

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01664

研究課題名(和文) 活性金属の化学反応を応用した固相樹脂皮膜の驚愕的成膜性改善メカニズム解明

研究課題名(英文) Elucidation of the Mechanism of Surprisingly Improved Film Formation Property of Solid-State Polymer Coatings by Applying Chemical Reactions of Active Metals

研究代表者

小川 和洋 (Ogawa, Kazuhiro)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：50312616

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：固相成膜技術であるコールドスプレー法は、樹脂の成膜が困難であり、成膜が可能な場合であっても成膜効率が1%未満と低いことが問題であった。本研究では、樹脂への活性なナノセラミック粒子の添加と金属ボンドコート进行することにより、樹脂の成膜効率が飛躍的に向上させることに成功した。特に、金属基材と樹脂皮膜界面においては、金属ボンドコートとしてチタンを用いることで優れた成膜性が得られることを明らかにし、特にある粗さ以上になると顕著に向上することを突き止めた。また、樹脂粒子間の接合にはナノアルミナが有効であることも明らかにした。これらの組合せにより、成膜効率を60%程度まで向上させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで固相での成膜が困難であった樹脂材料に関し、固相成膜技術であるコールドスプレー法を用い、数mmオーダーの皮膜を高成膜効率で成型することを可能にした。特に、金属基材上への樹脂成膜といった異種材料成膜を可能にした。耐食性、撥水性あるいは耐摩耗性等に優れる樹脂を固相のまま成膜可能になり、その波及効果は大きい。また、異種材料成膜には、活性はナノセラミック粒子や活性金属ボンドコートによる化学的な結合が有効であることを示したさらに、基材表面がある粗さ以上になると驚愕的に成膜効率が向上することを明らかにしており、工業的にも工学的にも重要であり、学術的な意義も高い。

研究成果の概要(英文)：The cold spray, a solid-phase deposition technique, is difficult to deposit polymers, and even when it is possible, the deposition efficiency is very low, at less than 1%. In this study, we succeeded in dramatically improving the deposition efficiency of polymer coatings by adding active nano-ceramic particles to the resin and by providing a metal bond coat. In particular, we found that the use of pure-titanium as a metal bond coat at the interface between the metal substrate and the polymer coating provides excellent coating formability, especially when the roughness exceeds a certain level. It was also found that nano-alumina is effective for bonding between polymer particles. The combination of these two techniques has succeeded in improving the deposition efficiency to approximately 60%.

研究分野：表面改質学

キーワード：コールドスプレー 樹脂 成膜効率 ナノセラミックス 金属ボンドコート

様式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

1. 研究開始当初の背景

これまでに研究代表者らは、コールドスプレー法と呼ばれる成膜技術を用いた樹脂材料の固相成膜に成功してきた。この際、樹脂材料の成膜には、活性なナノアルミナを数%添加することが重要であり、このナノアルミナが正に帯電していること、および粒子表面に水酸基を有することにより水素接合を促し、数 mm の厚い皮膜形成に寄与したことを明らかにしてきた。しかし、ナノアルミナ添加により粒子間強度は十分であるものの、金属基材と皮膜間の界面強度が不十分であり、成膜効率の低下を引き起こすことが問題となっていた。しかし、偶然見つけた成果として、基材と樹脂皮膜の界面にチタン(Ti)が存在することで飛躍的に、成膜効率ならびに界面強度が向上することを突き止めた。ただし、この Ti 中間層がどのように成膜に関与するか、コールドスプレー成膜条件との相関はあるのか、他の金属材料は同様の効果を有するのか、等が全くわかっていなかった。そこで、実験的および数値解析的アプローチにより、金属中間層(以下、ボンドコートという)による成膜性(ここで成膜性は、主に成膜効率および界面強度を示す。)改善のメカニズムを解明し、異種材料成膜に関する学術基盤を構築するとともに、安全性・信頼性に富む汎用性の高い異種材料成膜技術の開発に着手した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでの研究で偶然発見した Ti ボンドコートによる驚愕的な成膜効率ならびに密着強度改善のメカニズムを明らかにし、汎用性の高い異種材料成膜技術の確立である。学術的独創性および創造性に関しては、偶然、他の研究テーマで実施した Ti 成膜試験において、残存した Ti が成膜性に寄与することを見逃さなかった点にある。この現象は、フッ素系樹脂において、成膜効率を 80%以上とし、界面強度を 3 倍以上に向上させるものであった。この結果は、これまで実施してきた基材表面へのレーザーテクスチャリング処理における 10 μ m 深さ程度の溝加工による機械的なアンカー効果を凌駕するものである。なぜ、Ti ボンドコートがこのように成膜性を向上可能なのか、そのメカニズムの解明が重要である。

