

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13904  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23760696  
 研究課題名(和文) 超音速衝突個体セラミックス粒子接合メカニズムの解明と成膜技術としての確立  
 研究課題名(英文) Bonding mechanism of supersonic collided ceramic particles and development of coating process  
 研究代表者  
 山田 基宏(YAMADA MOTOHIRO)  
 豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：00432295

研究成果の概要(和文)：金属の粉末材料を超音速に加速し、衝突・堆積させるコールドスプレー法において、これまで不可能とされてきたセラミックス材料の成膜を実現するため、原料粉末の重要性と界面での接合メカニズムの調査を行った。その結果、粒子構造に三大要因を満たすセラミックス粉末が厚膜を形成することを明らかにした。また、各種基材への成膜試験から、粒子/基材間の活性化新生面同士による化学結合による接合の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Cold spray process has been developed to produce metal coatings. It has been impossible to fabricate ceramic coating. In this study, ceramic coating was successfully deposited by clarification of the powder microstructure and interfacial bonding mechanism. It was shown that a ceramic powder with three factors can be deposited on this process. At the interface, chemical bonding may be occurred by adhering the particle and substrate newly-formed surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	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・処理

キーワード：セラミックス、界面接合、ナノ構造

## 1. 研究開始当初の背景

数～数十マイクロン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。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。要求される粉末材料構造には三大要素がある。しかし、これは観察に基づ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。

## 2. 研究の目的

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、光触媒材料として適用範囲の広い酸化チタンを対象とし、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を目指す。

## 3. 研究の方法

成膜実験には研究室所有の自作のコールドスプレー装置を用いて実施した。装置の概略図を図1に示す。コールドスプレー法で得られる皮膜は固体衝突粒子の集合体で構成される。多くの粒子で構成される皮膜は残留応力等多くの影響因子を含んでおり、真の接合メカニズムを知るのは困難である。本研究では皮膜を構成する最小単位である個々の粒子に着目し、研究代表者が提案するナノスクラッチ試験を応用した手法により、基材表面に付着した個々の粒子の密着強度を定量評価する(図2)。また、高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)によるナノレベルでの界面構造観察およびX線光電子分光分析(XPS)による基材表面化学分析から接合メカニズムの解明を行う。材料としては光触媒材料として好適なアナターゼ型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を対象とし、セラミックス粒子合成過程の制御により、三大要素を満たす粒子形成メカニズムを解明するとともに三大要素の重要性を明確にする。これらメカニズムによる知見からプロセス制御に必要な因子を特定し、高品位セラミックス成膜技術として確立するものである。

超音速衝突接合現象をすでに確認している三大要素を満たす酸化チタン粒子を用い、接合メカニズムの解明を行う。手法としては大きく分けて以下の三つの評価で行う。①独自考案した走査プローブ顕微鏡(SPM)とナノスクラッチ試験を併用する単一粒子密着強度定量評価方法により、粒子/基材界面の密着強度および粒子剥離挙動を得る。②収束イオンビーム(FIB)および走査イオン顕微鏡(SIM)による堆積粒子断面観察を行う。③これら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、メカニズムの完全解明を行う。

成膜プロセスについても酸化チタン皮膜を対象に実施する。三大要素を満たす粒子を硫酸チタネルを原料とする水熱合成法により合成し、硫酸アンモニウムを添加することによる特殊ナノ構造粒子形成過程を解明するとともに原料粉末の最適化を行う。また、成膜方法としてコールドスプレー法のみならず、同様に新規成膜技術として着目されているサスペンション溶射法によって得られる酸化チタン皮膜と比較しながら、プロセスの最適化を検討していく。

