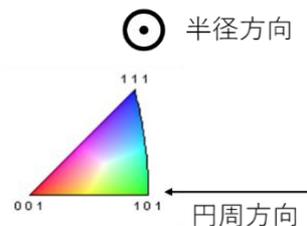
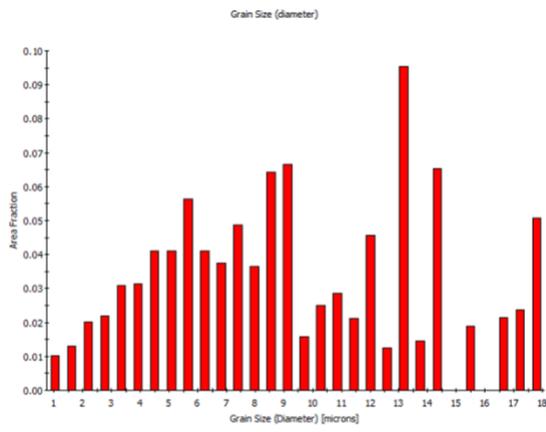
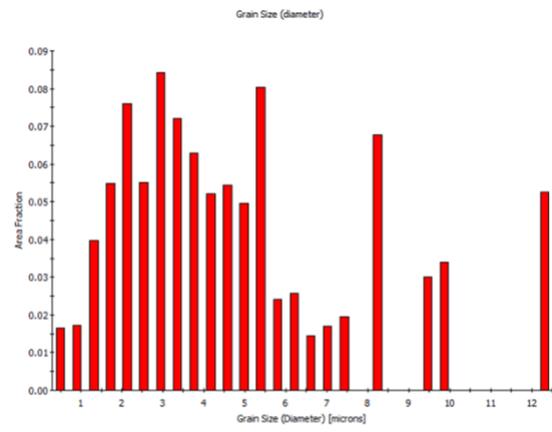


図 3-13 試料の IPF マップ (a) PAL10 (b) PAL1 (c) GAL1-1
(* : エタノール溶媒中で被覆)



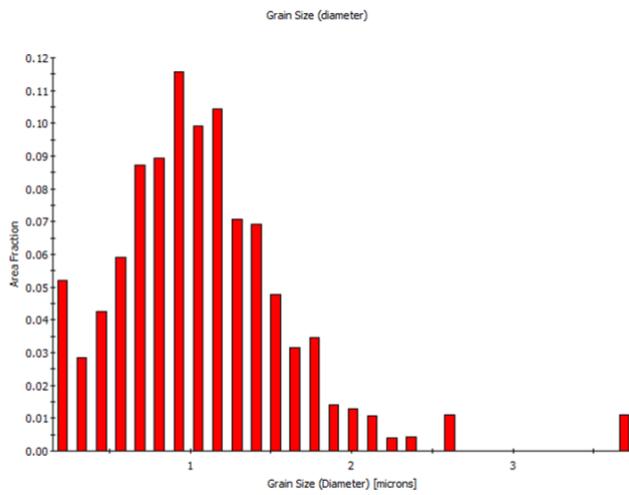
(a)

純アルミ 10 μ m



(b)

純アルミ 1 μ m



(c)

GO/Al 1 μ m 0.30wt%*

図 3-14 EBSD 解析範囲における結晶粒度分布 (a) PAL10 (b) PAL1 (c) GAL1-1
(*: エタノール溶媒中で被覆)

図 3-15 は PAL1・PAL10・PAL30 のデータを用いて Hall Petch の関係から強度の回帰直線を引いたものである。GAL1-1 は、PAL1 に対し+105%の強度向上効果が認められ、ホールペッチ則に基づき整理した結果、1 μ m の粒径維持による効果が 60%、グラフェン添加効果が 45%であることが分かった。図 3-16 に、アルミニウム粉末の粒径が 1 μ m の他の仕様を、Gal1-1 と同じ粒径であると仮定して比較した結果を示す。初期のアルミ粉末の粒径が同じでも、アルミニウムを被覆する条件や、グラフェンの添加量、被覆後の後処理により強度は異なる。また、点線で示す純アルミの線より低い仕様については、焼結後に粒成長している可能性があり、処理方法やグラフェンの添加量により、粒成長を抑制する作用に差が現れると考えられる。

