

塑性変形相を有する脆性粒子の超音速投射による 高濃度機能性材料含有複合材料の形成

東京工業大学 工学院機械系

准教授 赤坂 大樹

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020013-B2)

キーワード：コールドスプレー，塑性変形層，粒子附着効率

1. 研究の目的と背景

2 種類以上の材料からなる複合材料において、目的とする機能の創出の為の鍵は、母材に混合される機能材料にある。多くの機能性材料は塑性変形が困難な脆性材料で、これら機能性材料を金属や樹脂等の延性材料中に分散して、複合材料は形成される。これら複合材料は脆性な機能性材料と塑性変形が可能な金属等を混合し、混練溶解後に型に流し込んだり、混合粉を焼結する等を経て作製される。一方で熱に弱いカーボンナノチューブ(CNT)等の機能性材料を含む複合材料を作製する場合、作製過程で、機能性材料が劣化する¹⁾。このため、溶解や焼結といった“加熱工程”を排除した複合材料の新たな作製プロセスが必要となる。

このような手法の一つとして、金属粒子の基材への衝突による塑性変形により、露出される新生面の固相接合による粒子堆積を利用したコールドスプレー法による複合材料厚膜の形成が考えられる²⁻⁶⁾。コールドスプレー装置は、図1に示す構成で、作動ガスをラバルノズルで超音速まで加速し、この超音速流に粒子を載せ、基材や堆積物表面に粒子を衝突させて塑性変形させる事で、粒子を堆積させて、数 cm 厚の膜を形成できる高速に粒子を堆積する⁵⁾。この手法では、基材への金属等の塑性変形可能な粒子が基材や先に堆積した膜に衝突する際、粒子が塑性変形して新生面が露出し、固相接合して堆積する。一般にこの粒子速度は、材料に依るが 300~1200 m/s の超音速であり、この速度で粒子が飛翔し、基材に衝突した場合に粒子が塑性変形し、堆積する^{6,7)}。この時、脆性機能性材料と塑性変形が可能な粒子を、同時に超音速で基材に衝突させて、金属等からなる母材粒子を塑性変形させて堆積させると共に、脆性な機能性材料をこれら粒子が巻き込む事で、膜内に機能性材料を導入し、熱損傷を抑制しながら mm~cm 厚の複合材料厚膜を得ることができる^{8,9)}。

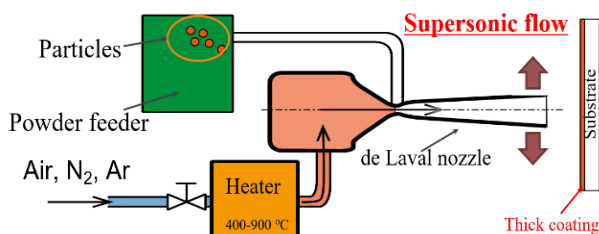


図1 コールドスプレー法の装置概要⁵⁾

一方で、これら脆性な機能性粒子と塑性変形による粒子附着を担う金属などの粒子の単純混合では、機能性粒子の混合濃度を上昇させると堆積効率が低下する。例えば CNT 等の脆性な機能性材料が衝突時に塑性粒子の附着を阻害し、堆積効率が低下させる。更に機能性材料は阻害後に堆積せず、基材表面で跳ね返される。これらの事から、粒子の基材への衝突時に衝突面に塑性変形しない脆性な機能材料が入らない状況が堆積効率の向上に必要である。

そこで、本研究は金属塑性変形相を表面側に有する脆性粒子を調整し、コールドスプレー法による機能性複合材料の堆積効率の向上を試みた。この脆性な機能性粒子の表面側に塑性変形が可能な金属相を、メッキで予め担持させることで、衝突時の金属層の塑性変形による粒子同士の固相接合を促すと共に、膜中への機能性材料の導入することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 金属層を表面に有する機能性粒子を調整

