

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26420812

研究課題名(和文) 宇宙航空部品の軽量化のためのプラズマ溶射によるプラスチックの表面高機能化

研究課題名(英文) Functionalization of plastic surface by plasma spraying for purpose of aerospace application

研究代表者

小林 明 (Kobayashi, Akira)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・客員研究員

研究者番号：70110773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ガストネル型プラズマ溶射法により軽量機材であるプラスチック表面に金属膜などをプラズマ溶射し、航空宇宙部品として汎用性を高めるため、その機械的性質など機能性の向上を目指した。その結果、ガストネル型プラズマ溶射法により10 kW以下の電力で50-100ミクロンの銅、ニッケル等の金属膜をプラスチック表面に短時間で作製することができ、また、3kW級の小型省電力の溶射トーチの開発により、より簡便に高機能の金属・プラスチック複合材料を得ることができた。この場合、Cu膜については酸化の抑制が可能であり、膜品質を簡単に制御できる。

研究成果の概要(英文)：For purpose of aerospace application of light materials, the functional metal coatings such as Cu, Ni and Ti were formed on plastic substrate by using the gas tunnel type plasma spraying. Metal coatings with 50-100 micrometer in thickness were successfully deposited on the PET surface by this gas tunnel type plasma spraying under selective operating conditions using a small power of 10 kW or less. The microstructure and mechanical properties of these high functional coatings were clarified under various condition. Also, a small power of 3kW gas tunnel type plasma spraying apparatus was developed by improving the plasma torch design, and it was applied to plasma spraying of Cu metal materials. As the results, good quality Cu coatings were obtained on the plastic substrate, with almost no oxidation of Cu under the small power operating condition.

研究分野：プラズマ応用科学

キーワード：プラズマ溶射 プラスチック ガストネル 金属膜 表面高機能 軽量化 宇宙航空部品 小型低電力

1. 研究開始当初の背景

宇宙航空部品の軽量化のためには、高強度金属の開発に加えて、日常生活に欠かせない素材として使用されているプラスチック樹脂の利用が欠かせない。しかし樹脂はガラスや金属に比べて傷つき易い、耐薬品性・耐候性、耐熱性に乏しいなどの短所があり、磨耗性、強度、表面劣化などの問題点がある。これを硬質被膜(表面処理)で克服するため、塗布、めっきなどの表面処理が行われている。しかし、これらのプラスチックの表面処理技術は、生産工程が複雑(樹脂めっきには、前処理、電気めっき工程をあわせ、約30工程、3~5時間かかる。)であるなどの難点がある。

これに対して、溶射法は簡単に金属被覆ができ、中でもプラズマ溶射は金属のみならず高融点のセラミックスを容易に溶かし、プラスチック表面に硬質膜を作ることができる。ところが、プラスチック表面改質について、現在国内外でプラズマ溶射法は実用化されていない。この原因は溶射時の熱によるプラスチックのダメージ、衝撃による剥離の問題など課題も多いことにある。このため、いまだプラズマ溶射法による密着性のよい膜作製技術が確立されていない。

研究代表者は H23-H24 の挑戦的萌芽研究：プラズマ溶射によるプラスチック樹脂の表面硬化技術の開発と宇宙航空部材への適用において本研究に着手し、金属膜の作製について良好な成果を得た。通常では困難なプラスチックへのプラズマ溶射を行い、プラスチック樹脂の表面硬化技術の開発とプラスチック表面上に100-200ミクロンの緻密なCu膜を作製に成功し、その宇宙航空部材への適用を検討した。今回の研究はこれらの成果をさらに発展させるとともに、プラズマ溶射による金属・セラミック複合膜の作製について新しい成果を得て、プラスチックの表面高機能化を図るものである。

