

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01748

研究課題名(和文) 動的ぬれの学理解明に基づく粒子積層膜創成プロセスの革新

研究課題名(英文) Advances in particle deposition process based on verification of dynamic wetting

研究代表者

福本 昌宏 (Fukumoto, Masahiro)

豊橋技術科学大学・研究推進アドミニストレーションセンター・特任教授

研究者番号：80173368

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：厚膜創製の代表である溶射法は未だ成膜機構が不明であり、制御性確立の点から早急の解明が望まれている。同法は、熱プラズマにより溶融・加速したミクロンサイズ粒子を成膜の基本要素とし、熱・物質の同時移動を伴う溶融粒子の固体基材表面への接触偏平は動的ぬれと規定される。単一粒子の基材への接触偏平、動的ぬれの学理解明が本研究の主題である。粒子、基材表面に対するXPS分析など各種解析への取り組みの結果、SUS304鋼基材最表面Fe酸化物と金属溶射粒子表面酸化物の両解離圧の相対関係が粒子/基材間の動的ぬれ、ならびに溶射粒子材質ごとの遷移温度を決定する主因であること等の知見を国内外に先駆けて見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱的に平衡で物質の移動を伴わない静的ぬれに対し、熱・物質の同時移動を伴う動的ぬれは未知の学術領域である。本研究は国内外に先駆けて、単一溶射粒子の基材表面への接触偏平物理の解明に着手したものであり、基材温度、雰囲気圧力の変化において粒子偏平形態が遷移的急峻に変化する臨界値：遷移温度、遷移圧力を国内外に先駆けて見出した。また各粒子材質の遷移値が周期表に一致する等の諸点を明らかにし、特に本研究で得た酸化物解離圧の相対関係が動的ぬれを支配するとの知見は高い学術性を与えている。一方、遷移温度の概念は国内溶射製品製造ラインの制御指針に導入される社会実装を果たしており、社会貢献性は計り知れない。

研究成果の概要(英文)：On the thermal spraying, deposition mechanism of an individual particle has not been clarified. Verification on the deposition mechanism has been desired from the viewpoint of process controllability. Since the melted and accelerated particle with μm size is the fundamental element for the coating formation, contact and flattening behavior of the particle on the substrate can be defined as dynamic wetting, in which heat and mass transfer simultaneously at splat/substrate interface. Verification on dynamic wetting is the main issue of this study. From the result of XPS analysis both on the particle and the substrate surface, it was found that the relative relationship on the dissociation pressure between metal oxide of the sprayed particle and iron oxide on the SUS304 substrate dominates dynamic wetting at splat/substrate interface. Furthermore, this relative relationship decides transition temperature for each metallic material, thermally sprayed onto the substrate surface.

研究分野：材料工学，材料加工学

キーワード：溶射 溶射粒子 プロセス制御 粒子偏平 動的ぬれ 遷移温度 解離圧

1. 研究開始当初の背景

μm サイズ粒子をプラズマなどの高温熱流体中に投入し、セラミックス遮熱皮膜などの厚膜を形成するコーティング技術分野が存在する。この様な膜作製技術の代表が「溶射法」であり、航空宇宙、自動車、エネルギーなどの各種産業技術分野における厚膜作製の基幹技術として、重要な役割を果たしつつある。

申請者は、同法の制御性確立に向けた取組みの中で、成膜に先立つ基材の予熱において、基材に衝突した単一粒子の偏平形態が、周囲への飛散を伴う Splash 状から理想的な Disk 状 Splat へと劇的遷移的に変化する臨界温度の存在を国内外に先駆けて見出し、これを「遷移温度: T_t 」と定義した。この発見を契機に実施した一連の研究の中で申請者は、偏平形態の遷移に呼応して皮膜密着強度も遷移的に向上すること、雰囲気圧力の変化においても類似の遷移現象が発現(臨界値を遷移圧力: P_t と呼称)すること、純金属の両遷移値は周期表の元素の順序に一致すること、などの新規知見を次々に明らかにした。特に、皮膜特性発現の明確な臨界を与える遷移温度は、国内外を問わず本技術分野において、皮膜品質保証の指針となるブレイクスルー的概念として公認され、すでに国内企業(GT-R を製造する日産自動車株および NAS 電池を製造する日本ガイシ株など)の実成膜製造ラインに導入されるなど、実用上の社会貢献を果たしつつある。

