

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21760573

研究課題名（和文）オージェ電子分光分析による実証に基づく  
コールドスプレー皮膜密着強度予測モデル確立研究課題名（英文）Study on mechanical property prediction model  
of cold sprayed coating

研究代表者

市川 裕士 (ICHIKAWA YUJI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80451540

研究成果の概要（和文）：

コールドスプレー法で作製した銅皮膜の密着強度支配因子について検討を行った。その結果、皮膜を構成する内部の粒子間接触面の一部すなわち真の接触面でのみで付着が生じ、この真の接触面が全体の強度を支えているが明らかとなった。しかし、顕微鏡レベルの観察では緻密に見える銅皮膜であるが粒子・粒子間では結晶密度が低下しており、真の接触面での強度は理想強度とは異なり、真の接触面での微視構造も重要な強度支配因子である事を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

This work investigated dominant factor on mechanical properties of cold sprayed coating. Local area bonding, which is occurred in true contact area in particle interface is key mechanism of cold spray coating. True contact area bears material strength of cold sprayed coating. However, true contact bonding is weaker than ideal metallic bonding. Moreover, the density of cold spray coating is lower than that of bulk material. The density reduction is mainly occurred in true contact area. From these experimental evidences, the microstructure of true contact area is also important factor of mechanical property. Therefore, materials strength of cold spray is controlled by true contact area and interface structure of its.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

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，粒子積層プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

コールドスプレー法は圧縮気体により、数十  $\mu\text{m}$  オーダーの金属微粒子を亜音速から超音速レベルにまで加速し、固相状態のまま基材に衝突・堆積させることにより皮膜や厚いスプレーフォーミング（積層体）を形成させるまったく新しい技術である。コールドスプレー法を産業分野で実用化させるためには

科学的な根拠に基づく皮膜・基材間の密着強度の保証が必要不可欠であるが、これらについては完全には解明されていない状態であった。

## 2. 研究の目的

従来の研究により、コールドスプレーの付着メカニズムは、衝突時に粒子および機材が

塑性変形し、表面の自然酸化皮膜を破壊し生成された新生面での接触により付着が起きると考えられてきた。この新生面同士での接触した部分、すなわち、この真の接触面が密着強度を担保していると考えられた。

真の接触面では粒子と粒子、粒子と基材は金属結合を形成できるほどの短距離となっておりこの面での強度は理想的な結晶粒界の強度とほぼ等しいと仮定すれば、皮膜の強度および密着強度はバルク材よりも低く、その強度比は真の接触面積で決定されると予想される。

強度試験後の破面での粒子・基材間の真の接触面積を実測し、理想強度を有するバルク材などと比較を行う事で密着強度の支配因子を解明し、密着強度予測モデル確立を目標とする。

### 3. 研究の方法

供試材には水アトマイズ法によって作製した純銅粉を施工粉末に用いた。皮膜作製には高温・高圧型コールドスプレー装置（プラズマ技研工業（株）製、PCS-304）を使用し、アルミニウム基材 A5052 上に厚さ約 15 mm の銅皮膜を作製した。その際の施工条件を表 1 に示す。またこれ以降の熱処理および実験では銅皮膜を基材からはがし、皮膜単体での評価を行った。

皮膜から図 1 に示すような引張試験片を作製し強度評価を行った。引張試験後の試験片は断面観察に供し真の接触面の検討を行った。

真の接触面での強度と組織の関係を議論するために材料に対して熱処理を行い、熱処理にともなう組織・強度の変化について検討を行い、密着強度支配因子の特定を行った。熱処理はマッフル炉内で行い、所定の時間保持後炉内で冷却を行った。このときに微小硬度計を用いてピッカース硬さ試験を行った。その際の試験荷重を 4.903 N、保持時間を 5 秒とした。

