

コールドスプレーによる機能性皮膜創製と
粒子堆積メカニズム

2014年1月

博士（工学）

菊池 茂

豊橋技術科学大学

コールドスプレーによる機能性皮膜創製と粒子堆積メカニズム

Fabrication of Functional Coatings by Cold Spraying and Mechanism of Particle Deposition

表面処理技術の一つであるコールドスプレー(CS)は、熱影響の少ない厚膜形成プロセスで、耐食被覆や部分補修など産業界への幅広い適用が期待されているが、実用化の例は少ない。その理由の一つとして、成膜メカニズムに未だ不明な点が多いことが挙げられる。成膜メカニズムの解明が進み、CS 適用性に関する一般則が確立できれば、CS プロセスの実用化推進に大きく貢献できるものと考えられる。そこで本研究では、CS を適用した新規アプリケーションの開発と実用化推進を目的に、合金・複合材料からなる各種機能性皮膜の膜質や粒子付着機構などについて検討し、皮膜の実用性を評価するとともに、CS 適用性に関するしきい条件を導出した。

耐食被覆用の Ni 基合金インコネル 625 皮膜では、基材の硬さによって付着機構が異なることが明らかとなり、成膜後の熱処理が密着強度の改善に有効であることがわかった。また、耐食性は溶射膜に比べて優れることを確認した。伝熱部材用 Cu-Cr 皮膜では、その成膜効率や付着機構には原料粉の表面酸化状態、粒度分布、および単粒子形態が影響することがわかった。また、熱処理によって溶製材並みの熱的特性を実現できる可能性を確認した。耐食被覆用 Ti 皮膜では、成膜後の熱処理および加圧処理が皮膜の緻密化に有効で、耐食皮膜としての適用可能性を確認した。この他、導電性付与 Cu 皮膜、耐摩耗 Al 系皮膜、電池部材用 Pb 皮膜の付着機構を明らかにするとともに、それぞれの実用化を図る上での開発指針を抽出した。

以上の結果を基に、皮膜の形成が可能となるのは、基材上の付着粒子においてメタルジェット形成または冶金結合のいずれかが生じた場合であることが明らかとなった。この付着形態・機構には原料粉末および基材の材料物性が深く関与する点に着目し、それらの相関について整理した。その結果、粒子の付着機構には原料粉末の形態が影響し、凝集粉では衝突力を緩和して粒子の密着性や皮膜密度が低下するため、CS プロセスに用いる原料粉末形態は単一粉が望ましいとの指針を明らかにした。また、他の影響因子として①粒子と基材の機械的特性、②粒子の熱的特性、および③粒子の熱力学的特性が考えられ、これらの材料物性を用いて、成膜の可否並びにメタルジェット形成の有無を予測できるしきい条件式を導出した。このしきい式は、衝突界面において金属新生面どうしの接触や断熱せん断変形が起こりやすいことが成膜可能となる条件であることを表している。

以上、本研究では、CS プロセスによって得られた数種の機能性皮膜の実用可能性を確認するとともに、CS プロセスで成膜可能となる粒子-基材の条件を、材料物性をパラメータとしたしきい式で表した。得られたしきい式は、CS プロセスにおける成膜性や得られる膜質の予測を可能とするもので、CS 適用範囲の拡大や新規アプリケーションの開発に資するものと考えられる。

Abstract

Cold spraying (CS) is one of the surface treatment techniques, which has the many advantages such as lower oxidation, low porosity, and low residual stress and thicker coating. When cold spraying is applied to fabricate coatings for corrosion resistance, local repair, etc., some industrial advantages are expected. However, there are few examples of the practical use. One of the reasons about it is existence of many unidentified points on the fabrication of the coatings. Therefore, it is worth to reveal the mechanism and to clarify the threshold conditions on the CS applicability, in order to promote the practical use of CS processes. The objective of this study is to develop new CS applications and to promote its practical use.

In this study, several functional coatings made of alloys or composite materials were manufactured, and properties of the coatings and adhesion mechanism of the feedstock particles were evaluated. In addition, the ability of the coatings for practical use was evaluated, and the threshold conditions on CS applicability were clarified.

Regarding Ni-based In-625 alloy coatings for corrosion resistance, it was revealed that the adhesion mechanism of the particles was reliant on hardness of the substrate, and the post-heat treatment was effective for improvement of adhesion strength of the coatings. Furthermore, it was confirmed that the corrosion resistance was superior to thermal sprayed In-625 coating. Regarding Cu-Cr coatings for heat transfer parts, it was found that the influence factors on deposition efficiency of the coatings were surface oxidation of Cr particles, size distribution of the feedstock powders, and composite morphology of single-particles. Also, the feasibility of the thermal properties competing with that of casted Cu-Cr alloy by a post-heat treatment was confirmed. Regarding Ti coatings for corrosion resistance, it was revealed that the post-heat treatment and the compression were effective for densification of the coatings, and the applicability as the

corrosion resistance coating was confirmed. Over and above this, the adhesion mechanism with regard to Cu coating for conductivity addition, Al-based coating for wear resistance, and Pb coating for battery parts were clarified respectively, and their applicability and requirements on practical use were confirmed.

From the results of evaluation of particle-adhesion mechanism on several functional coatings mentioned above, it was clarified that coating fabrication could be possible when either jetting or metallurgical bonding of the particles occurred. Since it should be noted that the material properties of the feedstock powders and the substrates extremely affect on the adhesion morphology and mechanism of the coatings, the correlation of them was investigated. As a result, the powder geometry influenced its adhesion mechanism. Namely, in the case using agglomerated particles, relaxation of the impact force which caused decrease of adhesion strength of the coatings occurred easily due to their deformation during the collision. It is implied that the agglomerated particles are not suitable for feedstock powders on the CS process. Moreover, it was considered that the other influence factors on the adhesion mechanism were 1) Mechanical properties of particle and substrate, 2) Thermal properties of particle, 3) Thermodynamic properties of particles. In addition, the threshold equations using parameters of these factors on jetting and coating ability were defined. These equations mean that the coatings are formed when the contact between metallic new phases or the adiabatic shear deformation occurred.

In this study, the applicability for practical use of several functional coatings formed with CS process was confirmed. In addition, the materials conditions for fabrication of coatings were expressed by the threshold equations using material properties as parameters. These results are useful for development and expansion of CS applications, since these threshold equations enable us to estimate the forming ability or the characteristics of cold-sprayed coatings.

コールドスプレーによる機能性皮膜創製と粒子堆積メカニズム

Fabrication of Functional Coatings by Cold Spraying and Mechanism of Particle Deposition

目 次

第1章 序論

1.1 研究の背景.....	1
1.1.1 各種コーティング技術と溶射.....	1
1.1.2 コールドスプレーの発明と開発初期.....	5
1.1.3 コールドスプレー装置の概要と粒子堆積モデル.....	8
1.1.4 コールドスプレーの特徴.....	15
1.1.5 コールドスプレー研究の現状と課題.....	20
1.2 研究の目的と本論文の構成.....	26
1.3 本論文における粒子の付着機構に関する定義.....	27
1.4 参考文献.....	27

第2章 耐食被覆用 Ni 基合金皮膜

2.1 はじめに.....	33
2.2 実験方法.....	35
2.2.1 原料および成膜条件.....	35
2.2.2 後処理および評価方法.....	37
(1) 後処理.....	37
(2) 皮膜組織および単粒子形態の観察.....	37
(3) 機械的特性.....	37
(4) 耐食性.....	38
2.3 結果および考察.....	39
2.3.1 皮膜の組織と付着形態.....	39
2.3.2 機械的特性.....	44
2.3.3 耐食性.....	47
2.4 まとめ.....	48
2.5 参考文献.....	49

第3章 伝熱部材用 Cu-Cr 皮膜

3.1 はじめに.....	52
3.2 実験方法.....	53

3.2.1 原料および成膜条件	53
3.2.2 評価方法	55
(1) Cr 粉末の酸化膜厚さと硬さ	55
(2) 皮膜の組織と組成	56
(3) 原料粉末の付着率	56
(4) 皮膜中の Cr 粒子の形状と粒度分布	57
(5) 単粒子の付着形態	58
(6) 熱処理後の熱伝導率	58
3.3 結果および考察	59
3.3.1 皮膜の組織, 組成, および付着率	59
3.3.2 皮膜中の Cr 粒子の形状と粒度分布	66
3.3.3 単粒子の付着形態	68
3.3.4 皮膜の熱的特性に及ぼす熱処理の影響	71
3.4 まとめ	73
3.5 参考文献	74

第4章 耐食被覆用 Ti 皮膜

4.1 はじめに	79
4.2 実験方法	81
4.2.1 原料および成膜条件	81
4.2.2 後処理および評価方法	82
(1) 熱処理および加圧処理	82
(2) 皮膜の組織, 組成, および単粒子形態	83
(3) 機械的特性	83
(4) 耐食性	84
4.3 結果および考察	84
4.3.1 皮膜の組織と付着形態	84
4.3.2 皮膜組織と機械的特性に及ぼす熱処理の影響	87
4.3.3 皮膜組織と機械的特性に及ぼす加圧処理の影響	90
4.3.4 耐食性	92
4.4 まとめ	93
4.5 参考文献	95

第5章 各種機能性皮膜の成膜性と付着機構

5.1 はじめに	97
5.1.1 導電性付与 Cu 皮膜	97
5.1.2 耐摩耗 Al 系皮膜	97
5.1.3 電池部材用 Pb 皮膜	98

5.2 実験方法.....	99
5.2.1 原料および成膜条件.....	99
(1) Cu 皮膜	101
(2) Al 系皮膜	101
(3) Pb 皮膜.....	102
5.2.2 評価方法.....	102
5.3 結果および考察.....	102
5.3.1 Cu 皮膜の組織と付着形態.....	102
5.3.2 Al 系皮膜の付着形態に及ぼす熱処理の影響.....	106
5.3.3 Pb 皮膜の組織と付着形態	110
5.4 まとめ.....	113
5.5 参考文献.....	114
 第6章 成膜性に関する影響因子としきい条件	
6.1 はじめに.....	117
6.2 粒子の付着形態・機構に関する影響因子.....	119
6.3 成膜性に関するしきい条件.....	125
6.3.1 機械的特性による整理.....	126
6.3.2 熱的・熱力学的特性による整理.....	127
6.3.3 成膜が可能となる材料条件.....	130
6.4 まとめ.....	131
6.5 今後の課題と将来展望.....	132
6.6 参考文献.....	134
 第7章 結論	138
 業績リスト	143
 謝辞	145

第 1 章

序論

1.1 研究の背景

1.1.1 各種コーティング技術と溶射

近年における世界規模での産業の急速な発展並びに地球環境保全の動きから、各種産業分野において用いられる製品に対する要求は年々高まっている。例えば、日本の代表的な産業分野の一つである自動車・鉄道車両などの輸送機械では、より省エネ・高効率かつ過酷条件下での稼働が求められ、車体構造材やエンジン部材として使用される金属材料にはこれまで以上の高比強度、耐摩耗性、耐熱性などの熱的・機械的特性が要求される¹⁾。この課題への対応策としては、これまでに高張力鋼(ハイテン材)や耐摩耗 Al 合金などが開発されてきたように²⁾、合金化や熱処理による母材そのものの材質改善が挙げられる。しかし、添加元素や比較的大きなエネルギーを必要とする合金化・熱処理プロセスは、資源枯渇問題に対する省資源化³⁾やプロセスエネルギー削減⁴⁾の点においては不利である。従って、バルク材料の特性を活かした上でその表面に新しい材料を付加・形成し、必要な箇所に新しい機能を付与する表面技術(Surface technology)は、用途や使用条件によっては有益な材料開発手法の一つとなる⁵⁾。なお、表面技術には洗浄やエッチング等の除去加工や、加飾・装飾のための印刷・塗装、浸炭焼入れや窒化等の熱処理なども含むが⁶⁾、ここでは表面に新しい材料を形成するコーティング(Coating process)について扱う。

コーティング技術の大きな市場ニーズとして、世界的な人口増加や都市化⁷⁾

第 1 章 序論

に伴って増加が見込まれる自然エネルギー・水処理関連部材への局所機能付与が挙げられる。例えば、風力発電設備の世界市場規模は 4～5 兆円(2025 年)⁸⁾、水関連機器は 80～110 兆円(2030 年)^{9,10)}で、いずれも社会インフラを支える重要な産業分野となる。しかし、風車では落雷による繊維強化プラスチック製ブレードの破損、水関連機器ではタンク・配管等の腐食・摩滅などが生じ、それぞれ総投資コストの 54%, 33%が補修やメンテナンスに費やされ^{9,11)}、大きな経済的損失となっている。この対応策としては、コーティング技術によるブレード表面への導電性金属膜の形成や、配管等への耐摩耗材の被覆あるいは局所補修などが考えられ、これには比較的短時間に厚膜を形成できる高成膜速度のコーティング法が好適である。

ここで、主なコーティング法の分類^{5,6)}を **Fig. 1.1** に示す。コーティング法は、大きく湿式法と乾式法に分けられる。このうち、湿式法は主にめっき(Plating)である。めっきは古くから行なわれている表面被覆法で、比較的低コストで大量に処理できる利点がある一方、めっき液に環境規制物質を用いる場合があり、洗浄液を要するなど¹²⁾、環境に負荷を与えるリスクが乾式法に比べて大きく、成膜速度は一般に 1 分間・1cm²あたり 1 μ m 程度である。これに対し、乾式法は処理液等を要しないため、環境負荷が小さい。このうち、物理蒸着法(Physical vapor deposition; PVD)や化学蒸着法(Chemical vapor deposition; CVD)の一般的な成膜速度は 10⁻¹～10⁻² μ m 程度(1 分間・1cm²あたり)で、めっきよりも小さいが、溶射(Thermal spraying)では 10～100 mm程度(同)の高い成膜速度が得られる。このように溶射は、環境負荷が比較的小さく、成膜速度が高いコーティング法であり、前述の社会インフラ関連部材の被覆・補修等に適用することで製品信頼性を向上させ、社会に大きく貢献できる可能性をもつ。

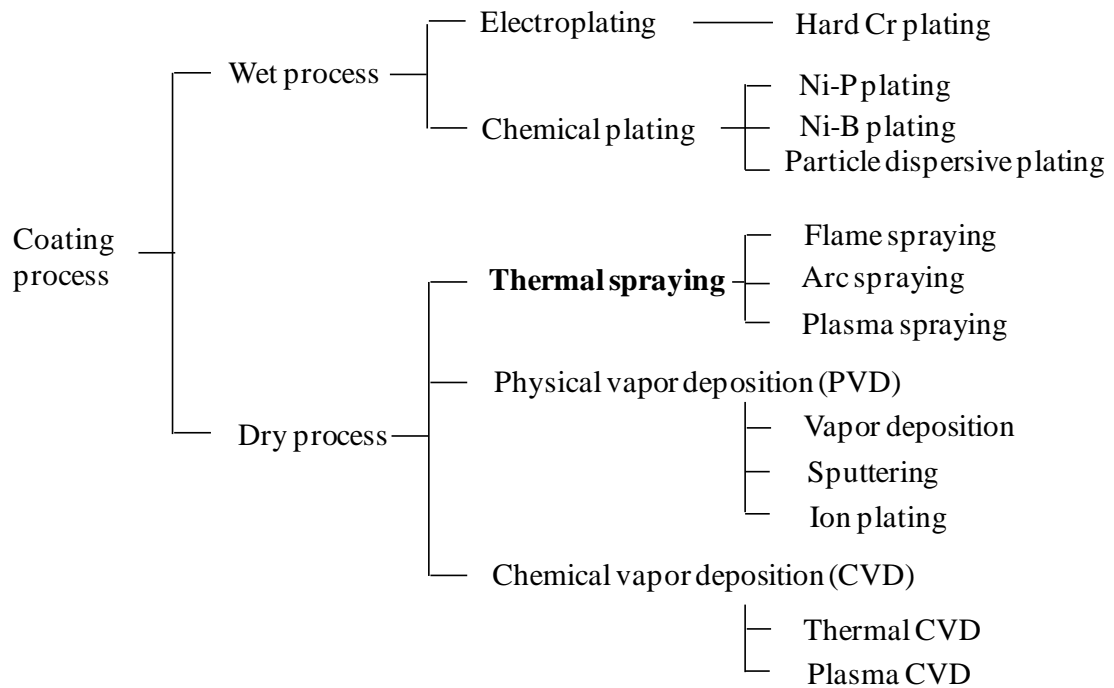


Fig. 1.1 Classification of representative coating processes ^{5,6)}.

溶射は、19 世紀末から 20 世紀初頭に開発され ¹³⁻¹⁵⁾、その後の第二次世界大戦中に戦車や飛行機の補修技術として重要な役割を示した。今日では、様々な工業製品に欠くことのできないモノづくり技術として、広範囲な産業分野において用いられている。一般に溶射プロセスでは、粉末、ワイヤー、棒状の原料を、燃焼ガス、プラズマ、アークを用いて加熱して溶融粒子(粒径数 μm ～数 $10\mu\text{m}$)を形成し、高温ガスジェットによって速度数 $10\sim$ 数 100m/s に加速する。そして、この溶融粒子を基材表面に衝突させ、急冷凝固した扁平粒子(Splat)を堆積させることで、層状(Lamellar)の組織をなす皮膜を形成する。

溶射は、使用する熱源の種類によっていくつかの方式に分類される。 **Fig. 1.2** に、主な溶射プロセスにおけるガス温度と粒子速度の制御範囲を示す ^{16,17)}。フレイム溶射(Flame spraying)、アーク溶射(Arc spraying)、およびプラズマ溶射(Plasma spraying)ではガス温度は 1000°C 以上で、溶融粒子の速度は概ね 600m/s

以下である．爆発溶射(Detonation GunTM, または D-GunTM), および高速フレイム溶射(High velocity flame spraying)のうちの HVOF(High velocity oxy-fuel)は爆発・燃焼酸化剤として純酸素を使用し, ジェットフレイム温度は 2500℃以下と比較的低く, 原材料は半溶融となり, 粒子速度は概ね 300~1000℃である．高速フレイム溶射のうち, HVAF(High velocity air fuel)は圧縮空気を燃焼助剤とし, HVOF のフレイム温度をやや低下させたものである．いずれの溶射法の場合も, 高温プロセスであるが故に原材料の完全・部分溶融を伴うため, 皮膜中には酸化物や気孔などが生じるという課題がある¹⁸⁾．

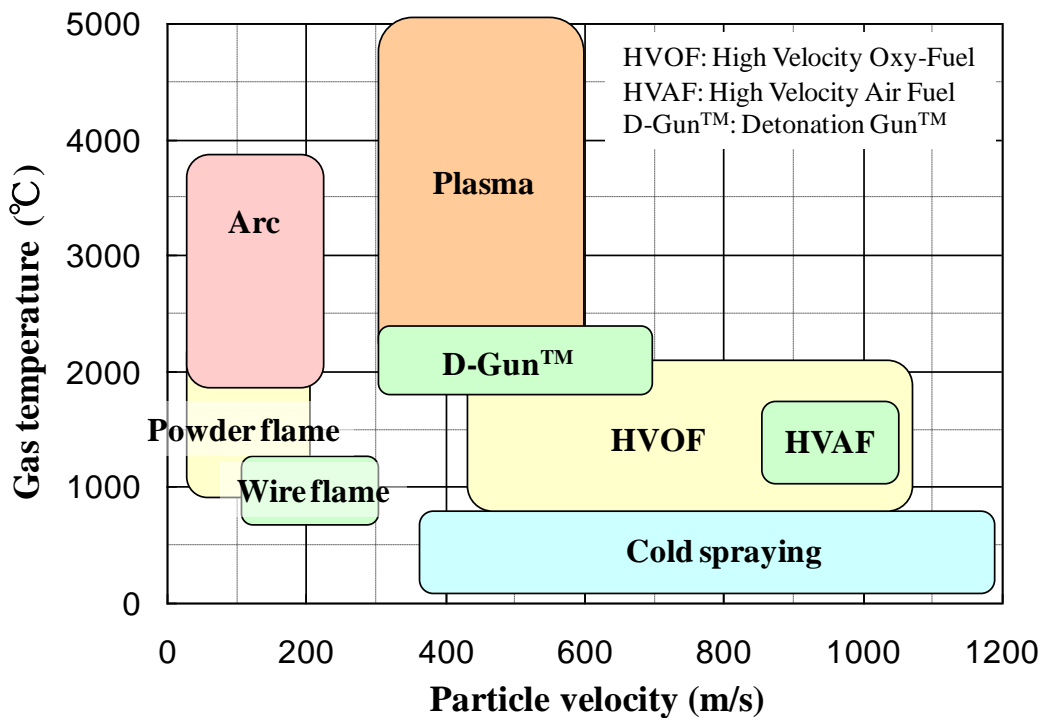


Fig. 1.2 Comparison of approximate gas temperature and particle velocity ranges for several common thermal spray processes^{16,17)}.

主な溶射プロセスの発展の歴史を, **Fig. 1.3** に示す¹⁹⁾．溶射におけるガス温度と粒子速度の制御範囲のトレンドは, より低温・高速, すなわち熱エネルギー(Thermal energy)から運動エネルギー(Kinetic energy)へシフトしてきていると言

える．このような動向の中で，コールドスプレー(Cold spraying；以下，CS と記す)が 1980 年代に開発された．CS プロセスでは，粒子速度が HVOF と同程度である半面，ガス温度は 1000℃以下と顕著に低い．このため，原材料の熱劣化が少ない，皮膜中の酸化物や気孔が顕著に少ない，厚膜形成が可能になるなど，上述した溶射における欠点の克服が期待される成膜プロセスである．

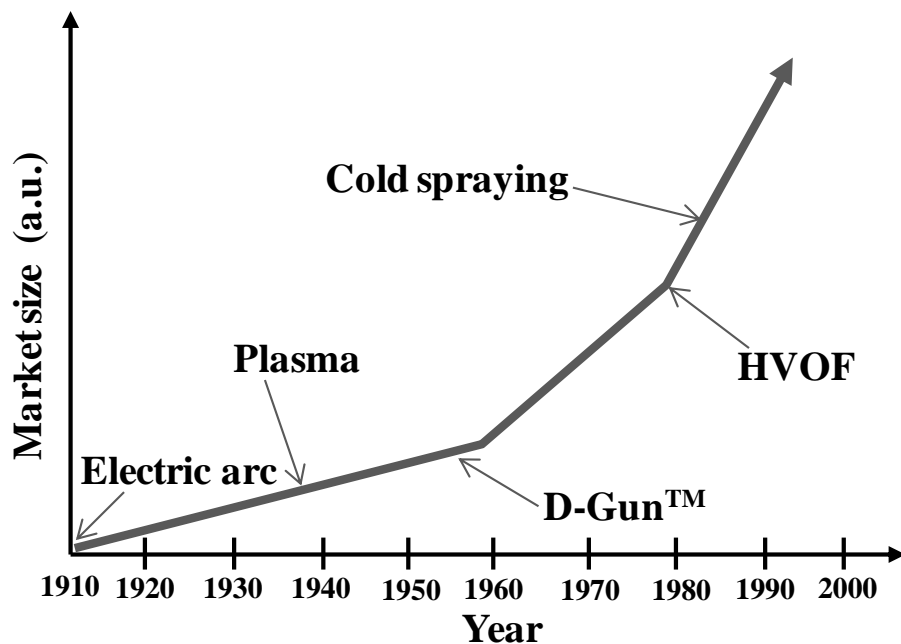


Fig. 1.3 History of development of thermal spray processes ¹⁹⁾.

以上のように，材料表面に新しい機能を付与することのできるコーティング技術の中で，溶射は環境負荷が比較的小さい厚膜形成プロセスであるが，皮膜酸化などの熱影響が大きい．溶射のプロセス条件は，より低温・高速へとシフトしてきており，その流れの中で開発された CS は溶射の欠点を克服できる可能性をもつ．

1.1.2 コールドスプレーの発明と開発初期

CS は元々，1980 年代にロシア科学アカデミーシベリア支部(Institute of

Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk, Russia ; ITAM SB RAS)の Anatolii Papyrin らの研究グループが、風洞トンネル内での超音速二層(ガスと固体粒子)流モデルに関する研究を行った際に発明されたものである²⁰⁾。Papyrin らは、ガス(空気)流に固体粒子を導入して基材(円柱端面・側面および球面)に噴射し、レーザシート(Laser sheet)法による粒子軌跡の測定や、シュリーレン(Schlieren)法による弧状衝撃波(Bow-shock wave)の観察を行った。その際、前者では入射粒子と反射粒子の相互作用、並びに入射方向と逆方向に反射した粒子の基材表面でのリバウンド挙動が、後者では衝撃波形状に及ぼす基材表面形状や反射粒子の影響などが検討された。反射粒子が衝撃波前面を抜け、超音速領域に再び入り込むと、そこには入射方向に移動する粒子密度の高い領域が観察され、基材の表面においては粒子堆積や侵食(Erosion)が確認された。例えば、粒径 $20\mu\text{m}$ の Al 粒子の場合は鉄鋼製の基材上に $200\sim 300\mu\text{m}$ の厚さで堆積するのに対し、真鍮粒子では基材が顕著に侵食された。1980 年代半ばまでは、粒子を堆積させるためには粒子を加熱溶融させることが常識とされてきたが、これらの風洞トンネル内での実験は、粒子衝突による皮膜形成が室温でも可能であることを示す画期的なものであった。その後、研究は更に進められ、高速衝突時の固体粒子と基材との相互作用が検証された。その中で、**Fig. 1.4** の概念図¹⁹⁾に示すように、侵食から堆積に遷移するためには粒子速度を臨界速度(Critical velocity)以上に高める必要があることや、ガスジェット温度を粒子が溶融しない程度に予熱することで臨界速度を低減でき、堆積できる粒子材料種の幅を広げられることが示された。

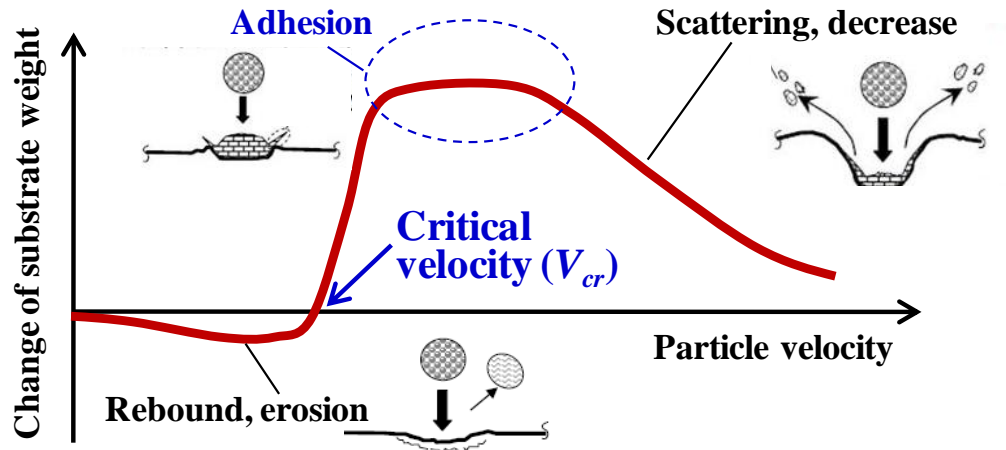


Fig. 1.4 Concept of critical velocity ¹⁹⁾.

これらの初期研究の後も、ITAM SB RAS では気体力学(Gas dynamics)、高速粒子と基材との物理的相互作用、装置および用途開発など、幅広い研究が行われてきた。ロシア以外の国では、米国で特許²¹⁾が成立した 1994 年に Papyrin らによってコールドスプレーが紹介され、1994～1995 年に NCMS (National Center for Manufacturing Science, Ann Arbor, MI)の元でコールドスプレーに関わる最初のコンソーシアムが結成された²⁰⁾。1995 年には、ASB Industries (Barberton, OH)が初めて米国特許ライセンスを受け、独自の装置開発を開始した。2000～2003 年には SNL (Sandia National Laboratories)が別のコンソーシアムを結成し、プロセス・装置開発やモデリング、用途開発などが進められた。一方、ドイツでは 1997 年から H. Kreye らのグループ(Helmut Schmidt Univ., Univ. of Federal Armed Forces, Hamburg)が研究に着手し、CGT (Cold Gas Technology), Linde AG, EADS (European Aeronautic Defense and Space Company)がこれに加わった¹⁹⁾。また、日本国内では 1997 年から榊らのグループ(信州大学)が、文科省・科研費「低温高速ガスを利用した材料の衝突溶融による金属皮膜作製に関する基礎研究」に着手した。その後、(財)次世代金属複合材料研究開発協会(RIMCOF)により調査・研究プロジェクトが立ち上げられ、2004 年に CS に関する技術調査が²²⁾、2005～2006 年には

防食 Al 皮膜や耐食耐摩耗 Ni-Cr 合金皮膜等をアプリケーションに想定した適用可能性検討が行われた^{23,24)}。今日では、世界各地のおよそ 30 を超える大学、研究機関、企業で CS に関する研究開発が行われている。

このように、CS は 1980 年代に発明された比較的新しいプロセスで、これまでに米・欧・亜の三極で基礎研究が進められてきた。また、当初は各研究機関が CS 設備を独自に開発していたが、数年前から市販設備もリリースされ、いくつかの製品で CS の実用化が始まっている。更には、米国特許²¹⁾が近々失効することから、特にここ数年は三極での実用化研究も活発になっている。

1.1.3 コールドスプレー装置の概要と粒子堆積モデル

Fig. 1.5 に、CS 装置の概略図¹⁷⁾を示す。CS プロセスは、加圧された作動ガス (Carrier gas) をノズルに供給し、粉末供給器(フィーダ)から原料粉末をガス流の中に投入して加速し、粉末を固相のまま基材に衝突させて堆積させる。一般に CS では、超音速のガス流を用いて粉末を加速する。ここで、音速(静止気体中を微小な圧力変動である音波が伝わる速度)を a としたとき、 a は次の式 1.1 で表される²⁵⁾。

$$a = \sqrt{\gamma R T_g} = \sqrt{\gamma \frac{\Re}{M_w} T_g} \quad \cdots (1.1)$$

式 1.1 において、 γ は比熱比、 R は気体定数、 \Re は一般気体定数(8314J/kmol・K)、 M_w は分子量、 T_g はガス温度である。式 1.1 から、音速は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。よって、分子量が小さい気体ほど、またガス温度が高いほど大きな音速が得られる。そのため、CS プロセスでは通常、原料粉末に対する化学的影響の少ない比較的軽量の He や N₂、またはこれらの混合ガスが作動ガスとして用いられ、ヒータで数 100℃に加熱される。なお、

後述する低圧・低温型の CS 装置では、CS 過程における原料粉末や装置構成部材の酸化が比較的少ないため、空気を使用する場合がある。

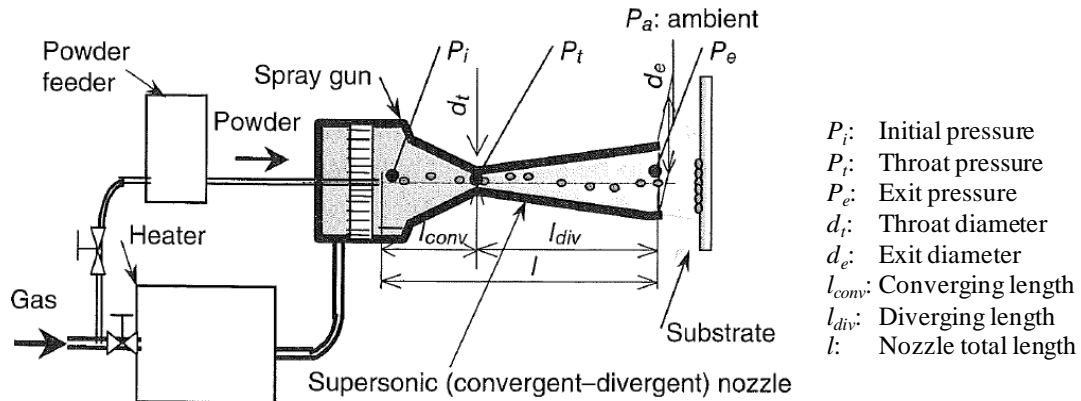


Fig. 1.5 Schematic diagram of cold spray equipment ¹⁷⁾.

Table 1.1 に、作動ガスの圧力および温度から見た CS 装置の分類を示す ¹⁹⁾.

高圧低温型および高圧高温型では、作動ガス圧力が 1～5MPa と高く、特に高温型では Ta, Nb, Mo などの耐火金属の堆積にも適用される。低圧携帯型は、作動ガスに 0.6MPa 程度の圧縮空気を用いて、携帯可能なヒータ内蔵ガンで 600℃ 程度まで加熱するもので、Zn, Al などの低融点金属の堆積に適用される。また、低圧高速型は、作動ガスに 0.5MPa 程度の He ガスを用いて、300℃ 程度まで加熱することでガス流速を 1000m/s 程度とし、比較的微細な原料粉末を 500m/s 以上に加速する。これは、高圧型に比べて衝撃波の影響が抑制され、ガス消費量が少ない点に特徴がある。

Table 1.1 Classification of cold spraying.

Type P: Pressure T: Temperature	Carrier gas			Remarks
	Ingredient	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	
High-P / Low-T	He, N ₂ , Air, Mixture	1~5	< 500	—
High-P / High-T			> 500	For refractory metals
Low-P / Portable	Air	< 1	< 600	For low melting metals
Low-P / Supersonic	He		< 400	Low gas consumption

CS プロセスにおいて、作動ガスを効率よく加熱・加速するにはノズル形状(**Fig. 1.6**)が重要となる²⁶⁾。これまでに数値流体力学(Computational Fluid Dynamics; CFD)を用いたノズル形状の最適化が行われ、CB(Convergent-Barrel)ノズル、CD(Convergent-Divergent)ノズル(de Laval Nozzle とも言う)、CDB(Convergent-Divergent-Barrel)ノズルなどが提案されている。**Fig. 1.7** に、準 1 次元等エントロピー流体(Quasi-one-dimensional isentropic flow)を仮定した場合の、種々のノズル形状が 2 次元のガス圧力、ガス・粒子速度および温度に及ぼす影響を示す²⁶⁾。ここでは、最も一般的なノズル形状である CD(de Laval)ノズルについて説明する。ガス圧力が喉部(Throat)で急峻に低下すると同時に、ガス速度は喉部から Divergent 部の約 1/3 の長さの領域でノズル出口速度の約 85% に達する。つまり、喉部での気体の圧縮・膨張により、ガス速度は喉部で音速程度に、Divergent 領域で超音速に加速される。それと同時にガス温度は急激に低下する。ガス流体の上流に粉末粒子を投入すると、粒子は直ちに加速され、高温ガス中での滞留時間が顕著に短いためにガス初期(予熱)温度に達することなく基材に堆積されることになる。なお、粒子の重量が大きすぎるとガス流による十分な加速が得られにくく、重量が小さすぎると基材への衝突直前で衝撃波の影響を受けて減速しやすい。よって、CS に用いる原料粉末の粒径範囲は、比重などの

材料物性にもよるが一般に数 μm ～ 数 $10\mu\text{m}$ である^{20,27)}.

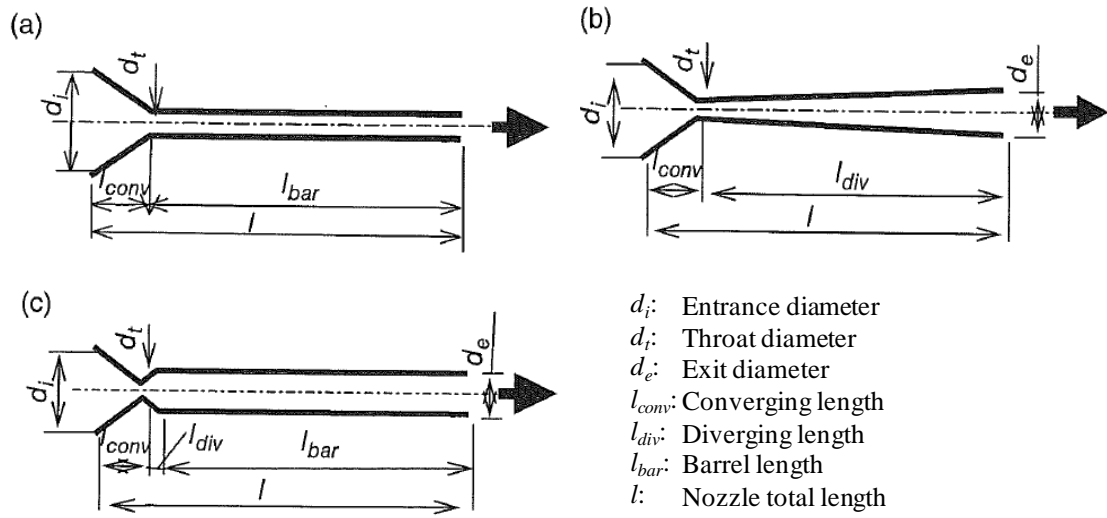


Fig. 1.6 Schematic cross-sections of cold spray nozzles:
(a) convergent-barrel nozzle, (b) convergent-divergent nozzle,
(c) convergent-divergent-barrel nozzle²⁶⁾.

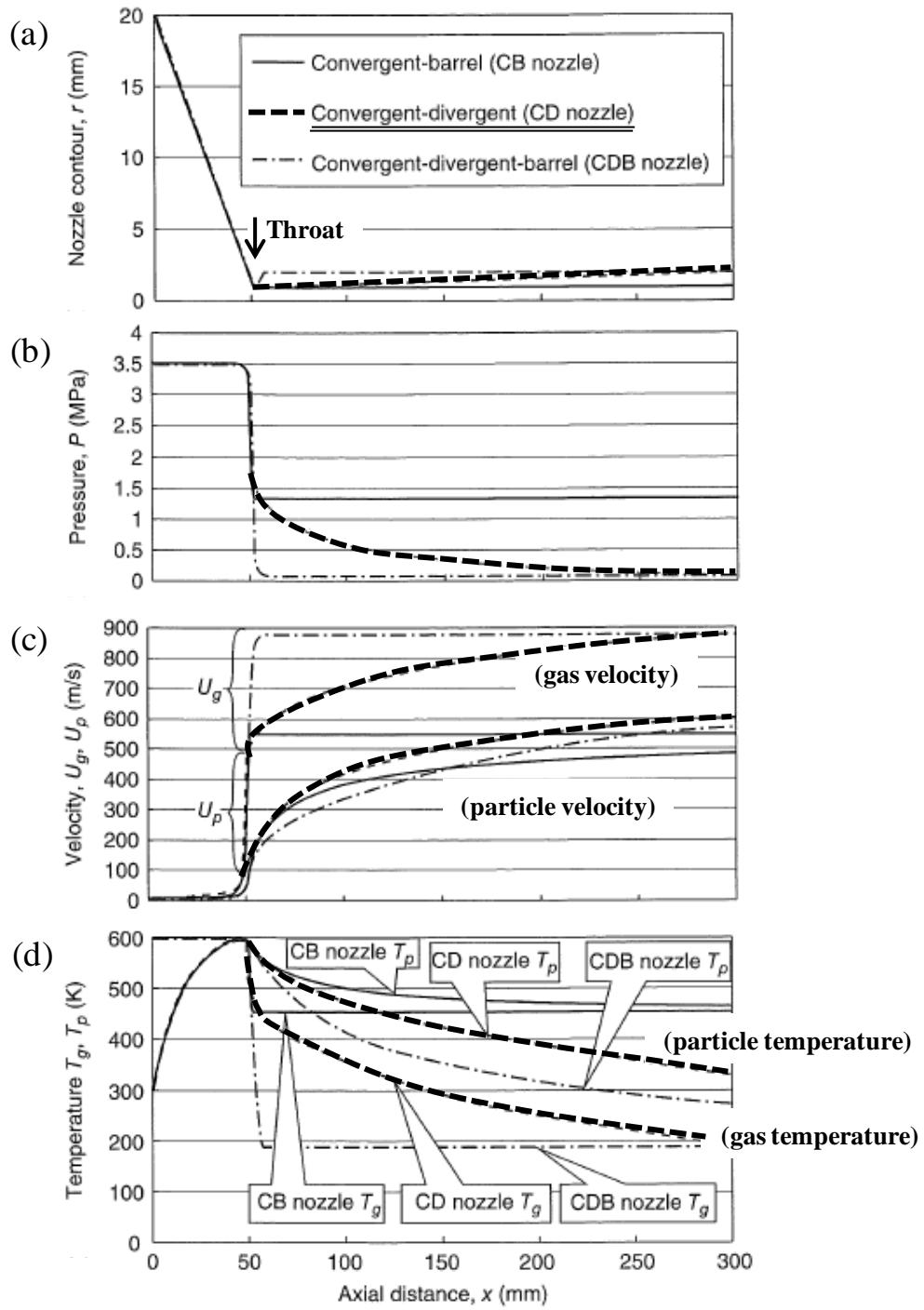


Fig. 1.7 Effect of nozzle geometry on calculated results of:
 (a) nozzle contour, (b) gas pressure, (c) velocity of gas and particle,
 (d) temperature of gas and particle ²⁶⁾.

