

超音速飛翔粒子の衝突時の塑性変形の 解析による複合材料合成の高効率化

東京工業大学 工学院機械系
准教授 赤坂 大樹

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017031)

キーワード：コールドスプレー，粒子速度，複合材料厚膜

1. 研究の目的と背景

粉体を超音速の気体に載せて基材に衝突・積層させて厚膜を得る技術に図 1 に示すコールドスプレー法がある。作動ガスを超音速ノズルで加速し、この音速流に金属や樹脂粒子を載せ、基材表面に衝突させて粒子を塑性変形させることで堆積させる技術で、数 mm～cm 厚の膜を堆積できる¹⁾。

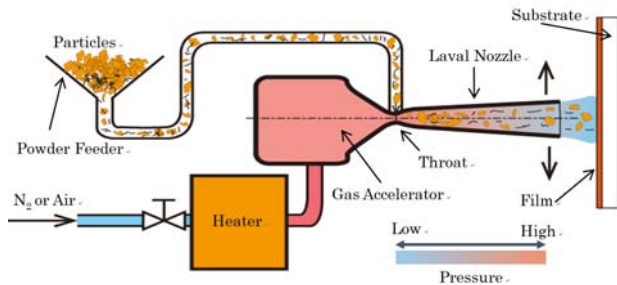


図 1. コールドスプレー装置の概略図¹⁾。

即ち、コールドスプレー法での膜の堆積には衝突時の塑性変形が大きな鍵を握る。この塑性変形の条件は純金属粒子では、図 2②に示す膜が堆積される衝突速度領域がある²⁾。基材に衝突した粒子は速度が臨界速度付近であると、衝突時に塑性変形し、基材上に粒子は堆積する。飛翔速度が速すぎると図 2 の様に基材を孔食し、遅過ぎると粒子が塑性変形せずに弾かれる。金属の臨界速度は一般的に 300～1200 m/s で粒子持つ運動エネルギーにより衝突時に粒子が塑性変形して基材上に堆積物を形成する。

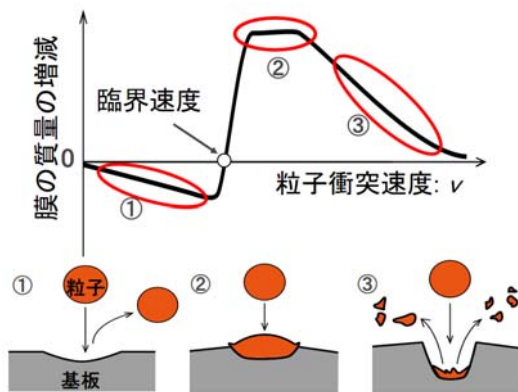


図 2. 粒子の衝突速度と膜形成の関係²⁾。

近年、カーボンナノチューブ(CNT)等のナノ機能材料を金属や樹脂粒子中に混合し、コールドスプレー法を用いて、複合材料を形成する研究が 2010 年頃から行われてきた^{3,4)}。従来、これら複合材料は樹脂と機能材料を混練後、金型に流し込んだり、混練された複合材料ペレットを射出成形する等して作製されてきた⁵⁾。これら複合材料の作製法は加熱や混練で、機能材料が劣化する。コールドスプレー法では粒子の融点迄、上昇させる事なく、比較的低温で膜や 3 次元構造物を形成でき、更に、混合粒子から直接造形できると考えられる。

一方で、コールドスプレー法における技術的課題は CNT 等のナノ機能材料の導入率が低い事にある⁶⁾。これは本法による複合材料合成が、金属や樹脂の母材粒子の衝突時の塑性変形により膜が堆積する一方で、CNT 等は塑性変形を起こしづらく、膜内に導入されにくいと予測される。このため、本研究は CNT 等の炭素系ナノ材料を機能性ナノ材料として選択し、これを金属や樹脂などの粒子に混合し、衝突時の臨界速度に最も大きな影響を与える衝突速度の CNT の添加による変化を把握した。その結果から衝突時の母材及び CNT の衝突時の塑性変形挙動と、機能材料が如何に塑性性材料内に取り込まれているかを解析・予測し、最終的にコールドスプレー法によって CNT 等の機能性ナノ材料を高濃度に含む複合材料膜合成の効率を上げる手法を開発することを目的として研究を行った。

2. 実験方法

機能性粒子としてカーボンナノチューブには Vapor Growth Nano Fiber (VGNF：昭和電工製)を、ナノダイヤモンドを用いた。金属粒子として、平均粒径 20 μm の球状純銅粒子(福田金属箔粉社製：Cu-HWQ-20)を、樹脂には平均粒径約 20 μm のポリエチレン(PE：フローセン UF-20S：住友精化製)を用いた。これらの粒子はコーヒールにより約 10 秒攪拌し、混合粒子を得た。基板には 46 のアルミナ粒子でサンドブラスト処理し、比表面積を増大させたアルミニウム板および、Polypropylene (PP) 板を用いた。

