コールドスプレーで作製されたアルミニウム皮膜の機械的特性[†]

伊藤 義 康* 須 山 章 子** 布 施 俊 明**

Mechanical Properties of Aluminum Coatings Produced by Cold Spraying

by

Yoshiyasu ITOH^{*}, Shoko SUYAMA^{**} and Toshiaki FUSE^{**}

A cold spraying process has been developed for dense and clean and tightly bonded coatings in contract with other established thermal spraying processes. The cold sprayed aluminum is particularly well suited for metallic coatings, such as electric conductor and corrosion resistance. However, the mechanical properties of aluminum coatings formed by the cold spraying have not always been clarified. Two kinds of free-standing aluminum specimens, which were formed by the cold spraying process and an atmospheric plasma spraying process, were machined from the thick coatings and were used for measuring the Young's modulus, Poisson's ratio and bending strength etc. in comparison with a rolled aluminum plate. The experimental results suggested that the crack length and crack density in aluminum coatings had an important effect on the mechanical properties. Namely, high bending strength and high Young's modulus of aluminum coatings could be obtained from the cold spraying process, because of the short crack length and the low crack density.

Key words : Mechanical properties, Aluminum coating, Cold spraying, Atmospheric plasma spraying, Young's modulus, Poisson's ratio, Bending strength

1 緒 言

エネルギー・重工業分野では電気機器を始めとして、使用環境の過酷化が進み、耐食性、耐酸化性、耐摩耗性の付与を目的とした様々な材料のコーティング技術が幅広く適用されている。特に、厚膜形成の容易な溶射プロセスは、液相を有する材料であればほとんど全ての材料がコーティング可能であり、機能性材料も含めて多くの使用実績が示されている。¹⁾例えば、鉄鋼材料の防食を目的に、橋梁や鉄骨など重工業分野では幅広くアルミニウム溶射が適用されている。¹⁾また、大型の電子セラミックスや放電用ガラス管などにおいては、電極材料としてアルミニウムの溶射が適用されている。²⁾しかしながら、アルミニウム溶射皮膜自体の微視的構造や特性に関しては、必ずしも明確にはされていない点が多い。これは電極のような機能性材料には優れた導電性が必要とされるものの、皮膜自体の強度などの機械的特性は重要視されなかったためである。ところが、最近の機器の高度化に伴い、コーティング設計が必須となりつつある現状において、コーティングの特性評価は重要な研究課題と考えられている。³⁾

以上のような観点から、著者らは電気アーク溶射と大気中プラズマ溶射により形成されたアルミニウム皮膜を対象として、微構造と機械的特性⁴⁾また、熱的・電気的特性ならびに残留応力特性⁵⁾について実験的検討を加え

てきた。その結果、電気アーク溶射皮膜の気孔率は13.9%、また大気中プラズマ溶射皮膜の気孔率は7.5%であり、純アルミニウム圧延材の諸特性と比較すると顕著な差異が認められた。

一方、著者らは各種溶射プロセスに替わる新しいコーティング技術として、セラミックス表面へのアルミニウムのショットコーティングについて実験的検討を加えた。⁶⁾これはアルミニウム粉末を常温・高圧の空気で搬送し、ノズルから基材表面に高速で吹き付けることにより皮膜を形成するプロセスである。このショットコーティングではピーニング効果が顕著に作用し、大気中プラズマ溶射に比べると非常に緻密で、皮膜には顕著な酸化物が認められず圧縮残留応力が誘起されることなどを明らかにした。⁷⁾最近では、コールドスプレーによりアルミニウム粉末を加熱した高圧のヘリウムガスあるいは窒素ガスで搬送し、ノズルから基材表面に高速で吹き付けて皮膜を形成するプロセス開発が進められている。^{8), 9)}しかしながら、皮膜の機械的特性評価が十分に行われているとはいえない。

以上より、本研究ではコールドスプレーにより形成されたアルミニウム皮膜を対象とし、ヤング率、ポアソン比、曲げ強度などの機械的特性について、大気中プラズマ溶射皮膜の機械的特性と比較することにより明らかにする。