ただし一方で学術的には、熔融状態にある数十μm サイズの粒子が数百 m/s の高速度で基材表面に衝突後 数μs の瞬時に完了する粒子偏平現象が、基材温度あるいは雰囲気圧力の両臨界値において何故かくも劇的遷移的に変化するのか、その機構を解明する必然性がある。

2. 研究の目的

通常、平滑固体表面に衝突した液滴の偏平は、流体力学の定義する Splashing Parameter: K 値 ($= We^{0.5} Re^{0.25}$, We 数, Re 数はともに飛行粒子の物理因子で構成される無次元数)により判定され、臨界となる K_c 値 ($= 57.7$) 以上の K 値を有する液滴は Splash 状偏平を示す。そこで標準条件下の溶射粒子について K 値を実測したところ、 $K = 300 \sim 1000$ と K_c よりもはるかに大きな値を示した。したがって流体力学の視点から本課題の本質は、この様に大きな駆動力を持って衝突する溶射粒子が、加熱基材上あるいは減圧雰囲気下で、なぜ Splash を発生せずに Disk 状偏平で納まるのか、その機構の解明にあることを国内外に先駆けて指摘した。当然ながら当該機構は飛行中ではなく基材衝突後に発動することから、本研究において解明すべき課題は、熔融溶射粒子/固体基材間の接触偏平という機械/材料工学の学際問題に帰着する。

熔融粒子の固体表面への接触偏平は物理原理としての「ぬれ」の範疇にある。ただし、ガラス面上に置いた水滴のように、系内が均熱静止状態を前提とする通常の「静的ぬれ」に対し、溶射粒子の基材への接触偏平は、粒子内の熱・物質移動および基材への熱伝達・伝導に誘起される粒子内凝固を伴う非定常・非平衡現象であることから、本研究ではこれを「動的ぬれ」と規定する。現実に基材表面には何らかの吸着層が存在することから、基材表面への接触に向け溶射粒子は、吸着層の障害の下に基材に接触 \rightarrow Splat 裏面の微視組織形成 \rightarrow Splat から基材への熱伝達・熱伝導 \rightarrow Splat 内の冷却 \rightarrow Splat 内粘性増大、凝固の連鎖的因果関係の下に偏平形態を決定するものと推測される(図1)。すなわち本研究課題の核心となる学術的「問い」は、上記各種物理現象の連鎖的因果関係の下に決まる「動的ぬれ」の解明にあることから、本研究では溶射における「動的ぬれ」の実像解明を目的とする。

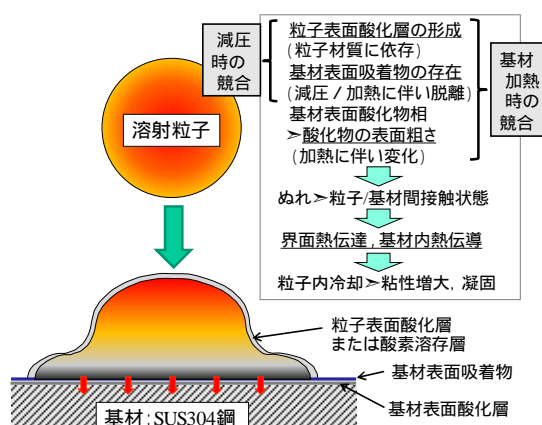


図1 減圧/基材加熱時の動的ぬれ関与因子

3. 研究の方法

溶射粒子が本来有する基材への接触能: 動的ぬれには促進/抑制両因子が作用し、両者の競合に基づく臨界状態が遷移的变化を与えると考える。ここに減圧時は、基材そのものは室温保持のために何の変化も無く、表面吸着物の脱離によりぬれ抑制作用は減退するが、金属ごとに遷移圧力が異なる事実からは吸着物の脱離が臨界を一律に決定するものではない。一方、基材表面には一般に nm 厚さの酸化層が存在することから、粒子表面の酸化層形成能がぬれを促進するものと推測される。従って減圧時の臨界は、粒子表面酸化層形成による促進 基材表面吸着物による抑制間の競合に依る。一方基材加熱時は、加熱に伴う基材表面酸化層の変化に呼応し表面粗さ

