溶射皮膜の成膜過程・構造・特性

黒 田 聖 治^{*1}

Thermal Spray Technology —A Short Review on the Coating Formation and Structure-property Relationship

Seiji KURODA^{*1}

^{*1}Hybrid Materials Center, National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan

(Received March 19, 2009, Accepted May 9, 2009)

Thermal spray is defined as a process, in which feedstock materials are heated to a molten or semi-molten state by either electrical or combustion energy and projected in a form of droplets toward a substrate. On the substrate, sprayed particles are flattened and rapidly quenched to solidify to form coatings with peculiar lamellar structures. In this article, a short introduction of thermal spray technology has been given, covering topics such as the principles of thermal spraying process, fundamental processes in coatings formation, structural characteristics of thermal sprayed coatings, and recent developments in the feedstock materials and spray processes. Emphasis was given to deformation and solidification processes of single sprayed particles, microstructure-property relationships of sprayed coatings, and stress generation in coatings.

はじめに

本小特集の製品紹介でも詳しく説明されるように、近年、半導体、フラットパネルディスプレイ (FPD)、太陽電池等の製造に用いられる真空装置において溶射皮膜の適用が拡大し定着しつつある。筆者の知る限りでは主な目的は二つあり、一つはプラズマや腐食性ガスに対する耐食性付与で皮膜材料は酸化物である。他の目的は真空装置の内壁表面に多孔質の金属皮膜を形成し、エッチングや蒸着によって壁面に降り積もる堆積物が真空チャンバー中に再放出されるのを防ぐことであり、皮膜材料は金属である。また、FPD用のガラスの搬送等に用いられる静電チャックへの溶射セラミック皮膜の実用も進んでいると聞く。

溶射技術は発明されてから約100年の歴史があるが、今日も材料とプロセスの両面で活発に進化を続けている。本解説では溶射技術の概要と現状を短時間で把握したいという読者のために成膜の原理と皮膜の構造や特徴について分かりやすく記述する。詳しくは成書やハンドブックなどが多数あるので参照されたい^{1,2)}。

1. 溶射プロセスの原理

溶射とは、「燃焼又は電気エネルギーを用いて溶射材料を加熱し、熔融又はそれに近い状態にした粒子を素地に吹き付けて皮膜を形成する」という表面処理技術である³⁾。下記の特徴を有するため工業的に広く利用されている。

- 加熱により熔融もしくは軟化する材料ならば、ほとんどあらゆる材料（金属、セラミックス、プラスチック、複合材料）の皮膜を生成できる。
- 10ミクロン以上の液滴や粒子が皮膜生成の単位であるため、CVDやPVD等の蒸着型のコーティングプロセスに比べて皮膜の生成速度が格段に高い。
- 冷却等の温度管理をすることにより、金属はもとより、プ

ラスチックや紙など多種類の材料の上に皮膜生成が可能である。

- 溶射ガンや被覆対象物を適宜動かすことにより、複雑形状や大面積の部材に適用可能である。
- フレーム溶射やアーク溶射等、溶射方式によっては現場施工が可能である。

1.1 基材前処理

他の成膜プロセスと同様、溶射においても基材前処理は皮膜の密着性の確保のために重要である。溶射皮膜の密着機構は完全には解明されていないが、一般には投射される溶射粒子と基材との間に冶金的な結合が生じる場合は少なく、濡れ性や機械的噛み合い（アンカーリング）が密着性を支配する重要な因子と考えられている。従って、基材の前処理として表面の清浄化と適度な粗面化が行われる。具体的な手段は基材の種類や表面状態によって異なるが、金属基材の場合、除錆処理と粗面化処理を兼ねてグリットブラストが行われることが多い。用いられるグリット材は各種あるが、スチールグリット、アルミナグリットなどが一般的である。近年は環境への配慮等の視点からレーザ、ウォータージェットやドライアイスによるクリーニング処理も検討されている。どのような前処理を行った場合でも、できるだけ時間をおかず次の溶射プロセスに進むことが推奨されている。

1.2 溶射

溶射では皮膜の原料を何らかの熱源によって熔融・半熔融の状態に加熱し、微細な溶射粒子の状態として基材に投射して積層・凝固させて膜を形成する。熱源の種類、原料の形態によって概略、**Fig. 1**のように分類される。開発の歴史を辿れば初期の1910年代に開発・実用化されたのがフレーム溶射とワイヤーアーク溶射であり、フレーム溶射では酸素・アセチレン炎などのフレーム中に原料粉末、あるいはワイヤーが供給されて熔融し、基材に向かって投射される。**Fig. 2**はワイヤーアーク溶射の原理図で、原料となる一対の金属ワイヤー（線材）間にアーク放電を発生させ、その熱によって先端を熔融させる。発生した熔融液滴を後方から供給され

^{*1} 物質・材料研究機構ハイブリッド材料センター

Fig. 1 Classification of thermal spraying processes.

