

令和 2 年 7 月 7 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06857

研究課題名（和文）大気中固体セラミックス粒子結合メカニズムの解明および成膜技術への展開

研究課題名（英文）Elucidation of bonding mechanism of solid ceramic particles in the atmosphere and application to coating formation technology

研究代表者

山田 基宏（Yamada, Motohiro）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：00432295

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：各種基材および成膜条件で作製した酸化チタン皮膜の密着強度評価および界面微細構造観察から、従来のコールドスプレー法による金属成膜と同様に粒子/基材界面の新生面形成が密着強度に大きく影響を与えることが示された。また、酸化チタン以外の材料として酸化チタンと類似の粒子構造を有するイットリウム系化合物（酸化イットリウム、フッ化イットリウム、フッ酸化イットリウム）を用いることにより、成膜が実現したことから原料粉末の構造因子が重要因子であることが明らかになった。さらに粒子の比表面積が成膜性および皮膜硬度に影響を与えることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は従来不可能とされていたコールドスプレー法によるセラミックス成膜を対象としたものであり、その詳細なメカニズム解明は相変態を伴わない厚膜形成技術としての確立に極めて重要といえる。本研究成果はコールドスプレー技術のブレークスルーとして国内外関連研究への波及効果は甚大である。また、セラミックス材料の高品位な厚膜を大気中にて迅速かつ高効率な造形技術が確立され、各種産業分野、具体的に酸化チタン皮膜を用いた場合には環境浄化や医療分野に、イットリウム系化合物皮膜は半導体分野での波及効果が極めて大きい。

研究成果の概要（英文）：Adhesion strength evaluation and interfacial microstructure observation of titanium dioxide coatings fabricated onto various substrate materials and spray conditions show that newly-formed surface of particle/substrate interface greatly affects adhesion strength. It is similar to the conventional cold-sprayed metallic coatings. Further, yttrium-based compounds (yttrium oxide, yttrium fluoride, yttrium fluoroxide) having a particle structure similar to titanium dioxide were used as the feedstock to investigate the structure factor. It became clear that particle structure was an important factor for the deposition in cold spray process. Furthermore, it was revealed that the specific surface area of the particles affects the deposition efficiency and the coating hardness.

研究分野：接合加工学

キーワード：コールドスプレー セラミック 接合メカニズム 酸化チタン イットリウム系化合物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

数〜数十マイクロサイズの粒子を膜創製の基本単位とすることから、高い成膜速度や膜厚形成能を特長とする表面改質技術分野が存在する。この技術分野の中心プロセスが溶射 (Thermal Spray) 法であり、各種産業分野での厚膜創製における基幹技術として、重要な役割を果たしている。ただし溶射法は、基本的に材料粒子を燃焼炎や熱プラズマなどの熱源により熔融状態にまで加熱し、その熔融粒子を部材表面に吹き付けることで成膜を行うことから、原材料の熔融は必要不可欠である。そのため、酸化や熱的相変態により著しく特性が劣化する材料の成膜への適用は困難である。典型的な例として、光触媒材料として期待されているアナターゼ型酸化チタンは融点以下の温度で光触媒活性の低いルチル型へと熱的相変態を起こすため、溶射法による大面積成膜が期待されながらも特性の問題から実現していない。

溶射法における熱影響の問題解決を意図して、原料粉末を固体のまま基材に衝突・堆積させるコールドスプレー法が近年開発された(図1)。本法は銅やアルミニウムなどの軟質金属材料を、大気中でほとんど酸化させることなく成膜可能な技術として注目されているが、酸化チタンなどの硬脆なセラミックス材料の成膜は原理上、不可能であり、国内外でいくつかの試みはあるが、良好な厚膜形成に至った例はない。これに対し、申請者は特殊なナノ構造を有するセラミックス粉末を用いたときのみ、超音速衝突固体接合が起こることを世界に先駆けて見出した。粉末材料には微細構造の特異性が最重要因子と考えられる。しかし、これは観察に基いて考察された要因であり、超音速衝突による固体セラミックス接合現象の理解はまだ不十分である。成膜技術としての制御因子の特定および膜特製の向上には詳細なメカニズムの理解が必要不可欠である。本研究では、高品位セラミックス成膜の実プロセスへと展開すべく、超音速衝突固体セラミックス粒子接合メカニズムの解明とコールドスプレー法によるセラミックス成膜技術の確立に取り組むものである。