表 1 コールドスプレー施工条件

作動ガス	ガス温度	ガス圧力
N <sub>2</sub>	800 °C	3 MPa

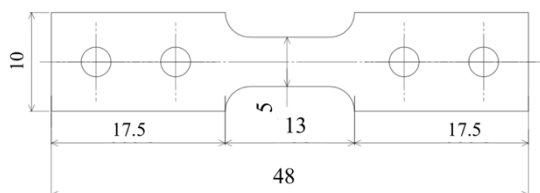


図 1 引張試験片形状

表 2 熱処理条件

温度 (°C)	300, 400, 500
時間 (h)	1, 3, 5, 10

### 4. 研究成果

コールドスプレー法で作製した銅皮膜および純銅 C1020 の引張試験結果を図 2 に示す。これらの強度特性を表 1 にまとめる。図 2 から分かるように、純銅では降伏後に大きく塑性変形してから破断が生じるが、コールドスプレー皮膜では塑性変形を起こさずに弾性変形後に急速に破断が生じる事が分かる。

コールドスプレー皮膜では図 3 に示す破面観察の結果からコールドスプレーで作製した銅皮膜では、接触面全体で粒子間の付着が生じているわけではなく、接触面の一部すなわち真の接触面でのみで付着が生じ、この真の接触面が全体の強度を支えていることを明らかにした。その破断強度は従来のバルク材の降伏強度以上である。これらの結果は当初予想していたような理想強度と真の接触面積との比だけで説明できるものではない事が明らかとなったため、本材料に対して熱処理を行い、熱処理にともなう組織・強度の変化について検討を行い、密着強度支配因子の特定を行った結果を示す。

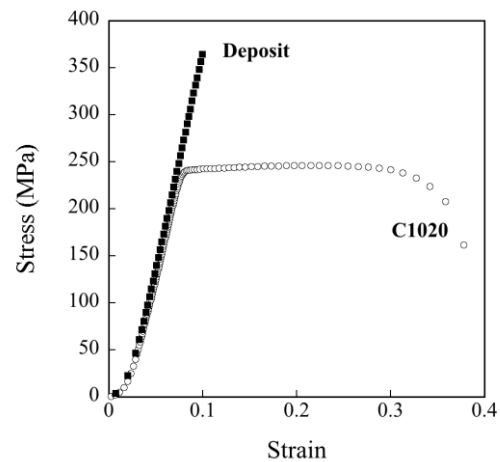
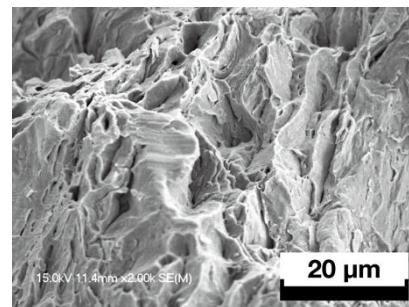
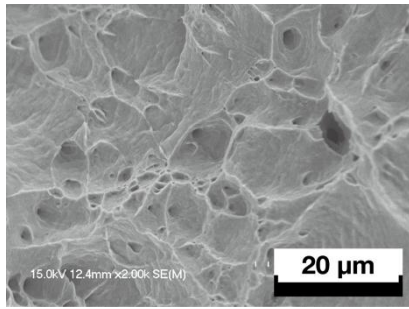


図 2 引張試験結果



(a) コールドスプレー皮膜



(b) 純銅 C1020  
図3 引張試験後の破面

図4に熱処理と硬さの関係をまとめる。熱処理による硬さの低下により熱処理の完了状態を評価している。純銅 C1020 では 300°C 以上の温度であれば 1 時間以上の熱処理により硬さが約 60 まで低下する。これは再結晶が行って焼きなまし処理が完了した事を示しているが、コールドスプレー材では高い温度で熱処理をしても焼きなまし処理が完全には終了しない事が分かる。これは粒子と粒子の接合が一部でしか起きていないため、接合が不十分な界面では原子間距離が大きいことや、酸化皮膜が拡散障壁として働くために、熱拡散が十分に起きない事が再結晶を妨げているものと考えられる。そのため、熱処理温度を上げる事で拡散距離が大きくなるため再結晶が可能な界面の面積が相対的に大きくなるために熱処理後に安定する硬さが低い方にシフトする。すなわち再結晶が促進されると考えられる。

