

平成22年 6月25日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360335

研究課題名（和文）固相粒子インパクトによる膜形成基礎現象の解明

研究課題名（英文）Coating formation by high-velocity impacts of solid powder particles

研究代表者

黒田 聖治（KURODA SEIJI）

独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・センター長

研究者番号：50354220

研究成果の概要（和文）：金属やセラミックの粉末材料を基材に吹き付けるだけでコーティングが得られる現象が知られている。コーティングができる条件、基材との間にどのような接合が起きているのかについて、計算と実験の両面から研究した。粒子と基材の界面で大きなせん断変形が生じる部分では、緻密な結合が得られ易いこと、吹きつける粉末粒子の速度や温度がコーティングの緻密さや内部の結晶組織に大きな影響を与えることなどが分かった。

研究成果の概要（英文）：It is now widely known that a coating can be obtained simply by projecting powder particles onto a substrate at high velocity. The conditions to obtain a coating and what kinds of bonding are made between the particles and the substrate were studied by numerical simulation and experiments. It was found that the interface regions which underwent heavy shear deformation by the impact tend to form tight bonding. Also, the velocity and temperature of the particles at impact affect the density and internal crystal structures of the coating.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

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：溶射・コーティング、コールドスプレー、固相接合

1. 研究開始当初の背景

1990年代から粉末粒子を固相状態で基材に高速度で吹き付けてコーティングを形成するプロセスが開発され、産業界で注目を集めている。工業的にはコールドスプレー（金属系粉末）、アエロゾルデポジション（セラミック系粉末）等の名称で開発・実用化され

ている。NIMSでも粒子加熱効果に着目したWarm Spray法を開発し、主に金属、サーメット、ポリマー材料のコーティング形成の研究を進めている。これらのプロセスに共通の基礎的課題として、膜形成のメカニズム解明がある。

2. 研究の目的

固相粉末粒子が基材に衝突する際のパラメータ（速度、温度、粒径、材料等）に着目し、これらを変化させ、付着が生じる条件と結合のメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

粒子衝突実験には、主として NIMS が開発した Warm Spray 装置(図 1)を用いた。燃焼室で燃料と酸素を燃焼させて生成する高压の燃焼炎中に、室温の窒素ガスを混合し、温度を所望の値に調節してから粉末材料を投入し、ガス流によって加熱・加速後に基材に投射する仕組みとなっている。

まず、気体力学シミュレーションによって、このプロセスによってどのような状態（温度、速度）で粉末粒子が基材に衝突するのかを計算した。次に有限要素法（FEM）によって粒子の衝突・変形現象をシミュレーションし、粒子と基材の界面でどのような現象（変形、発熱等）が生じるのかを予測した。また、実験では Ti, Cu, Ni 粒子を S45C 鋼、Al、ジルコニア等の平滑な基材上に吹き付け、付着した粒子と基材の界面付近の微細組織を透過電子顕微鏡（TEM）により詳細に解析した。

さらに、二段式軽ガス銃を試作し、Warm Spray よりさらに高速度に加速した粒子の衝突実験を行い、今後のより高速度のプロセス開発の可能性について検討した。

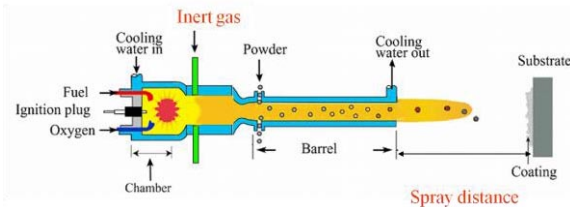


図 1 Warm Spray の原理図

4. 研究成果

(1) 気体力学シミュレーション

図 2 に直径 $30\mu\text{m}$ の球状チタン粒子が Warm Spray 装置内でどのように加熱・加速されるかを計算した結果の一例を示す。混入する窒素ガス流量を $500\sim 2,000$ SLM と変化させると、粒子温度は装置出口でおよそ $1,100$ から 550K という範囲で変化するが、速度は約 700m/s のほぼ一定値に保たれることが分かる。この他にも、種々の条件を変えて計算したが、現在の NIMS 所有の Warm Spray 装置でこの粉末の最高到達速度は約 850m/s であった。また、粉末の粒径によって温度及び速度履歴が顕著に変化する結果も得られた。

