

令和元年6月23日現在

機関番号：14403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H04134

研究課題名(和文) さび粉末のコールドスプレー溶射による球状黒鉛鑄鉄への耐候性安定さび皮膜の形成

研究課題名(英文) Weather-resistant-stable rust coating onto spheroidal graphite cast iron by cold spray method

研究代表者

成田 一人 (NARITA, ICHIHITO)

大阪教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：50404017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：コールドスプレー法を用いて、金属微粒子を担持した鉄さび粉末を球状黒鉛鑄鉄基材上に積層し、緻密な耐候性安定さび皮膜を人工的に短時間形成することを提案した。犠牲防食性に優れるZn、Al粉末等を、液中超音波を用いて超微細化した後に、黒さび粉末(Fe₃O₄又はスケール)上にボールミル法により担持させた。その後、鉄合金系基材上にコールドスプレーし、安定さび層が堆積する施工条件の探索に取り組んだ。結果として、ブラスト処理したFCD基板の上にAl、Zn、Cu等の下地層を作製した後に、金属超微粒子を担持したスケール粉末をコールドスプレーすることにより、さび皮膜を人工的に作る事ができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高度経済成長期に作られた金属製品の多くが腐食により性能劣化しており、国は年間約4兆円を防食対策費に充てている。防食対策として、近年、安定なさび層を意図的に成長させて防食効果を得る耐候性鋼の開発が進んでいる。しかし、自然腐食を利用するため、防食性の発現に数年～数十年の月日を要す上に、様々な環境因子の影響により、安定さび層の生成が失敗し、防食性や景観を損ねてしまう問題がある。本研究では、コールドスプレー法を用いて、金属微粒子を担持した鉄さび粉末を球状黒鉛鑄鉄基材に積層成膜することで、耐候性安定さび皮膜を短時間に人工的に形成できることを実証し、さびによる新しい防食法として可能性を提示した。

研究成果の概要(英文)：It was proposed that iron rust powder carrying metal fine particles was laminated on spheroidal graphite cast iron (FCD) substrates using cold spray method, and a dense, weather-resistant-stable rust coating was artificially formed on the substrates for a short time. After ultra-fining of Zn, Al powder etc., which are excellent sacrificial anode to iron, using in-liquid ultrasonic waves, they were supported on black rust powders (Fe₃O₄ or scale) by a ball mill method. After that, cold spraying of the powders was conducted onto iron alloy substrates, and the working conditions with which the weather-resistant-stable rust layers were stacked was investigated. As a result, after forming an underlayer of Al, Zn, Cu, etc. on blasted FCD substrates, rust films could be artificially created by cold spraying the scale powder carrying metal ultra-fine particles.

研究分野：金属材料工学

キーワード：表面・界面物性 超音波照射 複合材料・物性 コールドスプレー さび皮膜 ナノ粒子 球状黒鉛鑄鉄 多層成膜

1. 研究開始当初の背景

高度経済成長期に作られた金属製品の多くが腐食による老朽化が進んでおり、国はこれらの腐食防食対策に毎年 GDP の約 3% (約 4 兆円) を使用しており、今後も腐食対策が重要視されることは必須である。それ故、安全性・経済性などに配慮しながら、製造コスト・メンテナンスコスト・リフォームコストを最小にする防食技術の開発が強く望まれている。

近年に製造されたクギについては、大気に曝されるとすぐに赤さびが発生し、10 年も経たないうちに使えなくなってしまう。一方、世界最古の木造建築である法隆寺の建築に使用されているクギは 1300 年も経過した現代でも使用できている。両者の違いは、使用されている鉄にあり、法隆寺のクギは砂鉄から作られたたたら鉄であり、現在主流の原料に鉄鉱石を用いる溶鉱炉鉄に比べ、鉄をさびやすくする代表的な不純物である Mn, Si, S の不純物濃度が小さい。また、たたら鉄には Ti が多く含有しており、この Ti が脱酸素剤としてさびの発生を抑えているとも考えられている。ちなみに、飛鳥時代のクギの表面を覆っているものは、黒さび (Fe₃O₄, マグネタイト) である。同様に、さびない鉄柱として有名なインド、デリーのチャンドラヴァルマンの柱もその表面を、リン酸化合物を含む黒さびで覆われており、1500 年経過した現在も健在である。ねずみ鋳鉄で作られる南部鉄瓶においては、炭火で 1000℃ に加熱して、表面に意図的に黒さびを形成し、さび難くし、さらに漆や酢酸鉄溶液で化成処理をして黒光りする防食を施している。(なお、この防食は、多孔質なため油などでの手入れを必要とする。) このように黒さびを鉄合金表面に緻密に形成できれば、優れた防食が可能になると考えられるが、大気中では黒さびは僅かにしか生成せず、製品表面で自発的に成長させることは難しい。