2. 研究の目的

宇宙航空部品の軽量化には、軽金属に加えてプラスチックの利用が欠かせないが、強度、硬度など機械的特性、耐熱性など環境特性に劣り、その表面高機能化が求められる。しかし、これまでの表面改質技術では工程が複雑、コスト高であるなどの問題がある。本研究では、科研費(挑戦的萌芽研究)の成果をもとに、これらの課題を解決できる独自開発のガストンネル型プラズマ溶射を用いて、プラスチック樹脂の表面に、金属、セラミックスなどの複合機能膜を様々な溶射条件で作製し、高機能を持つ表面硬化樹脂の開発を行うとともに、その作製プロセスの解明、複合機能膜の性能の向上に関する基礎的研究を行う。

3. 研究の方法

(1) 図1に示すガストンネル型プラズマ溶射により、金属粉末や、セラミックス粉末をプラスチック樹脂表面に溶射し、高硬度で、耐熱性、耐食性などに優れた高機能性をもつ金属-プラスチック複合材料を作製する。そのマイクロ構造をSEM等で解明し、皮膜特性も明らかにする。

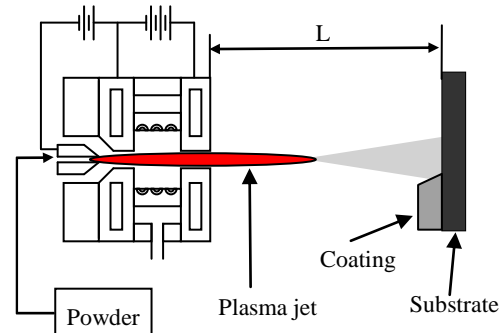


図1 ガストンネル型プラズマ溶射

(2) 従来行われているプラスチックの表面処理技術について文献サーチを行い、効果的な表面高機能化について統一した見解を提示するとともに、プラスチック樹脂への金属、セラミックス粉末溶射の現状を明らかにする。

(3) 10kW級のガストンネル型プラズマ溶射を用いて、銅、ニッケル等の金属粉末をプラスチック樹脂表面に溶射し、高機能性を付加した金属/プラスチック複合材料を作製する。金属皮膜特性については、硬さや引っ張り強度など機械的特性、傾斜機能性も明らかにする。また、それらの金属皮膜とプラスチック樹脂との複合・接合機構などを解明する。

①実験方法

ガストンネル型プラズマ溶射の実験条件を表1に示す。表面にブラスト処理されたPET(ポリエチレンテレフタレート)基板: 25mm角、5mm厚を用い、溶射距離 $L=140$ mmになるように試料駆動装置に取り付けた。ガストンネル型プラズマ電流を140Aとし、トーチ出口電極の付近から溶射粉末をプラズマ中へ15g/minで供給した。この場合、トラバース回数を増やし、溶射時間を調整して異なる厚みの金属膜をPET表面上に作製した。金属粉末としては、銅(50 μ m)、ニッケル(30 μ m)のほかチタン(20 μ m)を用いた。これらの粉末を分析したXRDパターンにより、その金属のピークのみが確認されている。

②皮膜評価方法

銅、ニッケルなど金属皮膜断面の組織観察には光学顕微鏡、SEMを使用した。また、

溶射後の金属膜のマイクロ構造、酸化を調べるため、X線回折装置を用いて金属膜の構造分析を行なった。皮膜の硬さ測定には微小ビッカース硬度計を使用し、試験加重50 g、保持時間20 sの条件で表面から厚さ方向に20 μmごとに5点の測定を行ない、その平均値を求めた。

(4) プラスチック樹脂への金属粉末溶射を効果的に行うため、小型プラズマ電源を用いて出力2-3 kWの小型のガストンネル型プラズマ溶射を開発する。この小型プラズマ溶射装置により、金属粉末をプラスチック樹脂表面に溶射して金属膜を作製し、その金属皮膜特性、機能性を明らかにする。