本報を「コールドスプレーで作製された各種金属皮膜の特性評価（第1報）(Characterization of Various Metal Coatings Produced by Cold Spraying, I)」とする。

[†] 原稿受理 平成18年10月30日 Received Oct. 30, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 (株)東芝 電力・社会システム技術開発センター 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町, Power and Industrial Systems R & D Center, Toshiba Corporation, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0045

** (株)東芝 電力・社会システム技術開発センター 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町, Power and Industrial Systems R & D Center, Toshiba Corporation, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0045

2 実 験

実験に供したコーティング材料は、コールドスプレー用と大気中プラズマ溶射用のアルミニウム粉末であり、Table 1に化学組成と粉末粒度をまとめて示す。Fig. 1には、コールドスプレーに用いたアルミニウム粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。大気中プラズマ溶射 (APS) に用いたアトマイズ粉末も、同様の形態を示した。また、コーティング基材として用いた純アルミニウム圧延材の化学組成と機械的性質も併せて示す。

純アルミニウム圧延材を有機溶剤で脱脂した後に、ブラスト処理で粗面化した面にコーティングを施した。コールドスプレー皮膜試験片は、コールドスプレー装置を用い、ノズル最小径 2.5mm、作動ガスに窒素、ノズル入口温度 200℃、圧力 2MPa、ノズル先端と基材との距離 20mm、ガンの移動速度 20mm/s、ピッチを 1mm として形成した厚さ 3mm 程度の皮膜から機械加工により切り出して作製した。同様に、大気中プラズマ溶射皮膜試験片は、メテコ製 7MB ガンを用い、電圧 73V、電流 500A、作動ガスはアルゴン+水素、溶射距離 120mm で形成した厚さ 3mm 程度の皮膜から機械加工により切り出して作製した。

コーティング試験片の断面組織は、鏡面研磨した後に走査型電子顕微鏡による観察を行った。また、皮膜から

切り出した $5 \times 5 \times 2$ mm の試験片を用いて、アルキメデス法により密度測定を実施した。さらに、機械的特性評価は $50 \times 5 \times 2$ mm の試験片を用いて、曲げスパンを 30mm と 10mm とし、変位速度 0.1mm/min. で 4 点曲げ試験により実施した。4 点曲げ試験においては、試験片中央部に 2 軸ひずみゲージを貼付し、ヤング率とポアソン比を測定した。

3 実 験 結 果

3・1 皮膜の組織と密度

Fig. 2 には、コールドスプレーにより形成されたアルミニウム皮膜の断面組織を示す。上図は形成された皮膜の表面近傍の断面組織であり、その中央部分を拡大した断面組織を下図に示す。ただし、皮膜表面近傍と内部の断面観察の結果では、気孔率・形態に有意差は認められなかった。Fig. 3 には、比較のために大気中プラズマ溶射により形成されたアルミニウム皮膜の断面組織観察結果を示す。コールドスプレーにより形成されたアルミニウム皮膜の表面性状は、大気中プラズマ溶射皮膜よりも粗面化する傾向にあることが分かる。これはコールドスプレーの皮膜形成が固相粒子の衝突・積層により進むため、大気中プラズマ溶射で溶融粒子が衝突してスプラットを形成しながら積層される場合との差によると考えられる。また、コールドスプレーにより形成されたアルミニウム皮膜にも気孔が観察されるが、大気中プラズマ溶射皮膜に比べると気孔径は小さく、単位面積あたりの気孔密度も低い傾向を示すことが分かる。

一方、Fig. 4 にはアルキメデス法で測定した皮膜の密度を示す。図から明らかなように、コールドスプレー (Cold spray) 皮膜の密度は、大気中プラズマ溶射 (APS) 皮膜の密度よりも高いことが分かる。これはコールドスプレーの皮膜形成が固相粒子の衝突・積層により進むため、ピーニング効果が顕著に作用するためと考えられ

Table 1 Chemical composition and others of materials used.

