

CS1 コールドスプレー研究分科会報告

Debrief Report of Cold Spray Research Meeting

○信州大学 榊 和彦

Sakaki Kazuhiko (Shinshu Univ.)

1. はじめに

コールドスプレー研究分科会は、2009年5月にコールドスプレー勉強会として筆者を会長として発足し、一般社団法人化に伴い2014年10月に研究分科会（主査 小川理事）として設置された。研究分科会規定第3条により設置期間最大5年間であり、2019年2月の通算第13回の研究分解会で活動を終了し、約10年間の活動を報告する。

2. 研究分科会の目的と活動内容

コールドスプレー（以下、CS）は、1980年代に旧ソビエト連邦で A. P. Alkimov, A. N. Papyrin らによって研究開発が進められ、1990年半ばに米国とドイツで研究が始まり、アジア含めわが国では1999年から筆者が研究を開始し、当学会の第70回全国講演大会で「低温超音速ガスを利用した溶射法におけるガス状態及び溶射粒子の飛行挙動についての数値シミュレーションによる基礎的検討」と題して初めて講演した。その後、信州大学、東北大学、物質・材料研究機構、豊橋技術科学大学、有明高専を発足機関として、2009年5月にコールドスプレー勉強会として発足した。その目的は、以下である。

『我が国におけるコールド(ウォーム)スプレー技術に関する基盤確立に向けて、産官学各研究者の有する研究成果を事例紹介し、自由に意見交換するとともに、最新技術動向の紹介等も行い、会員相互の技術的・人的交流、会員各機関での技術力向上、技術転移促進への支援を図る。』

活動内容を表1に示す。初回は、第90回（2009年度秋季）全国講演大会との共催とし、翌日に開催され、当日参加などを含めると70名近い参加者となった。それ以降は、単独で実施され、第6回以降は、年2回の開催となり、計37件の講演と延べ参加者数は514名で、会員登録者は125名となる。

表1 コールドスプレー研究分科会の活動状況の概要

| | 開催年月日 | 開催場所 | 講演件数 | 参加者※ | 備考 |
|----|--------------|------------------------------|------|------|--|
| 1 | 2009/12/5 | 豊橋技術科学大学 | 4 | 60+α | 第90回全国講演大会の翌日（土）に開催、HP-, LP-CS装置の見学含む |
| 2 | 2010/12/2 | プラズマ技研工業(株) | 3 | 42+α | HP-CSオープンラボ室の見学含む |
| 3 | 2011/9/1 | 産業技術研究所筑波東事業所 | 3 | 49 | AD法の施設見学含む |
| 4 | 2013/12/9-10 | 東北大学工学部 | 3 | 26 | CS装置含む施設見学含む |
| 5 | 2014/8/5 | 東北大学東京分室 | 2 | 26 | |
| 6 | 2015/8/5-6 | 東北大学工学部 | 2 | 24 | ほかに技術紹介2件、2日目 研究室見学 |
| 7 | 2015/12/5-6 | 琉球大学 | 2 | 27 | 初日 現場見学会、2日目 講演のほかに技術紹介2件、大学内見学含む |
| 8 | 2016/9/6 | 日本発条(株)伊勢原工場 | 2 | 51 | CS装置含む工場見学含む |
| 9 | 2017/1/12 | 福田金属箔粉工業(株)滋賀工場 | 3 | 43 | CS装置含む工場見学含む |
| 10 | 2017/9/14-15 | 信州大学工学部、長野県工業技術総合センター 材料技術部門 | 3 | 39 | 2日目、CS装置含む大学およびセンターの施設見学を含む |
| 11 | 2017/2/8-9 | 豊橋技術科学大学 | 3 | 22 | 2日目、CS装置含む大学の施設見学 |
| 12 | 2018/8/21-22 | 岩手県工業技術センタ | 3 | 43 | 研究企画委員会、岩手県工業技術センターとの共催、1日目、CS装置含むセンターの施設見学、2日目 試料研磨実習 |
| 13 | 2019/2/20 | (株)シンコーメタリコン | 1 | 37+8 | 企業紹介、CS装置含む工場見学を含む |
| 14 | 2019/3/28 | タワーホール船堀 | 3 | 17 | 日本機械学会材料加工学部門PDプロセス研究会との共催 |
| | | | | | ※講演者、関係者含む |