本研究では機能性材料として平均粒径 1.2 μm の球状窒化アルミニウム粒子(H グレード, AlN:トクヤマ製)及び平均粒径 1.5 μm の炭化タングステン粒子(12070-12-1, WC:高純度化学研究所製)を用いた。これら粒子表面に無電解メッキ法によりニッケル、若しくは銅層を形成した。このニッケル層形成では、ニッケルメッキ溶液に硫酸ニッケル塩を含む金属塩溶液のシューマ液:SEK-797-1(日本カニゼン株式会社製)と濃度 100 g/L の次亜リン酸ナトリウムを含む還元剤溶液:SEK-797-2(日本カニゼン株式会社製)の混合液をメッキ液とし、メッキ液中の硫酸ニッケル濃度を調整して、無電解メッキを行った。銅層の形成ではメッキ液を試薬から調整した。蒸留水 0.2 l に硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.0%:関東化学製)、ホルムアルデヒド(HCHO , 37%:富士フィルム和光純薬製)、エチレンジアミン四酢酸-二ナトリウム塩($\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$, 99.5%:富士フィルム和光純薬製)を混合後、水酸化ナトリウム(NaOH , 93.0%:和光純薬製)を、pH が 11 になるまで添加してメッキ液を調整した。この時、硫酸銅濃度を变化させることで銅イオン濃度の異なるメッキ液を複数調整した。無電解銅メッキでは WC 粒子等には銅層の直接形成が困難であったため、ニッケル層を形成した後に、これらのメッキ液を用いて薄く、ニッケル層を形成後、銅層を形成した。これら 2 種類のメッキ液を

約 70~90 °C に加熱後、機能性材料の粒子を投入し、マグネティックスターラで攪拌しながら、各金属層を粒子表面に担持させた。この後、メッキ液と粒子を分離し、25 μm の網目のふるいで、メッキによって生じた凝集を除去した。この結果、金属層を表面に有する機能性材料粒子を得た。

2・2 コールドスプレー法による複合材料膜の堆積

コールドスプレー装置には図 1 と同じ装置構成の低圧コールドスプレー装置(DYMET412-K: OCPS 製)を用いた。2.1 で調整した粒子をパウダーフィーダへ投入後、本フィーダが一定周波数で振動し、パウダーフィーダから各粒子がノズルへと一定速度で供給される。粒子はノズルの中で作動ガスと混合されて、共にノズル先端から基板へと投射される。基板をノズル下で 25 mm/s で移動させて複合材料膜を堆積した。ノズル先端から基板までの距離は 12 mm 一定とし、基板はサンドブラスト処理した 2 mm 厚のアルミニウム板(A1050)を用いた。作動ガスは 580 K, 0.39 MPa の圧縮空気を用いた。これら各粒子の堆積時の付着効率を求める為、堆積前の基板重量を計量し、その後コールドスプレー法で膜を堆積させた後の重量を計量し、重量差を作製された複合材料膜の重量とした。供給時の粒子の重量をコールドスプレー装置のパウダーフィーダから 30 s 毎に供給される粒子の重量を計量し、粒子供給速度を求めた。これら 2 つの値を用い、付着効率を求めた。

2・3 粒子及び複合材料膜の評価

作製した粒子および複合材料膜の断面及び表面を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM; JSM-7500; 日本電子製)と走査電子顕微鏡(SEM; VE-9800; キーエンス製)で観察した。各断面観察用試料は、イオンポリリッシャ(SM-09020CP Mark II; 日本電子製)で処理した。更に試料の元素分布をエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS; Genesis XM2; EDAX 製)を用いて評価した。

3. 実験結果及び考察

3・1 金属層を形成した粒子

無電解メッキ法によるニッケル層形成前後の AIN 粒子表面の SEM 像及び EDX で観察した Al と Ni 元素分布を図 2 に示す。AIN 粒子を無電解ニッケルメッキする事で、ニッケルが AIN 粒子表面に形成されている事が示された。このニッケル層の厚さを計測する為に AIN 粒子の断面 SEM 像を観察した結果を図 3 に示す。各像中央の粒子が AIN 粒子であり、その周囲をニッケルが覆っている。この厚さはメッキ時に用いたメッキ溶液中の硫酸ニッケル量の上昇と共に増大した。10.0 g では約 100 nm であったが、図 3 に示す 20.0 g では約 260 nm で図 4 のように硫酸ニッケル量と共にほぼ線形に上昇した。

次にニッケル層形成前後の WC 粒子表面の SEM 像及び EDX で観察した W および Ni の元素分布を図 5 に示す。WC 粒子を無電解メッキすることで、ニッケル層が WC 粒子表面に形成されている事が示された。この WC 表面のニッケルの厚さを図 6 に示す断面 SEM 像から計測した。

