コールドスプレイで作製された銅皮膜の微構造評価[†]

伊藤 義康^{*} 須山 章子^{**} 深沼 博隆^{***}

Evaluation of Microstructure for Copper Coatings Produced by Cold Spraying

by

Yoshiyasu ITOH^{*}, Shoko SUYAMA^{**} and Hirotaka FUKANUMA^{***}

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 copper is particularly well suited for metallic coatings, such as electric conductor and heat-sink. However, the microstructure of copper coatings formed by the cold spraying have not always been clarified everything. Two kinds of free-standing copper specimens, which were formed by the cold spray process and an atmospheric plasma spray process, were machined from the thick coatings and were used for measuring the density, microstructure, oxygen distribution and pore size distribution. As a result, it was confirmed that the cold sprayed copper showed remarkable high density and low oxygen content in comparison with the atmospheric plasma sprayed copper. Also, these experimental results showed that the pores below the size of a few μm in diameter could not be observed in case of the cold sprayed copper though the pore size distribution of the atmospheric plasma sprayed copper was extensive.

Key words : Microstructure, Density, Oxygen content, Pore size distribution, Copper coating, Cold spray, Atmospheric plasma spray

1 緒 言

一般の電力機器においては、その優れた電気的特性から通電部分にはアルミニウムや銅からなる部品が多用されている。また、電力機器の小型・軽量化の開発は継続的に進められており、最近では軽量のアルミニウムと高導電率の銅との複合化技術に関する研究も数多く報告されている。¹⁾一方、電子セラミックスや放電用ガラス管などを用いる電気機器においても、電極材料としてアルミニウムや銅の溶射が適用されている。²⁾そこで著者らは、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・コーティングに注目し、その微構造と機械的特性³⁾また、熱的・電気的特性⁴⁾について実験的検討を加えた。その結果、コーティングに含まれる酸化物、き裂状の未溶着部や凝固割れの存在が、機械的特性³⁾や電気的特性⁴⁾の低下に顕著な影響を及ぼすことを明らかにした。

一方、著者らはアルミニウム粉末を常温・高圧の空気中で搬送し、ノズルから基材表面に高速で吹き付けて行うショットコーティング・プロセスの開発を実施した。⁵⁾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することで、ち密で酸化物が認められないアルミニウムのコー

ティングが可能であることを示した。⁶⁾一方、各種金属粉末を用いたコールドスプレイ・プロセスの開発が進められている。⁷⁾例えば、加熱した高圧のヘリウムガスあるいは窒素ガスをノズルから噴射し、そのノズル内に銅粉末を投入して基材表面に高速で吹き付け、ち密で酸化物が認められない厚膜を形成できることが報告されている。^{8), 9)}しかしながら、コールドスプレイで形成されたコーティングの微構造はプロセス条件に依存する傾向が強く、必ずしも十分な検討が行われているとは言えない。

以上の観点から、著者らはコールドスプレイにより形成されたアルミニウム・コーティングの微構造と機械的特性に関して実験的検討を加えた。¹⁰⁾また、同様に熱的・電気的特性に関しても実験的検討を加えた。¹¹⁾その結果、コールドスプレイによりち密で清浄なアルミニウム・コーティングが得られることを示した。さらに、その微構造はコーティングの機械的特性、熱的・電気的特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

本研究では、コールドスプレイで形成された銅のコーティングを対象にして、その微構造に及ぼす作動ガスの影響を、大気中プラズマ溶射で形成された銅のコーティングと比較することにより明らかにする。

本報を「コールドスプレイで作製された各種金属皮膜の特性評価 (第3報)」(Characterization of Various Metal Coatings Produced by Cold Spraying, III)とする。また、前報は材料 56 巻 11 号 1022 頁 (2007) に掲載済である。

[†] 原稿受理 平成 19 年 10 月 9 日 Received Oct. 9, 2007 ©2008 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

^{***} プラズマ技研工業(株) 〒335-0031 戸田市美女木, Plasma Giken Co., LTD., Bijogi, Toda, 335-0031

2 実 験

実験に供したコーティング材料は、コールドスプレイ用と大気中プラズマ溶射用に粒度を整えた市販の純銅粉末あり、Table 1にそれらの化学組成と粉末粒度をまとめて示す。表中には、コールドスプレイに用いた純銅粉末、大気中プラズマ溶射 (APS) に用いた純銅の細粉末と粗粉末、基材として用いた無酸素銅圧延材について、化学組成と機械的性質を併せて示す。また、Fig. 1にはコールドスプレイに用いた純銅アトマイズ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) に用いた細粉末と粗粉末の2種類のアトマイズ粉末も、ほぼ同様の形態であることが分かる。

