コールドスプレー法における固相粒子の付着メカニズム

小 川 和 洋^a

^a東北大学 大学院工学研究科 附属エネルギー安全科学国際研究センター
(〒 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)

Mechanisms of Solid Particle Deposition in Cold Spray

Kazuhiro OGAWA^a

^aFracture and Reliability Research Institute, Graduate School of Engineering, Tohoku University
(6-6-01, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579)

Keywords : Cold Spray, Solid Particle, Deposition Mechanism, Metallic Coating, Ceramic Coating

1. はじめに

コールドスプレー(Cold Spray: CS)法は、1980年代に Alkhimov, Papyrin らによって考案された比較的新しい手法であり¹⁾、Cold Gas Dynamic Spray や Kinetic Spray と呼ばれる。CS法は、空気、窒素(N₂)またはヘリウム(He)などの圧縮気体により、数十 μm オーダーの金属微粒子を超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数百 μm から数十mmの厚い皮膜を形成させることが可能な技術である。CS装置の機器構成は比較的シンプルで、ガスを体積膨張させ高速ガス流を作るヒーター、粒子を送る粉末供給装置、および粒子をガス流に乗せて加速させるためのノズルである。現在CS法は、プラズマなどによって金属やセラミックス微粒子を溶融させ基材に衝突させることにより皮膜を形成させる溶射(TS: Thermal Spray)の一種に分類されている。しかしながらCS法は、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法と決定的に異なる。そのため、大気中で緻密な皮膜が施工可能、酸化、熱影響、および熱応力を抑制、厚膜(cmオーダー)の施工が可能、圧縮残留応力を有する皮膜が形成、施工速度が極めて速いなど様々な利点を有する^{2)~7)}。さらに、近年では一部のセラミックス材料に関しても成膜が可能となっており、CS法の可能性が広がっている。

しかし、粒子の付着メカニズムに関しては、未だ統一した見解がなく、多くの研究者らが、様々な付着メカニズムを提案している。例えば、Y. Xiong ら⁸⁾はAl基材上へのAl粒子付着の場合、粒子が基材へ衝突する際、断熱昇温と急速冷却により動的なアモルファス化と再結晶が起こり、数nmのアモルファス層ができることで接合が起こっていると述べている。X.J. Ning ら⁹⁾は、Al-Sn合金をSUS304上へ付着させた場合、粒子の衝突時にSnが溶融し、これが接着剤的な作用をすることで付着していると述べている。また、M. Grujcic ら¹⁰⁾は、粒子衝突時に界面近傍で大きなせん断応力が作用し、

粒子が基材へ巻き込むように変形することによる機械的なインターロック効果が付着に効いていると述べている。このように付着メカニズムは、界面近傍でのアモルファス化・再結晶化による結合、粒子表面の極表層部分が溶融することによる接合、あるいはせん断変形による機械的な接合など、様々な提案がなされているものの、詳細なメカニズムは未解明のままである。付着メカニズムが未解明であることは、CS法を適用したアプリケーション拡大の障害となっており、早急に付着メカニズムを明らかにし、安全・安心なCS皮膜・CS補修を実現すべきである。本稿では、CS法による固相粒子の付着メカニズムに関し、著者らが検討した低压型CSによるAl基材上へのAl粒子の付着メカニズム検討例を紹介する。また、低压型CSを利用したセラミックス材料の付着条件に関しても説明し、金属粒子が付着する場合との違いについても解説する。

2. 低压および高压コールドスプレー

CS法は、その作動ガス圧力および作動ガス温度から低压型と高压型に大別される。現在高压型と呼ばれているものは、作動ガス圧力が2~5MPa程度であり、作動ガス温度は最大で1000℃¹¹⁾となっている。高温高压による粒子速度の増加や粒子温度の上昇により、高融点金属材料も高効率で成膜することを可能にしている。しかしながら、高温高压を成し遂げるために、装置が比較的大規模になってしまう。

一方、低压型CSは、作動ガス圧力が1MPa以下であり、また作動ガス温度も最大で400~500℃程度と高压型に比べ低い。そのため高温化による気体の体積膨張が稼げず、粒子速度が高压型に比べ遅い。そのため、高融点金属材料は成膜することが困難であり、純Alや純Cuといった比較的軟らかい金属材料の成膜が可能となっている。通常、低压型CS装置の作動ガス圧力は0.5MPa以下であり、成膜効率は高压型に比べ顕著に劣る。しかしながら、装置が非常にコンパクトであることや作動ガスに圧縮空気を利用可能といった利点

