溶射コーティング技術の歴史と展望

4. 溶射プロセスの応用, 最新動向

小川和洋*

Historical and Prospective Aspects of Thermally Sprayed Coatings

IV: Application and Recent Tendency of Thermal Spraying

by

Kazuhiro OGAWA*

Key words: Thermal spray, Cold spray, Thermal barrier coating, Environmental barrier coating

1 緒 言

近年, 多くの構造物においては, 高効率化や省エネルギー化の観点から高温化, 高压化, 複雑・複合環境等の極限環境下に曝されるケースが多い。このような場合, 従来から使用されてきた材料では, 耐熱, 耐圧, 耐環境等の耐久性が不十分となり, これまで以上の特性を有する構造材料の開発が必要となる。しかし, 新材料の開発には, 多くの労力, 時間, 費用を要し早急の対応が困難である。

またメンテナンスコストの低減等の理由から, 多くの構造物は, 長期的な運用・運転が期待されるが, 長期的な運用に耐えうる十分な特性を有する材料ばかりとは限らず, 前述のケース同様, 新規材料開発の必要性があるものの, 早急の対応は難しい。

そのため, 比較的施工が容易で, 施工速度も速く, 従来の材料の表面を改質・保護することが可能な溶射プロセスによるコーティング (以下, 溶射コーティングと呼ぶ) の担う役割は極めて大きい。溶射コーティングにおいても基材材料同様に材料開発は伴うが, 基材材料そのものの開発に比べれば, 早期対応が可能である。

溶射コーティングは基本的に機械的噛み合いによる物理的な付着機構で基材と接合するため, 加熱により溶融もしくは軟化する材料ならばほとんどあらゆる材料 (セラミックス, サーマット, 金属など) の皮膜を施工でき, 種々の組み合わせの材料をその用途によって使い分けることができる。さらに, 劣化・損傷した皮膜を再コーティングにより補修することも可能であるというメリットを有する。

特に溶射技術は, 広い面積に短時間で数百 μm から数 mm 程度の厚膜を施工可能な技術であり, この数百 μm の皮膜が種々の構造物・材料に対し, 優れた耐食性, 耐摩耗性, あるいは耐熱性等の特性を与える。用途として, 橋梁, 工業用ロール, 半導体製造装置, 生体, 自動車, 航空機エンジン, 産業用タービン等への応用が挙げられ, 多くの構造物・材料の諸特性向上・改善のために利用されている。

以上のように, 溶射は多種多様な用途に利用されているが, 優れた皮膜性能を維持するためには, 耐食性や耐摩耗性等の皮膜性能に影響を与える因子を的確に制御する必要がある。プラズマ溶射皮膜の性能に影響する因子としては, プラズマガス流量, ガン電流・電圧, 粉末

供給速度, キャリアガス流量, 冷却水温度などが挙げられ, これらは溶射時の粒子温度や粒子速度に影響を与える。しかし, これらの影響因子には, 監視や制御されていないものも多く存在する¹⁾。近年, 溶射粒子診断システムが開発され, 皮膜特性に直接影響を与える溶射粒子の温度や速度が直接計測できるようになっており²⁾, 今後, 皮膜の特性・性能はより向上し, バラツキの少ない皮膜の形成が期待される。

皮膜特性としては, 気孔率, 皮膜/基材密着強度, 皮膜残留応力, あるいは皮膜硬さ等があり, 溶射条件の選定により, これらの皮膜の最適化が図られている。皮膜特性は溶射条件の選定によっても大きく変化するが, その他に溶射プロセスを換えることによっても皮膜特性は変化する。

