

令和 3 年 10 月 15 日現在

機関番号：21401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15325

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ複合めっき被覆粒子による機能性金属セラミックス複合材料の開発

研究課題名(英文)Fabrication of metal-ceramic composites by Ni-CNT coated ceramic 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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：熱ひずみ低減のため、低温焼結による多孔質セラミック製造法の実現可能性を実証した。超音波援用電解バレルめっき法により、高温軟化特性を有するカーボンナノチューブ複合ニッケル被膜(Ni-CNT)で被覆した炭化タングステン(WC)粒子を作製し、その被覆粒子を用いて通電焼結によりポーラス超硬を作製した。Ni-CNT被覆を介したWC粒子間の結合強度は、通常のNi被覆WC粒子と比較して大きく改善された。結果から、Ni母相へのCNTの添加が固相拡散結合を促進し、結合強度を改善することを示した。さらに、Ni-CNT被覆WC粒子によって低温焼結におけるポーラス超硬の気孔率の制御範囲を拡大できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

射出成形時のガス抜き性の良い金型材として、ポーラス超硬などの機能性金属セラミックス複合体の要求が高まっている。しかし、気孔率が制御でき、低温プロセスで成形時の歪みを抑えたポーラス超硬等の製作方法が確立されていない。本研究では、超音波援用バレルめっきによるカーボンナノチューブ複合めっき(Ni-CNT)被覆炭化タングステン(WC)粒子の作製に成功し、Ni-CNT被膜が有する高温軟化特性等を利用して、比較的低温でNi-CNT被覆WC粒子同士を結合した強固なポーラス超硬の製造方法の確立した。これらの成果は、金属3Dプリンタによる機能性金属セラミックス複合体の造形への可能性を示唆している。

研究成果の概要(英文)：The technical feasibility of porous ceramics fabrication method by low temperature sintering to decrease thermal strain was demonstrated. Several methods were used for that purpose. More specifically, tungsten carbide (WC) particles were covered by nickel-based carbon nanotube composite coatings (Ni-CNT), which have high temperature softening characteristics, by using ultrasonic-assisted electrolytic barrel plating, and the porous tungsten carbides were fabricated from the Ni-CNT-coated WC powders by spark plasma sintering. It was found that the bonding strength between the Ni-CNT-coated WC powders could be experimentally improved compared with normal Ni-coated WC powders. In conclusion, the results indicated that the CNT addition in Ni matrix promotes solid-phase diffusion bonding and improves the bonding strength. In addition, the porosity control range of porous tungsten carbides could be expanded by Ni-CNT-coated WC powders in low temperature sintering.

研究分野：材料加工・組織制御工学

キーワード：カーボンナノチューブ 複合めっき 高温軟化 ポーラス超硬 拡散接合 通電焼結 気孔率 金属被覆セラミックス粒子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

精密射出成形や半導体パッケージの封止において、成形時に発生するガス抜き性を向上させ、金型キャビティコーナー部でのボイド等による成形不良を避ける必要がある。このため、金型のキャビティに数百ミクロンのガス抜き穴を加工する手法が取られる。しかし、高硬度材料である金型材に穴加工を施すことの困難さと、より安定したガス抜き性の確保の点から、キャビティ全面でガス抜きを確保できるポーラス素材を用いた金型が注目されている。その中で、ポーラス超硬は、高強度、高熱伝導性、高耐摩耗性の点で優れた素材である。しかし、ポーラス超硬利用の課題は、気孔率などを制御した製造方法が確立されていないということである。さらに、切削・研削加工や放電加工による金型加工が困難であることから、ポーラス超硬をニアネットシェイプでの成形を目指し、造形後の変形が少ない製造方法が求められている。

通常、ポーラス超硬は、バインダであるコバルト (Co) やニッケル (Ni) の金属粉と炭化タングステン (WC) 粉を混合し、プレス等で成形後、金属粉の融点付近まで昇温し、焼結する。この製造方法では、1) 気孔率の制御が難しいこと、2) 高温プロセスであるため、熱ひずみが残ることなどが課題となっている。すなわち、低温焼結が可能で、気孔率が制御範囲の広いポーラス超硬の製造方法の確立が求められている。さらに、将来的には、パウダーベッド方式金属3Dプリンタや、黎明期ではあるがFDM方式、バインダージェット方式金属3Dプリンタの活用が期待されている。しかし、特にパウダーベッド方式やバインダージェット方式では、金属粒子とWC粒子を混合したものを均一に敷き詰めることが困難であるため、単一粒子でのプロセスが望まれている。また、FDM方式では、低温焼結での粒子同士の結合強度の向上が課題と予測される。

