

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月9日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246024

研究課題名（和文） 高速粒子衝突による付着現象のマルチフィジックスシミュレーションと最適粒子設計

研究課題名（英文） Multi-Physics Simulation of Powder Jet Deposition and Optimum Design of the Powder

研究代表者

厨川 常元 (KURIYAGAWA TSUNEMOTO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90170092

研究成果の概要（和文）：粉体の高速衝突現象を利用した材料付着現象を、平滑粒子法や分子動力学シミュレーションにより可視化し、解明した。その結果、粉体は基板に衝突後、10ns程度の短時間内で10nmオーダーの微細粒子に粉砕され、直ちにクーロン力により再結合し、膜形成に至ることがわかった。この現象を応用し、次世代ハイブリッド自動車用2次電池用のシリコン粒子設計と負極成膜を行った。性能評価を行った結果、良好な充放電特性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Material adhesion phenomenon with high-speed collision of powders onto a substrate was investigated through the multi-physics simulations such as Smoothed Particle Hydrodynamics method and Molecular Dynamics method. As the results of the visualization, it was clear that the powders after a collision on the substrate were crushed to finer particles of the 10 nm order within a short time of 10 ns, and were promptly recombined by Coulomb force to form the film. We applied this phenomenon to a silicon cathode film formation for rechargeable batteries for next-generation hybrid cars. It demonstrated the excellent characteristics of charge and discharge cycle.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	18,700,000	5,610,000	24,310,000
2010年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2011年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
年度			
年度			
総計	35,800,000	10,740,000	46,540,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、生産工学・加工学

キーワード：パウダージェットデポジション、高速粒子衝突、成膜、粉体表面改質、分級、平滑粒子法、分子動力学法

## 1. 研究開始当初の背景

これまでの研究代表者らの研究により、室温大気圧環境下でガラス基板上に固体粒子を噴射衝突（粒子速度は150-500m/s程度）させると、アルミナ粒子の場合、粒径 $2\mu\text{m}$

より大きな場合は材料除去現象（AJM：abrasive jet machining）、それ以下の場合には付着現象（PJD：powder jet deposition）になることが明らかになっていた。本研究の全体構想は、後者の付着現象を利用した高速成膜

技術の高精度化、高品質化を目指し、付着現象のダイナミクスを解明することである。そして工業用途はもちろん、医学、歯学、生物学等の医療、バイオの分野にも広く応用する基盤を確立する。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、平均粒径が数 100nm から数  $\mu\text{m}$  オーダのセラミックス、金属、樹脂等の微粒子を高圧ガス噴流により加速し、目標物に高速衝突させることにより堆積付着させる成膜方法において、その付着現象を支配する(1)ノズル出口、並びに衝突基板近傍での固気 2 相流の流動ダイナミクス、(2)衝突した直後の粒子と基板の変形、破壊ダイナミクス、(3)衝突後の粒子と基板材料界面での化学反応、状態変化、物質移動等のダイナミクスを詳細に解明し、その知見をもって(4)付着強度と付着効率が最大となるような粒子設計、並びに最適噴射条件の選定指針を得ることである。

さらに本技術の応用として、(5)次世代ハイブリッド自動車用 2 次電池用負極材として銅箔上へのシリコン膜の成膜を行い、シリコン負極リチウムイオン電池の開発を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) ノズル近傍の流動ダイナミクス解明

ノズル出口、並びに基板衝突点近傍の圧力分布、粒子の速度分布を FEM シミュレーション (Fluent ソフトウェア使用) を行うとともに、粒子画像流速測定法 PIV を用いて実際の噴射粒子の速度分布を計測し、比較検討する。

### (2) 平滑粒子法による粉体破碎シミュレーション

粒子が基板に衝突した直後の粒子と基板の変形、破壊現象を、平滑粒子法 (AUTODYN ソフトウェア使用) を用いてシミュレーションする。本研究では粒子径、粒子形状、粒子の速度分布、噴射角度、基板の表面粗さ等が粒子の破碎状況に与える影響を詳細に調べる。

### (3) 界面での分子動力学シミュレーション

衝突後の粒子と基板材料界面での化学反応、状態変化、物質移動が複雑に絡み合った現象を大規模分子動力学法によりシミュレーションし、付着現象ダイナミクスを解明する。

### (4) 粉体表面改質法の開発と粉体の試作

基板材料と付着した際に強固な反応界面が生成できるような成分を検討する。さらに粉体表面をその成分で覆うように、複合粒子製造装置を導入し、粉体表面を改質する方法を確立する。