も有する。このため、現場でのオンサイト補修の可能性も高い。また、セラミックス材料に関しては、後述するように、高圧型 CS では粒子速度が速すぎることにより基材のエロージョンが発生してしまうため粒子が付着せず、低圧型の方が付着しやすいといったケースもある。

高圧および低圧型 CS は一長一短であり、用途や材料によって使い分けられるべきである。著者らは、低圧型、高圧型両 CS 装置による成膜条件の最適化および成膜メカニズムの検討を行っているが、本稿においては比較的メカニズムが理解しやすい低圧型 CS における軟質材料であるアルミニウム材料の成膜メカニズムを紹介する。また、近年低圧型 CS 施工により成膜の可能性が見えてきたセラミックス材料の成膜条件の関し、金属材料成膜条件との違いを紹介する。

3. 低圧型 CS によるアルミニウム材料の成膜メカニズム

低圧型 CS は、粒子速度が 300 m/sec 前後であり¹²⁾、高圧型のそれに比べ低いことから、現在、アルミニウムや銅などの軟らかい金属の付着が主である。ここでは、著者らが実施した低圧型 CS によるアルミニウム材の成膜に関し、検討例を述べる。

図 1 に低圧型 CS により成膜した純アルミニウム (Al) 基材上への純 Al 粉末 (平均粒径: 26.5 μm) の走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 断面観察例を示す。このときのスプレー条件は、作動ガスに圧縮空気、ガス圧力 0.5 MPa、ノズル出口ガス温度 320 $^{\circ}\text{C}$ 、ノズル / 基材間距離 10 mm、およびトラバース速度 0.5 m/sec とした。図からわかるように、Al 皮膜は、緻密で、気孔も少なく、さらに基材 / 皮膜の界面が判別できないほど良好に付着している。しかし、低圧型 CS による成膜は、成膜効率が低く、数 % のレベルである。一方、高圧型 CS で成膜した場合は、成膜効率は高く、80 ~ 90 % 程度となる。図 2 に低圧・高圧型 CS

図 1 低圧型 CS により成膜した純 Al 皮膜の断面 SEM 観察例

図 2 高圧型および低圧型 CS により成膜した純 Al 皮膜の比較

で施工したアルミニウム同材の成膜結果を示す。成膜条件によっても皮膜の様相は変化するが、本結果においては、低圧型 CS による成膜は高圧型に比べ、表面の気孔率が極めて低いことがわかる。これは、成膜効率が高圧型に比べ顕著に低いため、多くの粒子は付着せず表面に衝突し跳ね返るが、この付着しない粒子が付着した粒子に衝突し、粒子を潰す(塑性変形させる)ことによって、緻密に成膜されたものと考えられる。高圧型の場合、粒子の速度が速く、付着に十分な運動エネルギーが得られるため、成膜効率は顕著に高くなる。しかし、付着した粒子表面を潰す役割を果たす付着しない粒子が少ないために、表面近傍のみ気孔率が高くなっているものと考えられる。

低圧型 CS における成膜効率の検討結果を図 3 に示す。ここでは、膜厚を変化させた場合の成膜効率を検討しており、膜厚が 200 μm までは膜厚が厚くなるに従い成膜効率が向上し、その後はほぼ一定となることが確認され、このときの成膜効率は 7 % 程度であった。成膜効率測定方法は、スプレー前後の粒子および基材の質量を測定し、さらに配管内等に残存した粒子の質量 M を考慮し、次式から求めている。

$$D = \frac{\text{スプレー後の基材質量} - \text{スプレー前の基材質量}}{\text{スプレー前の粒子材質量} - \text{スプレー後残存した粒子質量} - M} \times 100(\%) \quad (1)$$