複合材料膜の合成には DYMET 423 と Advanced Cold Gas System (スタータック社製)を組み合わせた低压コールドスプレー装置を用いた。粒子の加速に用いる作動ガスには、

0.4~0.64 MPaの空気若しくは窒素を用い、図1のヒータにより加熱し、作動ガスの加速器に送られた。原料粒子はパウダーフィーダから、ステンレス製のラバルノズルのスロート部へ供給され、スロート部の負圧によってノズル内に引き込まれる。加速器上流で加熱・整流されたガスはこのスロート部で粒子と混合され、ノズル出口に近づくにつれ作動ガスの圧力は低下する一方、流速は加速される。原料粒子はノズル内での流れにのせることで、加速させ、基板に衝突・堆積させた。

飛翔粒子の計測には当初、高速度カメラによる計測を予定していたが、粒子の輝度が低いこと等から画像の検出ができなかったため、粒子画像流速測定法(PIV)を用いた。測定はダイオードレーザ利用高速移動粒子測定観察装置:HiWatch(Oseir 製)を用いた。樹脂等の光沢のない粒子については金を数nm堆積させて計測を可能とした。速度の検出位置は基材の設置位置とし、基材衝突時の速度を測定した。

3. 実験結果

3.1 飛翔粒子速度

銅に対して0.5及び1.0 wt.%, PEに対して9.1 wt.%のCNTを機械混合した粉体を各作動ガスの圧力でコールドスプレー装置から投射した際の基板衝突時の粒子速度をPIV法により測定した結果を図3に示す。銅とCNTの混合粉体では、作動ガス圧の上昇に従い、粒子速度が上昇し、混合したCNTの濃度の上昇に従って粒子速度が上昇した。一方、PEとCNTの混合粉体では、PE粉体のみでの投射においては0.35 MPa以下ではノズル内でPE粒子が軟化し、流路をふさいだ為、投射できなかったが、CNTを添加した場合には0.3 MPaから投射でき、圧力と粒子の衝突速度にCNTの添加の影響が小さい事が示された。更に、同じ作動ガス圧力ではPEがCuに比べて投射速度が100 m/s程度、大きい事も示された。

一般に図2の②の領域であれば粒子は塑性変形により膜は堆積し、衝突時の粒子の塑性変形量は粒子速度が高い方が大きくなることから膜の付着効率は上がると考えられる。一方で、CuとCNTの混合粉体からの複合材料膜の堆積ではCNTの濃度上昇と共に粒子速度が図4に示す様に上昇したにも関わらず、一般的に本法での膜の堆積効率はCNTが多い程、低下している。このことからCuとCNTの混合粉体からのCuとCNTの複合材料膜の形成では図2に示したコールドスプレー法の粒子の堆積を左右する粒子速度が純金属の堆積条件と大きく異なる事が示された。

一方、PE粒子にCNTを添加しても粒子の速度に大きな変化はない。このCuへのCNT添加による粒子速度上昇はこれら粒子とノズルの摩擦による減速が生じていると考えられる。ラバルノズルに用いられるステンレス等の鉄系材料に対する各材料の摩擦係数を比較するとPEでは0.01、一方のCuでは0.46と大きな差がある⁷⁾。一方、CNT等のsp²系炭素材料には固体潤滑性がある即ち、CuへのCNTの

添加により元々、鉄系材料に対して摩擦係数の高いCuに固体潤滑性を有するCNTが添加される事で⁸⁾、ノズル内壁との衝突による粒子速度低下が抑制されたと考えられる。一方のPE粒子は元々、その摩擦損が小さいため、CNTの添加による摩擦抑制効果が表れなかったと考えられる。