仮説として、活性な金属 Ti がフッ素系樹脂から炭素やフッ素を取り込もうとし、TiC や TiF₄ 等の化合物を生成することによる化学反応が考えられる。ただし、フッ素系樹脂と Ti をゆっくりとコンタクトさせても同様の接合は生じないことから、コールドスプレーによるメカノケミカル反応であると考えている。以上のように、金属と樹脂といった異種材料の成膜に対し、メカノケミカル反応と最適材料の選定から驚愕的に高い成膜効率を有する皮膜を形成した例はこれまでになく独自性の高い研究であり、このメカニズムの解明を目的とする。

3. 研究の方法

下記の課題を解決すべく研究を実施した。

【課題 1】Ti ボンドコートによるフッ素系樹脂皮膜の成膜性改善効果のメカニズム解明,

Ti ボンドコートによるフッ素系樹脂皮膜の成膜性改善効果のメカニズム解明を実験的アプローチにより評価する。透過型電子顕微鏡やオージェ電子分光法による皮膜/ボンドコート界面における化学反応の有無、化学反応による反応層が存在した場合にはその反応状態を詳細にナノレベルの観察から評価した。

【課題 2】成膜性とコールドスプレー成膜条件の関連性評価

成膜性とコールドスプレー成膜条件の関連性評価を実施した。Ti ボンドコートとフッ素系樹脂をゆっくりとコンタクトさせても成膜ができないことから、樹脂成膜には運動エネルギーが必要であると考えている。そこで、1)で得られたメカニズムを基に、コールドスプレー成膜条件、すなわち運動エネルギーと成膜性の関連性を評価し、さらなる成膜性の改善に着手した。

【課題 3】解明したメカニズムに従い、基材表面粗さと成膜性の関係評価

Ti ボンドコートおよび基材のみの表面粗さを変化させ、成膜性に及ぼす表面粗さの効果を評価した。

4. 研究成果

これまでの検討において、Ti ボンドコートを用いることにより、極めて良好な成膜効率を得られることがわかった。成膜効率向上メカニズムとしては、前述のように、活性な金属 Ti がフッ素系樹脂から炭素やフッ素を取り込もうとし、TiC や TiF₄ 等の化合物を生成することにより化学反応を生じさせることであると考え、ボンドコート表面の活性度を酸化処理により変化させ、成膜性の違いを評価した。

コールドスプレー(CS)装置には Ti ボンドコート成膜、ポリマー成膜ともに低圧型コールドスプレー装置 Dymet423 を用いた。Ti ボンドコートの成膜には、平均粒径 23 μ m の Ti 粉末(大阪チタニウムテクノロジー社製, TILOP-45)を使用した。ポリマー粒子には、芳香族ポリエーテル Ekonol® (T-101, 平均粒径 60~70 μ m, サンゴバン社製)に活性なナノアルミナを添加した粉末を用いた。成膜基材には厚さ 1 mm の SUS304 ステンレス板を用いた。本実験では、ポリマー成膜効率に及ぼすボンドコートの表面粗さおよび表面酸化の影響を明らかにするため、成膜した Ti ボンドコートに研磨処理および熱処理を施すことで、表面状態の異なる試験片を用意した。各処理後の Ti ボンドコート上にポリマー粉末を成膜し、成膜効率に及ぼす影響を評価した。研磨条件はグリッド#320 の研磨紙を用いて研磨時間を 2 分, 5 分, 10 分と変化させた。また、ボンドコートの熱処理は高温炉を用いて行い、加熱温度 450°C とし、加熱時

間を 5 分および 10 分と変化させた。

また、成膜に及ぼす基材表面粗さの影響を明らかにする目的で、レーザーテクスチャリング処理を施した金属平板上へのポリマー成膜を行った。ここでは、レーザーの走査回数を変えることで金属平板表面の粗さを変化させた。この際、レーザーの加工傾向が異なる 1050 純アルミ板, SUS304, 純 Ti を基材材料として用いた。

Ti ボンドコートに研磨処理および加熱処理を施した。ここで図 1 に、研磨および加熱処理した Ti ボンドコート表面の外観を示す。図中の Polish 1, 2 はそれぞれ、研磨時間 2 分および 5 分のものに対応している。Polish2 であっても研磨後に Ti ボンドコート層が残存していることがわかる。450°C で加熱した試験片は酸化による変色が確認された。

図 2 に各ボンドコート上に芳香族ポリエーテル Ekonol® をコールドスプレーした結果を示す。研磨を行わなかった試験片上に成膜した条件では、加熱処理の有無にかかわらず皮膜が得られた。一方で研磨処理した試験片では皮膜の脱落が確認され、特に研磨時間が長くなるほど脱落面積は大きくなった。さらに、10 分間研磨した試験では Ekonol® は成膜に至らず、Ti ボンドコートによる成膜効率改善メカニズムとして、表面の活性度よりも表面凹凸の寄与が大きいことが示唆された。

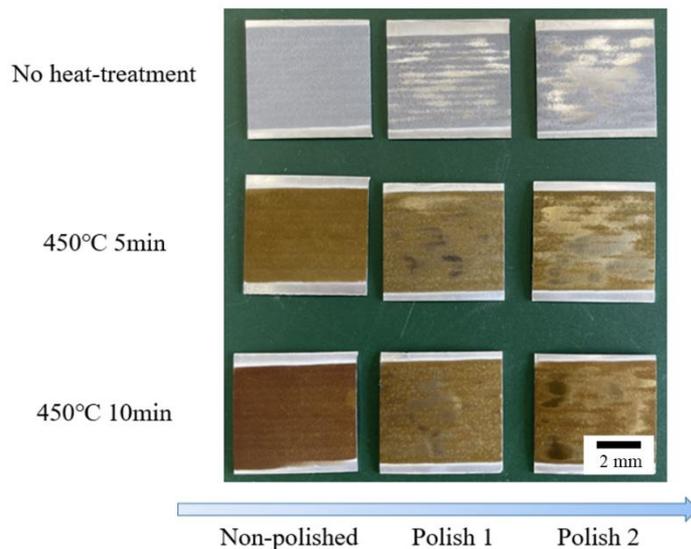


図 1 Ti ボンドコートへの研磨および加熱処理後の試験片表面外観

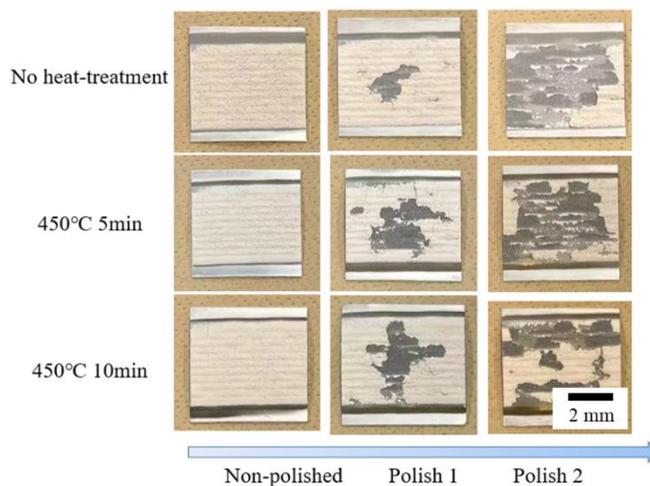


図 2 芳香族ポリエーテル皮膜の外観

それぞれの試験片の研磨および加熱処理後の表面粗さを測定し、図 3 に、成膜効率と表面粗さ Ra の関係を示す。研磨処理していない試験片で成膜効率が最も高く、約 50%を示した。図中で Polish 1, Polish 2, Polish full はそれぞれ、研磨時間 2 分, 5 分, 10 分に対応している。研磨処理時間が長くなるほど表面粗さ Ra は減少し、それに伴って成膜効率も減少することがわかる。Polish full では成膜効率はほぼ 0 であった。すなわち Ra は 10 μm 以下になると Ti ボンドコートによる成膜効率向上効果は失われることがわかった。