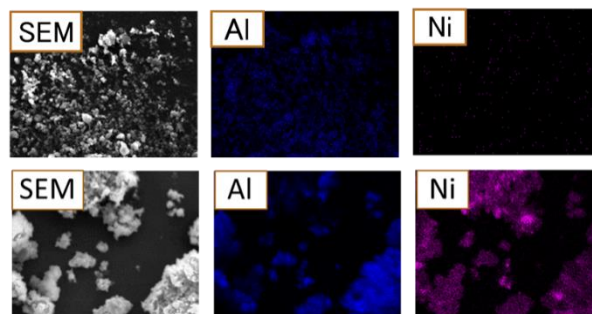


図 2 Ni メッキ前後の AIN 粒子表面の SEM 像及び Al と Ni 元素分布; Ni 層形成前(上) Ni 層形成後(下)

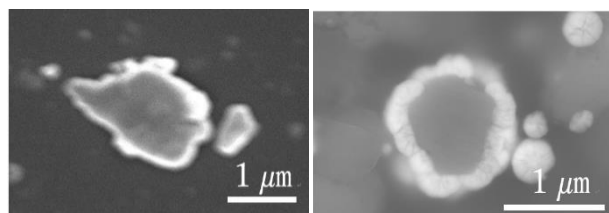


図 3 メッキ後の AIN 粒子の断面 SEM 像; メッキ液中の硫酸ニッケル量: 10.0 g(左), 同 20.0 g(右)

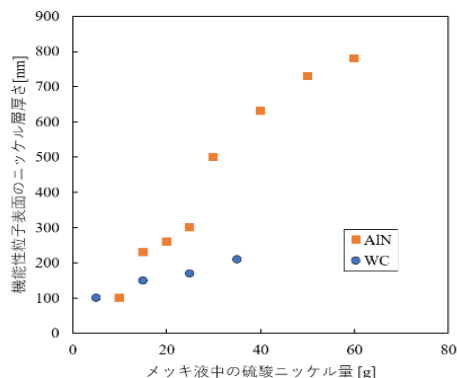


図 4 メッキ液中の硫酸ニッケル量と各機能性粒子の表面に形成されたニッケル層厚さの関係

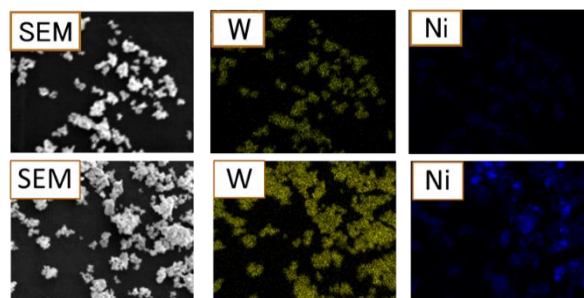


図 5 Ni メッキ前後の WC 粒子表面の SEM 像及び W と Ni 元素分布; Ni 層形成前(上) Ni 層形成後(下)

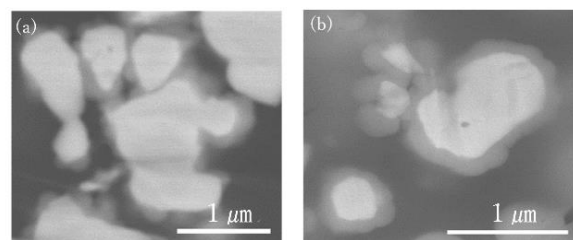


図 6 メッキ後の WC 粒子の断面 SEM 像; メッキ液中の硫酸ニッケル量: 5.0 g(左), 同 15.0 g(右)

この SEM 像中央の粒子が WC 粒子で、その周囲をニッケル層が覆い、ニッケル層の厚さは無電解ニッケルメッキ時に用いた溶液中の硫酸ニッケル量の上昇と共にこちらの粒子でも図 4 に示すとおり上昇した。

各銅イオン濃度のメッキ液で調整した WC 粒子の表面 SEM 像および Cu の元素分布を図 7 に示す。無電解ニッケルメッキ後に無電解銅メッキした全ての WC 粒子の表面に銅が析出していた。これらの WC の 1 粒子の断面 SEM 像を図 8 に示す。像の中央の白い粒子が WC 粒子であり、その周囲を灰色で示される金属層が覆っている。WC 粒子表面に形成された金属膜の厚さはそれぞれメッキ液中の硫酸銅の量が 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g と上昇するにつれ、約 200, 300, 400, 800 nm に増大した。