複数の粒子が基材に衝突して堆積する様子は、単粒子が基材に衝突して付着する場合に比べて非常に複雑なものとなる。この堆積挙動に関して、現状では明確に証明されたモデルは存在しないが、プロセスの一般的なイメージとして **Fig. 1.8** を引用する。Fig. 1.8 は Van Steenkiste ら²⁸⁾が提唱した Multi-stage coating formation で、基材のクレータ(くぼみ)形成、初層の堆積、粒子の変形や再配列による冶金結合や空隙の消滅などを示している。

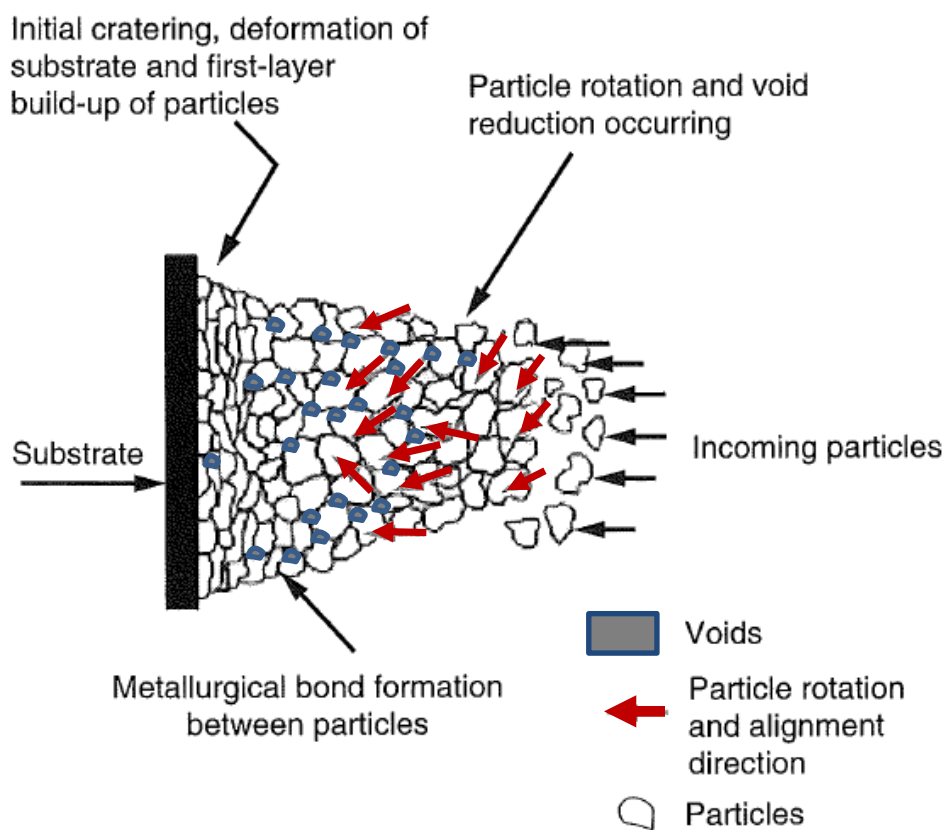


Fig. 1.8 Schematic illustration of deposition behavior of plural particles²⁸⁾.

初層を構成する単粒子の基材への衝突・堆積は断熱せん断(Adiabatic shear)によるものとされ、粒子／基材界面での溶融や相互拡散の影響は比較的小さいと考えられている²⁹⁻³¹⁾。粒子の変形や基材との結合に関しては、これまでに非定常非線形解析(Lagrangian, Eulerian)を用いたモデリングが多数試みられている。一

例として **Fig. 1.9** に、粒子径 $20\ \mu\text{m}$ の Al 粒子を Cu 基材に速度 650m/s で衝突させたときの粒子形状の変化を示す³¹⁾。接触してからの時間が経過するとともに粒子は扁平化し、基材のクレータの深さと幅が拡大する。やがて端部でジェット(Material jet, または Metal jet ; ひだ状の突起物)が形成され、静圧引張応力によりジェット前方が破断するため、例えば原料粉末表面に元々存在していた酸化膜はジェットによって界面から排出される。これにより、界面は金属新生面どうしの接触となり、冶金的に強固に結合するとされている³¹⁾。また、粒子／基材間の密着性には、相対速度差を有する二つの流体界面におけるケルビン-ヘルムホルツ不安定性(Kelvin-Helmholtz instability)に伴うミクロスケールのミキシングやインターロッキング(**Fig. 1.10**)も関与するとされている³¹⁾。

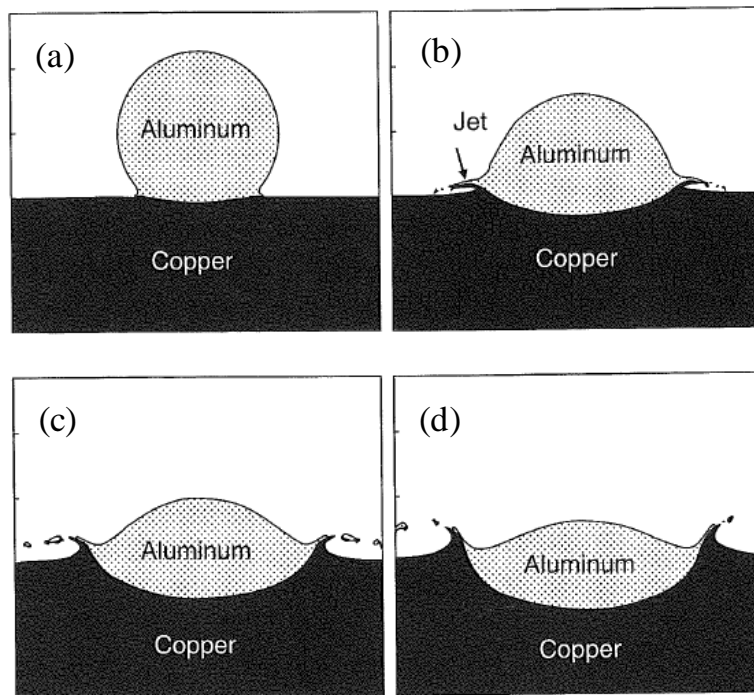


Fig. 1.9 Modeling of impact of Al particle onto Cu substrate.
Time passes from (a) to (d)³¹⁾.

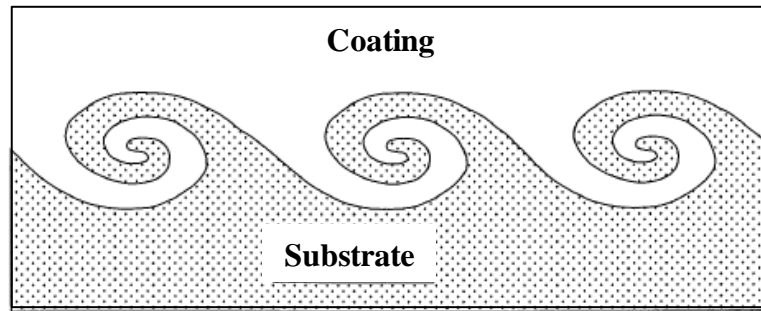


Fig. 1.10 Boundary interlocking by shear instability³¹⁾.

以上のように，CS 装置は超音速の作動ガス流を用いて原料粉末を加速し，固相のまま基材に衝突させる．作動ガスの流速にはガス温度・圧力のほか，ノズル形状が大きく影響し，喉部を設けた CD(de Laval)ノズルが最も多く用いられる．基材に衝突した粒子の付着機構としては，ジェット形成に伴う冶金的結合やミクロスケールでのインターロッキングなどのモデルが提案されている．

1.1.4 コールドスプレーの特徴

CS は前述のように，溶射と同様に粉末を原料とするがプロセス温度域は異なるなど，1.1.1 項で示した溶射プロセスと多くの類似点・相違点がある．ここでは CS の特徴を，主に溶射と比較して述べる．

CS では一般に，加圧されたガスを電気エネルギーで 300～900℃程度に加熱するが，溶射と大きく異なる点は，ガスの加熱は粉末粒子を熔融させるためではなく，前項で述べたようにノズル喉部での圧縮・膨張を利用してガス速度を上昇させるためである．喉部を通過したガスの温度は急激に低下するため，粉末粒子が高温ガスに曝される時間は短く，基材に達する時点では融点よりもかなり低い温度となり，粒子速度は概ね 500m/s 以上となる(Fig. 1.7)．したがって，CS は低温かつ高速の固相プロセスとなるため，溶射の最大の課題である気孔・

第 1 章 序論

空隙や酸化物などの抑制に顕著な効果を示す。また、熔融に伴う原料粉末の化学組成変化や結晶構造変化も抑制される。例として、同じ原料 Cu 粉末を用い、プラズマ溶射および CS によって得られた皮膜の断面組織を **Fig. 1.11** に示す¹⁷⁾。プラズマ溶射では気孔率が 5vol%，酸化物の含有量が 1.7mass%であるのに対し、CS ではそれぞれ 1vol%以下、0.3mass%(原料粉末と同等)と低い。また、皮膜の導電率 IACS(International Annealed Copper Standard ; 標準焼きなまし Cu の導電率を 100%とした相対値)は、溶射では 15%IACS であるのに対し、CS では 85%IACS と高い値が得られる。CS 皮膜は、粒子の一つ一つが加工硬化を受けているため延性が低いが、通常、後熱処理(Post Spray Heat Treatment; PSHT)を施すことでひずみが回復するとともに³²⁻³⁴⁾、気孔率と酸化物量が少ないために高い延性が得られる。さらに、原料の熔融・急凝固を伴う溶射と異なり、CS では原料粉末の温度履歴が小さく、また高速で基材に衝突して堆積するため、皮膜に生ずる残留応力は圧縮性となり¹⁹⁾、数 10mm 程度の厚肉堆積も可能となる。

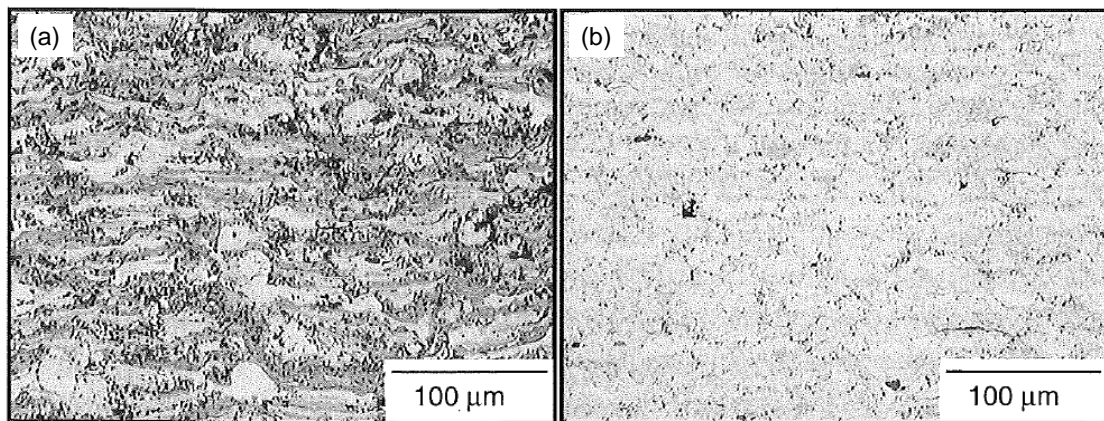


Fig. 1.11 Cross-sectional micrographs of Cu coatings manufactured by (a) plasma thermal spraying, (b) cold spraying¹⁷⁾.

一方、固相プロセスであるが故の短所としては、主に以下の点が挙げられる。前項で述べたように、CS における粒子の付着・堆積には、一般に粒子の変形を伴うと考えられていることから、CS に用いる原料粉末は延性金属材料であるこ

とが前提となり、セラミクスなどの脆性材料は不向きである。また、粒子速度の加速のため、ガス使用量は数 m^3/min 程度必要となる。特に、硬質材料の皮膜を形成するために He ガスを使用する場合には、後述するランニングコストが顕著に増大する。さらに、CS でのスプレープルーム(Spray plume)は溶射に比べて小さいため(10mm 程度)¹⁷⁾、大面積の被覆には施工パス数を増加させる必要がある。この他、施工者が任意に変えることのできるプロセスパラメータが少ない点が挙げられる。すなわち、CS において粒子を臨界速度まで加速して基材に付着・堆積させるためのプロセスパラメータとしては、原料粉末の性状(物性、粒径、形状など)と供給量、ガスの種類・圧力・流量・温度、基材性状(物性、粗さなど)、ノズル形状などが挙げられる。しかし、前項で述べたように、CS における成膜性は原料粉末性状およびノズル形状への依存度が大きい。これらは主に粉末メーカーや設備メーカーに制約されるため、施工上のプロセスパラメータが限定される。

以上の特徴を、**Table 1.2** にまとめて示す。このように、CS プロセスは溶射に比べて一長一短がある。それ故、CS の工業用途を検討する上では、単に溶射の代替技術ではなく共存技術として捉えるべきものと言える。

Table 1.2 Characteristics of cold spraying.

Merits	Demerits
High deposition efficiency	Limitations of feedstock
High adhesion strength	Using of He gas (for high-strength feedstock)
Compressive residual stress	Limitations of substrate
Thicker deposition	Low ductility of coatings (Recovery by PSHT)
No phase change, no oxidation of feedstock	Small execution area per 1 pass
High quality of coatings	Unsuitable for inner or narrowness part
Low heat affect on substrate	High dependence on feedstock and equipment

続いて、CS プロセスの実用化に関わる経済性について、設備、原料粉末、ガス、電気等の観点から、他の溶射プロセスと比較する。Fig. 1.12 に装置費の比較を、Fig. 1.13 に Cu 皮膜を形成したときの単位堆積重量あたりのランニングコストの内訳を示す¹⁷⁾。CS 装置は、他の溶射装置に比べて最大 4 倍程度高額である。これは、CS 装置のメーカーが現状では少なく、CS 技術そのものが未だ十分に普及していないためと考えられ、今後の技術の普及に伴う価格低下が期待される。なお、プラズマ溶射装置の価格帯幅が広いのは、施工雰囲気によってチャンバ(処理容器)が異なり、チャンバ価格に幅があるためである。CS のランニングコストは、粒子速度が比較的低いフレイム溶射やアーク溶射に比べると 3 倍程度高額となる。しかし、難成膜材料や高付加価値皮膜の形成に用いられる HVOF やプラズマ溶射に比べて低い。前述したように、CS では熱影響の少ない高品質膜が得られやすいことから、膜質を考慮すれば、CS のコストパフォーマンスは他の溶射プロセスに比べて優れると言える。但し、ガス費用が占める割合は CS が最も高く、実用上はガス生成器が必須となる。また、その他の消耗品としてノズルが挙げられる。ノズルは一般に超硬材、耐熱鋼、樹脂製であり、原料粉末の

第1章 序論

材質によって使い分けられるが、いずれも長時間の使用で内面の摩耗や閉塞が生じる。ノズル内面の形状の変化はガス流速に影響し、膜質の変化を招くため、現状では定期的な交換が必要となる。

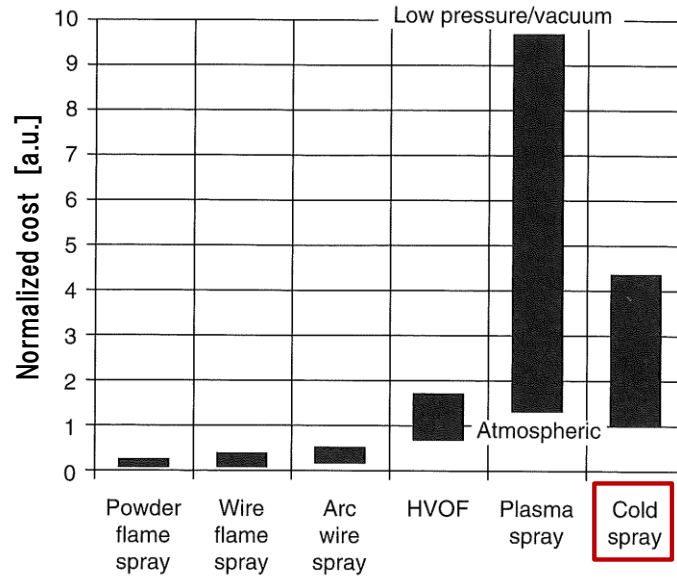


Fig. 1.12 Relative capital equipment costs ¹⁷⁾.

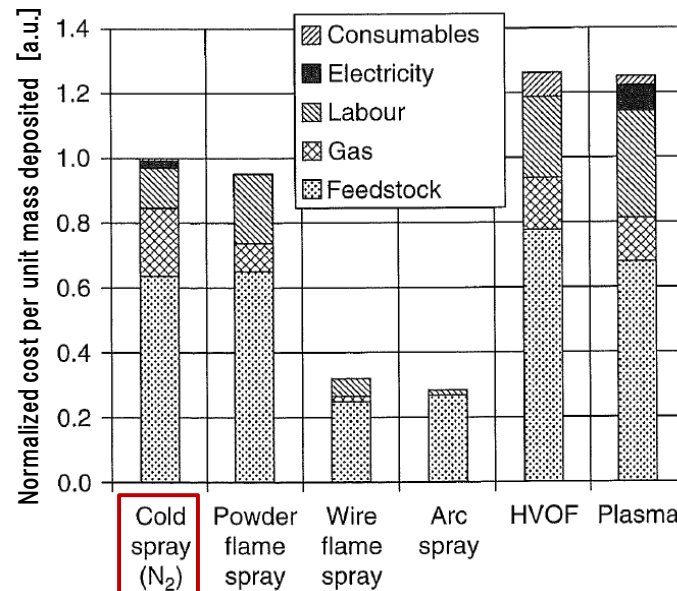


Fig. 1.13 Normalized comparison of running costs ¹⁷⁾.

以上から、CS は他の溶射プロセスに比べて、得られる皮膜に含まれる気孔や酸化物が少なく、熱影響が小さいなどの点で有利であるが、適用可能な原料・基材種がやや制限される。CS の装置価格は他の溶射装置に比べて高額であるが、皮膜の品質を考慮した経済性は他の溶射プロセスよりも優れる。

1.1.5 コールドスプレー研究の現状と課題

CS プロセスの実用化状況に関しては、これまでにヘリコプター用ギヤの補修やロケット内燃機関の耐食被覆³⁵⁾などのほか、ハイブリッド自動車センサー用導電部分や絶縁基板上の導電パターンニングなど³⁶⁾、軍事・宇宙向けから民生・産業向けに至るまでいくつかの事例が報告されている。しかし、前述のように CS は溶射に比べていくつかの優れた特徴を有しながら、実用化された製品分野は溶射ほど広くはない。ここで、日本国内を例に、特許出願数と実用化状況を比較してみる。Fig. 1.14 は、日本特許庁発行の公開特許データベースを基に、CS に関する特許出願数とその用途・目的の内訳を整理したものである。2000～2009 年の特許出願数が累計で数 100 件に達しているのに対し、その数に見合うだけの実用化の情報はない。特許には同一製品に関連する派生出願やアイデア段階の出願も含むため、出願数と実用化対象製品の数とは異なるが、それを考慮しても CS プロセスの実用化例が多いとはいえない。これには、次のような理由が考えられる。

- a) 軍事・事業に関する機密管理上の制約のため、情報が公開されない。
- b) CS 装置が市販された 2003 年¹⁹⁾の数年後から出願数が急増していることから、未だ実用化研究の途上にある。
- c) 皮膜(Coating)に関する出願が大部分を占めることから、溶射膜の代替用途を目指しているが、前項で示したように、装置価格やランニングコストが従来

の溶射に比べて大きく、用途・製品によっては CS 適用のメリットが小さい。

- d) 材料・プロセス条件によって粒子の付着・堆積メカニズムが異なり、効率的な実用化開発や製品信頼性の確保に必須の皮膜形成メカニズムが十分に解明されていない。

このなかで、d)の成膜メカニズムに関する研究が進み、CS 適用性に関する普遍的な一般則が確立されれば、効率的かつ新規なアプリケーション開発とともに、成膜効率や材料歩留りの改善によって c)のコストメリットの向上につながり、CS プロセスの実用化推進に大いに貢献できるものと考ええる。

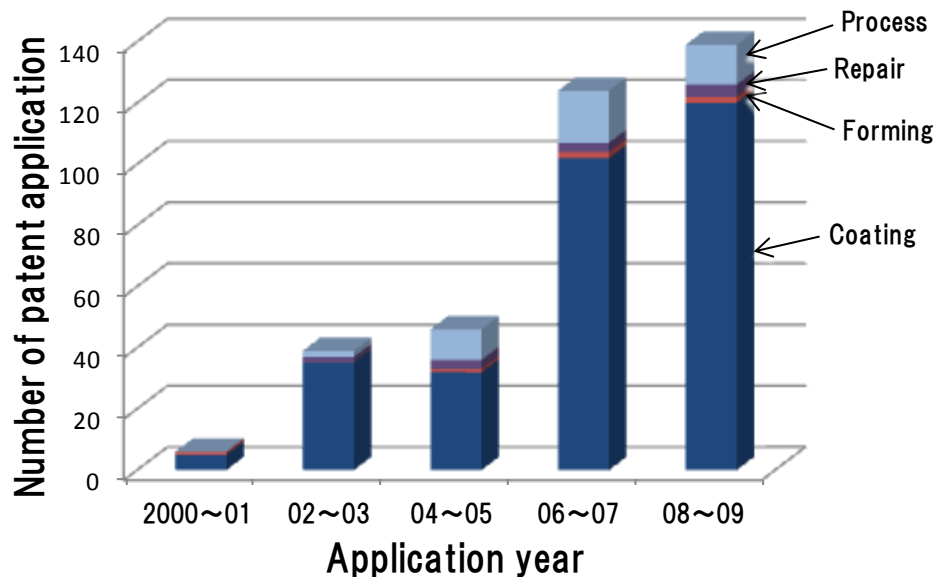


Fig. 1.14 Number of cold spraying-related patent application in Japan.

ここで、CS 研究の現状について検討する。溶射技術に関する国際的な報告会の一つに、国際溶射会議(International Thermal Spray Conference; ITSC)が挙げられる。ITSC における CS 関連の発表件数を **Fig. 1.15** に示す。2000~2010 年は、CS 装置の市販・普及が進んだ影響もあって増加傾向にある。2011 年以降はほぼ横ばいであるものの全発表件数の約 20%を占め、CS は溶射技術の一分野として定着

するに至っている¹⁹⁾。これらの CS 研究の内容は、次の 3 つに大別される²⁰⁾。

- (1) ガスダイナミクス：ノズル形状の最適化とガス・粒子の加熱・加速など、
- (2) 粒子/基材の相互作用と付着メカニズム：粒子のサイズ、温度、臨界速度と弧状衝撃波による減速を加味した衝突速度や、冶金的結合性、粘塑性・局部溶融など、
- (3) アプリケーションスタディ：市販設備による各種原料粉末の適用や皮膜特性評価など。

このうち、(1)ガスダイナミクスに関する件数は比較的少ない。これは、最近では市販の装置が流通し、施工者側でノズルの仕様を変更・調整することが困難なためと考えられる。そのため、最近の研究の潮流は(2)付着メカニズムと(3)アプリケーションスタディが主流となっている¹⁹⁾。

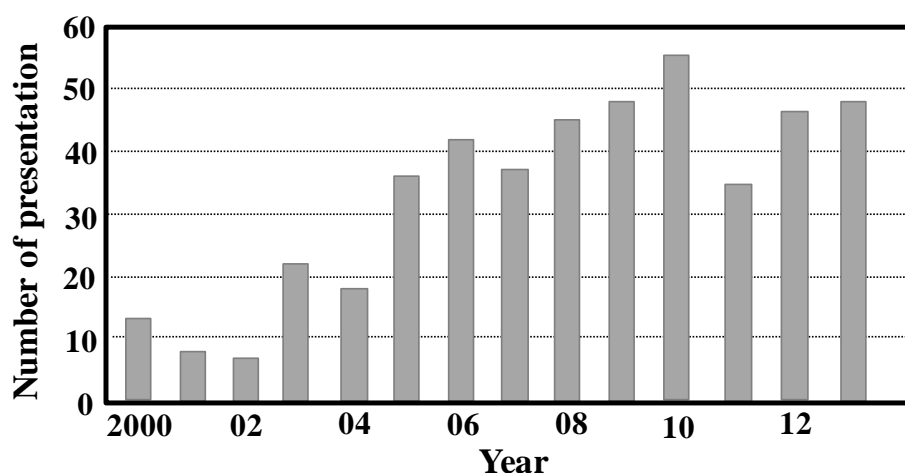


Fig. 1.15 Number of cold spraying-related presentation in International Thermal Spray Conference. [Based on Ref.19.]

1.1.3 項で示した粒子堆積モデルに加え、上記(2)と(3)で報告された研究結果を基に、皮膜形成における影響因子の相関を CS 過程に沿って整理すると、原料粉末が単成分である場合、概ね **Fig. 1.16** のようになるものと考ええる。

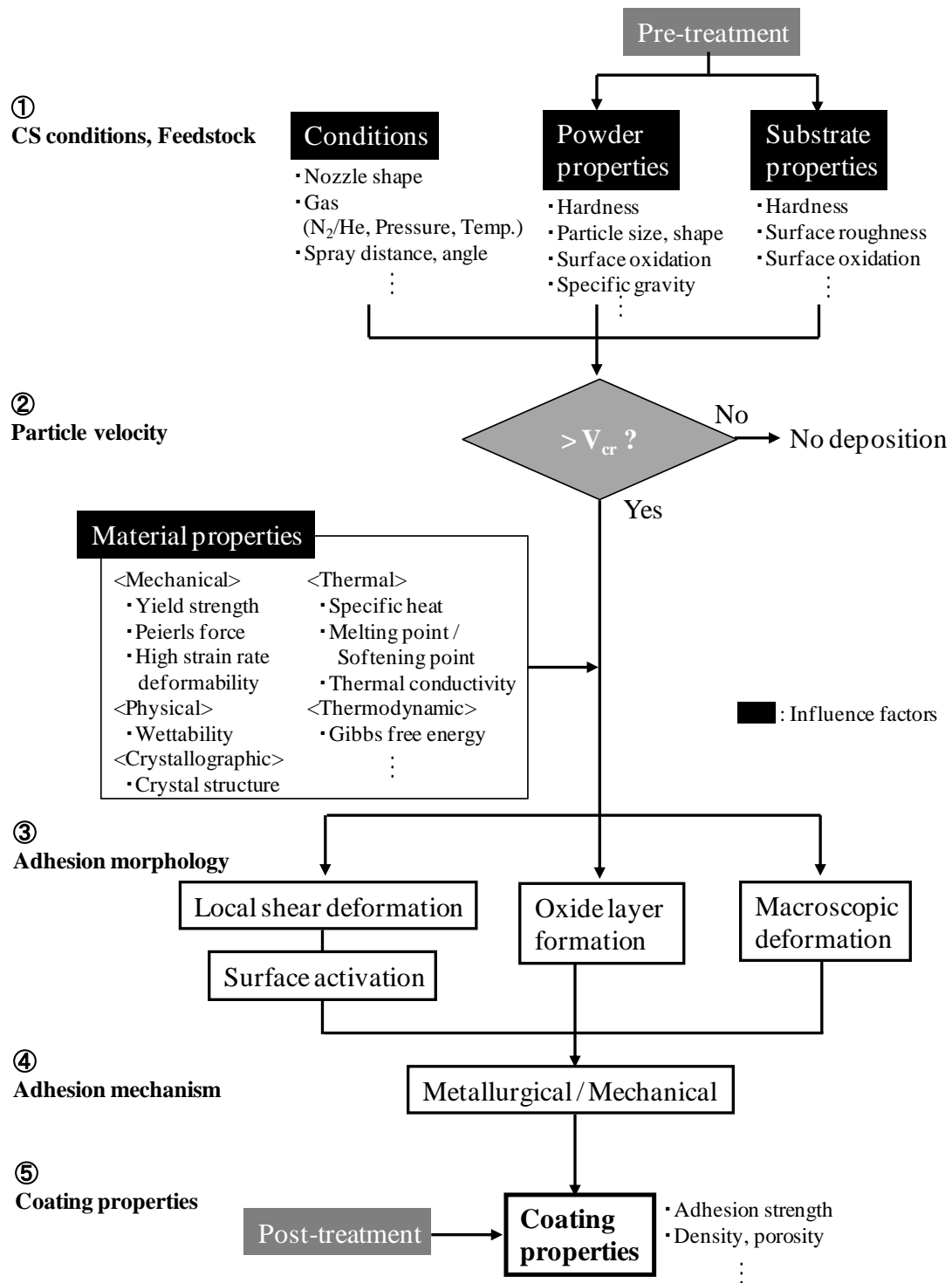


Fig. 1.16 Correlation diagram of influence factors in cold spray process.

すなわち、

- ① 粒子・基材の前処理(Pre-treatment)の有無および表面粗さや酸化状態などとともに、プロセス条件によって臨界速度 V_{cr} が決まる.
- ② 粒子速度が臨界速度 V_{cr} より小さいと粒子は堆積しないが、 V_{cr} を超えると、粒子はある潜伏時間(Incubation time)を経た後に基材に付着し始め²⁰⁾、皮膜を形成する.
- ③ 付着の形態には、粒子/基材界面における局所せん断変形^{31,37)}、介在層(酸化膜)形成^{38,39)}、埋り込みなどの巨視的変形^{40,41)}等が主に挙げられる. このうち、局所せん断変形は界面における局所溶融や軟化を伴い^{29,42)}、マテリアルジェットによる界面不純物の排出(Jetting out)³⁷⁾や酸化膜の破壊^{43,44)}により、粒子/基材それぞれの表面を活性化する. なお、マテリアルジェットが形成されても付着が生じない場合もある⁴²⁾. また、酸化膜の破壊と形成は、CS 過程において同時に生じるとの報告もある^{38,39)}. このように、粒子付着の過程における接触界面の挙動には未だ不明な点も存在する.
- ④ CS 後の皮膜の付着機構は、その付着の形態・挙動から冶金的結合と機械的結合に大別される⁴⁵⁾. すなわち、局所せん断変形の場合は冶金的結合が、巨視的変形の場合は機械的結合が主に生じるものと考えられる. また、酸化膜形成の場合には、酸化層を介した冶金的結合と、酸化膜による剥離を伴う機械的結合の双方が生じ得るものと考えられる. なお、粒子が付着した直後の跳ね返り(Rebounding)によって付着面の中央付近が剥離し、冶金的結合が部分的となる場合もある^{39,44)}.
- ⑤ 皮膜の密着強度や密度は、その材料物性とともに粒子の付着・堆積形態によって決まる. なお、この皮膜特性は、CS 後に後処理(Post-treatment)を施すことによって変化する可能性がある^{33,34,46)}.

このうち、付着機構さらには皮膜特性を決定付けると考えられる③の付着形態

には、粒子/基材それぞれの材料物性が関与する．例えば、1.1.3 項で示したように、皮膜の形成には粒子の変形を伴うことから、原料粉末の CS への適用性はパイエルス応力(Peierls stress)や結晶構造などで分類できる⁴⁷⁾．また、断熱せん断不安定(Adiabatic shear instability; ASI)変形と跳ね返り前の結合・固化²⁷⁾には、比熱や融点、熱伝導率などが関与する．さらに、付着界面における酸化物形成は、その生成自由エネルギー(Gibbs free energy)や到達温度などで予測できる．この他、粒子/基材間のぬれ(Wetting)など¹⁹⁾、粒子/基材の付着には両者の機械的、熱的、熱力学的、物理的特性、結晶構造などが影響する．よって、CS プロセスにおける成膜メカニズムは、粒子/基材双方の上記特性で分類・整理できると考えられ、この点が系統的に整理されれば、CS プロセスの適用が可能となる粒子-基材の組合せ条件が明確になり、新規アプリケーションの開拓や実用化の推進に大いに役立つものと期待できる．

CS 適用可能範囲の一般化に関しては、これまでも結晶構造⁴⁶⁾、粒子衝突速度と臨界速度の比⁴⁸⁾、粒子/基材の材料⁴⁹⁾や硬さ^{40,50,51)}などをパラメータに、分類やしきい値導出が試みられている．しかしながら、これらの多くは粒子が単成分の場合についてであり、1.1.1 項で示した用途の機能膜形成や、アプリケーション拡大のための新規機能材料の開発を考慮すると、合金あるいは複数種の原料粉を用いた場合の一般化・しきい値導出が望まれる．また、前述のように、粒子の付着形態・挙動には未だ不明な点が多いが、原料粉が複数種の場合には、それぞれの成分の粒子の衝突・跳ね返り等の挙動が相互に作用し合い、Fig. 1.16 に示した付着形態-機構-膜質の関係は複雑に変化するものと予想される．さらに、皮膜の形成には、上記パラメータ以外にも前述の熱的、機械的特性等が関与すると考えられるが、これらを総合的に考慮した一般化の例は見当たらない．よって、合金・複合皮膜の形成機構の解明を含め、材料物性をパラメータとした

CS 適用性に関する普遍化・一般化が望まれる。

以上のように、CS プロセスが実用化された製品分野は溶射に比べて狭く、この要因の一つとして成膜メカニズムの解明が不十分であることが考えられる。

CS プロセスの実用化推進とアプリケーションの拡大には、合金・複合皮膜を対象とした成膜メカニズムの解明とともに、CS 適用性に関する一般則の確立が望まれる。しかし、粒子付着の影響因子である材料物性を総合的に考慮し、一般化した例はない。

1.2 研究の目的と本論文の構成

前節で示した課題を踏まえ、本研究では CS プロセスの実用化推進と新規アプリケーションの開発を目指し、主に複合金属成分からなる各種機能性膜の試作・評価を通して、CS 皮膜の適用可能性について検討した。また、粒子付着の形態・機構には材料物性が深く関与する点に着目し、成膜メカニズムや CS 適用性について材料物性をパラメータに系統的に整理・解明することを目的とした。

本論文の構成は、次のとおりである。

第 2 章～第 4 章では、CS の適用性が比較的高いとされる⁴⁷⁾面心立方晶(Face centered cubic lattice; fcc)あるいは稠密六方晶(Hexagonal close-packed lattice; hcp)の金属を主成分としたいくつかの機能性皮膜を CS プロセスにより試作し、それぞれの膜質や粒子付着形態、実用性等を評価するとともに、成膜機構や CS 適用上の課題等について検討した。

第 5 章では、その他の様々な軟質・硬質粉末を原料に用いた機能性皮膜について、同様の試作・評価を基に付着機構・成膜性等を検討した結果についてまとめた。

第 6 章では、以上で得られた結果を基に、粒子/基材の材料物性と付着・堆積

形態並びに成膜機構との相関を整理し，材料物性をパラメータとした CS 適用性に関するしきい条件を提案した．

第 7 章では，本論文で得られた結果・知見をまとめ，総括した．

1.3 本論文における粒子の付着機構に関する定義

1.1.3 項の④で述べたように，粒子と基材，あるいは粒子間の付着機構は冶金結合と機械的結合に大別されるが⁴⁵⁾，接触界面形態から付着機構を明確に判断することは難しい．例えば，Fig. 1.10 に示したような結合界面は，巨視的に見ればインターロッキングによる機械的結合と捉えることができるが，微視的に見て原子間の化学結合が生じていれば冶金結合と表すこともできる．両者の影響度を定量的に明らかにするには，界面における原子レベルでの微細組織観察や剥離形態の解析など，極めて詳細な調査が必要となる．

そこで本研究では，接触界面の組織とともに単粒子の付着形態を基に，付着機構を次の通り定義することとした．

- ・冶金結合：単粒子の周辺に冶金結合の指標とされるメタルジェット³¹⁾が形成され，かつ，接触界面に隙間・剥離がないこと．
- ・機械的結合：単粒子周辺にメタルジェットがない，または，接触界面が剥離していること．

1.4 参考文献

- 1) 日本自動車工業会：環境レポート 2012 -自動車の環境負荷低減に向けた取り組み- (2012)，2-4.
- 2) 日本金属学会編：金属便覧(改訂 6 版)，丸善(2003)，513-572.

第 1 章 序論

- 3) 物質・材料研究機構：元素戦略アウトルック -材料と全面代替戦略- (2007), 5-21.
- 4) 資源エネルギー庁, 新エネルギー・産業技術総合開発機構：省エネルギー技術戦略 2011 (2011), 10-13.
- 5) 表面技術協会：表面技術便覧, 日刊工業新聞社(1998), 4-10.
- 6) 仁平 宣弘, 三尾 淳：はじめての表面処理技術, 工業調査会(2001), 13-21.
- 7) 戸辺 昭彦, 斎藤 裕：暮したくなる街へ -世界各地で始動したスマートシティ構想-, 日立評論(2012), 6-12.
- 8) European Wind Energy Association : Oceans of Opportunity (2009), 11-19.
- 9) 内閣府原子力委員会：世界の水ビジネス展開の動向, 第 21 回原子力委員会臨時会配布資料 1-2(2010).
- 10) 吉村 和就：海外における水ビジネスの市場動向と日本の水戦略, 環境浄化技術, **8**(2009), 1-6.
- 11) A. Albers: O & M Cost Modeling, Technical Losses and Associated Uncertainties, EWEC(2009).
- 12) 土井 正：めっき液成分の管理, ぶんせき(2006), 206-212.
- 13) S.H. Thurston: Method of impacting one metal upon another, US Patent 705701 (1902).
- 14) S.H. Thurston: Process of coating one metal with another metal, US Patent 706702 (1902).
- 15) M. Schoop: “Method of plating or coating with metallic coatings”, US Patent 1128059 (1915).
- 16) 榎 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**(2009), 6-15.

- 17) V.K. Champagne: The cold spray materials deposition process, Woodhead Publishing Ltd. (2007).
- 18) 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**(2009), 24-34.
- 19) 榊 和彦: コールドスプレーの概要と最新動向, 溶射, **47**(2010), 113-119.
- 20) A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, V. Fomin: Cold spray technology, Elsevier Science Ltd. (2006).
- 21) A.P. Alkhimov, V.F.Kosarev, N.I. Nesterovich, A.N. Papyrin and M.M. Shushpanov: “Gas-dynamic spraying method for applying coatings”, US Patent 5302414 (1994).
- 22) 機械システム振興協会: 高速粒子衝突を利用した革新部材創製に関する調査研究報告書, 16-R-17(2005).
- 23) 機械システム振興協会: コールドスプレーによる革新部材創製技術の開発に関するフィジビリティースタディール, 17-F-11(2006).
- 24) 機械システム振興協会: コールドスプレーによる革新部材創製技術の開発に関するフィジビリティースタディール, 18-F-3(2007).
- 25) 片野田 洋: CSにおける粒子の流れ, 溶射, **47**(2010), 172-178.
- 26) K. Sasaki, N. Furuhashi, K. Tamaki and Y. Shimizu: Effect of nozzle geometry on cold spray process, Proc. International Thermal Spray Conf., Mar 4-6, 2002 (Essen, Germany), 385-389.
- 27) T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye: Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, Acta Mater., **54**(2006), 729-742.
- 28) T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets, J.J. Molrski: Aluminum coating via kinetic spray with relatively large powder particles, Surf. Coat. Technol., **154**(2002),

237-252.