特に, 高温材料への応用として用いられる溶射コーティングとしては, 本連載講座の第一回から第三回で紹介のあった遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) への適用例が多い。TBC は, 航空機エンジンや発電用ガスタービンの高温保安部材である動静翼や燃焼器へ適用されており, 先進機器においては, これまでの“あったらいい技術”から“なくてはならない技術”となっており, TBC 無くして航空機は飛ばず, ガスタービンは稼働しないと言っても過言ではない。TBC は, Ni 基超合金等の基材上に, 耐酸化ならびにセラミックトップコートとの密着性向上の観点から金属ボンドコートが施され, その上に耐熱性向上のためのトップコートが成膜される。成膜手法に関しては, 本講座の第一回, 第二回において詳細な記述があるように, ボンドコートは低圧プラズマ溶射法 (Low Pressure Plasma Spray: LPPS) や高速フレーム溶射法 (High Velocity Oxygen-Fuel spray: HVOF) が用いられる。また, トップコートは, 溶射法という観点では, 大気圧プラズマ溶射法 (Atmospheric Plasma Spray: APS) が用いられる (航空機用材料においては, 電子ビーム物理蒸着法 (Electron Beam-Physical Vapor Deposition: EB-PVD) が用いられる場合もある)。

上記プロセスの説明は第一回, 第二回をご参照頂き, 本稿では, 最近注目を集めている新しい溶射プロセスとして, コールドスプレー法によるボンドコート成膜³⁾ならびに Ni 基超合金基材補修の可能性⁴⁾を紹介する。

また, 次世代の航空機およびガスタービンのさらなる

+ 原稿受理 令和2年9月15日 Received Sep.15, 2020 ©2021 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 東北大学大学院工学研究科 附属先端材料強度科学研究センター 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻
Fracture and Reliability Research Institute, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

効率向上には、燃焼温度の上昇が効果的である。しかし、これまでの Ni 基超合金基材では耐用温度を超えてしまうため使用が困難であり、SiC 繊維を SiC マトリックスで含浸させたセラミック基複合材料 (Ceramic Matrix Composites: CMC) の応用が期待されている。しかし実用化にあたっては、高温水蒸気環境下での酸化による部材の減肉が課題となっている。したがってこのような劣化損傷から部材を守り、信頼性を確保するためには、耐環境コーティング (Environmental Barrier Coating: EBC) の適用が必要不可欠である。EBC は一般的に複数層のセラミック皮膜により構成され、環境遮へい性向上のために高温水蒸気環境下で安定かつ緻密な膜である必要があるが、従来法である大気プラズマ溶射 (APS) 法や電子ビーム物理蒸着 (EB-PVD) 法では成膜速度や皮膜の緻密さの点で課題がある。そこで本稿では、新たな EBC の成膜法としてサスペンションプラズマ溶射 (SPS) 法^{5),6)}を提案する。

2 コールドスプレー法による成膜例

2.1 コールドスプレー法の概要

コールドスプレー (CS) 法⁷⁾は、1980 年代にロシアの研究者である Papyrin らによって考案された成膜手法であり、空気、窒素またはヘリウム等の圧縮気体により、数十 μm オーダーの金属微粒子を亜音速から超音速レベルにまで加速し、固相状態のまま基材に衝突させることにより皮膜を形成させる技術である。図 1 に概略図を示すが、比較的シンプルな構造である。

図 1 コールドスプレー装置の概略図

CS 法は、溶射法の一種に分類されているが、粒子を溶融させることなく固相状態のまま成膜する点で従来の溶射とは決定的に異なる。その結果、以下のように、種々の長所を有する^{8),9)}。

- i) 大気中で緻密な皮膜が施工できる。
- ii) 酸化、熱影響、および熱応力が抑制できる。
- iii) 皮膜に圧縮残留応力が作用し、厚膜 (cm オーダー) の施工が可能である。
- iv) 成膜速度が極めて速い。

これらの利点を有している CS 法は、従来の溶射に替わる表面改質技術としてだけでなく、構造物の欠陥補修にも適用が期待されている。

図 2 にアルミ管上への銅成膜例を示す。これは、 $\phi 120$ mm のアルミ管上へ、数十 μm の銅粒子を成膜した例で、左図は純銅成膜後、純アルミを成膜したもの、右図はアルミ管上への純銅成膜である。どちらもアルミ管上へ 30 mm 以上の厚い皮膜の形成が確認できる。また、両試験片

