

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05114

研究課題名(和文) コールドスプレーによる高機能複合皮膜の作製のための技術開発

研究課題名(英文) Technology Development for Production of High Performance Composite Coatings by Cold Spray

研究代表者

榊 和彦 (SAKAKI, Kazuhiko)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：10252066

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：コーティング法であるコールドスプレー(CS)で、金属とそれ以外の機能をもつ2種の粉末が設定された割合で制御された組織の分散複合皮膜を作製するための手法基礎を開発する。このため2種の粉末のガンノズルへの投入方法を、ノズルの中心軸方向(A/I)と半径方向(R/I)から異なる粉末を同時に投入する方法を採用し、割合が徐々に変わる傾斜組成を含む複合皮膜を確認しやすい色の異なるステンレス鋼と銅の粉末を使用して作製できた。その特徴を活かし比較的大きな粒子を衝突させて皮膜を緻密にするその場マイクロフォーミング援用してコールドスプレー(MFCS)をアルミニウム合金皮膜に適用して、基礎的な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の複合皮膜の作製は、数種の粉末を予め単純混合または造粒して成膜するため成膜中に混合割合を変化させることは困難であった。本研究では、低熱変質な皮膜が作製できるコールドスプレーで複合皮膜をノズルの中心軸上(A/I)からマトリックス金属粉末を、ノズル半径方向(R/I)から第二相の粒子を投入する方式で、これらの粒子の供給比率を変えて、傾斜組成も可能な複合皮膜が作製でき、酸化の抑制された金属複合皮膜からさらには金属造形が可能となる。

また、この2供給粉末方式を用いてR/I方向から比較的大きなショット材を投入して皮膜の緻密化や硬さの向上も可能なその場マイクロフォーミングコールドスプレーも提案できた。

研究成果の概要(英文)：We will develop a basic technique for fabricating dispersed composite coatings with a controlled structure in which two types of powders with metal and other functions are controlled at a set ratio by cold spray (CS), which is a coating method. For this reason, we adopted a method of injecting two types of powder into the gun nozzle by simultaneously injecting different powders from the central axis direction (A/I) and the radial direction (R/I) of the nozzle, with a gradient that gradually changes the ratio. Composite coatings with different compositions were prepared using powders of copper and stainless steel with different colors. Taking advantage of this feature, we also proposed the fabrication of a cold spray (MFCS) film with the aid of in-situ microforging, which makes the film dense by colliding relatively large particles, and obtained basic knowledge.

研究分野：複合材料および界面関係

キーワード：コールドスプレー 複合皮膜 アルミニウム合金皮膜 粉末投入 数値流体力学CFD マイクロフォーミング 傾斜組成

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

機械、電気・電子などの機器の高性能化や軽量化により、1種類の材料では求められる機能に対応できないため、複合材料が多用されている。特に、外界環境との接点である部材表面は、耐摩耗性、遮熱、耐食性、生体親和性など様々な特性が求められるため、表面処理法によってそれらの機能を付与している。特に、 μm サイズの粉末粒子を構成単位として数十 μm 以上の厚膜創成が可能な溶射技術は、ジェットエンジンや発電用ガスタービンのブレード用熱遮蔽皮膜として、数 μm 薄膜では困難な構造特性や機能性が厚膜として創出されるため、実用上不可欠な技術である。溶射技術の中で、図1に示すコールドスプレー (Cold Spray、以下、CSとする) は、粒子を溶かさずに数百 m/s と高速で基材に衝突して皮膜を形成する新しいコーティング法のため、酸化などの熱変質が抑制された金属皮膜の作製に用途を拡大している。しかし、未溶融粒子が高速の衝突で付着・成膜するメカニズムは未解明な点が多く、物理現象としても注目されている。また、超音速ガスジェット中の粒子を効率よく加速・加熱させるノズル寸法・形状の設計手法もさらなる最適化が必要である。加えて、皮膜にも一種の材料のみでなく図2に示すような数種の材料を組み合わせる複合皮膜は、CSにおいてもますます重要となっている。複数の機能を満たすためには、複数の物性の異なった材料を必要とする。図2(a)の分散複合皮膜の作製法は、現状では数種の粉末を予め単純混合してガンに供給する方法で、材料粒子により臨界速度が異なる混合割合は、成膜実験により試行錯誤して決めている。また、皮膜に求められる機能は、図2(b)多層皮膜や(c)2種の材料の組成割合が膜厚方向に徐々に変化する傾斜組成のように皮膜中の混合割合の制御が必要である。

