

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15056

研究課題名（和文）固相接合界面現象の解明に基づく先進コールドスプレー法の確立

研究課題名（英文）Establishment of Advanced Cold Spray Method Based on Elucidation of Solid Phase Bonding Interface Phenomena

研究代表者

齋藤 宏輝（Saito, Hiroki）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：20869648

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：固相金属微粒子の高速衝突のみによって皮膜・堆積物をつくるコールドスプレー法では、材料表面に存在する自然酸化皮膜が接合の可否に密接に関わっていることが知られている。しかし、材料の接合を阻害するのか促進するのかは材料の組み合わせに依存し、接合に及ぼす酸化皮膜の影響の理解は不十分である。本研究では、基材表面の酸化皮膜厚さをナノメートルオーダーで変化させ、固相衝突粒子の接合に及ぼす酸化皮膜の影響を評価した。金属基材上への金属粒子の接合では、酸化皮膜を除去した割合に比例して固相接合に至る粒子が増加し、金属表面酸化皮膜の除去は接合を顕著に促進することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コールドスプレー（CS）法は鋳物や溶接のように金属を液相化する工程を必要とせず、多様な材料部材を高速に接合・造形するポテンシャルをもっている。本研究から金属材料の接合では、酸化皮膜を事前に除去することが有効であり、特に除去直後のCSが重要であることを明らかにした。この成果より、酸化皮膜は固相接合の可否に大きく影響し、酸化皮膜の状態を変えることで材料の接合を促進できることがわかった。本研究で開発した技術は、限りある資源の中で適切な材料を組み合わせるマルチマテリアル化の実現に貢献する技術と期待される。

研究成果の概要（英文）：It is known that a native oxide film on the surface of materials can have a significant effect on the material bonding in the cold spray process, where coatings and deposits are formed only by high-velocity impact of solid-phase metal particles. However, the effect of the oxide film on bonding is not fully understood, as it can inhibit or promote bonding depending on the combination of materials. In this study, the thickness of the oxide film on the substrate surface was varied in the nanometer range, and the effect of the oxide film on the bonding of solid-phase impact particles was evaluated. The results showed that the number of particles that achieved solid-phase bonding increased in proportion to the percentage of oxide film removed, and that the removal of the oxide film on the metal surface significantly facilitated bonding.

研究分野：材料加工学

キーワード：固相接合 コールドスプレー法 酸化皮膜

### 1. 研究開始当初の背景

限りある資源の中で異なる機能をもつ材料を適切に組み合わせ、高機能・多機能な材料部材を開発するためには、低いエネルギーで多様な異種材料による固相接合を実現する技術が必要不可欠である。この技術の候補として、コールドスプレー法と呼ばれる固相金属粒子を直接基材に衝突・堆積させる固相接合成膜技術が期待されている。コールドスプレー法は固相金属粒子の衝突のみによって皮膜・堆積物を製作することができるため、加熱によって金属を液相化する工程を必要とする鋳物や接合などの従来法と比較して、相対的に低いエネルギーで材料部材を生成するポテンシャルをもっている。

材料強度学を専門とする申請者らの研究グループでは、臨界速度の本質は基材および金属粒子表面に存在する自然酸化皮膜の破壊に必要な衝突速度であることを突き止め、衝突破壊で生じる基材-金属粒子間の新生面の接触がコールドスプレー法の固相接合の鍵であることを明らかにした。この結果から、酸化皮膜を介さずに直接接触している新生面をいかに生成するかが、成膜の可否を決定づける要因であることがわかった。一方で、申請者らの研究グループで推進している他の固相接合法である表面活性化接合 (SAB) 法では、酸化皮膜を完全に除去することは必ずしも接合に効果的ではない可能性があることが最近わかってきた。SAB 法では、高速アトムビームによって部材表面の酸化皮膜を除去し、新生面を接触させることで材料を固相接合する。しかし、ある種の材料の組み合わせでは、片側材料の酸化皮膜は除去し、もう片側の酸化皮膜はあえて残すことで、通常接合の難しい材料が接合に至る例が確認されている。

### 2. 研究の目的

上記の実験的事実を踏まえて本研究では、材料の固相接合の鍵となる酸化皮膜の本質的な役割を明らかにし、接合に適した酸化皮膜の状態をつくることで、多様な材料を接合できるコールドスプレー技術を確立することを目的とする。

### 3. 研究の方法

コールドスプレー法による金属粒子の接合には、自然酸化皮膜の破壊が重要であり、この破壊のしやすさは酸化皮膜の厚さに依存すると考えられる。そこで本実験では、金属粒子の接合に及ぼす金属基材上の自然酸化皮膜厚さの影響を評価した。金属表面に存在する自然酸化皮膜は数ナノメートル程度であり、このスケールの酸化皮膜厚さを調整するために大気圧低温プラズマを用いた。このプラズマは直接手で触れる程度の温度であり、材料への熱ダメージや放電損傷はない。プラズマ処理実験装置の構成を図1に示す。装置構成はガスボンベ、低温プラズマ装置および移動ステージから構成され、ガスボンベから供給したガスを高周波によりプラズマ化し、ノズルから噴出する。用いた装置では多様なガスをプラズマ化することができるが、本実験ではアルゴンガスおよびアルゴン/水素混合ガスを用いた。ノズル直下の移動ステージの速度を変更することによりプラズマを照射する時間を調整し、酸化皮膜厚さの調整を試みた。プラズマ処理後の試験片に対して、コールドスプレーを用いたシングルトラバース試験を行い、付着粒子挙動および付着に至った粒子数を比較した。金属粒子および金属基材にはそれぞれ銅を用いた。

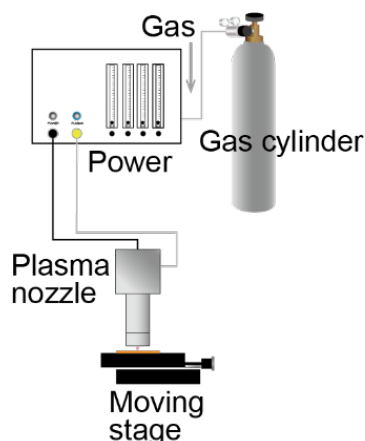


図1 低温プラズマ処理装置の構成

### 4. 研究成果

図2に基材への低温プラズマ処理の有無における金属粒子付着挙動の比較を示す。ここでは、プラズマガスとしてアルゴン/水素混合ガスを用いた。低温プラズマ処理なしの基材では、粒子の衝突およびリバウンドによって生じた多数のクレターが観察され、ほとんど粒子が付着に至

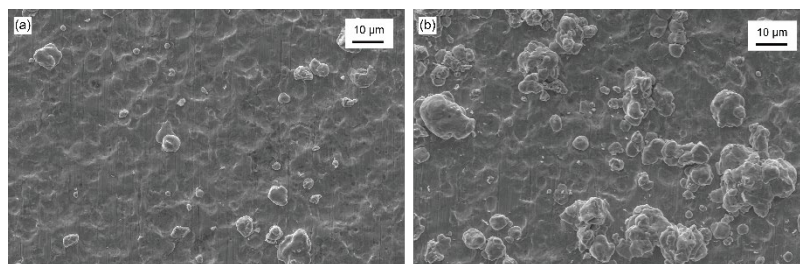


図2 コールドスプレー後の基材表面観察画像 (a) プラズマ処理なし, (b) プラズマ処理あり

ていないことがわかる。一方で低温プラズマ処理した試験片では、相対的に多くの粒子が付着に至っており、また粒子同士がクラスターを形成するなど皮膜の形成がはじまっていることがわかる。この要因は、低温プラズマ処理によって基材表面酸化皮膜が部分的に除去されたことにより、酸化皮膜の破壊に必要な粒子の衝突エネルギーが小さくなったことで、多くの粒子が付着に至ったと考えられる。

次に粒子の付着数に及ぼすプラズマガス種およびプラズマ照射時間の影響を調べるため、それぞれの場合で付着に至った粒子数をカウントした。ここでは、プラズマ処理なしで付着に至った粒子数を基準として、各条件での付着数の比を調べた。粒子数をカウントする際には、粒径  $5 \mu\text{m}$  以上の粒子を対象とし、クラスターを形成した粒子など境界の判別が難しいものは1としてカウントした。図3より、プラズマ処理した場合にはいずれの場合も粒子の付着数が増加する傾向が確認された。特に、アルゴン/水素混合ガスを用いた際にその傾向が顕著であり、最も長くプラズマ照射した移動ステージ速度が  $0.1 \text{ mm/s}$  の場合には約5倍の数の粒子が付着した。これらは低温プラズマ処理により除去された酸化皮膜厚さに対応するものと考えられる。そこで次に、各条件における酸化皮膜の除去厚さを評価した。

図4にアルゴン/水素混合ガスを用いた場合の酸化皮膜除去厚さの皮膜を示す。ここでは、あらかじめ  $200^\circ\text{C}$  で30分酸化させた銅基材を準備し、その試験片に対して移動ステージ速度を変化させてプラズマ処理し、酸化皮膜除去厚さを測定・比較した。酸化皮膜厚さの測定には、大気圧下でオングストローム ( $10^{-10} \text{ m}$ ) オーダーの計測が可能な連続電気化学還元法を用いた。酸化皮膜除去厚さはプラズマ照射時間の増加とともに増加する傾向があり、移動ステージ速度  $0.1 \text{ mm/s}$  の場合には  $15 \text{ nm}$  程度除去されることがわかった。通常金属上面に存在する自然酸化皮膜の厚さは数  $\text{nm}$  程度であることから、図3に示した粒子付着数の傾向は、プラズマ処理後に基材上に残った酸化皮膜の厚さと相関があることが示唆される。また、今回の実験では基材にプラズマ処理を行ってからコールドスプレーによる実験を行うまでに、実験系の都合上数分を要する。この時間内にも基材表面は再酸化が生じると考えられることから、大気中での再酸化速度を計測した。図5に酸化皮膜厚さの時間推移を示す。この結果より、金属表面は10秒程度で数オングストローム程度まで再酸化し、その後も徐々に増加することがわかる。この結果より、金属材料の接合には、プラズマ処理直後にコールドスプレーが最も効果的であることが示唆された。本研究では、接合に及ぼす自然酸化皮膜の影響を調べるために大気圧低温プラズマを用いたが、本研究課題で得られた結果を鑑みると、本技術は金属基材や粉末の前処理法として活用できると考えられる。これまで、コールドスプレー法による前処理としては、プラストやレーザーを用いた処理が知られているが、これらは基材へのコンタミや熱影響を生じることが懸念される。一方で、低温プラズマ処理ではこうした基材への影響は生じないことから、今後は前処理法としての技術開発も推進する。特に低温プロセスであることを利用して、樹脂材料等熱に敏感な材料に対しても適用が期待される。