無酸素銅圧延材基材を有機溶剤で脱脂した後に、ブラストで粗面化した面に銅コーティングを施した。微構造評価の試験片は、自作のコールドスプレイ装置を用い、先細末広型ノズル (ノズルの口径 2.5mm)、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 2mm として形成した厚さ 3mm 程度のコーティング層より界面から 1mm 以上離れた位置から機械加工により切り出した。ただし、作動ガスがヘリウムの場合はノズル入口温度 200℃、圧力 2MPa とし、作動ガスが窒素の場合はノズル入口温度 300℃、圧力 2.5MPa とした。

大気中プラズマ溶射試験片は、プラズマダイナミクス装置 (F4 ガン) を用い、溶射距離 80mm、ガンの移動速度 1000mm/s、ピッチを 4mm として形成した厚さ 3mm 程度のコーティング層より界面から 1mm 以上離れた位置から機械加工により切り出した。ただし、純銅細粉末

の場合には、作動ガスをアルゴンのみとし、電流 300A、電圧 32V とした。また、純銅粗粉末の場合、作動ガスをアルゴン + ヘリウムとし、電流 600A、電圧 34V とした。

以上の条件で製作したコーティング試験片から切り出した重量数 g 程度の試料を用いて、水浸法により密度測定を実施した。また、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 (SEM) による観察と X 線マイクロアナライザー (EPMA) による酸素分布の観察を実施した。さらにコーティング試験片の表面に関しては、SEM 観察を実施した。一方、コーティング層から切り出した 5×5×2mm の試験片を用いて、水銀圧入法により気孔分布と全気孔体積の測定を実施した。

3 実 験 結 果

3・1 コーティングの密度と組織観察

Fig. 2には、水浸法により無酸素銅圧延材の密度を測定した結果と、コールドスプレイで作動ガスがヘリウムの場合と窒素の場合について形成した純銅コーティングの密度を測定した結果を併せて示す。図には比較のために、大気中プラズマ溶射で細粉末と粗粉末を用いて形成した純銅コーティングの密度を、同様に水浸法により測定した結果を示す。また図中には、無酸素銅圧延材を 100% とした場合の各コーティングの相対密度を併せて示す。図から明らかなように、水浸法で測定した相対密度はコールドスプレイで作動ガスをヘリウムとした場合が 99.3% と高く、作動ガスを窒素とした場合の 97.6% がそれに次いで高い値を示した。これらのコールドスプレイで形成されたコーティングの相対密度に比べて、大気中プラズマ溶射で形成されたコーティングの相対密度は明らかに低い値を示し、粗粉末の場合は 85.1%、細粉末の場合は 85.2% であり、原料粉末の粒径による顕著な影響は認められなかった。

次に、コールドスプレイと大気中プラズマ溶射により形成された純銅コーティングの表面近傍における代表的な断面組織の観察結果を、Fig. 3まとめる。ただし、エッチングは施していない。これらの断面組織から明らかなように、コールドスプレイで作動ガスがヘリウムの場合には、窒素の場合に比べてコーティングはち密であることが分かる。この結果は、Fig. 2 で示した密度の測定結果

Table 1 Chemical composition and others of materials used.

	Chemical composition	Others
Cu powder for Cold Spray	Cu≥99.93mass%	Particle size : 16 μm (mean)
Fine Cu powder for APS	Cu≥99.90 mass%	Particle size : 30 μm (mean)
Coarse Cu powder for APS	Cu≥99.90 mass%	Particle size : 62 μm (mean)
JIS H 3100 C1020BD-H	Cu≥99.99 mass%	Tensile strength:348MPa

Fig. 1 SEM observation of copper powders used for cold spraying and atmospheric plasma spraying.

Fig. 2 Comparison of density for copper coatings measured by Archimedes method.

Fig. 3 SEM observation of surface microstructure for cross-section of copper coatings.