以上のように、射出成形時のガス抜き性の良い金型材として、3Dプリンティングを視野に入れた新しいポーラス超硬の製造方法が求められており、そのために1) 最適化された粒子開発および2) その粒子を用いた低温で、熱ひずみの小さい焼結技術の実現可能性を示すことが求められている。本研究は、これらの課題を解決するために、カーボンナノチューブ複合めっき (Ni-CNT) 被覆WC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、比較的低温でNi-CNT被覆WC粒子同士を結合した強固なポーラス超硬の製造方法の確立を目指した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、1) 気孔率を制御でき、2) 成形時の歪みが少なく、成形後の変形が小さい、3) 金属3Dプリンタで造形できる、ポーラス超硬などの機能性金属セラミックス複合体の製造方法を確立することである。

通常のポーラス超硬の製造における課題は、バインダである金属粉とWC粉を混合した混合粉を用いる点にある。この製造方法では、気孔率の制御が難しい。さらに、これらの混合粉をプレス等で成形後、金属粉の融点付近まで昇温し、焼結しなければならないため、高温プロセスでの熱ひずみを避けることができない点にある。

本研究では、WC粒子の周囲にバインダとなるNiを被覆しておき、焼結によってWC粒子を確実に結合させるポーラス超硬の製造手法を提案し、その可能性を示すことが目的である。この被覆Niめっきに、カーボンナノチューブ複合めっき (Ni-CNT) を用いることで低温焼結を実現しようと考えた。Ni-CNTめっき被膜は、ランダム配向のナノ多結晶体であり、400°C程度から発現する高温軟化特性と膨大な再結晶エネルギーを有している。これらの特性を用いて、低温400~600°CでNi-CNT被覆同士の接触面積の拡大、そして界面での再結晶・粒成長を発現させ、拡散接合による強固なポーラス超硬を造形することを目的とした。

3. 研究の方法

本提案の製造方法では、ポーラス超硬の気孔率をNi-CNTの被覆量とWC粒子径によって制御することができる。Ni-CNTめっき被膜は、400°C付近で高温軟化特性を有する。したがって、Ni-CNT被覆WC粒子は、400°C付近での加圧によって、大きく変形し、粒子間の接触面積が増大する。さらに、Ni-CNTめっき被膜は、CNT界面の転位による再結晶エネルギーを蓄えたランダム配向のナノ多結晶体であるため、600°C付近で極端な再結晶および粒成長が起こる。このとき、被覆WC粒子同士の界面においても、方位差の小さい結晶粒同士で再結晶・粒成長が起こり、被覆粒子が結合する。このように比較的低温 (400-600°C) でポーラス超硬が製造できれば、歪み量、変形量の少ない造形が可能であると考えられる。さらに、本製造法は、被覆粒子という単一粒子での取り扱いであるため、金属3Dプリンタによる3D造形プロセスへの展開も容易であると考えられる。本研究では、以下の検討を行った。

- 1) Ni-CNT被覆WC粒子の作製方法の検討
- 2) Ni-CNT界面接合挙動の解明
- 3) ポーラス超硬の成形条件の検討

4. 研究成果

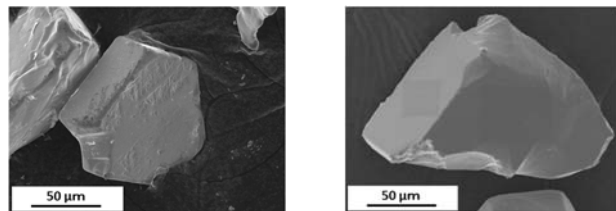
(1) Ni-CNT 被覆 WC 粒子の作製方法の検討

・超音波援用電解バレルめっきによる Ni-CNT 被覆 WC 粒子の製造

CNT の凝集を防ぎ、均一に分散した Ni-CNT めっき被膜を形成するためには、強力超音波による攪拌が不可欠である。そこで、強力超音波を用いた Ni-CNT めっき法を組み込んだ電解バレルめっき実験装置を準備し、WC 粒子への Ni-CNT めっき条件を検討した。

・被覆条件、被覆量制御の検討

前記めっき装置を用いて、CNT 添加量、電流密度、超音波パワーなどめっき条件を検討し、Ni-CNT 被覆 WC 粒子の膜厚、膜組成を調査した。図 1(a),(b)に、それぞれ Ni-CNT 被覆および Ni 被覆の WC 粒子の表面 SEM 像を示す。図 2 に、被覆 WC 粒子の断面光学顕微鏡像を示す。WC 粒子全体が数 μm の Ni めっき被膜層で覆われていることが確認できる。



