

平成20～22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「自動車パワートレイン摺動部における溶射技術の開発」

(九州0804001)

研究開発成果等報告書

平成23年3月

委託者 九州経済産業局

委託先 財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的および目標	・・・	2
1-2	研究体制	・・・	4
1-3	成果概要	・・・	9
1-4	当該研究開発の連絡窓口	・・・	10

第2章 本論

2-1	①鉄ベース（Fe, C, Cr）の溶射材料の開発	・・・	11
1)	①-1 コールドスプレイ用最適合金設計	・・・	11
2)	①-2 コールドスプレイ用粉体作製法の確立	・・・	12
3)	①-3 窒素対応型ノズルへの合金組成の再設計	・・・	13
2-2	②コールドスプレイ法（カインティックスプレイ法）の溶射方法と装置開発	・・・	16
4)	②-1 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズル形状の開発	・・・	16
5)	②-2 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズルの試作	・・・	17

第3章 全体総括

3-1	全体総括	・・・	20
3-2	目標に対する成果	・・・	20
3-3	今後の計画	・・・	20

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的および目標

1) 研究開発の背景と目的

CO₂削減等の自動車産業をとりまく社会環境は厳しさを増し、経済産業省と国土交通省の合同審議会では「2015年までに23.5%の燃費向上の義務化」が決定されるなど、厳しい状況にある。この燃費向上の7割はパワートレインによる達成が必要となっており、小型化・軽量化が必須となっている。また材料の安定した調達の視点からレアメタル使用量の削減が必要とされている。これらの要求の達成のためには、硬質皮膜の活用が必要とされており、本委託業務では自動車パワートレイン（動力伝達部）の摺動部材表面に耐面圧性能に優れた硬質皮膜の形成のための新しい溶射技術を開発し、早期に事業化することを目的とした。

2) 研究項目（テーマ）と技術目標値（H20年度～H22年度）

パワートレイン部品は全般に小型化・軽量化が問題となっているが、特にトラクションドライブ方式のトランスミッションは大きさ・重量の問題から普及が進んでいない。このためトラクションドライブ方式トランスミッションの軽量化は必須であり、800HVの硬さの皮膜の形成ができれば、大幅な普及が可能となる。そこで、本委託業務の研究開発では溶射温度を低くできる新しい溶射方法（例えば、コールドスプレイ）を用い、コスト削減を目的として、新しい溶射方法で使用される高価なヘリウムガスの使用量を減らし、約1/10の値段である窒素を混合したガスを使用する施工技術の開発を実施する。従って、技術的目標値としては、

- ・稀少金属（レアメタル）を使用せず、
- ・窒素混合ガスを使用する条件下で、（窒素混合ガス4割以上、低コスト化）
- ・硬さ800HV以上の皮膜形成を可能とするコールドスプレイ技術の開発、

として、平成20・21年度実施し、各年度の技術的目標値を達成した。

一方、川下産業から使用環境温度300℃（1時間）を想定する必要がある等の新たな技術課題が生じたため、平成22年度（最終年度）は事業化に向けて、全体の技術的目標を以下に示す通りに変更し、

- ・稀少金属（レアメタル）の使用を極力少なく（各レアメタル元素の添加量1～2%程度）した粉体を窒素混合ガス（窒素混合ガス4割以上）で成膜（低コスト化）し、
- ・硬さが800HV以上で300℃（1時間）熱処理後の硬さ低下が鉄鋼材料SUJ2と同等以上の性能を有する皮膜形成、または、
- ・耐面圧性能（疲労耐久性）がSUJ2と同等以上の性能を有する皮膜形成が可能となるコールドスプレイ技術の開発、

とした。

表1に平成22年度の研究項目（テーマ）とその技術的目標値の関連に示す。

研究項目②の溶射粒子速度は当初計画では600m/sec以上としていたが、平成21年度の研究成果を踏まえ、溶射粒子速度は目標920m/sec以上と変更した。

表1. 本委託業務における研究項目(テーマ)と技術目標値(H22年度)

研究項目 (テーマ)	技術的目標値
①鉄ベース(Fe, C, Cr)の溶射材料の開発	従来 720HV → 開発品 800HV以上
①-3 窒素対応型ノズルへの合金組成の再設計 (H21年度, H22年度 実施)	平成22年度: <ul style="list-style-type: none"> ・Fe-C-Cr-Si-(Mo・W・Co)系合金材料を用い、硬さが800 HV以上の皮膜の形成を窒素混合ガスで達成(窒素混合ガス4割以上) ・300°C(1時間)熱処理後の硬さがSUJ2と同等以上の性能を有する皮膜の形成 ・耐面圧性能(疲労耐久性)がSUJ2と同等以上の性能を有する皮膜の形成
②コールドスプレイ法(カインेटックスプレイ法)の溶射方法と装置開発	安価な窒素を混合したガスを用いた条件で溶射粒子を920m/sec以上の速度
②-2 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズル試作 (H21年度, H22年度 実施)	平成22年度: <ul style="list-style-type: none"> ・試作したノズルを用いて、試作したFe-C-Cr-Si-(Mo・W・Co)系合金粒子の速度が目標920m/sec以上で、皮膜を形成

参考として、本委託業務における当初計画時の平成20年度から平成22年度の3年間の研究項目(テーマ)とその技術的目標値を表2に示す。

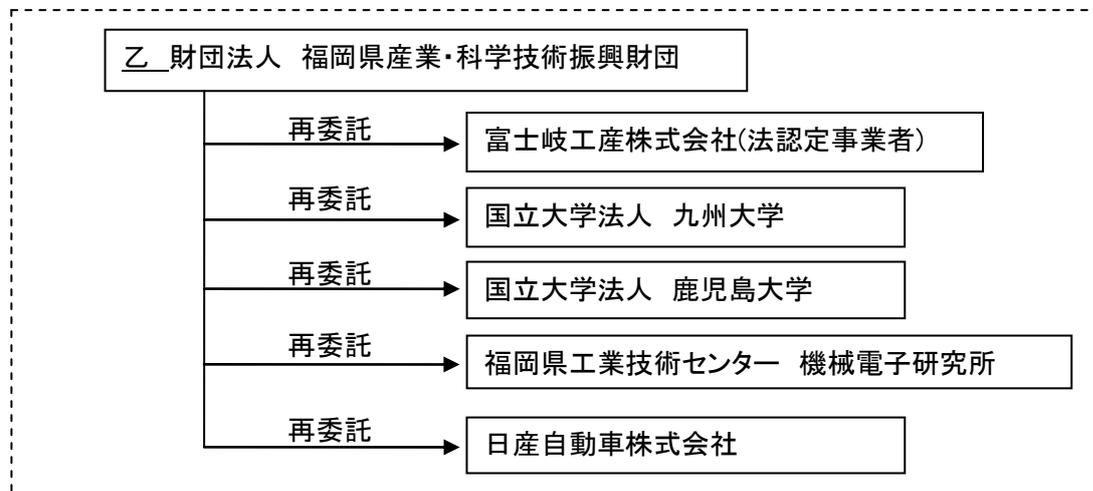
表2. 提案時の本委託業務における研究項目(テーマ)と技術目標値(H20-22年度)

研究項目 (テーマ)	技術的目標値
①鉄ベース(Fe, C, Cr)の溶射材料の開発	従来 720HV → 開発品 >800HV
①-1 コールドスプレイ用最適合金設計 (H20年度, H21年度 実施済み)	硬さ 800HV 以上をヘリウムガスで達成.
①-2 コールドスプレイ用粉体作製法の確立 (H20年度, H21年度 実施済み)	粉体供給の変動量が10%以内となる粉体の開発.
①-3 窒素対応型ノズルへの合金組成の再設計 (H21年度, H22年度 実施)	硬さ 800HV 以上を窒素混合ガスで達成(窒素混合ガス4割以上)
②コールドスプレイ法(カインेटックスプレイ法)の溶射方法と装置開発	安価な窒素を混合したガスを用いた条件で、溶射粒子を 600 m/sec 以上の速度
②-1 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズル形状の開発 (H20年度, H21年度 実施済み)	シミュレーションで粒子速度が 600 m/sec
②-2 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズルの試作 (H21年度, H22年度 実施)	実際のFe合金粒子の速度が 600 m/sec

1-2 研究体制

1) 研究組織及び管理体制

(1) 研究組織(全体)



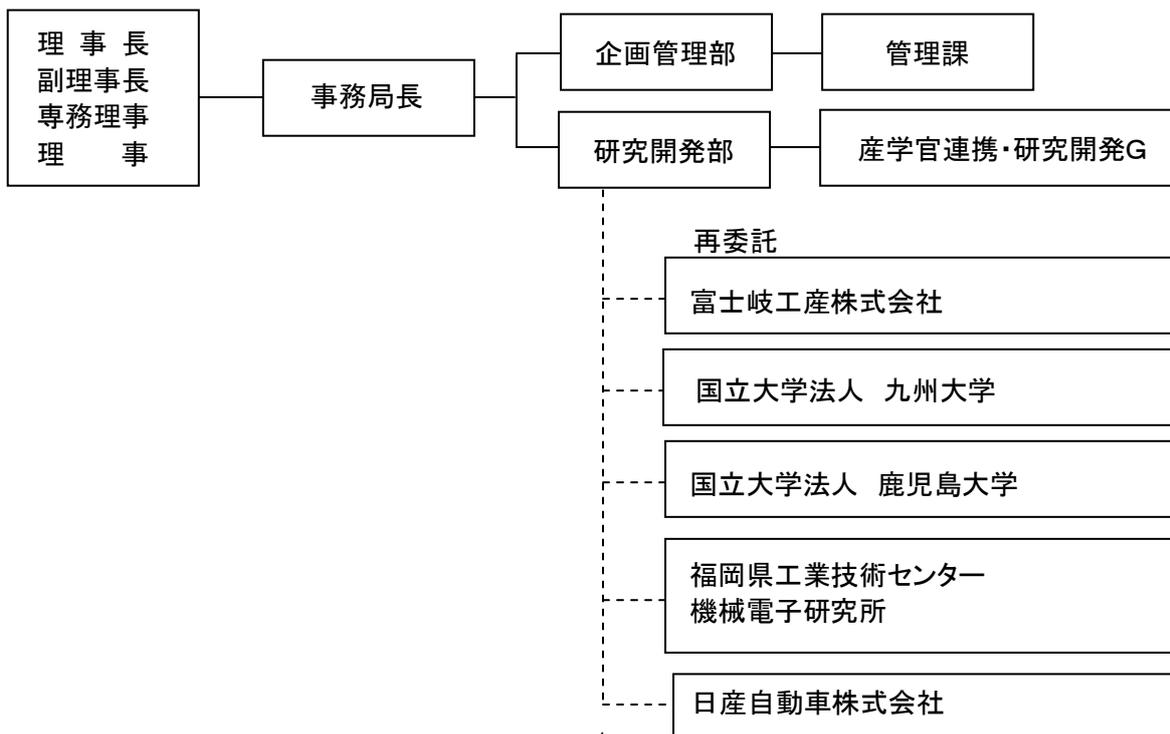
総括研究代表者(PL)
 所属: 富士岐工産株式会社
 役職: 技術室 室長
 氏名: 坂田 一則

副総括研究代表者(SL)
 所属: 九州大学工学研究院
 役職: 准教授
 氏名: 宮原 広郁

2) 管理体制

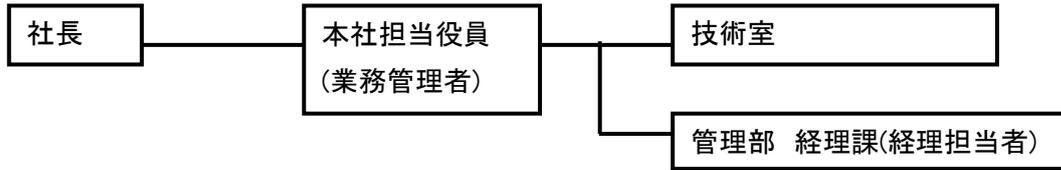
(1) 事業管理者

財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団

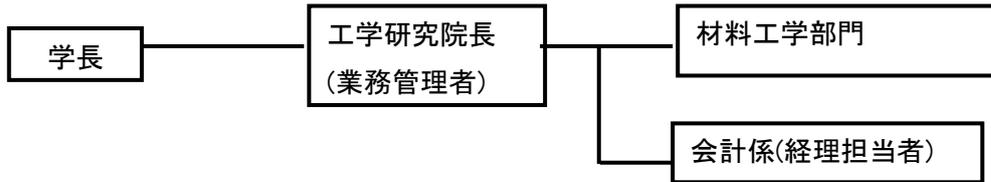


2) (再委託先)

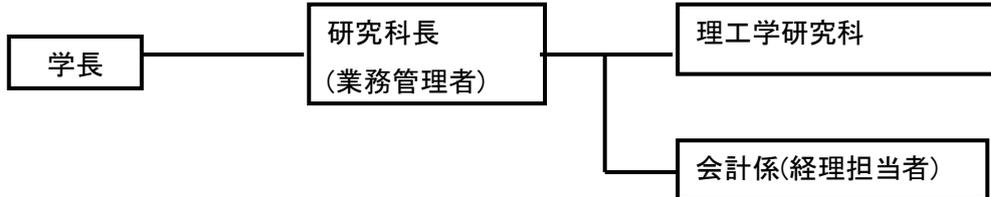
富士岐工産株式会社



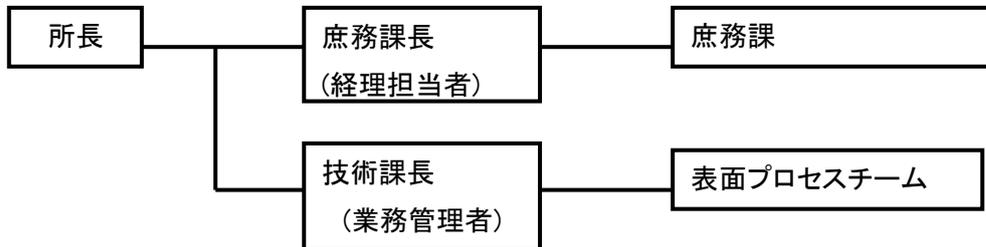
国立大学法人 九州大学



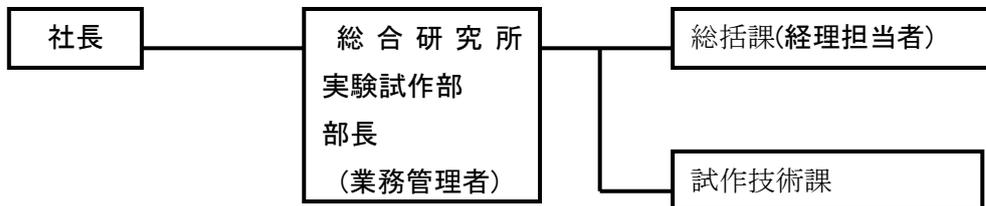
国立大学法人 鹿児島大学



福岡県工業技術センター機械電子研究所



日産自動車株式会社



3) 管理員及び研究員

【事業管理者】

財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団

(1)管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
山口 雅裕	研究開発部 部長	③
吉海 和正	研究開発部 主幹	③
吉村 賢二	研究開発部 副主幹	③
内野 正和	研究開発部 専門研究員	③
米澤 英彦	研究開発部 事務主査	③
松尾 朱三江	研究開発部 サブマネージャー	③
小村 和彦	企画管理部 管理課長	③
平田 学	企画管理部 事務主査	③
石川 正洋	企画管理部 主任主事	③

【再委託先】※研究員のみ

富士岐工産株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
坂田 一則	技術室 室長	①, ②
安藤 孝顕	技術室 課長	②-1
田籠 康児	技術室	②-1, ②-2
杉山 尚樹	技術室	①-1, ①-2, ①-3
佐々木 志興	技術室	①-3
竹之内 正敏	技術室	②-1, ②-2
岡 大翼	技術室	②-2
新屋 康弘	技術室	①-1, ①-2, ①-3
三輪 直久	技術室	①-3

国立大学法人 九州大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
宮原 広郁	工学研究院 准教授	①-1, ①-2, ①-3
成田 一人	工学研究院 助教	①-1, ①-2, ①-3

国立大学法人 鹿児島大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
片野田 洋	理工学研究科 准教授	②-1, ②-2

福岡県工業技術センター機械電子研究所

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
小野 幸徳	材料技術課長	①-1, ①-2
廣瀬 政憲	材料技術課長	①-1, ①-2, ①-3
古賀 義人	材料技術課表面プロセスチーム・研究員	①-1, ①-2, ①-3

日産自動車株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
南部 俊和	総合研究所 実験試作部試作技術課 主担	②-2
高嶋 和彦	総合研究所 実験試作部 試作技術課	②-2

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属, 氏名

(事業管理者)

財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団

(経理担当者) 企画管理部 管理課長 小村 和彦

(業務管理者) 研究開発部 部長 山口 雅裕

(再委託先)

富士岐工産株式会社

(経理担当者) 管理部 経理課 安田 雅貴

(業務管理者) 本社担当役員 真鍋 聡

国立大学法人 九州大学

(経理担当者) 工学部等経理課 経理課長 井上 勝敏

(業務管理者) 工学研究院長 日野 伸一

国立大学法人 鹿児島大学

(経理担当者) 理工学研究科等工学系事務課会計係 会計係長 若松 重之

(業務管理者) 理工学研究科 研究科長 福井 泰好

福岡県工業技術センター機械電子研究所

(経理担当者) 庶務課長 松本 啓

(業務管理者) 材料技術課長 廣瀬 政憲

日産自動車株式会社

(経理担当者) 総合研究所 実験試作部 総括課 課長 大和田 優

(業務管理者) 総合研究所 実験試作部 部長 大谷 利一

(4)他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

推進委員会委員

(外部推進委員)

氏名	所属・役職	備考
大城 桂作	大分工業高等専門学校・学校長	アドバイザー
袖岡 賢	(独)産業技術総合研究所 つくば西事業所・主任研究員	アドバイザー
山本 知己	大同特殊鋼株式会社 高機能部材事業部 粉末部材部 粉末工場 粉末技術開発室 室長	アドバイザー

(内部推進委員)

氏名	所属・役職	備考
真鍋 聡	富士岐工産株式会社 取締役副社長 管理部長	
坂田 一則	富士岐工産株式会社 技術室 室長	PL
安藤 孝顕	富士岐工産株式会社 技術室 課長	
田籠 康児	富士岐工産株式会社 技術室	
杉山 尚樹	富士岐工産株式会社 技術室	
佐々木 志興	富士岐工産株式会社 技術室	
竹之内 正敏	富士岐工産株式会社 技術室	
岡 大翼	富士岐工産株式会社 技術室	
新屋 康弘	富士岐工産株式会社 技術室	
三輪 直久	富士岐工産株式会社 技術室	
宮原 広郁	国立大学法人 九州大学 工学研究院 准教授	SL
成田 一人	国立大学法人 九州大学 工学研究院 助教	
片野田 洋	国立大学法人 鹿児島大学 理工学研究科 准教授	
廣瀬 政憲	福岡県工業技術センター機械電子研究所 材料技術課長	
古賀 義人	福岡県工業技術センター機械電子研究所 材料技術課 表面プロセスチーム・研究員	
南部 俊和	日産自動車株式会社 総合研究所 実験試作部 試作技術課 主担	
高嶋 和彦	日産自動車株式会社 総合研究所 実験試作部 試作技術課	

山口 雅裕	財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団 研究開発部 部長	
猪ノ口 博文	財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団 産学コーディネータ	

(5) 知的財産権の帰属

知的財産権は全て当方に帰属することを希望.

(6) その他

“なし”

1-3 成果概要

① 鉄ベース(Fe, C, Cr)の溶射材料の開発

研究項目「①-1 コールドスプレイ用最適合金設計」における技術的目標値として、「800HV以上の皮膜形成に向けたFe-C-Cr系合金設計と粉末作製・皮膜評価」、研究項目「①-2 コールドスプレイ用粉体作製法の確立」における技術的目標値として、「800HV以上の皮膜形成に向けた適切な粉体作製法の決定」および研究項目「①-3 窒素対応型ノズルへの合金組成の再設計」における技術的目標値として、当初の計画を変更して、川下産業の技術的に最高水準のニーズに取り組むために、「Fe-C-Cr-Si-(Mo・W・Co)系合金材料を用い、硬さが800HV以上の皮膜の形成を窒素混合ガスで達成(窒素混合ガス4割以上)」、「300℃(1時間)熱処理後の硬さがSUJ2と同等以上の性能を有する皮膜の形成」および「耐面圧性能(疲労耐久性)がSUJ2と同等以上の性能を有する皮膜の形成」を掲げ、1) Feベースの合金設計、2) 粉体作製法の確立と粉体作製、3) 作製した粉末で成膜した皮膜の評価を行なった結果、研究開発の達成度は、当初計画に対して、技術的目標値を満たす、Fe-C-Cr系合金、Fe-C-Cr-Si系合金、Fe-C-Cr-Mo-W(-N)系合金およびFe-C-Cr-Co-V系合金材料の開発と表面酸化膜が少ない粉体の作製技術を開発し、Fe-C-Cr系合金およびFe-C-Cr-Si-Co-V系合金粉末材料を従来のコールドスプレイ装置(KM装置)において、85%以上のヘリウムガスの作動条件で成膜を達成すると共に800HV以上の皮膜硬さを得ることを可能とした。また、形成した皮膜特性や成膜のメカニズムの解明を行った。800HV以上の皮膜硬さを得ることができた粉末材料を使用して、ヘリウム100%の作動ガスによって作製した皮膜は、スガ摩耗試験結果においてSUJ2と同等以上の耐摩耗性を示した。しかしながら、今回の試作皮膜は日産自動車株式会社保有の高速二円筒試験機による高面圧条件下での転動疲労寿命評価において、SUJ2より低く、現状では未達成であるが、これからの補完研究によって、溶射条件の設定(ガス温度の高温化など)と高硬さ・高じん性材料の開発(炭化物系材料など)により、耐面圧性能についても達成できる見通しを得ることができた。

② コールドスプレイ法(カインティックスプレイ法)の溶射方法と装置開発

研究項目「②-1 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズル形状の開発」における技術的目標として、「シミュレーションで粒子速度が600 m/sec」および「②-2 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズルの試作」における技術的目標値として、「実際のFe合金粒子の速度が600 m/sec」を平成21年度の研究開発結果から、Fe系合金粒子の臨界速度を実験式から求め、「試作したノズルを用いて、試作したFe-C-Cr-Si-(Mo・W・Co)系合金粒子の速度が目標920 m/sec以上で皮膜を形成すること」に平成22年度から変更して、1) 数値シミュレーションの実施、2) 数値シミュレーション精度向上実験を行い、さらに、シミュレーションにより設計したノズル形状に基づき、第1号～第3号ノズルを試作し、併せて、ガス温度を600℃まで加熱できるガスヒーターを設計・製作し、コールドスプレイ用集塵チャンバーに取付けて噴射・成膜試験を行なった結果、研究開発の達成度は、当初計画に対して、技術的目標値を満たす、粒子速度920 m/secを2号ノズルで達成した。この2号ノズルを用いて、⑩Fe-C-Cr-Si-V-Coに炭化物粒子を混合させた粉末を使用して、施工条件(ヘリウム圧力1.0 MPa,abs, モル分率0.6)で、X-Yトラバーサーに取り付けた試験片に成膜することができたが、断面硬さは765HV(10点平均)で、従来のコールドスプレイ装置の100%ヘリウム条件より皮膜硬さは約10%低い結果であった。次に、更なる粒子の高速化を目指して、シミュレーションを行い、第3号ノズル設計・製作した。しかしながら、更に高速化を狙った第3号ノズルでは擬似衝撃波がノズル内に留まっている状態である不始動(第3章 5)節で詳述)が発生したため、粒子速度920 m/secは未達であったが、その原因調査と対策を検討・実施し、粒子速度920 m/sec以上を得る見通しを得た。さらに、平成22年度に設計・製作したX-Yトラバーサーを用いて、前述の通り、試験片の所定の領域に成膜可能であることを確認したので、今後の補完研究により、試験片に成膜させ、その皮膜特性について評価することを可能にする見通しを得た。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団 研究開発部

Tel ; 092-725-2781 Fax ; 092-725-2786

第2章 本論

2-1 ① 鉄ベース (Fe, C, Cr) の溶射材料の開発

研究項目「①-1 コールドスプレイ用最適合金設計」における技術的目標値として、「800HV以上の皮膜形成に向けたFe-C-Cr系合金設計と粉末作製・皮膜評価」、研究項目「①-2 コールドスプレイ用粉体作製法の確立」における技術的目標値として、「800HV以上の皮膜形成に向けた適切な粉体作製法の決定」を設定し、さらに研究項目「①-3 窒素対応型ノズルへの合金組成の再設計」における技術的目標値として、当初の計画を変更して、川下産業の技術的最高水準のニーズに対応しうる、「Fe-C-Cr-Si-(Mo・W・Co)系合金材料を用い、硬さが800HV以上の皮膜の形成を窒素混合ガスで達成（窒素混合ガス4割以上）」、「300°C（1時間）熱処理後の硬さがS U J 2と同等以上の性能を有する皮膜の形成」および「耐面圧性能(疲労耐久性)がS U J 2と同等以上の性能を有する皮膜の形成」を掲げ、1) Feベースの合金設計、2) 粉体作製法の確立と粉体作製、3) 作製した粉末で成膜した皮膜の評価を行なった。その結果、研究開発の達成度は、当初計画に対して、技術的目標値を満たす、Fe-C-Cr系合金、Fe-C-Cr-Si系合金、Fe-C-Cr-Mo-W(-N)系合金およびFe-C-Cr-Co-V系合金材料の開発と表面酸化膜が少ない粉体の作製技術を開発し、Fe-C-Cr系合金およびFe-C-Cr-Si-Co-V系合金粉末材料を従来のコールドスプレイ装置(KM装置)において、85%以上のヘリウムガスの作動条件で成膜を達成すると共に800HV以上の皮膜硬さを得ることを可能とした。形成した皮膜特性や成膜のメカニズムの解明を行った。得られた結果から、800HV以上の皮膜硬さを得ることができた粉末材料を使用して、ヘリウム100%の作動ガスによって作製した皮膜は、スガ摩耗試験結果においてS U J 2と同等以上の耐摩耗性を示した。しかしながら、今回の試作皮膜は日産自動車株式会社保有の高速二円筒試験機による高面圧条件での転動疲労寿命評価において、S U J 2より低い結果を示し、現状では未達成であるが、これからの補完研究によって、溶射条件の設定（ガス温度の高温化など）および高硬さ・高じん性材料の開発（炭化物系材料など）により、耐面圧性能についても達成できる見通しを得ることができた。

1) ①-1 コールドスプレイ用最適合金設計

Fe-C系合金の組織に及ぼす炭素濃度および冷却速度依存性について解析し、炭化物分散のみならず母相をマルテンサイト組織にすることにより、粉体粒子硬さを800HV以上にできることを明らかにした。また、マルテンサイト組織の場合、粉体の生産上必要となるシリコン(Si)の添加は硬さをわずかに向上させることを明らかにした。Fe-0.4%CおよびFe-0.8%C合金で800HV近傍まで粒子硬さを上昇させることを可能とする合金成分と冷却速度を設計した。また、これに並行して、市販の比較材料、試験材料粉末の特性評価を行い、合金設計にフィードバックした。作製した粉体（開発材料）や市販の比較材料や試験材料の成膜試験を実施し、成膜に必要な粉体の粒度分布や表面状態の知見を得ると共に、800HV以上の皮膜硬さを得るための粉体粒子自体に必要な硬さの知見を得た。

Fe-C-Cr-Si系合金でも、硬さや組織に及ぼすC濃度やCr濃度及びSi濃度について

解析し、800HV 近傍まで粒子硬さを上昇することを可能とする合金成分と冷却速度を設計した。Fe-C-Cr-Si の組成に配合して、母相をマルテンサイト組織にしつつも残留オーステナイトを20%分散させることにより、母材で720HV、皮膜で800HV 以上にできることを明らかにした。サブゼロ処理することにより、母材で800HV を超えることが出来る指針を得た。150℃ (423K) ~ 350℃ (623K) で熱処理することにより、試料の硬さが低下したが、これはマルテンサイトからの炭化物の析出と残留オーステナイトがベイナイトへ変態することに起因するものと考えられた。また、これに並行して、市販の比較材料、試験材料粉体の特性評価を行い、合金設計にフィードバックした。

以下、成果をまとめる。

- (1) Fe-C系合金の組織に及ぼす炭素濃度および冷却速度依存性について解析し、母相をマルテンサイト組織にすることにより、粒子硬さを800HV 以上にできることを明らかにした。また、マルテンサイト組織の場合、粉末の生産上必要となるSi 添加は硬さを向上させることを明らかにした。Fe-0.4% C ~ 0.8% C合金で、800HV 近傍まで粒子硬さを上昇することを可能とする合金成分と冷却速度を設計した。
- (2) 水アトマイズ法であれば粒子径が数十 μm の試料は急速冷却され、マルテンサイト組織を形成し、粒子硬さを800HV 以上にできることを明らかにした。
- (3) Fe-C-Cr系合金の組織に及ぼすC濃度、Cr濃度について解析し、Fe-C-Cr合金に配合して、母相をマルテンサイト組織にしつつも残留オーステナイトを20%分散させることにより、母材で720HV、皮膜で800HV 以上にできることを明らかにした。
- (4) サブゼロ処理することにより、母材で800HV を超えることが出来る指針を得た。
- (5) 423 ~ 623K で熱処理することにより、試料の硬さが低下したが、これはマルテンサイトからの炭化物の析出と残留オーステナイトがベイナイトへ変態することに起因するものと考えられた。

2) ①-2 コールドスプレイ用粉体作製法の確立

金属系粉体の製造方法には、工業的に最もよく用いられる水アトマイズ法、ガスアトマイズ法などがある。粉体製造方法によっては、組成・マイクロ組織・粉体形状が変化するため、粉体の送給安定性が損なわれる、硬さが変化する等の問題が生じる。このため、粉体製造に適した合金組成の再設計が必要となる。そこで、粉体の合金設計の参考にするために、市販されている鉄合金粉体を試験材料として粉体の特性評価およびコールドスプレイ法による成膜性の調査を実施した。また、高硬さ皮膜を造る場合、従来の溶射技術では、炭化物系サーメット材料が用いられる例が多い。そこで、市販の溶射材料のWC (タングステンカーバイド) -Co (コバルト)系粉体材料についても、比較材料として、焼結・粉砕法と造粒・焼結法によって作製した粉体の特性の調査とコールドスプレイ法による成膜性を調査した。次に、研究項目①-1の研究から得られた知見に基づき作製した粉体(開発材料)を使用してコールドスプレイ法による皮膜を作製し、皮膜金属組織解析、硬さ測定等を実施し、さらにそのデータに基づいた粉体作製に適した合金の再設計を実施した。粉体作製方法として水アトマイズ法を選定し、粉体作製を行った。粉体をノズルへ安定して送給が可能で、厚膜が形成可能となる粉体の作製を目標として、6種類の組成の粉体作製及び評価を行った。Fe-

C-Cr-Si合金を水アトマイズし、全酸素量0.3%以下の粉体をヘリウムガスでコールドスプレイすることで、皮膜硬さ800HV以上で、成膜効率が30%の皮膜形成を達成した。

また、皮膜の安定成膜のために、粉体送給の変動量が10%以内となる粉体の作製方法と供給方法について検討を行い、平均粒径が10 μ m以下の開発粉体をスラリー式粉末供給装置により、変動量9%以内で送給できることを確認した。

以下、研究成果をまとめる。

- (1) 研究項目①-1によりFe-C系合金の組織に及ぼす炭素濃度および冷却速度依存性について解析した知見に基づき、水アトマイズ法により、粉体を外注作製した。製作した粉体特性評価により、800HVを超える粉体の製作が可能である知見を得た。
- (2) これに並行して、市販の比較材料、試験材料粉体の特性評価を行い、合金設計にフィードバックした。
- (3) 製作した開発材料粉体や市販の比較材料や試験材料の成膜実験を実施し、成膜に必要な粉体の粒度分布や表面状態の知見を得ると共に、800HV以上の皮膜硬さを得るための粉体粒子自体に必要な硬さの知見を得た。
- (4) コールドスプレイ皮膜の歩留りは、粉体の含有酸素量、粉体粒径、粉体硬さの3つが主要なパラメータとなっている。
- (5) 粉体の平均体積メディアン径を小さくすると皮膜硬さが低下する。
- (6) サブゼロ処理により粉体硬さ及び皮膜硬さは向上する。
- (7) 体積メディアン径を約7 μ mから約4 μ mに再分級すると歩留りが改善する。
- (8) 変動量10%以内での粉体の送給には、粉体をスラリー化して送給する必要がある。

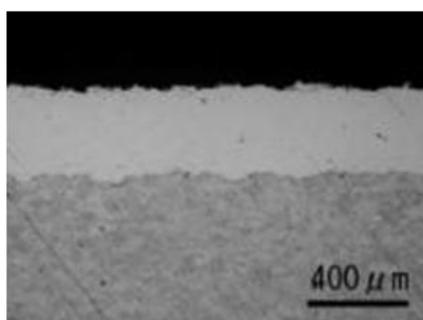
3) ①-3 窒素対応型ノズルへの合金組成の再設計

平成20年度、21年度で800HV以上となる粉体の設計を実施したが、並行して窒素ガスでの施工を目標として新規にノズルの設計・試作を実施している。新規に開発するノズルでは、ヘリウムと窒素の混合ガスを用いた施工を目指していることから、ノズル内のガス温度と比較して、より高温での施工が必要となる可能性がある。このため、この新規に開発するノズルに適合する粉体組成の検討が必要となっている。また、川下産業のニーズ調査において、施工後の溶射皮膜の使用条件として300 $^{\circ}$ Cでの焼戻し抵抗が大きいことが要望されていることが判明した。

そこで、平成21年度は粉体の表面酸化の問題、溶射施工時の粉体の焼戻しの問題とコールドスプレイ溶射皮膜の使用時の焼戻しの問題について検討を行った。なお、これらの課題のうち「粉体の表面酸化の問題」については「②-2 コールドスプレイ用粉体作製方法の確立」において粉体の分析結果・歩留りの問題から検討を行い、Crを添加することで表面酸化の少ない粉体になると考えられるという結論を得た。

平成22年度において、研究項目「①-3 窒素対応型ノズルへの合金組成の再設計」における技術的目標値として、当初の計画を変更して、川下産業の技術的最高水準のニーズに取り組むために、「Fe-C-Cr-Si-(Mo·W·Co)系合金材料を用い、硬さが800HV以上の皮膜の形成を窒素混合ガスで達成(窒素混合ガス4割以上)」、「300 $^{\circ}$ C(1時間)熱処理後の硬さが、SUJ2と同等以上の性能を有する皮膜の形成」および「耐面圧性能(疲労耐久性)がSUJ2と同

等以上の性能を有する皮膜の形成」を掲げ、1) Feベースの合金設計、2) 粉体作製法の確立と粉体作製、3) 作製した粉末で成膜した皮膜の評価を行なった結果、研究開発の達成度は、当初計画に対して、技術的目標値を満たす、Fe-C-Cr系合金およびFe-C-Cr-V-Co系合金材料の開発と表面酸化膜が少ない粉体の作製技術を開発し、従来のコールドスプレイ装置(KM装置)において、85%以上ヘリウムガスの作動条件で800HV以上の皮膜形成を達成した。Fe-C-Cr-Mo-W系合金をアトマイズ法により粉末を作製し、皮膜を作製したところ、成膜性は十分であり、さらに成膜した試料を鑄造試料と同様に各温度で熱処理した結果、300℃～550℃に熱処理することにより800HVを達成することが出来ることを見出した。皮膜特性や成膜のメカニズムの解明を行うために、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、②Fe-C-Cr系合金皮膜をTEM観察した。粒子内及び粒子/粒子境界にて撮影した高分解能電子顕微鏡(HREM)像のナノビーム電子回折(NBD)像観察から粒子/粒子境界がアモルファス化して接合していると考えられ、接合のメカニズムに解明の手がかりとなった。



上述の知見に基づき、表1に示す合金粉末を水アトマイズ法で作製し、粉体の特性の評価、粉体により、作製した皮膜の硬さ測定および組織の観察を実施した。図1に⑩Fe-C-Cr-Si-V-Co系合金皮膜の断面組織を示す。皮膜硬さ836HVの緻密な皮膜を得ることができた。

成膜した皮膜について、表3. に要約する。

図1. ⑩Fe-C-Cr-Si-V-Co皮膜

表3. 試作粉末と成膜結果およびその皮膜特性

粉体名称	処理	平均粒径 (μm)	粒子硬さ (Hv換算)	皮膜硬さ (Hv0.3)	成膜性 (歩留%)	粒子速度 (m/s)
①Fe-C-Cr	無	7.2	908	908	18	934
	分級	4.2		812	23	1088
	サブゼロ	7.2	937	剥離	14	895
②Fe-C-Cr	無	7.6	890	808	30	972
	分級	4.4		784	49	1056
	サブゼロ	7.6	945	821	26	938
③Fe-C-Cr-Si	無	7.8	910	757	27	957
	サブゼロ		931	777	23	-
④Fe-C-Cr-Si	無	7.8	853	剥離	6	931
	サブゼロ		944	剥離	4	-
⑤Fe-C-Cr-Si	無	8.5	822	剥離	9	960
	サブゼロ		908	剥離	7	946
⑥Fe-C-Cr-Si	無	9.2	715	604	31	968
	サブゼロ		823	622	31	979
⑦Fe-C-Cr-Si-Mo-W	無	8.5	760	769	31	946
	サブゼロ		844	785	34	-
⑧Fe-C-Cr-Si-Mo-W-N	無	8.0	774	762	32	932
	サブゼロ		848	784	31	-
⑨Fe-C-Cr-Si	無	8.1	691	837	4	921
⑩Fe-C-Cr-Si-V-Co	無	7.8	716	836	31	965

平成22年度に得られた成果は以下の通りである。

- (1) Fe-C-Cr三元系合金を用いて作製した皮膜では、粒子/粒子境界の接合層は10nm以下の厚みであり、酸素を含んだ状態でアモルファス化していると考えられた。一方、粒子内は、bccまたはbct構造のFeを母相として、CとCrが炭化物等の形で点在していると考えられた。
- (2) Si添加のみでは高温特性を改良することはできなかった。
- (3) Mo及びWを添加することにより300℃（1時間）保持以上の条件でも800HVを達成できた。この改良を行うのに必要な最低濃度はいずれの元素も数%であった。
- (4) 炭素濃度を3.6%以上にすると炭化物量の増加と硬さの向上があった。さらにVを添加した3.6C-Cr-Si-Vは500℃保持で再び800HVまで増加する特性があることを見出した。
- (5) 組成の変化は水アトマイズ粉の形状にはほとんど影響を与えていない。
- (6) 今回開発した粉体は、サブゼロ処理により粉体硬さ、皮膜硬さともに上昇する傾向が認められる。
- (7) ②Fe-C-Cr, ⑦Fe-C-Cr-Si-Mo-Wおよび⑩Fe-C-Cr-Si-V-Coの合金粉体は十分な成膜性、硬さを有することから今後の開発に適用できる。
- (8) 残留オーステナイト相（ γ 相）の相比が高いほど、粉体、皮膜の硬さが低い傾向が認められる。
- (9) ナノインデンテーションテスターによる硬さ、ヤング率の測定に関しては、補正が必要であるが、測定は可能と考えられる。

今後の課題として、本研究項目の技術的目標値の1つは、硬さ800HV以上で、コールドスプレイ法に適したFe-C-Cr粉体の合金設計である。Fe-C-Cr系合金は鑄造組織では母相組織をマルテンサイト系に制御しても750HVしか得られないが、コールドスプレイした皮膜は800HV以上の硬さを有する。TEM観察より、結合が強固であること、酸化物が予想より薄いことが皮膜の性質を向上させたものと考えられる。実機に用いる場合はナノスケールの組織が、マクロスケールでの組織及び物性とどのようにリンクしているか、その相関関係をさらに調査する必要がある。

また、Fe-C-Cr系合金に元素を追加して300℃（1時間以上）の使用条件でも800HVの硬さを保持できる合金組成を見出した。しかしながら、実機に利用する場合は、クリープ特性や皮膜密着強さ等の多くの物理的特性を収集する必要があると考えられる。

2-2 ② コールドスプレイ法(カインेटックスプレイ法)の溶射方法と装置開発

研究項目「②-1 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズル形状の開発」における技術的目標として、「シミュレーションで粒子速度が600 m/sec」および②-2 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズルの試作における技術的目標値として、「実際のFe合金粒子の速度が600 m/sec」を平成21年度の研究開発結果から、Fe系合金粒子の臨界速度を実験式から求め、「試作したノズルを用いて、試作したFe-C-Cr-Si-(Mo・W・Co)系合金粒子の速度が目標920 m/sec以上で皮膜を形成すること」に平成22年度から変更して、1) 数値シミュレーションの実施、2) 数値シミュレーション精度向上実験を行い、さらに、シミュレーションにより設計したノズル形状に基づき、1号～3号ノズルを試作し、併せてガス温度を600℃まで加熱できるガスヒーターを設計・製作し、コールドスプレイ用集塵チャンバーに取り付けて噴射・成膜試験を行なった結果、研究開発の達成度は、当初計画に対して、技術的目標値を満たす、粒子速度920 m/secを2号ノズルで達成した。この2号ノズルを用いて、⑩Fe-C-Cr-Si-V-Coに炭化物粒子を混合させた粉末を使用して、施工条件(ヘリウム圧力1.0 MPa,abs, モル分率0.6)で、X-Yトラバーサーに取り付けた試験片に成膜することができたが、断面硬さは、765 HV(10点平均)で、従来のコールドスプレイ装置の100%ヘリウム条件より皮膜硬さは約10%低い結果であった。次に、更なる粒子の高速化を目指して、シミュレーションを行い、3号ノズル設計・製作した。しかしながら、更に高速化を狙った3号ノズルでは擬似衝撃波がノズル内に留まっている状態である不始動(第2章 5)節で詳述)が発生したため、粒子速度920 m/secは未達であったが、その原因調査と対策を検討・実施し、粒子速度920 m/sec以上を得る見通しを得た。さらに、平成22年度に設計・製作したX-Yトラバーサーを用いて、前述の通り、試験片の所定の領域に成膜可能であることを確認したので、今後の補完研究により、試験片に成膜させ、その皮膜特性について評価することを可能にする見通しを得た。

4) ②-1 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズル形状の開発

作動ガスヘリウムに窒素を4割混ぜたガスの流れを並列計算機で解き、さらにガスにより加速される鉄系粒子の速度を計算した。各種パラメータの組み合わせはタグチメソッドにより決定した。216通りの計算結果を分析したところ、スロート直径、出口直径、ノズルの末広部長さを最適化とすることで600 m/secを上回る粒子速度が得られることが判った。

粒子画像流速測定(PIV)装置で、従来のノズルを使用し、ヘリウムガスを作動ガスとした場合の開発材料の粒子速度を計測し、数値シミュレーションで得られた粒子速度と比較し、粒子の平均直径を面積平均値で評価することで概ね一致することを確認した。この結果を今後に数値シミュレーションプログラムに反映することが可能になった。さらに、ガスキキサーを用いて、ヘリウムガスに窒素ガスを配合し、PIV装置を用いて開発材料の粒子速度を計測し、数値シミュレーションで得られた粒子速度と比較し、粒子の平均直径を面積平均値で評価することで概ね一致することを確認した。この結果を今後の数値シミュレーションプログラムに反映することが可能になった。

最適形状ノズル形状を数値シミュレーションと実験計画法を組み合わせ設計し、ヘリウムに窒素を4割混ぜた作動ガスにより加速される開発材料の粒子速度を計算し、600 m/secを上回る粒子速度を得られることが分かった。

次に、臨界速度の推算方法を確立するために、コールドスプレイによる開発材料の付着効率の実験データと粒度分布の測定結果及び粒子の衝突速度の数値シミュレーション結果を組み合わせることによって、臨界速度を推算する方法を確立した。その結果、開発材料の臨界速度は①Fe-C-Cr粉体で1000 m/sec程度、②Fe-C-Cr粉体で920 m/sec程度となった。

以下、研究成果をまとめる。

- (1) 粒子画像流速測定(PIV)装置で、従来のノズルを使用し、ヘリウムガスを作動ガスとした場合の開発材料の粒子速度を計測し、数値シミュレーションで得られた粒子速度と比較し、粒子の平均直径を面積平均値で評価することで概ね一致することを確認した。この結果を今後数値シミュレーションプログラムに反映することが可能になった。
- (2) 作動ガスヘリウムに窒素を4割混ぜたガスの流れを並列計算機で解き、さらにガスにより加速される鉄系粒子の速度を計算した。各種パラメータの組み合わせはタグチメソッドにより決定し、スロート直径、出口直径、ノズルの末広部長さを最適化することで600 m/secを上回る粒子速度が得られることが分かった。
- (3) ガスミキサーを用いて、ヘリウムガスに窒素ガスを配合し、PIV装置を用いて開発材料の粒子速度を計測し、数値シミュレーションで得られた粒子速度と比較し、粒子の平均直径を面積平均値で評価することで概ね一致することを確認した。この結果を今後数値シミュレーションプログラムに反映することが可能になった。
- (4) エア式コールドスプレイ装置で空気を作動ガスとして用いた場合の粒子速度をPIV装置により測定した。空気の作動ガスとしての利用が期待できることを示唆する結果を得た。
- (5) 数値シミュレーションにより第1号最適ノズルが数値シミュレーションにより得られた。

5) ②-2 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズルの試作

研究項目②-1で求めた最適形状のアルミナセラミック製第1号ノズルを試作した。開発材料を用いて、ヘリウムガスを作動ガスとする条件で粒子速度をPIV装置で測定し、数値シミュレーション結果と比較した結果、良好な一致が得られたので、数値シミュレーションの精度を確認することができた。さらに、その粒子速度は富士岐工産株式会社所有の従来のコールドスプレイ装置(KM装置)と比較して、高速であることが判明した。しかし、セラミック製第1号試作ノズルは、開発材料粉体を使用したコールドスプレイでスロート部が偏摩耗することが分かったため、数値シミュレーションにより摩耗に耐えることが期待できる第2号ノズルを設計・試作し、第1号試作ノズルとほぼ同じ粒子速度を得ることを確認した。また、スロート部の耐摩耗性能について、評価した。

平成22年度において、「試作したノズルを用いて、試作したFe-C-Cr-Si-(Mo・W・Co)系合金粒子の速度が目標920 m/sec以上で皮膜を形成すること」に平成22年度から変更して、1) 数値シミュレーションの実施、2) 数値シミュレーション精度向上実験を行い、さらに、シミュレーションにより設計したノズル形状に基づき、第3号ノズルを設計し

た．その結果の一例を図2に示す．試作し，併せてガス温度を600℃まで加熱できるガスヒーターを設計・製作し，コールドスプレイ用集塵チャンバーに取付けて噴射・成膜試験を行なった結果，研究開発の達成度は，当初計画に対して，技術的目標値を満たす，粒子速度920 m/secを第2号ノズルで達成した．

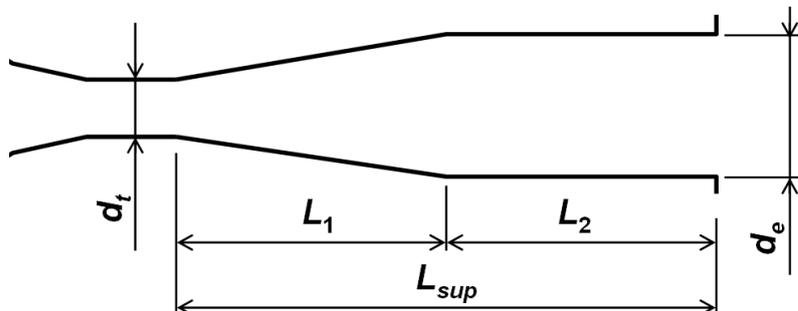


図2．設計したノズルの形状の一例

次に，第2号ノズルを用いて成膜実験を行った結果を報告する．使用したのはFe-C-Cr-Si-V-Co（面積平均直径6.9 μm ）に炭化物粒子を混合させた粉末を用いて，ヘリウムのモル分率0.6，貯気圧1.0 MPa,absの施工条件で，集塵チャンバーとX-Yトラバーサーを用いて緻密な皮膜を約60 μm 成膜し，断面硬さは765 HV（10点平均）であった．ヘリウム100%条件のKM装置による皮膜より，約70ポイント低い値であった．

しかしながら，更に高速化を狙った第3号ノズルの場合，図3に示すように擬似衝撃波がノズル内に留まったため，噴流騒音の著しい増加が観察されなかった．擬似衝撃波内ではガス速度が低下するため，粒子速度も低下する．擬似衝撃波がノズル内に留まっている状態を以下では不始動と呼ぶことにする．この不始動が発生により，第3号ノズルにおいては，粒子速度920 m/secは達成できなかった．しかしながら，その原因調査と対策を実施し，粒子速度920 m/secを得る見通しを得た．さらに，平成22年度に設計・製作したX-Yトラバーサーを用いて，今後の補完研究により，成膜する見通しを得た．

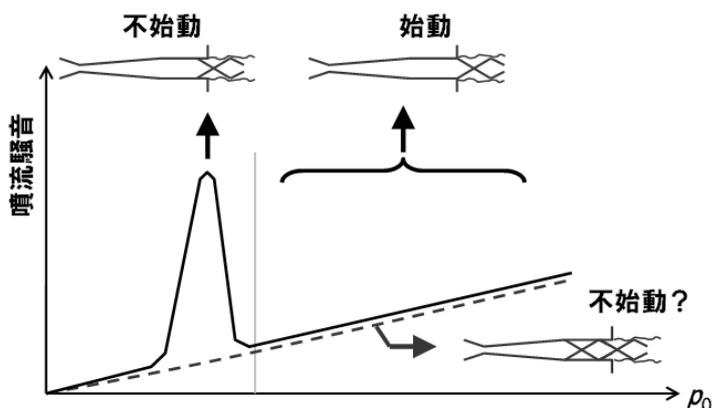


図3．貯気圧力と噴流騒音の関係

さらに、第3号ノズルでの皮膜評価として実施予定の耐面圧性能試験用の高速二円筒試験機外観を図4に示す。



図4. 高速二円筒試験機

本装置を用いて、事前試験として、従来のコールドスプレイ装置（KM装置）を用いて、ヘリウム100%のガス作動条件で作製したFe-C-Cr合金皮膜の評価試験を実施した結果、高面圧条件での疲労寿命は、比較材のSUJ2に比較して、かなり低いことが判明した。

以下、平成22年度までの研究成果をまとめる。

- 1) 第1号最適ノズルを試作し、粒子速度のPIV計測を行った。数値シミュレーション結果は実測値とよく一致し、数値シミュレーションの精度を確認することができた。
- 2) ノズル内面の摩耗対策を考慮した第2号最適ノズルの形状を数値シミュレーションにより決定し、試作した。
- 3) 第2号ノズルにおいて、作動ガス温度を上昇させた結果、技術的目標値の粒子速度 920 m/sec を達成し、⑩Fe-C-Cr-Si-V-Coに炭化物粒子を混合させた粉末を使用して、施工条件（ヘリウム圧力 1.0 MPa,abs 、モル分率 0.6 ）で、X-Yトラバーサーに取り付けた試験片に成膜することができた。
- 4) 成膜した皮膜の断面硬さは、 765 HV （10点平均）で、従来のコールドスプレイ装置の100%ヘリウム条件より皮膜硬さは約10%低い結果であった。
- 5) 高速化を狙った第3号ノズルの場合、PIV測定で約 500 m/sec の粒子速度であった。これは不始動が発生により衝撃波はノズル内に滞留したためで、このため平成22年度設計・製作の第3号ノズルでは粒子速度 920 m/sec は達成できなかった。

今後の課題として、ヘリウム-窒素混合ガス（純窒素、空気等）で飛行粒子速度 920 m/sec 以上を得ることを目標として第3号ノズル形状を設計しが、PIVにより粒子速度を測定した結果、 500 m/sec 程度の粒子速度しか得られなかった。これは、ノズルの不始動が原因であると考えられる。ノズル不始動の対策として、直管部を切断してPIV計測と成膜実験を行ったが、期待した結果は得られなかった。

第2号ノズルではヘリウム60%で、粒子速度 920 m/sec を達成することができたため、第2号ノズルをベースに新第3号ノズルを再設計し、新3号ノズルで作製した皮膜の耐面圧性能評価を補完研究で実施していく。

第3章 全体総括

3-1 全体総括

「自動車パワートレイン摺動部における溶射技術の開発」を遂行にあたり、自動車パワートレイン（動力伝達部）の摺動部材表面に耐面圧性能に優れた硬質皮膜を形成させるための新しい溶射技術と装置を開発し、早期に事業化することを目的とし、川下産業のニーズを満足するため、川下産業をメンバーに加えたコンソーシアムメンバーが保有するシーズを活用し、技術的目標を超えるための技術開発を進めてきた。3-2項に示す技術的目標は川下産業のニーズの中で最も困難な課題であり、現状では一部未達の部分があるが、本開発で得た多くの知見とコンソーシアムメンバーによる補完研究で事業化できることを確信している。

3-2 目標に対する成果

以下、各研究課題に対する成果を要約する。

① 鉄ベース（Fe, C, Cr）の溶射材料の開発

①-1 コールドスプレイ用最適合金設計

技術的目標値：硬さ800HV以上をヘリウムガスで達成
→Fe-C-Cr系合金をベースに達成

①-2 コールドスプレイ用粉体作製法の確立

技術的目標値：粉体供給の変動量が10%以内となる粉体の開発
→水アトマイズ法により達成

①-3 窒素対応型ノズルへの合金組成の再設計

技術的目標値：Fe-C-Cr-Si-(Mo・W・Co)系合金材料を用い、硬さが800HV以上の皮膜の形成を窒素混合ガスで達成(窒素混合ガス4割以上)
→従来装置では窒素15%で達成
→第2号ノズルでは空気量40%で皮膜硬さ765HVを達成

技術的目標値：300℃(1時間)熱処理後の硬さがSUJ2と同等以上の性能を有する皮膜の形成
→SUJ2以上の800HVを達成

技術的目標値：耐面圧性能(疲労耐久性)がSUJ2と同等以上の性能を有する皮膜の形成
→面圧3.5GPaにおいて、未達成

② コールドスプレイ法(カインティックスプレイ法)の溶射方法と装置開発

②-1 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズル形状の開発

技術的目標値：シミュレーションで粒子速度が600 m/sec
→シミュレーションにより粒子速度が600 m/secのノズルを設計

②-2 ヘリウム-窒素混合ガス用ノズルの試作

技術的目標値：試作したノズルを用いて、試作したFe-C-Cr-Si-(Mo・W・Co)系合金粒子の速度が目標920 m/sec以上で、皮膜を形成
→第2号ノズルにおいて、920 m/sec以上の粒子速度で成膜

3-3 今後の計画

上述のように、平成22年度において、事業化に向けて、高度な技術的目標に挑戦し、一部未達成の領域があり、これらを達成するために、コンソーシアムメンバーが今以上に協力体制を維持し、事業化に向けて、補完研究を進めていき、特定研究開発等計画に基づき、平成24年度からの事業化を目指す。