溶射の最新動向

黒田 聖治^a^a(国研)物質・材料研究機構(〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1)

Recent Trends of Thermal Spray Technology

Seiji KURODA^a^aNational Institute for Materials Science (1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047)**Keywords** : Cold Spray, Warm Spray, Suspension Spray, TBC, Acoustic Emission

1. はじめに

溶射は10 μm以上の厚膜形成を特長とする表面コーティングプロセスで、発明されてから100年以上の歴史がある。溶融・半溶融状態の粒子を基材に投射することによって皮膜を形成することが基本原理とされてきたが、近年、固体状態の粒子を高速度で堆積させるコールドスプレーのような技術、サブミクロンからナノオーダーの粒子を堆積させるサスペンション溶射やエアロゾルデポジション、超音速フリージェットなどのプロセスが開発されてプロセスの幅が格段に広がりつつある(図1)。本稿では、こうした新しい溶射や関連コーティングプロセスをまず紹介し、併せて溶射用の材料開発、プロセスモニタリング及び皮膜評価技術、産業応用についても近年の動向を紹介する。

2. 溶射プロセス

2.1 固体粒子応用プロセス

溶射はThermal Sprayの日本語訳であり、溶融または半溶融状態の粒子を堆積するプロセスとして定義されてきた。しかし、コールドスプレー技術の登場によってこの定義は再考を余儀なくされている。コールドスプレーの原理は、ロシアの研究者A. Papyrinが風洞実験中に気流の可視化のために用いた金属粒子が模型に付着・堆積したことに発想を得たと言われている¹⁾。米国の研究所がこの技術に着目してPapyrinを招聘し、プロセスの原理解明から産業応用の検討が始まった。高圧の窒素やヘリウムなどの不活性ガスを、ノズルから噴出させて超音速のジェットを発生させ、その中に金属粉末を混入させて基材に高速度で衝突させる。ドイツの研究グループの詳細なシミュレーション(爆発による粉末圧縮実験と数値解析)によって、粉末の界面で剪断不安定性が生じることが結合の条件という説が提唱され、広く認められている。この条件を達成するために必要な臨界衝突速度 v_{cr} が粉末の物性値との間で

$$v_{cr} = 667 - 14\rho + 0.08T_m + 0.1\sigma_u - 0.4T_i \dots\dots\dots (1)$$

と定式化されている。(1)式はAssadiらが衝突シミュレーションに基づいて提唱した臨界速度 v_{cr} の推算式で、 ρ 、 T_m 、 σ_u 、 T_i はそれぞれ粒子の密度(g/cm³)、融点(℃)、降伏応力(MPa)、温度(℃)である²⁾。

現在、コールドスプレー用の装置は、低圧型と高圧型の2つのタイプに分かれており、前者は臨界速度が低いAl、Cu、Znなどの成膜に用いられる。後者はガス圧力と温度を高めることによって、チタン、ニッケルやこれらの合金などの成膜、特に高密着性・高密度な成膜も可能となっており、航空機産業などへの応用が期待される。また、コーティングというよりも、部材の形成プロセスとしての新しい市場開発、米軍ではマグネシウム合金を用いた部材の補修技術として大規模なプロジェクトが進行している³⁾。

著者らのグループでは、高速フレイム溶射プロセスに室温

図1 溶射粒子特性による溶射プロセスの分類

Wire：ワイヤーク溶射 Flame：フレイム溶射
 Plasma：プラズマ溶射 Detonation：爆発溶射
 HVOF：高速フレイム溶射 WS：ウォームスプレー
 HPWS：高圧ウォームスプレー
 Cold Spray：コールドスプレー

図2 平成23年度サポイン事業によって開発された高圧型ウォームスプレー(HP-WS)装置：
制御パネル内には流量制御バルブ等が収納されタッチパネルからPC制御による自動化を実現