現在さびを利用した防食材料の代表として耐候性鋼がある。耐候性鋼は、炭素鋼に Cu, Ni 等を添加した合金鋼であり、使用環境下にて赤さび (Fe₂O₃, ゲーサイト) 層を表層に自然生成する。その後、安定さび (黒さび) 層を形成することにより防食性を発揮する。しかし、安定さび層の形成には 5 年以上が必要になり、また環境因子や材料因子によっては安定さび層が形成されないこともあり、問題となっている。実際、球状黒鉛鋳鉄 (FCD) からなるマンホール蓋を製造する工程においては、安定さびの形成の可否を判断できるようになるまで、約 1 年間も製品を倉庫に保管する必要があり、生産性及び敷地利用においてマイナスとなっており、改善策が切望されている。

近年、溶射技術の一つとしてコールドスプレー法という表面加工技術が普及しつつある。コールドスプレー法では、粉末材料を供給ガス (He, N₂, 空気等) と一緒に高速に基材へ衝突させることにより積層成膜を行う。材料粉末が酸化や熔融過程を踏まずに成膜されるため、粉末の物性を活かした緻密な厚膜を得ることができる。この特徴を生かして、黒さび粉末を犠牲防食性に優れた Zn や Al の金属粉末と一緒に鉄合金に積層成膜すれば、短時間に品質のよい耐候性安定さび皮膜を形成できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、液中超音波処理を用いて微細化した Zn, Al 等 (鉄に対して犠牲防食性がある元素) の金属微粒子を、鉄さび粉末上に犠牲防食剤兼バインダーとして担持させ、コールドスプレー装置を用いて FCD 基材に積層成膜し、緻密な耐候性安定さび皮膜を短時間に人工形成することを目標とする。そのために、金属微粒子の製造、さび粉末への金属微粒子の担持、成膜条件の探索等を行う。緻密な耐候性安定さび皮膜の形成により、球状黒鉛鋳鉄 (FCD) をミニマムメンテナンスで数百年さびない製品にすることが最終目的である。

3. 研究の方法

黒さび粉末として、Fe₃O₄ 粉末 (高純度化学研究所製、平均粒径 1μm)、又は線材製造時に出る廃材で安価なスケール粉末 (大朋興業製、平均粒径 500μm) を使用した。また、犠牲防食剤兼バインダーに使用する微粉末の製造用原料として、高純度化学研究所製の Zn 粉末 (平均粒径 75μm)、同じく高純度化学研究所製の Al 粉末 (平均粒径 20μm、又は 150μm) を用いた。

黒さび粉末に対して、Zn 及び Al 粉末が粗大であるとコールドスプレー後のさびの分布にムラを生じると考え、可能な限り犠牲防食剤兼バインダーが均等に分散するように、Zn 及び Al 粉末の微細化を行った。加えて、この微細化により、犠牲防食剤兼バインダーの表面積が増加するので、粒同士が衝突した際の焼結による接合も起こりやすくなると期待される。金属粒子の微細化には、エタノール中での超音波処理を利用した。超音波の照射により、キャビテーション (液中に圧縮と膨張を瞬間的に繰り返し気体分子の空洞を発生させる現象) とエロージョン (空洞が割れたときに液体がジェット流を作り、近くにあるものを侵食する作用) が繰り返され、マイクロ粒子をさらに微細化することができる。

微細化した Zn と Al 粒子を、各黒さび粉末 (Fe₃O₄, スケール) 上に、ボールミル法を用いて担持させ、コールドスプレー用さび粉末とした。作製した金属微粒子を担持したさび粉末を富士岐工業株式会社に持ち込み、コールドスプレーを実施した。成膜用基板は、SPCC 基板又は FCD 基板である。コールドスプレー条件は、作動ガス: He 又は N₂, キャリアガス温度: 300℃, 圧力: 600hPa, ノズル移動速度: 100mm/sec である。積層成膜の際には、同一ライン上で、1, 3, 5, 7 ビートの積層