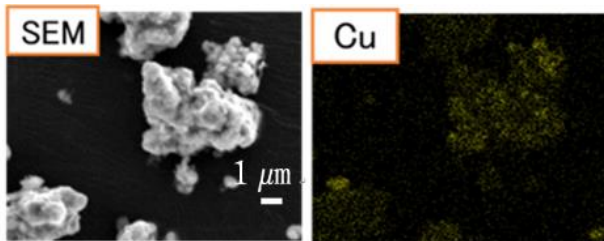


図 7 WC 粒子の表面 SEM 像および Cu の元素分布

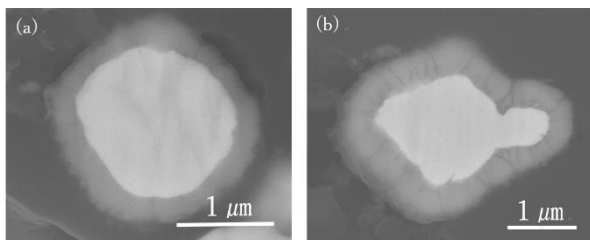


図 8 銅メッキ後の WC 粒子の断面 SEM 像; メッキ液中の硫酸銅量: 1.0 g(左), 同 1.5 g(右)

3・2 作製した金属基セラミックス複合材料膜

図 9 に 2.1 で調整したニッケルを AlN 粒子表面に形成した粒子から、コールドスプレーでアルミニウム基板の上に金属基セラミックス複合材料膜を作製した試料の外観を示す。試料中央の厚さをマイクロメータで測定し、さらに膜形成前後の基板を含む試料の重量差を精密電子天秤で精秤した所、各粒子調整時のメッキ液中の各硫酸ニッケル量に対するコールドスプレーで堆積した膜の厚さおよび重量は硫酸ニッケル 10 g の約 15 μm , 26 mg から同 40 g で約 330 μm , 861 mg に上昇後、図 10 に示す様に、同 60 g では約 42 μm , 70 mg に減少した。図 11 に硫酸ニッケル量 40 g でニッケルをメッキした AlN 粒子から作製した複合材料膜の断面 SEM 像を示す。左の像の上部層がコールドスプレー法により作製した膜、下部が基板である。右の像の黒色部が AlN で白色部がニッケルである。全ての膜で、AlN 粒子はコールドスプレー法による膜の作製以前の形状を保持し、ニッケル層は一部の AlN 粒子表面から剥離していたが膜中に導入された。図 12 に同膜の断面 SEM 像の二次電子像および EDS で捉えた Ni, P, Al の各元素分

布を示す。全ての膜中で多くの空隙が観察された。Ni と P は全面から検出され、Al も全体に分布し、Ni, AlN 均質に含む複合材料膜であった。P はメッキ液のリン酸が膜の中に導入されたことによる。

