

平成 29 年度 大畑財団 研究助成 報告書  
機能性鉄系合金基複合材料のコーティング技術の開発

東京工業大学 工学院機械系

准教授 赤坂 大樹

## 1. 緒言

厚い金属膜を短時間で形成できるコールドスプレー(Cold Spray: CS)法は金属等の粒子を音速以上で基材に衝突させ、衝突時に発生する熱と塑性変形によって粒子を基材に付着させていき、”mm”以上の厚い膜を高速に基材表面に形成する膜作製法である。本CS法は銅等の塑性性の高い金属膜の高速厚膜形成に用いられ<sup>1)</sup>、数秒で厚さ数 $\mu\text{m}$ の膜を形成できる一方、溶射に比べて粒子の投射に使用するガスの温度が低く、選択できる粒子の幅が広い。

CS装置の概略図を図1に示した。超音速での粒子の投射を実現する為に作動ガスの加熱器とラバルノズルを含むガスの加速系と原料の粒子をノズルへ供給するパウダーフィーダからなる。加圧した作動ガスをヒータで粒子材料の融点以下の温度まで加熱後、ノズル内に送られる。このノズル内の作動ガスの流速が作り出すスロート凹部の側面に発生する負圧によって原料粒子をノズル内に導く。加速器に設置されたノズルは先細末広形のラバルノズルが用いられ、根本の直径が最も細いスロートで作動ガスの温度、圧力が最大となり、ノズル内で超音速迄加速される。このガス流にフィーダより搬送された粒子が加速され、その後、これらの粒子は基板に衝突し、膜として堆積する。実際には粒子が付着、堆積し、膜を作製するには臨界値以上の衝突速度で衝突させる必要があり<sup>1)</sup>、この速度を臨界速度と呼び、臨界速度以下では粒子は基材をエロージョン摩耗し、大幅に超えると、粒子が基材を損傷させる。臨界速度は粒子の材質、大きさ、湿度、基板の材質等に依存し、例えば鉄系鋼基板上への銅膜の堆積では臨界速度は約500 m/sと報告されている<sup>2)</sup>。

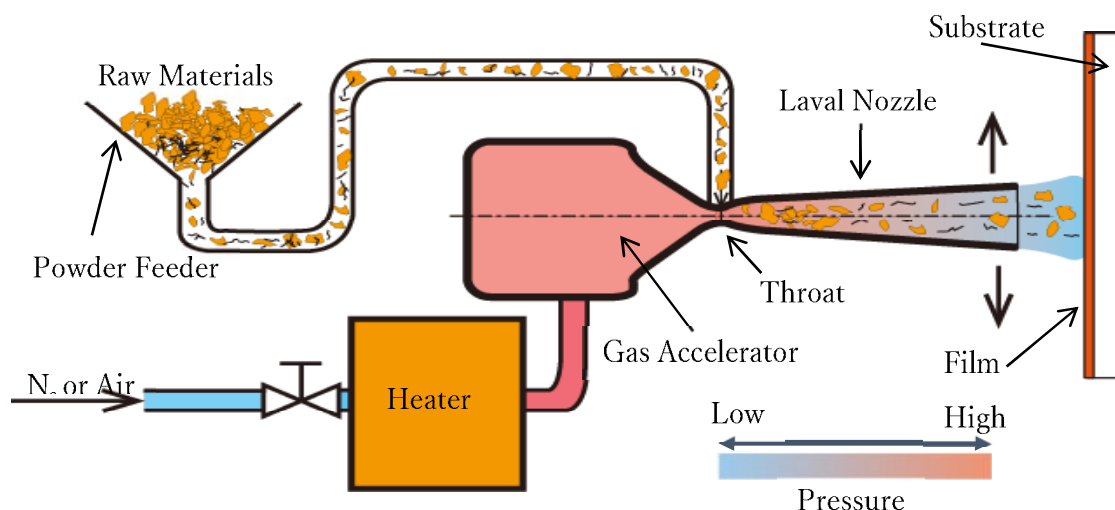


図1. コールドスプレー装置の概略図<sup>1)</sup>。

- 1) 榊 和彦, 溶射 47, 113 (2010).
- 2) S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, M. Rein, Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena, Aerospace Science and Technology 9, 582 (2005).

これまで、CS法は主に塑性性の高く、低い融点を持つアルミニウムや銅などの金属を中心に発展してきた<sup>1)</sup>。特に本研究で用いた15 MPa程度の一般のボンベと同じレベルの加圧ガスを作動ガスとして用いる低圧のCS法では鉄系の膜の形成自体が非常に困難であり、報告例はほとんどない。一方で本研究の実施者は機能性材料と銅やアルミニウム等の塑性性の高い金属との混合粉体から高機能金属複合材料コーティングを得る技術を確立してきた。この機能性を付与した従来の金属厚膜の形成プロセスを、融点が高く、塑性性の低い鉄系材料に拡張する事で現在の社会で最も実装されている金属である鉄系材料厚膜の形成技術을本研究では検討すると共に、粒子自体の改質による高機能化技術について検討を行った。

## 2. 研究目的

本研究は超音速で基材に投射する事で膜を堆積する低圧コールドスプレー法を用い、鉄系合金粒子と機能性材料、および2相の鉄系材料の混合粉体から機能性鉄系合金複合材料を実現することを第一の目的とし、その先にある材料表面の摺動による摩耗や腐食の抑制、自動車および重機等の部品・構造物の信頼性を向上させるコーティング技術の基礎を確立することを目的として研究を実施した。鉄系材料粉体とCNT等の機能性粒子との混合粉体の超音速投射による複合材料厚膜の合成、および表面修飾鉄系合金を用いた機能性複合材料コーティングについて実施したが本報告では主に表面修飾鉄系合金を用いた機能性複合材料コーティングについて述べる。

## 3. 実験方法

コールドスプレー法には汎用のコンプレッサによって圧縮できる0.2~1.0 MPaの作動ガスを用いる低圧コールドスプレー法とそれ以上のガス圧の高圧コールドスプレー法がある。本研究ではプロセスを簡易にすべく、低圧コールドスプレー法を選択し、CS装置にはDYMET 423(OCPS社製)を用いた。作動ガスには、0.4~0.64 MPaの窒素を用い、ヒータによって600 Kに加熱し、加速器に導入した。ラバルノズル先端と基板の間距離は12 mmとした。一方、膜の原料粒子はパウダーフィーダから一定量ずつ、ラバルノズルへ供給し、投射した。ノズル内で加速された鉄系粒子を基板に超音速で衝突させ、#46のホワイトアルミナで処理したA1050基材上に堆積させた。本研究ではノズルを50 mm/sで基板上を10回スキャンさせ、膜を基材上に作製した。

純鉄を用いた場合、本CS法では粒子同士の摩擦や粒子表面の急速酸化により、発火の恐れがあった為、鉄系粒子でありながら発火抑制剤として炭素を0.5 wt.%含むマイクロ用鉄系粉体であるRS-K (Powder Tech)を原料粒子として用いた。粒子の表面を変質・硬化させることを目的に図2のように窒素雰囲気下で1100 Kで20分間同粒子を熱処理し、さらに急速冷却を行った粒子についても準備し、これら熱処理による効果も調査した。

粒子の熱処理による作製される膜の硬さを評価するため、押し込み方試験を実施した。膜の粗さの影響を最小限にするため、測定前に膜表面をフライスにより削り、粗さの影響を極力抑制した。微小押し込み硬さ試験機：エリオニクス ENT-1100a を用い、圧子にバーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いて最大荷重 100 mN, 押し込み速度 2 mN/s で押し込み、最大荷重で 15 s 保持したのち除荷し、得られた膜の硬さなどの機械的な特性を評価した。

さらに X 線回折計(XRD)を用いて得られた膜の結晶構造も評価した。粉末 X 線回折計 (X'Pert-MPD-OES)を用いて CuK $\alpha$  線を用いて計測した。0.02 deg/s の速度で測定した。



図2 表面処理の様子

表1 RS-Kの粒度分布

Size[ $\mu\text{m}$ ]	Percentage[%]
250-150	0.6
150-75	47.8
75-53	18.2
53-45	8.8
45-	24.6

#### 4. 実験結果

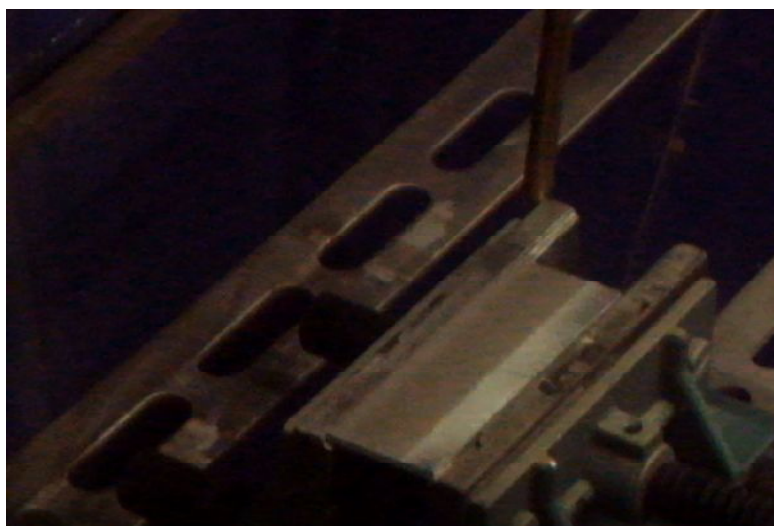


図3 A1050 基板上に鉄系粒子を CS 法により堆積している様子

CS 法により鉄系粒子 RS-K を投射したところ、図3に示すように投射粒子が発火等することなく、膜が堆積された。圧縮空気を作動ガスとして用いて同様に投射を試みたが、同粒子は発火することなく、膜を得ることができると示された。図4に A1050 基板上に窒素ガスを作動ガスとして用いて堆積させた鉄系材料膜の外観を示す。熱処

理前の粒子を堆積させた膜はやや茶色がかった色を呈し、熱処理を施した粒子から作製した膜は黒色を示していた。膜の 3 点の厚さは左部よりそれぞれ熱処理をしていない粒子から作製した膜は 70~100  $\mu\text{m}$  で、熱処理をした粒子から作製した膜は 69~77  $\mu\text{m}$  であった。この同条件で膜の厚さに差が出たことから粒子表面の硬さや堆積後の膜の硬さに変化が生じ、粒子の塑性変形量が熱処理により減少したことが示唆された。

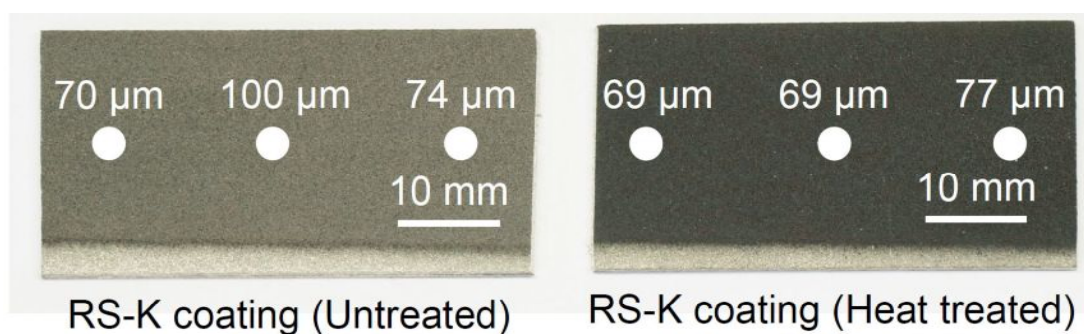


図 4 A1050 基板上に堆積した鉄系膜の外観と各部の膜の厚さ

押し込み-荷重プロファイルおよび各試料のインデンテーション硬さを図 5 に示す。Al 基板より明らかに高い硬さを膜の堆積部は示しており、さらに熱処理により、 $1600 \text{ N/mm}^2$  まで硬さ値は上昇した。粒子の熱処理という最も簡単なプロセスの適用し、表面を変質・硬化させた粒子の使用により、膜の硬さを変化させる事ができる事が示された。

両膜の X 線回折チャートを図 6 に示す。(110), (200), (211), (220)の $\alpha\text{-Fe}$ の結晶面が観察され、熱処理後の粒子を使用した試料では低角度側に図 6 の赤矢印で示した酸化した鉄成分も観測された。このことから本粒子では粒子表面の酸化が熱処理により進んでいると考えられる。また、観測はされなかったが、窒素中での熱処理であり、表面窒化などの可能性も期待したが、現状では XRD で観測される大きさの結晶まで成長はしていないことも示された。この事から押し込み方さ試験で示された硬さ値の上昇は粒子の熱処理による酸化等の結果であると考えられた。

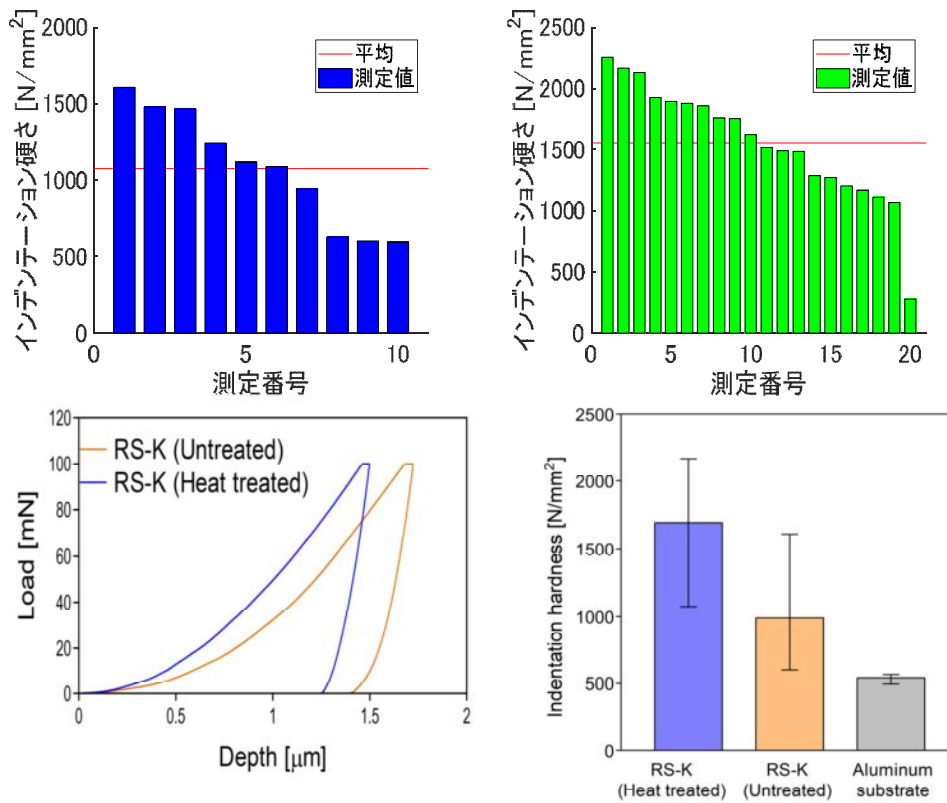


図5 作製した試料およびA1050基板上への押し込み方さ試験結果

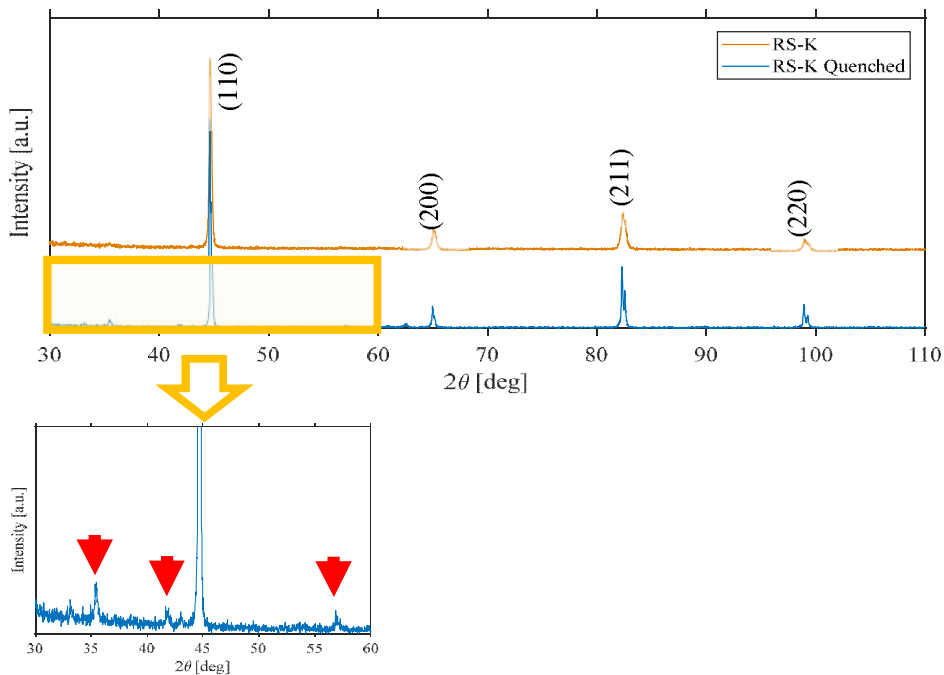


図6 作製した試料のX線回折チャート

## 5. まとめ

カイロ用鉄系粒子である RS-K およびこれを熱処理した粒子から CS 法を用いて 100  $\mu\text{m}$  膜を作製したところ、熱処理により膜の硬さが上昇する事が示された。また、この硬さの上昇が熱処理による粒子表面酸化等の改質によるものと示唆された。

本研究ではここでは評細は延べないがこの他に SKD, 純鉄等の膜を本法により得ることができる事も示されている。この際に熱処理を粒子に施すことで硬さの上昇などの膜特性を制御できることも把握できている。更にこれらの金属粒子に CNT を混合した粒子を用いることで膜に摩擦係数を抑制させ、摺動性能を付与できることも示された。一方で膜の厚さを 1 mm 以上にする事はできず、今後の課題として残った。

## 6. 展望

本低圧 CS 法は非常に簡単なプロセスでありながら粒子に処理を加えたり、混合粒子を用いることで、これまでになく材料を創生できる事が示された。特に本報告研究では粒子の熱処理に着目し、鉄系材料内に酸化、窒化相等の硬化を齎す相を導入することができた。この研究の広義な目標は2つ以上の材料からなる複合材料に展開し、通常は共存し得ない2つの材料を共存させた複合材料を極簡単なプロセスで実現する点にある。原料粉体を単純に機械混合や熱処理し、作動ガスに載せ、基材に衝突させて厚膜を堆積していくという極めて簡易的なプロセスにより、今までと異なる特性を持つ材料を部材表面に付与できる。今後は、本報告でも述べた熱処理技術を応用し、同じ材料でも相の異なる、例えばオーステナイト相に局部的にマルテンサイト相を分散させた複合相を有する厚膜の形成する技術を模索していく予定である。その結果、この世に実在し得なかった機能性複合材料を実現することができ、鉄系材料の産業上の適用範囲を拡大できると予測できる。更に本プロセスは1 + 1の混合体のみではなく、無限の組み合わせが存在し得るプロセスであり、学術に領域における新領域を形成できると期待できる。

## 7. 研究成果の公表

- WataruNakayama, NobuhisaAta, Nana Okimura, Satoshi Momozono, Yuki Hirata, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka, STEEL COATING DEPOSITED BY COLD SPRAY METHOD FROM STEEL PARTICLEThe, 5th Asian Symposium on Materials and Processing(ASMP2018), 2018年12月7日, 8日 Swissôtel Le Concorde (バンコク, タイ)
- 同研究の発表予定  
日本溶射学会 2019年度春季全国講演大会  
The 13th New Diamond and Nano Carbon Conference(NDNC 2019) which will be held at the scenic east coast of Taiwan from May 12-17, 2019.  
応用物理学会 秋季講演会：北海道大学

◆ 本研究に多大なるご支援を頂きました一般財団法人 大畑財団に御礼を申し上げます。  
誠にありがとうございました。