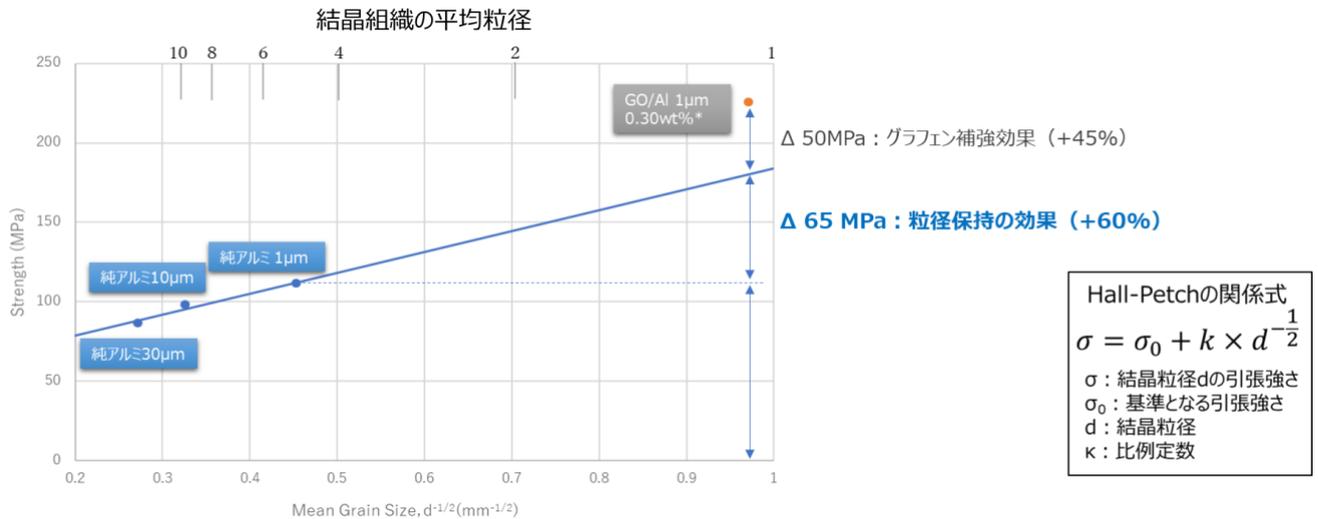


図 3-15 EBSD より算出した結晶粒径と強度の関係

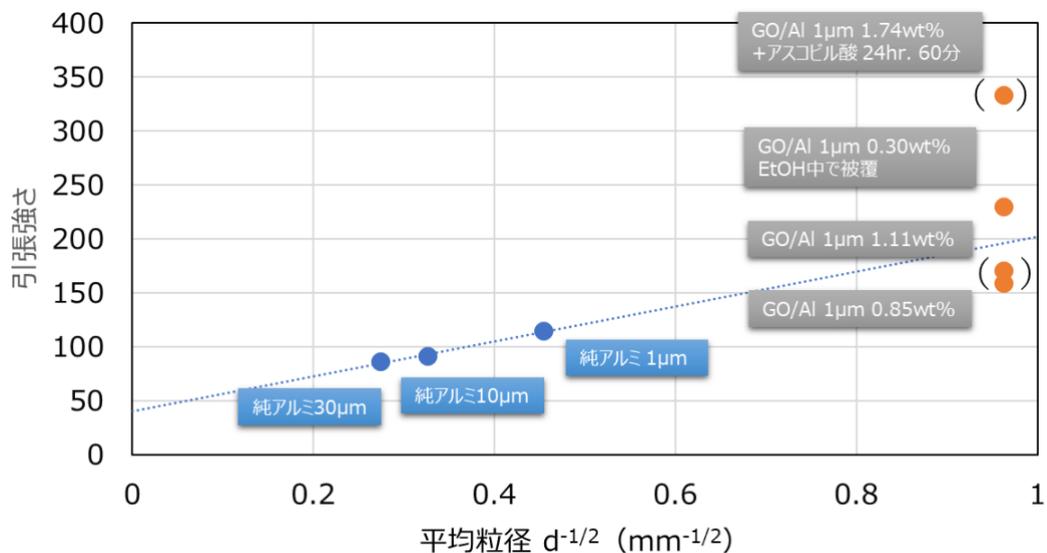


図 3-16 グラフェン被覆アルミ焼結体の仕様違いの引っ張り強さ
 * () の表記は EBSD で未計測のため仮のプロット

図 3-17 にアルミニウムの強度に対するフィラー違いでの強化率の比較結果を示す⁹⁾。フィラーの添加量に対する強化率を縦軸にとって整理しており、硬質粒子である SiC や、炭素系材料のカーボンナノチューブを添加した際の強化率に対し、グラフェン被覆アルミ焼結体の強化率はいずれも高く、特にエタノール中で被覆した仕様で最も高い強化率を示した。エタノール中の被覆は水による水和物の発生やアルミニウム粉末の酸化が抑えられるため、酸化グラフェンの還元性もよい。またグラフェン被覆後にアスコビル酸で化学還元した仕様も高い強化率を示した。以上のことから、これまで熱伝導率向上のために行ってきた様々な方策が、機械的特性にも有効に作用することが期待される。これまで GO によるアルミ合金の強化率は、SiC や CNT (カーボンナノチューブ) を上回ると報告されていたが⁹⁾、GO の被覆条件やその後の化学還元により、更に大幅に強化できる可能性が示された。

