

令和 3 年 3 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01235

研究課題名（和文）ヘテロ構造制御によるポリマー/セラミック複合粒子固相成膜と成膜機構の総合的解析

研究課題名（英文）Solid phase film formation of polymer/ceramic compound particles by hetero-structure control and comprehensive analysis of film formation mechanisms

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） 34,400,000円

研究成果の概要（和文）：活性なナノセラミック粒子をポリマーとの複合化させることにより、コールドスプレー法を応用し、粒子を溶融させず、固相のまま成膜させることに成功してきた。その成膜メカニズム解明と界面強度を実験ならびに数値解析から評価し、ナノセラミック粒子の表面に水酸基の腕を有することが有効であることを明らかにした。このメカニズムに関しては、粒子表面の水酸基が水素結合を促し、化学結合していると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに固相成膜が困難であったポリマー材料に関し、金属成膜が主であったコールドスプレー法と呼ばれる成膜技術および活性なナノセラミック粒子を応用することで、大気中で簡便に厚膜の形成に成功した。ポリマー材料は熱により、酸化等の劣化が考えられるが、このような劣化を回避し、厚膜形成できることは、耐食性、耐摩耗性、絶縁性の付与を必要とする多くの機器・構造物への応用が期待できる。また、粒子付着メカニズムの検討から、水酸基を表面に有するナノセラミックが水素結合を促し、ポリマー同士の接合を可能にした点は極めて新しい知見である。

研究成果の概要（英文）：By combining active nano-ceramic particles with a polymer, we succeeded in forming a solid state coatings by cold spray technique without melting the particles. The particle deposition mechanism was elucidated and its interfacial strength was evaluated by experimental approach and numerical simulation, and it was clarified that the hydroxyl groups on the surface of nano-ceramic particles are effective. Regarding this mechanism, it is considered that the hydroxyl groups on the particle surface promote hydrogen bonding and are chemically bonded.

研究分野：機械材料学，材料力学，表面改質学

キーワード：コールドスプレー ヘテロ構造制御 ポリマー ナノセラミック 固相成膜 成膜メカニズム

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

耐食性・耐摩耗性等に優れた材料として超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を金属基材表面に成膜させることを検討してきた。特に、成膜時に粒子を溶融させるプロセスでは、酸化による皮膜の経年劣化が危惧されることから、粒子を未溶融で固相のまま成膜させるプロセスであるコールドスプレー法を応用し、金属、セラミックス、あるいはポリマー基材上への成膜を試みた。その結果、ナノオーダーのセラミック粒子が UHMWPE 粒子の表面全体を覆う量を添加することにより、UHMWPE 粒子を未溶融のまま数 mm 厚まで成膜させることに世界で初めて成功している。この場合、ナノアルミナを混合させると成膜が可能であるが、ナノシリカに変更した場合、UHMWPE 粒子は成膜しないこともわかった。これは、アルミナとシリカでは帯電状態が異なることが原因と考えられた。以上から、UHMWPE 粒子の成膜には、ナノ粒子が粒子/基材間、粒子/粒子間にくさび的に作用し機械的に成膜されるのみでなく、帯電による静電的な特性も影響することが考えられる。また、UHMWPE 粒子の成膜は、コールドスプレー(CS)法のスプレー条件によっても変化し、CS 施工時の運動エネルギーの大小が成膜に寄与している可能性も考えられる。以上の影響因子を系統的に評価することにより、信頼性・健全性に富んだポリマー皮膜の成膜が可能になるばかりでなく、高速でポリマーを造形可能な新しいアディティブ・マニュファクチャリング技術としてもその可能性が大いに期待できる。また今後、耐食性、耐摩耗性、電気絶縁性に優れたポリマー材料は、多くの機器・構造物へ応用させることが期待されており、UHMWPE 以外のポリマーに関してもコールドスプレー法による成膜が可能か否かを明らかにすることが重要である。