(2) 粒子衝突シミュレーション

図 3 に S45C 基材上に付着した Ti の単一粒

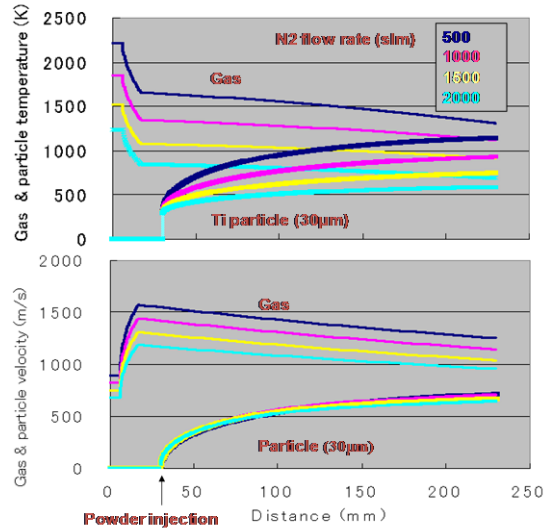


図 2 計算された Ti 粉末の温度と速度変化

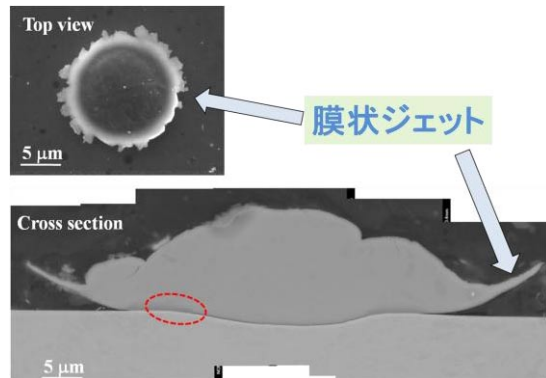


図 3 S45C 鋼基材上に付着した Ti 粒子の上面及び断面 SEM 像

子の上面及び断面 SEM 像を示す。粒子付着の有力な説に、粒子と基材の界面で局所的に大きなせん断変形が生じる領域が生成し（せん断不安定性）、そこでは材料表面が局所溶融する、あるいは表面を覆っていた酸化膜が除去されて新生面同士の接合が生じるという考えがある。粒子の底面からは、膜状のジェットが押し出されていた。さらに図 3 の断面図の赤い点線で囲まれた部分は、FEM シミュレーションでも大きなせん断塑性変形が生じ、温度上昇も著しいことが分かった。そこで、この部分の温度が融点に達するのに必要な粒子衝突速度を臨界速度と定義し、その粒子温度に対する依存性を計算シミュレーションによって求めたのが図 4 である。図中の一点のプロットを得るために、衝突速度を徐々に変化させ、せん断不安定性が生じる臨界速度を求めた。

まず、Cu と Ti 粒子を比べると、Ti 粒子の方がかなり大きな臨界速度を有すること（Ti が hcp 構造で塑性変形しにくいことに原因）が分かる。これは、Schmidt らの先行研究に

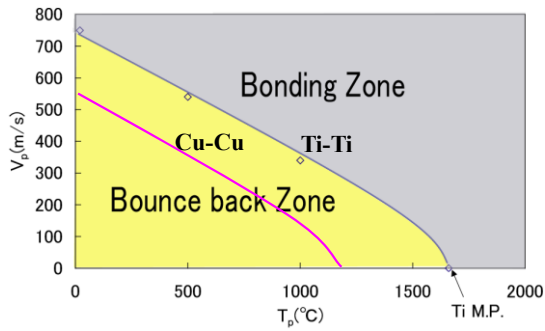


図4 CuとTiの臨界速度の粒子温度依存性の計算結果

一致する。次に、粒子温度を上昇させると、臨界速度は低下し、その割合は500Kにつき約200 m/sである。この結果から、皮膜形成の第一歩である粒子・基材の結合に必要な臨界速度は粒子材料に依存すること、粒子温度の向上は臨界速度の低下をもたらすことが予想された。臨界速度が高い材料は、粉末の付着効率が低い、膜が緻密になりにくいという意味で、皮膜化が困難な材料であり、実際にTiはコールドスプレーでは緻密な膜が得にくいことがよく知られている。その為に、高いガス速度が得られるHeガスを用い、ガス温度も高くするとかなり良質なTi膜が得られることが近年報告されている。Warm