- ①出力2 kWの小型のガストンネル型プラズマ溶射装置について、融点の低いSn金属粉末をプラスチック樹脂表面に溶射して、性能の優れた金属-プラスチック膜が可能かどうかを調べる。作製したSn皮膜のSEM観察とXRDによる成分分析により、金属膜の酸化特性を明らかにする。
- ②融点の高い(1000℃以上)金属・セラミックスの粉末溶射については、ガストンネル型プラズマ溶射装置の出力を3 kWまで上げるためのトーチの改良を行う。この場合、ノズルサイズの縮小、水冷電極による電極損耗の低減などにより、高温・長時間運転を可能にする。
- ③3 kWの小型・高効率のガストンネル型プラズマ溶射トーチにより、高機能、高性能の金属膜の作製を行う。特にCu金属粉末を用いた溶射膜について、出力UPによる酸化特性を調べ、Cu金属膜の酸化解析等を行う。この場合XRDによる成分分析により金属膜の酸化解析を行い、酸化のメカニズムを明らかにする。また、融点の高いアルミナなどのセラミックスとの混合粉末による複合機能膜の作製実験を検討する。
- (5) 最後に追加実験を行い、これまでの実験データのクロスチェックを行うと同時に、研究の取りまとめを行い、ガストンネル型プラズマ溶射法を用いた本研究の優位性を明らかにする。

4. 研究成果

ガストンネル型プラズマ溶射によりプラスチックに金属膜をコーティングし、プラスチック表面の複合化による航空宇宙部品への適用に関する研究を行い、以下の結果を得た。

- (1) 従来行われているプラスチックの表面処理技術について文献サーチを行い、プラスチック樹脂への金属、セラミックス粉末溶射の現状を明らかにした。この場合、プラ

ズマ溶射の問題点(高温環境、酸化腐食環境など)を克服し、効果的な表面高機能化を行うための解決策を得た。この場合、従来の研究との比較検討を行い、従来20 kWの電力を必要としていたものが、10 kW以下でも高品質の溶射が可能であるなど、ガストンネル型プラズマ溶射法を用いた本研究の特徴を明らかにした。

- (2) 10 kW級のガストンネル型プラズマ溶射を用いた金属膜の作製についての結果をまとめた。特に銅、ニッケル、チタン等の金属膜については、表1に示す実験条件において、図2のようにプラスチック樹脂との複合化が容易であった。

- ① ガストンネル型プラズマ溶射を用いて、銅、ニッケル、チタン等の金属粉末をプラスチック樹脂PET基板表面に溶射し、機能性を付加した金属/プラスチック複合材料を作製した。いずれも、図2のように50 μm以上の金属膜が得られた。この場合、金属・合金皮膜特性を解明し、硬さや引っ張り強度など機械的特性、傾斜機能性を明らかにした。
- ② それらの金属皮膜とプラスチック樹脂との複合・接合機構などを考察し、それらの金属粉末を用いた溶射膜について、その酸化量を明らかにした。またガストンネル型プラズマ溶射プロセスの特徴から酸化プロセスを検討し、金属溶射における酸化について、プロセス上の解決策を明らかにした。

表1 プラズマ溶射実験条件 (10kWclass)

Arc current	140A
Voltage	40-50V
Spraying distance	140 mm
Working gas Ar flow rate	180 l/min
Feed gas flow rate	7 l/min
Powder feed rate	15 g/min

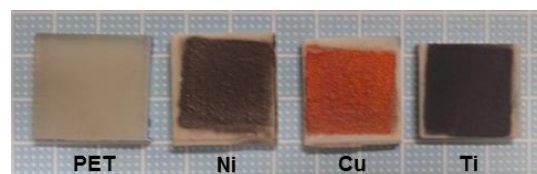


図2 PET表面への金属膜 (Ni, Cu and Ti)

- ③ ガストンネル型プラズマ溶射によるCu金属膜について、10kW以下の電力でも酸化のない高品質のCu膜の作製が可能となった。図3は、溶射回数の違いによるCu膜の表面写真とXRDの結果であるが、12パス以上で、酸化のない厚み50-100 μmの膜が得られている。

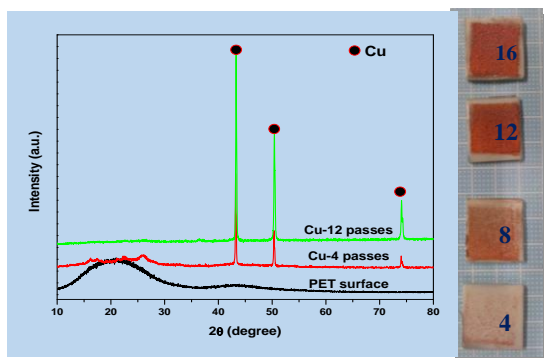


図 3 Cu 膜の溶射回数による表面写真と XRD の結果

また Cu 膜の断面硬さについては、図 4 のように、 $Hv=150$ と基板のプラスチックの 10 倍以上の硬さが得られている

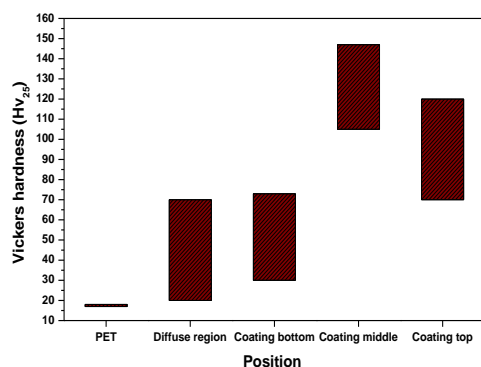


図 4 Cu 膜断面のビッカース硬さ (Cu: $Hv=369$)

- (3) 小型電源 (最大 80A) を用いた小型のガストンネル型プラズマ溶射トーチの開発
- ① プラスチック樹脂への金属粉末溶射について、出口電極ノズルの直径を小さくした出力 2 kW (50A, 40V) までの小型のガストンネル型プラズマ溶射トーチを開発した。
 - ② この 2 kW 級の小型のガストンネル型プラズマ溶射トーチにより、作動流量、出力、溶射時間、溶射距離などを変化させ、銅粉末に加えて融点の低い金属である錫 (Sn) の粉末を使用し、SUS 表面に 50 ミクロン程度の薄膜を作製し、溶融特性を明らかにした。この Sn 皮膜の SEM の表面写真と XRD による成分分析の結果、若干の Sn の酸化が確認された。この酸化の少ない金属 Sn 膜についてはリチウムイオン電池へ応用が考えられている。
 - ③ 次に、より融点の高い金属・セラミック複合粉末溶射については、複合機能膜の高機能化のため、水冷電極を用いてガストンネル型プラズマ溶射装置の出力を 3 kW (80A, 40V) まで上げることができるよう装置の改

良を行い、設計・製作した。これにより、開発した小型省電力 3 kW タイプのガストンネル型溶射トーチにより、より融点の高い Cu 膜を簡便に作製することができるようになり、耐熱性、耐食性などに優れた機能をもつ金属複合プラスチック材料の作製が可能となった。

- (4) Cu 粉末を用いて、3kW (70A-40V) クラスの実験を行い、ガストンネル型プラズマ溶射により、プラスチック基板上に 50 ミクロン程度の Cu 膜を 1 分以下の短時間に作製した。(図 5、図 6)

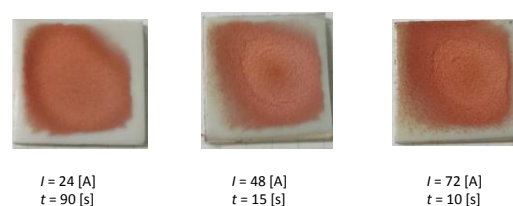


図 5 Cu 膜の表面写真 (電流 24 A, 48 A, 72 A) (基板の大きさ: 2.4 cm×2.4cm)

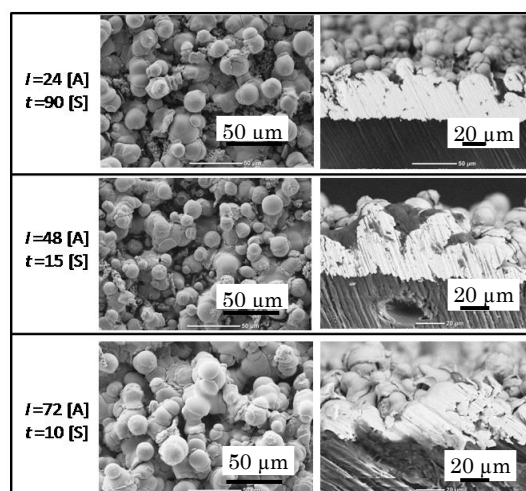


図 6 Cu 膜の表面と断面の SEM 写真 (電流 24 A, 48 A, 72 A)

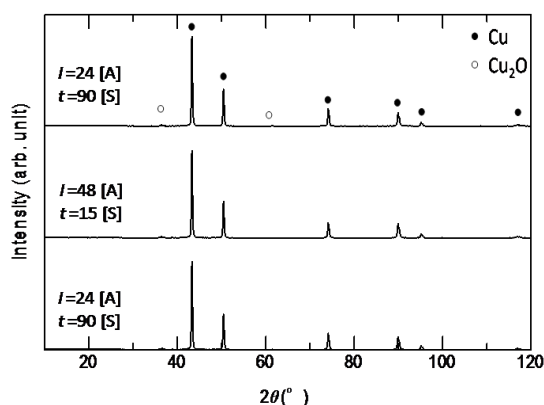


図 7 図 6 のそれぞれの条件膜の XRD の結果 (電流 24 A, 48 A, 72 A)

この場合、作製した Cu 金属膜の性能、特に酸化特性について調べた結果、従来 Cu 溶射膜は酸化していないと思われていたものが、より詳しい X 線回折装置 (XRD) による分析により、実際にはわずかながら酸化していることが分かった。(図 7)

その酸化メカニズムの解析では、溶射中の酸化に加えて溶射前の粉末の酸化、および、溶射後の膜の表面の酸化を考慮する必要があることが明らかになった。

- (5) 本研究は、ガストネル型プラズマ溶射法により軽量機材であるプラスチック表面に金属膜などをプラズマ溶射し、航空宇宙部品として汎用性を高めるため、その機械的性質など機能性の向上を行った。また、小型省電力の溶射トーチを開発し、より簡便に高機能プラスチック複合材料を得ることができた。

以上の本研究で得た結果は、英文誌 *Frontier of Applied Plasma Technology*, Vol.10 等に論文発表するとともに、ワルシャワで開催された国際会議 ISAPS2017 (第 11 回プラズマ応用科学国際シンポジウム)等において発表した。

- (6) 今後の展望

- ① 3 kW のガストネル型プラズマ溶射により、より融点の高い材料の例として、シリコン (Si) 粉末による Li 電池電極材料の作製を試みたが、Cu 膜と比べてまだ十分な性能が得られていない。そこで、超高温プロセス環境実現のため高エネルギー密度化、高効率化について検討する。
- ② ガストネル型プラズマ溶射のさらなる小型化については、ガスダイバータノズルを 8 mm 以下にしたプラズマアーク方式の 1kW 級の省電力プラズマ溶射装置を開発している。この場合、従来の 1.5 倍ほどの入力熱効率を安定に達成することができ、溶射粉末を効果的に溶かすことが期待されている。この 1 kW 級のガストネル型プラズマ溶射により、新しい高機能プラスチック複合材料を設計する。
- ③ 耐熱・高機能を持つ表面硬化プラスチックについて、宇宙航空部品の軽量化を目指した様々な部材への適用の拡大を図るとともに、その他の用途への適用も検討する。

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 20 件)

- ① Akira Kobayashi, Hiroyuki Koizumi, Kimiya Komurasaki, Yasutaka Ando, Yuki Moriwaki,

Yoshihiro Oka, Rattachat Mongkolnavin, and Subramaniam Yugeswaran, *Metal Coatings on Plastics Substrate by Low Power Gas Tunnel Type Plasma Spraying*, *ADVANCES IN APPLIED PLASMA SCIENCE*, 査読有, Vol. 11, 2017, pp15-16.