の窒素ガスを混入してガス温度を下げ、粉末粒子を適度に軟化させた状態で基材に投射して成膜するウォームスプレー法を開発し、各種材料への適用を検討してきた。図2は近年開発した高圧型ウォームスプレー装置の外観写真である。直径 $20\mu\text{m}$ のチタン粒子を $1,000\text{ m/s}$ の速度まで加速することを目的に燃焼室圧力を最大 4 MPa まで増加させた装置(HP-WS)である。チタン、ニッケル、銅などの高い強度の合金、WCを含むサーメットなどに適用してきた⁴⁾。図3は、高強度の銅合金に適用してキャビテーションエロージョン特性を比較した結果であり、コールドスプレーでは高価なヘリウムガスを用いて高速度にまで粉末粒子を加速した場合に得られる皮膜と同等の性能が得られている⁵⁾。

2.2 微細粒子応用プロセス

通常の粉末を原料とする溶射では、粉末の粒度がおよそ $10\sim 60\mu\text{m}$ の間に調製されていることが多い。下限は粉末の流動性や熱源であるプラズマジェットなどの中心に吹き込むために十分な運動量を有するといった理由で決まっている。

エアロゾルデポジション法は明渡によって開発されたプロセスで、サブミクロンのセラミック粒子を減圧雰囲気中で基材に投射することによって緻密性の高い皮膜を形成する。本特集の解説で詳しく紹介されているが、基材加熱を行わず熱的アシストの全く無い条件で、常温・固体状態のセラミックス微粒子が高密度、高強度に基材上に衝突付着する「常温衝撃固化現象(Room-Temperature Impact Consolidation: RTIC)」が見いだされた⁶⁾。高温の熱処理を伴わないため、ナノ組織の結晶構造、複合構造をもつセラミックス膜を形成できるなどの利点があるが、得られる膜厚としては $10\mu\text{m}$ 程度が上限とされている。耐プラズマエロージョン、太陽電池、燃料電池など多様な機能性皮膜としての応用が検討されている⁷⁾。

サスペンション溶射では、 μm から nm までの微粉粒子をアルコールや水などの溶媒中に分散して懸濁液(サスペンション)とし、これをプラズマジェットや火炎流に吹き込んで成膜する。懸濁液は、吹き込む直前にガスで霧化する方式と、プラズマジェットによって分裂させる方式がある。結果

図3 HVOF、コールドスプレー(窒素ガス、ヘリウムガス)、低圧、高圧ウォームスプレー法によって成膜した高強度NiAlプロンズ合金のキャビテーションエロージョン特性

図4 PS-PVD法によって成膜されたYSZ皮膜の表面組織例：
(a) クラスター領域で成膜、樹枝状の組織、(b) Vapor領域で成膜、晶粒が認められる³⁰⁾

として、 μm 以下の微細な溶融粒子が形成されて基材上に堆積される。微粒子溶射の効果として、粒子が急冷凝固しても粒子内にミクロクラックが発生しにくい⁸⁾、緻密な膜が得られる、条件によっては基材上のガス流との相互作用によって樹枝状、あるいは羽毛状の組織も得られる。TBCの成膜法⁹⁾や機能性膜の成膜法¹⁰⁾としての研究が進められている。

PS-PVD (Plasma Spray PVD) は、微粉末を減圧下で膨張させたプラズマジェット中で蒸発させてPVD的な成膜をも可能にするプロセスである。図4に示すようにチャンバー内の圧力やプラズマ条件を調整することによって、PVD、クラスター、微小溶融粒子による成膜といった異なるモードや混合モードの成膜も可能である¹¹⁾。

吉田らも類似のコンセプトの成膜法を提案しており、DCとRFプラズマを直列したハイブリッドトーチによって粉末を蒸発させて成膜している¹²⁾。通常の溶射では溶射粒子が直接当たらない影の部分には成膜できないのに対して、PS-PVDではガス流に乗った分子やクラスターなどの微粒子によって影の部分にも成膜が可能であり、複雑形状のタービン部材にTBCを成膜する製法としても期待されている。