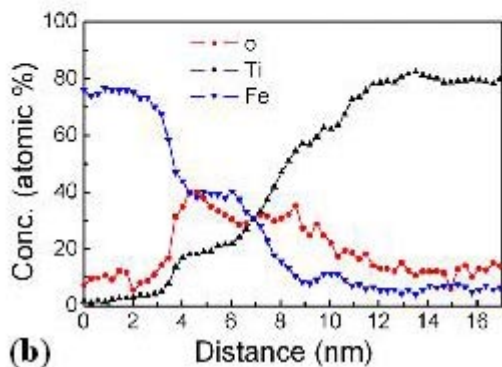


図5 Ti粒子と鋼基材のよく密着している界面の高分解能TEM像(a)と界面をまたぐ線上の元素分布(b)

Sprayは高価なHeを用いなくとも、粒子加熱の効果によって緻密性の高いTi膜を形成できるが、その根拠が図4と考えられる。

(3) 単一粒子・基材の微細組織解析

図5にTi粒子の基材とよく密着している部分の断面TEM像とその線上の元素分布をSETM-EELSによって測定した結果を示す。両者の界面には、TiとFeの相互拡散の痕跡は認められず、厚さ数nmの酸素を含む界面層が認められた。この部分は、微細結晶組織を呈しており、EELSスペクトルの分析から酸化チタンとFeの混合組織であると推測された。このように、界面から完全に酸素が除去されなくても、緻密な結合が達成され得ることをこの解析結果は示している。しかし、数10nm以上の厚い酸化膜が残っているような条件では、界面層に空隙が生じている場合が多い。

また、粒子中心部では、基材との間に薄い間隙(数nm幅)が多くの場合に存在することが確認された。中央部は衝撃による圧力は最も高いが、せん断変形量は周辺部に比べて小さく、また蓄えられた弾性エネルギーによって反発が生じる際に、引っ張り応力が働くために結合が破断される可能性があると考えている。

(4) 二段式軽ガス銃による衝突実験

二段式軽ガス銃は、衝撃波によって粉末を

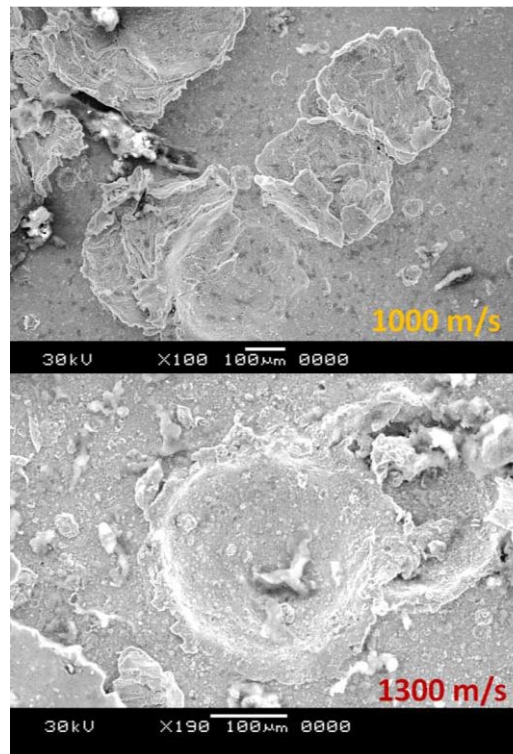


図6 軽ガス銃により得られた高速Ti粒子の上面SEM像(鉄基材上)

加速するので、速度がそろった粒子衝突実験が可能であると期待された。約2年間の試作期間の後、最終年度に衝突実感が可能となった。図6に二段式軽ガス銃により得られた衝突速度が1,000 m/s以上と推測されるTi粒子が鉄基材上に衝突した後の上面SEM像を示す。粒子速度が高くなるに従って、基材の凹みが大きくなるのが分かる。また付着したTi粒子の偏平化の度合いも増加している。特に1,300 m/sでは、粒子が基材にクレータを形成したのち、大部分が飛散してしまったかのような印象も受ける。これは、シミュレーション計算や銃弾の衝突実験でも報告されている現象で、ある速度以上になると、図7に示すようにジェットとなって飛散する割合が大きくなる。従って、Tiに関しては1,000 m/s以上の加速は付着効率の低下を招く可能性が高いと推測される。