3. 成果など

図1の全国講演大会におけるCS関連の講演件数とその割合は、この分科会のはじまった第90回大会で最高の13件、37%となった。企業は、技術発表は控える傾向にあるので、特許出願の公開件数を参考までに図2に示す。公開が出願から1年半後なので、出願も2010年前後がピークだったことになる。この点からも、この研究分科会の成果が読みとれないが、参加者の相互理解はかなり進んだと思う。また、出願は、国内の私企業が約70%を占めるが、外国企業も国内に出願している(米国：15%)。業種別でみると、重工業や自動車以外に、電子デバイス関連も多く、パワーモジュール、スパッターターゲットなど、CSが酸化や熱変質が少ないことが挙げられる。その他の成果として、雑誌¹⁾や会誌²⁾での特集号、専門書³⁾も研究会のスタッフなどを中心にまとめたので成果とみなせる。ただし、的が絞られず、参加者が共同して外部資金やプロジェクトの申請すらできなかったのは、反省点である。参考までに、2004年から2007年まで機械システム振興協会から委託され、委員長に福本教授(豊橋技科大)に4社のニーズなどをもとに調査研究⁴⁾とフィージビリティスタディ⁵⁾、⁶⁾が行われたが、研究会発足前であった。

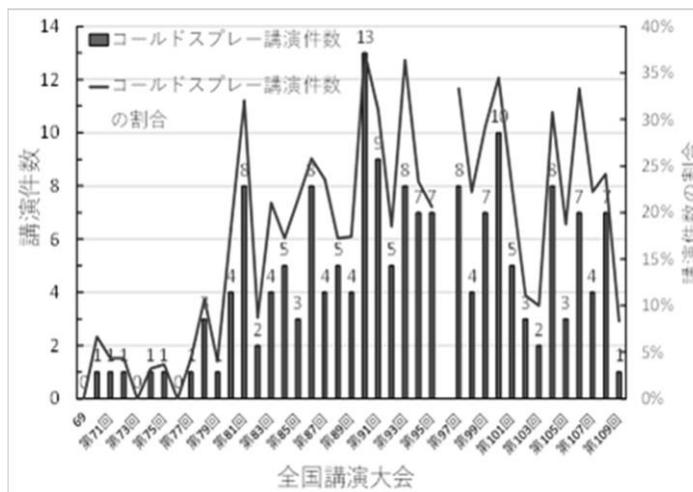


図1 日本溶射学会全国講演大会におけるコールドスプレー関連の講演件数とその割合の推移 (WS, AD 法は含まない. 第96回はATSC2012(つくば)で、記載しなかった)

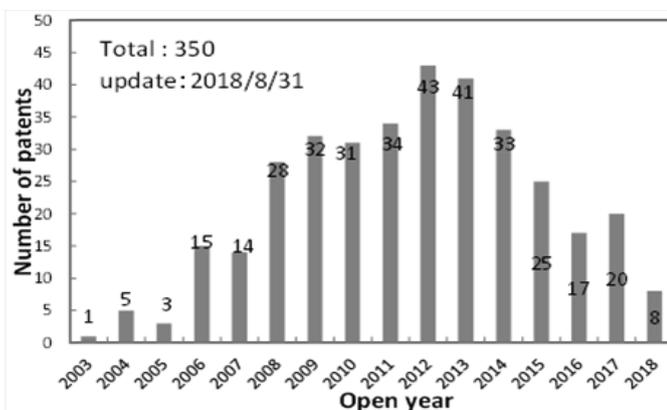


図2 国内におけるコールドスプレー関連の特許出願の公開年と件数(調査元 特許情報プラットフォーム、検索キーワード: コールドスプレー)

4. まとめ

我が国におけるCS技術に関する基盤確立はある程度達成され、各研究者の有する研究成果を事例紹介し、自由に意見交換もできた、会員相互の技術的・人的交流、会員各機関での技術力向上は数値では示せないが図れたと思われる。また、新規の企業の参加もあり、さらに実際にCSに取り組む企業なども増え技術転移も促進されたが、参加者が協力してプロジェクト等の申請ができなかったことは反省点である。