### (5) 成膜実験、電池性能試験

試作した PJD 装置により、銅箔上へのシリコンの成膜実験を行う。またそれを負極材と

したリチウムイオン電池を試作し、性能評価を行う。

## 4. 研究成果

### (1) ノズル近傍の流動ダイナミクス解明並びに除去加工と付着加工の遷移現象

衝突時の粒子の運動エネルギーと除去加工と付着加工の遷移の関係についての検討と遷移点近傍での加工現象の検討を行った。まず運動エネルギーと加工現象の遷移モデルを提案した。噴射実験と PIV による粒子速度測定から、運動エネルギーと加工現象の関係のグラフ(図 1)を作成したところ提案した遷移モデルと一致することを確認した。アルミナ粒子とソーダガラス基板の付着加工から除去加工に遷移する条件は平均粒径 4.0  $\mu\text{m}$ 、加速圧力 0.4~0.5 MPa であり、単一粒子の運動エネルギーは  $2.04 \times 10^{-3} \text{ J}$  である。また除去加工面を EDX により評価した。平均粒径 4.0  $\mu\text{m}$ 、加速圧力 1.0 MPa の条件においても加工面にアルミナ粒子の付着が確認された。基板の除去と粒子の付着が同時に起きているが基板の除去量の方が大きかったため除去加工が進行したと考えられる。

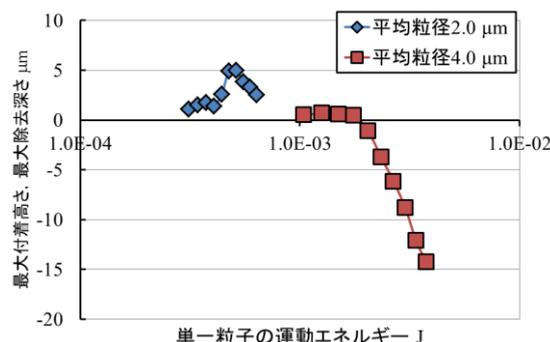


図 1 単一粒子の運動エネルギーと加工現象の関係

### (2) 平滑粒子法による粉体破碎シミュレーション

平滑化粒子法を用いて粒子衝突時の挙動解析をおこない、PJD 法によるアルミナの成膜メカニズムについて検討した。粒径 2  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子がソーダガラス基板に衝突速度 50~400 m/s で衝突する過程の解析をおこなったところ(図 2 に一例を示す)、いずれの衝突速度でも粒子は基板との衝突時に破碎する結果となった。また衝突速度が 150~350 m/s の場合、粒子の基板への衝突過程において、粒子内に速度分布の差が生じ、速度をほとんど持たないよどみ領域が発生することがわかった。PJD 法における成膜は、このよどみ領域の堆積の繰り返しによっておこなわれていると考えられる。また粒子の衝突による生ずる圧力は、粒子とガラスの衝突

界面で最も大きく、GPa オーダの高圧状態が生じ、これが数 ns にわたって保持される結果となった(図 3 参照). 粒径  $2\ \mu\text{m}$  の粒子を用いて成膜実験をおこない、衝突後の粒子を回収し、粒度分布を測定した. 衝突前後の粒度分布を比較すると、衝突後の粒径は衝突前と比較して小さくなっていることが確認できた. これは計算結果の妥当性を示している. また、その膜厚は  $1\ \mu\text{m}$  未満となり粒子が衝突前の形状を保ったまま付着するのではなく、粒子の一部が付着していることを示している. これは計算結果より、よどみ領域の部分が堆積し成膜が行われているとの考察結果と一致している.

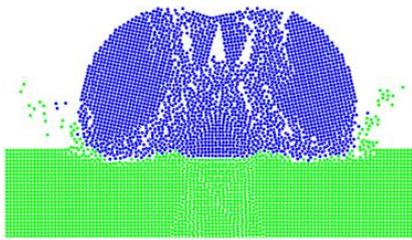


図 2 粒子衝突 5 ns 後の変形挙動(粒径  $2\ \mu\text{m}$ , 衝突速度  $250\ \text{m/s}$ )