- ② Akira KOBAYASHI, Hiroyuki KOIZUMI, Kimiya KOMURASAKI, Yasutaka ANDO, Yuki MORIWAKI, Yoshihiro OKA, Rattachat MONGKOLNAVIN, and S. YUGESWARAN, *Low Power Gas Tunnel Type Plasma Spraying and It's Application to Metal Coating on Light Materials*, *Frontier of Applied Plasma Technology*, 査読有, Vol.10 No.2 July 2017, pp. 59-64.

- ③ Yasutaka ANDO, , Yoshimasa NODA, and Akira KOBAYASHI (7 人中 7 番目), Alumina and titania films deposition by APS/ASPPS dual mode thermal spray equipment using Ar added N₂ working gas, *Vacuum*, 査読有, Vol.136, (Feb. 2017), pp. 221-228. DOI:10.1016/j.vacuum.2016.10.01

- ④ A. Kobayashi, T. Takeuchi, H. Koizumi, K. Komurasaki, K. Fujimoto, Y. Ando, and S. Yugeswaran, *Metal Coatings on Plastic Substrate by Gas Tunnel Type Plasma Spraying*, *Frontier of Applied Plasma Technology*, 査読有, Vol.9 No.2 July 2016, pp. 74-76.

- ⑤ A. Kobayashi, Enhancement of Functional Ceramic Coating Performance by Gas Tunnel Type Plasma Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 査読有, Vol.25-3 (Feb 2016) pp. 411-418. DOI:10.1007/s11666-015-0336-x.

- ⑥ 安藤康高, Hsian Sagr Hadi A. Alkadi Sami Olaythah A. 野田佳雅, 小林 明, 水酸化物原料粉末を用いた大気プラズマ溶射法による酸化チタン皮膜の形成: プラズマ応用科学, 査読有, Vol.23-2 (2015) pp.81-86.

- ⑦ S. Yugeswaran, A. Kobayashi (4 人中 2 番目), Characterization of gas tunnel type plasma sprayed hydroxyapatite-nanostructure titania composite coatings, *Applied Surface Science* 査読有, 347 (2015) pp.48-56. DOI:10.1016/j.apsusc.2015.04.036

- ⑧ Akira KOBAYASHI, Application of Advanced Plasma Technology to Energy Materials and Environmental Problems, *American Institute of Physics (AIP) Conference Proceeding*, 査読有, Vol.1657, April 24, 2015, pp.030004(1-8).

- ⑨ Yasutaka ANDO, Yoshimasa NODA and Akira KOBAYASHI, Al₂O₃ Film Deposition by Atmospheric Thermal Plasma Spray Using 1kW Class Electric Power Source, *Frontier of Applied Plasma Technology*, 査読有, Vol.7-2 (2014) pp55-60.

- ⑩ Yasutaka Ando, Yoshimasa Noda, Akira Kobayashi, "Photo-catalytic titanium oxide

film deposition by atmospheric TPCVD using vortex Ar plasma jet”, *Vacuum*, 査読有, Vol.110 (2014), pp.190-195

- ⑪ 小林 明, S. Yugeswaran, 小泉宏之、小紫公也、安藤康高、ガストンネル型プラズマ溶射によるプラスチック樹脂表面への金属膜の作製、*プラズマ応用科学*, 査読有, Vol.22-1, 2014, pp22-28,

[学会発表] (計 18 件)

