

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 13 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560716

研究課題名（和文）コールドスプレー金属皮膜の密着力向上とセラミック基材への金属厚膜の形成

 研究課題名（英文）IMPROVEMENT OF THE ADHESION STRENGTH OF THE METAL COATINGS BY COLD  
 SPRAY AND THE FORMATION OF THE METAL THICK COATING ON CERAMIC SUBSTRATE

研究代表者

榊 和彦（SAKAKI KAZUHIKO）

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：10252066

研究成果の概要（和文）：新しいコーティング技術であるコールドスプレーによる Al 皮膜は、スプレー角度を鋭角化するとセラミック基材に対しても皮膜の密着力は増加した。また、TEM 観察による Al 粒子とソーダガラス基材の界面には、50～100nm 程度の密度の小さなアモルファス状の反応層が観察され、密着力の高い一因と考えられる。また、超音波衝撃処理による皮膜の後処理により、皮膜表面の緻密化とナノ結晶化が可能となった。

研究成果の概要（英文）：The adhesion strength of Al coatings formed by cold spray (CS) on ceramic substrates increased with a decrease in the spray angle. A low-density interface layer of thickness 50 – 100 nm was found and characterized at the interface between cold-sprayed Al particles and a soda-lime glass substrate with transmission electron microscopy. The layer was composed of amorphous and nano-crystalline grains, and had a different chemical composition from Al and glass. The cold sprayed copper and aluminum coatings subjected to an ultrasonic impact treatment (UIT) has an affected zone of several tens of μm to several hundred of μm. Furthermore, nano-crystal structure was observed at 10 μm from surface in copper coating.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	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、材料加工・組織制御工学

キーワード：溶射、コールドスプレー、コーティング、密着力、超音波衝撃処理、スプレー角度

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 新しいコーティング技術であるコールドスプレー（Cold Spray, 以下 CS 法という）は優れた皮膜特性も持つが、実用化は限定的な部分に止まっている。

(2) CS においてガラス基材上のアルミニウム

皮膜は、平滑な基材へのアンカー効果もなく、特異な接合をしているが、密着のメカニズムは不明である。

(3) 電子工業界でパワーデバイスのためのセラミック基材上への金属皮膜の新しい形成技術の要望が高まっている。

## 2. 研究の目的

以下の研究目的のために実験を行い、CS 法をより実用的なコーティング技術とするための基礎データを得る。

(1) 代表者が提案する a) 超音波支援や b) スプレー角度鋭角化、c) 化学的親和力の 3 つの工夫により皮膜の密着力の向上を実験的に検証する。

(2) ガラス基材上のアルミニウム皮膜の特異な密着メカニズムを明らかに、他の基材-金属皮膜間接合へ応用を図る。

(3) 後処理として、超音波衝撃処理 (Ultra Impact Treatment: UIT) により CS 皮膜に塑性変形を付与し、緻密化やナノ結晶化などの組織の改善を行う。超音波支援は、塑性加工の分野で研究は行われはじめているが、溶射を含め皮膜性能の向上の取組は国内外での報告がなく、期待される技術である。

## 3. 研究の方法

CS 装置は、本学にて試作した装置を使用した。超音波加振機は、本課題にて購入した装置 (多賀電気株製、SC-450) を用いて、超音波衝撃処理 (UIT) 装置を新たに試作した。

なお、特に記載しない場合は、以下のスプレー条件で成膜を行った。

ガス種：窒素ガス、ノズル入口部ガス温度：350℃、ガス圧力：3MPa、スプレー距離：15mm

(1) 超音波支援による衝撃波緩和による付着率へ影響

図 1 に示すように基材 (軟鋼 SS400) を超音波加振ホーン先端に取り付けて、195Hz、振幅 10~18 $\mu$ m で行い、2 種の粒度の銅粒子をコールドスプレーで施工した。