- 29) H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye: Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Mater.*, **51**(2003), 4379-4394.
- 30) M. Grujicic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfrich: Adiabatic shear instability based mechanism for particle/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, *Mater. Des.*, **25**(2004), 681-688.
- 31) M. Grujicic, J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset, D. Helfrich: Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process, *Appl. Surf. Sci.*, **219**(2003), 211-227.
- 32) A.C. Hall, D.J. Cook, R.A. Neiser, T.J. Roemer, D.A. Hirschfeld: The effect of a simple annealing heat treatment on the mechanical properties of cold sprayed aluminum, *Proc. Thermal spray conf. Thermal spray connects*, May 2-4, 2005 (Basel, Switzerland), 251-253.
- 33) E. Calla, D.G. McCartney, P.H. Shipway: Effect of heat treatment on the structure and properties of cold sprayed copper, *Proc. Thermal spray conf. Thermal spray connects*, May 2-4, 2005 (Basel, Switzerland), 170-176.
- 34) J. Lagerbom, H. Makinen, P. Vuoristo: Effect of heat treatment on properties of cold sprayed Coatings, *Proc. Thermal spray conf. Thermal spray connects*, May 2-4, 2005 (Basel, Switzerland), 240-244.
- 35) R. Tapphorn, D. Ulmer: Application of Oxidation/Corrosion Resistant Coatings to Rocket Engine Combustion Chamber Liners, *Proc. AeroMat2004* (Seattle).
- 36) 山田 基宏, 中野 裕美, 福本 昌宏: 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, *溶射*, **48**(2011), 59-63.
- 37) C. Borchers, F. Gartner, T. Stoltenhoff, H. Assadi, H. Kreye: Microstructural and

- macroscopic properties of cold sprayed copper coatings, J. Appl. Phys., **93**(2003), 10064-10070.
- 38) 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, Appl. Surf. Sci., **253**(2007), 3557-3562.
- 39) 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, Sci. Mater., **63**(2010), 215-218.
- 40) H. Fukanuma, N. Ohno: A study of adhesive strength of cold spray coatings, Proc. International Thermal spray conf., May 10-12, 2004 (Osaka, Japan), 329-334.
- 41) J. Vlcek, H. Huber, H. Voggenreiter, A. Fischer, E. Lugscheider, H. Hallen, G. Pache: Kinetic Powder Compaction Applying the Cold Spray Process – A Study on Parameters, Proc. Thermal Spray 2001, 2001 (Materials Park, Ohio), 417-422.
- 42) F. Gartner, C. Borchers, T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. Assadi: Numerical and Microstructural Investigations of the Bonding Mechanisms in Cold Spraying, Proc. Thermal Spray 2003, 2003 (Materials Park, Ohio), 1-8.
- 43) 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), 065304 1-5.
- 44) K.H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda: Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity, Surf. Coat. Technol., **204**(2010), 2175-2180.
- 45) 日本金属学会編：金属便覧(改訂 6 版)，丸善(2003)， 991.

- 46) W.-Y. Li, C.-J. Li: Effect of annealing treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed Cu coating, Proc. Thermal spray conf. Thermal spray connects, May 2-4, 2005 (Basel, Switzerland), 1258-1263.
- 47) J. Vlcek, L. Gimeno, H. Huber, E. Lugscheider: A Systematic Approach to Material Eligibility for the Cold Spray Process, Proc. Thermal Spray 2003, 2003 (Materials Park, Ohio), 37-44.
- 48) H. Assadi, T. Schmidt, H. Richer, J.-O. Kliemann, F. Gartner, T. Klassen, H. Kreye: On Parameter Selection in Cold Spraying, J. Thermal Spray Technol., **20**(2011), 1161-1176.
- 49) 榊 和彦, 永田 孝一郎, 高田 光一, 湯藤 大樹, 清水 保雄: コールドスプレーの粒子付着状況に及ぼす金属粉末と基材の材質組合せの影響, 日本溶射協会第 89 回全国講演大会論文集(2009), 19-20.
- 50) D. Zhang, P.H. Shipway, D.G. McCartney: Particle-substrate interactions in cold gas dynamic spraying, Thermal Spray 2003, 2003 (Materials Park, Ohio), 45-52.
- 51) 園田 哲也, 桑嶋 孝幸, 齋藤 貴: コールドスプレーの成膜性に及ぼす粉体圧縮強度と基材の影響, 日本溶射学会第 95 回全国講演大会講演論文集(2012), 15-16.

第2章

耐食被覆用 Ni 基合金皮膜

2.1 はじめに

近年の世界規模での人口増加や都市化に伴い、自然エネルギーの利用や水処理事業などの市場が拡大しつつある¹⁾。これらの装置・設備に用いられる部材、例えば洋上風車の支柱(タワー)、波力(潮力)発電設備の受圧板、海水ヒートポンプの伝熱プレート、海水分離器の配管等は、海水塩分や粉塵・砂粒の付着、温度変化などによる腐食の防止が必要であり、極めて高い耐食性・耐候性が求められる。

耐食性に優れた金属材料として、Ni 基合金が挙げられる。Ni 基合金の中でも、Ni-Cr 地に Mo, Nb, Ta などが固溶したインコネル[®]625 合金(以下、インコネル 625)は、耐食鋼として知られるステンレス鋼と比べて特に塩化性環境下での耐食性に優れることから²⁾、上記の耐海水機器・プラント用の部材として好適であり、高い信頼性が要求される原子力プラントの配管等にも既に使用されている³⁾。また、インコネル 625 は強度や加工・溶接性にも優れる固溶強化型合金であり⁴⁾、プロペラブレードや土砂・砂塵等との摺動・摩擦が生ずる部材としても適用が期待できる。一方で、インコネル 625 は主要な構成元素のほとんどがレアメタル(Rare metal)であるため、比較的高価である。そのため、経済性並びに省資源の観点から使用量の削減が望まれ、大型構造体を全てインコネル 625 で構成することは難しい。そこで、安価で流通量の多い炭素鋼などの汎用材料を母材とし、その表面をインコネル 625 で被覆すれば、大型・長尺耐食性構造部材の低価格での提供が可能になるとともに、レアメタルの使用量を削減することができ

第2章 耐食被覆用 Ni 基合金皮膜

る.

第 1 章で述べたように、大型構造物への厚膜形成が可能な表面処理法の一つに CS プロセスが挙げられる. CS による Ni または Ni 基合金の成膜については、これまでもいくつかの検討例がある. 実用部材への適用可能性については、IN-738LC 皮膜をガスタービン部材等の耐摩耗・耐高温腐食被覆に適用することを想定し、成膜条件や緻密化処理に関する検討がなされている⁵⁾. また、原料物性の適正化や CS 後の皮膜処理などによって、成膜効率や膜質の改善を図る研究も見られる. 例えば、原料物性の影響に関しては、原料粉末と基材の硬さの関係によって付着率が変化することや⁶⁾、比較的大きな粒径の原料粉末の使用が皮膜内の層間剥離の抑制に有効であること⁷⁾などが報告されている. また、CS 後の皮膜の後処理に関しては、レーザ照射によって皮膜内の気孔が減少することや⁸⁾、加熱処理によって皮膜を構成する原料粒子間は冶金的に結合し⁹⁾、皮膜の曲げ強度が改善されること¹⁰⁾などが示されている. さらに、皮膜中に Al_2O_3 粒子を分散させて耐摩耗性の改善を図った例も見られる¹¹⁾. このように、皮膜自体の組織や機械的特性の改善に関する報告例は多く見られるが、皮膜の密着強度に関わる報告は比較的少ない. 密着強度は製品の寿命設計や信頼性確保に不可欠な評価項目であり、密着強度に対する原料物性や、1.1.4 項で述べた膜質改善のための後熱処理の影響を把握することは、CS による耐食被覆のプロセス適正化並びにその実用化を進める上で有益な知見となり得る.

そこで本章では、CS による炭素鋼部材へのインコネル 625 の被覆に関して、基材硬さや熱処理の有無が皮膜の密着強度と付着機構に及ぼす影響を明らかにするため、次の検討を行った. まず、硬さの異なる炭素鋼基材の表面に CS によってインコネル 625 皮膜を形成し、基材硬さがインコネル 625 粒子の付着・堆積形態並びに皮膜組織に及ぼす影響について考察した. また、皮膜の熱処理前

後における皮膜/基材界面形態や機械的特性を評価し、皮膜の密着強度に対する熱処理の効果について検討した。さらに、得られた皮膜の耐食性を評価し、CS皮膜の耐食被覆としての実用性について検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 原料および成膜条件

原料粉末には、組成がインコネル 625 相当の Diamalloy 1005 粉末(Sulzer Metco Ltd.製)を用いた。本章では、これをインコネル 625 粉末と称することとする。Table 2.1 にその組成、粒径および硬さを示す。このうち、硬さは実測値である。Fig. 2.1 は外観および断面の走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; 以下, SEM)像を示し、断面は硝酸：塩酸＝1：3 の溶液でエッチングしたものである。この粉末はガスアトマイズ製法(Gas atomizing)による球状粉で、製造時の熔融・凝固によって生じたデンドライト(Dendrite)組織を有するため¹²⁾、断面にはデンドライト二次アーム(Secondary dendrite arm)がなす縞模様が見られる。基材には寸法 50×50×5mm の炭素鋼(S45C 調質材)を用い、受入れまま(硬さ 336HV0.025)のほか、真空(10^{-2} Pa 台)中で 1123K×2 時間の焼きなまし熱処理をしたもの(硬さ 198HV0.025 ; 以下、前処理と記す)も使用した。基材の表面粗さ(算術平均粗さ Ra)は、およそ 18～25 μm である。

Table 2.1 Starting powder of Inconel 625.

Nominal chemical composition [mass%]					Nominal particle size [μm]	Cross-sectional hardness [HV0.01]
Ni	Cr	Fe	Mo	Nb+Ta		
Bal.	21.5	2.5	9.0	3.7	11－45	221

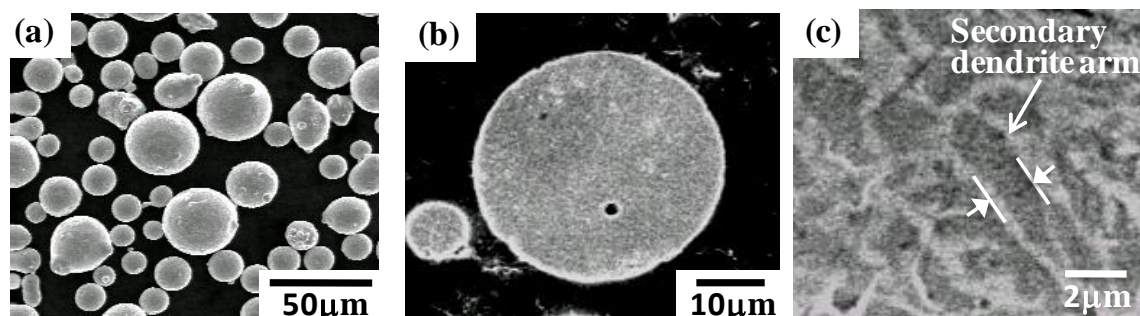


Fig. 2.1 SEM micrographs of starting powder. (a) Morphology. (b) Etched cross-section. (c) Higher magnification image of (b). Arrows in (c) indicate secondary dendrite arm spacing.

CS には市販の CS 装置(プラズマ技研工業(株), PCS-304H 型)を使用し, 上記のインコネル 625 粉末を **Table 2.2** に示す条件で基材上に投射した. 作動ガスには工業用窒素を用い, 膜質評価用の皮膜形成では **Fig. 2.2(a)**に示すように, 基材全面に対して垂直に 4 パス(2 往復)投射した. また, 単粒子の基材への付着形態を観察するため, ノズルの走査速度を皮膜形成時の 2 倍の 600mm/s とし, **Fig. 2.2(b)**に示すようにインコネル 625 粉末を 1 パス・1 走査で噴射して, 帯状のスプレーパターン上に粒子を捕集した.

Table 2.2 Cold spray conditions for Inconel 625 powder.

Parameters	Coating fabrication	Individual particles capturing
Process gas	N ₂	←
Gas pressure [MPa]	4	←
Gas temperature [K]	1073	←
Powder feed rate [g/min]	48~58	5~8
Traverse speed [mm/s]	300	600
Stand-off distance [mm]	20	←
Off-set distance [mm]	1	—

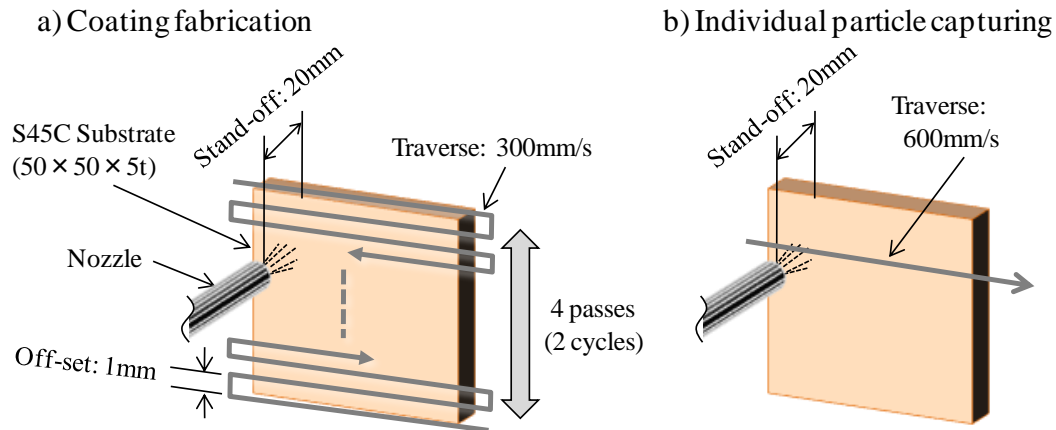


Fig. 2.2 Schematic illustration of cold spraying procedures.

2.2.2 後処理および評価方法

(1) 後処理

CS 後の熱処理(以下、後処理と記す)の条件は、真空(10^{-2} Pa 台)中で $1093\text{K} \times 10$ 分加熱とした。これは炭素鋼基材の軟化を抑制し、構造体の母材強度を維持することを想定して、インコネル合金の焼きなまし温度(1200K 前後)¹³⁾よりも低温で短時間の加熱としたものである。

(2) 皮膜組織および単粒子形態の観察

後処理前後の皮膜組織は、断面を機械的に鏡面研磨した後、硝酸：塩酸＝1：3 の溶液でエッチングし、光学顕微鏡および SEM((株)日立ハイテクノロジーズ, S-4300)により観察した。また、後処理なし(以下、as スプレーと記す)の皮膜表面におけるインコネル 625 粒子の結合形態を、SEM により観察した。

基材上におけるインコネル 625 単粒子の外観は、SEM を用いて観察した。また、イオンミリング装置((株)日立ハイテクノロジーズ, E-3500)を用いて単粒子断面を研磨し、基材との接触形態を SEM により観察した。

(3) 機械的特性

第2章 耐食被覆用 Ni 基合金皮膜

後処理前後の皮膜の機械的特性は、断面におけるビッカース硬さで評価した。ビッカース硬さの測定には微小硬度計(松沢精機(株), MHT-1 型)を用い、界面から 1mm 以内の範囲において荷重 0.01N で 10 点測定し、その平均値を求めた。

皮膜と基材との密着強度は、JIS 規格「溶射皮膜の引張密着強さ試験方法(H-8402)」に準拠し、次の方法により測定した。まず、皮膜が密着した基材から機械加工により $\phi 25\text{mm}$ の試験片を採取した。これを **Fig. 2.3** に示すように、2 本の SUS316 製の丸棒($\phi 25\text{mm}$, 長さ 40~70mm)の間に挟むように、エポキシ系接着剤(長瀬チバ(株), ARALDITE AT1)を用いて接着した、これを、引張試験機((株)島津製作所, IS-10T)を用いて **Fig. 2.3** に示す方向に引張速度 1mm/min で引っ張り、破断荷重を測定した。密着強度は、破断荷重を $\phi 25\text{mm}$ の面積で除して求めた。

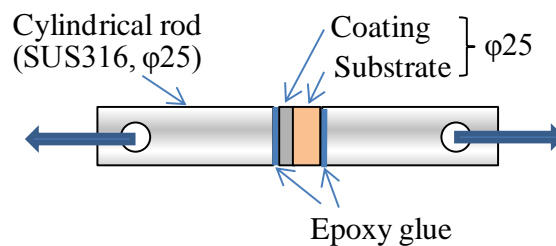


Fig. 2.3 Schematic illustration of tensile test specimen.

(4) 耐食性

皮膜の耐食性は、JIS 規格「塩水噴霧試験方法(Z-2371)」によって評価した。試験には、前処理なしの基材を用いた as スプレー皮膜とともに、比較材として S45C 基材を供した。試料は皮膜面のみを露出させ、それ以外の端面・裏面はマスキングした。塩水噴霧試験は、**Table 2.3** に示す条件で 24 時間実施した。試験後は、塩水噴霧面における腐食面積率をレイティングナンバ法(JIS-Z2371 附属書 1)により求めた。

Table 2.3 Salt spray test condition.

Salt water	Salt $50 \pm 5 \text{g/l}$, pH 6.5~7.2, Density $1.029 \sim 1.036 (25^\circ\text{C})$
Atomization feed air pressure	$0.098 \pm 0.010 \text{MPa}$
Test temperature	$35 \pm 2^\circ\text{C}$
Quantity of atomization	$1.5 \pm 0.5 \text{ml/hr}$
Examination time	24hr
Processing after test	Water rinsing

2.3 結果および考察

2.3.1 皮膜の組織と付着形態

Fig. 2.4 に、前処理有無の双方における成膜後の後処理前後の断面組織を纏めて示す。いずれの場合も球形をなしていた原料粒子は変形し、それらが堆積した様相の組織である。また、大きさ数 μm の気孔が粒子間、特に三重点と見られる箇所に存在しており、気孔は前処理を施した基材のほうが大きくなる傾向を示した。なお、前処理の有無にかかわらず、後処理前後の巨視的な組織形態に顕著な差異は見られなかった。これは、本研究での後処理温度(1093K)が、インコネル合金の CS 皮膜において焼結が生ずる熱処理温度(約 1500K)^{9,10)}に比べて低く、粒子界面の消滅や気孔の収縮などが生じなかったためである。**Fig. 2.5** は、as スプレー皮膜の表面の SEM 像を示し、(a)が前処理なし、(b)が前処理をした場合である。前処理なしの場合は、粒子間に隙間が点在するものの、多くの箇所では粒子どうしが連結した様相が見られた。よって、皮膜表層における粒子どうしの付着(Cohesion)は冶金的結合と見られる。これに対し、前処理をした場合は、粒子どうしが連結した箇所も存在するが、粒子間の隙間や比較的大きな空

洞が観察された。

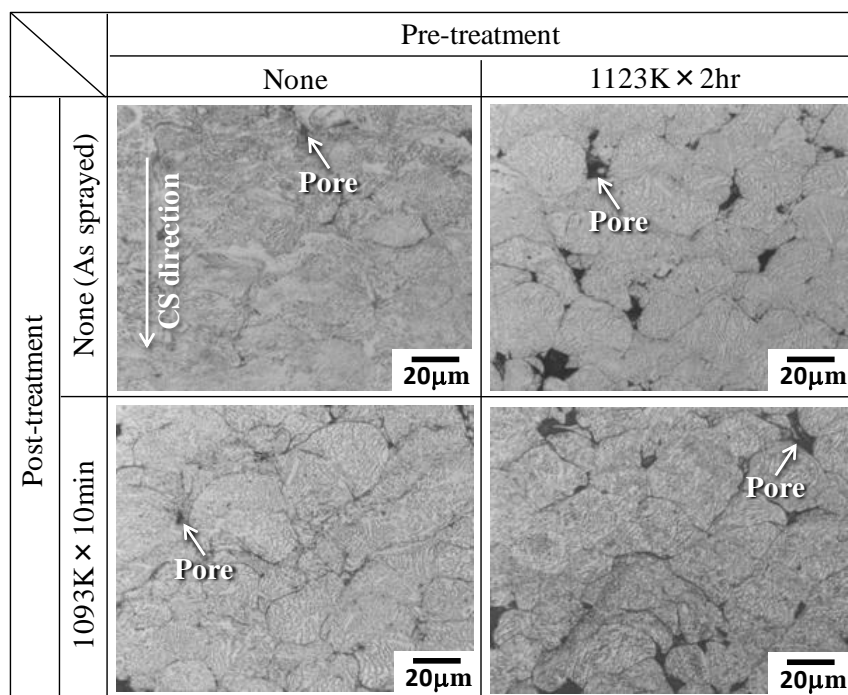


Fig. 2.4 Cross-sectional micrographs (etched) of Inconel 625 coatings.

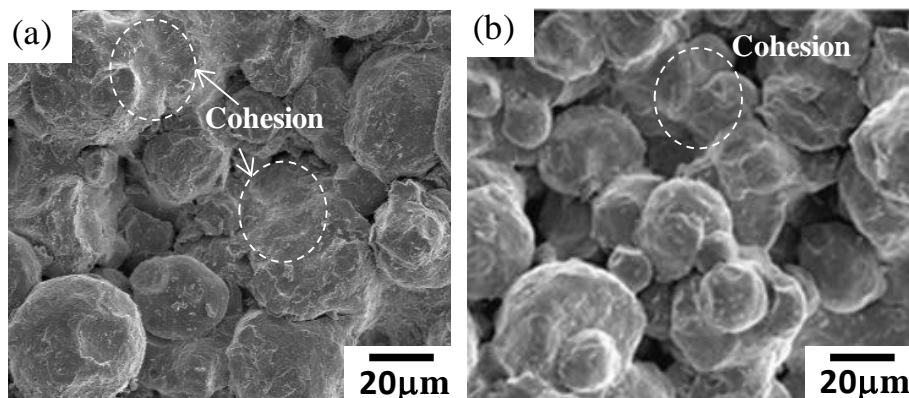


Fig. 2.5 SEM morphologies of Inconel 625 coatings, (a) sprayed on the as-received substrate, (b) sprayed on 1123K heat treated substrate.

Fig. 2.6 は、基材上の単粒子の付着形態を示す SEM 像である。(a)は前処理なし、(b)は前処理をした場合で、基材上に見られるくぼみは、粒子が付着せずに

第2章 耐食被覆用 Ni 基合金皮膜

脱落した衝突痕(クレータ)である。いずれの場合も、基材に直接付着した粒子は基材に沿って偏平化し、周囲にはメタルジェットが観察された。一方、重なって付着した粒子を見ると、前処理なしの場合はメタルジェットが観察されたが、前処理をした場合にはメタルジェットはほとんど見られなかった。メタルジェットは界面での局所せん断変形による新生面の形成に伴って生ずるもので、良好な付着・結合を示す指標の一つとされることから¹⁴⁾、堆積粒子間にメタルジェットが生じなかった前処理をした場合においては、粒子間の密着性は比較的低いものと推測される。このために、前処理をした皮膜の断面および表面では、前処理なしの場合に比べて気孔や空洞が多く観察されたものと思われる。このように、前処理した基材近傍における粒子間の付着は機械的結合と見られるが、Fig. 2.5 に示したように、皮膜表面近傍では粒子間が冶金的に結合した様相が観察された。この違いは、CS 過程における皮膜や基材の温度変化に伴うものと推測される。すなわち、粒子が衝突・堆積する際、運動エネルギーは熱に変換され、Fig. 2.7 に示すように基材の温度(50×50 面の中心、深さ 2.5mm の位置)は CS パス数を重ねる毎に徐々に上昇する。これに伴い皮膜の温度も上昇し、皮膜の表層における粒子の堆積は Fig. 2.7 から、基材表面に付着する場合に比べて温度が概ね 100K 程度高い状態で行われる。このため、粒子は軟化・変形しやすくなり、表層では粒子間が連結した形態となったものと考えられる。よって、前処理した場合の粒子間の付着機構は、基材近傍が機械的、皮膜表層が冶金的で、皮膜の厚さ方向に付着機構が変化している可能性が示唆される。

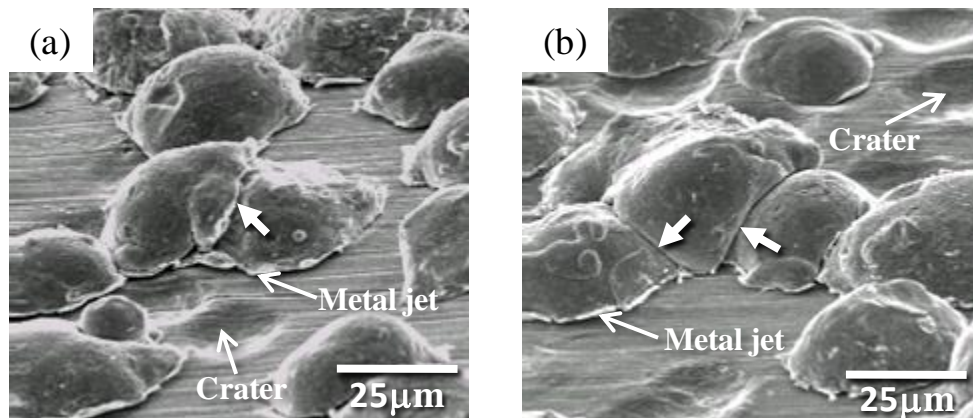


Fig. 2.6 SEM morphologies of impacted Inconel 625 particles on soft steel substrate, (a) sprayed on the as-received substrate, (b) sprayed on 1123K pre-heat treated substrate. SEM observation angle as 60° tilted, arrows indicate edges of stacked particles.

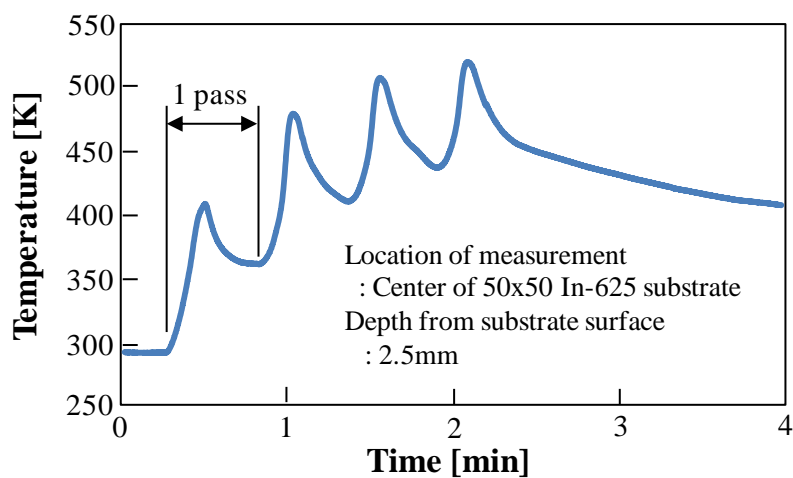


Fig. 2.7 Change of the as-received substrate temperature during CS processing.

Fig. 2.8 は、基材上の単粒子の断面 SEM 像で、それぞれ a)と c)が基材との接触中心付近、b)と d)が外周部の断面である．前処理なしの場合は、基材との接触中心部、外周部ともに基材との界面には隙間が観察された．一方、前処理をし

第2章 耐食被覆用 Ni 基合金皮膜

た場合、接触中心部には隙間が見られるものの、外周部には隙間が存在せず、密着した様相であった。これらの隙間は、衝突直後の弾力的な跳ね返りによるもので、接触中心付近に生じやすい^{15,16)}。前処理した場合は接触中心付近のみで隙間が生じたのに対し、前処理なしの場合に外周部でも生じたのは、基材の硬さの違いによるものと推測される。すなわち、**Fig. 2.9** に示す基材との界面近くにおける皮膜組織を見ると、前処理をした場合のインコネル 625 粒子のデンドライト二次アーム間隔¹²⁾は約 $1\mu\text{m}$ であるのに対し、前処理なしの場合は部分的に約 $0.5\mu\text{m}$ 前後に小さくなっている。これは、前処理なしの場合の粒子の変形度が大きいことを示すもので、前処理をした場合に比べて基材の硬さが高く、吸収・緩和される衝突エネルギーが小さいことによるものと考えられる。このため、前処理なしの場合は、粒子跳ね返りを誘発する蓄積弾性エネルギー¹⁵⁾や界面での引張応力¹⁷⁾が大きくなり、接触中心付近のみならず周辺部まで剥離が生じたものと推測される。この界面形態より、as スプレー皮膜の基材への付着 (Adhesion) の機構は、前処理なしの場合が機械的、前処理をした場合が機械的と冶金的の複合型と考えられる。

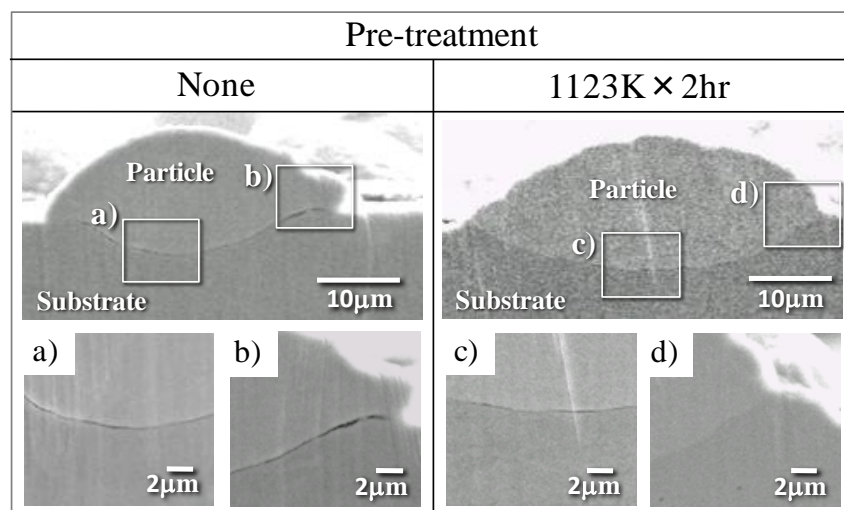


Fig. 2.8 Cross-sectional SEM images of the interface between individual Inconel 625 particle and the substrate without post-treatment.

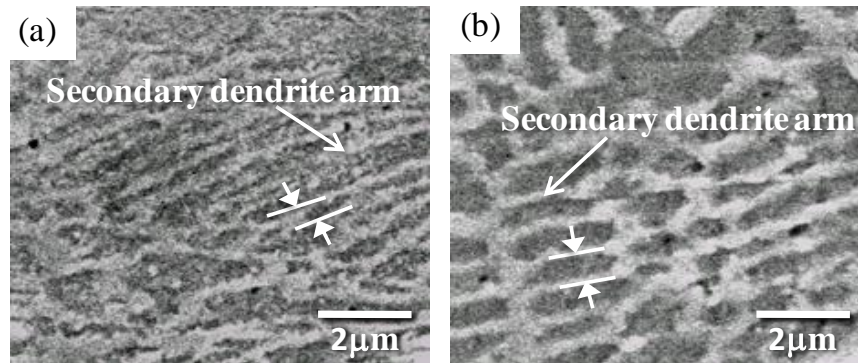


Fig. 2.9 Cross-sectional etched SEM images of Inconel 625 coatings around the interface between coating and substrate, (a) sprayed on the as-received substrate, (b) sprayed on 1123K heat treated substrate. Arrows indicate secondary dendrite arm spacing.

以上のように、前処理を施した場合では皮膜/基材界面に冶金結合が生じるため、前処理なしの場合に比べて皮膜/基材間の密着性は良好と見られるが、Fig. 2.4 に示したように皮膜内の気孔が大きい。これは、粒子の衝突エネルギーの基材への吸収によるものと考えられる。すなわち、基材硬さが低いほど、粒子の衝突エネルギーが基材に吸収・緩和されやすく、堆積粒子の変形度が小さくなり、皮膜の緻密性が低下したものと思われる。よって、基材硬さが高いほど皮膜の緻密性は高くなるが¹⁴⁾、基材との付着は機械的で、密着性は低くなる。

2.3.2 機械的特性

Fig. 2.10 に皮膜の密着強度を、Fig. 2.11 に皮膜のビッカース硬さを示す。as スプレー皮膜はいずれも基材との界面で剥離したが、密着強度は前処理なしが 17MPa であったのに対し、前処理した場合では 33MPa で、約 2 倍の値となった。

第2章 耐食被覆用 Ni 基合金皮膜

これらの皮膜硬さはそれぞれ平均 314HV, 280HV で、前処理した場合のほうが圧縮残留応力¹⁸⁾は小さいものと予想されるが、これらの硬さの差はおよそ 10% 程度である。このことから、前処理による密着強度の向上は、前節で示した冶金結合を伴う付着機構に起因するものと推測される。すなわち、前処理なしの as スプレー皮膜は Fig. 2.8 に示したように、基材との界面に隙間が存在する機械的な付着であるのに対し、前処理を施した皮膜は原料粒子の外周部において冶金的な結合が生ずるため、高い密着強度を示したものと考えられる。

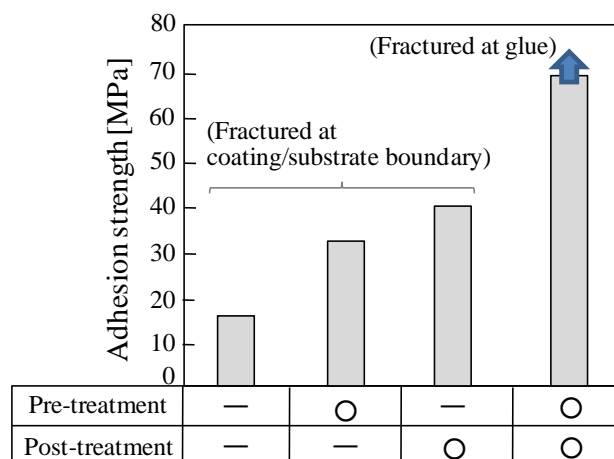


Fig. 2.10 Variation of adhesion strength of Inconel 625 coatings with pre- and post-treatment.

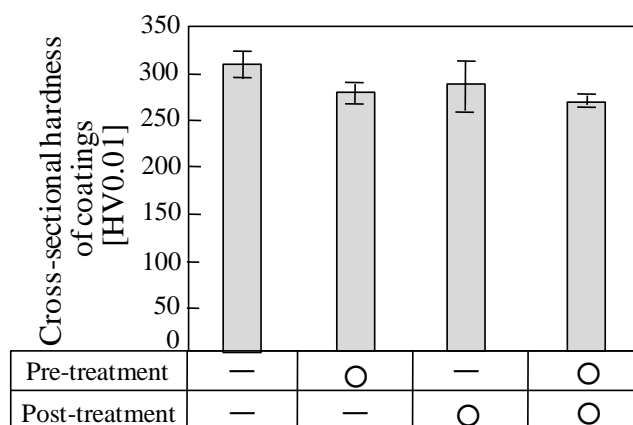


Fig. 2.11 Variation of cross-sectional hardness of Inconel 625 coatings with pre- and post-treatment.

第2章 耐食被覆用 Ni 基合金皮膜

一方、後処理を施した場合、前処理なしでは基材との界面で剥離したものの、密着強度は 41MPa で、as スプレーに比べて 2 倍以上の値となった。また、前処理した場合は界面での剥離は生じず、70MPa(接着剤強度)以上の強度を示した。Fig. 2.10 に示すように、それぞれの皮膜硬さは as スプレーに比べて低い、その差は小さく、残留応力が後処理後の密着強度に及ぼす影響は小さいと言える。ここで、前処理なしの場合の皮膜/基材界面の SEM 像を Fig. 2.12 に示す。後処理なしでは皮膜と基材が密着した様相であるのに対し、後処理後では隙間が観察された。この界面形態にもかかわらず、後処理後のほうが密着強度が高いのは、加熱処理によって界面において冶金結合が生じたためと推測される。すなわち、Fig. 2.8 に示したように、前処理なしの場合には単粒子と基材の間に隙間が存在するが、後続粒子の衝突によって隙間が消滅し¹⁵⁾、Fig. 2.12(a)のように機械的に密着する。Fe-Ni 間では後処理温度 1093K において固溶体を形成することから¹⁹⁾、機械的に密着した皮膜と基材の間で拡散が生じ、冶金的に結合する。成膜後の加熱処理は、この機構によって界面の冶金結合を促進するものと考えられ、前処理の有無にかかわらず皮膜の密着強度の向上に寄与する。なお、後処理後の界面における隙間の形成要因としては、拡散に伴うカーケンドール・ボイド(Kirkendall void)の連結などが考えられる。

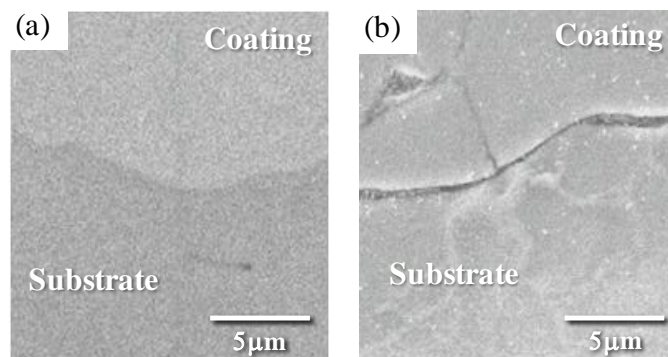


Fig. 2.12 Cross-sectional SEM images of the interface between Inconel 625 coatings on as-received substrate, (a) before and (b) after post-treatment.

2.3.3 耐食性

Fig. 2.13 に、塩水噴霧試験前後の S45C および as スプレー皮膜の外観を示す。試験後の S45C は供試面のほぼ全面が茶色に変色し、腐食性生物が付着していた。これに対し、as スプレー皮膜の表面はほとんど変化が見られず、腐食面積率は 0.02%以下であった。インコネル合金は耐食材料として既に知られているが²⁾、HVOF(高速フレイム溶射)により形成した皮膜では、ほぼ同等条件での塩水噴霧後 18 時間で腐食が生じ、これは皮膜中の酸化に伴う連結気孔の存在によるものとされる¹²⁾。CS 皮膜が 24 時間後においても腐食が生じなかったのは、皮膜には堆積粒子の三重点に気孔が存在するものの(Fig. 2.4)、溶射膜に比べて酸化が小さく、気孔の連結が少ないためと考えられ^{20,21)}、溶射膜よりも優れた耐食性を有することが確認された。

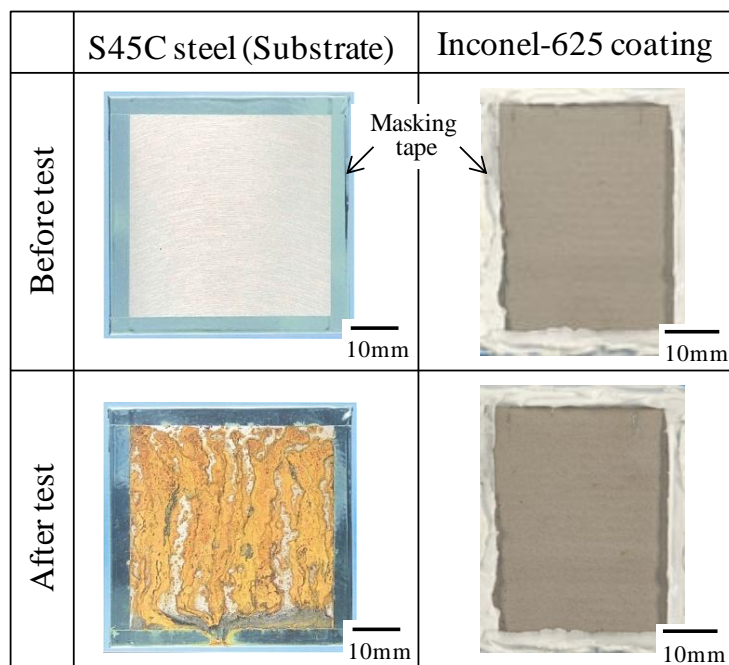


Fig. 2.13 Appearance of salt spray test specimens.