また、CSにおける粉末の供給は、ノズルの後方中心軸方向 (以下、A/I) とノズルのど部以降の半径方向 (以下、R/I) に大別される。主にA/Iは高圧CSで、R/Iは低圧CSで使用されている。本研究室では、高圧CSで皮膜特性に及ぼすこのA/IとR/Iを含めノズル入口先細部長さ (l_{cov}) の影響を調べ、A/Iで l_{cov} が長い方が粒子をより高温にでき、付着率、密着力とも高くなることを実験と準一次元等エントロピー流れと仮定したノズル内の数値解析で明らかにしてきた。また、CSノズルの中心軸方向 (A/I) と半径方向 (R/I) から異なる粉末を同時に投入する方式で複合皮膜作製を試みたが、安定した分散の複合皮膜が得られなかった。

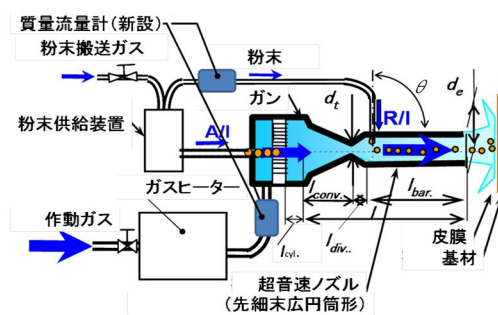


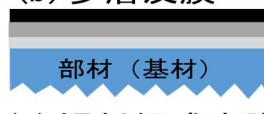
図1 コールドスプレー装置の概略

ところで、その場マイクロフォーミング援用コールドスプレー (in-situ Micro-Forging assisted Cold Spray、以下、MFCS) プロセスが海外で提案されており、皮膜となる粒子と、比較的粒径の大きい粒子 (以下、MF粒子) を同時にノズルへ投入し、MF粒子の比較的大きな運動エネルギーにより皮膜を微小領域でその場鍛造しながら成膜して緻密な皮膜の作製が可能と報告されており、これを成膜粒子をA/Iから、MF粒子をR/Iから投入する方法を検討する。

(a) 分散皮膜



(b) 多層皮膜



(c) 傾斜組成皮膜



図2 複合皮膜の種類

2. 研究の目的

- (1) CS で金属とそれ以外の機能をもつ 2 種の粉末が設定された割合で制御された組織の分散複合皮膜 (図2(a)) を作製するための手法を開発する。
- (2) MFCS として成膜粒子を A/I から、MF 粒子を R/I から投入する方法を検討する。

3. 研究の方法

(1) CS 分散複合皮膜

CS で 2 種の金属の粉末が設定された割合で制御された組織の分散複合皮膜 (図2(a)) を作製するための手法を開発するために、以下を行う。

(A) 作動ガスの安定性の確認と対策

課題『ノズル内での粉末の供給が安定しない原因を追究する』の要因分析として、現有の CS 試作装置で粉末の供給に伴う作動ガスと粉末搬送ガスの流量変動の状況を観測するため、質量流量計を図1のガス供給源とヒーターおよび粉末搬送機との2か所に設置して流量の安定性を確認し、粉末供給量を確認する。

(B) 数値流体力学 (CFD) による流れ・粒子の解析

CFD 解析 (ANSIS FLUENT) を行い、実験結果を補完しながら、作動ガスの流れ、物性の異

なる粒子の挙動も解析してする。

(C) 高機能複合皮膜の作製と評価

分散状態のわかりやすい色の異なる2種の金属(ステンレス鋼(平均粒径10 μm)と銅(20 μm))粒子を用いて、分散皮膜(図2(a))と傾斜組成(図2(c))の作製を行う。

(3) MFCSとして成膜粒子をA/IからMF粒子をR/Iから投入方法の検討

耐摩耗性皮膜としてアルミニウムシリコン(AI-12%Si:平均粒径16.6 μm)合金皮膜について、以下の影響を検討する。

(A) MF粒子の粒径、投入量の影響

本実験では、中空粒子を含むステンレス鋼ショット材(MF1:平均粒径85 μm)、中空粒子が極めて少ない鋳鋼ショット材(MF2:平均粒径173 μm)とステンレス鋼ラウンドカットワイヤーショット材(MF3:平均粒径313 μm)3種類のショット材を使用し、AI-12Si合金粉末の供給速度を13.3g/minと一定にして、20、40、60vol%の3水準で供給して成膜を行った。