### 2. 研究の目的

これまでに行ってきたポリマー材料の成膜に関し、“なぜ超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)粒子はナノセラミック粒子を混合させることによって固相状態のまま成膜できたのか?”、“ナノアルミナ混合では成膜でき、ナノシリカ混合ではなぜ成膜できないのか?”を詳細に評価することによって、UHMWPE 粒子のみならず、他のポリマー材料に対する固相成膜・造形技術確立する。そのため、ポリマーと添加セラミック複合粒子のヘテロ構造制御による固相成膜に対し、実験的アプローチ、有限要素解析ならびに分子動力学を用いた数値解析により総合的解析を実施し、ポリマー/セラミック複合粒子成膜の学術基盤を創成することを目的とする。

特に、本研究における複合粒子成膜に関しては、多くのパラメータが存在し、優先順位の高いものからそれらの影響を詳細に調べることで、成膜メカニズムを明らかにしていく必要がある。具体的には、a) ポリマー/ナノセラミックのヘテロ構造が成膜に及ぼす効果、b) ポリマー/ナノセラミック界面の結合ならびに基材との結合はどうなっているのか、c) ナノセラミックス粒子の種類によって成膜性が変化するメカニズムは何か、d) スプレー条件でポリマーの成膜性はどの程度変化するのか、e) スプレー前後でポリマー粒子は化学的に変化していないのか、f) UHMWPE 粒子以外のポリマー粒子は成膜できるのか等、多くの不明な点が挙げられ、これらを期間内に明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### 1) 成膜性評価:

##### ① プロセス面からのアプローチ

スプレー条件の最適化、特にガス温度の上昇によるポリマー粒子の軟化が成膜性に与える効果を詳細に評価し、スプレー条件による成膜性マップを構築する。

##### ② 材料面からのアプローチ

最適なポリマー材料およびナノセラミック粒子の選定を行う。特に、帯電、マイクロ構造の異なるナノセラミック粒子がヘテロ構造に及ぼす効果を明らかにする。

#### 2) メカニズム解明及び皮膜信頼性評価:

##### ① 実験的に評価をマクロ的・ミクロ的な観点からの評価

A) マクロ的な評価として 4 点曲げ試験等による界面強度の評価と SEM 観察によるマイクロ組織の相関を明らかにし、ヘテロ構造の効果を明らかにする。

B) ミクロ的な評価として、ナノセラミック粒子を介して接合しているポリマー粒子間の強度を集束イオンビーム加工装置内で微小試験片を作製し、そのまま装置内で界面強度の評価を行い、ナノセラミック粒子の効果を明らかにする。

##### ② 数値解析によるマクロ的・ミクロ的評価

A) マクロ的な数値解析としては、FEM および粒子法を用いた粒子変形挙動解析を実施し、ポリマー/セラミックヘテロ構造が成膜性に与える効果を明らかにする。

B) ミクロ的な数値解析としては、分子動力学を用いた接合エネルギーの評価を行い、成膜メカニズムを明らかにしていく。

#### 3) 成膜効率ならびに界面強度向上

レーザーテクスチャリングにより、基材表面に溝を設け、粒子の変形を促すことにより、成膜効率ならびに界面強度の向上を図る。

### 4. 研究成果

スプレー条件の最適化、ならびにポリマー/ナノセラミックス複合粒子の開発結果から、スプレー条件としては、低圧コールドスプレー装置の上限であるガス温度 400°C (この際の粒子温度は 100-200°C)、ガス圧力 0.5MPa で良好な皮膜が形成されることを明らかにした。しかし、ノ

ズルの走査速度（トラバース速度）には最適値が存在し、10mm/sec で良好な皮膜が得られた。また、ナノセラミックス材料の選定を行い、ナノアルミナは良好な成膜効率で厚い皮膜が形成されるものの、ナノシリカ、ナノチタニアではその効果が得られないことがわかった。当初、これらの粒子表面の帯電による静電的な特性が成膜性に影響していることを考えたが、ナノアルミナは粒子表面に水酸基を有しており、この水酸基が粒子間ならびに粒子／基材間で水素結合を促し、成膜性が向上したことが考えられた。この実験結果は、量子分子動力学解析から得られた結果とも良好な一致が得られ、ナノセラミックス粒子表面に水酸基を如何に付与できるかがコールドスプレーによるポリマー／セラミック複合粒子成膜に大きく寄与することを明らかにした。