Fig. 2 Principles of wire arc spraying (Excerpted from A. Hasui, *Yousha Kougaku*).

Fig. 3 Principles of plasma spraying (Excerpted from A. Hasui, *Yousha Kougaku*).

るガス流によって分裂させ基材に対して投射させる。消耗分のワイヤーが自動的に供給されるので連続的に溶射液滴が発生する。このプロセスはエネルギー効率がよく、ワイヤー原料も粉末に比較して経済的であるので、橋梁などの大型構造物に対して特に有効なプロセスである。

その後1960年代から Fig. 3 に示すプラズマ溶射が開発された。プラズマ溶射では、タングステン陰極と水冷銅の陽極間にアーク放電を発生させ、アルゴン等の不活性ガスを主成分とするガスを熱プラズマ状態にまで加熱する。その結果、プラズマ化したガスは著しい体積膨張のために高速度の噴流（プラズマジェット）となってノズルから噴出する。この中に原料となる粉末を供給して加熱・溶融して基材上に投射するのがプラズマ溶射の原理である。熱源となるプラズマジェットの温度が1万Kを超える超高温であることから酸化物や高融点金属などの高融点材料の溶射が可能となり、ジェットエンジンの高温部品などへの適用が格段と進んだ。また、大気中で溶射すると原料金属の酸化が問題となる場合には、不活性減圧雰囲気中で溶射を行う減圧プラズマ溶射も実用されている。80年代には高速フレイム（High Velocity Oxy-fuel: HVOF）溶射が開発・実用化された。このプロセスは燃焼炎を用いる点でフレイム溶射の一種であるが、燃焼室のガス圧力が高く、ロケットノズルと類似の構造によってフレイムジェットの速度を1000 m/s以上に高めている点に特長がある。大気中で金属材料や炭化物サーメットなどを溶射する場合、プラズマ溶射では材料の酸化や劣化が著しい場合が多いが、HVOF 溶射では熱源の温度が低いために劣化が

少なく、また粒子速度が高いために皮膜の緻密度が高く密着性も高い皮膜が得られる場合が多い。WC-Coなどの硬質耐磨耗コーティングの製造に広く実用されている。近年は、後述するようにさらにガス温度を低めたコールドスプレー等の原料を溶融させないプロセスが開発され、実用に向けて活発に研究開発が行われている。

1.3 後処理

溶射皮膜の使用目的に応じて後処理が行われる場合があり、機械加工、熱処理、封孔処理が代表的な処理である。機械加工は製鉄、製紙、印刷などに用いられるロール関係でよく行われ、膜厚を所定厚さにまで研削し、さらに表面を所定の粗度まで仕上げ研磨する。熱処理が最も広く行われているのは自溶性合金と呼ばれるNi-Cr-Si-B-C-Feを主成分とする合金溶射皮膜である。溶射成膜後に合金の固液共存領域（通常1,000℃付近）にまで加熱し、溶射時に形成して皮膜中に分散した酸化物をシリコン、ボロンなどのフラックス作用によって表面に排出させると共に、皮膜を緻密化し基材との拡散によって密着性を向上させる効果もある⁴⁾。組成によって硬度を調整し、耐摩耗、耐食の目的で信頼性の高い皮膜として用いられている。封孔処理は防錆及び耐食皮膜で広く行われる。溶射皮膜は通常、多孔質なため樹脂を表面から気孔に浸透させて封孔し、腐食成分が皮膜中に浸透するのを防ぐ。皮膜材料、使用環境によって種々の封孔剤が用いられる⁵⁾。この他、特殊な後処理として、印刷機用ロールでは鏡面研磨後にレーザーで規則的なパターンを刻み込むことも行われる。