この評価法は、ノズル内や配管内に残存する粒子をエアで押し出し、回収した粒子の質量を求めているが、完全に全ての粒子を回収することは難しく誤差が生じる可能性があり、得られた結果は必ずしも正確な値ではない。しかし、この点を差し引いても低圧型 CS による純 Al の成膜効率は顕著に低くなることがわかる。また、膜厚が 200 μm までは膜厚が厚くなるに従い成膜効率が向上していることから、後続粒子によって皮膜が潰され、緻密化していく過程で成膜が困難になっていることや、成膜の第一段階である基材 / 粒子間の付着と基材上に付着した粒子上へさらに粒子が付着する場合(粒子 / 粒子)ではそれらの成膜メカニズムが異なり基材 / 粒子間の付着がより困難であることが考えられる。このことから、基材への粒子の付着において“遅れ時間”(粒子の衝突がある程度起こった後に付着が生じる)が存在している可能性が示唆された。

この遅れ時間が基材上への粒子付着に関し重要な役割を担

図 3 低圧型 CS による成膜効率

うことが考えられるため、遅れ時間に関し検討を行った。

図4に遅れ時間評価実験における概略図を示す。

スプレー開始から粒子が付着し始めるまでの時間を直接評価することは非常に困難であるため、粒子の供給量を減らし、基材を0.5 m/secの高速でトラバース(ガンの移動)させ、粒子を分散させて衝突させた。トラバース回数の異なる試料を作製し、何回目のトラバースで付着開始するかを確認し、遅れ時間の存在を確認した。評価は、1回のスプレーにおいて粒子が付着する幅が5 mm程度であることから、図4に示したスプレー領域における5 mm²内の付着粒子数をSEMにより観察し、各トラバース回数における付着粒子数を評価した。評価においては、粒子あるいはコンタミネーションの判別が困難であるため、粒径が5 μm以下のものについては除

図4 遅れ時間評価試験の概略図

a) 基材表面に付着したAl粒子の外観

図5 各トラバース回数における基材表面粒子付着状況

外している。

図5に各トラバース回数における基材表面SEM像およびトラバース回数による付着粒子数変化を示す。

トラバース回数1回および2回においては粒子の付着は全く確認されなかったが、6回から8回にかけては付着粒子数が顕著に増加していることが確認された。このことから、低圧型CSにおける純Al基材上への純Al粒子の成膜時には、粒子が付着し始めるまでの遅れ時間が存在していることが明らかとなった。遅れ時間の存在は、粒子が繰り返し基材に衝突することによって基材表面硬さ、粗さあるいは活性度などの状態が変化し、粒子が付着しやすくなったことを意味している。

上述のように、粒子は1回の衝突では付着せず繰り返し基材に衝突することにより付着に至る。この際、粒子の衝突回数が増加するにつれ、基材表面粗さが大きく変化している様子が確認された。またこのことは、基材表面組織の変化、粒子衝突による基材表面の加工硬化、および粒子の衝突による基材表面の活性化(新生面の露出)などが考えられる。これまでの検討により、これらの中でも最も粒子の付着に影響を及ぼす因子は、粒子が基材へあるいは粒子が粒子へ衝突した際に新生面が露出することによる粒子および基材表面の活性化であることがわかってきている。大気中ではAl表面に数nmの自然酸化膜が生成しており、これが破壊され新生面が露出することにより活性化し、粒子が付着し始めることが推測される。ここでは、スプレー中に基材を0.5 m/secでトラバースさせたときのインターバル(最初のトラバースと次のトラバースの間の待ち時間)を変えることにより、基材表面の活性化度合いを変化させた。基材表面の活性化が粒子の繰り返し衝突による自然酸化膜の破壊による新生面の生成であるならば、インターバルが長くなるほど、生成した新生面は再度酸化し基材表面の活性化度合いは低下する。

各インターバルの条件にて基材表面にスプレーしたときのバス回数に対する付着粒子数の変化を図6に示す。

1800 sec および 3600 sec に関しては、1 から 10 回までのトラバースでは粒子の付着が認められず、12 トラバース後の付着粒子数のみの評価となっている。インターバルが長くなるほど付着粒子数が減少し、1800 sec および 3600 sec において粒子はほとんど付着しないことが確認されている。また、