図5に熱処理条件と断面組織の関係を示す。これらの断面観察結果は電解研磨後のものである。図5(a)より施工直後銅皮膜では皮膜を構成する粉末粒子は大きく変形しており、各粉末粒子内で結晶粒の微細化も確認された。しかし、500°C、10 時間の熱処理によって銅皮膜を構成する粒子内部では結晶粒の粗大化が確認され、また粒子間界面が不明瞭な領域が増えている事がわかる。このことから熱処理により粒子間の結合状態は改善されたものと考えられる。さらに、700°C、10 時間の熱処理によって結晶粒の粗大化はさらに進み、一部では粒子間界面を超えて粗大な結晶粒の成長も認められた。粒子間界面においては空孔も発生している状況も確認された。

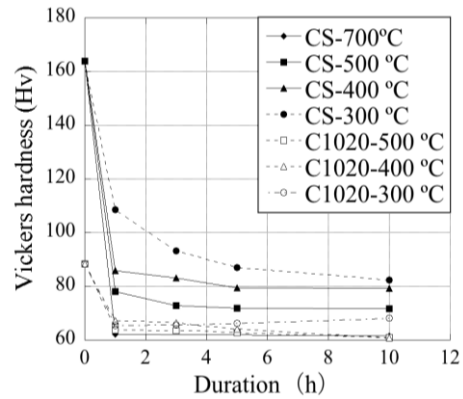
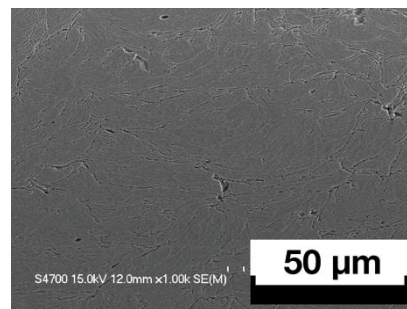
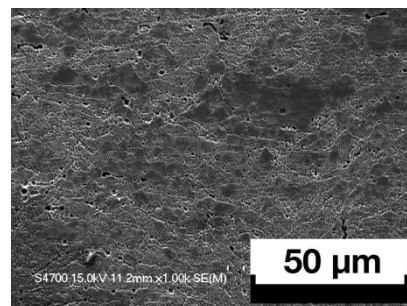


図4 熱処理と硬さの関係

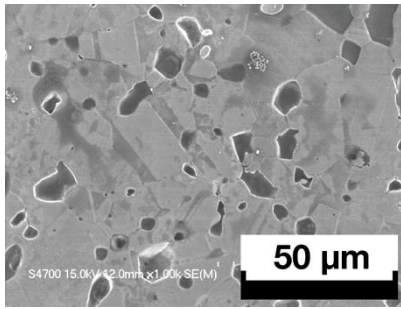
表3に今回作製した材料の比重測定結果を示す。この結果からコールドスプレーで作製した銅皮膜は SEM 観察では十分に緻密に見られるが、実際には密度が低い事が分かる。この原因として粒子間界面では結合状態の良くない部位、すなわち密度が低い部位が多く存在するため膜全体の密度が低くなっていると考えられる。そのため、再結晶の進行過程で拡散による緻密化が進み、結果として局所的な空孔が発生したのと考えられる。



(a) コールドスプレー施工直後



(b) 500°C/10 時間熱処理後



(c) 700°C/10 時間熱処理後

図 5 熱処理時間と断面組織の関係

表 3 コールドスプレー皮膜の比重

	比重
コールドスプレー皮膜	8.69
純銅 C1020	8.685

図 6 に 500°C/10 時間熱処理後の引張試験結果を示す。熱処理前後での機械的特性の違いを表 4 にまとめる。コールドスプレー施工直後では脆性的に破壊していた皮膜が標準銅材料と同様に延性を回復し一般的な金属材料に近い特性を持つ事がこの図から明らかとなった。コールドスプレー施工直後には組織が微細な結晶で構成されているために塑性変形を起こす駆動力となる転位の移動ができないために弾性変形後に脆性的に破断したと考えられる。それに対して熱処理後には再結晶により結晶が大きくなり転位の移動が可能となったために延性が得られたものと考えられる。