をした他、基材表面全体に成膜する際には、0.5mm ピッチでの施工を実施した。

各工程で作製した粉末及び皮膜について、光学顕微鏡観察、電子顕微鏡観察（FE-SEM/EDS，収差補正 TEM/EDS）による組織観察評価を実施した。また、コールドスプレー後の一部の試料について、塩水噴霧試験を実施した。

4．研究成果

超音波による微細化処理を 24 時間施した Al と Zn 粉末の TEM 像を図 1 に示す。TEM 観察結果より、Al(原料粉末径： 150 μm)からは 200nm 程度の微細粒子が、Zn(原料粉末径： 75 μm)からは一時粒子径 5nm 程度のナノ粒子の凝集体が得られた。

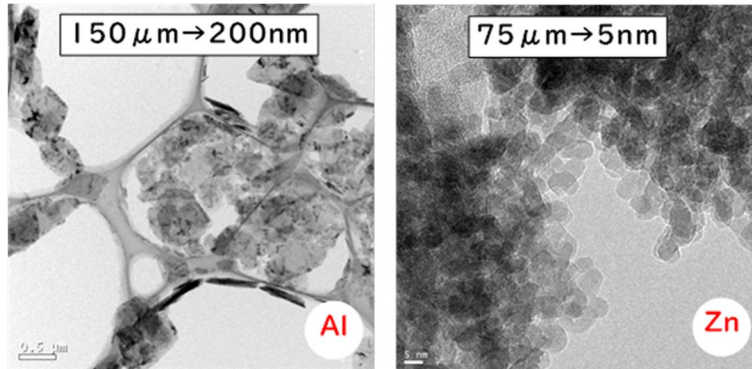


図 1 液中超音波により微細化した Al, Zn 粉末の TEM 像。

微細化した粒子をマグネタイト（Fe₃O₄）粉末，又はスケール（黒さび）粉末とボールミル法を用いて混合させ，FCD 基材上にコールドスプレー法を用いて成膜した。Al 又は Zn を含んださび粉末材料を利用した際には，成膜時に発光スポットが観察され，粉末材料同士の衝突と同時にテルミット反応が生じていることが示唆された。

マグネタイト粉末とスケール粉末の利用を比較した場合，スケール粉末の利用時に良好な皮膜が得られる傾向にあり，さらに Al よりも Zn を担持させたものの方が，成膜性が良かった。しかし，いずれの粉末についても，球状黒鉛鑄鉄が硬いために，FCD 基材へのさび粉末の直接コールドスプレーでは，膜厚を得ることが難しかった。そこで，FCD 基材にブラスト処理を施し，成膜及び接合を阻害していると考えられる基材表面に成長した酸化膜の破壊除去等の表面改質を行った。加えて，FCD 基材の表面に，一層目として Al，Zn，Cu などの柔らかい金属層を作ってから，調合したスケール粉末を積層成膜するという多層成膜を実施した。図 2 には，Al と Zn についての FCD 基板への吹き付け回数と膜厚の関係を示す。Al（平均粒子径 20 μm ）が，FCD 基板上に積層成膜し易いことがわかる。

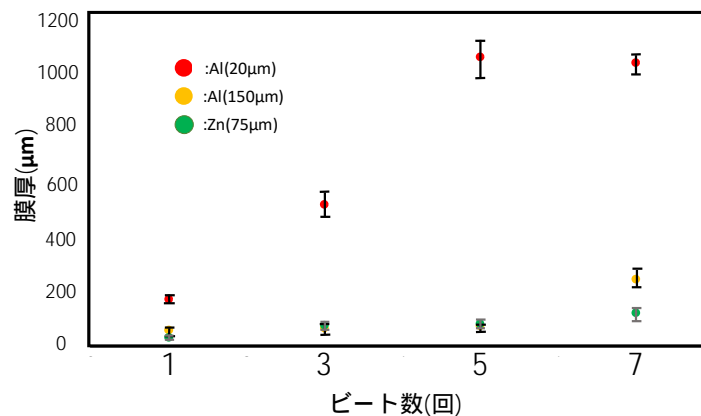


図 2 FCD 基板へのコールドスプレー吹き付け回数と膜厚の関係。

多層成膜の結果，He 又は N₂ を作動ガスとした施工にて，耐候性安定さび皮膜を成膜することに成功した。図 3 に，N₂ 作動ガスを使用したコールドスプレー法にて多層成膜した試料の断面 SEM 像及び元素マッピング結果を一例と示す。現段階では，Al 下地が不必要に厚膜であるが，施工条件の調整により，今後の改善が図れると考えている。