超音速フリージェット法では、アーク放電やレーザスパッタリングによって原料を蒸発させて超微粒子を発生させ、それを別のチャンバー内の基材上に差圧を用いて加速させつつ堆積し、緻密な皮膜を得るプロセスである。金属だけでなく、雰囲気ガスとの反応によってセラミックスや複合材料の皮膜も形成可能であり、付着効率はかなり高い¹³⁾。今後機能性

表 1 微細粒子成膜プロセスの分類

プロセス	成膜原理	膜の特徴	課題
エアロゾルデポジション	サブミクロンのセラミック粒子を減圧雰囲気中で室温成膜(室温衝撃固化現象)	緻密, 高密着性	付着効率, 曲面
サスペンション溶射	サブミクロン～ナノサイズの粒子を液体に分散した状態でプラズマジェットや燃焼炎に投入, 微小溶融液滴として溶射	緻密, 樹枝状, ポーラス	基材過熱, 曲面
プラズマ溶射 PVD	減圧雰囲気中で膨張したプラズマジェットにミクロンサイズの粉末を投入, 蒸発させて成膜, 分子, クラスタ, 微小液滴の割合可変	緻密, 羽毛状, 樹枝状	装置が高価
超音速フリージェット	減圧雰囲気中でアーク放電やレーザーによって超微粒子を発生させ, 別のチャンバー中へ差圧を用いて加速して基材に堆積	緻密, 高付着効率	成膜速度

皮膜の製造法として期待される。表 1 にこれらの微粒子コーティングプロセスの比較をまとめた。

3. 溶射材料

溶射プロセスでは、熱プラズマによる超高温、溶射粒子が基材に堆積される際の急凝固や高速変形といった特殊な環境が材料に作用する。こうした点に着目して溶射プロセスに適切な材料の研究開発が行われている。

3. 1 コールドスプレー用材料

コールドスプレーでは、粉末粒子を高速度に加速して基材に衝突させ、衝突時の塑性変形によって界面に新生面が露出されて結合が生じると考えられている。同じ組成の金属材料であっても、組織によって強度が異なることは当然であるが、原料粉末はガスアトマイズ、水アトマイズなどの冷却速度が大きい凝固プロセスで製造されるために、微細組織やマルテンサイトのような非平衡組織を呈して高強度であることも多い。こうした点に着目し、粉末を熱処理することによって強度を低下させると成膜が容易になり膜の緻密度が改善できることが報告されている¹⁴⁾。また、銅粉末中のリンを低減させると得られる皮膜の電気伝導度が向上すること¹⁵⁾、熱処理時に原料粉末中の溶解ガス成分によって異常膨張が生じ得ることなども報告されている¹⁶⁾。

塑性変形しにくいセラミックス材料はコールドスプレーによる成膜が困難であるが、チタニアに関して特定の製法で製造した粉末では容易に成膜できることが報告されており¹⁷⁾、硬度が高い膜も成膜可能であるとの報告もある¹⁸⁾。そのメカニズムの詳細は不明であるが、原理が解明されれば他の材料にも適用が広がる可能性がある。

3. 2 大気溶射用ステンレス材料

ステンレス鋼のプラズマ溶射やワイヤアーク溶射を大気で行うと、合金中の耐食性発現元素であるクロムやニッケルが激しく酸化するために、得られる皮膜の耐食性は劣化する。この問題を回避するために不活性雰囲気中で溶射することも可能であるが、非常にコストが高くなり施工物のサイズにも大きな制限となる。ステンレス鋼中にクロム、ニッケルより酸素との反応性が高く、反応の結果生成する酸化物が昇華しやすい元素(B, Si 等)を添加するとステンレス鋼の酸化を顕著に低下させることができる¹⁹⁾。この原理を利用した溶射用ステンレス鋼の研究が報告されている²⁰⁾。