文献

- 1) 監修 榊 和彦: コールドスプレー/キネチックスプレーの概要と最新動向, 機能材料, 2009年7月号, pp.5-82(2009).
- 2) コールドスプレー特集, 7編の技術解説, 溶射 47(3) (2010) ~ 48(3) (2011), HP で無償公開, http://www.jtss.or.jp/journal/special_issue_CS_announcement.pdf
- 3) 監修 福本昌宏, 編集: 日本溶射学会, 未来を拓く粒子積層新コーティング技術—コールド/ウォームスプレー, エアロゾルデポジションのすべて—, (株)シーエムシー出版(2013)
- 4) 高速微粒子衝突を利用した革新部材創成に関する調査研究報告書, 機械システム振興協会 16-R-17 (2005)
- 5) システム開発17-F-11, コールドスプレーによる革新部材創製技術の開発に関するフィージビリティスタディ報告書—要旨—, 機械システム振興協会, (2006)
- 6) システム開発18-F-3 コールドスプレーによる革新部材創製技術の開発に関するフィージビリティスタディ報告書—要旨—, 機械システム振興協会, (2007).

CS2 高圧高温ハンドガンの開発

Development of High Pressure and Temperature Handgun

○プラズマ技研工業(株) 岡 大介, プラズマ技研工業(株) 深沼 博隆

Oka Daisuke (PlasmaGiken Co., Ltd.), Fukanuma Hirotaka (PlasmaGiken Co., Ltd.)

1. はじめに

コールドスプレー法とは、高圧・高温のガスを用いて材料粉末粒子を加速し、固相状態のまま基材へ衝突・変形・堆積させることで粉末材料の特性を維持した皮膜の形成を可能とするコーティング法である。

コールドスプレー装置は、ロボットやフレームなどに固定する据付タイプと、ガンを手を持ってコーティングできるハンドタイプの2種類があり、その中でも低圧低温型・低圧高温型・高圧低温型・高圧高温型の4種類が市販されており、弊社では大量に粉末を吐出し量産性を高めた大型タイプのコールドスプレー装置の開発を主に行っていたが、航空部品などの部分的な補修など現地コーティングに特化した高圧高温ハンドガンを開発した。

本報では、新規開発したハンドガンの仕様、ハンドガンの基礎的な特性試験を行った結果を報告する。

2. 高圧高温ハンドガン

最大作動圧力 3MPa, 最大作動ガス温度 800°Cのハンドガンを開発した。

ラジアル方向から材料粉末をノズルへ供給する方式とした。装置の外観を Fig.1 に、装置仕様を Table.1 に示す。

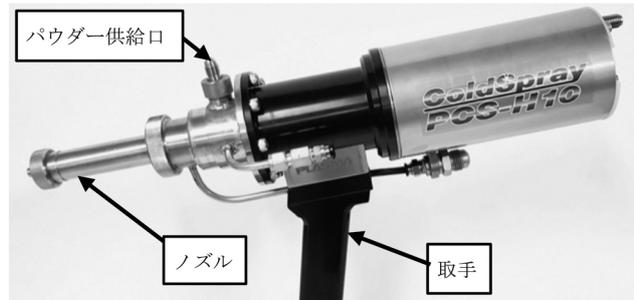


Fig.1 開発したハンドガン

Table.1 装置の仕様

| | |
|----------|-----------------------------|
| 最大作動圧力 | 3MPa |
| 最大作動ガス温度 | 800°C |
| 装置寸法 | L: 450 × W: 90 × H: 90 (mm) |
| 装置重量 | 3.5 kg |

3. 加熱特性

装置の仕様最大作動圧力とガス温度である 3MPa・800°Cで運転した際の加熱特性を Fig.2 に示す。チャンバーガス圧力は約 60sec で 3MPa, チャンバーガス温度は約 200sec で 800°Cに達する。

各ガス温度に対するガス流量と電力の関係を Fig.3 に示す。

4. 粒子速度と付着効率の測定

粒子速度及び付着効率の測定を行なった。スプレー条件は粒子速度・付着効率共に N₂ 3MPa 400°C, 600°C, 800°C, スプレー距離を 20mm とした。粉末は福田金属箔粉工業(株)製 CE-15 を使用した。