また、UHMWPE 以外のポリマー粒子に関する検討として、フッ素系樹脂（FEP：テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、および PFA：四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂）、ポリイミドの成膜に関し、同様にナノセラミックスを混合させた粒子に関して成膜を行った。その結果、上記のポリマー材料はどれもナノアルミナを添加させることで、成膜が可能となった。ナノシリカかナノチタニアのような水酸基を粒子表面に持たないものでは、良好な成膜性は認められなかった。以上の結果から、ポリマー材料成膜の場合、水酸基を粒子表面に有するナノセラミックス粒子が有効であることを明らかとした。

ただし、ナノアルミナを混合したポリマーでは1mm以上の厚膜形成は可能であるが、成膜効率（送給した粉末の総重量で付着した粉末の重量を除いたもの）が数%と低く、また成膜後の皮膜／基材界面強度も十分ではないことが問題として挙げられた。そこで、付着効率ならびに界面強度の向上を目的に、レーザーテクスチャリングにより、基材表面に溝加工を施した。溝幅、深さ、および溝間隔に関しては、有限要素解析により粒子変形が効果的な条件を選定した。

レーザーテクスチャリングにより、成膜効率は顕著に向上することがわかった。ただし、溝形状および溝間隔には最適値があり、特に溝間隔（ピッチ）が 1.0 mm の場合、その効果はほぼ認められなかった。一方、0.1 mm ピッチの場合は、極めて有効であり、良好な皮膜の形成が確認された。図 1 に、軟鋼基材上へ成膜したフッ素系樹脂 PFA の成膜例を示す。レーザーテクスチャリングにより設けた溝にポリマーがしっかりと入りこみ成膜されている様子が確認できる。また、この際の成膜効率は、スプレー条件にもよるが、図 2 に示すように、60%を超える極めて良好な結果が得られた。膜厚に関しても、1mm 超の形成に成功した。

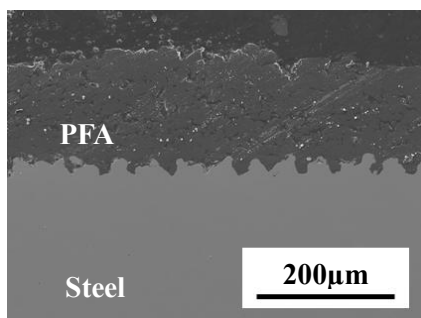


図 1 レーザーテクスチャリング処理を施した軟鋼基材上への PFA 樹脂成膜例

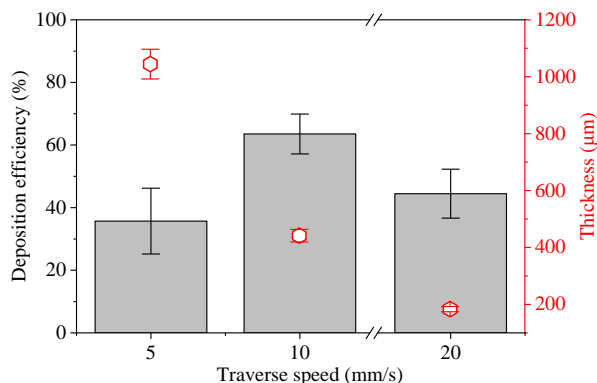


図 2 レーザーテクスチャリング処理を施した軟鋼基材上への PFA 樹脂成膜例

以上の結果から、ナノアルミナを混合させない場合にはほぼ成膜ができず、混合させた場合には数%の成膜効率まで向上し、さらにナノアルミナ混合+レーザーテクスチャリング処理により、60%を超える顕著な成膜効率の向上に成功した。この値は、比較的成膜が用意なアルミを成膜した際の効率が 10%程度であることから、これまでにコールドスプレー法で成膜が困難とされてきたポリマー材料の固相成膜に対し、飛躍的な発展と言える。界面強度に関しても、定量的な評価には至っていないものの、レーザーテクスチャリング処理した皮膜に関しては、切断加工や研磨等でもはく離することなく、強固に接合していることを確認している。