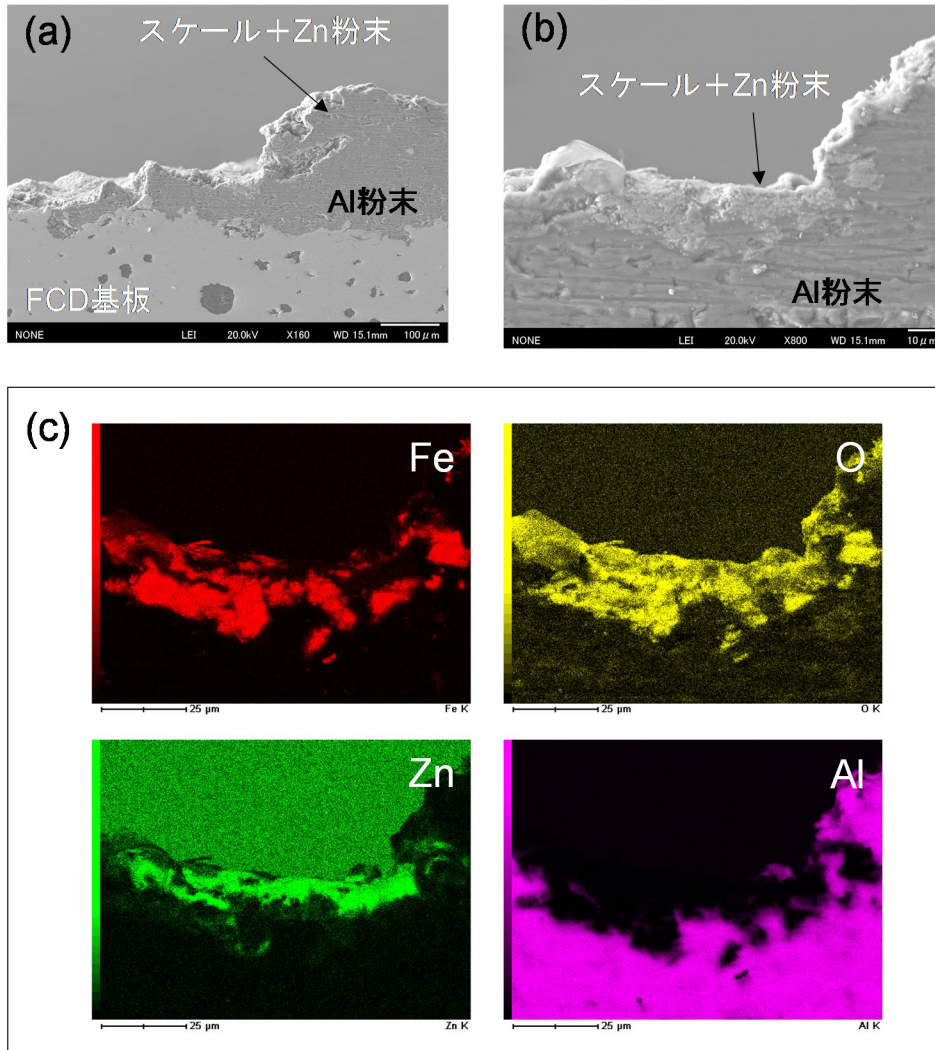


図3 アルミニウム下地をコールドスプレー法により成膜したFCD基板上にさび粉末（スケール+Zn）を積層成膜した基板の断面SEM像。(a): 低倍率,(b): 高倍率,(c):(b)の領域の元素マッピング像。

塩水噴霧試験の結果としては、スケールが黒さびであり、塩素に弱いため、赤さびが出てしまった。しかし、塩素の影響の少ない場所に約半年間放置したサンプルについては、コールドスプレー処理していないものがさびの発生を目視できる状態にあっても、コールドスプレー処理したものはさびておらず、良好な防食性が得られていることが確認されている。