2. 成膜過程

2.1 溶射粒子の衝突・扁平・凝固過程

前述したように溶射に用いられる原料はワイヤーまたは粉末の形態で供給されるが、熱源によって粒子径が10~100ミクロン程度の熔融液滴になって基材に投射される。原料の供給速度、すなわち基材への投射量は溶射プロセスによってかなり異なるが10~500 g/minである。溶射ガンは、基材上から一定の距離を保ちつつコーティングする面上を均一にカバーするように走査される。溶射ガンの走査はロボットや簡易的な走査機構を用いる場合と、技能者が人力で行う場合がある。1回の走査でどれほどの膜厚を盛るかは、材料にもよるが施工上の重要なポイントとなる場合もある。1回の走査であまり厚く盛りすぎると過熱や酸化の原因となる。

Fig. 4 は溶射粒子が経験する現象の温度履歴をプラズマ溶射を念頭に概念的に示したものである。粉末粒子は高速・高温のプラズマジェットに投入されると数 ms の間に熔融され融点以上の温度に加熱される。基材へと飛行する間に周囲のガス温度が大気の影響で低下するために、粒子の温度も低下するが基材到着時には融点よりも高く、基材に衝突した瞬間に粒子は扁平して数ミクロンの厚さとなりつつ基材への熱伝導によって急冷される。この際の冷却速度は種々の計算や実測によって通常は 10^6 K/s 以上であることが知られている。従っていわゆる急冷凝固が溶射粒子毎に起きている。この為に過飽和固溶体、アモルファス、準安定相などの非平衡組織が現れやすい。また、熱の流れが基材に向かって垂直方向なので基材垂直方向へ柱状晶組織が発達する場合が多い。

Fig. 5 はプラズマ溶射されたジルコニア溶射粒子が実際に基材上に衝突する様子を世界で初めて超高速度ビデオカメラで撮影した画像である⁶⁾。フレーム間隔は $1\mu\text{s}$ で画面右側から飛来する単一ジルコニア粒子の直径は約 $50\mu\text{m}$ 、飛行速度は約 170 m/s である。室温の平滑基材に衝突・変形して大部分が飛散する様子が捉えられている。この実験では基材が室温の石英板であり、表面に吸着した水分子等によってジル

Fig. 4 Schematic diagram of thermal history for a single thermal sprayed particle.

コニアと基材間の濡れ性が悪く、ジルコニアが扁平する途中で基材から浮き上がっていることが画像から分かる。基材温度を上昇させて濡れ性を良くすると基材への熱伝導が向上し、扁平途中で凝固によって粒子の飛散が抑制されて円盤状の付着粒子が形成されることが知られているが、その場合の映像は未だ撮影できていない。この画像は、熔融粒子を堆積する溶射において、基材、あるいは皮膜表面での濡れ現象が溶射粒子/基材間、溶射粒子相互間の密着性に重要なことを示している。

2.2 応力発生過程

溶射皮膜に発生する残留応力は皮膜の密着性やはく離挙動に影響するために実用上重要な特性である。溶射中の基材の曲率をその場で連続的に測定することによって応力発生過程を解析した⁷⁾。

Fig. 6 は用いた基材曲率装置の原理図で長方形の基材を一对のナイフエッジ上に固定し、中央部の変位を変位計で測定する⁸⁾。同時に基材裏面にスポット溶接した熱電対によって基材温度も測定する。**Fig. 7** に代表的な測定例として、タービンエンジンなどの高温部品に耐酸化の目的で施工される NiCrAlY 合金を炭素鋼上にプラズマ溶射した際に記録されたデータを示す。上側が曲率のデータで皮膜側が凹になる方向をプラスにとってある。下が基材温度のデータで、周期的な変動が溶射ガンの1回の通過に対応している。まず溶射ガンによって基材を約 200°C まで予熱後、粉末を供給して

Fig. 5 Ultra-high speed video images of a single impact of thermal sprayed particle captured at 1 million frames/s. A zirconia particle with $50\mu\text{m}$ diameter flying at 170 m/s enters the field of view from right (1-2), spreads and flattens on a flat substrate at room temperature (3-6) and disintegrates finally.

成膜を開始した。成膜中、基材は皮膜側が凹になる方向に一定の割合で変形していくことが分かる。これは、基材上に堆積した溶射粒子が急冷されて凝固後に基材温度にまで冷却する際に、熱収縮しようとするが基材に拘束されるために粒子内に引っ張りの応力が発生することを示している。この応力は急冷応力と呼ばれ、プラズマ溶射のように溶射粒子が溶融しているプロセスでは必ず引っ張り応力になる。溶射終了後、皮膜と基材が一体化した試験片の温度は室温まで下がるが、この皮膜と基材の組み合わせの場合には両者の熱膨張係数が近いために大きな曲率変化は発生しなかった。

Fig. 6 Schematic of in-situ curvature monitoring instrument used during thermal spraying.

Fig. 7 An example of measured curvature during thermal spraying. (Coating: NiCrAlY alloy, substrate: carbon steel)

Fig. 8 Effects of coating materials (Mo, Al) and substrate temperature on the curvature change during thermal spraying.

Fig. 8 にモリブデンとアルミニウムを炭素鋼基材上にプラズマ溶射した場合の曲率変化を異なる基材温度の場合について示す。溶射終了後の曲率変化が Mo の場合には基材の収縮の方が大きいために負（圧縮）方向に、Al の場合には逆の正（引張り）方向になる事が分かる。つまり、成膜後の応力発生はバイメタルと同様に皮膜と基材の熱膨張差によって支配されている。これらのことから、溶射皮膜の残留応力は成膜中の急冷応力と、成膜後の冷却中の熱応力の重ね合わせたものと考えられる。Fig. 9 は各種皮膜材料について、溶射中の基材曲率の変化率から計算された急冷応力の基材温度依存性をまとめたグラフである。急冷応力は高温強度が高い材料ほど高い値を示す傾向があり、純 Ni よりも Ni-20Cr の方が顕著に高い値となる。また、基材温度をある程度までは高くした方が高い応力が発生する傾向があり、これは溶射粒子間の密着性が高まるためと推測される。しかし、基材温度が皮膜材料の融点に近くなると皮膜材料自体が軟化するために急冷応力の値は低下する。また、セラミック材料は一般にかなり小さい急冷応力を示すが、これは急冷時に粒子中にマイクロクラックが発生して、応力が大部分開放されてしまうためである。Fig. 10 に平滑基材上に付着した代表的なプラズマ溶射粒子の形態 (a) Ni-20Cr, (b) ジルコニア と急冷応力発生 の模式図を示した。従って酸化物等のセラミック皮膜の残留応力は、成膜後の熱応力が支配する傾向が強い。こうした知見を利用すれば、皮膜材料と基材材料の組み合わせや

Fig. 9 Dependence of quenching stress on homologous substrate temperature.

Fig. 10 Morphology of plasma sprayed particles captured on flat substrates: (a) Ni-20Cr, (b) zirconia, and (c) schematic of quenching stress generation.

基材温度に応じて，残留応力を予測・制御可能である．

3. 皮膜構造の特徴

3.1 多孔質と異方性

溶射皮膜は多孔質であると言われるが，それは溶射皮膜の特徴の一端を表しているに過ぎない．**Fig. 11**は縦軸に多孔質材料のヤング率を，横軸に気孔率をとし，計算によって求めたヤング率と実測された溶射皮膜のヤング率を比較した結果である．図中のパラメータ S は計算に用いた Eshelby 等価介在物モデルで気孔の形態として回転楕円体を仮定しており，そのアスペクト比を表す． $S=1$ が球形の気孔で S の値が小さくなるほど，応力方向に垂直な方向に扁平化した形状を示す．溶射皮膜の特性は球状の気孔率の値から予想されるよりもかなり低く，非常に強く気孔の形状の影響を強く受けていると言える．

実際に溶射皮膜中の気孔に他の材料を浸透させて可視化させるという方法を用いて調べた．**Fig. 12**は大気中プラズマ溶射した Ni-20Cr 合金とアルミナ溶射皮膜の断面反射電子像で，気孔中には白く見える材料が浸透処理されている．(a)の合金皮膜中には塊状の空孔以外に，層間の未接合部 (Interlamellar pore) が，さらに (b)のアルミナ皮膜では縦方向のマイクロクラックが多数存在することが分かる．層間未接合部やマイクロクラックは，通常の研磨処理と観察法では見落とす場合も多く，また体積分率という意味では寄与が小さく見えるが，前図に示したように特性に及ぼす影響は大きいことに注意しておく必要がある．

Fig. 11 Calculated elastic moduli of porous alumina and molybdenum by using the Eshelby equivalent inclusion model. S represents the aspect ratio of spheroidal pores. The grey rectangular areas represent measured/reported values of thermal sprayed coatings.