図 2 アルミ管上へ成膜した純銅皮膜の例¹⁰⁾ (左: アルミ管上へ純銅を成膜し、その後、さらに純アルミを成膜、右: アルミ管上への純銅成膜例)

とも数十 μm の粒子が固相のまま堆積しているにもかかわらず、バルク材同様に、成膜後に機械加工により、フランジ加工、穴あけ、ねじ切り等が可能である。

また図 3 に、図 2 右の銅成膜を切断し断面観察した例を示す。図からわかるように、切断部、特にねじ切り部でも大きな欠陥等はなく、厚さは最厚部で約 45 mm であることがわかる。なお、本図のみではわからないが、大

図 3 コールドスプレー銅皮膜の切断断面

気下での成膜であるにもかかわらず、断面組織においては、酸化等は確認されない。この厚さの皮膜を得るのに、20~30 分程度の短時間で成形可能である。

ただし、どのような金属材料であっても同様の成形が可能なのではなく、粒子材料、基材材料の相性 (機械的特性の違い)、スプレー条件等により成膜が難しい場合もある。特に、硬質材料の材料は、軟質材料に比べ、成膜が難しい。

コールドスプレー法における金属粒子の付着メカニズムに関しては、多くの研究者らによっていくつかの提案が存在する。例えば、X.J.Ning らは、Al-Sn 二元系合金の場合、融点が低く、低強度の Sn が溶融・軟化することにより、基材に成膜すると述べている¹¹⁾。また、Y.Xiong らは、Al や Ni 粒子を用いた場合、粒子の高速衝突による動的なアモルファス化・再結晶化が成膜に影響していると述べている¹²⁾。さらに、V.K.Champagne らは、Al 上への Cu 成膜の場合、顕著な塑性流動による機械的結合が付着メカニズムであると説明している¹³⁾。著者らは図 4 に示すようなメカニズムを考えている¹⁴⁾。

これは粒子および基材にはもともと自然酸化皮膜が存在するが、この酸化皮膜が粒子の高速衝突により破壊され、新生面が露出し活性な新生面同士が接触することで接合すると考えている。このメカニズムでは、特に新生面の露出が重要であり、硬質金属は塑性変形し難いため自然酸化皮膜が破壊し難く、粒子速度をより一層加速させることが重要となるため、硬質金属材料の成膜は困難となる。Ni基超合金等の高温材料は硬質材料であるため、作動ガス圧力ならび温度をできるだけ上昇させて施工することが必要である。

2.2 MCrAlY ボンドコート成膜

第二回で詳細な説明のあった TBC 用ボンドコート材料である MCrAlY を従来プロセスである減圧プラズマ溶射 (LPPS) 法と CS 法により成膜し、その上にトップコートであるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を大気圧プラズマ溶射 (APS) 法により成膜した 2 種類の TBC に対し、比較を行った²⁾。

基材には、多結晶 Ni 基超合金 IN738LC の平板を用いた。基材上へのボンドコート(BC)施工には、上述のように従来プロセスである LPPS 法と新プロセスである CS 法を用い、ボンドコート材料には CoNiCrAlY (Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y)を用いた。トップコート(TC)には 8wt%イットリア安定化ジルコニア (8YSZ) を用い、BC 上に APS 法で成膜した。詳細なスプレー条件は、参考文献 3) を参照頂きたい。

本文中では、以下、LPPS 法で施工した BC を有する TBC を LPPS-BC、CS 法で BC を施工したものを CS-BC と略称する。

得られた TBC に対し、1000°C 環境下において、高温酸化試験を実施した。高温酸化試験は、高温電気炉内で 0~1000h までを行い、試験後素早く高温電気炉から試験片を取り出し、大気冷却を行ない、TC/BC 界面に生成した熱成長酸化物 (Thermally Grown Oxide: TGO) の成長を比較した。結果を図 5 に示す。

図から判るように、両試験片とも TC/BC 界面に TGO が生成していた。TGO は主として、 Al_2O_3 であるが、一部、SEM 画像中でグレーに見える Co, Ni, Cr の酸化物が混合した混合酸化物層の存在も認められた。この混合酸化物層は、ポーラスであり、はく離等の起点となる可能性があり、望ましい層ではない。図 5 の両図を比較してみると、CS-BC の方が LPPS-BC よりも混合酸化物層の生成が少ないことがわかる。

この理由は、CS-BC の方が、TC/BC 間に生成・成長する TGO の酸素欠損濃度が非常に低く、緻密な TGO を生成しているためと考えられる。この詳細も参考文献 3) を参照頂きたい。

図 6 に EBSD 解析結果を示す。LPPS の場合、粒子は溶融し付着していることから、付着時にはすでに結晶粒は存在しており、長時間の熱処理によって結晶粒成長のみが認められる。一方、CS の場合、粒子温度は融点よ

図5 1000°C, 1000時間高温暴露後の両TBCのTC/BC界面近傍断面SEM観察例

図6 1000°Cで高温暴露させた異なるプロセスでボンドコートを成膜したTBCのEBSD解析例

り顕著に低いため、粒子は溶融せずに大きな塑性変形により皮膜を形成している。図6の1hあるいは100hで見

られるEBSD像中の不明瞭かつ微細な結晶粒はナノ結晶あるいはアモルファスを表しており、このナノ結晶あるいはアモルファスは、高温酸化試験により、結晶粒の発生、回復、再結晶のプロセスを辿る。Al₂O₃を形成するAlの拡散は、Al中とAl₂O₃中ではAl中の方が容易であるため、CSの場合、Alの拡散が結晶粒の発生、回復、再結晶に費やされることで、Al₂O₃の成長が遅れることが考えられる。現時点では、詳細は明らかではないが、この組織変化の違いがTGOの生成挙動に繋がったものと考えられる。

2.3 Ni基超合金補修への展開例

2.2節で取り上げたTBCはNi基超合金基材上へ成膜されるが、Ni基超合金基材自体も高温長時間の使用により、焼損・欠損等の損傷を受けることがある。一部の材料においては、溶接による補修が行われているが、1つの翼の補修には多くの時間を費やし、さらに補修には特別なスキルが必要である。そこで著者らは、ガスタービン動翼の補修を目的としたCS法の応用をガスタービン動翼材として広く用いられている多結晶Ni基超合金Inconel738LC(IN738LC)に展開してきた³⁾。ここで、皮膜形成のための粉末は、基材材料をガスアトマイズ法により、球状かつ平均粒径25-45 μ mに整えたものを用いた。図7に示すように、これまでに厚膜形成に成功している。しかし、バルク材と比較すると皮膜の機械的強度の低下が問題となっていた。そこで、成膜後のIN738LCへの熱処理を実施し、熱処理によるIN738LC材のCS皮膜強度向上を検討した。

図7 コールドスプレーでIN738LC基材上に成膜したIN738LC皮膜の断面SEM観察例

IN738LCの初期材へ付与する熱処理条件として、1121°C/2h + 843°C/24hという溶体化処理+時効処理の2段階処理が一般的である。この熱処理をCS法により成膜した皮膜に付与し、断面組織観察を行った。図8に、As-sprayedおよび熱処理後のマイクロ組織を示す。

そこで、熱処理条件の最適化を目的に、溶体化温度を初期材へ付与する1121°Cから1171°Cとした高温熱処理を行った。この熱処理条件におけるコールドスプレー皮膜/基材界面近傍の断面SEM観察例を図9に示す。図からわかるように、皮膜/基材界面が判別できないほど組織が均質化されていることが判る。

As-sprayedの皮膜においては、基材では見られる金属間化合物析出相 γ' が観察されなかった。一方、熱処理後では、図8(b)の矢印で示した位置のように、粒径1.0 μ m以上と0.3 μ m以下の2種類の γ' 相が見られた。また図8(d)のように、通常のIN738LCにおける γ' 相は粒径0.4-0.5 μ mのブロック状であるのと比較して、熱処理後のそれは不均一であることがわかる。

図8 コールドスプレー皮膜のマイクロ組織観察例 (a) As-sprayed (b) 熱処理材(皮膜内) (c) 熱処理材(界面) (d) 熱処理材(基材)

図9 溶体化温度を1171°Cとした場合のコールドスプレー皮膜/基材界面近傍の断面マイクロ組織観察例

析出型Ni基超合金はその高温強度を γ' 相に大きく依存しており、極端な γ' 粒の粗大化や不均一化は、これらの特性に悪影響を与える可能性がある。このため、IN738LCバルク材の熱処理条件とは異なるCS皮膜独自の熱処理条件が必要となるものと考えられる。また、図8(c)中の矢印近傍における基材と皮膜では、同様の γ' 相の析出が認められた。これより、皮膜から基材への体拡散が起こっていることが考えられ、その結果、皮膜/基材間の密着強度向上につながる可能性がある。

得られた皮膜から250 μ m $\times$ φ3mmのディスク状試料を採取し、小型パンチ(SP)試験により皮膜の強度を評価した。その結果、高温溶体化処理した皮膜はバルク材の80-90%程度まで強度が改善された。この結果の詳細は参考文献4)をご参照頂きたい。

以上のように、コールドスプレー法により、動翼材と同材粉末を成膜することが可能であり、成膜後に熱処理を施すことによって、バルク材の80-90%の強度を確保することが可能である。

2.4 コールドスプレー法によるその他の成膜例

これまで金属材料の成膜が主であったCS法であるが、近年、一部のセラミックス材料やポリマー材料に関しても成膜が可能になってきている。図10に、ガラス基材上に、CS法で施工したTiO₂皮膜の断面SEM観察例を示す¹⁰⁾。図から、100 μ m以上の緻密な皮膜が形成していることがわかる。CS法により施工した皮膜は、施工中の高温酸化や相変態等が無いいため、従来の溶射よりも組織変化が少なく、信頼性の高い皮膜を得る上で、今後益々発展する分野であると考えられる。

応用例として、これまで溶射が使われてきた耐食あるいは耐摩耗コーティングを始め、厚膜の形成が可能なおことから肉盛りや補修、さらには太陽光発電や二次電池等の製造に関しても可能性があると考える。また、金属粒

子とセラミックス粒子の供給量を変化させた傾斜機能皮膜等も考えられる。

ポリマー材料の成膜例に関しては、超高分子量ポリエチレン (Ultra High Molecular Weight Polyethylene: UHMWPE) を未溶解のまま成膜することに成功している¹⁵⁾⁻¹⁸⁾。超高分子量ポリエチレンは、非常に高い耐衝撃性や耐摩耗性等の長所を有するが、熔融時の流動性が極めて低く、通常のポリマー材料成形手法である射出成形では、成形が困難な材料である。

成膜させる粉末には、粒子径 10-60μm の超高分子量ポリエチレンを用い、基材には金属、ポリマー、およびセラミックス材料から選定し、それぞれ純アルミ、ポリプロピレン、アルミナを用いた。

予備試験において、超高分子量ポリエチレンを低圧コールドスプレーで施工しても不連続で薄い皮膜しか得られず厚膜形成が困難であったことから、超高分子量ポリエチレン粉末に活性な 40-90nm のアルミナ(Al₂O₃)粒子を 3.8wt%混合させた。この添加量は、超高分子量ポリエチレン表面をアルミナ粒子が完全に覆う量として選定した。また混合手法としては、ボールミル等はいわずに、単純に超高分子量ポリエチレンと混合させたのみである。

予備試験で超高分子量ポリエチレン粒子のみをポリプロピレン基材上へ成膜したが、基材上へは不連続な厚さで 1 層のみ成膜できたものの厚膜の形成には至らなかった。この傾向は、スプレー条件を変化させても同様であり、低圧コールドスプレー装置を用いた超高分子量ポリエチレン粉末のみの成膜が困難であることが明らかとなった。

そこで、活性なナノアルミナ粒子を超高分子量ポリエチレン粉末に混合させ、成膜した際の Al 基材上への成膜例を図 11 に示す。

この場合、金属、ポリマー、およびセラミックスすべての基材に超高分子量ポリエチレン粒子の成膜が可能であった。ポリプロピレン基材へは約 1mm、アルミ基材

へは約 4mm、アルミナ基材へも 4mm の厚い皮膜を得ることができた。また、断面 SEM 観察例からわかるように、界面において、はく離無く成膜されている様子が観察された。

Al 基材上に成膜した超高分子量ポリエチレン+ナノアルミナ粒子に関し、アルミのマッピング解析をおこなった。結果を図 12 に示す。図 b)中の白色に見える部分はアルミ (ナノアルミナ) であり (一方、黒色部分は超高分子量ポリエチレン粒子)、超高分子量ポリエチレン粒子の周りに存在するナノアルミナにより粒子間強度が向上し、厚膜の形成が可能になったものと考えられる。これはミクロンオーダーの超高分子量ポリエチレン粒子間にナノオーダーのアルミナが入り、くさび的な効果が作用した可能性が考えられる。

3 サスペンションプラズマ溶射法による成膜例

近年注目を集めているもう一つの溶射法にサスペンションプラズマ溶射 (SPS) がある。この手法は、セラミックス等のナノ微粒子を水やエタノールなどの液体溶媒に混合した懸濁液 (サスペンション) をプラズマジェット等の熱源に投入することで、基材上に緻密な皮膜を得るものである。新しいコーティング技術であり、従来の溶射で用いられてきた粉末材料に比べ、2 けた程度も粒径の小さいシングルミクロンオーダー以下の粒子を使用可能なため、気孔や微細き裂の発生を抑えた皮膜の形成が期待されている。また、積層粒子が小さくなることにより、皮膜内残留応力の抑制、マイクロクラックの減少、気孔サイズの減少、粉末材料の熔融が容易などの利点を有する。またもうひとつの SPS 法の特徴として、緻密質な皮膜形成だけではなく、成膜条件の選定により、使用環境に応じて熱応力緩和が期待できる柱状晶組織の成膜が可能であることが挙げられる¹⁹⁾。近年、本手法は、固体酸化物系燃料電池²⁰⁾や前述の TBC^{21), 22)}等の成膜にも応用されている。

著者らは、次世代航空機への応用が期待されているセラミックス基複合材料 (CMC) の一つである炭化ケイ素長繊維強化炭化ケイ素基複合材料 (SiC_f/SiC_m: ここで、f は繊維、m はマトリックスを示す) 上へ 1400℃ 環境下で使用可能な耐環境コーティング (EBC) の創成とその長期信頼性学術基盤の構築を推進している。この EBC 成膜に SPS の応用を検討している。SiC_f/SiC_m は高温水蒸気雰囲気中で SiO₂+H₂O→Si(OH)_x (ガス化) の反応により顕著な減肉を生じるため、SiC_f/SiC_m 上への EBC は欠くことのできない技術である。そのため、EBC は緻密かつ安定な皮膜が必須であり、サブミクロン粒子を用い、酸素あるいは水蒸気遮断性の高い緻密で安定な皮膜を得られる可能性があるサスペンションプラズマ溶射 (SPS) が有効であると考えられる。ちなみに、既存の大気圧あるいは減

厚プラズマ溶射技術で数十ミクロンの粉末を用いる理由は、粉末の搬送およびプラズマなど熱流体への粉末注入における技術的な制約によるものである。SPS の EBC 成膜への応用に関しては、EBC 成膜の候補技術の一つである電子ビーム物理蒸着法(EB-PVD)等と比べ、成膜速度が 3~5 オーダー高く、真空チャンバーを必要としないことからハンドリング面でも優位性を示すことができるものとする。

ここでは、コーティング材料として耐水蒸気腐食特性等の観点から、皮膜材料には造粒焼結法により作製した $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 粉末を用いた。本研究で用いた粉末の平均粒子径は、SPS 用材料は $3.40\text{ }\mu\text{m}$ であり、APS 用材料 $35.2\text{ }\mu\text{m}$ である。SPS 法で用いたサスペンション濃度は 10wt.% であり、サスペンション分散媒にはエタノールを用いた。皮膜施工は治具に固定した基材に対して、APS 法では溶射ガン SG-100 (Praxair 社製)、SPS 法では溶射ガン 100HE (Progressive Surface 社製)を用いて施工した。得られた皮膜の断面 SEM 観察例を図 10 に示す。SPS 法の場合、粒子径が APS 法の約 1/10 であるため、両図の倍率は異なっているが、両プロセス間で比較すると、SPS 皮膜は APS 皮膜に比べ気孔サイズが著しく小さく、微小き裂の数も少ないことが確認され、より緻密質な皮膜が形成されていることがわかる。

図 10 大気圧プラズマ溶射およびサスペンションプラズマ溶射法で成膜した $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 皮膜の断面 SEM 観察例

また SPS 法の場合、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ サスペンションを用いてある条件で成膜すると、粒子径が小さく活性であるため、揮発により SiO_2 が抜け出し、 Yb_2SiO_5 単相に近い皮膜が得られた。このことから、揮発してしまう SiO_2 成分を補う SiO_2 リッチサスペンションを用い、実験的に確認し、溶射による Yb シリケート EBC 皮膜の開発目途を得た。研究成果の詳細は、参考文献 23), 24)を参照頂きたい。

将来的には、CMC のさらなる高温域での適用が期待されるため、EBC 層の上に遮熱機能(Thermal Barrier)が備わった TBC/EBC になることが想定されている。したがって SPS 法では緻密質な EBC 層と柱状の TBC 層の両方の成膜が可能であり、一つのプロセスで異なる機能を持った皮膜の成膜が可能である点も非常に魅力的である。

4 ま と め

本講座では、近年注目を集めている溶射プロセスとして、コールドスプレー法ならびにサスペンションプラズマ溶射法を紹介した。コールドスプレー法では、硬質材料を未溶融のまま固相成膜が可能であり、一部、厚膜の形成も可能であることから、コーティング技術としてだけでなく、3 次元造形手法としての応用も期待されている。また、金属以外にも、セラミックスやポリマーの固相成膜も可能になってきており、今後の展開が楽しみなプロセスである。

サスペンションプラズマ溶射法に関しては、サブミクロンオーダーの粒子を取り扱えることから、緻密かつ滑らかな皮膜の形成が可能な技術であり、条件によっては、柱状晶の皮膜形成も可能である。ただし、開発途上であり、マイクロ・ナノ組織を制御することはまだ難しい。今後の発展が期待されるプロセスである。