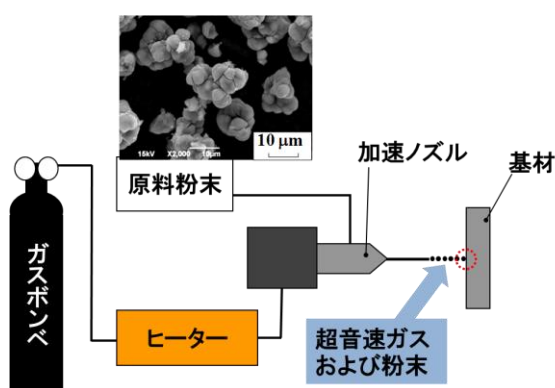
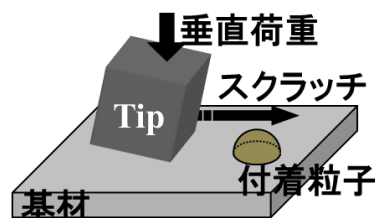


図1 コールドスプレー装置概略図

図2 ナノスクラッチ試験による付着粒子密



着強度試験

## 4. 研究成果

超音速衝突個体セラミックス粒子の基材表面への密着強度を調査するため、ナノスクラッチ試験による粒子密着強度評価を行った。コールドスプレー法では粒子の衝突速度が付着に大きく影響を与える。そのため、粒子速度を変化させる制御因子として、ガス速度を制御できるガス圧力およびガス温度を制御して実験を行った。各ガス条件で得られた基材表面の粒子付着形態の観察として、FIBにより切断した断面組織観察結果を図3に示す。図より、いずれの条件においても基材を変形させることなく、衝突粒子が変形して付着している様子が確認できる。

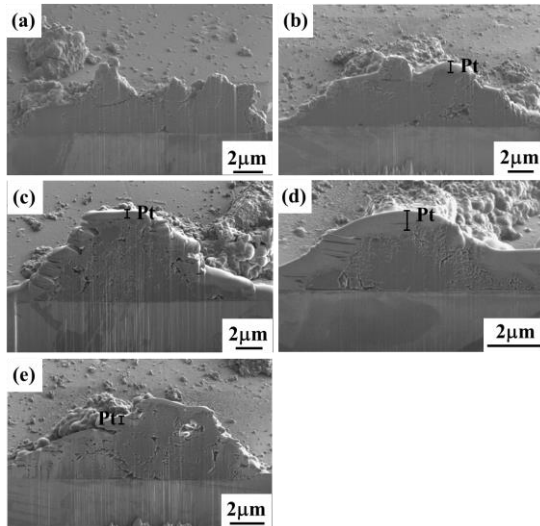


図3 コールドスプレー法によって付着したTiO<sub>2</sub>粒子断面組織観察結果  
各ガス圧力およびガス温度は(a) 0.4 MPa and 773 K; (b) 0.7 MPa and 773 K; (c) 1.0 MPa and 773 K; (d) 1.0 MPa and 373 K; (e) 1.0 MPa and 573 K

各ガス条件での付着粒子の密着強度評価結果を図4に示す。図よりガス圧力およびガス温度の上昇に伴い、付着粒子の密着強度の平均値も上昇傾向にあることがわかる。ただし、各粒子における密着強度の誤差が大きく、また上昇率も大きくないといえる。そのため、粒子衝突速度が粒子密着強度に顕著な影響を与えるほどの因子ではないと考えられる。一方で、粒子の密着強度は概ね10 MPa以上あり、強固に接合されていることがわかる。また、図3より明らかなおと、粒子/基材界面では変形がないことから、アンカー効果などの機械的締結による接合メカニズムではないことは明確である。そのため、界面においては化学結合による強固な接合が起こっていると考えられる。