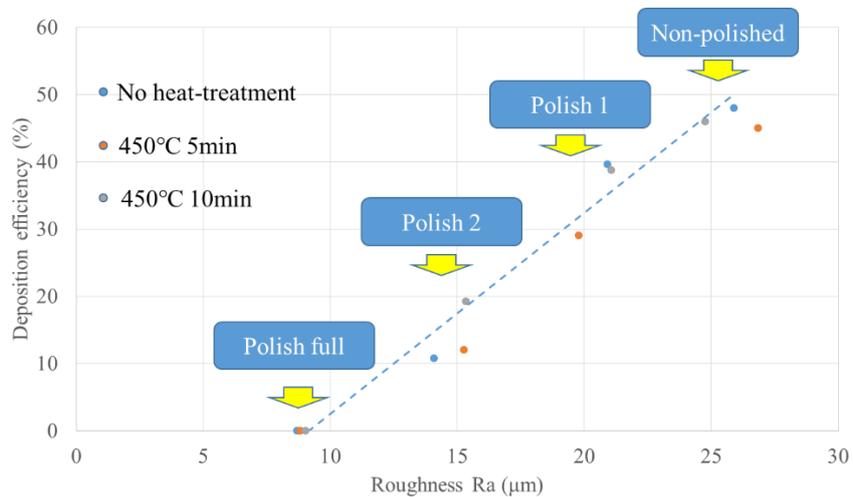


図3 成膜効率とボンドコート表面粗さの関係

ボンドコートの活性度よりも、表面粗さが成膜効率に有効に作用することがわかったため、純 Al, SUS304, 純 Ti 基材表面にレーザーで溝加工を施し、表面粗さのみで成膜効率が改善されるかを評価した。レーザーテクスチャ処理した各基材上にポリマー成膜した際の、表面粗さと成膜効率の関係を図4に示す。比較のため、Ti ボンドコート上へ成膜した結果も合わせて示している。いずれの基材においても Ra が 17 μm 未満では成膜効率はほぼ 0 である。Ra が 24 μm に達すると基材の種類にかかわらず、成膜効率は約 60%まで急上昇する。この結果は、ポリマー粉末に対して基材の強度が相対的に高ければ、成膜効率に及ぼす影響は材料の種類に大きく影響を受けないことを示唆している。