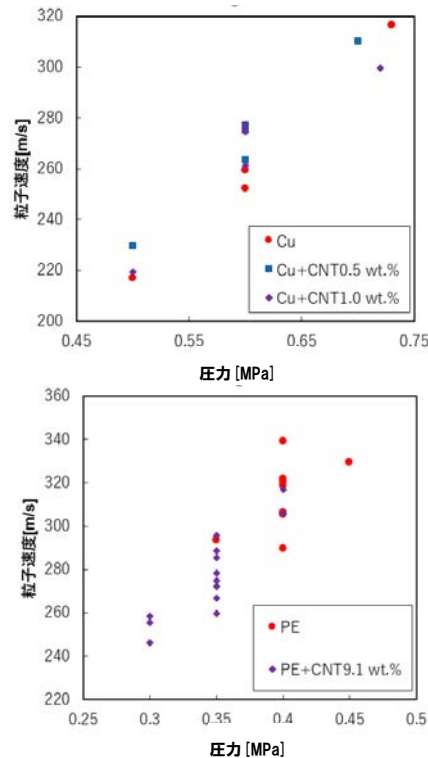


図3 銅-CNT(上)、PE-CNT(下)各混合粉体投射時の粒子速度の圧力依存性

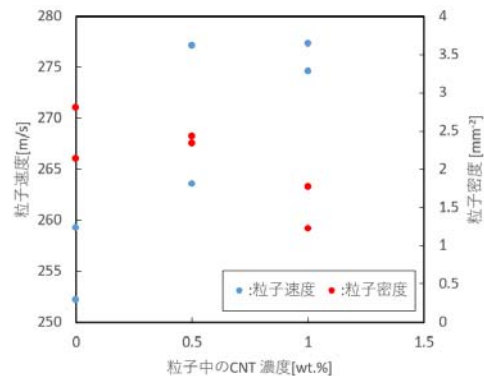


図4 銅-CNT混合粉体投射時の粒子速度のCNT濃度依存性

これらの結果からCNT等の固体潤滑性を有する機能材料を多く添加すると粒子速度を上げ、膜内へのCNT等の添加濃度の上昇を図る事が期待できるが、粒子速度の上昇と関係なく、膜の堆積自体が困難となる事が示された。

3.2 堆積効率の確認

前節の結果の通り、塑性変形の複合材料膜の堆積の阻害要因が粒子速度の低下ではない事から、次に、原料に添加するナノ材料の濃度に対する膜の堆積効率の変化を調査することで膜の堆積効率の低下の要因を調査した。

形状が粒状で CNT に比べてアスペクトの少なく、流速の影響を受けづらい粒状のナノダイヤモンドを銅に対して 0.04~0.25 wt.% で機械混合した粉体を 450°C、0.5 MPa の作動ガスでアルミニウム基板上の約 1000 cm² の領域にノズルを 5 回スキャンさせて堆積させた際の堆積重量を計測した結果を図 4 に示す。粉末中のナノダイヤモンドの重量の上昇とともに堆積効率が大きく減少した。さらに 0.25 wt% 以上のナノダイヤモンドの濃度においては膜を堆積できなかった。

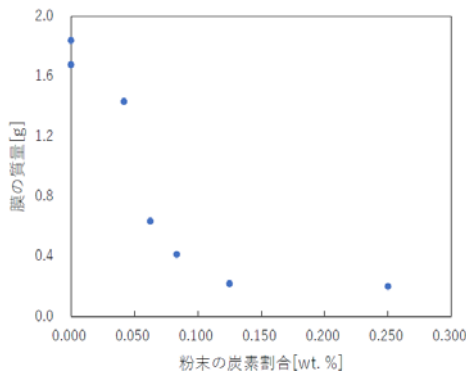


図 5 銅-ナノダイヤモンド混合粉体投射時の膜の堆積重量の原料中のナノダイヤモンド濃度依存性

これらのことから、コールドスプレー法による複合材料膜の堆積における課題を解決するための手段としてナノ機能材料の原料濃度を上昇させることや粒子速度を上昇させることでは困難である事が示された。これは膜の堆積条件が図 2②の様に金属等の塑性変形による接着で⁹⁾、ナノダイヤモンドや CNT 等のナノ材料は衝突時に塑性変形により付着しようとする金属界面でその塑性変形を阻害し、若しくはその界面に入り込むことで粒子と基材若しくは膜の接着を阻害することが分かった。このため、高濃度にナノ材料を含む複合材料膜合成には単純な機械混合ではなく、粒子の段階で粒子表面側、または衝突する表面側に塑性変形できる金属層を有する粒子が必要と考えられた。

3.3 塑性変形相と CNT の接着による改善

前節の結果を受け、粒子の段階で粒子表面側、または衝突する表面側に塑性変形できる金属層を形成した粒子の作製を行った。CNT の成長には金属触媒を用いている種類のものがある。この触媒を成長起点に塑性変形相を CNT から金属層をメッキにより成長させる事で、上記の粒子を実現した。CNT には Bay tube C150P (パイエル) を用いた。本 CNT 上に無電解メッキ法によってニッケルを形成した。無電化ニッケルメッキでは粒子に成長核となるサイトがある場合、それを起点にし、還元反応によってニッケル等の金属を析出できる¹⁰⁾。無電解ニッケルメッキ液には SEK-797 (カニゼン) を用いた。この溶液内で CNT を攪拌しながら、90°C で 30 分間ニッケルを堆積させ、その後、

