

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420752

研究課題名(和文) 酸化物ナノ粒子によるナノテルミット反応を利用したMMCの自発的複合化技術の開発

研究課題名(英文) Development of spontaneous infiltration technique for MMCs fabrication by utilizing thermite reaction of metallic oxide nanoparticles

研究代表者

水本 将之 (Mizumoto, Masayuki)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：90325671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：Niナノ粒子の分布状態が異なるアルミナボールを用いて自発溶浸実験を行ったところ、Niナノ粒子の分布が複合化プロセスに影響を及ぼすことがわかった。熱処理前後のNiナノ粒子の変化を調べた結果、熱処理後ではNiOのみが検出された。従って、NiOと熔融Al合金とのテルミット反応により、自発溶浸が生じたことがわかった。さらに、メカニカルミリングを応用して強化材表面に金属粒子を接合させた結果、SiC粒子表面に付着させる金属粒子には、塑性変形能に優れるCuが適しており、粒径が小さなCu粒子を用いて、高エネルギーとなる条件でミリングすることで、SiC粒子表面に付着するCuを増加させることができた。

研究成果の概要(英文)：Spontaneous infiltration experiments using alumina balls with different Ni nanoparticle distribution revealed that the distribution of Ni nanoparticles would influence the infiltration process. The results of XRD analysis of the Ni nanoparticles before and after the heat treatment, only NiO was detected after the heat treatment. Therefore, it was found that spontaneous infiltration would be achieved due to the thermite reaction between NiO and molten Al alloy. Furthermore, by utilizing the mechanical milling technique to join the metallic particles on the surface of the reinforcements, it is suggested that Cu particles with a small particle size, which has high plastic deformability, would be suitable to be joined to the surface of SiC particles and the amount of Cu adhering to the SiC particle surface could be increased under high energy milling conditions.

研究分野：材料工学

キーワード：金属基複合材料 自発溶浸 テルミット反応 酸化物ナノ粒子 化学めっき

1. 研究開始当初の背景

金属基複合材料 (MMC) は、適切なマトリックス合金と強化材を選択して材料設計することにより、優れた機械的および物理的特性の発現と制御が可能なることから、これまで多くの研究者によって、その製造技術や特性評価に関する研究が行われてきた。その結果、軽量かつ高剛性が要求される精密電子部品の製造機器や、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な高機能部材への MMC の適用事例が増加する傾向にある。しかし、MMC は製造プロセスが複雑なために高コストであり、このことが MMC の普及を妨げる一因となっている。しかし、産業機器や輸送機器の性能向上のためには、MMC の適用拡大が必要不可欠と考えられ、MMC の製造プロセスの低コスト化が強く求められている。

ここで、MMC の製造技術の一つに、ランクサイド法に代表される自発溶浸法がある。これは、セラミックスの表面に導入した Mg と N_2 との反応生成物と熔融金属を反応させることによって、セラミックスと熔融金属間のぬれ性を改善し、自発的に複合化させる技術である。しかし、複合化には N_2 雰囲気での長時間の高温保持が必要なため、プロセスの省エネルギー化および迅速化が課題となっている。研究代表者は、これまでの MMC に関する研究で、 Al_2O_3/SiO_2 の組成比が異なる Al_2O_3 繊維を加圧溶浸法により Al 合金と複合化させ、溶浸過程および MMC の機械的特性に及ぼす繊維の組成の影響について調べた結果、 Al_2O_3 繊維表面に分布するナノスケールの SiO_2 と熔融 Al 合金との反応が、マクロな溶浸過程および MMC の摩耗特性に影響を及ぼすことを明らかにし、セラミックス表面に分布したナノスケールの酸化物と熔融金属の反応が、セラミックスと熔融金属間のぬれ性に影響を及ぼすことを見出した。そこで、 CuO や NiO 等の金属酸化物をナノ粒子状にしてセラミックス表面に導入することにより、酸化物ナノ粒子と熔融金属との反応 (ナノテルミット反応) を利用した熔融金属とセラミックス間のぬれ性の改善、および迅速な自発的複合化を可能にする MMC の製造技術を着想した。 NiO や CuO 等の金属酸化物を、比表面積が高く、高活性なナノ粒子状にすることで、熔融金属との反応を迅速化し、従来技術のような N_2 雰囲気での長時間の高温保持を不要にすることで、省エネルギーな複合化技術の開発が可能になると考えられる。金属酸化物をナノ粒子状にしてセラミックス表面に導入するに際しては、これまでの化学めっきによりセラミックスの表面に、金属ナノ粒子を導入する研究を行ってきた成果を応用する。

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、セラミックス表面の Cu や Ni による被覆が

一般的だが、酸化物による被覆に関する報告はない。また、セラミックス表面に分散させた酸化物ナノ粒子の反応性については、触媒分野においてナノ粒子の触媒活性に関する報告がみられるが、ナノ粒子特有の高い活性と熔融金属との反応性の関係についての報告はみられない。このように、化学めっきを応用した酸化物ナノ粒子の作製と、酸化物ナノ粒子によるナノテルミット反応の 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報告例はない。

2. 研究の目的

金属基複合材料 (MMC) の強化材として用いるセラミックス表面に酸化物ナノ粒子を導入し、酸化物ナノ粒子と熔融金属とのナノテルミット反応を利用した MMC の自発的複合化技術の開発を目的とする。ナノテルミット反応の進行に最適な分布および粒径の酸化物ナノ粒子を得るために、化学めっきを応用して作製した金属ナノ粒子の熱処理時の酸化挙動および酸化物ナノ粒子の分布および粒径が熔融金属とのナノテルミット反応に及ぼす影響を明らかにする。これにより、ナノスケール物質の高い反応性を利用した省エネルギーかつ迅速な複合化を可能にする MMC の自発的複合化技術を開発する。

3. 研究の方法

(1) 化学めっきにより Al_2O_3 基板上に作製した Cu または Ni ナノ粒子を熱処理することにより、熱処理条件が金属ナノ粒子の酸化挙動および生成した酸化物ナノ粒子の性状に及ぼす影響を、SEM および FE-EPMA により観察し、XRD によりナノ粒子の構造変化を解析する。

(2) 酸化物ナノ粒子を表面に導入したセラミックスと熔融金属との複合化実験を行うことにより、酸化物ナノ粒子と熔融金属間の反応性に及ぼす酸化物ナノ粒子の分布および粒径の影響を明らかにする。

(3) より低コストかつ迅速な表面改質技術の開発を目指して、メカニカルミリングを応用したセラミックス強化材表面への金属粒子の導入を試みる。具体的には、Cu や Ni などの活性な金属の粒子を、強化材と同時にメカニカルミリングすることにより、強化材表面への金属ナノ粒子の導入のための最適なミリング条件について調べる。

4. 研究成果

Fig.1 に、異なるめっき条件で導入した Al_2O_3 ボール表面の Ni 粒子の SEM 像を示す。めっき浴の温度およびめっき時間の増加に伴い、Ni 粒子はナノ粒子状から、粒子同士が接触した被膜状に成長することがわかった。画像解析により Ni 粒子の粒径を測定したところ、ナノ粒子状では平均約 170nm、被膜状では約 360nm であった。

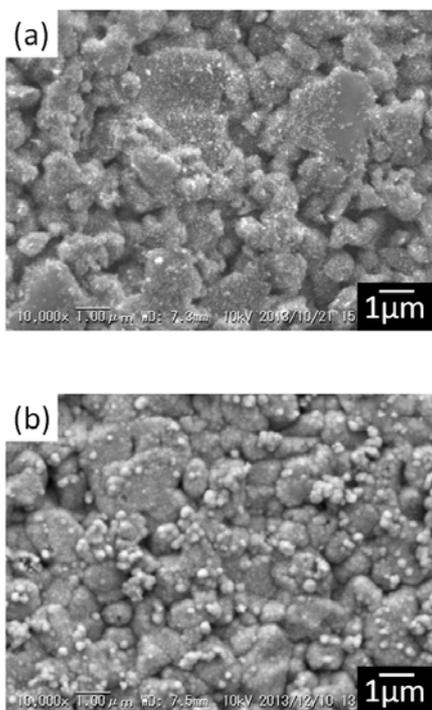


Fig.1 SEM images of Ni particles on alumina ball. Plating temperature and plating time were (a) 308K, 5min and (b) 323K, 20min.

次に、Fig.1 に示しためっき条件により Ni めっきを施した Al_2O_3 ボールと AC3A 合金を、自発溶浸法により複合化した。予備実験として、Ni めっきを施していない Al_2O_3 ボールを用いて複合化実験を行ったところ、ほとんど複合化しなかった。Fig.2 に、複合化した試

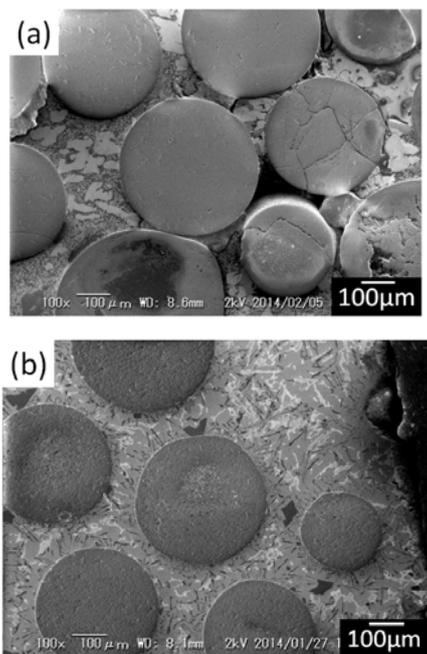


Fig.2 SEM images of alumina ball/AC3A alloy composites. Alumina balls were coated by (a) Ni nano-particles and (b) Ni film.

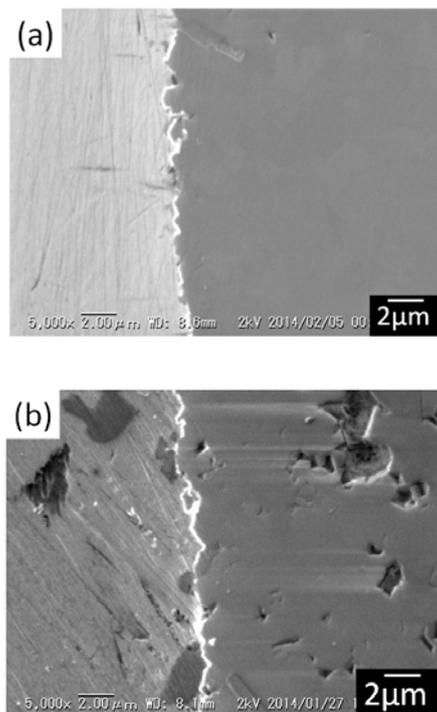


Fig.3 SEM images of the interface between alumina ball and AC3A alloy. Alumina balls were coated by (a) Ni nano-particles and (b) Ni film.

料の組織の SEM 像を示す。Fig.2(a)に示す Ni をナノ粒子状に導入した Al_2O_3 ボールを用いた試料では、 Al_2O_3 ボール間の間隙が狭い部分に複合化不良が観察されたが、(b)に示す Ni ナノ粒子が被膜状になるまで密に導入した Al_2O_3 ボールを用いた試料では、完全に溶浸していた。これは、Ni が密に分布する方が、狭い間隙でも Ni 粒子と AC3A 合金溶湯が接触し易くなったためと考えられる。このことから、Ni ナノ粒子の分布が自発溶浸過程および溶浸速度に影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、保持時間を変化させて溶浸挙動を観察した結果、ある時間までには溶浸はほとんど進行しないが、一旦溶浸が開始されると迅速に溶浸が完了することがわかった。このことは、自発溶浸過程が強化材粒子と溶融マトリックス合金間のぬれ性の改善だけでなく、高温保持中の強化材層中の雰囲気の変化が影響していることを明らかにした。また、 Al_2O_3 ボールと AC3A 合金の界面を観察したところ、Fig.3 に示すように Ni の性状に関わらず、良好な接合界面が観察された。このことから、ナノ粒子状の Ni は自発溶浸に有効であり、Ni ナノ粒子の分布が複合化プロセスに影響を及ぼすことを、明らかにすることができた。