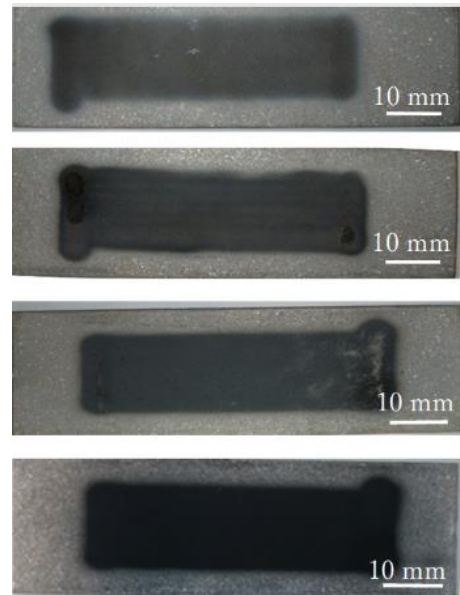


図 9 Ni 担持 AlN 粒子から作製した膜の外観: メッキ液中の硫酸ニッケル: 上から 10, 20, 30, 50 g

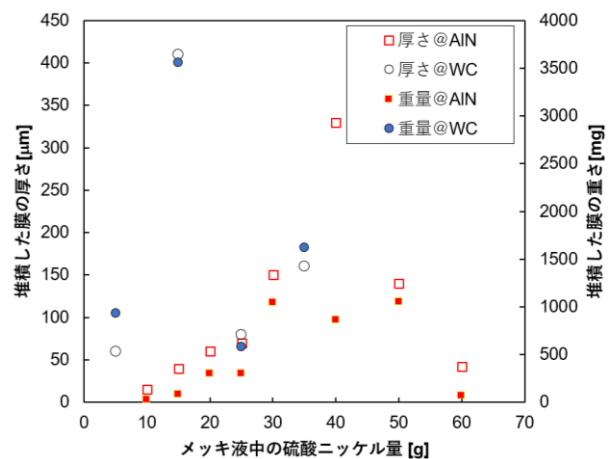


図 10 Ni 担持粒子から作製した膜の厚さと重量

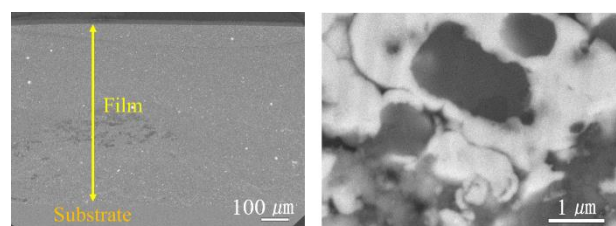


図 11 硫酸ニッケル量 40 g でメッキした AlN 粒子から作製した複合材料膜の断面 SEM 像

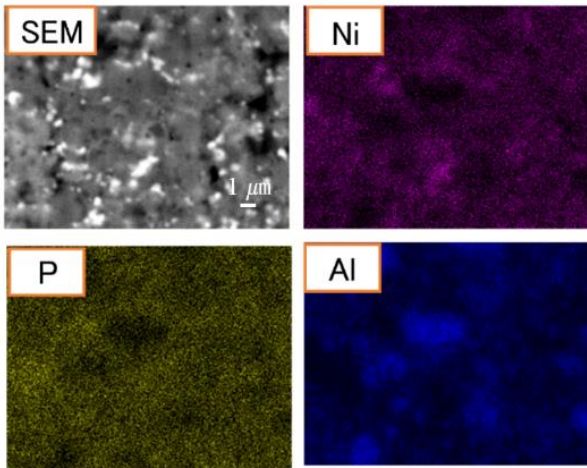


図 12 硫酸ニッケル量 40 g でメッキした AlN 粒子から作製した膜の断面 SEM 像および元素分布

次にニッケル層を表面に形成した WC 粒子からコールドスプレー法でアルミニウム基板に複合材料膜を作製した試料の外観を図 13 に示す。粒子調整時の各硫酸ニッケル量に対するコールドスプレーで堆積した膜の厚さおよび重量は 5.0 g の硫酸ニッケル量では約 60 μm, 930 mg から同 35 g で約 160 μm, 1620 mg へ図 10 の様に上昇した。図 14 に硫酸ニッケル量 35 g の条件でメッキした WC 粒子から作製した複合材料膜の断面 SEM 像を示す。それぞれ上部の層がコールドスプレー法により作製した膜で、下部が基板である。更に、右側の高倍率で観察した像は、右側像の白色部が WC 粒子で灰色部がニッケルである。全膜中で WC 粒子はコールドスプレー法による膜作製以前の形状を保持していた。更に全ての膜においてニッケル層が表面から剥離している WC 粒子が観察され、WC 粒子表面から剥離したニッケル層が粒子から離れ、これら剥離したニッケル粒子が一か所に集中していた。

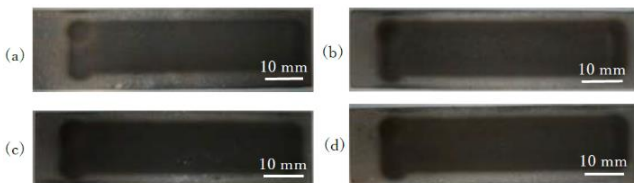


図 13 Ni 担持 WC 粒子から作製した膜の外観: メッキ液中の硫酸ニッケル量: 5, 15, 25, 35 g

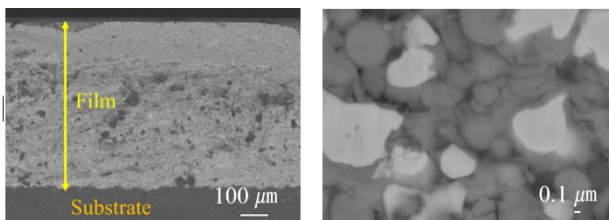


図 14 硫酸ニッケル量 35 g でメッキした WC 粒子から作製した複合材料膜の断面 SEM 像

この膜の断面 SEM 像の二次電子像および EDS で促えた P, Ni, W の各元素分布を図 15 に示す。Ni 及び W が全面から検出された。これより、作製した膜は Ni 及び WC を均質に含む事が示された。