とも良く一致している。また、コールドスプレイの断面組織に比べて、大気中プラズマ溶射の断面組織からはコーティングが多孔質であるように見える。しかしながら、大気中プラズマ溶射により形成されたコーティング層には、気孔と共に溶射過程で形成された酸化物も観察されることが知られている。すなわち、大気中プラズマ溶射

の断面組織には気孔と共に酸化物も黒く観察されていると考えられる。したがって、次節ではコーティング層の酸素分布について詳細に測定する。

3・2 微構造とコーティング表面観察

Fig. 4 には、コールドスプレイにより形成された純銅コーティング層内部の高倍率での断面組織観察結果と、同じ領域において EPMA で測定した酸素元素の濃度分布を示す。すなわち、作動ガスとして (a) ヘリウム, (b) 窒素を使用した場合の結果で、それぞれコーティング表面から 1mm 程度内部に入った位置での断面観察を実施した結果である。ただし、バフ研磨のみでエッチングを施していないために、コーティング断面に認められる気孔や酸化物が強調されて観察出来る。図中下段には、コーティング表面の SEM による観察結果を併せて示す。

既報¹⁰⁾で示したように、コールドスプレイで形成されたアルミニウム・コーティング中の気孔の形態は、扁平なき裂状から大きな体積を有する複雑形状のものまで種々あり、配置に関する特別な方向性は確認できなかった。本研究でも、Fig. 4 から明らかなように純銅コーティング中の気孔の形態は、寸法・形状ともに様々であり、有意な方向性も確認できなかった。一方、酸素濃度分布に注目すると、作動ガスが (a) ヘリウム, (b) 窒素のいずれの場合についても積層型の酸化物形成が認められる。これは原料粉末に形成されていた酸化皮膜と、搬送過程で表面が酸化されたためで、(a) ヘリウムガスの場合に比べ、ノズル入口温度を 300℃と高目に設定した (b) 窒素ガスの場合に、酸化物形成がより顕著になった可能性が考えられる。ただし、純銅コーティング中の酸化物形成は、高粒子速度による酸化物の飛散や基材に付着後の酸化など種々の機構が考えられ、今後の課題としたい。

また、コーティング表面の SEM 観察結果からは、作動ガスが (a) ヘリウムの場合には衝突した個々の純銅粒子が十分に扁平化し、前層にめり込んでコーティングを形成している様子が伺える。これに比較して、作動ガスが (b) 窒素の場合にも衝突した個々の純銅粒子の変形は認められるものの、個々の粒子の扁平化と前層へのめり

(a) In case of Helium (He) gas

(b) In case of Nitrogen dioxide (N₂) gas

Fig. 4 SEM observation of cross-section and surface of cold sprayed copper and oxide distribution by EPMA.

(a) In case of coarse copper powder

(b) In case of fine copper powder

Fig. 5 SEM observation for cross-section and surface of atmospheric plasma sprayed copper and oxide distribution by EPMA.

込みは十分でなく、また、気孔として残留すると思われる開口部分が散見される。

ところで、コールドスプレイでは固相粒子の衝突・積層によりコーティングが形成される。これに対して良く知られているように、大気中プラズマ溶射では熔融粒子が衝突してスプラットを形成しながら積層されコーティングが形成される。Fig. 5 には、大気中プラズマ溶射により形成された純銅コーティング層内部の高倍率での断面組織観察結果と、同じ領域において EPMA で測定した酸素元素の濃度分布を示す。すなわち、原料の銅粉末として (a) 粗粉末、(b) 細粉末を使用した場合の結果で、それぞれコーティング表面から 1mm 程度内部に入った位置での断面観察を実施したものである。ただし、バフ研磨のみでエッチングを施していないために、コーティング断面には黒色のき裂状や塊状の気孔、灰色の線状の酸化物が強調されて観察出来る。図中下段には、コーティング表面の SEM による観察結果を併せて示す。

Fig. 5 (a) から明らかなように、コールドスプレイの場合とは異なり、大気中プラズマ溶射で原料粉末に粗粉末を用いた場合には、純銅コーティング層に明瞭な積層模様が観察される。この結果は、酸素濃度分布と比較することでより明確となり、熔融粒子が衝突して形成されたスプラットの表面に酸化物が形成されていること、酸化物が集合している近傍には気孔が形成される傾向にあることなどが観察される。また、コーティング表面の SEM 観察結果からは、コールドスプレイの場合に認められた個々の純銅粒子の痕跡は観察されず、原料粉末が十分に溶融されて吹付けられた様子が分かる。

また、Fig. 5 (b) に示すように、原料粉末に細粉末を用いた場合にも、純銅コーティング層にはより細かくて明瞭な積層模様が観察される。これは粗粉末に比べて、細粉末の場合には表面積が増えて酸化物の形成がより顕著となるためであり、形成されるスプラットが小さくなると共に、全体に酸素濃度が高くなっていることが分かる。さらに、熔融粒子が衝突して形成されたスプラット表面

の酸化層以外に、酸化物が集合している箇所が散見され、その近傍には粗粉末の場合と同様に気孔が形成されていることが分かる。また、コーティング表面の SEM 観察結果からは、原料粉末に粗粉末を用いた場合に比べても酸化が顕著であることが分かる。