ここで、金属ナノ粒子を高温で保持した場合、その性状に変化が生じることが予測されたため、表面を Ni ナノ粒子で被覆した Al_2O_3 ボールを、自発溶浸実験と同じく 993K の電気炉で 2hour 保持して熱処理を行い、熱処理前後の Ni ナノ粒子の変化を XRD により調べ

た. Fig.4(a)に示すように, 熱処理前では, Al_2O_3 のピーク以外は検出されなかった. これは, Ni ナノ粒子の量が少ないために Ni のピークが小さく, また Al_2O_3 のピークと重なったために検出できなかったと考えられる. 一方, 熱処理を行った後では, NiO のピークが検出された. これは, 熱処理により, Ni

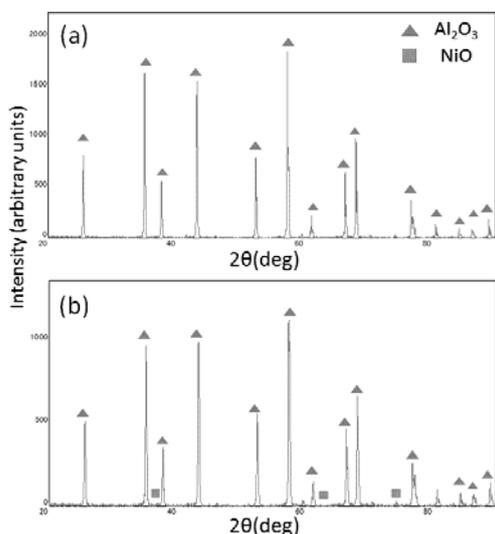


Fig.4 XRD patterns of Ni plated alumina ball: (a) not heat-treated and (b) after heat-treatment at 993K.

が酸化されたことを示している.

このことから, 本自発溶浸実験の複合化プロセスには NiO が関与していることが示唆された. ここで, 金属酸化物と Al との反応については, テルミット反応が知られている. この反応は, Al_2O_3 よりも熱力学的に不安定な金属酸化物が, Al によって還元されることにより生じるものである. 本研究においては, Ni ナノ粒子が高温で保持されることにより生じた NiO と熔融 Al 合金が反応することにより, めれ性が改善されて自発溶浸が生じたと考えられる. また, この反応で発生する反応熱によって, Al 合金溶湯の表面を覆う酸化膜が局部的に破壊されることにより, 継続的に複合化が進行したと考えられる. このような過程で溶浸が進行するためには, Al 合金溶湯表面の Al_2O_3 の破壊が必要であり, これがなされない場合には, Ni ナノ粒子を導入していない場合と同様に溶浸は進行しない. Al_2O_3 は比較的強度が高く, 熱力学的にも安定であるために高温の酸化雰囲気中では外力により破壊する必要がある. この外力については, これまで多くの研究者により様々な予測が行われてきたが, 本研究での溶浸挙動の観察により, 高温保持中の Al 合金溶湯表面および Ni ナノ粒子の酸化によって強化材層中の酸素が消費され, その結果強化材層中が減圧されることにより, 大気圧との差による圧力であることが明らかになった.

次に, より低コストかつ迅速な表面改質技術の開発を目指して, メカニカルミリングを

用いて, SiC 粒子表面に金属粒子を導入することを試みた. SiC 粒子表面に付着させる金属粒子には, Ni より Cu の方が良いことがわかった. これは, Ni の弾性率 207GPa であるのに対して, Cu の弾性率は 110GPa と小さいために, 塑性変形しやすかったためと考えられる. この結果から, メカニカルミリング



Fig.5 SEM images of surface of milled SiC particles. Applied Cu particle was (upper) not milled and (lower) milled, respectively.

