

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：11201
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760708
 研究課題名(和文) 金属ナノ粒子によるセラミックス表面修飾技術の開発と金属基複合材料への応用
 研究課題名(英文) Development of surface modification technique for ceramic reinforcements by metallic nanoparticles and the application to MMCs
 研究代表者
 水本 将之(MIZUMOTO MASAYUKI)
 岩手大学・工学部・准教授
 研究者番号：90325671

研究成果の概要(和文)：無電解めっき法を応用して、Cu および Ni ナノ粒子を作製し、粒径を制御することができた。Cu ナノ粒子で修飾したアルミナ強化材を熱処理して、CuO ナノ粒子に変化させて複合化したところ、熔融 Al 合金と CuO 間のテルミット反応によって、自発的に複合化されることがわかった。これは、ナノ粒子状の Cu は比表面積が大きいことから、熱処理による酸化反応および Al 合金溶湯との反応性が良くなったため、自発的に複合化したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Fabrication process of Cu and Ni nanoparticles by electroless plating method were developed. The size of the nanoparticles was controlled by controlling the plating conditions. When alumina particle reinforcements modified by Cu nanoparticles were heat-treated, the Cu nanoparticles were changed to CuO nanoparticles. Al alloy melt was infiltrated spontaneously into the alumina particle layer modified by CuO nanoparticles due to the thermite process resulting the improvement of the wettability between alumina and Al alloy melt. It is suggested that Cu nanoparticles having high specific surface area would be oxidized and reacted with Al alloy melt easily and resulted in the spontaneous infiltration.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：金属ナノ粒子, 金属基複合材料, 自発溶浸法, 無電解めっき

1. 研究開始当初の背景

金属基複合材料(MMC)は、適切な材料設計により、優れた特性が発現することから、高剛性が要求される精密電子部品製造機器や、軽量かつ耐磨耗性が要求される自動車用エンジンのシリンダブロックなど、既存の材料では対応が困難になりつつある高機能部材への解決策として、MMCの適用事例が増加する傾向にある。しかし、一般の金属材料と比較してMMCの普及が鈍い要因の一つとして、複雑な製造プロセスに起因する製品

コストの高さが挙げられる。これに対して、研究代表者らは、MMCの低コスト化を目的として、ミクロンサイズの金属粒子をセラミックス強化材の表面に分散させることにより、加圧含浸法による複合化時の含浸圧力を減少させた低圧加圧含浸法(LPI法)を開発することに成功した。この研究の過程において、セラミックス強化材表面に分散させたミクロンサイズの金属粒子により、熔融金属とセラミックス間のぬれ性が改善された結果、複合化に必要な含浸圧力が低減されること、

さらにセラミックス強化材の表面に分布したナノ粒子がマクロな含浸過程に影響を及ぼすことを見出した。そこで、セラミックス強化材の表面を高い比表面積を持つ金属ナノ粒子で修飾することにより、高いぬれ性の改善効果が得られることが期待される新規なセラミックス強化材の表面改質技術に着想した。研究代表者は、MMC に関する研究に加えて、化学めっきを応用した研究も行っており、化学めっきにおけるめっき条件を制御することにより、ガラス基板上に銅を粒子状に析出させることに成功している。そこで、めっき条件をさらに検討することにより、分布および粒径を制御した金属ナノ粒子の析出は十分に可能であると考えられる。また、MMC の製造プロセスへの応用を目的としたセラミックスの表面改質技術としては、セラミックス表面をニッケルや銅等の金属によって完全に被覆することが報告されているが、本申請課題で提案するような、金属ナノ粒子で表面を修飾した際のセラミックス表面の活性すなわちセラミックス/熔融金属間のぬれ性に関する報告はみられない。このように、電気化学的手法による金属ナノ粒子の作製と、金属ナノ粒子の MMC の製造技術への応用をリンクさせた研究は国内外でも例がない。

2. 研究の目的

本申請課題では、金属基複合材料 (MMC) の強化材として用いるセラミックスの表面を、化学めっきを応用して分布および粒径を制御した金属ナノ粒子で修飾する技術を確立する。また、金属ナノ粒子の分布および粒径が、セラミックス表面の活性すなわちセラミックス/熔融金属間の活性 (ぬれ性) に及ぼす影響を明らかにする。さらに、セラミックス表面に熔融金属に対する高い活性を付与し、加圧含浸法による MMC の複合化の際に必要な含浸圧力を 0.1MPa 以下へと低圧化できるセラミックス表面の修飾条件を明らかにする。得られた結果を応用して、現在主流の MMC の作製技術である加圧含浸法を進化させた「超低圧加圧含浸法」を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 化学めっきにより、ガラス基板上にニッケルまたは銅をナノ粒子状に析出させることが可能なめっき条件を調べる。このとき、めっき浴中の金属イオン、錯化剤および安定剤等のめっき浴の組成、めっき浴の pH および温度のめっき条件を変化させた実験を行い、ガラス基板上に析出する金属粒子の形状、分布および粒径を画像解析により評価する。これにより、析出した金属粒子の形状、分布および粒径を定量的に評価する。

(2) (1)で得られた金属ナノ粒子を析出可能なめっき条件に関する知見を用いて、セラミックス強化材の表面を金属ナノ粒子で修飾する。このとき、修飾する対象のセラミックスの形状および表面状態が、金属ナノ粒子の析出状態に及ぼす影響について調べる。

(3) 金属ナノ粒子の性状に及ぼす熱処理の影響を調べるために、金属ナノ粒子で修飾したセラミックス強化材に熱処理を施す。熱処理後の金属ナノ粒子の性状の変化を XRD を用いて調べ、金属ナノ粒子の性状に及ぼす熱処理の影響を明らかにする。

(4) 金属ナノ粒子で修飾したセラミックス強化材を用いてプリフォームを作製し、組織の定量的な評価が容易な Al-Si 系合金をマトリックス合金に用いて、LPI 法または自発溶浸法により MMC を作製する。これにより、セラミックス強化材/ 熔融 Al 合金間のぬれ性および含浸圧力に及ぼす金属ナノ粒子の影響を明らかにする。

4. 研究成果

(1) これまでの無電解めっきによる金属ナノ粒子の作製に関する研究成果から、Cu を無電解めっきにより析出させる場合、めっき液の pH を 11.5 にすることで、粒子の成長速度が適度に抑制され、めっき時間による粒径の制御が可能であることがわかった。しかしながら、得られた Cu ナノ粒子の粒径にはばらつきがあったため、粒径の均一な Cu 粒子を作製するために、前処理に用いる溶液の濃度を変化させて、その影響を調べた。図 1 に、pH 11.5, 298 K で得られた、Cu 粒子の SEM 像を示す。また、図 2 に、画像解析により調べた各浴温における、粒径とめっき時間の関係を示す。粒径のばらつきは比較的小さく、溶液の濃度が増加したことにより、Cu の析出の際に触媒核として機能する Pd が基

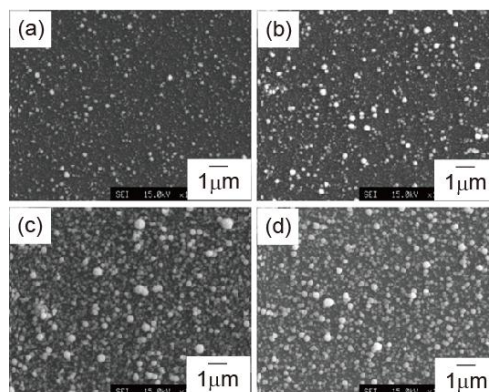


図 1 ガラス基板上に 298 K, pH 11.5 でめっき時間を変化させて作製した Cu ナノ粒子の SEM 像. (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min.

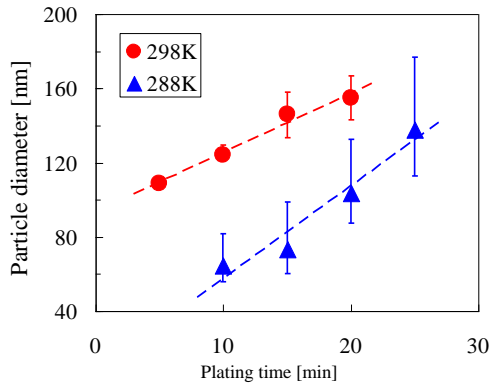


図 2 Cu ナノ粒子の成長速度におよぼすめっき浴の温度の影響。

板全体に均一かつ緻密に分散したため、Cu 粒子が基板全体で同時に成長を開始し、Cu 粒子の成長場が均一になった結果、粒子がほぼ均一な速度で成長したことが示唆された。いずれの実験条件においても、触媒核の増加は生成する粒子数だけでなく、粒子の成長エネルギーが基板全体で均一になることを促し、その結果、粒径の均一化に効果的であることが示唆された。

めっき浴の温度が Ni ナノ粒子の成長速度に及ぼす影響を図 3 に示す。いずれの温度においても、めっき時間の増加と共に粒径は増大する傾向を示し、浴温による粒径の差は小さくなった。これは粒径が増大するにつれて、相互の粒子間の距離が狭まり、基板表面が皮膜状に覆われたためと考えられる。

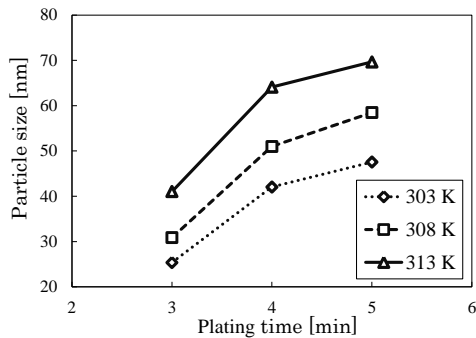


図 3 Ni ナノ粒子の成長速度におよぼすめっき浴の温度の影響。

このように、めっき浴の組成、温度およびめっき条件を制御することにより、金属をナノ粒子状に析出させるとともに、その粒子の分布および粒径の制御を可能にした研究成果は、国内外でも報告例がないため、今後の研究の応用展開のための基礎となる重要な知見である。

(2) 図 4 に Al_2O_3 基板表面の Cu ナノ粒子の SEM 像を示す。めっき時間の増加に伴い Cu

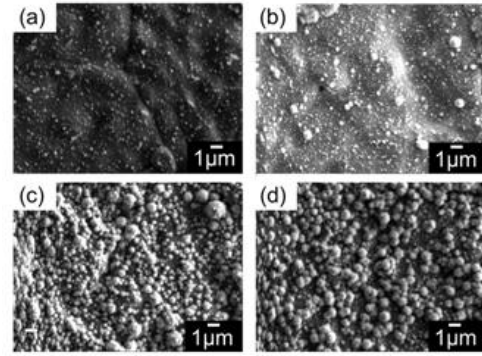


図 4 Al_2O_3 基板に 298 K, pH 11.5 でめっき時間を変化させて作製した Cu ナノ粒子の SEM 像. (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min.

粒子が成長しているのが観察された。図 5 にめっき時間と粒径の関係、図 6 にめっき時間と粒子数の関係を示す。めっき時間 15min 以降で粒子数が減少したのは、粒子同士が凝集し結合したためと思われる。また、 Al_2O_3 ボールを基板に用いた場合の、 Al_2O_3 ボール表面の SEM 像を示す。めっき時間 5min の Cu ナノ粒子の平均粒径は 330nm で、 Al_2O_3 板の場合と比較して 1.5 倍であった。 Al_2O_3

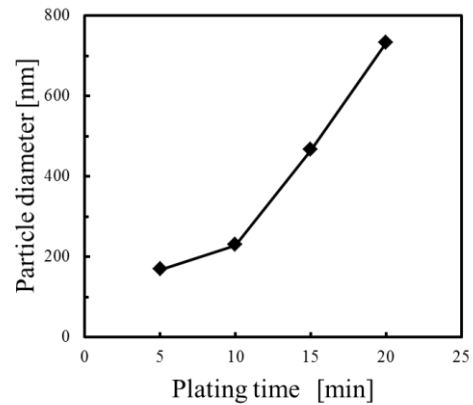


図 5 Al_2O_3 基板における Cu ナノ粒子の粒径とめっき時間の関係

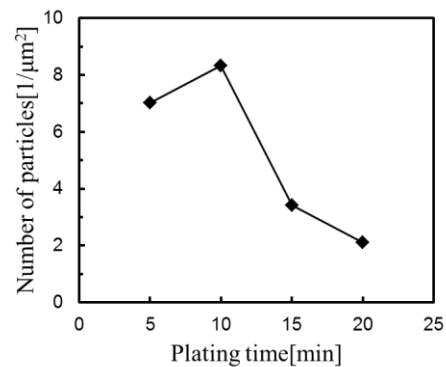


図 6 Al_2O_3 基板における Cu ナノ粒子の粒子数とめっき時間の関係

板では 15min で粒子同士が密着し、皮膜になっていたのに対して、 Al_2O_3 ボールでは 10min で皮膜になった。これは、 Al_2O_3 ボール表面は Al_2O_3 基板表面と比較して微細な凹凸が多いため、容易に核生成が可能だと考えられ、その結果、粒子間の距離が小さくなり、皮膜になるまでの時間が短くなったと考えられる。

(3) 複合化プロセスに及ぼす Cu ナノ粒子の影響を調べるために、Cu ナノ粒子で修飾した Al_2O_3 ボールを強化材に用いて、AC3A 合金との複合化実験を行った。ここで、セラミックス粒子層に金属溶湯を溶浸させるためには、しきい圧 P_c 以上の圧力をかける必要がある。セラミックスの形状が球状である場合、 P_c は粒子と溶湯の接触角： θ 、表面張力： γ_{LV} 、粒子径： d_f 、粒子の体積分率： V_f によって次式で表される。

$$P_c = \frac{-\gamma_{LV} \cos \theta}{1 - V_f} \cdot \frac{6V_f}{d_f}$$

本研究における実験条件では、しきい圧 P_c は、約 $19 \sim 26 \times 10^3 \text{MPa}$ であることがわかった。AC3A 合金溶湯により Al_2O_3 ボール層にかかる圧力は約 $44 \times 10^3 \text{MPa}$ であることから、理論的には無加圧で溶浸が可能であると考えられる。そこで、修飾していない Al_2O_3 ボールを用いて、保持時間 30min で複合化実験を行ったところ、 Al_2O_3 ボール層へは全く溶浸しなかった。これは、AC3A 合金溶湯表面の酸化被膜により濡れ性が悪化したためと考えられる。次に、めっき時間 10min の Al_2O_3 ボールで実験を行った結果、保持時間 30min および 1hour では約 3mm しか溶浸しなかったが、2hour では完全に溶浸した。これは Al_2O_3 ボール表面に被覆された連続的な Cu 被膜によって濡れ性が改善された結果、わずかに溶浸が進行したと考えられる。しかし、溶浸長さに時間依存性がなかったことから、濡れ性の改善以外の溶浸機構が働いたことが示唆された。次に、めっき時間 5min の Al_2O_3 ボールを用いて実験を行った。その結果、30min では全く溶浸せず、1hour では完全に溶浸した。めっき 5min での Al_2O_3 ボール表面には、不連続でナノ粒子状の Cu が存在するため、金属溶湯との濡れ性は 10min よりも良くないと考えられるが、1hour で完全に溶浸したことから、濡れ性の改善以外の要因により溶浸が進行したと考えられる。そこで、めっき時間 10min の Al_2O_3 基板を大気中、1043K で熱処理して XRD 分析を行った結果を図 7 に示す。熱処理後には Cu のピークは消失し、CuO のピークのみが検出されたことから、 Al_2O_3 表面の Cu は熱処理によってすべて CuO に変化したことがわかった。

このことから、溶浸過程について次のよう

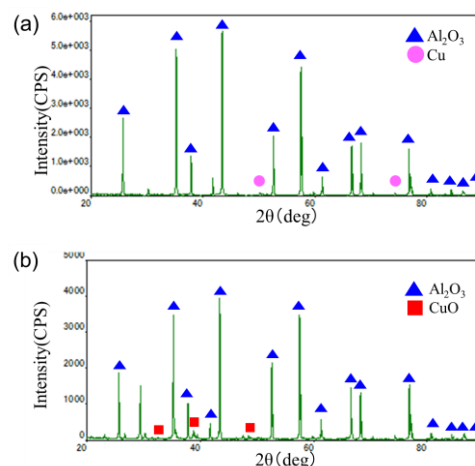


図7 Cu ナノ粒子で修飾した Al_2O_3 基板の熱処理前後での XRD 分析結果。(a)熱処理前、(b)熱処理後。

に考察した。熱処理によって生成した CuO は Al_2O_3 よりも熱力学的に不安定であるため、溶融 Al と CuO が接触した際には反応が生じ、Al が CuO を還元するテルミット反応が生じると考えられる。この反応により濡れ性が改善されるとともに、反応時の発熱によって溶融 Al 表面の酸化膜が破壊され、溶融 Al と CuO の反応が継続的に進行することにより溶浸界面が進行した結果、自発的に溶浸したと考えられる。さらに Cu は、ナノ粒子状の方が皮膜状よりも比表面積が大きいことから、Cu の酸化反応およびその後の AC3A 合金溶湯との反応性が良くなり、その結果短時間で自発的に溶浸したと考えられる。

以上の結果から、当初はセラミックス強化材の表面を、比表面積が大きく、反応性に優れた金属ナノ粒子で修飾することにより、加圧溶浸による MMC の複合化に必要な圧力を極低圧化することが本申請課題の目的であったが、熱処理により金属ナノ粒子を金属酸化物ナノ粒子に変化させることにより、複合化に圧力を要しない自発的複合化が可能になることを示した。これらの研究成果は、今後の MMC の製造プロセスの発展のために重要な知見であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 8 件)

- ① 水本将之, メカニカルミリングにより作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 複合材料の特性評価, 粉体粉末冶金協会平成 24 年秋季大会, 2012.11.21, 立命館大学 (滋賀県)
- ② 水本将之, アルミナ繊維/Al 合金複合材料の耐摩耗性に及ぼす繊維組成の影響, 日本鑄造工学会第 161 回全国講演大会,

2012.10.13, いわて県民情報交流センター
(岩手県)

③ 水本将之, アルミナ繊維/Al 合金複合材料の摩耗特性に及ぼす繊維特性の影響, 日本鑄造工学会東北支部鑄造技術部会, 2012.7.14, 秋田大学 (秋田県)

④ 水本将之, 無電解めっきによるサブミクロン Cu 粒子の作製, 粉体粉末冶金協会平成 23 年秋季大会, 2011.10.26, 大阪大学コンベンションセンター (大阪府)

⑤ 水本将之, メカニカルミリングによる Al_2O_3/Al 複合材料の作製, 粉体粉末冶金協会平成 23 年秋季大会, 2011.10.26, 大阪大学コンベンションセンター (大阪府)

⑥ 水本将之, Al 合金基複合材料中の界面組織に及ぼすアルミナ繊維の影響, 日本鑄造工学会第 159 回全国講演大会, 2011.10.17, 島根県立産業交流会館 (島根県)

⑦ 水本将之, LPI 法により作製したアルミナ繊維強化複合材料の機械的特性評価, 日本鑄造工学会第 159 回全国講演大会, 2011.10.17, 島根県立産業交流会館 (島根県)

⑧ 水本将之, アルミナ繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の作製と摩耗特性評価, 日本鑄造工学会第 159 回全国講演大会, 2011.10.17, 島根県立産業交流会館 (島根県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水本 将之 (MIZUMOTO MASAYUKI)

岩手大学・工学部・准教授

研究者番号: 90325671