

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360317

研究課題名(和文) 粒子の運動・反発エネルギーに着目したコールドスプレー皮膜成膜条件マップの構築

研究課題名(英文) Map Formation for Cold Spray Conditions Based on Particle Kinetic and Rebound Energies

研究代表者

小川 和洋 (OGAWA, Kazuhiro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50312616

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：金属微粒子を固相のまま成膜させるコールドスプレー(CS)法は多くの長所を有するが、粒子の付着機構が未だ明確になっていないことが課題となっている。CS装置を利用したアプローチでは、粒径バラツキがあり、不均一な形状の無数の微粒子がほぼ同時に基材上に衝突してしまうことで、付着機構解明を困難にしていた。本研究では、形状・粒径を固定させた真球を単一で基材上に衝突させ、衝突速度および衝突粒子の評価を行うCS模擬単粒子衝突試験装置を開発した。本装置を用い、種々の材料の組み合わせに対する粒子付着現象を詳細に評価し、粒子の運動・反発エネルギーに着目したコールドスプレー皮膜成膜条件マップの構築を行った。

研究成果の概要(英文)：The cold spray (CS) technique, which can make coatings using solid state metallic fine particles, has many advantages. But, an issue is that the CS technique has not made clear the adhesion mechanism of particles. In the case of approach using CS equipment, it was very difficult to understand the particle adhesion mechanism, because particle diameter has wide variation and uneven-shaped countless particles almost simultaneously impinge on a substrate material. In this study, a cold spray simulated single particle shot system was developed. This system can shoot and make deposition using one spherical particle with fixed shape and diameter. And at the same time, it is possible to accurately evaluate the particle velocity by two laser systems. Using this system, the particle adhesion phenomenon and mechanism on the combination of various materials was evaluated in detail, and a map for cold spray conditions based on particle kinetic and rebound energies was made.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：コールドスプレー 粒子付着 運動エネルギー 反発エネルギー コーティング 成膜条件

1. 研究開始当初の背景

コールドスプレー (CS) 法は、1980年代にロシアで開発された比較的新しい技術であり、数ミクロン～数十ミクロンの金属粒子を高速ガス流に乗せ、溶融させることなく基材へ衝突させ、大きな塑性変形を起こさせることで粒子を付着させる成膜手法である。施工の粒子温度が融点や変態点よりも低いため、使用する粒子は、施工中の相変態がなく、高温酸化もほとんど生じない。さらに、施工速度は、数十ミクロン/秒と極めて速いといった特徴を有する。このような特徴から耐食あるいは耐摩耗といった保護皮膜の成膜のみに留まらず、き裂や損耗部への補修を目指した厚膜の形成も期待されているCS法においては、粒子と基材の大きな塑性変形が粒子付着へ大きく影響することから、粒子速度と粒子質量から求まる運動エネルギーが最重要パラメータである。粒子質量は、粒子の比重、大きさから求められるものの、粒子速度の評価は、使用する粒子が数ミクロン～数十ミクロンと小さいことと飛行する粒子速度が1,000m/sec前後と速いことから極めて難しい。これまで高速度カメラ等を用いた粒子速度の計測や数値解析による予測が行われてきたが、先の理由により実測は困難であり、数値解析による評価もその正確さを確認できない状況にあった。そのため、粒子速度をパラメータとはできず、粒子速度に影響する作動ガス圧力およびガス温度の制御により、経験的に成膜の可否を判断してきた。しかし、作動ガス圧力およびガス温度を同様に設定しても、使用するガンノズルの形状によって粒子速度は変化するため、ガス圧力および温度は一般性を欠くパラメータである。そこで普遍的なパラメータとして、直接粒子速度を求めることが望まれている。ここ数年、粒子画像流速測定法(Particle Image Velocimetry, PIV)の発展により、CS法で利用する金属粒子の速度を評価することの可能性が見えてきた。このPIV法を利用することで粒子

飛行速度を実測し、さらに、流体解析との比較により、正確な粒子速度を得る。また、粒子の質量は比較的容易に求められるが、粒子の比重(密度)、形状・大きさ、および粒度分布の変化による粒子速度の変化は予測が難しい。粒子形状等の変化による粒子速度の変化に関しても、PIV法を用い、系統的に評価を行う。