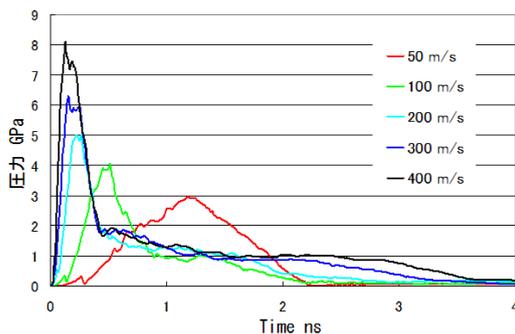


図 3 衝突界面での圧力の時間変化

### (3) 界面での分子動力学シミュレーション

分子動力学法を用いて粒子衝突時の衝突界面における挙動解析をおこない、PJD 法によるアルミナの粒子の付着メカニズムについて検討した. アルミナ粒子がソーダガラス基板に衝突速度  $100\sim 400\ \text{m/s}$  で衝突する解析をおこなったところ衝突速度が大きくなるほど、衝突によってお互いの材料間(アルミナ-ソーダガラス間)において新たに結合すると考えられる原子の数は増加し、粒子-基板間の付着力は大きくなると考えられる(図 5 参照). しかし粒径が  $2\ \mu\text{m}$  の粒子の場合、衝突速度が  $300\ \text{m/s}$  を超えると基板の脆性破壊が起こるため、粒径  $2\ \mu\text{m}$  のアルミナ粒子をソーダガラス基板に成膜する場合、最適な噴射速度は、成膜が可能な衝突速度範囲にあり、衝突速度が大きい  $250\sim 275\ \text{m/s}$  前後であると考えられる. また、衝突時の結晶面の違いが、付着力の大きさに影響を与えている

と考えられる.

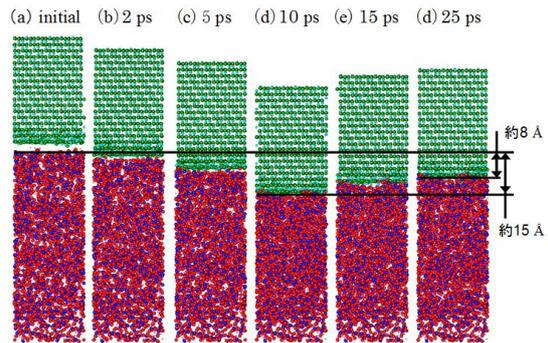


図 4 分子動力学シミュレーション結果(衝突速度  $300\ \text{m/s}$ , 粒子側の衝突面 (001))

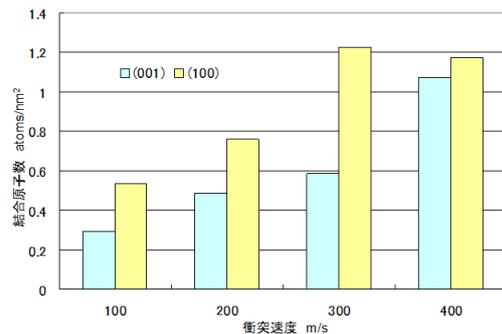


図 5 衝突により粒子-基板間において新たに結合したと考えられる原子の単位面積あたりの数

### (4) 粉体表面改質法の開発と粉体の試作

本研究ではメカノケミカル法を用いて複合粒子の製作を行った. 複合粒子はシリコンと銅で製作を行う. これは銅が厚膜化の容易な材料であるためシリコンと銅を複合化することで複合粒子も厚膜化の容易な粒子になる可能性が高いからである. 複合粒子の構造の設計で単層複合粒子を提案した. 単層複合粒子はシリコン粒子の表面に銅を複合化した Si/Cu 複合粒子と銅粒子の表面にシリコンを複合化した Cu/Si 複合粒子である. Cu/Si 複合粒子を製作した際に銅粒子に複合化したシリコン粒子が少なかった. 製作した Cu/Si 複合粒子を成膜した際に成膜面のシリコン体積濃度は目標の  $50\%$  以上であったが、平均膜厚が  $1.5\ \mu\text{m}$  程度と少なかった. この原因は銅と複合しなかったシリコン粒子が悪影響を及ぼしている可能性がある. Si/Cu 複合粒子を製作した際にシリコン粒子の包むように銅が複合化した. Si/Cu 複合粒子は成膜した際に 3 回スキャンした場合の平均膜厚は  $22\ \mu\text{m}$  程度と大きかったが、成膜面のシリコン体積濃度が目標の  $50\%$  に比べてかなり低かった. この問題はシリコン粒子の表面に銅のみが多く付着したためだと考えられる.