(5) まとめ

主として金属粒子を対象として、固相での粒子衝突によってコーティングを形成するプロセスを念頭に、粒子衝突の計算シミュレーションと実験を行った。気体力学、コーティング工学、力学、微細組織解析、エロージョンといった異分野の研究者の協力によって多くの意義ある成果が得られた。特に、Warm SprayとCold Sprayの差異について、粒子温度の差異がどのようにコーティングの組織に影響を与えるかがかなり明らかになった点に重要な意味があった。

セラミック系材料については、セラミック基材への金属粒子衝突の結果は一部得られたが、セラミック粒子の衝突実験については、今後の研究課題となった。

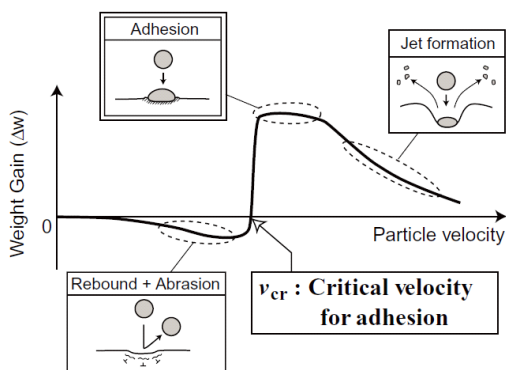


図7 粒子の衝突速度と重量増加の関係の概念図

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11件)

- ① 金基懸, 渡邊誠, 黒田聖治, Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 査読有, 204巻, 14号, 2010, 2175-2180.
- ② 片野田洋, 桐明, 橘. 川喜多仁, 黒田聖治, 福原稔, Mathematical Modeling and Experimental Validation of the Warm Spray (Two-Stage HVOF) Process, JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY, 査読有, 18巻, 3号, 2009, 410-410.
- ③ 金基懸, 渡邊誠, 黒田聖治, Thermal softening effect on the deposition efficiency and microstructure of warm sprayed metallic powder, SCRIPTA MATERIALIA, 査読有, 60巻, 8号, 2009, 710-713.

〔学会発表〕(計18件)

- ① 金基懸, 渡邊誠, 黒田聖治, Dynamic recrystallization of metallic powder particles sprayed at high velocity and temperature, 日本金属学会春期講演大会, 2010/03/28-30, 筑波大学, つくば市.
- ② 金基懸, 渡邊誠, 黒田聖治, Microstructural Development and Deposition Behavior of Titanium Powder Particles in Warm Spraying Process, The 4th Asian Thermal Spray Conference (ATSC2009), 2009/10/22-24, Nan Yang Hotel, 西安.
- ③ 金基懸, 渡邊誠, 黒田聖治, Nitrogen Flow Rate Effect on the Bonding and the Microstructure of Novel Warm Sprayed Titanium Coating, The IUMRS Int. Conf. in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), 2008/12/11, 名古屋国際会議場, 名古屋市.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/cccenter/>

〔解説記事〕

- ① 黒田聖治, ウォームスプレー法によるチタンコーティング, チタン, 57(4), 306-311, 2009.
- ② 黒田聖治, ウォームスプレー法の基礎と高機能被膜創製への応用, 機能材料, 29(7), 45-51, 2009.
- ④ 渡邊誠, 川喜多仁, 黒田聖治, 固相粒子衝突を利用した新コーティングプロセス—Warm Spray, 金属, 78(4), 363-368, 2008.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒田 聖治 (KURODA SEIJI)
独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・センター長
研究者番号：50354220

(2) 研究分担者

渡邊 誠 (WATANABE MAKOTO)
独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・主任研究員
研究者番号：00391219
礪本 良則 (ISOMOTO YOSHINORI)
広島大学・工学研究科・准教授
研究者番号：00391219
片野田 洋 (KATANODA HIROSHI)
鹿児島大学・工学部・准教授
研究者番号：40336946

(3) 連携研究者

()

研究者番号：