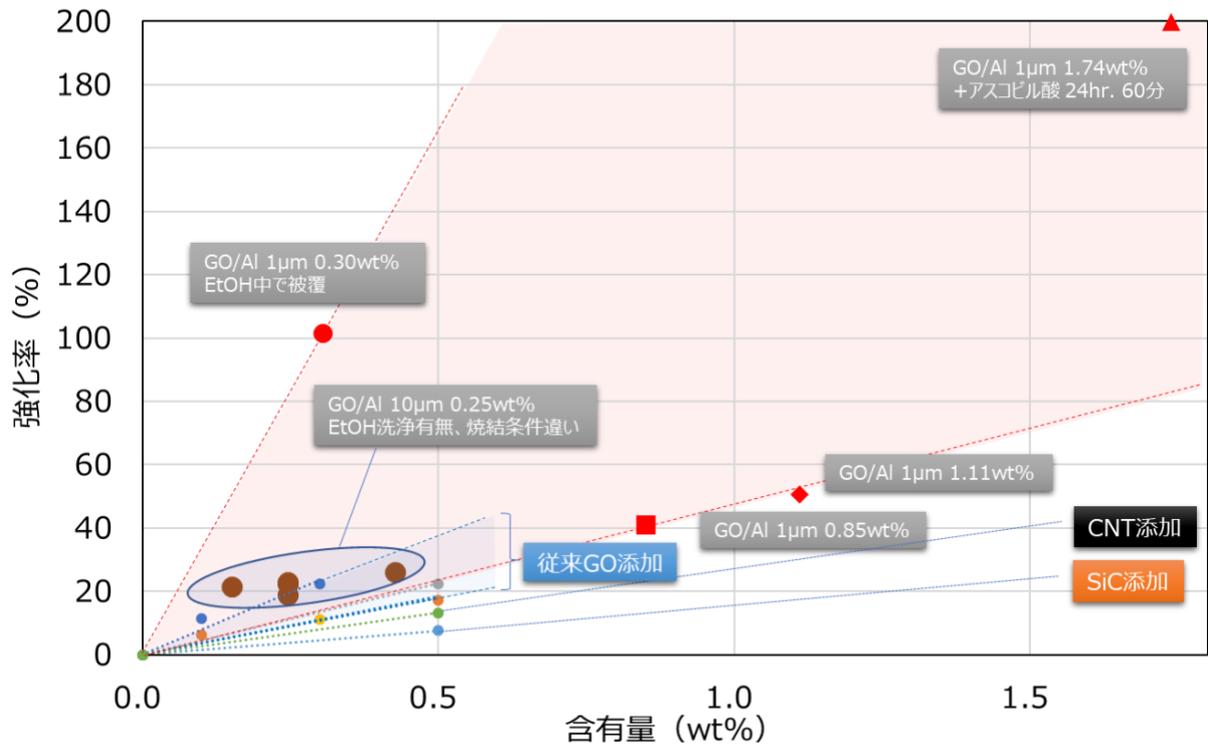


図 3-17 アルミニウムの強度に対するフィラー違いでの強化率の比較 (比較データを文献⁹⁾より引用)

参考文献

- 1) Le Zhang, Guangmei Hou, Wei Zhai, Qing Ai, Jinkui Feng, Lin Zhang, Pengchao Si, Lijie Ci, "Aluminum/graphene composites with enhanced heat-dissipation properties by in-situ reduction of graphene oxide on aluminium particles", Journal of Alloy and Compounds, 748, (2018), P.854-860.
- 2) 株式会社東レリサーチセンター、CHN 元素分析
https://www.toray-research.co.jp/technical-info/analysis/organic/org_008.html.
- 3) Choi Jung-Ho, Keisuke Ishii, Takahisa Kato, Masahiro Kawaguchi, "Evaluation and Prediction of Mechanical Properties of DLC Films by Raman Spectroscopy (Report 1)", Tribologist, Vol. 58, No. 8, (2013) p596-602, in Japanese.
- 4) M. Gasch, D. Ellerby, I. Irby, S. Beckman, M. Gusman, and S. Johnson: J. Mater. Sci., 2004, vol. 39, pp. 5925-37.
- 5) 酸化グラフェン(chemicalbook.com)HP より
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_JP_CB72470899.htm#:~:text=%E9%85%B8%E5%8C%96%E3%82%B0%E3%83%A9%E3%83%95%E3%82%A7%E3%83%B3%20%E7%89%A9%E7%90%86%E6%80%A7%E8%B3%AA%20%E6%AF%94%E9%87%8D%20%28%E5%AF%86%E5%BA%A6%29%20%3A,0.981%20g%2FmL%20at%2025%20%C2%B0C