が変化することから、基材加熱時の臨界は、粒子表面酸化層形成による促進 基材表面吸着物による抑制 基材表面酸化層表面粗さの変化による促進、の3者間の競合に依ると推測され、連鎖的因果関係にある各事象を含む総体としての実像把握により、これを検証する(図2)。具体的実験として本研究では、今回購入申請する高周波誘導加熱装置を用いた溶射を模擬する自由落下金属液滴捕集実験、および既設プラズマ溶射装置による溶射粒子捕集実験を行う。動的ぬれ性を自由落下実験で得た mm サイズ液滴の接触角 θ および偏平率 $\xi = D/d$ 値により定量評価し、両値と溶射粒子における両遷移 (Tt, Pt) 値または Kc 値との相関性を調査する。また、各条件での溶射粒子 Splat / 基材界面微視組織を TEM 観察する。さらに溶射に伴う粒子表面および加熱に伴う基材表面の酸化状態を XPS 分析により同定し、酸化物の存在と粒子 / 基材間接触状態、ぬれ性との関係性を考察する。

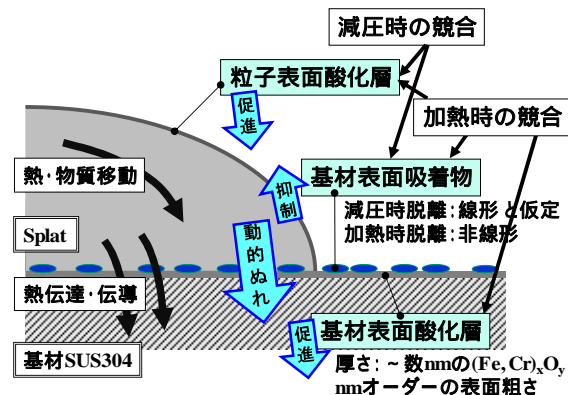


図2 減圧 / 基材加熱時の動的ぬれ関与因子

4. 研究成果

各年度において研究を予定した各項目において得られた成果を以下に列記する。

(1) 凝固を伴わない系での静的ぬれの影響調査

系内均熱、凝固無しでの静的ぬれ系として水、エタノール液滴 / PTFE、ガラス基材でのぬれ特性と K 値との照合により Splash 発生をもたらす臨界 Kc 値に対する静的ぬれの影響を調査した。その結果、両基材間の静的な液滴接触角が大きく異なったのに対し、基材上で Splash が発生する臨界 Kc 値は両基材間で大きな相違がなかった。このことから、凝固を伴わないぬれにおいて、静的ぬれ性は液滴の飛散抑制効果を持たないこと、したがって溶射粒子偏平挙動の遷移的变化はぬれ単独で引き起こされるのではなく、ぬれ性の改善に伴う副次的要因によるものと示唆されることを明らかにした。

(2) 凝固を伴う系での界面熱伝導の影響調査

上記に対する凝固有り系として、Sn 粒子 / A6063, SUS304 鋼、ガラス基材での遷移温度と基材熱伝導率との関係性の比較により、動的ぬれに対する基材熱伝導率および粒子内凝固の影響を調査した。その結果、遷移温度は基材熱伝導率が低いほど指数関数的に高くなる傾向が認められたことから、粒子 / 基材間の熱伝導能が溶射粒子偏平挙動を強く支配する可能性を明らかにした。以上実験 および実験 の結果から、基材加熱に伴う溶射粒子偏平挙動の遷移的变化は、粒子 / 基材間のぬれ性の改善に基づく界面熱伝導性の向上による粒子内冷却・凝固速度あるいは粘性の急速な増大に基づくものと考察された。

(3) 遷移圧力に対する基材因子の影響調査

Cu 粒子を数水準の雰囲気圧力の基に Cu, SUS304 鋼, ガラスの各基材上に溶射し、各基材上での遷移圧力と基材熱伝導率等熱物性値との関係性を基に、遷移圧力を決定する基材側因子の影響調査を試みた。ただし、本実験の実施において当初使用を予定した減圧溶射装置のチャンパー内溶射ガンに不具合があり、安定した実験の実施が困難なこと、また正常に動作させるための修理には高額な費用を要することが判明したことから、本項目の実施は断念せざるを得なかった。

(4) 遷移温度に及ぼす粒子表面酸化能の影響調査

(Ni, Ni-10Cr, Ni-20Cr, Ni-30Cr, Ni-40Cr, Ni-50Cr, Cr)各溶射粒子を数水準の基材温度の基に SUS304 鋼基材上に溶射し、得られた各溶射粒子の遷移温度と Ni-Cr 組成比との関係を整理した。併せて大気中での溶射に伴う粒子表面酸化状態を XPS 分析し、表面酸化層形成能の粒子 / 基材間ぬれ促進への影響を把握する実験を実施した。その結果、粒子遷移温度が Cr 含有量の増加に伴い線形的に低下すること(図3)、XPS 分析の結果、Cr 量の増大に伴い粒子表面酸化能も対応して増大すること等が分かった。

本来、SUS304 鋼基材は最表面に (Fe, Cr) 複酸化物層を有することから、Cr 量の増大に伴う粒子表面酸化能の増大は、固体酸化物に対する液体酸化物の組み合わせによる粒子 / 基材間化学的ぬれ

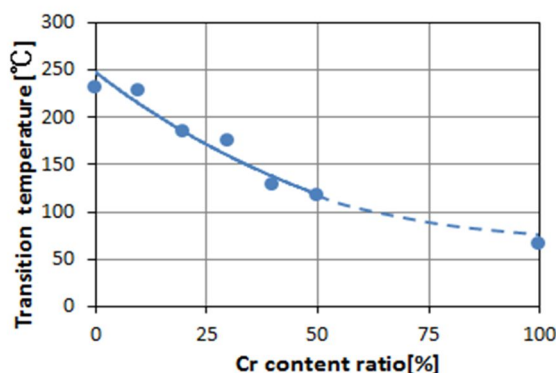


図3 遷移温度のCr含有率依存性

性環境の改善により粒子 / 基材間動的ぬれの向上をもたらすものと考察された。したがって、このような動的ぬれ性改善が溶射粒子の基材表面への高い接触能をもたらし、このことが連鎖的因果関係として粒子偏平形態の遷移的变化をもたらすことを明らかにした。

(5) 遷移温度に及ぼす粒子、基材構成元素酸素解離圧相対関係の影響調査

(Ni, Ni-10Cr, Ni-20Cr, Ni-30Cr, Ni-40Cr, Ni-50Cr, Cr)溶射粒子 / SUS304鋼基材の組合せにおいて各粒子遷移温度とNi-Cr組成比との関係を調査した。また各粒子の飛行中表面酸化層形成状態および基材上Splatの表面および裏面酸化状態をXPSの深さ方向解析により調査し、酸化状態と遷移温度との関係性より粒子 / 基材間動的ぬれに及ぼす粒子表面酸化能関与の傾向性を把握する実験を実施した。その結果、1)Ni-Cr系合金のCr元素割合が高いほど酸素との親和性が高く、合わせて遷移温度が低くなったことから、粒子の酸素親和性または酸化度合いが遷移挙動に強く関与する可能性が示唆された。2)加熱したSUS304鋼基材の最表面はFe酸化物で構成され、粒子構成元素とFe元素の解離圧の高低により溶射粒子Splatへの基材側Fe酸化物侵入の可否が決定されることを明らかにした。3)基材最表面Fe酸化物と溶射粒子構成元素酸化物の解離圧の相対関係が、粒子材質ごとに異なる遷移温度をもたらす主因である可能性を国内外に先駆けて見出した。

(6) 粒子裏面チル晶形成能の界面動的ぬれ性に及ぼす影響調査

上記傾向性把握の深掘りとして(Ni, Ni-30Cr, Cr)溶射粒子 / SUS304鋼基材の組合せにおいて、基材上各Splat裏面の超急凝固組織(チル晶)形成状況をEBSD観察し、粒子材質とチル晶形成状態との関連性を通し粒子偏平に及ぼす粒子 / 基材界面動的ぬれの関与性を調査した。実験の結果、Ni粒子には微細凝固組織チル晶が観察されたのに対し、Cr元素を含む粒子には結晶組織が認められず、Ni-Cr二元系における元素割合とチル晶形成の定量的な関係性の把握には至らなかった。この結果は、Cr元素が超急冷に伴いアモルファス化する傾向性が高いことに起因するものであり、本調査にはCr以外の結晶組織形成元素の選択が必須であることを明らかにした。

(7) まとめ

本研究では動的ぬれに関連し、加熱したSUS304鋼基材最表面Fe酸化物の解離圧と大気中溶射により形成された金属粒子表面酸化物の解離圧との相対関係により、溶射粒子Splat裏面への基材Fe酸化物侵入の可否が決定される事実を見出した。また、基材最表面Fe酸化物と金属溶射粒子表面酸化物の解離圧の相対関係が、粒子材質ごとに異なる遷移温度を示す主因の可能性を明らかにした。これらは共に国内外に先駆けて獲得した新規知見である。