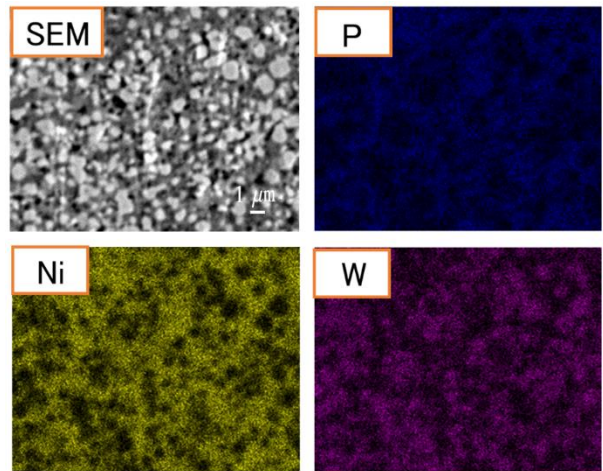


図 15 硫酸ニッケル量 35 g でメッキした WC 粒子から作製した膜の断面 SEM 像および元素分布

更に WC 上に薄いニッケル層を形成後に銅層を形成した WC 粒子を用いてコールドスプレー法でアルミニウム基板上に金属基セラミックス複合材料膜を作製した試料の外観を図 16 に示す。膜の厚さおよび重量は粒子調整時のメッキ液中の硫酸銅量が 1.0 g で約 90 μm, 213 mg 同 1.5 g で約 100 μm, 306 mg, 2.0 g で約 310 μm, 713 mg, 2.5 g で約 290 μm, 672 mg であった。図 17 に銅形成時のメッキ液中の硫酸銅量 2.5 g で、調整した粒子から作製した膜の断面 SEM 像を示す。上部の層が作製した膜で下部が基板である。白色部が WC で、灰色部が金属層である。全ての膜で膜中に亀裂はなく、WC 粒子はコールドスプレー法による膜作製以前の形状を保持し、金属層は WC 粒子表面から一部剥離していた。

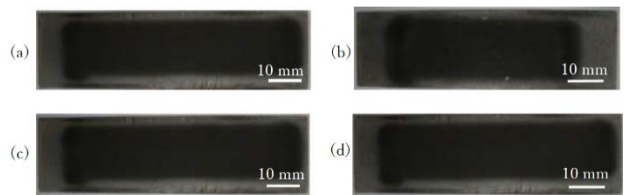


図 16 Cu 担持 WC 粒子から作製した膜の外観: メッキ液中の硫酸銅量: 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g

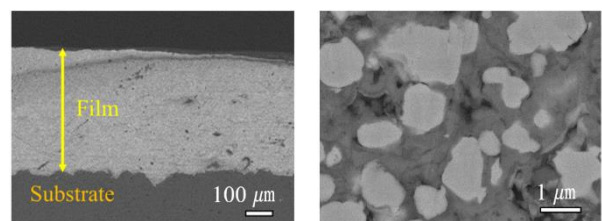


図 17 硫酸銅量 2.5 g でメッキした WC 粒子から作製した複合材料膜の断面 SEM 像

3・3 粒子の付着効率

ニッケル層を表面に形成した AIN 粒子から、コールドスプレー法により作製した膜の重量から粒子付着効率を計算し、その断面 SEM から得た平均ニッケル層厚さとの関係を図 18 に示す。付着効率はニッケル層が厚くなるにつれ、付着効率が向上した。一方、730 から 780 nm へと粒子表面のニッケルが厚くなると付着効率が急激に下降した。更にニッケル層を形成した WC 粒子から作製した膜の重量を用いて付着効率を計算し、WC 粒子表面のニッケル層の厚さとの関係を評価した。付着効率はニッケル層の厚さが 100 nm で 12.2 %、150 nm で 43.8 % で、最大となり、170 nm で 7.9 % に急減した。厚さ 100 nm のニッケルを有する WC 粒子で作製した際の粒子の付着効率は、同じ厚さのニッケルを形成した AIN 粒子の付着効率より約 9 倍高い。一方で、銅層を表面に有する WC 粒子からのコールドスプレー法による膜の堆積時の粒子の付着効率と金属層の厚さの関係も図 18 に示した。付着効率は金属層厚さ 200 nm で 13.3 %、から 400 nm での 27.8 % まで付着効率が上昇し、800 nm で 21.0 % となった。これらの結果より脆性な機能性粒子表面に形成する金属層は単に厚ければ良いという事では無いという事が示された。

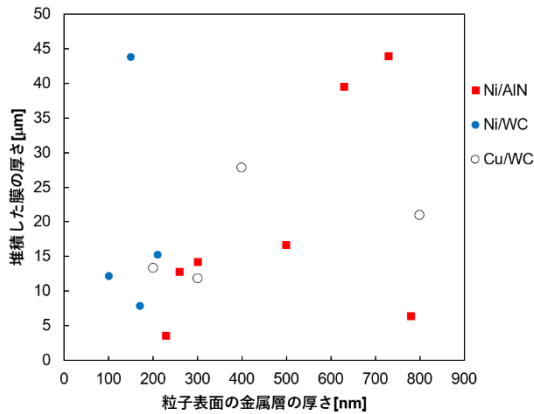


図 18 金属担持セラミック粒子から作製した膜の付着効率と粒子表面の平均金属層厚さとの関係

3・4 粒子の付着効率に与える因子の推定

Dykhuzen らによると、コールドスプレー法における粒子速度は次の実験式で示されると報告がある¹⁰⁾。

$$V_p = \sqrt{\frac{C_D A_p \rho x}{m}} \quad (1)$$

C_D は抗力係数、 A_p は粒子断面積、 ρ はガス密度、 x はスロート部からの距離、 m は粒子質量、 V はガス速度で C_D と P は

$$V = M \sqrt{\gamma R T} \quad (2)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re^{0.687}) + \frac{0.42}{1 + 4.25 \times 10^4 Re^{-1.16}} \quad (3)$$

で用いて求めることができる^{10,11)}。

γ は比熱比、 R は気体定数、 T はガス温度、 V はガス速度、

M はマッハ数、 Re はレイノルズ数である。 Re および M は

$$Re = \frac{\rho V d}{\mu} \quad (4)$$

$$\frac{A}{A^*} = \left(\frac{1}{M}\right) \left[\left(\frac{2}{r+1}\right) \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)\right]^{(r+1)/[2(r-1)]} \quad (5)$$

である。これら式を用いて粒子の速度と運動エネルギーを推定した¹⁰⁾。 d は粒子直径、 μ はガスの粘性係数、 A はノズルの流路断面積、 A^* はスロート部での流路断面積である。表面に厚さの異なるニッケル層を形成した其々の AIN 粒子の粒子速度及び運動エネルギーをこれら式から図 19 の様に求めた。粒子質量 m は AIN の密度 3.3 g/cm³ を用い、平均粒径 1.2 μm から計算された体積を乗じた値とニッケルの密度 8.9 g/cm³ とニッケル層の平均厚さから求めた体積を乗じた値の和を用いた。作動ガスが空気では γ は 1.4、 R は 287 J/(kg・K)、 ρ は 1.29 kg/m³ である¹¹⁾。

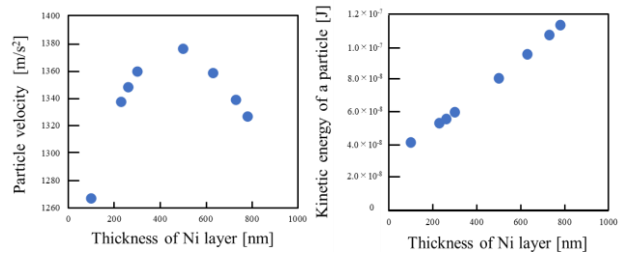


図 19 Ni 担持 AIN 粒子の速度および運動エネルギー

ニッケルを表面に形成した AIN 粒子は図 19 に示す様にニッケルが厚くなる程、粒子速度が上昇し、この厚さが 500 nm を超えると粒子速度が減少した。運動エネルギーはニッケルの厚さ増加に伴う粒子の質量の上昇によって、上昇した。付着効率はニッケルが厚くなるにつれ向上した一因は、運動エネルギー上昇に起因すると考えられ、運動エネルギーの増加分は熱エネルギーの増加に寄与し、衝突時の粒子の表面を軟化させ、堆積を促進させる⁹⁾。一方でニッケル層の厚さが 730 nm を超えると、付着効率が減少したのは、粒子の運動エネルギーの増大により、衝突時にニッケル層が激しく塑性変形して粒子自体が破砕すると共に先に堆積していた膜を破壊する“ジェットアウト”が発生したか、図 19 で示した速度低下によると考えた⁴⁾。