- ① Yasutaka ANDO, Hsian Sagar HADI A, Alabi Kelvin OLUWAFUNMILADE, Ettayebi Zine ELABIDINE, Yoshimasa NODA, and Akira KOBAYASHI, Oxide Film Deposition by Low Power APS Equipment Using Air Working Gas, IAPS2018/International Workshop on Plasma Application (国際学会), 2018.3.10, Manila (Philippines)
- ② Akira Kobayashi, Hiroyuki Koizumi, Kimiya Komurasaki, Yasutaka Ando, Yuki Moriwaki, Yoshihiro Oka, Rattachat Mongkolnavin, and Subramaniam Yugeswaran, Low Power Gas Tunnel Type Plasma Spraying and It's Application to Metal Coating on Light Materials, ISAPS2017(プラズマ応用科学国際シンポジウム) (国際学会), 2017.9.11, Warsaw (Poland)
- ③ Yasutaka ANDO, Ifeanacho ANYADIEGWU, Alabi Kelvin FUNMILADE, Sagar Hadi HSIAN A, Yoshimasa NODA, and Akira KOBAYASHI, High Rate Titanium Oxide Film Deposition by Sub-Atmospheric Solution Precursor Plasma Spray, IAPS2017 (国際学会), 2017.3.11, Hanoi (Vietnam).
- ④ Akira KOBAYASHI, Hiroyuki KOIZUMI, Kimiya KOMURASAKI, Yasutaka ANDO, Yoshihoro OKA, and N. REDZUAN, R. MONGKOLNAVIN, S. YUGESWARAN, Development of Small Size Gas Tunnel Type Plasma Apparatus and Its Application to Thermal Processing, IAPS2017 (国際学会), 2017.3.11, Hanoi (Vietnam) .
- ⑤ Akira KOBAYASHI, Tsunehiro TAKEUCHI, Hiroyuki KOIZUMI, Kimiya KOMURASAKI, Koji FUJIMOTO, Yashuhiro ANDO, and S. YUGESWARAN, Research on Metal Coatings on Plastic Substrate by Gas Tunnel Type Plasma Spraying, IAPS2016(国際学会), 2016.3.12, Bangkok (Thailand) .
- ⑥ Akira Kobayashi, T. Takeuchi, Hiroyuki Koizumi, K. Komurasaki, K. Fujimoto, Yasutaka Ando, and S. Yugeswaran, Oxidation Mechanism of Metal Coatings on Plastic Substrate by Gas Tunnel Type Plasma Spraying, ISAPS2015 (国際学会), 2015.8.31, 奈良 (奈良県) .
- ⑦ Akira KOBAYASHI, Tsunehiro TAKEUCHI, Hiroyuki KOIZUMI, Kimiya KOMURASAKI, Koji FUJIMOTO, Yashuhiro ANDO, and S. YUGESWARAN, Oxidation of Metal

Coatings on Plastic Substrate by Gas Tunnel Type Plasma Spraying, IAPS2015 (国際学会), 2015.3.13, Honolulu (USA).

- ⑧ A. KOBAYASHI, Hydroxyapatite Coatings by Novel Gas Tunnel Type Plasma Spraying, Invited Speaker, SPC2015 (国際学会), May 20, 2015, Krabi (Thailand).
- ⑨ A. KOBAYASHI, Application of Advanced Plasma Technology to Energy Materials and Environmental Problems, Invited Speaker, PERFIK 2014 (国際学会), 2014.11.18, KL (Malaysia).
- ⑩ A. KOBAYASHI, Enhancement of Functional Ceramic Coating Performance by Gas Tunnel Type Plasma Spraying, Invited Speaker, ATSC 2014 (国際学会), 2014.11.24, Hyderabad (India).

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 明 (KOBAYASHI, Akira)
東京大学・大学院工学系研究科・客員研究員
研究者番号：70110773

(2)研究分担者

安藤 康高 (ANDO, Yasutaka)
足利工業大学・工学部・教授
研究者番号：60306107

(3)連携研究者

小泉 宏之 (KOIZUMI, Hiroyuki)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授
研究者番号：40361505

(4)研究協力者

小紫 公也 (KOMURASAKI, Kimiya)
東京大学・大学院工学系研究科・教授

岡 好浩 (OKA, Yoshihiro)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

Rattachat MONGKOLNAVIN
Chulalongkorn University・Faculty of Science・Assistant Professor (チュラロンコン大学・理学部・助教授)