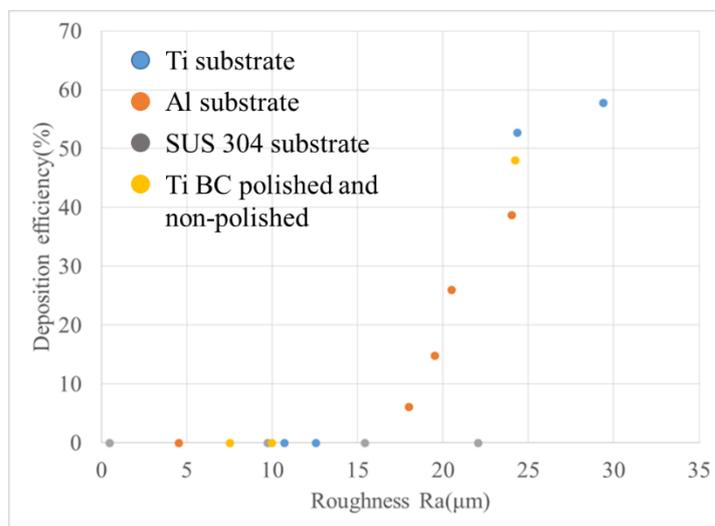


図4 成膜効率とレーザーテクスチャリング処理した基材表面粗さの関係

以上の結果から、ポリマー粒子の成膜効率に及ぼす Ti ボンドコートの成膜効率向上メカニズムは、ボンドコート表面の活性度の効果は少なく、ボンドコートの表面粗さが成膜効率に顕著に影響することを明らかにした。本研究で用いた平均粒径 60μm のポリマー粒子の場合、表面粗さ Ra が 17 μm 以下では成膜に至らず、Ra が 17~24 μm の範囲で成膜効率は大きく増加した。さらに Ra が 24 μm 以上では、成膜効率は最大 60%に達した。また、単純な Ra の値だけでは評価できない表面形状も成膜には重要であり、ボンドコート表面全体に適切な表面凹凸が存在することが成膜効率向上の鍵であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Bernard C. A., Takana H., Lame O., Ogawa K., Cavaille J.-Y.	4. 巻 31
2. 論文標題 Influence of the Nozzle Inner Geometry on the Particle History During Cold Spray Process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Thermal Spray Technology	6. 最初と最後の頁 1776 ~ 1791
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11666-022-01407-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Sun Jiayu, Yamanaka Kenta, Zhou Shaoyun, Saito Hiroki, Ichikawa Yuji, Ogawa Kazuhiro, Chiba Akihiko	4. 巻 56
2. 論文標題 Dynamic recrystallization of Sn coatings on carbon-fiber-reinforced plastics during cold spray additive manufacturing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Additive Manufacturing	6. 最初と最後の頁 102949 ~ 102949
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.addma.2022.102949	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Meng Yuxian, Saito Hiroki, Bernard Chrystelle A., Ichikawa Yuji, Ogawa Kazuhiro	4. 巻 31
2. 論文標題 Parametric Study to Repair Leaks in Water Pipe Using the Low-Pressure Cold Spray Technique	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Thermal Spray Technology	6. 最初と最後の頁 2560 ~ 2576
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11666-022-01469-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 小川和洋	4. 巻 9090
2. 論文標題 異種材料常温接合とその接合界面状態	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 738-743
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 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 -

1. 著者名 小川和洋	4. 巻 73
2. 論文標題 コールドスプレーによる固相成膜技術の基礎と最新動向	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 表面技術表面技術	6. 最初と最後の頁 219-224
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 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 -

1. 著者名 Bernard C.A., Takana H., Diguët G., Lamé O., Ogawa K., Cavaille J.Y.	4. 巻 10
2. 論文標題 Thermal gradient in polymeric particles during the cold spray process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Computational Particle Mechanics	6. 最初と最後の頁 1697-1716
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40571-023-00583-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計7件(うち招待講演 5件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Kazuhiro Ogawa
2. 発表標題 How to enable solid-phase deposition of polymers?
3. 学会等名 9th Tsukuba International Coating Symposium (TICS 9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 孫 競択, 齋藤, 宏輝, ベルナル クリステル, 市川, 裕士, 小川 和洋
2. 発表標題 コールドスプレーポリマー成膜に及ぼすナノアルミナ添加量の影響
3. 学会等名 日本溶射学会第116回 (2022年度秋季)全国講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金子侑矢, ウエスリーロックシュレン, クリステルベルナル, 齋藤宏輝, 市川裕士, 小川和洋
2. 発表標題 コールドスプレーフッ素樹脂皮膜の飛躍的成膜改善改善
3. 学会等名 日本溶射学会第113回(2021年度春季)全国講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiro OGAWA
2. 発表標題 Cold Sprayed Dissimilar Material Coatings
3. 学会等名 11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiro OGAWA
2. 発表標題 Solid State Deposition of Polymers by Cold Spray
3. 学会等名 Thermac'2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuhiro OGAWA
2. 発表標題 Cold Sprayed Polymer Coatings
3. 学会等名 Asian Thermal Spray Conference & Exposition (ATSC2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小川和洋
2. 発表標題 コールドスプレーの可能性
3. 学会等名 第354回塑性加工シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 榊和彦, 小川和洋, 篠田健太郎他	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 276
3. 書名 最新粒子積層コーティング技術動向 コールドスプレー, エアロゾルデポジション	

〔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
研究分担者	齋藤 宏輝 (Saito Hiroki) (20869648)	東北大学・工学研究科・助教 (11301)	
研究分担者	三浦 隆治 (Miura Ryuji) (00570897)	東北大学・未来科学技術共同研究センター・特任助教 (11301)	2023年に退職したため, 2022年まで参加

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
---------	---------