図6 インターバル変化に伴う付着粒子数とトラバース回数の関係

12 トラバース時におけるインターバルに対する付着粒子数の変化を図 7 に示す。

この結果から、インターバルが 0.6 sec から 60 sec までの間で付着粒子数が急激に減少し、その後 1800 sec までは徐々に付着粒子数が減少していく傾向が認められた。以上から、最初のトラバースで Al 基材上の自然酸化皮膜が除去され新生面が露出するが、インターバルを長くすることで表面には酸化物が再生・成長し、その酸化皮膜が厚くなるほど粒子は付着しなくなることがわかった。すなわち、酸化皮膜厚さが粒子付着には極めて重要であることがわかる。また、前述した遅れ時間の発生は、粒子の衝突により自然酸化皮膜を除去させ、新生面を露出させるまでの時間と考えられる。高圧型 CS の場合、粒子速度が低圧型に比べ顕著に速くなるため、自然酸化物の除去および新生面の露出が容易になり、付着効率が高くなることが考えられる。低圧型においても基材表面の自然酸化皮膜をいかに効率よく除去できるかを検討することで付着効率を向上させることが可能になるものと考ええる。以上をまとめると、低圧型 CS は現段階では付着効率が低いものの、緻密で気孔の少ない皮膜を成膜することが可能であり、さらに装置自体がコンパクトで、作動ガスに安価な圧縮空気を使えることから、現場でのオンサイト補修に大きく貢献することが予測される。今後の課題としては、他のプロセスとの組み合わせなどにより、基材表面を如何に効率よく活性化させられるかを検討し、付着効率を向上させることが重要である。

図 7 インターバル時間変化に伴う付着粒子数の変化

4. セラミックス粒子付着のためのスプレー条件

試験に用いたセラミックス材料は、チタン酸アルミニウム (TiAl_2O_5) (オーセラ製) とし、平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のものを用いた。スプレーは、常温常圧で粒子をスプレーするパウダージェットデポジション (Power Jet Deposition : PJD) 法¹³⁾を用いた。PJD 法の構造は、CS 法のそれとほぼ同様であるが、加熱装置が無く、圧力も低圧型 CS よりも低い圧力に設定可能である。この PJD を用い、セラミックス粒子付着の最適化を目的に、スプレー時の圧縮空気圧を変化させて試験を行った。さらに、噴射回数を変化させ、より厚い皮膜を作製した。基材には、Ni 基超合金 Inconel600、チタン酸アルミニウム焼結材を用いた。成膜条件は、圧力を 0.01 ~ 0.6 MPa で変化させ、トラバース速度 1 mm/sec、ノズル-基材間距離 1 mm とし、常温大気圧下で施工した。

異なる基材に対し、一回のスプレーで得られる膜厚と噴射圧力の関係を評価した。膜厚の計測には表面粗さ形状測定機 (東京精密製、サーフコム 200A) を用い、噴射ラインと直角に測定機の触針を走査し、ローパスフィルタを用いて粗さ成分を取り除き、うねり成分を測定した。その時の最大高さを膜厚とした。結果を図 8 に示す。Inconel600 および TiAl_2O_5 両基材においても、圧力 0.05 MPa の場合に最も粒子が付着することがわかった。金属粒子付着の場合、このように低い圧力で付着せず、金属粒子のそれとは全く異なる挙動を示すことがわかった。粒子速度を高速度カメラを用い評価した結果、0.05 MPa の圧力では、粒子速度は約 90 m/sec となった。金属粒子の場合、300 ~ 1500 m/sec の速度がないと付着しないことから考え、セラミックス粒子の最適粒子速度は極めて低いことがわかる。また、圧力 0.01 MPa から 0.05 MPa までは圧力の増加に伴い粒子付着量も増加するものの、それ以降は徐々に付着量が低下する傾向を示した。特に、0.4 MPa を超えると粒子は付着せずに基材がエロージョンにより除去される傾向を示した。これらの結果から、セラミックス粒子の付着する条件範囲は極めて狭く、ピンポイントで付着条件を見つけないといけないことがわかった。

また、繰り返しスプレーした場合、Inconel 600 基材では、20 回の繰り返しにより、約 $70\text{ }\mu\text{m}$ 厚の成膜に成功している。このことより、今回用いた $2\text{ }\mu\text{m}$ 径のセラミックス粒子は多重に重なり合い、厚い皮膜の形成が可能であることがわかる。