洗浄・乾燥し、ニッケル層含有 CNT 粒子を得た。

本粒子を 400°C、0.6 MPa の作動ガスでアルミニウム基板上にコールドスプレー法に投射して図 6 に示す黒色の堆積物を得た。本膜の堆積においてはある一定時間以降は膜の厚さが上昇せず、堆積が止まった。得られた膜の断面観察を行う為、樹脂で包埋した後、切断・イオン研磨した表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した像を図 7 に示す。15~25 μm の厚みを有し、表面及び内部に CNT の凝集物と考えられる黒色部が多数観察された。特に膜の最表面は CNT が多く偏析している事が確認できた。この膜の炭素とニッケルの比率をグロー放電発光分析 (GD-OES) によって評価した所、膜表面では、ほぼ炭素のみが検出され、膜の内部においてもニッケル:炭素 35:65 (at. %) で炭素含有量が大きい事が示された。この結果は従来の炭素濃度を大きく超えるナノ機能材料の導入が本手法により可能である事を示している。



図 6 ニッケル層含有 CNT 粒子からアルミニウム基板上にコールドスプレー法により形成した被膜

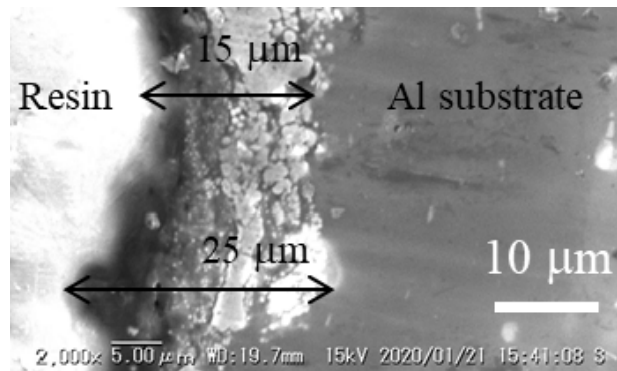


図 7 ニッケル層含有 CNT 粒子から作製した膜の断面 SEM 像

この結果から本手法により作製したニッケル層含有 CNT 粒子が飛行中に炭素に比べ、質量の大きいニッケルが析出している側を基板側として飛行し、ニッケルとアルミニウム基材とがまず、締結したと考えられる。そのうえで、逆側の CNT 中に幾分かあるニッケルが次に飛行してくる粒子のニッケルと締結していったと考えられる。その結果、表面がほぼ CNT で覆われた状態となった時に膜側の塑性変形が起きづらくなり、粒子の堆積ができなくなった為に膜の成長が停止し、図 7 に示される CNT が表面側に極めて多い膜を得ることができたと考えられる。

4. 結論

本研究はコールドスプレー法によって CNT 等の機能性ナノ材料を高濃度に含む複合材料膜合成の効率を上げる手法を開発する事を目的として、ナノ機能材料を混合した際の衝突速度の変化、同混合濃度と膜の堆積効率の関係を調査し、炭素系ナノ材料がラバルノズル内で粒子とノズル内面での摺動を抑制し、衝突速度を上げる効果があること、ナノ材料は衝突時に金属等の粒子の塑性変形を阻害することで膜の堆積効率を下げる事が明らかとなった。この結果を受け、膜の堆積と膜へ導入されるナノ材料の高濃度化を実現する為、CNT をニッケルでメッキした粒子を作製し、これをコールドスプレー法に適用し、投射することで元素濃度比で 60 at.% を超える炭素が導入された高濃度 CNT 含有複合材料膜が実現できた。

今後、本塑性変形層のナノ機能材料への適用によって、他のナノ機能材料についてもコールドスプレー法により、高濃度での複合材料への導入が期待できる。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団による研究助成により実施する事ができた。これらのコールドスプレー法による複合材料膜の作製及び粒子速度の計測においては、スター

タック株式会社の成田 章氏に多大なるご協力を頂いた。また、本研究への関係各位へ深く、謝意を申し上げる。

参考文献

- 1) 榊和彦: 溶射学会, 47 (2010), 113.
- 2) 榊和彦: 表面技術, 63 (2012), 541.
- 3) S. R. Bakshi, V. Singh, K. Balani, D. G. McCartney, S. Seal, A. Agarwal: Surf. Coatings Technol. 202 (2008), 5162.
- 4) T. Matsumoto, T. Komatsu, K. Arai, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu: Chem. Commun. 7 (2004) 840.
- 5) K. Enomoto, S. Fujiwara, T. Yasuhara, H. Murakami, J. Teraki, N. Ohtake: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005), 24.
- 6) N. Ata, N. Ohtake, H. Akasaka: J. Therm. Spray Technol. 26 (2017), 1541.
- 7) 日本機械学会編 機械工学便覧 基礎編.
- 8) D.-S. Lim, D.-H. You, H.-J. Choi, S.-H. Lim, H. Jang: Wear 259 (2005), 539.
- 9) 小川 和洋: 表面技術 63 (2012), 548.
- 10) F. Wang, S. Arai, M. Endo: Carbon 43 (2005) 1716.