	Chemical composition	Others
Al powder for Cold Spray	Al $\geq$ 99.99mass%	Particle size : 36 μ m (mean)
Al powder for APS	Al $\geq$ 99.99 mass%	Particle size : 35 μ m (mean)
JIS H 3250 C1100 BDH	Al $\geq$ 99.94 mass%	Tensile strength :235MPa Elongation(G.L.50mm) :42%

Fig. 1 SEM observation of aluminum powder used for cold spraying process.

Fig. 2 Microstructure for cross-section of cold sprayed aluminum coating.

Fig. 3 Microstructure for cross-section of thermal sprayed aluminum coating.

Fig. 4 Comparison of density for aluminum coatings measured by Archimedes method.

る。ただし、コールドスプレー皮膜の密度は純アルミニウム圧延材 (Al (C1100)) に比べると若干低目であり、気孔率を計算すると 2.52% であった。また、大気中プラズマ溶射 (APS) 皮膜の密度はさらに低く、気孔率は 7.49% であった。これらの傾向は、Fig. 2 と Fig. 3 に示した皮膜の断面組織観察結果とも、良い一致を示している。

3・2 4 点曲げ試験結果

コールドスプレー皮膜と大気中プラズマ溶射皮膜の 4 点曲げ試験により得られた荷重—たわみ曲線の一例を、Fig. 5 に示す。図中には比較のために、純アルミニウム圧延材 (Al (C1100)) の荷重—たわみ曲線を併せて示す。大気中プラズマ溶射皮膜の荷重—たわみ曲線は、低荷重域から非線形挙動を示し、ほとんど荷重増加を示さずに最高荷重点に至り、荷重低下を示した後に急速破断に至る。一方、コールドスプレー皮膜の荷重—たわみ曲線は、高荷重域まで明瞭な線形挙動を示し、若干の非線形挙動を示した後に最高荷重点に至り、荷重低下を示した後に急速破断に至ることが明らかとなった。これらの皮膜の荷重—たわみ曲線に比べると、図に示す範囲内では純ア

Fig. 5 Typical load-deflection curves for aluminum coatings measured by 4-point bending test.

ルミニウム圧延材は両者の中間的な変形挙動を示すことが分かる。ただし、純アルミニウム圧延材は図の範囲外の高たわみ域でコールドスプレー皮膜と同レベルの最高荷重点を示した後に、若干の荷重低下を示すものの、大きなたわみ変形を生じるのみで急速破断には至らなかった。

Fig. 6 (a) には、ひずみゲージ法で測定したコールドスプレー皮膜と大気中プラズマ溶射皮膜のヤング率を比較して示す。図から明らかなように、コールドスプレー皮膜のヤング率は大気中プラズマ溶射皮膜に比べると顕著に高い値を示し、純アルミニウム圧延材のヤング率の 80% 程度の値を示すことが分かる。一般に、圧延材に比べて皮膜のヤング率が低いのは、皮膜に含まれる気孔の影響と考えられる。しかしながら、このヤング率の低下割合は、Fig. 4 で示した気孔率による有効断面積の低下割合では説明できない。

同様に Fig. 6 (b) には、ひずみゲージ法で測定したコールドスプレー皮膜と大気中プラズマ溶射皮膜のポアソン比を比較して示す。ポアソン比に関しては、コールドスプレー皮膜が 0.34、大気中プラズマ溶射皮膜が 0.35 であり、純アルミニウム圧延材の 0.35 とほぼ同じ値を示すことが特徴的である。

室温における 4 点曲げ強度に関しては、Fig. 6 (c) にまとめて示す。ただし、いずれも最高荷重点の応力値を 4 点曲げ強度として示したものである。図から明らかなように、コールドスプレー皮膜の 4 点曲げ強度は大気中プラズマ溶射皮膜に比べて顕著に高い値を示し、純アルミニウム圧延材の 4 点曲げ強度の 90% 程度の高い値を示すことが分かる。また、大気中プラズマ溶射皮膜の 4 点曲げ強度は、純アルミニウム圧延材の 4 点曲げ強度に比べて 10% 程度と顕著に低い値を示す。これはコールドスプレー皮膜形成が固相粒子の衝突・積層により進み、顕著な加工硬化を生じているためで、皮膜を形成する粒子間の結合力が、大気中プラズマ溶射皮膜の粒子間結合力に比べて、非常に高いことを意味している。

Fig. 6 (d) には、4 点曲げ試験において最高荷重点を示した時の荷重点変位から曲げ角度を求めた結果を示す。

Fig. 6 Comparison of mechanical properties for coatings.

図から明らかなように、延性の尺度と考えられる曲げ角度に関しては、コールドスプレー皮膜と大気中プラズマ溶射皮膜とで顕著な差は認められない。また、純アルミニウム圧延材の延性は明らかに高く、曲げ角度が 20° 以上の測定が困難であったことから $>20^\circ$ と示した。

Fig. 7 には、コールドスプレー皮膜の 4 点曲げ試験後に実施した試験片破面の代表的な走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察結果を示す。試験片の破面観察において、き裂発生源を明確に同定することは出来なかったが、破面全体には写真で示されるような無特徴な粒状模様が観察された。この SEM で観察された粒状模様の大きさは、Fig. 1 で示したアルミニウム粉末の大きさとほぼ合致することが分かる。これらの観察結果からも、コールドスプレーでは、高速で基材表面に吹き付けられた球状のアルミニウム粉末が、複雑に変形して成膜していることが分かる。また、破面には明瞭なディンプルが認めら

Fig. 7 SEM observation of cold sprayed aluminum after 4-point bending test.

Fig. 8 SEM observation of thermal sprayed aluminum after 4-point bending test.

れないことから、破壊は主に積層された粒子間で生じていると考えられる。

比較のため、Fig. 8 には大気中プラズマ溶射皮膜試験片の4点曲げ試験後に観察された試験片破面のSEM写真を示す。Fig. 1 に示すアルミニウム粉末とほぼ同様の粉末を使用したものの、大気中プラズマ溶射皮膜とコールドスプレー皮膜の破面観察結果とは明らかな差異が認められる。破面全体には細かなディンプルが観察され、マクロには厚さが $1\mu\text{m}$ 程度の積層パターンと、各所にき裂状の開口が認められる。このき裂状の開口は、皮膜に存在していた平板状気孔が、曲げ試験の過程で開口したものと考えられる。また、写真中央部には $20\sim 30\mu\text{m}$ 径の粒子が認められるが、これは未溶融粒子と考えられる。

4 機械的特性に関する考察

前章の実験で明らかにしたように、アルキメデス法で測定した結果、コールドスプレー皮膜の気孔率は2.52%、大気中プラズマ溶射皮膜の気孔率は7.49%であった。一方、4点曲げ試験により、ひずみゲージ法で測定したコールドスプレー皮膜のヤング率は、純アルミニウム圧延材のヤング率の83%と高い値を示した。これに対して、大気中プラズマ溶射皮膜のヤング率は、純アルミニウム圧延材のヤング率の9.0%程度と顕著に低い値を示した。このように、圧延材に比べて皮膜のヤング率が低いのは、皮膜に含まれる気孔の影響と考えられる。しかしながら、コールドスプレー皮膜と大気中プラズマ溶射皮膜ともに、ヤング率の低下は気孔率による有効断面積の低下では説明できない以上の低下傾向を示している。一方、ポアソン比に関しては、コールドスプレー皮膜が0.34、大気中プラズマ溶射皮膜が0.35とほぼ同じ値を示し、純アルミニウム圧延材の0.35とも良い一致を示す。以上のような皮膜の機械的特性は、気孔の形態に大きな影響を受けると考えられる。本章では皮膜の微視的構造とヤング率、ポアソン比との関係について考察を加える。

ところで、コールドスプレーにおいては固体粒子が高速で基材表面に衝突して複雑に変形し、繰り返して積層されて皮膜が形成される。通常の溶射プロセスに比べると、固相状態で皮膜が形成されるために酸化を生じにくく、ピーニング効果が顕著となり、気孔径が小さくて単位面積当たりの気孔密度も低い特徴を有する。しかしながら、材料中に多数のき裂状の微細な分布欠陥が含まれる場合、欠陥の存在により、その部分の剛性が低下し、見掛けのヤング率が減少することが知られている。¹⁰⁾コールドスプレー皮膜に観察される気孔も、このようなき裂状の微細な分布欠陥と考えモデル化することが出来る。

著者らは、既報⁴⁾で溶射皮膜のヤング率の低下傾向は、皮膜中のき裂状の欠陥と気孔を多数のランダム分布き裂と考えて、定量的に評価できることを示した。すなわち、二次元問題ではき裂長さ a 、き裂が単位面積あたり ρ 個存在する場合の実効的なコンプライアンス増分が岡村¹⁰⁾によって導かれており、き裂方位がランダムで単軸引張の場合には次式が示されている。

$$\Delta(1/E_0) = \pi a^2 \rho / E' \quad (1)$$

ただし、 a^2 はき裂長さ a の2乗平均、 E' は平面ひずみ状態で $E' = E_0 / (1 - \nu)$ 、 ν はポアソン比である。式(1)は、き裂相互やき裂と自由縁との干渉効果については無視した場合の解析結果である。したがって、ランダム分布き裂を有する部材が単軸引張を受ける場合、見掛けのヤング率 E はコンプライアンス増分を用いて次式で与えられる。¹⁰⁾

$$E = E_0 / [1 + E_0' \Delta(1/E_0)] \quad (2)$$

式(1)を式(2)に代入し、見掛けのヤング率を計算した結果をFig. 9に示す。図から、平均き裂長さが長いほど見掛けのヤング率は急激に低下し、この低下傾向はき裂密度が高いほど顕著であることが分かる。図中には、大気中プラズマ溶射(APS)皮膜と電気アーク溶射(EAS)皮膜について、断面組織観察から求めた平均き裂長さ、き裂密度と、測定した見掛けのヤング率の関係を図中に示すが、実線で示す式(2)の解析結果とは比較的良好一致を示した。⁴⁾

ところで、Fig. 10に模式図的に示すが、コールドスプレーでは固体粒子が高速で基材表面に衝突し、固体粒子

Fig. 9 Calculated results for the Young's modulus of coatings in consideration of crack density.

Fig. 10 Mechanical modeling of sprayed coatings with crack like pores subjected to bending.

自体が複雑に変形しながら積層されて皮膜が形成される。そのため、プロセス条件によっては図中に示すような固体粒子間に気孔が残留する場合がある。あるいは、固体粒子によるピーニング効果のために残留気孔は押しつぶされ、Fig. 2の拡大写真下部に見られるように積層方向に平行なき裂状となる場合も認められる。このような皮膜中に形成されたき裂状の気孔のために、4点曲げ試験で測定されたひずみ ε_a から求められた見掛けのヤング率は低下する傾向にあると考えられる。また、皮膜表面で測定したひずみ比 $\varepsilon_a/\varepsilon_b$ (Fig. 10 参照) より求めたポアソン比は、き裂状の気孔がランダムな方向に存在することで等方的な機械的特性を示し、圧延材と同等の値を示したものと考えられる。

一方、大気中プラズマ溶射では、溶融粒子が基材表面に吹き付けられ大きく扁平化して積層される過程で、通常の気孔以外に酸化物、積層方向に平行なき裂状の未溶着部、積層方向に直角方向の微細な凝固割れなど、複雑な欠陥が形成される。^{1), 4)}したがって、コールドスプレー皮膜に形成されるき裂状の欠陥と気孔は、大気中プラズマ溶射皮膜と比較すると圧倒的に小さくて、少ないと考えられる。実際に、コールドスプレー皮膜の断面組織をSEM観察(0.3×2mm, 2箇所)し、き裂状の欠陥と気孔の最大寸法を測定した。その結果、平均き裂長さは0.26mmで、き裂密度は106個/mm²であった。得られたコールドスプレー皮膜の平均き裂長さ、き裂密度と、見掛けのヤング率の関係をFig. 9にプロットするが、実線で示す解析結果と比較的良好一致を示した。図から明らかなように、コールドスプレー皮膜のヤング率の高さは、き裂長さが短いことよりもき裂密度が極めて低いことが大きく影響しているようである。

5 結 論

コールドスプレーにより形成されたアルミニウム皮膜を対象とし、その微視的組織と機械的特性を、大気中プラズマ溶射皮膜と比較評価することで明らかにした。

(1) コールドスプレーにより形成されたアルミニウム皮膜の表面性状は、大気中プラズマ溶射皮膜よりも粗面化する傾向にある。また、コールドスプレー皮膜の密度は純アルミニウム圧延材に比べると若干低目であり、気孔率は2.52%であった。また、大気中プラズマ溶射皮膜の密度はさらに低く、気孔率は7.49%であった。

(2) コールドスプレー皮膜の荷重—たわみ曲線は、高荷重域まで明瞭な線形挙動を示し、若干の非線形挙動を示した後に最高荷重点に至り、荷重低下を示した後に急速破断に至る。

(3) コールドスプレー皮膜のヤング率は大気中プラズマ溶射皮膜に比べると顕著に高い値を示し、純アルミニウム圧延材のヤング率の80%程度の値を示す。また、ポアソン比はコールドスプレー皮膜、大気中プラズマ溶射皮膜と、純アルミニウム圧延材とほぼ同じ値を示した。

(4) コールドスプレー皮膜の4点曲げ強度は大気中プラズマ溶射皮膜に比べて顕著に高い値を示し、純アルミニウム圧延材の90%程度の高い値を示す。また、大気中プラズマ溶射皮膜の4点曲げ強度は、純アルミニウム圧延材の10%程度の低い値を示す。一方、曲げ角度はコールドスプレー皮膜と大気中プラズマ溶射皮膜とで顕著な差は認められない。

参 考 文 献

- 1) A. Hasui and O. Morigaki, "Hard facing and thermal spraying", pp.221-242 (1979) Sanpo-shuppan.
- 2) The Japan Society of Precision Engineering, "Surface control technology", pp.229-367 (1988) Nikkankogyo-sinbunsha.
- 3) Y. Itoh, "Current status of coating technology for gas turbine and development of coating design system", Journal of Japan Thermal Spraying Society, Vol.32, No.1, pp.1-8 (1995).
- 4) Y. Itoh, H. Andoh and S. Suyama, "Microstructure and mechanical properties of thermal sprayed aluminum coating", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.49, No.1, pp.51-55 (2000).
- 5) Y. Itoh, H. Andoh and S. Suyama, "Residual stress characteristics of thermal sprayed aluminum coating", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.49, No.1, pp.56-60 (2000).
- 6) Y. Itoh, S. Suyama, T. Sindoh and H. Andoh, "Shot coating of aluminum on ceramics", Journal of Japan Institute of Metals, Vol.65, No.5, pp.443-448 (2001).
- 7) Y. Itoh, S. Suyama and Y. Saitoh, "Residual stress in aluminum coating on ceramics deposited by shot peening", Journal of Japan Institute of Metals, Vol.66, No.5, pp.445-450 (2002).
- 8) J. Karthikeyan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal and N. Munroe, "Microstructure and electrochemical characterization of cold-sprayed 1100 aluminum", International Thermal Spray Conference, ITSC2004, II-5 (2004).
- 9) K. Sakaki, "The present situation and the future prospect of cold spray", Journal of Japan Thermal Spraying Society, Vol.42, No.1, pp.29-33 (2005).
- 10) H. Okamura, "Introduction of linear fracture mechanics", pp.126-132 (1979) Baifu-kan.