2.4 まとめ

硬さの異なる炭素鋼基材上に、コールドスプレーによってインコネル 625 皮膜を形成し、基材硬さがインコネル 625 粒子の付着・堆積形態に及ぼす影響、皮膜の密着強度に対する皮膜形成後の熱処理の効果、皮膜の耐食性等について検討した結果、以下に示す知見を得た。

- (1) 皮膜の断面には、大きさ数 μm の気孔が原料粒子間に存在し、この気孔は基材硬さが低い場合に大きくなる傾向にある。皮膜形成後に 1093K での加熱(後処理)を施しても、巨視的組織の顕著な変化は生じない。
- (2) 基材熱処理なし(基材硬さ 336HV)の場合、インコネル単粒子と基材との界面には隙間が存在し、as スプレー皮膜は基材に機械的に付着しているものと考えられる。一方、1123K で基材を加熱処理(前処理)した場合(基材硬さ 198HV)は、基材との接触中心付近には隙間が生ずるが、外周部は冶金的に結合し、皮膜の付着機構は機械的付着と冶金付着の複合型と見られる。
- (3) 前処理した皮膜の密着強度は、前処理なしの場合の約 2 倍の値を示す。これは、皮膜の原料粒子外周部において冶金的な結合が生ずるためと考えられる。
- (4) 前処理の有無にかかわらず、後処理した皮膜の密着強度は as スプレーに比べて 2 倍以上に向上する。これは、後処理が基材との界面における冶金結合を促進するためと推測され、成膜後の熱処理は皮膜の密着強度の改善に有効である。
- (5) 塩水噴霧 24hr 後の as スプレー皮膜の表面は腐食が生じず、腐食面積率は 0.02%以下で、HVOF 皮膜に比べて耐食性に優れる。

2.5 参考文献

- 1) 内閣府原子力委員会：世界の水ビジネス展開の動向，第 21 回原子力委員会定例会議資料，1-2(2010).
- 2) M.Stern, et al.: Trans. ASM, **52**(1960), 239.
- 3) 日本金属学会：金属便覧(改訂 6 版)，丸善，(2003).
- 4) 日本溶接協会 特殊材料溶接研究委員会：スーパーアロイの溶接 –耐熱・耐食合金の溶接ガイドブック–，産報出版，(2010).
- 5) 機械システム振興協会：コールドスプレーによる革新部材創製技術の開発に関するフィージビリティスタディ-要旨-，システム開発 18-F-3, (2007), 6-18.
- 6) 園田 哲也，桑嶋 孝幸，齋藤 貴：コールドスプレーの成膜性に及ぼす粉体圧縮強度と基材の影響，日本溶射学会第 95 回全国講演大会講演論文集(2012)，15-16.
- 7) A.Pontarollo, S.Vezzu, A.Trentin, S.Rech, M.Guidolin, A.Cafissi, C.Peretti and B.Molinas: Characterization of Inconel 625 coatings deposited by cold spray, Proc. of International Thermal Spray Conference & Exposition, Hamburg(2011).
- 8) S.Vezzu, S.Rech, A.Trentin, P.Poza, C.J.Munez and M.A.Garrido-Maneiro: Effect of laser remelting on the mechanical behaviour of Inconel 625 cold-sprayed coatings, Proc. of International Thermal Spray Conference & Exposition, Hamburg(2011).
- 9) W.Wong, E.Irissou, J.-G.Legoux, F.Bernier, P.Vo, S.Yue, S.Michiyoshi and H.Fukanuma: Cold Spray Forming Inconel 718, Proc. of International Thermal Spray Conference & Exposition, Houston(2012), 243-248.
- 10) D.Levasseur, S.Yue and M Brochu: Pressureless sintering of cold sprayed Inconel 718 deposit, Mater. Sci. Eng., **A556**(2012), 343-350.
- 11) S.Dosta, N.Cinca and J.M.Guilemany: Structural and Properties Relationship of

第 2 章 耐食被覆用 Ni 基合金皮膜

- Alumina Reinforced Inconel Cold Gas Sprayed Coatings, Proc. of International Thermal Spray Conference & Exposition, Houston(2012), 425-428.
- 12) D.Zhang, S.J.Harris, D.G.McCartney: Microstructure formation and corrosion behaviour in HVOF-sprayed Inconel 625 coatings, Mater. Sci. Eng., **A344**(2003), 45-56.
- 13) 日本金属学会, 日本鉄鋼協会: 鉄鋼材料便覧(第 2 版), 丸善, (1985).
- 14) D.Zhang, P.H.Shipway and D.G.McCartney: Particle-substrate interactions in cold gas dynamic spraying; Thermal Spray 2003 - Advancing the Science & Applying the Technology (2003), 45-52.
- 15) K.Kim, M.Watanabe and S.Kuroda: Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity, Surf. Coat. Technol., **204**(2010), 2175-2180.
- 16) K.Kim and 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), 215-218.
- 17) F.Gartner, C.Borchers, T.Stoltenhoff, H.Kreye and H.Assadi: Numerical and Microstructural Investigations of the Bonding Mechanisms in Cold Spraying; Thermal Spray 2003 - Advancing the Science & Applying the Technology (2003), 1-8.
- 18) R.C.McCune, W.T.Donlon, E.L.Cartwright, A.N.Papyrin, E.F.Rybicki and J.R.Shadley: Characterization of Copper and Steel coatings made by the cold gas dynamic spray method, Thermal Spray – Practical Solutions for Engineering Problems, ASM International, Materials Park(1996), 397-403.
- 19) M.Hansen and K.Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGRAW-HILL, New

York(1958).

- 20) N. Bala, H. Singh, S. prakash, J. Karthikeyan: Investigations on the Behavior of HVOF and Cold Sprayed Ni-20Cr Coating on T22 Boiler Steel in Actual Boiler Environment, J. Thermal Spray Technol., **21**(2012), 144-158.
- 21) N. Bala, H. Singh, S. Prakash: An Overview of Cold Spray Technique, Mater. Sci. Forum, **561-565**(2007), 2419-2422.

第3章

伝熱部材用 Cu-Cr 皮膜

3.1 はじめに

1.2 節で述べたように、CS プロセスによる成膜では固体粒子の塑性変形を伴うため、一般に皮膜材料の CS 適用性はその変形能に依存し、同じ変形機構をもつ結晶構造によって大別される。面心立方晶(fcc)は原子充填密度や配位数が大きく、すべり面が多いことから良好な変形性を示す。一方、体心立方晶(bcc)の金属は原子充填密度や配位数が小さいため、変形能が低い¹⁾。しかし、bcc 金属は fcc 金属粒子と同時に噴射することで複合皮膜として成膜でき²⁾、最近では複合皮膜の成膜メカニズムに関する研究が多く行われている³⁾。

fcc 金属である Cu は熱伝導性が高く、各種伝熱部材として多く用いられる。中でも Cu と bcc 金属の複合材、例えば Cu-W, Cu-Mo, Cu-Cr などはヒートシンクとして既に広く製品化され、特に Cu-Cr の場合には Cr が高温強度を改善するとされている⁴⁾。これらの Cu 基複合材の形成に CS プロセスを適用すれば、必要部位への機能性付与などの工業的な利点が期待でき、例えば Tapphorn ら^{5,6)}は Cu-20~30vol%Cr 皮膜の液体燃料エンジン内壁への適用を検討している。CS プロセスにおいて、Cu-Cr などの軟質/硬質複合皮膜の形成は軟質粒子の付着・堆積に依存するものと考えられ、得られた皮膜内の硬質粒子の含有量は原料粉におけるそれに比べて少なくなる^{2,3,7)}。したがって、複合皮膜の形成挙動や成膜メカニズムを明らかにすることは、硬質粒子の付着率向上に有益な知見となり、高効率成膜技術の開発に資するものとする。

また、粒子の付着に関しては、1.1.5 項で述べたように粉末の表面酸化状態が

影響し、これによって付着機構・形態が変化するものと思われる。すなわち、CS 過程において粉末粒子の表面酸化膜は破壊され^{8,9)}、粒子表面の活性化によって付着するとされる一方で、酸化膜の破壊と形成は同時に進行し^{10,11)}、界面に存在する酸化物層が付着・堆積に関与する¹²⁾とも言われる。このように、原料粉末の酸化状態は付着率に関わる重要な管理項目と考えられ、Descuminges ら¹³⁾は表面を酸化させた Ta 粉末を原料に用い、得られた皮膜の形成厚さや断面組織等について検討している。しかし、軟質/硬質複合皮膜を対象とし、人為的に表面酸化させた原料粉末の付着率について検討した例は見当たらない。

さらに、CS 後の熱処理は、Cu 系皮膜の機械的および電気的特性の改善に有効とされているが^{6,14,15)}、熱的特性に及ぼす影響について検討した例はない。

そこで本章では、表面を酸化させた Cr 粉末を用い、良導体である Cu 基材上に Cu-Cr 皮膜を CS プロセスにより形成し、その組織、粒子の付着率(Deposition efficiency; DE)、皮膜中の Cr 粒子の形状や粒度分布、Cr 単粒子の付着形態等を評価し、皮膜形成の影響因子について検討した。また、熱処理による皮膜の組織並びに熱的特性の変化を評価し、伝熱部材としての適用性について検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 原料および成膜条件

原料粉末には、Table 3.1 に示す Cu(福田金属箔工業(株), SRC-Cu 20-45)および Cr(GfE Metalle und Materialien GmbH, Grade"HP")を用いた。表において、断面硬さは実測値、他はメーカー公称値である。Fig. 3.1 に、原料粉末の SEM 像を示す。このうち Cr 粉末については、酸化物生成自由エネルギーが Cr 酸化物の中で最も低く、熱力学的に安定な Cr_2O_3 が生成する温度 873K ¹⁶⁾で大気中において $0\sim 30$

第 3 章 伝熱部材用 Cu-Cr 皮膜

分間加熱し、粒子表面を酸化させた(以下、酸化処理と記す). この Cr 粉末を V 型ミキサーを用いて Cu 粉末と混合し、配合組成が Cu-50mass%Cr の混合粉を準備した. 基材には寸法 $50 \times 50 \times 5\text{mm}$ の無酸素銅(C1020)を用い、塩酸水溶液に浸漬後、エタノールで洗浄してから CS に供した. なお、Cu 基材の表面硬さは約 95HV である.

Table 3.1 Starting powders of Cu and Cr.

Starting powder	Purity [%]	Nominal Particle size [μm]	Cross-sectional hardness [HV0.01]
Cu	99.7	20–45	63
Cr	99.3	<61	159

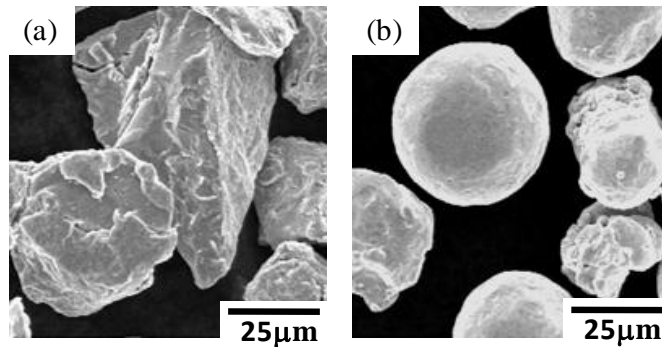


Fig. 3.1 Morphologies of powders, (a)Cr, (b)Cu (SEM micrographs).

CS には市販の CS 装置(プラズマ技研工業(株), PCS-304H 型)を使用し、上記の Cu-Cr 混合粉を **Table 3.2** に示す条件で Cu 基材上に噴射した. 作動ガスには工業用窒素を用い、基材に対して垂直に噴射した. 皮膜形成では、Cu-Cr 混合粉を基材全面に対して 4~8 パス(2~4 往復)噴射した. 単粒子観察用ではノズルの走査速度を皮膜形成時の 2 倍の 600mm/s とし、基材上に Cu-Cr 混合粉または Cr

粉末のみを1パス・1走査で噴射して、帯状のスプレーパターン上に単粒子を捕集した。単粒子形態は、スプレーパターンの幅中央付近においてSEMにより観察した。

Table 3.2 Cold spray conditions.

Parameters	For deposition	For observation of individual particles
Process gas	N ₂	←
Gas pressure [MPa]	4~5	←
Gas temperature [K]	1073	←
Powder feed rate [g/min]	60~100	5~10
Traverse speed [mm/s]	300	600
Stand-off distance [mm]	20	←
Off-set distance [mm]	1	—

なお、皮膜形成の際は、粉末フィーダの重量変化を電子天秤により計測し、成膜に要した混合粉の消費量を測定した。

3.2.2 評価方法

(1) Cr 粉末の酸化膜厚さと硬さ

Cr 粉末表面の酸化膜厚さは、オージェ電子分光分析装置(アルバック・ファイ(株), PHI700Xi 型)を用いて次の方法により求めた。まず、Cr 粒子の表面を Ar スパッタリングし、酸素のオージェピーク強度とスパッタ時間を求め、SiO₂ のスパッタリング速度(0.19nm/s)を基にスパッタ深さに換算した。次に、オージェピーク強度が最大値と最小値の半値となるスパッタ深さを求め、これを酸化膜厚さとした。Cr 粒子の表面の硬さは、薄く塗布したエポキシ系接着剤で Cr 粉末

第 3 章 伝熱部材用 Cu-Cr 皮膜

を試料台(SUS316)上に固定し、ナノインデンタ((株)エリオニクス, ENT-1100a 型)を用いて荷重 $3 \times 10^{-3} \text{N}$ で 10 点測定して平均を求めた. Cr 粒子の内部硬さは, エポキシ樹脂に埋め込んだ後, 研磨して得られた粒子断面において, 微小硬度計(松沢精機(株), MHT-1 型)を用いて荷重 0.01N で 5 点測定し, 平均を求めた.

(2) 皮膜の組織と組成

Cu-Cr 皮膜の組織は, CS 方向と平行の断面を鏡面研磨し, 塩酸+塩化第二鉄の水溶液でエッチング後, 光学顕微鏡を用いて観察した. また, 酸化処理なしの Cr 粉末を原料とした Cu-Cr 皮膜断面をイオンミリング装置((株)日立ハイテクノロジーズ, E-3500 型)により Ar イオンビームでミリング加工した後, Cu/Cr 界面を走査電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズ, S-4300 型; 以下 SEM)を用いて観察した. さらに, 皮膜内の粒子/基材および粒子/粒子界面を透過電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズ, H-9000NAR 型; 以下 TEM)で観察し, 組成をエネルギー分散型 X 線分析装置(AMETEK Co.,Ltd, Genesis System; 以下 EDS)で分析した.

皮膜の Cr 含有量は, 蛍光 X 線分析装置((株)堀場製作所, XGT-1000WR 型)を用いて分析した. Cr 粉末および Cu-Cr 皮膜の酸素含有量は, 窒素酸素水素分析装置(LECO Corp., TCH-600 型)を用いて分析した. また, 皮膜の酸素含有量のうち, Cr 粉末に由来する酸素量を, Cr 粉末の酸素量と皮膜中の Cr 含有率との積により算出した.

(3) 原料粉末の付着率

混合粉の付着率(以下 DE_{mp})は, CS 前後の基材の重量変化から求めた皮膜重量 (W_c)と混合粉の消費量(W_p)から,

$$DE_{mp} = \frac{W_c}{W_p} \times 100(\%) \quad \cdots (3.1)$$

により算出した．なお，本研究における W_p はおよそ 120g であった．

また，混合粉における Cu および Cr それぞれの付着率(DE_{Cu}, DE_{Cr})は，皮膜中の Cu または Cr の組成比を R_c ，混合粉の Cu または Cr の組成比を R_m (本研究では Cu, Cr とも 0.5)として，

$$DE_{Cu \text{ or } Cr} = \frac{R_c}{R_m} \times DE_{mp} \quad \cdot \cdot \cdot (3.2)$$

により算出した．

(4) 皮膜中の Cr 粒子の形状と粒度分布

皮膜からの Cr の採取は，酸化処理なしの Cr 粉末を原料とした Cu-Cr 皮膜を用い，**Fig. 3.2** に示す方法により行った．まず，CS 後の試料から Cu 基材を機械加工により切り離した．次に，得られた皮膜を硝酸：水＝1：1 の水溶液に浸漬して Cu を溶解し，Cr 粒子を沈殿させた．これを水で希釈して中和した後，ろ紙(粒子保持能 $1 \mu m$)を用いてろ過し，大気中 333K で 1 時間乾燥して Cr 粒子を採取した．この Cr 粒子の形状は，SEM を用いて観察した．また，粒度分布をレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置((株)堀場製作所，LA-950V2 型)を用いて測定し，原料 Cr 粉の粒度分布と比較した．

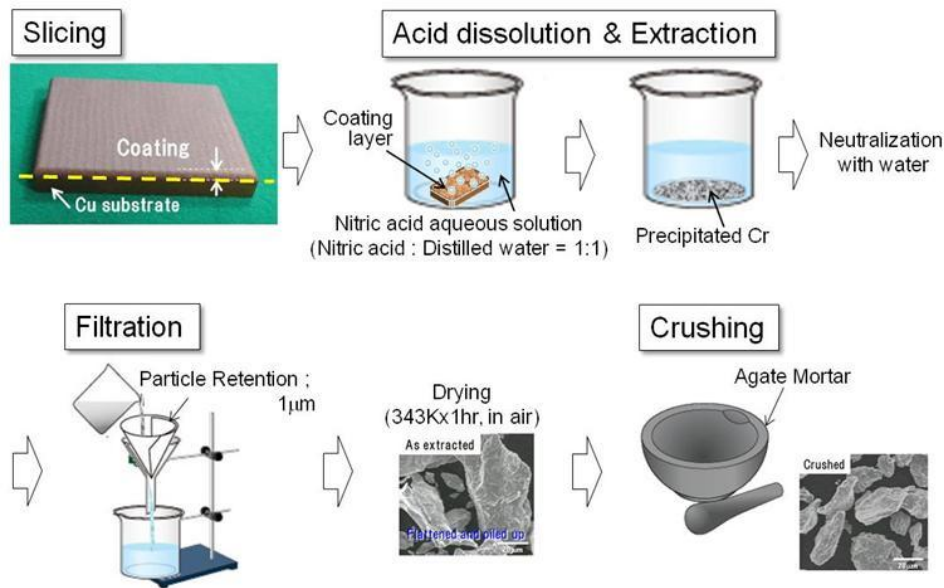


Fig. 3.2 Method of Cr particles Extraction.

(5) 単粒子の付着形態

Cu 基材上の単粒子の形態は、帯状のスプレーパターンの幅中央付近において SEM により観察した。

単粒子/基材の断面は、集束イオンビーム((株)日立ハイテクノロジーズ, FB-2000A 型)で加工した後、附属の走査イオン顕微鏡(以下 SIM)で観察した。この際、イオンビームによる損傷を避けるため、単粒子表面にあらかじめ W を被覆した。

(6) 熱処理後の熱伝導率

酸化処理なしの Cr 粉末を原料とした Cu-Cr 皮膜を用い、熱処理前後の組織および熱伝導率を評価した。熱処理は 10^{-3} Pa 台の減圧雰囲気中において、Cu の再結晶(Recrystallization)が生じるとされる $0.4T_m$ (T_m は融点(絶対温度))¹⁷⁾以上の 1093K で 10 分間加熱して行った。皮膜の CS 方向における熱伝導率は、熱定数測定装置((株)アルバック, TC-7000 型)を用いてレーザフラッシュ法により測定した。

3.3 結果および考察

3.3.1 皮膜の組織，組成，付着率に及ぼす Cr 酸化膜の影響

Fig. 3.3 に，Cr 粉末の 873K での加熱時間と表面酸化膜厚さの関係を示す．受入れままの Cr 粉末が約 6nm であった酸化膜厚さは，加熱時間とともに増加し，30 分加熱後は 95nm となった．**Fig. 3.4** に，Cr 粒子の内部および表面の硬さを示す．粒子内部の硬さは表面酸化膜厚さに対する変化が比較的小さいのに対し，表面の硬さは酸化膜厚さの厚いほうが高い傾向を示した．これは，Cr よりも大きな硬さをもつ Cr_2O_3 (約 2900HV)¹⁸⁾ が粒子表層に形成され¹⁶⁾，酸化膜厚さが厚いほど，硬さ測定時における圧子の押込み量(深さ約 150nm)に対する酸化膜の影響が増すためと考えられる．

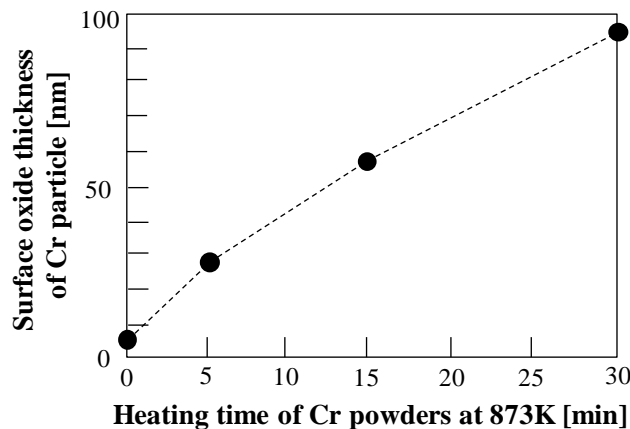


Fig. 3.3 Relation between heating time of Cr powders and surface oxide thickness.

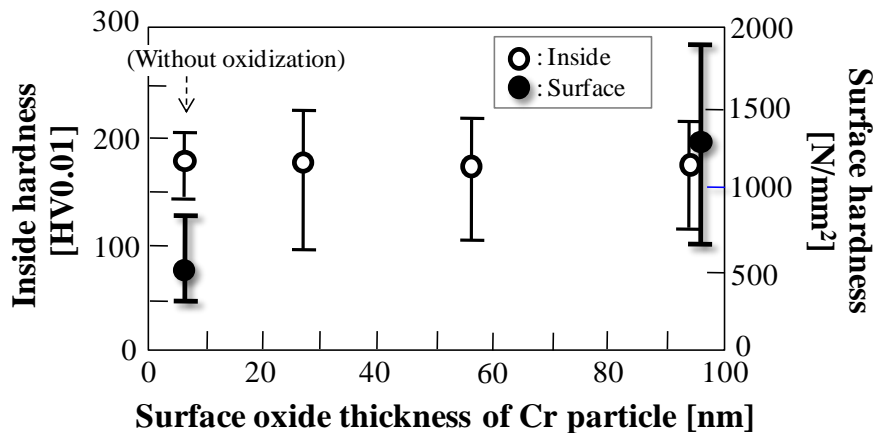


Fig. 3.4 Relation between surface oxide thickness and hardness of Cr particles.

Fig. 3.5 に、Cu-Cr 皮膜/Cu 基材の断面組織を示す．いずれも皮膜中には数 μm の気孔が点在するが、皮膜と基材の界面は一体化した様相が観察された．Cu のような軟質材料を機械的に研磨すると、塑性変形によって微細組織が変化する場合があるが¹⁹⁾、3.3.3 項で示すように皮膜中の Cu 粒子は Cu 基材に強固に付着しているものと見られる．また、Cr 粒子どうしは一部積み重なって連結し、これらの組織形態は Cr 粒子の酸化膜厚さに関わらず同様であり、Cr 粒子の酸化がマクロ的な皮膜組織に及ぼす影響は小さいと言える．一方、皮膜中の Cu/Cr 界面は Fig. 3.6 に示すように、酸化膜厚さが 28nm より小さい場合(a,b)には密着した様相を呈するが、58nm より大きい場合(c,d)では幅が $1\mu\text{m}$ 未満の隙間が部分的に見られ、95nm の場合(d)には Cr 粒子どうしの界面にも隙間が見られた．これは Fig. 3.4 に示したように、酸化膜厚さが大きいほど Cr 粒子表層の硬さが高く、衝突界面での局所的な断熱せん断変形が生じにくくなり¹¹⁾、冶金的に結合せず剥離しやすいと推測される．よって、Cr 粒子の表面酸化膜厚さが比較的小さい場合には、概ね密着した粒子間界面が得られる傾向にあるが、過度の酸化は界面剥離を誘発し、皮膜のミクロ組織に影響する．

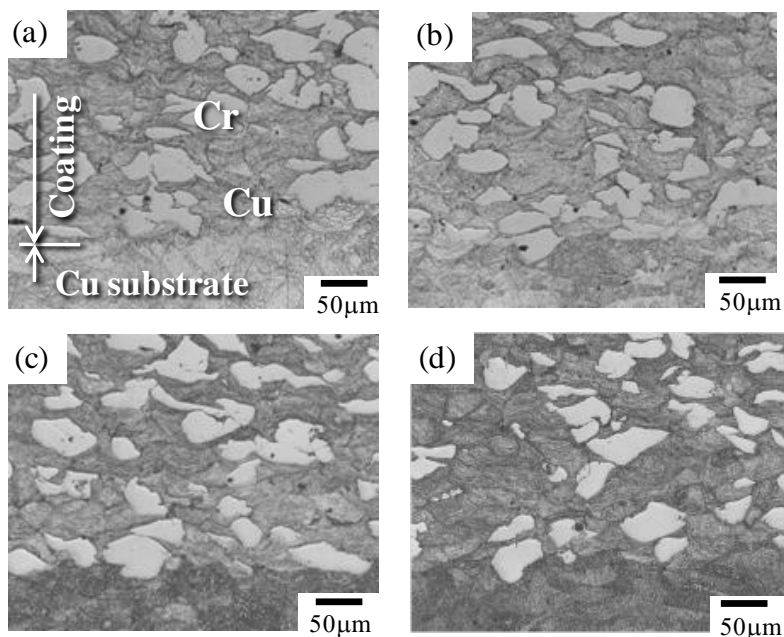


Fig. 3.5 Cross-sectional micrographs around Cu-Cr coating / Cu substrate boundaries. Cr particle surface oxide thickness of (a) 6nm, (b) 28nm, (c) 58nm, and (d) 95nm.

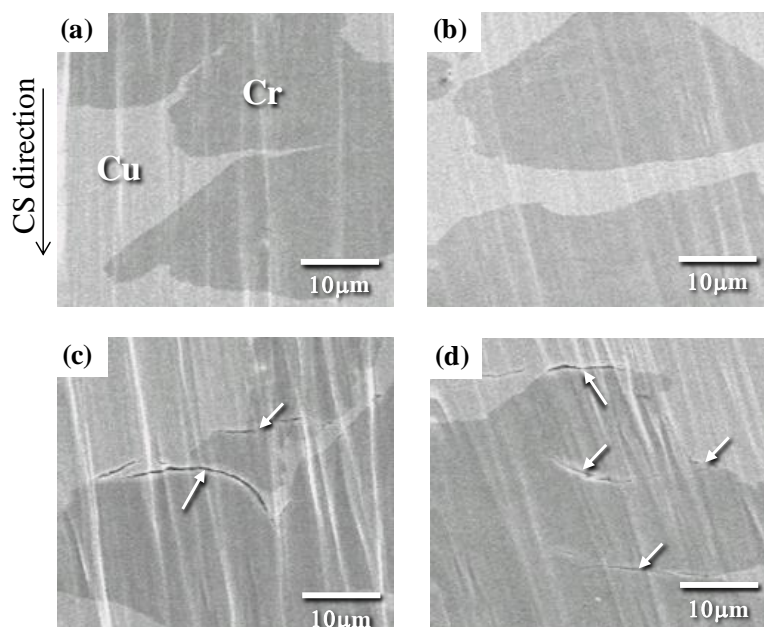


Fig. 3.6 SEM images of ion milled cross-sections of Cu / Cr boundaries in coatings. Cr particle surface oxide thickness of (a) 6nm, (b) 28nm, (c) 58nm, and (d) 95nm. Arrows in panel (c) and (d) indicate gaps around Cr particles.

Fig. 3.7 に、Cr 粒子(酸化膜厚さ 6nm)と Cu 基材の結合界面の TEM 像を示す。界面には幅が約 15nm の層が存在しており、電子回折像並びに **Table 3.3** に示した EDS 分析結果から、アモルファス(Amorphous)構造をなす Cu あるいは Cr の酸化物と見られる。Kim らは、原料粉あるいは基材の表面酸化膜は CS 過程における再酸化のため完全には除去されず、Ti 粒子/炭素鋼基材の界面にはアモルファス酸化物層が存在すると報告している¹¹⁾。これと同様に、**Fig. 3.7** に見られるアモルファス層は表面酸化膜の急熱・急冷によって生成したものと推測される。なお、このアモルファス酸化物層の中央付近には、幅約 5nm の格子像(灰色の部分)が観察される。これは、アモルファス化に必要な冷却速度が不足し、結晶化が進んだためと考えられる。さらに、このアモルファス酸化物層は **Fig. 3.8** に示すように、Cr 粒子/Cr 粒子あるいは Cr 粒子/Cu 粒子の結合界面においても同様に観察され、**Fig. 3.7** と同様に酸化物層と Cr あるいは Cu との間で組織は連続しており、剥離した様相は見られなかった。これらのことから、Cr 粒子の結合界面における付着・堆積機構はいずれも冶金的で、これにはアモルファス構造の酸化物層が関与する^{11,12)}。なお、Cu 粒子/Cu 基材、および Cu 粒子間の結合界面は、いずれも密着した様相で境界が判別できなかったことから、Cu 粒子の付着機構も冶金的と見られる。

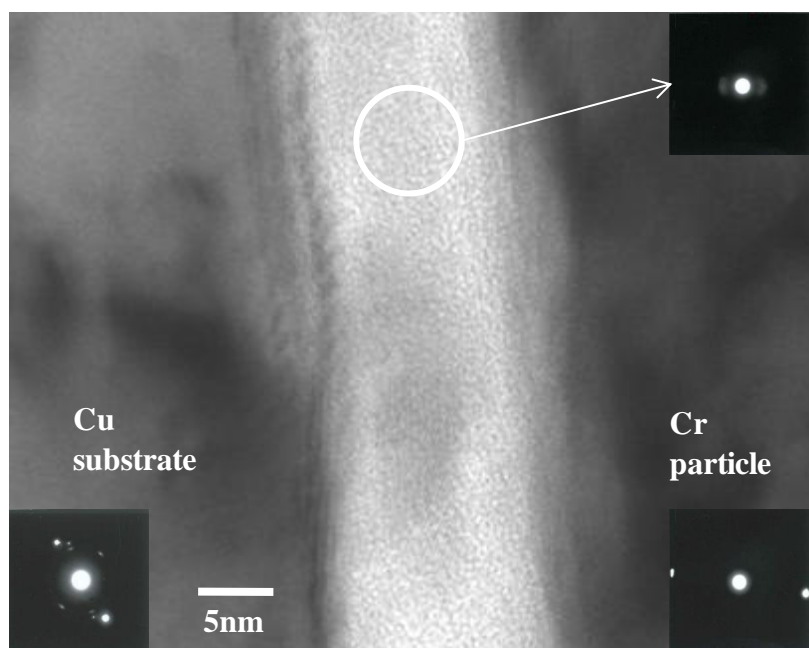


Fig. 3.7 TEM image showing an amorphous layer at Cr particle / Cu substrate boundary. Cr particle surface oxide thickness of 6nm.

Table 3.3 Results of EDS analysis around boundary oxide layer.

Element	Content [mass%]		
	Cu area	Boundary layer	Cr area
O	6.2	39.1	6.6
Cu	93.8	29.3	—
Cr	—	31.5	93.4

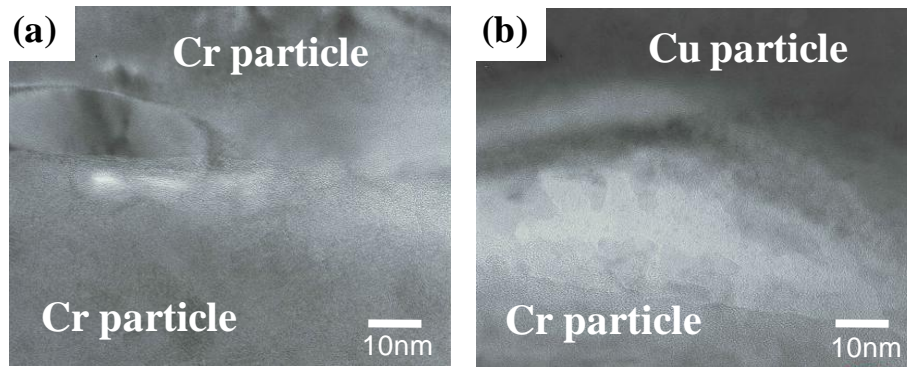


Fig. 3.8 TEM image showing the amorphous layer around Cr particles, (a) Cr / Cr boundary, (b) Cr / Cu particle boundary.

皮膜中の Cr 含有量は **Fig. 3.9** に示すように、Cr 粒子の酸化膜厚さが大きくなるにつれて減少し、酸化膜 6nm(受入れまま)の場合に 27mass%であったのに対し、95nm の場合は 18mass%であった。**Fig. 3.10** は混合粉、混合粉の中の Cu 粉末並びに Cr 粉末それぞれの付着率を示す。混合粉の付着率 DE_{mp} は Cr 粒子の酸化膜厚さに関わらずほぼ一定(約 23%)であったのに対し、Cr 粉末の付着率 DE_{Cr} は酸化膜厚さが大きくなるにつれて低下する傾向を示し、酸化膜 95nm では 6nm の場合に比べて約 33%低下した。Cu 粉末の付着率 DE_{Cu} は、 DE_{Cr} の低下に伴って相対的に大きくなる。しかしながら、Cu 粉末は一般に高い付着率(>90%)を有するとされているにもかかわらず²⁰⁾、**Fig. 3.10** に示した DE_{Cu} は概ね 30~40%と低い値となった。これは、 DE_{Cr} が 10%前後と低いことから、付着しなかった Cr 粒子に起因するものと考えられる。すなわち、付着せずに脱落する比較的硬質の Cr 粒子は、皮膜に衝突する際に堆積粒子の脱落やブラスト作用(Blasting)による皮膜の摩滅などを誘発することが予想される。また、跳ね返った Cr 粒子が後続の Cu 粒子と衝突し、Cu 粒子の付着・堆積を妨げることも考えられる。これらの Cr 粒子の挙動が DE_{Cu} の低下を招き、原料全体の付着率を表わす DE_{mp} の値を約 23%にとどめる要因になるものと推測される。よって、混合粉の付着率

の改善には、Cr 粉末の付着率を向上させることが要件となる。

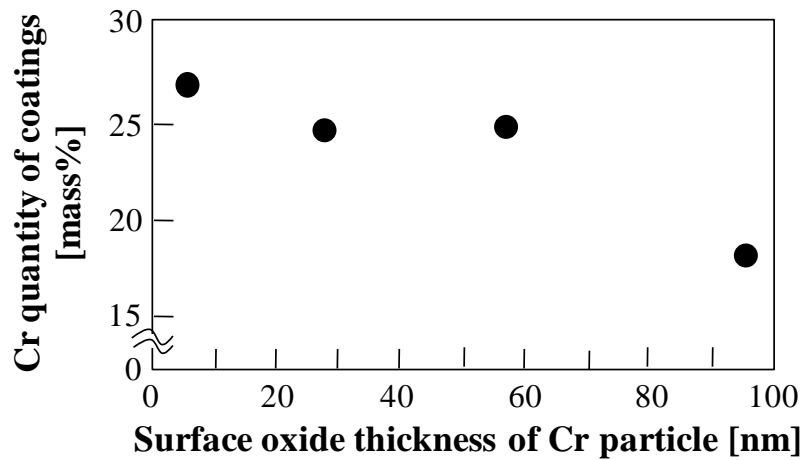


Fig. 3.9 Relation between surface oxide thickness of Cr particle and Cr quantity of coatings.

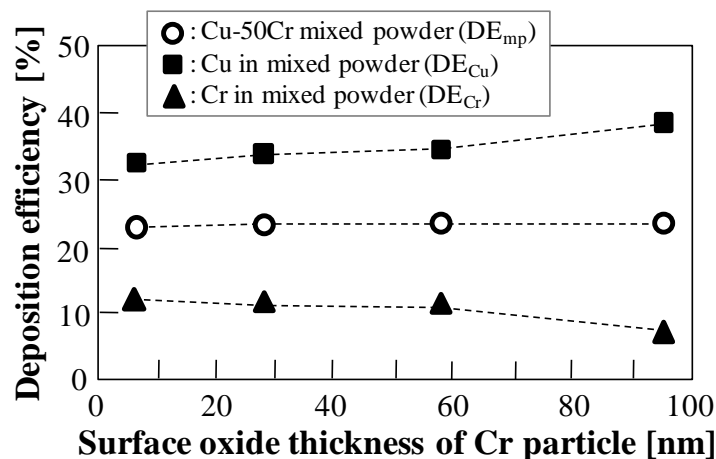


Fig. 3.10 Relation between surface oxide thickness of Cr particle and deposition efficiency of feedstock powders.

Fig. 3.11 に、Cr 粉末と皮膜の酸素含有量の関係を示す。皮膜の酸素含有量は Cr 粉末の酸素量とともに増加し、Cr 粉末由来の酸素量と同じ傾向で変化した。このことから、Cr 粒子表面の酸化膜は CS 過程においてほとんど除去されずに皮膜内に残る¹¹⁾。また、Fig. 3.10 に示した酸化膜厚さの増加に伴う DE_{Cr} の低下は、Fig. 3.4 で示した硬質の酸化膜が Cr 粒子の衝突界面におけるせん断変形を阻

害するためと考えられる¹⁰⁾。このように、Cr 粒子は比較的硬質の粒子母材とともに酸化膜によって比較的容易に跳ね返りが生ずるものと推測される。よって、前述のように Cr 粒子の結合界面ではアモルファス酸化物層を介した冶金的接合が観察されたが、Cr 粒子の過度の酸化は DE_{Cr} の更なる低下を招くため、Cu-Cr 複合皮膜の高効率成膜には Cr 粉末の酸化の抑制が有効な手段になり得るものと予想される。なお、Cr 粒子表面の酸化膜は CS 過程で除去されないことから、Fig. 3.7 および Fig. 3.8 で示した結合界面におけるアモルファス酸化物層はこの Cr 表面酸化膜に由来するものと見られる。

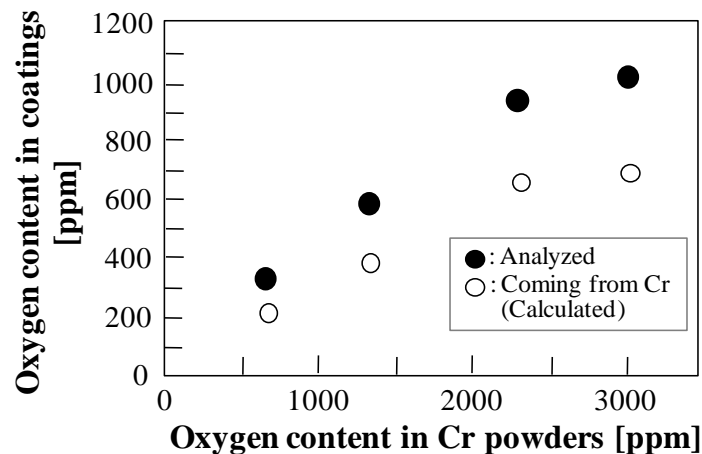


Fig. 3.11 Relation of oxygen content between Cr powders and coatings.

3.3.2 皮膜中の Cr 粒子の形状と粒度分布

Fig. 3.12 は、皮膜から採取した Cr 粒子の SEM 像で、(a)が採取したまま、(b)が乳鉢で軽く解砕した後である。採取したままでは、偏平化した複数の Cr 粒子が付着した形態が見られ、これは Fig. 3.5 で示した皮膜断面での Cr 粒子形態と一致する。解砕後は、粒子の付着はほとんど見られなかった。この解砕後の粒子を用いて粒度分布を測定した結果を、原料 Cr 粉の粒度分布とともに **Fig. 3.13** に示す。皮膜から採取した Cr 粒子は、原料 Cr 粉に比べて粒径が概ね $30\mu\text{m}$ 以

下の領域が減少していた。これは **Fig. 3.14** に示すように、粒径が小さいほど、基材からの弧状衝撃波の影響により衝突速度が低くなる一方で、付着し始める臨界速度が高くなり²¹⁾、付着・堆積しにくくなるためと考えられる。したがって、**Fig. 3.10** に示す DE_{Cr} が低い値を示す要因の一つに Cr 粉の粒度分布の不適合が挙げられ、粒度分布の適正化、すなわちその CS 条件下で臨界速度に達する粒度分布の Cr 粉を用いることが付着率の向上に有効と言える。

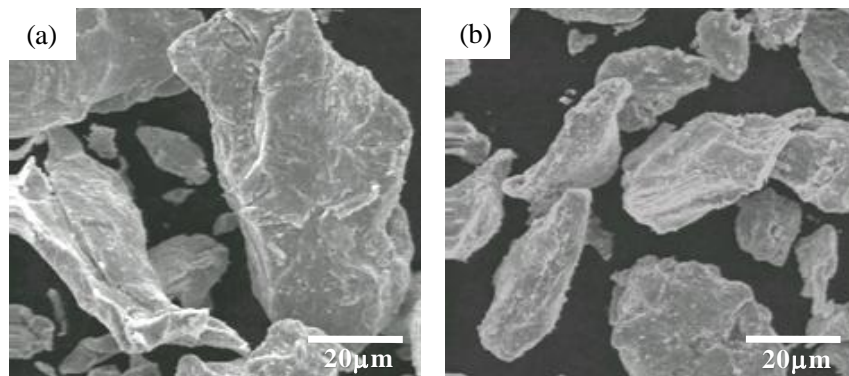


Fig. 3.12 SEM images showing morphology of Cr particles extracted from the coating, a) as extracted, b) crushed in a mortar. Cr particle surface oxide thickness of 6nm.