グを用いて導入する金属は, 弾性率の低いものが適していることがわかった. また, 焼き付き防止のために投入するステアリン酸亜鉛の量は, 過剰な場合には SiC 粒子表面への金属粒子の付着を阻害することがわかったため, 最適な投入量を検討した結果, 0.1wt% であることがわかった. メカニカルミリング後の SiC 粒子表面に付着していた Cu 粒子の粒径は 10~20 μm であったが, これに対してミリング前の Cu 粒子の粒径は約 50 μm だったことから, Cu 粒子はミリング中に微細化されたということになる. 従って, ミリングのエネルギーが, SiC 粒子表面に Cu 粒子を付着させるために利用されると共に, Cu 粒子の微細化にも利用されたということが考えられる. そこで, 投入する金属粒子の粒径を SiC 粒子表面に付着しやすいと考えられる十分に小さいものにするにより, 大部分のミリングのエネルギーが SiC 粒子表面に付着させるために利用することができるのではないかと予測した. Fig.5 にミリングしていない Cu 粒子とミリングした Cu 粒子を用いた場合の SiC 粒子表面の SEM 像を示す. 予めミリングしておいた Cu 粒子を用いた試料の方が Cu 粒子の付着が良いということがわかった. また, Ni 粒子についても, ミリングした Ni 粒子は, 粒子表面の凹凸が少なく

なり、粒子の大きさは 10~20 μm の粒子や 10 μm 以下の粒子も見られ、SiC 粒子表面に、Ni 粒子が多く見られた。この結果から、Ni 粒子でも、ミリングした Ni 粒子を用いた方が効果的であるということがわかった。これらの結果から、ミリングに供する金属粒子は SiC 粒子の粒径の 1/6 以下のものを用いることが適していることがわかった。さらに、ミリング条件を様々に変化させて実験した結果、ミリング速度、ミリング時間および容積比を、エネルギーが大きくなる条件でミリングすることによって、SiC 粒子表面に付着する Cu を増加することがわかり、SiC 粒子の量に対して投入する Cu 粒子の量は、SiC 粒子量に対して 6.70% が最も適しているということがわかった。これらの結果から、ミリング速度が臨界速度の 120%(164rpm)、ミリング時間が 6h、容積比を 13%、Cu 粒子量を SiC 粒子に対して 6.70% とした際に、最も良い付着状況を得ることができることが明らかになった。以上の一連のメカニカルミリングに関する実験結果から、Cu 粒子を用いて SiC 粒子表面に Cu をメカニカルミリングによる導入するためのミリング条件についての知見を得ることができた。しかし、Cu を表面に導入した SiC 粒子を用いて自発溶浸実験を行うには至らなかったが、今後も、メカニカルミリングにより、より高密度に金属粒子の導入が可能な条件について研究し、自発溶浸法による MMC 作製のためのセラミックス強化材の安価な製造技術の確立を目指す。

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)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 水本将之, ランクサイド法で作製した SiC_p/Al 合金複合材料の諸特性に及ぼす Mg 添加量の影響”, 日本鑄造工学会第 168 回全国講演大会, 2016.9.23, 高知市 (高知).
- ② M.Mizumoto, Spontaneous Infiltration of Al Alloy Melt into Al₂O_{3p} Preform Modified by Ni Nano-particles, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), August 1-5, Kyoto, Japan (2016. 8).
- ③ M.Mizumoto, Effect of reinforcement particles on the viscosity of the molten SiC_p/Al alloy composites, The 72nd World Foundry Congress, May 21-25, Nagoya, Japan (2016. 5).
- ④ M.Mizumoto, Coating of Al₂O₃ reinforcements with Ni nano-particles by electroless plating method for MMCs fabrication”, Processing and Fabrication of Advanced Materials XXIV, December 18-20,

Osaka, Japan (2015. 12).

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水本 将之 (MIZUMOTO MASAYUKI)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：90325671