(B) MF粒子とAI-12Si粒子のCFD解析

CFD解析を行い、粒子の衝突速度から運動エネルギーを算出した。

4. 研究成果

(1) CS分散複合皮膜

(A) 作動ガスの安定性の確認と対策

本CS装置の通常の使用条件(窒素ガス、3MPa、550)でノズルののど直径2mmのノズルに対して、作動ガスとA/Iの粉末のキャリアガスの流量は安定しており、ノズル入口圧に対して+0.3MPa(3.3MPa)、質量流量96L/min[normal](作動ガス流量673L/min[normal]比14%)の条件が粉末の噴出が安定した。なお、粉末の安定した供給は、粒子(形状、粒径、粒度分布)や粉末供給装置の構造さらに湿度にも大きく影響することが再確認された。

(B) 数値流体力学(CFD)による流れ・粒子の解析

図3にCFDによるガスとステンレス鋼と銅の粒子のノズルから基材衝突までの速度と温度の推移を示す。なお、各粒子は、A/IとR/Iの両方から投入した結果を示す。ガスはノズル末広部で速度が急激に上がり、温度が下がって、ノズル出口付近では、過膨張によりガス速度が下がり、温度は上がって振幅している。銅粒子とステンレス鋼粒子の衝突速度は、それぞれA/Iでは649、770m/sで、R/Iでは622、743m/sとなり、それぞれの粒子で5%程度の差となった。一方、衝突時の粒子温度は、A/Iでは799、691Kで、R/Iでは542、534Kとなり、それぞれの粒子でA/IよりR/Iが30%程度低くなった。

よって、成膜実験では、A/Iからステンレス鋼粒子、R/Iから銅粒子を投入した。

なお、R/Iからはほとんど加熱しないため、熱に弱い材料粉末の投入が可能である。

(C) 高機能複合皮膜の作製と評価

図4に、ステンレス鋼粉末と銅粉末の供給質量比を1:1(体積比1:1.1)の皮膜断面組織を示す。比較的均一に分散しているが、画像解析の結果、ステンレス鋼の面積割合が60%と供給量に比べやや高く、CFD結果よりA/Iで粒子温度が高く臨界速度が下がり、成膜しやすくなったためと推察される。図5に、銅からステンレス鋼の割合を各パス毎に変えた4パスの傾斜組成皮膜を示す。基材から上に行

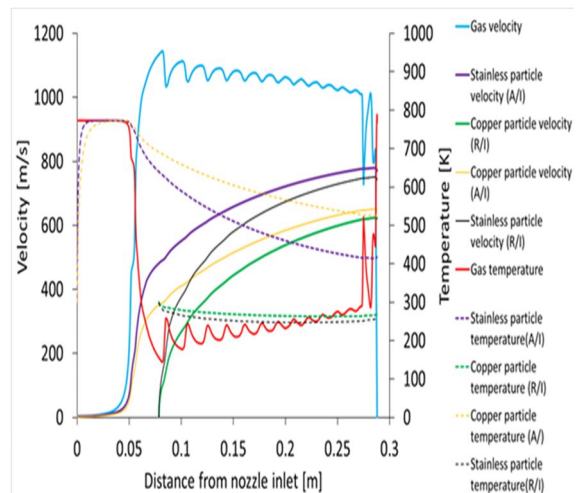


図3 作動ガスとステンレス鋼と銅の粒子の速度と温度のノズル内推移のCFD解析結果

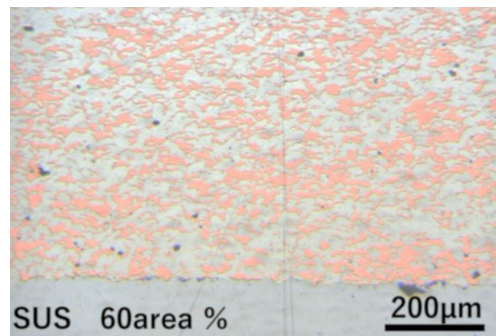


図4 ステンレス鋼と銅の複合皮膜の光学顕微鏡写真

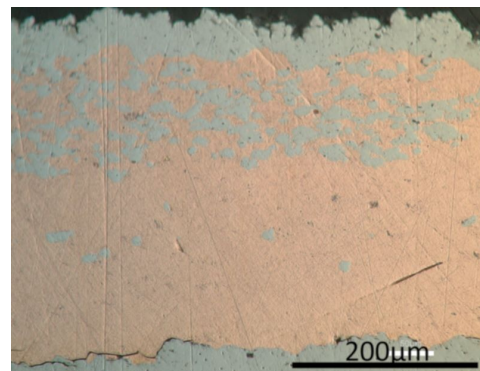


図5 ステンレス鋼と銅の複合傾斜組成皮膜の光学顕微鏡写真(基材側から銅が4段階で減少)