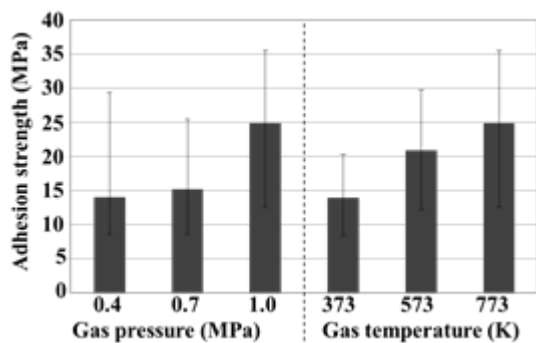


図4 付着粒子密着強度評価結果

次に付着粒子密着強度測定結果を測定した粒子サイズで評価したところ、図5に示す通り付着粒子サイズが小さいほど密着強度が高いという傾向が示された。しかしながら、コールドスプレー法において小径粒子はガス流の影響を大きく受け、特に基材直上に発生する衝撃波により大きく減速し、衝突エネルギーは極めて低いとされている。そのため、小径粒子がより高い密着強度を示すという結果はコールドスプレー法における粒子挙動と矛盾する。そこで、各付着粒子サイズで断面組織を比較した。その結果、小径粒子では緻密な断面組織であるのに対し、大径粒子では衝突中心部分は緻密であるのに対し、その周囲は多孔質な構造となっていることがわかった(図6)。このことから、粒子密着強度と付着粒子サイズの関係について、以下の考察ができる。小径粒子は緻密な組織のみで構成されていることから、界面の密着性も良好であり、高い密着強度を示した。一方で、大径粒子の中心部分は緻密で密着性が良好であると考えられるが、周辺部分は多孔質であり、界面の密着性も低いと考えられる。密着強度の算出には付着粒子のせん断剥離荷重を密着面積で除した値を用いているため、見かけの密着面積よりも真の密着面積が小さくなる大径粒子においては相対的に密着強度が低い値になったと考えられる。

これらの結果から、コールドスプレー法におけるTiO<sub>2</sub>粒子は図7に示すような付着挙動であると考察できる。原料粉末粒径は10~20 μm程度であり、基材直上の衝撃波を貫通する駆動力を持って基材に衝突する。多孔質な組織で凝集した粒子は、衝突に伴いマイクロクラックにより塑性変形を起こすかのように変形・偏平する。このとき衝突中心部分は圧縮され緻密になるが、周辺部分はマイクロクラックを伴った多孔質な組織となる。この多孔質な組織は極めて脆いと考えられ、後続粒子の衝突や超音速ガス流によって除去されたものが小径の付着粒子となったと考えられる。

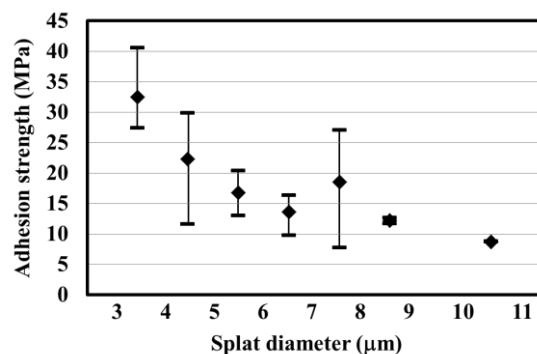


図5 粒子密着強度と付着粒子サイズの関係

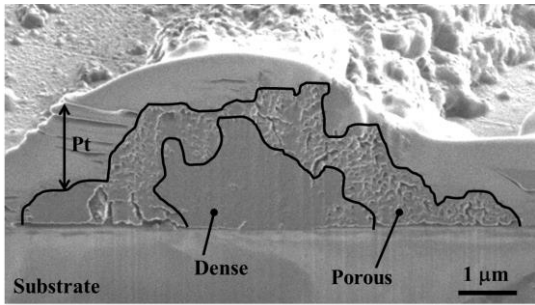


図6 大径付着粒子の断面組織観察結果

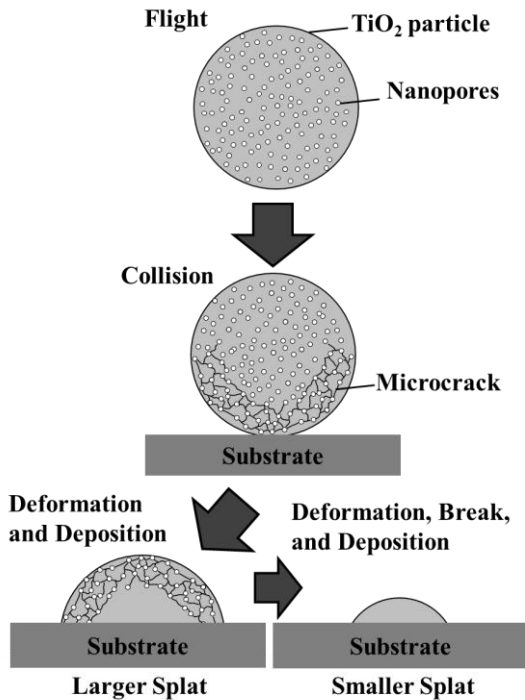


図7 コールドスプレー法におけるTiO<sub>2</sub>粒子衝突偏平挙動

このような衝突偏平挙動によりコールドスプレー法において堆積可能なセラミックス粒子は、三大要因である①粒径10 μm以上の凝集体、②多孔質な構造、③一次粒子が大きな結晶中で配列、を満たす必要があることを提案している。そこで、硫酸チタネルを原料とし、硫酸アンモニウムを添加物として加えた加水分解により、構造の異なるアナターゼ型酸化チタン粉末を作製し、超音速衝突接合が可能な粒子構造の調査を行った。作製したTiO<sub>2</sub>粒子のTEM観察結果を図8に示す。三種類の異なる条件で粉末を作製したが、いずれも図8aに示すような凝集粉末であった。硫酸チタネルと硫酸アンモニウムの加水分解によって作製した粒子は微細な一次粒子から構成されるが、各一次粒子はランダムな結晶方位であることがわかる(図8b)。また、

この粉末に熱処理を施した粉末は一次粒子の粗大化及び一次粒子内の欠陥の発生が確認できる(図8c)。これらに対し、加水分解によって得られた粉末に水熱処理を施した図8dの粉末は三大要因を満たす構造を呈していることがわかる。

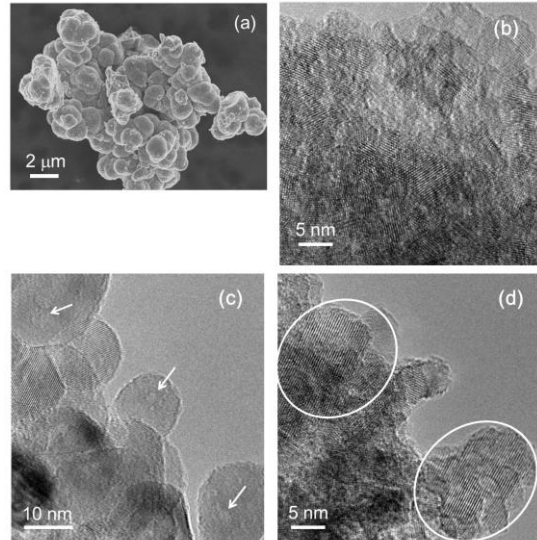


図8 加水分解により作製したTiO<sub>2</sub>粉末の微細構造観察結果 (a)粒子全体像, (b)加水分解粒子, (c)加水分解後熱処理粒子, (d)加水分解後水熱処理粒子

これらの粉末を用いてコールドスプレー法による成膜実験を行った。いずれの粉末においても基材上への堆積物は確認できた。これらの断面組織観察結果を図9に示す。図より、加水分解のみで作製した粉末では、粒子衝突に伴う基材の変形により、一層のみの堆積が確認できる(図9a)。しかし、粒子間の接合は起こっておらずコールドスプレー法で求められる厚膜の形成には至っていない。次に加水分解後に熱処理を施した粉末を用いた成膜結果(図9b)から、ある程度の堆積が可能であることがわかる。しかし、得られる皮膜は圧粉体に近い脆いものであり、断面組織観察結果からも大きな亀裂が確認できる。粒子間の結合力が低いことから、厚膜作製には不適であるといえる。これらに対し、加水分解後に水熱処理を施した粉末を用いて成膜実験を行った結果(図9c)から、良好な厚膜が形成されていることが確認できる。この加水分解後に水熱処理を施した粉末のみが、同様の手法によって作製した粉末の中で唯一提案する三大要因を満たす構造を有していたことから、提案してきた三大要因がセラミックス粒子の超音速個体接合にとって極めて重要な因子であることが示された。

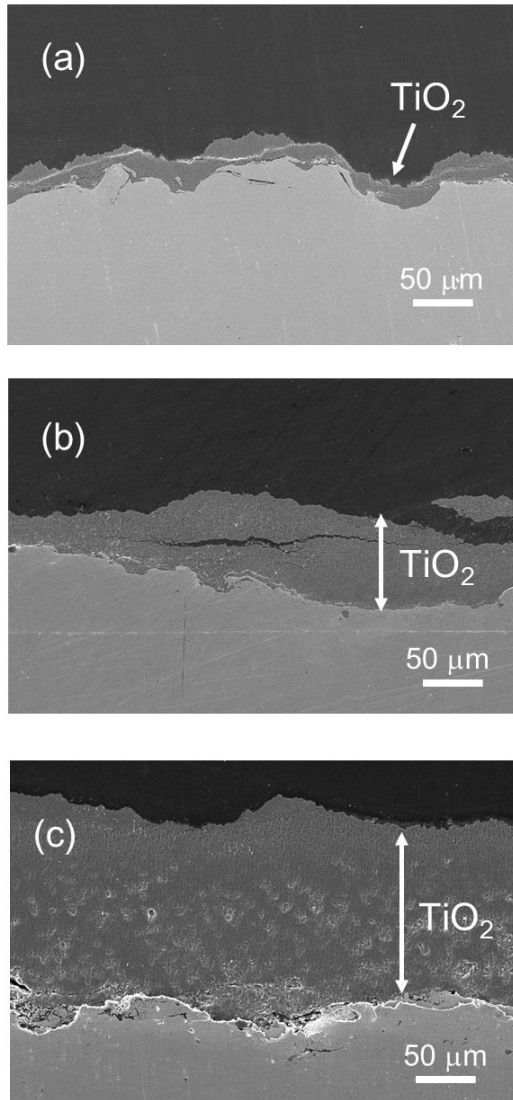


図9 皮膜断面組織観察結果 (a)加水分解粉末, (b)加水分解後熱処理粉末, (c)加水分解後水熱処理粉末

本研究によって超音速衝突個体セラミックス粒子の接合に要求される粉末材料の三大要因が明らかになるとともに、その衝突時の扁平付着挙動が明らかになった。本法で得られるアナターゼ型酸化チタン皮膜は極めて高い光触媒特性を有することから、各種用途への適用が期待される。また、酸化チタン以外のセラミックス材料においても同様の構造を有する粉末材料を準備することにより、コールドスプレー法による成膜が実現していくと期待できる。これらの成果は国内外のコールドスプレー研究者では初の成果となり、コールドスプレー法の発展にとって極めて大きなインパクトを与えるものであった。今後、酸化チタン以外のセラミックス材料へも展開していくことにより、コールドスプレー法そのものの発展にも寄与すると考えられる。

## 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 8 件)

1. N. Tjitra Salim, M. Yamada, H. Nakano, M. Fukumoto: The Synthesis of Titanium Dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) Powder for Cold Spray Process, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 査読有, 18, 2011, p. 32019, DOI: 10.1088/1757-899X/18/3/032019
2. N. Tjitra Salim, M. Yamada, H. Nakano, K. Shima, H. Isago, M. Fukumoto: The effect of post-treatments on the powder morphology of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) powders synthesized for cold spray, Surface & Coatings Technology, 査読有, 206, 2011, p. 366

[学会発表] (計 23 件)

1. M. Yamada: Comparative study of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst coatings fabricated by cold spray and suspension HVOF spray processes, International Thermal Spray Conference 2012, 2012年5月22日, Houston, Texas, USA
2. M. Yamada: Deposition behavior of cold-sprayed  $\text{TiO}_2$  coating onto various substrate materials, 26th International Conference on Surface Modification Technology, 2012年6月20日, Lyon, France
3. M. Yamada: Deposition behavior and adhesion strength of cold-sprayed  $\text{TiO}_2$  particles, International Thermal Spray Conference 2011, 2011年9月28日, Hamburg, Germany

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：

権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.isf.me.tut.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：