本研究課題の成果を通じて、従来評価の難しかったコールドスプレー法による固相接合に及ぼす自然酸化皮膜の影響を評価することができ、高速衝突粒子の固相接合のメカニズム全容解明につながる基盤を構築することができた。

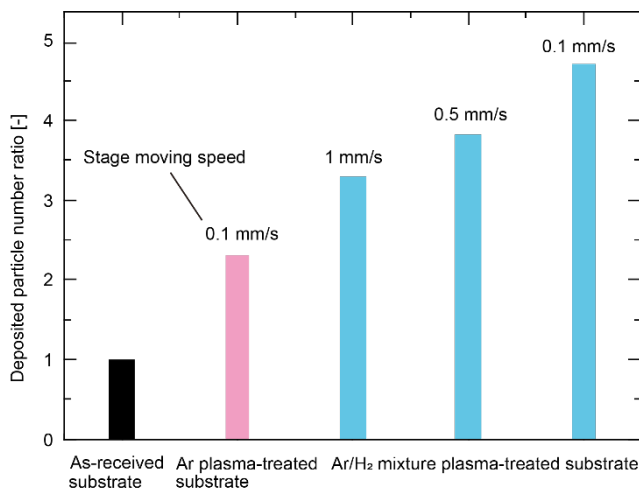


図3 プラズマ処理条件による粒子付着数の比較

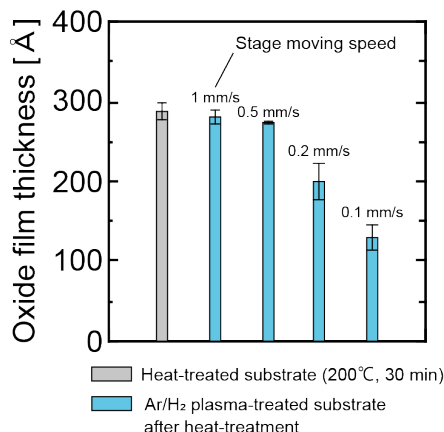


図4 酸化皮膜除去厚さの比較

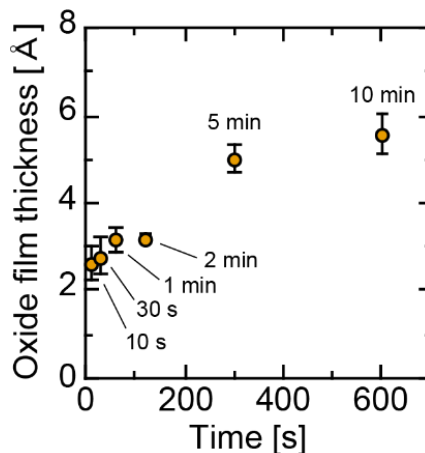


図5 酸化皮膜厚さの時間推移

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 齋藤 宏輝, 市川 裕士, 小川 和洋
2. 発表標題 レーザーアシストコールドスプレー成膜に及ぼす基材酸化状態の影響
3. 学会等名 日本機械学会 2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤 宏輝, 市川 裕士, 小川 和洋
2. 発表標題 低圧コールドスプレーによる銅成膜に及ぼす基材低温プラズマ処理の影響
3. 学会等名 第114回（2021年度秋季）日本溶射学会全国講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroki Saito, Hiroaki Ebihara, Yuji Ichikawa, Kazuhiro Ogawa
2. 発表標題 Effect of pre-treatment on substrates for metal coatings fabricated by low pressure cold spray technique
3. 学会等名 International Thermal Spray Conference and Exposition 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤 宏輝, 市川 裕士, 小川 和洋
2. 発表標題 コールドスプレー銅成膜に及ぼす基材表面レーザー前処理の効果
3. 学会等名 日本機械学会2022年度年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroki SAITO, Yuji ICHIKAWA, Kazuhiro OGAWA
2. 発表標題 Bonding behavior of low-pressure cold-sprayed particles deposited on the low-temperature plasma-treated substrate
3. 学会等名 International Conference on Materials and Processing 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroki Saito, Yuji Ichikawa, Kazuhiro Ogawa
2. 発表標題 Investigation of low-pressure cold-sprayed particle deposition on low-temperature plasma-treated substrate
3. 学会等名 9th Tsukuba International Coating Symposium (TICS 9) 2022
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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

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