4. プロセスモニタリング及び皮膜評価技術

溶射プロセスでは、溶射粒子の温度、速度、粒子径などを計測することが重要であり、非接触の溶射粒子モニターの研究開発が 30 年以上前から進められ、今日では複数のモデルが市販される状況となっている。より新しいトレンドとして、基材上の成膜状態をモニターする技術が注目されている。また、皮膜の組織や特性を非破壊・非接触的に評価する技術が求められており、種々の研究開発が報告されている。

4. 1 溶射中の応力と機械特性測定

著者は、溶射中の基材の曲率を連続的に測定すると皮膜中の応力状態を測定でき、残留応力の制御に有用であることを 1989 年に報告した。図 5 は発表した装置の原理図と Ni 基合金を鋼板上にプラズマ溶射した際に得られた基材温度と曲率の測定例である。最近、米国の NY 州立大学のグループが成膜後の冷却時の温度と曲率変化から、両者の熱膨張係数を既知とすれば皮膜の応力-ひずみ曲線も導出できることを示し、

図 5 溶射中の基材曲率をその場測定する装置の原理図(a)と測定された基材曲率と温度の測定例(NiCrAlY 粉末を炭素鋼基材上にプラズマ溶射)(b)

産業的に重要なセラミック遮熱皮膜では成膜条件による皮膜の弾性率や非弾性的な挙動の違いを再現性良く測定できることを見出した。ベンチャー企業を立ち上げて測定装置と解析のソフトをセットとして、ICP (In-situ Coating Property) センサーと命名して商品化している²¹⁾。溶射皮膜の組織と特性は、原料粉末の粒度分布や粉末供給条件、溶射パラメータによって変化するため、その再現性は重要な課題である。開発されたセンサー技術は、従来の断面組織観察や機械試験に比較して、迅速に溶射現場で評価が可能であるために今後産業界に広く採用されていくと期待される。

4. 2 非破壊技術の適用

アコースティングエミッション法(AE)は、材料中のき裂の発生・伝搬を非破壊的に計測する技術であるが、溶射を実施する環境では、機器の振動や高速ガス流、さらには溶射粒子が基材に衝突するためにノイズが多く成膜中の AE 測定の報告例はほとんどなかった。近年、伊藤らが開発した CWM (Continuous Wave Memory) 技術と高速のデジタルフィルタリングを組み合わせることによって、プラズマ溶射中のセラミック皮膜から AE 信号を測定し評価することが可能となった。図 6 に示すように AE 信号が発生するタイミングと皮膜の温度サイクルの関係から、AE 源のき裂が縦割れか横割れかを判定することも可能であり、ガスタービンなどに適用される遮熱皮膜 (Thermal Barrier Coating : TBC) の成膜への応用が期待される²²⁾。

テラヘルツ波は、100 ギガヘルツから 100 テラヘルツの振動数を有する電磁波で電波と光波の中間帯にあり、近年、フェムト秒レーザーを用いた広帯域テラヘルツパルスが発生・検出法が開発された事によって世界的に応用研究が活発化してきた。非破壊評価はテラヘルツの重要な応用分野であり、TBC にテラヘルツ波を照射し、反射波の振幅・位相などを解析することによって膜厚や気孔率が非破壊的に計測できる可能性が示された²³⁾。

これら以外にも溶射皮膜へのナノインデンテーション試験の適用²⁴⁾や非線形超音波の適用²⁵⁾、高温での機械特性を共振法で評価した例²⁶⁾などが報告されている。

5. 産業応用

溶射コーティングの産業応用は、皮膜に対するニーズを有するユーザと溶射メーカの共同研究・開発の形で進められることが多いが、ガスタービンや自動車といった大企業が製造する主要製品の重要な部材に適用されるケースでは、メーカが自社技術として開発する事例も増えてきている。

5. 1 ガスタービン用遮熱コーティング (TBC)