本研究では、コールドスプレー法を用いて、金属微粒子を担持した鉄さび粉末をFCD基材に積層成膜することで、耐候性安定さび皮膜を短時間に人工的に形成できることを実証し、さびによる新しい防食法として可能性を提示した。

<引用文献>

- 腐食コスト調査委員会, わが国の腐食コスト, 腐食防食協会, pp.491-493
- 志村 史夫, 古代日本の超技術, 改訂新版, 講談社, pp.134-136
- 藤井 哲夫, 錆・腐食・防食のすべてがわかる事典, ナツメ社, 2017, pp.168-173, 240-241
- 榊 和彦, 新しい溶射法コールドスプレーの現状と課題, 信州大学工学部, pp.8-10
- 榊 和彦, コールドスプレーの概要と最新動向, 日本溶射学会誌「溶射」コールドスプレー特集, pp.115-116

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計17件)

R. Murakami, J. Narita, H. Miyahara, Surface Microstructure and Properties of Nodular Cast Iron Rapidly Solidified by Laser Surface Melting, Materials Transactions, 査読有, 59, 2018, pp.1465-1470

DOI: 10.2320/matertrans.T-M2018831

Y. Koga, K. Sakata, D. Oka, K. Kuwatori, I. Narita, H. Miyahara, Formation of Fe-Cr-Mo alloy metallic glass coating using high-velocity oxy-fuel apparatus with hydrogen gas and its microstructural transition at elevated temperatures, Materials Transactions, 査読有, 58-10, 2017, pp.1444-1450
DOI: 10.2320/matertrans.T-M2017828

古賀 義人, 坂田 一則, 岡 大翼, 鋏取 航平, 成田 一人, 宮原 広郁, 水素ガスによる Fe-Cr-Mo 合金金属ガラス皮膜形成と高温保持における微細構造変化, 日本溶射学会誌 溶射, 査読有, 53, 2016, pp.48-54
DOI: 10.11330/jtss.53.48

〔学会発表〕(計 23 件)

辻 拓磨, 成田 一人, 林 大和, コールドスプレー法による安定さび層の形成, マテリアル・ファブリケーション・デザインセミナー「革新的ナノ材料の創製から, 実用ナノ材料のイノベーションへ」, 2019

宮野 友汰, 八幡 陽典, 成田 一人, 林 大和, 液中超音波を用いたアルミナ水和物微粒子の合成, マテリアル・ファブリケーション・デザインセミナー「革新的ナノ材料の創製から, 実用ナノ材料のイノベーションへ」, 2019

今井 友揮, 吉富 健, 成田 一人, 林 大和, 液中超音波反応場を用いた酸化亜鉛ナノ粒子の合成, マテリアル・ファブリケーション・デザインセミナー「革新的ナノ材料の創製から, 実用ナノ材料のイノベーションへ」, 2019

成田 一人, ものづくり教育における超音波の活用, 一般社団法人 軽金属学会 超音波製造研究部会第 9 回部会, 2018

岩永 満, 高田 周平, 八幡 陽典, 成田 一人, ものづくり教育における超音波の活用, 日本産業技術教育学会 近畿支部 第 34 回研究発表会, 2017

〔図書〕(計 1 件)

林 大和, 化学工学会東北支部 NEWS LETTER 102, 超音波・マイクロ波を用いた低コスト・高環境性金属ナノ粒子関連材料合成プロセス, 2018, 5 ページ

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: アモルファスナノ粒子の製造方法、アモルファスナノ粒子及びアモルファスナノ粒子分散液

発明者: 林 大和, 成田 一人

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特開

番号: 2018-059199

出願年: 2016 年 9 月 28 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 林 大和

ローマ字氏名: (HAYASHI, yamato)

所属研究機関名: 東北大学

部局名: 工学研究科

職名: 准教授

研究者番号 (8 桁): 60396455

(2) 研究分担者

研究分担者氏名: 宮原 広郁

ローマ字氏名: (MIYAHARA, hirofumi)

所属研究機関名: 九州大学

部局名: 工学研究院

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 90264069

(3)研究協力者

研究協力者氏名：坂田 一則

ローマ字氏名：(SAKATA, kazunori)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。