膜厚、皮膜組織、単粒子の付着状況などを観察した。また、シュリーレン法にガスの流れの可視化を行った。

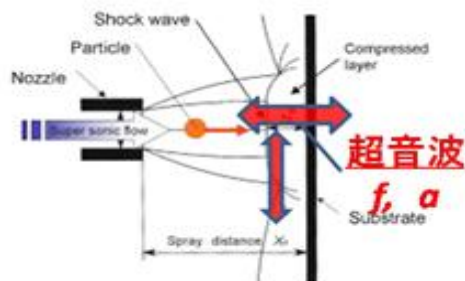


図 1 CS における基材表面付近の衝撃波緩和のための基材の超音波加振

(2) スプレー角度の鋭角化による粒子滑動付与による密着力向上

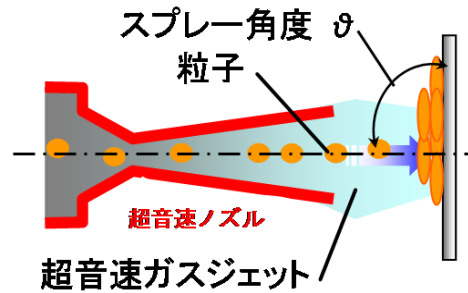


図 2 CS の成膜状況

基材として 2 種のセラミックとソーダガラスに対し、Cu (平均径 11 $\mu$ m) と Al (平均径 27 $\mu$ m) の粉末を図 2 に示すようにスプレー角度  $\theta$  を 90° から 60° まで鋭角化して、皮膜 (膜厚 約 100 $\mu$ m) を作製して、皮膜の密着力を皮膜密着力測定装置 (QUAD 社製ロミュラス: ピン直径 2.7mm) で測定した。

(3) ガラス基材上の Al 皮膜の特異な密着メカニズムの解明と化学的な親和力に関する研究

① ガラス基材として、ソーダガラスのほかに、無アルカリガラス (ソーダガラスに比べ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合が多い) とコーティング処理済みのガラス (APS (疎水性のアミノシラン: ケイ化物) コートガラス) を用いて、Al 粉末をスプレーし ( $\theta = 90^\circ$ )、皮膜の密着力と単粒子の付着状況を SEM などで観察した。

② Al の単粒子とソーダガラス基材の界面接合状況を TEM により観察した。

(4) 超音波衝撃処理 (UIT) による後処理として皮膜表面の緻密化と組織の改善

図 3 に超音波加振により皮膜の表面を UIT による後処理を示す。超音波ホーンを水平より接触角  $\phi$  を 0 から 90° 変化させて、皮膜表面を移動することにより Al と Cu の皮膜を加工した。なお、ホーンの押付力は、使用した加振装置で超音波加振が可能な 30N とした。

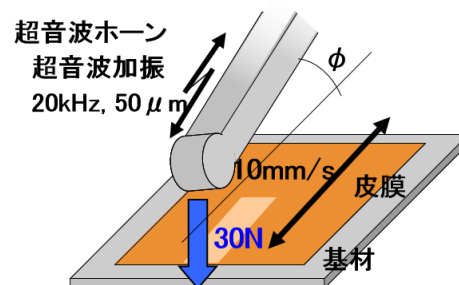


図 3 CS 皮膜の超音波加振による後処理

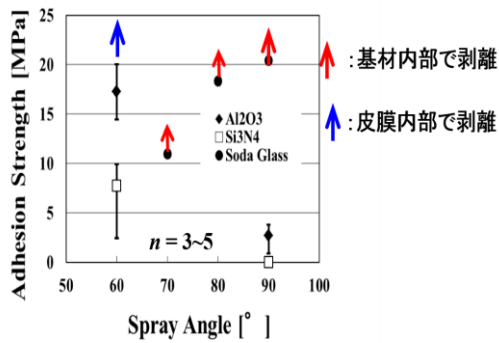


図4 セラミックとガラス基材上の Al 皮膜の密着力に及ぼすスプレー角度の影響

#### 4. 研究成果

(1) 超音波支援による衝撃波緩和による付着率へ影響

図示しないが、今回の基材の超音波加振状況では、顕著な差異は見られず、効果は確認できなかった。

(2) スプレー角度の鋭角化による粒子滑動付与による密着力向上

図4に各種基材に対する Al 皮膜の密着力を示す。ソーダガラス基材上 Al 皮膜は、ガラス基材内の 100 μm 程度から剥離し、基材と Al 皮膜の密着力はこれ以上となる。セラミック基材と Al 皮膜の密着力は、スプレー角度が 90° の場合は、5MPa 以下であるが、鋭角化して、粒子を基材表面で滑動させると密着力は向上した。特に、酸化物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基材上の Al 皮膜の密着力は Al 皮膜内で破壊したため、18MPa 以上あることがわかった。

なお、Cu 皮膜は、成膜中に薄い層の形成

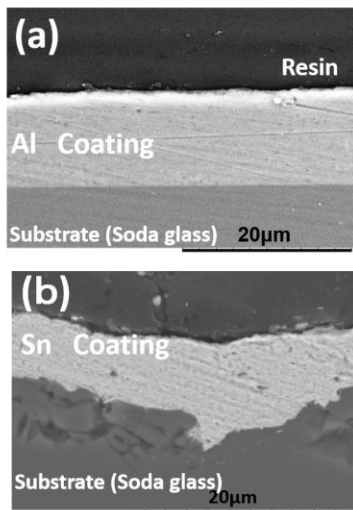


図5 ソーダガラス基材上の Al 皮膜(a) と Sn 皮膜(b) 断面組織 (SEM 写真)

と剥離を繰り返し、100 μm の皮膜を得られなかったため、密着力は測定できなかった。つまり、(3)でも後述するように CS における Al 皮膜の特性がこの結果からも確認できた。

また、これまで確認した軟鋼や Al 合金以外の金属基材（鏡面仕上げした黄銅、合金鋼）に対しても、アルミニウムと銅の皮膜について、スプレー角度を 90° から 60° に鋭角化すると、皮膜の密着力はいずれも向上することを確認した。

(3) ガラス基材上の Al 皮膜の特異な密着メカニズムの解明と化学的な親和力に関する研究

① 各種ガラスと Al 皮膜の密着力

ソーダガラス基材への Al 皮膜の密着力は、図4に示したように 20MPa 以上であったが、無アルカリガラスでは 5MPa でガラス基材内で剥離し、APS コートガラスでは、ガラスと Al 皮膜の界面で 2MPa で剥離した。よって、ガラス表面にアミンシランのコーティングが施されると Al 皮膜の密着力が低下することがわかった。また、ガラス基材裏面から見た Al 皮膜は金属光沢があり、他の金属皮膜は金属粒子により粗面化された後に金属が成膜しているため光沢などは観察されなかった。この結果は、図5の Al 皮膜と Sn 皮膜の断面組織からもわかるように、ガラス基材と Al 皮膜界面に凹凸を形成せずに接合している。

② ソーダガラス基材と Al 単粒子の界面構造 (TEM による観察)

図6に EDS (X-ray energy dispersive spectroscopy) で測定した Al 単粒子とソーダガラス基材の界面近傍の元素マップと界面垂直方向の組成分布の例を示す。Al/glass 界面にコントラストの異なる厚さ約 50-100 nm の 100 アモルファス状の層が

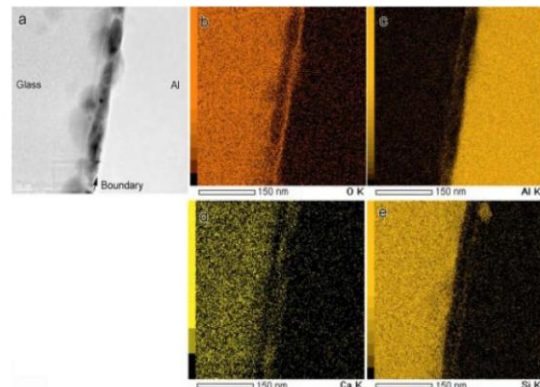


図6 ソーダガラス基材と Al 単粒子 (端部) の界面の TEM とその EDS 像: (a) TEM 像、(b) O、(c) Al、(d) Ca、(e) Si

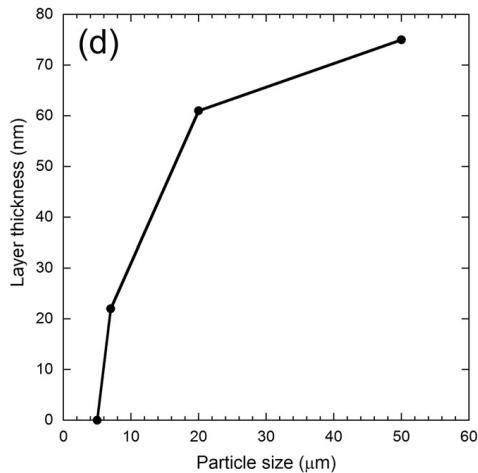


図7 TEM観察におけるCSによるAl粒子とソーダガラス基材界面における界面の反応層厚さに及ぼす粒子径の影響

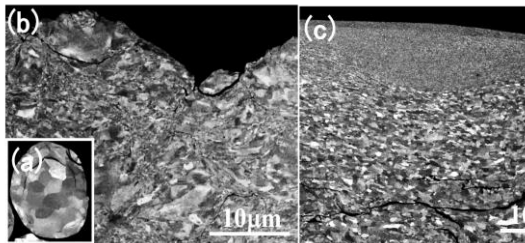


図8 CSによるCu皮膜の結晶粒に及ぼすUITの影響 (BSE像) (a)Cu粒子断面、(b)Cu皮膜断面、(c)UIT処理後Cu皮膜

観察された。その層には O、Al、Si、Ca が検出されるが、O の Si に対する原子比は  $\text{SiO}_2$  中のその比より大きいため、O は Al と結合していると考えられる。この界面層は Al 粒子の高速衝突によって生成した反応層だと考えられる。この層は、界面に生じる引張応力などによりガラスなどに比べ密度が小さかった。さらに、界面の構造は付着する Al 粒子の大きさにも依存し、図7に示すように粒径が小さいと反応層がほとんど観察されなくなった。

よって、ソーダガラスと Al 皮膜はアンカー効果のような物理的な接合でなく、O を介在した化学的な結合であることが示唆された。

また、界面から僅かであるがマテリアルジェットとしてガラス基材の表面の一部が粒子衝突時の加熱とせん断変形によって噴出していることが確認でき、密着力が高い一因と予想された。

(4) 超音波衝撃処理 (UIT) による皮膜表面の緻密化と組織の改善

CS による金属皮膜の表面の平滑化、緻密化ができ、表面付近ではナノ結晶組織 (図8) が形成され、皮膜特性の改善ができた。

#### 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1件)

- ① Minghui Song, Hiroshi Araki, Seiji Kuroda and Kazuhiko Sakaki, Reaction layer at the interface between aluminium particles and a glass substrate formed by cold spray, JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, 査読有、Vol.46、2013、1-6 DOI: 10.1088/0022-3727/46/19/195301

[学会発表] (計13件)

- ① Kazuhiko Sakaki, Toshihiro Kubo, Kei Kondo, Takuya Idemoto, Effect of Spray Angle On Bonding Strength of Aluminum Coatings and Particle Impact Behaviors On Glass and Ceramic Substrate, International Thermal Spray Conference 2013, 2013年5月13日、釜山国際貿易・会議場 BEXCO (韓国)
- ② Kazuhiko Sakaki, Effect of Spray Angle on Adhesion Strength of Aluminum Coating and Particle Impact Behavior on Glass and Ceramic Substrate in Cold Spray, 5th Tsukuba International Coating Symposium (TICS2012) & Japan Electronic Materials Society 2nd Advanced Coating Process Meeting (招待講演)、2012年11月29日、産業技術研究所つくば東事業所
- ③ Kei Kond, Kazuhiko Sakaki, Attempt to improve characteristics of cold sprayed metallic coatings by ultrasonic impact treatment, the 5th Asia Thermal Spray Conference, 2012年11月26日、つくば国際会議場
- ④ 榎 和彦, 近藤 敬, 出本 卓也, コールドスプレーによる数種のセラミック基材上のアルミニウムの皮膜の密着力および粒子付着挙動に及ぼすスプレー角度の影響、日本機械学会 2012年度年次大会、2012年9月10日、金沢大学
- ⑤ 近藤 敬, 榎 和彦, 超音波加振によるコールドスプレー金属皮膜特性改善の試み、日本溶射学会第93回全国講演大会、2011年6月7日、たかつガーデン

[その他]  
ホームページ等  
<http://mplab.shinshu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

榊 和彦 (SAKAKI KAZUHIKO)  
信州大学・工学部・准教授  
研究者番号：10252066

### (2) 研究協力者

黒田 聖治 (KURODA SEIJI)  
物質・材料研究機構・先進高温材料ユニット・ユニット長  
研究者番号：50354220

長谷川 明 (HASEGAWA AKIRA)  
物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット電子顕微鏡グループ・主幹研究員  
研究者番号：20354326