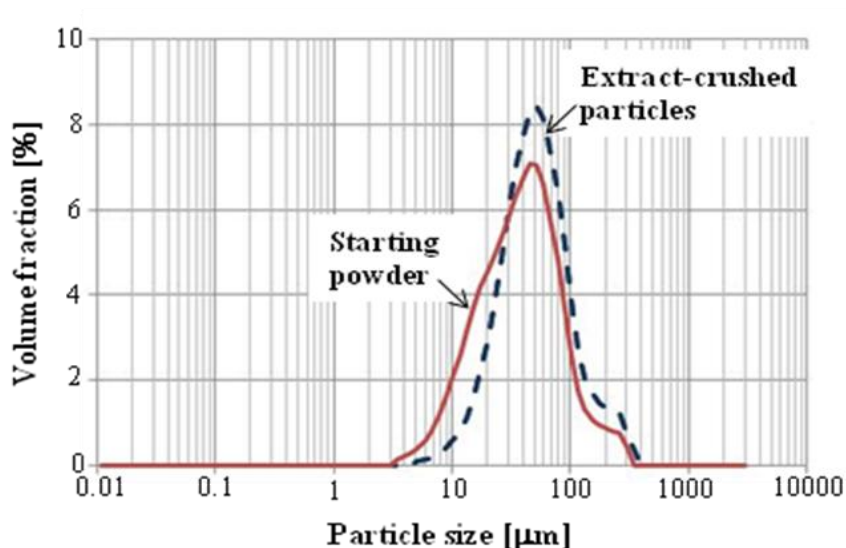


Fig. 3.13 Cr powder size distributions.

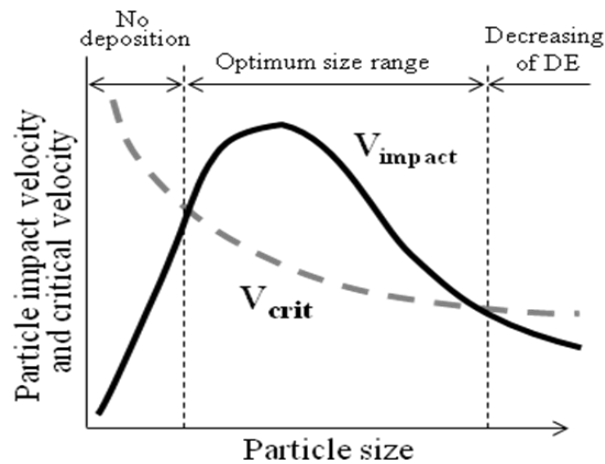


Fig. 3.14 Schematic of relation between particle size and particle velocity ²¹⁾.

3.3.3 単粒子の付着形態

Fig. 3.15 に、Cu 基材上の Cr(酸化処理なし)および Cu 粒子の付着形態を示す。付着した Cu 粒子は、基材に沿って偏平化して周囲にメタルジェットを形成しており、基材と冶金結合を生じているものと推測される ²²⁾。これに対し、Cr 粒子はほぼ元の形状を維持し、周囲には隙間が見られた。**Fig. 3.16** は付着粒子の断面の SIM 像で、(a)は複数の Cr 粒子、(b)は Cr 粒子と Cu 粒子が重なって付着した場合である。いずれの場合も、粒子直下の基材には微細な結晶粒が見られ、Cr 粒子と Cu 基材の間には部分的な隙間が確認された。このことから、局所せん断(Local shear deformation)²³⁾や衝突熱生成(Collision heat generation)²⁴⁾は Cu 基材のみにおいて動的再結晶(Dynamic recrystallization)を誘発し、Cr 粒子は衝突直後に弾性的に跳ね返されたものと推測される。3.3.1 項で示したように、Cr の結合界面ではアモルファス酸化物層を介した冶金結合が観察されたが、この跳ね返りによって剥離が生じ、結果的に Cr 粒子の付着機構は機械的結合が主となる。この隙間を有する機械的な付着のため、Cr 粒子は基材表面に沿ったガス流 ²⁵⁾によって容易に脱落することが考えられ、この機械的な付着機構が DE_{Cr} 低下の一

要因となり得る。

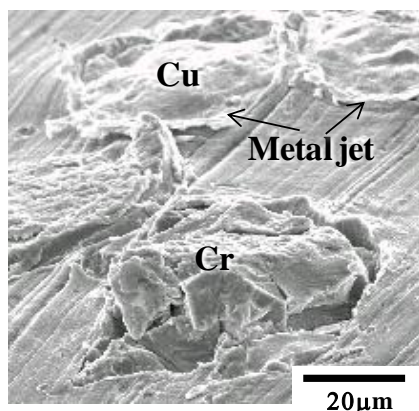


Fig. 3.15 Impact morphologies of Cu and Cr particles on Cu substrate. Cr particle surface oxide thickness of 6nm, SEM observation angle as 60° tilted.

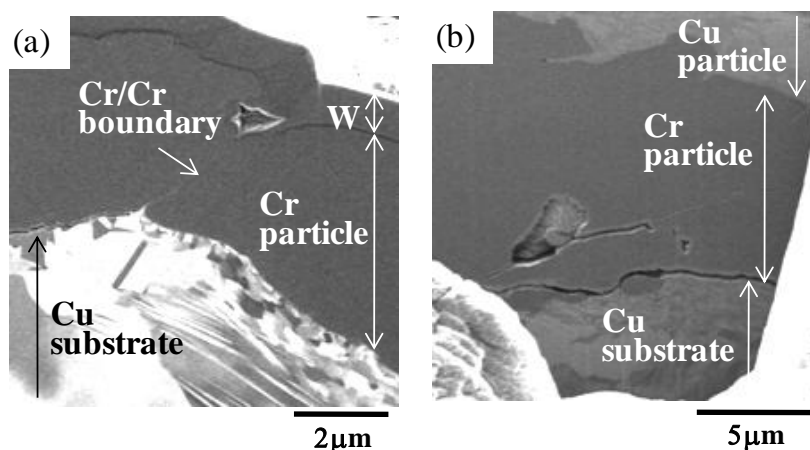


Fig. 3.16 SIM images of (a)Cr particles on Cu substrate, and (b)Cr and Cu particles on Cu substrate. Cr particle surface oxide thickness of 6nm.

このように Cr の単粒子は、主に Cu 基材の塑性変形によってほぼ原形を保ちながら機械的に付着する。しかしながら、皮膜中の Cr 粒子は Fig. 3.12 に示したように多くが偏平化し、Cr 粒子どうしの重なりも見られた。これらのことから、Cr 粒子の偏平化は後続 Cr 粒子の衝突が主要因と考えられる。一方、Fig. 3.16(b)を見ると、後続の Cu 粒子は Cr 粒子の外形に沿って変形して密着している。こ

れより, 変形能の大きな Cu 粒子の衝突が Cr 粒子の形状に及ぼす影響は小さく, Cu に捕捉された Cr 粒子が皮膜内に残るものと考えられる. したがって, DE_{Cr} の向上には Cu-Cr 複合単粒子, 特に Cu 被覆した Cr 粒子を用いることが有効な手段になるものと予想される.

Fig. 3.17 に, 酸化処理した Cr 粒子の Cu 基材への付着形態を示す. いずれの酸化膜厚さの場合も同様に, Cr 粒子は偏平化などの塑性変形をすることなく Cu 基材に埋没した様相を呈しており, 酸化処理なしの Cr 粒子と同様に機械的に結合した形態と認められた. しかし, 酸化膜厚さが大きくなると, Cr 粒子において **Fig. 3.17** の(b)や(c)に見られるような脆性破面やクラックが生じているのが確認された. これらの脆性破壊やクラックは, 粒子表面の酸化膜が起点となって生じたものと推測される. すなわち, Cr の破壊靱性値(K_{IC})が $174\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であるのに対し²⁶⁾, 酸化膜成分と予想される Cr_2O_3 の K_{IC} はおよそ $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と見込まれ²⁷⁾, 酸化処理後の Cr 粒子の表面は脆化する. 脆性の高い酸化膜が厚いと, 後続の Cr 粒子の衝突によって表面からクラックが発生し, これが進展して Cr 粒子内部での破壊²⁶⁾を誘発するものと考えられる. このようにして Cr 粒子が破壊すると, その欠けた破片が脱落飛散して付着・堆積量が減少するとともに, 飛散した破片が後続粒子と衝突し, 3.3.1 項で述べた跳ね返り粒子と同様に後続粒子の付着・堆積を妨げることが予想される. よって, 酸化膜厚さの増加に伴う Cr 粒子の脆性破壊は, DE_{Cr} 低下の要因の一つと考えられる.

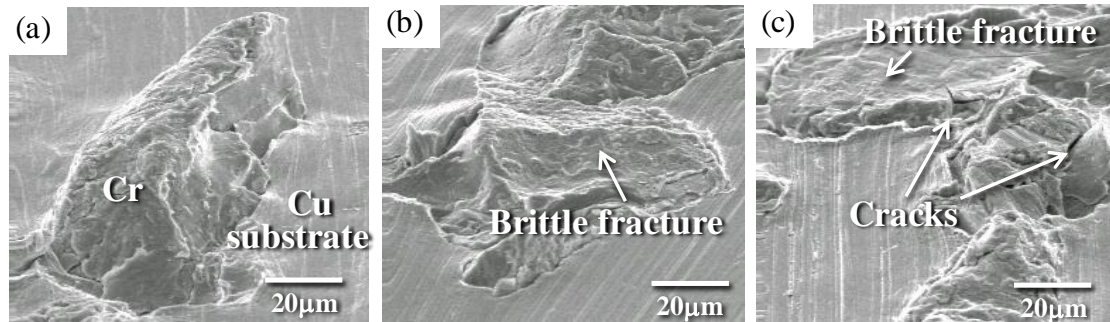


Fig. 3.17 Impact morphologies of Cr particles on Cu substrate. Cr particle surface oxide thickness of (a) 28nm, (b) 58nm and (c) 95nm. SEM observation angle as 60° tilted.

3.3.4 皮膜の熱的特性に及ぼす熱処理の影響

Fig. 3.18 に、組成が約 Cu-20mass%Cr の皮膜の 1093K での熱処理前後における断面組織と熱伝導率を示す。熱処理前の断面では Cu 粉末の粒界が明瞭に観察され、粒子が CS 方向と垂直に偏平化して堆積した様相が見られた。これに対し、熱処理後では Cu が焼結・再結晶化し²⁸⁾、Cu の粉末粒界が消滅して粒径約 10 μ m の結晶粒が観察された。熱処理後に皮膜の熱伝導率が向上するのは、この Cu マトリックスの焼結・再結晶化によるものと考えられる。

	Before heat treatment (as sprayed)	After heat treatment
Cross-sectional micrographs 10 μ m		
Thermal conductivity (W/m·K)	218	232

Fig. 3.18 Cross-sectional microstructures (etched) and thermal conductivity of before and after the heat treatment at 1093 K. Composition of the coating is approximately Cu-20mass%Cr.

第3章 伝熱部材用 Cu-Cr 皮膜

このように、CS 後の熱処理は皮膜の熱的特性を改善するが、本研究における熱処理後の皮膜の熱伝導率は、**Fig. 3.19** に示す溶製材²⁹⁻³¹⁾と比べて低い。組成が Cu-20mass%Cr の場合、熱伝導率は約 270W/mK 程度と見込まれるが、熱処理後の皮膜の熱伝導率は約 14%小さな値である。これは、熱処理による焼結が不十分であるためと推測される。すなわち、**Fig. 3.20** に示すように、圧力 392MPa で圧粉成形した Cu-20mass%Cr 焼結体の気孔率は、焼結温度が高いほど気孔率が小さくなり緻密化する³²⁾。CS における粒子の衝突圧力は数 GPa と見られ³³⁾、これは **Fig. 3.20** に示した焼結体の成形圧力に比べて 1 桁高い。一般に成形圧力が高いほど焼結体密度が高くなることから³⁴⁾、1093K での熱処理後の皮膜の気孔率は **Fig. 3.20** で示される値(約 11.5%)よりも小さいものと予想されるが、**Fig. 3.20** と同様に熱処理温度が高いほど気孔率が小さくなり、緻密化して熱伝導率が向上するものと考えられる。よって皮膜の熱的特性の改善には、CS 後の熱処理とその条件の適正化が有効である。

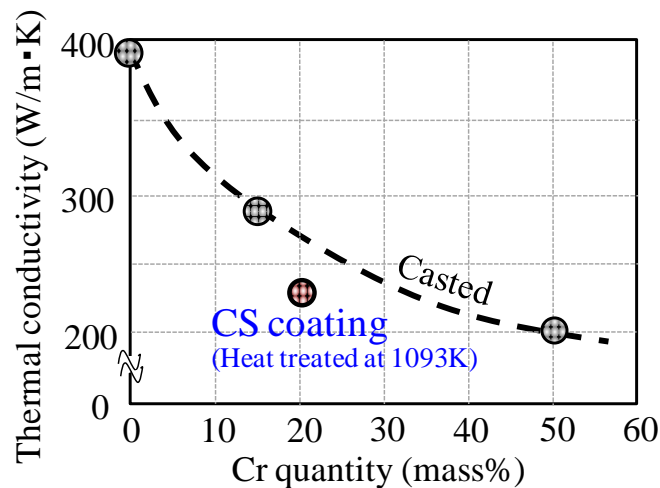


Fig. 3.19 Relation between Cr quantity and thermal conductivity of casted and cold sprayed Cu-Cr alloys.

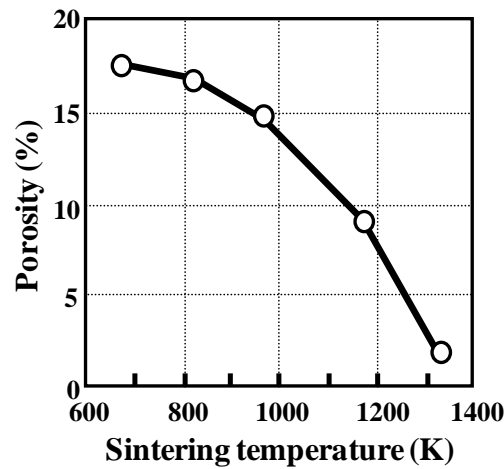


Fig. 3.20 Relation between sintering temperature and porosity of sintered Cu-20Cr³²⁾.

3.4 まとめ

表面酸化した Cr 粉末を原料に用いた Cu-Cr 皮膜を CS により形成し、その組織や組成、原料粉末の付着率、皮膜中の Cr 粒子形状や付着形態等に及ぼす表面酸化膜の影響、並びに熱的特性に及ぼす熱処理の影響について検討した結果、以下に示す知見を得た。

- (1) 断面のマクロ組織は Cr 粒子の酸化膜厚さに関わらず、Cu-Cr 皮膜が Cu 基材に密着した同様の様相を呈するが、Cr 粒子の酸化膜厚さが大きいと皮膜中の Cu/Cr 界面に幅が約 $1\mu\text{m}$ 未満の隙間が生じ、Cr 粒子の酸化は皮膜のマクロ組織に影響する。
- (2) 酸化処理なしの Cr 粒子と Cu 基材の界面には、幅が約 15nm のアモルファス酸化物層が存在しており、これは Cr 粒子/Cr 粒子あるいは Cr 粒子/Cu 粒子の界面にも同様に観察され、原料 Cr 粉または基材の表面酸化状態が Cr 粒子の付着率に影響する。
- (3) Cr 粒子の付着率は酸化膜厚さが大きいほど低下し、Cu-Cr 混合粉の付着率

は約 23%に留まる。これは、Cr 粒子表面の酸化膜が CS 過程で除去されず Cr 粒子の冶金的結合を阻害するとともに、酸化膜を起点とする Cr 粒子の脆性破壊・欠落を誘発するためと見られる。

(4) 皮膜から採取した Cr 粒子の多くは偏平化した形状で、この粒度分布は原料 Cr 粉に比べて約 $30\mu\text{m}$ 以下の領域が減少する。これは、粒径が小さいほど臨界速度が大きいためと考えられる。

(5) Cu 基材に対する Cu 粒子の付着機構は冶金的、Cr 粒子の付着機構は機械的である。Cr 粒子は機械的付着のため脱落しやすく、変形能の大きな Cu 粒子に捕捉されることによって皮膜内に残る。

(6) 以上から、Cu-Cr 混合粉の付着率の改善には Cr 粒子の付着率の向上が要件で、その手段としては

- ・ Cr 粒子の表面酸化の抑制,
- ・ 粒度分布の適正化,
- ・ Cu-Cr 複合単粒子(Cu 被覆 Cr 粒子)の使用

が有効と考えられる。

(7) 皮膜を 1093K で熱処理すると、Cu マトリックスが焼結・再結晶化し、熱伝導率が約 6.5%改善する。皮膜の熱的特性は、熱処理条件の適正化によって溶製材並みの値が得られるものと期待できる。

3.5 参考文献

- 1) J.Vlcek, L.Gimeno, H.Huber and E.Lugscheider: A Systematic Approach to Material Eligibility for the Cold Spray Process, Thermal Spray 2003 - Advancing the Science & Applying the Technology (2003), 37-44.
- 2) H.Kang and S.B.Kang: Tungsten/Copper composite deposits produced by a cold

- spray, Scripta Materialia, **49**(2003), 1169-1174.
- 3) F.Sevillano, P.Poza, C.J.Munez, S.Vezzu, S.Rech and A.Trentin: Influence of the powder morphology and alumina content in Cold-Sprayed Ni-Al₂O₃ coatings, Proc. of International Thermal Spray Conference & Exposition, Hamburg(2011).
 - 4) 三原邦照, 大山好正, 鈴木洋夫: Cu-Cr 複相合金の開発, 銅と銅合金, **39**(2000), 227-232.
 - 5) R.Tapphorn and D.Ulmer: Application of Oxidation/Corrosion Resistant Coatings to Rocket Engine Combustion Chamber Liners, Proc. AeroMat2004, Seattle(2004).
 - 6) D. Ulmer: Application of Oxidation/Corrosion Resistant Coatings to Rocket Engine Combustion Chamber Liners Using Kinetic Metallization, Proc. AeroMat2004, Seattle(2004).
 - 7) S. Shin, Y. Xiong, Y. Ji, H.J. Kim, C. Lee: The influence of process parameters on deposition characteristics of a soft/hard composite coating in kinetic spray process, Appl. Surf. Sci., **254**(2008), 2269-2275.
 - 8) 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), 065304 1-5.
 - 9) K.H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda: Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity, Surf. Coat. Technol., **204**(2010), 2175-2180.
 - 10) 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, Appl. Surf. Sci., **253**(2007), 3557-3562.

- 11) 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, *Sci. Mater.*, **63**(2010), 215-218.
- 12) 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**(2009), 24-34.
- 13) L.L.Descuminges, L.T.Mingault, M.Jeandin, A.Nifa, L.Berthe, M.Boustie, T.Laguionie, L.Bianchi and K.Ogawa: Influence of powder particle oxidation on properties of cold-sprayed tantalum, *Proc. of International Thermal Spray Conference & Exposition*, Hamburg(2011).
- 14) W.-Y. Li, C.-J. Li: Effect of annealing treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed Cu coatings, *Proc. Thermal spray conf. Thermal spray connects*, May 2-4, 2005 (Basel, Switzerland), 1258-1263.
- 15) J. Lagerbom, H. Makinen, and P. Vuoristo: Effect of heat treatment on properties of cold sprayed coatings, *Proc. Thermal spray conf. Thermal spray connects*, May 2-4, 2005 (Basel, Switzerland), 240-244.
- 16) 宗宮重行：クロム-資源と利用，内田老鶴圃，(1985)，付 5-57.
- 17) M.A. Meyers, L.W. Meyer, J. Beatty, U. Andrade, K.S. Vecchio, A.H. Chokshi: High Strain, High-Strain-Rate Deformation of Copper, Shock-wave and High-strain-rate Phenomenon in materials, Marcel Dekker, (1992), 529-542.
- 18) ゲ. ヴェ. サムソノフ：酸化物便覧，日・ソ通信社，(1969)，258.
- 19) K.H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda, N. Kawano: Observation of High Resolution Microstructures in Thermal Sprayed Coatings and Single Deposited Splats Using Ion Beam Milling, *Mater. Trans.*, 2011, **52**, p439-446
- 20) 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**(2009), 35-44.
- 21) T.Schmidt, F.Gartner, H.Assadi and H.Kreye: Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia*, **54**(2006), 729-742.
- 22) D.Zhang, P.H.Shipway and D.G.McCartney: Particle-substrate interactions in cold gas dynamic spraying, *Thermal Spray 2003 - Advancing the Science & Applying the Technology* (2003), 45-52.
- 23) M.Grujicic, C.L.Zhao, W.S.DeRosset and D.Helfricht: Adiabatic shear instability based mechanism for particle/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, *Materials and Design*, **25**(2004), 681-688.
- 24) H.Assadi, F.Gaertner, T.Stoltenhoff and H.Kreye: Bonding Mechanism in Cold Spraying, *Acta Materialia*, **51**(2003), 4379-4394.
- 25) A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, V. Fomin: Cold spray technology, Elsevier Science Ltd. (2006).
- 26) 菊池茂, 中村清美, 馬場昇: Cr-Cu-Te 三元化合物の機械的特性, 粉体および粉末冶金, **57**, 6 (2010), 383-386.
- 27) T. Komeda, Y. Fukumoto, M. Yoshioka, K. Hirota, O. Yamaguchi: Hot pressing of Cr_2O_3 powder with thin hexagonal plate particles, *Materials Research Bulletin*, **31**, 8 (1996), 965-971.
- 28) E. Calla, D. G. McCartney, and P. H. Shipway, Effect of heat treatment on the structure and properties of sprayed copper, *Proc. Thermal spray conf. Thermal spray connects*, May 2-4, 2005 (Basel, Switzerland), 170-176.
- 29) 日本金属学会: 金属データブック(改訂3版), 丸善, (1993).
- 30) 三原邦照, 栗原正明, 大山好正, 鈴木洋夫: Cu-Cr 複相合金の開発, 古河電工時報, **107**(2001), 53-57.

第3章 伝熱部材用 Cu-Cr 皮膜

- 31) 上ノ菌聡, 寺尾星明, 小日置英明 : Cu-Cr 合金及び Cu-Cr 合金の製造方法, 日本特許 4213134 号(2008).
- 32) 菊池茂, 馬場昇 : Cr-Cu 焼結材の機械的特性に及ぼす Te 添加の影響, 粉体および粉末冶金, **54**, 10(2007), 675-681.
- 33) J. Vlcek, H. Huber, H. Voggenreiter, A. Fischer, E. Lugscheider, H. Hallen, G. Pache: Kinetic Powder Compaction Applying the Cold Spray Process – A Study on Parameters, Proc. Thermal Spray 2001, 2001 (Materials Park, Ohio), 417-422.
- 34) 松山芳治, 三谷裕康, 鈴木寿 : 総説-粉末冶金学, 日刊工業新聞社, (1972), 43-59.

第4章

耐食被覆用 Ti 皮膜

4.1 はじめに

第2章で述べたように、昨今の自然エネルギーの利用や水処理事業などの市場拡大¹⁾に伴い、これらの設備に用いられる部材には更なる高耐食・高耐候性が求められている。耐食性に優れた金属材料として、第2章で検討した Ni 基合金のほかに Ti およびその合金が挙げられる。Ti 系合金は **Fig. 4.1** に示すように、特に塩化性雰囲気中での耐食性に優れる^{2,3)}。これは、表面に Ti 酸化物からなる不動態膜を形成するためであるが、一方で Ti は本来活性であるが故に原鉱石からの製錬・精製工程が複雑で、生産量が少ないことからレアメタルの一つとされ、かつ比較的高価である。また、Ti は結晶構造が最密六方晶で難加工性であり、大型構造物への適用は難しい。そこで、安価で流通量の多い炭素鋼を母材とし、その表面を Ti で被覆すれば、大型・長尺耐食性構造物の省エネ製造並びに Ti 使用量削減が期待できる。

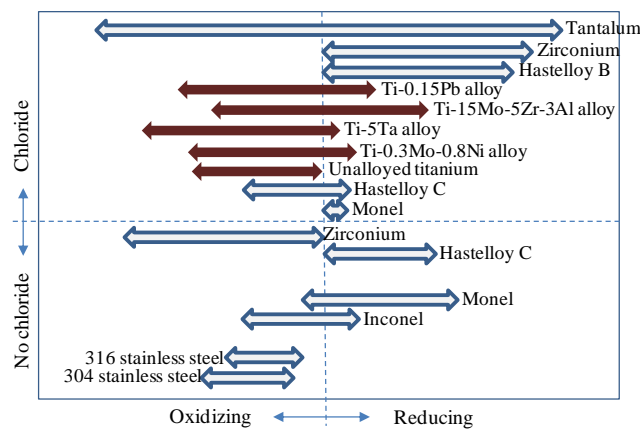


Fig. 4.1 Schematic illustration of corrosion resistance of representative corrosion resistance alloys²⁾.

第4章 耐食被覆用 Ti 皮膜

CS 法による Ti 成膜については、これまでもいくつかの検討例があり、基材の前処理や CS 条件の適正化による Ti 膜質向上に関する研究がなされている。例えば、基材の硬さや前処理等の影響に関しては、基材が軟質であるほど粒子の密着強度が高いこと⁴⁾、表面粗さが大きいほど付着率は向上するが⁵⁾、ブラスト処理は基材表面の硬化を招いて皮膜の密着強度が低下すること⁶⁾などが示されている。また、プロセス条件の影響に関しては、作動ガスの圧力や温度が高いほど付着率は向上し^{5, 7)}、原料粉末や基材の加熱は皮膜の緻密化に有効で^{5, 8)}、さらに、分子量が小さく音速の大きな He⁹⁾を作動ガスに用いることで皮膜密度が向上することが示されている⁸⁾。しかし、Ti 皮膜に対する後処理の影響について検討した例は比較的少ない。熱処理による影響に関しては、Ti 以外の皮膜において組織および電氣的・機械的特性が改善することなどが示されており^{10, 11)}、Ti 皮膜においても同様の変化が予想されるが具体的な報告例はない。また、後加工による影響に関しては、Ti 皮膜の機械加工に伴う塑性変形による表層組織の緻密化などが報告されているが⁷⁾、加工度と膜質の相関など詳細な報告は見当たらない。

そこで本章では、CS 法による炭素鋼部材への耐食 Ti 被覆に関して、基材の前処理や原料粉の予熱をすることなく成膜し、その後の熱処理や加圧処理によって膜質改善を図ることを想定して次の検討を行った。まず、炭素鋼圧延材の表面に CS 法によって Ti 皮膜を形成し、Ti 粒子の付着・堆積形態について検討するとともに、熱処理前後の皮膜組織、密度、機械的特性等の変化を評価した。また、一軸加圧による皮膜の密度、密着強度等の変化を評価し、加圧処理による膜質改善効果について検討した。さらに、得られた皮膜の耐食性を評価し、CS 皮膜の耐食被覆としての実用性について検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 原料および成膜条件

原料粉末には, **Table 4.1** に示す Ti 粉(大阪チタニウムテクノロジー(株), TILOP-45)を用いた. 表において, 断面硬さは実測値, 他はメーカー公称値である. **Fig. 4.2** に, Ti 粉の SEM 像を示す. 基材には寸法 $50 \times 50 \times 5\text{mm}$ の炭素鋼(S45C)を用い, 塩酸水溶液に浸漬後, エタノールで洗浄してから CS に供した. なお, 炭素鋼基材の表面粗さ(Ra)はおよそ $18 \sim 25 \mu\text{m}$ で, ビッカース硬さは 336HV0.025(いずれも実測値)である.

Table 4.1 Starting powder of Ti.

Purity [%]	Oxygen content [ppm]	Nitrogen content [ppm]	Particle size [μm]	Cross-sectional hardness [HV0.01]
>99.98	1300	200	<45	108

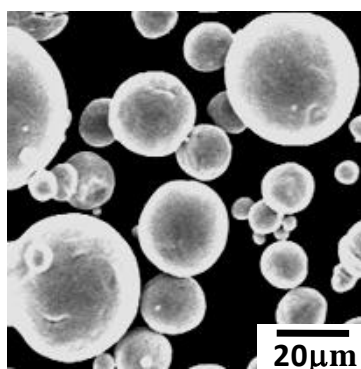


Fig. 4.2 Morphology of the Ti powder (SEM micrograph).

CS には市販の CS 装置(プラズマ技研工業(株), PCS-304H 型)を使用し, 上記の Ti 粉を **Table 4.2** に示す条件で炭素鋼基材上に噴射した. 作動ガスおよび搬送ガスには工業用窒素を用い, 基材全面に対して垂直に 2 パス(1 往復)噴射した.

また，Ti 単粒子の基材への付着形態を観察するため，Table 4.2 に示す条件で基材上に 1 パス・1 走査で噴射して，帯状のスプレーパターン上に単粒子を捕集した．

Table 4.2 Cold spray conditions for Ti powder.

	Coating fabrication	Individual particles capturing
Process gas	N ₂	←
Gas pressure [MPa]	5	4
Gas temperature [K]	1073	←
Powder feed rate [g/min]	40~70	5~9
Traverse speed [mm/s]	300	600
Stand-off distance [mm]	20	←
Off-set distance [mm]	1	—

4.2.2 後処理および評価方法

(1) 熱処理および加圧処理

得られた Ti 皮膜に対し，熱処理および一軸加圧処理を行った(Fig. 4.3).

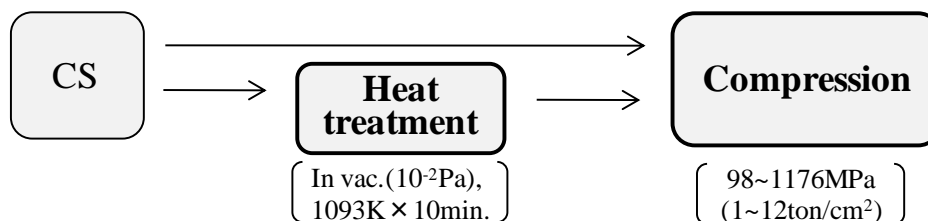


Fig. 4.3 Post-treatment after the cold spraying.

熱処理温度は Ti の変態点(1158K)以下の 1093K とし，真空(10^{-2} Pa 台)中で 10 分保持した後，炉冷した．加圧処理は，as スプレーおよび熱処理後の試料から被覆面寸法が約 25×25 mm の試料を切り出し，これを相対する 2 つの平板金型

第4章 耐食被覆用 Ti 皮膜

間に載置し、油圧プレスを用いて被覆面に対して垂直に一軸加圧した。圧力は 98MPa から 1176MPa の範囲で段階的に変え、印加する圧力ごとに試料を変えて約 3 秒加圧した。

(2) 皮膜の組織，組成，および単粒子形態

Ti 皮膜の組織は、断面を鏡面研磨後、水：硝酸：弗酸＝5：4：1 の水溶液でエッチングし、光学顕微鏡により観察した。気孔率および密度は、皮膜を基材から剥がし、水中アルキメデス法により測定した。皮膜の酸素および窒素含有量は、窒素・酸素・水素分析装置(Leco corporation 製 TCH-600 型)を用いて分析した。皮膜/基材界面における元素分布は、SEM およびエネルギー分散型 X 線分析装置((株)堀場製作所製 EMAX-7000；以下 EDS)を用い、任意の 3 箇所を分析した。基材上の単粒子の形態は、帯状のスプレーパターンの幅中央付近において SEM により観察した。

(3) 機械的特性

皮膜の厚さ方向の硬さ分布は、上記の鏡面研磨面において 0.25～0.5mm 間隔でビッカース硬さ(HV)を測定した。測定には微小硬度計(松沢精機(株)製 MHT-1 型)を用い、荷重 0.01N で位置ごとに 3～5 点測定し、その平均値を求めた。皮膜と基材との密着強度は、JIS 規格「溶射皮膜の引張密着強さ試験方法(H-8402)」に準拠し、次の方法により測定した。まず、皮膜が密着した基材から機械加工により $\phi 25\text{mm}$ の試験片を採取した。これを Fig. 4.4 に示すように、2 本の SUS316 製の丸棒($\phi 25\text{mm}$ ，長さ 40～70mm)の間に挟むように、エポキシ系接着剤(長瀬チバ(株)，ARALDITE AT1)を用いて接着した、これを、引張試験機((株)島津製作所，IS-10T)を用いて Fig. 4.4 に示す方向に引張速度 1mm/min で引っ張り、破断荷重を測定した。密着強度は、破断荷重を $\phi 25\text{mm}$ の面積で除して求めた。

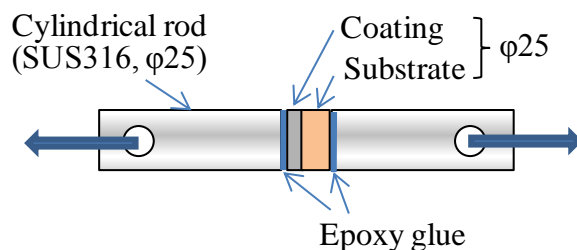


Fig. 4.4 Schematic illustration of tensile test specimen.

(4) 耐食性

皮膜の耐食性は、JIS 規格「塩水噴霧試験方法(Z-2371)」によって評価した。試験には、as スプレー皮膜および熱処理後の皮膜とともに、比較材として S45C 基材および SUS304 鋼を供した。試料は皮膜面のみを露出させ、それ以外の端面・裏面はマスキングした。塩水噴霧試験は、Table 4.3 に示す条件で 24 時間実施した。試験後は、塩水噴霧面における腐食面積率をレイティングナンバ法 (JIS-Z2371 附属書 1)により求めた。

Table 4.3 Salt spray test condition.

Salt water	Salt $50 \pm 5 \text{g/l}$, pH 6.5~7.2, Density 1.029~1.036(25°C)
Atomization feed air pressure	$0.098 \pm 0.010 \text{MPa}$
Test temperature	$35 \pm 2^\circ\text{C}$
Quantity of atomization	$1.5 \pm 0.5 \text{ml/hr}$
Examination time	24hr
Processing after test	Water rinsing

4.3 結果および考察

4.3.1 皮膜の組織と付着形態

Fig. 4.5 に、as スプレー皮膜の断面組織と気孔率を示す。エッチングなしの組

織を見ると、皮膜内には大きさ数 μm の気孔が点在しており、特に基材との界面付近においては $10\mu\text{m}$ 程度の気孔が多く観察された。この界面近くにおける気孔は、次の理由によるものと推測される。基材に対する Ti 単粒子の付着は、**Fig. 4.6** に示すように多くの粒子においてメタルジェットを形成していることから、Bae ら⁸⁾の報告と同様に冶金的に結合しているものと考えられる¹²⁾。Ti 粒子はこの冶金的な付着によって比較的硬質な基材に拘束される一方で、粒子端部(メタルジェット近傍)は後続粒子の衝突によって変形するものの、隣接粒子と強固に結合するだけの十分な変形ではない⁸⁾。このため、基材と二つの粒子とに囲まれた箇所に気孔が形成されたものと思われる。

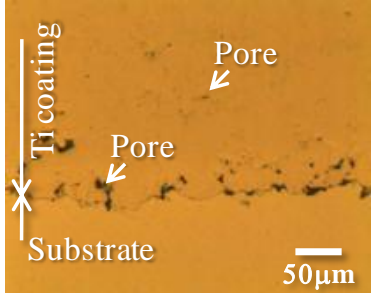
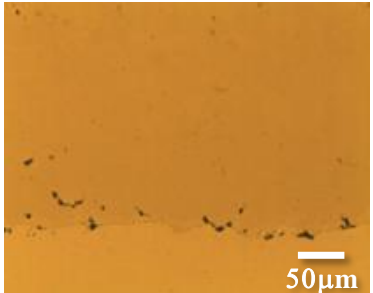
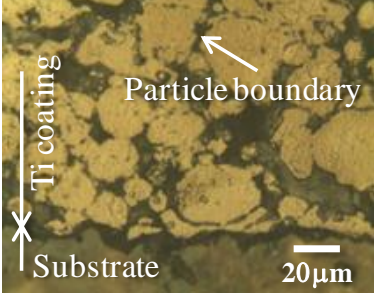
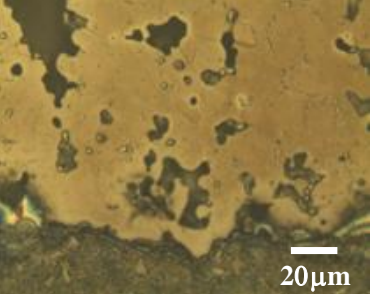
		As sprayed	After heat treatment
Cross-sectional micrographs	No etching		
	Etched		
Porosity [%]		5.4	4.1

Fig. 4.5 Cross-sectional micrographs and their porosity of before and after the heat treatment.

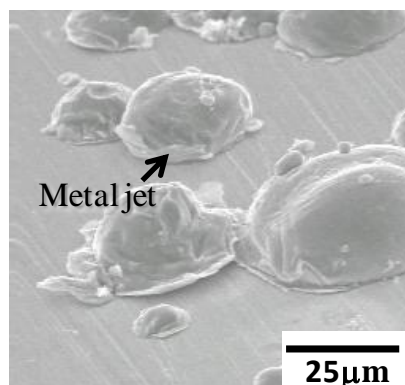


Fig. 4.6 Impact morphologies of individual Ti particles.
SEM observation angle as 60° tilted.

一方，皮膜内部では界面近傍に見られるような $10\mu\text{m}$ 程度の気孔は比較的少なかった．ここで皮膜表面における Ti 粒子の形態を見ると，粒子間には **Fig. 4.7** に示すようなメタルジェットや延性伸びが部分的に観察された．これは Ti 粒子間の一部が冶金的に結合していることを示すもので^{8,12)}，この冶金結合によって皮膜組織は比較的緻密となったものと思われる．また，以上から，Ti 粒子の S45C 基材への付着(Adhesion)，および Ti 粒子間の付着(Cohesion)の機構は，いずれも冶金的と見られる．

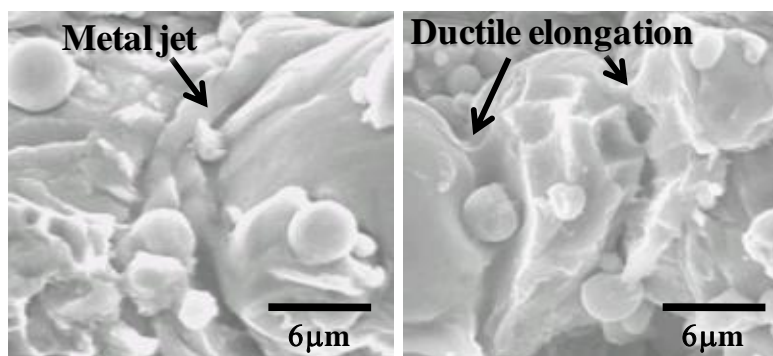


Fig. 4.7 SEM images showing morphology of Ti particles
on as sprayed coating surface.