参 考 文 献

- 1) Thermal Spray Technology Handbook, Japan Thermal Spray Society, p.547 (2010).
- 2) Y.Tanaka and M.Fukumoto, "Effect of spray distance on velocity, temperature and flattening behavior of sprayed ceramic particles", Journal of Thermal Spray Society, Vol.19, pp.440-445 (2001).
- 3) K.Ogawa and A.Nakano, "Thermally grown oxide growth behavior and its impedance properties of thermal barrier coatings with cold sprayed and low pressure plasma sprayed bond coatings", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 62, pp. 131-136 (2013).
- 4) K.Ogawa and S.Onchi, "Optimization of post spray heat treatments for cold sprayed Ni base superalloy IN738LC", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 62, pp. 137-142 (2013).
- 5) H.Saito, T.Suzuki, T.Fujino and M.Suzuki, "Numerical simulation of suspension plasma spraying with axial injection", Materials Transactions, Vol.59, pp.1791-1797 (2018).
- 6) K.Ogawa and R.Yanaoka, "Development of film formation technique for environmental barrier ceramic coatings by suspension plasma spraying", Function and Materials, Vol.38, pp.38-48(2018).
- 7) A.N.Papyrin, V.Kosarev, S.Klinkov, A.Alkimov, V.Fomin, "Cold Spray Technology", ELSEVIER, (2009).
- 8) K.Sakaki, "New thermal spray process - cold spray, thermal spraying technology, Vol. 20, pp.32-41 (2000).
- 9) K.Sakaki, "Cold spray technology", Thermal Spraying Technology, Vol. 21, pp.29-38 (2002).
- 10) K.Ogawa, "Cold sprayed coatings", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.68, pp.688-691 (2017).
- 11) X.J.Ning, J.H.Jang, H.J.Kim, C.J.Li, C.Lee, "Cold spraying of Al-Si binary alloy: Coating characteristics and particle bonding features", Surface & Coating Technology, Vol.202, pp.1681-1687 (2008).
- 12) Y.Xiong, K.Kang, G.Bae, S.Yoon, and C.Lee, "Dynamic amorphization and recrystallization of metals in kinetic spray process", Applied Physics Letters, Vol.92, 194101 (2008).
- 13) V.K.Champagne, D.Helfrich, P.Leyman, S. Grendahl, and B.Klotz, "Interface material mixing formed by the deposition of copper on aluminum by means of the cold spray process", Journal of Thermal Spray Technology, Vol.14, pp.330-334 (2005).
- 14) Y.Ichikawa, R.Tokoro, M.Tanno and K.Ogawa, "Elucidation of cold-spray deposition mechanism by auger electron spectroscopic evaluation of bonding interface oxide film", Acta Materialia, Vol.164, pp.39-49 (2019).
- 15) K.Ravi, Y.Ichikawa, T.Deplancke, K.Ogawa, O.Lame and J.Y.Cavaille, "Development of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Coating by Cold Spray Technique", Journal of Thermal Spray Technology, Vol.24, pp.1015-1025 (2015).

- 16) K.Ravi, Y.Ichikawa, K.Ogawa, T.Deplancke, O.Lame, and J.Y.Cavaille, "Mechanistic study and characterization of cold-sprayed ultra-high molecular weight polyethylene-nano-ceramic composite coating", *Journal of Thermal Spray Technology* Vol. 25, pp.160-169 (2016).
- 17) K.Ravi, W.L.Sulen, C.Bernard, Y.Ichikawa and K.Ogawa, "Fabrication of micro/nano-structured super hydrophobic fluorinated polymer coatings by cold spray", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 373, pp. 17-24 (2019).
- 18) W.L.Sulen, K.Ravi, C.Bernard, Y.Ichikawa and K.Ogawa, "Deposition mechanism analysis of cold-sprayed fluoropolymer coatings and its wettability evaluation", *Journal of Thermal Spray Technology*, (2020) Accepted.
- 19) M.Shahien, M.Suzuki and Y.Tsutai, "Controlling the coating microstructure on axial suspension plasma spray process", *Surface and Coatings Technology*, Vol.356, pp. 96-107 (2018).
- 20) A.Macwan, D.L.Chen, M.Marr and O.Kesler, "Residual stresses in suspension plasma sprayed electrolytes in metal-supported solid oxide fuel cell half cells", *Journal of Power Sources*, Vol.221, pp.397-405 (2013).
- 21) B.Xiao, X.Huang, T.Robertson, Z.Tang and R.Kearsey, "Sintering resistance of suspension plasma sprayed 7YSZ TBC under isothermal and cyclic oxidation", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.40, pp.2030-2041 (2020).
- 22) S.Xie, C.Song, Z.Yu, S.Liu, F.Lapostolle, D.Klein, C.Deng, M.Liu and H.Liao, "Effect of environmental pressure on the microstructure of YSZ thermal barrier coating via suspension plasma spraying", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.41, pp.535-543 (2021).
- 23) R.Yanaoka, Y.Ichikawa, K.Ogawa, T.Masuda and K.Sato, "Fundamental study of suspension plasma sprayed silicate coatings", *Materials Transactions*, Vol.61, pp.1390-1395 (2020).
- 24) T.Kitahara, R.Yanaoka, Y.Ichikawa, K.Ogawa, T.Masuda and K.Sato, "Control of suspension plasma sprayed Yb silicate coatings by means of SiO₂-rich Suspension", *Journal of Japan Thermal Spray Society*, Vol.57, pp.20-26 (2020).