図 8 PJD 法により成膜した TiAl_2O_5 粒子のガス圧力と成膜厚さの関係

図9 成膜挙動に関する金属粒子とセラミックス粒子の比較

金属粒子とセラミックス粒子を比較した場合、図9に示すように、金属粒子では臨界速度と呼ばれるある一定の速度を超えることにより粒子が付着し始める現象が認められ、エロージョンが生じるまでの広範囲において粒子は付着する。一方、セラミックス粒子の場合、前述した結果のように、ある適切な狭い速度条件でのみ付着し、粒子速度が速くなるとエロージョンが激しくなり、基材を削り落とす傾向を示す。この結果から、他のセラミックス粒子に関しても、ピンポイントの最適スプレー条件を見つけることが重要になると考えられるものの、CS法を用いたセラミックス粒子成膜の可能性が考えられる。

セラミックス粒子の付着メカニズムに関しては、金属粒子のように「自然酸化皮膜が除去され新生面が露出する」という考え方が通用せず、金属とは異なる付着メカニズムが考えられる。

D.M. Chun ら¹⁴⁾は、Nano-particle deposition system という手法を用いたアルミナ基材上へのアルミナ粒子の成膜を行っており、この場合、アルミナ粒子が基材へ衝突し、粒子がナノオーダーに破壊し、微細になった粒子が連結することにより成膜されると述べている。本稿で紹介した TiAl_2O_5 も同様のメカニズムで成膜されていることが考えられるが、現時点ではその詳細は不明である。ただし、付着メカニズムは不明であるものの、CS法は金属粒子のみならず、セラミックスへの応用も可能な手法であり、今後の展開が期待される。

5. まとめ

低圧型コールドスプレーを用いた純Alの成膜メカニズムおよび TiAl_2O_5 セラミック粒子の最適スプレー条件に関する検討例を紹介した。Al および TiAl_2O_5 は、金属およびセラミックスと材料の種類は異なるものの、どちらも粒子を付着させることが可能である。しかし、金属とセラミックスの粒子付着メカニズムは、異なることが予測され、金属は自然酸化皮膜が除去され新生面が露出することにより活性な面が露出することで付着し、セラミックスの場合は粒子がナノオーダーの粒径に破碎することで活性化するためと考えられる。今後、金属ならびにセラミックスの詳細な成膜メカニズムを明らかにし、様々な分野への展開を図っていきたい。

(Received July 31, 2012)

文 献

- 1) A.P. Alkhimov, A.N. Papyrin, V.F. Kosarev, N.I. Nesterovich, M.M. Shushpanov ; U.S. Patent No. 5, 302,414; April 12, 1994.
- 2) (財)機械システム振興協会；高速粒子衝突を利用した革新部材創製に関する調査研究報告書, p. 9 ((財)機械システム振興協会, 2005).
- 3) J. Karthikeyan ; INTERNATIONAL STATUS AND USA EFFORTS, ASB Industries Inc., p.1 (2004).
- 4) 榊 和彦；溶射技術, **20**, 32 (2000).
- 5) 榊 和彦；溶射技術, **21**, 29 (2002).
- 6) J. Pattison, S. Celotto, R. Morgan, M. Bray, W. O'Neill ; *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, **47**, 627 (2007).
- 7) S. Sampath, X.Y. Jiang, J. Matejicek, L. Prchlik, A. Kulkarni, A. Vaidya ; *Materials Science and Engineering*, **A364**, 216 (2004).
- 8) Y. Xiong, K. Kang, G. Bae, S. Yoon, C. Lee ; *Applied Physics Letters*, **92**, 194101 (2008).
- 9) X.J. Ning, J.H. Jang, H.J. Kim, C.J. Li, C. Lee ; *Surface & Coatings Technology*, **202**, 1681 (2008).
- 10) M. Grujicic, J.R. Saylor, D.E. Beaslet, W.S. DeRosset, D. Helfrich ; *Applied Surface Science*, **219**, 211 (2003).
- 11) プラズマ技研工業(株)；HP; <http://www.plasma.co.jp/products/coldspray.html> (2012.7.31)
- 12) K. Ogawa, K. Ito, K. Ichimura, Y. Ichikawa, S. Ohno, N. Onda ; *Journal of Thermal Spray Technology*, **17**, 728 (2008).
- 13) 厨川常元；トライボロジスト, **52**, (1), 28 (2007).
- 14) D.M. Chun, S.H. Ahn ; *Acta Materialia*, **59**, 2693 (2011).