くにしたいステンレス鋼の割合が増えた傾斜組成となっている。なお、図示しないが各粉末の安定した供給が皮膜組織に大きく影響すること確認された。

(2) MFCSとして成膜粒子をA/IからMF粒子をR/Iから投入方法の検討

(A) MF粒子の粒径、投入量の影響

図6にAl-12Si合金皮膜の断面組織、図7に皮膜の断面硬さと気孔率に及ぼす各MF粒子の混合供給割合の影響をそれぞれ示す。図6(a)のMF粒子が入らないCSによるAl-12Si合金皮膜は、バルク材よりも硬いが、気孔が多い(気孔率4.1%)が、MF粒子を入れて、その混合割合を増やすと皮膜は緻密になり、硬度も高くなっており、特にMF3を用いた場合が最も緻密で硬い。なお、溶射効率が24%程度と低いのは、アルミニウムはノズルへの粒子の付着・堆積がしやすく、これを防ぐために、ガス温度を低くしたためである。

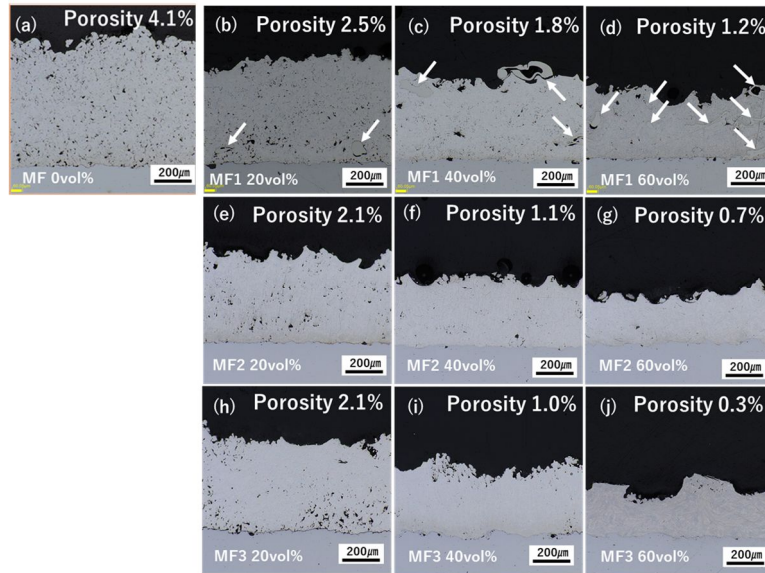


図6 Al-12Si合金皮膜の組織(光学顕微鏡写真:エッチング処理)に及ぼす3種のMF粒子供給量の影響(20, 40 and 60 vol.% : (a) MF粒子無の皮膜、(b)-(d) MF1, (e)-(g) MF2, (h)-(j) MF3. 矢印は、皮膜内に残存した平坦となったMF粒子