同様に上記式を用いて求めた Ni 若しくは Cu の金属層を担持した WC 粒子の粒子の速度および運動エネルギーを計算した結果を図 20 に示す。 m には WC の密度 15.63 g/cm³ と WC 粒子の平均粒径 1.5 μm から計算して用いた。銅の密度は 8.96 g/cm³ を用いた。ニッケルを形成した WC 粒子と表面に銅を含む金属層を担持した WC 粒子でも同様に金属層の厚さ増加に伴い、運動エネルギーが上昇している。付着効率が表面にニッケルを形成した WC 粒子と表面にニッケルと銅の金属層を持つ WC 粒子の付着効率が向上したのはニッケル担持 AIN 粒子と同様、運動エネ

ルギーが上昇したためと考えられる。一方で付着効率は図 18 に示す様にニッケルを担持した WC 粒子はニッケル厚さが 150 nm を超えると、付着効率が減少し、銅を担持した WC 粒子では金属層の厚さが 400 nm を超えると付着効率が減少したが、AIN の場合と異なり、粒子速度は上昇し続けている。この事から塑性変形相として金属を表面に担持した脆性機能性粒子を用いたコールドスプレー法による複合材料厚膜の堆積では粒子速度より、粒子の運動エネルギーを調節する事が重要であり、運動エネルギーが大きすぎると粒子衝突時のジェットアウトによる影響が大きくなり粒子の付着効率が低下する事が示唆された⁴⁾。

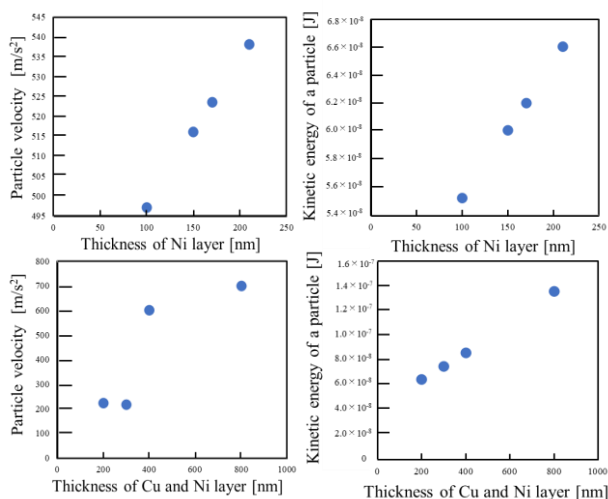


図 20 金属担持 WC 粒子の速度および運動エネルギー
Ni/WC(上), Cu/Ni/WC(上),

4. 結言

無電解メッキにより、ニッケル及び銅からなる金属塑性変形相を表面側に有する AIN および WC 粒子を調整し、コールドスプレー法による機能性複合材料の堆積効率の向上を試みた。脆性な機能性材料粒子の表面への金属層の形成はコールドスプレー法での付着効率を上げる効果

があることが示された。一方で、金属層の形成による粒子の質量増加によって齎される運動エネルギーの増大の影響が大きいことが示され、粒子表面に形成させる金属層の厚さの適正值があることが示された。

謝 辞

本研究は天田財団による研究助成により実施する事ができた。試料の評価には東京工業大学オープンファシリティセンター分析部門に多大なるご協力を頂いた。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) A. Mahajan, A. Kingon, Á. Kukovecz, Z. Konya, P. M. Vilarinho: *Materials Lett.* 90 (2013), 165.
- 2) A. Moridi, M. Hassani, M. Guagliano, M. Dao: *Surf. Coat. Eng.* 30 (2014) 369.
- 3) 榊 和彦: コールドスプレー概要と研究・開発の動向, 溶射, 47 (2010) 113.
- 4) 渡邊 誠: コールドスプレーおよびウォームスプレーにおける固相粒子の付着メカニズムについて, 溶射, 48 (2011) 11.
- 5) T. Haussain: *Key Eng. Mater.* 553 (2012) 53.
- 6) 福本昌宏, 田部心有, 山田基宏, 山口英二: コールドスプレー法における銅粒子堆積機構の解明, 溶射, 47 (2007) 113-119.
- 7) J, Xie: *J. Tribology*, 134 (2014) 1.
- 8) M. Winnicki: *Coatings*, 11(2021) 1044.
- 9) N. Ata, N. Ohtake, H. Akasaka: *J. Thermal Spray Technol.* 26 (2017) 1541.
- 10) R. Dykhuizen, M. Smith: *J. Thermal Spray Technol.* 7 (1998) 205.
- 11) 森田 泰司: 流体の力学計算法, (2008), 東京電機大学出版局.