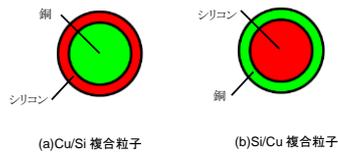


図6 単層複合粒子のコンセプト

単層複合粒子の問題を解決するため多層複合粒子を開発した。多層複合粒子であるCu/Si-Cu複合粒子はCu/Si複合粒子で問題であった銅粒子と複合しなかったシリコン粒子を銅粒子に多く付着することで解決を図る。Cu/Si-Cu複合粒子の製作には粒子径の小さいシリコン粒子と銅粒子を粒子径の大きい銅粒子と一緒に複合化することでシリコンと銅を多く付着させ、製作した。多層複合粒子であるSi/Cu/Si-Cu複合粒子はSi/Cu複合粒子の問題であったシリコン粒子が銅に包まれていたため、シリコンが成膜面の表面に露出しにくくなる問題をSi/Cu/Si-Cu複合粒子の表面に銅とシリコンを多く付着することで解決を図る。Si/Cu/Si-Cu複合粒子の製作は粒子径の大きいSi/Cu複合粒子に粒子径小さい銅粒子とシリコン粒子を複合化させることでSi/Cu複合粒子に銅とシリコンを多く付着させ、製作した。次に多層複合粒子の成膜実験を行った。実験では多層複合粒子の原料の粒子である混合粒子も成膜実験を行う。これにより、複合粒子の有用性について評価した。成膜結果から複合粒子を用いて成膜した成膜面のシリコン体積濃度は混合粒子を用いて成膜した成膜面のシリコンの体積濃度に比べて高い。したがって、複合粒子を用いて成膜することで成膜面のシリコン体積濃度が混合粒子を用いて成膜したときに比べて増加できることがわかった。多層複合粒子を用いて成膜した成膜面の評価の基準は平均膜厚が10  $\mu\text{m}$ 以上でシリコンの体積濃度が50%以上とした。多層複合粒子の成膜結果から平均膜厚が10  $\mu\text{m}$ 以上でシリコンの体積濃度が50%以上の結果になったのはSi/Cu/Si-Cu複合粒子の場合であった。

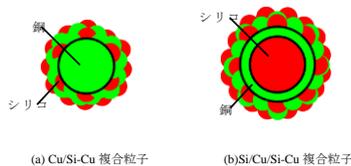


図7 多層複合粒子のコンセプト

#### (5) 成膜実験, 電池性能試験

簡易な測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリー測定法を使用して複合粒子によるパウダージェットデポジションにより製作された電池の電圧・電流特性を調べ、

その結果から電池の容量を求めた。電極の製作にはSi/Cu/Si-Cu複合粒子を用いて複合粒子によるパウダージェットデポジションを用いた。測定結果から電池の容量は60サイクルを超えても低下せず、正常に電池として動作した。これにより複合粒子によるパウダージェットデポジションがシリコン電極の製作に有効であると確認した。

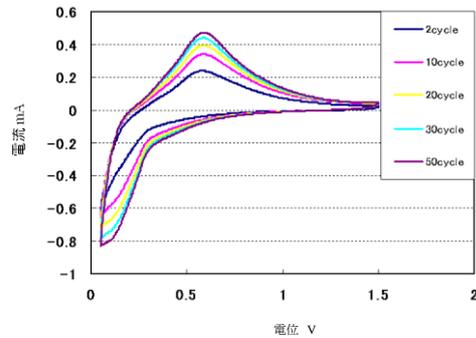


図8 試作セルのサイクリックボルタモグラフ

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- ① Chihiro Nishikawa, Koichi Mizutani, Tianfeng Zhou, Jiwang Yan and Tsunemoto Kuriyagawa: Investigation of particle Impact Phenomena in Powder Jet Deposition Process, Proc. of 14th International Conference on Precision Engineering, 査読有, (2012) (accepted).
- ② 西川智弘, 水谷公一, 周天豊, 閻紀旺, 厨川常元: パウダージェット加工における加工メカニズム, 砥粒加工学会誌, 査読有, 56, 3 (2012), 179-183.
- ③ Katsuhiko Suzuki, Taku Saito, Toru Sugai, Shouta Watanabe, Shoutaroh Kameya, Kaichi Miura and Tsunemoto Kuriyagawa: Resistance Formed in Thermoplastic Resin Substrate by Laser-Assisted Micro Powder Jet Implantation, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 50 (2011), 06GM12-1-5.
- ④ Chihiro Nishikawa, Koichi Mizutani, Tianfeng Zhou, Jiwang Yan and Tsunemoto Kuriyagawa: Removal Mechanism of Impacts by Powder Jet Machining, Proc. of LEM21, 査読有, (2011) CD-ROM.
- ⑤ Sepasy Zahmaty MS, Mizutani K, Raisee M, Kuriyagawa T, Akatsuka R, Sasaki K: Development of a Micro-Particle Deposition Unit (Creation of Hydroxyapatite Film on Human Tooth