さらに、本研究の最後に得られた結果で、純 Ti をボンドコートして設けた場合、図 3 に示すように、レーザーテクスチャリング処理無しでもポリマー皮膜が形成されることを見出した。特に、ポリマー皮膜である PFA と Ti ボンドコート界面は良好に接合している様子が確認された。また、この際の界面強度に関しても、切断加工や研磨でははく離することなく、強固な接合が認められている。Ti ボンドコートによる効果の詳細は、現時点ではわかっていないが、活性な Ti が化学反応を生じ、成膜を容易にしたことが考えられる。

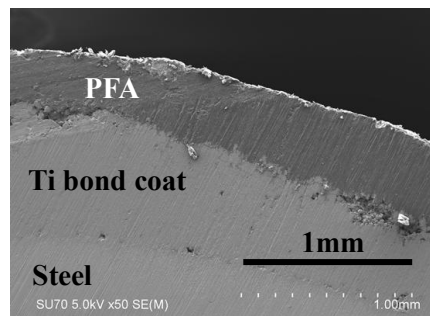


図 3 コールドスプレー法により Ti ボンドコートを成膜後の PFA 皮膜の例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ravi Kesavan, Deplancke Tiana, Ogawa Kazuhiro, Cavaille? Jean-Yves, Lame Olivier	4. 巻 21
2. 論文標題 Understanding deposition mechanism in cold sprayed ultra high molecular weight polyethylene coatings on metals by isolated particle deposition method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Additive Manufacturing	6. 最初と最後の頁 191 ~ 200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.addma.2018.02.022	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 該当する
1. 著者名 Ichikawa Yuji, Tokoro Ryotaro, Tanno Masatoshi, Ogawa Kazuhiro	4. 巻 164
2. 論文標題 Elucidation of cold-spray deposition mechanism by auger electron spectroscopic evaluation of bonding interface oxide film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 39 ~ 49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2018.09.041	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 KesavanRavi, Wesley LockSulen, ChrystelleBernard, Yuji Ichikawa, Kazuhiro Ogawa	4. 巻 373
2. 論文標題 Fabrication of micro-/nano-structured super-hydrophobic fluorinated polymer coatings by cold-spray	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 17-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfcoat.2019.05.078	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 該当する
1. 著者名 Kesavan Ravi, Tiana Deplancke, Olivier Lame, Kazuhiro Ogawa, Jean-Yves Cavaille, Florent Dalmas	4. 巻 273
2. 論文標題 Influence of nanoceramic interlayer on polymer consolidation during cold-spray coating formation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Processing Technology	6. 最初と最後の頁 116254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmatprotec.2019.116254	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 該当する

1. 著者名 Lock Sulen, W., Ravi, K., Bernard, C., Mary, N., Ichikawa, Y., Ogawa, K.	4. 巻 813
2. 論文標題 Effects of nano-ceramic particle addition for cold sprayed fluoropolymer coatings	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Key Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 141-146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/KEM.813.141	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 該当する

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 13件)

1. 発表者名 Kazuhiro Ogawa
2. 発表標題 Ceramic and Polymer Coatings by Cold Spray Technique
3. 学会等名 THERMEC 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 C.A. Bernard, K. Ogawa, J.-Y. Cavaille, O. Lame, K. Ravi, T. Deplancke
2. 発表標題 Thermomechanical modelling of cold-spray process: Application to Ultra-High Molecular Polyethylene
3. 学会等名 International Thermal Spray Conference ITSC2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 C.A. Bernard, H. Takana, K. Ravi, O. Lame, K. Ogawa, J.-Y. Cavaille
2. 発表標題 Investigation of the Flow Field Dynamics during Polymer Coating by Cold-Spray
3. 学会等名 ICFD2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kesavan Ravi, Kazuhiro Ogawa, Tiana Deplancke, Olivier Lame, Jean-Yves Cavaille
2. 発表標題 High Strain Rate Sensitivity of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene and its Consequence on Cold-Spray Deposition Behavior
3. 学会等名 International Thermal Spray Conference ITSC2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高思源, 市川裕士, 小川和洋
2. 発表標題 レーザーテクスチャリング処理による コールドスプレー皮膜の成膜効率改善
3. 学会等名 日本溶射学会2018年度春季全国講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S.Zhou, B.Chrystelle, K.Ravi, Y.Ichikawa, K.Ogawa
2. 発表標題 Development of Cold Sprayed GaN Coatings
3. 学会等名 日本溶射学会2018年度秋季全国講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 LOCK SULENWESLEY ANAK, Kazuhiro Ogawa, Yuji Ichikawa, Kesavan Ravi
2. 発表標題 Nano-ceramic particle effect on Flourinated Ethylene Propylene (FEP) coating using Low Pressure Cold Spray
3. 学会等名 未踏科学技術協会 第28回インテリジェント・ナノ材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kesavan Ravi, Olivier Lame, Kazuhiro Ogawa, Jean-Yves Cavaille, Tiana Deplancke, Chrystelle Bernard
2. 発表標題 Inter-Particle Sintering of UHMWPE-FNA Nano-Composites Under Different Interfacial Loading Conditions
3. 学会等名 Fourth International Symposium on Smart Layered Materials and Structures for Energy Saving (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yukie Ishizawa, Kenji Inaba, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Naoto Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, Kazuhiro Ogawa, Chrystelle Bernard, Jean-Yves Cavaille, Olivier Lame, Kesavan Ravi
2. 発表標題 Molecular Simulation Analysis for Adhesion Mechanisms Involved in Polyethylene Processed by Cold Spray
3. 学会等名 Fourth International Symposium on Smart Layered Materials and Structures for Energy Saving (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Wesley Anak Lock Sulen, Siyuan Gao, Kesavan Ravi, Kazuhiro Ogawa
2. 発表標題 Development of High Functional Polymer Metal Integrated Systems
3. 学会等名 The 15th Challenge Cup National Undergraduate Extracurricular Academic Science and Technology Contest, The Belt and Road International Special Event Contest of CEFC CHINA ENERGY COMPANY LIMITED (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 迪大, 市川 裕士, 小川和洋
2. 発表標題 コールドスプレー法を利用した高耐熱高分子皮膜の開発
3. 学会等名 日本機械学会東北学生会 第48回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 C. A. Bernard, T. Deplancke, O. Lame, K. Ogawa, J.-Y. Cavaille
2. 発表標題 Thermomechanical modelling of High Molecular Weight semi-crystalline polymers
3. 学会等名 ELyT Workshop 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuhiro Ogawa
2. 発表標題 The Role of the Interfacial Oxide film on Cold Spayed Particle Deposition at the Interface Between an Aluminum Particle and an YSZ Ceramic Substrate
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiro Ogawa
2. 発表標題 Possibility of Repair and Preventive Coatings Using Cold Spray Technique
3. 学会等名 International Symposium on Material Service Performance in Nuclear Power Plants 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiro Ogawa
2. 発表標題 Influence of Surface Oxide Film on Surface Activate Bonding for Dissimilar Metallic Materials
3. 学会等名 Visual-JW 2019 & WSE 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 W.L.Sulen, K.Ravi, Y.Ichikawa, K.Ogawa
2. 発表標題 Development of fluoropolymer coating using low pressure cold spray
3. 学会等名 International Thermal Spray Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 W.L.Sulen, K.Ravi, C.Bernard, N.Mary, Y.Ichikawa, K.Ogawa
2. 発表標題 Effects of Nano-Ceramic Particle Addition for Cold Spray Fluoropolymer Coatings
3. 学会等名 33rd Conference on Surface Modification Technologies (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 小川和洋, 他	4. 発行年 2018年
2. 出版社 日本溶接協会	5. 総ページ数 188
3. 書名 多次元アディティブ・マニユファクチャリング	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ポリマーコーティング膜の形成方法およびポリマーコーティング	発明者 小川和洋, Wesley Anak Lock Sulen	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-157844	出願年 2020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
研究分担者	鈴木 研  (SUZUKI Ken)  (40396461)	東北大学・工学研究科・准教授    (11301)	
研究分担者	C A V A I L L E J Y  (CAVILLE Jean-Yves)  (40794623)	東北大学・高等研究機構等・客員教授    (11301)	
研究分担者	市川 裕士  (ICHIKAWA Yuji)  (80451540)	東北大学・工学研究科・准教授    (11301)	