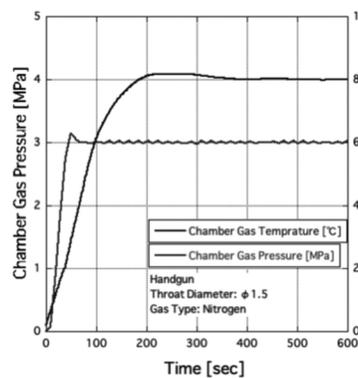


Fig.2 加熱特性

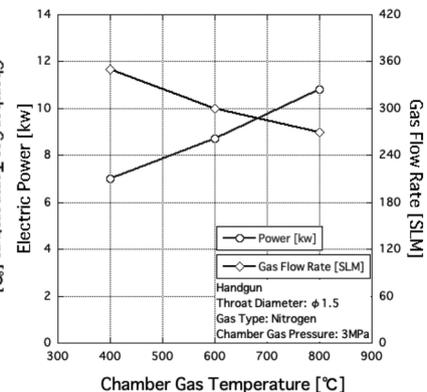


Fig.3 ガス流量と電力の関係

CE-15 を使用した。Fig.4 には Cu 粉末の SEM 観察画像を, Fig.5 には粒度分布のグラフを示す。粒子速度測定には Tecnar 社製 Cold Spray Meter を使用した。

Fig.6 には各ガス温度による粒子速度の速度分布を, Fig.7 には各ガス温度による Cu 粉末の付着効率を示す。

Fig.6 より, ガス温度の上昇と共に測定された粒子速度の分布は高速側に移動しており, ガス温度が 800°C の時は粒子速度がおよそ 350mm/s から 700mm/s で分布しており, 頂点は 490mm/s であった。

Fig.7 より, ガス温度が上昇すると付着効率も上昇することを示しており, ガス温度が 400°C で 68%, 600°C で 81%, 800°C で 91% であった。

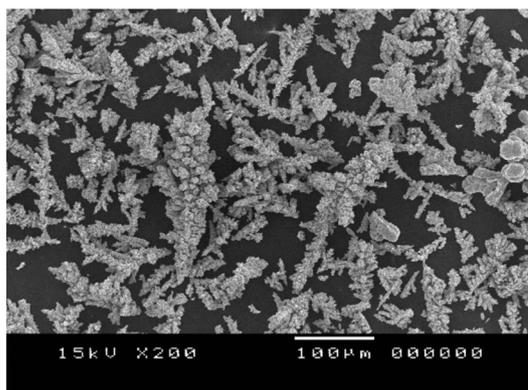


Fig. 4 Cu 粉末の SEM 観察画像

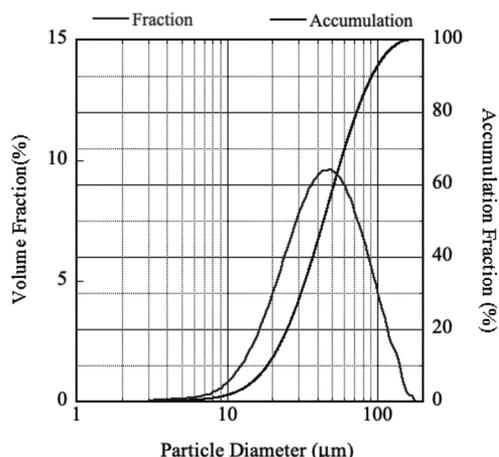


Fig.5 Cu 粉末の粒度分布

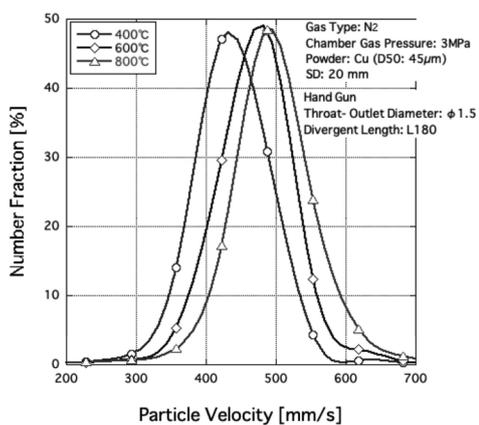


Fig.6 Cu 粉末の粒子速度分布

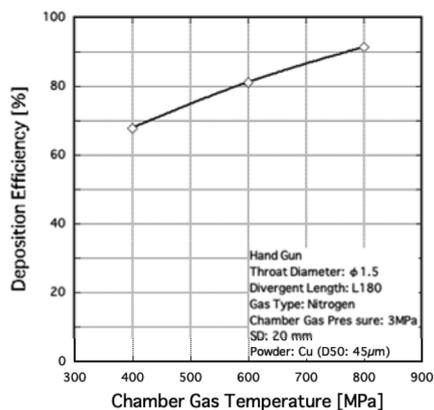


Fig.7 Cu 粉末の付着効率

5.最後に

本実験では, 開発したハンドガンを用いて装置の基礎的な特性試験を行なった。Cu 粉末の平均粒子速度は最高で 490mm/s, 付着効率は最高で 91% と非常に高い結果となった。平均粒子速度は $N_2 \cdot 3MPa \cdot 800^\circ C$ の条件で 5000mm/s に満たないため, ノズルデザインの改善が必要と思われる。