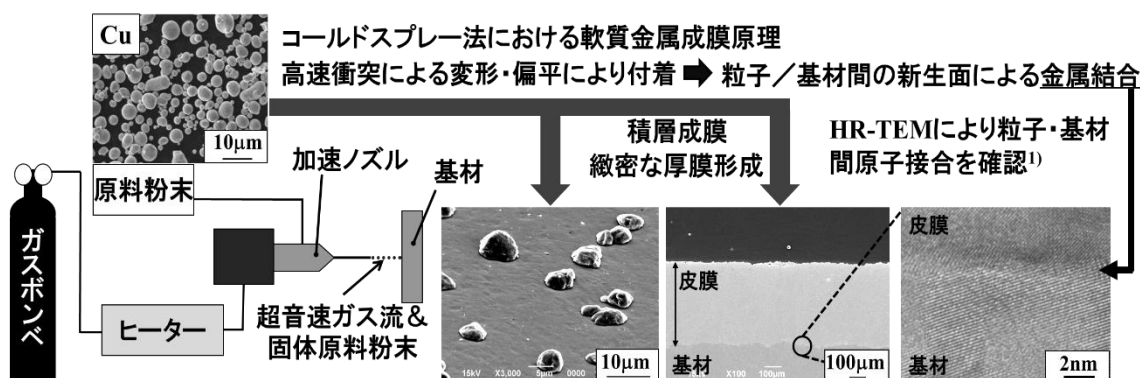


図1 固相軟質金属成膜技術コールドスプレー法

2. 研究の目的

セラミックス粒子の固相接合を可能にしている接合メカニズムについて、その主因子が①機械的結合、②物理的結合、③化学的結合のいずれであるか、またその詳細(酸素を介した化学結合など)を走査プローブ顕微鏡観察(SPM)・ナノスクラッチ試験併用単一粒子密着強度評価および透過型電子顕微鏡(TEM)による界面組織観察からナノレベルで調査・解明する。これより、成膜プロセスとして制御すべき因子を特定する。また、原料粉末であるセラミックス粒子合成も行い、衝突接合可能な最適粒子因子として提案する構造因子の重要性を明確にする。これらを総合し、従来のコールドスプレー装置で実現可能な高品位セラミックス成膜技術として確立させる。

3. 研究の方法

①酸化チタン皮膜の界面接合メカニズム

超音速衝突接合現象をすでに確認している酸化チタン粒子を用い、接合メカニズムの解明を行う。各種基材材質および成膜条件を変化させて酸化チタン皮膜を作製し、得られた皮膜の密着強度を評価することで基材因子が皮膜密着強度に与える影響を調査する。また、この結果と共に高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)を用いた皮膜/基材界面の原子レベルでの観察により、固体セラミックス粒子の界面接合を実現する主因子について調査を行う。また、基材表面の酸化層と酸化チタンとの結合が重要だと考えられるため、基材表面化学分析も上記に加えて検討し、メカニズムの解明を試みる。

②他のセラミックス材料の成膜

これまでに酸化チタンのみが積層成膜を実現していることから、成膜を可能とする因子が物質に起因するものか粉末構造によるものかが明らかになっていない。酸化チタン以外のセラミックス材料として、半導体製造装置の内壁面への適用が期待されているイットリウム系化合物材料(酸化イットリウム: Y_2O_3 、フッ化イットリウム: YF_3 、フッ酸化イットリウム: YOF)を対象とし、酸化チタン粉末と類似の構造を有する粉末材料を準備した。この粉末材料を用いて成膜実験を行うことにより、粉末構造因子による影響を明らかにする。特に粉末構造因子の中でも比表面積に着目し、比表面積の異なる Y_2O_3 粉末 A~D を準備することで粉末の比表面積が成膜性および