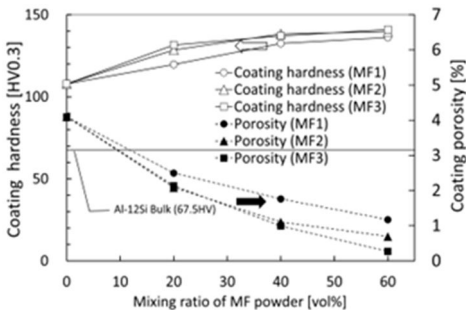


図7 Al-12Si合金皮膜の断面硬さと気孔率に及ぼす3種のMF粒子供給量の影響

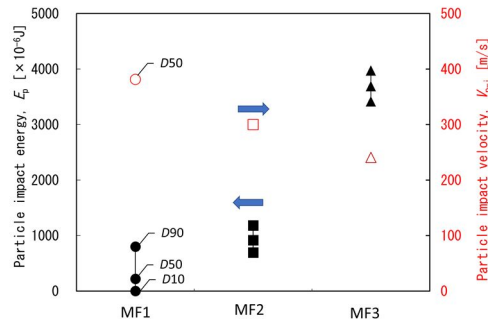


図8 CFD解析結果によるMF粒子の衝突速度と運動エネルギー - E_p

(B) MF粒子とAl-12Si粒子のCFD解析

図8にMF粒子の1個の基材衝突速度 V_{p-i} とその運動エネルギー E_p を、図9にMF粒子1個の運動エネルギーに1s当たりの衝突数 n を乗じた総運動エネルギー E_t をMF粒子ごとに示す。本実験では、MF粒子の供給量の増加に伴いAl-12Si合金皮膜が硬く緻密になった。これは、皮膜に衝突する粒子の増加により E_t が大きくなり、皮膜の微小鍛造量が増加したためと考えられる。

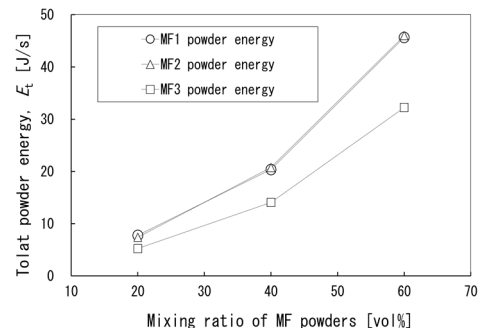


図9 3種のMF粒子群の運動エネルギー ($E_t = n \times E_p$)

<引用文献>

榊 和彦ほか、日本溶射学会第117回全国講演大会講演論文集、(2023)、45-46.

Kazuhiko SAKAKI ほか、Thermal Spray 2023: Proceedings from the International Thermal Spray Conference (2023), 547-552.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kazuhiko SAKAKI, Chihaya SAITO, Ryo KAWAKAMI and Seiya FUJIMORI
2. 発表標題 Influence of micro-forging particle on Al alloy coating structure via an in-situ MF cold spray with simultaneous injection of powder form axial / radial directions of nozzle
3. 学会等名 The Japan Society of Mechanical Engineers International Conference on Materials & Processing 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齋藤千隼, 川上遼, 榊和彦
2. 発表標題 ノズル軸方向・半径方向粉末同時供給方式を用いたその場マイクロフォーミング (MF) 援用コールドスプレーによるAl-12Si合金皮膜の機械的性質に及ぼすMF粒子の影響
3. 学会等名 日本溶射学会, 第116回 (2022年度秋季) 全国講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 榊和彦, 齋藤千隼, 川上遼
2. 発表標題 ノズル軸方向・半径方向からの粉末同時供給方式によるコールドスプレーによる銅/ステンレス鋼複合皮膜の作製法の提案
3. 学会等名 日本溶射学会, 第117回 (2023年度春季) 全国講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuhiko SAKAKI, Chihaya SAITO and Ryo KAWAKAMI
2. 発表標題 Influence of Size and Mixing ratio of Micro-Forging Particle on Aluminium Alloy Coating Structure via an in-situ MF Cold Spray with Simultaneous Injection of Powder form Axial / Radial Directions of Nozzle
3. 学会等名 International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuhiko SAKAKI, Tomiki Tsubata, Hikaru Isogami, Koki Matsuda
2. 発表標題 Spray pattern of aluminum coatings with the rectangular cross-section nozzle calculated by the computational fluid dynamics (CFD) in high-pressure cold spraying
3. 学会等名 the International Thermal Spray Conference “Thermal Spray 2021” (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiko SAKAKI
2. 発表標題 Trends and spray pattern flattening by optimizing nozzle shape, in cold spray, (依頼講演). International Surfaces
3. 学会等名 International Surfaces, Coatings and Interfaces Conference ” SurfCoat Korea 2021 ” (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤森誠也, 齋藤千隼, 元辻雄大, 榊和彦
2. 発表標題 ノズル軸方向・半径方向粉末同時供給を用いたマイクロフォーミング援用コールドスプレーによるAl-Si合金皮膜の作製
3. 学会等名 日本溶射学会第114回(2021年秋季)全国講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤千隼, 藤森誠也, 元辻雄大, 榊和彦
2. 発表標題 コールドスプレーにおけるノズル軸方向・半径方向粉末同時供給による 銅/ステンレス鋼複合金属皮膜の作製の試み
3. 学会等名 令和3年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部 連合講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------