本来ぬれとは、液体 / 固体間の接触の物理であり、液体 / 固体間に原子の移動が起こらないことを前提とする。ガラス面上の水滴などはこの原則に従うものと見做される。これに対し、本研究で扱う溶射粒子の様に、熱・物質が同時に移送される非平衡・非定常の動的ぬれでは、熔融状態にある粒子表面に形成された酸化物原子は高い活性化状態にあることから、酸素親和性の高い金属元素粒子酸化物は、親和性の低い金属元素基材酸化物から酸素を奪う方向へと拡散する解離・拡散現象を伴うものとする。すなわち、本研究で新たに獲得した知見に基づけば、動的ぬれでは固 / 液界面を超えて原子の移動が起こる可能性が示唆される。各金属元素溶射粒子の遷移温度が周期表の元素の順に一致するのも、この機構に基づくものと考察され、本研究が国内外に先駆けて明らかにした動的ぬれの一側面である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 S. Lokachari, W. Song, M. Fukumoto, Y. Lavallee, H. Guo, Y. You, D. Dingwell	4. 巻 168
2. 論文標題 Novel Thermal Barrier Coatings with Hexagonal Boron Nitride Additives Resistant to Molten Volcanic Ash Wetting	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 108587
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 安井利明, 今井 新, 福本昌宏	4. 巻 58-10
2. 論文標題 摩擦攪拌によるA6061/S45C突合せ接合における接合界面形成機構	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 軽金属溶接	6. 最初と最後の頁 382-391
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N. Irinah Omar, S. Selvamani, M. Kaisho, M. Yamada, T. Yasui and M. Fukumoto	4. 巻 -
2. 論文標題 Deposition of Titanium Dioxide Coating by the Cold-Spray Process on Annealed Stainless Steel Substrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/coatings10100991	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 W. Song, S. Yang, M. Fukumoto, S. Lokachari, H. Guo, Y. You and D. B. Dingwell	4. 巻 171
2. 論文標題 Impact interaction of micrometre-scale high-energy silicate droplets with jet engines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 119-131
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.actamat.2019.04.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Yasui, K. Yamada, N. Seto and M. Fukumoto	4. 巻 29(1-2)
2. 論文標題 In-flight behavior and deposition mechanism of copper coating on polyacetal resin substrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. of Thermal Spray Technology	6. 最初と最後の頁 232-240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11666-019-00931-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 福本昌宏	4. 巻 87-2
2. 論文標題 特集「粒子積層膜創成技術」粒子積層膜構造創成技術の最新動向	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 溶接学会誌	6. 最初と最後の頁 102-170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 M. Fukumoto
2. 発表標題 Control of Thermal Spray Process via Single Splat Analysis
3. 学会等名 International Congress and Exhibition on Industrial and Manufacturing Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Fukumoto
2. 発表標題 Flattening Mechanism in Thermally Sprayed Particles
3. 学会等名 World Congress on Mechanical, Metallurgy and Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Fukumoto
2. 発表標題 Splat Formation Issue in Thermal Spray Process
3. 学会等名 PACRIM-2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福本昌宏
2. 発表標題 粒子積層膜創成のトピックスと今後の展望
3. 学会等名 日本溶接協会第88回表面改質技術研究委員会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福本昌宏
2. 発表標題 この30数年 私は何をやったのか?
3. 学会等名 日本溶射学会秋季講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福本昌宏
2. 発表標題 粒子積層膜創成の基本物理と社会実装
3. 学会等名 日本学術振興会第153委員会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福本昌宏
2. 発表標題 粒子積層膜創成の学理，社会実装とさらなる展開
3. 学会等名 日本鑄造工学会九州支部第195回九州鑄物研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福本昌宏
2. 発表標題 プラズマ溶射制御指針の確立と社会実装
3. 学会等名 第51回名古屋駅前イノベーションハブ技術シーズ発表会（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Masahiro Fukumoto	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Taylor & Francis,	5. 総ページ数 8
3. 書名 Control Principle of Thermal Spray Process, Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys,	

1. 著者名 福本昌宏	4. 発行年 2019年
2. 出版社 日本工業出版株式会社	5. 総ページ数 11
3. 書名 ハイテク五十年史に学ぶ将来加工技術 第4章 先端評価技術 - 過去，現在，そして未来へ 第7節 高強度構造材料の創製（表面改質材料）	

〔産業財産権〕

〔その他〕

界面・表面創製研究室 教授プロフィール
<http://isf.me.tut.ac.jp/fukumoto/index.html>
 教員紹介 福本昌宏
<https://www.tut.ac.jp/university/faculty/epa/562.html>
 界面・表面創製研究室ホームページ
<http://isf.me.tut.ac.jp>

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		
ドイツ	Ludwig-Maximilians大学		