び得られる皮膜の特性に与える影響を調査した。

4. 研究成果

①酸化チタン皮膜の界面接合メカニズム

作動ガス圧力を0.7MPaおよび5.0MPaで銅(C1020)およびアルミ(A1050)基材上に作製したTiO₂皮膜の密着強度試験の結果を図2に示す。作動ガス圧力の上昇に伴いどちらの基材においても密着強度の上昇が確認できることから、作動ガス圧力の上昇に伴う粒子飛行速度の上昇によって基材新生面の露出量が増加し、皮膜密着強度向上に寄与していると考えられる。また、0.7MPaにおける皮膜密着強度はアルミ基材上の皮膜に比べて、銅基材上の皮膜の密着強度の方が高い。一方で、3MPaにおける基材の違いによる皮膜密着強度の優位性は逆転していることがわかる。このことから、アルミ基材に対する成膜において作動ガス圧力の上昇によって、界面において何らかの変化が生じた可能性が考えられる。

皮膜密着強度試験終了後に露出した皮膜側破断面に対してEDSを用いた元素マッピングの結果を図3に示す。アルミ基材および銅基材に成膜された皮膜側破断面にはいずれも各基材の構成成分であるCuおよびAl成分が検出されている。基材成分検出部の反射電子像を見てみると、引張により金属材料が破断する際に見られるようなディンプルを確認できないことから、引張試験によって基材の最表面が破断したとは考えられない。CS法による金属成膜においては、衝突時の衝撃によって基材表面が破碎し基材成分が皮膜側に移着する可能性があるが、今回の実験で使用した酸化チタン粉末は微小な一次粒子によって構成される多孔質な凝集粉末であるため成膜時における衝突エネルギーは比較的低く、金属基材表面が破碎・移着したとは考えにくい。このため拡散の可能性が考慮される。ただし、粒子衝突に伴う付着時間自体は非常に短いことから、原子拡散距離も短距離でしかなく、拡散のみで十分な結合を得ることは困難と思われる。

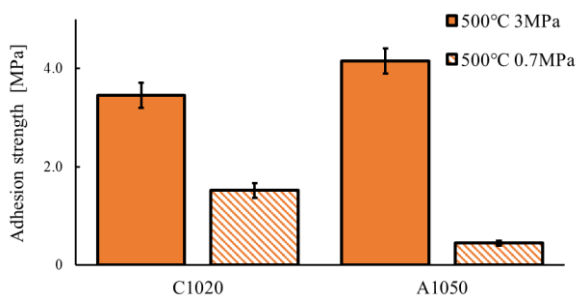


図2 皮膜密着強度試験結果

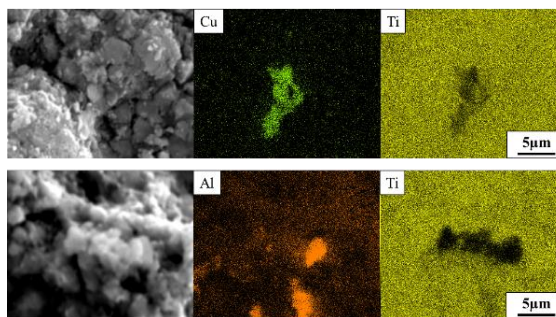


図3 破断面EDS分析結果

皮膜側破断面および基材側破断面に対してXPSを用いてTiを測定対象としたナローズキャンを行った結果を図4に示す。この結果より、アルミ基材上の皮膜において酸素欠陥を思われるピークが確認された。このことから、アルミ基材成膜の界面において酸化チタンが有する酸素が基材との結合に関与した可能性が考えられる。一方、銅基材に成膜された基材付着界面に関しては、酸素欠陥は認められなかった。ギブスの生成自由エネルギーの観点で考察するとAlとTiO₂は自然に反応するのに対してCuは反応しない。このことが密着強度に影響を与え、酸素欠損に繋がったと考えられる。

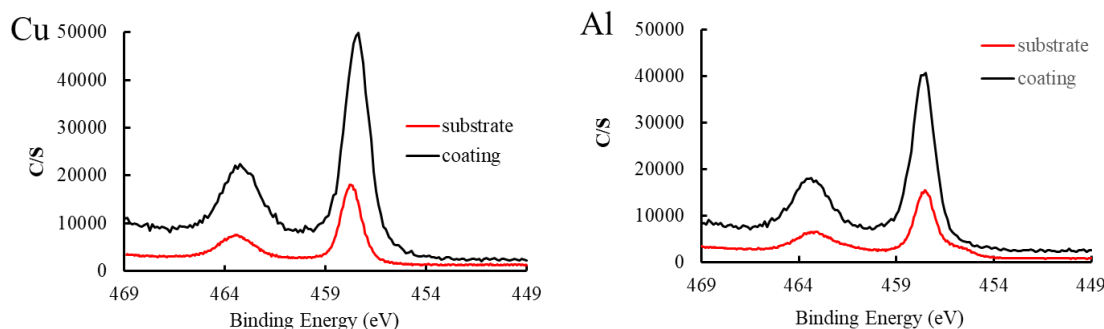


図4 XPS分析結果

界面接合現象をより詳細に調査するため、TEMによる微細構造観察を行った。0.7MPaの条件で作製した皮膜の観察結果を図5に、3.0MPaの条件で作製した皮膜の観察結果を図6に示す。図5より、アルミとTiO₂の間に結晶構造を有さない厚さ5nm程度の酸化物層があり、金属アルミと酸化チタンの密着を妨げていることが分かる。一方で、銅においては基材とTiO₂の間には同様のアモルファス層を確認できない。3.0MPaで作製した界面の図6より、いずれの基材上にも酸化物層が確認できない。このことからAlとTiO₂は自然に反応が進む状態となるため、密着強度がCu基材上の皮膜と比べて上昇したと考えられる。この結果から、従来のコールドスプレー

法による金属成膜における界面接合メカニズムとして提案されてきた、粒子および基材の新生面同士の結合が酸化チタンにおいても重要な因子であることが示唆された。

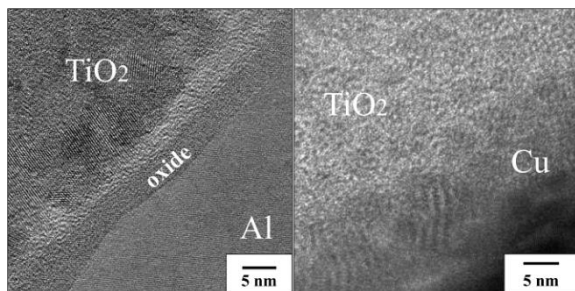


図5 界面 TEM 観察結果(0.7MPa, 500°C)

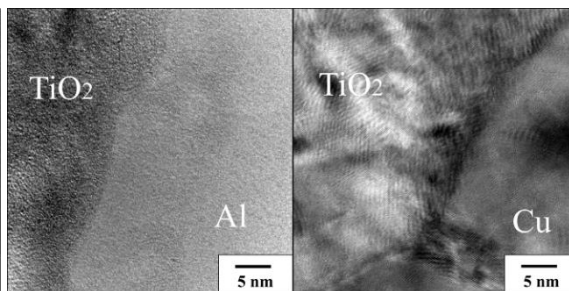


図6 界面 TEM 観察結果(3.0MPa, 500°C)

②他のセラミックス材料の成膜

比表面積の異なる Y_2O_3 粉末 A~D を用いて成膜実験を行った。最も比表面積の大きな A 粉末および小さな D 粉末を用いて作製した皮膜の断面組織観察結果を成膜時の粉末供給量と共に図 7 に示す。基材-皮膜界面にクラックが生じているために密着強度の改善が必要ではあるが、 TiO_2 と同様に Y_2O_3 厚膜の形成が可能であることがわかる。また、比表面積が大きい粉末 A において、粉末供給量が少ないにもかかわらず、粉末 D と同程度かそれ以上の膜厚となっていることが確認でき、より高い付着効率となることがわかる。図 8 に各粉末を用いて作製した皮膜の硬度測定結果を示す。比表面積が大きいほど皮膜硬度は低くなる結果となり、成膜性や付着効率とは逆の傾向を示す。このことから、原料粉末の比表面積は成膜性と皮膜硬度に大きく影響を与えることが明らかになった。

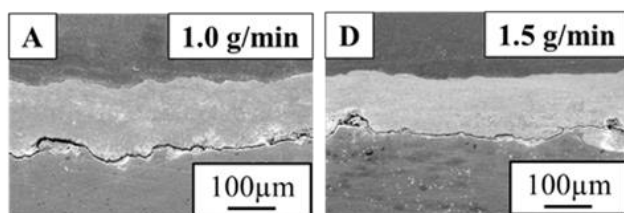


図7 皮膜断面組織観察結果

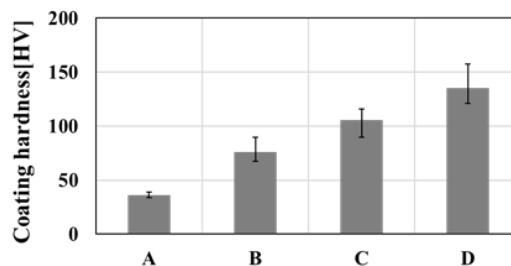


図8 皮膜硬さ試験結果

図 9 に比表面積の異なる粉末 A 及び粉末 D の断面 FE-SEM 観察像を示す。図より、粉末 D では数十 nm 程度の明瞭な一次粒子形状が確認できる。一方で、粉末 A では粒子の輪郭は明瞭でなく、更に小さい一次粒子から構成される凝集体であることが示唆される。この微細な凝集粒子が衝突時に塑性変形のような挙動を示すことから、本来硬質であるために付着しないセラミックス材料の成膜を可能としていると考えられる。さらに詳細に調査を行うため、TEM による粒子ナノ構造観察を行った。図 10 に粉末 A と粉末 D の TEM 観察結果を示す。粉末 A の画像より、粒子中の原子配列は一次粒子毎に別の方向を向いていることがわかる。これまでの TiO_2 に関する研究より、粒子の付着には結晶中に複数の一次粒子が配列されている構造が要因の一つと考えられてきた。しかし、今回の観察結果からは同様の傾向は観察できず、一次粒子の配列は成膜そのものに大きく関与していないと考えられる。ただし、密着力に関しては TiO_2 が大きく上回っておりその原因として、配列された粒子が疑似的な変形を起こした際に活性な表面が現れることによって、より強固な接合が行われている可能性が示唆される。一方、粉末 D における粒子ナノ構造の TEM 画像より、粉末 A と比較すると粉末 D の一次粒子は数倍の直径であり TiO_2 と比較しても数倍の直径であることがわかる。一次粒子径がより小さい場合に粒子の疑似的な変形が促進される可能性が示唆される。これらの結果より、一次粒子の大きさが BET 値に関連するとともに、衝突時変形能の差としてセラミックス成膜の可否に影響を与えている可能性が示唆される。

