

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：21401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18678

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ複合金属粒子を用いたドットインパクト金属3Dプリンタの開発

研究課題名(英文)Development of dot impact metal 3D printer by carbon nanotube composite metal particles

研究代表者

鈴木 庸久(Suzuki, Tsunehisa)

秋田県立大学・システム科学技術学部・教授

研究者番号：90501479

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カーボンナノチューブ複合めっき(Ni-CNT)被覆金属粒子を用い、Ni-CNT被膜が有する高温軟化特性及びランダム配向ナノ多結晶体である特性を利用して、比較的低温(～600℃)でNi-CNT被覆金属粒子同士を結合する局所通電焼結法を確立し、新しい金属3Dプリンタの開発を目指した。具体的には、Ni-CNT被覆金属粒子の局所通電焼結条件を検討し、適切な被覆条件、焼結条件を明らかにした。界面接合挙動の解明のために、2粒子の接合モデルを検討し、接合界面の性状と有限要素解析シミュレーションから、CNT複合化の効果と、接合メカニズムを明らかにし、3D造形の基礎的成果を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Ni-CNT被膜による粒子の界面結合技術の確立によって、金属/セラミックス複合体の3D積層造形の可能性が開かれたと考える。さらにドットインパクトプリンタと組み合わせることで、Ni-CNTの高温軟化特性を用いた局所通電焼結により、新しい方式の金属3D造形として、従来の金属3Dプリンタにはできない複合材料の造形ができ、機能性材料の3D積層造形に寄与できると考える。

さらに、Ni-CNT界面の接合挙動、高温軟化現象の理解が進んだことによって、CNTとNi界面の転位に起因する再結晶エネルギー、ランダム配向のナノ多結晶体であることがそれらの要因であることが示されたことは学術的にも意義深いものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we established a local spark plasma sintering method to bond Ni-CNT coated metal particles using carbon nanotube composite plating (Ni-CNT) coated metal particles at relatively low temperatures (～600 °C) by utilizing the high temperature softening and randomly oriented nano-polycrystalline properties of the Ni-CNT film, and aimed to develop a new metal 3D printer. Specifically, local spark plasma sintering conditions for Ni-CNT-coated metal particles were investigated to clarify the appropriate Ni-CNT coating and sintering conditions, and a bonding model of two particles was studied to clarify the Ni-CNT interface bonding behavior. The effect of CNT compositing and the bonding mechanism were clarified from the properties of the bonding interface under different sintering conditions and from finite element analysis simulations.

研究分野：材料創成

キーワード：カーボンナノチューブ 複合めっき 金属3Dプリンティング 高温軟化特性 拡散接合

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強力超音波を用いて、カーボンナノチューブ(CNT)を均一分散させたNi-CNTめっき被膜[1]は、常温では、通常Niめっき被膜の2~3倍の硬さを有するが、400°C以上の高温下では著しく硬さが低下することを発見した[2]。この高温軟化特性は、CNTとNiの界面でのすべり、CNTとNi界面に存在する多くの転位に起因する再結晶エネルギー、ランダム配向のナノ多結晶体であることによるものと推測された。このNi-CNTの有する高温軟化特性を用いた応用として、塑性加工によるナノインプリントモールドの転写型の作製に取り組み、シリコン製のマスター型から5µmのスクエアドットパターンの微細形状転写が可能であることを示した。

これらの経緯から、このNi-CNTめっき被膜を接触させた状態で、加熱・加圧することによって、Ni-CNTとNi-CNT界面において、大変形によって接触面積を増大させ、界面での再結晶・粒成長が発現でき、接合強度が得られるのではないかという発想に至った。本研究は、Ni-CNTめっき被膜が有するこれらの特性を用いて、粒子間の接合強度の改善、接合温度の低温化を進め、ドットインパクトプリンタ方式、通電焼結と組み合わせ、金属3Dプリンタを実現することを目指した。

2. 研究の目的

近年、金属3Dプリンタによる機能性部品の製造の要求が高まっている。しかし、広く利用されているパウダーベッド方式の金属3Dプリンタの場合、原理的に異種金属の積層ができず、機能性複合材料の造形ができないという課題がある。本研究では、カーボンナノチューブ複合めっき(Ni-CNT)被覆金属粒子を用い、Ni-CNT被膜が有する高温軟化特性及びランダム配向ナノ多結晶体である特性を利用して、比較的低温(400~600°C)でNi-CNT被覆金属粒子同士を結合する局所通電焼結法を確立し、ドットインパクトプリンタ方式と組み合わせることで、これまでにない金属3Dプリンタの開発を目指した。

そのために、1)ドットニードルによるNi-CNT被覆金属粒子の局所通電焼結条件の検討、2)Ni-CNT界面接合挙動の解明、3)ドットインパクト金属3Dプリンタの試作を実施した。このNi-CNT被膜による粒子の界面結合技術が確立できれば、金属およびセラミックスの複合体の3D積層造形が可能になる。

本研究で提案する「ドットインパクト金属3Dプリンタ」は、Ni-CNT被覆金属粒子を、ドットニードルで基板に接触させ、通電することで、接点での抵抗加熱を促す。表面のNi-CNT被膜の高温軟化特性を用いて、比較的低温でかつ低加圧力で局所的に通電焼結を行うものである。さらに、粒子の配置と印刷を繰り返すことで、金属3D積層造形を実現するものである。パウダーベッド方式に比べて、粉体の切り替えができ複合材料の造形に向いていること、レーザや電子ビームのような高額なユニットが不要であるという利点がある。

3. 研究の方法

(1) Ni-CNT被覆金属粒子の局所通電焼結条件の検討

金属3Dプリンティングに適したNi-CNT被覆金属粒子の設計

金属3Dプリンティングに適したNi-CNT被覆金属粒子の設計するために、Ni-CNTの被覆厚さやCNT含有量、粒子サイズなどの条件を変えて焼結実験を行った。

Ni-CNT被覆金属粒子の通電焼結条件、電圧・電流条件、電流波形などの電気条件および焼結温度条件の検討を行った。

(2) Ni-CNT界面接合挙動の解明

Ni-CNT界面のSEM観察

通電焼結後の2つのNi-CNT被覆金属粒子の結合状態をSEM等で観察し、界面接合挙動を解明する検討を行った。

2粒子の通電焼結シミュレーション解析

Ni-CNT被覆金属粒子を2粒子接合する際の電流分布、温度分布、それらの時間変化などを有限要素解析を用いたシミュレーションにより解明する検討を行った。

材料特性の評価

接合したNi-CNT被覆金属粒子の接合強度試験を行い、Ni-CNT被覆/Ni-CNT被覆界面およびNi-CNT被覆/金属粒子界面の剥離強度を求める検討を行った。

(3) 連続的に局所通電焼結条件の検討

3Dプリンティングに向けて、Ni-CNT被覆金属粒子の搬送方法、積層方法を検討した。

4. 研究成果

(1) Ni-CNT被覆金属粒子の局所通電焼結条件の検討

金属3Dプリンティングに適したNi-CNT被覆金属粒子の被覆厚さは、被覆体積を結合剤として必要な体積として設定することで、造形体の求める緻密さ、気孔率をほぼ制御可能であることがわかった。また、CNT含有量は、数%程度が適切であることを明らかにした。

Ni-CNT 被覆金属粒子の通電焼結条件、電圧・電流条件、電流波形などの電気条件および焼結温度条件は、マクロ的な金型を用いた通電焼結の適正条件から予測できることがわかった。

(2) Ni-CNT 界面接合挙動の解明

図 1 に示すような、通電焼結後の 2 つの Ni-CNT 被覆金属粒子の結合状態を SEM 等で観察し、界面接合挙動を解明するために、金属粒子の代わりにセラミックス粒子を用いた通電焼結実験を行った。パルス通電焼結および熱処理による粒子間の接合を担う Ni 被覆の表面性状の変化およびネッキングの形成を明らかにすることを目的として、無電解めっきおよび電気バレルめっきにより Ni-P、Ni、Ni-CNT 被覆アルミナ粒子を作製し、パルス通電焼結前後の表面性状の観察、高温電子顕微鏡による焼結温度域での表面性状の動的観察を行い、Ni 被覆への CNT 添加および Ni 膜厚が、表面性状の変化、粒子間の結合に及ぼす影響を考察した。

被めっき粒子をバレル容器に入れめっき浴に浸漬させ、バレル回転軸から銅線で粒子への導通を確保しつつ、バレル容器を回転させ攪拌しながら成膜を行った。アルミナ粒子はシード層として Ni-P めっき層を形成した後に、バレルめっきを行った。Ni-P 層は、低リソタイプ無電解 Ni めっき液を用いた。Ni-P 被覆アルミナ粒子を界面活性剤により濡れ性を改善した後、スルファミン酸 Ni 浴中での電気バレルめっきにより、Ni、Ni-CNT 被膜を Ni-P シード層上に形成した。CNT は、平均直径 9.5 nm、長さ 1.5 nm の多層 CNT (Nanocyl 製 NC7000) を用いた。

図 2 に、それぞれめっき後の Ni-P、Ni、Ni-CNT の SEM 像を示す。EDS 分析より、粒子全面に Ni が被覆されており、被膜による表面形状の違いはあまり見られない。図 3 に、それぞれパルス通電焼結後の Ni-P、Ni、Ni-CNT の SEM 像を示す。Ni、Ni-CNT で粒子間のネッキングは形成されている。いずれの粒子でもアルミナの露出部が確認できる。露出部は、ネッキング後に破断した周囲が盛り上がった形状のもの、ネッキングとは無関係に形成された露出部に分けられる。後者の露出部は、膜厚の薄い Ni-P で顕著であり、膜厚の厚い Ni で少なかった。この露出部は、焼結時に液相が出現し、Ni とアルミナの濡れ性の悪さから、表面エネルギーが小さくなるように Ni が凝固したため、露出部が形成されたものと考えられる。膜厚が薄い場合、電気抵抗が高く、局所的に高温になり液相が出現したと考える。この焼結条件が、適切な焼結温度よりも高かったためである。パルス通電焼結時の変形量と焼結後の焼結体厚みから求めた Ni-P、Ni-CNT、Ni の変形率を示す。Ni、Ni-CNT の変形率はそれぞれ 3.09%、4.11% であり、Ni-CNT の変形率が高い。これは Ni-CNT の高温軟化特性[2]によるものである。高温 SEM 観察を実施したところ、1000°C で 30 分ほどかけてゆっくりと表面凹凸が形成され、その後変化しなくなった。この凹凸の形成は、熱処理により、Ni-CNT が持つ高い転位密度、高い再結晶エネルギーが、粒成長を促し、結晶構造を大きく変化させたためである。また、これらの実験結果をもとに、Ni-CNT 被覆金属粒子を 2 粒子接合する際の電流分布、温度分布、それらの時間変化などについて、有限要素解析を用いたシミュレーションを行い、妥当性を明らかにした。

さらに、接合した Ni-CNT 被覆金属粒子の接合強度試験を行い、より低温の焼結条件において、Ni 被覆に比べて、Ni-CNT 被覆を用いた焼結体の強度が向上することを明らかにした。

(3) 連続的に局所通電焼結条件の検討

金属 3D プリンティングに向けて、Ni-CNT 被覆金属粒子の搬送方法、積層方法を検討し、手動で複数層の造形が可能であることを示した。

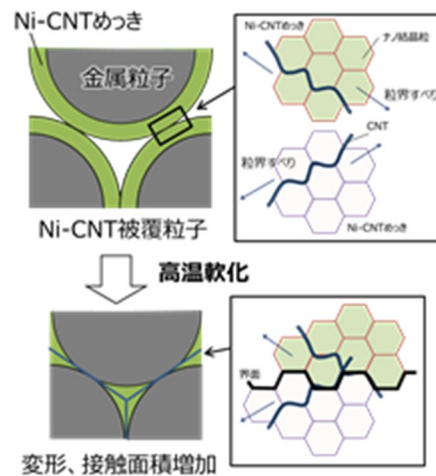


図 1 Ni-CNT 被覆金属粒子の接合の概念図

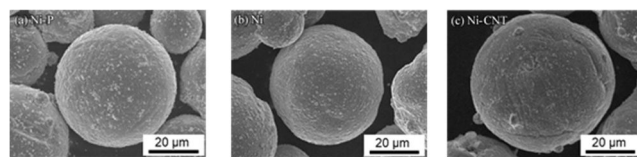


図 2 通電焼結前の被覆粒子の SEM 像

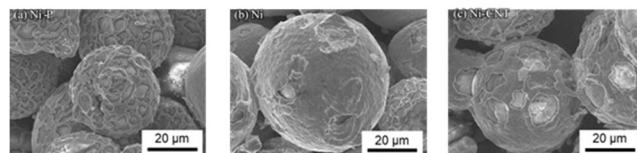


図 3 通電焼結後の被覆粒子の SEM 像

<引用文献>

[1] Tsunehisa SUZUKI et. al., ECS transactions, 2013 50(52): 55-62

[2] Tsunehisa Suzuki et. al., Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, Vol.8, No.4, 2014, Paper No.14-0111

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 阿部 大希, 滝山 直哉, 鈴木 庸久, 藤井 達也, 野村 光由
2. 発表標題 カーボンナノチューブ複合ニッケル被覆炭化タングステン粒子の作製と焼結条件の検討
3. 学会等名 2022 年度精密工学会東北支部学術講演会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Tsunehisa SUZUKI, Naoya TAKIYAMA, Toru SAITO, Daiki ABE, Tatsuya FUJII, Mitsuyoshi NOMURA
2. 発表標題 Diffusion bonding of tungsten carbide particles covered by carbon nanotube composite nickel coatings
3. 学会等名 International Conference on Materials and Processing 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 阿部大希, 鈴木庸久, 藤井達也, 野村光由
2. 発表標題 カーボンナノチューブ複合Niめっき被覆アルミナ粒子のパルス通電焼結による表面形状の変化
3. 学会等名 2023年度精密工学会東北支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿部大希, 鈴木庸久, 藤井達也, 野村光由, 佐藤充孝, 原田晃一
2. 発表標題 カーボンナノチューブ複合Niめっき被覆アルミナ粒子の熱処理による表面形状の変化
3. 学会等名 表面技術協会第148回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿部大希, 鈴木庸久, 藤井達也, 野村光由, 佐藤充孝, 原田晃一
2. 発表標題 粒径の異なるNi被覆WC粒子を焼結したポーラス超硬の気孔率と機械的特性
3. 学会等名 日本機械学会第30回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------