(a) 被覆 A

(b) 被覆 B

図 1 Ni 被膜機能性粒子の表面 SEM 像

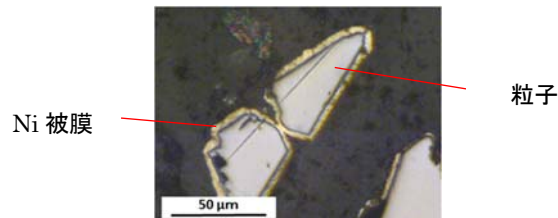


図 2 Ni 被膜機能性粒子の断面光学顕微鏡画像

(2) Ni-CNT 界面接合挙動の解明

・界面接合強度試験

平面 Ni-CNT と Ni 被覆試験片を作製し、拡散接合し、曲げ試験を行うことで、接合強度を測定した。Ni-CNT の状態 (CNT 含有量および Ni 結晶サイズ)、接合温度、加圧力が接合に及ぼす影響を調査したところ、Ni 被覆に比べて、Ni-CNT では、接合強度が約 67%向上することがわかった。

・界面の接合状態の観察

図 3 に、Ni-CNT/Ni-CNT 界面の接合部断面の観察写真を示す。接合部には、拡散接合により界面はほぼなくなっており、強固に接合している様子が伺える。界面における再結晶および粒成長が、接合強度に影響を及ぼしており、CNT の添加が、拡散接合を促進していることが示唆された。

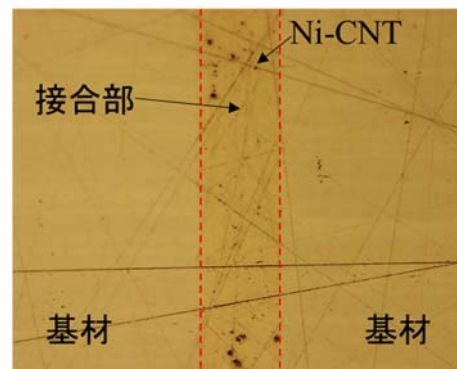


図 3 Ni-CNT/Ni-CNT 接合界面

(3) ポーラス超硬の成形条件の検討

・加熱・加圧条件の検討

通電焼結およびホットプレスにより、Ni-CNT 被覆 WC 粒子を原料とするポーラス超硬を成形する成形温度、加圧力の条件を検討した。

・ポーラス超硬の評価

Ni-CNT 被覆条件および成形条件がポーラス超硬の気孔率に及ぼす影響を評価した。通電焼結により作製した焼結体の通気率および気孔率を比較したところ、820°Cで Ni-CNT 被覆 WC 粒子を用いて成形したポーラス超硬は、Ni 被覆 WC 粒子に比べて、通気率が約 44%、気孔率は約 20%低下した。さらに、600°Cで Ni-CNT 被覆 WC 粒子を用いて成形したポーラス超硬は、Ni 被覆 WC 粒子に比べて、通気率が約 46%、気孔率は約 26%低下した。これは Ni-CNT の高温軟化特性により、粒子間の接触面積が増加し、隙間が減ったためと考えられる。さらに、前述のとおり、CNT の添加が界面での拡散接合や粒成長が促されたためであると考えられる。600°Cで Ni-CNT 被覆 WC 粒子を用いて成形したポーラス超硬は、820°Cで Ni 被覆 WC 粒子を用いて成形したポーラス超硬に比べ、通気率を約 30%、気孔率を約 5%低下したことから、Ni-CNT 被覆は、より低温で焼結できることが示された。

<引用文献>

① Tsunehisa SUZUKI, ECS transactions, 2013 50(52): 55-62

② Tsunehisa Suzuki, 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1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 鈴木 庸久, 加藤 睦人, 村岡 潤一	4. 巻 53
2. 論文標題 カーボンナノチューブ複合めっき被膜の特性とその応用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 電気加工学会誌	6. 最初と最後の頁 180-184
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 滝山直哉, 鈴木庸久, 藤井達也
2. 発表標題 ニッケル被覆炭化タングステン粒子によるポーラス超硬の作製
3. 学会等名 本荘由利テクノネットワーク学生発表会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 浅沼丈裕, 鈴木庸久, 藤井達也, 野村光由, 大津加慎教, 金澤直一郎
2. 発表標題 ポーラス超硬合金の放電加工速度に及ぼす加工液の影響
3. 学会等名 2020年度砥粒加工学会学術講演会
4. 発表年 2020年～2021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
---------	---------