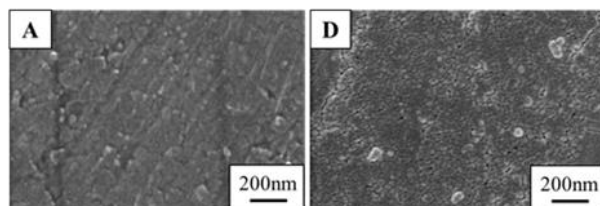


図9 粒子断面 FE-SEM 観察結果

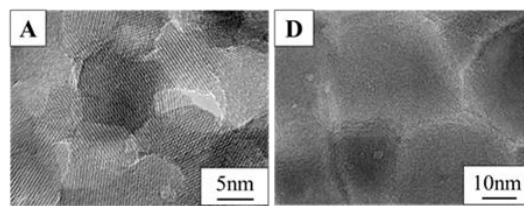


図10 粒子 TEM 観察結果

さらに異なるセラミック材料として同様に比表面積の大きな YOF および YF_3 粉末を用いて成膜実験を行った。図 11 に作製した各皮膜断面の観察結果を示す。図より YOF では $200\mu m$ を超えるほどの厚膜の作製が可能であることが確認できた。 YF_3 においても成膜後剥離が発生したものの、

皮膜の形成が可能であることが確認できた。

図12にYOFおよびYF₃粒子のFE-SEM観察像を示す。粒子観察結果よりYOFおよびYF₃粒子はいずれも小さな一次粒子から構成される多孔質な凝集粉であることが確認できる。また、粒子のナノ構造観察を行った結果、Y₂O₃と同様に結晶中に複数の一次粒子が配列されている構造とは異なる傾向を有した。これらの結果より、セラミックス材料成膜の因子として材料因子ではなく、多孔質な凝集粉である構造因子が最も重要であることが明らかになった。

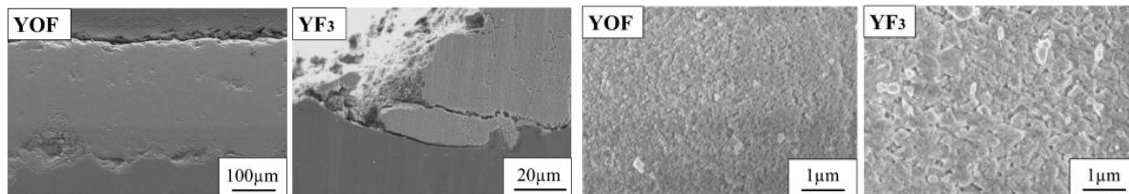


図1 1 皮膜断面組織観察結果

図1 2 粒子微細構造観察結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 山田 基宏, 森 誉秀, 福本 昌宏	4. 巻 56
2. 論文標題 コールドスプレー法によるイットリア皮膜の作製における原料粉末微細構造が与える影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 溶射	6. 最初と最後の頁 149-153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.11330/jtss.56.149	査読の有無 有
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5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 森誉秀, 山田基宏, 福本昌宏
2. 発表標題 コールドスプレー法における原料粒子構造がセラミックス成膜に与える影響
3. 学会等名 日本溶射学会第108回 (2018年度秋季) 全国講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小笠原広大, Noor Irinah Binti Omar, 山田基宏, 福本昌宏
2. 発表標題 コールドスプレー酸化チタン皮膜の密着強度
3. 学会等名 日本溶射学会第108回 (2018年度秋季) 全国講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A.R. Toibah, K. Takahashi, M. Yamada, M. Fukumoto
2. 発表標題 Microstructure of Cold Sprayed Coating Using TiO ₂ Powder Synthesized by Simple Hydrolysis Method
3. 学会等名 ATSC2018 (9th Asian Thermal Spray Conference) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Yamada, K. Fukudome, M. Fukumoto
2. 発表標題 YELLOW TiO2 COATINGS DEPOSITED BY COLD SPRAY
3. 学会等名 ATSC2018 (9th Asian Thermal Spray Conference) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Yamada, T. Mori and M. Fukumoto
2. 発表標題 Cold Spraying of Yttrium Based Compound Coatings
3. 学会等名 ITSC2019 (International Thermal Spray Conference 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 膜の製造方法	発明者 福本昌宏、山田基 宏、佐藤龍一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-206049	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----