- 6) Vedantu Engineering Service Company, Equation for the action of heat on aluminium Hydroxide.
<https://www.vedantu.com/question-answer/write-an-equation-for-the-action-of-heat-on-class-11-chemistry-cbse-5fa240ea8c64b37862f084f6>
- 7) K. Kanishka H. De Silva , Hsin-Hui Huang , Rakesh Joshi ,Masamichi Yoshimura, Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide, Carbon 166(2020)74-90.
- 8) 腐食防食協会（編） 2000「腐食・防食ハンドブック」 p.174
- 9) Xin Gao, Hongyan Yue , Erjun Guo, Hong Zhang, Xuanyu Lin, Longhui Yao, Bao Wang, Preparation and tensile properties of homogeneously dispersed graphene reinforced aluminum matrix composites, Materials and Design 94 (2016) 54-60.

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

グラフェンを被覆したアルミニウム粉末の焼結体の強度及び従来材料との比較を図3-17で行い、各材料の添加量に対する強度向上効果を算出した結果、特に酸化還元を強化したグラフェン被覆後にアスコビル酸で処理した焼結体、及びエタノール中でグラフェン被覆した仕様の焼結体で、G0の報告例を大幅に越える強度向上効果が得られた。

<算出結果>

SiC添加	: +16%/wt% (文献 ⁹⁾)
CNT添加	: +27%/wt% (文献 ⁹⁾)
G0添加	: +47%/wt% (文献 ⁹⁾ による中央値、および今回計測した下限値)
G0+アスコビル酸処理	: +113%/wt%
EtOH中でのG0被覆	: +330%/wt%

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

1) 本研究で確立した評価方法の他の研究への応用

本研究で確立したグラフェンに関する評価手法は他の研究でも応用可能と考えている。ラマン分光分析は、XPS分析に比べ大気下での非破壊試験であり、水素を含む官能基の簡易的な評価手法となり得ることを示した(3.1[6])。現在当研究室で取り組む、炭素系ナノ粒子添加(酸化グラフェン、フラーレン、ナノダイヤモンド等)による潤滑油の低摩擦化において、摩擦のカギとなる-C-OH/-C=OOH基の簡易的な定量化手法として活用している(間接的な成果)。

2) 高熱伝導化

酸化グラフェンを用いてアルミニウム粉末を被覆した焼結体での、高熱伝導化の検討を進めてきたが、目標未達の最大の要因は、グラフェン層の結晶性改善が不十分であった点にあり、一度酸化した酸化グラフェンの還元が容易でないことと捉えている。このため、本研究を継続する前に、一旦、ほぼ酸化の無い理想状態のグラフェンを用いて、モデルの再検証が必要と考えている。その際には水への分散性の確保や、アルミニウムへの誘因力をどう確保するか等の様々な課題を検討する必要もある。また3.2[7]で示した、水への高い分散性と酸化成分の少ない点を両立したrG03, rG0-4も検証になり得ると考えている。これらの点を踏まえ、引き続き基礎研究を継続する予定である。

3) 高強度化

4.1で述べたように、グラフェン被覆アルミ焼結体は、従来の複合材料に比べ、大幅な強度向上効果の期待できることが分かった(図3-17)。しかしながら、ホールペッチ則による結晶粒を維持する効果以外については、グラフェン自体の強度向上に繋がる因子の詳細な把握が必要であり、実用化に向けて引き続き研究を継続する必要がある。このため、少なくとも令和6年度についてはこれまでのメンバーと共同研究を進める。また、3-3[4]の図3-17(b)に示すように、高強度化に伴う伸びの低下は大きな課題である。この課題の解決のため、粉末成型後の引き抜き加工による組織制御により改善を試みる。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本件の研究を進めるにあたり、以下の2件の学会表彰を受賞した。

1) 日本機械学会 2022年 茨城講演会 優秀講演賞を受賞(2022/8)

タイトル: グラフェン分散アルミニウム合金の粒子界面における酸化還元性の改善と熱特性への影響

発表者：福谷幸大、馬淵豊、Bin Abdul Sukor Abdul Adzim、塩田正彦、村上勇夫、荒木祥和

2) 軽金属学会 第145回秋期大会 優秀ポスター発表賞を受賞 (2023/10)

タイトル：グラフェン被覆アルミニウム焼結体の引張特性と微細組織

発表者：坂本峻世、渡辺孝太郎、高山善匡、渡部英男、福谷幸大、Bin Abdul Sukor ABDUL ADZIM、馬淵豊

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

全体の運営委員会とは別に、宇都宮大学内において、定期ミーティング(全7回、7(3)に記載)を行い、専門の異なる研究室間で情報を共有し、論議を行った。これにより迅速な試作と評価のサイクルを回すことで、グラフェン被覆アルミ粉末を用いることの強度向上効果が明らかとなり、学会発表において優秀賞を受賞するに至った。

5. 2 経費の効率的執行

特になし

6. まとめ、今後の予定

グラフェン被覆アルミ粉末からなる高熱伝導焼結合金の界面設計として、熱性能に影響する各因子を定量化するための分析手法として6件の新たな評価手法を確立した。また、グラフェン被覆層の結晶性を改善する手法として、原料粉末から焼結行程までの各プロセスにおける改善点を抽出し、前記の評価手法を駆使してそれぞれ改善を試みたが、最終目標の熱伝導率300W/Km以上に対し、最大で208W/Kmに留まり目標未達となった。目標未達の最大の要因は、グラフェン層の結晶性改善が不十分であった点であり、酸化グラフェンの還元が容易でないことと捉えている。