なお，as スプレー皮膜の酸素および窒素含有量はそれぞれ 2170ppm，250ppm

で、Table 4.1 に示した値よりもそれぞれ 67%、25%増加した。これらは CS 過程における大気あるいは作動ガスとの反応によるものと考えられるが、特に酸素の増加率が高い。これは、メタルジェット形成に伴う酸化膜の除去よりも CS 過程での酸化の割合が大きいことを示すもので¹³⁾、このために Ti 粒子間の冶金的結合は部分的となり、皮膜内部における気孔形成の要因となったものと推測される。

4.3.2 皮膜組織と機械的特性に及ぼす熱処理の影響

熱処理後の皮膜は Fig. 4.5 に示すように、as スプレーに比べて緻密な様相の組織となり、気孔率が減少した。これは、Ti 粒子間が焼結したためと考えられる。すなわち、前述のように as スプレーでは Ti 粒子間の冶金的結合が部分的であるため、Fig. 4.5 のエッチング後の組織に見られるように粒子界面が明瞭であるのに対し、熱処理後は粒子間の焼結が進行して界面が消滅・連結し、気孔が縮小した。このように、CS 後の熱処理は Ti 皮膜の緻密化に有効と言える。

Fig. 4.8 に、熱処理前後における皮膜の厚さ方向の硬さ分布を示す。as スプレーでは、基材との界面に近いほど硬さが大きく、皮膜表面に向かって小さくなる傾向を示した。これは、基材の硬さ(336HV)が Ti 粒子(108HV)よりも大きく、基材に近い層の Ti 粒子ほど基材、堆積粒子および後続粒子との衝突によって生ずる加工硬化(Work hardening)並びに圧縮残留応力(Compressive residual stress)¹⁴⁾が大きいと考えられる。熱処理後は、皮膜の硬さは約 160~180HV に、基材の硬さは約 190HV にそれぞれ低下した。これは、上記の加工硬化および残留応力が熱処理によって緩和されたためと見られる。

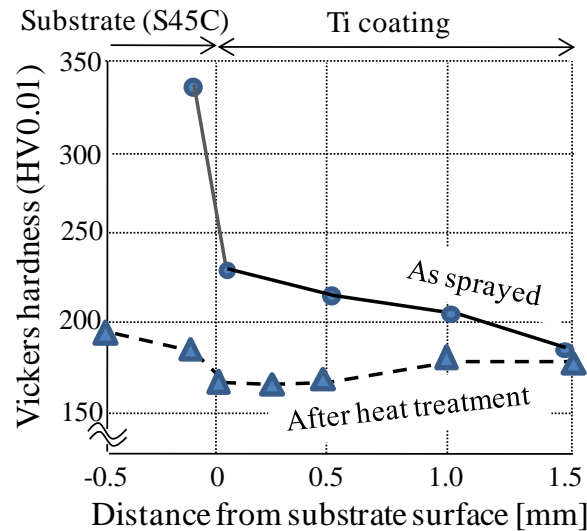


Fig. 4.8 Relation between Vickers hardness and distance from substrate surface of Ti coatings.

Fig. 4.9 に、熱処理前後の皮膜の密着強度を示す．as スプレーでの密着強度は 13MPa で、皮膜/基材界面で剥離したのに対し、熱処理後では接着剤で破断し、70MPa(接着剤強度)以上の値となった．界面における Ti と Fe の分布は Fig. 4.10 に示すように、Ti と Fe がともに検出される界面の幅は熱処理の前後で大差なく $1\mu\text{m}$ 程度であり、界面での反応や拡散による影響は小さいものと推測される．したがって、熱処理後の密着強度の増加は、Fig. 4.8 に示した界面近傍での硬さ低下に見られる応力緩和によるものと考えられる．すなわち、S45C 基材に対して Ti 粒子が垂直に衝突する際、その界面では粒子が基材面に平行に変形して Fig. 4.6 に示したように偏平化するため、皮膜/基材界面には引張応力が生じる¹⁵⁾．そのため、as スプレー皮膜は引張密着強さ試験において界面で剥離し、比較的小さな密着強度を示すが、熱処理後は界面の応力が緩和され、密着強度が増加する．

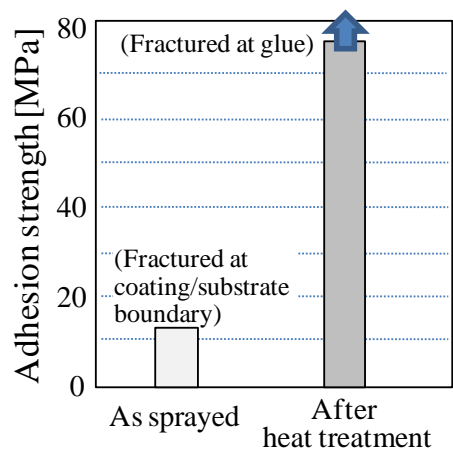


Fig. 4.9 Adhesion strength of the coatings.

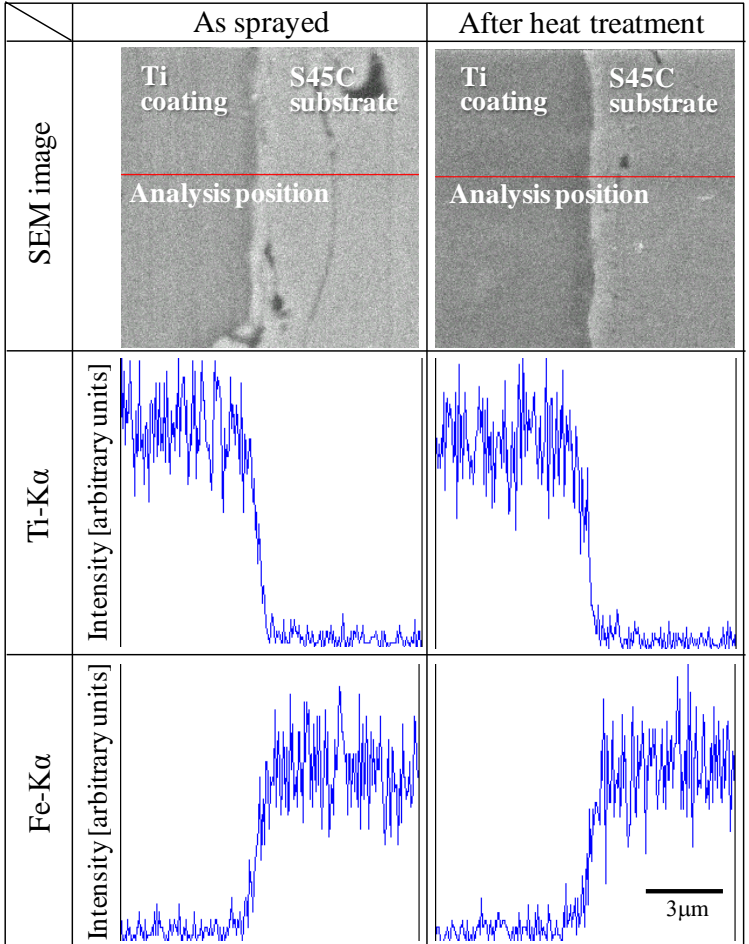


Fig. 4.10 Elemental distribution across the cross-sections of the coating/substrate boundaries.

4.3.3 皮膜組織と機械的特性に及ぼす加圧処理の影響

Fig. 4.11 に、加圧力と皮膜密度の関係を示す。as スプレー、熱処理後ともに、皮膜の密度は加圧力が増すにつれて大きくなり、加圧処理は皮膜の緻密化に有効と言える。しかしながら、熱処理後の皮膜は as スプレーに比べて加圧力に対する密度の変化率が小さい。これは前述のように、熱処理によって皮膜の焼結が進行し、熱処理後の皮膜密度が as スプレーに比べて高いためと考えられる。すなわち、as スプレーの状態において部分的な冶金結合を伴って堆積している Ti 粒子間には、熱処理によって焼結して界面が消滅・連結し、Fig. 4.5 に示したように気孔が減少する。そのため、熱処理後は加圧による Ti 粒子の移動が抑制され、密度の変化率が小さくなったものと推測される。

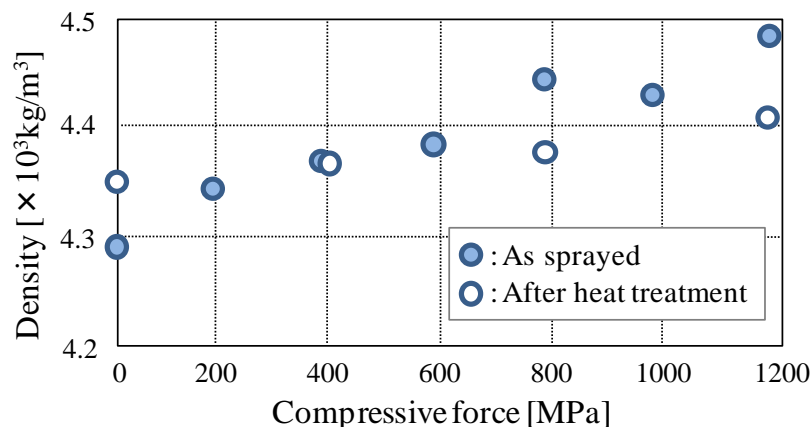


Fig. 4.11 Relation between compressive force and density of the Ti coatings.

Fig. 4.12 は、加圧処理した皮膜の加圧力と密着強度の関係を示す。as スプレー皮膜(熱処理なし)の密着強度は Fig. 4.9 でも示したように、13MPa と比較的小さな値を示す。これを 98MPa で加圧処理したところ、皮膜は基材から剥離脱落した。この加圧処理に伴う剥離は、引張残留応力(Tensile residual stress)¹⁵⁾の存在する界面において、皮膜と基材それぞれが異なる変位量で界面に沿って変形す

るために生じたものと推測される。一方、熱処理後の皮膜の場合、加圧なしの皮膜では接着剤で破断し、70MPa 以上の強度を示したのに対し、加圧した場合には皮膜と基材の界面で破断し、加圧力が大きいほど密着強度は低下した。皮膜と基材の界面の断面組織を見ると(**Fig. 4.13**)、1176MPa で加圧した場合には界面近くの皮膜側に微細なクラックが見られた。このクラックは界面から皮膜側へ向かって進展していることから、加圧に伴う皮膜と基材の界面方向の変位差により生じたもので、加圧力の増加に伴う密着強度の低下はこのクラックの増加によるものと考えられる。また、このクラックの発生には Fig. 4.5 に示した界面付近の比較的大きな気孔が起点となることが考えられ、加圧処理に伴う密着強度低下を抑えるには、界面の気孔を抑制することが有効と思われる。さらに、皮膜の緻密化に有効な圧延等の加圧処理は、熱処理後に施すことが望ましいと言える。

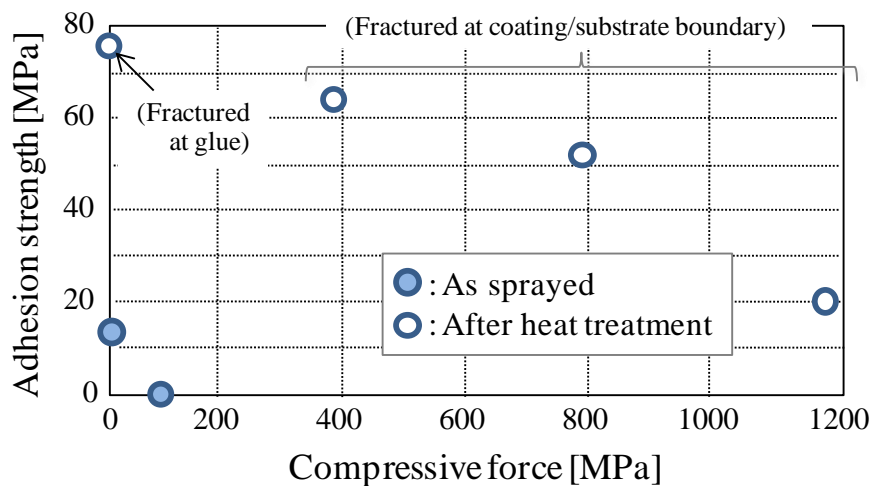


Fig. 4.12 Relation between compressive force and adhesion strength of the Ti coatings.

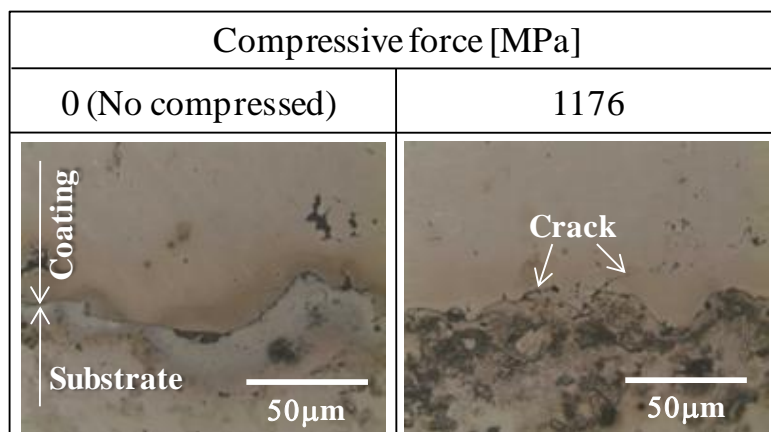


Fig. 4.13 Cross-sectional micrographs of the heat treated coating/substrate boundaries of before and after the compression.

4.3.4 耐食性

Fig. 4.14 に、塩水噴霧試験前後の試料の外観を示す。SUS304 は、試験前後でほとんど変化が見られなかった。S45C 基材の試験後は、供試面のほぼ全面が茶色に変色し、腐食生成物が付着していた。これらに対し、as スプレーおよび熱処理後の皮膜の表面は変色箇所が点在するが、腐食生成物の付着量は S45C 基材に比べて少なく、腐食面積率は as スプレーが 0.22%、熱処理後が 0.68%であった。**Fig. 4.15** に示すように、皮膜の表面から深さ約 1mm の断面を見ても、腐食が開気孔を通じて基材まで進展した様子は見られない。よって、CS による Ti 皮膜は耐食被覆として有効と言える。

なお、表面の変色箇所を EDS により分析したところ、腐食生成物は Fe 酸化物で、これは原料粉の純度が 99.98%以上であること(Table 4.1)、基材に由来する Fe 成分ではないこと(Fig. 4.15)などから、ノズル内面の凝着成分が CS 過程で剥離・混入したものと見られる。このために Ti 皮膜の腐食面積率は、2.3.3 項で示した Ni 基合金皮膜(腐食面積率 0.02%以下)に比べて 1 桁大きな値となったもの

で、不純物混入を防止するプロセス管理によって腐食面積率はさらに低減できるものとする。

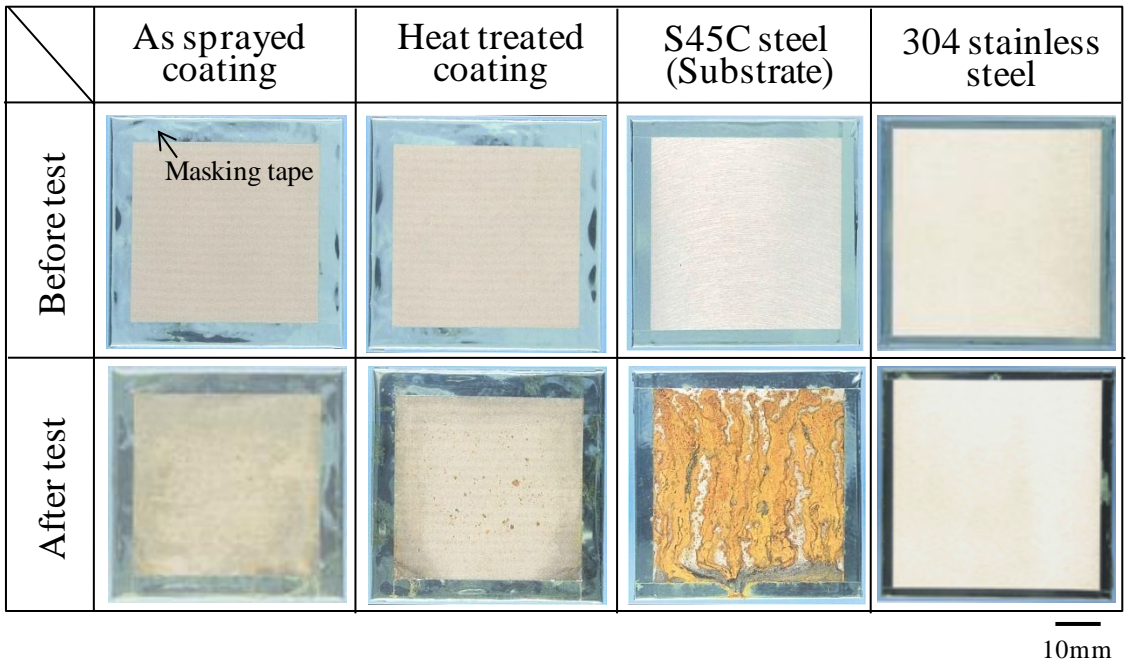


Fig. 4.14 Appearance of salt spray test specimens.

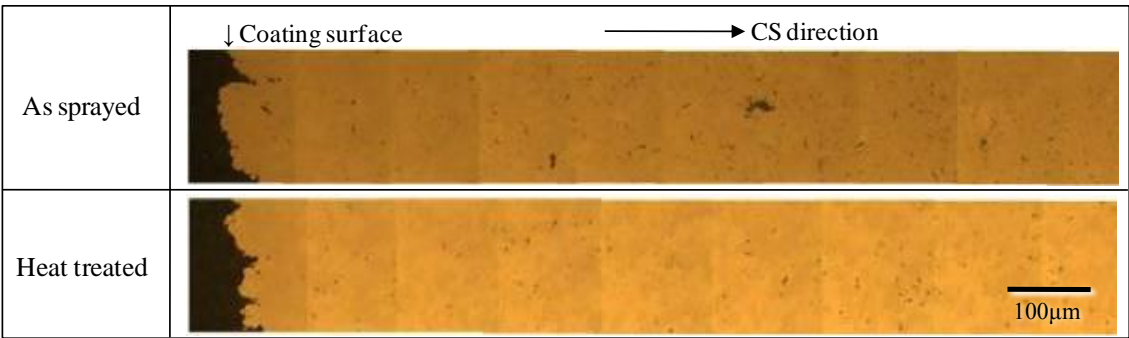


Fig. 4.15 Cross-sectional micrographs of after the salt spraying test.

4.4 まとめ

コールドスプレーにより形成した Ti 皮膜の組織，付着・堆積形態，後処理による皮膜密度・機械的特性の変化等を評価し，膜質に及ぼす後処理の影響について検討するとともに，耐食皮膜としての実用性について検討した結果，以下に示

第4章 耐食被覆用 Ti 皮膜

す知見を得た.

- (1) 作動ガスに窒素を用い, ガス温度 1073K, ガス圧力 5MPa で炭素鋼基材上に形成した Ti 皮膜の気孔率は 5.4% で, 界面には大きさ $10\mu\text{m}$ 程度の気孔が点在する.
- (2) S45C 基材上の Ti 単粒子にはメタルジェットが, 皮膜表面の Ti 粒子間にはメタルジェットや延性伸びが見られることから, Ti 粒子の付着・堆積は冶金結合によるものと考えられる.
- (3) 1093K での熱処理により, 皮膜内の Ti 粒子間が焼結して気孔率は 4.1% に減少する. 皮膜と基材の密着強度は, 熱処理前が 13MPa であるのに対し, 熱処理後は残留応力の緩和により 70MPa 以上に向上する.
- (4) 皮膜を 98MPa から 1176MPa の範囲で加圧すると, 加圧力が増すにつれて皮膜の密度が大きくなるが, その変化率は as スプレーに比べて熱処理後の皮膜の方が小さい. これは, 熱処理によって Ti 粒子間の焼結が進行して気孔が減少し, 加圧による Ti 粒子の移動が抑制されるためである.
- (5) as スプレー皮膜は基材との界面に引張残留応力が存在するため, 98MPa の加圧処理により剥離脱落する. 熱処理後の皮膜を加圧処理すると, 皮膜と基材の界面方向の変位差によるクラックが生じ, 加圧力が大きいほど密着強度が低下する. このクラックの起点は界面の気孔と考えられ, 密着強度の低下を抑えるには界面の気孔の抑制が有効と思われる.
- (6) 塩水噴霧 24hr 後の皮膜表面には, 不純物混入に起因する腐食生成物が存在するが, 腐食面積率は as スプレーが 0.22%, 熱処理後が 0.68% と比較的小さく, 皮膜内部への腐食の進展も見られないことから, CS による Ti 皮膜は耐食被覆として有効である.

4.5 参考文献

- 1) 内閣府原子力委員会：世界の水ビジネス展開の動向，第 21 回原子力委員会定例会議資料，1-2(2010).
- 2) M.Stern, et al.: Trans. ASM, **52**(1960), 239.
- 3) 日本金属学会：金属便覧(改訂 6 版)，丸善，(2003).
- 4) H.Fukanuma and N.Ohno: A study of adhesive strength of cold spray coatings, Proc. International Thermal Spray Conf., Osaka(2004), 329-334.
- 5) K.Sakaki, T.Tajima, H.Li, S.Shinkai and Y.Shimizu: Influence of Substrate Conditions and Traverse Speed on Cold Sprayed Coatings, Proc. International Thermal Spray Conf., Osaka(2004), 358-362.
- 6) T.Marrocco, D.G.McCartney, P.H.Shipway and A.J.Sturgeon: Production of titanium deposits by cold gas dynamic spray, Proc. International Thermal Spray Conf. & Expo., Seattle(2005), 225-231.
- 7) J.Karthikeyan, C.M.Kay, J.Lindeman, R.S.Lima and C.C.Berndt: Cold Spray Processing of Titanium Powder, Thermal Spray – Surface Engineering via Applied Research, Montreal(2000), 255-262.
- 8) G.Bae, S.Kumar, S.Yoon, K.Kang, H.Na, H-J.Kim and C.Lee: Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings, Acta Materialia, **57**(2009), 5654-5666.
- 9) 片野田 洋：CS における粒子の流れ，溶射，**47**，4 (2010), 172-178.
- 10) E.Calla, D.G.McCartney and P.H.Shipway: Effect of heat treatment on the structure and properties of cold sprayed copper, Proc. Thermal spray conf., Basel(2005), 170-176.

- 11) W.-Y.Li and C.-J.Li: Effect of annealing treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed Cu coating, Proc. Thermal spray Conf., Basel(2005), 1258-1263.
- 12) D.Zhang, P.H.Shipway and D.G.McCartney: Particle-substrate interactions in cold gas dynamic spraying; Thermal Spray 2003 - Advancing the Science & Applying the Technology (2003), 45-52.
- 13) K.Kim, M.Watanabe and S.Kuroda: Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity, Surf. Coat. Technol., **204**(2010), 2175-2180.
- 14) R.C.McCune, W.T.Donlon, E.L.Cartwright, A.N.Papayrin, E.F.Rybicki and J.R.Shadley: Characterization of Copper and Steel coatings made by the cold gas dynamic spray method, Thermal Spray – Practical Solutions for Engineering Problems, ASM International, Materials Park(1996), 397-403.
- 15) F.Gartner, C.Borchers, T.Stoltenhoff, H.Kreye and H.Assadi: Numerical and Microstructural Investigations of the Bonding Mechanisms in Cold Spraying; Thermal Spray 2003 - Advancing the Science & Applying the Technology (2003), 1-8.

第5章

各種機能性皮膜の成膜性と付着機構

5.1 はじめに

これまでに、第2～4章で示した機能性皮膜の創製を通して、原料粉と基材のいくつかの結晶構造の組合せにおけるCSの適用性を検討した。しかし、同じ結晶構造をもつ金属材料であっても、変形能等に関わる物性は材料によって異なる。本章では、CSプロセスの適用範囲拡大と、次章における材料物性と粒子付着形態・成膜機構との相関整理のためのデータ拡充を目的に、以下に示す機能性皮膜を試作し、主に基材に対する付着機構について検討した。

5.1.1 導電性付与 Cu 皮膜

第3章において、結晶構造がfcc(面心立方晶)であるCu粒子は同質のCu基材に対して冶金的に結合し、比較的良好な付着形態をなすことを示した。ここでは、比較的変形能が低いとされるbcc(体心立方晶)金属¹⁾を基材に用い、それに対するCu粒子の付着形態等について検討した。炭素鋼などのbcc金属表面へのCu被覆は、高強度部材の導電性並びに熱伝導性を向上させ、電力切替接触子²⁾や熱交換機用クラッド部材³⁾などへの応用が期待できる。

5.1.2 耐摩耗 Al 系皮膜

結晶構造がfccであるAlは変形能が比較的高く、Cuと並んでCSに好適な材料と言われる¹⁾。このAlにSiを12mass%添加したAl-Si合金(共晶合金)は、時

第5章 各種機能性皮膜の成膜性と付着機構

効性(Age-hardening type)の鋳造用 Al 合金(AC 合金)として知られ、耐摩耗 Al 鋳造材として広く用いられている⁴⁾。Si の結晶構造はダイヤモンド構造(Diamond structure)であるため、硬質・脆性で CS に不向きであるが、第3章で示した Cu-Cr 系と同様に、fcc 構造の Al との複合皮膜とすることで耐摩耗被覆としての利用が期待できる。

Al, Si それぞれの比重は 2.7, 2.4[$\times 10^3 \text{kg/m}^3$]で、いずれも比較的軽量の金属であるため、軽量部材に被覆すれば極端な重量増加を伴うことなく耐摩耗性を付与することが可能となる。すなわち Al-Si 合金は、軽量部材に対して好適な耐摩耗被覆材と言える。これまでに、Al-12Si 合金粉を原料に用いて軟鋼基材上に成膜した例は見られるが⁵⁾、軽金属(Light metals)あるいはその合金に成膜した例はない。本章では、軽量構造部材として広く用いられている AZ31 合金(Mg-Al-Zn 合金)⁶⁾を基材として用い、hcp(稠密六方晶)構造の基材に対する Al および Si 粒子の付着形態について検討した。

5.1.3 電池部材用 Pb 皮膜

Pb は有害元素で、化学物質排出把握管理制度(Pollutant Release and Transfer Register; PRTR)の第1種指定物質であるなど使用・管理上の法規制が厳しいため、CS プロセスを適用した報告例は見当たらない。しかし Pb は、Cu と同じ fcc 結晶構造をもちながら融点が約 600K と低く、軟らかく延性が極めて高いなど、Cu と大きく異なる物性を有し、CS 適合性は Cu 以上に高いものと推測される。よって、適正な管理の下で使用すれば、鉛消費量のうち約 70%を占める鉛電池の集電材⁴⁾のほか、放射線遮蔽板や耐化学薬品被覆などへの利用が期待できる。また、前章までに検討した粉末粒子に比べて展延性が極めて高い Pb 粒子の付着形態は、材料物性と成膜機構を整理する上で有用なデータになり得るものと考え

る．本章では，原料粉と同材の Pb を基材に用い，Pb 粒子の付着機構等について検討した．

5.2 実験方法

5.2.1 原料および成膜条件

用いた原料粉末の純度，粒径および硬さを **Table 5.1** に，外観の走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; 以下，SEM)像を **Fig. 5.1** に示す．また，基材の硬さを **Table 5.2** に，CS 条件を **Table 5.3** に示す．なお，Table 5.1 および 5.2 に示す粉末と基材の硬さは実測値で，純度と粒径はメーカー公称値である．

Table 5.1 Starting powders.

Starting powder	Purity [%]	Nominal Particle size [μm]	Cross-sectional hardness [HV0.01]
Cu	99.5	<45	60
Co	>99.0	<75	88
Co	99.7	<53	173
Ti	>99.98	<45	108
SUS316L	-	20-45	208
Al	97.8	Ave. 25	50
Si	>99.99	<45	1050
Pb	99.9	Ave. 20	9

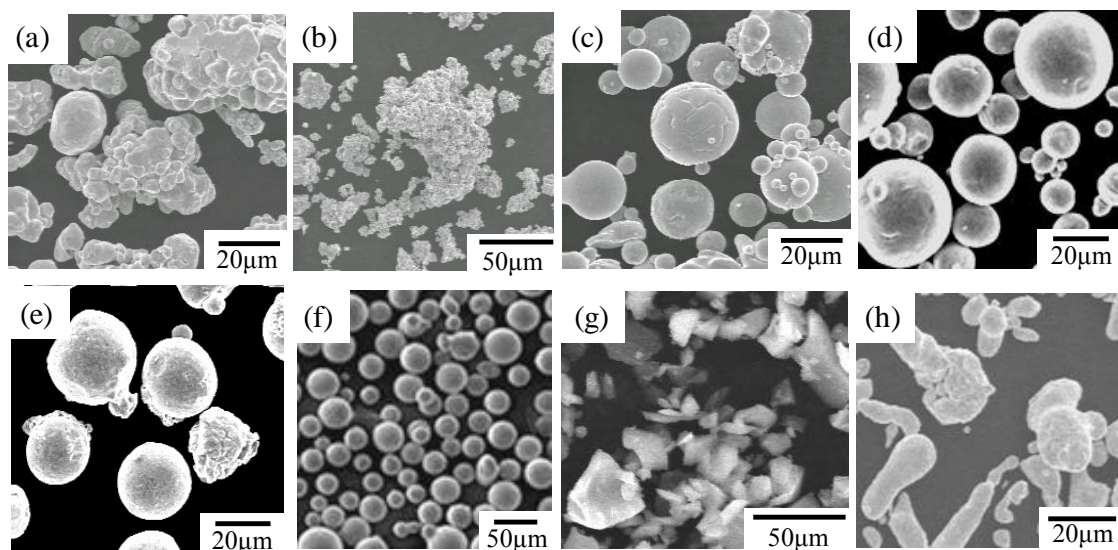


Fig. 5.1 Morphologies of starting powders, (a)Cu, (b)Co(<75μm), (c)Co(<53μm),(d)Ti, (e)SUS316L, (f)Al, (g)Si, (h)Pb (SEM micrographs).

Table 5.2 Hardness of substrates.

[HV0.025]			
S45C	SUS430	AZ31	Pb
336	166	134	24

Table 5.3 Cold spray conditions.

Parameters	Combination of powder/substrate		
	Cu, Co Ti, SUS316L/ S45C, SUS430	Al, Si / AZ31	Pb / Pb
Process gas	N ₂	←	Air
Gas pressure [MPa]	4	3	0.6
Gas temperature [K]	1073	673	373
Traverse speed [mm/s]*	300 (600)	←	20 - 30 (200)
Stand-off distance [mm]	20	←	10 - 20
Off-set distance [mm]	1	←	1 - 5

* (): For individual particles capturing.

(1) Cu 皮膜

Cu 粉末には、プラズマ技研工業(株)から入手した PG-PMP-1010 を用いた。この粉末の公称粒径は $<45\ \mu\text{m}$ であるが、粒径数 μm の球形一次粒子が凝集した形態をなしている(Fig. 5.1(a))。基材には、炭素鋼(S45C 調質材)およびステンレス鋼(SUS430)を用いた。SUS430 基材に対しては、粒子の付着機構に関する比較検討のため、Co, Ti, SUS316L の各粉末を用いた CS も実施した。Co 粉末には、次の2種類を用いた。1つは、高純度化学研究所(株)製の粒径 $<75\ \mu\text{m}$ の粉末(Fig. 5.1(b))で、約 $<2\ \mu\text{m}$ の一次粒子が凝集した形態である。もう1つは、日立金属(株)製の粒径 $<53\ \mu\text{m}$ の球状粉(Fig. 5.1(c))である。Ti 粉末には(株)大阪チタニウムテクノロジー製の TILOP-45H を、SUS316L 粉末には山陽特殊製鋼(株)製を用いた。これらは、いずれも球状粉である(Fig. 5.1(d,e))。

CS には市販の CS 装置(プラズマ技研工業(株), PCS-304H 型)を使用し、上記の Cu 粉末を Table 5.3 に示す条件で S45C および SUS430 基材上に投射した。作動ガスには工業用窒素を用い、基材全面に対して垂直に2パス(1往復)投射した。また、単粒子の基材への付着形態を観察するため、S45C 基材に対しては Cu 粉末を、SUS430 基材に対しては Cu 粉末のほか、上記の Co, Ti, SUS316L 粉末を1パス・1走査で噴射して、帯状のスプレーパターン上に粒子を捕集した。

(2) Al 系皮膜

Al 粉末には東洋アルミニウム(株)製の球状粉(Fig. 5.1(f))を、Si 粉末には高純度化学研究所(株)製の不定形状粉(Fig. 5.1(g))を用いた。

CS には上記(1)と同様の装置を使用し、上記の Al 粉末を Table 5.3 に示す条件で AZ31 基材の全面に4パス(2往復)投射した。Al および Si 粉末の単粒子の捕集方法は、上記(1)と同様である。

(3) Pb 皮膜

Pb 粉末は高純度化学研究所(株)製で、柱状と球形が混在した形態の粉末を用いた(Fig. 5.1(h)).

CS には市販の低圧型 CS 装置(OCPS 社, DYMET403i 型)を使用し, Pb 粉末を Table 5.3 に示す条件で Pb 基材上に投射した. 作動ガスには圧縮空気を用い, 基材全面に対して垂直に 2 パス(1 往復)投射した. Pb 単粒子捕集の要領は, 上記(1)と同様である.

5.2.2 評価方法

皮膜の組織は, 断面を機械的に鏡面研磨した後, 光学顕微鏡または SEM((株)日立ハイテクノロジーズ, S-4300)により観察した. 基材上における単粒子の外観は, SEM を用いて観察した.

Al 皮膜に関しては, AC8A 合金の溶体化処理(Solution heat treatment)を想定し, AC8A(JIS H5202「アルミニウム合金鋳物」)に含まれる約 1%の Cu が Al に固溶する 693K⁷⁾で, 大気中において 5 分間加熱処理した. 熱処理前後における皮膜/基材界面の元素分布は, SEM およびエネルギー分散型 X 線分析装置((株)堀場製作所製 EMAX-7000 ; 以下 EDS)を用い, 任意の 3 箇所を分析した. また, 界面近傍の皮膜厚さ方向の硬さ分布は, 0.01~0.04mm 間隔でビッカース硬さ(HV)を測定した. 測定には微小硬度計(松沢精機(株)製 MHT-1 型)を用い, 荷重 0.01N で位置ごとに 3~5 点測定し, その平均値を求めた.

5.3 結果および考察

5.3.1 Cu 皮膜の組織と付着形態

基材が S45C の場合，基材上には部分的に Cu が付着した箇所が点在していたが，大部分が CS 中に剥離し，成膜できなかった．Fig. 5.2 に，SUS430 基材上の Cu 皮膜の断面 SEM 像を示す．皮膜/基材界面近くには隙間が存在しており，その隙間より基材側には Cu が密着していた．また，皮膜断面には Cu の粉末粒界が見られ，第 3 章で示した Cu 基材上と同様に，Cu 粒子が基材面と平行方向に偏平化していた．皮膜内には顕著な欠陥は見られず，Cu 粒子間はその塑性変形によって密着した様相である．

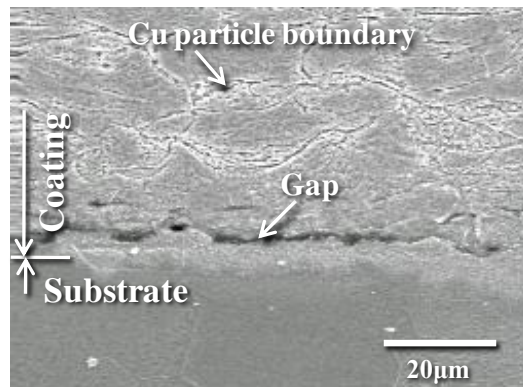


Fig. 5.2 Cross sectional SEM image around Cu coating / SUS430 substrate.

Fig. 5.3 に，基材上の Cu 単粒子の SEM 像を示す．(a)の S45C 基材上では，(b)の SUS430 上に比べてクレータが多く見られた．Cu 粒子の形態は S45C 上，SUS430 上ともに同様に偏平化した形状を呈し，粒子表面には数 μm の粒子状の凹凸が見られることから，Fig. 5.1(a)に示した一次粒子の凝集が崩れて偏平化したものと考えられる．また，いずれの基材上においても Cu 粒子の周囲にはジェットらしき突起物が見られるが，基材の硬さは Cu 粒子より大きく，クレータ表面にはジェットが生じた痕跡が見られないことから，Cu 粒子のみがひだ状に変形したものと思われる．このため，いずれの基材の場合も Cu 粒子の外周には隙間が見られ，付着機構は機械的結合が主体であると考えられる．しかし，(c)に

示すように、SUS430 上のクレータには Cu 粒子の一部が残留した箇所が観察された。

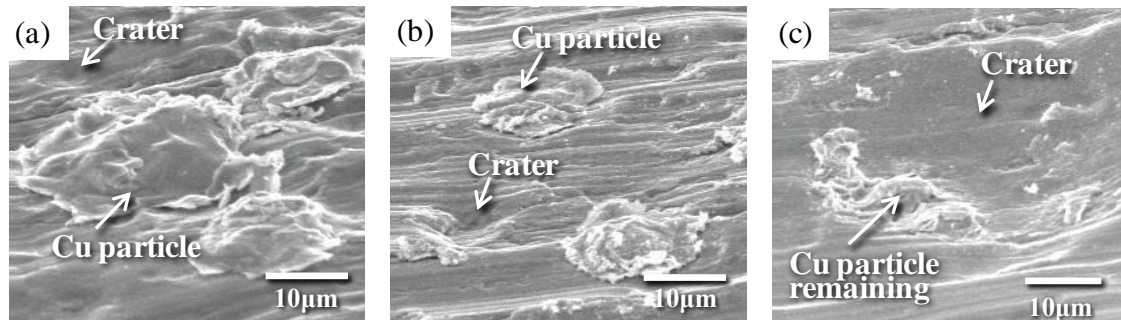


Fig. 5.3 Impact morphologies of Cu particles, (a) on S45C, (b) on SUS430, (c) crater of (b). SEM observation angle as 60° tilted.

ここで比較のために、SUS430 基材上における Co, Ti, SUS316L の単粒子の SEM 像を **Fig. 5.4** に示す。(a)の Co 粒子($<75 \mu\text{m}$)は、上記 Cu 粒子と同様に一次粒子の凝集が崩れて偏平化した形態で、粒子の周囲にジェットは見られなかった。これは、一次粒子の凝集が崩れることによって衝突力が緩和されたためと推測され、その形態から付着機構は機械的と見られる。これに対し、(b)の Co 粒子($<53 \mu\text{m}$)は周囲にジェットを形成していた。これは、(a)の凝集粉と異なり単一粒子で、かつ、硬さが基材よりも大きいことから、衝突力は緩和されることなく粒子の偏平化を誘発し、粒子/基材界面の変位差によって新生面どうしが接触してジェットが生じたものと思われ⁸⁾、付着機構は冶金的と見られる⁹⁾。(c)の Ti 粒子は比較的変形能の低い hcp の結晶構造¹⁾をもつが、第4章で示した S45C 基材上と同様に、粒子の周囲にはジェットが明瞭に観察された。これは、Ti の熱伝導率が $15 \sim 16 \text{W/m} \cdot \text{K}$ ($293 \sim 373 \text{K}$)と比較的小さく¹⁰⁾、衝突エネルギーのほぼ全てが熱に変換されて粒子/基材界面の局所溶融・せん断変形が容易に生じるためと考えられ¹¹⁾、冶金的に付着したものと見られる。(d)の SUS316L 粒子は Cu

と同じ fcc の結晶構造をもつが、粒子硬さ(208HV)は基材(166HV)よりも高い。メタルジェット(新生面どうしの接触)の形成には、基材側の変形は必ずしも必要でなく¹²⁾、粒子硬さよりも基材硬さが低いと衝突力が緩和されて粒子の変形が抑制されるため、硬さの組合せは“粒子硬さ \leq 基材硬さ”が望ましいとされる⁹⁾。しかし、基材よりも硬さが高い SUS316L 粒子の周囲にはジェットが観察された。これは SUS316L の熱伝導率が 16.3W/m \cdot K(373K)と比較的小さく¹³⁾、Ti 粒子の場合と同様に接触界面での変形あるいは局所溶融が容易に生じたためと推測される。

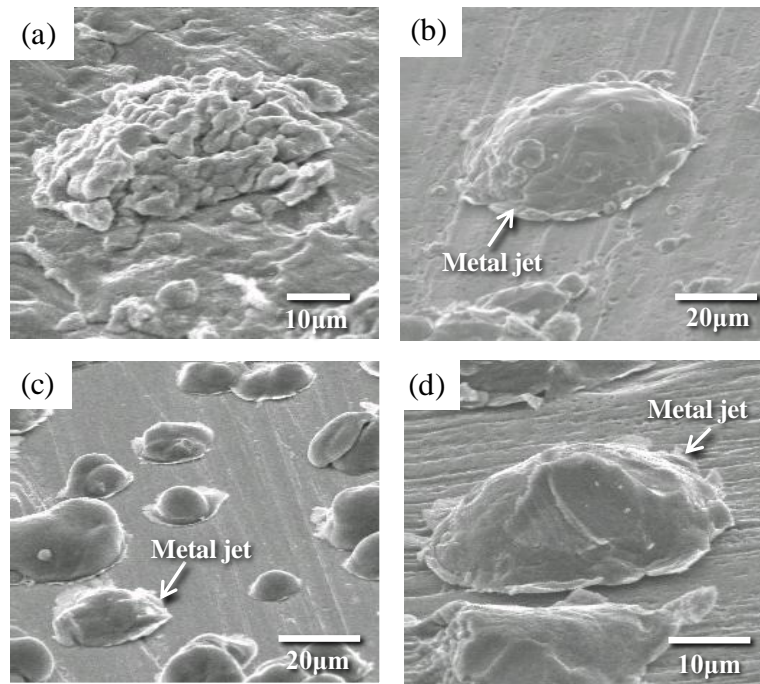


Fig. 5.4 Impact morphologies of (a)Co(<75μm), (b)Co(<53μm), (c)Ti, (d)SUS316L particles on SUS430. SEM observation angle as 60° tilted.

このように、粒子がメタルジェットを形成して基材と冶金的に結合するには、一次粒子の凝集体ではなく単一粒子からなり、低熱伝導率を有することが望ましく、粒子の形態や熱的特性が影響する。このことから、Fig. 5.3 に示した Cu

粒子の場合に冶金結合が生じないのは、一次粒子の凝集が崩れて衝撃力が緩和されるとともに、熱伝導率が $394 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ($293\text{-}373\text{K}$) で放熱が大きく¹⁰⁾、接触界面での衝突熱生成に伴うせん断変形が生じる前に弾性的に跳ね返るためと推測される。また、SUS430 基材のクレータに Cu 粒子の一部が付着・残留するのは、SUS430 の熱伝導率 $26 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ($293\text{-}373\text{K}$) が S45C の $44 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ に比べて小さく¹⁰⁾、硬さも SUS430 の方が低いために、接触界面での変形が比較的容易に生じ、一部が冶金結合したためと考えられる。Fig. 5.2 に示した界面近傍における隙間の基材側に密着した Cu は、この冶金結合によるものと見られる。なお、界面近傍の隙間発生の要因には、CS 過程における温度上昇後の冷却時の収縮差などが考えられる。すなわち、Cu の熱膨張率は $16.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ で¹⁰⁾、SUS430 の $10.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ($273\text{-}373\text{K}$)¹³⁾ に比べて大きいために皮膜側が大きく収縮し、一部が冶金結合する皮膜/基材界面でなく、その近傍で剥離したものである。よって、皮膜内の Cu 粒子間においても、上記の衝突力の緩和と大きな放熱に伴い、結合の機構は機械的付着が主体と思われる。

以上のように、粒子と基材が冶金結合した密着状態の良好な皮膜の形成には、接触界面で断熱せん断不安定性 (Adiabatic shear instability; ASI)¹⁴⁾ が生じ得る粒子と基材の物理的特性の組合せが必要で、原料粉末が Cu の場合、熱伝導率が比較的小さい SUS430 基材に成膜することができる。皮膜中の Cu 粒子間は密着した様相であるが、その結合は機械的付着が主体と見られ、CS 後に基材との界面近傍で剥離が生じやすく、導電性皮膜としての実用化にはプロセス条件等の適正化が必要となる。

5.3.2 Al 系皮膜の付着形態に及ぼす熱処理の影響

Fig. 5.5 に、AZ31 基材上における Al, Si それぞれの単粒子の SEM 像を示す。

Al 単粒子を捕捉した基材上には多数のクレータが観察され、Al 粒子の周囲にジェットは見られなかった。これは、一般に Al 粒子の表面が強固な酸化皮膜で覆われており^{9,15)}、また熱伝導率が $160 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ¹⁶⁾と比較的高く、衝突生成熱が放熱されて接触界面における断熱せん断不安定変形が生じにくいためと推測される。一方、Si は硬さが 1050HV で AZ31 基材(134HV)より 1 桁高いため、粒子は基材に突き刺さる形態で機械的に付着していた。硬質粒子が基材に機械的に付着する形態は第3章で示した Cr 粒子と類似しており、Al と Si の混合粉を原料とした場合には Cu-Cr 皮膜の形成機構と同様に、軟質の Al 粒子が Si 粒子を捕捉して Al-Si 皮膜を形成するものと予想される。

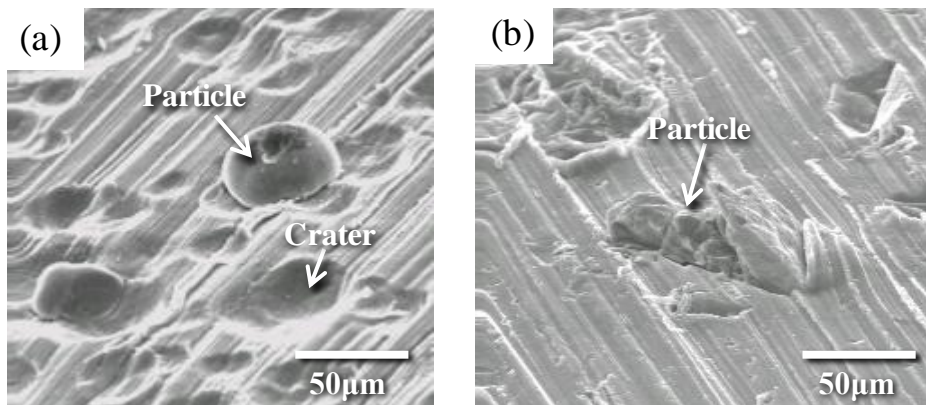


Fig. 5.5 Impact morphologies of (a)Al, (b)Si on AZ31. SEM observation angle as 60° tilted.

Fig. 5.6 に、Al 皮膜の断面組織を示す。皮膜内部には大きさ $10 \mu\text{m}$ 前後の気孔が点在するが、基材との界面には剥離等の明瞭な欠陥は見られなかった。Al 単粒子ではジェットを形成せず、冶金的に付着した様相は見られなかったが、Al 皮膜は基材に良好に密着した様相を呈しており、皮膜が形成できている。これは Fig. 5.7 に模式的に示すように、後続粒子の衝突の繰り返しが粒子間の酸化膜を除去し、あるいは粒子/基材間の隙間を消滅させ、密着を促進したものと推測される^{8,17)}。また、前項では S45C 基材上に Cu 皮膜が形成できなかったことを

示したが、Cu に比べて熱伝導率が小さく比熱が大きい Al¹⁶⁾では成膜できたことから、放熱が小さいことによる粒子の軟化も一要因として挙げられる。

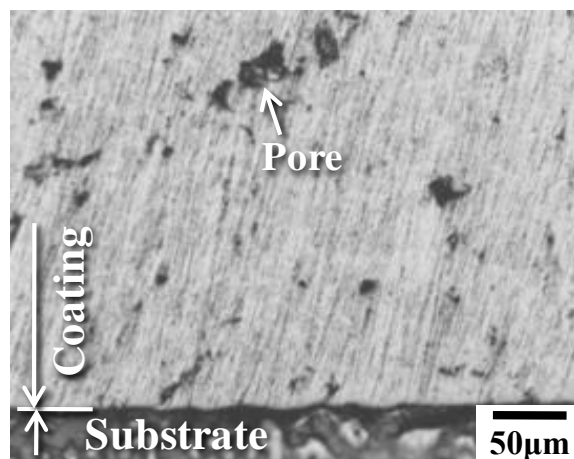


Fig. 5.6 Cross sectional micrograph of Al coating.

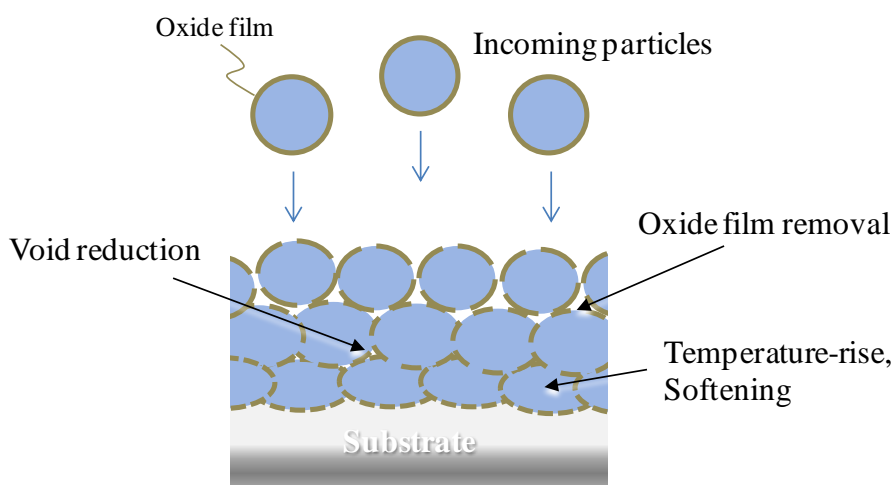


Fig. 5.7 Schematic illustration of estimated deposition behavior of plural Al particles.

以上のように、基材への付着機構は明らかでないものの、AZ31 基材への Al 皮膜の形成は可能であり、Al-Si 混合粉を原料に用いれば Si 粒子を Al が捕捉する形態¹⁸⁾で Al-Si 皮膜が形成されることが考えられる。ここで、Al-Si 皮膜の溶体化処理を想定した 693K で Al 皮膜を加熱したところ、皮膜は基材との界面におい

第5章 各種機能性皮膜の成膜性と付着機構

て部分的に剥離した。Fig. 5.8 に、熱処理前後の皮膜/基材界面における元素および硬さの分布を示す。熱処理後の界面は、剥離が生じなかった箇所である。熱処理前(as スプレー)の場合、Mg と Al がともに検出される界面の幅は $1\mu\text{m}$ 程度で、界面における硬さは Al 皮膜に比べて約 15HV 高い値を示した。これに対し熱処理後は、Mg と Al が幅約 $20\mu\text{m}$ の範囲で同時に検出され、界面近傍での硬さは Al 皮膜よりも約 170HV 以上高い値を示した。これは、熱処理によって界面に Al-Mg 金属間化合物⁷⁾が生成したためと思われ、この硬質・脆性の化合物が皮膜剥離に関与しているものと考えられる。したがって、Mg 合金への CS による Al-Si 耐摩耗被覆は実現可能と見られるが、溶体化処理や時効処理を不要とする原料の成分設計・選定が必要である。また、前述のように Al 系粉末は酸化皮膜が強固で、第 2, 3 章で示した Cu-Cr や Ti の皮膜のような後熱処理による焼結・緻密化は困難と思われる。よって、Al-Si 耐摩耗皮膜の実用化を図る上で、緻密な as スプレー皮膜の形成を実現するための原料調整やプロセス条件の導出が課題となる。

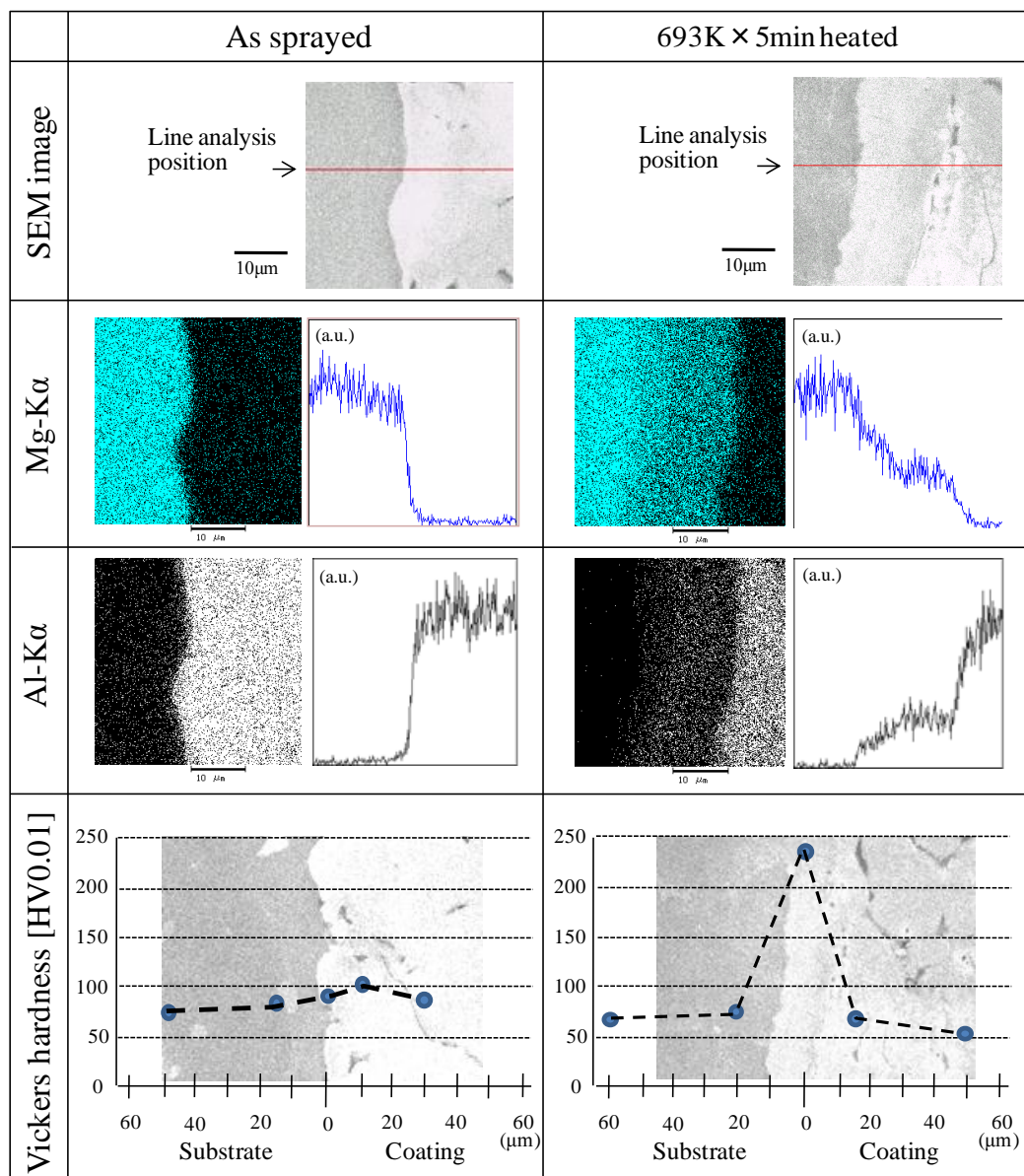


Fig. 5.8 Elemental distribution and hardness across the cross-sections of Al coating / AZ31 substrate of before and after the heat-treatment.

5.3.3 Pb 皮膜の組織と付着形態

Fig. 5.9 に、Pb 皮膜断面の SEM 像を示す．皮膜の内部，皮膜と基材との界面ともに気孔はほとんど見られず，緻密な皮膜が基材に密着した様相の組織であ

った。また皮膜の組織は、Pb 粒子が基材面と平行方向に偏平化して堆積した形態であった。単粒子の付着形態を見ると、**Fig. 5.10** に示すように基材表面に沿って偏平化し、粒子の周囲にはジェットを形成しており、冶金的に結合したものと見られる⁹⁾。

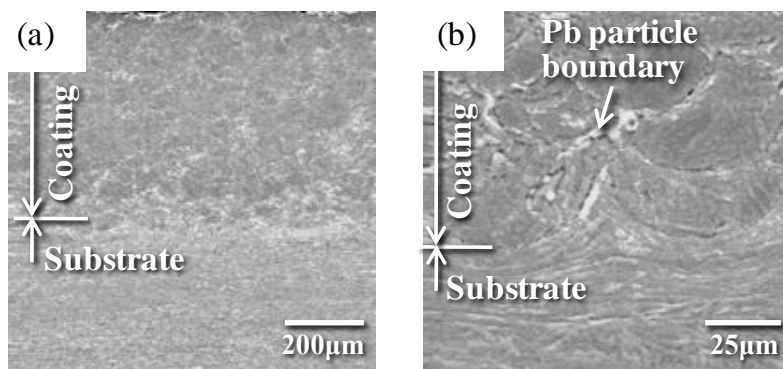


Fig. 5.9 Cross sectional SEM image around Pb coating / Pb substrate, (b)Higher magnification image of (a).

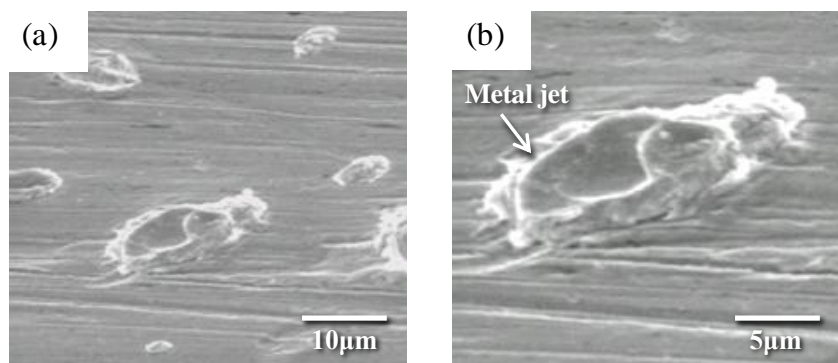


Fig. 5.10 Impact morphologies of Pb, (b)Higher magnification image of (a). SEM observation angle as 60° tilted.

本研究での Pb の成膜にはガス圧力・温度ともに低い低圧型の CS 装置(0.6MPa, 373K)を使用しており， 高圧型 CS 装置(3-4MPa, 673-1073K)を用いた他の皮膜と比べて粒子速度が低い¹⁹⁾， 粒子は基材に密着し，緻密な皮膜が得られている。これは，以下に示すように，Pb の臨界速度(Critical velocity; V_{crit})が他の一般的な

第5章 各種機能性皮膜の成膜性と付着機構

皮膜材料に比べて低いためである．これまでに臨界速度 V_{crit} の推算式がいくつか提唱されているが²⁰⁾，粒子と基材が同材の場合，次の式 5.1 が実測値とよく一致するとされている²¹⁾．

$$V_{crit} = \sqrt{\frac{4F_1\sigma_{TS}}{\rho} \left(1 - \frac{T_i - T_R}{T_m - T_R}\right) + F_2c_p(T_m - T_i)} \quad \cdots (5.1)$$

式 5.1 において， F_1, F_2 は実験を基に求められた係数， σ_{TS} は温度 T_R における降伏応力(Yield stress)， ρ は粒子の密度(Density)， T_R は基準温度 293K， T_i ， T_m ， c_p はそれぞれ粒子の初期温度，融点(Melting point)，比熱(Specific heat)である．この式から σ_{TS} ， T_m ，および c_p が小さく， ρ が大きいほど V_{crit} は小さくなることがわかる．これらの物性について，例えば Cu のような CS に好適とされる fcc 金属と比較すると，**Table 5.4** に示すように，Pb はいずれの物性値も V_{crit} を小さくする値をとる^{10,16)}．Schmidt ら²¹⁾は式 5.1 から，粒径 $25 \mu m$ の Pb 粒子の V_{crit} を約 130m/s と見積っており，これは Cu(約 470m/s)の約 3 割の速度で，音速(概ね 340m/s)以下である．また，高ガス圧・温度での CS 条件下においては過度に粒子速度が高くなり，基材の侵食(Erosion)が生じるとしている．よって Pb をはじめ，Sn のような低 σ_{TS} (5Ma)・低 T_m (505K)の金属が原料の場合²¹⁾には，経済性に優れた低温・低圧の CS プロセス²²⁾の適用が可能である．

Table 5.4 Physical properties of Pb and Cu^{10,16)}.

	Pb	Cu
Melting point, T_m [K]	600	1356
Yield stress, σ_{TS} [MPa]	10	70
Specific heat, c_p [J/kg·K]	130	385
Density, ρ [Mg/m ³]	11.3	8.9

5.4 まとめ

CS プロセスの適用範囲拡大と、材料物性と粒子付着形態・成膜機構との相関整理に向けたデータ拡充を目的に、導電性付与 Cu 皮膜、耐摩耗 Al 系皮膜、および電池部材用 Pb 皮膜を試作し、皮膜組織等の評価から主に粒子の付着機構について検討した結果、以下に示す知見を得た。

- (1) S45C 基材上の Cu 皮膜は容易に剥離・脱落するが、SUS430 基材上には Cu 粒子が一部冶金的に結合し、成膜可能である。しかし、皮膜中の Cu 粒子間の結合形態は機械的で、基材との界面近傍で剥離が生じやすく、導電性皮膜としての実用化にはプロセス条件等の適正化が必要となる。
- (2) 粒子-基材間、あるいは粒子間が冶金的に結合するには、界面において断熱せん断不安定変形が生じるための粒子の形態や熱的特性が必要で、形態は一次粒子凝集体ではなく単一粒子が、熱伝導率は低いことが望ましい。
- (3) AZ31 基材上の Al 皮膜には大きさ $10\mu\text{m}$ 前後の気孔が点在するが、基材との界面に欠陥なく成膜可能である。Al-Si 混合粉を原料とした場合には、機械的な付着形態をなす硬質 Si 粒子を軟質の Al 粒子が捕捉して Al-Si 皮膜を形成するものと予想される。
- (4) 溶体化処理を想定した 693K で Al 皮膜を加熱すると、Al-Mg 化合物が界面に生成して皮膜が部分的に剥離する。また、Al 系粉末は酸化皮膜が強固で、後熱処理による焼結・緻密化は期待できない。よって実用化においては、後処理を不要とする原料の成分設計や CS 条件の適正化が課題となる。
- (5) 低ガス圧力・温度(0.6MPa, 373K)の CS 条件で成膜した Pb 皮膜は、粒子が基材に密着した緻密な組織を有する。これは Pb の臨界速度が低いためで、原料粉が低降伏応力・低融点の材料である場合、低温・低圧の CS プロセスによる成膜が可能である。

5.5 参考文献

- 1) J. Vlcek, L. Gimeno, H. Huber, E. Lugscheider: A Systematic Approach to Material Eligibility for the Cold Spray Process, Proc. Thermal Spray 2003, 2003 (Materials Park, Ohio), 37-44.
- 2) 東洋電機製造：E2 系 1000 番代新幹線車両用パンタグラフ，東洋電機技報，**108**(2001)，32-33.
- 3) 日本機械工業連合会：平成 20 年度未利用エネルギー活用のための高効率熱交換システム構築材料の調査研究報告書，(2009).
- 4) 日本金属学会編：金属便覧(改訂 6 版)，丸善(2003)，570-596.
- 5) J. Wu, H. Fang, H. Kim, Ch. Lee: High speed impact behaviors of Al alloy particle onto mild steel substrate during kinetic deposition, Mater. Sci. Eng. A, **1**, 417(2006), 114-119.
- 6) 森 久史，辻村 太郎，石塚 弘道，藤野 謙司，橋本 克史，向井 智一，吉村 慎一郎，河田 真：マグネシウム合金を車両構造部材に適用する，RRR(2011.11)，2-5.
- 7) M.Hansen and K.Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGRAW-HILL, New York(1958).
- 8) K.Kim, M.Watanabe and S.Kuroda: Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity, Surf. Coat. Technol., **204**(2010), 2175-2180.
- 9) D.Zhang, P.H.Shipway and D.G.McCartney: Particle-substrate interactions in cold gas dynamic spraying; Thermal Spray 2003 - Advancing the Science & Applying the Technology (2003), 45-52.
- 10) 日本金属学会：金属データブック(改訂 3 版)，丸善，(1993).

第5章 各種機能性皮膜の成膜性と付着機構

- 11) G.Bae, S.Kumar, S.Yoon, K.Kang, H.Na, H-J.Kim and C.Lee: Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings, *Acta Materialia*, **57**(2009), 5654-5666.
- 12) F. Gärtner, C. Borchers, T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. Assadi: Numerical and Microstructural Investigations of the Bonding Mechanisms in Cold Spraying, *Proc. Thermal Spray 2003*, 2003 (Materials Park, Ohio), 1-8.
- 13) ステンレス協会：ステンレス鋼便覧(第3版)，日刊工業新聞社，(1995).
- 14) M. Grujicic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfrich: Adiabatic shear instability based mechanism for particle/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, *Mater. Des.*, **25**(2004), 681-688.
- 15) 長柄 毅一，野瀬 正照，横田 勝：アルゴンアトマイズ法による高 Si-Al 合金粉末の放電プラズマ焼結，粉体および粉末冶金，**43**(1996)，1193-1197.
- 16) マテリアル・データベース編集委員会：マテリアル・データベース -金属材料-，日刊工業新聞社，(1989).
- 17) 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), 065304 1-5.
- 18) Z.B. Zhao, B.A. Gillispie, J.R. Smith: Coating deposition by the kinetic spray process, *Sur. Coat. Technol.*, **200**(2006), 4746-4754.
- 19) 深沼 博隆：高温・高圧コールドスプレー装置の開発，溶射，**47**(2010)，179-188.
- 20) H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye: Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Mater.*, **51**(2003), 4379-4394.
- 21) T. Schmidt, F. Gärtner, Assadi, H. Kreye: Development of a generalized parameter

window for cold spray deposition, Acta Mater., **54**(2006), 729-742.

- 22) V.K. Champagne: The cold spray materials deposition process, Woodhead Publishing Ltd. (2007).

第6章

成膜性に関する影響因子としきい条件

6.1 はじめに

第2～第5章において、いくつかの機能性皮膜をCSプロセスによって試作し、その膜質、粒子の付着・堆積機構等について検討した。それらの原料粉末と基材の組合せ、粒子の付着形態・機構を **Table 6.1** にまとめて示す。これらの検討を通して、

- ① 同じ成分の粒子であっても、その形態や相手材(基材)によって付着機構が変わること(No.1 と 2, No.6 と 7, No.8 と 9 など),
- ② 冶金結合の指標とされるメタルジェット¹⁾を形成しても、必ずしも冶金的な結合が生じていないこと(No.1),
- ③ 変形能が比較的大きく、メタルジェットが生じやすいとされる fcc 結晶構造²⁾の Al 粒子において、メタルジェットが見られないこと(No.12),

などが確認された。これらの結果は、単に材料強度や結晶構造で整理できるものではなく、これには第3章で示した界面酸化物層の存在や、第5章で示した断熱せん断変形の生じ易さなど、様々な要因が関与するためと考えられる。第1章で述べたように、粒子付着の影響因子を明らかにし、その因子に関与する材料物性によってCS適用しきい条件が導出できれば、CSプロセスにとって好適なアプリケーションの選定や材料・プロセス条件の適正化において有益なものになると考える。

Table 6.1 Examined combinations of particle/substrate and adhesion mechanism.

No.	Particle*	Substrate	Particle adhesion		Possible to fabricate coating	Chap.
			Jetting	Mechanism		
1	Inconel 625	S45C	Yes	Mechanical	Yes	2
2		S45C (Heat treated)	Yes	Mechanical + Metallurgical	Yes	
3	Cu	Cu	Yes	Metallurgical	Yes	3
4	Cr		No	Mechanical	—	
5	Ti	S45C	Yes	Metallurgical	Yes	4
6	Cu (Agglomerated)	S45C	No	Mechanical	No	5
7		SUS430	No	Mechanical + Metallurgical	Yes	
8	Co (Agglomerated)	SUS430	No	Mechanical	—	
9	Co		Yes	Metallurgical	—	
10	Ti		Yes	Metallurgical	—	
11	SUS316L		Yes	Metallurgical	—	
12	Al	AZ31	No	?	Yes	
13	Si		No	Mechanical	—	
14	Pb	Pb	Yes	Metallurgical	Yes	

* Single-particle as for without mention.

ここで、CS 過程における粒子の衝突条件下での材料物性値は、標準状態におけるそれと比べて変化する。例えば、CS プロセスにおける粒子のひずみ速度は $10^9/s$ 台に達するため³⁾、変形強度は標準状態に比べて大きくなる^{4,5)}。また、粒子と基材の接触界面では局所的溶融が生ずる場合があり^{6,7)}、その近傍における高温域では機械的特性や熱的特性が変化する⁸⁾。さらに、基材温度などの周辺環境条件は、施工時間とともに刻々変化する。例えば Fig. 2.7 に示したように、基

第6章 成膜性に関する影響因子としきい条件

材温度はパス毎に上昇-下降し、パス数を重ねるほど、すなわち施工時間とともに基材全体の温度が上昇する。したがって、物性値によるCS適用性や付着機構の整理は実際のCS環境下での物性値をもってなすべきところではあるが、それらの材料データ全てを整えるのは困難である。例えばこれまで、いくつかの材料に関して $10^6/s$ 程度までの高ひずみ速度下における機械的特性データが得られており^{4,5)}、外挿によって $10^9/s$ 台(CS 条件下)における機械的特性を概算することは可能であるが、SUS316Lのように高ひずみ速度硬化が生じる場合もあり³⁾、正確な値を予測することは容易ではない。また、上記の時間に対する環境条件変化、すなわち基材温度の絶対値やパス毎の温度上昇率などは、材料(基材サイズなど)やプロセスの条件によって異なるため、周辺環境変化を加味して材料ごとに一つの物性値でしきい条件を整理するのは事実上不可能である。よって、入手が容易な標準状態での物性値によってしきい条件を設定することが、実用上望ましいと考える。

そこで本章では前章までの検討結果を基に、CSプロセスにおける成膜現象の基本事象である単粒子の付着に関する影響因子を選定し、それに関与する物性値をパラメータとしてCS適用性に関するしきい条件の導出を試みた。なお、第1章で示したように、単粒子の付着には基材に対する付着(Adhesion; 初層の形成)と粒子間の付着(Cohesion, Deposition; 堆積)があり、皮膜の膜質や成膜効率には双方が影響するが、成膜が可能となるには、その第1段階である初層の形成が必要不可欠である⁹⁾。そこで本研究では、基材に対する粒子の付着形態・機構を基に、上記の影響因子・しきい条件について検討することとした。

6.2 粒子の付着形態・機構に関する影響因子

Table 6.1 において、No.3, 6, 7 はいずれも硬さが 60HV0.01 程度の Cu 粉末

であるが、粒子付着の形態や機構はそれぞれ異なる。Fig. 6.1 で、(a)が No.3 の単一 Cu 粉、(b)が No.6 と 7 の凝集 Cu 粉で、(c),(d),(e)がそれぞれ No.3, 6, 7 の単粒子付着形態である。一般に、メタルジェットを形成して冶金付着形態をなすためには、粒子硬さよりも基材硬さの方が大きいことが望ましいとされており¹⁾、これは第5章でも述べたように、粒子の衝突力が基材によって緩和されないことが必要なためである。この考え方によれば、No.3 に比べて基材硬さの高い No.6, 7 の方が冶金結合を形成すると予想されるが、基材硬さが最も高い No.6 では機械的な結合と推察された。また、No.7 の SUS430 基材上で部分的ながら冶金結合が生じた一つの要因として、No.6 の S45C 基材に比べて SUS430 の熱伝導率が低く、衝突熱生成に伴うせん断変形が生じ易いことが考えられた。しかし、No.3 の Cu 基材は S45C および SUS430 に比べて熱伝導率が一桁高いにもかかわらず、付着粒子はメタルジェットを形成し、冶金結合が生じている。そこで、原料粉末の粒子形態の影響について検討した。

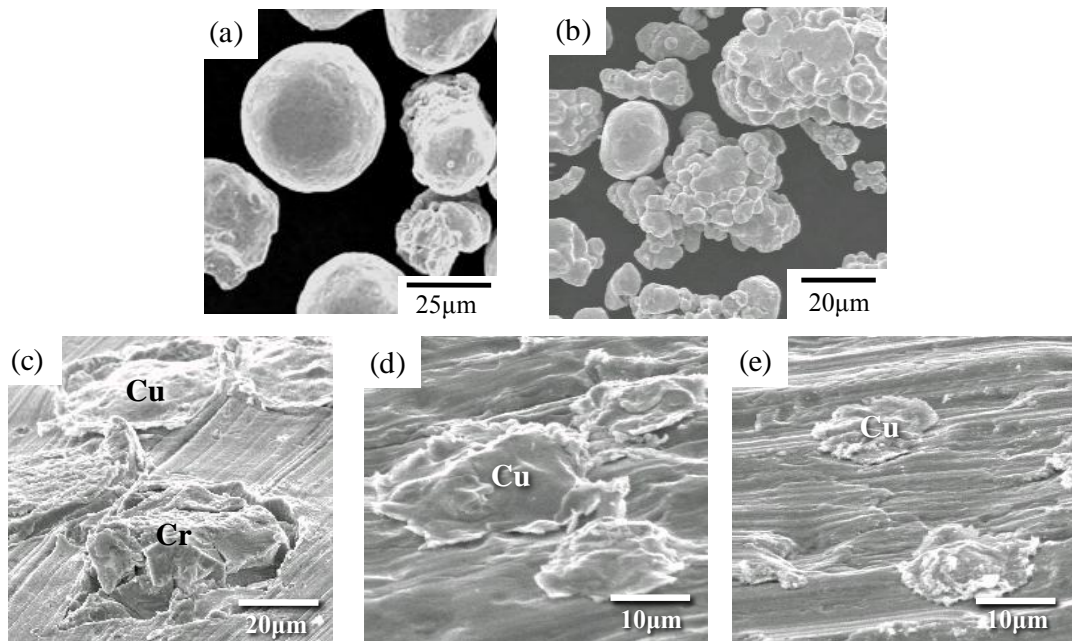


Fig. 6.1 SEM images of (a)Cu powder (single particles), (b)Cu powder (agglomerated particles), and adhesion morphologies on (c)Cu, (d)S45C, (e)SUS430 substrate.

まず，単粒子の付着外観から衝突圧力の概算を試みた．直径 d の粒子が基材に衝突し，付着後の高さが **Fig. 6.2** のように h である場合，粒子の変形係数 ε は式 6.1 で表され，最大衝突圧力 P_{\max} は粒子の密度 ρ ，速度 v ，および ε から式 6.2 で求められる¹⁰⁾．

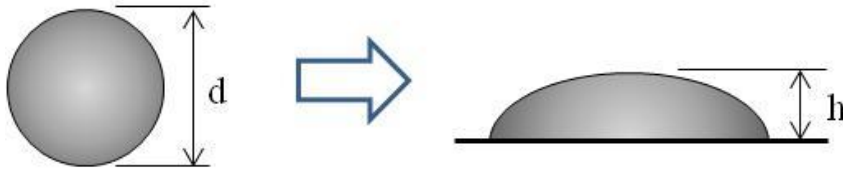


Fig. 6.2 Powder particle prior to impact and in the deformed state¹⁰⁾.

$$\varepsilon = \frac{d - h}{d} \quad \cdots (6.1)$$

$$P_{\max} = \frac{\rho \cdot v^2}{3 \cdot \varepsilon} \quad \cdots (6.2)$$

No.3, 6, 7 それぞれについて，原料粉の平均粒径($25 \mu\text{m}$)を d とし，単粒子の付着形態を観察した SEM 像から h を求め，式 6.1 から ε を算出した．その際の No.6, 7 の原料 Cu 粉(Fig. 6.1 の(b))の d は，一次粒子の凝集径である．また，いずれも粒子が基材に付着していることから，粒子速度 v は臨界速度(V_{crit})に達していると仮定し，Schmidt ら³⁾により算出された V_{crit} の値(Cu は 488m/s)を用いて式 6.2 から P_{\max} を求めた．それらの結果を **Table 6.2** に示す．いずれの場合も衝突圧力 P_{\max} は 1GPa 前後で，冶金的な付着形態を示した No.3 が最も低い値を示した．No.6 および 7 は，No.3 よりも高い値であるが，粒子の付着機構は機械的結合が主体である．

Table 6.2 Deformation coefficient and impact pressure of Cu particles.

No.	Particle morphology	Deformation coefficient ε	Impact pressure P[MPa]
3	Single	0.76	936
6	Agglomerated	0.60	1185
7	Agglomerated	0.66	1078

そこで、No.6, 7 の原料 Cu 粉について、一次粒子の粒径から V_{crit} を求めると次の通りとなる．Fig. 6.1(b)の SEM 像から、一次粒子の粒径は約 $5\mu\text{m}$ である．Cu 粉末の粒径 d と臨界速度 V_{crit} の関係は次の式 6.3 で表され³⁾、 d が $5\mu\text{m}$ のとき、 V_{crit} は 663m/s と概算される．

$$V_{\text{crit}} = 900 \cdot d^{-0.19} \quad \dots (6.3)$$

これは、 d が $25\mu\text{m}$ の凝集粉の場合(488m/s)に比べて約 1.4 倍の値であり、本研究のプロセス条件による粒子速度では、個々の一次粒子が付着するには不十分である可能性がある．式 6.3 は相手材(基材)が同質材である場合の推算式であるため、上記の概算値 663m/s は基材が S45C や SUS430 である No.6, 7 の V_{crit} の絶対値を示すものではないが、一次粒子から見た V_{crit} は、相対的に現状の粒子速度よりも大きな値となる．よって、第 5 章で示した Co 粉(No.8)も同様に、凝集粉は衝突時に一次粒子間の結合が崩れることで衝突力を緩和し、衝突速度が一次粒子の V_{crit} よりも低いと機械的な付着に留まるものと考えられる．このように、原料粉末形態が凝集粉と単一粉では衝突時の粒子変形挙動が異なり、粉末形態は付着に関わる影響因子の一つに挙げられる．このため、両者は別個に取り扱うべきと考えるが、本研究の範囲において凝集粉に関して成膜しきい条

第6章 成膜性に関する影響因子としきい条件

件を検討するにはデータが充分ではない．そこで本研究では，単一粉の場合についてのみ検討した．

前章までの検討結果から，粒子の付着形態・機構に関する粉末形態以外の主要な影響因子として，①粒子・基材の機械的特性，②粒子の熱的特性，③粒子の熱力学的特性，の3つが挙げられる．以下に，それぞれを選定した理由と，それらの具体的なパラメータを示す．

① 粒子・基材の機械的特性

Vlcek ら¹⁰⁾は，粒子の変形挙動が粒子と基材の弾塑性特性に依存することを示している．この他にも，粒子・基材の硬さなどの機械的特性がCS適用性に影響するとされている^{1,11,12)}．第2章で示したインコネル625粉末においても，熱処理の有無によって基材の硬さが異なる場合，粒子の付着機構に違いが生じることが確認された(Table 6.1 の No.1,2)．また，第5章で示したように，Co粉末の粒子形態(凝集/単一)が異なると，基材が同一であっても粒子の付着形態，機構ともに異なり，これは粒子形態の違いに起因する機械的特性の差によるものと推測された(No.8,9)．これらのことから，粒子と基材の機械的特性は，両者の付着形態並びに機構に関する重要な影響因子の一つと考えられる．

機械的特性を表わすパラメータとしては，上記の硬さ(Hardness)のほか，塑性変形能に関わるパイエルス応力(Peierls stress)²⁾や，第2章のインコネル625粒子や第3章のCr粒子に見られた弾性的跳ね返り(Rebounding)に関わるヤング率(Young's modulus)などが考えられる．また，臨界速度を求めるいくつかの推算式^{3,13)}においては，降伏応力(Yield stress)がパラメータの一つに用いられている．このうち，粒子衝突時の圧力は数GPa級であることや¹⁰⁾，本研究で観察した単粒子のほとんどが塑性変形して偏平化した形態であったことから，パラメータと

第6章 成膜性に関する影響因子としきい条件

しては塑性変形域における機械的特性を表わす降伏応力や硬さが適当であると考える。ここで、降伏応力などの機械的強度特性は硬さとほぼ比例関係にあり^{8,14)}、粒子や基材の硬さは比較的容易に実測することが可能である。また、本研究においても検討した粒子・基材の硬さを実測していることから、硬さをパラメータとしてしきい条件を整理することが実用上有益と考える。

② 粒子の熱的特性

第5章において、粒子が基材と冶金的に結合するためには接触界面で断熱せん断不安定性(Adiabatic shear instability; ASI)¹⁵⁾を生じることが必要で、それには粒子や基材の熱伝導率(Thermal conductivity)が影響することを示した。また、上記の臨界速度の推算式^{3,13)}においては、粒子の比熱(Specific heat)や融点(Melting point)をパラメータとしており、第5章では比較的低い融点や比熱をもつ Pb 粒子では冶金的結合が容易に形成されることを確認した。このように、粒子や基材の熱的特性は、それらの付着形態や機構に影響を及ぼす。

熱的特性を表わすパラメータとしては、上記の熱伝導率や比熱などがあるが、粒子と基材の接触界面近傍における断熱変形状態には、粒子の衝突によって発生した熱の伝わり方が影響するため、粒子や基材の熱伝導率とともに熱容量を考慮した熱拡散率(Thermal Diffusivity)が適当と考えられる。熱拡散率 a は、熱伝導率 λ 、比熱 c 、密度 ρ から次の式 6.4 で表される¹⁶⁾。

$$a = \frac{\lambda}{c \times \rho} \quad \cdots (6.4)$$

ここで、一般に基材の体積は粒子に比べてはるかに大きいので、接触界面で発生した熱の影響は基材よりも粒子において顕著に現れると考えられる。そこで本章では、パラメータとして粒子の熱拡散率を選定した。

③ 粒子の熱力学的特性

前節で述べたように、Table 6.1 の No.1 ではメタルジェットを形成するだけの粒子の変形が生じているにもかかわらず¹⁾、その結合機構は機械的であった。これは第2章で述べたように、衝突後の跳ね返りに伴い剥離が生じたためであるが、第3章で示した Cr 粒子(No.4)の周囲に存在するアモルファス酸化物層や、第5章で示した Al 粒子(No.12)の表面酸化と同様に、粒子/基材界面における酸化が影響するものと考えられる。すなわち、2つの金属が冶金的に接合するためには、基本的に両者がぬれる状態にあることが要件となるが^{17,18)}、CS 過程において粒子あるいは基材の表面は酸化し¹⁹⁻²¹⁾、接触界面で塑性変形が生じてもぬれ性(Wettability)が低下する。このため冶金的な結合が生じず、跳ね返りによる剥離は接触界面で発生し、粒子の付着機構は機械的となる。

粒子あるいは基材の表面における酸化物形成のし易さは、その生成自由エネルギー(Gibbs free energy)の大小で比較できる。また、金属酸化物の生成自由エネルギーが小さい(負の絶対値が大きい)ほど、酸化物に対するその金属のぬれ性は良好で²²⁾、生成自由エネルギーはぬれ性の指標の一つとなる。ここで、上記の No.4, No.12 いずれの場合もそれぞれ第3, 5章で述べたように、付着形態には粒子側の酸化状態が影響していると見られる。よって本章では、粒子の熱力学的特性を影響因子の一つとし、そのパラメータには酸化物生成自由エネルギーを選定した。

6.3 成膜性に関するしきい条件

前節までに述べたように、本研究では単一粉形態をなす粒子の基材に対する付着機構を基に、成膜しきい条件の導出を試みる。Table 6.1 から、皮膜形成が

可能となる条件は、概ね

- ① メタルジェットを形成すること、または、
- ② 冶金的結合が生じること、

の少なくとも一方を満たすことと見られる．そこで上記①②の形態・機構を以下に示す機械的および熱的・熱力学的特性で整理し，成膜の可否に関するしきい条件について検討した．

6.3.1 機械的特性による整理

Fig. 6.3 に，粒子・基材の硬さと粒子の付着形態・機構の関係を示す．図中の添字は，Table 6.1 の試料 No.である．Fig. 6.1 で，成膜の可否は概ね破線で示した直線で分けられる．No.12 の Al 粒子はジェットを形成しないが，これは第 5 章で示したように表面酸化の影響と考えられ，ジェット形成の有無については次項の酸化物生成自由エネルギーをもって選別する．粒子の硬さを H_p ，基材の硬さを H_s としたとき，メタルジェットを形成して付着するには一般に $H_p \leq H_s$ の関係にあることが望ましいとされているが¹⁾，No.2(インコネル 625 粒子)および No.11(SUS316L 粒子)は $H_p \geq H_s$ の領域にある．これは，耐食金属であるインコネル 625，SUS316L が Al 粒子と反対に表面が酸化しにくく，また伝熱性が小さいために，粒子硬さが大きくても断熱変形が生じやすいことによると考えられる．このように，粒子の熱的・熱力学的特性によっては， $H_p \geq H_s$ の場合にもジェット形成を伴う冶金的な結合が生じ得る．以上から，比較的容易に実測できる粒子硬さ H_p と基材硬さ H_s をパラメータとし，成膜の可否を判断する上での簡易的な一次しきい条件として，次の式 6.5 を提案する．

$$H_p \leq 1.35H_s \quad \cdots (6.5)$$

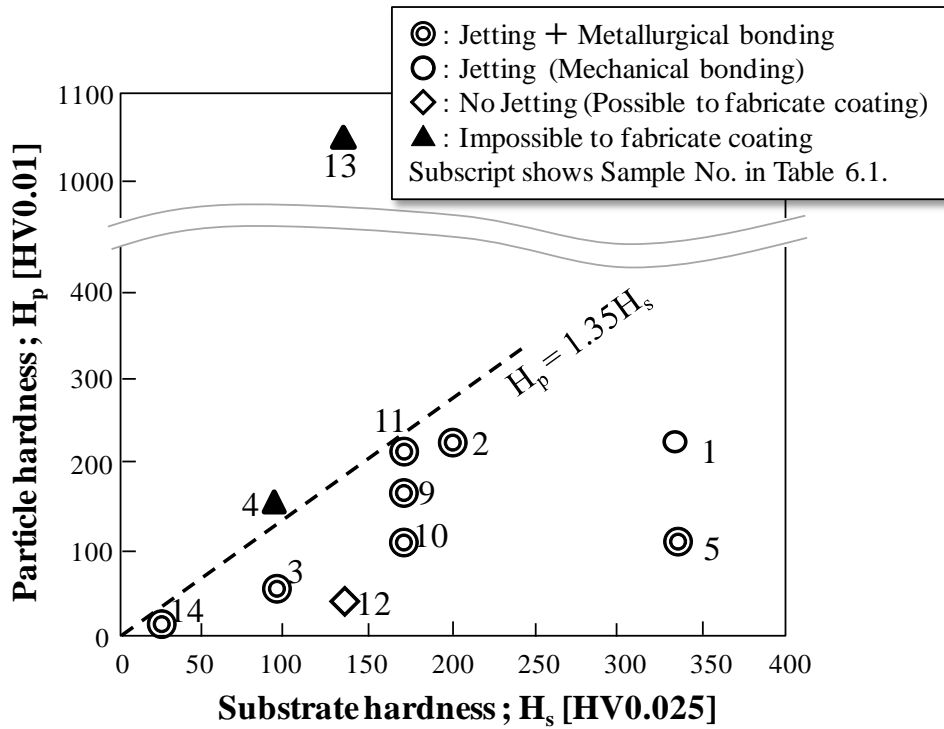


Fig. 6.3 Relation between substrate/particle hardness and particle adhesion morphology.

6.3.2 熱的・熱力学的特性による整理

Fig. 6.4 に、粒子の熱拡散率並びに酸化物生成自由エネルギーと、粒子の付着形態・機構の関係を示す。なお、生成自由エネルギーは、それぞれの金属酸化物の中で最も安定な(絶対値が大きい)化合物の室温(298K)における値で示した。また、No.1, 2 のインコネル 625, および No.11 の SUS316L については、それぞれの主成分である Ni および Fe の酸化物の値を用いた。図から、メタルジェット形成の有無は概ね破線で示した曲線で分けることができ、粒子の酸化物生成自由エネルギーを $\Delta G_{fp}[\text{kJ/mol} \cdot \text{O}_2]$, 熱拡散率を $a_p[\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}]$ としたとき、ジェット形成に関するしきい条件は次の式 6.6 で表される。

$$\Delta G_{fp} \geq -4965.5 \cdot e^{1/a_p} + 4730.2 \quad \dots (6.6)$$

すなわち，熱的・熱力学的特性から見たジェット形成の条件は定性的に， ΔG_{fp} の絶対値が小さく酸化しにくい，あるいは a_p が小さく断熱変形を誘発しやすいことと言える．このため，No.12 の Al 粒子は Fig. 6.3 に示したように粒子硬さ H_p が小さいものの， ΔG_{fp} の絶対値が大きいため酸化しやすく，また熱拡散率が高く断熱変形が生じにくい，ため，ジェットが形成されないものと考えられる．

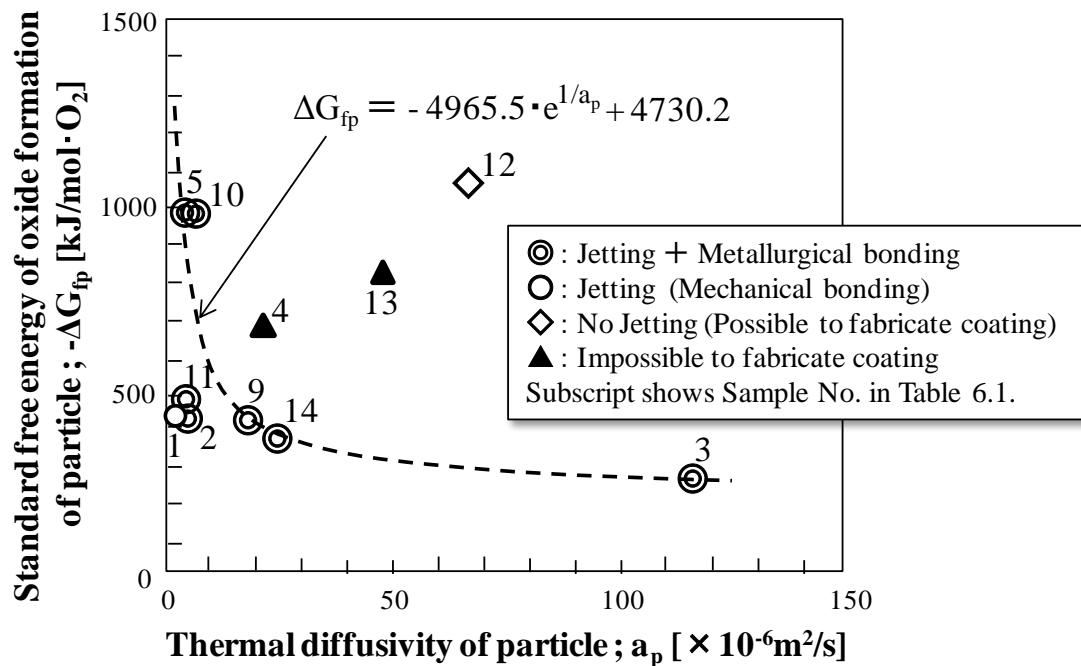


Fig. 6.4 Relation between thermal/thermodynamic properties and particle adhesion morphology.

ジェット形成の有無は式 6.6 によって概ね予測でき，式 6.6 の範囲外にある No.12 の Al はジェットを形成しないが，成膜可能であることは第 5 章で確認されている．Al または Al 合金の皮膜については他にも報告例があり²³⁻²⁵⁾，一般に CS プロセスによる Al 皮膜の形成は可能とされている．ジェットの形成がなくても Al 皮膜の形成が可能となるのは，第 5 章で述べたように後続粒子の衝突に伴う隙間の消滅などとともに，酸化膜の除去が要因の一つに考えられる．すなわち，粒子の付着力は衝突によって酸化膜が破壊した箇所における部分的な純

第6章 成膜性に関する影響因子としきい条件

金属どうしの接触によって生じ²⁶⁾、接触界面での溶融(断熱せん断変形)がなくても粒子は付着・堆積し得る²⁷⁾。Al は表面に酸化膜が存在するが故に、CS 過程において更に酸化が進行することはない¹⁹⁾、粒子表面の酸化膜は衝突の際に一部が破壊され^{28,29)}、純金属どうしの接触が生じて付着・堆積するものと推測される。ここで、粒子の酸化膜の破壊には基材との硬さの比が影響するものと思われることから、粒子の付着形態・機構を酸化物生成自由エネルギーと粒子/基材硬さ比(H_p/H_s)で整理した(**Fig. 6.5**)。図から、成膜の可否は概ね破線で示した直線で分けられ、次の式 6.7 を成膜の二次しきい条件として提案する。

$$\Delta G_{fp} \geq 823.5 \cdot \frac{H_p}{H_s} - 1511.8 \quad \dots (6.7)$$

すなわち、皮膜形成が可能となる粒子・基材の条件は定性的に、 ΔG_{fp} の絶対値が小さく粒子が酸化しにくい、あるいは H_p/H_s が小さく (H_s が大きく) 粒子の酸化膜が破壊され易いことと言える。

なお式 6.7 は、先に示した式 6.5 の範囲外の $H_p/H_s > 1.35$ の場合でも、 ΔG_{fp} の値によっては成膜が可能となることを示している。例えば粉末粒子が Cu である場合、酸化物 Cu_2O の ΔG_{fp} は約 $-300\text{kJ/mol} \cdot \text{O}_2$ であり⁸⁾、Fig. 6.5 から基材の硬さが Cu 粒子の約 2/3 であっても成膜できる可能性がある。この 2 つの式が示す硬さ比 H_p/H_s の範囲の相違については更なる検討が必要となるが、実測が比較的容易な粒子・基材の硬さを基にした実験式 6.5 は、成膜可能な粒子-基材の組合せを簡易的に検討する上で有益なしきい条件であると考えられる。

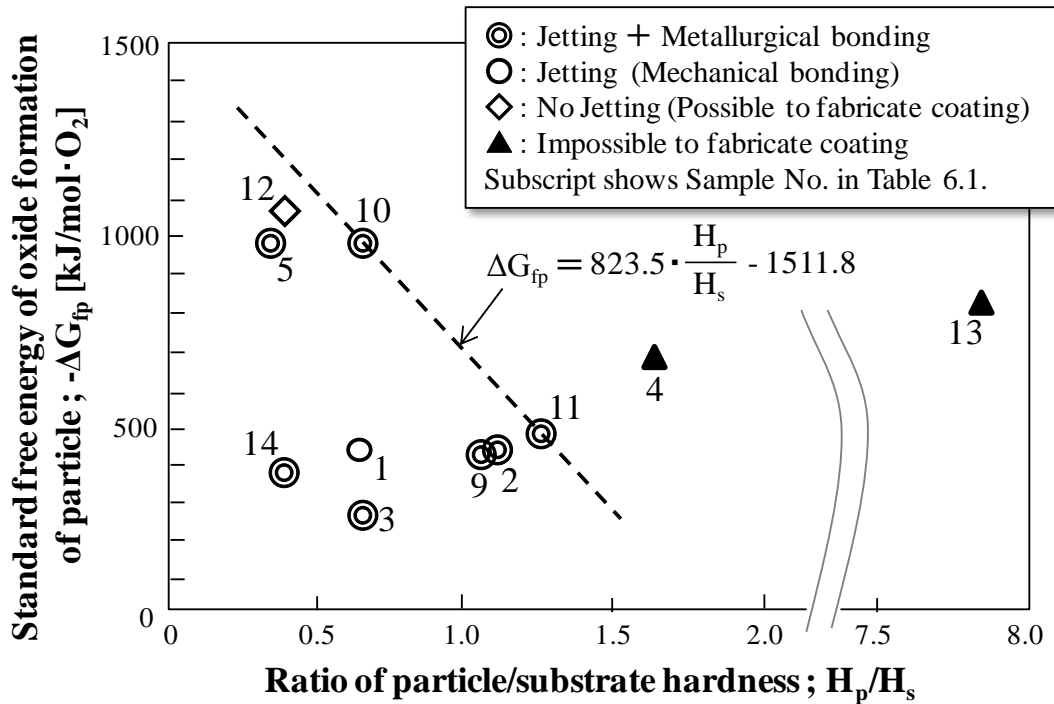


Fig. 6.5 Relation between particle/substrate hardness ratio, thermodynamic properties and particle adhesion morphology.

6.3.3 成膜が可能となる材料条件

以上のように、成膜性に関するしきい条件として式 6.5 および式 6.7 を、メタルジェット形成に関するしきい条件として式 6.6 を、それぞれ実験式として導出した。前述したように、メタルジェットの形成は成膜が可能となる条件の一つであり、Fig. 6.4 に示すように式 6.6 を満たす粒子では皮膜が形成できることから、式 6.6 は成膜しきい条件と捉えることもできる。これらの 3 つの式が表わす皮膜形成が可能となる条件は、

- ・ ΔG_{fp} の絶対値が小さく粒子が酸化しにくいこと、
- ・ a_p が小さく接触界面で断熱変形を生じ易いこと、
- ・ H_p/H_s が小さく (H_s が大きく) 粒子の酸化膜が破壊され易いこと

であり、これは粒子の酸化物生成自由エネルギー ΔG_{fp} 、熱拡散率 a_p 、および粒

子/基材の硬さ比(H_p/H_s)で整理すると定性的に **Fig. 6.6** に示す領域で表され, 衝突界面において金属新生面どうしの接触や断熱せん断変形が起こりやすい条件と言える.

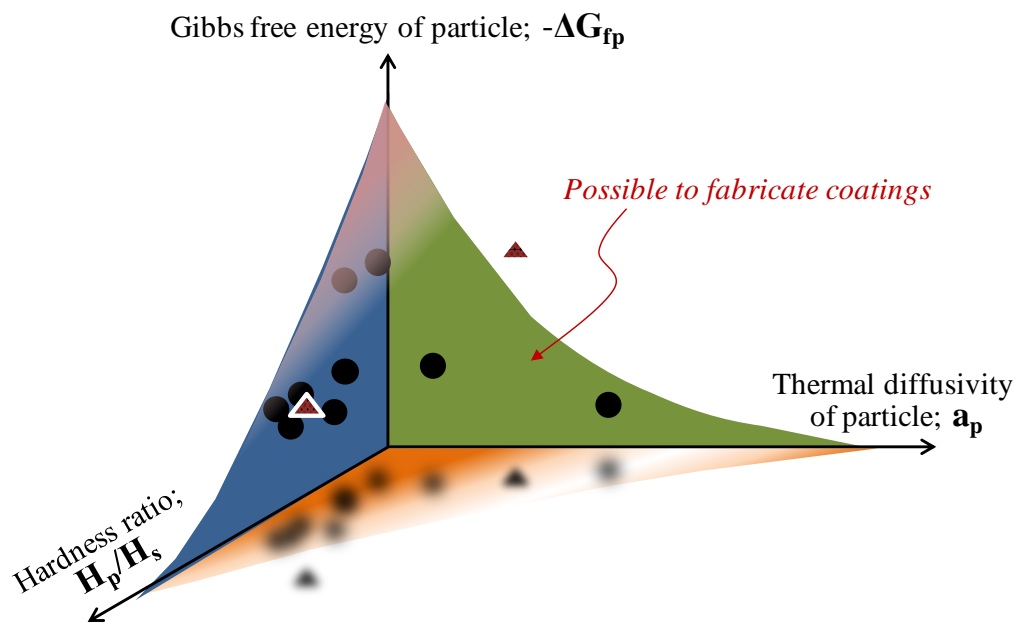


Fig. 6.6 Schematic illustration of scope of coating fabrication possibility.

6.4 まとめ

CS プロセスの好適なアプリケーションの選定や材料・プロセス条件の適正化を目的に, 粒子の付着形態・機構に関する影響因子を選定し, それに関与する物性値をパラメータとした CS 適用性に関するしきい条件の導出を試み, 以下に示す知見を得た.

- (1) 粒子が衝突する際の変形挙動は粉末の形態(凝集粉・単一粉)によって異なり, 粉末形態は付着に関わる影響因子の一つに挙げられる. 本研究における成膜しきい条件の導出は, 単一粉の基材に対する付着形態・機構を基とすることを前提とした.

- (2) 皮膜の形成が可能となるのは、付着粒子においてメタルジェット形成または冶金結合のいずれかが生じた場合であり、これらの付着形態・機構に関する影響因子には、①粒子・基材の機械的特性、②粒子の熱的特性、③粒子の熱力学的特性が挙げられる。
- (3) 粒子の硬さを H_p 、基材の硬さを H_s とするとき、成膜が可能となる範囲を示す一次しきい条件は次式で表され、一般に成膜が困難とされる $H_p \geq H_s$ の場合でも皮膜は形成し得る。

$$H_p \leq 1.35H_s$$

- (4) 粒子の酸化物生成自由エネルギーを $\Delta G_{fp}[\text{kJ/mol} \cdot \text{O}_2]$ 、熱拡散率を $a_p[\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}]$ としたとき、メタルジェットは次式を満たす場合に形成される。

$$\Delta G_{fp} \geq -4965.5 \cdot e^{1/a_p} + 4730.2$$

- (5) 成膜が可能となる範囲を示す二次しきい条件は、粒子の酸化物生成自由エネルギー $\Delta G_{fp}[\text{kJ/mol} \cdot \text{O}_2]$ と粒子/基材の硬さ比 H_p/H_s から次式で表される。

$$\Delta G_{fp} \geq 823.5 \cdot \frac{H_p}{H_s} - 1511.8$$

6.5 今後の課題と将来展望

本研究では、基材に対する粒子付着(初層の形成)の形態を基に、成膜の可否並びにジェット形成の有無を判別するしきい条件を明らかにしたが、付着機構(機械的/冶金的)を予測するしきい条件の導出には至らなかった。付着機構の予測は、得られた皮膜の密着性や後処理の必要性を材料設計の段階で検討することを可能とし、工業上有益なものとなり得るが、このしきい条件を求めるには粒子-基材組合せの更なるデータ数拡充や、No.1, 2 のような合金粒子の変形挙動に関す

第6章 成膜性に関する影響因子としきい条件

る詳細な検討などが必要で、今後の課題となる。また、プロセス条件やそれに伴う粒子速度が変わると付着形態や機構も変化することが考えられ、しきい条件の高精度化には前述の時間に対する環境条件変化や、後続粒子衝突の影響なども加味した広範なデータの蓄積が必要となる。しかしながら、本研究におけるCSプロセスは、各皮膜成分に対してノズル閉塞などの施工上の不具合が生じない範囲で、現状実現し得る一般的なガス圧力・温度条件を選定している。また、第3章で示したCu-Cr皮膜、あるいは第5章で示したAl-Si皮膜のような複合成分からなる皮膜においても、主成分が本研究で得られたしきい条件を満たす場合には成膜可能であると見込まれる。よって、本研究はCSプロセスによる成膜性に関して考慮すべき影響因子を提示し、得られたしきい条件は各種粉末-基材の組合せにおける成膜の可否を簡易的に予測する上で有益なものとする。

但し、第1章で述べた風車ブレード表面被覆や水処理設備補修などの用途においては短時間での厚膜形成が求められており、CSプロセスの更なる実用化推進には厚膜形成に関する一般則の確立が望まれる。形成可能な膜厚の限界や成膜速度は、皮膜内の残留応力や粒子間の付着強度などに依存し、これらは粒子間での付着(初層形成後の粒子の堆積)の機構・形態によって変化する。本研究においても粒子間の結合形態を一部観察し、Ni基合金粒子間(第2章)やTi粒子間(第4章)の付着機構を示した。この付着機構・形態には、粒子間の接触界面における変形性や断熱性などが影響するため、基材に対する粒子の付着と同様に材料物性をパラメータにしきい条件を導出できれば、成膜の可否のみならず、膜質や膜厚限界等も予測できる高精度の一般則となり得るものと期待される。しかし厚膜においては、基材側と表層側とで環境条件の変化や後続粒子衝突の影響が顕著に異なることが予想され、皮膜厚さと粒子間付着機構・形態との詳細な相関把握が課題となる。

第6章 成膜性に関する影響因子としきい条件

CS は熱影響が少なく、粒子の塑性変形を伴う成膜法であることから、現状では酸化などの熱影響を受けやすい金属材料を中心に成膜メカニズム研究・アプリ開発が進められている。今後、上記の成膜性に関する一般則が確立され、更にはその対象がセラミックスや樹脂材料、ガラスなどにも拡大されれば、ガスタービン翼のセラミック被覆や CFRP(Carbon-fiber reinforced plastics)航空機翼の金属被覆など、新たな適用先の開拓が期待できる。但し、第 1 章で述べたように、CS は従来の溶射法と比べて一長一短があり、特に粒子を溶融させずに付着・堆積させるため、例えば、一般に高融点のセラミックス材料では実用上、付着率が問題になるものと予想される。この対策としては粒子形態の適正化や、外部補助熱源を用いたその場熱処理などが考えられるが、そのプロセス開発とともに、成膜機構に及ぼす影響因子とその影響度の解明が必要となる。

このように、CS には検討すべきプロセス条件・影響因子が多数存在し、成膜性・膜質予測に関する高精度な一般則の導出には長い年月を要するものと思われる。しかし、CS は発明されてから約 30 年の比較的若い技術である。今後、メカニズム研究がさらに進めば、プロセス適用指針・材料設計指針等が整理され、将来には新規な機能性皮膜の創製を実現する主要な技術の一つになり得るものと考えられる。

6.6 参考文献

- 1) D.Zhang, P.H.Shipway and D.G.McCartney: Particle-substrate interactions in cold gas dynamic spraying; Thermal Spray 2003 - Advancing the Science & Applying the Technology (2003), 45-52.
- 2) J. Vlcek, L. Gimeno, H. Huber, E. Lugscheider: A Systematic Approach to Material Eligibility for the Cold Spray Process, Proc. Thermal Spray 2003, 2003 (Materials

第6章 成膜性に関する影響因子としきい条件

- Park, Ohio), 37-44.
- 3) T. Schmidt, F. Gärtner, Assadi, H. Kreye: Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Mater.*, **54**(2006), 729-742.
 - 4) 鈴木 秀次：金属の強さ(改訂 2 版), アグネ, (1990), 104-107.
 - 5) 日本金属学会：金属便覧(改訂 6 版), 丸善, (2003), 617-619.
 - 6) J. Vlcek, H. Huber, H. Voggenreiter, E. Lugscheider: Melting upon particle impact in the cold spray process, *Material Week 2002, Int. Congress and Advanced Materials, their Processes and Applications*, 2002.
 - 7) D. Raybould: The cold welding of powders by dynamic compaction, *Int. J. of Powder Metallurgy and Powder Technology*, **16**(1980), 9-19.
 - 8) 日本金属学会：金属データブック(改訂 3 版), 丸善, (1993).
 - 9) T.H. Van Steenkieste, J.R. Smith, R.E. Teets, J.J. Molrski: Aluminum coating via kinetic spray with relatively large powder particles, *Surf. Coat. Technol.*, **154**(2002), 237-252.
 - 10) J. Vlcek, H. Huber, H. Voggenreiter, A. Fischer, E. Lugscheider, H. Hallen, G. Pache: Kinetic Powder Compaction Applying the Cold Spray Process – A Study on Parameters, *Proc. Thermal Spray 2001*, 2001 (Materials Park, Ohio), 417-422.
 - 11) H. Fukanuma, N. Ohno: A study of adhesive strength of cold spray coatings, *Proc. Int. Thermal spray conf.*, 2004 (Osaka, Japan), 329-334.
 - 12) 園田 哲也, 桑嶋 孝幸, 齋藤 貴：コールドスプレーの成膜性に及ぼす粉体圧縮強度と基材の影響, *日本溶射学会第95回全国講演大会講演論文集*(2012), 15-16.
 - 13) H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye: Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Mater.*, **51**(2003), 4379-4394.

第6章 成膜性に関する影響因子としきい条件

- 14) 浅田 泰弘, 天野 宏地 : 材料を強くする熱処理, NACHI-BUSINESS news, **4**(2004), 2-3.
- 15) M. Grujcic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfrich: Adiabatic shear instability based mechanism for particle/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, Mater. Des., **25**(2004), 681-688.
- 16) 省エネルギーセンター : 熱管理便覧(改訂3版), 丸善, (1986).
- 17) 最新接合技術総覧編集委員会 : 最新接合技術総覧, 産業技術サービスセンター, (1984), 336-343.
- 18) 鄭 永守, 井関 孝善 : SiC の Ag-Cu-x%Ti ろう材合金によるぬれと接合, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**(1990), 573-579.
- 19) 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, Appl. Surf. Sci., **253**(2007), 3557-3562.
- 20) 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, Sci. Mater., **63**(2010), 215-218.
- 21) 梶 和彦 : コールドスプレーの概要と最新動向, 溶射, **47**(2010), 113-119.
- 22) 野城 清, 荻野 和己 : 金属-セラミックス間のぬれ性の制御, 日本複合材料学会誌, **16**(1990), 85-92.
- 23) 伊藤 義康, 須山 章子 : コールドスプレーで作製されたアルミニウム皮膜の微構造と熱的・電気的特性, 材料, **56**(2007), 1022-1027.
- 24) W.-Y. Li, G. Zhang, C. Zhang, O. Elkedim, H. Liao, C. Coddet: Effect of Ball Milling of Feedstock Powder on Microstructure and Properties of TiN Particle-Reinforced Al Alloy-Based Composites Fabricated by Cold Spraying, J.

- Thermal Spray Technol., **17**(2008), 316-322.
- 25) K. Balani, . Laha, A. Agarwal, J. Karthikeyan, N. Munroe: Effect of carrier gases on microstructural and electrochemical behavior of cold-sprayed 1100 aluminum coating, Surf. Coat. Technol., **195**(2005), 272-279.
- 26) T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets, J.J. Molrski, et al.: Aluminum coating via kinetic spray with relatively large powder particles, Surf. Coat. Technol., **154**(2002), 237-252.
- 27) R.C. Dykhuizen, M.F. Smith, D.L. Gilmore, R.A. Neiser, X.Jiang, S. Sampath: Impact of high velocity cold spray particles, J. Thermal Spray Technol., **8**(1999), 559-564.
- 28) 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), 065304 1-5.
- 29) K.H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda: Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity, Surf. Coat. Technol., **204**(2010), 2175-2180.

第 7 章

結論

本研究では、他の溶射プロセスに比べて熱影響が小さく、膜質・経済性に優れる表面処理技術「コールドスプレー」(CS)の実用化推進と新規アプリケーションの開発を目的とした。対象とする皮膜成分には、各種の機能性付与が期待できる合金・複合材料を主に選択し、それらの成膜試作・膜質評価を通して CS 皮膜の実用化の可能性について検討した。また、それらの成膜過程における粒子の付着・堆積形態を評価し、それぞれの皮膜の成膜メカニズムについて考察した。さらに、成膜過程における粒子の付着・堆積には材料物性が深く関与する点に着目し、付着機構への影響因子を選定するとともに、その因子に関わる材料物性をパラメータとして CS 適用可能範囲を示すしきい条件を導出した。本研究により得られた結果を概括すると、以下のようなになる。

- (1) 熱処理によって硬さを変えた S45C 基材上に形成したインコネル 625 皮膜は、断面に大きさ数 μm の気孔が存在し、この気孔は基材硬さが低いほど大きくなる傾向であった。インコネル単粒子と基材との付着機構は、基材熱処理なし(基材硬さ 336HV)の場合が機械的、基材を 1123K で加熱前処理した場合(基材硬さ 198HV)が機械的(接触中心付近)と冶金的(外周部)の複合型と見られた。基材を前処理した場合の皮膜の密着強度は、この部分的な冶金的結合のため、前処理なしの場合の約 2 倍の値を示した。一方、皮膜を 1093K で加熱後処理すると基材との界面における冶金的結合が促進され、基材の前処理の有無にかかわらず密着強度は 2 倍以上に向上し、成膜後の熱処理は皮膜の密着強度

の改善に有効であることがわかった。前・後処理なしの皮膜を 24hr の塩水噴霧試験に供したところ、腐食面積率は 0.02%以下で溶射膜に比べて耐食性に優れ、インコネル皮膜の耐食被覆としての適用可能性を確認した。

- (2) 表面酸化した Cr 粉末を原料に用いて Cu 基材上に形成した Cu-Cr 皮膜は、Cr 粒子の酸化膜厚さが大きいと皮膜断面の Cu/Cr 界面に隙間を生じ、Cr の酸化状態がミクロ組織に影響することがわかった。また、Cu-Cr 混合粉の付着率は約 23%と低く、この改善には Cr 粒子の付着率の改善が必要で、
- ①Cr 粒子の付着率は酸化膜厚さが大きいほど低下し、皮膜中の Cr 粒子の周囲には幅約 15nm のアモルファス酸化物層が存在すること、
 - ②皮膜から採取した Cr の粒度分布は原料 Cr 粉に比べて約 30 μm 以下の領域が減少すること、
 - ③Cu 粒子の付着形態は冶金的、Cr 粒子の付着形態は機械的で、変形能の大きな Cu 粒子に捕捉された Cr 粒子が皮膜内に残ると推測されること、
- などから、①Cr 粒子の表面酸化の抑制、②粒度分布の適正化、③Cu-Cr 複合単粒子の使用、が付着率向上に有効と考えられた。一方、皮膜を 1093K で熱処理すると Cu マトリックスが焼結・再結晶化し、熱伝導率が約 6.5%改善することから、後熱処理によって溶製材並みの熱的特性が得られるものと見られ、Cu-Cr 皮膜の伝熱部材への適用可能性を確認した。

- (3) ガス温度 1073K、ガス圧力 5MPa で S45C 基材上に形成した Ti 皮膜は、基材との界面に大きさ 10 μm 程度の気孔が点在し、気孔率は 5.4%であった。基材上の Ti 単粒子にはメタルジェットが、皮膜表面の Ti 粒子間にはメタルジェットや延性伸びが見られ、Ti 粒子の付着・堆積機構は冶金的と見られた。皮

膜を 1093K で加熱処理すると気孔率は 4.1%に減少，密着強度は 13MPa から 70MPa に改善し，熱処理が皮膜の緻密化と密着強度改善に有効であることがわかった．一方，皮膜を 98MPa~1176MPa の範囲で加圧すると，加圧力が増すにつれて皮膜密度は大きくなるが，熱処理後の皮膜は基材との界面における気孔が起点となるクラックを生じ，密着強度が低下するため，界面気孔の抑制が必要との開発指針を得た．皮膜を 24hr の塩水噴霧試験に供したところ，腐食面積率は 0.68%以下と比較的小さく，Ti 皮膜の耐食被覆としての適用性を確認した．

(4) 一次粒子の凝集形態をなす Cu 粉を原料とした Cu 皮膜は，S45C 基材上では容易に剥離・脱落して形成できなかったが，SUS430 基材上では Cu 粒子が一部冶金的に結合し，成膜可能であった．これは，SUS430 の熱伝導率が S45C に比べて低く，接触界面における断熱せん断不安定変形が生じ易いためと推測された．しかし，一次粒子が崩れることによって衝突力が緩和される Cu 凝集粒子間の結合形態は機械的で，導電性付与皮膜としての実用化には，単一粉形態を有する Cu 原料粉の使用とプロセス条件等の適正化が必要との指針を明らかにした．

(5) AZ31 基材上に形成した Al 皮膜には 10 μ m 前後の気孔が点在するが，基材との界面は欠陥なく成膜可能で，Al-Si 混合粉を原料とした場合，機械的な付着形態をなす硬質 Si 粒子を軟質の Al 粒子が捕捉して Al-Si 皮膜が形成可能との見込みを得た．しかし，Al 皮膜を 693K で加熱すると，基材との界面で Al-Mg 化合物を生成して部分的に剥離が生じた．また，Al 系粉末は酸化皮膜が強固なため，後熱処理による焼結・緻密化は期待できないことから，軽量耐摩耗

被覆としての Al-Si 皮膜の実用化には、後処理を不要とする原料やプロセス条件の適正化が必要との指針を得た。

(6) 低降伏応力・低融点で臨界速度が低い Pb は、低ガス圧力・温度(0.6MPa, 373K)の条件によって緻密な組織の皮膜を形成することが可能で、電池部材や放射線遮蔽用の Pb 皮膜が経済性に優れる低温・低圧プロセスで実現可能であることを確認した。

(7) 以上の各種機能性皮膜の評価結果から、粒子の付着形態・機構に関する主要な影響因子は、①粒子・基材の機械的特性、②粒子の熱的特性、③粒子の熱力学的特性であると考えられた。また、粉末形態も重要な因子の一つで、凝集粉の場合は衝突時に一次粒子が崩れて衝突力を緩和し、粒子の密着性や皮膜密度が低下するため、CS プロセスに用いる原料粉末形態は単一粉が望ましいことがわかった。

(8) 粉末形態が単一粉の場合において、粒子の硬さを H_p 、基材の硬さを H_s 、粒子の酸化物生成自由エネルギーを $\Delta G_{fp}[\text{kJ/mol} \cdot \text{O}_2]$ 、熱拡散率を $a_p[\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}]$ としたとき、

成膜が可能となる範囲は次の 2 つの式

$$H_p \leq 1.35H_s \quad \text{または}$$

$$\Delta G_{fp} \geq 823.5 \cdot \frac{H_p}{H_s} - 1511.8$$

で表され、また、基材上でメタルジェットを形成する範囲は次式

$$\Delta G_{fp} \geq -4965.5 \cdot e^{1/a_p} + 4730.2$$

で表されることを明らかにし、CS プロセスの適用が可能となる材料条件を示す実験式を導出した。

以上、本研究により、CS プロセスを適用した数種の機能性皮膜の実用可能性を確認することができた。また、CS プロセスによって成膜可能な粒子-基材の組合せに関するしきい条件を、材料物性をパラメータとして明らかにすることができた。

業績リスト

【1】 原著論文

1. 菊池茂, 芳野秀太, 岡本和孝, 山田基宏, 福本昌宏 :
 コールドスプレーCu 基複合皮膜の組織と形成機構, 溶射, **49**(2012), 69-73.
2. 菊池茂, 芳野秀太, 江本大輔, 山田基宏, 福本昌宏 :
 コールドスプレーTi 皮膜の組織と機械的特性に及ぼす後処理の影響, 溶射,
 50(2013), 2-6.
3. S.Kikuchi, S.Yoshino, M.Yamada, M.Fukumoto, K.Okamoto:
 Microstructures and Thermal Properties of Cold-Sprayed Cu-Cr Composite Coatings,
 Journal of Thermal Spray Technology, **22**(2013), 926-931.
4. 菊池茂, 芳野秀太, 江本大輔, 山田基宏, 福本昌宏 :
 コールドスプレーCu 基複合皮膜の付着率に及ぼす原料粉酸化膜の影響, 溶射,
 50(2013), 125-129.
5. 菊池茂, 江本大輔, 山田基宏, 福本昌宏 :
 コールドスプレーInconel-625 皮膜の付着機構と密着強度に及ぼす熱処理の影響,
 溶射, **50**(2013), 130-134.

【2】学会発表

1. S.Kikuchi, S.Yoshino, M.Yamada, M.Fukumoto, K.Okamoto:

Microstructures of Cold Sprayed Cu-based Composite Coatings, International Thermal Spray 2012 Conference and Exposition (May, 2012).

2. S.Kikuchi, S.Yoshino, D.Emoto, M.Yamada, M.Fukumoto:

Influence of Particle Oxidation and Size Distribution on Deposition Efficiency of Cu-Based Composites, 5th Asian Thermal Spray Conference (Nov, 2012).

謝 辞

本研究を進めるに当たり、多くの方々から御指導、御助言、そしてご協力をいただきました。皆様方には、心より深く感謝申し上げます。

豊橋技術科学大学大学院 福本昌宏 教授におかれましては、学位取得と博士課程入学のきっかけをつくっていただきました。また、入学後も指導教員として、研究の進め方や論文のまとめ方、執筆の仕方などを親身に御指導いただき、大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。

また、豊橋技術科学大学大学院 安井利明 准教授、山田基宏 助教におかれましても、実験の遂行、解析等につきまして貴重な御意見、御指導を多数いただきました。

豊橋技術科学大学大学院 森謙一郎 教授、安部洋平 准教授におかれましては、学位審査に当たり副査を御快諾いただき、予備審査会や公開審査会等を通じて、発表や論文の内容に関して大変貴重な御意見や御助言を賜りました。

豊橋技術科学大学 界面・表面創製研究室の皆様、特に齋藤慎哉氏(現 川崎重工(株)), 芳野秀太氏(現 三菱重工(株)), 並びに江本大輔氏におかれましては、研究遂行に関して熱心に議論、御助言をいただきました。

(株)日立製作所 日立研究所 環境材料プロセス研究部 村上元 部長、並びに有機材料研究部 岡本和孝 部長には、学位取得を熱心に勧められ、博士課程入学の機会をつくっていただきました。(株)日立製作所 日立研究所 小島啓二 所長には、学位取得の機会を与えていただき、入学後も継続的に多大な御支援をいただきました。

これまで、コールドスプレー関連の研究・開発を共に進めてまいりました(株)日立製作所 日立研究所 環境材料プロセス研究部の同僚各位，特に 中村清美研究員，小境正也研究員，川中啓嗣研究員には，研究遂行に当たって多くの御指導，御協力をいただきました．また，アデコ(株)の磯野敬子氏には，試料の作製からデータの採取・整理に至るまでの多大な御協力とともに，考察上有益な助言を多々いただきました．

皆様方のお力添えのおかげで，ここに本論文をまとめることができました．心より深く感謝致しますとともに，厚く御礼申し上げます．最後に，学位取得のために日々陰ながら支えてくれた妻 美粧をはじめ，両親，家族に心から感謝致します．

平成 26 年 1 月 菊池 茂