次に、コールドスプレイにより形成された純銅コーティング層内部の微構造をより詳細観察するために、バフ研磨後に 10% 過硫酸アンモニウム水溶液でエッチングを施した。図から明らかなように、作動ガスがヘリウム、窒素のいずれの場合についてもコールドスプレイされた純銅粒子同士の界面が黒線で見られるように明瞭にエッチングされ、純銅粒子内部には薄い白線の結晶粒界が認められる。図から明らかなように、コールドスプレイされた純銅粒子は、Fig. 1 に示す元の球状粒子と比較すると複雑な形状に変形していることが分かる。しかも、この純銅粒子の変形度合いは作動ガスが窒素の場合に比べて、ヘリウムの場合により顕著であることが分かる。これは作動ガスがヘリウムの場合は、ノズル入口温度 200℃、圧力 2MPa であり、窒素の場合はノズル入口温度 300℃、圧力 2.5MPa であるが、このことを考慮しても、作動ガ

Fig. 6 Etched microstructure for cross-section of cold sprayed copper coatings.

スがヘリウムの場合の粒子速度は速く、より高い衝撃力でコーティングされたことが分かる。

4 コーティング微構造に関する考察

本章では、前章までに得られた実験結果をまとめると共に、コールドスプレイのコーティング微構造と形成機構について、大気中プラズマ溶射の場合と比較しながら考察を加えることを目的とする。

Fig. 7 には、コールドスプレイと大気中プラズマ溶射により形成された各純銅コーティング試験片について、その気孔径分布を水銀圧入法により測定した結果を比較して示す。当然のことであるが、水銀圧入法により測定される気孔は開気孔であり、気孔径については気孔形状を円柱と仮定したものであるため、Fig. 4 や Fig. 5 で観察された実際の気孔形状とは異なることから、その解釈には注意を要する。図から明らかのように各純銅コーティング試験片の気孔径分布に関しては、コールドスプレイの場合には気孔径が数 μm から数百 μm の範囲に存在するのに対して、大気中プラズマ溶射の場合には気孔径は数十 nm から数百 μm の広範囲に存在することが分かる。すなわち、コールドスプレイで形成されたコーティングには極端な微小気孔は存在しないようである。また、この気孔径分布範囲に関しては作動ガスであるヘリウムと窒素の影響は顕著ではない。

次に、水銀圧入法で測定した全気孔体積から開気孔率と平均開気孔率が求められる。コールドスプレイの場合、作動ガスがヘリウムの場合には開気孔率 0.65% と平均開気孔径 $46.7\mu\text{m}$ 、窒素の場合には開気孔率 0.89% と平均開気孔径 $35.3\mu\text{m}$ である。また、大気中プラズマ溶射の場合、原料の銅粉末として粗粉末を用いた場合は開気孔率 11.6% と平均開気孔径 $0.85\mu\text{m}$ 、細粉末を用いた場合は開気孔率 9.6% と平均開気孔径 $0.68\mu\text{m}$ である。すなわち、水銀圧入法での測定においては、コールドスプレイで形成されたコーティングの平均気孔径は大きいものの開気孔率は低く、逆に大気中プラズマ溶射の場合には平均気孔径は小さいものの開気孔率は高い傾向が認められた。このような微構造は、コーティング形成機構によって規定されると考えられる。

Fig. 7 Pore size distribution of sprayed copper coatings measured by mercury intrusion method.

Fig. 8 Coating models for pile-up of particles by spraying.

Fig. 8 には、コーティングの微構造観察結果から想定したコーティング形成機構を、(a) コールドスプレイ、(b) 大気中プラズマ溶射、それぞれについて示す。本研究でも観察されたように、(b) 大気中プラズマ溶射の場合には、溶射粉末がプラズマ中で溶融した状態で、その表面が大気に曝され酸化されながら基材表面に吹き付けられる。そのため、溶融粒子は基材表面に衝突してスプラットを形成しながら、酸化物を層状あるいは塊状に巻き込み、様々な気孔を形成しながら付着する。この溶融粒子の扁平化と付着が何層にも基材表面で連続して繰り返されることにより、多孔質なコーティングが形成される。また、溶射粉末が細かい場合には、溶融粒子が基材表面に衝突して形成されるスプラットは小さくなると共に、溶融粒子に占める酸化物の割合が増加する傾向を示し組織が微細化するが、形成される気孔径や気孔率には本実験の範囲では大きな影響を与えなかった。

一方、コールドスプレイの場合には、予熱により若干表面が酸化されるもののコーティング粒子は固相状態のまま高速で基材表面に衝突する。そのために、コーティング粒子は顕著な塑性変形を生じるものの、大気中プラズマ溶射の場合に比較して粒子の扁平化は顕著ではない。むしろ、固相粒子によるピーニング効果により前層が押しつぶされ、その結果としてコーティング粒子の扁平化が進み、ち密なコーティングを形成すると考えられる。原料粉末の酸化は大気中プラズマ溶射に比べると非常に軽微であるが、予熱温度が高いと形成されたコーティングには酸化物の層状模様が EPMA などで観察される。また、固相粒子が基材表面に衝突する時の粒子速度が遅いと、粒子自体の変形とピーニング効果が不十分となり、

コーティングには気孔が残留することになる。そのため、コールドスプレイによりコーティング層に形成される気孔については、大気中プラズマ溶射の場合に見られる数 μm 以下の極端に微小なものは見られない。

5 結 論

コールドスプレイにより形成された純銅コーティングを対象とし、その微構造とコーティング形成機構について、大気中プラズマ溶射の場合と比較することで明らかにした。

(1) 水浸法で測定した相対密度は、コールドスプレイで作動ガスをヘリウムとした場合が 99.3%、作動ガスを窒素とした場合が 97.6% と高い値を示した。これに比べて、大気中プラズマ溶射で形成されたコーティングの相対密度は明らかに低い値を示し、粗粉末使用の場合は 85.1%、細粉末使用の場合は 85.2% であり、原料粉末の粒径による顕著な差は見られなかった。

(2) コールドスプレイで形成された純銅コーティング中の気孔は、気孔径が数 μm から数百 μm の範囲に存在するが、その寸法・形状は様々であり、有意な方向性も確認できなかった。しかし、EPMA による酸素濃度分布からは、作動ガスがヘリウム（ノズル入口温度：200℃）、窒素（同：300℃）いずれの場合についても積層型の酸化物形成が認められた。これは原料粉末の搬送過程で純銅粒子表面が酸化されたためで、ノズル入口温度を高目に設定した窒素ガスの場合により顕著に認められた。

(3) コールドスプレイされた純銅粒子は、元の球状粒子と比較して明らかに複雑な形状に変形していた。この純銅粒子の変形度合いは、作動ガスが窒素の場合に比べて、ヘリウムの場合により顕著であった。これは作動ガスとしてヘリウムを使用した場合に、粒子速度が速く、より高い衝撃力で純銅粒子が基材に衝突し、積層されるためと考えられる。

(4) 水銀圧入法で測定した開気孔率と平均開気孔率は、コールドスプレイで作動ガスをヘリウムとした純銅コーティングの場合は 0.65%、46.7 μm 、作動ガスを窒素とした場合は 0.89%、35.3 μm と平均気孔径は大きいものの開気孔率は極めて低い。また、大気中プラズマ溶射で原料の銅粉末として粗粉末を用いた場合は 11.6%、0.85 μm 、細粉末を用いた場合は 9.6%、0.68 μm と平均気孔径は小さいものの開気孔率は高い値を示した。

参 考 文 献

- 1) Y. Itoh, T. Shindoh and H. Andoh, "Stress singularity for free-edge of dissimilar-metal interface and design for friction welded joint", Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A, Vol.67, No.653, pp.150-155 (2001).
- 2) The Japan Society of Precision Engineering, "Surface control technology", pp.229-367 (1988) Nikkankogyo-sinbunsha.
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) 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).
- 6) 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).
- 7) T. Schmidt, F. Gartner, H. Assadi and H. Kreye, "Development of a generalized parameter window for cold spray deposition", Acta Materialia, Vol.54, pp.729-742 (2006).
- 8) K. Ueno, K. Sakaki, S. Shinkai and Y. Shimizu, "Effect of spray gas pressure on the properties of cold spray formed copper", Journal of Japan Thermal Spraying Society, Vol.42, No.4, pp.167-171 (2005).
- 9) F. Gartner, T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr and M. Kocak, "Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings", Surface & Coatings Technology, Vol.200, pp.6770-6782 (2006).
- 10) Y. Itoh, S. Suyama and T. Fuse, "Mechanical properties of aluminum coatings produced by cold spraying", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.56, No.6, pp.550-555 (2007).
- 11) Y. Itoh and S. Suyama, "Microstructure, thermal and electric properties of aluminum coatings produced by cold spraying", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.56, No.11, pp.1022-1027 (2007).