一方、グラフェン被覆アルミ粉末を用いることによる強度解析において、試験片断面が1mmx1mmの極小試験片を用いての引張試験方法を確立した。また試験後の組織をEBSD分析により解析した結果、結晶方位については特徴的な傾向は認められなかったものの、高温焼結時の粒成長が粒界のグラフェン層により抑制され、ほぼ初期の結晶粒径が維持されていることがわかった。この結果、グラフェン被覆アルミ粉末合金による強度向上効果が、ホールペッチ則による結晶粒径が小さいことによる効果と、グラフェン自体の補強効果の2つの作用で説明できることを明らかにした。またフィラーとしてのグラフェン添加が、SiCやカーボンナノチューブの添加に対し、大幅に高く効率的であり、また高熱伝導化として取り組んだグラフェン層の結晶性改善の方策が、強度向上においても有効であることが判明した。

以上の成果及び技術的な見通しから、引き続きこれまでのメンバーと共同研究を進め、グラフェン被覆アルミ粉末合金の界面設計についての基礎研究を継続する。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	該当なし
学会発表	11件
展示・講演	1件
雑誌・図書	該当なし
プレス	1件
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

該当なし

(3) その他特記事項

年月日	開催名称	実施場所	備考
令和3年10月5日(火) 10:00- 11:30	運営委員会	オンライン	参加者：宇大 馬淵、東洋アルミ 村上、田中、村川、日軽金 塩田
令和4年5月19日 (木) 14:00- 17:00	運営委員会 兼 研究室 見学会	宇都宮大学工学部機械 システム工学コース学 科会議室	参加者：宇大 馬淵、高山、坂 本、福谷、Adzim、東洋アルミ 村上、村川、菅野、安藤、日軽 金 塩田
令和4年8月31日 (水) 15:00- 17:00	小委員会(強度評価打合 せ#1)	宇都宮大学工学部機械 システム工学コース7号 館408号室	参加者：宇大 馬淵、高山、福 谷、Adzim
令和4年9月26日 (月) 17:00- 18:30	小委員会(強度評価打合 せ#2)	宇都宮大学工学部機械 システム工学コース7号 館408号室	参加者：宇大 馬淵、高山、坂 本、福谷、Adzim
令和4年10月27日 (木) 11:00- 12:30	運営委員会	オンライン	参加者：宇大 馬淵、高山、坂 本、福谷、Adzim、東洋アルミ 村上、村川、日軽金 塩田
令和4年12月2日(金) 17:15- 18:30	小委員会(強度評価打合 せ#3)	宇都宮大学工学部機械 システム工学コース7号 館408号室	参加者：宇大 馬淵、高山、坂 本、福谷、Adzim
令和5年3月10日 (金) 10:00- 11:30	運営委員会	オンライン	参加者：宇大 馬淵、高山、坂 本、福谷、Adzim、東洋アルミ 村上、村川、日軽金 塩田
令和5年6月27日 (火) 15:00- 16:30	小委員会(強度評価打合 せ#4)	宇都宮大学工学部機械 システム工学コース7号 館408号室	参加者：宇大 馬淵、高山、坂 本、福谷、Adzim
令和5年7月26日 (水) 16:00- 18:00	小委員会(強度評価打合 せ#5)	宇都宮大学工学部機械 システム工学コース7号 館408号室	参加者：宇大 馬淵、高山、坂 本、福谷、Adzim

令和5年9月24日 (火) 16:30-18:00	小委員会(強度評価打合せ#6)	宇都宮大学工学部機械システム工学コース7号館408号室	参加者: 宇大 馬淵、高山、坂本、福谷、Adzim
令和5年11月24日 (金) 15:00-16:30	小委員会(強度評価打合せ#7)	宇都宮大学工学部機械システム工学コース7号館408号室	参加者: 宇大 馬淵、高山、坂本、福谷、Adzim
令和5年12月5日(火) 10:00-12:00	運営委員会	オンライン	参加者: 宇大 馬淵、高山、坂本、福谷、東洋アルミ 村上、村川、日軽金 塩田
令和6年1月15日 (月) 11:00-12:00	小委員会(静水圧プレス打合せ1)	オンライン	参加者: 馬淵、村上、塩田
令和6年1月29日 (月) 11:00-12:00	小委員会(静水圧プレス打合せ2)	オンライン	参加者: 馬淵、村上、塩田