これからの目標としては, 粒子速度を 700mm/s 以上に加速するようノズルデザインの改良を行う予定である。

CS3 近年のコールドスプレー成膜メカニズム研究

Recent Research on The Cold Spray Deposition Mechanism

東北大学 ○市川 裕士

Yuji ICHIKAWA (Tohoku University)

1. はじめに

コールドスプレー (CS) 法による金属成膜は非常に多くの研究がなされている分野ではある。中でもその成膜メカニズムを理解することは、皮膜の信頼性を担保する上で非常に重要であり、これまで様々な研究が行われてきた。特に近年は新しい独創的な実験技術により、これまで観察できなかった粒子の衝突変形挙動、その界面の構造などが徐々に明らかとなってきた。本発表ではこれらのアプローチとそこから見えてきた成膜メカニズムについてご紹介する。

2. 単粒子衝突試験によるアプローチ

CS 成膜における粒子の衝突変形挙動を理解するためには、直径、質量などが既知の粒子を衝突させ、その衝突変形挙動および付着形態を評価することが非常に有効なアプローチである。これを実現するために伊藤ら^{1,2)}は直径 1 mm の単一真球粒子を基材上に衝突可能な CS 模擬単粒子衝突試験装置を開発し、種々の材料の組み合わせにおける粒子の付着挙動や変形挙動、および微細組織等への粒子速度の影響を詳細に評価した。その結果、種々の基材上への Al 粒子の正確な臨界速度の測定に成功した。また基材表面に存在する酸化皮膜のスパッタリングレートを XPS (X 線光電分光法) で評価し、基材表面の酸化皮膜が壊れやすいものほど臨界速度が低くなる傾向を示した (Fig. 1)。

伊藤らが直径 1 mm の単一真球粒子を用いたのに対して、Hassani-Gangaraj ら³⁾は実際の CS 粒子が衝突し変形する様子を超高速度カメラで撮影するのに成功した。彼らのグループではレーザー衝撃波を使うことで一つの粒子だけを飛ばすこと、さらに撮影のトリガーとすることで撮影を成功させた。その結果からは、臨界速度以下で衝突した粒子は付着せずバウンドする様子、それ以上の速度で衝突したものが大きく塑性変形しマテリアルジェットを噴出させながら付着する様子が克明に記録されていた。このアプローチでも、材料の組み合わせごとに異なる臨界速度が存在することが明確に示されている。

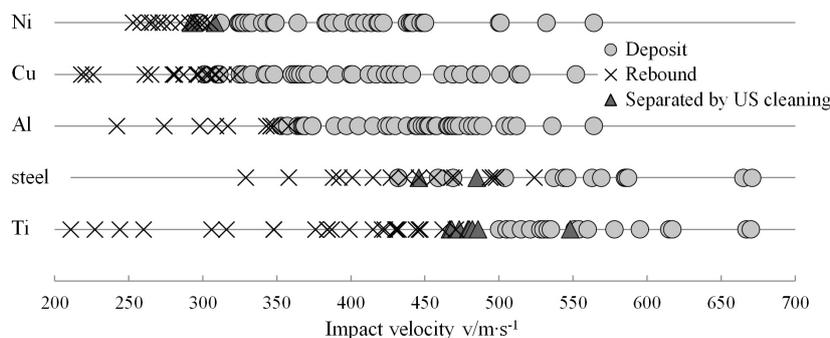


Fig. 1 Dependence of the deposition behavior of the Al particle on each substrate material and on the impact velocity obtained by using the single particle impact testing system²⁾.