2. 研究の目的

金属粒子を溶融させることなく成膜可能なコールドスプレー(以下、CSと略称する)法は、施工時の相変態や高温酸化がほとんど生じず、成膜速度が極めて速いといった利点を有する。この手法は、粒子の運動エネルギーが付着の可否を左右するため、粒子速度および粒子質量が最重要パラメータである。研究開始当初、本研究においては、粒子速度に影響する比重(金属の種類)、粒子形状(球状、ブロック状等の違い)、大きさ(粒径)、および粒度分布粒子速度を変化させ、粒子画像流速測定法(PIV)を用いて実測し、粒子の幾何学的形状と速度から運動エネルギーを求め、粒子付着に及ぼす運動エネルギーの関係を明らかにすることを目的としてきた。また、粒子が基材へ衝突した際、基材と粒子の硬さおよび降伏強度等から反発エネルギーが発生し、付着を妨げる。そこで、基材種の変更および冷間圧延等により基材の機械的特性を変化させ、粒子運動エネルギーと反発エネルギーの関係を明らかにし、安全・安心なコールドスプレー皮膜成膜条件マップを構築することを目的とした。しかし、PIVでの計測を行っていく内に、CS法では、飛翔する粒子が必ずしも垂直に基材に衝突するのではなく、斜め方向から衝突するために、正確な粒子速度を求めることが難しいという問題にさしかかった。また、粒子径には分布があるため、正確な体積を求めることも困難であること等の問題がわかり、正確な運動エネルギーを得ることが困難であり、コールドスプレー皮膜成膜条件マップの構築

も困難であるということがわかった。そこで、スケールを拡大させた直径約1mmの真球(CS模擬粒子)を単一で基材上に衝突させ、衝突速度および衝突粒子の評価を行うCS模擬単粒子衝突試験装置を開発し、正確な付着エネルギーと反発エネルギーを求めることにした。

3. 研究の方法

まず、図1に示すCS模擬単粒子衝突試験装置の開発を行った。CS模擬粒子を加速するために長さ4 mのSUS304光輝焼鈍パイプを用いた。ここで、作動ガスを無駄なく粒子の加速に利用するためには、粒子の直径とパイプ内径の差を可能な限り小さくすることが望ましい。しかしながら、内径1 mm程度のパイプを使用した場合、作動ガスとパイプ内壁との摩擦抵抗の影響が著しく大きくなり、粒子の加速が困難となる。そこで、本装置では内径5 mm程度のパイプを用い、CS模擬粒子を保持器に保持した状態で加速し、衝突前にCS模擬粒子と保持器を分離する機構を備えることによって前記課題を解決した。作動ガスには、ヘリウム(He)を使用し、保持器には摩擦係数の小さいPTFE(テフロン)を用いた。また、空気抵抗を減らすために基材を減圧チャンバー内に設置した。これらによって、本装置ではCS模擬粒子を最大550 m/s程度まで加速させることが可能となっている。粒子速度は2本の連続波レーザーがCS模擬粒子によって遮られた時間差より測定している。レーザー間距離は60 mm、サンプリング周波数は5 MHzとした。

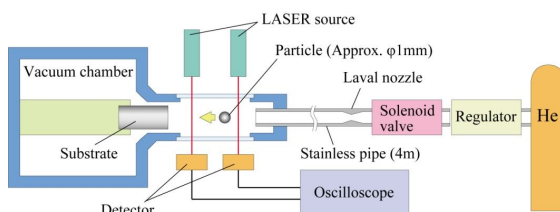


図1 CS模擬単粒子衝突試験装置の模式図

また、CS模擬粒子材として、純Al球

(>99.99%, 974±8 μm)を用い、焼き鈍し熱処理(500°C, 1 h)を施した。熱処理後、酸化スケールや残留研磨材(Al₂O₃)の除去を目的に、化学研磨処理(H₂SO₄: H₃PO₄: HNO₃ = 5:14:1, 85°C, 1.5 min)を施した。化学研磨により研磨材(Al₂O₃)等が除去できた。

基材には純Al(A1070)、純Cu(C1020)、純Ni(>99%)、純Ti(2種)およびSUS304を用いた。純Alおよび純Cu基材についてはそれぞれ500°C, 1 hでの焼き鈍し処理を施し、純Ni(>99%)および純Ti(2種)についてはそれぞれ850°C, 1 hでの焼き鈍し処理を施した。各基材の熱処理前後の硬さ測定結果を表1に示す。熱処理後、基材表面をダイヤモンドペーストおよびコロイダルシリカにより研磨し、鏡面に仕上げた。

表1 熱処理後の各供試材硬さ (HV0.1)

Al 粒子	Al 基材	Cu 基材	Ni 基材	Ti 基材	SUS304 基材
19.0	25.1	60.1	126.1	151.7	175.4

4. 研究成果

始めに、CS模擬単粒子衝突試験装置を開発した。この装置を用い、Al基材およびCu基材上に付着させたCS模擬Al粒子のSEM観察例を図2に示す。

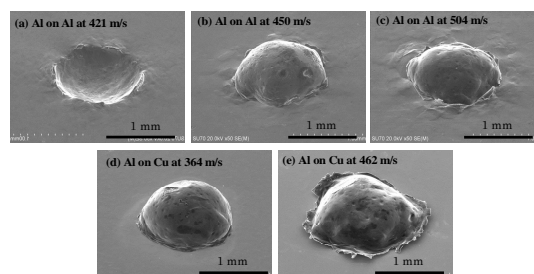


図2 純Alおよび純Cu基材上へ付着したAl粒子のSEM観察例

Al基材に関しては、粒子のみならず基材の変形も顕著であるが、Cu基材について

は粒子の変形が支配的である様子が確認された。図 3 に粒子速度と付着有無の関係(粒子付着マップ)を示す。

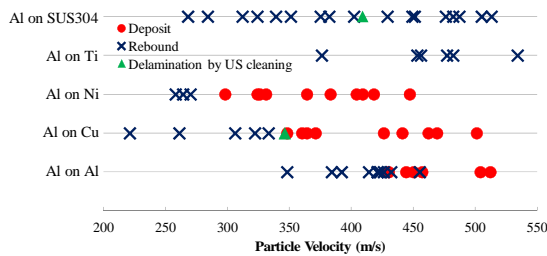


図 3 粒子付着マップ

本結果から、CS 模擬 Al 粒子の Al 基材上への臨界速度は、約 450 m/s、Cu 基材上へは約 350 m/s、Ni 基材上へは約 300 m/s と評価された。その一方で、今回試験を行った速度範囲においては、SUS304 および Ti への粒子の付着は確認されなかった。このように、材料の組み合わせが臨界速度に大きな影響を及ぼすことが確認された。

これらの結果が実際の CS 粒子の付着現象と対応しているのか評価するため、平均粒径 23 μ m の純 Al 粒子(>99.99%)を各基材上に分散的に衝突させる試験を行った。高圧 CS 装置を用い、N₂ ガス、3.0MPa、350°C の条件にて、粒子をスリットを通過させることで分散的に基材上に衝突させた。

本スプレー条件では、Al および Ti 基材上への粒子の付着は極わずかであったが、Cu 基材および Ni 基材については Al 基材に比べ全衝突粒子に対する付着粒子の割合が顕著に多い傾向にあることが確認された (Cu 基材については、衝突粒子の数が少なかったため単純な付着粒子の数としては少ないが割合としては多い)。これらの結果は、CS 模擬粒子衝突試験における直径約 1mm の純 Al 粒子の付着挙動と良い一致を示している。しかしながら、SUS304 については、CS 模擬粒子衝突試験と CS 法の場合で結果が大きく異なり、Cu や Ni 基材上

と同程度の割合で粒子の付着が確認された。このことは、粒径が付着挙動に大きな影響を及ぼしていることを示している。しかしながら、表 1 に示した単純な硬さ等では整理できず、変形挙動、表面の酸化膜の状態、各材料同士の結合エネルギー等を用いた評価が必要である。

Wu ら (Jingwei Wu, Hongyuan Fang, Sanghoon Yoon, HyungJun Kim, and Changhee Lee, Scripta Materialia, 54 (2006), pp.665-669.) は、CS 法における粒子の付着の可否は、粒子 / 基材界面における結合エネルギーと衝突時の反発エネルギーの大小関係によって決まり、Al-12Si 粒子の軟鋼上への付着挙動は図 4 のようになると計算している。

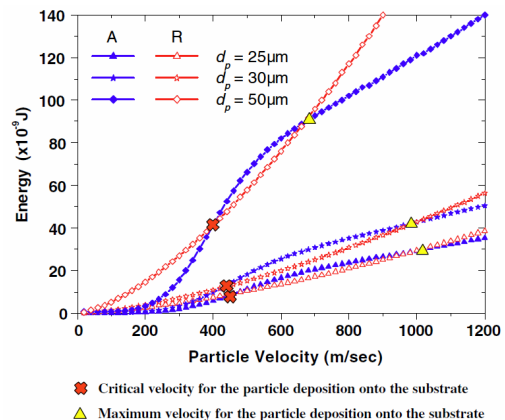


図 4 Al-12Si 粒子の軟鋼上への衝突時における付着エネルギーと反発エネルギーの計算結果 (Wu ら)

この図から、粒径が大きくなると臨界速度は低下する傾向にあるが、粒子が付着可能な速度範囲も狭まっていく傾向にあることが示唆される。純 Al 粒子の SUS304 基材上への付着挙動は、この Al-12Si 粒子の軟鋼上への付着挙動と同様に、粒径の増大によって付着可能な速度範囲が狭まり、直径 1.0mm では付着できなくなったものと推測される。実際、超音波洗浄で脱落したものの、一部粒子は 400m/s 程度という Al

基材上よりも低速での付着が確認されている。従って、400m/s に臨界速度が存在し、極わずかに付着可能な速度範囲を有している可能性もあるが、臨界速度近傍では付着エネルギーと反発エネルギーがほぼ一致した状態であるため、仮に付着に至っても付着エネルギーがほぼ0であるため容易に脱落してしまうものと考えられる。

以上のように、直径約1mmの単一真球を基材上に衝突可能なCS模擬単粒子衝突試験装置を開発し、様々な材料に関するCS模擬粒子の臨界速度や付着状態を評価可能であることを確認した。本装置による評価がCS粒子の付着メカニズム解明の一助になるものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

A.Manap, O.Nooririnah, T.Okabe, K.Ogawa, Experimental and SPH study of cold spray impact between similar and dissimilar metals, *Surface Engineering*, 査読有り, Vol.30, 2014, pp.335-341.

DOI:http://dx.doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000237

K.Ito, K.Ogawa, Effects of Spark-Plasma Sintering Treatment on Cold-Sprayed Copper Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 査読有り, Vol.23, 2014, pp.104-113.

DOI: 10.1007/s11666-013-0047-0

I.Ozdemir, K.Ogawa, K.Sato, Iron Boron Based Powders Sprayed by High Velocity Spray Processes, *Surface and Coatings Technology*, 査読有り, Vol. 240, 2014, pp.373-379.

DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.056

小川和洋, 中野淳, コールドスプレーおよび減圧プラズマ溶射によりボンドコート施工した遮熱コーティングの熱成長酸化物成長挙動とそのインピーダンス特性, *材料*, 査読有り, 62 巻, 2013, pp.131-136.

DOI:http://dx.doi.org/10.2472/jsms.62.131

小川和洋, 恩地智史, コールドスプレー施工したNi基超合金IN738LC材のスプレー後熱処理条件の最適化, *材料*, 査読有り, 62 巻, 2013, pp.137-142.

DOI:http://dx.doi.org/10.2472/jsms.62.137

A.Manap, A.Nakano, K.Ogawa, The Protectiveness of Thermally Grown Oxides on Cold Sprayed CoNiCrAlY Bond Coat in Thermal Barrier Coating, *Journal of Thermal Spray Technology*, 査読有り, Vol.21, 2012, pp. 586-596.

DOI: 10.1007/s11666-012-9749-y

D.Seo, K.Ogawa, K.Sakaguchi, N.Miyamoto, Y.Tsuzuki, Influence of crystallite size and lattice spacing on thermal conduction of polycrystalline copper deposited by solid particle impingement: Contribution of electron and phonon conduction, *Surface and Coatings Technology*, 査読有り, Vol.207, 2012, pp. 233-239.

URL:http://www.sciencedirect.com/science/journal/02578972/207

〔学会発表〕(計 20 件)

K.Lee, K.Ogawa, Effect of Nickel Powder Mixing on the Deposition Efficiency of Cold Sprayed CoNiCrAlY Coatings, 日本溶射学会第98回全国講演大会, 2013年11月19日, 東大阪

小川和洋, A.Manap, コールドスプレーで施工された遮熱コーティング用CoNiCrAlYボンドコートにおける熱成長酸化物の保護性, 日本機械学会第21回機械材料・材料加工技術講演会, 2013年11月10日, 東京

橋本健太郎, 小川和洋, 島津武仁, コールドスプレー粒子付着に及ぼす表面活性化の影響, 日本機械学会第21回機械材料・材料加工技術講演会, 2013年11月10日, 東京

小川和洋, コールドスプレー技術の基礎と応用, 平成25年度表面処理技術講演会, 2013年10月2日, 一関

小川和洋, 村上竜矢, 低圧コールドスプレー法を用いた色素増感太陽電池用TiO₂皮膜の開発, 日本機械学会2013年度年次大会, 2013年9月9日, 岡山

小川和洋, コールドスプレーの可能性, 精密加工研究会第83回例会, 2013年8月30日, 仙台

K.Ogawa, S.Hatta, T.Takanezawa, H.Yamazaki, Effect of Pre-oxidation on Improvement of Interface Strength for Thermal Barrier Coatings with Cerium Content Bond Coat, 8th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials, August 21, 2013, Asahikawa

伊藤潔洋, 小川和洋, コールドスプレー銅皮膜の導電性に及ぼす放電プラズマ焼結法の効果, 日本溶射学会第97回

全国講演大会，2013年6月20日，北九州
許蓮花，小川和洋，コールドスプレー法を利用した熱影響部の発生しない構造材料接合技術の開発，日本溶射学会第97回全国講演大会，2013年6月20日，北九州
八田洵，小川和洋，高根沢利夫，山崎裕之，Ce添加ボンドコートに有する遮熱コーティングの界面強度向上に及ぼす予酸化の効果，日本材料学会第62期学術講演会，2013年5月19日，東京
石村亮介，小川和洋，酒井吉弘，山下満男，塩川国夫，北村順也，佐藤和人，地熱タービン用耐腐食・耐浸食保護皮膜へのコールドスプレー法の適用，日本材料学会第62期学術講演会，2013年5月19日，東京
K.Sato, H.Furukawa, J.Kitamura, K.Ogawa, Optimization of cold spraying conditions for WC-Fe coatings, International Thermal Spray Conference 2013, May 13-15, 2013, Busan, Korea.
K.Ito, K.Ogawa, Effects of Spark Plasma Sintering Treatment on Cold-Sprayed Metallic Coatings, International Thermal Spray Conference 2013, May 13-15, 2013, Busan, Korea.
小川和洋，神崎慎二，八田洵，西村由明，石川真也，ボンドコートの化学組成および施工プロセスに着目した遮熱コーティングの界面強度改善，日本材料学会高温強度シンポジウム，2012年12月6日，京都
K.Ogawa, Effects of Ce Additions to Bond Coat Material on Interfacial Strength of Thermal Barrier Coatings, 2nd International Conference on Recent Trends in Structural Materials, Nov. 22, 2012, Plzen, Czech Republic
小川和洋，コールドスプレー法による原子炉材料へのコーティング・補修の可能性，第六回東北原子力シンポジウム，2012年10月23日，六ヶ所村
小川和洋，中野淳，コールドスプレー法で施工したボンドコートに有する遮熱コーティングの高温酸化挙動，日本機械学会 M&M2012 カンファレンス，2012年9月24日，松山
小川和洋，中野淳，コールドスプレーボンドコートに有する遮熱コーティングの熱成長酸化物生成・成長挙動評価，日本機械学会 2012年度年次大会，2012年9月10日，金沢
K.Ogawa, A.Nakano, HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOUR OF THERMAL BARRIER COATING WITH COLD SPRAYED BOND COATING, 26th International

Conference on Surface Modification Technologies, June 20, 2012, Lyon, France.

K.Ogawa, S.Onch, Effects of heat treatments on microstructures and strength of cold-sprayed IN738LC Ni-base superalloy, International Thermal Spray Conference 2012, May 23, 2012, Houston, USA.

〔図書〕(計 2 件)

福本昌宏，榊和彦，小川和洋，片野田洋他，シーエムシー出版，未来を拓く粒子積層新コーティング技術，2013，pp.34-36, 72-86, 105-112, 117-119, 136-138, 143-152.

D.Seo, K.Ogawa, InTech - open science, Advanced Thermal Spray Applications (Chap.3), 2012, pp.61-82.

〔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

小川 和洋 (OGAWA, Kazuhiro)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50312616

(2) 研究分担者

高奈 秀匡 (TAKANA, Hidemasa)
東北大学・流体科学研究所・准教授
研究者番号：40375118

(3) 連携研究者

()

研究者番号：