- Surface), International Journal of Materials Science, 査読有, 6, 4 (2011), 389-400.
- ⑥ Nobuhito Yoshihara, Ryoko Hiromatsu, Koichi Mizutani, Jiwang Yan, Tsunemoto Kuriyagawa: Laser Assist Powder Jet Deposition, Advanced Materials Research, 査読有, 126 (2010), 58-63.
- ⑦ Hidemasa Tanaka, Hong Yang Li, Kazuhiro Ogawa, Tsunemoto Kuriyagawa, Hideya Nishiyama: Computational and Experimental Studies on Cavity Filling Process by Cold Gas Dynamic Spray, Journal of Fluids Engineering, 査読有, 132 (2010), 021302-1-9.
- ⑧ Katsuhiko Suzuki, Manabu Miura, Asahi Konno, Kaichi Miura, Tetsuo Yuzawa, Masanao Watanabe, and Tsunemoto Kuriyagawa: Wiring Implanted by Laser-Assisted Powder Jet Using Copper Microparticles, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 49 (2010), 06GN09-1-4.
- ⑨ 高奈秀匡、水谷公一、厨川常元、西山秀哉：微小空間におけるナノ・マイクロ粒子ジェットの高電圧加速特性, 日本機械学会論文集 (B 編), 査読有, 75 (2009), 972-977.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 萩原隆行, 佐藤慧, 西川智弘, 周天豊, 閻紀旺, 厨川常元: 複合粒子パウダージェットデポジションによる 2 次電池用シリコン負極形成, 日本機械学会東北支部第 47 回総会・講演会, 208, 東北大学, 2012 年 3 月 13 日。(平成 23 年度日本機械学会東北支部独創研究学生賞受賞)
- ② Chihiro Nishikawa, Koichi Mizutani, Tianfeng Zhou, Jiwang Yan and Tsunemoto Kuriyagawa: Removal Mechanism of Impacts by Powder Jet Machining, the 6th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, Saitama, Japan, 2011/11/8.
- ③ 西川智弘, 水谷公一, 周天豊, 閻紀旺, 厨川常元: パウダージェット加工における加工メカニズム, 2011 年度砥粒加工学会学術講演会, 愛知, 2011 年 9 月 8 日.
- ④ Akatsuka R, Ishihata H, Noji M, Matsumura K, Anada T, Kuriyagawa T, Suzuki O, Sasaki K: Effect of HAp Film Formed by Powder jet deposition on dentin permeability, 14th meeting of the International College of

Prosthodontists, Hilton Waikoloa Village, Hawaii, USA, 2011/9/7.

- ⑤ 厨川常元: ナノ精度機械加工がもたらすイノベーション(電池から歯科治療まで), 産総研 GIC 研究会(招待講演), 仙台, 2011/9/2.
- ⑥ 西川智弘, 木原勇輝, 水谷公一, 周天豊, 閻紀旺, 厨川常元: 高速粒子衝突による材料除去のメカニズム (パウダージェット加工に関する研究), 日本機械学会第 8 回生産加工・工作機械部門講演会, 岡山大学, 2010 年 11 月 19 日.
- ⑦ 水谷公一, 西川智弘, 木原勇輝, 周天豊, 閻紀旺, 厨川常元: 噴射粒子濃度が成膜に与える影響—パウダージェットデポジション法によるセラミックス膜創成に関する研究—, 2010 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 名古屋大学, 2010 年 9 月 27 日.
- ⑧ Tsunemoto Kuriyagawa: The Current State of Art in Nano-Precision M4 Processes, NanoMan2010 (Keynote speech), 天津(中国), 2010/9/25.
- ⑨ Nobuhito Yoshihara, Ryoko Hiromatsu, Jiwang Yan, and Tsunemoto Kuriyagawa: Laser Assist Powder Jet Deposition, ISAAT2010, 台北(台湾), 2010/9/19.
- ⑩ 水谷公一, 吉原信人, 閻紀旺, 厨川常元, セバシザマティ: パウダージェットデポジション法によるセラミックス膜創成に関する研究, 2010 年度精密工学会春季大会学術講演会, 埼玉大学, 2010 年 3 月 18 日.
- ⑪ 水谷公一, 渋谷寿彦, セバシザマティ, 吉原信人, 閻紀旺, 厨川常元: パウダージェットデポジション法の成膜メカニズムに関する研究, 2009 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 神戸大学, 2009 年 9 月 11 日.

[その他]

ホームページ等

<http://pm.mech.tohoku.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

厨川 常元 (KURIYAGAWA TSUNEMOTO)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90170092

### (2) 研究分担者

今野 豊彦 (KONNO TOYOHICO)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号: 90260447

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号: