

日本溶射学会誌「溶射」
コールドスプレー特集



一般社団法人

日本溶射学会

Japan Thermal Spray Society

日本溶射学会誌 “溶射”

コールドスプレー特集企画

溶射, 第 47 巻第 3 号 (2010) ~ 第 48 巻第 3 号 (2011)

※各文献の破線の枠内をクリックすると、該当ページに移動します。
同様のページ移動は、Acrobatの”しおり”を利用しても可能です。

2013 年 1 月 編集委員会

1. 榎 和彦 (信州大学), コールドスプレーの概要と最新の動向, 溶射, 47, 3 (2010), 113-119.
2. 片野田 洋 (鹿児島大学), CS における粒子の流れ, 溶射, 47, 4 (2010), 172-178.
3. 深沼 博隆 (プラズマ技研工業), 高温・高圧コールドスプレー装置の開発, 溶射, 47, 4 (2010), 179-188.
4. 渡辺誠, 黒田聖治, KeeHyun Kim (物質・材料研究機構), コールドスプレーおよびウォームスプレーにおける固相粒子の付着メカニズムについて, 溶射, 48, 1 (2011), 11-17.
5. 小川和洋, 恩地智史 (東北大学), コールドスプレースプレーにおける粒子付着に関する分子動力学数値シミュレーション, 溶射, 48, 1 (2011), 18-23.
6. 山田基宏, 中野裕美, 福本昌宏 (豊橋技術科学大学), コールドスプレー法による各種材料皮膜のアプリケーションとセラミック成膜について, 溶射, 48, 2 (2011), 59-63.
7. 北村順也, 佐藤和人 (㈱フジミインコーポレーテッド), コールドスプレーにおける WC サーメット粉末の開発とその成膜について, 溶射, 48, 3 (2011), 98-102.

Copyright 一般社団法人 日本溶射学会

この電子媒体に掲載されている記事の無断転載ならびに無断コピーを禁じます。

コールドスプレー特集の企画にあたり

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成膜技術であり、この手法は空気、窒素あるいはヘリウム等の圧縮気体により、数十 μm オーダの金属微粒子を亜音速から超音速まで加速し、固相状態のまま基材に衝突させ、大きな塑性変形を生じさせることにより皮膜を形成させる技術である。CS法には、溶射等と比べ、施工温度が低いいため、以下のような多くの利点を有する。

- 1) 大気中で密な皮膜が施工可能
 - 2) 酸化、熱影響、及び熱応力が抑制可能
 - 3) 厚膜 (cm オーダー) の施工が可能
 - 4) 成膜速度が速い
- 等である。

上記のような観点から、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、溶接代替としての構造物の欠陥補修技術としても期待されている。この場合、溶接熱影響が避けられ、特殊技能も必要としないといった更なるメリットも有する。

これらのメリットを有するためCS法に携わる研究者、技術者は増加しており、日本溶射協会全国公演大会や国際溶射会議 (ITSC) における発表件数も年々増加傾向を示している。研究内容に関しては、これまで粒子速度と付着の関係や粒子速度を増加させるためのガンノズルの設計等の基礎的なものが多かったが、近年ではCS法を用いたアプリケーションに関する内容も増えてきている。2010年5月にシンガポールで開催されたITSC2010においては、 TiO_2 等のセラミックス粒子をCS法により付着させた研究例の報告もあり、金属粒子のみならず、セラミックス粒子への応用も可能になりつつある。

今後益々発展が期待されるCS技術に関し、全4回の予定で特集を企画させて頂いた。内容は、これまでの研究開発動向、粒子の流れ、装置の開発状況、粒子の付着メカニズム、CS技術の応用例等であり、どの内容も第一線でご活躍の研究者の方をお願いしている。仮題ではあるが、4回の特集内容は下記のようなものである。

- | | | |
|-----|--------------------------------------|--|
| 第1回 | CSの概要と最新の動向 | 信州大学 榊和彦先生 |
| 第2回 | CSにおける粒子の流れ
CS装置の開発 | 鹿児島大学 片野田洋先生、
プラズマ技研工業(株) 深沼隆博博士 |
| 第3回 | 付着メカニズムに関する考え方
粒子付着に関する数値シミュレーション | 黒田聖治博士、渡邊博士
東北大学 小川和洋 |
| 第4回 | アプリケーション/セラミック成膜
サーメット皮膜への応用 | 豊橋技術科学大学 福本昌宏先生、山田基宏先生
(株)フジインコーポレーテッド 北村順也博士、佐藤和人氏 |

4回の記事では、CSの全てを語れないとは思われるが、基礎から応用までの内容に関し、執筆頂く。本特集が、現在CS法によるコーティングや補修を研究開発されておられる方、あるいはこれから始めたいと考えられている方に対し、少しでもお役に立てればと幸いである。

(編集委員会 小川和洋)

コールドスプレーの概要と最新動向*

榊 和彦*

Promising Field in New Thermal Spray Technology “Cold Spray”**

Kazuhiko SAKAKI*

1. はじめに

1909年にスイスのSchoop氏によって開発された溶射技術は、厚膜創製プロセスとして各種産業分野における重要な基盤技術となっている。本技術は、開発以来約百年の節目を過ぎ、数 μm から数 mm 程度の厚膜形成が可能な表面処理技術の代表として今日多くの工業分野で活用されている。近年、特に注目を浴びている溶射法としては、粒子を溶かさず、運動エネルギーを主に利用して成膜するコールドスプレー¹⁾ (Cold Spray, 以下CSという)法が挙げられる。このCS法は、作動ガス的高温化など装置の高性能化やアプリケーションの可能性提案から商用レベルでの適用事例などが紹介されるなど益々その動向が賑やかになってきている。CSの基本特許^{1), 2)}は、米国、欧州で出願されてから今年で15年(1995年6月30日以前に出願公告されているため、以降は20年)が経過し、その特許の存続期限が終了する。その意味でも新たな展開の可能性が芽生える時となっている。

本報では、このCS法について概説し、最新動向について解説する。最新装置、付着メカニズム、あるいは新しいアプリケーション等に関する仔細は、本特集の次号以降の各解説を読んでいただければ幸いである。

2. コールドスプレーの位置づけと歴史

溶射法 (Thermal Spray) の基本原理は、「燃焼又は電気エネルギーなどを用いて、溶射材料を溶融またはそれ近い状態に加熱した材料粒子を素材表面に吹き付けて皮膜を形成する表面改質技術の一種」である。この定義のように「溶射」は、溶かしてして (溶), 吹き付ける (射) プロセスそのものを表現している。粉末や線材などの溶射材料を溶かすための熱源には、燃焼ガス、プラズマなどを利用し、溶融した材料は、数 μm ~百数十 μm の微粒子となって、数十 m/s から数百 m/s の高速で素材表面に衝突、急速凝固 (液化した金属

粒子の場合、 10^7K/s 以上^{3), 4)}にした扁平微粒子の積層による皮膜が形成される。この積層構造 (いわゆる、ラメラ構造) が溶射皮膜の大きな特徴である⁵⁾。溶射皮膜は、耐磨耗、耐食、遮熱などの各種用途に用いられている。

図1には、各種溶射法の粒子を加熱・加速するガス温度と粒子速度の関係を示す。フレイム溶射、アーク溶射、プラズマ溶射は、よく溶かして低速で吹き付ける「温度 (溶)」重視型である。一方、爆発溶射、高速フレイム溶射は、半溶融状態の粒子を高速で吹き付ける「速度 (射)」重視型である。この速度重視の究極型プロセスがCS法である。粒子を付着・積層させるにはあるレベルのエネルギーが必要であるが、そのエネルギーを飛行粒子の温度 (熱エネルギー) と速度 (運動エネルギー) とのバランスをどのように与えるかで各種溶射法の特徴となる。近年、プラズマ溶射においても電極やノズルを改良することでより低温かつ高速の領域にまで溶射条件を広げられるよう開発が進められている⁶⁾。また高速フレイム溶射でも燃焼バーナーなどの改良により燃焼効率の向上などを図られている⁷⁾。

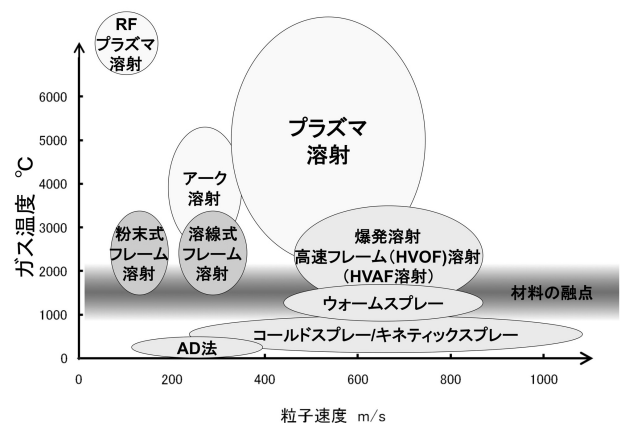


図1 各種溶射方法のガス温度と粒子速度の関係

*原稿受付 2010年7月9日

* 国立大学法人信州大学工学部機械システム工学科 (〒380-8553 長野県長野市若里4-17-1)

** Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu Univ. (4-17-1Wakasato, Nagano City, Nagano, 380-8553, JAPAN)

CS法は、高速微粒子衝突による表面被覆技術の一つであり、低温の高速作動ガスにより加速することが大きな特徴である。このガス温度が材料粒子の融点よりも低いため、“コールド”スプレーと呼ばれている。ある意味、粒子は溶けていないため、溶射には分類されないかもしれない。また、運動エネルギー重視ということで、「キネティックスプレー」とも呼ばれる。この高速微粒子衝突による表面被覆技術の一つであるCS法の詳細については、次号以降の解説およびCS技術の専門書^{8), 9)}なども参照されたい^{10), 11), 12)}。

CS法に代表される溶かさない高速粒子衝突による表面改質技術が注目されているので簡単に紹介し、CS法の位置づけを示す。粒子衝突を利用した技術は、これまでショットピーニングなど部材の疲労寿命向上に幅広い分野で使用されている。大まかな分類としては、粒子径をより小さくしかつ衝突速度を高くすることにより部材表面をち密で硬いナノ結晶組織に改質したり¹³⁾、表面粗さや寸法を変化させないで圧縮残留応力を付加する微粒子衝突法¹⁴⁾（機能を疲労特性向上に限定すると微粒子ショットピーニングとも呼ばれる）、金属やサーメットなどを成膜するCS法、または常温でセラミックスを成膜するエアロゾルデポジション（AD）法¹⁵⁾やパウダージェットデポジション（PJD）法¹⁶⁾などが開発されている。図2¹⁴⁾⁻²⁴⁾にこれらの各種固体微粒子の衝突付着現象（物理成膜）法と従来の粒子成膜法の代表である溶射法の粒子の大きさと粒子速度を成膜環境（大気圧と真空中）で整理した。CVDやPVDなどは、原子・分子レベルでの成膜法のため除外してある。ただし、超音速フリージェットPVDは、ナノサイズ粒子で運動エネルギーによる成膜法のため記載した²⁴⁾。後述するが、CS法にもいくつかのタイプある。各種成膜技術により、粒子の大きさが異なり特徴を持っている。

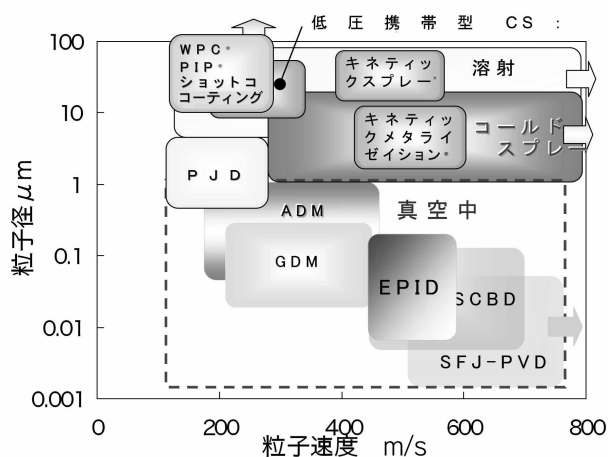


図2 各種微粒子衝突表面改質技術と溶射法における粒子の速度と大きさの比較：微粒子衝突法（WPC®-IPC®¹⁴⁾、ショットコーティング¹⁷⁾、Dymetは携帯型低圧CS法¹⁸⁾、キネティックスプレー®¹⁹⁾とキネティックメタライゼーション®²⁰⁾は、コールドスプレーの発展型、その他の略称は、PJD:パウダージェットデポジション法¹⁶⁾、ADM:エアロゾルデポジション法¹⁵⁾、GDM:ガスデポジション法²¹⁾、EPID:粒子衝撃コーティング法²²⁾、SCBD:超音速クラスタービーム法²³⁾、SFJ-PVD:スーパーフリージェットPVD²⁴⁾

（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の技術戦略マップ2009の「部材分野の技術戦略マップ²⁵⁾」の新製造プロセスとして『コールドスプレーによる表面ナノ改質・重厚皮膜生成・部材直接造形』が、また設計・製造・加工分野の技術マップには、ナノ精度M4プロセス技術のパーティクルジェットコーティングの一つとしてパウダージェットデポジション（PJD）¹⁶⁾、エアロゾルデポジション（AD）¹⁵⁾、ガスデポジション（GD）²¹⁾とともに記載され、今後の発展が期待されている。

CS法は、表1に示すように1980年代にロシアで開発され^{8), 9)}、その後、米国とドイツを中心に研究が行われてきた。さらに、2000年前後から日本、カナダ、英国、韓国、中国、オーストラリアなどでも活発に研究され、最近ではインド、ブラジルなどにも広まっている。溶射法の歴史（図3）の中では新しいとされているが、すでに定着しているHVOFが

表1 コールドスプレーの発展の歴史

- ・(1981：(米) J.A.Browningga博士 HVOF溶射装置を發明)
- ・1983～：CSの現象の発見，ロシア科学アカデミーシベリア支部理論と応用力学研究所（ITAM SB RAS）A.N.Papyrin博士，A.P. Alkimov博士ら
- ・1980年代後半：低圧携帯型CS装置の開発（Obninsk Center for Powder Metallurgy（ロシア））
- ・1994（米）：A.N.Papyrin博士 ロシア以外で初の米国で講演
- ・1994～1995，MI，（米）：国立生産科学センター（NCMS）を中心にコンソーシアム（Ford M, GM, GE.P&H：A.N.Papyrin博士指導；装置持込，デモ）
- ・1994（米）：U. S. Patent No. 5, 302, 414 成立
- ・1995（米）：SNL, Ketck社（ともにNM）CS装置の設計，導入
- ・1995（米）：ASB Industries（OH），独自の装置開発開始
- ・1997（独）：H.Kreye教授（HSU）を中心にCGT（2000年設立），Linde AG, EADSなどでCSの研究を開始，
- ・1997（米）：ベンチャー企業で低圧携帯型CSを導入，アプリケーション開発
- ・1999（日）：榊（信大） 科研費（奨励）採択：低温超音速ガスを利用した材料の衝撃溶融による金属皮膜作製に関する基礎研究を開始
- ・2000～2003（米）：M.F.Smith（SNL）を中心に8社でコンソーシアム（CRDA）
- ・2000（加）：ITSC2000（モントリオール）でCSの初のセッション
- ・2000（米）：Ketck社 CS市販装置を販売開始（the ASM Materials Solutions Conference and Exposition—2000（セントルイス）で発表，展示）
- ・2000年～：世界の約30の大学，研究機関，会社が研究開始
- ・2001（独）：CGT社 Kinetics2000販売開始
- ・2001（シンガポール）：ITSC2001：Keck社，CGT社 CS装置概要を発表
- ・2002（独）：ITSC2002（エッセン）開催，CGT社 展示会にCS
- ・2002（米）：Cold Spray2002（Albuquerque, NM）開催，SNL, Ketck社見学
- ・2004（米）：Cold Spray2004（Akron, OH）開催，CGT社 Kinetics3000販売
- ・2006（独）：CGT社 Kinetics4000（高温高圧型）販売
- ・2007（米）：Cold Spray2007（Akron, OH）開催
- ・2009（独）：CGT社 KineticsK2000（携帯型），8000（高温高圧型）販売
- ・2009（日）：プラズマ技研工業（株） PCS-304（高温高圧型）を販売
- ・2010（米）：Cold Spray2010（Akron, OH）開催予定

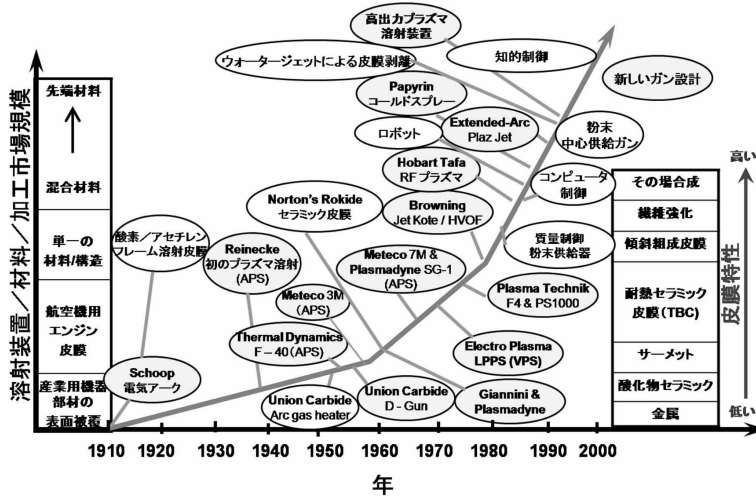


図3 溶射技術の発展の歴史²⁶⁾を一部加筆

1981年末にJet Koteが販売されはじめたことと比較すると²⁷⁾、ロシア国内での開発期間のみでは5年程度の遅れであるが、市販装置は低圧携帯型CSで約10年、高圧CSで約20年の遅れがあることになる。図4に示すように国際溶射会議ITSCでも2005年以降は開催国により多少の変動はあるが40件以上の発表があり、溶射研究の一分野として定着し、最も発表件数の多い溶射法になっている。

3. コールドスプレーの原理

3.1 コールドスプレーの粒子の加熱・加速と種類

CS法の開発者であるA.N.Papyrin博士らは、特許^{1)・2)}のクレームでCS法を以下のように定義している。

「ガスと1~50 μmの金属、合金、ポリマー又はそれらの混合物をジェットとして300~1200m/sの高速で吹付ける」これは、装置、ノズル形状など具体的な記載はしておらず、いわゆる原理特許である。

図5に示すようにCS法は、材料粉末の融点よりも低い常温から最近では900℃程度まで高温化した作動ガスを先細末広形

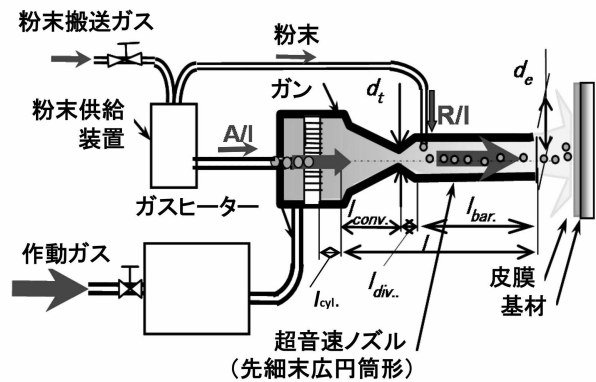


図5 コールドスプレー装置の概念図

のラバルノズルにより超音速流（ガス温度は急激に低下）にして、その流れ中に材料粒子を投入して加速させ、固相状態のまま基材に高速で衝突させて皮膜を形成する技術である。作動ガスには、ヘリウム、窒素、空気またはそれらの混合気を使用される。また、皮膜や基材に溶射法ほどの熱が加わらずかつ皮膜は圧縮性の残留応力を帯びているため、数 μm から数十mm 程度の厚膜が作製可能で、成形技術としても期待されている。

現在、CS法は表2に示すように、作動ガスからみると大きく六つのタイプに分かれる。一つは上述のCS法と呼ばれてきた (a) 高圧低温型CSで、この高圧型も最近では (b) のようにタンタル、ニオブなどの耐火金属を成膜するため作動ガスを高温化する傾向にある。最近、補修用に (c) 高圧携帯型も開発された。そのほかに (d) ~ (f) のガス圧が1MPa以下の低圧型がある。さらに、複数の研究機関が開発している高速フレーム溶射の燃焼火炎を低温化した (e) 低温高速フレーム溶射（例えば、Warm Spray²⁸⁾）も加えると七つに大別される。

(a) の高圧タイプCS装置では、使用する粒径がおおよそ5~50 μm程度であり、従来の溶射用の粉末の粒度分布より細かいため市販溶射粉末が利用できない場合が多い。この欠点を

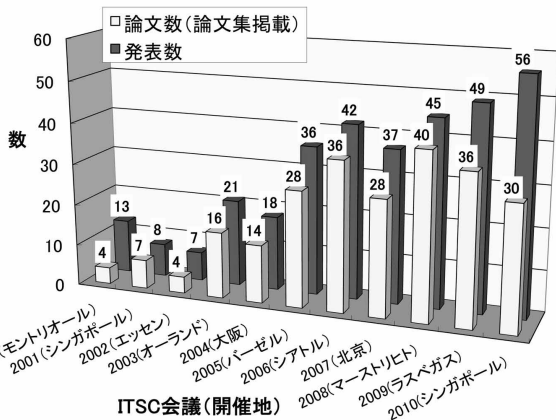


図4 国際溶射会議におけるコールドスプレー関連の研究発表数。論文数は、発表数のうち論文集に掲載された数を示す。

表2 作動ガスからみたコールドスプレーの種類

	タイプ	作動ガス			特徴
		ガス種	圧力 (注1)	温度 (注1)	
(a)	高圧低温型 ^{注2)}	※	1~(4) MPa	500°C以下	低熱変質皮膜
(b)	高圧高温型	※	1~(4) MPa	500°C以上	耐火金属への適用
(c)	高圧低温携帯型	窒素	1~2MPa	400°C以下	Al, Cu, Zn, Ag など
(d)	低圧低温携帯型	空気	1MPa 以下	(600°C以下)	低融点金属, 補修用途
(e)	低圧音速型	ヘリウム	1MPa 以下	(400°C以下)	少ないガス消費量, ガスを音速程度に抑制
(f)	低圧高温型	※	1MPa 以下	900°C以下	
(g)	低温高速フレーム溶射 (ウォームスプレー ⁹⁾)	燃焼ガス + 窒素 (空気)	(1MPa 以下)	(500~2000°C)	高速フレーム溶射の改良, 市販装置なし

※ : 窒素, ヘリウム, 空気またはそれらの混合ガス
 注1 : 作動ガスの圧力と温度は, ノズル入口部での値
 注2 : 携帯型の高圧低温型も開発された。

ノズル入口部延長による改善したキネティックスプレー (Kinetic Spray[®]: プロットタイプのみ)¹⁹⁾ がある。

(d) 低圧携帯型CS装置¹⁸⁾ は, 0.6MPa程度以下の空気を携帯できるヒーター内蔵のガンで最大600°C程度まで加熱してスプレーし, 高圧型と同じくロシアで開発されている。ロシア国内では, 主に部材の修理とメンテナンスの用途に使用されている。当初, 低圧携帯型CS装置は低圧のため粒子速度に限度があり, 金属粉にアルミナなどの硬質粒子混ぜて基材や皮膜の表面を活性化しながら金属粒子を成膜していたが, 現在は, 亜鉛, アルミニウム, 銅などは金属粉のみでもコーティングが可能である。

(e) 低圧音速型CS法は米国Inovati社が開発し, ヘリウムによる低圧 (0.5MPa程度) でガス速度を音速程度に留めるKinetic Metallization^{®20)} である。ヘリウムの音速は300°C程度まで加熱すると1000m/sを超え, 比較的細かな粉末を500m/s程度以上に加速させることができる。高圧CS法のように超音速ガスを流すことによる衝撃波などの弊害をなくし, 低圧でガスの消費量が少ないのが特徴である。

いずれにしても粒子を効率よく加速・加熱させるためには, ノズルの寸法・形状が重要で, 上述の図5のように先細末広形に加速区間を長くするために円筒部 ($l_{bar.}$) を付加したり, 粒子をより加熱するために作動ガスの比較的低温高温区間である先細部 ($l_{conv.}$) を延長したりする工夫がされている²⁹⁾。また, 粉末の投入も位置も, 粒子加熱に手適するノズル中心軸後方からの軸方向投入 (A/I) と比較的微細で流動性の悪い粉末も投入でき, 低圧でキャリアガスの消費量の少ない半径方向投入 (R/I)^{30), 31)}, さらにこれら併用も検討されている³²⁾。

3.2 成膜の原理

CS法の成膜原理はまだ十分に明らかになっていないが, 粒子の基材への付着, 粒子-粒子間の積層現象はおおよそ次のように理解されている。

図6に示すように粒子が付着・堆積して成膜するには, ある臨界値以上の衝突速度が必要で, これを臨界速度と呼ぶ。

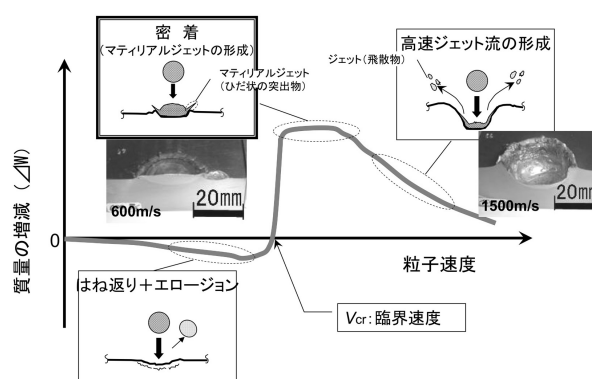


図6 コールドスプレーにおける臨界速度の概念: 写真は20mmの鋼球を鉄鋼基材へ衝突させたCS模擬実験 (ドイツ Helmut Schmidt 大)

臨界速度以下の粒子衝突では, 基材をエロージョン磨耗し, 小さなクレーター状のくぼみしかできない。臨界速度は, 粒子の材質, 大きさ, 温度, 酸素含有量, 基材の材質などにより変わり, 銅粒子の鉄鋼基材上への臨界速度は, 約500m/sといわれている。

密着の原理は, まだ十分に明らかになっていないが, 図7に示すように粒子の高速衝突の際, 粒子と基材 (あるいはすでにできた皮膜) との界面付近で大きなせん断による塑性変形が生じ, かつこの変形と衝突による固体内の強い衝撃波の発生に伴い界面付近の温度も上昇し, 特に極部よりも縁辺部で大きくなり, 外に向かって膜状のジェットが押し出されていく過程で, 粒子-基材, 粒子-皮膜 (付着した粒子) 間で何らかの固相接合³³⁾ が生じていると考えられる。当初は, 粒子や基材の表面を覆っていた酸化膜が除去され, 新生面同士が直接接触して接合されるという説もあったが, 最近の透過型電子顕微鏡 (TEM) などによる分析では, 粒子の酸化膜もしくは酸素豊富なアモルファス組織が接合に介在しているとの報告もある³⁴⁾。

図6で, 臨界速度よりさらに高速で衝突すると, 粒子と基材は大変形し, 上述のジェットも大きくなりジェット流となって噴出し, 基材も大きく損傷する。よって, 成膜するには,

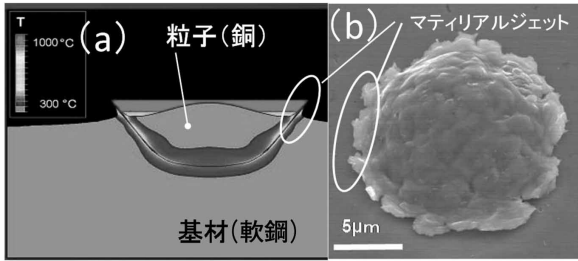


図7 銅粒子の軟鋼基材への付着状況：(a) 数値シミュレーションによる温度分布（25 µm粒子，衝突速度600m/s，衝突30ns後）³⁵⁾，(b) SEM写真（10 µm，窒素ガス3MPa，350℃）

粒子の適度な衝突速度の範囲が存在し，単に高速化すればよい訳ではない。また，粒子を加熱すると塑性変形しやすくなるため，臨界速度が下がる³⁵⁾。よって，粒子が液化や変質などしない程度にガス温度を上げることも重要となり，最近ではノズル入口部で1000℃程度まで加熱する方向で装置開発が進んでいる。

以上のように，密着・臨界速度の理解について，かなり基礎的な研究は進んでいるものの，まだ十分には明らかになっていない。基材-粒子間，粒子-粒子間の密着が，単なるアンカー効果のみなのか，金属結合や化学結合などしているかなどは，粒子と基材の材質，衝突速度，雰囲気などによっても異なるため，これらの接合メカニズムも不明確で今後の研究が期待される。なお，基材と皮膜の密着力は，基材と皮膜の材料や施工条件（特に，ガスの圧力と温度並びに種類，基材の表面状態）により異なるが，おおむね30～60MPa程度である。その他にも，粒子と基材の衝突角度も影響し，垂直から60°までが付着の限度である³⁶⁾。また，皮膜に圧縮性残留応力があるため，皮膜が厚くなると密着力が低下する傾向にある。

4. コールドスプレーの特徴

CS法の長所は，以下のようになる。

- ①皮膜の熱応力の除去，酸化，熱変質の抑制，②ち密な皮膜，③密度，熱及び電気伝導率が高い皮膜，④圧縮性残留応力の皮膜で厚膜が作製可能，⑤高い付着率（粉末材料，粒子速度に依存），⑥ヒュームが発生しない，⑦基材の入熱量の抑制，⑧加工硬化による高い皮膜硬度，⑨必要最小限のマスキング，⑩シンプルな装置

このプロセスにより作製された皮膜の最大の特徴は，酸化・熱変質がほとんどないことである。すなわち，低温の不活性な窒素などのガス中を数msの短い滞留時間で基材に衝突・堆積するため，熱変質しやすい材料粉末などでも素材のまま成膜することが可能である。よって，付着率は，他の溶射法のようにフレーム中での昇華や酸化などがほとんどなく，粒子の速度分布も比較的狭く臨界速度を超えるスプレー条件にすると銅などでは95%以上の高い値が最近是比较的に得られる。

一方，短所としては以下が挙げられる。

- (a) 不十分な基礎的な成膜メカニズムの理解と皮膜特性の解明，少ないデータベース，(b) 大量の消費ガス，(c) ノズル内への微粒子の付着・堆積，(d) 使用粒子径が比較的細かい（5～40 µm）材料によっては粉じん爆発の対策が必要，(e) 衝突速度による粒子間の接合状態の差異により皮膜特性が異なる，(f) 基材により密着力が異なる，(g) 皮膜が厚くなると密着力が低下する，(f) 1MPa以上のガスを使用する場合は高压ガス保安法の適用対象

なお，(d) 微粒のための粉じん爆発についてであるが，窒素など不活性ガスを使用している場合はCSの施工中は問題とならずに，その後の集じん時に注意する必要がある。近年，CS法も研究開発が盛んになり，上記のうち技術的な欠点は克服されつつある。

図8に銅とチタンの皮膜断面組織の一例を示す。銅皮膜は基材側も表面側もち密である³⁷⁾。一方，純チタン皮膜は基材側が幾分かち密であるが表面側に気孔が多い。これは，使用チタンの臨界速度が高く，かつ粒径がCS法にとっては大きいため，不十分な加速のためでもあるが，一般にCS法は粒子が衝突して成膜していくため，下層の粒子の方がよりへん平・硬化する傾向にある。

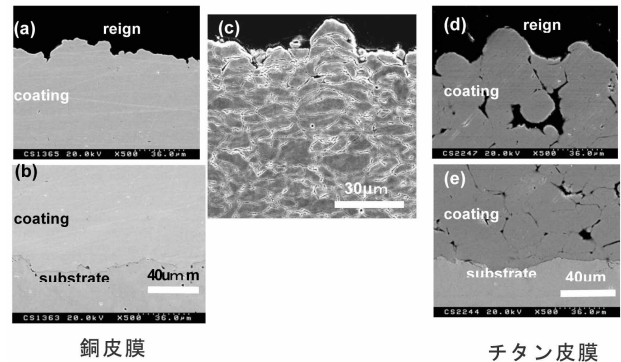


図8 コールドスプレーによる銅皮膜とチタン皮膜のSEM写真：（純銅8.2 µm，純チタン25 µm，窒素ガス，350℃，3MPa，(a)，(d)は表面側，(b)，(e)は基材側，(c)は銅皮膜をエッチングした組織）

5. コールドスプレーの最近の動向

5.1 研究の動向

上述の図4に国際溶射会議におけるCS関連の発表件数を示した。この会議は2000年以降，北米，環太平洋（主にアジア），欧州の順に毎年開催されており，CSの発表が初めて行われたのが2000年であった。2001年以降はCSのセッションが設定され，開催場所により研究者の参加者数に変動があるため多少の増減はあるものの発表件数は毎年増えている。特に，2003年以降に急激に増え始めている。これは，米国Kteck社やドイツCGT社がCS装置を市販し，論文などでもそれまで明記されていなかったノズルの形状や寸法が示され装置を試

作しやすくなった結果である。2005年以降には、CS関連が全発表件数の10%以上となり、しっかりと溶射研究の一分野として定着して、研究者も増え続けている。

CSの研究は、①ノズル形状の最適化と粒子の加速・加熱、②成膜のメカニズム、③各種材料粉末の適用と皮膜特性ならびにアプリケーション開発の三つに大別できる。特に、最近では数値シミュレーションと実験を併用した②成膜メカニズムの解明と③用途開発が中心になりつつある。

5.2 材料と適用検討事例

CS法で検討された材料粒子の種類を表3に示す。開発当初は、銅、鉄、ニッケル、アルミニウムなどの純金属を主体にしていたが、ステンレス鋼、チタン、Ni-Cr、MnCrAlYなどの金属や合金からタンタル、ニオブなどの高融点の耐火金属なども可能になり、ポリマー並びにCr₃C₂/NiCrやWC/Coなどのサーメットまでも成膜可能と報告している。最近では、一部、チタニアやアルミナなどのセラミックス、加熱すると結晶構造が変化してしまうアモルファス金属なども試みられている。また、熱伝導特性などが良い金属皮膜が作製できることから、さらなる特性向上をねらいダイヤモンド、AlNなどを含んだアルミニウム複合皮膜や銅とタンゲステン、アルミとアルミナ、銅と鉛と錫などの複合皮膜も検討されている。

表3 コールドスプレー皮膜材料の一例

純金属: Cu, Al, Ti, Ag, Ni, Zn, Sn, Mo, Fe, Ta, Nb, Si, Cr
低合金鋼: Acorsteel 1000
ニッケルクロム合金: 50Ni-50Cr, 60Ni-40Cr, 80Ni-20Cr
ニッケル基超合金: Alloy 625, Alloy 718, Hastelloy C, In738LC
ステンレス鋼: SUS304/304L, SUS 316/316L, SUS 420, SUS440
亜鉛合金: Zn-20Al
アルミニウム合金等: A1100, A6061, A7075, Al-Sn
銅合金: C95800(Ni-Al bronze), 60Cu-40Zn
MnCrAlY: NiCrAlY, CoNiCrAlY
アモルファス(準結晶)金属: Fe-Cr-Mo-W-C-Mn-Si-Zr-B, 57Ni-18Ti-20Zr-3Si-2Sn,
準結晶粒子分散金属: Al-Cr-Fe-Ti-Co
複合材料, サーメット: WC-Co, Cr ₃ C ₂ -NiCr, Fe-NdFeB, TiAl, Al-Cu, ダイヤモンド-Al, AlN-Al, SiC-Al, W-Al, Cu-W, Al-Al ₂ O ₃ , Al-Sn, Cu-Pb-Sn, Cu-Pb
セラミックス: Nano-TiO ₂ , Al ₂ O ₃ ※減圧コールドスプレー(AD法)

公開された主な適用検討事例をまとめると以下になる。一方、CSの商用レベルでの適用例は、表面処理の性格上秘密裏に行われることが多く、コンピューター用MPUのアルミニウム製ヒートシンク裏側への銅皮膜³⁸⁾が報告されて以来しばらくなかった。しかし、2009年あたりから徐々に公開されはじめ、パワーモジュールへの適用^{38), 39)}、スパッターのターゲット⁴⁰⁾などCSの能力が開花しそうである。

- ①自動車用鋼板への亜鉛コーティング
- ②マグネシウムの防食用アルミニウム合金皮膜

- ③スパッターのターゲット(各種純金属)
- ④金属ニアネットシェイブ部材の作製(航空宇宙分野など)
- ⑤電磁波遮へい用銅皮膜
- ⑥溶接部への腐食防止亜鉛皮膜
- ⑦高温耐食用コーティング(MnCrAlY)
- ⑧ガスタービン翼の補修の検討
- ⑨ブレイジング材の塗布(ラジエーターのフィン接合など)
- ⑩医療機器部材への適用(純チタンなど)
- ⑪ダイヤモンドブレード(金属との複合皮膜)
- ⑫二次電池用負極材料の電極化(シリコン)
- ⑬パワーモジュール用放熱基板の銅
- ⑭窒化アルミ基板への銅電極パターン形成

5.3 コールドスプレーの課題

他の溶射法と同様にCS法も多くの施工パラメーターがあり、またそれら因子の相互作用や各因子ばらつき度の合いなど、出力としての皮膜の品質を制御するのは容易ではない。しかし、明らかになりつつある主要な因子をより最適化できるように今後の研究が期待される。

また、上述のようにCS法にも欠点があり、(e)衝突速度および熱処理(一部HIPも適用)による粒子間の接合状態の差異により皮膜特性、特に皮膜機械的強度が異なる。よって、CS法により作製したとしても施工条件に注意する必要で、場合により熱処理を施すことも提案されている。

国内においては、(財)機械システム振興協会により平成16年度に調査研究、平成17、18年度にフィージビリティスタディが産学共同で行われ、ガスタービン部材、航空機部材、ボイラーチューブ部材、耐磨耗部材への適用が検討された⁴¹⁾。比較的良好な結果は、航空機部材としての高張力鋼へのアルミニウム耐食皮膜の付与であった。

また、CS装置としては、上述のように作動ガスの高温度化(ColdからWarmへ)とノズル形状の最適化により耐火金属などへの適用拡大が図られている。しかし、より安価な装置(例えば、低圧低温型CS装置)とガスや材料粉末のランニングコストの低減なども他のプロセス同様に課題で、普及の妨げにもなっている。

6. まとめ

環境問題の解決策とも関連し、機器の高性能化を図るため部材がますます過酷な環境下で使用され、部材の外界との接点である表面の改質がより重要となっている今日、溶射法はじめ各種表面処理技術はますますその特徴を活かして適用され、かつそのニーズに向かって発展している。

このような溶射技術の発展の中、CS法はロシアでの発見から約20年が経とうとしており、90年代から研究・開発が進められてきたことから顕著に発展してきた。そのため、最近では多くの方々に注目される一方で、本当にCS法でなければならない利点などが未だ見えてこないとの意見も散見される。従来のコーティング技術とは異なり、材料を溶融または

半溶融しないCS法の固体状態のまま成膜する特徴は、従来の課題を克服する可能性を秘めている。よって、今後さらなる発展と実用化のためには、データベースの充実と成膜のメカニズムの解明を含め、材料科学や圧縮性流体力学などの学際的な研究を組織的に進める必要がある。筆者が会長となり、コールドスプレー勉強会も発足させた。今後、CS発展の一助となれば幸いである⁴²⁾。

参 考 文 献

- 1) A.P.Alkimov, A.N.Papyrin, V.F.Kosarev, M.M.Shushpanav : Gas Dynamic Spraying Method for Applying a Coating, US Pat. No. 5302414 (1994-4)
- 2) A.P.Alkimov, A.N.Papyrin, V.F.Kosarev, M.M.Shushpanav : Method and Device for Coating, European Patent 0484533 B1, (1995-1) .
- 3) J.R.Davis ed, "Handbook of Thermal Spray Technology", ASM Thermal Spray Society (2004) 3.
- 4) 日本溶射協会編：溶射便覧，日本溶射協会，(2010) 39.
- 5) 蓮井淳：溶射工学，産報出版 (1996)，138.
- 6) Sulzer Metco Product Data sheet "Trilex Pro-200™ Advanced Plasma Gun", (2005)
- 7) 和田哲義：高速フレーム (HVOF) 溶射の現状と課題，表面技術，59-8, 495 (2008)
- 8) Anatolii Papyrin ed. : "Cold Spray Technology", Elsevier Science Ltd, (2006)
- 9) V. K. Champagne ed. : "The cold spray materials deposition process: Fundamentals and applications", Woodhead Publishing Ltd, (2007)
- 10) 榎 和彦：溶射技術，26-2/3 (2007)，18.
- 11) 榎 和彦：溶射技術，27-3 (2007)，18.
- 12) E. Irissoc, C.Moreau, et al. : "Review on Cold Spray Process and Technology: Part I -Intellectual Property", J. Thermal Spray Technol., 17-4, 495 (2008)
- 13) 梅本実：鉄鋼材料のショットピーニング等による表面ナノ結晶化，「ナノメタルの最新技術と応用開発」，シーエムシー出版 (2003)，219.
- 14) 間瀬恵二，宮坂四志男：金属成品の表面加工熱処理法，特許1594395 (1990)。
- 15) 明渡純 監修：エアゾルデポジション法の基礎から応用まで，シーエムシー出版 (2008)，1.
- 16) N.YOSHIWARA, T.KURIYAGAWA, et al. : Proc.of International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, 833 (2005)
- 17) 伊藤義康，須山章子，新藤尊彦，安藤秀康：セラミック表面へのアルミニウムのショットコーティング，日本金属学会誌，65-5 (2001)，443.
- 18) Obninsk Center for Powder Spraying社ホームページ，<http://www.amazonit.ru/ocpn/eindex.html>
- 19) T.Van Steenkiste and D.W.Gorkiewicz : J. Thermal Spray Technol., 13-2 (2004) , 274-282.
- 20) H. Galbel : Advanced Materials & Process, 162-5 (2004)，47-48.
- 21) 林 主税：超微粒子のガスデポジション，応用物理，54 (1985)，687-693.
- 22) 井出 敏，森 勇蔵，井川直哉，八木秀次：精密工学会誌，57-2 (1991)，122-127.
- 23) F.Di. Fondo, et al. : Appl. Phys. Lett., 77-7 (2000)，910-912.
- 24) 湯本敦史，廣木富士男，塩田一路，丹羽直毅：超音速フリージェットPVDによるTiおよびAl膜の形成，日本金属学会誌，65-7 (2001)，635-641.
- 25) 例えば，経済産業省HP
<http://www.meti.go.jp/press/20050330012/20050330012.html>
- 26) J.R.Davis編： Handbook of Thermal Spray Technology, ASM Thermal Spray Society, (2004)，8-13.
- 27) 工藤唯輔：高速フレーム (HVOF) 溶射技術の発展の動向 (上)，溶射技術，12-3 (1993)，75-85.
- 28) J.Kawakita, et al. : Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 1250-1255.
- 29) K. Sakaki, Y. Shimizu : Effect of Increase in Entrance Length of Gun Nozzle on HVOF and Cold Spray Processes, J. of Thermal Spray Technology, 10-3 (2001)，487-496.
- 30) 栗栖泰，榎和彦ほか：コールドスプレー用ノズル及びコールドスプレースプレー被膜製造法，特許4310251 (2009)。
- 31) 榎 和彦：コールドスプレーの概要とCold Spray2007ワークショップ，溶射技術，27-3 (2007)，18-23.
- 32) A.Papyrin, V.Kosarev, et.al. : Investigation of composites: metal - ceramics and metal - metal coatings produced with cold spray equipment with ejector Proc. of ITSC2008, Maastricht (2008)，611-615.
- 33) 小林鉦二郎，西本和俊，池内建二:材料接合工学の基礎，産報出版 (2000)，166-189.
- 34) 福本昌宏：溶射およびコールドスプレーにおける粒子付着機構，機能材料，29-7 (2009)，24-34.
- 35) T. Schmidt, et al. : Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, Acta Matelia, 54 (2006)，729-742.
- 36) 高田光一，榎 和彦，ほか：コールドスプレー銅皮膜の密着力におよび粒子付着挙動に及ぼすスプレー角度の影響，溶射，47-1 (2010)，8-13.
- 37) 上野和夫，榎 和彦，ほか：コールドスプレー成形された金属銅の特性に及ぼす成形ガス圧力の影響，溶射，42-4, (2005)，167-171.
- 38) OBZ社ホームページより
http://www.obz-innovation.de/englisch/cold_spraying.htm
- 39) 榎 和彦：国際会議レポート，溶射技術，29-3 (2009)，55-59.
- 40) 榎 和彦：新しい溶射技術コールドスプレーの基礎と応用，素形材，51-6 (2010)，9-13.
- 41) システム技術開発調査研究18-F-3コールドスプレーによる革新的部材創生に関するフィージビリティスタディ報告書，機械システム振興協会，(2007)。
- 42) コールドスプレー勉強会HP：
<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jtss/cs/index.html>

CSにおける粒子の流れ*

片野田 洋*

Particle Flow in Cold Spray Process*

Hiroshi KATANODA*

1. はじめに

従来のプラズマ溶射や高速フラーム(HVOF)溶射は、高温のガス流により溶射粒子を完全に又は一部溶融させた状態で基材に衝突させ、皮膜を得ている。そのため施工中に皮膜が酸化し、皮膜の化学的又は機械的特性が原粉末よりも低下するという問題がある。これに対し、1980年代に考案されたコールドスプレー¹⁾(cold spray; 以下CS)は、溶射粒子を溶かさず、固相状態のまま基材に衝突させることで皮膜が得られる。CS装置の模式図をFig.1に示す。CSは超音速流を用いるという点でHVOF溶射と同じであるが、1000℃程度以下の不活性ガスを用いるという点がプラズマ溶射やHVOF溶射など、従来の溶射法と異なる。

本解説では、CSにおける気体の超音速流れについて説明した後、粒子の流れについて一次元解析を用いて解説する。

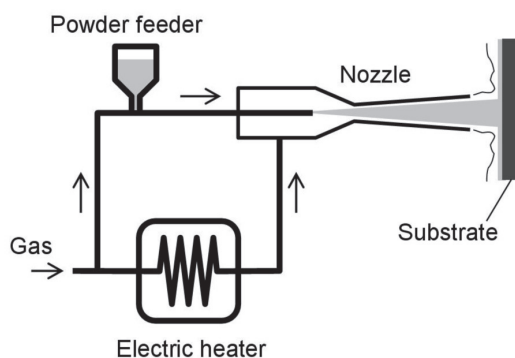


Fig.1 Schematic diagram of cold spray

2. CSにおける気体の流れ

2.1 音速とマッハ数

CSでは超音速流を用いて溶射粒子を加速するが、超音速とは音速よりも速いことを意味する。したがって、超音速流を理解するには、まず気体の音速について正しく理解しておく必要がある。音速とは、静止気体中を音波(微小な圧力変動)が伝わる速度のことであり、音速を a とすると次式で表される。

$$a = \sqrt{\gamma RT_g} = \sqrt{\gamma \frac{\mathfrak{R}}{M_w} T_g} \quad (1)$$

ただし、 γ 、 R 、 \mathfrak{R} 、 M_w 、 T_g はそれぞれ比熱比、気体定数、一般気体定数(= 8314 J/kmol·K)、分子量、ガス温度である。式(1)で特に重要なことは、音速は一定ではなく気体の分子量の平方根に反比例し、ガス温度の平方根に比例するという点である。したがって、分子量の小さい気体ほど音速は大きく、またガス温度が高い状態ほど音速は大きい。CSノズル内では、スロート上流の貯気室からノズル出口に向かって流れは加速する。その反面、エネルギー保存則からも分かるようにガス温度は低下する。したがって、流れの音速はCSノズルの貯気室から出口に向かって小さくなる。

超音速流れでは、流れの速さを測る指標としてマッハ数 M を用いる。マッハ数とは、ある位置の速度 u_g をその位置の音速 a で除したものである。すなわち、マッハ数は次式で定義される。

$$M = \frac{u_g}{a} \quad (2)$$

2.2 ノズル内の速度、温度、圧力

ノズル内で超音速流れを得るには、先細末広型のノズルを用いる必要がある。加えて、貯気室においてある一定値以上の圧力が必要である。簡単のためにノズル内で準一次元の定

*原稿受付 2010年9月22日

*鹿児島大学(〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-40)

* Kagoshima University (1-21-40 Korimoto, Kagoshima, 890-0065, Japan)

常等エントロピー流れを仮定すると、「ある一定値」とは、スロートで生じた垂直衝撃波をノズル出口にまで「後退させる」（ノズル内を超音速流れにする）ために必要な最小の圧力である。詳細は省くが、ノズル出口に位置する垂直衝撃波直後の静圧が大気圧に等しいとにおいて、垂直衝撃波をノズル出口にまで後退させるために必要な圧力比は次式で与えられる。

$$\left(\frac{p_0}{p_b}\right)_e = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_e^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \frac{\gamma+1}{2\gamma M_e^{2-\gamma+1}} \quad (3)$$

ただし、 p_0 , p_b , M_e はそれぞれ貯気圧、大気圧、ノズル出口のマッハ数である。 M_e はスロート直径 d_t に対する出口直径 d_e の比から次式²⁾で計算される。

$$\frac{A_e}{A^*} = \left(\frac{d_e}{d_t}\right)^2 = \frac{1}{M_e} \left[\frac{(\gamma-1)M_e^2 + 2}{\gamma+1} \right]^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (4)$$

ただし、 A_e , A^* はそれぞれノズルの出口断面積、スロート断面積である。窒素とヘリウムの場合について、式(4)により直径比 d_e/d_t から M_e を計算した結果をFig.2に、式(3)から圧力比 $(p_0/p_b)_e$ を計算した結果をFig.3に示す。現実には、CSノズルは内径に比べて末端部の軸方向長さが長い

ため、管摩擦による流れの減速の影響が無視できない。そのため、垂直衝撃波をノズル出口にまで後退させるために必要な圧力比 $(p_0/p_b)_e$ は、Fig.3に示した値よりも大きくなる。

ノズル内が超音速になると、ノズル内の任意の流れ方向位置におけるマッハ数 M 、温度 T_g 、圧力 p 、速度 u_g を計算することができる。ただし、具体的なノズル形状とガス条件を与える必要がある。例として、スロート直径 $d_t = 2\text{mm}$ 、出口直径 $d_e = 5\text{mm}$ 、スロートからノズル出口までの軸方向距離 100mm の円錐型ノズルについて考える。ガスは窒素、貯気室での温度、圧力はそれぞれ 300°C 、 3MPa とする。ノズル形状より $d_e/d_t = 2.5$ なので、Fig.3より $(p_0/p_b)_e = 5.0$ 、すなわち貯気圧が5気圧のときに垂直衝撃波はノズル出口に達し、スロートからノズル出口まで超音速になる。このとき、ノズル内の任意の位置 x におけるマッハ数は式(4)において M_e を M に、 d_e を d に置き換えた式から得られ、Fig.4のようになる。横軸 x の原点はスロート位置である。比熱比の違いにより、任意の位置 x でのマッハ数 M はヘリウム($\gamma = 1.667$)のほうが窒素($\gamma = 1.402$)よりも大きい。

温度(静温度) T_g は、断熱流れのエントルピー保存則を変形した次式から得られ、Fig.5のようになる。

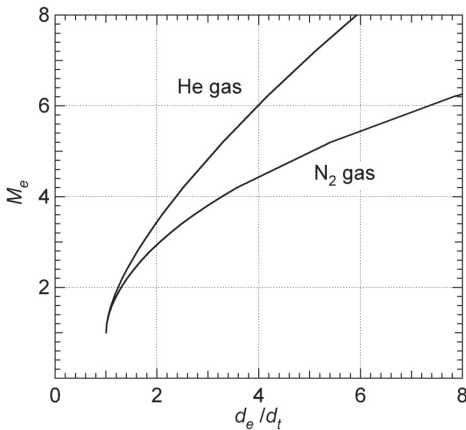


Fig.2 Mach number at nozzle exit v.s. diameter ratio

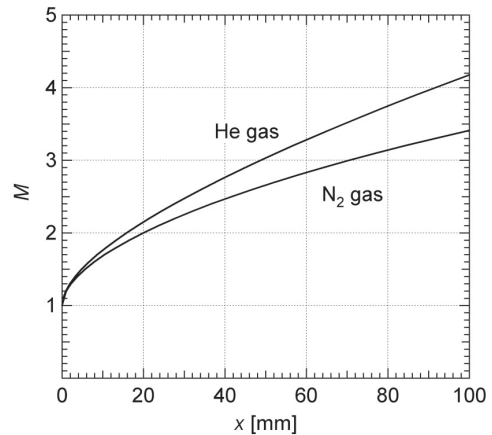


Fig.4 Mach number in nozzle

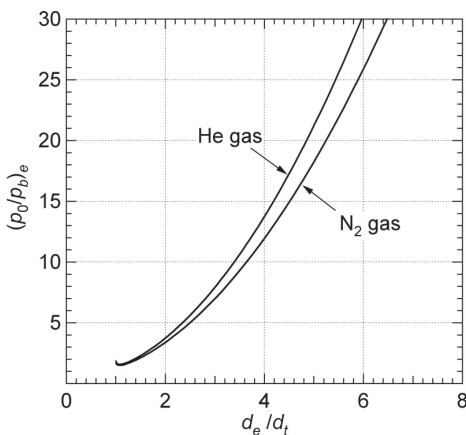


Fig.3 Pressure ratio to locate normal shock wave at nozzle exit

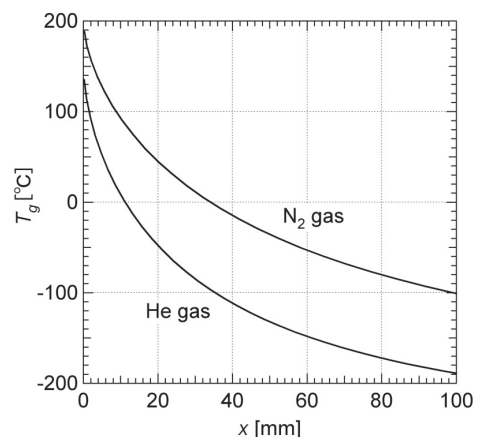


Fig.5 Static temperature in nozzle

$$\frac{T_0}{T_g} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \quad (5)$$

Fig.4に示したように、窒素よりもヘリウムの方がマッハ数が大きいので、式(5)からヘリウムの方が温度の低下が大きくなる。CSにおける超音速流の特徴の一つは、Fig.5に示すようにスロート下流でガス温度が零度を著しく下回ることである。これは、ガス速度が著しく速いためである。

ガスの音速はガス温度を用いて式(1)から得られ、Fig.6のようになる。ヘリウム、窒素ともに、音速は下流方向へ小さくなる。また、任意の位置 x において、ヘリウムの音速は窒素の音速の2倍以上である。

速度 u_g はマッハ数と音速を用いて式(2)から得られ、Fig.7のようになる。任意の位置 x において、ヘリウムのガス速度は窒素のガス速度の2倍以上である。

圧力(静圧) p は、圧力と温度の間に成り立つ等エントロピー変化の関係式を、式(5)に代入して得られる次式から計算することができる。

$$\frac{p_0}{p} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (6)$$

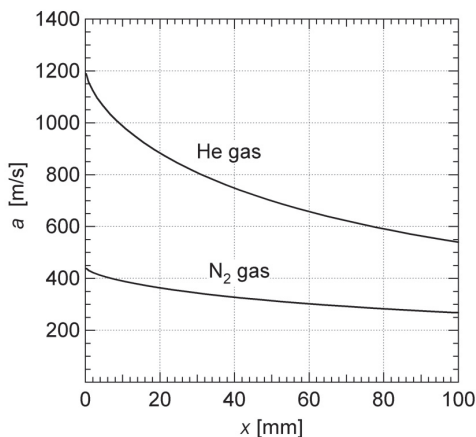


Fig.6 Speed of sound in nozzle

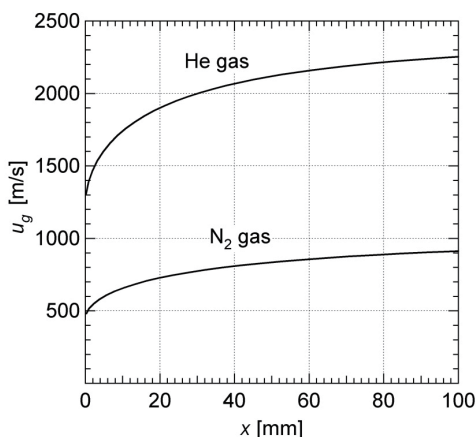


Fig.7 Gas velocity in nozzle

式(6)を用いてノズル内の圧力分布を計算した結果をFig.8に示す。ヘリウムの場合は $x > 45\text{mm}$ 、窒素の場合は $x > 60\text{mm}$ において圧力は大気圧を下回る。このような流動状態は、過膨張状態と呼ばれる。CSでは、溶射粒子を最大限加速する目的で、過膨張状態でコーティングが行われることが多い。ただし、過膨張状態で流れがノズルから噴出する場合、ノズル出口端から斜め衝撃波が発生する。噴流は斜め衝撃波を通過して超音速で基材に衝突する。

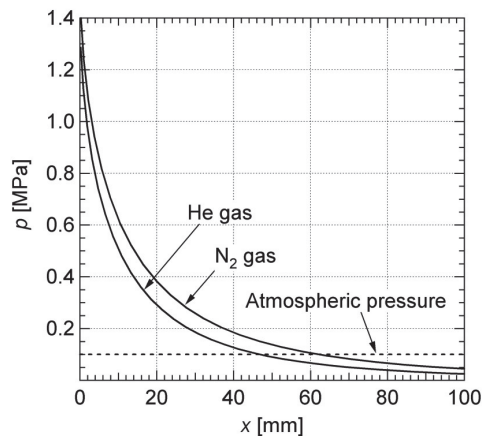


Fig.8 Static pressure in nozzle

2.3 プレート衝撃波

亜音速の噴流が基材に衝突する場合、基材に近づくと流れていく速度はしだいに減少し、基材上でよどみ状態となる。しかし、CSのように超音速噴流の場合はそのようにならない。すなわち、流れは基材の数mm上流まで超音速で接近し、そこに生じた衝撃波(圧縮性流体力学の分野ではプレート衝撃波³⁾と呼ばれる)を通過することで不連続的に亜音速に減速する。衝撃波とは、厚みが無視できるほどの気体の境界面のことであり、その上流側が超音速、下流側が亜音速である。プレート衝撃波直後の亜音速の流れは、基材に向かってほぼ直線的に減速し、基材上でよどみ状態となる。慣性力が小さい粒子は、この数mmの間での減速が無視できない。

3. CS における粒子の流れ

本章では、粒子の流れについて一次元計算による結果を用いて説明する。まず、計算に用いる仮定を述べる。気体については以下を仮定する。

- (1) ノズル内の流れは準一次元定常等エントロピー流れとする。
- (2) 気体は比熱一定の理想気体とする。
- (3) 噴流の速度と温度は、ノズル出口の静圧が大気圧まで等エントロピー的に膨張したとして与える。
- (4) 基材の上流1.5mmの位置にプレート衝撃波(垂直衝撃波)が発生するものとする。

(5) プレート衝撃波直後から基材まで、ガス速度は直線的に減少して基材上で速度零となる。

次に、粒子については以下を仮定する。

- (1) 粒子は球形とする。
- (2) 流れの中を単一の粒子が運動する。
- (3) 粒子は流体抗力のみにより運動する。
- (4) 粒子の物性値は温度によらず一定とする。
- (5) 粒子はノズルの中心軸に沿って運動する。

計算条件として、ガスは窒素、貯気室の圧力と温度はそれぞれ2MPa、300℃とする。ただし、後述のFig.13では2MPa以外の圧力でも計算を行う。ノズル形状は、末広部は2.2節で用いたものと同じとし、その上流の先細部は入口直径10mm、軸方向長さ100mmとする。

3.1 基礎式

粒子速度は、ニュートンの運動方程式から次式で与えられる。

$$m_p \frac{du_p}{dt} = \frac{1}{2} c_d \rho_g (u_g - u_p) \cdot |u_g - u_p| \cdot A_p \quad (7)$$

ここで、 t 、 m_p 、 u_p 、 A_p 、 c_d はそれぞれ、時間、粒子の質量、粒子速度、粒子の投影面積、抗力係数である。式(7)の右辺は、溶射粒子が流れから受ける流体抗力を表しており、プレート衝撃波から基材までの粒子の減速も計算できるように、ガス速度と粒子速度の差の絶対値が入っている。すなわち、プレート衝撃波から基材までの領域では、粒子速度がガス速度よりも大きくなるため式(7)の右辺は負となり、粒子が減速する過程を計算できる。

粒子温度は、熱エネルギーの釣り合いから、次式で与えられる。

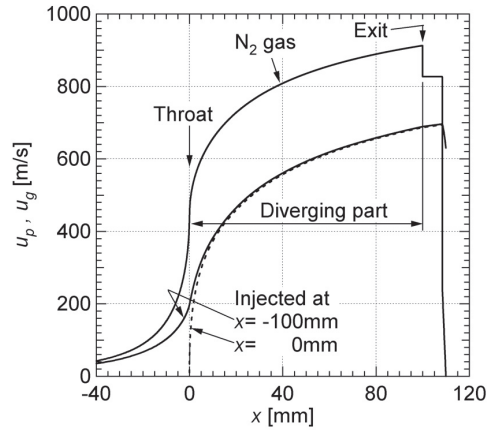
$$m_p c \frac{dT_p}{dt} = \alpha \cdot (T_g - T_p) \cdot A_s \quad (8)$$

ここで、 T_p 、 d_p 、 c 、 A_s はそれぞれ、粒子の温度、直径、比熱、表面積である。 α は熱伝達係数⁴⁾である。

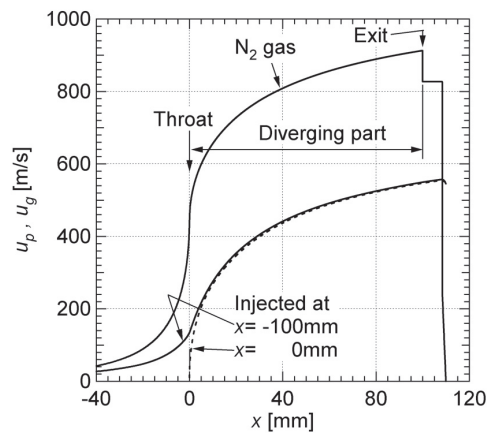
3.2 計算結果

スロートを原点とする流れ方向距離を x とし、 $x = -100$ mmと $x = 0$ mm (スロート)の位置で銅粒子の流れに混入した場合の粒子速度と粒子温度について述べる。粒子の初速度は10m/s、初期温度は300Kとする。直径5 μ mの銅粒子の場合の速度をFig.9 (a)に示す。図より、スロートから5mm程度下流で既に粒子の噴射位置による粒子速度の違いはなくなっている。基材の直前1.5mmの位置から粒子速度が低下している。これは、垂直衝撃波によりこの位置で流れが超音速から亜音速に不連続的に減少するが、これによりガス速度が粒子速度を下回るためである。すなわち、直前1.5mmの位置から基材まで式(7)の右辺が負になり、左辺の加速度が負になる。そのため、基材の直前1.5mmの位置から粒子の速度は減少し始めることになる。また、両方の噴射位置で基材への衝突速度はほぼ等しく、630m/sである。

直径15 μ mの銅粒子の場合をFig.9 (b)に示す。直径が15



(a)



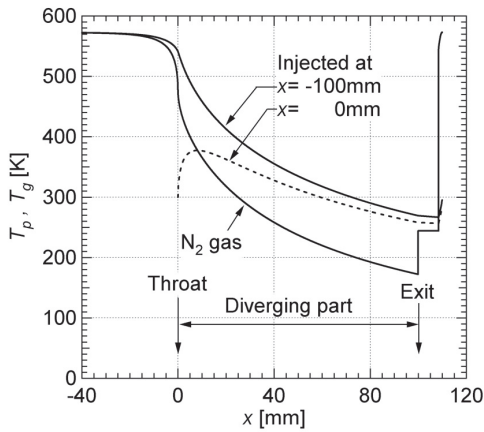
(b)

Fig.9 Effect of injected location of Cu particle of (a) 5 μ m, (b) 15 μ m

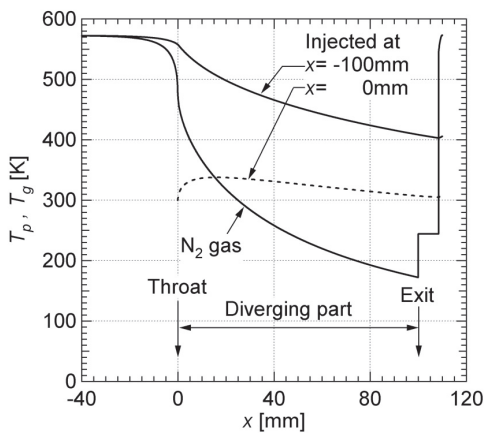
μ mであっても、粒子速度の傾向は5 μ mの場合と同様である。すなわち、粒子速度に与える噴射位置の違いの影響はスロート下流でなくなり、両者ともほぼ545m/sで基材に衝突する。Fig.9より、直径15 μ m以下の銅粒子では、スロート上流のどの位置から粒子を噴射しても衝突速度は変わらないことが分かる。

Fig.9 (a)に対応する粒子温度をFig.10 (a)に示す。粒子の噴射位置が $x = -100$ mmの場合、粒子温度はスロート上流から単調に減少し、プレート衝撃波背後の高温領域を通過することで温度が30Kほど上昇し、基材に295Kで衝突する。粒子の噴射位置が $x = 0$ mmの場合、粒子温度はガス温度の曲線と交差する位置まで上昇する。その後ノズル出口に向かって減少し、プレート衝撃波を通過して285Kで基材に衝突する。すなわち、粒子の噴射位置を $x = -100$ mmとすることで、 $x = 0$ mmの場合に比べて粒子の衝突温度が10K増加する。

Fig.9 (b)に対応する粒子温度をFig.10 (b)に示す。粒子の噴射位置が $x = -100$ mmの場合、粒子温度は緩やかに減少し、基材に405Kで衝突する。粒子の噴射位置が $x = 0$ mmの場合、



(a)



(b)

Fig.10 Effect of injected location of Cu particle of (a) 5 μm, (b) 15 μm

粒子温度はガス温度と等しくなる位置まで上昇し、その後、穏やかに減少して310Kで基材に衝突する。すなわち、粒子の噴射位置を $x = -100\text{mm}$ とすることで、 $x = 0\text{mm}$ の場合に比べて粒子の衝突温度が90K増加する。Fig.9, 10の比較より、直径15 μmの銅粒子の場合、スロート上流のどの位置から粒子を噴射しても基材への衝突速度は同じであるが、衝突温度は噴射位置が上流側であるほど高くなる。

次に、直径 $d_p = 1 \sim 50 \mu\text{m}$ の WC-12Co, Cu, Ti, Al について基材への衝突速度 u_{pi} を計算した結果を Fig.11 (a) に示す。粒子の噴射位置は $x = -100\text{mm}$ である。図より、直径 d_p が 5 μm 程度よりも大きい場合は、密度の小さい材料の方が衝突速度は大きい。しかし、直径 d_p が 5 μm 程度よりも小さい場合はその傾向が逆転する。Fig.11 (a) より、粒子の衝突速度は粒子材料の種類に依存する。

Fig.11 (a) の横軸を $d_p \rho_p^{0.5}$ に変えたものを Fig.11 (b) に示す。図より、横軸を $d_p \rho_p$ として衝突速度を整理すると、衝突速度の曲線は、粒子材料の種類にほとんど依存しないことが分かる。これは、式 (7) を変形すると分かるが、粒子の加速度

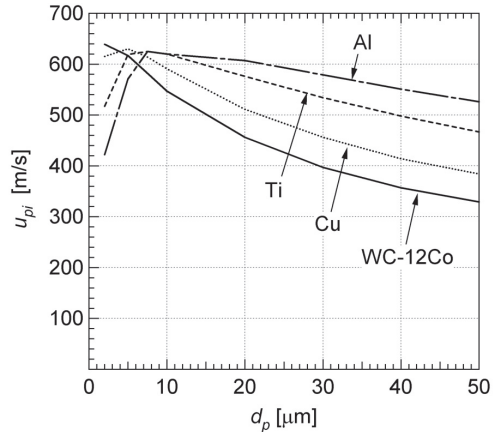


Fig.11 (a) Impact velocity of particle v.s. particle diameter d_p

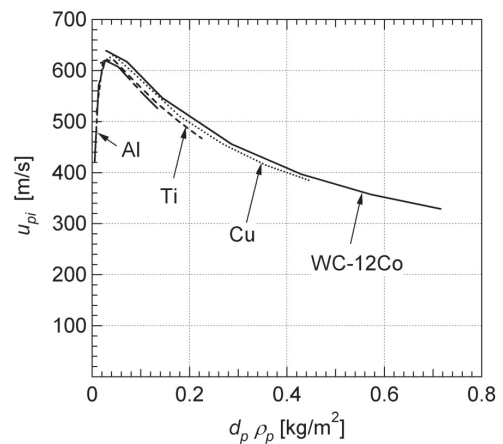


Fig.11 (b) Impact velocity of particle v.s. $d_p \rho_p$

に与える粒子の主要な要因が $d_p \rho_p$ であるためである。

Fig.11 (a) に対応する粒子の衝突温度の計算結果を Fig.12 に示す。図より、 d_p を横軸にとった衝突温度の分布は、材料の種類にあまり依存しない。また、直径 $d_p = 5 \mu\text{m}$ 近傍のとき粒子の衝突温度は300 ~ 310K程度の最小値をとる。 $d_p < 5 \mu\text{m}$ の領域で粒子の衝突温度が増加に転じるのは、粒子の熱容量が小さくなるために、衝撃波直後から基材までの高温領域で粒子温度が増加するためである。

最後に、粒子速度の流れ方向分布が一定となる条件について説明する。まず、基準となる貯気圧、貯気温度、粒子材料の密度、粒子直径を設定し、それぞれを順に n_p 倍、 n_T 倍、 n_ρ 倍、 n_d 倍した別の溶射条件を考える。このとき、以下の条件⁶⁾を満たす場合、粒子速度の流れ方向分布は同じになる。

$$n_\rho n_d / n_p = 1, \quad n_p n_d = 1, \quad n_T = 1 \quad (9)$$

いま、基準条件として粒子材料の密度 $8,960\text{kg/m}^3$ (Cu)、粒子直径 $15 \mu\text{m}$ とし、WC-12Co, Ti, Al について式 (9) を満たすように貯気圧、貯気温度、粒子直径を計算した結果を Table 1 に示す。表の Case 2 が基準条件である。他の Case の数値は、まず材料の密度比を求め、次に式 (9) から得たも

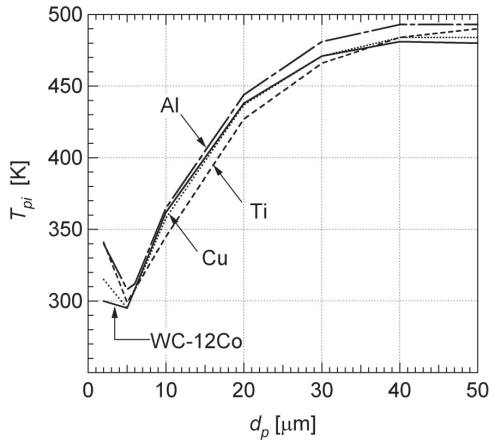


Fig.12 Impact temperature of particle v.s. particle diameter d_p

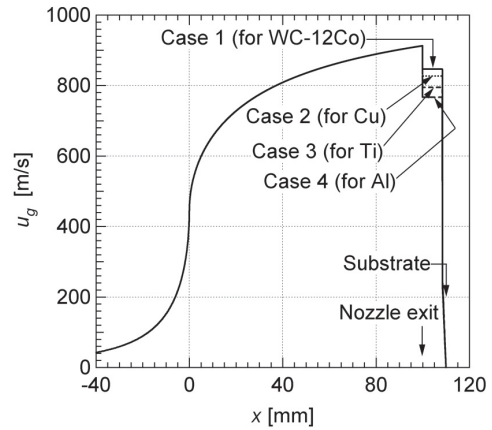


Fig.13 (a) Gas velocity for Cases 1 - 4

Table 1 Spray conditions

	p_0 [MPa]	T_0 [K]	ρ_p [kg/m ³]	d_p [μ m]
Case 1	2.53	573	14320 (WC-12Co)	11.9
Case 2	2.00	573	8960 (Cu)	15.0
Case 3	1.42	573	4510 (Ti)	21.1
Case 4	1.10	573	2688 (Al)	27.4

のである。

Case 1 ~ 4のガス速度を Fig.13 (a) に示す。式 (1), (2), (5) から分かるように、ノズル内が超音速になると、ノズル内のガス速度は貯気圧力に依存しない。そのため、Fig.13 (a) においてノズル内のガス速度はCase 1 ~ 4で1本の曲線に重なる。ノズル出口から基材直前までのガス速度は、貯気圧力が高いほど大きい。

次に、Case 1 ~ 4の圧力を Fig.13 (b) に示す。いずれの場合も、圧力はスロートを通過することで著しく減少し、ノズル出口に向かってさらに減少する。貯気圧が高いほど、ノズル内の静圧は高くなる。ノズル内の任意の位置 x において、Case 1 ~ 4間の静圧の比は一定である。基材上では流れはよどみ状態となるが、圧力は貯気圧までは回復しない。これは、基材直前の垂直衝撃波により流れの全圧が減少するためである。

最後に、Case 1 ~ 4の粒子速度を Fig.13 (c) に示す。Case 1 ~ 4の4本の曲線はほぼ完全に重なっており、その違いは1%未満である。それぞれの粒子材料について、Table 1 に示した条件よりも貯気圧を上げるか、貯気温度を上げるか、あるいは5 μ m 程度までの範囲で粒子直径を小さくすると、粒子速度はFig.13 (c) よりも大きくなる。

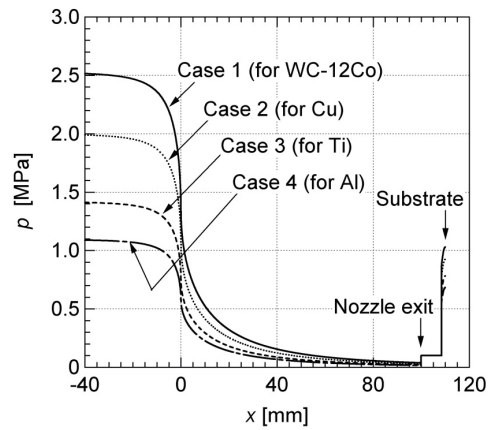


Fig.13 (b) Gas pressure for Cases 1 - 4

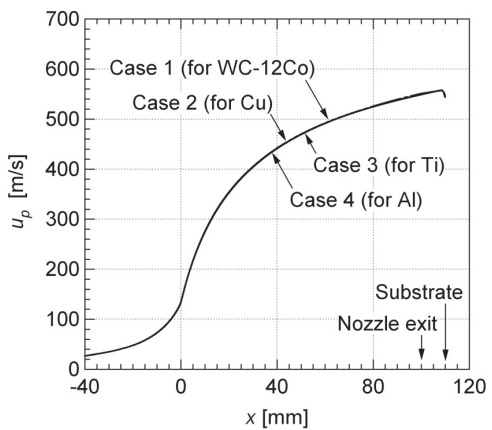


Fig.13 (c) Particle velocity for Cases 1 - 4

4. 未解決の課題

CSの粒子挙動に関して、今後研究すべき課題として以下のような項目がある。

- (1) ノズル内および噴流部の気流の非定常な乱れが粒子の軌跡に与える影響
 - (2) プレート衝撃波の非定常振動が粒子の軌跡に与える影響
 - (3) 粒子間の衝突が粒子の軌跡に与える影響
 - (4) 粒子の形状(非球形の程度)が粒子の速度に与える影響
- 上記の(1)～(3)についての研究は、ほとんど見あたらず、その影響が無視できるのかも不明である。(4)については、粒子が非球形であると抗力係数が大きくなり、粒子速度が大きくなることが実験的に知られており、非球形の程度を表す数値モデル⁷⁾もある。しかし、実用に耐えるものはない。

5. まとめ

コールドスプレーに関連する超音速の流動現象、および粒子挙動について解説した。一次元解析を用いると、極めて短時間で計算結果を得ることができる。また、数値シミュレーションを用いても数時間程度で計算結果が得られる。通常は、これらの手法を用いて逐一粒子速度を計算することになる。一方で、3.2節で解説したように、粒子速度に関してある種普遍的な法則を理解し利用すれば、コールドスプレーの研究を効率的に行うことができる。

参考文献

- 1) A. Papyrin : Cold Spray Technology, *Advanced Materials & Processes*, **159-9**, (2001), 49-51.
- 2) 松尾一泰 : 圧縮性流体力学, 理工学社, (1994), 70-96.
- 3) 中村友行, 岩本順二郎 : 不足膨張衝突噴流の振動とプレート衝撃波の挙動に関する実験的研究, *日本機械学会論文集 B 編*, **62-604**, (1996), 4148-4153.
- 4) E. Bourdin, P. Fauchais and M. Boulos: *Transient Heat Conduction under Plasma Conditions*, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **26-4**, (1983), 567-582.
- 5) H. Katanoda, M. Fukuhara and N. Iino: *Numerical Study of Combination Parameters for Particle Impact Velocity and Temperature in Cold Spray*, *J. Thermal Spray Technol.*, **16**, 5-6, (2007), 627-633.
- 6) 片野田洋, 福原稔, 飯野直子 : 溶射粒子の加速原理に関する理論的考察 (第1報, 運動方程式の近似解に基づく粒子の加速原理), *溶射*, **43-4**, (2006), 108-114.
- 7) M. Li and P. D. Christofides: *Modeling and Analysis of HVOF Thermal Spray Process Accounting for Powder Size Distribution*, *Chemical Engineering Science*, **58**, 3-6, (2003), 849-857.

高温・高圧コールドスプレー装置の開発[※]深沼 博隆^{*}The development of High Temperature and Pressure Cold Spray Equipment[※]Hirotaka FUKANUMA^{*}

Cold spray processes have been intensively studied by researchers and engineers since 1990s. Some industrial applications using cold spray technology have started emerging across the world. To meet requirements from cold spray users the system should have higher performances such as high productivity, reliability and durability. We, Plasma Giken, have developed high temperature and pressure cold spray equipment that fulfills those demands. In this paper, it is discussed how to design and produce innovative cold spray equipment. Especially, the design about supersonic nozzle and gas heater is discussed based on numerical calculations how to obtain higher velocity and temperature of cold spray particles, so that people who are interested in cold spray technology can understand cold spray processes.

We concluded that the cold spray system with a high performance means the one that can work with higher gas temperature and pressure in the gun chamber.

Key Words : Cold Spray, Super Sonic Nozzle, Isentropic Flow, Plastic Deformation.

1. 緒言

コールドスプレー法は1980年代半ばにInstitute of Theoretical and Applied Mechanics of the Russian Academy of ScienceにおいてDr. Payprinと彼のグループによるコールドスプレー現象の発見に始まる。彼らは融点以下の温度の金属微粒子が高速で基材に衝突する時皮膜が形成されることを知り、その後、さまざまな金属、合金に関してコールドスプレープロセスの研究を続けた。その間コールドスプレーについて広く知られることはなかった。コールドスプレー法が世界に広く知られるようになったのは1994年にアメリカ合衆国でPayprinのコールドスプレーに関する特許が認められて以降である。その後、アメリカ、ヨーロッパの多くの研究機関でコールドスプレープロセスの研究が行なわれている¹⁾。

日本では信州大学の榊によるコールドスプレー装置の開発および皮膜の形成研究が先駆けである。榊は1990年代末からコールドスプレーの研究を始め、また、その工業的応用の可能性をアピールしコールドスプレー技術の普及に力を尽く

してきた。

他方、ロシア製の低圧・低温コールドスプレー装置Dymetを日本の企業、大学および研究機関が導入してコールドスプレーの基礎研究および応用研究が行われてきた。しかし、いまのところ低圧・低温コールドスプレー装置を用いた具体的なアプリケーションは出現していない。近年、アメリカのInovati社の低圧式コールドスプレー装置およびドイツCGT社の高温・高圧コールドスプレーシステムが続けて導入され日本でもコールドスプレー技術に関する関心が高まってきているように見える。また、国産の装置であるプラズマ技研工業(株)社製の高温・高圧コールドスプレー装置も大学および大手企業に導入されており、今後、さまざまなアプリケーションの開発が日本でも活発に進められるものと思われる。

このようにコールドスプレーに関する関心が高まっていることからプラズマ技研工業(株)では高性能コールドスプレー装置の開発を進めてきた。コールドスプレー装置の説明に先立ち良いコールドスプレー皮膜とは何か、良い皮膜を得るには何が重要なファクターであるかを考察した後にコールドス

※原稿受付 2010年10月12日

*プラズマ技研工業(〒171-0021 東京都豊島区西池袋1-18-2)

*Plasma Giken Co., Ltd. (1-18-2 Nishi-Ikebukuro Toshima Ward, Tokyo, 171-0021, Japan)

プレー装置の設計概念とその概要およびコールドスプレー現象、特に超音速ノズル内のガス速度および粒子加速・加熱について記述した。

2. コールドスプレー現象

コールドスプレー粒子が高速で基材あるいは形成中の皮膜に衝突し粒子および基材あるいは皮膜が塑性変形し何らかのメカニズムで両者が密着してコールドスプレー皮膜は形成される。粒子の衝突速度が金属の種類により異なる臨界速度と呼ばれるある一定の速度以上でないと皮膜が形成されないとされている。

また、粒子衝突速度が高速であれば皮膜組織が緻密であり基材への密着強度も高いことが経験的に知られている。作動ガスにN₂またはHeガスをを用いてCu粒子をAlおよびSUS304基材に衝突させたときの粒子および基材の変形状況をFig.1に示す。Fig.1のaおよびbはAl基材にcおよびdはSUS304基材にそれぞれ633 m/sと1109 m/sの速度で衝突したCu粒子の断面を示す。なお、衝突速度はプラズマ技研工業社製PCS-304を用いてTable 1に示す条件でスプレーしたときの一次元等エントロピーモデルによる計算値である。

Fig.1のaおよびbに示すようにAl基材に衝突したCu粒子はAl基材に深く侵入し粒子自身は僅かに変形するのみである。他方、基材のAl基材は大きく変形している。Heガスで加速された粒子はN₂で加速された粒子より深く基材に侵入している。Heガスで加速された粒子の方が粒子自身の塑性

変形の程度も大きいことが写真から見て取れる。このことは衝突速度が基材および粒子の変形に深く関係していることを示唆している。SUS304基材に衝突したCu粒子はどちらのガスで加速された場合もAl基材に衝突した粒子と比べると粒子自身の塑性変形が大きく、SUS304基材の変形はAl基材の変形と比べて遥かに少ない。すなわちN₂ガスで加速されたCu粒子はSUS304基材にほとんど変形を与えていない。他方、Heガスで加速された粒子はAl基材ほど深くはないがSUS304基材にかなり深い変形を与えている。

Fig.1 aの条件とFig.1 bの条件とでコーティングしたときの皮膜と基材間の密着力はFig.2に示すようにbの条件の場合の皮膜の方が遥かに高い。作動ガスがHeの場合は約200 MPaもの密着力を示し、N₂ガスの場合はせいぜい30 MPa程度の密着力しか示していない。この事実は基材の変形の大さの程度あるいは変形の深さまたは粒子の食い込みの深さが基材・皮膜間の密着力に強く影響することを示唆している。また、基材の変形の程度はFig.1に示すAl基材とSUS304基材の塑性変形程度の違いから基材の塑性変形し難さの指標であるヤング率、降伏強度等に影響されるものと思われる。高い密着力を得るには基材に深く粒子が侵入できるだけの大きな衝突速度が必要とされると同時にもし粒子衝突速度が同等であれば塑性変形し易い基材上の皮膜の密着力が高いものと考えられる。他方、粒子の塑性変形が基材に比べて著しく容易な材質の場合、基材よりも粒子自身が大きく変形してしまい高い密着力が得られなくなる。したがって、粒子および基材のそれぞれの塑性変形の難易性の適な組み合わせが存在するものと思われる。また、皮膜の密着力は粒子と基材の単なる塑性変形量のみでなく粒子基材間の界面の構造も重要な影響を与えるものと思われる。今のところコールドスプレー皮膜の密着メカニズムに関しては解明されておらず、上に述べた現象を包含したコールドスプレー皮膜の密着機構の解明が待たれる。

基材と皮膜材料は一般的に異なるので基材と粒子の衝突現象と皮膜形成中に粒子同士が衝突する現象は異なる。皮膜の

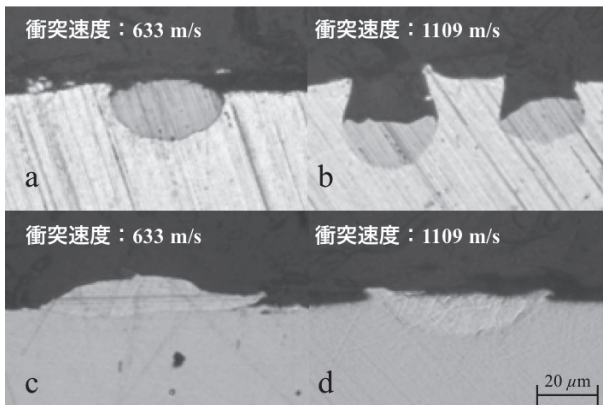


Fig. 1 Particle and substrate deformation at Cu particle impingement at different velocity onto Al and Stainless Steel substrates

Table 1 Cold spray conditions of Cu particles

Cold Spray System	Plasma Giken's PCS-304			
Spray Material	Cu			
Spray Conditions	Operating Gas	Gas Pressure	Gas Temperature	Substrate Material
Fig. 1 a	N ₂	3 MPa	400°C	Al
Fig. 1 b	He	3 MPa	400°C	Al
Fig. 1 c	N ₂	3 MPa	400°C	SUS304
Fig. 1 d	He	3 MPa	400°C	SUS304

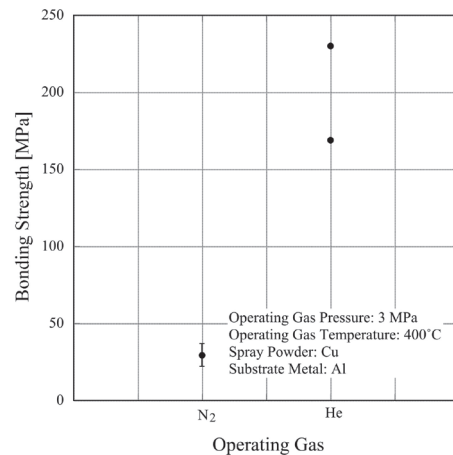


Fig. 2 Influence of N₂ and He gas on bonding strength of Cu deposits on Al substrate

形成時は衝突した粒子の上にまた次の同一材料の粒子が衝突するので粒子は少なくとも2度の変形エネルギーを直接受けることになる。この時は同一の材質であるからお互いに衝突した二つの粒子の変形の程度は同等であるものと思われる。粒子・粒子の衝突の場合も基材・粒子の衝突と同様に衝突速度が速いほど粒子界面の空隙が小さくなり皮膜の緻密性も高くなるものと思われる。皮膜・基材間の密着機構に関して未知な点が多いように粒子同士の衝突現象と皮膜の特性との関係に関して不明な点が多い。コールドスプレー現象に関しては未知の部分が多くさまざまな意見が有るものと思われるが、現時点では衝突粒子速度が速いほど良い皮膜になると単純に考えてコールドスプレー現象を理解すべきものと思われる。

3. コールドスプレー装置の設計コンセプト

これ迄に述べたようにコールドスプレー皮膜の密着性および緻密性は粒子の衝突速度に強く依存し特性の優れた皮膜を得るには粒子速度が速いほど良い。この条件を満たす装置を目標にコールドスプレーシステムの設計を進めた。

コールドスプレーシステムはコーティング粒子を加速する先細末広ノズルを含むガン、ノズルを通過するガスを加圧してその圧力を一定に制御するガスコントロールシステム、高圧ガスを高温に加熱するヒーターと一定の温度に制御するガス温度コントロールシステムおよびコーティングパウダーをノズルに供給するパウダー供給装置から構成される。Fig.3に基本的なコールドスプレーシステムの模式図を示す。

コールドスプレーに用いられるガス種は通常N₂およびHeである。両者とも金属を酸化させることもなく化学的に不活性である。N₂は金属により窒化物を形成する場合は考えられるが通常のコールドスプレー運転条件では問題にならない。空気を使用することも可能ではあるが800°Cを超えるような温度ではコールドスプレーガンそのものが激しく酸化してしまうのでせいぜい400°C以下の低温での利用に限定される。また、空気ではスプレーパウダーも800°Cを超える様な温度では酸化されてしまい酸化の無い皮膜を得るためにコールドスプレーを利用する意味がなくなってしまう。実用上使用ガスはN₂およびHeガスに限定される。

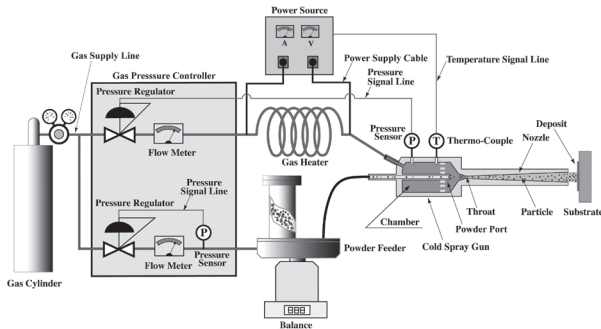


Fig. 3 Illustration of cold spray system

優れた皮膜を形成するためのコールドスプレー装置を製作するにあたって考慮すべき重要な要素技術は、(1)ガスおよび粒子加速ノズル、(2)ガス加熱ヒーターである。これらに関してそれぞれ粒子速度およびガス温度に影響を与える要因について考察し、コールドスプレー装置の設計ポイントについて述べる。

3.1 コールドスプレーノズルのデザイン

前述したようにコールドスプレーでは高密着性、優れた機械的特性の皮膜を得るにはコーティング粒子の基材への衝突速度を速くすることが不可欠である。粒子速度はノズルのデザインとよどみ点の温度で決定されるのでノズルの設計ポイントについて以下に述べる。

3.1.1 ノズル内のガス流速と粒子速度

ノズル内の気体の挙動を知ることによってコールドスプレーにおける最も重要な因子である粒子速度を明らかにすることが出来る。コールドスプレーに用いられる一般的な超音速ノズルの模式図をFig.4に示す。ノズル内の任意の位置の断面積をA、出口の断面積をA_{ex}、スロート断面積をA*、末広部のノズルの長さをLとする先細末広ノズル内部の気体の流れについて考えてみる。

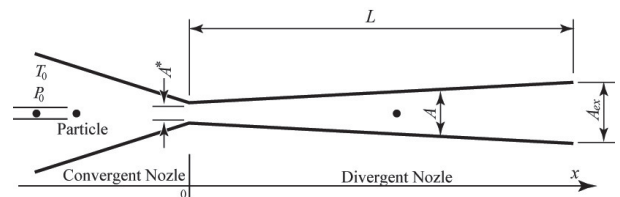


Fig. 4 Illustration of supersonic nozzle

ノズル内の気体の流れは一次元等エントロピーモデルにしたがうものとするれば気体流速u_gは

$$u_g = \sqrt{\frac{2\gamma RT_0 M^2}{2 + (\gamma - 1)M^2}} \quad (1)$$

と表される。ここでT₀、γ、RおよびMはそれぞれよどみ点の気体温度、気体の比熱比、気体常数およびマッハ数である。音速は気体の温度と共に変化するからマッハ数では絶対速度を表すことが出来ない。ノズル内断面積とスロート断面積との比A/A*とマッハ数の関係は次の式で示される。

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \sqrt{\frac{2}{\gamma + 1} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}} \quad (2)$$

そこで、(2)式をMについて解き(1)式に代入すればノズル内の気体の絶対速度が得られる。ノズル内の絶対流速u_gはガス種すなわちγが決まれば、よどみ点の気体温度T₀とノズルの断面積とスロートの断面積との比A/A*で決定される。気体の流速はよどみ点の圧力には依存しない。A/A*はスロー

トからの距離 x で決まるから気体の流速 u_g は

$$u_g = f(T_0, \gamma, A/A^*) = g(T_0, \gamma, x) \quad (3)$$

と書ける。

他方、ノズル内の気体中の粒子の運動は次式で表せる。

$$\rho_p \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 \frac{du_p(t)}{dt} = \frac{1}{2} C_D \rho_g(t) \pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^2 \left\{ u_g(t) - u_p(t) \right\} \left| u_g(t) - u_p(t) \right| \quad (4)$$

ここで、 u_p 、 ρ_p 、 d_p 、 C_D および ρ_g はそれぞれ粒子速度、粒子の密度、粒子の直径、抗力係数および気体の密度である。

(4) 式を時間 t の関数から座標 x の関数に座標変換して整理すると次式が得られる。

$$\frac{du_p(x)}{dx} = \frac{3}{4} C_D \frac{\rho_g(x)}{\rho_p} \frac{1}{d_p} \frac{\left\{ u_g(x) - u_p(x) \right\} \left| u_g(x) - u_p(x) \right|}{u_p(x)} \quad (5)$$

(3) 式と (5) 式を解けばノズル内の気体流速 u_g と粒子速度 u_p が得られる。

圧縮性気体のノズル内の流れに関しては参考文献に示す書籍を参考にして記述した^{2) - 7)}。

3.1.2 ノズル開口比

コールドスプレーに適したノズルのディメンションはどの様なものであろうか。ノズルのディメンションではノズル出口の断面積 A_{ex} とスロート断面積 A^* との比 A_{ex}/A^* すなわち開口比が気体流速を決める重要なファクターとなる。まずノズルの末広部の長さを一定にして開口比を変化させた時のガス速度および粒子速度がどのように変化するか見て行く。もちろんガス種、ガス温度および粒子径および粒子密度が変化すればガス流速および粒子速度は変化するのでこれらも一定にする。

作動ガスを N_2 、ガス温度を $800^\circ C$ 、チャンバー圧力を $3 MPa$ 、末広部のノズルの長さを $180 mm$ にして開口比を変化させたときのガス流速および粒子速度を一次元等エントロピーモデルを用いて計算した結果を Fig.5 に示す。ノズル開

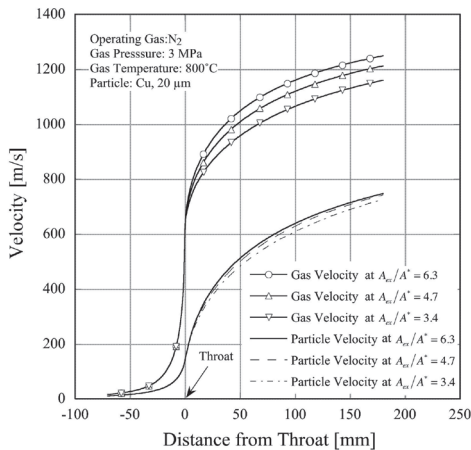


Fig. 5 Relations between gas and particle velocity and open area ratios in the supersonic nozzle

口比を 3.36 から 6.25 まで変化させるとガス速度はノズル出口で $1160 m/s$ から $1250 m/s$ まで約 $100 m/s$ 程度変化する。他方、粒子速度は $725 m/s$ から $750 m/s$ へと $25 m/s$ 程度変化するのみである。実際のノズルでは $50 \sim 300 g/min$ の大量のパウダーがノズル内を通過し、ほとんどの粒子はノズル内壁に衝突するので粒子速度の開口比による影響は理論値程大きくはならないであろう。以上の点を考慮すると通常のコールドスプレーガンではノズル開口比は $4 \sim 5$ 程度が適正と思われる。

3.1.3 ノズル長さ

次に、ノズルの長さを変化させて一次元等エントロピー流体モデルを用いて粒子速度に与えるノズル長さの影響について見てみる。作動ガスを N_2 、ガス温度を $800^\circ C$ 、チャンバー圧力を $3 MPa$ 、ノズル開口比 A/A^* を 4.7 にして末広部のノズル長さ L を $160 mm$ から $220 mm$ まで変化させたときのノズル出口での粒子速度を Fig.6 に示す。この時の計算には粒径 $20 \mu m$ の Cu 粒子を用いている。ノズル長さ L が長くなるにつれて粒子のノズル出口速度は増加し $160 \sim 220 mm$ の間に $50 m/s$ ほど速度が速くなる。一次元等エントロピーモデルではノズル長さ L が変化してもノズル出口のガス速度は変わらない。しかし、粒子の加速距離が長くなるので長いノズルほど粒子速度が速くなる。現実の気体では粘性が存在するのでノズル長さの増加と共に粒子速度は単純には増加しない。ノズルが長くなればノズル製作の機械加工の難易度が上がり加工コストの点から現実的な長さが決定される。おそらく実用上 $200 mm$ 前後のノズル長さが現実的と思われる。

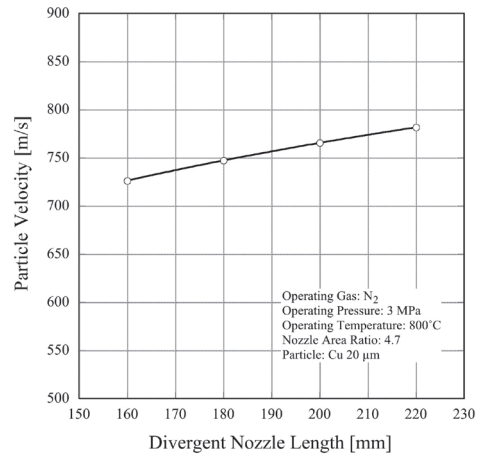


Fig. 6 Relations between particle velocity and nozzle length

ちなみに、プラズマ技研工業社製の PCS-304 のコールドスプレーガンのノズルはスロート径が $\phi 3 mm$ で開口比は $4.5 \sim 5.0$ の範囲で末広ノズル長は $180 \sim 200 mm$ である。PCS-304 ガンのカット図を Fig.7 に示す。ノズルは高温ガスが流れるため高温になり作業者が火傷の事故に遭わないようにノズルの外径部を水冷して高温部が外部に露出しない設計となっている。

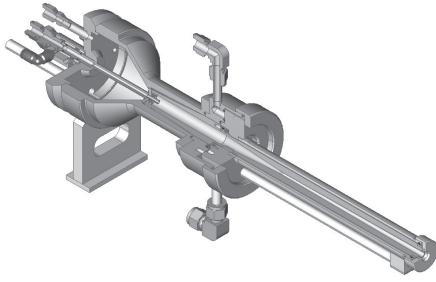


Fig. 7 Structure of PCS-304 cold spray gun

3.1.4 作動ガス温度および圧力とガス種

超音速ノズルでは気体がスロートを通る時の流速は Mach 1 になる。すなわちスロートにおける気体流速は音速に等しくなる。気体の音速は一定不変ではなく気体の種類で異なり気体の温度の上昇と共に増加する。したがって、気体が 400°C の時と 800°C の時のノズル断面積 A の位置のマッハ数は同一であるが(1)式に示すように気体流速 u_g はよみ点温度 T_0 の影響を受けるので 400°C の時の流速を 1 とすれば 800°C の時の流速は 1.26 なる。ガス温度が高ければ実際のノズル内の気体流速は速くなる。

ガス温度がどのくらい粒子速度に影響するか一次元等エントロピーモデルで計算したノズル内の粒子速度の変化の結果を Fig.8 に示す。グラフの値はガス種に N₂ を用い作動圧力を 3 MPa の条件で計算したものである。ガス流速および粒子速度ともガス温度の影響を強く受ける。粒子径をパラメータとしたガス温度と粒子速度の関係を Fig.9 に示す。50 μm の粒径では 400°C から 1000°C の間で 70 m/s 程度しか速度は上昇しないが粒径が 5 μm の粒子では 250 m/s もその間で上昇している。このように微細な粒子ほどガス温度の影響を受ける。

作動ガス圧力は気体速度に影響は与えないが気体密度を増す。気体密度の増加は(5)式の ρ_g の項が増加するので粒子への抗力を増し粒子速度の増加につながる。N₂ ガスを用いて 800°C でコールドスプレー装置を運転したときの作動圧力と粒子速度との関係を粒子径をパラメータとして Fig.10 に示す。グラフの値は一次元等エントロピーモデルで計算したものである。グラフが示すように粒径が大きいほどガス圧力の影響を大きく受ける。粒径 50 μm の粒子は 1 MPa では粒子速度は約 400 m/s であるが 5 MPa では約 600 m/s となる。他方、5 μm の粒子は 1 MPa から 5 MPa の間に 80 m/s ほどしか増速していない。ガス温度が粒子速度に与える粒子径の影響は圧力の影響とは逆の傾向を示す。すなわちガス温度、ガス圧力共に粒子速度に大きく影響を与えるがガス温度の上昇は微粒子に強く表れガス圧力の影響は粗大粒子に強く影響を与える。以上のことから広い粒径範囲にわたって高速の粒子速度を得るには高温・高圧タイプのコールドスプレー装置が望ましいことが解る。粒径が 5~20 μm の微粉材料のみを用いるのであればガス温度が高温であれば低圧の装置でも比較的高速な粒子速度が得られる。しかし、微粉では粉末コストの上昇を招く。また、微粉では 200~500 g/min にもおよ

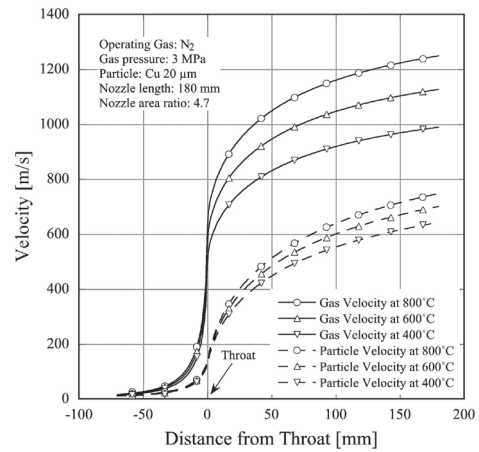


Fig. 8 Particle and gas velocity at distance from throat

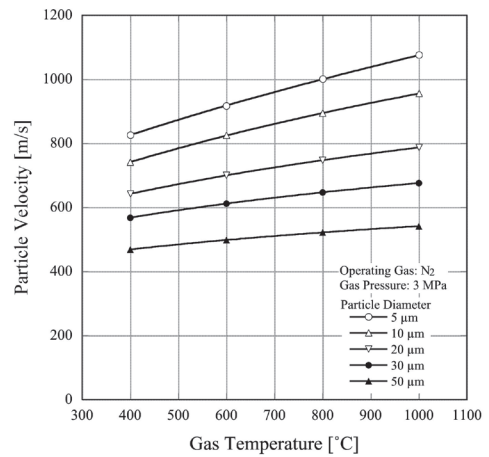


Fig. 9 Relations between particle velocity and stagnant gas temperature

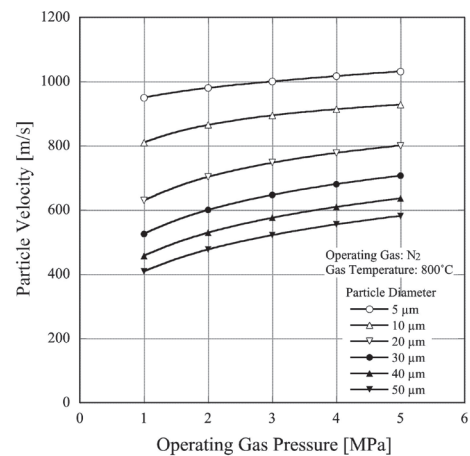


Fig. 10 Relations between particle velocity and stagnant gas pressure

ぶ大量の供給は難しいので高速成膜には適さないものと思われる。

ガスの種類はコールドスプレーシステムの設計に直接関係するものではないがコールドスプレーにおける気体の音速の概念およびガス速度の理解のためにその性質を知っておく必要がある。

気体の分子量はその音速に影響を与える。軽い分子ほど音速が速いので粒子速度を速くするに音速の速いHeなどの軽い分子を選択する方が良い。N₂ガスとHeガスを用いて同一条件で運転した場合の粒子速度および気体流速の違いを一次元等エントロピーモデルで計算した例をFig.11に示す。Heガスのノズル出口速度は3000 m/s以上であり、他方、N₂ガスの速度はせいぜい1300 m/sでしかない。粒子速度に関してはHeガスで加速された20 μmの粒径のCu粒子は1250 m/sにも達し、N₂ガスで加速された粒子は750 m/sでしかない。HeガスはN₂ガスに比べて密度が低いのでガス速度の差ほどそれぞれのガスで加速された粒子速度の差は大きくならない。

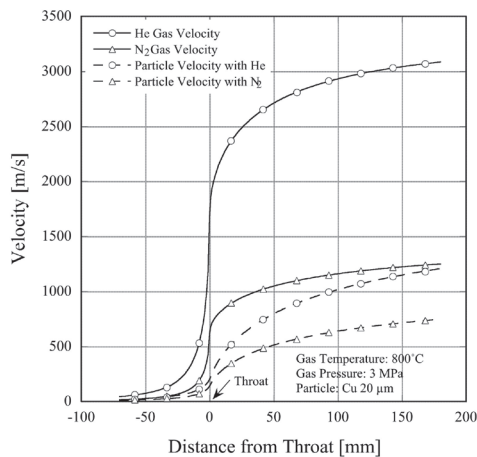


Fig. 11 He, N₂ gas and particle velocity inside the supersonic nozzle

Heガスはコールドスプレーに適したガスではあるが高価である。Heガスの単価は通常1000~1500円/m³程度であり、液化N₂ガスはおおよそ30円/m³である。したがって、Heの体積単価はN₂の30~50倍にもなる。しかも、同一の圧力、温度の運転条件ではガス体積消費量がHeはN₂の2倍程度になるので単位時間のガスコストとしてHeはN₂の60~100倍になる。なお、液化N₂ガスの貯蔵および昇圧設備は五千万円から一億円ほどする。しかもメンテナンス費用も高額になる。したがって、ガスを大量に使用するような条件が整わなければ設備費用の償却は出来ない。いずれにしろHeは付加価値が十分高い製品にしか使えない。しかし、Heガスの魅力は捨てがたいのでHeガスを回収することによりガスコストを下げ一般の製品にも使えるようにしようとする考えが高まりつつあるように思える。

3.1.5 粒子粒径と形状

パウダー粒子径および粒子形状は粒子速度に影響を与える。粒子径が小さいほど粒子速度は速くなる。粒径と粒子速度の関係をFig.12に示す。粒子径の増大と共に粒子速度が減少している。Heガスで粒子を加速する方がN₂ガスで加速するより粒子速度は速いが、粒子径増加に対する粒子速度の減速割合が高い。Fig.11によれば粒径が5 μmから50 μmまで粒径が増加する間にN₂ガスでは粒子速度は約1000 m/sから500 m/sへ減速し、Heガスでは2000 m/s余りから約750 m/sまで減速する。このように粒子径は粒子速度に与える影響が大きい。しかし、コールドスプレーの応用を考えた時、微細な粒度分布のパウダーは高価になるので製品コストを考えると付加価値の高い特別な製品にしか利用できない。現実的にはHVOF仕様の10~50 μm粒度の粉末が利用できなければ工業的応用は広がっていかないであろう。

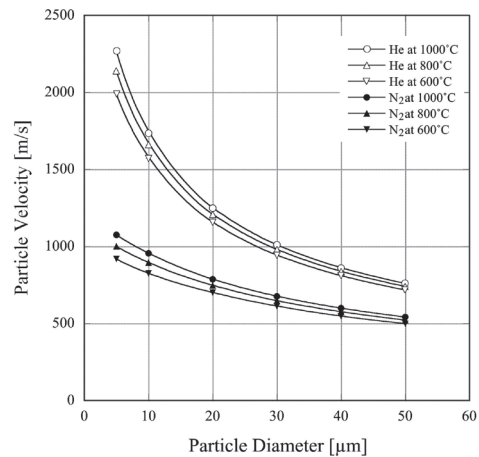


Fig. 12 Relations between particle velocity and diameters

粒子速度に強く影響する他の要因として(5)式のC_Dの項がある。すなわちC_Dが大きければ粒子速度が増大する。C_DはReynolds数およびマッハ数の関数であり且つ粒子形状に大きく依存するので正確な値を求めることはほとんど不可能である。Fig.13に示す粒度分布がほぼ等しく粒子形状の異なるガスアトマイズパウダーと水アトマイズパウダーのSUS316L粉末をDPV-2000で測定した筆者等の研究ではイレギュラー形状の水アトマイズ粉の方が高い付着率を示し粒子速度は約10%程度高速であった^{8) - 9)}。このように球状粉よりイレギュラーな表面形状を持った粒子のC_Dが大きくなるので速度は速くなり、付着率はかなり高くなる。

皮膜の特性、例えば密度、機械的特性あるいは電気伝導率、熱伝導率ならびに透磁率等の物理的特性について粒子形状が影響するのか今のところ不明であるが、粒子形状によって成膜性に影響を与えることから粉末形状についても配慮が必要である。

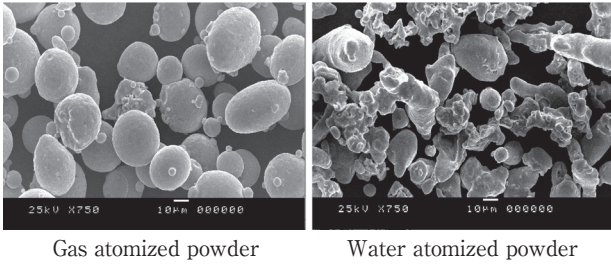


Fig. 13 Particle morphology of gas and water atomized powders

3.1.6 ガス温度と粒子温度

コールドスプレー粒子が基材に衝突したとき衝突速度が大きいほど粒子を大きく塑性変形させる。また、粒子温度が高ければ粒子は塑性変形しやすくなる。ヤング率、降伏応力等の温度依存性は金属によって様々であるがおおざっぱに言って温度が高ければヤング率、降伏応力も低くなる。したがって、粒子温度を上げることは臨界速度を下げることに付着率を上げる効果がある。また、皮膜の緻密性も粒子間の密着力も向上するであろう。

よどみ点のガス温度と粒子温度との関係を見て行く。ノズル内の気体から粒子への熱伝達は粒子内の温度勾配が生じないような条件、すなわち粒子内の熱伝導が気体から粒子への熱移行の速度に比べて遙かに大きな条件では次式が成立する。

$$C_p \rho_p \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 u_p \frac{dT_p(x)}{dx} = 4\pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^2 h \{T_g(x) - T_p(x)\} \quad (6)$$

ここで、 T_p 、 C_p 、 T_g 、 h および t はそれぞれ粒子温度、粒子の比熱、ガス温度、時間および熱伝達係数である。熱伝達係数 h は次式で示される。

$$Nu = \frac{hd_0}{\lambda_g} = 2 + 0.6Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}} \quad 1 < Re < 10^5, 0.6 < Pr < 380 \quad (7)$$

ここで、 Nu 、 λ_g 、 Re および Pr はそれぞれヌッセルト数、気体の熱伝導率、レイノルズおよびプラントル数である。(6)式を時間 t 関数からスロートからの距離 x の関数へ座標変換すると

$$\frac{dT_p(x)}{dx} = \frac{6h \{T_g(x) - T_p(x)\}}{C_p \rho_p d_p u_p(x)} \quad (8)$$

が得られる。また、気体の温度 T_g は

$$T_g = \frac{T_0}{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2} \quad (9)$$

で表される。(2)式をマッハ数 M について解き(9)式に代入すれば T_g は x の関数として表せる。(8)式と(9)式を解けば粒子温度が求められる。ノズルの開口比が高ければ(9)式の M は大きくなり気体温度 T_g は低くなる。開口比が高ければ気体

流速は速くなるが気体温度は低くなることを(9)式は示している。

よどみ点の気体温度とノズル内の気体温度および粒子温度との関係をFig.14に示す。気体温度はノズルスロートを過ぎると急激に下がる。粒子は先細ノズル内で急激に温度が上昇し気体温度とほぼ等しくなりスロートを過ぎると温度が降下する。このようによどみ点の気体温度が高いほどノズル出口の粒子温度は高くなる。

粒子径とノズル出口での粒子温度および粒子速度の変化をFig.15に示す。粒子径が5 μmから50 μmに増加する間に粒子温度は150°Cから500°C余りへ上昇している。他方、粒子速度は約1000 m/sから約550 m/sまで減速している。すなわちコールドスプレーでは粒子温度と粒子速度はトレードオフの関係にある。

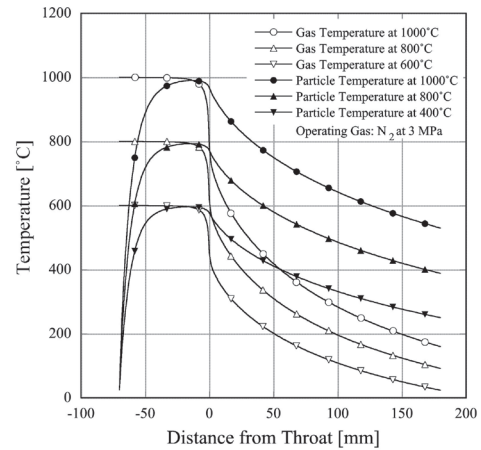


Fig. 14 Gas and particle temperature at distance from the throat

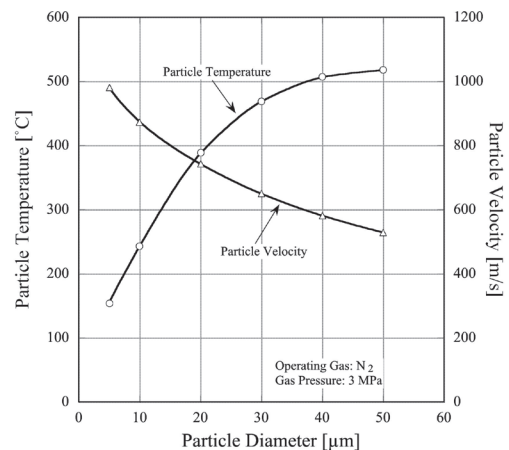


Fig. 15 Relations between particle velocity and temperature at nozzle outlet and particle diameters

3.1.7 ノズル閉塞

コールドスプレー装置の運転中末広ノズル内にコーティング粒子が付着する現象が生じる。特に、高温・高圧中の運転中に閉塞は生じ易い。CuあるいはTi粒子はノズル閉塞が起こりにくい。Al, Zn, Sn等の低融点金属は閉塞し易い。また、高融点金属であるInconel, オーステナイト系のステンレススチールあるいはNi等は粒子が高速・高温になる条件ではノズル内に付着しやすい。ノズルへの付着が僅かでも生じると形成される皮膜はポーラスになり付着率も下がる。このようなノズル内の付着は運転を始めてから数分で生じる。さらに運転を続けると完全にノズルが閉塞する。

Fig.16に末広ノズル内にInconel 625が付着した写真を示す。ノズルの先細部は金属光沢が見られるがスロート下流の末広部は金属表面が通過粒子によりプラストされ粗面化されている。さらに下流の位置からInconel 625の堆積が始まっている。粒子が付着堆積する位置は粒子温度および速度によって変化するものと思われる。経験的知見では高速・高温な粒子はスロートを過ぎて直ぐ末広部に付着し速度の遅い粒子はさらに下流の位置で付着する。

ノズル閉塞はコールドスプレーを工業的に利用する場合長時間安定的に運転することを阻害するので解決すべき実用上の大きな問題である。

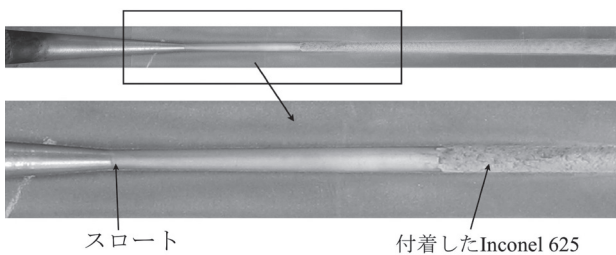


Fig. 16 An example of particle sticking on nozzle inside

3.2 ガスヒーター

ガス温度はコールドスプレー粒子の加速および加熱に大きな影響を与える。ガス温度が高ければノズル内のガス速度が速くなり結果として粒子速度を高めるばかりでなく粒子温度を高めて粒子が塑性変形を容易にすることにより付着率の向上また皮膜特性の向上につながる。コールドスプレー装置の重要な要素であるガス加熱のためのヒーター設計のポイントについて簡単に述べる。

ガスを加熱するのに必要なエネルギー E はノズルを通過するガスの質量流量 \dot{m} と加熱温度 ΔT に比例する。すなわち $E = C_p \dot{m} \Delta T$ を計算すればよい。 C_p はガスの比熱である。質量流量 \dot{m} は次式で求められる。

$$\dot{m} = \frac{P_0 A^*}{\sqrt{T_0 R}} \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (10)$$

(10) 式はガス種すなわち比熱比 γ が決まればノズルを流れる質量流量はスロートの断面積およびよどみ圧に比例しよ

み温度の平方根に反比例することを示している。スロート径が $\phi 3$ mm のノズルを通過するガス流量 \dot{m} とよどみ点ガス温度 T_0 との関係をやどみ点圧力 P_0 をパラメーターとして計算した結果を Fig.17 に示す。グラフからスロート径が $\phi 3$ mm あればコールドスプレー中に消費するガス量はよどみ点圧力が 1~3 MPa の間では 500 SLM から 3000 SLM 位であることが解る。ガス流量を抑えるにはスロート断面積を小さくすればよい。例えばスロート径を $\phi 1.5$ mm にすればガス消費量を $\phi 3$ mm の 1/4 にすることが出来る。しかし、コールドスプレー加工の生産性を考えるとスロート径は少なくとも $\phi 2.5$ mm 以上が望ましい。コールドスプレーを工業的に用いるのであれば材料吐出量は 100~500 g/min 程度は必要である。パウダーを大量に供給したときスロート径が細いとスロートに抵抗が生じ粉体の流れに脈動を生じ正常なコーティングが出来ない。

熱ロスが無い場合の所定の温度までガスを加熱するのに必要なエネルギーの計算結果を Fig.18 に示す。一例として 3 MPa の N_2 ガスを 1000°C まで昇温させるには約 25 kw の電力

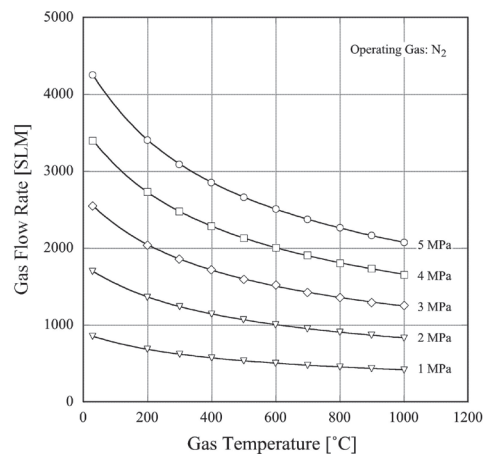


Fig. 17 Relations between gas flow rates flowing through $\phi 3$ throat and stagnant gas temperature

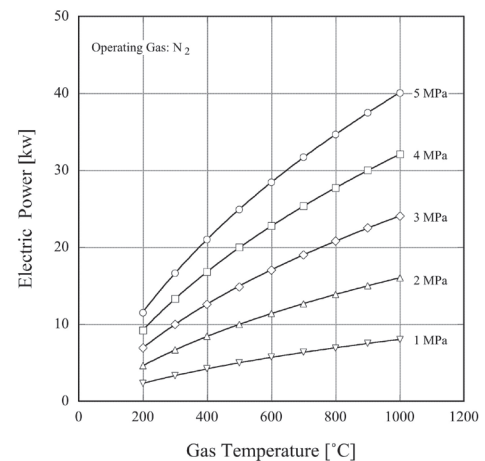


Fig. 18 Electric power to elevate gas to the temperature with changes in stagnant pressure

は最小限必要である。実際にはヒーターからの熱損失およびガンからの熱損失を考慮すると40 kw程度のエネルギーを必要とする。所定の温度まで短時間で加熱しようとするときに大きな電力が必要になる。コールドと言う名に似合わずコールドスプレー装置はプラズマ溶射装置と同等以上の電力を消費する。

現在市販されているコールドスプレー装置は全て電力によるジュール加熱である。プラズマ技研工業社製のPCSシリーズでは金属パイプに電流を流し加熱されたパイプ内に1~5 MPaの高圧ガスを通過させて加熱している。ヒーター設計にあたって高温に高圧に耐えうる材料の選定および出来るだけコンパクトに纏めるためのヒーター構造等工夫を要する点が多い。特に熱ロスを抑える設計が最も苦心のいるところである。

プラズマ技研工業社製の作動ガスを1000°Cで使用できるPCS-305の外観写真をFig.19に示す。高温部は全て安全のため保護カバーが掛けられノズル部分は水冷されているため高温部は外部に露出していない。

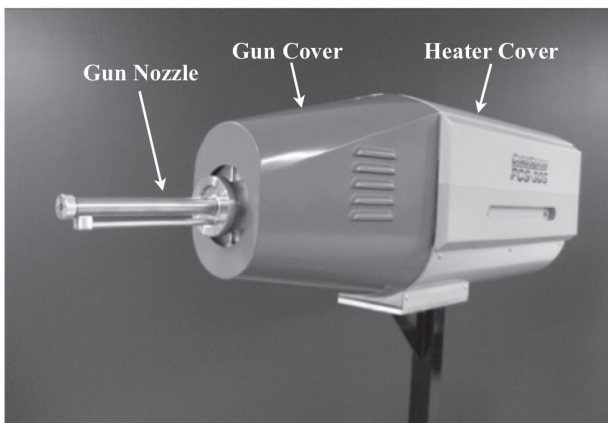


Fig. 19 Appearance of PCS-305 gun and heater unit

3.3 パウダーフィーダー

高圧型のコールドスプレー装置ではスロートの上流からパウダーを供給するためチャンバー圧力(よどみ点圧力)よりパウダーフィーダーの内圧は高くなければならない。したがって、安全率を考慮すると10 MPa程度の耐圧容器として設計しなければならない。そのほかの点に関しては溶射で利用されているパウダーフィーダーと変わる点はない。

Fig.20にプラズマ技研社製のPOF-1005の外観写真を示す。パウダーを入れる容器の内容積は0.5リッターである。通常の金属粉であれば嵩比重は2~4程度であるので1~2 kg程度までの材料は使用できる。量産用には2.5および15リッタータイプがある。最大使用圧力は5.5 MPaである。パウダー供給特性をFig.21に示す。

3.4 制御システム

コールドスプレーシステムでは制御要素は比較的少ない。コールドガンのチャンバー圧力の制御、ガス温度の制御およ



Fig. 20 Appearance of POF-1005 powder feeder

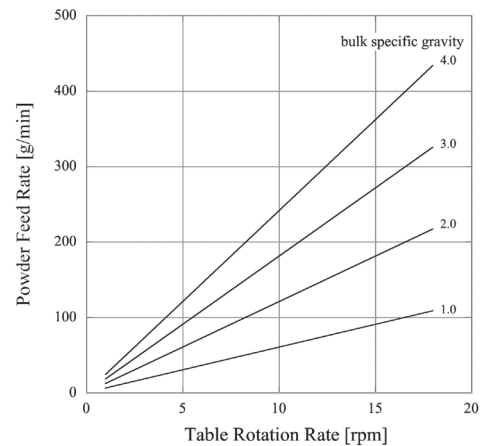


Fig. 21 Powder feed rates of POF-1005

びパウダー供給の制御である。チャンバー圧力およびガス温度はフィードバック制御を行っている。パウダー供給についてはターンテーブルの回転をフィードバック制御しているが、パウダー吐出量の直接のフィードバック制御は行っていない。しかし、パウダーフィーダーを電子天秤にセットして供給異常を検知することはオプションとして可能である。ノズルを流れるガス流量およびパウダー供給ガスはモニターされノズルの閉塞あるいはパウダー供給システムの異常を検知できるようなシステムになっている。その他重要なパラメーターは全てモニターされ、コンピューター上に記録されいつでもデータの検証が出来るようになっている。

また、システム全系統にわたって高圧ガスの規制をクリヤーする設計となっている。

4. コールドスプレーータルシステム

実際のコールドスプレー装置の運転にあたっては付帯装置を含めてシステム全体を考える必要が有る。例えば、集塵のための集塵機およびベンチュレーションシステム、防音およ

び粉塵飛散を防止するための防音室，ならびにコールドスプレーガンを手動で操作するロボット等が付帯設備として最小限必要である。トータルシステムの一例として標準的な総合装置の図を Fig.22 に示す。集塵装置は溶射と異なりコールドスプレーでは材料からヒュームの発生が無くロ布の目詰まりが起きにくいので小型の設備で充分である。コールドスプレー装置の騒音発生源はHVOF装置ほどではないがプラズマ溶射より騒音音圧が高いのでそれなりの防音処理が必要である。

他に重要な設備ではガス供給設備である。コールドスプレーでは大量のガスを消費するので大量にガスを貯蔵できる設備が必要である。N₂ガスであれば少なくとも200 m³以上貯蔵できる設備が望ましい。ガスコストを考えると液体窒素がコールドスプレーには適している。液体窒素の価格は気体窒素のおよそ5分の1である。Fig.23に液化窒素貯蔵システムの例を示す。システムは液体窒素貯蔵タンク，液体窒素昇圧ポンプおよび液化窒素蒸発器から構成されている。

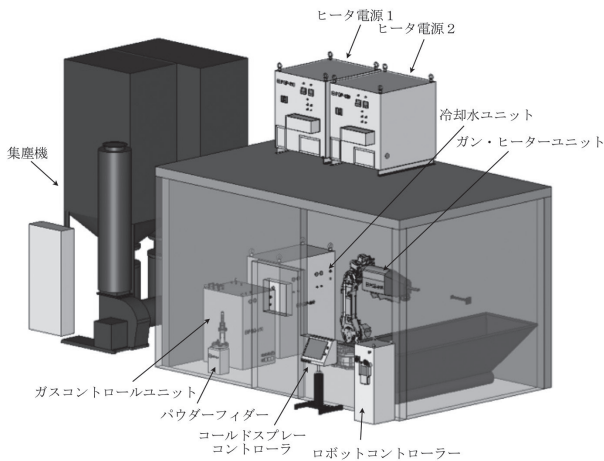


Fig. 22 An example of cold spray system



Fig. 23 Storage tank of liquefied nitrogen and gas pressure boosting system

Heガスは高価ではあるがコールドスプレーを行う限り使用せざるを得ない状況が必ず生ずる。したがって、コールドスプレーを行うのであればある程度のHeガスを貯蔵すべきである。Heガスコストを下げる方法の一つとしてHeガスを回収して再利用することが考えられる。コールドスプレーの発展のためにも安価なHeガス回収装置の出現が必要である。

コールドスプレーシステム全体を考えるとコールドスプレー装置以外の付帯設備が様々必要となり付帯設備の価格の占める割合が意外と高くなる。

5. コールドスプレーの将来

コールドスプレーのアプリケーションが日本でも徐々に現れるようになってきた。CuあるいはAlのようなコールドスプレーに適したコーティングは近いうちになんか利用されるものと思われる。また、コールドスプレー装置の進歩によりInconel, Ti6Al4V等の比較的成膜しにくい材料も高い付着率でコーティング出来るようになってきたので航空機あるいはガスタービン等の高付加価値製品への利用が意外と近いように思われる。

応用面の研究と平行してコールドスプレーユーザーに皮膜に対する信頼を獲得するためにもコールドスプレー皮膜の成膜機構ならびに皮膜・基材間および粒子間の密着機構を明らかにする基礎的研究が重要である。

国内のコールドスプレーへの関心が高まるのを日々感じるに付けコールドスプレーの未来は明るいように思える。

参考文献

- 1) A. Papyrin, et al: Cold Spray Technology, Elsevier, (2007)
- 2) 西田 迪雄：気体力学, 吉岡出版, (2004)
- 3) 久保田 浪之介：超音速の流れ学, 山海堂, (2003)
- 4) 松尾 一泰：圧縮性流体力学, 理工学社, (1994)
- 5) リーブマン・ロシュコ著, 玉田 瑠訳：気体力学, (2000)
- 6) E. ラサクリシュナン, 鈴木 宏二郎, 久保田 弘敏：圧縮性流れの理論, 丸善, (2008)
- 7) 鈴木 立之：圧縮性流体力学, パワー社, (2004)
- 8) H. Fukunuma, N. Ohno, B. Sun and Z. Huang: The Influence of Particle Morphology on In-flight Particle Velocity in Cold Spray, Proceedings of 2006 International Thermal Conference.
- 9) H. Fukunuma, N. Ohno, B. Sun and Z. Huang: In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray, Surface & Coating Technology, 201 (2006) 1935-1941.

コールドスプレーおよびウォームスプレーにおける 固相粒子の付着メカニズムについて*

渡邊 誠*, 黒田 聖治*, KeeHyun Kim *

Bonding Mechanisms of Solid Particles in Cold Spray and Warm Spray Depositions*

Makoto WATANABE*, Seiji KURODA*, KeeHyun KIM*

1. 固相粒子の衝突により生じる現象

コールドスプレーやウォームスプレーといった新しいスプレープロセスでは、微粒子を超音速に加速し、熔融させることなく固相のまま基材へ衝突、密着させ、成膜を行う。このため、これらのプロセスの研究開発では、固体粒子の付着メカニズムの理解が、最も重要な研究課題となっている。

固体粒子が基材へ衝突すると、粒子の大きさと衝突速度によって、様々な現象が生じる。Klinkovら¹⁾は、大気中での衝突現象について、Fig.1のようにまとめている。Fig.1ではオリジナルの図に対し、ウォームスプレーについて追記している。文献1によれば、粒子サイズが0.1~1.0 μmの場合、ファンデルワールス力や静電気力により、1~100 m/sという低い速度の衝突で、粒子は付着することができる。粒子サイズが5~150 μmの場合、粒子速度が5~300 m/sと比較的低速での衝突では、粒子は基材に付着せず跳ね返る。多数の粒子がこの粒子サイズ、速度の範囲にて基材に衝突することにより、基材側表面は変形し、損傷が生じる。いわゆるエロージョンが生じる。より粒子速度が大きくなり300~1200 m/sに達すると、衝突した粒子は、基材と強く密着するようになる。さらに、粒子速度が増加し、1000~3000 m/sになると、非常に硬い粒子の場合、超深度浸透(Super-deep penetration (SDP))と呼ばれる現象が生じる。この現象は粒子と基材の組み合わせに依存し、粒径の1000~10000倍といった深さまで、衝突粒子は基材内へ侵入する。粒子速度が2000~3000 m/sに達すると、衝突時に発生する応力は材料の降伏応力をはるかに超え、熔融が生じると述べている。

2. 付着の臨界速度

コールドスプレーやウォームスプレーでは、Fig.1にも示される通り、一般的に直径5~100 μmの粒子が利用されて

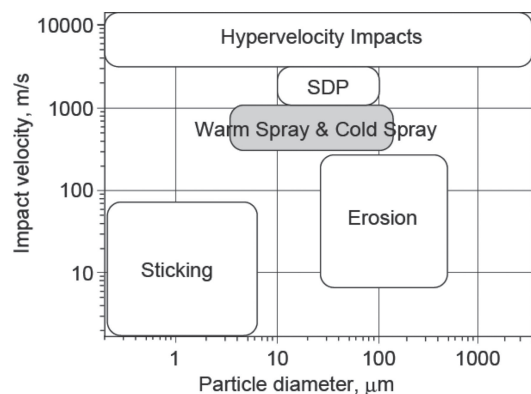


Fig.1 Classification map of phenomena for a solid particle impact on a solid surface in terms of impact velocity and particle diameter. This figure is made by modifying the figure 1 in ref. (1).

いる。これまでの様々な実験結果から、固体粒子が基材に密着し、成膜が可能となるためには、粒子速度がある臨界速度を超える必要があることが一般的に信じられている²⁻⁶⁾。Fig.2には、横軸に衝突粒子の速度、縦軸に基材と堆積した皮膜を合わせた重量変化を模式的に示している⁷⁾。Fig.1でも述べたが、粒子速度が低い場合、粒子は衝突後跳ね返る。このため、原点近傍では、重量変化は無い。しかし、粒子速度が増加すると、基材表面はエロージョンにより損傷を受けようになり、結果として基材の重量が減少する(図中のRebound + Abrasion部)。粒子速度が上昇し、ある臨界値に到達すると、粒子は基材に密着するようになる。この速度が、付着の臨界速度と呼ばれる。さらに粒子の速度が増加すると、粒子および衝突される基材の熔融が生じ、付着による重量増に対し、ジェットアウトによる重要減少の割合も大きくなっていく。付着の臨界速度は、スプレーされる原粉末に大きく依存し、固相粒子による成膜プロセスにとって、極めて重要なパラメータである。

*原稿受付 2011年1月11日

*物質・材料研究機構 ハイブリッド材料センター (〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1)

*National Institute for Materials Science, Hybrid Materials Center (1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan)

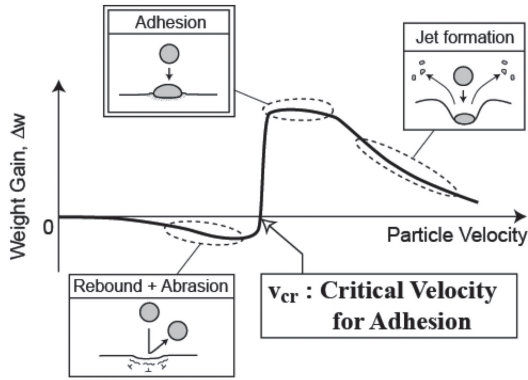


Fig.2 Concepts of critical velocity 7).

3. 固相粒子の付着メカニズム

Grujicic ら⁸⁾は固相粒子の付着について、可能性のあるメカニズムとして次の三つを挙げ、(i) 原子拡散、(ii) 表面活性化、(iii) 塑性変形、それぞれについて議論を行っている。まず、原子拡散についてであるが、例としてアルミニウムと銅を挙げる。銅とアルミニウムとの間の拡散係数は $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ である。コールドスプレーにおいて粒子が衝突後、変形・密着に要する時間は $20 \sim 100 \text{ ns}$ 程度と考えられることから、この時間中に可能な原子拡散距離は、最大でも 0.5 nm 程度と推定される。これは原子数個分の距離でしかなく、十分な結合を得るには不十分と考えられる。このため、拡散の寄与は固相粒子の高速衝突による密着現象では小さいものと考えられる。Kim ら⁹⁾はウォームスプレーを用いてチタン粒子を炭素鋼基材に密着させ、その界面を透過型電子顕微鏡 (TEM) により分析した。Fig.3 (a) にチタン粒子と基材の TEM 写真、(b) (c) (d) にそれぞれ酸素、鉄、チタン元素の分布図 (エネルギーフィルタリング透過型電子顕微鏡像: EFTEM 像) を示す。チタンおよび鉄元素は、明瞭に分割されており、拡散が生じていないことを明らかに示している。

次に表面の活性化についてであるが、A. P. Alkimov ら¹⁰⁾は、粒子の付着は、基材に多数の粒子をスプレーし始めた瞬間から生じるのでは無く、ある潜伏時間 (incubation time) 経過後に、粒子が付着し始めることを報告している。Fig.4 は、平均直径 $30.2 \mu\text{m}$ のアルミニウム粒子を、研磨した銅基材上に成膜した際の、粒子速度と潜伏期間の関係である¹⁰⁾。また点線は近似曲線を表す。粒子速度が遅くなると、より長い潜伏期間が付着には必要である。さらに、粒子の速度がある値 (図中の v_{cr2}) に達すると、潜伏期間ゼロすなわち、最初から粒子は付着するようになる。さらに、興味深い点として、粒子速度が v_{cr1} よりも遅い場合は、どんなに長くスプレーしても粒子は付着しないということも報告している。これらの実験結果は、潜伏期間中の粒子衝突では、基材表面の結晶において転位密度の上昇が生じ、また表面に存在していた自然酸化膜が破壊されることにより、化学的な活性度が上昇していることを示唆している。また、Li ら¹¹⁾は、後で述べるせ

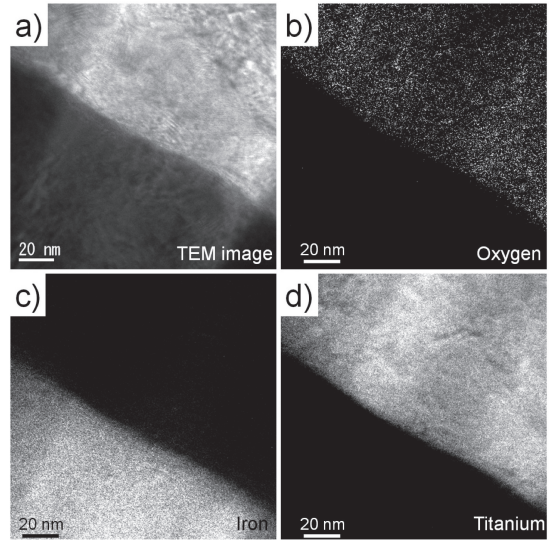


Fig.3 TEM image of the interface between the titanium particle and steel substrate (a) and EFTEM images of titanium (b), iron (c) and oxygen (d) 9).

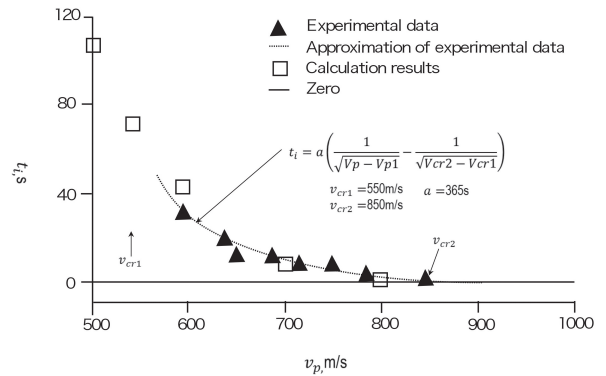


Fig.4 Incubation time results versus mean impact velocity of aluminum particles on polished copper substrate 10).

ん断不安定性を密着のクライテリオンとした数値解析と比べ、実際にチタンを成膜すると、極めて高い付着効率が得られることから、原粉末の金属の反応性と表面酸化層が粒子の密着を考える上で極めて重要であることを指摘している。Kim ら¹²⁾はチタン粒子と三種類の異なる基材についてその界面構造を詳細に分析している。Fig.5 (a) (b) は、チタン粒子とチタン基材界面、(c) (d) はチタン粒子/アルミニウム基材、(e) (f) はチタン粒子/ジルコニア基材の TEM 像であり、矢印で示される部分が界面である¹²⁾。チタン粒子/チタン基材界面では、酸化物相が認められず強固な付着が生じており、付着時に粒子および基材の表面酸化物相が除去されたことが明らかに示されている。一方で、アルミニウム基材の場合は、アルミニウムが柔らかいことから、チタン粒子の変形が少なく、粒子表面のチタン酸化物が残存したまま、付着している。したがって、ある程度表面が活性化していれば、表面酸化物と基材金属間で付着し得ることも明らかである。こ

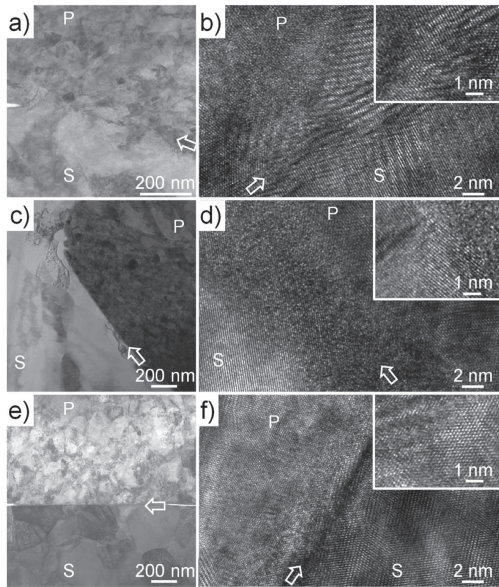


Fig.5 STEM images of titanium particles deposited on titanium (a, b), aluminum (c, d), and zirconia (e, f) 12).

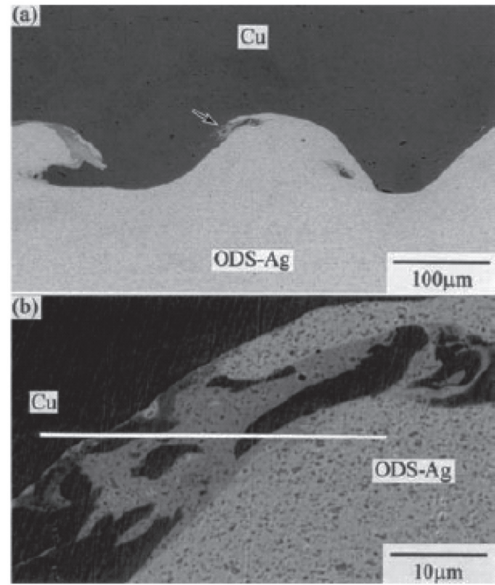


Fig.6 Wavy and vertical interfaces at explosive cladding of Cu and ODS-Ag 13).

のことは酸化物であるジルコニア基材とも金属-セラミック結合が生じていることから理解される¹²⁾。

三点目の塑性変形であるが、大きな接触圧で粒子が衝突すると、うねった界面(渦巻き状や波状)が形成され、ナノ/マクロオーダーにおいて粒子と基材、それぞれの材料の混合が生じ、メカニカルな噛みこみが生じることがある。固相粒子の衝突・密着に良く似た現象を有するプロセスとして、板材を爆発エネルギーにより加速して基材へ衝突させ膜とする爆発圧着が存在するが、Fig.6に示すとおり、しばしば波状の界面形状が観察されている¹³⁾。この付着のメカニズムは、断熱せん断不安定性とそれに伴う界面での波状組織形成によると考えられている。固相粒子の衝突・密着においても同様なメカニズムが生じると考えられている。Borchersら¹⁴⁾は、コールドスプレーにより作製された銅のコーティングをTEMにより観察し、堆積した粒子と粒子の間に非常に薄い層状組織(厚さ~100 nm)が形成されていることを報告している。これらは、衝突時のせん断不安定性により生じたものと考えられている。しかし、彼らの場合もそうであるが、Kimら^{9, 12, 15)}の粒子断面のTEM写真でも、爆発圧着でみられるような波状に複雑に入り交ったような組織は観察されない。このため、このようなせん断不安定性による変形は、粒子と基材のメカニカルな混合を生み出すのではなく、せん断不安定性によるジェットアウトにより、粒子もしくは基材表面上の酸化物を除去することにより、表面を活性化させ、付着を生じさせているものと考えられる。したがって、本質的には付着のメカニズムは(ii)表面活性化であり、界面におけるせん断不安定性の発生は、表面を活性化させるメカニズムであるといえる。Kimら¹⁶⁾、ウォームスプレーチタン粒子の界面を分析し、酸化しやすいスプレー条件では、粒子間の付着が活性度の高いアモルファスチタン酸化物を通して生

じていることを報告している。このことは、やはり粒子の付着を考える上で、表面の活性度が大きな影響を与えていることを物語っている。

4. 付着の臨界速度

Assadiら⁵⁾は、臨界速度を予測するために、有限要素法による粒子の衝突解析を行い、粒子と基材に生じるひずみや応力、温度分布の時間変化を求めた。そして、粒子の密着が界面部においてせん断不安定性が発生した際に生じると仮定することにより、密着のクライテリオンを推定した。せん断不安定性の発生は、界面部節点の塑性ひずみ変化が、時間に対して連続性を失い不連続となる点として決定された。このような数値解析を用いて、さまざまな材料を粒子として計算とすることにより、次のような付着の臨界速度 v_{cr} を予測する式を提案している。

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

ここで、 ρ は粒子の密度(単位: g/cm³)、 T_m は粒子の融点(単位: °C)、 σ_u は引張り強さ(MPa)であり、 T_i は衝突時の粒子温度(単位: °C)である。Schmidt et.ら¹⁷⁾は、Assadiのモデルを発展させ、粒子サイズの影響について検討を行った。さらに粒子速度の増加に伴うエロージョンを考慮に入れることにより、粒子温度、速度、サイズの点から、成膜可能な粒子速度の範囲(window of sprayability)という概念を提案している。典型的なシミュレーションモデルについてFig.7に示す¹⁸⁾。また、粒子径50 μm、粒子温度293K、衝突速度550 m/sの銅粒子の場合の衝突挙動について、Fig.8に示す¹⁸⁾。この計算では、軸対称モデルを仮定しJohnson-Cookの塑性変形モデルにより、超音速で飛来する

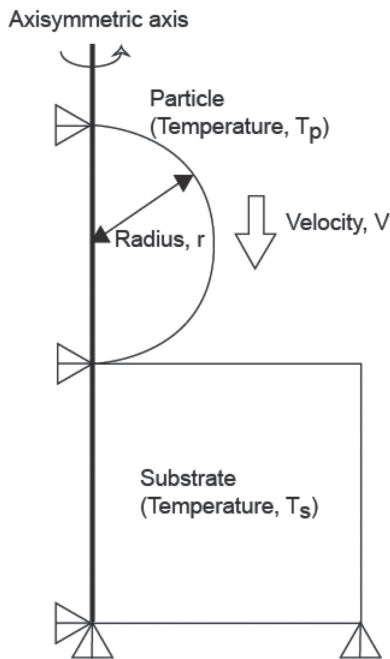


Fig.7 Schematic of numerical calculations 18).

粒子の衝突をシミュレーションしている. 粒子の衝突により, 界面部においてジェット生成が認められる. この計算では, 塑性仕事の90%が熱になると仮定している. ひずみおよびひずみ速度のどちらも, 最大値は図中の円で示す領域で認められるため, この部分において, もっとも大きな温度の上昇が発生する. さらに, 変形に伴う加工硬化の寄与よりも, 温度上昇による軟化の度合いが大きくなり, せん断不安定性が生じることが考えられる. Fig.9では, 衝突挙動に対する粒子速度の影響について, 銅粒子と炭素鋼基材に対する計算結果を示している. (a)が800 m/s, (b)が1200 m/sとなっている. 図は, 界面端部でのジェットアウト部において, 最大塑性ひずみが得られた瞬間の, 相当塑性ひずみ分布を示している. 粒子速度および粒子温度いずれかの上昇により, 界面での変形はより大きくなり, より付着しやすくなる.

Fig.10には銅粒子の銅基材および炭素鋼基材への衝突シミュレーション結果から, 付着の臨界速度を衝突時の粒子温度に対してプロットしたものである. この計算では, 臨界速度は, 衝突開始後界面部の温度が粒子の融点に達する速度として計算している. この条件は, せん断不安定性の発生というクライテリオンに非常に近く, かつ計算手順の上で取扱いが容易であるという利点がある. しかしながら, 先にも述べたように, 付着は界面となる両表面の活性化が本質と考えられ, 界面部で溶融することは必ずしも必要では無いと予想される. このため, 融点到達のクライテリオンは臨界速度を実際よりも高く見積もる傾向がある. 銅粒子を銅基材へ付着させ

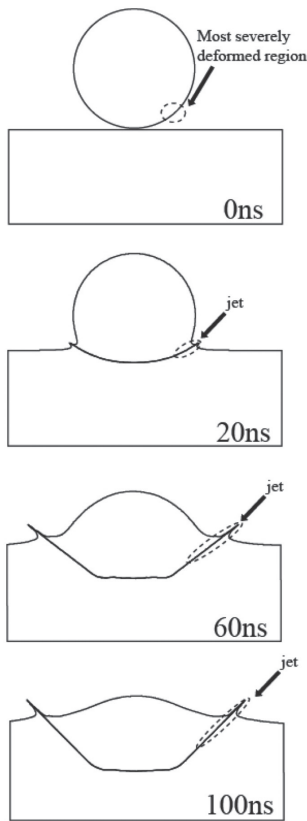


Fig.8 Sequence of copper particle deformation during impact simulated showing formation of jet at interface 18).

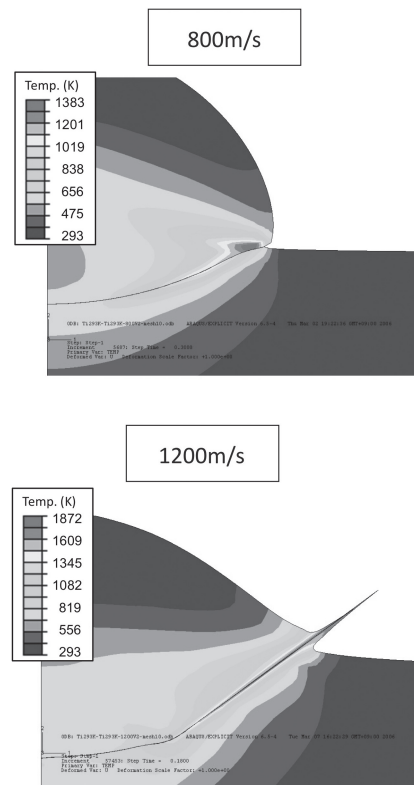


Fig.9 Effect of particle velocity on impact of copper particle onto low-carbon steel substrate 7).

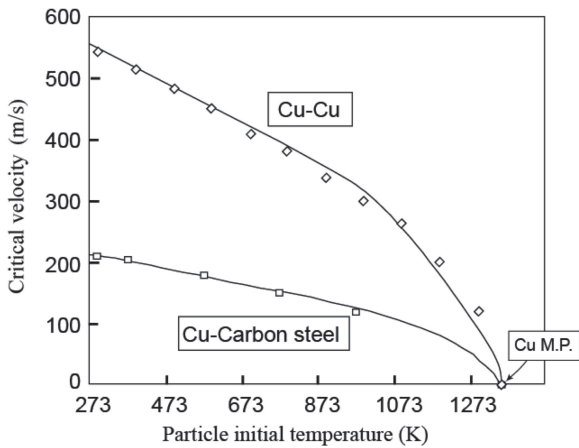


Fig.10 Variation in critical velocity as function of initial particle temperature 18).

るために必要な臨界速度は、粒子が室温の場合で540 m/sであり、粒子温度の上昇に伴い低下していく。粒子温度700℃の場合、臨界速度は300 m/sまで低下する。したがって、より高い粒子温度は、より低い衝突速度での付着を可能とする。

Fig.11は、チタン粒子のチタン基材への衝突解析から得られた結果であり、付着の臨界速度の粒子温度および粒子径との関係を示している。チタンは銅と比べ硬く、変形抵抗が大きいことから、銅よりも大きな臨界速度が必要である。粒子のサイズは臨界速度に影響し、粒径が小さくなるほど臨界速度が高くなり、逆に大きな粒子ほど、臨界速度は低下していく。しかし、現実のスプレープロセスでは小さな粒子ほど加速されやすく、到達しうる最大速度は大きい点に注意が必要である。また、これら数値解析では、リバウンドの影響について考慮されていない。変形時に蓄えられた弾性エネルギーは、リバウンドの運動エネルギーとして解放されようとする。Kilinkovらの考察では、蓄えられる弾性エネルギーの大きさは、粒子径に比例する。したがって、同じ衝突速度であれば、大きな粒子は、よりリバウンドしやすいことになる。また、Fig.12に炭素鋼に付着させたチタン粒子の断面TEM像と数値解析による相当塑性ひずみ分布を示す¹²⁾。粒子中央直下(南極部)に、未接合部もしくはき裂が存在していることが認められる。数値解析との対応から、中央直下はせん断ひずみ量が小さく、付着が生じにくく、また付着が生じた場合にも、リバウンド時に結合部が破壊される可能性がある。このため、リバウンドを考慮に入れた最適な付着条件が各材料には存在する。今後、これらを総合したモデルを構築していく必要がある。

数値解析と実験結果の比較がいくつかなされている。Schmidtら¹⁷⁾は、コールドスプレーおよび爆発粉末焼結(explosive powder compactions)において、付着のための臨界速度を実験的に推定した。ここでは、粒子の衝突速度もしくは衝撃波の速度を数値解析から計算し、粒子の付着率から臨界速度を推定している。得られた臨界速度は、数値解析結

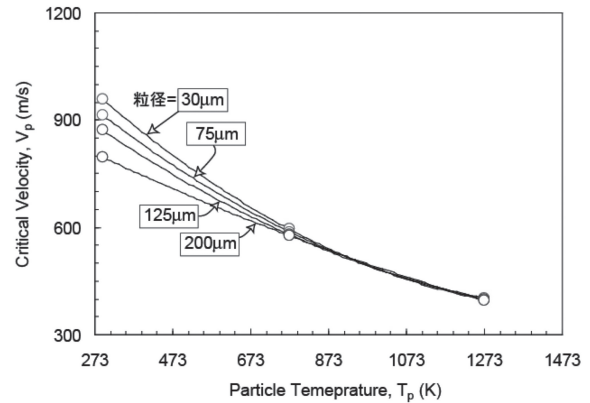


Fig.11 Effect of particle size on critical velocity for titanium particle impacting on titanium substrate 7).

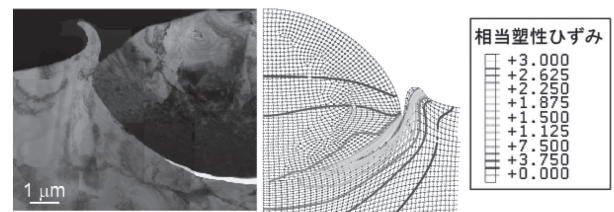


Fig.12 Cross sectional image of Ti particle on Aluminum substrate with FEM analysis result 12).

果と良い一致を示していた。また、単一粒子の衝突現象と数値解析結果の直接比較も試みられている¹⁹⁾。ウォームスプレーにおいて、銅粒子が基材上に衝突した際の変形場を電子線モアレ法という手法により測定した(Fig.13)。図中、白いラインがモアレ干渉縞である。干渉縞の間隔が小さくなっていることが上部の粒子周辺や、下部のリバウンド跡周辺において認められ、これらの部位では、図の縦方向に大きな引張変形が生じたことが示唆されている。干渉縞の分析から、塑性ひずみ分布が計算され、数値解析と比較された。実際の衝

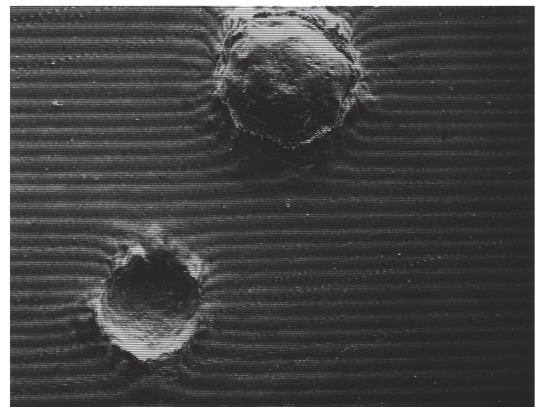


Fig.13 Deformation field of copper particle impacting on substrate evaluated by electron Moiré method 19).

突時の粒子速度・温度が不確定であるものの、解析結果はオーダーとして良い一致を示しており、今後より多くのデータを解析していくことにより、粒子付着挙動をより詳細に理解できるものと考えられる。

現実の膜は平板に対する球の衝突よりも複雑な表面形状への衝突現象の繰り返しで形成されている。また、基材の形状によって衝突角度も垂直ではない場合も多々ある。皮膜の密

着性や種々の特性を制御するためには、こうした点についての理解を進めることも今後重要と考えられる²⁰⁾。

Table 1は、ここ2～3年での、コールドスプレーにおける粒子密着に関する、主要な新しい研究報告結果をまとめたものである。本解説記事よりも、さらに発展した内容があるため、ご参照されたい。また、ウォームスプレーに関しては、文献をご参照いただきたい^{7, 9, 12, 15, 16, 20-23)}。

Table 1 Recent reports regarding solid particles bondings by cold spray depositions.

Title	Journal	Author	Main result
Modified ball bond shear test for determination of adhesion strength of cold spray splats	Surface and Coatings Technology, 205(2010), 1409-1414	Richard R. Chromik, Dina Goldbaum, J. Michael Shockley, Stephen Yue, Eric Irissou, Jean-Gabriel Legoux, Nicholas X. Randall	Measurement of the adhesion of cold sprayed splats
Development of multimaterial coatings by cold spray and gas detonation spraying	Surface and Coatings Technology, 205(2010), 1108-1114	A. Sova, D. Pervushin, I. Smurov	multimaterial coatings by cold spray
Investigating the microstructure and composition of cold gas-dynamic spray (CGDS) Ti powder deposited on Al 6063 substrate	Surface and Coatings Technology, 204(2010), 1108-1114	Charles K.S. Moy, Julie Cairney, Gianluca Ranzani, Mahnaz Jahedi, Simon P. Ringer	TEM observation of interfaces and nanoindentation test in cold spray
Deposition Behavior of Copper Fine Particles onto Flat Substrate Surface in Cold Spraying	Journal of Thermal Spray Technology, 19(2010), 89-94	M. Fukumoto, M. Mashiko, M. Yamada, and E. Yamaguchi	Interface oxide in the interface of Cu/Cu
High-temperature oxidation studies of cold-sprayed Ni-20Cr and Ni-50Cr coatings on SAE 213-T22 boiler steel	Applied Surface Science, 255 (2009), 6862-6869	Niraj Bala, Harpreet Singh, Satya Prakash	High-temperature oxidation of cold sprayed materials
Influence of Particle Velocity on Adhesion of Cold-Sprayed Splats	Journal of Thermal Spray Technology, 18(2009), 331-342	S. Guetta, M.H. Berger, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, M. Boustie, Y. Ichikawa, K. Sakaguchi, and K. Ogawa	Deposition behavior and observation of interdiffusion layer in cold spray
An Investigation on Powder Injection in the High-Pressure Cold Spray Process	Journal of Thermal Spray Technology, 18(2009), 320-330	T. Han, B.A. Gillispie, and Z.B. Zhao	High pressure cold spray
Current and Future Applications of Cold Spray Technology	Metal finishing, January 2010, 37-39	JULIO VILLAFUERTE	Future application of cold spraying process
Standoff distance and bow shock phenomena in the Cold Spray process	Surface and Coatings Technology, 202 (2008), 1443-1454	J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, W. O'Neill	Bow shock phenomena
Theoretical and Experimental Particle Velocity in Cold Spray	Journal of Thermal Spray Technology, online published 2010	Victor K. Champagne, Dennis J. Helfritsch, Surva P.G. Dinavahi, and Phillip F. Leyman	Particle velocity measurement in nozzle
Effect of particle size on the microstructure and properties of kinetic sprayed nickel coatings	Surface and Coatings Technology, 204 (2010), 3326-3335	Gyuyeol Bae, Kicheol Kang, Hyuntaek Na, Jay-Jung Kim, Changhee Lee	Study of the effects of particle size
Effect of powder state on the deposition behaviour and coating development in kinetic spray process	Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (2009), 075305 (8pp)	S. Kumar, Gyuyeol Bae, Kicheol Kang, Sanghoon Yoon and Changhee Lee	Study of the effects of powder state
From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying	Journal of Thermal Spray Technology, 18(2009), 331-342	Tobias Schmidt, Hamid Assadi, Frank Gaertner, Horst Richter, Thorsten Stoltenhoff, Heinrich Kreye, and Thomas Klassen	Current understanding status of cold spraying process
An Experimental and Finite Element Study of Cold Spray Copper Impact onto Two Aluminum Substrates	Journal of Thermal Spray Technology, 18(2009), 331-342	Peter C. King, Gyuyeol Bae, Saden H. Zahiri, Mahnaz Jahedi, and Changhee Lee	The effect of cold spray temperature and substrate hardness on particle deformation and adhesion
Effect of impact-induced melting on interface microstructure and bonding of cold-sprayed zinc coating	Applied Surface Science, 257 (2010), 1516-1523	Li, W.-Y., Li, C.-J., Yang, G.-J.	Interface melting phenomenon
Dynamic recrystallization in the particle/particle interfacial region of cold-sprayed nickel coating: Electron backscatter diffraction characterization	Scripta Materialia, 61 (2009), 899-902	Zou, Y., Qin, W., Irissou, E., Legoux, J.-G., Yue, S., Szpunar, J.A.	Study of EBSD on dynamic recrystallization

文 献

- 1) S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, M. Rein: Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena, *Aerospace Science and Technology*, **9** (2005), 582.
- 2) D. L. Gilmore, R. C. Dykhuizen, R. A. Neiser, T. J. Roemer, M. F. Smith: Particle velocity and deposition efficiency in the cold spray process, *Journal of Thermal Spray Technology*, **8** (1999), 576.
- 3) T. H. Van Steenkiste, J. R. Smith, R. E. Teets: Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles, *Surface & Coatings Technology*, **154** (2002), 237.
- 4) T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. J. Richter: An analysis of the cold spray process and its coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, **11** (2002), 542.
- 5) H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye: Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Materialia*, **51** (2003), 4379.
- 6) C. J. Li, W. Y. Li, H. L. Liao: Examination of the critical velocity for deposition of particles in cold spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, **15** (2006), 212.
- 7) S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe, H. Katanoda: Warm spraying - a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles, *Science and Technology of Advanced Materials*, **9** (2008), 033002.
- 8) M. Grujicic, J. R. Saylor, D. E. Beasley, W. S. Derosset, D. Helfritsch: Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process, *Applied Surface Science*, **219** (2003), 211.
- 9) K. H. Kim, M. Watanabe, K. Mitsuishi, K. Iakoubovskii, S.

- Kuroda: Impact bonding and rebounding between kinetically sprayed titanium particle and steel substrate revealed by high-resolution electron microscopy, *Journal of Physics D-Applied Physics*, **42** (2009).
- 10) A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, V. Fomin: Cold Spray Technology: Elsevier Ltd., (2007).
 - 11) W. Y. Li, C. Zhang, H. T. Wang, X. P. Guo, H. L. Liao, C. J. Li, C. Coddet: Significant influences of metal reactivity and oxide films at particle surfaces on coating microstructure in cold spraying, *Applied Surface Science*, **253** (2007), 3557.
 - 12) K. H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda: Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity, *Surface & Coatings Technology*, **204** (2010), 2175.
 - 13) Y. Morizono, M. Muto, M. Nihsida, T. Asada, T. Yamamuro, A. Chiba: Solid State Bonding of Oxide Dispersion Strengthened Silver to Copper, *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, **23** (2005), 296.
 - 14) C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Assadi, H. Kreye: Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed copper coatings, *Journal of Applied Physics*, **93** (2003), 10064.
 - 15) K. H. Kim, M. Watanabe, J. Kawakita, S. Kuroda: Grain refinement in a single titanium powder particle impacted at high velocity, *Scripta Materialia*, **59** (2008), 768.
 - 16) K. H. Kim, S. Kuroda: Amorphous oxide film formed by dynamic oxidation during kinetic spraying of titanium at high temperature and its role in subsequent coating formation, *Scripta Materialia*, **63** (2010), 215.
 - 17) T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye: Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia*, **54** (2006), 729.
 - 18) K. Yokoyama, M. Watanabe, S. Kuroda, Y. Gotoh, T. Schmidt, F. Gärtner: Simulation of solid particle impact behavior for spray processes, *Materials Transactions*, **47** (2006), 1697.
 - 19) M. Watanabe, S. Kishimoto, Y. Xing, K. Shinoda, S. Kuroda: Evaluation of Strain Field around Impacted Particles by Applying Electron Moiré Method, *Journal of Thermal Spray Technology*, **16** (2007), 940.
 - 20) K. H. Kim, S. Kuroda, M. Watanabe: Microstructural Development and Deposition Behavior of Titanium Powder Particles in Warm Spraying Process: From Single Splat to Coating, *Journal of Thermal Spray Technology*, **19** (2010), 1244.
 - 21) K. H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda: Jetting-Out Phenomenon Associated with Bonding of Warm-Sprayed Titanium Particles onto Steel Substrate, *Journal of Thermal Spray Technology*, **18** (2009), 490.
 - 22) K. H. Kim, M. Watanabe, J. Kawakita, S. Kuroda: Effects of Temperature of In-flight Particles on Bonding and Microstructure in Warm-Sprayed Titanium Deposits, *Journal of Thermal Spray Technology*, **18** (2009), 392.
 - 23) K. H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda: Thermal softening effect on the deposition efficiency and microstructure of warm sprayed metallic powder, *Scripta Materialia*, **60** (2009), 710.

コールドスプレーにおける粒子付着に関する 分子動力学数値シミュレーション*

小川 和洋*, 恩地 智史*

Numerical Simulation by Molecular Dynamics on Particle Deposition of Cold Spraying*

Kazuhiro OGAWA*, Satoshi ONCHI*

1. はじめに

1980年代にコールドスプレー（以下、CSと略称する）法が開発されて以来、その粒子付着原理に関して数多くの研究がなされてきた。CS法の考案者であるPapyrinらは、基材に粒子が衝突する際、衝突粒子が付着し皮膜を形成し始める臨界速度が存在することを報告している¹⁾。この臨界速度以下の速度で粒子が基材に衝突した場合、粒子は付着せずリバウンドし、基材のエロージョンが生じると述べている。

Assadiらは、有限要素解析を用いてCu基材/Cu粒子における粒子衝突のシミュレーションを行い、摩擦によるせん断力により基材/粒子界面の温度が急激に上昇し、臨界速度付近においては融点近くまで達するとの結果を得ている²⁾。このことから、基材温度が融点に達した際に粒子の付着が起こるとの解釈を行い、臨界速度は材料の融点、密度、降伏応力、基材および粒子の初期温度等によって変化することを報告している。またM. F. Smithらは、実験と計算より、ステンレス基材に対する銅粒子の衝突を検証し、衝突の際に生じるメタルジェットによって、基材と粒子両方に新生面が生じ、さらに大きな接触圧力が加わることによって付着する爆着法に近い現象であると報告している³⁾。

W.Y.Liらは、粒子速度の上昇にはノズル形状が極めて重要であるため、数値解析によるノズル形状の設計に関し報告している⁴⁾。また、粒子の変形と粒子速度の関係を有限要素法(FEM)解析から求めている⁵⁾。

このように、CSにおいては、粒子の速度(衝突)と変形が、粒子の付着に極めて重要な因子であるため、実験と数値解析・シミュレーションの両者からのアプローチが多く行われている。特に、数値解析・シミュレーションは、粒子の高速変形の様子やノズル形状の変化による粒子速度の評価等、実験では捉えることの難しい問題を評価する上で極めて有効である。特に、粒子の変形挙動のシミュレーション等に関しては、

FEM解析は非常に有効なツールである。しかし、実際に付着している部分は、基材表面と粒子表面といった極めて微小な領域であり、原子・分子レベルにおける付着の挙動を評価することも重要であるが、通常のFEMでは解析ができない。

今回の解説においては、「コールドスプレーにおける粒子付着に関する分子動力学数値シミュレーション」と題し、これまでに粒子の付着について多く研究が進められているものの、まだ十分に明らかになっていない粒子付着メカニズムに関して、筆者らが進めている原子・分子レベルでの粒子付着メカニズムに関する取り組みを紹介する。

筆者らは、現在、火力発電ガスタービン用動翼材のCSによる補修に関する研究を進めており⁶⁾、本稿においては、動翼材として使用されるNi基超合金を対象に解説する。

先進ガスタービン用動翼には、単結晶や一方凝固といったNi基超合金基材が使用されている。しかし、現有プラントの大半を占める従来の1100℃級あるいは1300℃級ガスタービンにおいては、多結晶Ni基超合金基材が使用されている。これらのプラントは冷却技術が先進プラントに比べて劣ることや長期間の使用により経年的な劣化が懸念されている。本研究においてはガスタービン動翼で多く使用されている多結晶Ni基超合金 INCONEL738LC (IN738LC) の補修技術を対象とし、CS皮膜の粒子付着機構を分子動力学法を用いて検討した。特に、

- 1) Ni基超合金基材およびCS粒子の衝突部の面方位、および相の違いがどのように粒子の付着に影響するか。
 - 2) Ni基超合金INCONEL738LC中の置換型固溶原子が、CS粒子の付着にどのように関与しているか。
- に関して紹介する。

Ni基超合金は、母相である γ 相と析出強化相である γ' 相の2相から成っており、 γ' 相は Ni_3Al の金属間化合物が主となる相である。実際には、他に耐高温腐食特性向上に寄与するCrや固溶強化に寄与するWやMo等の元素も添加されて

※原稿受付 2010年12月16日

*東北大学(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-01)

*Tohoku University (6-6-01, Aoba, Aramaki, Aobaku, Sendai, 980-8579 Japan)

いるが、分子動力学計算 (MD) 法のモデルには、母相がNi、析出強化相がNi₃Alであると単純化して解析を行った。

2. 解析方法

2.1 分子動力学シミュレーション

分子シミュレーションとは、分子の動きを数値計算することにより、物質の物性や構造を解析する計算手法である。中でも分子動力学法は、原子間距離を変数とする経験的ポテンシャル関数によって原子ごとの電子状態を近似することにより、原子の相互作用を表現するものである。これにより定温、定圧、定温・定圧、定エネルギー、定積、定ケミカルポテンシャル等のいろいろなアンサンブル (統計集団) の計算が可能であり、原子の熱運動や拡散など、時間経過に伴う物質構造の変化を観察することができる。計算対象は、バルク、表面、界面、あるいはクラスターなど、多様な系を扱うことが可能である。

扱える系の規模としては、最大で数億原子からなる系の計算例がある。通常の計算規模は、コンピューターの処理能力に依存し、数百から数万原子 (分子、粒子) 程度である。

通常、ポテンシャル関数は、原子-原子の二体ポテンシャルを組み合わせて表現し、これは計算中に変更しない。そのため化学反応のように原子間結合の生成・開裂を表現するには、何らかの追加の工夫が必要となる。またポテンシャルは経験的・半経験的なパラメータから求められる。

特に、分子動力学計算に用いられるポテンシャルの1つがMorseポテンシャルである。Morseポテンシャルはクラスターの結合のために提案されたポテンシャルであり、主に金属に対して用いられる。Morseポテンシャルでは、各原子間の相互作用E_{ij}は以下の式(1)を用いて表される⁷⁾。

$$E_{ij} = D_{ij} \left\{ \exp \left[2 - \beta_{ij} (r - r_{ij}) \right] - 2 \exp \left[-\beta_{ij} (r - r_{ij}) \right] \right\} \quad (1)$$

ここで、D_{ij}、β_{ij}、r_{ij}は原子によって異なるパラメータであり、それぞれD_{ij}は相互作用、β_{ij}はポテンシャルカーブ形状、r_{ij}は核間距離に関するパラメータとなる。またrは対象とする2原子間の距離を示している。

こうしたポテンシャル面の精度の問題を回避するため、ポテンシャル面を電子状態の第一原理計算から求める手法もある。このような方法は、第一原理分子動力学法 (量子 (ab initio) 分子動力学法) と呼ばれる。この方法では、ポテンシャル面がより正確なものになるが、扱える原子数は格段に減る (スーパーコンピュータを利用しても最大で約千個程度)。本稿では、第一原理によるシミュレーションは取り扱わず、分子動力学シミュレーションに関してのみ説明する。

分子動力学法によるシミュレーションには、初期分子構造

作成支援プログラムNew-Ryuki、古典分子動力学法に基づく分子シミュレーションプログラムNew-Ryudoおよび分子動力学 (MD) 計算結果の視覚化解析プログラムNew-Ryugaを用いて計算を行った⁸⁾。

2.2 対象材料

ここでは、現在の火力発電において広く普及している1100℃級ガスタービン用動翼材料である多結晶Ni基超合金IN738LCを対象とした。Table 1にIN738LC材の化学組成を示し、Fig.1に実際のNi基超合金におけるマイクロ組織の様子を表す。図に示すように、本材料は、全体の体積のうち析出強化相であるγ'相が約5割を占めている⁹⁾。

そこでCS法施工における粒子衝突時に、基材表面および衝突粒子の接触部がそれぞれγ相あるいはγ'相のいずれかであると仮定し、基材への粒子衝突をシミュレーションした。IN738LCは種々の合金元素からなる材料であるが、計算モデルでは単純化し、γ相 (Ni固溶体) はNi (fcc構造)、γ'相はNi₃Al (L1₂構造) とした。計算モデルの構造は、Fig.2に示すように、NiまたはNi₃Al基材表面上、z方向約1.0 nmの距離に同じようにNi、Ni₃Alが集まった粒子を配置したものとする。粒子の原子数は、解析に対する原子数の影響を考慮できるよう500原子および2000原子を用いた。それぞれ500原子および2000原子の粒子の直径は2.0 nmおよび3.5 nmである。1stepが0.5 fsの計算を、衝突後の原子の動きが安定する15000stepsまで行い、計算500steps目から、表面上部に設置した粒子が、設定した速度で基材表面へ衝突すると仮定した。また計算における原子同士の相互作用を表すポテンシャルには、先に述べたMorseポテンシャルを使用した。この際使用したNiとAlのMorseポテンシャルパラメータをTable 2に、それらの組み合わせによるMorseポテンシャル関数をFig.3に示す¹⁰⁾。

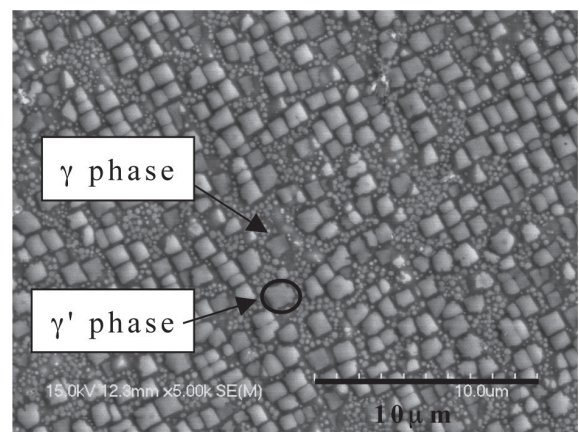


Fig.1 Microstructure of Ni-base superalloy

Table 1 Chemical composition of IN738LC

atoms	Cr	Ni	Co	C	Mo	W	Nb	Ti	Al	Ta	Zr	B
wt%	16.0	Bal.	8.5	0.11	1.7	2.6	0.9	3.4	3.4	1.7	0.05	0.01

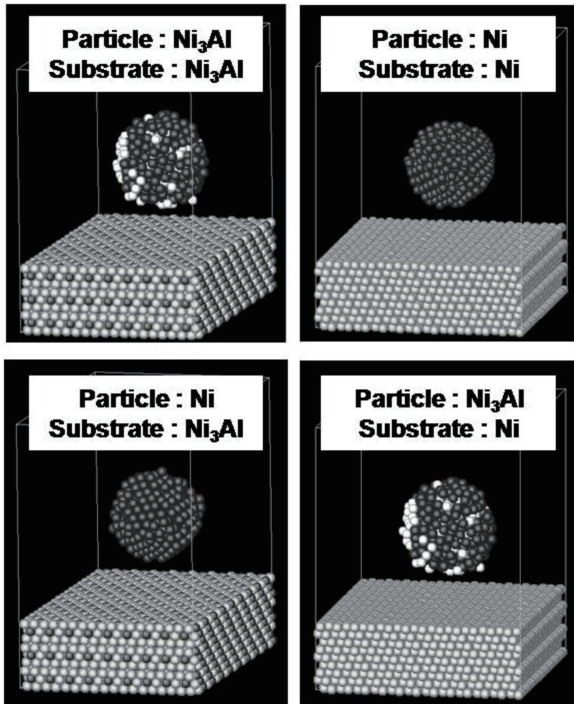


Fig.2 Calculation model of initial state (0 step)

Table 2 Morse potential parameter of Ni and Al

	D_{ij} [kcal/mol]	β_{ij} [1/Å]	r_{ij} [Å]
Ni-Ni	-9.7	1.4199	2.78
Al-Al	-6.23	1.1646	3.253
Ni-Al	-7.77	1.2859	3.017

2.3 付着度の評価

解析では粒子速度、構造体全体の温度、化学組成、および面方位を変化させ、粒子が基材への程度付着するかを評価した。表面-粒子の組成は、Ni₃Al-Ni₃Al, Ni₃Al-Ni, Ni-Ni, および Ni-Ni₃Alの4条件を設定し、温度は373 Kと937 K, 粒子速度は500 m/s, 1000 m/s, 1500 m/s, および2000 m/sとし、基材表面の面方位は(111)および(100)とした。

計算結果からの粒子の付着度合の評価については、CS法における粒子の付着が粒子および基材の塑性変形に大きく依存する^{11), 12)}ことが分かっているため、Ni基超合金基材に対する粒子の侵入度から評価した。これはFig.4において定義する基材への粒子の侵入深さ(depth), 粒子の水平方向への広がり(width)を用いたdepth / widthの値に、付着かエロージョンかのしきい値が存在するという報告¹³⁾があり、本稿では計算結果からこれらの値を求めて、depth / widthを比較することにより、粒子の密着性がより向上する条件を検討した。ただし、depthは基材表面を基準とし求めており、粒子衝突時に基材が隆起し元の基準よりも粒子侵入深さが浅くなった場合には、計算上マイナスの値となる。

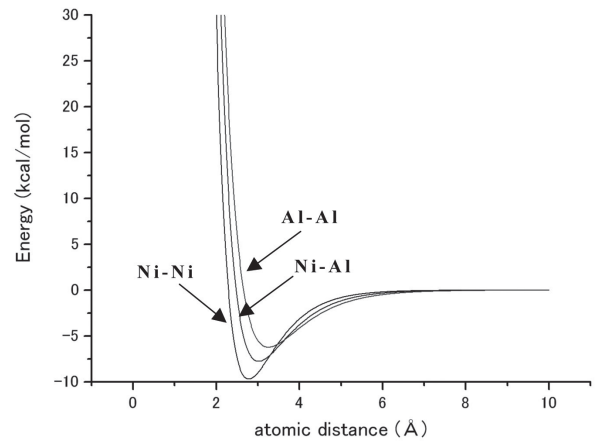


Fig.3 Morse potential energy function of diatomic molecules

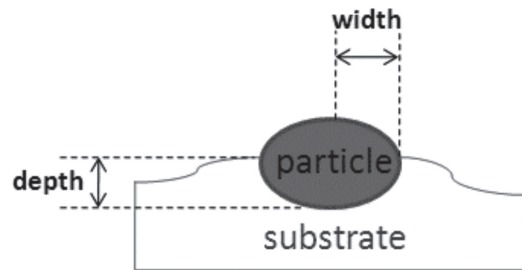


Fig.4 Pattern diagram of cold sprayed particle

2.4 仮想原子モデルによる粒子付着への影響評価

Ni基超合金は、 γ' 相による析出強化のみでなく、Table 1で示したような、W, Mo等の固溶原子による高温強度の向上も図られている¹⁴⁾。よって固溶原子によるCS粒子付着の影響も評価した。

分子動力学法では、計算の際に原子に与えるパラメータを変化させることで、実在しない仮想原子を含めた計算を行うことが可能である。固溶原子の粒子付着に及ぼす影響因子を評価するため、NiのMorseポテンシャルを仮想的に変化させることで、原子の結合エネルギーおよび原子間距離を変化させた仮想原子を、4条件設定した。原子の結合エネルギーおよび原子間距離はTable 2に示した通りである。以下にその4つの仮想原子についての詳細を示す。なお、仮想原子の原子量を始めとする他のパラメータはNiと同じ値とする。

- (Xa) エネルギーパラメータが1.5倍の原子
- (Xb) エネルギーパラメータが0.75倍
- (Xc) 原子間距離パラメータが1.1倍
- (Xd) 原子間距離パラメータが0.9倍

以上の4つの仮想原子を、Ni基材に対してランダムに10%置換した計算モデルを作成した。これに対して500原子からなるNi粒子を、粒子速度1500 m/sおよび温度973 Kで衝突させる計算を行った。評価は2.2と同様の侵入度で行い、衝突位置を変えた5点における結果の平均値を求めた。

3. 解析結果と考察

3.1 原子の侵入度評価

Fig.5に粒子2000原子，粒子速度2000 m/s，温度973 Kにおける粒子衝突後の計算モデルの断面図を示す．それぞれの基材および粒子の組合せによって，粒子の形状や侵入深さに差異が生じていることがわかる．さらに，これを数値として比較することとする．Fig.6およびFig.7に，温度373Kでの粒子500原子における各基材と粒子の組み合わせごとの粒子侵入度を示す．この結果から，粒子の侵入度は基材をNi₃Al，粒子をNiにした場合に高い値を示していることがわかる．

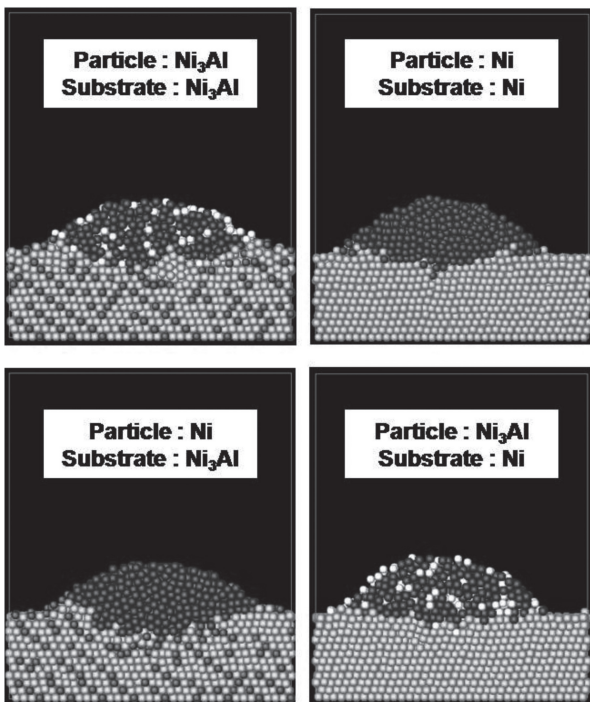


Fig.5 Cross-sectional images of calculation model (15000 steps)

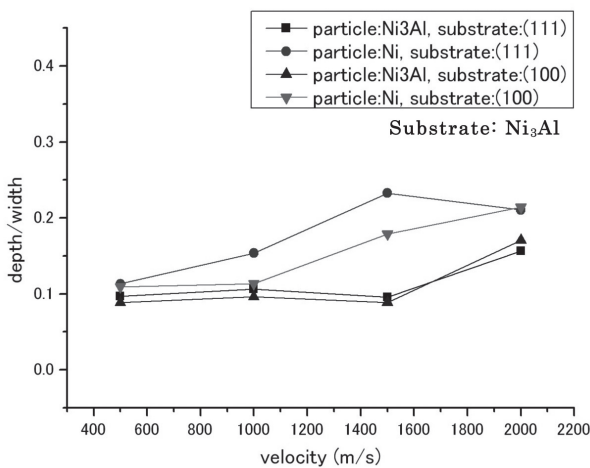


Fig.6 Relationship between depth/width ratio and particle velocity in 500 atoms simulation at 373K (Ni or Ni₃Al particles on Ni₃Al substrate)

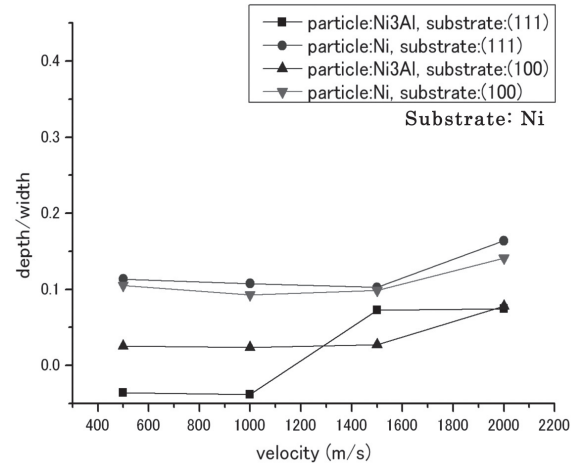


Fig.7 Relationship between depth/width ratio and particle velocity in 500 atoms simulation at 373K (Ni or Ni₃Al particles on Ni substrate)

これはTable 2のMorseポテンシャルに示したように，Ni同士の結合がNiとAlの結合よりもエネルギーが高いことから，NiがNi₃Alよりも構造的に強く，衝突の際に粒子と基材双方においてその影響が表れるためと予想される．このことからNi基超合金のコールドスプレー施工においては，粒子中のγ相と基材表面のγ'相が接触した際に，付着が生じやすくなるものと考えられる．

973Kにおける各粒子（500原子）が基材に対して衝突した際の侵入度の比較をFig.8およびFig.9に示す．Fig.6およびFig.7とこれらの2つのグラフを比較すると，明らかに温度が高い場合に高い侵入度を示していることがわかる．これらの傾向はFig.10およびFig.11に示す粒子2000原子，温度973Kの場合にも同様に認められた．またJ. L. Liuらによって，単結晶Ni基超合金において，結晶方位による機械的特性の違いが認められることが報告されている¹⁵⁾が，今回の結果においても基材の面方位の点から比較すると，基材表面が

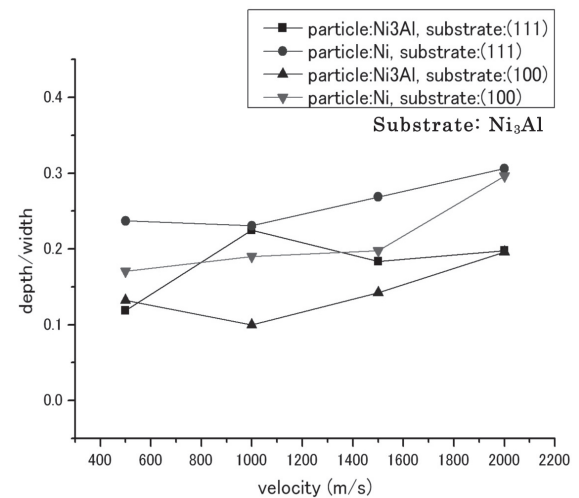


Fig.8 Relationship between depth/width ratio and particle velocity in 500 atoms simulation at 973K (Ni or Ni₃Al particles on Ni₃Al substrate)

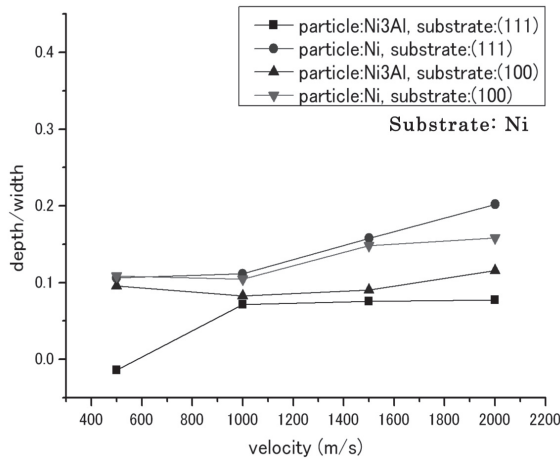


Fig.9 Relationship between depth/width ratio and particle velocity in 500 atoms simulation at 973K (Ni or Ni₃Al particles on Ni substrate)

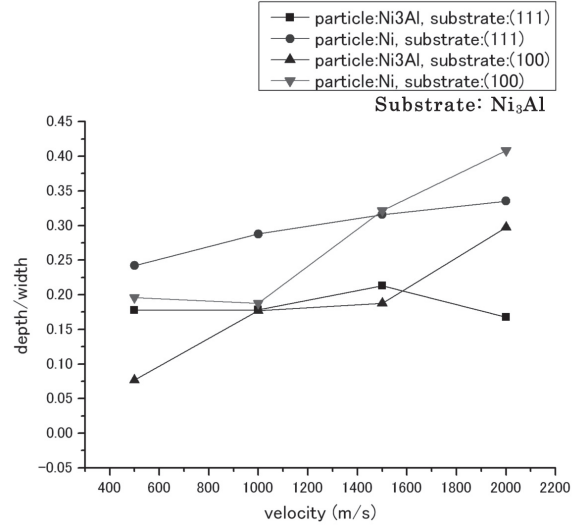


Fig.11 Relationship between depth/width ratio and particle velocity in 2000 atoms simulation at 973K (Ni or Ni₃Al particles on Ni substrate)

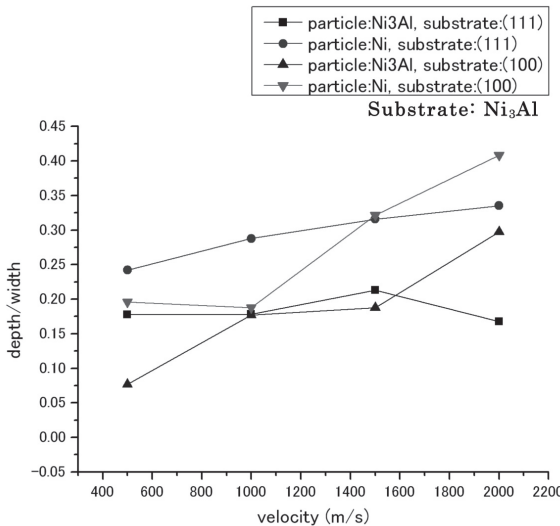


Fig.10 Relationship between depth/width ratio and particle velocity in 2000 atoms simulation at 973K (Ni or Ni₃Al particles on Ni₃Al substrate)

(100) 面の場合に比べて、FCC金属の最安定面である(111)面においてdepth/widthが高い値を示している。これはFCC構造の(111)面および(100)面における原子の配列の違いが原因と考えられる。Fig.12に2つの面方位の基本的な原子構造を示す。Fig.12の両構造に紙面奥方向の力が加わった場合、(111)面では1層目の原子の下層への移動には下の3原子を押し除けるのに対し、(100)面では4原子を押し除ける必要がある。さらに(100)面では3層目が1層と同様の原子配列であるため、この原子によっても、紙面奥方向への1層目からの原子の移動が阻まれる。このことから(100)面よりも、(111)面の方が1方向からの力に対して塑性変形が生じやすく、粒子衝突の際に粒子と基材とが付着しやすい可能性が考えられる。

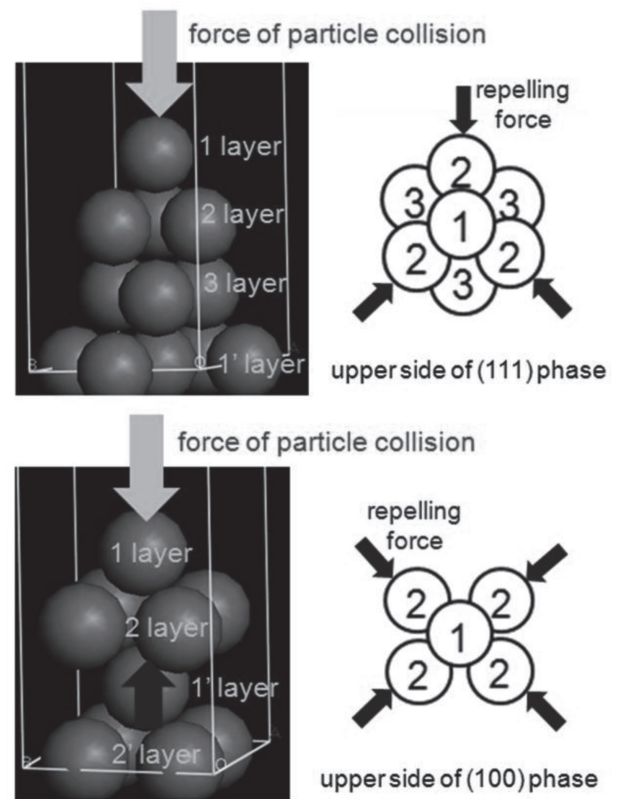


Fig.12 Simplified structure of Ni (111) and (100) phases, and its response to stress from the upper side

3.2 仮想原子モデルによる粒子付着への影響評価

Fig.13に4つのパラメータの異なる仮想原子を固溶させたNi基材に対するNi粒子の侵入度を示す。元のNiのみの基材に対する侵入度と比較すると、原子間距離を変化させたXc原子およびXd原子において、侵入度に顕著な上昇が見られ、特に距離を大きくしたXcを固溶させた場合に大きな値を示した。このことから固溶原子による結晶格子のひずみが、CS法による粒子の付着において影響を与えることが予想される。よって、Ni(原子半径計測値:149 pm)と比較して原子半径の大きい元素がNi基超合金基材表面近傍に存在することが、CS施工において皮膜形成に有利に働く可能性が高いと予想される。IN738LC含有元素においては、W(193 pm)、Nb(198 pm)およびTa(200 pm)などがその例として考えられる。

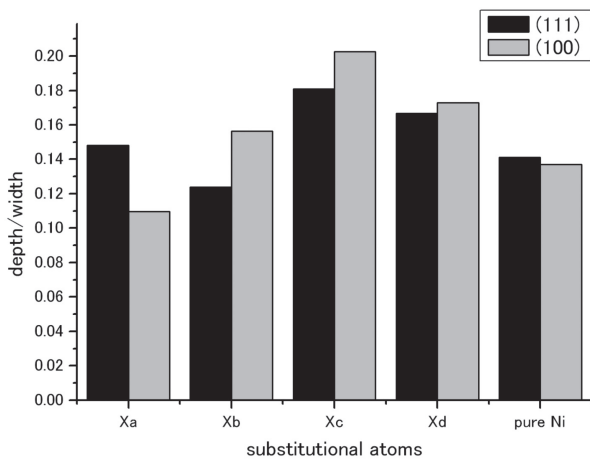


Fig.13 Effects of substitutional atoms on the degree of adhesion

4. まとめ

上述したように、分子動力学を用いた数値シミュレーションによって、結晶構造や化学組成の異なる原子・分子の付着の可能性や、粒子の衝突する面の結晶方位の違いによる粒子付着の容易さ等を知ることができ、粒子付着メカニズム解明の一助となることが期待される。

また、分子動力学法は、仮想原子を用いた解析も可能であり、最も結合強度が強くなるであろう原子を想定し、その原子の持つ特性に近い原子を実際の原子から選ぶことにより、結合強度改善の可能性が得られる。

ただし、取り扱える原子の数に限りがあり、実際のコールドスプレーで取り扱う粒子や基材の原子数を考慮した解析はまだ課題が多い。しかし、コールドスプレーにおけるナノレベルでの付着挙動を評価するためには有効な手法であり、今後の更なる発展が期待される。

文 献

- 1) A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev, A.N. Papyrin : Dokl. Akad. Nauk SSSR318, (1999), 1062-1065.
- 2) H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye : Bonding mechanism in cold spray, Acta Materialia, **51** (2003), 4379-4394.
- 3) R. C. Dykhuizen, M. F. Smith, D. L. Gilmore, R. A. Neiser, X. Jiang and S. Sampath : Impact of High Velocity Cold Spray Particle, J. of Thermal Spray Technology, **8**, 4, (1999), 559-564.
M.R. Khajavi, M.H. Shariat, Failure of first stage gas turbine blades, Engineering Failure Analysis, **11** (2004), 589-597.
- 4) Wen-Ya Li, Hanlin Liao, G. Douchy, C. Coddet, Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder, Materials and Design **28** (2007), 2129-2137.
- 5) Wen-Ya Li, Wei Gao, Some aspects on 3D numerical modeling of high velocity impact of particles in cold spraying by explicit finite element analysis, Applied Surface Science **255** (2009), 7878-7892.
- 6) 恩地智史, 小川和洋, 久保百司, 分子動力学法によるコールドスプレーで施工したNi基超合金粒子の付着メカニズムの基礎的検討, 溶射, **46** (2009), 116-120.
- 7) L. A. Girifalco, V. G. Weizer, Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals, Physical Review, **114** (1959), 687-688.
- 8) Miura Ryuji, Miyamoto Akira, Development of Molecular Dynamics Calculation Software with Virtual Reality and its Application to the Dynamics of Crystal Growth Processes, IEICE technical report. Electron devices, **18** (1996), 97-104.
- 9) The effect of thermal exposure on the γ' characteristics in a Ni-base superalloy, R. Sharghi-Moshatghin, Journal of Alloys and Compounds, **368** (2004) 144-151.
- 10) L. A. Girifalco, V. G. Weizer, Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals, Physical Review, **114** (1959), 687-688.
- 11) Kiyohiro Ito, Deposition mechanisms of low pressure type cold spray coatings, The Japan Society of Mechanical Engineers, **42** (2007), 183-184.
- 12) M. Grujicic, Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process, Materials Science and Engineering, **A368** (2004), 222-230.
- 13) Yuji Ichikawa, Elucidation of Deposition Mechanisms of Cold-Gas-Dynamic-Sprayed MCrAlY Coatings Focused on Nano-Structure, (2007), 122-126.
- 14) 吉岡洋明, 土井裕之, 発電用ガスタービンの材料技術, 日本ガスタービン学会誌, **32** (2004), pp.130-162.
- 15) J.L. Liu, T. Jin, Anisotropy of stress rupture properties of a Ni base single crystal superalloy at two temperatures, Materials Science and Engineering **A479** (2008), 277-284.

コールドスプレー法における各種材料皮膜のアプリケーションとセラミックス成膜について*

山田 基宏*, 中野 裕美*, 福本 昌宏*

Applications of Cold Sprayed Coatings and Ceramic Coating*

Motohiro YAMADA*, Hiromi NAKANO*, Masahiro FUKUMOTO*

1. はじめに

コールドスプレー法が開発されてから約20年が経過し、国内外における溶射関連会議でのコールドスプレーに関する講演件数も年々増加している¹⁾。他の特集記事でも書かれているように、固体粒子の付着現象やガスおよび粒子の流れ等に関するプロセスの基礎的理解が進んでおり、実産業分野への展開が期待されている。コールドスプレー技術に対する関心が高まる一方、実際にコールドスプレーを用いたアプリケーションに関する情報は少ないのが実情である。コールドスプレー勉強会²⁾における参加者へのアンケートにおいても、関心の高い(取り上げてほしい)テーマとして「コールドスプレーのアプリケーション」という回答が多い。著者らの研究室にもコールドスプレーに関する技術相談や共同研究開発を行っている事例があるが、いずれも秘密保持契約により公開することができない。また、企業においても顧客情報にかかわることから公にはできないという事情から、現時点で得られる情報が少ないものと思われる。本報では、著者らが知り得る範囲で、これまでに報告されているコールドスプレー皮膜のアプリケーションおよび今後期待されるアプリケーションについて、各材料皮膜について概説する。また、著者らが取り組んでいるセラミックス成膜に関しても紹介する^{3,4)}。なお、本報では低圧型、高圧型といった装置に関しては考慮せず、コールドスプレー法全体でのアプリケーション事例として紹介させていただく。

2. 銅皮膜

コールドスプレー法に関し、世界中で最も多く研究されている材料が銅であると思われる。従来の溶射技術では困難であった純銅をほとんど酸化させることなく、大気中で高速に

成膜することが可能であるため、放熱部材や導電部材などへの期待から、コールドスプレー技術が注目を集めるきっかけになった材料であるといえる。そのため、銅皮膜の用途としては、その熱伝導性や導電性を利用したものが多い。

ドイツの溶射加工業者であるobz社は早期からコールドスプレー皮膜の用途開発を行っており、放熱部材などへの実用化を実現している。銅皮膜の具体的なアプリケーションとしては、ハイブリッド自動車のセンサーの導電部分としてコールドスプレー皮膜の施工を行っている。また、プラズマ技術工業では国際熱核融合実験炉のTriangular Supportへの良熱伝導皮膜作製実験を進めている⁵⁾。これ以外にも各種電力設備への応用が検討されている。

その他、検討されている用途として、ポリマーやセラミックス等の絶縁基板上への導電層形成への適用について報告されている^{6,9)}。セラミック基板上への導電パターンニングをコールドスプレーにより形成した例をFig.1に示す。銅皮膜についてはこのような電気電子分野への応用展開が今後進んでいくものと思われる。

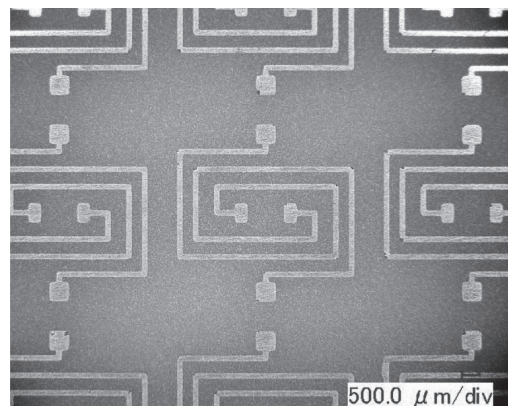


Fig. 1 Cold-sprayed Cu line pattern on alumina substrate.

*原稿受付 2011年3月28日

*豊橋技術科学大学 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)

*Toyohashi University of Technology (1-1, Tempaku, Toyohashi, Aichi, 441-8580, Japan)

3. その他純金属皮膜

純金属をほとんど劣化させることなく、高速で成膜できるという利点から注目されているアプリケーションに、スパッタリング用ターゲット材料がある。Ta, Ti, Cr, SnおよびZnなどの純金属をターゲット材料として用いるためには、材料の純度と共に10~15mmの膜厚が求められる。そのため、スパッタリング用ターゲット材料はコールドスプレー皮膜のアプリケーションとして極めて有望視され、量産加工も始まっている^{5, 10, 11)}。また、スパッタリング用ターゲットとしては、新規製造以外の検討もなされている。ターゲット材料は使用中に部分的に減っていく。そのため、使用済みターゲット材に同種材のコールドスプレー成膜による補修を行うことで、再利用する試みも行われている¹²⁾。

また、これ以外に亜鉛を用いた鋼板への亜鉛コーティングや、溶接部への腐食防止亜鉛コーティングが報告されている¹⁰⁾。

4. その他合金および複合材料皮膜

一般的な構造部材として純金属が用いられる場合は稀であり、多くは合金や複合材料が用いられている。ここではアプリケーション事例が報告されているが、具体的な材料が明示されていないものなどを、その他合金材料として紹介させていただく。

現在のコールドスプレー適用事例として最もよく目にするものに「補修」がある。補修についての具体的なアプリケーション例は後述する他の材料においても多く報告されているように、損傷した部材へのコールドスプレー肉盛りによる補修は重要なアプリケーションとされている。

アルミニウム系材料を用いた報告事例として、自動車分野においてはアルミホイールのリムの形状補修、アルミ製ブロックの形状再生補修等が挙げられる¹⁰⁾。国際会議等におけるコールドスプレーのアプリケーションとして、米軍およびオーストラリア軍での適用事例がたびたび報告されているが、軍用機として用いられているC-160航空機のプロペラ部や、CH-53ヘリコプターのランディングギア部、SH-60シーホークの回転翼部等への補修に用いられている。これら構造部材の補修技術としては、今後さらに広い産業分野へと適用が進んでいくものと思われる。

実用途としての報告事例はまだないが、金属基複合材料(Metal Matrix Composites: MMC)やサーメット材料の成膜事例について、近年多くの研究発表がされている¹³⁻¹⁶⁾。今後はこれら複合材料を用いたアプリケーションについても期待できる。

5. セラミックス皮膜

コールドスプレー法により得られるセラミックス皮膜の実用例はまだ報告されていない。これは、本法が衝突粒子の塑性変形による接合を主なメカニズムとしていることから、脆

性材料であるセラミックスの成膜は極めて困難とされてきたことに起因する。これに対し、著者らは一部セラミックス材料の厚膜形成に成功していることから、その研究経緯の概要とアプリケーションの可能性について示す。

セラミックス材料の厚膜が必要な場合、通常はプラズマ溶射による成膜が行われる。溶射法による光触媒酸化チタン(TiO_2)成膜についても、これまでに多くの取り組みが成されてきた¹⁷⁻¹⁹⁾。しかし、酸化チタンを光触媒の用途での適用を考えた場合、大きな問題がある。 TiO_2 結晶系の中で光触媒特性が高いアナターゼ型は、 TiO_2 の融点である2181Kより低い1173Kで光触媒特性の低いルチル型へと不可逆的に相変態を起こす。そのため、プラズマや燃焼炎を用いて原材料を溶融または半溶融状態にまで加熱することが前提となる溶射法を用いたアナターゼ型 TiO_2 の成膜は原理的に不可能といえる。そこで、著者らは原料粉末を固体のまま堆積させることで、材料特性を維持できるコールドスプレー法に着目し、成膜を試みた。

コールドスプレー法により、窒素を作動ガスとして作製した TiO_2 皮膜の断面および表面観察像の一例をFig.2に示す。図より軟鋼(SS400)基材上に100 μm 以上の厚さの皮膜が形成されていることがわかる。使用した原料粉末の粒径が15 μm 程度であることから、他の研究者らによるセラミックス成膜の報告²⁰⁻²²⁾で見られる粒子単一層のみの皮膜ではなく、積層粒子により形成されていることが確認できる。皮膜表面観察結果から、固体粒子積層による凹凸の多い表面であることがわかる。また、Fig.3に示す原料粉末および皮膜のX線回折結果から、固体粒子積層であるコールドスプレーにより作製された皮膜はルチル型への結晶相変態を起こしておらず、原料粉末と同じアナターゼ相を維持していることがわかる。このことから、コールドスプレーによりアナターゼ型 TiO_2 のみから構成される厚膜の作製が可能であることを確認した。

コールドスプレーにより得られた TiO_2 皮膜は、光触媒活性の高いアナターゼ相のみから構成されていたため、高い光触媒特性が期待できる。皮膜の光触媒特性評価としては、光触媒材料の空気清浄性能試験方法として規定されているJIS R 1701-1を参考にしたNOX除去率測定システムにより行った。原料粉末および各ガス条件で作製したコールドスプレー皮膜のNO除去率測定結果をFig.4に示す。図より、コールドスプレー皮膜は、原料粉末と同等の80~90%の除去率を示していることがわかる。これは原料粉末のアナターゼ型から相変態を起こさず、特性を維持した皮膜が形成されていることと、多孔質な皮膜(気孔率約30%)であることから、高い光触媒特性を示したといえる。

このように、コールドスプレー法を用いることによって優れた特性を有する光触媒 TiO_2 皮膜の作製が可能であることが示された。では、なぜセラミックスの成膜が可能となったのか。原料粉末に着目し、調査したところ、結合剤を用いず、粒子合成の段階で凝集して析出した凝集粉末のみが堆積可能であった。通常は不可能とも思える、衝突エネルギーのみに

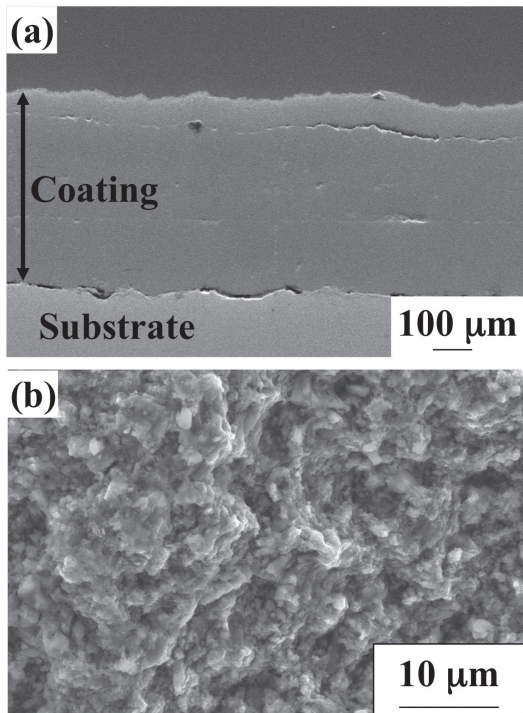


Fig. 2 Cold-sprayed TiO₂ coatings on mild steel substrate (gas pressure: 3MPa, gas temperature: 400 °C). (a) cross section, (b) surface.

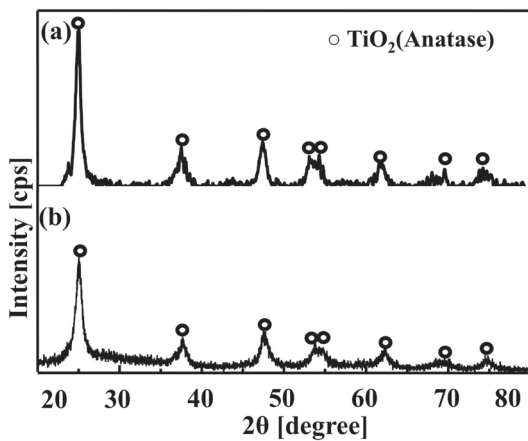


Fig. 3 XRD spectra of (a) feedstock powder, (b) coating (gas pressure: 3MPa, gas temperature: 400°C)

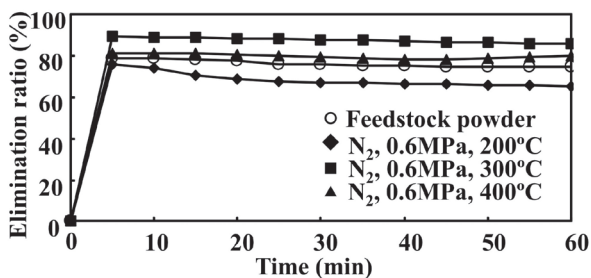


Fig. 4 NO elimination test results of feedstock powder and coatings.

よる固体セラミックス粒子の付着・堆積現象について、未だ付着機構の全容解明には至っていないが、これまでに明らかとなっているコールドスプレー成膜可能な原料粉末粒子の特徴について、以下に述べる。

コールドスプレー法による成膜が可能であった凝集酸化チタン粉末の走査型電子顕微鏡 (SEMおよびFE-SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察結果をFig.5に示す。著者らは、このFig.5 (a), (b), (c) の観察結果より、コールドスプレー法における固体セラミックス粒子付着における三大要因を見出し、提案する。Fig.5 (a) に示されるように、粒子は微細な一次粒子により構成されるが、15 μm程度の粒子径にまで凝集している。微細粒子では超音速ガス流によって形成される衝撃波を通過することができず、付着に至らない。そのため、第一の因子として、凝集により15 μm程度の粒子

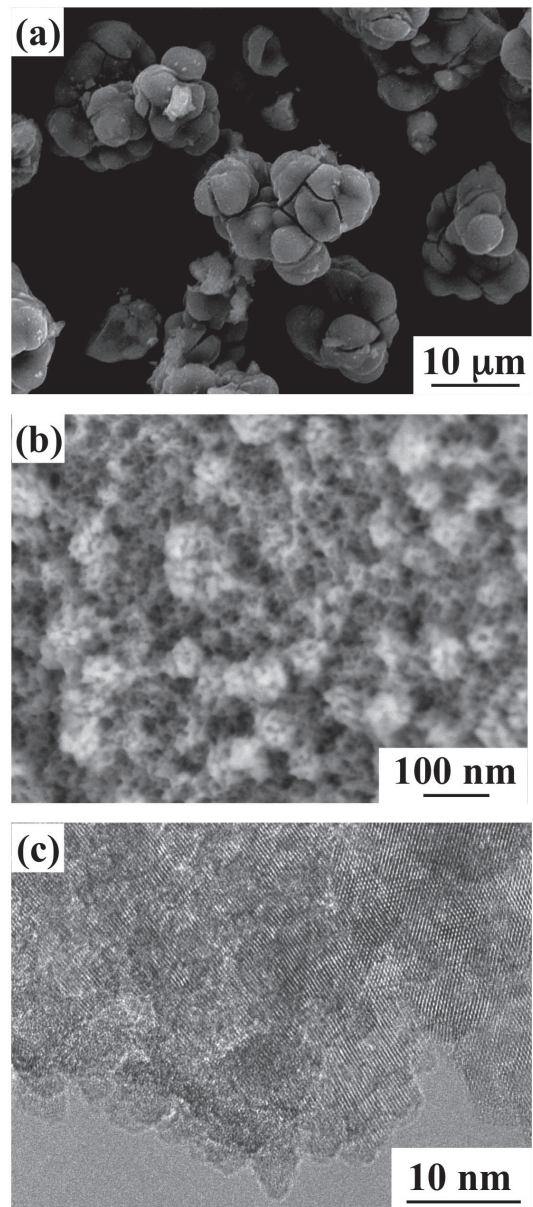


Fig. 5 TiO₂ feedstock powder (a) SEM image, (b) FE-SEM image, (c) TEM image.

径であることが求められる。次に, Fig.5 (b) に示される FE-SEM による粒子表面観察結果から, 多孔質な組織であることがわかる。コールドスプレーにおいて, 原料粉末の気孔率は粒子付着に大きく関与し, 多孔質なものが衝突時の偏平を促進し, 優位であることは, サーメット材料の研究において報告されている¹⁶⁾。第二の因子は, この多孔質な粒子構造である。最後に, Fig.5 (c) の TEM 観察結果より, 3nm 程度の一次粒子が確認できるが, その結晶配列を見ると, 複数の一次粒子に渡って連続していることがわかる。このような粒子構造はエピタキシャルアセンブリによるナノクリスタルとして報告されている²³⁾。詳細に関しては現在も調査中であるが, 独自に粒子合成を行い, 粒子構造を制御した検証実験においても, この構造を有する粉末のみが積層成膜可能であった。そのため, 第三の因子は衝突時に偏平・付着しやすいナノ構造を有する粉末材料であるといえる。このような特殊な構造を有する粒子を超音速で衝突させることにより, 塑性変形に近い偏平現象を起こし, 基材へ付着・堆積すると考えている。

Fig.6 に, 平滑ステンレス鋼基材表面へ捕集した単一付着粒子の外観と断面図を示す。衝突粒子は基材を变形させることなく, 自らが变形して付着している様子が観察できる。このように, 通常の装置および成膜条件を用いても, 用いる原料粉末を適正化することにより, 従来は極めて困難とされてきたコールドスプレーによる固体セラミックス材料の積層成膜を実現可能にした。

この TiO₂ 皮膜のアプリケーションに関しては, 光触媒作用を用いた大気浄化, 水質浄化およびセルフクリーニングが挙げられる。また, TiO₂ が生体材料としても適用可能であ

ることから, 光触媒による抗菌機能を持ったインプラントの作製も可能だと考えられる。他のセラミックス材料に関しては, まだ厚膜作製実績はないが, 著者らが提案する三大要件を満たすセラミックス粉末を用いることによって, 他のセラミックス材料の成膜も可能になり, アプリケーションの幅は広がっていくものと考えられる。

6. まとめ

本稿では, これまでに報告されているコールドスプレーのアプリケーションについて, 著者らの知る限りをまとめさせていただいた。最近の溶射やコールドスプレーに関する国際会議等においては, 新しい装置やアプリケーションに関する講演が非常に多く感じる。これはコールドスプレー技術が実用段階に達しているものと考えられる。今後, 今回紹介したセラミックス材料など, 新しいアプリケーションが開発され, コールドスプレー法が発展していくことを期待する。

文 献

- 1) 榊和彦: コールドスプレー/キネティックスプレーの概要と最新動向, 機能材料, **29**, 7 (2009), 6-15.
- 2) コールドスプレー勉強会 HP:
<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jtss/cs.htm>
- 3) M. Yamada, Y. Kandori, K. Sato and M. Fukumoto: Fabrication of Titanium Dioxide Photocatalyst Coatings by Cold Spray, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, **3** (2008), 210-216.
- 4) M. Yamada, H. Isago, H. Nakano and M. Fukumoto: Cold Spraying of TiO₂ Photocatalyst Coating With Nitrogen Process Gas, *J. Therm. Spray Technol.*, **19** (2010), 1218-1223.
- 5) 深沼博隆, 黄仁忠: 高圧高温型コールドスプレー装置の開発とその応用の動向, 機能材料, **29**, 7 (2009), 35-44.
- 6) R. Lupoi, W. O' Neill: Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray, *Surf. Coat. Technol.*, **205** (2010), 2167-2173.
- 7) B. Wielage, T. Grund, C. Rupprecht, S. Kuemmel: New method for producing power electronic circuit boards by cold-gas spraying and investigation of adhesion mechanisms, *Surf. Coat. Technol.*, **205** (2010), 1115-1118.
- 8) K.-R. Donner, F. Gaertner, T. Klassen: Metallization of Thin Al₂O₃ Layers in Power Electronics Using Cold Gas Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, **20** (2011), 299-306.
- 9) 伊澤守康: 噴射加工用ノズルの特徴と応用, 砥粒加工学会誌, **52**, 10 (2008), 565-568.
- 10) 成田章: 低圧携帯型および低圧音速型コールドスプレーの市販装置とその適用事例, 機能材料, **29**, 7 (2009), 52-58.
- 11) J. Villafuerte, D. Wright: An Alternative Solution for Sputtering Targets for High-Volume Thin-Film Deposition, *Weld. J.*, **89**, 9 (2010), 28-30.
- 12) 仲館創: コールドスプレー用粉末の開発と適用事例, 機能材料, **29**, 7 (2009), 75-82.
- 13) Q. Wang, K. Spencer, N. Birbilis, M.-X. Zhang: The influence of ceramic particles on bond strength of cold spray composite coatings on AZ91 alloy substrate, *Surf. Coat. Technol.*, **205** (2010), 50-56.
- 14) W.-Y. Li, C. Zhang, H. Liao, J. Li, C. Coddet: Characterizations of cold-sprayed Nickel-Alumina composite

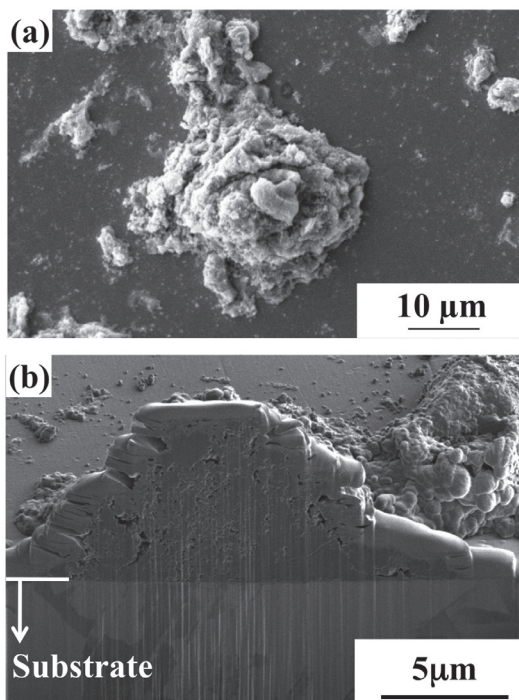


Fig. 6 Cold-sprayed TiO₂ splat (a) top-view, (b) cross-section.

- coating with relatively large Nickel-coated Alumina powder, Surf. Coat. Technol., **202** (2008), 4855-4860.
- 15) A. Sova, A. Papyrin, I. Smurov: Influence of Ceramic Powder Size on Process of Cermet Coating Formation by Cold Spray, J. Therm. Spray Technol., **18** (2009), 633-641.
 - 16) P.-H. Gao, Y.-G. Li, C.-J. Li, G.-J. Yang, C.-X. Li: Influence of Powder Porous Structure on the Deposition Behavior of Cold-Sprayed WC-12Co Coatings, J. Therm. Spray Technol., **17** (2008), 742-749.
 - 17) 福本昌宏, 村山浩之, 鄭澄教: 溶射法による光触媒チタニア皮膜の創製とその特性評価, 溶接学会論文集, **19** (2001), 570-576.
 - 18) C. Lee, H. Choi, C. Lee, H. Kim: Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂ plasma sprayed coating, Surf. Coat. Technol., **173** (2003), 192-200.
 - 19) F.L. Toma, G. Bertrand, S.O. Chwa, D. Klein, H. Liao, C. Mmeunier, C. Coddet: Microstructure and photocatalytic properties of nanostructured TiO₂ and TiO₂-Al coatings elaborated by HVOF spraying for the nitrogen oxides removal, Mater. Sci. Eng. A, **417** (2006), 56-62.
 - 20) G.-J. Yang, C.-J. Li, F. Han, W.-Y. Li, A. Ohmori: Low temperature deposition and characterization of TiO₂ photocatalytic film through cold spray, Appl. Surf. Sci., **254** (2008), 3979-3982.
 - 21) J. Vlcek, L. Gimeno, H. Huber, E. Lugscheider: A Systematic Approach to Material Eligibility for the Cold-Spray Process, J. Therm. Spray Technol., **14** (2005), 125-133.
 - 22) T. Klassen, F. Gaertner, T. Schmidt, J.-O. Kliemann, K. Onizawa, K.-R. Donner, H. Gutzmann, K. Binder, H. Kreye: Basic principles and application potentials of cold gas spraying, Mat.-wiss. u. Werkstofftech., **41** (2010), 575-584.
 - 23) 加藤一実: 誘電体ナノクリスタルの低温合成, セラミックス, **45** (2010), 68-71.

コールドスプレー法におけるWCサーメット粉末の開発とその成膜について*

北村 順也*, 佐藤 和人*

Development of WC cermet powders for cold spray**

Junya KITAMURA*, Kazuto SATO*

1. 緒言

WC-Co (炭化タングステン-コバルト) に代表される超硬合金は、硬さと破壊靱性に優れる特長から、各種切削工具や耐摩耗性が要求される様々な部材に幅広く用いられている。その原料となるタングステン鉱石の埋蔵量はレアメタルの一つとして定義されるように多くない。また、産出国も偏在しており、世界の生産量の約83% (2003年) を中国が占めている¹⁾。世界規模での需要増加と産出国の国家的資源戦略の結果、資源確保の困難な状況と価格高騰が長期に渡り継続している。従って、WCの大半を使用する超硬工具メーカーでは、WC-Coの代替となる元素やその組み合わせの探索や使用済み工具の再利用等、様々なWC使用量低減の開発・取り組みを進めつつある²⁾。この省資源のためのアプローチの一つとして、WC系材料を用いたコーティング技術の適用が考えられる。基材の選定は自由なので、安価で資源の豊富な鉄系材料を基材に用いて、表面のみをコーティングすることによりWC使用量の低減が原理的に可能になる。この技術が焼結バルク体の利用分野の一部にでも適用されれば、トータルのWC消費量低減に貢献でき、資源確保の困難な状況とWC価格高騰のリスクに対する改善効果が期待できる。

産業分野における超硬合金の成膜技術としては、実用性と汎用性に優れた酸素支燃型高速フレーム (HVOF) 溶射が最も広く利用されている。このプロセスは原料粉末を2000~3000℃のジェットフレームにより溶融・加速させ、500~1200 m/sという超音速にて基材へ衝突・堆積させるものであり³⁾、緻密かつ密着性の良い皮膜を作成することができる。HVOF溶射によるWC-Co皮膜は、高硬度でアブレッシブな摩耗特性に優れるという特長を有している。しかしながら、その破壊特性(靱性)は焼結バルク体と比較して大きく劣っているため、機械的な衝撃に対してチッピングやクラックが発生しやすくなり、利用分野の拡大において大きな

壁となっている。WC-Co溶射皮膜の脆さの要因として、溶射時における (i) WCの脱炭による脆性な W_2C 相の生成、(ii) WCのCoバインダーへの溶解による脆性な η 相 (W_3Co_3C , W_2Co_4C 等) やアモルファス相の生成が主な要因であると考えられている⁴⁾。WCとCoの共晶温度は1310℃程度であるため⁵⁾、従来HVOFの温度帯では、これらの脆性相生成は避けられない。そのため、不活性雰囲気中で時間をかけて加熱冷却して作製するWC-Coバルク体が純粋にWCとCoの二相からなるのに対し、HVOF溶射法により作製される皮膜は化学的な組成の点から全く異なるものになっているといっても過言ではない。逆にいえば、これら溶射プロセス時の劣化反応を抑える、具体的には飛行粒子の温度を下げつつ、かつ緻密な皮膜を作成することが出来れば、現在のWC系コーティングの特性を飛躍的に改善させることが期待できる。

近年、溶射技術分野では、材料の融点以下の温度環境下で粒子を高速度に加速し、基材に衝突させて堆積させる低温成膜手法(最近ではKinetic sprayというカテゴリーでも呼ばれつつある)が提案されている。その代表例が、本解説で主に触れるコールドスプレー (CS) 法であり、本手法により、有害相として考えられる W_2C やアモルファス相の無いWC-Co皮膜の形成に成功した研究例がいくつか報告されている^{6,7)}。ただし、これらの作製されたWC-Co皮膜の破壊特性や耐摩耗性に関しては調査例が少ない。また、従来のHVOF溶射法を改良したウォームスプレー (WS) 法(別名:二段式高速フレーム溶射法)⁸⁻¹¹⁾も、その制御可能なガス温度範囲(500~2000℃)からKinetic sprayの一種として分類されると考えられる。さらに、HVOFと類似するが、空気を用いる空気支燃型高速フレーム (HVOF) 溶射もHVOFよりも低温雰囲気中で成膜できる手法である¹²⁾。

CSは緻密金属皮膜が形成可能であり、WC系サーメットの研究でもそれが示されている。加えて、基材に与える熱影響が少ない。事実、溶射距離は数cm程度が可能であり、

※原稿受付 2011年6月27日

* (株)フジミインコーポレーテッド溶射材事業部 (〒509-0103 岐阜県各務原市各務東町5丁目82-28)

** Thermal Spray Materials Dept., Fujimi Incorporated (5-82-28, Kakamihigashi-machi, Kakamigahara, Gifu Pref. 509-0103 Japan)

WS, HVAF, HVOF等の20~40cmよりも遥かに短い。従って、熱による劣化や変化に敏感な基材への成膜が可能になり、HVOF等の適用が困難な用途にCSが適用でき、使用用途が広がる可能性がある。更に小型CSガンも提案・市販されており、現場補修が容易になる。ヘリウムよりも遥かに安価な窒素ガスでの成膜が可能になれば施工コストも大幅に下がり、HVOF等の代替すら視野に入る。以上の背景より、筆者らは2006年頃より低温溶射プロセスに適したWC系サーメット粉末の開発を進めている。CSではHVOF用に最適化されたWCサーメット粉末では成膜が困難である。従って本解説では、これまでの取り組みより、CSにおけるWCサーメット粉末の改良並びに成膜例について紹介する。

2. コールドスプレー (CS) 法による WC系サーメット粉末の成膜例

2-1 WC-Co粉末の最適化と成膜例^{13, 14)}

粒子径が0.2 μmのWC粒子を用いて、Co含有量が異なる3種類(12, 17, 22wt%)の造粒焼結粉末を用意し、それぞれHVOFでの標準的な顆粒径の粉末(-45+15 μm)と、細かい顆粒粉末(-20 μm)を作製した(表1)。WC-17wt%Coについては、粒子径が2 μmのWCの粉末も作製した。図1に典型的な粉末のSEM像を示す。SUS304(30×60×2.5 mm)基材にアルミナグリットによるサンドブラストを行い、基材

の脱脂及び粗面化前処理を行った。表2にCS(信州大学製試作機)とHVOF(Praxair製JP-5000)の成膜条件を示す。HVOFについては、No. 3, 5, 7の3種類のみ成膜を実施した。

全ての粉末でCS皮膜が形成された。図2に、WC-12wt%Co(WC粒子径0.2 μm)皮膜の断面光学顕微鏡像を示す。CS皮膜には、HVOF皮膜で観察されるサイズの気孔が無く、緻密な組織であることが確認された。データは割愛するが、X線回折パターンからはWCとCoのピークのみ観察され、アモルファス相やW₂C相は確認されなかった。図3に、皮膜のビッカース硬度とスガ摩耗試験(研磨紙:SiC F180, 荷重:30.9 N, 炭素鋼JIS SS400体積摩耗量を基準とした体積摩耗比)により調べられた耐摩耗特性の結果を示す。CS皮膜では、低Co量ほど高硬度になり、また、小顆粒径の方が高硬度になる傾向であった。WC粒子径に関しては、0.2 μmのほうが高硬度であった。結果、小顆粒径WC-12Co

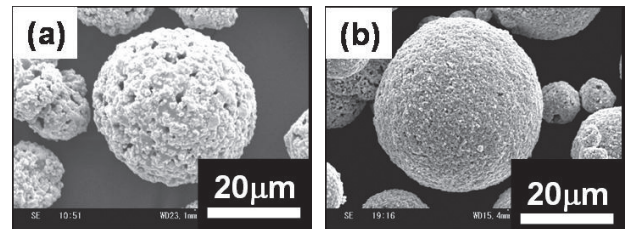


図1 WC-17Co粉末(-45+15 μm)のSEM像, (a):No.7, (b):No.3)

表1 CS試験に用いたWC-Co造粒焼結粉末

No	WC 粒子径 (μm)	Co 含有量 (重量%)	顆粒径 (μm)
1	0.2 (BET 法)	22	-45+15
2			-20
3		17	-45+15
4			-20
5		12	-45+15
6			-20
7	2 (フィッシャー径)	17	-45+15
8			-10+0

表2 CS及びHVOF成膜条件

	作動ガス	ガス種	He
		ノズル入口圧力	3 MPa
コールドスプレー (信州大学)	粉末供給	ガス種	He
		方向	軸方向
	ノズル	先細末広円筒形 全長 370 mm	
	ガントラバース速度		20 mm/s
	溶射距離		15 mm
	HVOF JP-5000 (Praxair)	酸素流量	
灯油流量		0.32 l/min	
パレル長		203.2 mm	
基材距離		380 mm	

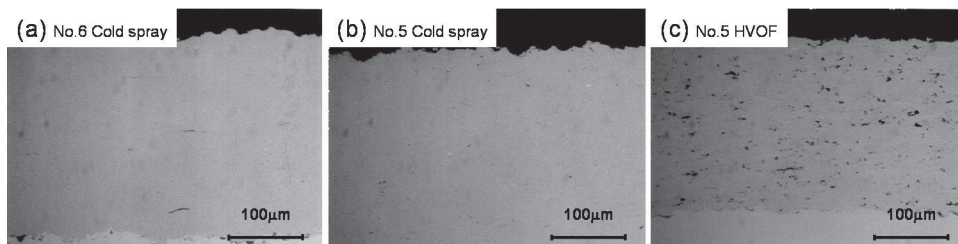


図2 CSとHVOF皮膜の断面光学顕微鏡写真

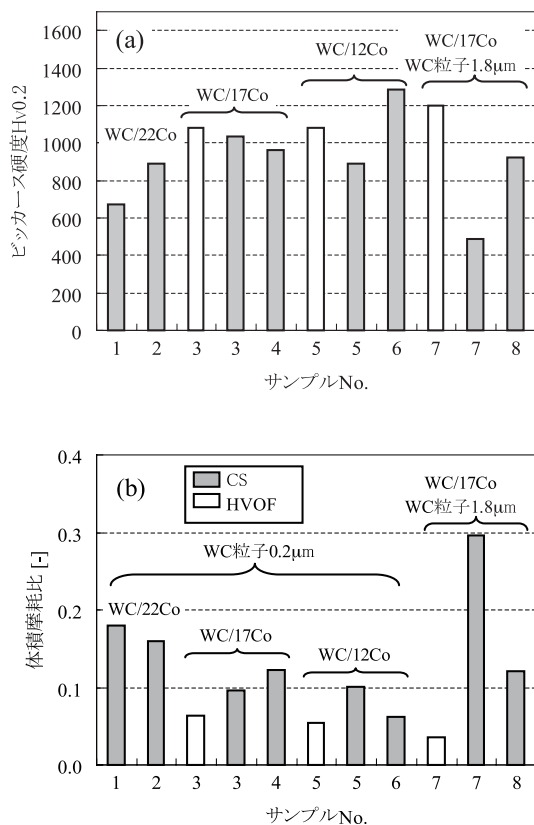


図3 CS及びHVOF皮膜の (a) ビッカース硬度と、(b) 体積摩耗比 (SS400対比)

のNo.6が最も高硬度で、HVOFと同等以上であった。低Co量、小顆粒径、小WC粒子径の場合において耐摩耗性が向上し、硬度と同様No.6が最も優れた。HVOF皮膜と比較しても、WCが2μmのNo.3や5とほぼ同等であったが、HVOFで最も耐摩耗性に優れるWC 2μmのNo.7には及ばなかった。

2-2 WC-CrC-Ni粉末の成膜例¹⁵⁾

前述のWC-Co粉末の知見を基に、粒子径が0.2μmのWCを用いた-20+5μm粒度のWC-20wt%CrC-7wt%Ni造粒焼結粉末を作製した。表3にCS(プラズマ技研製PCS-304)の成膜条件を示す。全ての成膜条件で基材上に数10μm程度の皮膜が形成された。表4に、結果の詳細をまとめる。ヘリウムを使用した条件では膜厚が60μm以上とならなかったが、窒素を使用した条件では350μmまで成膜することができた。窒素ガスがヘリウムより厚膜が形成できた理由は、ヘリウムと比較して高温ながら低速となる窒素ガスが、粉末の付着において有効であったと考えられる。近年、金属のCS研究において、粉末の基材衝突時の付着と侵食に関する報告がある¹⁶⁾。WCサーメットにおいても同様の付着要因が考えられる。

条件②で成膜した皮膜の断面SEM画像を図4に示す。WC-Co同様に緻密な組織を形成している。しかし、局所的に水平クラックの存在が確認されており、ラメラ間の結合力が低いと予測される。皮膜のビッカース硬度は1,400と

表3 CS成膜条件

	ガス条件	施工条件
条件①	N ₂ /1MPa 800°C	溶射距離 -20mm
条件②	N ₂ /4MPa 800°C	トラバース速度 -300mm/s
条件③	He/1MPa 800°C	基材 -SS400(鏡面)
条件④	He/2MPa 800°C	フィーダー -1rpm

表4 CS成膜試験結果

	膜厚
条件①	13μm/1pass (追加成膜未実施)
条件②	60μm/1pass (350μm/10passes)
条件③	36μm/1pass (58μm/10passes)
条件④	35μm/1pass (60μm/10passes)

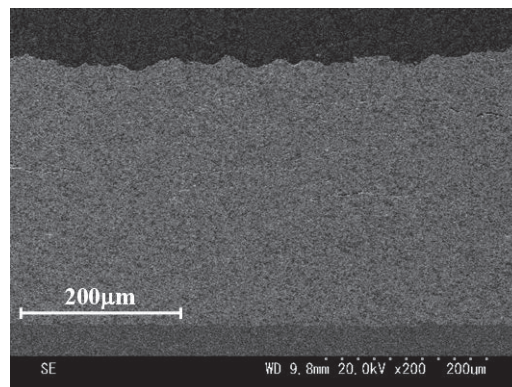


図4 高圧型CSによるWC-20wt%-7wt%Ni皮膜の断面SEM画像(条件②)

WC-CrC-NiのHVOF皮膜を超えた。一方、耐摩耗性はスガ摩耗試験による体積摩耗比がJIS-SS400対比で0.2程度であり、WC-CrC-NiのHVOF皮膜の半分程度の耐摩耗性を示した。耐摩耗性の結果に関しては前述のラメラ間の結合力が影響していると考えられる。摩耗環境によっては現状の皮膜でも適用できるケースはあると見込まれるが、ラメラ間の結合力を改善することで広範囲に適用できる耐摩耗性が期待できる。

2-3 WC-Fe基合金粉末の開発と成膜例¹⁷⁾

WCサーメットの金属バインダーはCoやNiが主流であり、他の金属バインダーとWCを組み合わせた研究報告例は少ない¹⁸⁾。CSではHVOF以上に材料の物性が溶射効率及び皮膜特性に敏感に影響する為、CoやNi以外にも最適なWCと金属材料を組み合わせる組成が出現する可能性が考えられる。中でもFe基合金は主成分となるFeの資源量が豊富であり、

添加する元素の組み合わせで多様性に富んだ溶射材料設計が可能である。本稿ではその例として、WC-25wt%[Fe-6wt%Si-2.5wt%Cr]の組成を用いたCS成膜例を報告する。粉末は粒子径が0.2 μmのWCを用いた-20+5 μm粒度の造粒焼結粉末を作製した。CSは高压型のプラズマ技研製PCS-203と低压型のOCPS社製DYMETを用いた。表5に各CS条件を示す。

高压型と低压型CSの両方で厚膜の形成ができた。図5に皮膜断面SEM画像を示す。両者とも緻密な皮膜を形成することができた。図6に硬度及びスガ摩耗試験によるJIS-SS400比較の体積摩耗量を示す。高压型CSで成膜した皮膜の方が硬度と耐摩耗性が優れている。この理由は飛行粒子速度の差と予測され、飛行粒子が高速となる高压型CSにおいて高硬度の皮膜が形成できたと考えられる。また、最新の結果では600℃・3MPa窒素ガスの高压型CS条件において、厚膜且つ高硬度の皮膜形成が確認できている(図7¹⁹⁾)。

3. 結論

冒頭で述べた資源の有効活用に加え、低エネルギー技術は低炭素社会という言葉で表現される重要な技術指針である。CSは低エネルギー技術としての可能性を秘めており、今後更なる発展が望まれる。WCサーメット粉末の開発並びに改

良により、CSによる厚膜形成を実現できた。一方、改善点も明確になっている。この改善点を着実に克服していくことで、省資源且つ低エネルギーの硬質皮膜形成技術として確立していくことが重要である。

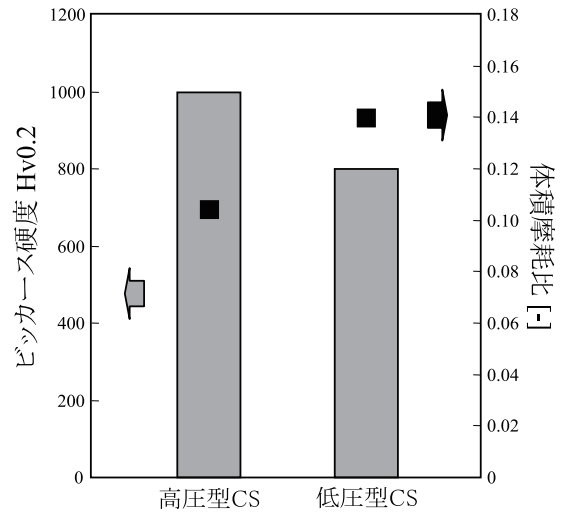


図6 CSによるWC-Fe合金皮膜のビッカース硬度と、体積摩耗比(SS400対比)

表5 高压型及び低压型CS成膜条件

		高压型CS	低压型CS
作動ガス条件	ガス種	He	Air
	ガス圧	1MPa	0.7MPa
	ガス温度	600℃	500℃
施工条件	トラバース速度	20mm/s	4mm/s
	パス回数	1回	
	溶射距離	15mm	20mm
	基材	SS400	

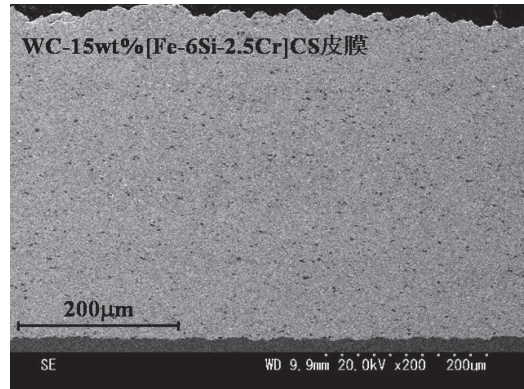


図7 高压型CSによるWC-Fe基合金皮膜の断面SEM画像

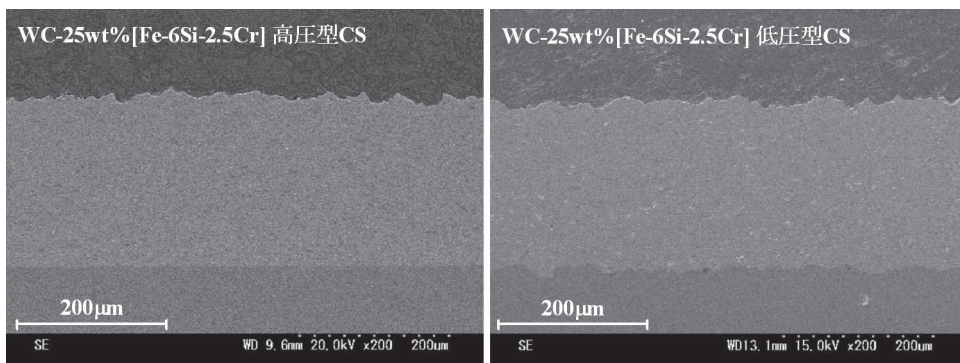


図5 CSによるWC-Fe基合金皮膜の断面SEM画像

謝 辞

本解説の内容の大部分は、信州大学の榊和彦准教授、東北大学の小川和洋准教授、徐道源博士らとの多年の共同研究の成果である。あらためて深甚の謝意を表す。

文 献

- 1) レアメタル備蓄データ集(各論) p.71, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構希少金属備蓄部, 平成20年3月
- 2) 例えば, 文部科学省と経済産業省共同の『元素戦略プロジェクト』と『希少金属代替材料開発プロジェクト』に詳しい。
- 3) H.Kreye, F.Gartner, A.Kirsten, R.Schwetzk, Tagungsunterlagen conference proceedings, Erding 2003, (2003), 5.
- 4) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, and K. Shinoda, Surf. Coat. Technol., **202**, (2007), 509.
- 5) 黒田聖治, 溶接学会誌, 第**75**巻, 8号, (2006), 17.
- 6) H.J. Kim, C.H. Lee, and S.Y. Hwang, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **391**, (2005), 243.
- 7) C-J. Li, G-J. Yang, P-H. Gao, J. Ma, Y-Y. Wang and C-X. Li, J. Therm. Spray Technol. **16**, (2007), 1011.
- 8) J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, H. Katanoda, K. Matsuo, and H. Fukunuma, Surf. Coat. Technol. **201**, (2006), 1250.
- 9) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato, and J. Kitamura, J. Therm. Spray Technol., **17**, (2008), 750.
- 10) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato, and J. Kitamura, J. Therm. Spray Technol., **19**, (2010), 81.
- 11) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato, and J. Kitamura, J. Therm. Spray Technol., DOI: 10.1007/s11666-011-9618-0, 2011
- 12) 滝澤浄明, 榊和彦, 宮嶋秀周, 佐藤和人, 北村順也, 第92回日本溶射協会全国講演大会論文集, (2010), 37.
- 13) 北村順也, 榊和彦, 佐藤和人, 高畑宗晃, 青木功, 清水保雄, 日本機械学会論文集A編, **74**, (2008), 628.
- 14) 北村順也, 佐藤和人, 青木功, 榊和彦, 高畑宗晃, 清水保雄, 溶射技術, **27**, (2007), 33.
- 15) 佐藤和人, 古川晴彦, 北村順也, 徐道源, 小川和洋, 第92回日本溶射協会全国講演大会論文集, (2010), 57.
- 16) T. Schmidt, H. Assadi, F. Gartner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, and T. Klassen, J. Therm. Spray Technol. **18**, (2009), 794.
- 17) K. Sato, H. Furukawa, and J. Kitamura, Proc. 4th Tsukuba International Coating Symposium, (2010) .
- 18) J. Wang, J. Villafuerte, Adv. Mater. Proc., **167**, (2009), 54.
- 19) 佐藤和人, 古川晴彦, 北村順也, 徐道源, 小川和洋, 第93回日本溶射協会全国講演大会論文集, (2011), 1.