ガスタービンメーカから世界最高レベルの燃焼ガス温度 1600℃を達成した大型発電用ガスタービンを実現するためのキーテクノロジーの一つとして、新規 TBC の開発が行われたことが報告されている。遮熱性能を担うトップコートには 30 年以上の実績があるイットリア部分安定化ジルコニアに代わる新しい材料を用いて、熱伝導率を低減しつつ熱サイクル耐久性も向上させた。材料探索には、第一原理計算などの高度な材料科学的手法が用いられており、溶射コーティング技術の重要性を象徴する適用例と考えられる²⁷⁾。

5. 2 自動車エンジン用シリンダライナー

自動車エンジンのシリンダライナーとして、溶射による鉄基コーティングが実用され、軽量化と低摩擦の効果によってエンジンの効率向上に有効であることが報告されている²⁸⁾。この技術は世界的に 50 年以上の開発の歴史があり、レーシングカーやタクシーなどでは用いられていたが、商用車に広く採用された。鋳造アルミ合金製のエンジンブロックのシリンダボアの内面への溶射に際して、密着性を確保するための鋳造技術や前処理技術、適切な内面溶射プロセスと材料選定、後処理技術などを総合的に研究・開発した成果である。

5. 3 半導体製造装置用耐プラズマエロージョン皮膜

半導体デバイスの高集積化に伴い、シリコンウェーハにプ

図 6 遮熱皮膜(TBC)を溶射中に測定された AE 信号と皮膜表面温度変化の関係(a), 及び成膜後に観察した皮膜断面(b)

図7 溶射を主題とした論文数の推移：

Scopus を用いて“thermal”AND “spray*”を題目、抄録、キーワードに含むことを条件として検索、合計約 24,000 件 (2017 年 9 月時点)

ラズマエッチングを行う際にチャンバーから発生する微粒子の低減が強く要請されている。耐プラズマエロージョン性の観点からイットリア皮膜が広く用いられてきているが、通常のプラズマ溶射では皮膜の緻密性が不十分なためにサスペンションプラズマ溶射や AD 法なども用いられつつある²⁹⁾。

6. おわりに

図7は筆者が SCOPUS という文献検索サイトを用いて、“thermal spray*”というキーワードで検索した文献数の推移である。アジア地域からの研究発表の増加という要素があるが、総体として本分野の研究活動が現在も成長期にあることが分かる。

世界各国の溶射関連研究者・技術者が集結する国際溶射会議 (International Thermal Spray Conference : ITSC2019) が 2019 年 6 月に横浜で開催される。日本からは学術的な報告だけでなく、インダストリアルフォーラム等を企画して産業応用についての紹介も行う予定である。本稿を読んで溶射技術に興味を持たれた読者には参加をお勧めして結びとする。

(Received September 11, 2017)

文 献

- 1) A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, V. Fomin ; Cold Spray Technology (Elsevier Ltd., Oxford, 2007).
- 2) H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye ; *Acta Materialia*, **51**, 4379 (2003).
- 3) CSAT ; “Cold Spray Action Team”, <http://www.coldsprayteam.com/>.
- 4) S. Kuroda, M. Watanabe, K. Kim, H. Katanoda ; *Journal of Thermal Spray Technology*, **20**, 653 (2011).
- 5) S. Krebs, S. Kuroda, H. Katanoda, F. Gaertner, T. Klassen, H. Araki, S. Frede ; *Journal of Thermal Spray Technology*, **26**, (1-2), 265 (2017).
- 6) J. Akedo, M. Lebedev ; *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **38**, (9B), 5397 (1999).
- 7) 明渡 純 ; *J. Vac. Soc. Jpn.*, **54**, (2), 119 (2011).
- 8) P. Blazdell, S. Kuroda ; *Surf. Coat. Technol.*, **123**, (2-3), 239 (2000).
- 9) X. L. Chen, H. Honda, S. Kuroda, H. Araki, H. Murakami, M. Watanabe, Y. Sakka ; *Journal of Thermal Spray Technology*, **25**, (8), 1638 (2016)., X. L. Chen, S. Kuroda, T. Ohnuki, H. Araki, M. Watanabe, Y. Sakka ; *Journal of the American Ceramic Society*, **99**, (11), 3546 (2016).
- 10) 砂田, 大津, 古川, 山田, 福本, 伊藤 ; 日本溶射学会全国講演大会講演論文集, Vol. 100, p. 39 (2014).
- 11) K. Von Niessen, M. Gindrat, A. Refke ; *Journal of Thermal Spray Technology*, **19**, (1-2), 502 (2010)., K. Von Niessen, M. Gindrat ; *Journal of Thermal Spray Technology*, **20**, (4), 736 (2011).
- 12) A. Shinozawa, K. Eguchi, M. Kambara, T. Yoshida ; *Journal of Thermal Spray Technology*, **19**, (1-2), 190 (2010).
- 13) A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota, N. Niwa ; *Materials Transactions*, **45**, (5), 1620 (2004).
- 14) 園田哲也, 桑嶋孝幸, 中村 満, 齋藤 貴 ; 溶接学会論文集, **27**, (3), 208 (2009).
- 15) 山内, 宮地, 平野, 赤林 ; 日本溶射学会全国講演大会講演論文集, Vol. 101, p. 47 (2015).
- 16) 山内雄一郎 ; 日本溶射学会全国講演大会講演論文集, Vol. 102, p. 3 (2015).
- 17) T. Abd Rahim, K. Takahashi, M. Yamada, M. Fukumoto ; *Materials Transactions*, **57**, (8), 1345 (2016).
- 18) 李, 市川, 小川, 阿部, 土生, 安田, 伊藤 ; 日本溶射学会全国講演大会講演論文集, Vol. 104, p. 57 (2016).
- 19) Z. S. Zeng, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, H. Era ; *Journal of Thermal Spray Technology*, **19**, (1-2), 128 (2010).
- 20) 曾 珍素, 惠良秀則, 村岡 賢, 日野 実, 黒田聖治, 林 泰弘, 他 ; 日本溶射学会全国講演大会講演論文集, Vol. 98, p. 43 (2013).
- 21) ReliaCoat Technologies ; “In-Situ Coating Property (ICP-8) Sensor”, <http://www.reliacoat.com/icp.html>, (2017).
- 22) K. Ito, H. Kuriki, H. Araki, S. Kuroda, M. Enoki ; *Journal of Thermal Spray Technology*, **24**, (5), 848 (2015).
- 23) M. Watanabe, S. Kuroda, H. Yamawaki, M. Shiwa ; *Surf. Coat. Technol.*, **205**, (19), 4620 (2011).
- 24) 柏, Chen, 田中, 黒田, 荒木, 渡邊, 湯本 ; 日本溶射学会全国講演大会講演論文集, Vol. 104, p. 11 (2016).
- 25) 坂田, 細川, 田籠, 石原, 川嶋, 日本溶射学会全国講演大会講演論文集, 2017, Vol. 105, pp. 49-50.
- 26) 大久保, 高橋, 脇, 加藤, 小川, 神野, 水津 ; 日本溶射学会全国講演大会講演論文集, Vol. 104, p. 9 (2016).
- 27) 安威俊重, 正田淳一郎, 伊藤栄作 ; 三菱重工技報, **51**, (1), 2 (2014).
- 28) 日産自動車 ; “見えないところをツルツルにする”, http://www.nissan-global.com/JP/TECHNOLOGY/MAGAZINE/mirror_bore_coating.html, in *NISSAN TECHNOLOGY MAGAZINE* (2014).
- 29) トーカロ (株) ; *J. Vac. Soc. Jpn.*, **52**, (12), 648 (2009).
- 30) G. Mauer, A. Hospach, R. VaBen ; *Surface and Coatings Technology*, **220**, 219 (2013).