3.2 急冷凝固

前述したように，溶射では一個一個の溶射粒子が急冷凝固するので，過飽和固溶体，アモルファス，準安定相などの非平衡組織が現れやすい．これらの準安定組織は安定相に比較して特異で有用な特性を持つ場合もあり，研究例も報告されているので興味のある方は参考文献を参照されたい⁹⁾．

4. 最近の技術動向

近年の溶射技術の動向として，プロセスと材料の多様化と

Fig. 12 Back scattered electron images of polished cross sections of (a) Ni-20Cr and (b) alumina thermal sprayed coatings. Specimens were impregnated to fill the pores with materials with higher atomic numbers than the coatings.

プロセスの信頼性向上の二つの大きな流れを感じる。プロセス面では、コールドスプレーなどの原材料を溶かさない成膜法が注目されている¹⁰⁾。材料面では液体状の原料をプラズマや火炎に投入して成膜するサスペンション溶射法が研究段階ではあるが、従来の酸化皮膜とはかなり異なる組織の皮膜が作成可能なことが報告されている¹¹⁾。

プロセスの信頼性向上の面では、溶射粒子の温度と速度を同時にモニターする装置がかなり普及してきており、皮膜組織の再現性向上に今後、中心的な役割を果たすものと期待される。また、紹介した基材曲率以外にも成膜中の諸現象（例：アコースティックエミッション）をモニターする技術の開発も期待される¹²⁾。

5. ま と め

溶射皮膜は、一般の消費者がほとんど目にする機会がない産業機械やエネルギープラント、化学プラント、エンジンの内側などで重要な役割を果たしている。特に発電用タービンや航空機のタービンエンジンなどの効率向上では必須技術となっており、性能向上のために熾烈な技術開発競争が各国で行われており、また学術分野からも多数の研究者が参画している。真空技術分野でも耐プラズマコーティングにその嚆矢が認められる。今後、この分野でも学際的な情報交換と議論・共同研究の場が広がることを期待したい。

〔文 献〕

- 1) A. Hasui: *Yousha Kougaku* (Thermal Spray Technology), Sampo, 1996 [in Japanese].
Y. Arata: *Seramikku Yousha* (Ceramic Thermal Spraying), (Nikkan Kogyo Shinbun, 1990) [in Japanese].

- L. Pawlowski: *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, 2nd Ed., Wiley, 2008.
- 2) Handbooks, Japan Thermal Spraying Society, *Yousha Gijutsu Handbook* (Thermal Spray Technology Handbook), 1998 [in Japanese].
S. Kuroda and A. Sturgeon: *Thermal Spray Coatings for Corrosion Protection in Atmospheric and Aqueous Environments*, ASM Handbook 13B (ASM International), 422-429, 2005.
- 3) JIS H 8200: 2006, *Yousha Yougo* (Thermal spraying terms) [in Japanese].
- 4) JIS H 8303: 2004, *Jiyuu Goukin Yousha* (Spray fused coatings of self-fluxing alloys) [in Japanese].
- 5) Japan Association for Corrosion Control, *Bosei Gijutsu ni kansuru Chousahoukokusho*, (A Survey Report on Corrosion Prevention by Thermal Spray), 2002, [in Japanese].
- 6) K. Shinoda, H. Murakami, S. Kuroda, S. Oki, K. Takehara and G. Etoh: High-speed thermal imaging of yttria-stabilized zirconia droplet impinging on substrate in plasma spraying, *Appl. Phys. Letters*, **90** (2007) 194103.
- 7) S. Kuroda and T. W. Clyne: The Quenching Stress in Thermally Sprayed Coatings, *Thin Solid Films*, **200** (1) (1991) 49-66.
- 8) S. Kuroda, T. Fukushima and S. Kitahara: Simultaneous Measurement of Coating Thickness and Deposition Stress During Thermal Spraying, *Thin Solid Films*, **164** (1988) 157-163.
- 9) S. Kuroda: Properties and Characterization of Thermal Sprayed Coatings —A review of Recent Research Progress, *Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century*, Proc. 15th Int. Thermal Spray Conf. May, 1998, Nice, pp. 539-550.
- 10) A. Papylin et al.: *Cold Spray Technology*, Elsevier, 2006.
V. K. Champagne ed., *The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and Applications*, Crc Pr I Llc, 2007.
- 11) P. Fauchais: Suspension and Solution Plasma or HVOF Spraying Suspension and Solution Plasma or HVOF Spraying, *J. Thermal Spray Technol.*, No. 1, **17** (2008) 1-3.
- 12) K. Ito, M. Enoki, M. Watanabe and S. Kuroda: In situ monitoring of plasma spraying process by laser acoustic emission method, *Modern Physics Letters B*, **22** (11) (2008) 977-982.