3. せん断不安定性

その後も Hassani-Gangaraj らのグループは精力的に研究を進め、その一つの集大成として「Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray」という論文⁴⁾を発表している。これまで CS のメカニズム研究で広く知られた論文は Assadi らが 2003 年に発表した「Bonding mechanism in cold gas spraying」⁵⁾であった。これによると粒子と基材の衝突変形に生じるせん断不安定によって粒子が基材に付着すると結論されていたが、本論文ではせん断不安定が必要条件ではないとする画期的なものであった。しかし、本論

文が出た直後に Assadi らから「Comment on ‘Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray’」という反論⁶⁾が発表された。さらに Hassani-Gangaraj からも「Response to Comment on “Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray”」⁷⁾という再反論が同じ Scripta Materialia 誌に掲載され、現在も白熱した議論が進んでいる。

4. 接合界面

伊藤らの結果^{1, 2)}は、酸化皮膜の除去能が臨界速度を決定づける因子であることを示しており、このことから考えれば、せん断不安定性から生じる界面での温度上昇や溶融は接合にとって必要不可欠な要素ではないと考えられる。筆者らが AES (オーグジュ電子分光) を用いて、基材と皮膜の接合界面を詳細に評価した結果⁸⁾、粒子と基材の接合界面では材料起因の自然酸化皮膜はマテリアルジェットとして排除され、金属同士の接触箇所強い結合が得られていることを示した。この結果は Hassani-Gangaraj らの論文で得られた結果³⁾と整合する結果であり、以前より提案されてきた粒子・基材で生成された新生面同士の接触により接合が生じるというモデル (Fig. 2) が、近年の実験によって実証された。

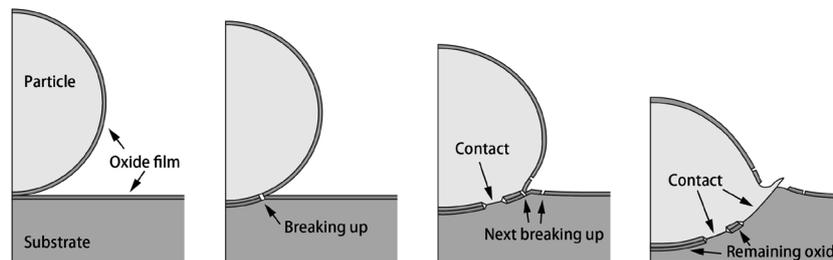


Fig. 2 Deformation of particle upon impact, and break-up of oxide films⁸⁾.

5. まとめ

本稿では主として金属の成膜に関する知見を紹介したが、近年は金属以外の材料での CS 成膜の成果も多数報告されている。こちらに関してははまだ未解明な部分も多いが、本稿で紹介した新しいアプローチは金属以外の固相成膜現象解明にも大いに役立つものとする。これらの知見から、CS 法が多様な材料種を溶かさずに成膜できる新しいプロセスとして今後も発展することに期待している。

参考文献

- 1) 伊藤潔洋, 市川裕士, 小川和洋, コールドスプレー模擬単粒子衝突試験装置の開発と粒子付着挙動の評価, 溶射, **52** (2015) 141-146.
- 2) Kiyohiro Ito, Yuji Ichikawa, Kazuhiro Ogawa, Experimental and Numerical Analyses on the Deposition Behavior of Spherical Aluminum Particles in the Cold-Spray-Emulated High-Velocity Impact Process, Materials Transactions, **57** (2016) 525-532.
- 3) Mostafa Hassani-Gangaraj, David Veysset, Keith A. Nelson, Christopher A. Schuh, In-situ observations of single micro-particle impact bonding, Scripta Materialia, **145** (2018) 9-13.
- 4) Mostafa Hassani-Gangaraj, David Veysset, Victor K. Champagne, Keith A. Nelson, Christopher A. Schuh, Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray, Acta Materialia, **158** (2018) 430-439.
- 5) Hamid Assadi, Frank Gärtner, Thorsten Stoltenhoff, Heinrich Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, Acta Materialia, **51** (2003) 4379-4394.
- 6) H. Assadi, F. Gärtner, T. Klassen, H. Kreye, Comment on ‘Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray’, Scripta Materialia, **162** (2019) 512-514.
- 7) Mostafa Hassani-Gangaraj, David Veysset, Victor K. Champagne, Keith A. Nelson, Christopher A. Schuh, Response to Comment on “Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray”, Scripta Materialia, **162** (2019) 515-519.
- 8) Yuji Ichikawa, Ryotaro Tokoro, Masatoshi Tanno, Kazuhiro Ogawa, Elucidation of cold-spray deposition mechanism by auger electron spectroscopic evaluation of bonding interface oxide film, Acta Materialia, **164** (2019) 39-49.

CS4 コールドスプレー法によるセラミック成膜

Ceramic coating deposition by cold spray

豊橋技術科学大学 ○山田 基宏, 福本 昌宏

Motohiro Yamada, Masahiro Fukumoto (Toyohashi University of Technology)

1. 緒言

コールドスプレー法は原料粉末を固相状態で基材に衝突・堆積させる成膜技術であることから、原料粉末の酸化や熱的相変態をほとんど伴わず、かつ高い付着効率および膜組織の緻密性から高品位金属成膜技術として注目されている。しかしながら、原料粉末粒子の衝突に伴う変形が必要であることから、脆性材料であるセラミック積層皮膜の作製は困難とされてきた。しかし、光触媒機能により有害物質の除去が可能なアナターゼ型酸化チタン(TiO_2)など従来の溶射法では熱的相変態により成膜が困難なセラミック材料においては、コールドスプレー法による成膜が期待されている。本稿ではコールドスプレー法によるセラミック成膜に関し、国内外での事例について報告する。

2. セラミック成膜事例

コールドスプレー法によるセラミック成膜事例として、学術論文で最初に報告されたのは2004年のH.Y. LeeらによるSi基材上への WO_3 および Y_2O_3 成膜と思われる¹⁾。その後、同じく2004年にC.J. LiらがITSC2004にて TiO_2 成膜に関する報告²⁾をしており、2005年にJ. Vleekらによる ZrO_2 成膜³⁾、2008年にG.J. Yangらによる TiO_2 成膜⁴⁾の報告例があるが、いずれも基材への埋没等による単層成膜であり、厚膜形成には至っていない。図1はJDreamIIIにより「cold spray ceramic」のキーワードで論文検索を行ったヒット件数を示したものである。キーワード的に複合皮膜やセラミック基材、減圧コールドスプレー(エアロゾルデポジション)法による成膜等も含まれているが、2016年以降に報告例が急増しており、コールドスプレー法のセラミック材料への適用に関する関心の高さが伺える。成膜材料としても TiO_2 以外に ZrO_3 、 Y_2O_3 、ハイドロキシアパタイト、MAX相など各種セラミック材料成膜が報告されている。

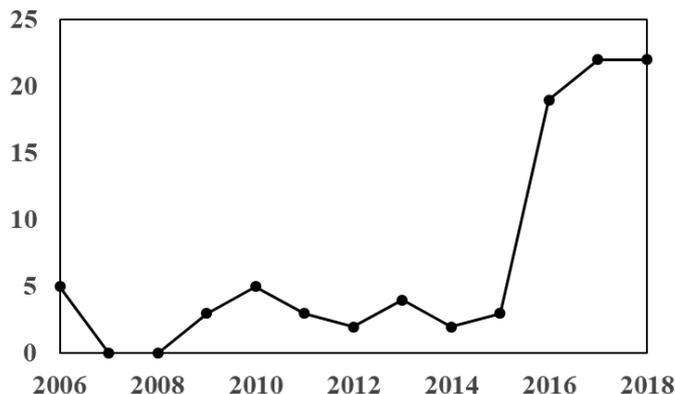


図1 JDreamIIIにより「cold spray ceramic」をキーワードにした論文検索結果

3. コールドスプレー法によるセラミック厚膜形成

コールドスプレー法によるセラミック厚膜形成には、脆性材料であるセラミック粒子の衝突変形による付着・積層が必要不可欠となる。これに対し、一部の凝集粉末を用いることで疑似的な変形が起り、厚膜化が可能となっている。これまでに筆者らが作製した代表的なセラミック厚膜の断面組織観察結果を図2に示す。 TiO_2 および Y_2O_3 において $100\mu\text{m}$ 以上の厚膜が形成されていることが確認できる。

筆者らがコールドスプレー法による TiO_2 厚膜形成を最初に報告したのは2008年のITSC⁵⁾であり、その後も原料粉末材料の微細構造がセラミック成膜において重要な因子であることを報告してきた。図3はコールドスプレー法による厚膜形成が可能凝集 TiO_2 粒子の微細構造観察結果である。類似の固体粒子積層成膜技術であるエアロゾルデポジション法では微細原料粉末を用いることでセラミック成膜を可能としているが、コールドスプレー法では基材直上に形成される衝撃波により、微細粒子の適用は困難である。そのため、 $10\mu\text{m}$ 程度以上の粉末粒径であることが求められる。また、疑似的な変形を起こすためには微細な一次粒子から構成される凝集粉末であることも重要な因子となる。また、 TiO_2 の成膜においてはマグネリ