また、熱処理前は引張強度が 350 MPa であったが、熱処理後は 140 MPa で降伏しており、標準材料に近い値となった。この理由はいまだに完全に解明されてはいないが、粒子と粒子の密着強度は単純に接触面積だけでは議論できないことが明らかとなった。

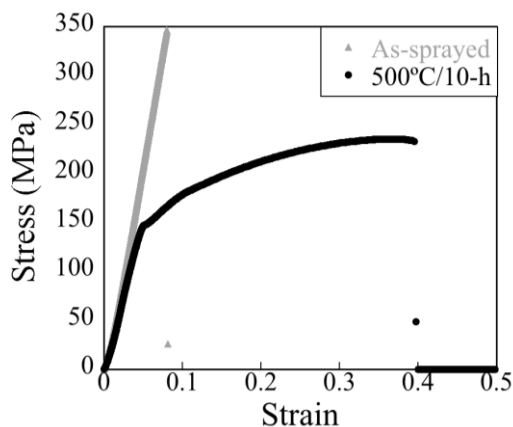


図 6 熱処理後の引張試験結果

表 4 皮膜の機械的特性

	引張強度 (MPa)	降伏強度 (MPa)
CS 皮膜	350	-
熱処理後 CS 皮膜 (500°C/10 時間)	233	140
純銅 C1020	200-300	160-200

これらの結果を踏まえ、図 7 に示すモデルのようにコールドスプレー接合面では残留する酸化皮膜では粒子間の密着強度を担わず、拡散障壁として働く事が明らかとなった。それに対して強度を担う真の接触面での強度が純銅 C1020 の物とは大きく異なる事が明らかとなった。このことから単純に真の接触面積比だけでの評価では密着強度を予測できない事が明らかとなった。今後は、この真の接触面での接合状態について詳細に検討が必要であると考えられる。

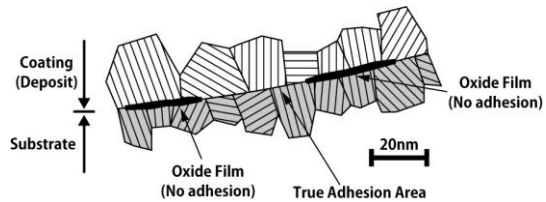


図 7 コールドスプレー接合面での構造

## 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 0 件)

[学会発表] (計 6 件)

1. 渡邊雄亮, 市川裕土, 野中勇, 三浦英生, コールドスプレー法で形成した銅薄膜の強度物性支配因子の解明, 日本機械学会東北学生会第 42 回学生員卒業研究発表講演会, 2012 年 3 月 6 日, いわき市
2. 渡邊雄亮, 市川裕土, 野中勇, 三浦英生, 熱処理がコールドスプレー銅積層体の機械的特性に与える影響, 日本溶射学会 第 94 回 (2011 年度秋季) 全国講演大会, 2011 年 11 月 15 日, 名古屋市
3. 渡邊雄亮, 市川裕土, 野中勇, 三浦英生, コールドスプレー法で作製した銅皮膜の密着強度, 日本機械学会東北支部第 47 期秋季講演会, 2011 年 9 月 22 日, 米沢市
4. Y. Ichikawa, S. Tanemura, I. Nonaka, The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of cold sprayed copper deposits, EUCOSS "11,

2011年9月16日, パリ (フランス)

5. 市川裕士, 種村駿, 野中勇, 微視組織に着目したコールドスプレー銅積層体の強度特性評価, 日本溶射学会 第93回 (2011年度春季) 全国講演大会, 2011年6月6日, 大阪市
6. 種村駿, 市川裕士, 野中勇, コールドスプレー銅皮膜の強度特性とその発現機構, 平成22年度日本機械学会東北学生会卒業研究発表講演会, 2011年3月3日, 岩手大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

市川 裕士 (ICHIKAWA YUJI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 80451540

### (2)研究分担者

( )

研究者番号:

### (3)連携研究者

( )

研究者番号: