

固相粒子積層法により作製した
金属皮膜の特性評価と粒子堆積機構

(Evaluation of metallic coating by solid particle deposition process
and mechanism of particle deposition)

2016 年 1 月

博士（工学）

渡邊 悠太

豊橋技術科学大学

固相粒子積層法により作製した金属皮膜の特性評価と粒子堆積機構

論文要旨

コールドスプレー(Cold Spray: CS)法とは特殊ノズルによって超音速に加速された作動ガス流に材料粉末を投入・加速し、粒子を基材に衝突・堆積させることにより皮膜を作製する成膜法である。作動ガスの温度を材料粉末の融点以下に抑え成膜することから、材料粉末の酸化や熱変質を抑制でき、材料粉末の特性を損なわずに皮膜を形成することが可能である。また、密着強度が高く成膜速度に優れることから厚さ数cm単位の高品位な皮膜を作製でき、単なる成膜技術としてだけでなくバルク体創製技術や補修技術としても期待されている。現在、国内外の研究機関において盛んに研究が行われているが、実用例は少なく、工業的な信頼を得るためにさらに詳細なメカニズムや現象の解明が求められている。そこで本研究ではCS法の粒子堆積機構の解明を目的として、成膜の素過程である単一粒子の付着メカニズムから複数粒子が積層し厚膜を形成する成長過程までの各過程に関しての粒子の積層機構を検討し、皮膜特性に与える影響を評価した。

本研究で得られた知見を以下に示す。

1. 粒子間結合機構の解明を目的とし、Al-Cu複合皮膜を作製し、異種金属粒子間界面を観察し、CS法と同様に固相粒子積層法であるエアロゾルデポジション法と比較した。観察結果より、両プロセスの皮膜の異種金属粒子間において金属拡散の兆候が見られたが、エアロゾルデポジション法において金属拡散の兆候が見られた界面は少なく、粒子表面の持つ酸化層を有する異種金属粒子界面が多く存在した。
2. 数値解析を用いてCS法における重要なパラメータである基材近傍での飛行粒子挙動調査を行った。飛行粒子挙動と成膜現象に関して調査した結果、一定のノズル-基材間距離までガス流の加速を受け、基材近傍での飛行粒子速度は上昇するが、皮膜密着強度は粒子速度の変化に呼応せず、粒子衝突範囲が狭く積極的な後続粒子の衝突が生じる短いノズル-基材間距離で最大値を示した。
3. 皮膜密着強度と基材加熱により制御した基材温度の関係を皮膜および基材の材料物性や基材表面酸化について評価した結果、基材加熱は密着強度を向上させるためには

基材加熱によって成長した基材表面酸化皮膜を粒子の衝突によって除去することが重要であることが確認された。

4. 成膜後の熱処理が皮膜の機械的特性に与える影響を調査した。粒子-粒子間の密着性に着目し、これを皮膜の曲げ強さによって評価した結果、試験片作製と熱処理を行う順序によって曲げ強さが大きく変化した。皮膜-基材間に生じる内部応力が皮膜特性を大きく左右することが示唆された。

5. コールドスプレー皮膜の内部応力を X 線回折および基材の変形によって評価した結果、内部応力は皮膜の厚さ方向に応力分布が存在し、特に皮膜-基材界面近傍における応力の不均衡が皮膜密着強度を低下させていることが明らかとなった。

Evaluation of metallic coating by solid particle deposition process and mechanism of particle deposition

Abstract

The cold spray process was developed more than two decades ago and this advanced coating process has been rapidly developed. This process enables to produce thick and high purity metallic coatings under atmospheric ambient with extremely high deposition rates. Conventionally, a thermal spray process has been used to produce thick coatings in a wide range of industrial applications. However, the thermal spray coatings are formed through the deposition of molten and semi-molten feedstock powder materials. The melting metallic material is easily oxidized or azotized under atmospheric ambient, then the spray materials lose original properties. The solid particle deposition processes: the cold spray process and the aerosol deposition process overcome this problem by avoiding material melting. The aerosol deposition process uses mainly a ceramic fine powder as the feedstock powder material and the powder material deposits in a vacuum condition. The feedstock powder materials deposit on the substrate without heating. On the other hand, the cold spray process uses mainly a soft metal powder as the feedstock powder materials and the powder materials deposit in an atmospheric condition. This process uses electrically heated supersonic gas (nitrogen, helium or air) stream with lower temperatures than the melting point of feedstock material. The feedstock powder materials are accelerated by the gas stream through a De-Laval nozzle towards a substrate. The feedstock powder materials collide and deposit on the substrate surface in the solid phase. Currently, this process has been made actively studied in research institutions in the world. However, the practical applications are few. Thus, elucidation of more detailed mechanism and phenomena in order to obtain industrial reliability are required. For example, because of the solid state particle deposition, the electrical and chemical properties of the cold-sprayed coatings are almost similar to the bulk materials. On the other hand, the mechanical properties are different from the bulk materials due to the severe plastic deformation of the particles. The residual stress and the bonding state of the particles in the coatings can be considered to be additional reason for the coating property. However, the formation mechanism of residual stress is not entirely clear. Therefore in this study, the elucidation of particle deposition mechanism of the cold spray process was selected as a main purpose. The influence of spraying behavior on characteristics of coating was investigated throughout of the deposition process: from single particle bonding to building up of coating.

The results obtained in this study are summarized as below:

(1) To investigate the mechanism of single particle bonding, a cold sprayed Cu-Al composite coating was compared microscopically with a coating sprayed by the aerosol deposition process. The aerosol deposition process is solid particle deposition process without material heating. Metal diffusion has been observed between dissimilar metal particles of the coating by both deposition processes. However, the aerosol deposited coating generally showed bonding mediated by oxide layer of particles. The aerosol deposition process generates a small amount of newly-formed surface.

(2) The gas flow and in-flight particle behaviors were analyzed by the computational fluid dynamics. The analysis results showed that a particle velocity is increase by increasing standoff distance until specific distance. However, coating adhesion strength decrease by increasing standoff distance. The shorter standoff distance showed higher adhesion strength. As reason of this, increasing collision of subsequent particle and increasing heat input by gas stream were suggested.

(3) To investigate influence of temperature at bonding on adhesion of coating, the substrate temperature was controlled by substrate heating during spraying. Cu, Al and Fe particles sprayed on heated Al alloy, Cu and Fe substrates. The substrate heating showed potential to enhance coating adhesion. However, it was limited for material combinations: Cu particle-Al alloy substrate, Cu particle-Fe substrate, Fe particle-Cu substrate and Al particle-Al alloy substrate.

(4) A heat treatment after the coating formation was investigated for the effect on the mechanical properties of the coating. To focus bonding mechanism between particle and particle, the bending strength of coating was examined. As result, the bonding strength was significantly changed by sequence of bending specimen preparation and heat treatment. As reason of this, a distribution of internal stress of coating was suggested.

(5) The distribution of internal stress of the coating was examined by X-ray diffraction and substrate deformation. As a result, the internal stress is non-uniform in the direction of coating thickness. Especially, there is disproportion of internal stress at the coating interface. It was suggested as a main factor for decreasing the adhesion strength.

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	2
1.1.1 各種コーティング技術と溶射法	
1.1.2 固相粒子積層法によるコーティング	
1.1.3 エアロゾルデポジション法の概要	
1.1.4 コールドスプレー法の概要	
1.1.5 コールドスプレー法の現状と課題	
1.2 研究の目的と論文の構成	9
1.3 参考文献	10
第2章 コールドスプレー法による皮膜の作製とその評価	15
2.1 コールドスプレー成膜	16
2.1.1 成膜装置	
2.1.2 成膜方法	
2.1.3 粒子捕集方法	
2.1.4 供試材料	
2.2 成膜現象評価	19
2.2.1 基材温度測定	
2.2.2 付着効率測定	
2.3 皮膜特性評価	21
2.3.1 皮膜密着強度試験	
2.3.2 皮膜の微小硬度評価	
2.3.3 皮膜の線膨張率測定	
2.3.4 皮膜断面組織評価	
2.3.4.1 断面組織観察	
2.3.4.2 皮膜の気孔率評価	
2.4 参考文献	24
第3章 固相粒子積層皮膜における堆積粒子界面微視組織観察	27
3.1 はじめに	28

3.2	Al-Cu 混合皮膜の成膜	28
3.2.1	コールドスプレー法による Al-Cu 混合皮膜の成膜	
3.2.2	エアロゾルデポジション法による Al-Cu 混合皮膜の成膜	
3.2.3	評価方法	
3.3	結果および考察	32
3.3.1	皮膜断面 SEM 観察	
3.3.2	透過型電子顕微鏡による粒子界面の観察	
3.3.2.1	コールドスプレー皮膜における異種金属粒子間界面の観察	
3.3.2.2	エアロゾルデポジション皮膜における異種金属粒子間界面の観察	
3.4	小括	39
3.5	参考文献	40
第 4 章	コールドスプレー成膜における飛行粒子挙動の影響	41
4.1	はじめに	42
4.2	実験方法	43
4.2.1	数値解析	
4.2.1.1	支配方程式	
4.2.1.2	数値解析モデル	
4.2.2	成膜方法	
4.2.2.1	供試材料	
4.2.2.2	粒子速度測定	
4.3	ノズル-基材間距離が飛行粒子挙動および皮膜形成に及ぼす影響	48
4.3.1	数値解析モデル妥当性の検討	
4.3.2	飛行粒子挙動に及ぼす影響	
4.3.3	粒子飛行挙動が皮膜形成に及ぼす影響	
4.3.2.1	コールドスプレー銅皮膜の作製	
4.3.2.2	飛行粒子挙動が付着効率に及ぼす影響	
4.3.2.3	飛行粒子挙動が密着強度に及ぼす影響	
4.4	小括	56
4.5	参考文献	57

第5章 コールドスプレー成膜における基材加熱の影響	59
5.1 はじめに	60
5.2 皮膜の作製	61
5.2.1 供試材料および成膜条件	
5.2.2 粒子・基材の評価	
5.2.2.1 粒子圧縮強度測定	
5.2.2.2 基材高温硬さ測定	
5.2.2.3 基材表面酸化皮膜の評価	
5.3 基材加熱が成膜現象に与える影響	63
5.3.1 基材温度が密着強度に及ぼす影響	
5.3.2 基材温度が同種材料間の密着強度に与える影響	
5.3.3 基材表面酸化膜が密着強度に与える影響	
5.3.4 粒子圧縮強度が密着強度に及ぼす影響	
5.4 小括	73
5.5 参考文献	74
第6章 熱処理がコールドスプレー皮膜の機械的特性に与える影響	77
6.1 はじめに	78
6.2 皮膜の作製	78
6.2.1 供試材料および成膜条件	
6.2.2 皮膜の評価	
6.2.2.1 皮膜の変形能評価	
6.2.2.2 粒子間結合力評価	
6.2.2.3 試験片加工に伴う変形の評価	
6.2.2.4 皮膜内部応力の測定	
6.3 熱処理が皮膜の曲げ特性に与える影響	83
6.3.1 皮膜の変形能評価	
6.3.1.1 作動ガス温度が皮膜の変形能に与える影響	
6.3.1.2 残留応力が皮膜の変形能に与える影響	
6.3.1.3 粒子密着性が皮膜の変形能に与える影響	
6.3.2 皮膜内部応力が皮膜の曲げ試験に与える影響	

6.3.2.1	負荷方向が曲げ試験の結果に与える影響	
6.3.2.2	熱処理を用いた残留応力が皮膜の曲げ強さに与える影響の検討	
6.3.2.3	熱応力が皮膜の曲げ強さに与える影響	
6.3.2.4	熱処理が皮膜内部応力に与える影響	
6.4	小括	99
6.5	参考文献	99
第7章	結論	101
7.1	本研究で得られた成果	102
7.2	今後の展望	104
付録	粒子飛行挙動数値解析	107
	業績リスト	111
	謝辞	113

第 1 章
序論

1.1 研究背景

1.1.1 各種コーティング技術と溶射法

日本全体の温室ガス排出量は、1990年から年々増加傾向にあり、京都議定書の取り決めによる2008-2012年の削減目標(1990年比で6%削減)は達成されたものの、2013年度の総排出量は14億800万トン(CO₂換算)であり、2005年度比で10.8%(5,210万トン)上回った¹⁾。温室効果ガスの部門別排出量をみると、エネルギー転換部門や産業部門、輸送部門の排出量が突出し、全体の8割をこれらの分野が占めている。従って産業界全体でのさらなる温室効果ガス排出の抑制が求められている。

近年、産業界ではこうした環境問題の深刻化や国際競争の激化により、種々の部品に対する高機能化の要求が高まっている。これを解決するために材料分野での新素材開発が盛んに行われている。しかし、材料の高強度化が進むとその強度ゆえに加工性に劣り、単一素材での部品製造が困難となる。これを解決する手段として材料の複合化が盛んに行われている。主な材料の複合化技術をFig. 1-1に示す。Fig. 1-1(a)に示す複合材料は母材内部に強化材料を添加するもので、繊維強化プラスチックや金属基複合材料などが知られている²⁻⁶⁾。Fig. 1-1(b)の異種間接合法は異なる部材を接合するもので、溶接法や摩擦攪拌接合法などが知られている⁷⁻⁹⁾。Fig. 1-1(c)の表面改質法は母材表面に異なる特性を付与する手法であり、電着塗装や浸炭、溶射法などが知られている¹⁰⁻¹²⁾。このように数ある複合化のアプローチの中から、本研究では材料表面に所望の特性を持つ表面層や皮膜を形成する表面改質法に着目した。その表面改質法は、材料表面の組織やその性質を変化させるものと、材料表面に異なる性質を有する材料の皮膜を形成するものに大別される。前者にはショットピーニングや浸炭、イオン注入などがあり¹³⁻¹⁶⁾、単純なプロセスで部材の疲労寿命向上が見込まれ、幅広い分野で使用されている。後者には無

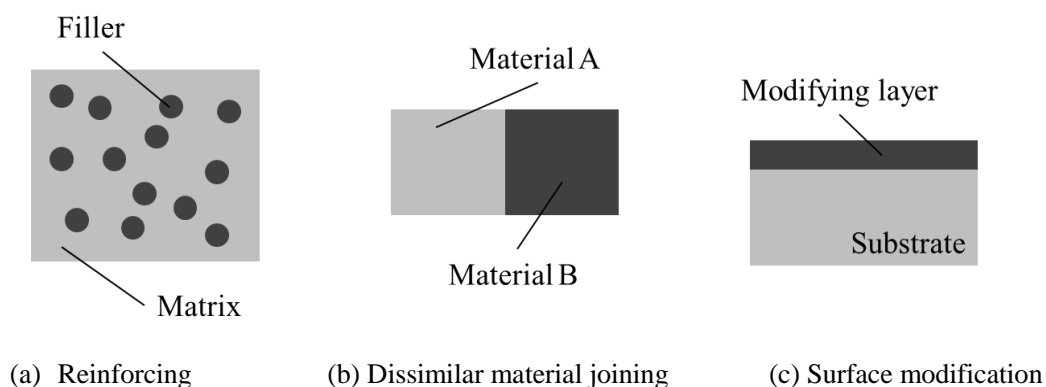


Fig. 1-1 The material composite technique

電解めっきや蒸着法、溶射法などが実用に供されている^{10-11, 7-19}。本研究では改質層の応用範囲が広い後者の材料表面に皮膜を創製するコーティング技術に着目する。

現在、コーティング技術は耐摩耗性や耐腐食性の向上を狙って広く用いられている。主なコーティング法の分類²⁰⁻²¹を **Fig. 1-2** 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)が挙げられ、マグネシウム合金の表面処理として一般的な化成処理(Conversion coating)もこれに分類される。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、環境に負荷を与えるリスクが乾式法に比べて大きく、めっき・化成処理ともに成膜速度は一般に1分間1cm²あたり1μm程度であり、一度に処理が可能な面積も比較的小さい²²。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 μm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10~100mm程度(1分間・1cm²あたり)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、成膜速度が高い厚膜作製プロセスとして優位性を有し⁹、部材への被覆・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。

溶射法は、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. 1-3** に、主な溶射

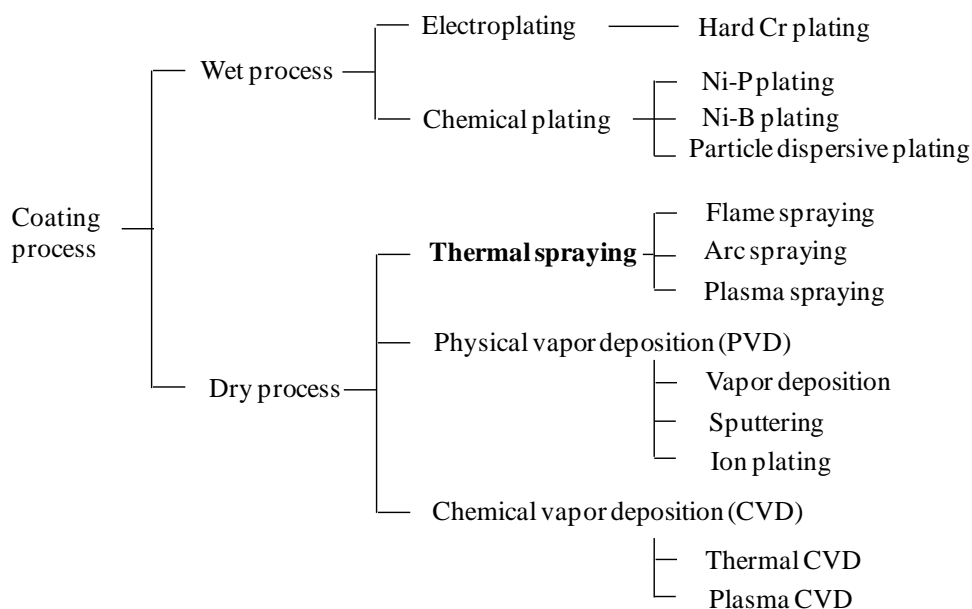


Fig. 1-2 Classification of principal coating process.

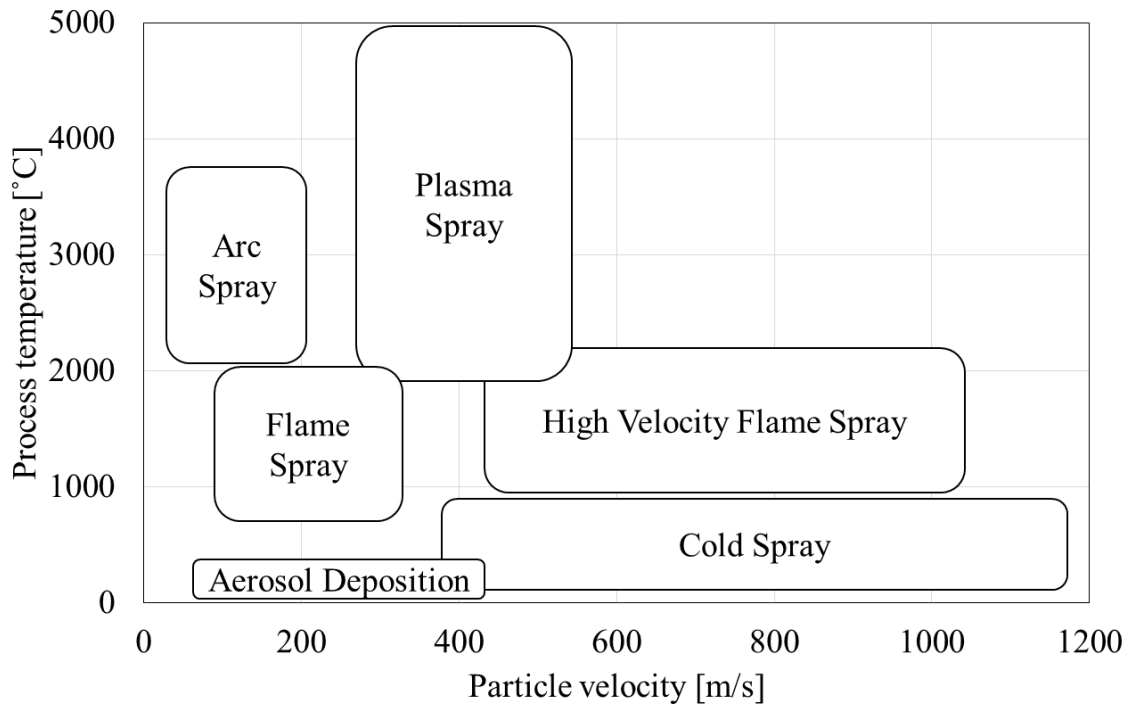


Fig. 1-3 Comparison of approximate gas temperature and particle velocity ranges for several common thermal spray processes.

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²³⁻²⁵。フレイム溶射法(Flame spraying)、アーク溶射法(Arc spraying)、およびプラズマ溶射法(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。高速フレイム溶射法(High velocity flame spraying)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°C 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°C 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り²⁶、また、基材への入熱が避けられず、マグネシウム合金のような耐熱性が比較的悪い材料の場合、表面溶融や相変態等の熱的影響が懸念される。こうした高温プロセスの欠点を解決するために開発された成膜法が融点以下の低加熱を行うコールドスプレー法(Cold spraying)および非加熱のエアロゾルデポジション法(Aerosol deposition)に代表される固相粒子積層法である。

1.1.2 固相粒子積層法によるコーティング

溶射法において必要悪とされる皮膜材料粒子の溶融を避けることを目的として、近年固体状態の粒子を堆積させることで皮膜を作製する固相粒子積層法が注目されている²⁷。固相粒子積

層法では粒子を非加熱または融点以下に加熱し基材へと堆積させる。前者の例としてはエアロゾルデポジション法やショットコーティング法、微粒子衝突処理などが知られている²⁸⁻³⁰⁾。一方、後者の方法としてはコールドスプレー法やウォームスプレー法などが知られている³¹⁻³²⁾。本研究ではこれらのプロセスのうち、コールドスプレー法に着目する。また、粒子の加熱が成膜に与える影響を調査するためにコールドスプレー法とエアロゾルデポジション法の比較を行う。両プロセスはともに超音速の作動ガス流中に材料粒子を投入し、基材に衝突・堆積させるプロセスである。しかし、エアロゾルデポジション法は減圧雰囲気中、非加熱のプロセスであるのに対し、コールドスプレー法は大気圧中、加熱のプロセスであるなどの違いがある。両プロセスの代表的な成膜範囲の比較を **Table 1-1** に示す。

Table 1-1 Difference of experimental conditions

Experimental Condition	Aerosol Deposition	Cold Spray
Particle Size [μm]	0.5~1.5	10~50
Ambient Pressure [Pa]	50-1000	1.013×10^5 (atm)
Gas Pressure [MPa]	0.01~0.3	0.3~5.0
Gas Temperature [K]	298 (room temperature)	298-1273
Gas Velocity [m/s]	200-400	400-1200
Coating Material	ceramics	metal

1.1.3 エアロゾルデポジション法の概要

直径数 μm 以下のセラミックス微粒子を搬送ガスと共に振動させることでエアロゾル化し、減圧したチャンバー内にエアロゾルを吸入すると粒子は加速されチャンバー内に設置された基材へと衝突・堆積し皮膜が得られる。こうしてセラミックス厚膜を作製するプロセスをエアロゾルデポジション法という。同法は、粒子を固相状態のまま衝突させ基材に堆積させる成膜技術で、材料粒子および搬送ガスの加熱を一切行わず粒子の衝突エネルギーのみで皮膜を形成する。材料粒子を衝突・破碎させ堆積させるエアロゾルデポジション法は蒸着法やゾルゲル法といった従来の薄膜作成プロセスの分子の成長による成膜とは大きく異なり非加熱、低真空、高成膜速度といった特徴を持ち、従来のプロセスでは困難であった膜厚数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ という膜厚域の皮膜を形成するプロセスとして薄膜分野で注目を集めている³³⁻³⁹⁾。

エアロゾルデポジション法によるセラミックス皮膜の付着機構は、微粒子の持つ運動エネルギーが基材あるいは微粒子間の衝突により短時間内に狭い領域に集中的に開放され、これが熱エネルギーに変換されることで熱拡散により微粒子同士がほぼ固相状態のままで粒子間結合によって成膜している常温衝撃固化現象であると考えられている^{25,28)}。これは金属材料においても有効だと考えられており、実際にアルミナ基材上へのち密な銅皮膜の成膜が報告されている⁴⁰⁾。

1.1.4 コールドスプレー法の概要

数～数十ミクロンサイズの金属粒子を大気中で加速し、固体のまま基材表面に衝突させるとき、粒子の飛行速度がある速度(臨界速度)を超えると粒子が基材上に付着する現象が起こる(**Fig. 1-4**)²³⁻²⁴⁾。この固相粒子衝突付着現象を利用し、厚さ数百 μm 以上の厚膜を創製する技術をコールドスプレー法という。作動ガスの温度を材料粉末の融点以下に抑え、高い粒子衝突速度で堆積させることから、材料粉末の酸化や熱変質を抑制でき、材料粉末の特性を損なわずに皮膜を形成することが可能である。また、密着強度が高く成膜速度に優れることから厚さ数 cm 単位の高品位な皮膜を作製でき、単なる成膜技術としてだけでなくバルク体創製と異種間接合を同時に行うプロセスとしても期待されている⁴¹⁻⁴²⁾。

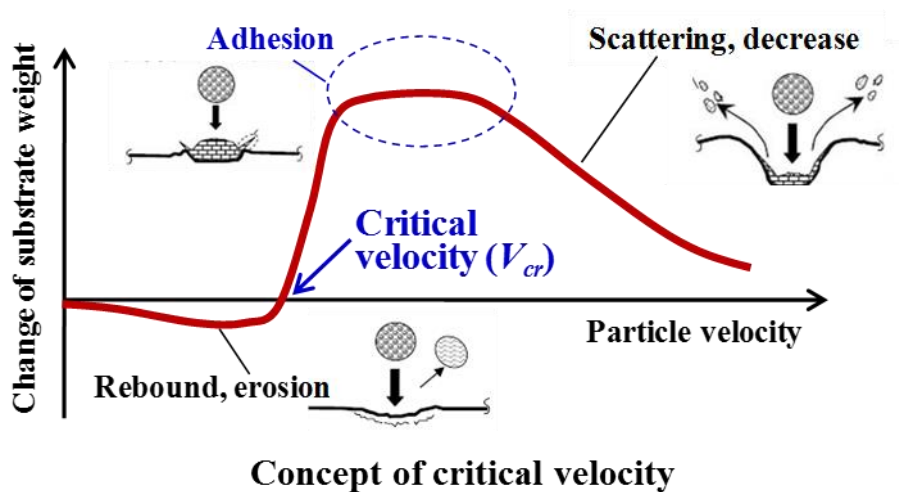


Fig. 1-4 Concept of critical velocity²³⁻²⁴⁾.

溶射法において、皮膜は複数の溶射粒子の積層によって形成されることから、皮膜の最小構成単位である単一溶射粒子の基材への付着形態が膜品質を大きく左右することが予想される。溶射法における単一粒子の基材への付着形態は、基材衝突後の粒子偏平形態の違いから、円盤状の偏平形態を呈するディスク状スプラットと放射状の偏平形態を呈するスプラッシュ状ス

プラットに分類される。このスプラットの偏平形態の違いをディスク状スプラット発生割合として定量評価すると、このディスク状スプラット発生割合と皮膜の密着強度は、プロセス条件である基材温度に対して、**Fig. 1-5** に示すとおり非常に良く似た傾向を示す³²⁻³⁴⁾。コールドスプレー法においても、粒子の大きな塑性変形によって堆積粒子外縁部にメタルジェットと呼ばれるばりを生じること、その発生割合が材料の組み合わせや粒子衝突速度によって変化することが報告されている⁴⁶⁻⁴⁷⁾。従って、CS法においても単一粒子の挙動がプロセス因子の変化を反映することから、単一粒子の挙動とその粒子が積層してできる皮膜の特性の間には何らかの相関があることが予想される。

コールドスプレー法においては主に粉末流動性の観点から球形状の材料粉末が用いられる場合が多い。球形状粒子における粒子付着モデルを**Fig. 1-6**に示す。この球形状というものは同一体積であれば最も表面積が小さい形状であり、基材への衝突時に粒子が偏平することにより表面積の増大、すなわち新生面の表出を生じる。同時に衝突によって基材の酸化皮膜が破壊されることで、新生面同士が接触し、粒子-基材間に金属結合を生じると考えられている⁴⁸⁻⁴⁹⁾。実験的・解析的にも単一粒子のメタルジェットの発生割合や偏平形態において、粒子速度との相関が裏付けられており⁵⁰⁻⁵³⁾、粒子速度は皮膜の密着強度を決定する因子であると考えられている。

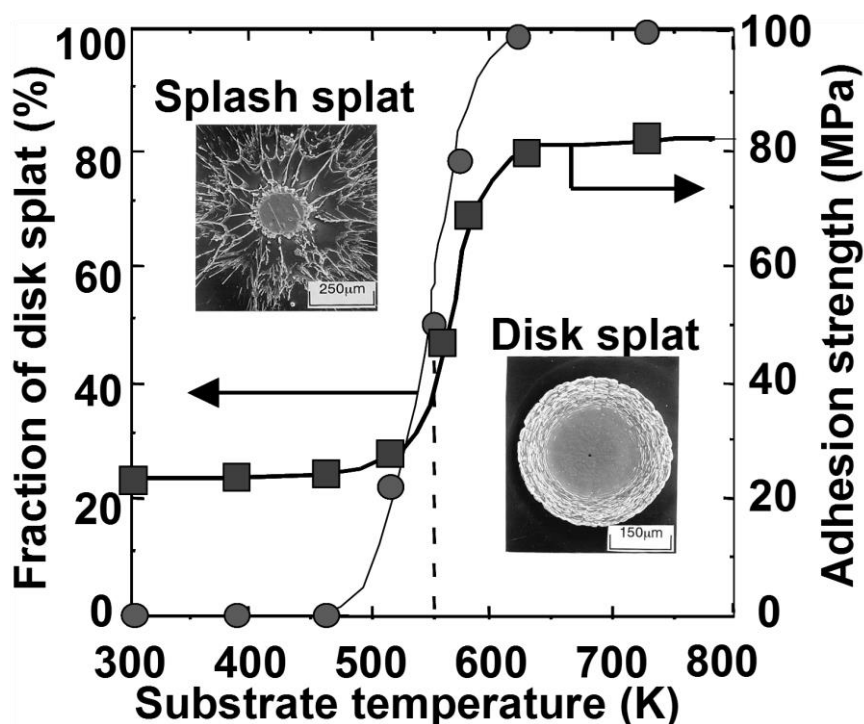


Fig. 1-5 Relationship between fraction of disk splot and shear adhesion strength of coating⁴³⁻⁴⁵⁾.

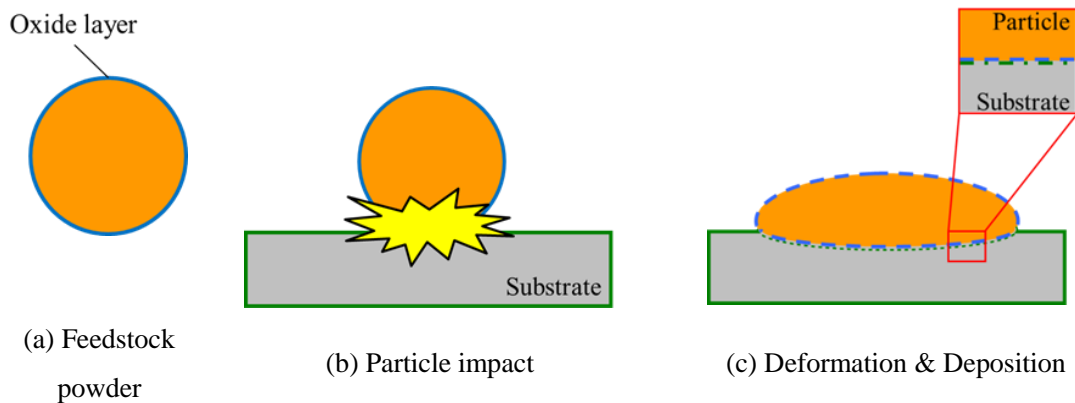


Fig. 1-6 Schematic of particle deposition.

コールドスプレー法において材料粉末は材料粉末の融点以下に加熱された作動ガス流により加速され、基材に衝突・堆積する。従って、材料粉末は作動ガスによる加速を受けると同時に材料粉末の融点以下に加熱されることとなる。材料粉末の加熱は材料粉末の熱軟化を伴い、粒子偏平を促進することから粒子温度も粒子速度と同様に皮膜の密着強度を決定する因子であると考えられる。実際に作動ガス温度の上昇に伴い皮膜密着強度が向上すること、粒子の付着を左右する临界速度が粒子の材質だけでなく衝突時の粒子温度によって決定されることが報告されている⁵⁴⁻⁵⁵⁾。

1.1.5 コールドスプレー法の現状と課題

コールドスプレー法の実用化例は、これまでに軍用機の補修やロケットの内燃機関の耐食被覆などの他、自動車用センサの導電部分、絶縁基板上の導電パターンなど、軍事・宇宙分野から民生の産業応用まで幅広く報告されている⁵⁶⁻⁵⁸⁾。しかし、コールドスプレー法は前節で述べたような数々の利点を有しているのに対し、溶射法のように幅広い分野で応用されるには至っていない。これはコールドスプレー法が溶射法の代替技術として開発された背景を持つことから、皮膜創製プロセスとしての応用が主として検討されてきたため、従来法である溶射法に対して経済的な面での優位性を示せなかったことが一因として考えられる。しかし、コールドスプレー法は高密度の厚さ数 cm 相当の非常に厚い皮膜を創製できることから、Fig. 1-1(c)に示すような表面改質分野だけでなく、異種材上へのバルク体創製を通じた異種材接合(Fig. 1-1(b))や複合粉末を原料粉末として用いることで複合材料の製造(Fig. 1-1(a))にもその応用が期待できることから汎用的な複合化手法としての発展が期待される。

コールドスプレー法をバルク体創製法として利用するには単一粒子の付着現象だけでなく、複数の粒子が積層する過程の成膜現象を考慮する必要がある。例えば、メタルジェットと皮膜

特性の関係について、作動ガス圧力の変化に伴うメタルジェット発生割合と皮膜の付着効率に関しては相関がみられたものの、皮膜の微小硬度や密着強度に関しては相関が確認できなかったことが報告されている⁵⁹⁾。これは粒子の付着挙動は衝突粒子と基材または堆積粒子の界面で生じる現象であることから、単一粒子の特性であるのに対し、皮膜の微小硬度や密着強度は粒子積層体としての特性であるためだと考えられる。実際にナノスクラッチ試験によって測定した単一粒子の密着強度に比べ、皮膜の密着強度は著しく低下するという報告もあり⁶⁰⁾、CS法における成膜メカニズムの解明には単一粒子の挙動だけでなく堆積粒子同士の関係性、すなわち皮膜成長過程への理解が不可欠であるといえる。

1.2 研究の目的と論文の構成

前節で示した課題を踏まえ、本研究では固相粒子積層法、特にコールドスプレー法の粒子積層メカニズム解明を目指し、主として皮膜の機械的特性とプロセス因子の関係性について検討した。粒子積層メカニズムの考察には積層体の最小構成単位である粒子の付着現象だけでなく、粒子の複合体である皮膜としての成長過程にも着目する必要がある。そこで、本研究では単一粒子間の結合メカニズムを行うとともに、皮膜成長過程で生じる因子である皮膜内部応力の発生メカニズムおよび皮膜特性与える影響について考察した。

本論文の構成を以下に示す。

第1章では序論として本研究の背景と関連研究の現状、本研究の目的および内容について述べた。第2章では実験方法として各章に共通するコールドスプレー法における皮膜作製方法やその評価について具体的に述べる。第3章から第7章までは実験結果と考察である。第3章ではミクロな単一粒子の付着機構に関して、コールドスプレー法と同じく固相粒子積層法であるエアロゾルデポジション法と粒子間界面を比較することで検討を行う。第4章ではプロセスの要となる粒子の衝突状態を検討するために、数値解析により粒子飛行挙動を解析し、実際に作成した皮膜の機械的特性との関係性を考察する。第5章では第4章で粒子の衝突形態以外に成膜現象を左右する因子として示唆された基材への入熱挙動について考察を行う。基材に外部から強制的に熱量を与える基材加熱によって基材の温度状態の制御することにより検討を行う。第6章では第5章でその影響が確認された基材温度に関して、成膜中の温度場と成膜後の焼きなまし効果を区別するために成膜後の熱処理により検討を行うとともに、熱処理に伴う皮膜内部応力解放が皮膜に与える影響を検討する。最後に第7章にて、これまでの結果をまとめ結論とする。

1.3 参考文献

- 1) 国立環境研究所温室効果ガスインベントリオフィス編環境省地球環境局総務課低炭素社会推進室監修:日本国温室効果ガスインベントリ報告書, (2015)
- 2) H.Y. Wang, Q.C. Jiang, Y. Wang, B.X. Ma, F. Zhao: Fabrication of TiB₂ particulate reinforced magnesium matrix composites by powder metallurgy, *Mater. Letters*, 58(2004), 3509-3513.
- 3) L.Q. Chena, Q. Dong, M.J. Zhao, J. Bi, N. Kanetake: Synthesis of TiC/Mg composites with interpenetrating networks by in situ reactive infiltration process, *Mater. Sci. Eng.*, 408(2005), 125-130.
- 4) Jie Lan, Yong Yang, Xiaochun Li: Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method, *Mater. Sci. Eng.*, 386(2004), 284-290.
- 5) 進藤昭男: 高性能複合材料の強化材としての炭素繊維, *繊維機械学会誌*, 25(1972), 553-558.
- 6) 小林弘明: 炭素繊維強化複合材料の最近の動向, *日本複合材料学会誌*, 25(1999), 3-8.
- 7) 蓮井淳: 摩擦溶接, *溶接学会誌*, 32(1969), 763-769.
- 8) 藤井英俊: FSW(摩擦攪拌接合) -鉄鋼材料を中心に-, *溶接学会誌*, 77(2008), 19-32.
- 9) 恵良哲生: アーク溶接機器の最新技術, *溶接学会誌*, 79(2010), 20-23.
- 10) 福本昌宏, 黒田聖治, 榊和彦: 溶射技術の総括と展望, *日本溶射学会としての方向性*, *溶射*, 52(2015), 23-25.
- 11) 竹本幹男: 溶射, *材料と環境*, 63(2014), 175-179.
- 12) 村上良一: 電着塗装の歴史と原理, *表面技術*, 53(2002), 288-292.
- 13) 越智達朗: 浸炭と浸窒の新たな概念と実際 浸炭焼入れの条件を計算で求める方法, *材料*, 63(2014), 794-808.
- 14) 武田裕正: 塑性加工用コーティングの最前線, *塑性と加工*, 55(2014), 402-406.
- 15) 小茂鳥潤, 伊藤達也, 天野有規, 亀山雄高, 菊池将一: 微粒子ピーニングによる表面改質の最新動向, *トライボロジスト*, 58 (2011), 489-495.
- 16) 小林智洋: イオンビームによる表面改質 70 年代から現在まで、理研におけるテーマを中心に, *放射線と産業*. 117(2008), 21-25.
- 17) 橋爪佳, 内藤和久, 岡博幸, 奥村元: 無電解ニッケルめっきの現状と将来, *表面処理*, 58(2007), 87-91.
- 18) 小川順二: CVD 技術に関する最新動向, *トライボロジスト*, 52(2007), 16-21.
- 19) 川名淳雄: PVD 技術に関する最新動向, *トライボロジスト*, 52(2007), 10-15.
- 20) 表面技術協会: 表面技術便覧, *日刊工業新聞社*(1998), 4-10.
- 21) 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.
- 22) 川島敏: めっき液の代表的な組成とその分析・管理, *表面技術*, 63, 8(2012), 476-481.

- 23) 榊和彦: コールドスプレー/キネティックスプレーの概要と最新動向, 機能材料, 29, 7(2009), 6-15.
- 24) 榊和彦: 新しい溶射法 コールドスプレーの原理と応用, 砥粒加工学会誌, 55, 8(2011), 461-464.
- 25) 明渡純: エアロゾルデポジション法による常温衝撃子化現象とその応用
- 26) 福本昌宏: 溶射およびコールドスプレーにおける粒子付着機構, 機能材料, 29, 7(2009), 24-34.
- 27) 福本昌宏: 粒子積層プロセスの新しいトレンドと将来動向, 溶接学会誌, 75, 8(2009), 617-621.
- 28) 明渡純: エアロゾルデポジション法とその応用, 表面科学, 25, 10(2004), 635-641.
- 29) 伊藤義康, 須山章子, 新藤尊彦, 安藤秀泰: セラミックス表面へのアルミニウムのショットコーティング, 日本金属学会誌, 65, 5(2001), 443-448.
- 30) 加賀谷 忠治, 江上 登: 微粒子の高速衝突現象を利用した表面創製の動向, 電気製鋼, 71, 1(2000), 51-58.
- 31) A. Papyrin: Cold Spray Technology, Adv. Mater. Proc., 159, 9(2001), 49-51.
- 32) S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe, H. Katanoda: Warm Spraying - A Novel Coating Process Based on High Velocity Impact of Solid Particles, Sci. Technol. Adv. Mater., 9, 3(2008), 1-17.
- 33) S. Sugimoto, J. Akedo, M. Lebedev, K. Inomata: Magnetic properties and microstructures of the aerosol-deposited permanent magnet films, J. Magnetism Magnetic Mater., 272, (2004), E1881-E1882.
- 34) B. D. Hahn, D. S. Park, J. J. Choi, J. Ryu, W. H. Yoon, B. K. Lee, H. E. Kim: Effect of the HA/ β - TCP Ratio on the Biological Performance of Calcium Phosphate Ceramic Coatings Fabricated by a Room - Temperature Powder Spray in Vacuum, J. American Ceramic Society, 92, 4(2009), 793-799.
- 35) J. Ryu, K. Y. Kim, J. J. Choi, B. D. Hahn, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, C. Park, D. Y. Jeong: Flexible Dielectric Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O₇ thin films on a Cu-polyimide Foil, J. Am. Ceram. Soc., 92, 2(2009), 524-527.
- 36) J. J. Choi, J. Ryu, B. D. Hahn, W. H. Yoon, D. S. Park: Room-Temperature Conducting LaNiO₃ Thick-Film Coatings Prepared by Aerosol Deposition, J. Am. Ceram. Soc., 91, 8(2008), 2756-2758.
- 37) M. Nakada, K. Ohashi, J. Akedo: Optical and electro-optical properties of Pb(Zr,Ti)O₃ and (Pb,Lu)(Zr,Ti)O₃ films prepared by aerosol deposition method, J. Crystal Growth, 275, 1(2005), 1275-1280.
- 38) 山口貴士, 久米章博, 内田裕久, 井上光輝: エアロゾルデポジション法による PLZT 薄膜を用いた電気光学光変調器の検討, 電気学会論文誌 A, 129, 6(2009), 423-427.
- 39) J. H. Park, J. Akedo, H. Sato: High-speed metal-based optical microscanners using stainless-steel substrate and piezoelectric thick films prepared by aerosol deposition method, Sensors and Actuators, 135,

1(2007), 86–91.

40) 山田基宏, 鈴木卓朗, 福本昌宏, 山口英二: エアロゾルデポジション法による銅皮膜の作製と評価, *J. Vacuum Soc. Japan.*, 53, 3(2010), 194-196.

41) P. D. Easona, J. A. Fewkesa, S. C. Kennetta, T. J. Edenb, K. Telloc, M. J. Kaufmanc, M. Tiryakioğlu: On the characterization of bulk copper produced by cold gas dynamic spray processing in as fabricated and annealed conditions, *Mater. Sci. Eng.*, 528, 28(2011), 8174-8178.

42) J.C. Lee, H.J. Kang, W.S. Chu, S.H. Ahn: Repair of Damaged Mold Surface by Cold-Spray Method, *CIRP Annals - Manufacturing Tech.*, 56, 1(2007), 577-580.

43) M. Fukumoto, T. Yamaguchi, M. Yamada, T. Yasui: Splash Splat to Disk Splat Transition Behavior in Plasma-Sprayed Metallic Materials, *J. Therm. Spray Technol.*, 16, 5-6(2007), 905-912.

44) M. Fukumoto, I. Ohgitani, T. Yasui: Effect of Substrate Surface Change on Flattening Behavior of Thermal Sprayed Particles, *Mater. Transactions*, 45, 6(2004), 1869-1873.

45) M. Fukumoto, M. Shiiba, H. Kaji, T. Yasui: Tree-dimensional transition map of Flattening behavior in the thermal spray process, *Pure and Applied Chemistry*, 77, 2(2005), 429-442.

46) W. Y. Lia, H. Liaoa, C. J. Lib, G. Lic, C. Coddeta, X. Wangc: On high velocity impact of micro-sized metallic particles in cold spraying, *Applied Surface Science*, 253(5) (2006) 2852-2862

47) T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway: Impact phenomena in cold-spraying of titanium onto various ferrous alloys, *Surf. Coat. Technol.*, 205, 21-22(2011), 5021-5027.

48) H. Nakano, M. Yamada, M. Fukumoto, E. Yamaguchi: Microstructure of Interfacial Region Between Cold-Sprayed Copper Coating and AlN Substrate Coated with Sputtered Titanium and Copper, *J. Therm. Spray Technol.*, 20, 3(2011), 407-411.

49) R. C. Dykhuizen, M. F. Smith, D. L. Gilmore, R. A. Neiser, X. Jiang, S. Sampath: Impact of high velocity cold spray particles, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 8(1999), 559-564.

50) A. S. M. Ang, C. C. Berndt, P. Cheang: Deposition effects of WC particle size on cold sprayed WC-Co coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 205, 10(2011), 3260–3267.

51) S. Guetta, M.H. Berger, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, M. Boustie, Y. Ichikawa, K. Sakaguchi, K. Ogawa: Influence of Particle Velocity on Adhesion of Cold-Sprayed Splats, *J. Therm. Spray Technol.*, 18, 3(2009), 331-342.

52) W. Y. Li, W. Gao: Some aspects on 3D numerical modeling of high velocity impact of particles in cold spraying by explicit finite element analysis, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 18(2009), 7878–7892.

53) M. Fukumoto, M. Mashiko, M. Yamada, E. Yamaguchi: Deposition Behavior of Copper Fine Particles onto Flat Substrate Surface in Cold Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 19, 1-2(2010), 89-94.

54) K. Binder, J. Gottschalk, M. Kollenda, F. Gaertner, T. Klassen: Influence of Impact Angle and Gas Temperature on Mechanical Properties of Titanium Cold Spray Deposits, *J. Therm. Spray Technol.*, 20, 1(2011), 234-242.

- 55) T. Schmidt, F. Gaertner, H. Kreye: New developments in cold spray based on higher gas and particle temperatures, *J. Therm. Spray Technol.*, 15, 4(2006), 488-494.
- 56) V. K. Champagne: The Repair of Magnesium Rotorcraft Components by Cold Spray, *J. Failure Analysis and Prevention*, 8, 2(2008), 164-175.
- 57) R. Tapphorn, D. Ulmer: Application of Oxidation/Corrosion Resistant Coatings to Rocket Engine Combustion Chamber Liners, *Proc. AeroMat2004(Seattle)*.
- 58) 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, 2(2011), 59-63.
- 59) 福本昌宏, 増子将弘, 山田基宏, 山口英二: 粒子偏平付着挙動観察によるコールドスプレープロセスの制御, *年次大会講演論文集: JSME annual meeting, 2009*, 6(2009), 353-354.
- 60) M. Fukumoto, H. Terada, M. Mashiko, K. Sato, M. Yamada, Eiji Yamaguchi: Deposition of Copper Fine Particle by Cold Spray Process, *Materials Transactions*, 50, 6(2009), 1482-1488.

第2章

コールドスプレー法による皮膜の作製とその評価

本論文ではコールドスプレー法の粒子堆積機構の解明を目的として微視的・巨視的両側面から検討を行う。そこで、本章ではそれぞれの検討に関して共通した実験方法に関して記述する。個別の検討に関して特徴的な実験・評価手法に関してはその都度別途に記述を行うものとする。

2.1 コールドスプレー成膜

2.1.1 成膜装置

本研究では市販のコールドスプレー装置(Cold Gas Technology 社製 KINETICS4000)を用いて成膜を行った。本装置の概略図を **Fig. 2-1** に、仕様を **Table 2-1** に示す。本装置はガスボンベおよびガス加熱用ヒータ、ノズル、粉末供給装置から構成される。ノズルはラバル型ノズル(Cold Gas Technology 社製 24TC)を用いた。ノズル断面形状を **Fig. 2-2** に示す。このノズルはのど部直径 3mm の先細末広形状を有する。膨張部が長く粒子の加速に有利であることから選定した。作動ガスおよび搬送ガスには工業用窒素を使用した。なお、プロセス条件として用いられる作動ガス温度および圧力は、それぞれノズル入口部における温度と圧力を用いた。従って、ノズル下流における作動ガスの実際の温度はプロセス温度として設定したノズル入り口における作動ガス温度よりも低下する。

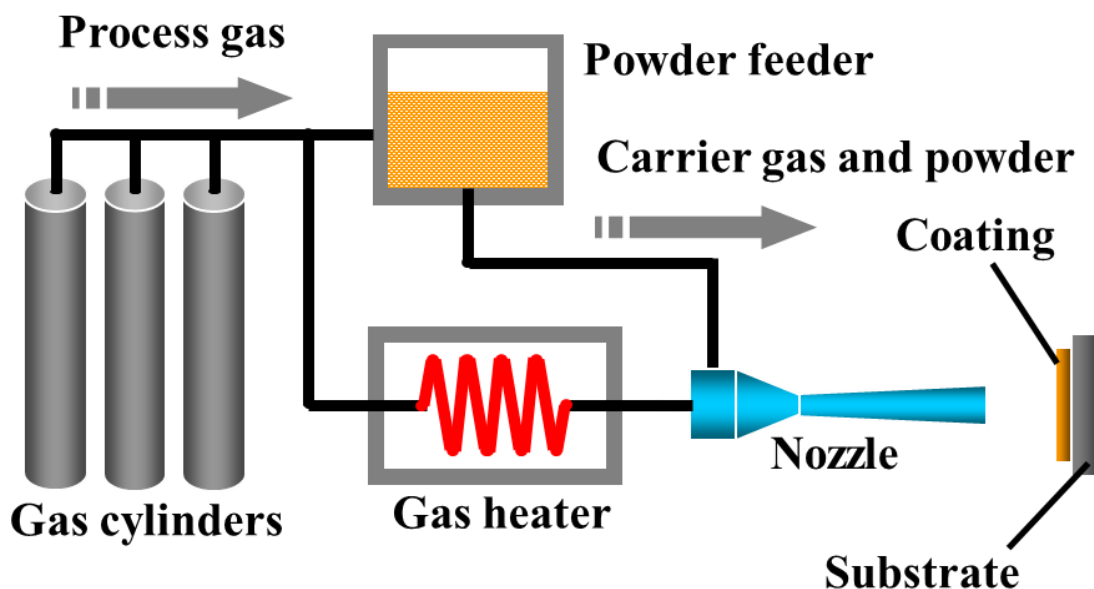


Fig. 2-1 Schematic of cold spray system.

Table 2-1 Specifications of cold spray system

Model Number	Kinetics 4000
Process Gas	N ₂
Maximum Process Gas Temperature [K]	800
Maximum Process Gas Pressure [MPa]	4.0

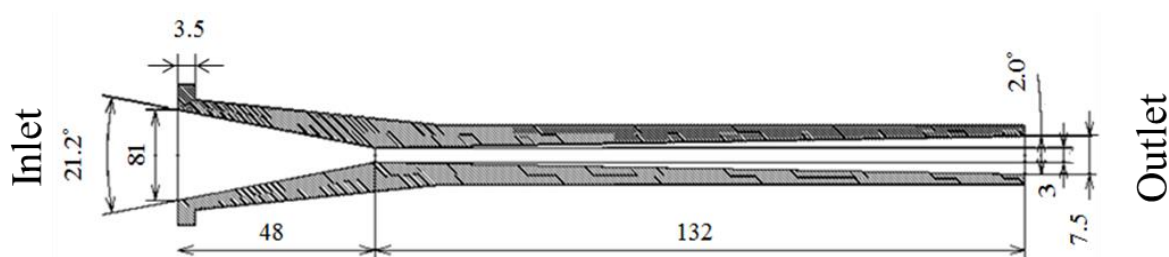


Fig. 2-2 Cross sectional shape of nozzle.

コールドスプレー法における粒子の供給方法として、作動ガス流中に作動ガスよりも高圧な搬送ガスによって強制的に粒子を供給する a)軸供給方式¹⁾、ノズルのど部においてガス圧力が負圧になるよう設計したノズルを用いて負圧により粒子を吸引する b)負圧吸入方²⁾が用いられている。しかし前者では強制的に粒子を供給することから粒子に高い流動性を要求される。また、高圧な搬送ガスを使用することから粉末供給装置に耐圧構造が要求される。一方、後者では前者に比べ粒子の供給性に優れ、粉末供給装置も開放型のものを利用することができる。しかし作動ガス流が膨張し、温度の低下した下流側のノズルのど部において粒子を供給することから作動ガスによる粒子の加熱の点で不利となる。粒子の加熱は粒子の熱軟化によって堆積に必要な粒子変形を促進することからコールドスプレー成膜において重要な因子である。そこで本研究では粒子の供給方式として前者の軸供給方式を採用した。軸供給方式において、粒子はノズル入口部において作動ガス流中に投入される。粒子は作動ガス流によって加熱されることから軸供給方式においても成膜時の粒子温度は作動ガス温度以下となる。

2.1.2 成膜方法

コールドスプレー法において成膜はガス流によって加速された粒子が基材に衝突・堆積することによって生じる。従って、その成膜範囲はノズル出口径程度であり広範囲を成膜するためにはノズルと基材に相対変位を与える必要がある。本実験ではノズルを六軸ロボット（ファナ

ック社製 R-30iA) に取り付け、基材上を Fig. 2-3 に示すように走査することで成膜を行った。ノズルのピッチ幅は垂直方向をノズル出口内半径に等しい 3.5mm とし、水平方向はノズルの加減速距離を考慮し基材通過時のノズル速度が一定となるように調整した。コールドスプレー法において一度の走査で得られる膜厚は数十から数百 μm である。せん断密着強度試験を行う際に必要とされる膜厚は 600 μm であり、一度の走査で成膜可能であることから、同試験に用いる試料は層を重ねずに作製し、トラバース速度を制御することで各作動ガス条件における膜厚を一定に制御した。一方、曲げ試験では必要な皮膜厚さが大きく、一層での作成は困難であるため、トラバース速度を固定し、複数層を重ねることで曲げ試験編作製に十分な厚さである 10mm まで皮膜を成長させた。コールドスプレー法において作動ガス流はノズル半径方向に速度勾配を有する³⁾。従って、ガス流によって加速される粒子もまた速度勾配を有することとなり、ノズル走査線の中心部と外縁部では異なる平均粒子速度で粒子が衝突し、その衝突数に関しても偏りを生じる。これらの偏りは膜厚が増加することで大きくなることが考えられる。そこで、これを緩和するために複数層重ねる場合は、トラバースパターンを一層ごとに垂直方向に半ピッチずらすことでノズルの中心と外縁が同位置を交互に通過するものとした。

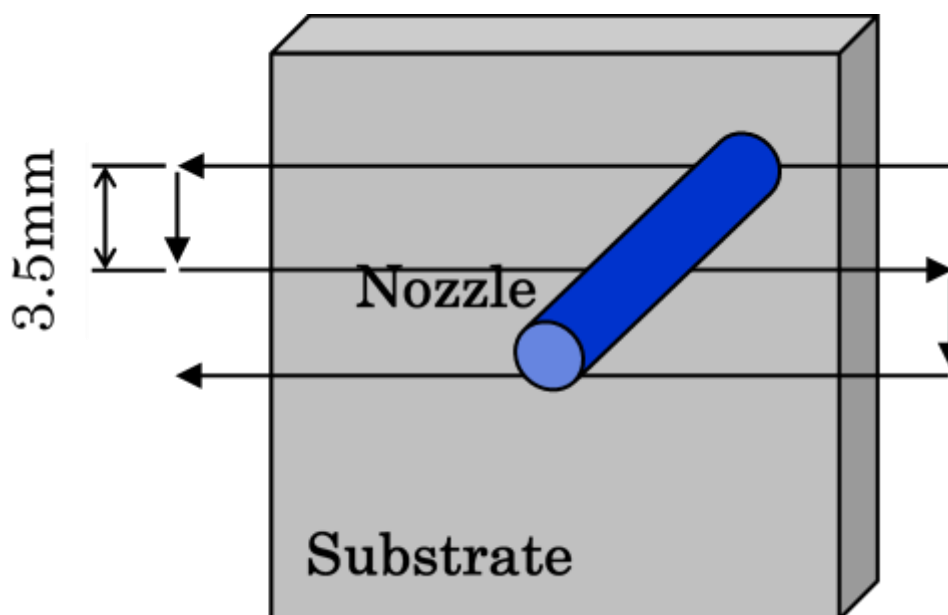


Fig. 2-3 Schematic of spray procedure.

2.1.3 粒子捕集方法

単一粒子の付着形態を観察するために、後続粒子が衝突していない付着粒子の捕集と観察を行った。コールドスプレー法における粒子捕集方法として、a) シャッターを設置し、通常噴

射状態でごく僅かな時間だけシャッターを開放すること粒子捕集を行う方法⁴⁾, b) 粉末供給量を微量にすると同時に, 高速で基材上を走査する方法⁵⁻⁶⁾が試みられている. 前者ではノズル中心付近を飛行してきた粒子を容易に特定することが可能であるが, 新たな装置を追加する必要を生じることに加え, シャッターの存在がガス流の挙動に影響を及ぼす可能性も考えられる. 後者においては半径方向に速度分布を持つガス流を基材上で走査するため, 走査線の中央付近では粒子衝突速度の高い粒子と低い粒子が混在するため, ノズル中心付近を飛行してきた粒子を特定することが不可能となる. 本研究では, 作動ガス流の挙動に及ぼす影響を極力抑えるために後者の粒子捕集方法を採用し, 複数の粒子を評価することで粒子速度に分布を持つ粒子の平均的な付着形態を観察することとした. **Fig. 2-4**に概略図を示す. 粒子捕集実験では, 後続粒子の衝突を避けるため, 粉末供給量を微量にし, ノズルの移動速度を 2000mm/s とした. また, 基材は衝突粒子の形態が観察できるように, 鏡面研磨処理を施した. 単一粒子の評価には走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope, 日本電子製 JSM-6390)を用いて観察を行った.

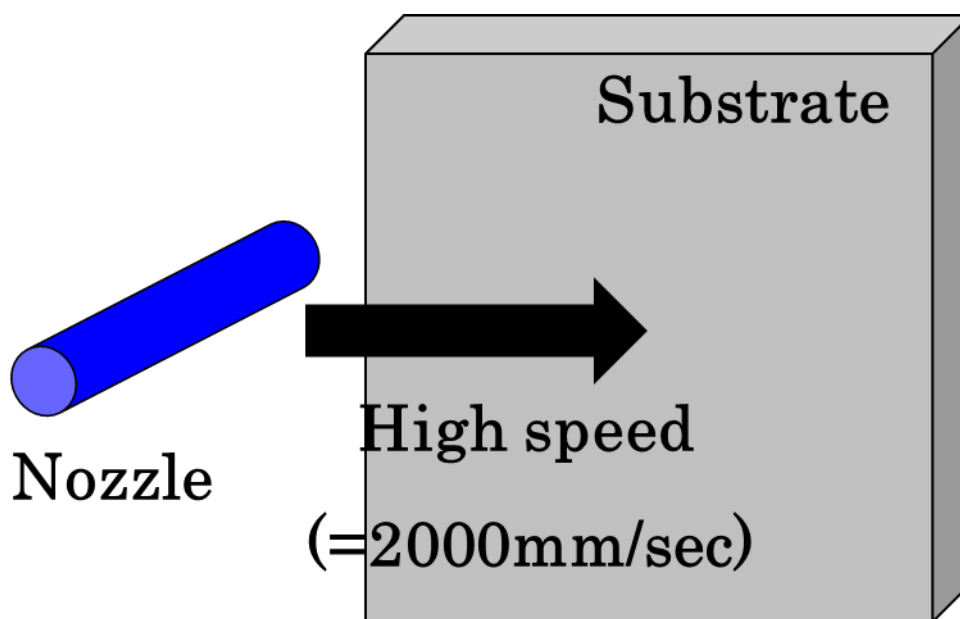


Fig. 2-3 Schematic of particle collection in this experiment.

2.2 成膜現象評価

2.2.1 基材温度測定

コールドスプレー法において作動ガスはヒータによって皮膜材料の融点以下に加熱される. 従って, 基材は成膜中に高温のガス流にさらされるとともに, 粒子が衝突し変形によって熱を

生じることによって加熱される。こうした成膜中の温度状態を把握するために熱電対を用いて基材の温度変化を計測した。Fig. 2-5 に基材温度測定方法の概略図を示す。熱電対には、測定可能な温度範囲が-200 から 1000℃と広く、温度と熱起電力との関係が直線的であり、工業用として広く用いられている K 型熱電対(KT12B, チノー(株)製)を使用した。基材側面に、成膜側基材表面から 3mm の位置にシース型熱電対を通す穴を基材中心まで開け、そこへシース型熱電対を挿入し固定した。従って、温度測定点は基材中央、表面より 3mm の深さとなり、その測定値は実際の基材表面よりも低下していることが予想される。そこで基材の初期温度においては、実温度と計測機の算出値との校正のために、計測前にデジタル温度計(CT-1200D, CUSTOM 製)を用いて成膜前に確認を行った。計測時は 1kHz のサンプリングレートで計測を行った。実験環境では、ガス流を加熱するヒータやノズルを移動させるロボットアームが近くに存在するなど、計測結果に外乱が含まれてしまうため、本研究では移動平均フィルタを用いてノイズ除去を行った。

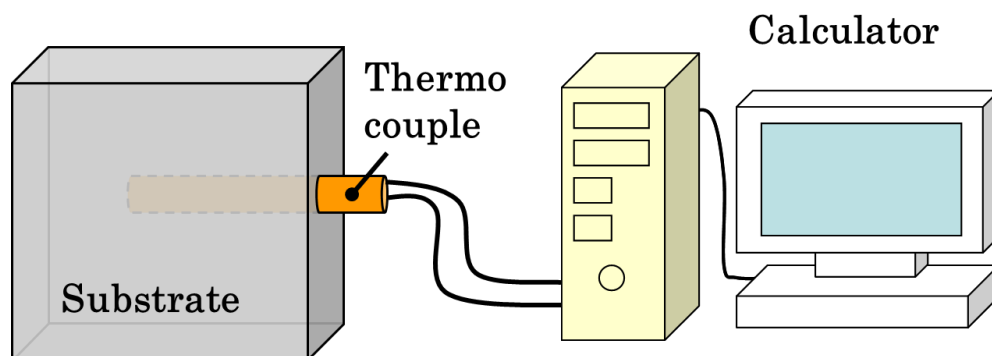


Fig. 2-5 chematics of substrate temperature measurement.

2.2.2 付着効率測定

コールドスプレー法において粒子はその全量が付着せず、ガス流によって基材に衝突せずに飛散してしまうものや、衝突後付着に至らず脱離してしまうものが存在する。これらの割合を評価することはコールドスプレー法における成膜現象の評価として重要である。そこで、コールドスプレー皮膜の付着効率を算出した。これは成膜に使用した粒子の重量に対する実際に堆積した粒子の重量すなわち皮膜重量との重量比によって評価した。算出方法を以下に示す。

まず、皮膜質量を算出する。

$$M_c = M' - M \quad (2-1)$$

ここで、 M_c は皮膜重量[g], M' は成膜後の基材質量(皮膜を含む)[g], M は成膜前の基材質量[g]である。

次に、粉末供給速度を算出する。

$$v_f = \frac{m_f}{60} \quad (2-2)$$

ここで、 v_f は粉末供給速度[g/s]、 m_f は 1min あたりに供給された粉末質量[g/min]である。また、1min あたりに供給された粉末質量 m_f は以下の式より求められる。

$$m_f = 2.78 \times n \times \rho \quad (2-3)$$

ここで、2.78 は今回成膜に使用した粉末供給装置の 1 回転あたりの供給粉末[cm³/rev]、 n は装置の設定粉末回転数[rpm]、 ρ は粉末の嵩密度[g/cm³]である。

成膜時に供給された粉末質量 M_f を以下の式より算出する。

$$M_f = v_f \times \frac{n_p b}{v_t} \quad (2-4)$$

ここで、 M_f は成膜時に供給された粉末質量[g]、 v_f は粉末供給速度[g/s]、 n_p パス回数、 b は基材幅[mm]、 v_t はトラバース速度[mm/s]である。

以上より、皮膜の付着効率 η_d は以下の式によって算出される。

$$\eta_d = \frac{M_c}{M_f} \times 100 \quad (2-5)$$

ここで、 η_d は付着効率[%]、 M_c は皮膜質量[g]、 M_f は成膜時に供給された粉末質量[g]である。

2.3 皮膜特性評価

2.3.1 皮膜密着強度試験

皮膜の機械的特性の一つとして皮膜-基材界面における接合強度すなわち密着強度を測定した。皮膜の密着強度を測定する手法としては引張荷重によって皮膜を剥離させその剥離荷重で評価する a) 引張密着強度試験^{8, 9)}、皮膜-基材界面にせん断荷重を付加し剥離させる b) せん断密着強度^{10, 11)}などが用いられている。本研究では皮膜の密着強度をせん断密着強度試験により評価した。実用条件下における皮膜の破壊形態はせん断応力による剥離が主となると考えられる。そのため、せん断剥離荷重による密着強度の評価はより現実に即した結果を示すものと考えられる。

皮膜せん断密着強度試験の概略図を **Fig. 2-6** に示す。各作動ガス条件において皮膜厚さを 600 μ m 以上となるようにトラバース速度を制御し作製した皮膜から厚さ 1.2mm、幅 10mm の試験片を作製した。この試験片を治具で固定し、基材-皮膜界面の皮膜側をもう一つの治具で押し、皮膜を剥離させ皮膜のせん断剥離荷重を測定した。測定したせん断剥離荷重を(2-6)式に代入しせん断密着強度を算出した。試験装置には万能試験機(島津製作所製オートグラフ AGS-J 10kN)を用い、試験速度は 1mm/min 一定とした。

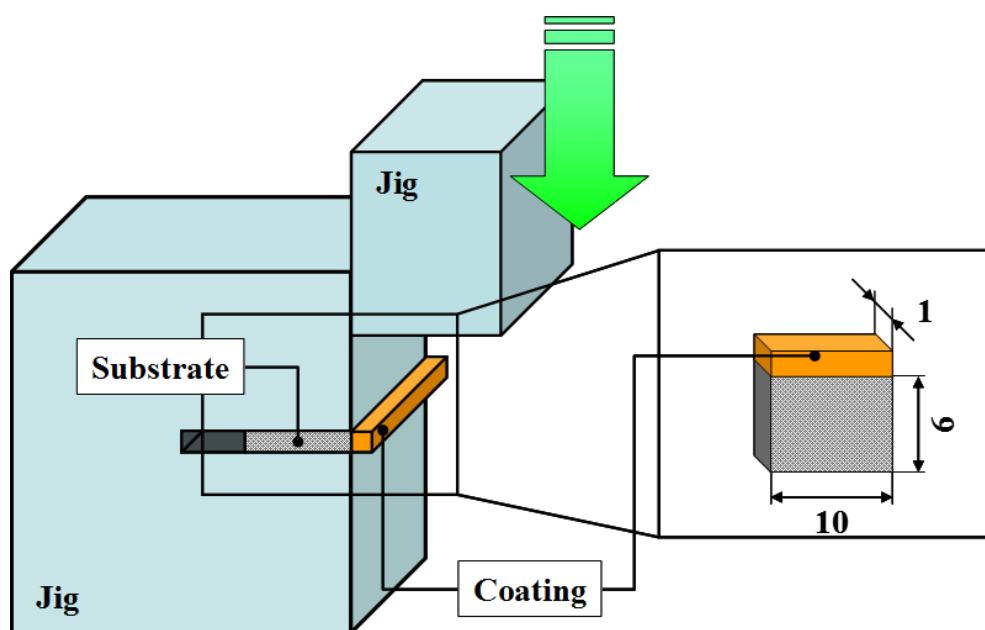


Fig. 2-6 Schematic of shear adhesion strength test.

$$\begin{aligned}\tau_a &= \frac{F_p}{A_c} \\ &= \frac{F_p}{bc}\end{aligned}\tag{2-6}$$

ここで、 τ_a はせん断密着強度[MPa]、 F_p はせん断剥離荷重[N]、 A_c は密着面積[mm²]、 b は試験片幅[mm]、 c は試験片厚さ[mm]である。条件ごとに7回測定を行い、最高値と最低値を除いた5点平均値で評価した。

2.3.2 皮膜の微小硬度評価

皮膜の微小硬度評価では、微小硬度計（HMV-1、株島津製作所製）を用いて、皮膜の基材に対して垂直な面の中心点の微小ビッカース硬さを測定した。なお、試験条件は荷重を 1.961N とし、保持時間を 10s とした。

2.3.3 皮膜の線膨張率測定

コールドスプレー法において皮膜および基材は成膜に際し、高温の作動ガス流にさらされること、粒子が衝突・偏平をする際に熱を生じることによって加熱され熱応力を生じる。熱応力は熱膨張とその変位の拘束によって生じることから、皮膜の熱膨張挙動を知ることは成膜時の応力状態を把握するうえで重要となる。そこで、基材や皮膜の線膨張率を熱機械分析(TMA; Thermomechanical Analysis)によって計測した。計測には TMA 装置(島津製作所製 TMA-60)を用

いた。TMA 装置の概略図を Fig. 2-7 に示す。基材や皮膜から一辺 4mm の立方体形状の試験片を作製し、熱機械分析装置を用いて大気雰囲気下で室温から 473K まで加熱し、各温度における試験片寸法の変化を測定した。加熱開始 5 分後からサンプリング幅 2 分で平均線膨張率を計算し、その平均値を試験片の線膨張率として比較した。加熱速度を 10K/min、検出器の負荷荷重を 5gf として測定を行った。

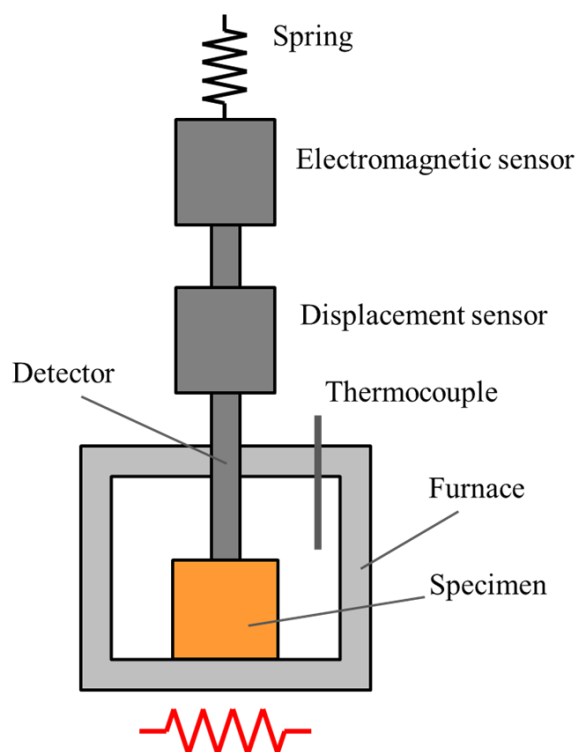


Fig. 2-7 Schematic of TMA test.

2.3.4 皮膜断面組織評価

2.3.4.1 断面組織観察

皮膜の微視的な構造を知るために光学顕微鏡（NIKON 株式会社製 ECLIPSE-LV1000）、走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope、日本電子製 JSM-6390）によって皮膜断面観察を行った。観察試料は熱間自動試料埋込機（丸本ストルアス（株）製 シトプレス-1）を用いて熱間埋込用樹脂（クラロファスト、丸本ストルアス（株）製）に埋め込み、試料自動研磨機（テグラシステム、丸本ストルアス（株）製）を用いて研磨を行った。#1200 のエメリー紙による機械研磨を行い、断面を出した後に粒径 $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ の SiC 砥粒を用いてバフ研磨を行った。観察はノズルトラバース方向に垂直な平面を対象に行った。

2.3.4.2 皮膜の気孔率評価

作製した皮膜の気孔率を皮膜断面画像に占める気孔の面積比により測定した。皮膜の断面画像に画像処理ソフトウェア（The GIMP Development Team 製 GIMP2）を用いて二値化処理を行い、皮膜を白色の領域、気孔を黒色の領域として識別し、気孔率を画像内に占める黒色領域の面積割合で評価した。測定は条件ごとに皮膜断面観察像の皮膜表面と基材近傍を除いた矩形範囲について行い、研磨傷などは測定前に画像処理により除去した。Fig. 2-8 に二値化処理の例を示す。この皮膜の場合、気孔率は4.4%である。

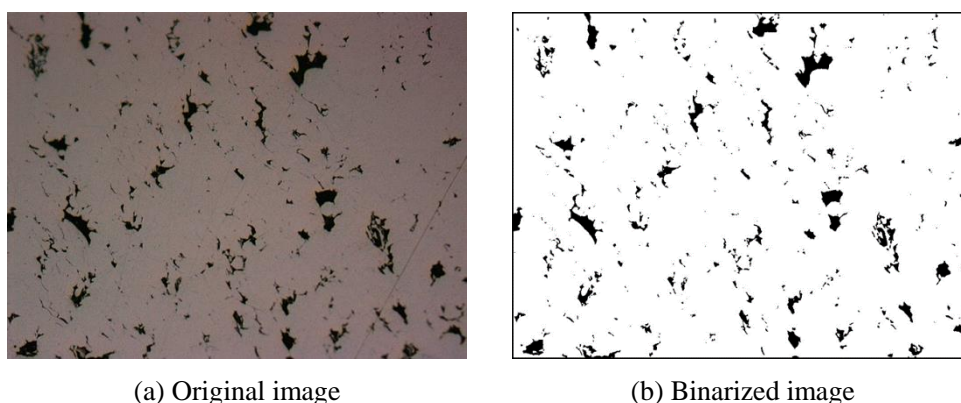


Fig. 2-8 Binarization of coating cross section.

2.4 参考文献

- 1) T. Van Steenkiste, D. W. Gorkiewicz: Evaluation of coatings produced via kinetic and cold spray processes, *J. Thermal Spray Technol.*, 13, 2(2004), 274-282.
- 2) H. Galbel: Kinetic Metallization Compared With HVOF, *Advanced Materials & Process*, 162, 5(2004), 47-48.
- 3) T. Schmidt, H. Assadi, F. Gartner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen: From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 18, 5(2009), 794-808.
- 4) P. C. King, S. H. Zahiri, M. Jahedi: Focused ion beam micro-dissection of cold-sprayed particles, *Acta Mater.*, 56, 19(2008), 5617-5626.
- 5) P. C. King, M. Jahedi: Relationship between particle size and deformation in the cold spray process, *Applied Surface Science*, 256, 6(2010), 1735-1738
- 6) P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle: Knowledge Concerning Splat Formation: An Invited Review, *J. Therm. Spray Technol.*, 13, 3(2004), 337-360.
- 7) T. Schmidt, F. Gartner, H. Assadi, H. Kreye, Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Mater.*, 54, 3(2006), 729-742.

- 8) JIS H8402: 2004, 溶射皮膜の引張密着強さ試験方法.
- 9) JIS H8300: 2011, 亜鉛, アルミニウムおよびそれらの合金溶射.
- 10) 井上好章, 小野豊明, 納富啓, 出羽昭夫, 豊田政男, 塚本光夫: 引張り型ピンテストによるプラズマ溶射皮膜の界面強度評価法応力特異場の大きさに着目した皮膜—素材接合界面強度評価法の提案(第1報), 溶接学会論文集, 9, 1(1991), 167-173.
- 11) 渡邊悠太, Jon Affi, 山田基宏, 福本昌宏, 平野雅揮, 小崎智子: コールドスプレー銅皮膜のせん断密着強度に与える粒子速度の影響, 日本溶射学会誌 溶射, 48, 4(2011), 156-161.

第3章

固相粒子積層皮膜における堆積粒子界面微視組織観察

3.1 はじめに

溶射法は材料粒子を溶融させ堆積させる成膜法で、産業的に広く用いられている。しかし、材料粒子を融点以上に加熱するため、材料粒子の酸化や熱変質、相変態などの特性劣化が問題となる。そこで入熱量を抑え材料粒子への熱的影響を防ぎ成膜を行うコールドスプレー法や加熱を必要としないエアロゾルデポジション法等の固相粒子積層成膜技術が注目されている¹⁻³⁾。

固相粒子を堆積させるプロセスにおいて粒子間付着機構にはさまざまな報告がなされているが⁴⁾、それぞれの付着機構の妥当性、寄与の度合い等は未解明である。固相粒子積層法に分類されるコールドスプレー法、エアロゾルデポジション法ではあるが、コールドスプレー法が金属材料の厚膜を、エアロゾルデポジション法がセラミックス材料の薄膜を主な対象にしているなど、成膜可能な材料の成膜適正条件は大きく異なり、その差異がいかなる因子によって決定されるのかは明らかにされていない。

そこで本章では、固相粒子積層法における異種材料間の付着機構解明を目的とし、コールドスプレー法ならびにエアロゾルデポジション法で成膜が容易で化合物を形成し易い Al, Cu の 2 種類の金属材料を単純混合させた粉末を両プロセスによって成膜し、皮膜内任意の異種粒子間界面を観察することで、両プロセスにおける成膜機構の差異の有無、およびその原因について考察した。

3.2 Al-Cu 混合皮膜の成膜

3.2.1 コールドスプレー法による Al-Cu 混合皮膜の成膜

材料粉末は密度の異なる 2 種類の粉末の衝突エネルギー差を抑えるために、コールドスプレー法によって成膜可能な粒子径範囲のうち、粒子を完全球体と仮定し、平均粒子径をもつ粒子一つあたりの質量が等しくなるよう Al 粒子径および Cu 粒子径の比をおよそ 3 : 2 となるように材料粉末を選定した。材料粉末には東洋アルミニウム製 Al 粉末 (平均粒子径 30 μm) および福田金属箔粉工業製 Cu 粉末 (平均粒子径 20 μm) を用いた。SEM による Al 粉末の形状観察像を **Fig. 3-1(a)** に、Cu 粉末の形状観察像を **Fig. 3-1(b)** に示す。Al および Cu の物性値を **Table 3-1** に示す。基材にはブラスト処理を施した純アルミニウム平板(A1050-F, 5 \times 50 \times 50)を用いた。

成膜には前章で示した市販のコールドスプレー装置を用いた。成膜条件は同装置において Al, Cu 両粉末を単体で使用した場合に堆積可能な条件を選定し、**Table 3-2** に示す条件とした。

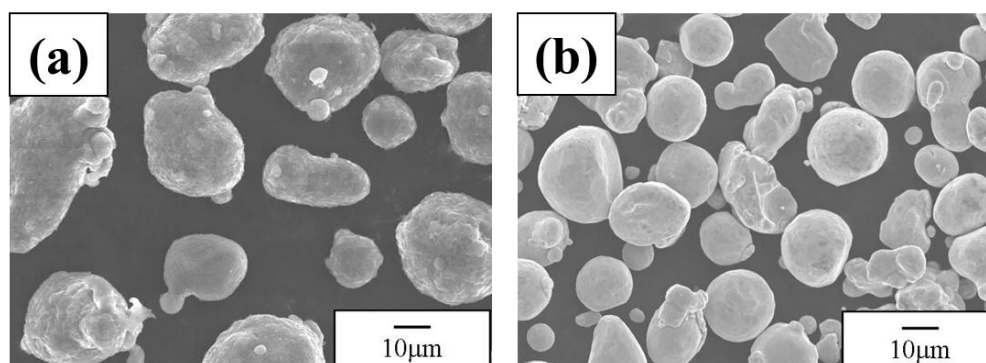


Fig.3-1 Feedstock powder materials for cold spray of (a) Al, (b) Cu.

Table 3-1 Properties of feedstock¹⁰⁾

	Al	Cu
Density [g/cm ³]	2.7	8.94
Diffusion Coefficient [m ² /s]	1.3×10^{-5} (in Cu, 985-1270K)	6.5×10^{-5} (in Al, 594-928K)

Table 3-2 Experiment conditions of cold spray

Process Gas Temperature [K]	773
Process Gas Pressure [MPa]	3
Spray distance [mm]	40
Travers speed [mm/s]	40
Powder Feed Rate [g/min]	67

3.2.2 エアロゾルデポジション法による Al-Cu 混合皮膜の成膜

材料粉末はコールドスプレー法の場合と同様に粒子一つあたりの質量が等しくなるように選定した。材料粉末には東洋アルミニウム製 Al 粉末（平均粒子径 2.0µm）および福田金属箔粉工業製の Cu 粉末（平均粒子径 1.5µm）を用いた。SEM による Al 粉末の形状観察像を Fig. 3-2(a)に、Cu 粉末の形状観察像を Fig. 3-2(b)に示す。

成膜実験には自作のエアロゾルデポジション装置を用いた。エアロゾルデポジション装置の概略図を Fig. 3-3 に、成膜条件を Table 3-3 に示す。エアロゾルデポジション法では、窒素置換したエアロゾルチャンバー内に Al 粉末および Cu 粉末を投入し、加振台によってエアロゾルチ

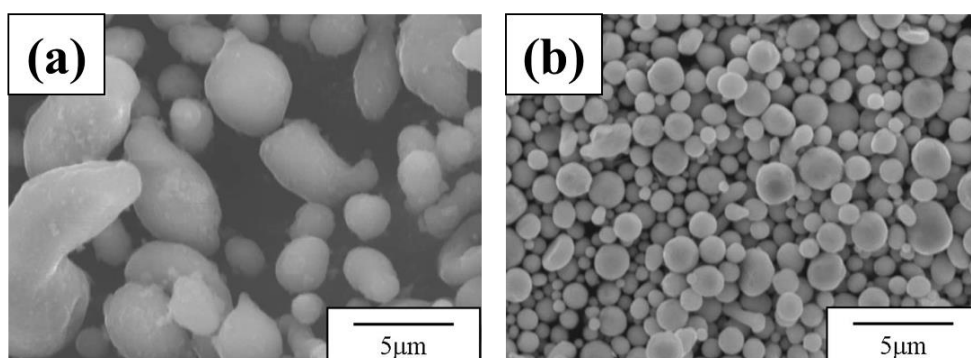


Fig.3-2 Feedstock powder materials for aerosol deposition of (a) Al, (b) Cu.

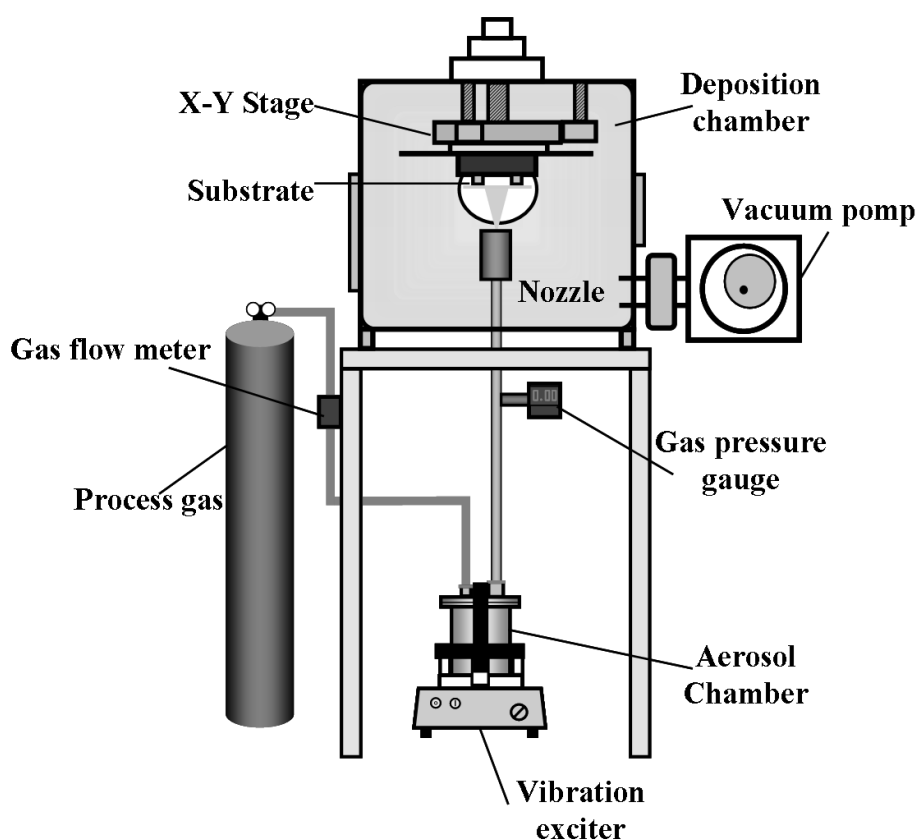


Fig.3-3 Schematic of aerosol deposition system.

チャンバーを振動させることで粒子とガスを攪拌し、エアロゾルを生成する。このエアロゾルをエアロゾルチャンバーと成膜チャンバーの圧力差により吸引し、ノズルを介して基材に衝突・堆積させることで皮膜を形成する。基材には純アルミニウム平板(A1050-F, 5×50×50)を用いた。基材はXY ステージに固定されており、自動操作をプログラムによって設定した。エアロゾルデポジション法において、1回のトラバースで得られる膜厚は数 μm ～数十 μm である。本研究

では透過型電子顕微鏡観察用試料の加工に必要な膜厚 0.8mm となるまでトラバースを繰り返した。

Table 3-3 Experiment conditions of aerosol deposition

Nozzle type	convergent-barrel
Process Gas	N ₂
Gas pressure [MPa]	0.05
Chamber pressure [Pa]	200
Spray distance [mm]	15
Travers speed [mm/s]	5.5
Revolution of vibration [rpm]	1000

3.2.3 評価方法

両プロセスによって作製した皮膜中に Al 粒子および Cu 粒子が堆積しており異種金属粒子間界面が存在しているかを確認するため、走査型電子顕微鏡を用いて皮膜断面の観察を行った。異種金属粒子間界面の観察および元素分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometry)が内蔵された(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope, 日立ハイテクノロジーズ製 SU8000)および透過型電子顕微鏡(TEM : Transmission Electron Microscope, 日本電子製 JEM-2010)を用いた。高分解能、高倍率での TEM 観察を行う際、試料中の分子のオーバーラップや加工によるアモルファス層など、観察用試料の品質は観察結果に大きく影響する。これらは明瞭な TEM 画像を得る妨げとなるため、作製方法、試料作製者の技量などが観察結果に反映されてしまう。本研究ではより微細な粒子界面を観察することを目的とするため、イオンスライサー(日本電子製 EM-09100IS)によって TEM 観察試料を作製した。イオンスライサーによる試料加工の概略図および、観察箇所の概略図を **Fig. 3-4** に示す。イオンスライサーは厚さ約 100 μ m, 幅 2.5mm まで予備加工した試料片の上方より遮蔽ベルトを介して、ブロードな Ar⁺イオンビームの角度を連続的に変化させながら照射する構造の薄膜試料作製装置である。イオンスライサーを用いて試料中央部に孔が空くまでミリングを行い、孔周辺部の薄片化した異種金属粒子間界面の観察を行った。イオンスライサーによるミリング条件は、加速電圧 5.5kV, Ar ガス流量 7.4L/min, 傾斜角度 2.0° の条件で 4-6h ミリングを行い、試

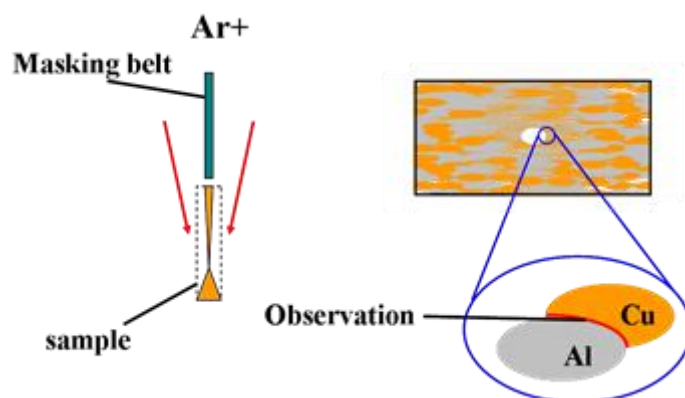


Fig. 3-4 Schematic of sample preparation.

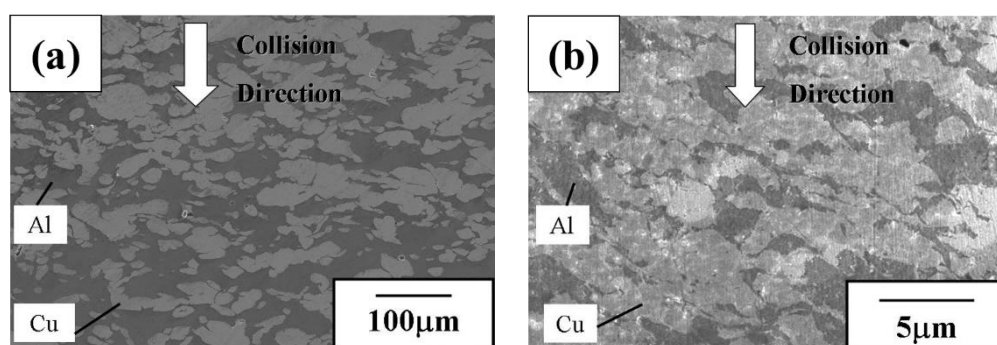
料に孔が空いた時点でダメージ層の除去を目的に加速電圧を 2.5kV へ変更し 30min ミリングを行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 皮膜断面 SEM 観察

本研究では基材-粒子界面を模擬する目的で純 Al 粉末と純 Cu 粉末を単純混合させた混合粉末によって皮膜を作製した。異種金属粒子間界面を観察するためには異種金属である Al 粒子と Cu 粒子がどちらも堆積し、皮膜を形成している必要がある。コールドスプレー法およびエアロゾルデポジション法によって成膜した皮膜の付着形態を確認するため、走査型電子顕微鏡によって皮膜の断面観察を行った。

Fig. 3-5(a)にコールドスプレー法によって得られた皮膜の断面 SEM 画像を示す。画像中の明るいコントラスト部分が Cu, 暗いコントラスト部分が Al を示している。画面中から両皮膜において Al 粒子と Cu 粒子がほぼ同程度堆積していることが確認できる。また Cu 粒子は丸みを帯びた形状を維持しているのに対し, Al 粒子は Cu 粒子の隙間を埋めるように大きく変形し堆積する傾向が見られた。Al 粒子は密度が低く, 粒子径が大きいためそれに伴いガス流に対する投影面積も大きくなることから Al 粒子の飛行速度は高くなると考えられる¹¹⁾。また, 両金属ともに一般的には軟質な金属材料といえるが, Cu は Al と比較すると硬質である。そのため, Cu 粒子の衝突速度は Al 粒子の衝突速度よりも低くなると考えられるのに対し, Cu 粒子の偏平に必要な衝突速度は Al 粒子の偏平に必要な衝突速度よりも高いと推測される。その結果として Al 粒子の偏平が Cu 粒子の偏平に比べ顕著となり, Cu 粒子の隙間を埋めるような堆積をしたと考えられる。



**Fig.3-5 Cross sectional SEM images of Al-Cu composite coatings.
Deposited by (a) Cold spray, (b) Aerosol deposition.**

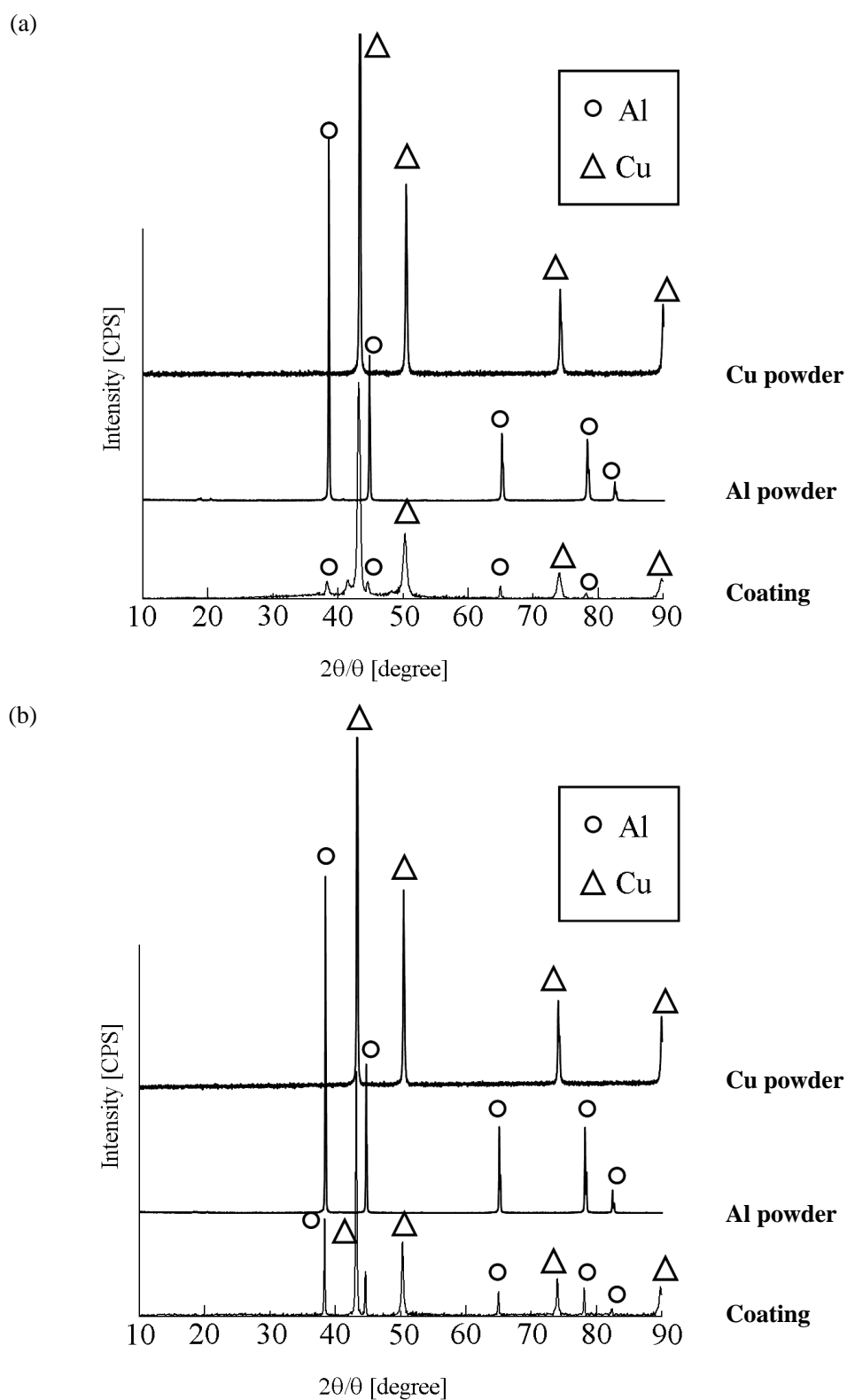
Fig. 3-5(b)にエアロゾルデポジション法によって得られた皮膜の断面 SEM 画像を示す。コールドスプレー法により得られた皮膜と同様に Al 粒子、Cu 粒子ともにほとんど均等な割合で堆積していることが確認された。また、粒子の形状はコールドスプレー法により得られた皮膜と同様に Cu 粒子が粒子の形状を強く残した形で堆積していた。

コールドスプレー法、エアロゾルデポジション法の両プロセスにおいて、Al 粒子と Cu 粒子を混合させた材料粒子を用いて成膜を行い、皮膜が形成された。皮膜断面観察より、皮膜中には Al 粒子、Cu 粒子共に堆積しており、後の TEM 観察の目的である異種金属粒子間界面の存在が確認された。

本章の目的は、固相粒子積層法における粒子堆積メカニズムを混合皮膜の堆積粒子界面を観察することによって考察することにある。従って、混合皮膜が粒子の熔融等によって酸化や金属間化合物を形成していないかを確認する必要がある。そこで、コールドスプレー法およびエアロゾルデポジション法で成膜した皮膜の X 線回折による相同定を行った。

Fig. 3-6(a)にコールドスプレー法において原料粉末として使用した Al 粒子および Cu 粒子と、作製した Al, Cu 混合皮膜の X 線回折結果を示す。皮膜には Cu および Al を示すピークが確認でき、SEM を用いて皮膜断面を観察した結果と同様に、異種金属が混合された皮膜が得られたことが確認された。また、皮膜の X 線回折結果からは原料粉末のピーク以外は確認されず、皮膜全域を巨視的に観察した場合、成膜による材料粒子の酸化および相変態が生じていないことが確認された。

Fig. 3-6(b)にエアロゾルデポジション法において原料粉末として使用した Al 粒子および Cu 粒子と、作製した Al, Cu 混合皮膜の X 線回折結果を示す。コールドスプレー皮膜と同様に、エアロゾルデポジション皮膜には Cu および Al を示すピークが確認でき、SEM を用いて皮膜断面を観察した結果と同様に、異種金属が混合された皮膜が得られたことが確認された。また、



**Fig. 3-6 X ray diffraction pattern of Al-Cu composite coatings.
Deposited by (a) Cold spray, (b) Aerosol deposition.**

皮膜の X 線回折結果からは原料粉末のピーク以外は確認されず、皮膜全域を巨視的に観察した場合、成膜による材料粒子の酸化および相変態が生じていないことが確認された。

3.3.2 透過型電子顕微鏡による粒子界面の観察

3.3.2.1 コールドスプレー皮膜における異種金属粒子間界面の観察

コールドスプレー皮膜における異種金属粒子間界面の TEM 観察像を Fig. 3-7 に示す。画像は下側が基材方向で、堆積した Cu 粒子に Al 粒子が衝突した際の界面を示している。図より Al 粒子は粒子界面を除き、全体的に一様な面を持ち、単結晶構造となっていることが分かる。異種金属粒子界面付近に着目すると、Al 粒子側に多くの粒界が認められる。これは結晶構造が粒子の衝突により破碎されているためと考えられる。Al 粒子側に多くの粒界が見られたのは、Al 粒子より Cu 粒子が硬質なため Al 粒子が大きく塑性変形したためと推測される。また、元の界面と思われる面から Al 側へ Cu のコントラストに似た黒い影が生じていることが確認できる。

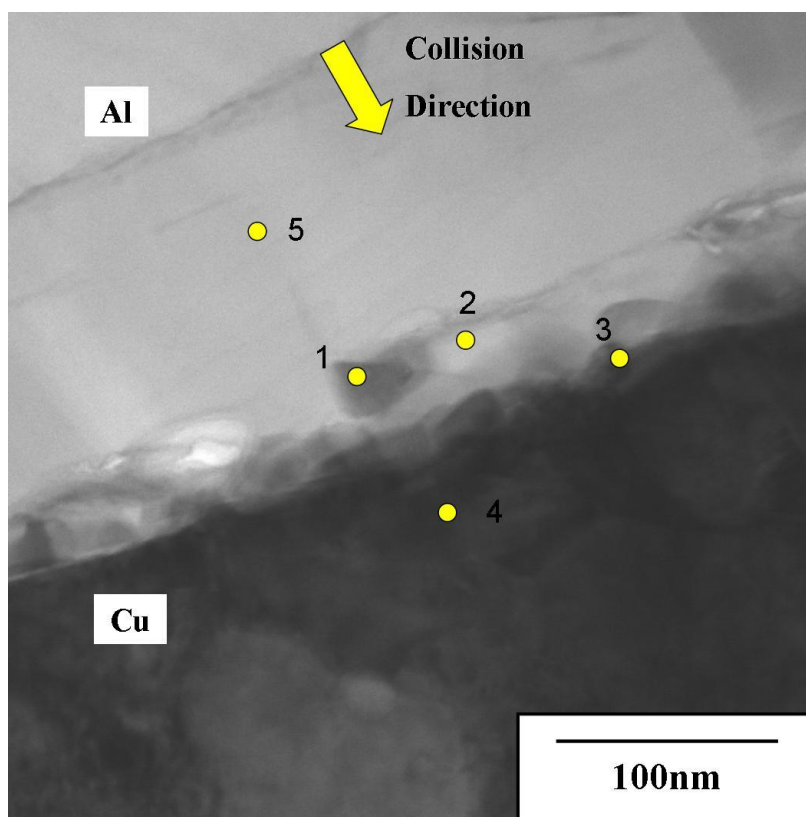


Fig.3-7 TEM image of interface between cold sprayed particles. (Al particle on Cu particle)

Fig. 3-7 中の界面においてどのような現象が生じているかを考察するため、コントラストの異なる5点に対してEDSによる元素分析を行った。結果をTable 3-4に示す。測定点1番のAl中の黒いコントラストはAl成分のみが検出されCuの拡散などは生じておらず、塑性変形によって破碎した粒界の結晶方位によるものだといえる。測定点3番においてAl: Cuの組成比が8:2となっており、Al成分およびCu成分が混在していることが示唆された。このことから異種金属粒子間界面ではAl-Cu間での金属拡散が生じていると推測される。また、成膜前の材料粒子の表面は酸化物で覆われているが、皮膜中の粒子界面では酸素量が少なく、酸化物層の存在は認められなかった。このことから、コールドスプレー法によって作製した皮膜では粒子衝突時に粒子が塑性変形することで新生面が生じ、衝突直後に新生面同士が接触した界面での金属拡散によって接合されていると推測できる。

Table 3-4 Composite ratio of deposited particles shown in Fig. 3-7

Measure point	Composition Ratio [at%]		
	Al	Cu	O
1	88.14	5.97	5.90
2	89.26	6.39	4.36
3	77.93	18.04	4.03
4	2.04	96.72	1.23
5	91.90	4.63	3.47

今回の模擬実験では2種の材料粒子を混合し皮膜を形成し、先に衝突した材料粒子を基材の模擬として観察を行った。そのため皮膜中には、Cu粒子にAl粒子が衝突したCu基材-Al皮膜の模擬である界面と、Al粒子にCu粒子が衝突した、Al基材-Cu皮膜の模擬である界面が存在する。Cu粒子にAl粒子が衝突したCu-Al粒子界面と、Al粒子にCu粒子が衝突したAl-Cu界面のTEM観察画像をFig. 3-8に示す。Fig. 3-8 (a)はCu粒子にAl粒子が衝突した界面で、AlへCuが拡散している兆候が確認された。一方Fig. 3-8 (b)のAl粒子にCu粒子が衝突した場合も、CuがAlへ拡散する兆候が見られた。観察結果より、拡散により生じる金属間化合物の厚さは約30nm以下であった。AlとCuの拡散係数を比較すると、Cuの方が高い拡散係数を持ち¹⁰⁾、拡散し易い材料であるといえる。従って、衝突順を問わず拡散しやすいCuがAlへ拡

散したと考えられる。

以上の事から、コールドスプレー法による金属基材への金属材料の成膜の際は、両者の拡散係数によって拡散の方向、拡散の規模が決まると推測される。コールドスプレー法において皮膜の密着強度やせん断強度は材料粒子、基材の組み合わせによって変化する事が報告されているが、それは基材、材料粒子の硬度や形状のみならず、拡散係数も影響していると考えられる。

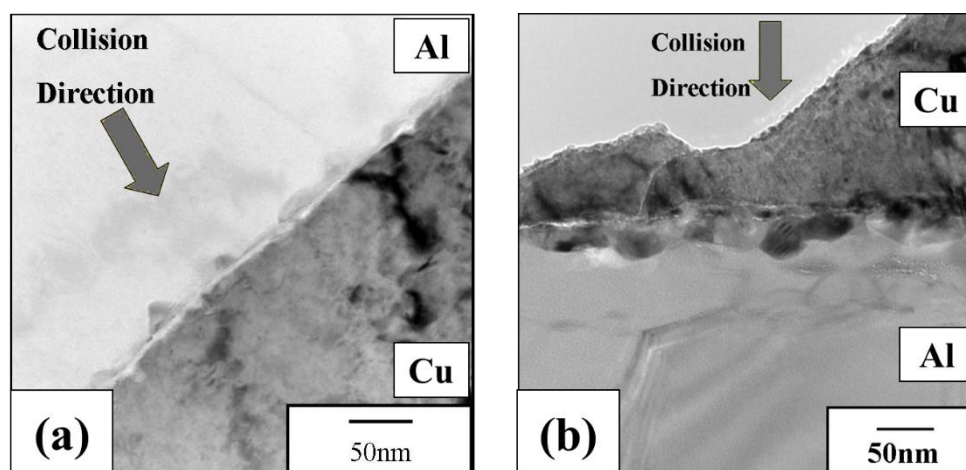


Fig.3-8 Highly magnified TEM image of interface between cold sprayed particles.

(a) Al particle on Cu particle, (b) Cu particle on Al particle.

3.3.2.2 エアロゾルデポジション皮膜における異種金属粒子間界面の観察

エアロゾルデポジション皮膜における異種金属粒子間界面の TEM 観察像を Fig. 3-9 に示す。画像は下側が基材方向で、Fig. 3-9(a)は堆積した Cu 粒子に Al 粒子が衝突した際の界面を、Fig. 3-9(b)は堆積した Al 粒子に Cu 粒子が衝突した際の界面を示している。Fig. 3-9(a)より、Al 粒子が Cu 粒子に衝突した粒子界面には界面より Al 側に中間層が認められた。この点について元素分析を行った結果を Table 3-5 に示す。測定点 1 において酸素が高い割合で存在していることから、この中間層は Al の酸化層であると推測される。元素分析結果からエアロゾルデポジション皮膜内にはコールドスプレー皮膜のような Al 成分と Cu 成分が共に存在する層は認められず、Al 粒子が Cu 粒子に衝突した粒子界面には金属拡散は生じていないと推測される。これはコールドスプレー法に比べエアロゾルデポジション法では粒子径が小さく、また粒子速度もコールドスプレー法に比べ低いため衝突エネルギーが小さく新生面の表出に必要な粒子の塑性変形が十分に生じていないためだと考えられる。従って Al 粒子の付着はエアロゾルデポジション法におけるセラミックス材料の成膜と同様にセラミックス同士の結合、この場合は Al 粒子および Cu 粒子の酸化皮膜同士の結合によってなされているといえる。

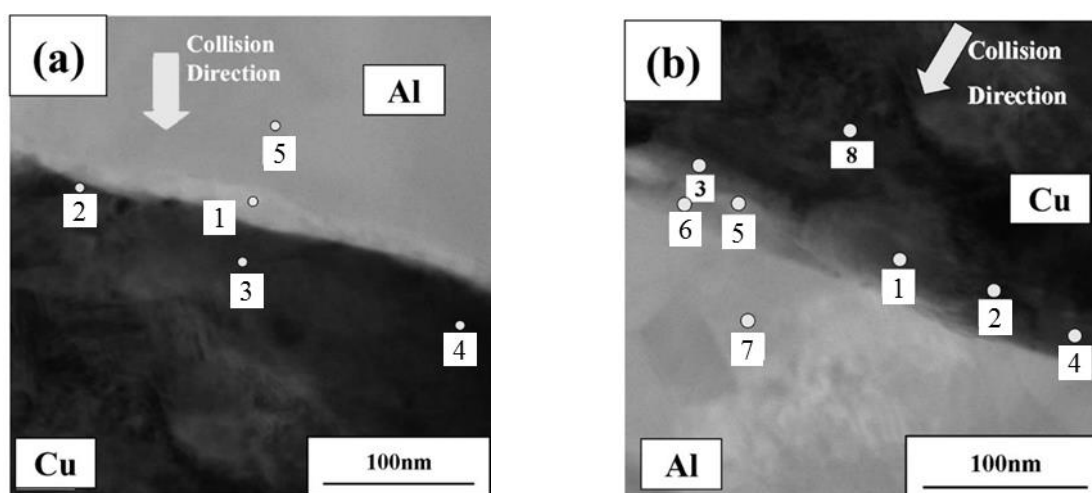


Fig.3-9 Highly magnified TEM image of interface between deposited particles by aerosol deposition.

(a) Al particle on Cu particle, (b) Cu particle on Al particle.

Table 3-5 Composite ratio of deposited particles shown in Fig. 3-9(a)

Measure point	Composition Ratio [at%]		
	Al	Cu	O
1	74.16	6.68	19.16
2	5.94	86.87	7.19
3	1.42	96.91	1.67
4	1.44	97.82	0.74
5	92.01	3.17	4.82

衝突順についてより深く考察するため、Fig. 3-9(b)の Cu-Al 界面に対して元素分析を行った。元素分析結果を Table 3-4 に示す。元素分析の結果より、測定点 3 および測定点 5 で酸化物の存在が認められたほか、測定点 3, 5, 6 において Al と Cu が共に含まれていることが確認された。従って測定点 3, 5, 6 付近の界面は酸化物層を有している粒子表面が衝突・破碎してできた異種金属粒子間界面で、酸化物層を有していると同時に新生面も生じている界面であると考えられる。これは Al 粒子に比べ硬質な Cu 粒子が衝突することで Al 粒子表面の酸化物の一部が粉碎されたためだと考えられる。一方、Cu 粒子に比べ軟質な Al 粒子が Cu 粒子に衝突する Fig. 3-9(a)の場合は Cu 粒子表面の酸化物を十分に粉碎できないことからこのような拡散の兆候が

確認できなかったと考えられる。

以上の事から、エアロゾルデポジション法による金属基材への金属材料の成膜の際は、コールドスプレー法の場合と異なり新生面同士の接触に伴う金属拡散が結合の主因子ではないといえる。エアロゾルデポジション法ではコールドスプレー法に比べ粒子が小さく粒子速度も低いことから¹⁻³⁾、粒子の持つ運動エネルギーが低く、粒子扁平に伴う新生面露出が少ない。従って新生面同士の接触による金属結合よりも表面酸化物を介した結合が支配的となると考えられる。

Table 3-4 Composite ratio of deposited particles shown in Fig. 3-9(b)

Measure point	Composition Ratio [at%]		
	Al	Cu	O
1	2.83	95.94	1.23
2	1.83	97.55	0.62
3	18.61	69.31	12.07
4	1.77	94.94	3.29
5	53.74	33.88	12.38
6	62.68	32.06	5.26
7	92.09	3.01	4.90
8	1.77	97.45	1.38

3.4 小括

本章では、固相粒子積層法であるエアロゾルデポジション法およびコールドスプレー法における付着機構の解明を目的とし、Al粒子およびCu粒子を混合させた材料粉末を用いて皮膜を作製し、異種金属粒子間界面を観察した。以下に本章における小括を示す。

(1) 両プロセスの皮膜の異種金属粒子間において金属拡散の兆候が見られた。金属材料の成膜において、粒子間の金属拡散による接合が固相粒子積層皮膜の付着機構の一つである事が示唆された。

(2) コールドスプレー法で作成した皮膜において異種金属粒子間界面で生じる金属拡散は粒子

の衝突順に因らず Cu が Al 側へ拡散する兆候が見られた。これは材料固有の拡散係数の違いによるものだと推測される。

(3) 基材衝突時の粒子の塑性変形量の小さいエアロゾルデポジション法において金属拡散の兆候が見られた界面は少なく、粒子表面の持つ酸化物層を有する異種金属粒子界面が多く存在した。エアロゾルデポジション法は材料粒子の新生面の生成量が少なく、金属拡散以外の付着機構によって接合が行われていると推測される。

3.5 参考文献

- 1) 福本昌宏: 粒子積層プロセスの新しいトレンドと将来動向, 溶接学会誌, 75, 8(2006), 617-621.
- 2) 榊和彦: コールドスプレーの概要と最新動向, 溶射, 47, 3(2010), 113-119.
- 3) 明渡純: エアロゾルデポジション法とその応用, 表面科学, 25, 10(2004), 635-641.
- 4) H. Assadi, F. Gartner, T. Stoltenhoff, H. Kreye: Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Mater.*, 51, 15(2003), 4379-4349.
- 5) T. Schmidt, F. Gartner, H. Assadi, H. Kreye: Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Mater.*, 54, 3(2006), 729-742.
- 6) T. Schmidt, H. Assadi, F. Gartner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen: From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 18, 5-6(2009), 794-808.
- 7) H. Nakano, M. Yamada, M. Fukumoto, E. Yamaguchi: Microstructure of interfacial region between cold-sprayed copper coating and AlN substrate coated with sputtered titanium and copper, *J. Therm. Spray Technol.*, 20, 3(2010), 407-411.
- 8) J. Akedo: Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature: densification mechanism of ceramic layers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 6(2006), 1834-1839.
- 9) 山田基宏, 鈴木卓朗, 福本昌宏, 山口英二: エアロゾルデポジション法による銅皮膜の作成と評価, *J. Vac. Soc. Japan.*, 53, 3(2010), 194-196.
- 10) 日本金属学会: 金属データブック, 丸善 (2004), 20-25.
- 11) T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. J. Richter: An analysis of the cold spray process and its coatings., *J. Therm. Spray Technol.*, 11, 4(2002), 542-550.

第4章

コールドスプレー成膜における飛行粒子挙動の影響

4.1 はじめに

第3章にも示したようにコールドスプレー法における粒子の堆積は粒子同士が金属結合によって接合することによって生じる。表面を酸化皮膜で覆われた金属粒子が金属結合を成すためには、酸化皮膜を破壊し新生面を露出することが必要不可欠である。コールドスプレー法における粒子の表面酸化皮膜の破壊は扁平に伴うメタルジェットという形で生じる¹⁻⁵⁾。このメタルジェットは粒子の衝突速度によって変化するため、粒子の飛行挙動、特に粒子飛行速度の把握が重要となる。

コールドスプレー法では、超音速ガスによって粒子を加速するために、粒子速度はガス速度に追従し、粒子速度とガス速度には相関がある。以下のような仮定のもとで、粒子速度とガス速度の関係を示す式が次式である⁶⁾。

- (a) 粒子の挙動はノズル中心軸のみの一次元を対象とする。
- (b) 粒子は流体からの抗力のみを受け、重力および粒子間の干渉は無視する。
- (c) ガスに及ぼす粒子の影響は無視する。
- (d) 粒子は球形、その比熱、密度は一定で半径方向に温度分布はない。

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_p}{2}\right) \rho_p \frac{dV_p}{dt} = \pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^2 C_D \rho_g \frac{|V_g - V_p| (|V_g - V_p|)}{2} \quad (4-1)$$

ここで、 V_p : 粒子速度[m/s], V_g : ガス速度[m/s], C_D : 抗力係数でレイノルズ数 Re の関数, ρ_g : ガス密度[kg/m³], ρ_p : 粒子密度[kg/m³], D_p : 粒子径[μm]である。(4-1)式より粒子速度を高くするには、ガス速度を高くし、粒子径および粒子密度が小さいほうが良いことが分かる。さらに、流れを準一次元の等エントロピー流れと仮定するとガス速度を求める理論式⁷⁾は以下になる。

$$V_2 = \sqrt{2 \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) RT_1 \left\{1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right\} + V_1^2} \quad (4-2)$$

ここで、 V_2 : 出口ガス速度[m/s], V_1 : 入口ガス速度[m/s], γ : 比熱比, R : 気体定数[J/(Kg・K)], T_1 : 入口ガス温度[K], P_2 : 出口ガス圧力[MPa], P_1 : 入口ガス圧力[MPa]である。(4-1)および(4-2)式より、入口ガス圧力および入口ガス温度を上昇させることにより、粒子飛行速度を上昇させることができる。

また、コールドスプレー法を開発した A.N. Papyrin らにより、粒子が付着・堆積して成膜するためには、ある臨界以上の衝突速度(臨界速度)が必要であることが報告されている⁸⁾。粒子速度が低すぎると、粒子は基材を侵食し、リバウンドして基材上に小さなクレーター状のくぼみを残すのみである。そして、衝突速度が臨界速度を超えることで、粒子の扁平度合いが大き

くなり、基材および粒子の界面で表面酸化物の破断による新生面同士での接触面が増加し、また接触圧が高くなることで、粒子は基材と強く密着する。しかし、粒子速度が高すぎると粒子が基材に埋没し、後続粒子の衝突により付着した粒子も粉砕されてしまう。

H.Assadi らにより⁹⁾、臨界速度は次のように実験的に定式化されている。

$$V_{cr} = 667 - 14\rho_p + 0.08T_{MP} + 0.1\sigma_u - 0.4T_{pi} \quad (4-3)$$

ここで、 ρ_p ：粒子密度[Kg/m³]、 T_{MP} ：粒子材料の融点[°C]、 σ_u ：粒子材料の極限強さ[MPa]、 T_{pi} ：粒子初期温度[°C]である。

(4-3)式より、粒子温度を上昇させることで臨界速度を低下させることができる。したがって、作動ガス温度を高くすることでガス速度を上昇させるとともに臨界速度を低下させる効果がある。

粒子の飛行挙動を大きく左右する因子の一つにノズル-基材間距離が挙げられる。一般に作動ガス流はノズル出口から大気へと拡散する過程で扇状に広がる。従って、このガス流によって加速される粒子もまた同様の挙動を示すこととなりノズル出口から距離によってノズル半径方向の分布形態に差を生じる⁷⁾。同時にノズル出口からの距離の変化は粒子の加速・加熱に用いる時間を変えることから、ノズル-基材間距離は粒子の基材衝突形態を大きく左右する。そこで本章ではノズル出口からの距離における粒子の飛行状態を数値解析により検討し、ノズル-基材間距離が皮膜の特性に与える影響について調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 数値解析

4.2.1.1 支配方程式

数値解析は汎用熱流体解析ソフト(SimUNET Corporation 社製 CFD2000)を用いて行った。本ソフトは、質量、運動量、エネルギーおよび乱流量の保存則から構成されているナビエ-ストークス方程式を支配方程式とし、これを数値的に解くことにより計算を行っている。

4.2.1.2 数値解析モデル

数値解析では、成膜実験で用いたラバルノズル(Cold Gas Technology 社製 24TC)をモデル化した。計算効率の関係から流れ場は2次元軸対象と仮定した。Fig. 4-1 に解析で用いたモデルおよび境界条件を示す。ノズルのど部下流の膨張部は厚さを持たない壁(Wall)を用いて定義し、ノズルのど部上流の圧縮部および基材はある寸法を有する障害物(Blockage)によって定義した。また、ガス流入部にて、ガスの圧力および温度を定義し、ノズル出口後は大気圧および室温で

定義した。本実験では作動ガスに工業用窒素を使用する。解析に用いた窒素の物性値を **Table 4-1** に示す。コールドスプレー法では、超音速ガス流を用いて粒子を加速するため、解析では乱流や圧縮性を考慮している。また、流体と障害物および壁との間で発生する摩擦や相互間での熱伝達を考慮している。材料粒子は球形状の Cu 粒子を用いた。**Table 4-2** に解析に用いた Cu 粒子の物性値を示す。粒子のノズル投入時の粒子初期速度は 0 とした。

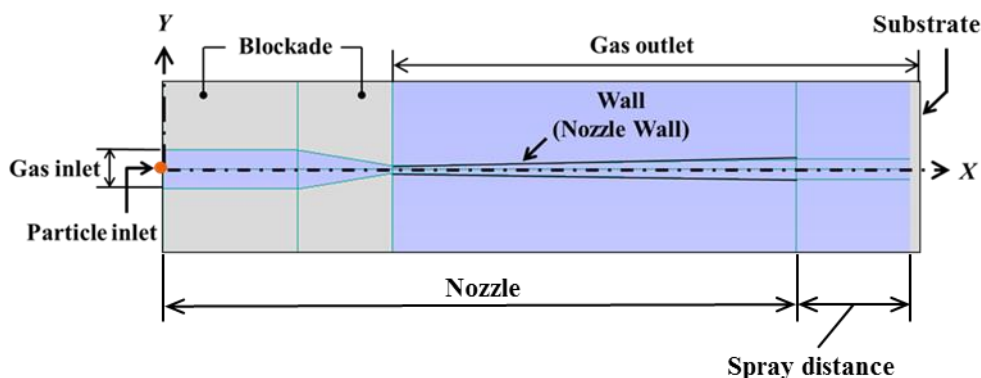


Fig. 4-1 Schematic design of the computational domain and boundaries.

Table 4-1 Physical property of process gas

Process gas	N ₂
Density [kg/m ³]	1.250
Coefficient of viscosity [kg/s · m]	1.80×10 ⁻⁵
Specific heat [J/kg · K]	1042
Ratio of specific heat	1.4
Thermal conductivity [W/m · K]	0.02569
Thermal expansion coefficient [1/ K]	0.003333

数値解析では、計算領域を細かく区分することでより正確な解析結果を得ることが出来る。しかし、計算領域の区分数の増加に従い、計算時間が増加する。そこで本研究では、基材近傍における粒子速度の計算を目的とし、その旨に沿った計算領域の区分を行った。ノズル内部およびノズル出口から基材までの領域を細かく区切り、ノズル外部領域においては計算時間短縮

のため粗い区分とした。最小セルサイズは基材近傍で $50\mu\text{m}$ とした。Fig. 4-2 に計算領域の区分を示す。

Table 4-2 Physical property of particles

Particle	Cu
Shape	Spherical
Size [μm]	20
Density [kg/m^3]	8954
Specific heat [$\text{kg}/\text{s}\cdot\text{m}$]	384.9
Initial temperature [K]	300

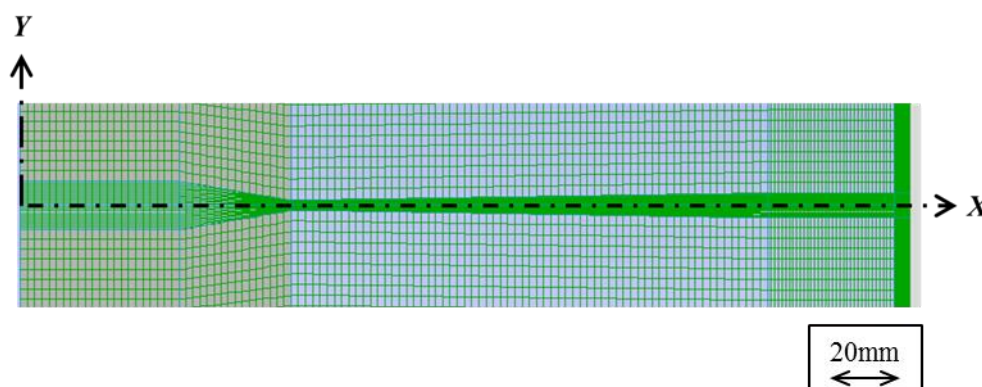


Fig. 4-2 Schematic design of the computational meshes.

4.2.2 成膜方法

4.2.2.1 供試材料

原料粉末には超高压旋回水アトマイズ法で作製した平均粒径 $20\mu\text{m}$ の純 Cu 粉末(福田金属箔粉工業(株)製 Cu-HWQ $\phi 20\mu\text{m}$)を使用した。粉末の特性値を Table 4-3 に示す。Fig. 4-3 に粉末の形状および粒度分布を示す。基材には化合物の形成のしやすさから Cu 粒子の成膜に好適とされる Al 系材料¹⁻²⁾の中から、せん断密着強度試験を行うに十分な強度を有する A5083 合金 ($50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 6\text{mm}$)を用いた。基材の前処理としては、材料表面の汚れの除去および皮膜の密着面積の増大を目的として、エアースラスト装置(新東ブレーター製マイブラスト MY-30B)

を用いて基材表面にブラスト処理を施した。なお、ブラスト処理では、Fe系の投射材(新東ブレーター製SBスチールグリットGH-10)を使用した。

Table 4-3 Characteristics of feedstock Cu particles

Tap Density [g/cm ³]	4.82
Specific Surface Area [cm ² /g]	600
Median Diameter [μm]	21.3
Oxygen Content [%]	0.07

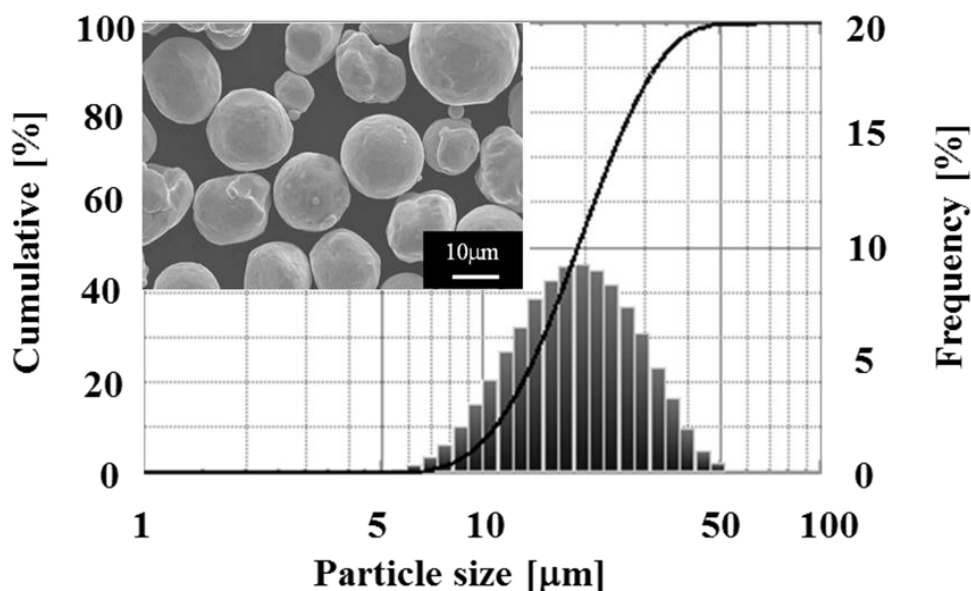


Fig. 4-3 Morphology and particle size distribution of feedstock Cu particles.

4.2.2.2 粒子速度測定

数値解析結果の妥当性を検討するために粒子速度の測定を行った。測定には市販の高速移動粒子測定観察装置(Oseir社製 Spray High Watch Portable)を用いた。本装置の概略図を Fig. 4-4 に示す。本装置は CCD カメラおよびレーザー発振器から構成される。高速移動粒子測定観察装置はレーザー発振器をコールドスプレー粒子の飛行方向に対し垂直に設置し、レーザーstroボを照射する。このレーザーstroボの反射光を CCD カメラで撮影し、得られた画像から個々の

粒子の飛行軌道を識別する。各粒子の飛行距離を画像処理によって測定し、これをカメラのシャッター速度で割ることにより粒子速度を計算する。Table 4-4 に本システムの測定可能範囲を示す。表より本システムはコールドスプレー粒子の流れ全体を把握するのに十分な性能を有することがわかる。測定時に基材が存在するとそれによって粒子の基材近傍における飛行挙動が乱れ測定が困難となる。そこで数値解析モデルの妥当性検証には基材を設置していない条件での粒子速度を用いた。

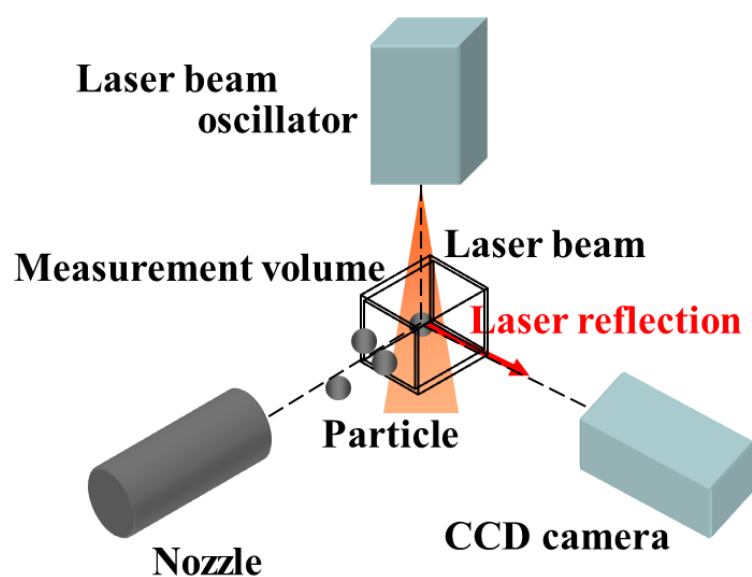


Fig. 4-4 Schematic of particle velocity measurement.

Table 4-4 Measuring range

Measurement Volume [mm]	34×27×25
Particle Velocity [m/s]	1-2000
Spray Position [mm]	-12 - +12
Spray Width [mm]	1-28
Spray Angle [°]	-10 - +10
Particle Relative Density [%]	0-100

4.3 ノズル-基材間距離が飛行粒子挙動および皮膜形成に及ぼす影響

4.3.1 数値解析モデル妥当性の検討

数値解析モデルの妥当性を検証するために粒子速度実測値¹⁰⁾との比較を行った。作動ガス条件として作動ガス温度を473Kに固定し、作動ガス圧力を1MPa, 2MPa, 3MPaと変化させ傾向を調査した。速度測定点はノズル出口から30mmの点とした。比較結果をFig. 4-5に示す。図より、実測値、解析値共に作動ガス温度の上昇に伴い、粒子速度が上昇することが確認された。

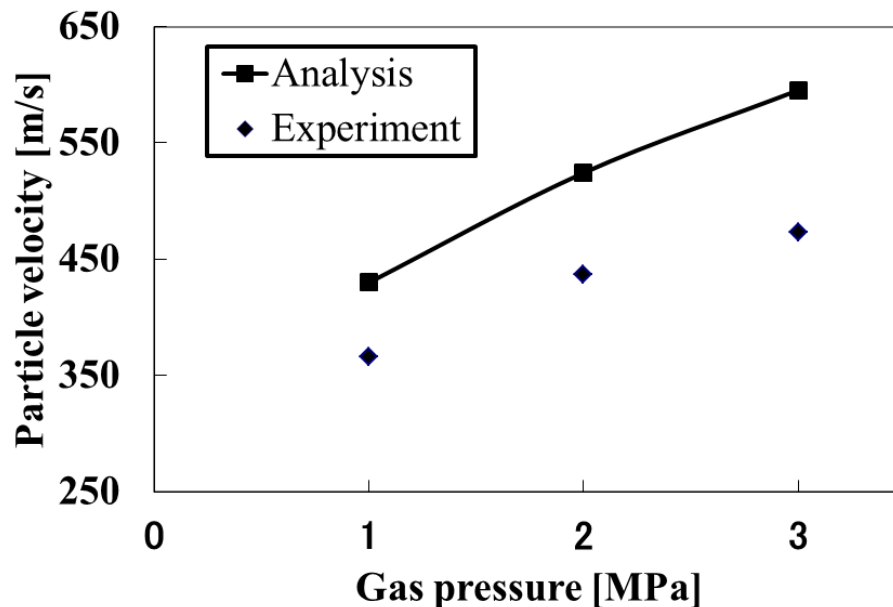


Fig. 4-5 Influence of gas pressure on particle velocity.

実績値と解析値を比較すると実績値に比べ解析値のほうが高い粒子速度を示すことがわかる。これは、計測値が複数の飛行粒子群の平均飛行速度を示しているためであると考えられる。数値解析で用いた粒子形状は、 $\phi 20\mu\text{m}$ の球形状と定義したが、実験で用いた粒子は、平均粒子径は $\phi 20\mu\text{m}$ の粒子だが、粒子径分布は $\phi 5\mu\text{m}$ から $\phi 50\mu\text{m}$ まで存在する。粒子径が小さい程、粒子速度は低くなる傾向があることが報告¹¹⁾されている。従って、粒子径のばらつきが平均粒子速度の測定結果に影響したと考えられる。また、数値解析では、ノズル中心軸を飛行し、ガス流による加速を最大限受けて飛行している粒子に関して粒子速度を解析している。実際の計測では測定範囲を飛行する粒子を測定対象とすることから粒子速度の測定値は解析値に比べ低い値を示したと考えられる。以上より、解析で得られた粒子速度は定量的な評価に関しては十分な精度を持つとは言えないが、作動ガス圧力の変化に対して実測値と同様の変化を示してい

ることから、本章で使用する数値解析モデルは実現象を定性的に示すのに妥当なものであるといえる。

4.3.2 飛行粒子挙動に及ぼす影響

ノズル-基材間距離が飛行粒子挙動に与える影響を明らかにするために数値解析により粒子飛行速度を求めた。粒子飛行条件を **Table 4-5** に、解析結果を **Fig. 4-6** に示す。解析結果から基材近傍での粒子速度は、ノズル-基材間距離の増加に従い上昇し、距離 100mm で最も高い飛行速度を示した。また、距離が 100mm より増加すると、粒子速度は低下する傾向を示した。これは、ノズル出口通過後も粒子が作動ガス流によって加速されるが、距離を一定以上離すことでノズル出口後のガス流速が大気との圧力差から減速することで、ガス流の影響を受け粒子速度も低下し、基材近傍におけるプレート衝撃波や作動ガス流の流れの乱れによる減速を強く受けたためだと考えられる。

Table 4-5 Spray conditions

Process gas pressure [MPa]	2
Process gas temperature [K]	673
Spray distance [mm]	5 – 300
Particle temperature [K]	300

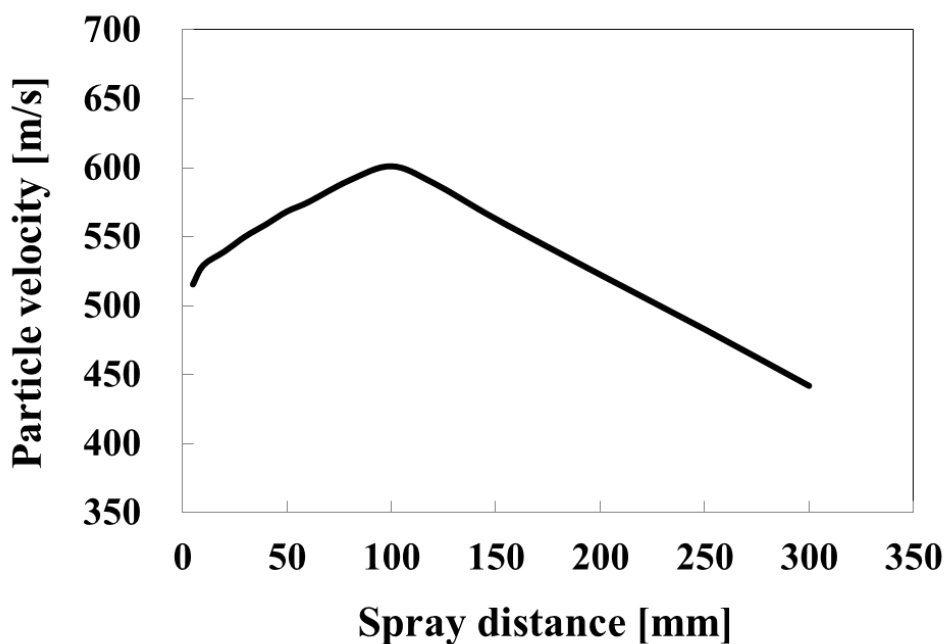


Fig. 4-6 Influence of spray distance on particle velocity.

4.3.3 飛行粒子挙動が付着効率に及ぼす影響

ノズル - 基材間距離が Cu 粒子の付着性に及ぼす影響を調査するため、付着効率 η_d の評価を行った。Fig. 4-7 にノズル - 基材間距離に対する付着効率測定結果と基材近傍での粒子速度解析結果を示す。図から、Cu 粒子の基材への付着効率は、ノズル - 基材間距離の増加に従い向上し、距離 40-80mm で良好な付着効率を示した。また、距離 80mm 以上では、距離の増加に伴い、付着粒子の量が減少し、距離が 300mm を超えると粒子の付着は確認できなくなった。前節で得られた基材近傍での飛行粒子速度と付着効率を比較すると、ノズル - 基材間距離に対して付着効率と粒子速度が同様な傾向を示すことが確認できる。基材衝突時の粒子速度が増加することで、衝突粒子と基材あるいはすでに堆積した粒子との界面で高速に摩擦し、より大きなせん断力が発生する。それによって、衝突粒子が塑性変形を引き起こし、粒子の扁平・付着が促進されたため、付着効率が向上したものであると考えられる。一方、距離 300mm 以上では、飛行中に大気圧との圧力差から粒子速度が低下し、基材近傍では付着に必要な粒子速度を得られなかったため、衝突粒子は十分な塑性変形を引き起こすことが出来ず、付着することが出来なかったと考えられる。

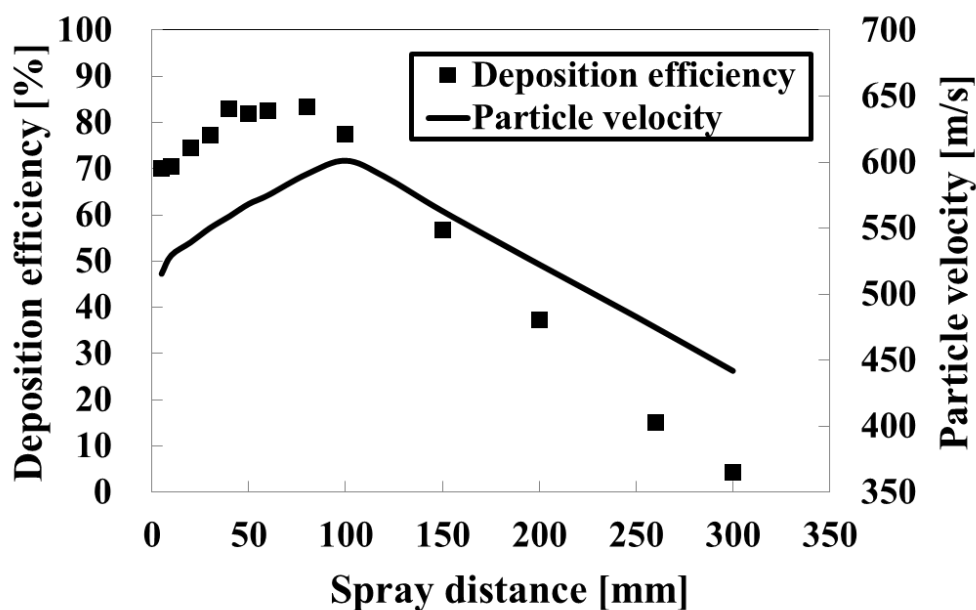


Fig. 4-7 Relationship between deposition efficiency and particle velocity.

Fig. 4-7 から、ノズル-基材間距離に対して付着効率と基材近傍での粒子速度は同様な傾向を示し、基材近傍での飛行粒子速度が粒子の付着に関して重要な因子であることが確認された。しかし、付着効率が最大値を示した距離と飛行粒子が最も速くなる距離とに差が生じた。ノズル-基材間距離 40mm と 100mm の皮膜表面を比較したところ、距離 40mm の皮膜は 100mm のものに比べ、ノズルの中心部が通過した点と外縁部との皮膜厚さの差つまり皮膜のマクロな凹凸が顕著に表れていることが確認された。そこで、ノズル-基材間距離が及ぼす成膜形状への影響に着目した。1 ラインのみ成膜し、その断面形状を観察することで、ノズル-基材間距離が及ぼす膜厚分布への影響を調査した。基材表面を基準に皮膜の厚さを計測するため、膜厚分布の調査では基材表面へのブラスト処理を行わず圧延ままの平滑な面に対して成膜を行った。Fig. 4-8 に各ノズル-基材間距離で作製した皮膜の断面形状を示す。断面形状は、皮膜の中心が厚く、中心から離れるに従い膜厚が減少した。このことから、ノズル中心付近を通過する粒子の堆積が多いことが確認できる。ノズル-基材間距離が増加すると膜厚さの最大値が小さくなり、膜厚さが一様になっていくことが明らかとなった。これは本成膜に用いたノズルがラバル型であることから作動ガス流が末広がりには拡散し、粒子もそれに従うことで飛行距離の増加に伴い成膜範囲が広がったと考えられる。以上より、ノズル-基材間距離は飛行粒子軌道への影響を通して成膜形状や成膜範囲に大きな影響を与えることが示唆された。

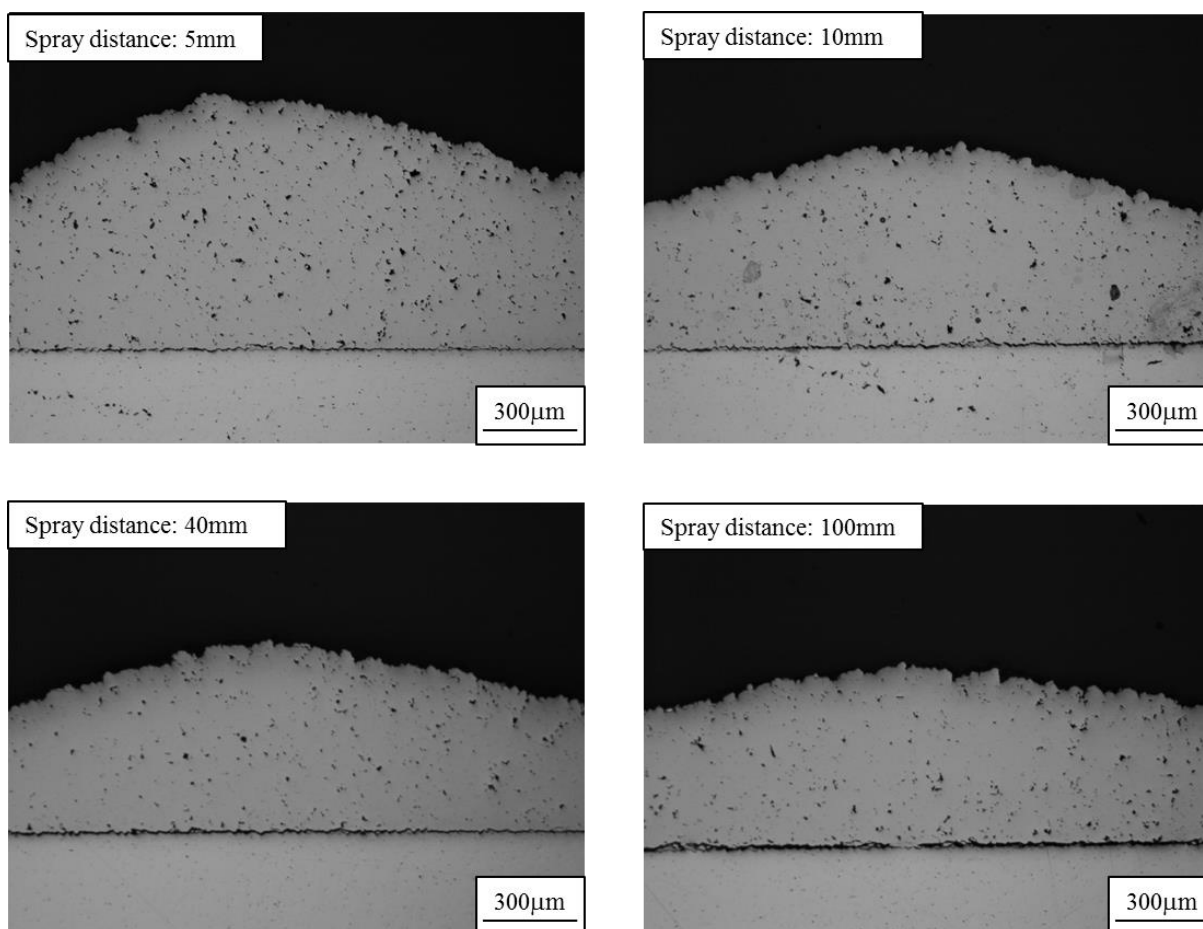


Fig. 4-8 Influence of spray distance on cross-sectional shape of the coatings.

皮膜断面形状の計測結果から粒子の付着はノズル中心軸線上にピークを持ち、そのピークはノズル-基材間距離の増加に従いなだらかになることが明らかとなった。このことから、付着効率を議論するには、中心軸上を通過した粒子だけでなくノズル中心軸上から離れた点を飛行する粒子についても考慮する必要がある。そこで、Fig. 4-1 に示すようにノズル中心軸から粉末を供給した粒子と中心軸から半径方向に 8.5mm ずらした点から供給した粒子の飛行速度を数値解析し比較した。Fig. 4-9 にノズル - 基材間距離に対する基材近傍での飛行粒子速度を示す。まず、すべての距離において、ノズル中心軸から離れた場所を飛行する粒子速度は、ノズル中心軸を飛行する粒子速度に比べ低いことが分かる。ノズル-基材間距離が増加するに従い、ノズル中心軸を通過する飛行粒子の速度は増加しているが、ノズル中心軸から離れた位置を飛行する粒子の速度は低下していることが分かる。ノズル内部でのガス流は、ノズル壁面付近で抗力を受けるためノズル中心軸を最大速度としてガス流の速度勾配が発生する^{7, 11)}。そのため、ノズル壁面付近を飛行する粒子は、ノズル中心軸を通過するガス流に比べ受ける加速度が小さい。

さらに、ガス流はノズル出口後、大気圧との圧力差を受ける。ノズル中心軸から離れるに従い圧力差から受ける影響が大きくなるため、ノズル中心軸から離れた位置を飛行する粒子は減速する。そのため、ノズル-基材間距離が増加するに従い、ガス流によって加速される時間が増えるノズル中心軸を飛行する粒子に比べ、ノズル中心軸から離れた位置を飛行する粒子はガス流の速度低下を受ける時間が増加するため、ノズル中心軸を飛行する粒子とは異なった飛行粒子挙動を示す。

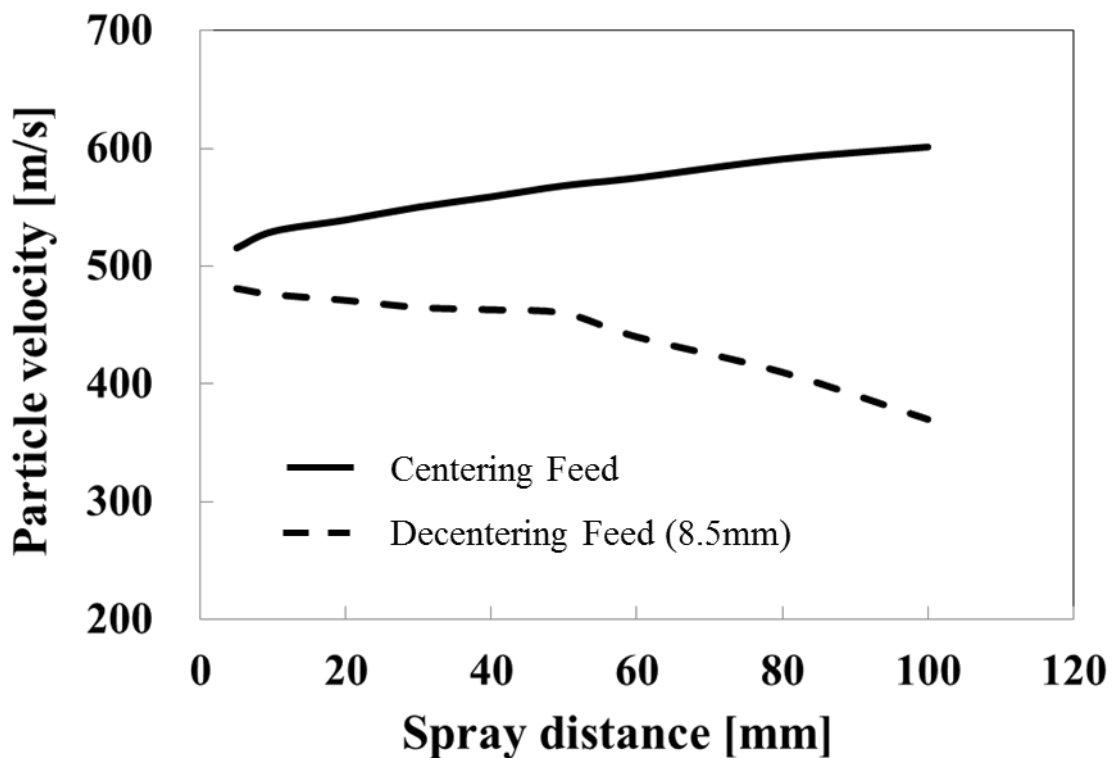


Fig. 4-9 Influence of in-flight particle position on particle velocity.

Fig. 4-9 に示すようにノズル中心軸を飛行する粒子は、ガス流による加速を受ける時間が増えることで、ノズル-基材間距離 100mm まで粒子速度は増加する傾向を示す。しかし、ノズル中心軸から離れた位置を飛行する粒子は、作動ガスの大気による減速がノズル中心軸に比べ大きく、ノズル出口以降の作動ガスによる加速が困難であるため、距離の増加に伴い粒子速度は低下する。距離の増加に伴い、飛行粒子の中には、十分な速度を得られずに衝突しても付着することが出来ない粒子が増える。そのため、距離 100mm で理想的な飛行をする粒子の速度は最大を示すが、実際の成膜では、ノズル中心軸外を飛行する粒子も存在するため、付着効率が最大値を示すのは、解析で得られた距離 100mm より少し手前の距離となる。

4.3.2.3 飛行粒子挙動が密着強度に及ぼす影響

前節では、一定のノズル-基材間距離までは、基材近傍での粒子速度の上昇に従って、粒子の付着性が改善され堆積に至る衝突粒子の割合が増加することを示した。そこで、粒子の付着性の改善をもたらした基材近傍での粒子速度の変化が皮膜の密着性に及ぼす影響を調査するために、各ノズル-基材間距離において皮膜のせん断密着強度試験を実施した。皮膜の密着強度は、膜厚差によって影響を受けることが知られているため⁹⁾、本研究では、トラバース速度を制御することで、各条件において膜厚を約 600 μm と一定にした。

コールドスプレー皮膜の密着強度は、粒子が高速で基材に衝突することで、酸化などがない新生面同士での接触面が増加し、皮膜は強い密着強度を得られるとされている。そのため、前節で解析した基材近傍での粒子速度結果からノズル-基材間距離に対する密着強度は、前節で検討した付着性と同様な傾向を示すものと予測した。

Fig. 4-10 にノズル-基材間距離に対するせん断密着強度測定結果と基材近傍での粒子速度解析結果を示す。図から、せん断密着強度は、付着率の傾向とは異なり、ノズルと基材の距離が小さい程、密着強度が向上し、距離 10mm で最も良好な密着強度を示した。ノズル-基材間距離が増加することで、密着強度が低下する傾向は、基材近傍での飛行粒子がノズル-基材間距離の増加に伴い低下する傾向と一致している部分もあることから、基材近傍での粒子速度の上昇

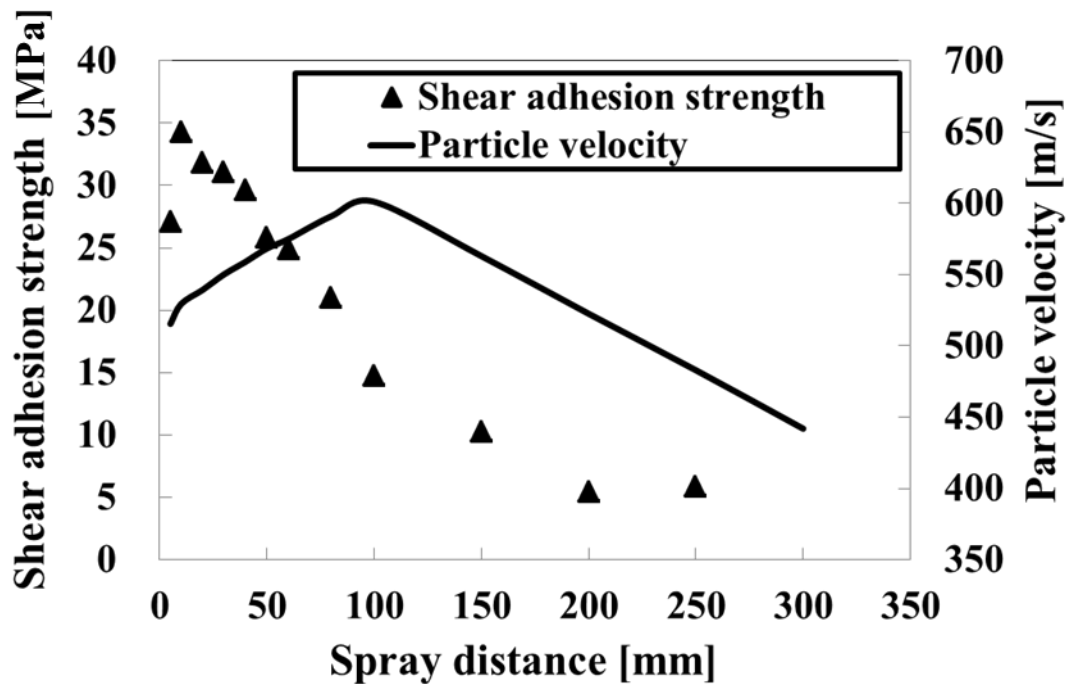


Fig. 4-10 Relationship between adhesion strength and particle velocity.

は皮膜の密着強度に影響を与えていると判断できる。しかし、距離 10mm で密着強度が最大値を示すことから、密着強度の向上には粒子の飛行速度以外に影響を与えている因子が存在することが考えられる。そこで本研究では、後続粒子の衝突による密着強度の向上とガス流が与える基材の温度上昇による密着強度向上に着目した。

まず、ノズル-基材間距離に対する後続粒子の変化を考える。前節 Fig. 4-8 および Fig. 4-9 から、ノズル-基材間距離が小さい程、成膜領域は小さく、ノズル中心軸を飛行する粒子の速度と中心軸から離れた位置を飛行する粒子の間に生じる速度差が小さいことが判明した。従って、ノズル-基材間距離が小さい程、後続粒子が高い運動エネルギーを保ってノズル中心軸上に衝突することが分かる。従って、後続粒子の衝突に伴い、粒子の扁平化がより促進され、粒子基材間や粒子同士の接触面積が増加し、密着強度や粒子間結合度の強化に繋がったと考えられる。また、ノズル-基材間距離が小さい程、ノズル中心軸から離れて飛行する粒子の速度も高いことから、皮膜内でノズル中心軸通過点から離れた外縁部においても粒子-基材間に良好な結合を生じ破壊起点となる弱い結合が生じていなかったのではないかと考えられる。

もう一つの要因として、基材温度が与える密着強度への影響が考えられる。コールドスプレー法では、衝突時に生じる材料粒子の塑性変形を促進するため、材料粒子の融点以下ではあるが加熱したガスを使って粒子を加速させる。加熱された作動ガス流はノズルのど部下流において断熱膨張することで速度を上昇させるが同時に温度が低下する。さらにはノズル出口以降の作動ガスは大気中へと拡散していくため、ノズル-基材間距離の増加に伴い、ガス流による基材への入熱が減少する。そこで、成膜時の基材の温度変化を基材に挿入した熱電対を用いて計測した。トラバース速度による入熱の違いを防ぐため、各条件でトラバース速度は 50mm/s と一定とした。Fig. 4-12 に作動ガス圧力 2MPa、作動ガス温度 673K でのノズル-基材間距離が及ぼす基材温度への影響を示す。ノズル-基材間距離が近い程、基材の最高温度および温度上昇が大きいことが分かる。ノズル-基材間距離の増加に伴い最大で約 50K の温度低下が生じていることから、基材温度の上昇によって、衝突時の粒子界面の温度も上昇し粒子-基材間の拡散が促進され強固な結合を得るに至ったのではないかと考えられる。

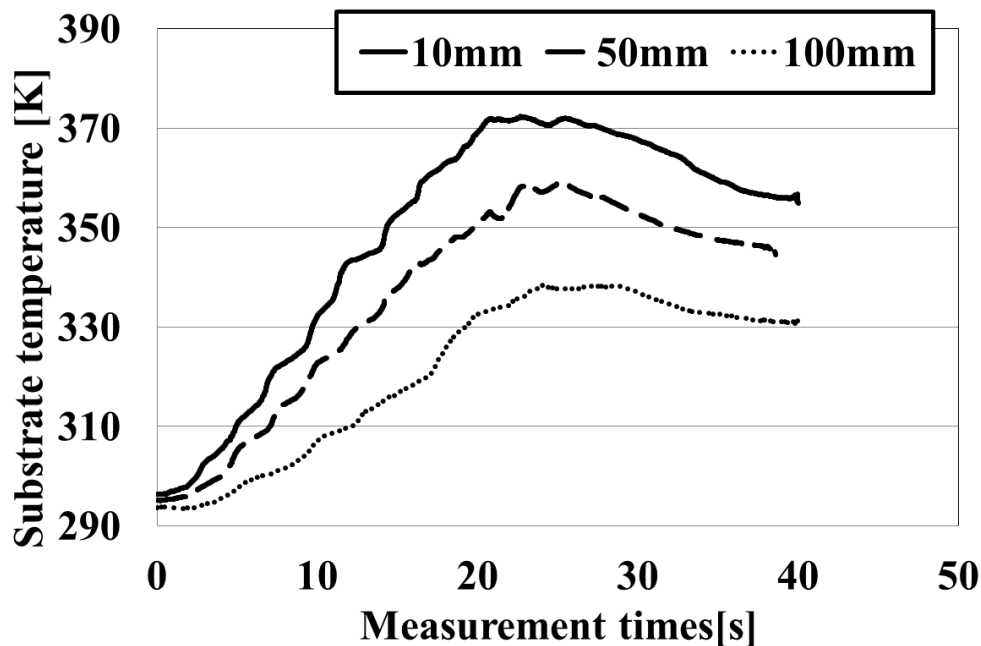


Fig. 4-12 Influence of spray distance on substrate temperature.

4.4 小括

本章では、数値解析を用いてコールドスプレー法における重要なパラメータである基材近傍での飛行粒子挙動調査を行った。得られた飛行粒子挙動と成膜現象に関してノズル-基材間距離の観点から調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 一定のノズル-基材間距離までガス流の加速を受け、基材近傍での飛行粒子速度は上昇する。また、距離を一定以上離すことでノズル出口後のガス流速が大気との圧力差から減速するため、ガス流の影響を受け粒子速度は低下する。
- (2) ノズル-基材間距離に対して粒子の付着効率と数値解析結果である基材近傍での粒子速度は同様な傾向を示した。粒子の付着は、基材近傍での飛行粒子速度が影響を与えている。
- (3) ノズル-基材間距離の増加に伴い、飛行粒子分布が広がり、成膜領域が増える。飛行粒子分布が大きくなることで、ノズル中心軸から離れた場所を飛行する粒子速度は、ノズル中心軸を飛行する粒子速度に比べ低くなる。ノズル-基材間距離を増加することで飛行粒子の平均速度は低下し、密着強度の低下に繋がる。
- (4) 皮膜の密着強度は、付着率の傾向とは異なり、ノズルと基材の距離が小さい程、密着強度が向上した。これは、ノズル-基材間距離が小さい程、ノズル出口後の飛行粒子分布が小さいため、より多くの後続粒子が衝突する。後続粒子の衝突に伴い、偏平化がより促進され、粒子基材間や粒子同士の接触面積が増加し、密着強度や粒子間結合度の強化に繋がった。また、作動

ガスによる基材への入熱も大きくなるため、結合に際しての場の温度が上昇し反応の促進につながった。

4.5 参考文献

- 1) 福本昌宏: 粒子積層プロセスの新しいトレンドと将来動向, 溶接学会誌, 75, 8(2006), 617-621.
- 2) 榊和彦: コールドスプレーの概要と最新動向, 溶射, 47, 3(2010), 113-119.
- 3) T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway: Impact phenomena in cold-spraying of titanium onto various ferrous alloys, Surf. Coat. Technol., 205, 21-22(2011), 5021-5027.
- 4) Wen-Ya Li a, Hanlin Liao, Chang-Jiu Li, Gang Li: Christian Coddet, Xiaofang Wang: On high velocity impact of micro-sized metallic particles in cold spraying, Applied Surf. Sci., 253, 5(2006), 2852-2862.
- 5) S. Guetta, M.H. Berger, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, M. Boustie, Y. Ichikawa, K. Sakaguchi, K. Ogawa: Influence of Particle Velocity on Adhesion of Cold-Sprayed Splats, J. Therm. Spray Technol., 18, 3(2009), 331-342.
- 6) B. Jodoin: Cold spray nozzle mach number limitation, J. Therm. Spray Technol., 11, 4(2009), 496-507.
- 7) T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen: From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying, J. Therm. Spray Technol., 18, 5-6(2009), 794-808.
- 8) A. Papyrin: Cold Spray Technology, Adv. Mater. Proc., 159, 9(2001), 49-51.
- 9) H Assadi, F Gärtner, T Stoltenhoff, H Kreye: Bonding mechanism in cold gas spraying, Acta Mater., 51, 15(2003), 4379-4394.
- 10) 渡邊悠太, Jon Affi, 山田基宏, 福本昌宏, 平野雅揮, 小崎智子: コールドスプレー銅皮膜のせん断密着強度に与える粒子速度の影響, 溶射, 48, 4(2011), 156-161.
- 11) Peter C. King, Mahnaz Jahedi: Relationship between particle size and deformation in the cold spray process, Applied Surf. Sci., 256 (2010) 1735-1738

第 5 章

コールドスプレー成膜における基材加熱の影響

5.1 はじめに

第4章においてノズル-基材間距離が皮膜密着強度に与える影響を調査したところ、作動ガス流による基材への入熱が密着強度に影響することが示唆された¹⁾。コールドスプレー成膜において基材温度が与える影響については、粒子の付着効率についての報告がある²⁻⁵⁾。また、コールドスプレー法と同様に粒子堆積プロセスである溶射法において基材加熱の影響が広く知られており、基材温度の上昇によって熔融粒子の基材への濡れ性が向上し、扁平粒子形状がスプラッシュ形状からディスク形状へと遷移することで密着強度が向上することが報告されている⁶⁻⁹⁾。

コールドスプレー成膜において粒子は衝突によって扁平化しつつ基材にくぼみを形成する。やがて端部でマテリアルジェットが形成され、静圧引張応力によりジェット前方が破断する。この破断によって、たとえば粒子表面酸化膜はジェットによって排出される。最終的に界面は金属新生面同士の接触となり冶金的に強固に結合する¹⁰⁻¹²⁾。Fig. 5-1に粒子の基材上への付着挙動を示す。従って、粒子の扁平形態だけではなく基材側の変形形態もまた考慮する必要がある。コールドスプレー法では基材は作動ガスや粒子の衝突によって加熱される。これにより基材の熱軟化や表面酸化が生じ、基材の変形形態を左右することが予想される。そこで、本章では基材の熱的な状態に着目し、基材加熱によりそれを制御し、基材加熱温度が成膜機構に及ぼす影響について考察した。

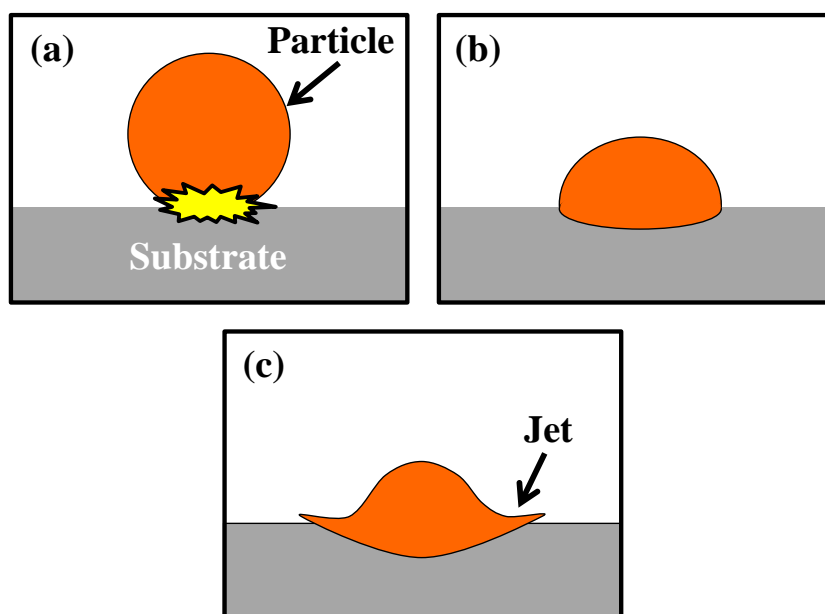


Fig. 5-1 Deposition behavior of cold sprayed particle. Time passed from (a) to (c).

5.2 皮膜の作製

5.2.1 供試材料および成膜条件

皮膜材料粉末は水アトマイズ Cu 粉末(福田金属箔粉工業株式会社製 Cu-HWQ $\phi 20\mu\text{m}$)を基準として硬さや密度の異なる東洋アルミニウム株式会社製の Al 粉末(粒径 $45\mu\text{m}$ 以下)および株式会社高純度化学研究所製の純 Fe 粉末(粒径 $75\mu\text{m}$ 以下)の計 3 種を用いた. 使用した粉末の SEM 像, 粒度分布を Fig. 5-2 に示す. 基材には粉末と同種の素材である, $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ サイズの無酸素銅(C1020, 板厚 5mm), A5083(板厚 6mm), 純 Fe(板厚 6mm)の 3 種を用いた. 皮膜の作成には高圧型コールドスプレー装置を使用し, ノズル-基材間距離を 40mm, トラバース速度を 80mm/s とした. 作動ガス条件を A5083 および Cu 基材では 2MPa, 673K に固定し, Fe 基材では 3MPa, 873K に固定した. 基材温度は基材ホルダーにカートリッジヒーターを取り付けた自製の基材加熱装置を用いて制御した. 基材ホルダーの概略図を Fig. 5-3 に示す.

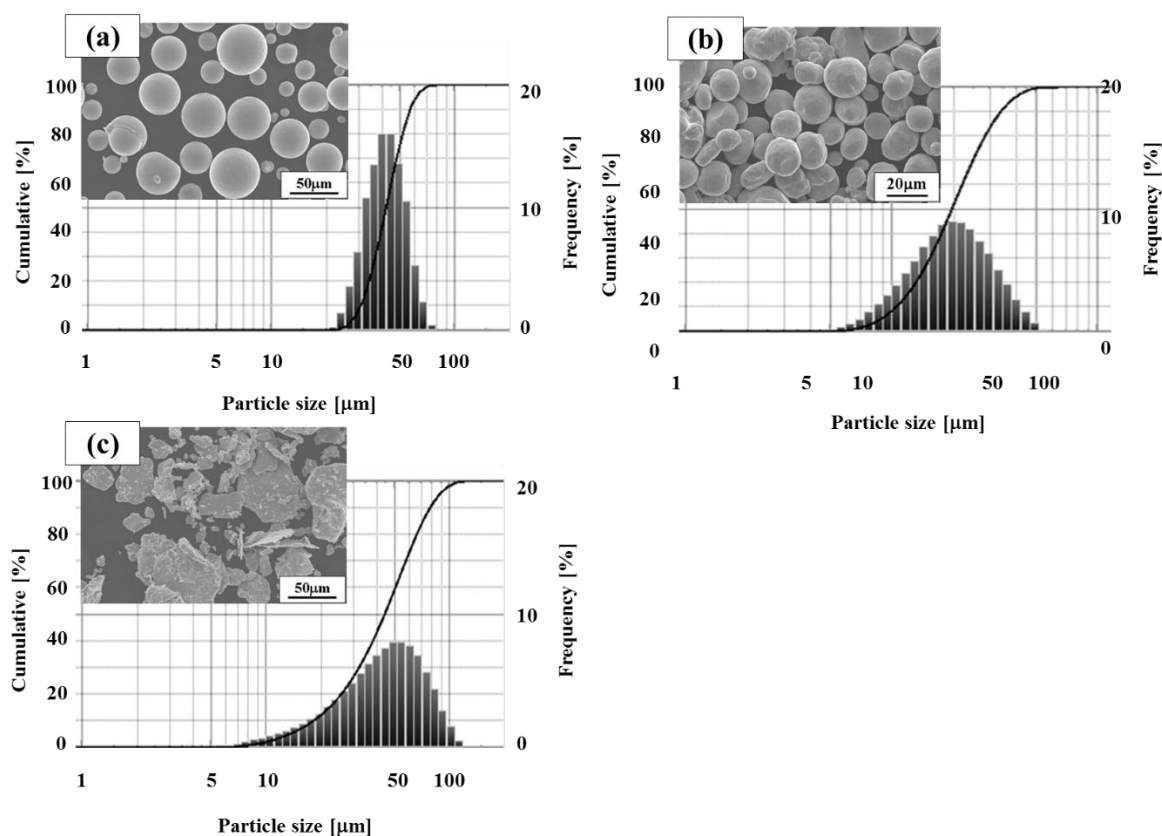


Fig. 5-2 Schematic and particle size distribution of feedstock particles. (a) Cu, (b) Al and (c) Fe.

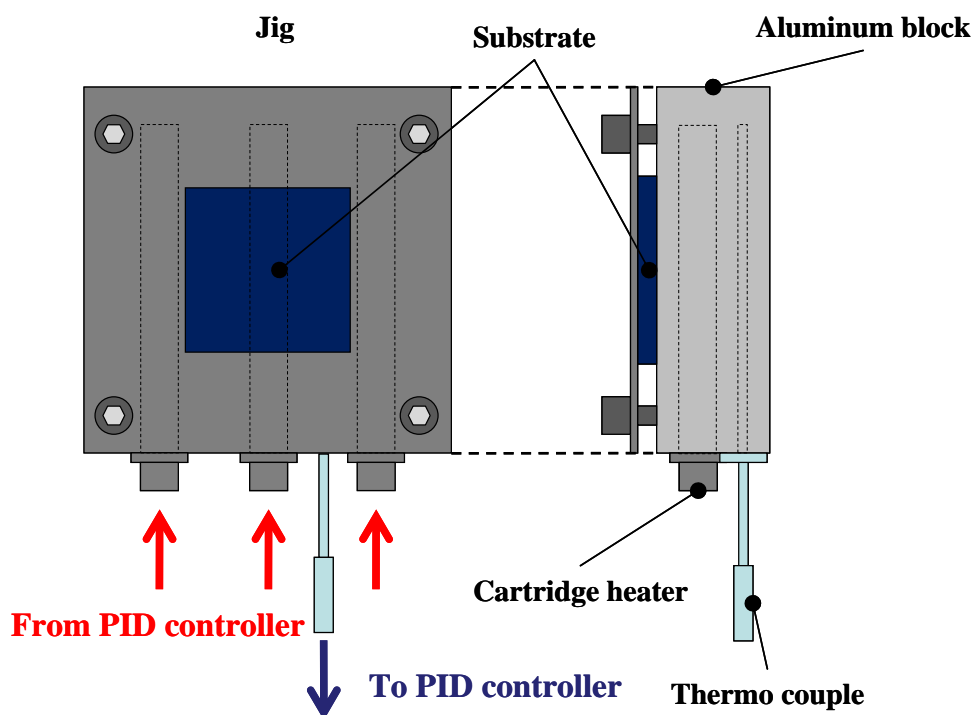


Fig. 5-3 Schematic of substrate holder for substrate heating.

5.2.2 粒子・基材の評価

5.2.2.1 粒子圧縮強度測定

コールドスプレー法における成膜は、粒子が基材へ衝突した際の変形挙動が、粉末の付着効率、皮膜組織、皮膜性状に大きな影響を及ぼすと考えられ、粒子の圧縮強度は、基材に付着・堆積するための重要なパラメータであると考えられる。そこで、微小圧縮試験機(島津製作所製 MCT-510)により、単一粒子の圧縮強度測定を行った。Fig. 5-4 に粒子圧縮強度試験の概略図を示す。圧縮強度は粒子径に対し 10% 変形時の強度を測定し、(5-1) 式¹³⁾により算出した。また、粒子径はステージ上方より観察した画像から上下方向および左右方向の粒子長を測定し、その平均値より算出した。

$$SX = \frac{2.8P}{\pi \times d^2} \quad (5-1)$$

ここで、 SX は圧縮強度 [Pa]、 P は試験力 [N]、 d は粒子径 [m] である。

なお、各粉末における平均粒子径付近の粉末を測定対象とし、測定は 1 条件につき 10 回行った。

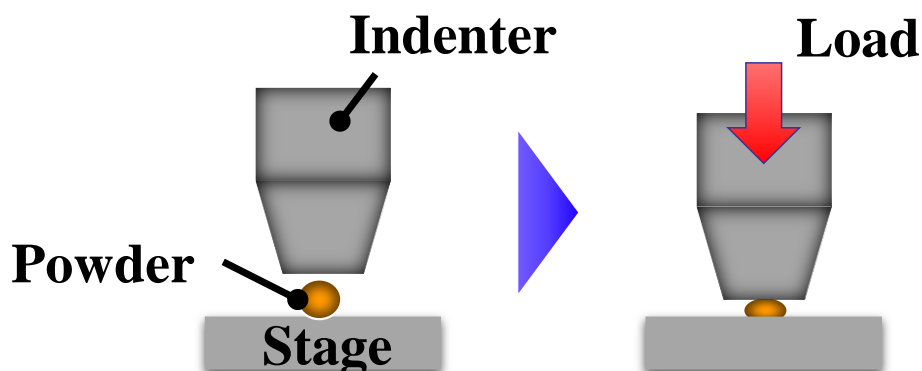


Fig. 5-4 Schematic of powder compressive strength.

5.2.2.2 基材高温硬さ測定

基材加熱を行うことで基材は熱軟化するがその度合いは基材加熱温度や基材材質によって異なることが予想される。そこで、高温硬さ試験機(アカシ製 AVK-HF)を用いて各基材加熱温度における硬さを測定した。本装置はアルゴン雰囲気中で試料を加熱し、雰囲気中でビッカース硬さを測定する。これによって、大気中で加熱した際に成長してしまう表面酸化物の影響を最小限にすることができる。測定は室温, 373K, 473K の各温度条件にて3点ずつ測定し、平均値を算出した。負荷加重は9.81N, 保持時間は15sとした。

5.2.2.3 基材表面酸化皮膜の評価

基材加熱による基材表面酸化膜の成長度合いを評価するため、X光分子分光分析装置(ULVAC-PHI.Inc製 Quantera SXM-C)を用いて測定した。試験片は10×10mmに切り出したA5083, Cu, Feの各基材表面を鏡面化し、それぞれの基材で加熱処理なし, 373Kおよび473Kで大気中にて3分間加熱したものの3条件を用意した。測定領域は100 μ m×100 μ mでエッチング速度はSiO₂換算で10[nm/min]とした。

5.3 基材加熱が成膜現象に与える影響

5.3.1 基材温度が密着強度に及ぼす影響

コールドスプレー成膜現象における基材温度の役割を明らかとするためにまず、コールドスプレー法で広く用いられているCuを同種材であるCu基材, Cuより硬度の低い材料であるA5083基材, またCuより硬いFe基材上に成膜し、密着強度を測定した。Fig. 5-5に各基材温度におけるCu皮膜密着強度測定結果を示す。また、基材加熱によって基材に起こる変化とし

て基材の軟化が考えられる事から、基材の高温硬さを測定した。Fig. 5-6 に測定結果を示す。せん断試験時に剥離はいずれの基材温度においても界面で生じており、破断面に関しても粒子がブラストによる基材凹部に残留していることが確認されるものの、その残留量は各基材温度においてほぼ一定であった。Fig. 5-5 より A5083 基材では、基材温度 373K で作製した皮膜の密着強度は室温で作製した皮膜との大きな差は見られないが、473K で作製した皮膜では、密着強度の大幅な上昇が確認できる。また、Fe 基材の室温および基材温度 373K で作製した皮膜は密着強度が低く、試験片作製時に剥離したが、473K での皮膜は剥離しなかったことから、基材の加熱によって密着強度が上昇したと考えられる。一方、Cu 基材では本実験の条件においては、皮膜密着強度に変化は見られなかった。以上より、Cu 皮膜と異種基材間の接合において、基材温度が密着強度に影響することが確認された。この密着強度測定結果と Fig. 5-6 に示す基材高温硬さ測定結果を比較すると、A5083 基材においては基材硬さの低下に呼応する形で密着強度が向上していることがわかる。このことから A5083 基材への成膜においては基材の軟化が密着強度の向上に寄与していることが考えられる。一方、Cu 基材は最も軟化の度合いが大きいにも関わらず密着強度の向上が見られなかった。これらの基材軟化の影響を考察するために成膜前の基材と成膜後の皮膜の界面を光学顕微鏡により観察した。観察結果を Fig. 5-7 に示す。図より、A5083 基材では基材温度の上昇に従って基材-皮膜界面の凹凸が大きくなっている傾向が観察された。このことから基材加熱により基材が軟化したために成膜時の基材変形量が大きくなったと考えられる。一方、Cu 基材では基材温度による界面の大きな変化は観察されなかった。従って、Cu 基材においては、基材加熱は軟化以外に密着を阻害する因子、基材の表面酸化や熱応力に関しても影響を与えたと考えられる。また、Fe 基材では基材温度 373K と 473K において硬さに差がないにも関わらず密着強度が上昇した。界面の観察結果からも基材の変形に差は見られなかったことから、基材加熱による密着強度向上には基材の軟化以外の因子が関わっていると考えられる。以上より、基材の軟化以外の因子についての検討が必要といえる。

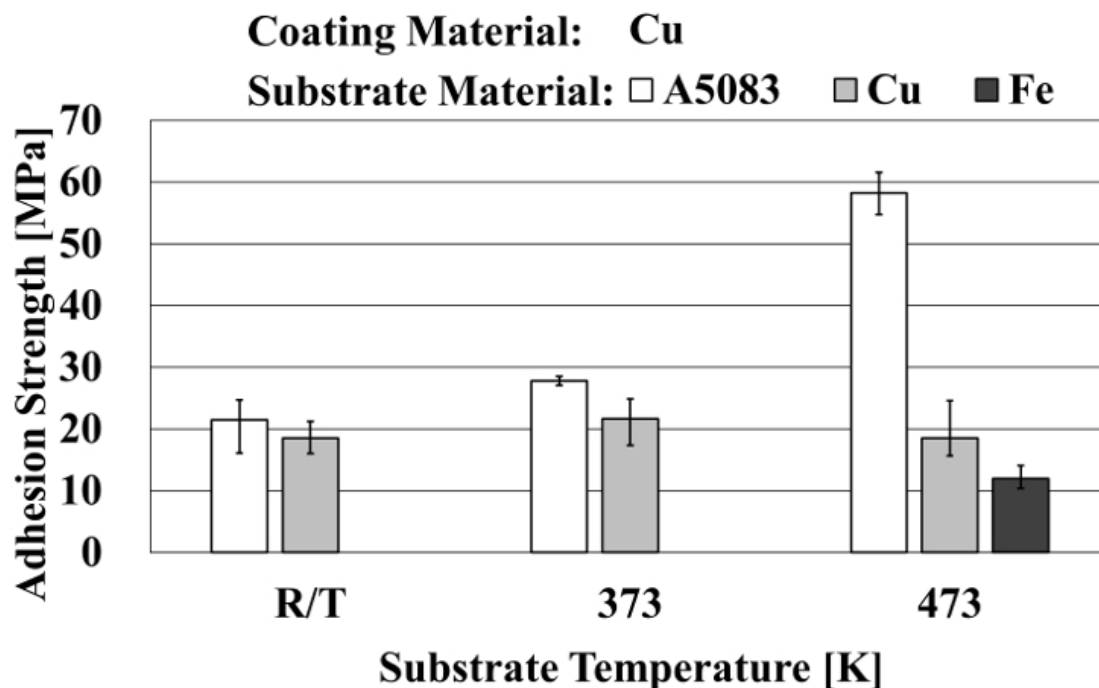


Fig. 5-5 Adhesion strength of Cu coating deposited onto various substrate materials with each substrate temperature.

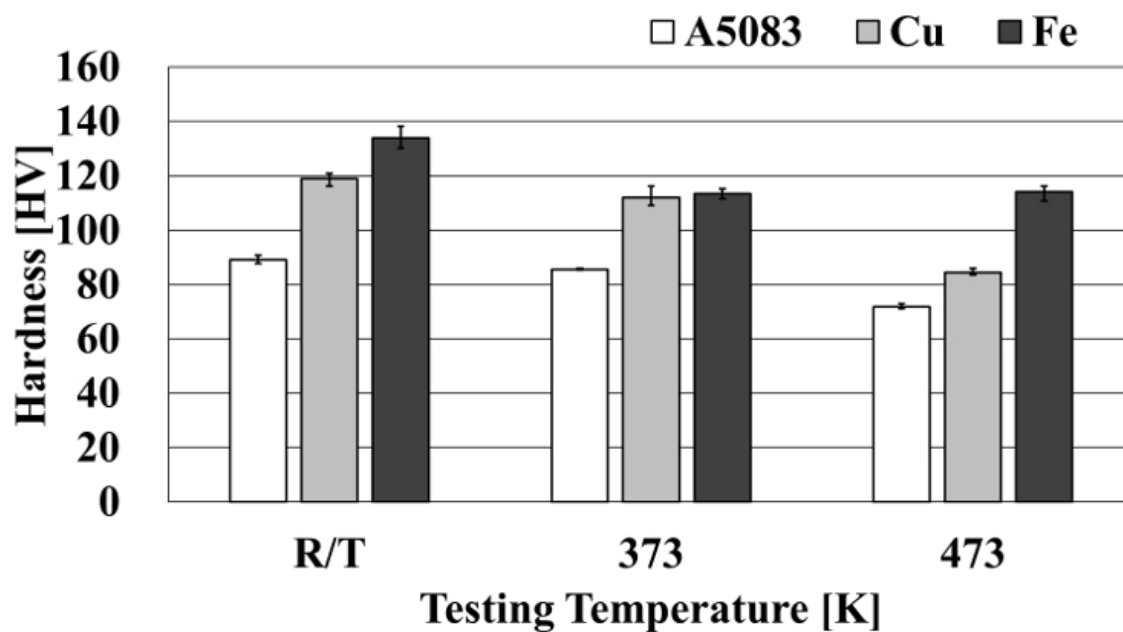


Fig. 5-6 Hot hardness of substrate materials.

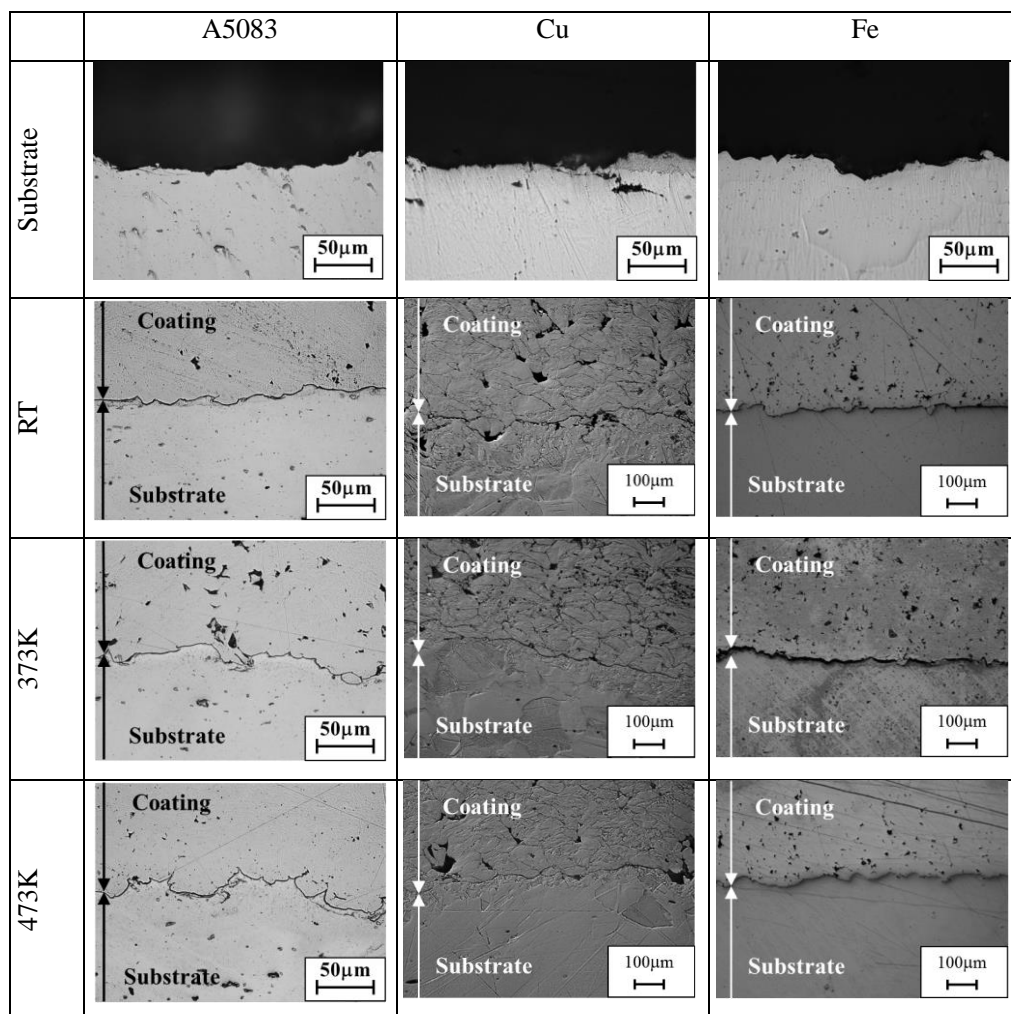


Fig. 5-7 Cross sectional image of Cu coating on various substrates with each substrate temperature.

5.3.2 基材温度が同種材料間の密着強度に与える影響

前節より Cu 基材上に Cu 皮膜を作製する同種材料の接合では密着強度に変化が見られなかったことから、線膨張率に着目した。異種材料の接合において、線膨張率の差異による残留応力が皮膜密着強度を低下させる事から、基材の加熱によって熱応力の緩和が考えられる。そこで A5083 基材上に線膨張率の値が近い Al 皮膜を作製し、密着強度を測定した。Fig. 5-8 に同種材である A5083 基材/Al 皮膜の断面観察結果を、Fig. 5-9 に密着強度測定結果を示す。Fig. 5-8 より、Al 皮膜において皮膜-基材界面上での剥離が確認された。加えて、各基材温度条件とも Cu 基材上に Cu 皮膜を作製した場合と同様に界面形状に大きな差は見られなかった。一方、

密着強度に関しては Al 皮膜では基材温度の上昇に従って上昇することが確認されたことから、基材温度は線膨張率の差による熱応力に影響しないと考えられる。従って、Cu 基材/Cu 皮膜の密着強度が向上しない理由は Cu 基材特有の物性にあると考えられる。

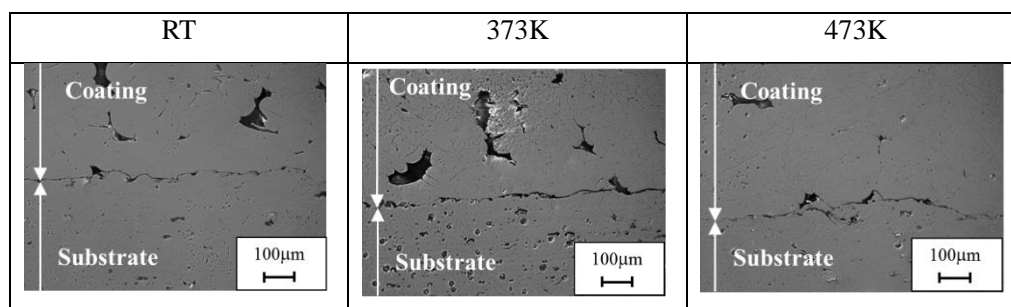


Fig. 5-8 Cross sectional image of Al coating on A5083 substrate with each substrate temperature.

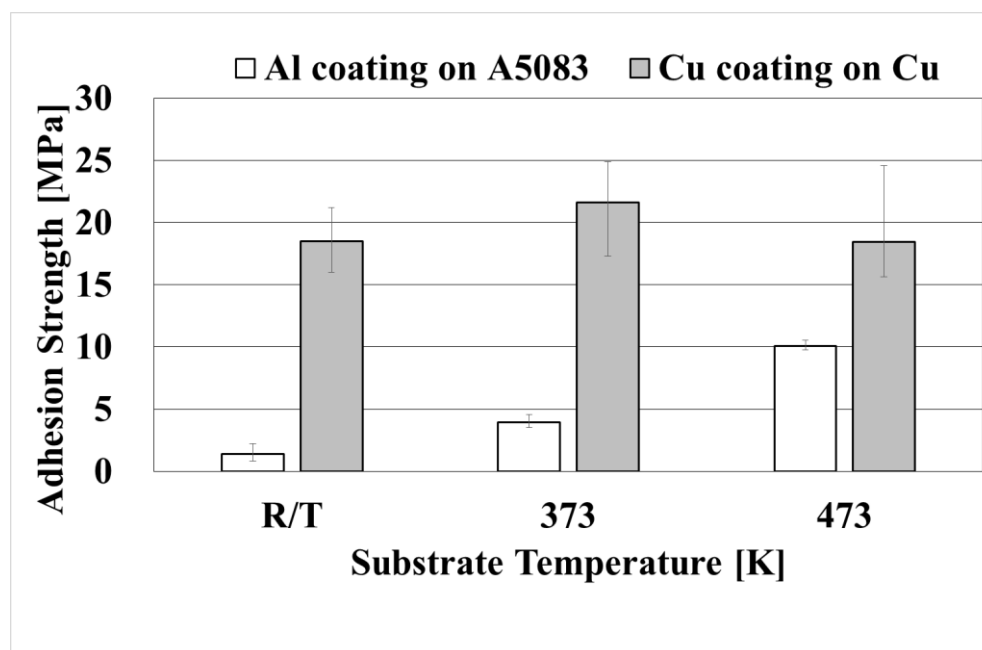


Fig. 5-9 Adhesion strength between same material combinations with each substrate temperature.

5.3.3 基材表面酸化膜が密着強度に与える影響

次に Cu 基材を用いて Al, Cu および Fe 皮膜を作製し、密着強度を測定した。密着強度測定結果を Fig. 5-10 に、作製した皮膜の断面観察結果を Fig. 5-11 に示す。Fig. 5-10 より、Fe 皮膜では基材温度上昇に伴って密着強度が上昇しているのに対し、Al 皮膜では基材温度 473K において密着強度が大きく低下していることが確認された。皮膜断面組織に着目すると、Al 皮膜で

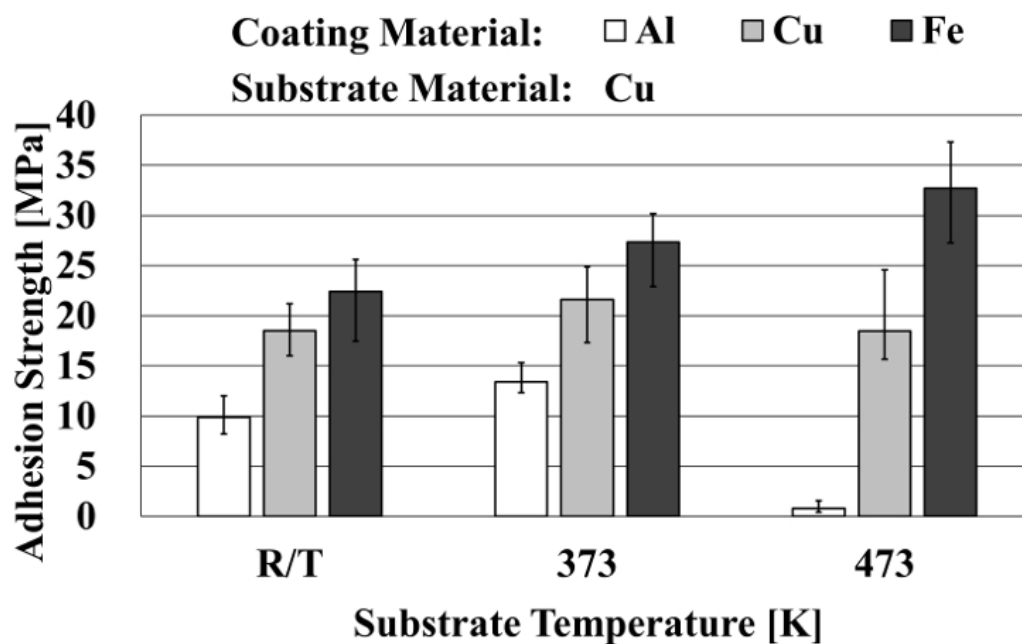


Fig. 5-10 Adhesion strength of various coating deposited onto Cu substrate with each substrate temperature.

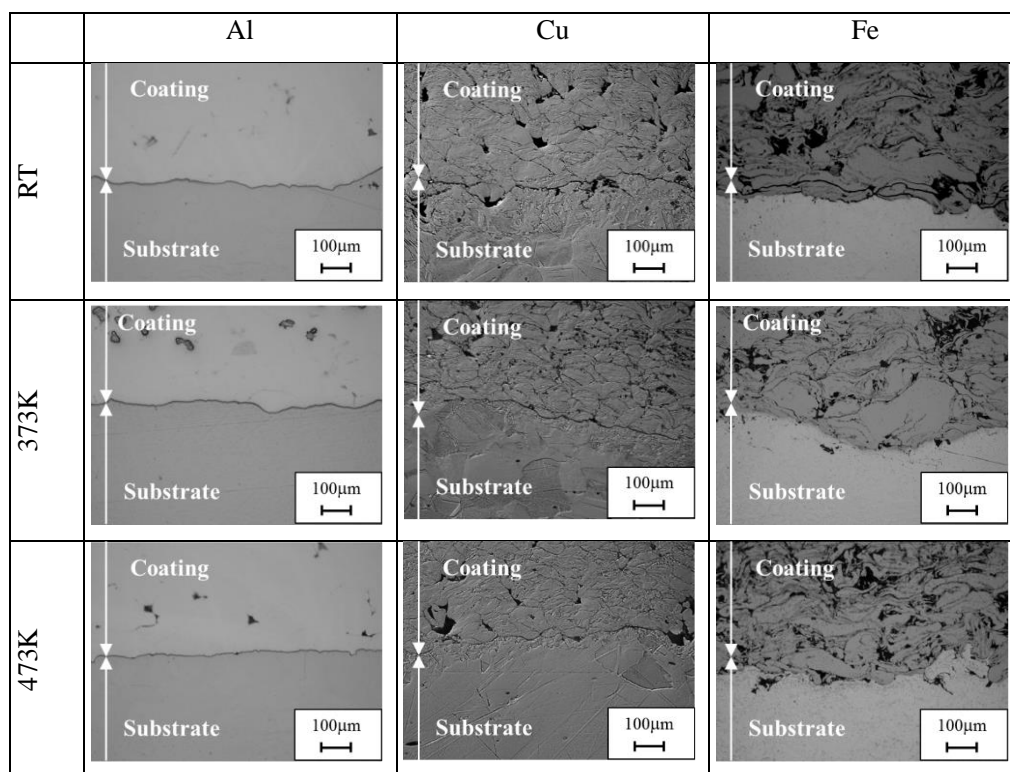


Fig. 5-7 Cross sectional image of various coating on Cu substrates with each substrate temperature.

は、室温から 373K にかけて皮膜-基材界面のうねりが大きくなっていることが分かる。これはわずかながら密着強度の上昇が見られることから基材温度の上昇による基材の軟化によって変形を促したためであると考えられる。その一方で、基材温度 473K では基材のうねりが小さくなっている。これは、変形が抑制され、その結果として衝突時に粒子が基材表面に対し十分な変形を与えることができずグリッドブラスト処理による凹凸にそのままはまり込んだと考えられる。これに対し、Fe 皮膜では基材温度が室温の皮膜に比べ基材温度 373K および 473K の皮膜では基材-皮膜界面の凹凸が大きくなっていることが確認された。このことより、加熱による基材の軟化が密着強度の向上に影響していると考えられる。Al 皮膜の密着強度を 473K で低下させた、粒子の付着を阻害する因子として基材表面酸化膜が考えられる。Fig. 5-12 に基材の組成の厚さ方向分布を X 線光電子分光分析装置 (XPS) を用いて測定した結果を示す。図より、A5083 基材では加熱処理前後で酸化膜の厚さに変化が観察されなかったことから加熱による酸化膜の成長はほとんどないと考えられる。また、Fe 基材では加熱処理前の段階より酸化膜が存在し、加熱処理後に A5083 基材と同等まで成長した。その一方で、Cu 基材では無酸素銅を使用していることもあり、加熱処理前において酸化膜はごくわずかに存在するのみであったに

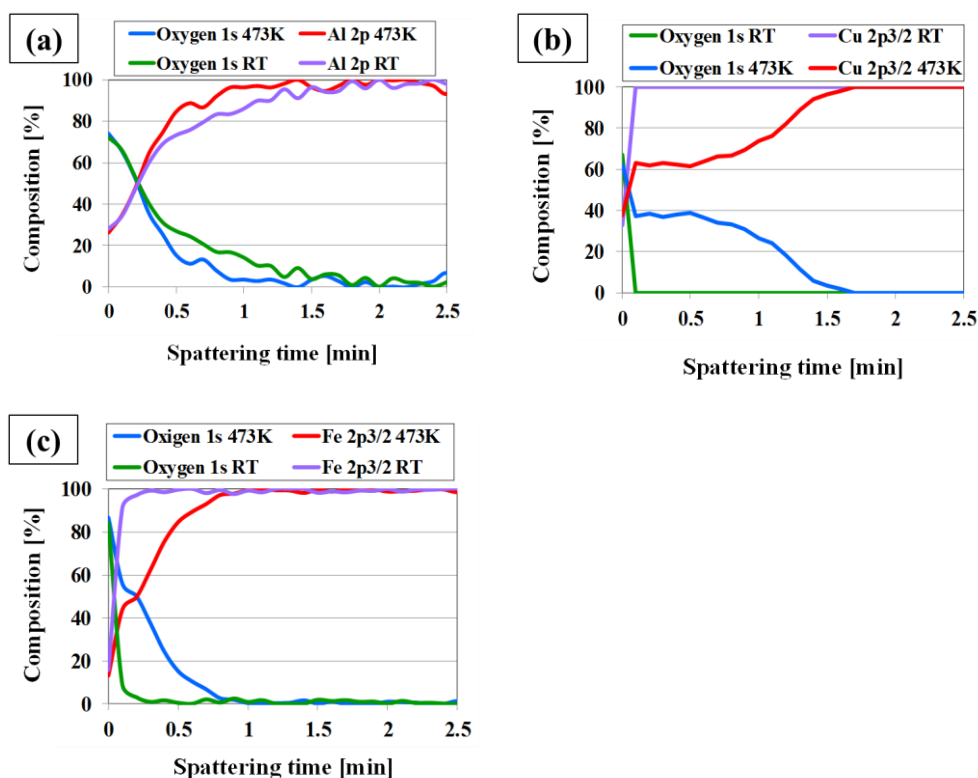


Fig. 5-12 Oxygen content of various substrate with each substrate temperature.

(a) A5083, (b) Cu, (c) Fe.

もかかわらず加熱によって3種の中で最も厚い酸化膜の成長が観察された。このことから、温度473KにおけるCu基材表面には強固な酸化膜が存在し、Al粒子では酸化膜を十分に破壊することが出来ない事から密着強度が低下したと考えられ、反対にFe粒子では粒子が硬いため十分に基材表面酸化膜を破壊する能力があるものと考えられる。従って粒子の基材温度上昇に伴い、基材表面酸化物が厚く形成された状態では、粒子の硬さが密着強度に大きく影響すると考えられる。

5.3.4 粒子圧縮強度が密着強度に及ぼす影響

前節より、厚い酸化皮膜を形成する基材加熱されたCu基材においてもCuよりも硬質なFe粉末を成膜することで、基材加熱による密着強度の向上が確認された。従って、粒子の硬度が基材加熱時の皮膜特性を左右する重要な因子であると考えられる。そこで粉末の密度や物性を変化させることなく皮膜材料粒子の硬さを変化させるためにメカニカルミリング法に着目した。メカニカルミリング法とは密閉したポットの中に粉末およびボールを投入し、ミリングマシンを用いてポットを回転させ、ボールにより粉末を加工する手法である。Fig. 5-13にメカニカルミリング法の概略図を示し、Table 5-1にミリング条件を示す。この処理を行うことで、粉末を加工硬化させた粉末を作製した。Fig. 5-14に作製した粉末の外観と粒度分布を示す。これらの結果から、メカニカルミリングによって粉末が変形していることが確認された。こうして得られた加工硬化したAl粉末を基材加熱したCu基材上に成膜した。Fig. 5-15に作製した皮膜

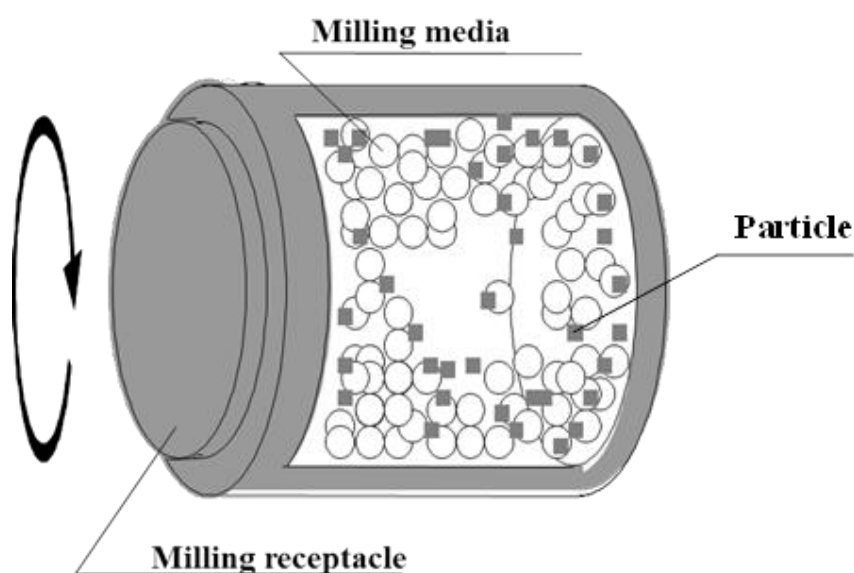


Fig. 5-13 Schematic of mechanical milling.

Table 5-1 Mechanical milling conditions

Starting material	Al : Avg.20 μm
Total weight of Al powder [g]	120
Atmosphere	Air
Milling receptacle	SUS304 : 1.7 L
Milling media	SUJ-2 : ϕ 9.6 mm, 3.6kg
Revolution speed [rpm]	95 ± 1
Milling time [h]	25

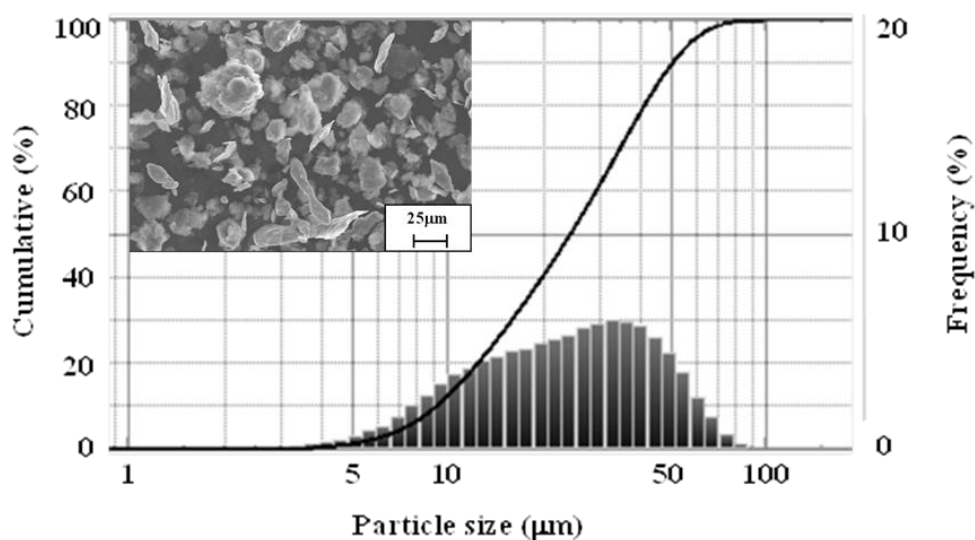


Fig. 5-14 Schematic and particle size distribution of 25h-milling Al particle.

の断面組織を Fig. 5-16 に密着強度を示す. 図より, 基材温度 473K における密着強度がミリング処理を行っていない粉末に比べて大きく向上し, 皮膜界面においても基材がよく変形していることがわかる.

以上の結果より, Fig. 5-12 に示すように酸化皮膜が厚く成長する Cu 加熱基材において硬度の高い粉末を使用することで, 基材加熱による密着強度向上の恩恵を受けることができると示唆された. そこで, Cu 基材, 加熱温度 473K における各粉末の密着強度を粒子圧縮強度の観点から整理した. 結果を Fig. 5-17 に示す. 図より粒子圧縮強度が高いほど基材温度 473K の Cu

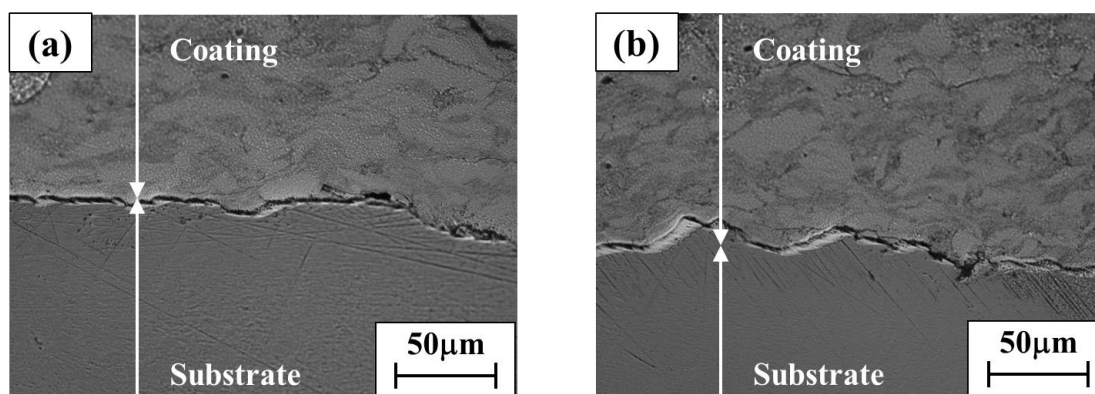


Fig. 5-16 Cross sectional image of 25h-milling Al coating on Cu substrates with each substrate temperature. (a) RT and (b) 473K.

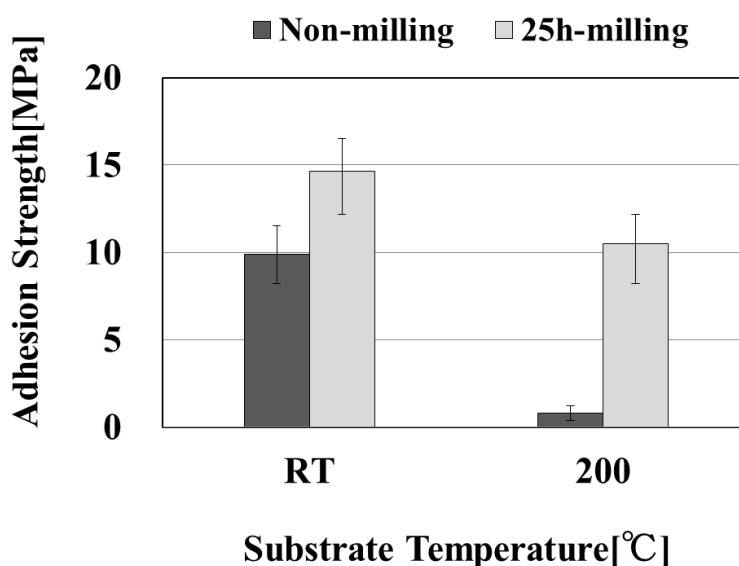


Fig. 5-15 Effect of mechanical milling powder on adhesion strength.

基材に作製した皮膜の密着強度が高くなっており、密着強度の傾向は粒子圧縮強度の傾向と一致した。以上の事から粒子圧縮強度が基材変形に大きな影響を与えていると考えられる。

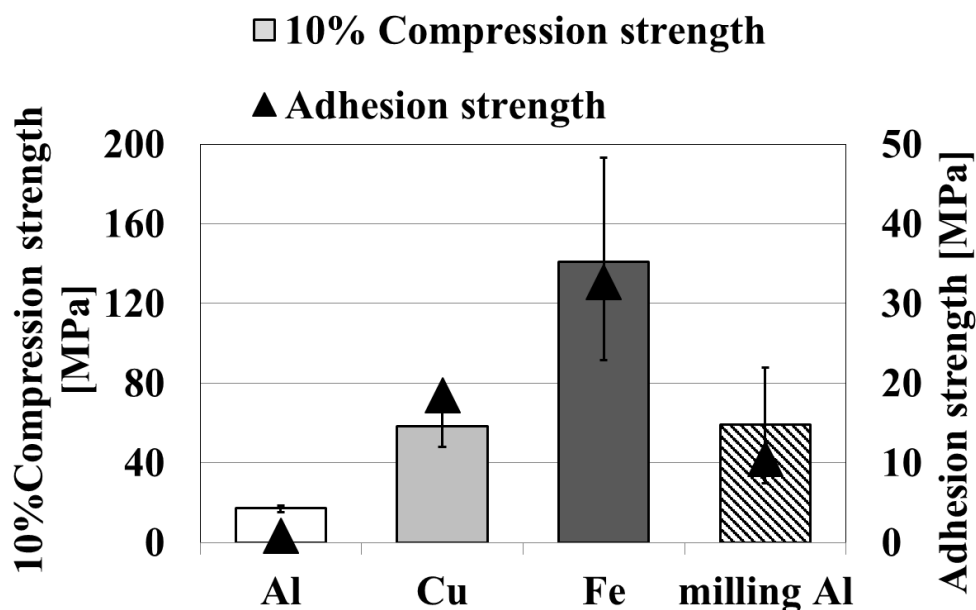


Fig. 5-17 Particle compression strength.

5.4 小括

本章では、基材加熱がコールドスプレー皮膜の密着性に与える影響を調査した。皮膜密着強度と基材温度の関係を皮膜および基材の材料物性や基材表面酸化などの観点から評価した結果、以下の知見を得た。

- (1) Cu 基材上に Cu, Al, Fe の3種の皮膜を作製した結果、Cu 基材よりも硬質な Fe 皮膜では基材温度上昇に従って密着強度が向上した。一方で Cu よりも軟質な Al 皮膜では基材温度 473K において大きく密着強度が低下した。
- (2) Cu 基材上に Cu 皮膜を作製した場合と A5083 基材上に Al 皮膜を作製した場合を比較したところ、いずれも同種材同士の組み合わせであるにも関わらず、Al 皮膜のでは基材加熱による密着強度の改善が確認されたものの、Cu 皮膜では改善しなかった。
- (3) XPS を用いて基材表面酸化膜の成長を観察した結果、A5083 基材では酸化膜が安定しており、加熱による成長は観察されなかった。Fe 基材では 473K において A5083 と同程度まで成長した。一方 Cu 基材では大きく成長した。
- (4) 軟質な Al 粒子をメカニカルミリング法によって強化し、基材加熱した Cu 基材上に成膜したところ密着強度が向上した。粒子の圧縮強度と基材加熱した Cu 基材への密着性を比較したところ、高強度の粒子が高い密着強度を示した。この原因として、基材加熱は密着強度を向上させる効果があるが、それが発揮されるには基材加熱によって成長した基材表面酸化皮膜を粒

子の衝突によって除去することが重要であることが示唆された。

5.5 参考文献

- 1) 渥美圭佑, 山田基宏, 福本昌宏, 埜克己, 渡辺悠太: コールドスプレー法における飛行粒子挙動, 日本機械学会 2012 年度年次大会, S044021, 石川, 9.2012
- 2) M. Fukumoto, H. Wada, K. Tanabe, M. Yamada, E. Yamaguchi, A. Niwa, M. Sugimoto, M. Izawa: Effect of Substrate Temperature on Deposition Behavior of Copper Particles on Substrate Surfaces in the Cold Spray Process, *J. Therm. Spray Technol.*, 16, 5(2007), 643-650.
- 3) J.G. Legoux, E. Irissou, C. Moreau: Effect of Substrate Temperature on the Formation Mechanism of Cold-Sprayed Aluminum, Zinc and Tin Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 16, 5(2007), 619-626.
- 4) S. Yin, X. Suo, Z. Guo, H. Liao, X. Wang: Deposition features of cold sprayed copper particles on preheated substrate. *Surf Coat Technol*, 268 25(2015), 252-256.
- 5) X.K. Suo, M. Yu, W.Y. Li, M.P. Planche, H.L. Liao: Effect of substrate preheating on bonding strength of cold-sprayed Mg coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 21, 5(2012), 1091-1098.
- 6) L. Bianchi, A. Grimaud, F. Blein, P. Lucchese, R Fauchais: Comparison of plasma-sprayed alumina coatings by RF and DC plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 4, 1(1995), 59-66.
- 7) K. Yang, M. Fukumoto, T. Yasui, M. Yamada: Study of Substrate Preheating on Flattening Behavior of Thermal-Sprayed Copper Particles, *J. Therm. Spray Technol.*, 19, 6(2010), 1195-1205.
- 8) H. Li a, S. Costil, H.L. Liao, C.J. Li, M. Planche, C. Coddet: Effects of surface conditions on the flattening behavior of plasma sprayed Cu splats, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 18-19(2006), 5435-5446.
- 9) D.K. Christoulis, D.I. Pantelis, N. De Dave-Fabrigue, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin: Effect of substrate temperature and roughness on the solidification of copper plasma sprayed droplets, *Mater. Sci. Eng.*, 485, 1-2(2008), 119-129.
- 10) T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway: Impact phenomena in cold-spraying of titanium onto various ferrous alloys, *Surf. Coat. Technol.*, 205, 21-22(2011), 5021-5027.
- 11) Wen-Ya Li a, Hanlin Liao, Chang-Jiu Li, Gang Li: Christian Coddet, Xiaofang Wang: On high velocity impact of micro-sized metallic particles in cold spraying, *Applied Surf. Sci.*, 253, 5(2006), 2852-2862.
- 12) 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, *Applied Surf. Sci.*, 219, 3-4(2003), 211-227.
- 13) 平松良雄, 岡行俊, 木山英郎: 非整形試験片による岩石の引張り強さの迅速試験, 日本鋳業会誌, 81, 932(1965), 1024-1030.
- 14) 橋本等, 朴容浩, 阿部利彦: メカニカルアロイング, まてりあ, 36, 10(1997), 1021-1025.

- 15) J. S. Benjamin: Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metal. Trans., 1, 10(1970), 2943-2951.

第 6 章

熱処理がコールドスプレー皮膜の機械的特性に与える影響

6.1 はじめに

第5章において基材加熱温度が皮膜密着強度に与える影響を調査したところ、温度の上昇が密着性の改善に寄与するが同時に生じる基材の酸化がそれを妨げていることが明らかとなった¹⁻²⁾。コールドスプレー皮膜において成膜後に熱処理を行うことで皮膜の電気的特性や密着強度が改善されることが報告されている³⁻⁶⁾。熱処理は成膜後の界面に熱エネルギーを与えることでその密着性を改善するが、前章で行った基材加熱は成膜時の界面に熱エネルギーを供給するものでお互いに密着強度を改善するもののそのメカニズムは異なることが予想される。

コールドスプレー皮膜には代表的な二つの界面が存在する。一つは堆積した粒子と基材の間に生じる粒子-基材間界面で、これは皮膜の密着強度を支配する界面といえる。もう一つの界面は堆積した粒子に後続粒子が衝突し、付着することでできる粒子-粒子間界面である。これは皮膜それ自体の強度を支配する界面だといえる。本章ではこれら二つの界面における密着性に着目し、成膜後の試験片に熱処理を施すことでこれらの界面の状態と皮膜の機械的特性との関係を考察した。

6.2 皮膜の作製

6.2.1 供試材料および成膜条件

材料粉末には高圧旋回水アトマイズ法で作製された平均粒径 $20\mu\text{m}$ の Cu 粉末(福田金属箔粉工業製 Cu-HWQ $20\mu\text{m}$)を用いた。水アトマイズ法で作製された粉末は球形状を有するため、コールドスプレー法における材料粉末として好適であると考えられる。使用した粉末の SEM 像、粒度分布を Fig. 6-1 に示す。基材には、銅粉末と良好な密着性を示すアルミニウム系材料の中でも皮膜の密着強度に比べて十分な強度を有するアルミニウム合金(A5083)を使用した。また、基材と皮膜材料の熱膨張率の差による影響の調査を目的として、皮膜材料と同じ無酸素銅(C1020P)基材を用いて比較を行った。

基材の前処理として、密着強度測定用基材には材料表面の汚れの除去および皮膜の密着面積の増大を目的としてエアブラスト装置(新東ブレーター製マイブラスト MY-30B,)を用いて基材表面にブラスト処理を施した。投射材として Fe 系の投射材(新東ブレーター製 SB スチールグリット GH-10)を使用した。

本実験では作動ガス圧力を一定として作動ガス温度を変化させることで、作動ガス温度が皮膜特性に与える影響を調査した。ノズル-基材間距離は第4章の結果から、10mm が密着強度の観点から最適と考えられるが、本実験では皮膜が 10mm 以上の厚膜となるまでトラバースを繰り返すことから、最終的な目標膜厚に対してノズルと皮膜の接触を起こさないよう余裕を取っ

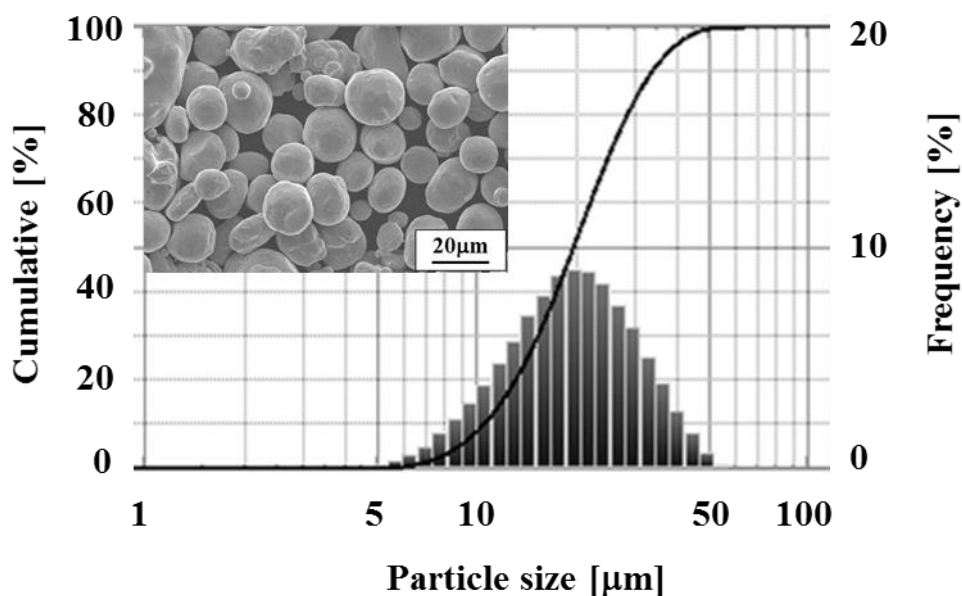


Fig. 6-1 Schematic and particle size distribution of feedstock copper particles.

た距離を設定した。皮膜は一回の走査で目標膜厚を実現することはできないため、トラバース速度を固定し走査回数によって各作動ガス条件における皮膜厚さを制御した。具体的な成膜条件を **Table 6-1** に示す。作製した皮膜に熱処理を施すことで残留応力の除去を試みた。熱処理には真空ガス置換炉(東洋製作所製 FUA112DB)を用いた。窒素雰囲気中、463K で1時間加熱保持を行い、その後、炉冷を施した。同様に作製した皮膜を熱処理により再結晶させることで皮

Table 6-1 Spray conditions

Process gas pressure [MPa]	3 MPa
Process gas temperature [K]	473-973 (150 K step)
Powder feed rate [g/min]	63
Substrate	A5083 (blasted)
Spray distance [mm]	50
Traverse speed [mm/s]	150 mm/s
Number of traverse	25-150
Coating thickness [mm]	10-20

膜内の粒子-粒子間の密着性を評価した。窒素雰囲気中、673Kで1時間加熱保持を行い、その後、炉冷を施した。

6.2.2 皮膜の評価

6.2.2.1 皮膜の変形能評価

コールドスプレー皮膜は多数の粒子によって構成される粒子積層体であり、その構造はファイにセラミックに酷似している。実際に、コールドスプレー金属皮膜は破壊の際にファインセラミックスや繊維強化プラスチックと同様に脆性を呈することが知られている⁷⁾。従って、一般的な金属材料のように押曲げ法や巻付け法によって変形能を調査することはできない。そこで皮膜の変形能評価には、JIS K 7017「繊維強化プラスチック—曲げ特性の求め方」(3点曲げ試験)に準ずる方法を用いた。曲げ強さ試験の概略図を Fig. 6-2 に示す。試験装置には万能試験機(島津製作所製オートグラフ AGS-J 10kN)を用い、圧子および支持点の直径を5mm、試験速度は0.5mm/min一定とした。

試験片はコールドスプレー皮膜を機械加工により基材から切り離し、角棒状(50×2.5×3)に加工し作製した。試験片の上下面は#400のエメリー紙研磨仕上げとした。試験荷重方向は試験片の基材側に引張応力を生じる方向(裏曲げ)とした。

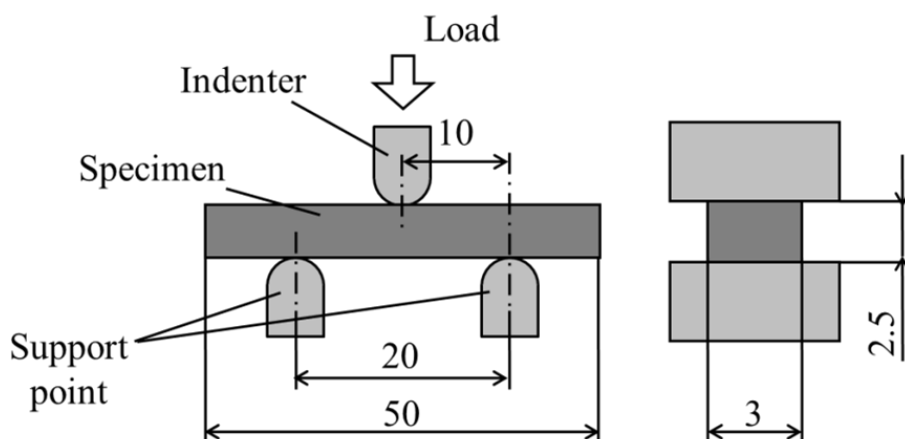


Fig. 6-2 Schematic of 3-points bending test.

6.2.2.2 粒子間結合力評価

コールドスプレー皮膜はその厚さの増大に伴い密着強度が低下することが知られている⁶⁾。これは厚さの増大に伴い皮膜内部応力の影響が大きくなるためだと考えられる。そこでこの内部応力の影響を皮膜の曲げ強さから考察した。曲げ強さの評価には支点間に生じる曲げモーメント

ントを一定とし、応力の単純化が可能な、JIS R 8402「ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験」(固定型 4 点曲げ試験)に準ずる方法を用いた。曲げ強さ試験の概略図を Fig. 6-3 に示す。各皮膜ともに 3 点計測を行い、その平均値を皮膜の曲げ強度とした。試験装置には万能試験機(島津製作所製オートグラフ AGS-J10kN)を用い、圧子および支持点の直径を 5mm、試験速度は 0.5mm/min 一定とした。試験片はコールドスプレー皮膜を機械加工により基材から切り離し、角棒状(50×2.5×3)に加工し作製した。試験片の上下面は#400 のエメリー紙研磨仕上げとした。試験荷重方向は試験片の基材側に引張応力を生じる方向(裏曲げ)とした。

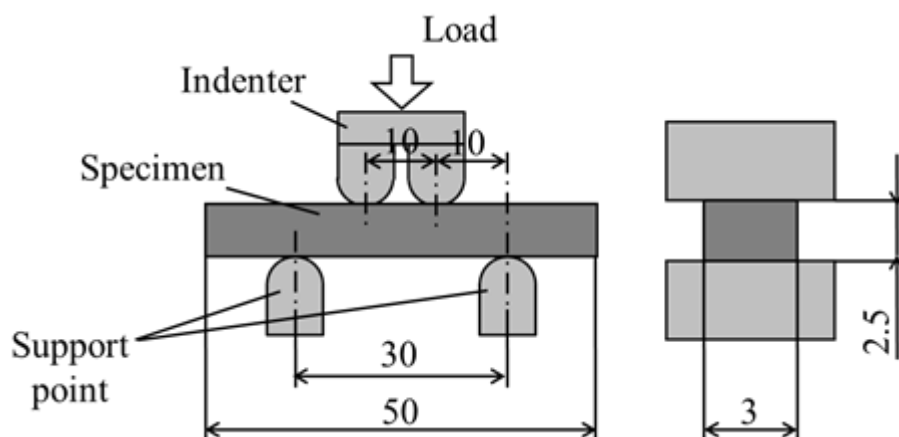


Fig. 6-3 Schematic of 4-points bending test.

6.2.2.3 試験片加工に伴う変形の評価

曲げ試験片作製時の機械加工に伴う、試験片の変形をレーザ変位計により評価した。評価方法の概略図を Fig. 6-4 に示す。皮膜表面をエメリー紙で#3000 まで研磨し平滑化し、その平滑面の高さをレーザ変位計により 2mm 間隔で測定した。その後、皮膜-基材界面を機械加工により縁 3mm を残して切り離し、片持ち梁の状態にして再度レーザ変位計により平滑面の高さを測定した。こうして得られた測定値を次式に代入し、皮膜の両端を結ぶ直線と各測定点の高さの差を求めた。

$$y = y' + \frac{(y_f - y_s)}{x_f} x' - y_s \quad (6-1)$$

ここで、 y は皮膜の両端を結ぶ直線と測定点の高さの差[μm]、 y' は測定点の高さ[μm]、 y_s は測定開始点高さ[μm]、 y_f は測定終了点高さ[μm]、 x' は測定開始点から測定点までの変位計移動距離[mm]、 x_f は測定開始点から測定終了点までの変位計移動距離[mm]である。

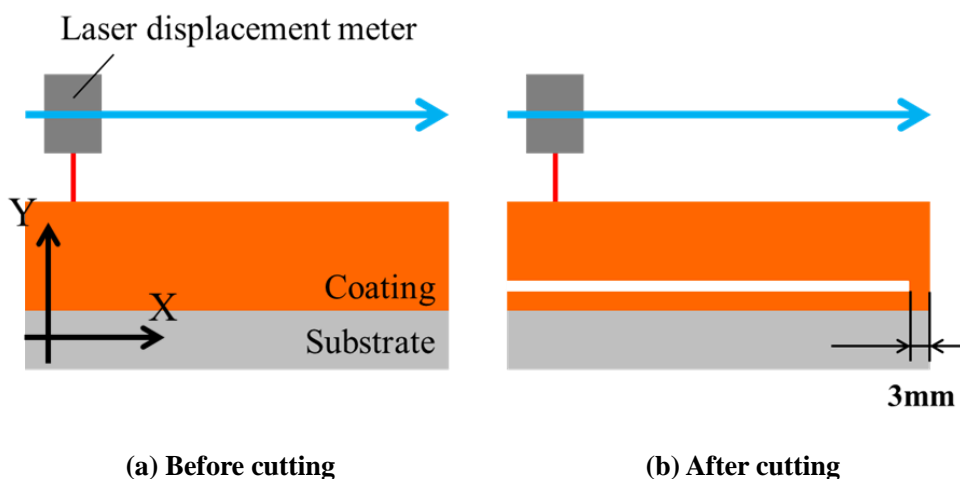


Fig. 6-4 Schematic of deformation analysis.

6.2.2.4 皮膜内部応力の測定

皮膜内部応力の測定には残留応力測定装置(パルステック工業株式会社製 μ -X360)を用いた。本装置は試料に X 線を入射し、回折 X 線からデバイ環を取得し、 $\cos \alpha$ 法を用いて得られたデバイ環を解析することで内部応力を算出する。結晶相同定に用いる通常の X 線回折装置と異なり、材料種毎に明確な一つの回折ピークが観測できる回折角範囲を用いることで短時間での応力の取得が可能である。本装置の仕様を **Table 6-2** に、測定条件を **Table 6-3** に示す。

Table 6-2 Specifications of μ -X360

X-ray tube	Cr
X-ray tube current [mA]	1
X-ray tube voltage [kV]	30
X-ray tube cooling mechanism	Air cooling
X-ray irradiation spot [mm]	Φ 2.0
Diffraction ring acquisition [deg]	360
Measurement principle	Cos α method
Measuring method	Single incidence

Table 6-3 Measurement conditions of XRD

	Cu	Al
Incidence angle [deg]	35.0	25.0
Sample distance [mm]	38	25
Lattice constant [\AA]	3.6150	3.2993
Lattice spacing	1.278	1.347
Young's modulus [GPa]	129.8	72.9
Poisson's ratio	0.343	0.333

6.3 熱処理が皮膜の曲げ特性に与える影響

6.3.1 皮膜の変形能評価

6.3.1.1 作動ガス温度が皮膜の変形能に与える影響

作動ガス温度が皮膜の変形能に与える影響を評価するために、作動ガス圧力を 3MPa に固定し、作動ガス温度を変化させ皮膜を作製した。曲げ試験片を作製するために皮膜厚さは各作動ガス条件で $15 \pm 5\text{mm}$ に固定した。皮膜の断面光学顕微鏡組織を Fig. 6-5 に示す。堆積粒子の扁平状態を観察するため、観察試料に塩酸を用いて腐食を行った。図より腐食により粒子の界面が明確化していること、また各作動ガス温度において粒子が扁平を伴いながら堆積していることがわかる。次に3点曲げ試験によって曲げひずみを測定した結果を Fig. 6-6 に示す。試験荷重方向は試験片の基材側に引張応力を生じる方向（裏曲げ）とした。図より曲げ強さおよび破断ひずみが作動ガス温度の上昇に伴い上昇していることがわかる。コールドスプレー法において作動ガス温度が上昇すると粒子の衝突エネルギーが上昇し、粒子の扁平が顕著となる⁸⁾⁹⁾。これに伴って、粒子-基材間の密着性のみならず粒子-粒子間の密着性も向上することから皮膜の曲げ強さが向上したと考えられる。一方、破断ひずみはいずれの作動ガス条件においても 1% 未満と非常に低い。この理由の一つにコールドスプレー粒子が非常に大きな塑性変形を伴って堆積することが挙げられる。一般にコールドスプレー皮膜は従来の冷間加工品に比べ、硬度が高いことが知られている¹⁰⁾。これはコールドスプレー粒子の大きな塑性変形に伴う加工硬化によるものであり、これによって粒子が脆くなり破断ひずみが低下したと考えられる。コールドスプレー皮膜は多数の粒子が相互に結合することでできている。それに伴い皮膜は Fig. 6-5 に

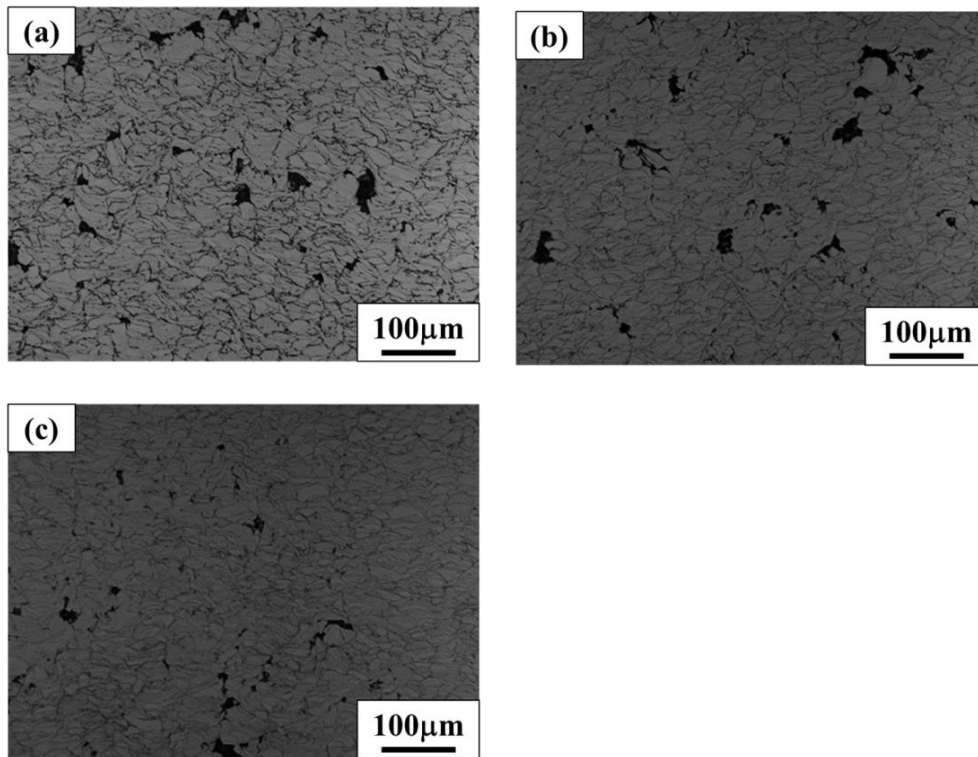


Fig. 6-5 Etched cross section microstructure of coatings. Spraying with gas temperature of (a) 673 K, (b) 823K, (c) 973K.

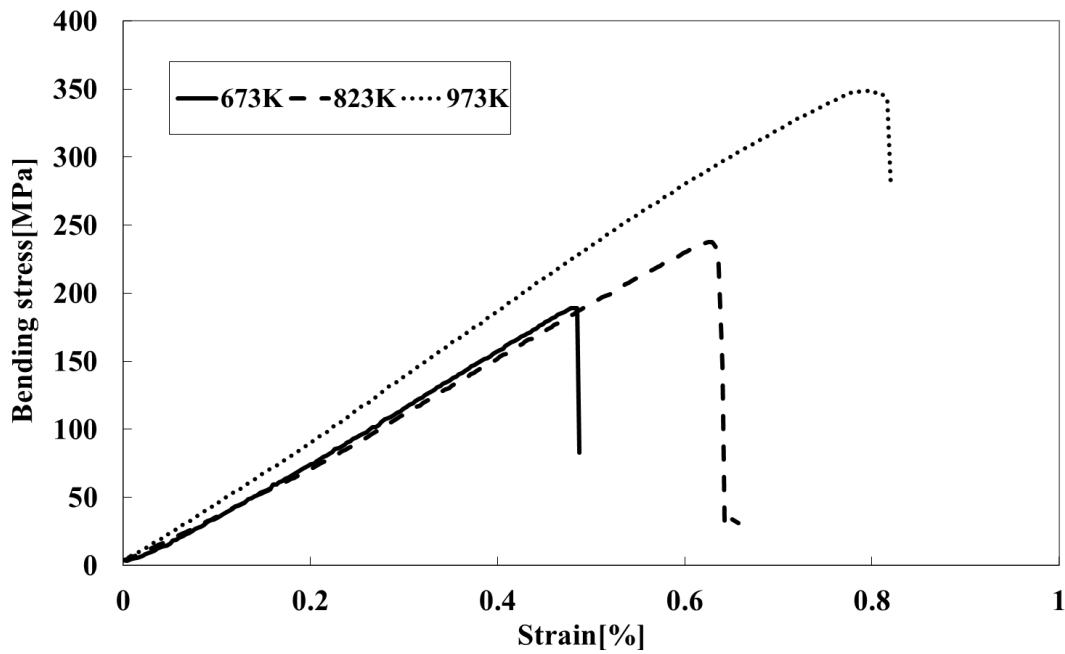


Fig. 6-6 Bending strength and strain of cold sprayed coatings with each spray gas condition.

示すようにその内部に数十 μm の気孔を含む。また、単一粒子に関する研究から、粒子の衝突中心に未結合領域を生じる南極問題という現象¹¹⁻¹²⁾が報告されており Fig. 6-5 では確認できない大きさの微小気孔が多数存在することが予想される。従って、これらの気孔を破壊起点として次々と気孔をつなぐ形で破壊が進行することで皮膜はほとんど変形を伴わずに破壊に至ると考えられる。

6.3.1.2 残留応力が皮膜の変形能に与える影響

コールドスプレー法において残留応力が密着強度を低下させる主因子であること、その影響を応力除去焼きなましで緩和できることが報告されている⁶⁾。同様な残留応力による影響が皮膜の変形能に関しても見られるかどうかを確認するために、皮膜から作製した曲げ試験片を 463K で応力除去焼きなましをした。焼きなまし後の皮膜の断面観察結果を Fig. 6-7 に示す。再結晶の有無を確認するために、観察試料に塩酸を用いて腐食を行った。図より各作動ガス温度において堆積粒子の境界がはっきりと確認できる。従って、今回用いた応力除去焼きなまし条件では、粒子の境界に影響するような原子の拡散や再結晶は生じていないことがわかる。また、作動ガス温度 973K で作製した皮膜の焼きなまし前後の皮膜硬さを Fig. 6-8 に示す。図より焼きなま

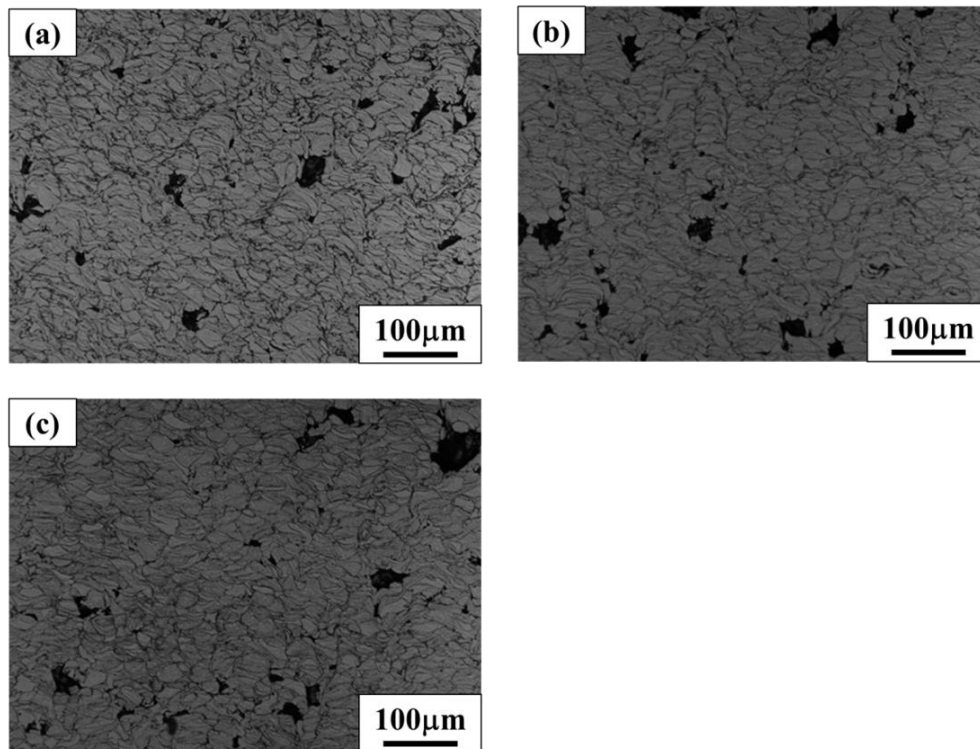


Fig. 6-7 Etched cross section microstructure of stress relief annealed coatings.
Spraying with gas temperature of (a) 673 K, (b) 823K, (c) 973K.

しによって皮膜の軟化が生じていること、焼きなまし前後いずれの皮膜においてもバルク体に比べ極めて硬いことがわかる。これは焼きなましによって粒子内の結晶格子の歪みが解放されることで粒子の塑性変形に伴う加工硬化がある程度緩和されるものの、再結晶までは生じていないためだと考えられる。次に3点曲げ試験によって曲げひずみを測定した結果を Fig. 6-9 に示す。図より無処理の皮膜と同様に曲げ強さおよび破断ひずみが作動ガス温度の上昇に伴い上昇していること、破断ひずみはいずれも1%以下と非常に低いとわかる。

Fig. 6-6 と Fig. 6-9 を比較すると、作動ガス温度 673K および 823K の条件の皮膜においては曲げ強さに変化はないものの、作動ガス温度 973K で作製した皮膜の曲げ強さが焼きなましによって大きく低下することが確認された。これは残留応力が解放されたことに加え、Fig. 6-8 に示すように試験片の加工硬化がある程度解放され軟化したためであると考えられる。

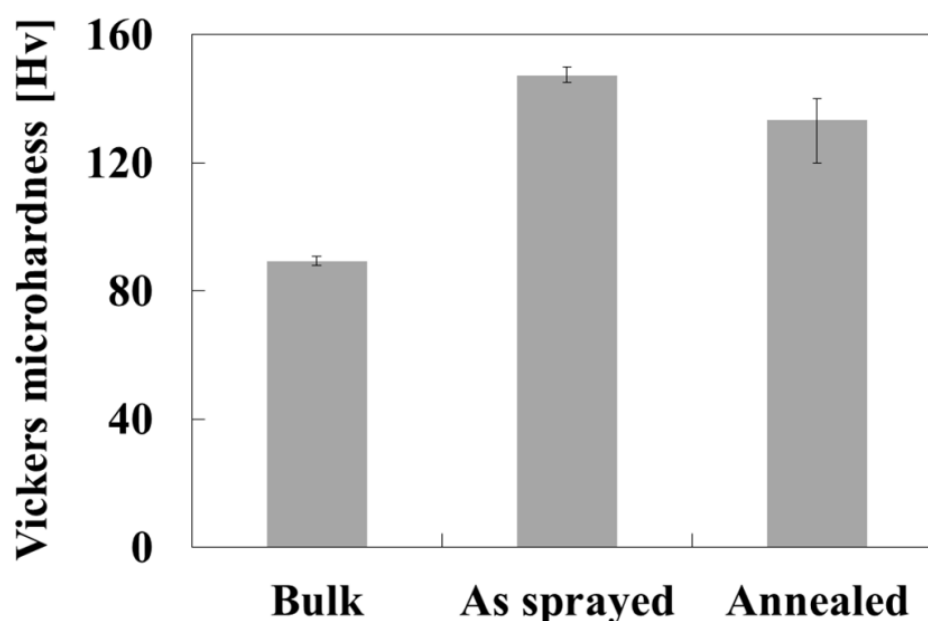


Fig. 6-8 Vickers microhardness of as sprayed and annealed coatings.
(Gas condition: 3MPa, 973K)

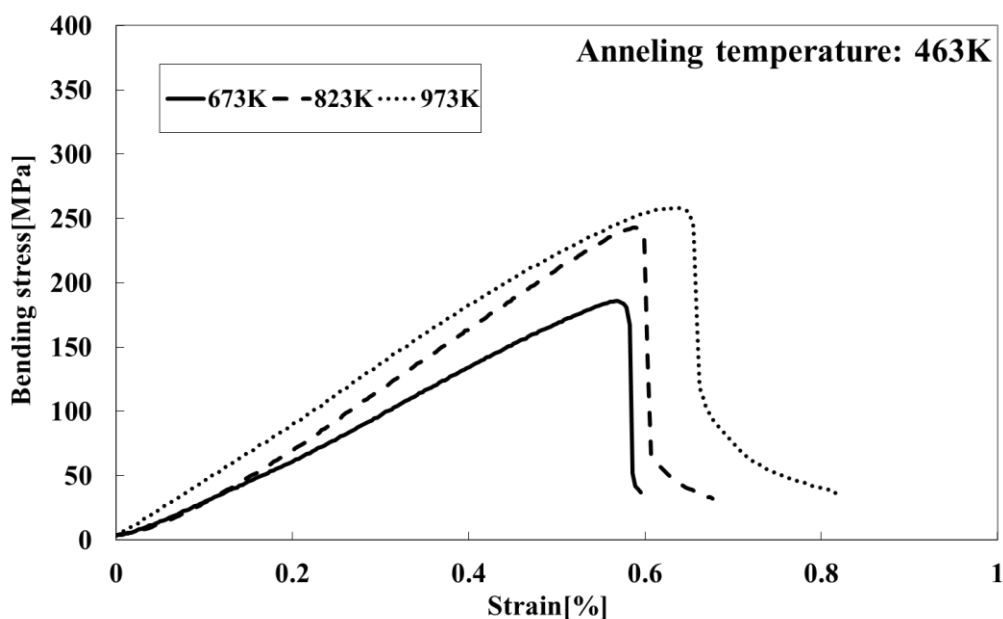


Fig. 6-9 Bending strength and strain of stress relief annealed coatings with each spray gas condition.

6.3.1.3 粒子密着性が皮膜の変形能に与える影響

これまでの結果より、残留応力がコールドスプレー皮膜の変形能を決定する因子ではないことが明らかとなった。そこで予想される他の因子、すなわち気孔の影響を明らかにするために作製した皮膜を 673K の温度で焼鈍した。焼鈍後の皮膜の断面観察結果を **Fig. 6-10** に示す。粒子間の拡散や再結晶の有無を確認するために、観察試料に塩酸を用いて腐食を行った。図より堆積粒子の境界が消失し、粒子の区別ができなくなっている。また、粒子表面の酸化被膜が凝集し粒状になっていることから粒子間で拡散が進み、南極問題による微小な未接合領域についても結合していると考えられる。一方、数十 μm の大きさの気孔に関しては、大きな変化は見られなかった。次に焼鈍による再結晶粒を観察したものを **Fig. 6-11** に示す。図より材料粉末の平均粒径 20 μm と同程度の大きさの結晶粒が複数確認できる。従って、この結晶粒は焼鈍によって生じたものだと考えられる。

3点曲げ試験によって曲げひずみを測定した結果を **Fig. 6-12** に示す。図より焼鈍によっていずれの作動ガス条件においても破断ひずみが大幅に向上し、バルク体と同程度の値を示すことがわかる。これは焼鈍によって南極問題による未接合領域が消えたこと、粒子表面の酸化皮膜が凝集し除去されることで堆積粒子間に金属結合を生じ、粒子-粒子界面強度がから、皮膜の変形能は粒子-粒子間の結合形態が支配的であり、皮膜内部のマクロな気孔や残留応力の影響は少ないといえる。

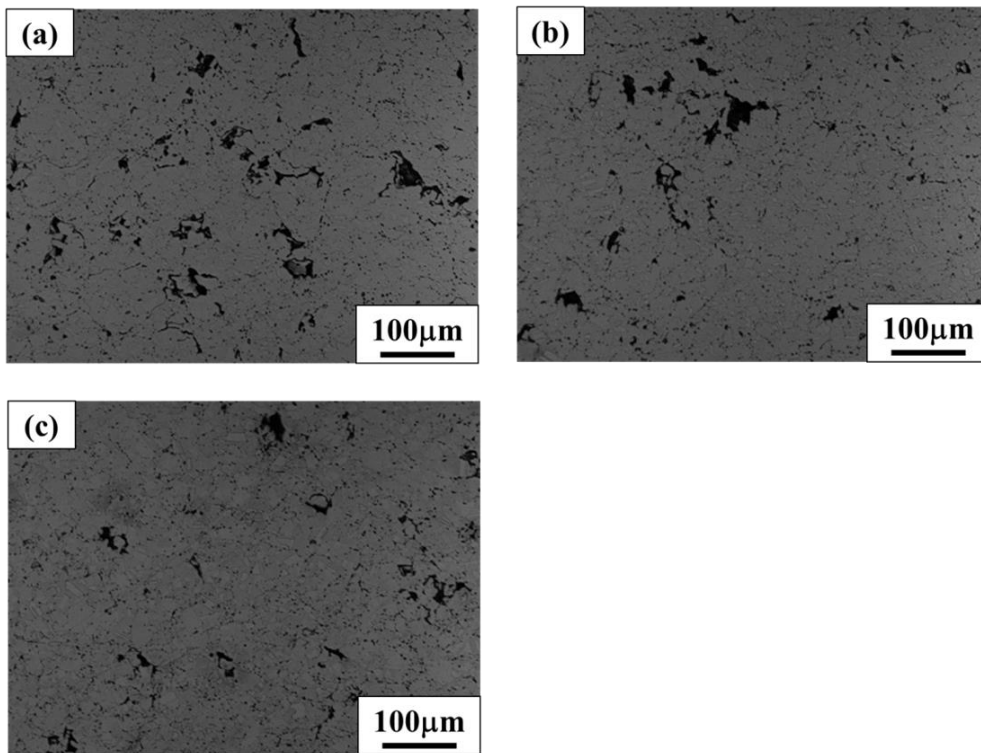


Fig. 6-10 Etched cross section microstructure of full annealed coatings.

Spraying with gas temperature of (a) 673 K, (b) 823K, (c) 973K.

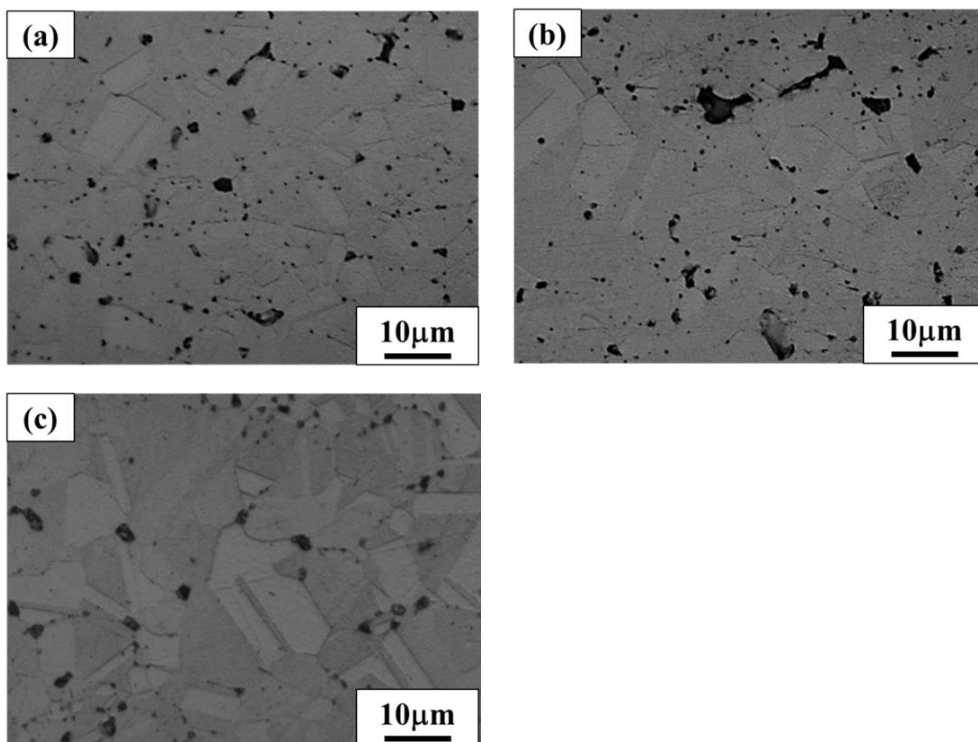


Fig. 6-11 Recrystallized grain of full annealed coatings.

Spraying with gas temperature of (a)673 K, (b)823K, (c)973K

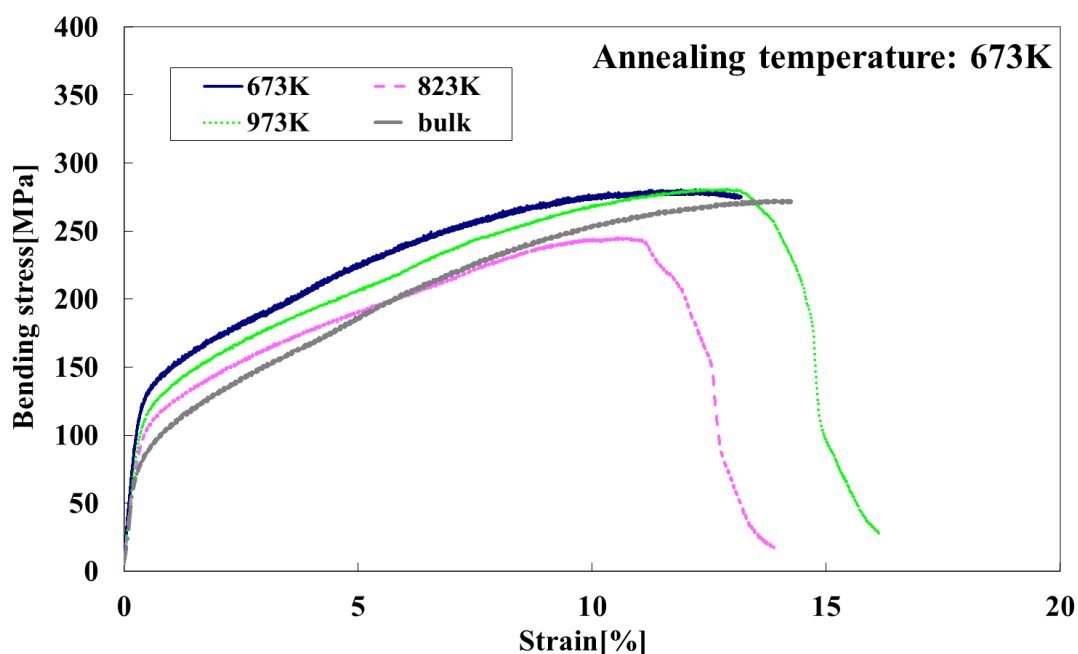


Fig. 6-12 Bending strength and strain of full annealed coatings.
Spraying with each spray gas condition.

6.3.2 皮膜内部応力が皮膜の曲げ試験に与える影響

6.3.2.1 負荷方向が曲げ試験の結果に与える影響

皮膜の変形能評価を通じて皮膜の曲げ強さに残留応力が影響することが示唆された。これを検討するために4点曲げ試験により皮膜の曲げ強さを評価・検討した。その予備実験として、曲げ試験の荷重負荷方向が試験結果に与える影響を評価した。曲げ試験は皮膜の表面側に引張応力が生じる表曲げと、圧縮応力が生じる裏曲げの2種類について行った。それぞれの試験における応力状態を **Fig. 6-13** に示す。図に示すように表曲げの場合は作製した試験片の基材側から、裏曲げの場合は試験片の表面側から荷重を加えることとなる。各荷重方向における曲げ強さ測定結果を **Fig. 6-14** に示す。図より曲げ強さが荷重負荷方向によって大きく異なることがわかる。表曲げの場合、曲げ強さは一様に低く作動ガス温度の上昇に対してわずかに低下する傾向を示している。一方で裏曲げの場合は、曲げ強さは作動ガス温度の上昇に伴い上昇する傾向を示している。これは皮膜の構造や残留応力が影響しているためであると考えられる。

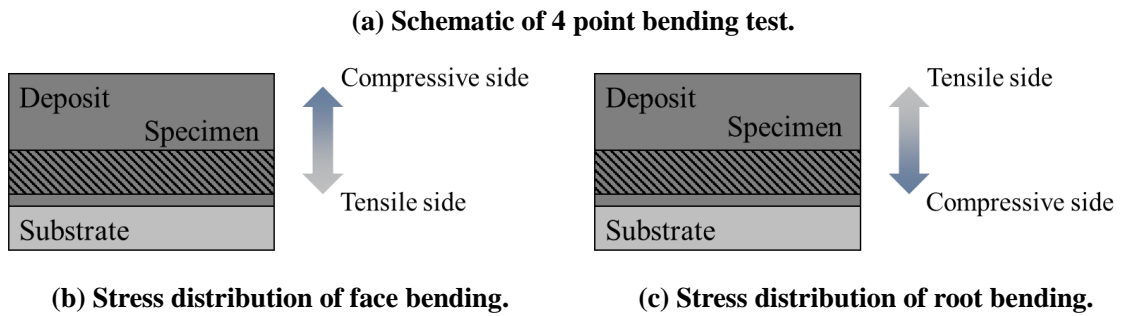
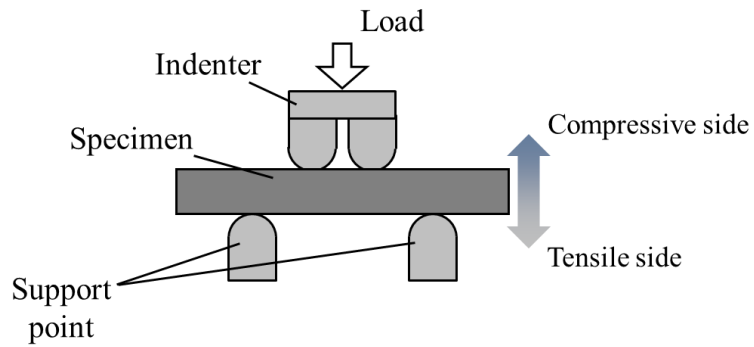


Fig. 6-13 Load direction of bending test.

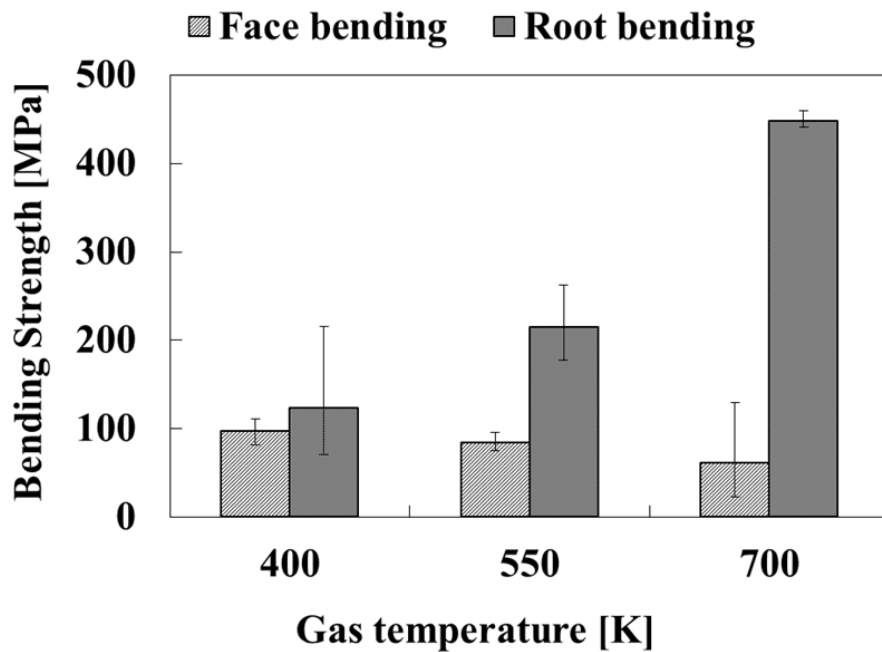


Fig. 6-14 Bending strength of coatings in each load direction.

皮膜の構造による影響を考えるために皮膜の断面の巨視的な構造を観察した。皮膜断面観察結果を Fig. 6-15 に示す。図より作動ガス温度 673K では気孔が断面全域に均一に分布している

が、823K および 973K では皮膜表面側の一部に気孔が密集した組織が確認できる。これは粒子の流れの速度勾配によるものだと考えられる。コールドスプレー粒子は作動ガス流によって加速されることで高い運動エネルギーを得て基材に衝突堆積する。この作動ガスの流速はノズルの半径方向にある分布を持ち外周部に行くにつれ速度が低下することが知られている¹³⁾。低速の作動ガス流によって加速されるノズル外縁部を通過した粒子は、4章に示すように粒子速度が低く、偏平が不十分になると考えられる。実際に、ノズルを固定し、定点に成膜を続け作製した皮膜において外縁部と後続粒子衝突が少ない頭頂部の組織が多孔質になることが報告されている¹⁴⁾。従って、同じノズル軌跡を用いて積層してできた皮膜は速度の低い粒子が集中して積層してできた領域を有し、その領域の中でも特に後続粒子の衝突によるピーニング効果の影響が薄い皮膜表面側に多くの気孔を形成すると考えられる。そして表曲げ荷重はこうした気孔の多い皮膜表面側に引張応力を生じることから、これらの気孔が解放され破壊起点となることで低い負荷荷重で破壊に至る。また、コールドスプレー皮膜の残留応力をX線回折によって測定し、皮膜厚さ方向の分布を調査した報告によると、銅皮膜内の残留応力は基材界面付近で引

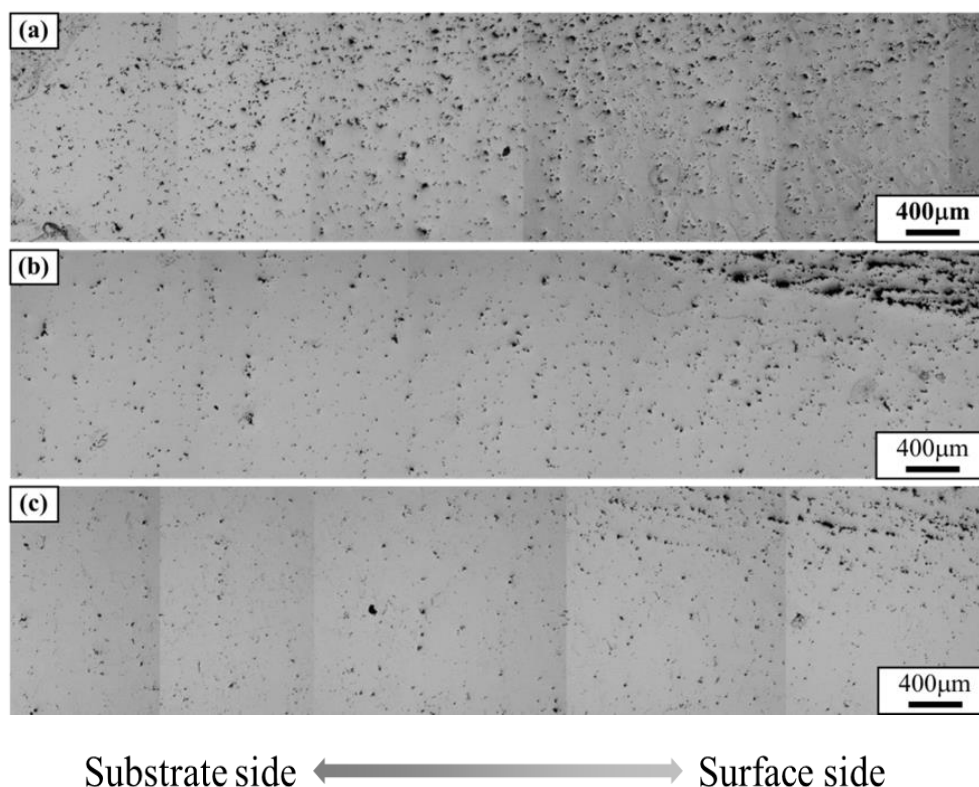


Fig. 6-15 Cross section macrostructure of cold sprayed coatings. Spraying with gas temperature of (a) 673 K, (b) 823K, (c) 973K.

張であり、皮膜表面側に行くにつれ圧縮へと変化することが確認されている¹⁵⁾。従って、試験片を加工する際に解放される残留応力の影響によって、試験片は皮膜表面側を凸とするように微小な変形を生じることが予想される。これは表曲げの荷重による変形と等しい方向であるため、残留応力の解放は表曲げ試験荷重を強める効果があり、その結果として表曲げ強度が裏曲げ強度に比べ低い値となったと考えられる。以上のことから、曲げ強さを適切に評価するためには裏曲げを用い、皮膜内部における気孔分布の偏りを制御する必要がある。

気孔は速度の低い粒子が連続して堆積する領域で集中して発生すると予想される。Fig. 6-15における成膜では厚膜を作製するためにノズルを複数回往復させることで皮膜を作製している。従ってノズル外縁部を通過した速度の低い粒子が一定の領域に集中して堆積することとなる。そこで各層ごとに成膜パターンを変化させ、一定の領域に相対的に粒子速度の低いノズル外縁部の通過が集中しないようにすれば気孔分布の偏りを抑制できると考えられる。そこで成膜パターンを変化させ、気孔の発生を評価した。改良した成膜パターンで作製した皮膜の断面観察結果を Fig. 6-16 に示す。これはノズル軌跡を層ごとに垂直方向に半ピッチだけずらして製膜するものである。図より気孔が偏りなく皮膜全体に均一に分布していることがわかる。これはノズル外縁部を通過した粒子と中心部を通過した粒子が交互に堆積したことで、外縁部の衝突エネルギーの低い粒子による多孔質な組織が後続の中心部の衝突エネルギーの高い粒子の衝突により緻密化されるためであると考えられる。それぞれの成膜パターンで作製した皮膜の気孔率を画像解析によって算出した。結果を Fig. 6-17 に示す。図より、いずれのパターンにおいても作動ガス温度の上昇に伴って気孔率が低下することがわかる。これは作動ガス温度の上昇によって粒子の衝突エネルギーが上昇し、粒子の扁平が促進されたためであると考えられる。また、改良された成膜パターンでは皮膜の気孔率はすべての作動ガス温度で低く作動ガス温度ごとの差も従来の成膜パターンに比べ小さいことがわかる。これはノズル外縁部の通過した粒子が堆積した多孔質な領域に、次の層でノズル中心部を通過した衝突エネルギーの高い粒子が衝突することで組織の緻密化が進むためだと考えられる。従って、改良された成膜パターンを用いて皮膜を作製することで気孔の影響を低減し、残留応力や粒子の密着性を曲げ強さ評価によって評価できると考えられる。

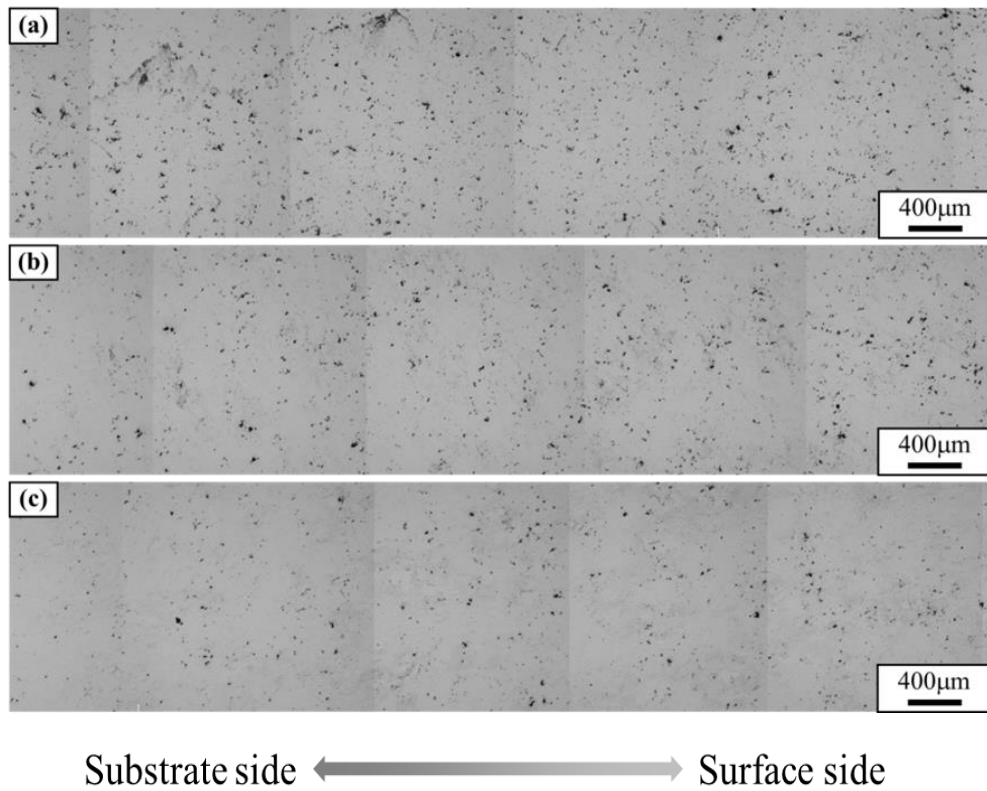


Fig. 6-16 Cross section macrostructure of modified pattern sprayed coatings.
Spraying with gas temperature of (a) 673 K, (b) 823K, (c) 973K.

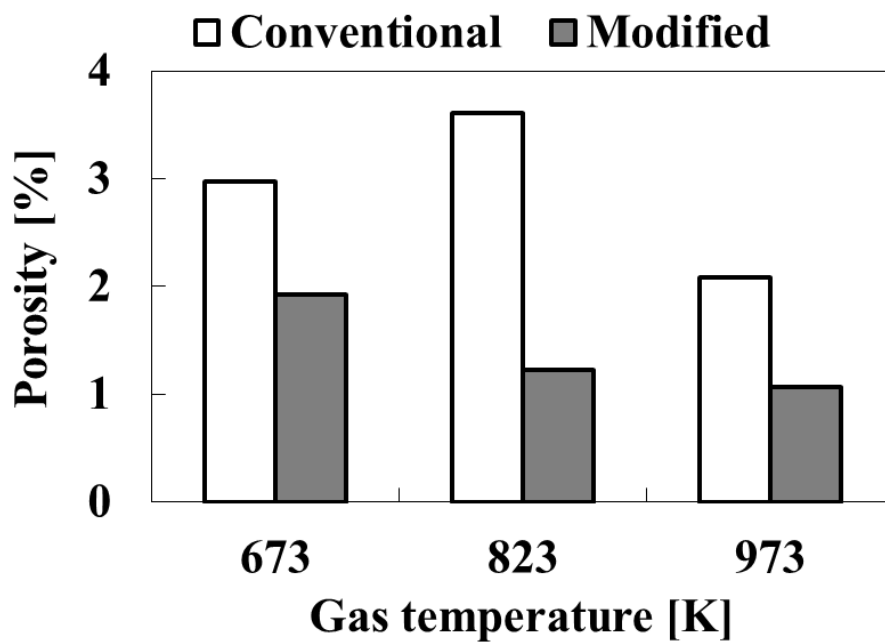


Fig. 6-17 Porosity of coatings with different traverse pattern.

6.3.2.2 熱処理を用いた残留応力が皮膜の曲げ強さに与える影響の検討

残留応力が皮膜の曲げ強さに与える影響を評価するために皮膜に応力除去焼きなましを施した。曲げ試験片は皮膜を基材から切り離し、機械加工することで作製される。従って、試験片作製時に基材-皮膜界面に生じる応力不均衡による残留応力は除去されると考えられる。そこで基材-皮膜界面に生じる残留応力の影響を調査するために、基材から切り離した後に熱処理を行った切断-加熱試験片と、熱処理後に基材から切り離して作製した加熱-切断試験片の二種について曲げ試験を行った。得られた曲げ強さを **Fig. 6-18** に示す。作動ガス温度 673K の条件では皮膜の成長過程において皮膜が基材から剥離したため、加熱-切断試験片の測定はできなかった。図より、熱処理によって加熱-切断試験片の曲げ強さが大幅に向上すること、一方、切断-加熱試験片では加熱-切断試験片ほどの曲げ強さ向上が見られないことが明らかとなった。これは基材-皮膜界面に生じる残留応力が皮膜曲げ強さに大きく影響すること、試験片内部に生じる残留応力すなわち粒子-粒子間結合の際に生じる残留応力は皮膜曲げ強さを左右する主因子でないことを示している。

コールドスプレー皮膜に生じる残留応力はその発生原因箇所から3種類に大別できる。残留応力の分類を **Fig. 6-19** に示す。図に示すように残留応力は熱応力などによる(a)基材-皮膜界面に生じるもの、ピーニング効果等によって生じる(b)粒子-粒子界面に生じるもの、そして単一粒子の扁平によって(c)粒子内部に生じるものに大別される。無処理の曲げ試験片は加工時に基材から切り離され、所定の寸法に加工されることで基材-皮膜界面に生じる残留応力と粒子-粒

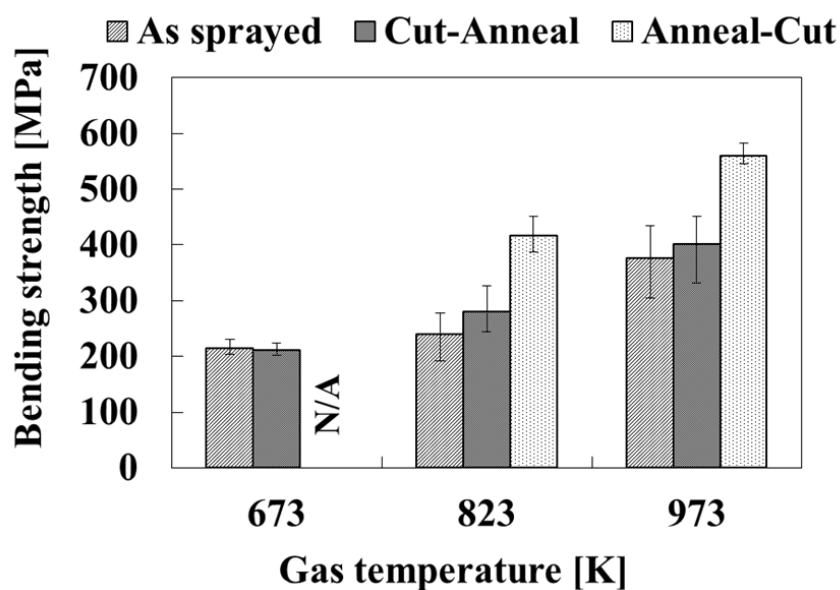


Fig. 6-18 Bending strength of copper coating in each heat treatment.

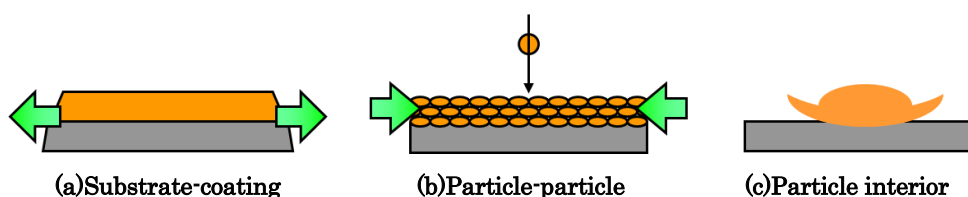


Fig. 6-19 Classification of residual stress.

子界面に生じる残留応力の一部が解放されると考えられる。残留応力の解放に伴う皮膜の変形測定結果を Fig. 6-20 に示す。図より残留応力の解放によって、試験片が皮膜基材側を凸とするように微小な変形を生じることがわかる。従って、基材-皮膜界面に生じる残留応力は皮膜表面側に引張、基材側に圧縮の働きをすると考えられる。また、この変形は曲げ試験荷重による試験片の変形方向に等しいことからこの変形は曲げ強さを低下させるといえる。従って、無処理の試験片は残留応力開放に伴う変形の影響と試験片内部に残留する粒子-粒子界面および粒子内部に生じる残留応力の影響を受けると予想される。同様に切断-加熱試験片は変形の影響を受けるが試験片内部の残留応力は除去されると考えられる。一方、加熱-切断試験片は加工前にすべての残留応力が除去されるため変形および試験片内の残留応力の影響を受けない。以上のことから切断-加熱試験片と加熱-切断試験片を比較することで基材-皮膜界面に生じる残留応力の影響を評価できるといえる。また同様に、無処理試験片と切断-加熱試験片を比較すること

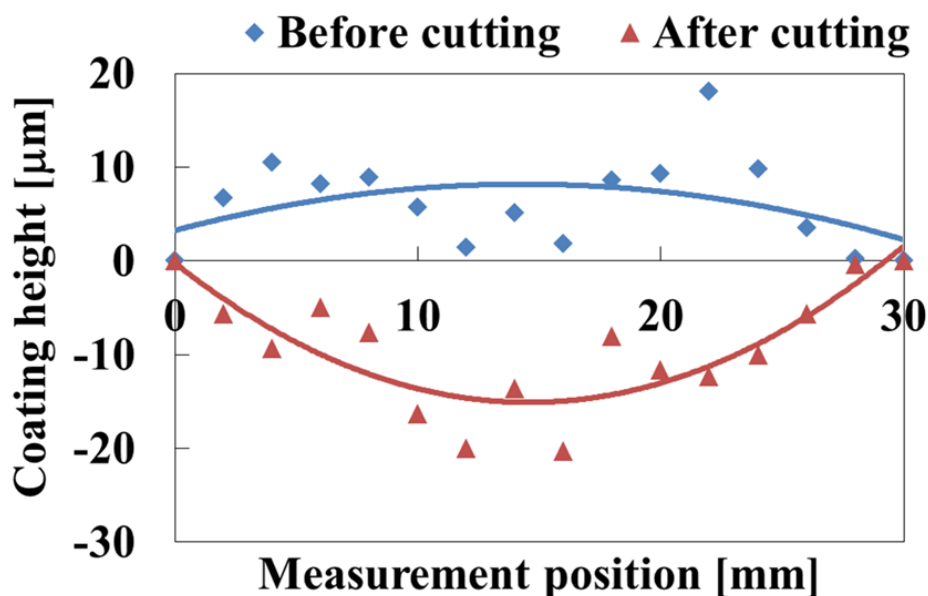


Fig. 6-20 Coating deformation between before and after cutting. (Gas condition: 3MPa, 973K)

で粒子-粒子界面および粒子内部に生じる影響を評価可能だと考えることができる。従って、Fig. 6-18 より粒子-粒子界面および粒子内部に生じる残留応力は基材-皮膜界面に生じる残留応力に比べその影響は小さいことがわかる。また、作動ガス温度 673K において成膜後に剥離が生じるが無処理試験片と切斷-加熱試験片の曲げ強さがほぼ等しいことから皮膜の密着強度の低下は基材-皮膜界面に生じる応力の不均衡が原因だと考えられる。

6.3.2.3 熱応力が皮膜の曲げ強さに与える影響

基材-皮膜界面に生じる残留応力の主な原因としては基材と皮膜材料の熱膨張率の違いによって生じる熱応力が挙げられる。そこで熱応力が皮膜曲げ強さに与える影響を評価するために皮膜材料と同じ Cu 基材を用いて成膜を行い、A5083 基材の場合と曲げ強さを比較した。使用した基材と A5083 基材上に作製した皮膜の線膨張率を Fig. 6-21 に示す。皮膜の線膨張率は皮膜厚さに対して垂直な方向について測定した。図より A5083 基材の線膨張率が Cu 基材や Cu 皮膜に比べて著しく高いこと、同種材であるはずの Cu 基材と Cu 皮膜の間で線膨張率が異なり、皮膜の線膨張率は基材より低く、しかし作動ガス温度の上昇に伴い上昇することがわかる。この皮膜の線膨張率の傾向は、Fig. 6-17 に示す気孔率の傾向とよい一致を示す。すなわち、作動ガス温度が低いと皮膜の気孔率が高く、熱膨張が気孔によって吸収され全体の寸法への影響を低下させるが、作動ガス温度の上昇に伴う皮膜の緻密化によってバルク体の値に近づくと考えることができる。従って、Cu 基材と Cu 皮膜の線膨張率の差は皮膜の内部気孔により吸収できる程度のものであり、大きな熱応力を生じさせるものではないと考えられる。

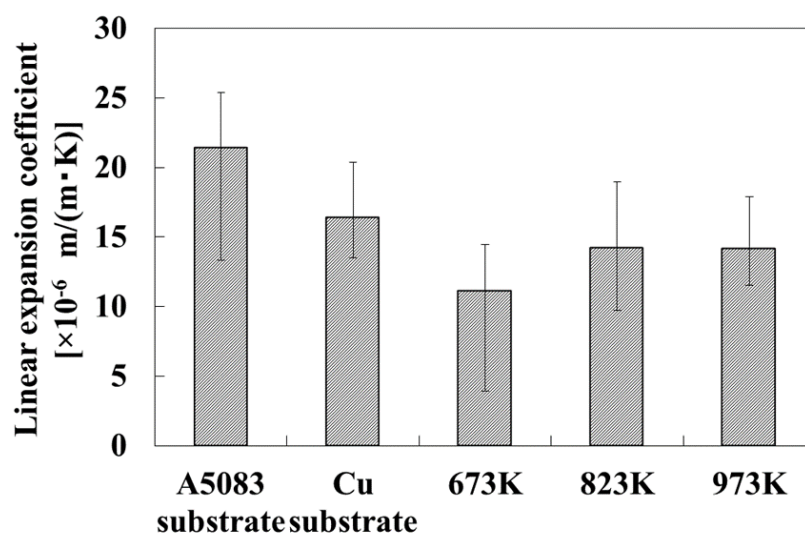


Fig. 6-21 Linear expansion coefficient of cold sprayed coatings and substrates.

Cu 基材上に作製した皮膜の曲げ強さを Fig. 6-22 に示す。Cu 基材は A5083 基材に比べ皮膜の密着強度が低く，作動ガス温度 673K では計測に十分な皮膜厚さまで皮膜を成長させることができなかった。また，823K では成膜後に皮膜が剥離し，加熱-切断試験片が作成できなかった。図より無処理試験片，切断-加熱試験片，加熱-切断試験片の順に曲げ強さが上昇すること，その上昇量は A5083 基材の場合に比べ小さいことがわかる。これは Cu 基材の場合 A5083 基材に比べ Cu 皮膜との線膨張率の差が小さいことから，熱応力の発生が抑制され，結果として切断時の残留応力開放による変形が小さくなったためだと考えられる。また，Fig. 6-18 と Fig. 6-22 を比較すると Cu 基材の曲げ強さは A5083 基材の加熱-切断試験片の曲げ強さとほぼ等しいことから，熱応力による影響を除くと皮膜の曲げ強さは基材種によらず一定であることが示唆された。

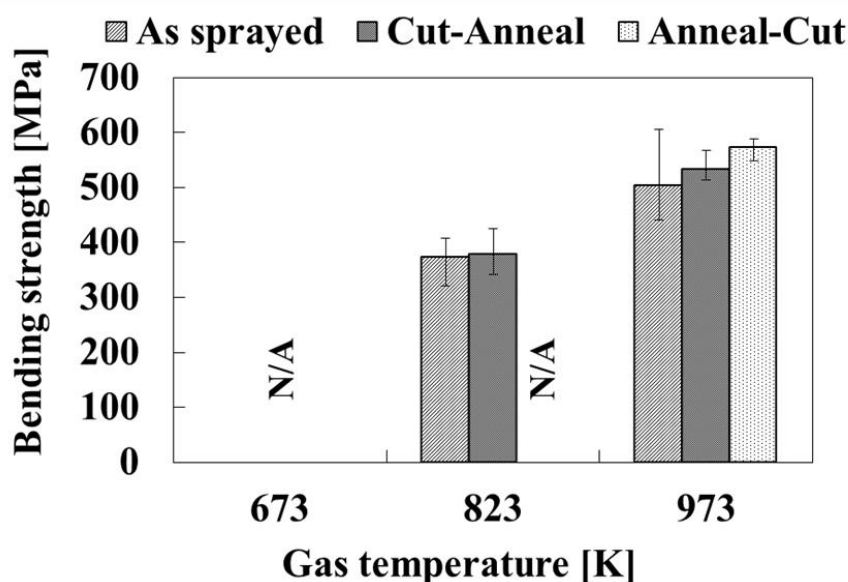


Fig. 6-22 Bending strength of copper coating on copper substrate in each heat treatment.

6.3.2.4 熱処理が皮膜内部応力に与える影響

Fig. 6-18 より基材-皮膜界面に生じる応力の不均衡が皮膜密着強度低下の要因であることが示唆された。これを検証するために X 線による応力測定を行った。材料粉末には Fig. 6-18 と同様に球形状銅粉末を，基材にはブラスト処理を施した A5083 基材(50mm×50mm×6mm)を用いた。皮膜厚さ方向の応力勾配を知るために，電解研磨によって皮膜表面から約 8mm の穴を掘りすすめ随時応力を測定した。従って，測定結果は穴加工により応力の一部が解放されていると考えられる。しかし，基材の大きさに対して電解孔は小さいことから，皮膜厚さ方向にお

ける応力変化の大まかな傾向は変化していないと考えられる。Fig. 6-18 に示すように作動ガス温度 673K の条件では成膜後、皮膜が基材より剥離してしまうため、測定は 823K および 973K の作動ガス温度で成膜した試料に対して行うものとした。Fig. 6-23 に応力測定結果を示す。図より応力除去焼きなましを施すことで皮膜-基材界面に生じる引張応力が解放され無応力状態になっていることが確認された。成膜プロセスにおいて引張応力が生じると皮膜の密着強度が低下することが知られている¹³⁻¹⁵⁾。従って、皮膜-基材界面に生じる応力が密着強度低下の主要因子であり、応力除去焼きなましを行うことでこの応力が解放され、密着強度が向上すると考えられる。また、皮膜-基材界面に生じる応力が緩和されるということは曲げ試験における試験片作成時の変形を抑制することにもつながることから応力除去焼きなましによる皮膜-基材界面応力の緩和が Fig. 6-18 に示す加熱-切断試験片における曲げ強度上昇の原因であると考えられる。

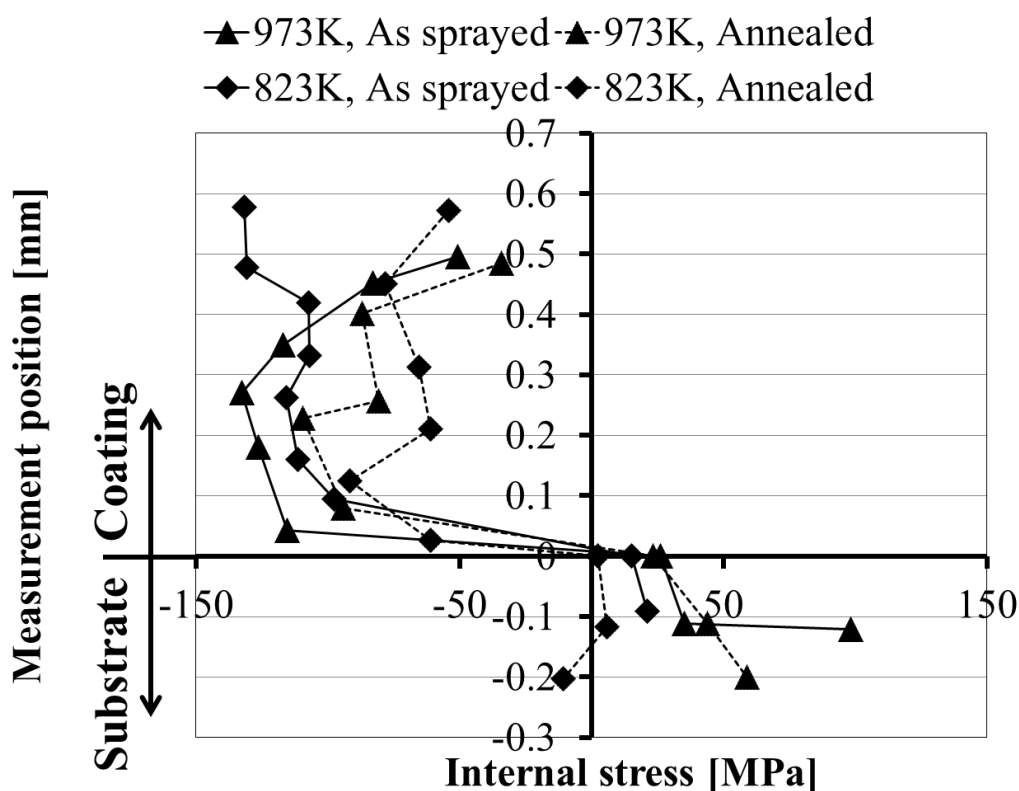


Fig. 6-23 Effect of stress relief annealing on stress gradient in coating.

6.4 小括

本章では、成膜後の熱処理が皮膜の機械的特性に与える影響を調査した。特に粒子-粒子間の密着性に着目し、これを皮膜の変形能と曲げ強さという観点で評価し、コールドスプレー法における成膜機構の調査を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) コールドスプレー皮膜は延性を持たない。これはコールドスプレー粒子間の密着性に起因し、粒子の表面酸化皮膜や南極問題による未結合領域が粒子の密着性を低下させるためである。
- (2) 応力除去焼なましは皮膜の変形能に影響しない。従って、残留応力は皮膜の変形能を決定する因子ではない。
- (3) 焼鈍によってコールドスプレー皮膜に再結晶を生じさせることで皮膜の変形能はバルク体と同程度まで向上する。
- (4) コールドスプレー皮膜の曲げ強さは皮膜内部の気孔分布や残留応力の影響により試験荷重の方向に大きく依存する。
- (5) コールドスプレー皮膜内部の気孔の分布や気孔率は成膜パターンに大きく依存する。
- (6) 基材と皮膜材料の熱膨張率差によって基材-皮膜界面に生じる熱応力は皮膜の曲げ強さを大きく左右する。
- (7) 皮膜内部応力は皮膜の厚さ方向に応力分布が存在し、特に皮膜-基材界面近傍における応力の不均衡が皮膜密着強度を低下させる。

6.5 参考文献

- 1) 吉田知聖, 渡邊悠太, 山田基宏, 福本昌宏: コールドスプレー皮膜の密着強度に与える基材加熱温度の影響, 溶射, 52, 3(2015), 116-118.
- 2) Yuta Watanabe, Chisato Yoshida, Keisuke Atsumi, Motohiro Yamada, Masahiro Fukumoto: Influence of Substrate Temperature on Adhesion Strength of Cold-Sprayed Coatings, J. Therm. Spray Technol., 24, 1-2(2015), 86-91.
- 3) Frank Gärtner, Thorsten Stoltenhoff, Tobias Schmidt, Heinrich Kreye: The Cold Spray Process and Its Potential for Industrial Applications. J. Therm. Spray Technol., 15, 2(2006), 223-232.
- 4) Wen-Ya Li, Chang-Jiu Li, Hanlin Liao: Effect of Annealing Treatment on the Microstructure and Properties of Cold-Sprayed Cu Coating. J. Therm. Spray Technol., 15, 2(2006), 206-211.
- 5) P. Sudharshan Phani, V. Vishnukanthan, G. Sundararajan: Effect of heat treatment on properties of cold sprayed nanocrystalline copper alumina coatings, Acta Mater., 55, 14(2007), 4741-4751.
- 6) 渡邊悠太, Jon Affi, 山田基宏, 福本昌宏, 平野雅揮, 小崎智子: コールドスプレー銅皮膜のせん断密着強度に与える粒子速度の影響, 溶射, 48, 4(2011), 156-161.

- 7) T. Schmidt, F. Gaertner, H. Kreye: New developments in cold spray based on higher gas and particle temperatures, *J. Therm. Spray Technol.*, 15, 4(2006) 488-494.
- 8) R. C. Dykhuizen, M. F. Smith, D. L. Gilmore, R. A. Neiser, X. Jiang, S. Sampath: Impact of high velocity cold spray particles, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 4(1999) 559-564.
- 9) M. Fukumoto, M. Mashiko, M. Yamada, E. Yamaguchi: Deposition Behavior of Copper Fine Particles onto Flat Substrate Surface in Cold Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 19, 1-2 (2010) 89-94.
- 10) V. K. Champagne, D. J. Helfritch, M. D. Trexler, B. M. Gabriel: The effect of cold spray impact velocity on deposit hardness, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18, 6(2010) 1-8.
- 11) H. Assadi, F. Gaertner, T. Stoltenhoff, H. Kreye: Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Materialia*, 51, 15(2003) 4379-4394.
- 12) T. Schmidt, F. Gaertner, H. Assadi, H. Kreye: Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia*, 56, 3(2006) 729-742.
- 13) R.C. McCune, W.T. Donlon, O.O. Popoola, E.L. Cartwright: Characterization of Copper Layers Produced by Cold Gas-Dynamic Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 9, 1(2000), 73-82.
- 14) K. Spencer, V. Luzin, N. Matthews, M.-X. Zhang: Residual stresses in cold spray Al coatings: The effect of alloying and of process parameters, *Surf. Coat. Technol.*, 206, 19-20(2012), 4249-4255.
- 15) TW Clyne, SC Gill: Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: a review of recent work, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 4(1996), 401-418.

第 7 章
結論

7.1 本研究で得られた成果

本研究では、溶射に代表される大面積成膜技術に比べ、皮膜材料の特性維持が可能な固相粒子積層法、特にコールドスプレー法に着目し、その産業応用促進を目的とした。コールドスプレー法は原材料の電氣的・化学的特性を維持した優れた皮膜を短時間に厚膜化できることから、成膜法としてだけでなくバルク体創製法や異種材接合技術などとしても利用が期待されている。しかし、粒子堆積機構の解明が産業的な信頼性を得るにはいまだ不十分であり、機械的な強度の面でプロセス管理性の確立が求められている。そこで、コールドスプレー法の粒子付着の素過程である単一粒子の付着形態から、粒子積層法で特徴的な皮膜成長過程における粒子間の相互作用まで、プロセスの包括的な成膜メカニズムについて考察した。本研究で得られた結果を総括すると以下のようなになる。

(1) 固相粒子積層法であるエアロゾルデポジション法およびコールドスプレー法によって、Al 粒子および Cu 粒子を混合させた材料粉末を用いて皮膜を作製し、異種金属粒子間界面を観察・比較した。その結果、両プロセスの皮膜の異種金属粒子間において金属拡散の兆候が見られた。金属材料の成膜において、粒子間の金属拡散による接合が固相粒子積層皮膜の付着機構の一つである事が確認された。しかし、基材衝突時の粒子の塑性変形量の小さいエアロゾルデポジション法において金属拡散の兆候が見られた界面は少なく、粒子表面の持つ酸化物層を有する異種金属粒子界面が多く存在した。エアロゾルデポジション法は材料粒子の新生面の生成量が少なく、金属拡散以外の付着機構が存在するといえる。一方、コールドスプレー皮膜においては Al 粒子の Cu 粒子への衝突、Cu 粒子の Al 粒子への衝突いずれの場合においても粒子間の金属拡散による結合を示した。

(2) 数値解析を用いてコールドスプレー法における重要なパラメータである基材近傍での飛行粒子挙動調査を行い、ノズル-基材間距離の観点から考察した結果、一定のノズル-基材間距離までガス流の加速を受け、基材近傍での飛行粒子速度は上昇することが明らかとなった。ノズル-基材間距離に対して粒子の付着効率と基材近傍での粒子速度は同様な傾向を示した。粒子の付着は、基材近傍での飛行粒子速度が影響を与えている。皮膜の密着強度は、付着率の傾向とは異なり、ノズルと基材の距離が小さい程、密着強度が向上した。これは、ノズル-基材間距離が小さい程、ノズル出口後の飛行粒子分布が小さいため、より多くの後続粒子が衝突すること、本実験ではラバルノズルを使用していることから作動ガスの拡散によりノズル外縁部を通過する粒子の粒子速度がノズル出口から低下を始めるためである。

(3) コールドスプレー法のもととなった溶射法において熔融液滴の基材上におけるぬれ性改善から基材加熱が密着強度改善につながるものとして知られている。コールドスプレー法においても基材加熱が有効であるという報告もあるがその詳細は明らかとなっていない。そこで、成膜時の場の温度が皮膜密着強度に与える影響を評価するために、成膜中に基材を加熱し皮膜を作製した結果、Cu 基材上に Cu, Al, Fe の3種の皮膜を作製した場合、Cu 基材よりも硬質な Fe 皮膜では基材温度上昇に従って密着強度が向上した。一方で Cu よりも軟質な Al 皮膜では基材温度 473K において大きく密着強度が低下した。この結果を考察するために基材加熱に伴う基材表面酸化や、軟質な Al 粒子をメカニカルミリング法によって強化し成膜を行うことなどの検討を行ったところ、

- ① 基材加熱は密着強度を向上させる効果がある
- ② 基材加熱によって表面に厚い酸化膜を形成する Cu 基材では Fe のような硬質で酸化皮膜の破壊が可能な材料においてのみ、上記の改善効果が得られる。
- ③ Al のような軟質な材料であってもメカニカルミリング法により粉末そのものを加工硬化させ、硬質化することで Cu 基材における成長した基材表面酸化皮膜を粒子の衝突によって除去することができる

といった点が明らかとなった。

(4) 成膜後の熱処理が皮膜の機械的特性に与える影響を評価するために皮膜の曲げ試験を行った結果、粒子表面酸化皮膜の存在や南極問題による未結合領域の存在、粒子の大きな塑性変形に伴う加工硬化によって、コールドスプレー皮膜はバルク材と異なり延性を持たないことが明らかとなった。しかし、焼鈍によってコールドスプレー皮膜に再結晶を生じさせることでこれらの問題は解消され皮膜の変形能はバルク体と同程度まで向上した。また、コールドスプレー皮膜の曲げ強さは皮膜内部の気孔分布や残留応力の影響により試験荷重の方向に大きく依存することが明らかとなった。特に皮膜の残留応力は曲げ試験片を作製する際、それが解放されることで試験片に微小な変形を生じ曲げ試験結果を大きく左右することが明らかとなった。

(5) コールドスプレー皮膜内部に生じる応力が成膜現象に与える影響を調査するために、Cu 皮膜を A5083 基材と Cu 基材上に成膜し、皮膜の曲げ強さを評価した。コールドスプレー皮膜の曲げ強さは、試験片作成時に皮膜が基材から切り離されることで生じる皮膜-基材界面における応力の解放が原因となって低下する。この影響は熱膨張率の異なる Cu 皮膜-A5083 基材の組み合わせにおいて顕著であり、Cu 皮膜-Cu 基材の組み合わせでは影響はあまり見ら

れなかった。また、皮膜-基材界面に生じる応力が皮膜密着強度に与える影響を直接確認するためにコールドスプレー皮膜の内部応力を X 線回折および基材の変形によって評価した結果、内部応力は皮膜の厚さ方向に応力分布が存在し、特に皮膜-基材界面近傍における応力の不均衡が生じていること。この応力不均衡を応力除去焼きなましによって緩和することで密着強度が上昇することが明らかとなった。

7.2 今後の展望

本研究で得られた知見からコールドスプレー法というプロセスに関して次のような応用・展が考えられる。

(1) 硬質材料への適用範囲拡大

コールドスプレー法は皮膜材料の塑性変形を前提とするプロセスであることから、硬質材料への適用には粒子速度および粒子温度の上昇が不可欠であるとされ、より高圧・高温な作動ガスが使用可能な装置の開発が進められている。しかし、プロセス温度を上げるという行為はコールドスプレー法の他の溶射法に対する利点である熱的変質が少ないという特徴を失う恐れがあり、プロセス温度の上昇には限界がある。そこで、作動ガス条件以外での対策が求められる。本論文4章ではノズル-基材距離を小さくすることで後続粒子の積極的な衝突を生じさせ、これにより密着強度が上昇することを示した。従って、ピーニング効果を積極的に利用することで作動ガス条件を変えることなく、硬質粒子の成膜が可能になると考えられる。そこで材料粉末へのピーニング効果促進を目的としたピーニング用投射材の添加を提案する。本法ではセラミックス粒子などの材料粉末よりも硬質な粒子をピーニング用投射材として混合し粉末供給装置に投入し成膜を行う。混合粉末の成膜における粒子付着課程を **Fig. 7-1** に示す。硬質粒子を成膜する場合、粒子の運動エネルギーが足りず変形が不十分となる。不十分に変形した粒子に後続の投射材が衝突することで、変形が促進され良好な付着が得られると考えられる。これを繰り返すことで硬質粒子においても皮膜の作製が可能になると考えられる。この場合、投射材の一部が皮膜内に残留することが予想されるため、投射材の選定やその混合割合について更なる調査が必要となる。

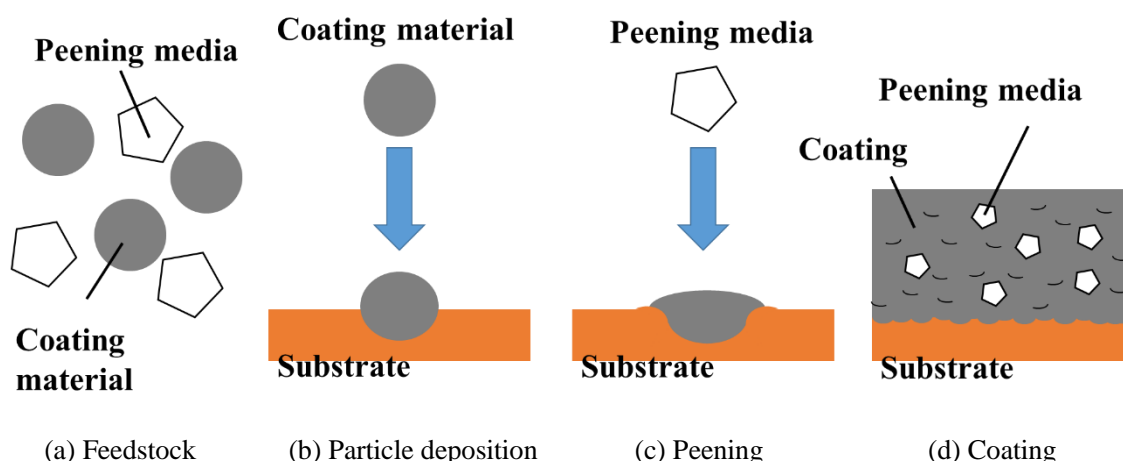


Fig. 7-1 Hard material cold spraying with peening media.

(2) 作動ガスの低圧化，圧縮空気の利用による低コスト化

本論文 5 章から基材温度を上昇させることにより，材料粉末である粒子の飛行状態を変化させることなく皮膜の密着強度を改善できることが明らかとなった．これを援用することでコールドスプレー法の省コスト化が可能となり，産業応用の拡大が期待できる．コールドスプレー法の省コスト化の取り組みを Fig. 7-2 に示す．コールドスプレー法の産業応用が広がらない理由の一つに，使用する作動ガスが 1MPa を超える高压ガスであり，法令上高压ガス装置としての届け出・審査が必要となることが挙げられる．これを避けるために作動ガスの最大圧力を抑えた低圧型コールドスプレー法が開発されているが，粒子に投入可能なエネルギー

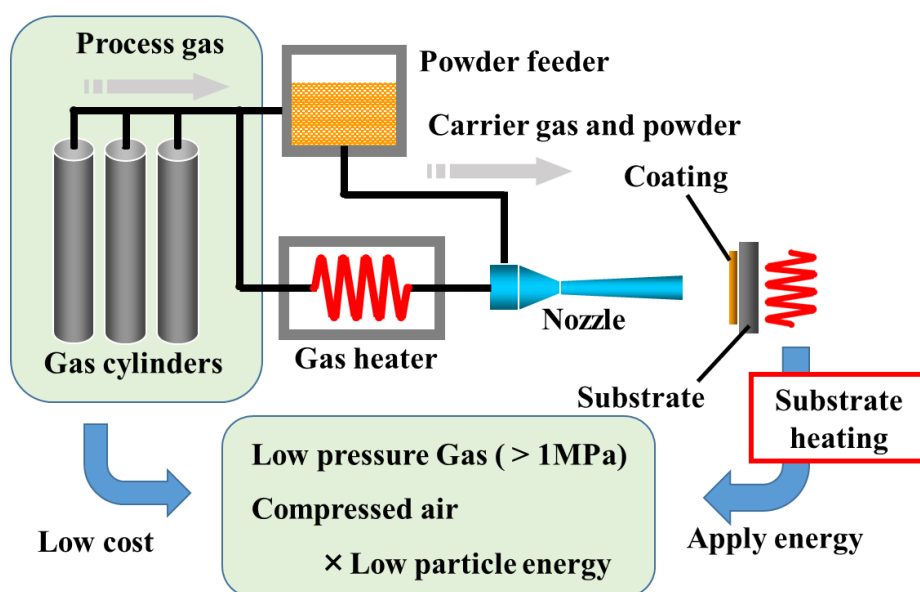


Fig. 7-2 Approach for cutdown of process gas cost.

量が少なく硬質材料の成膜は困難である。そこで、本研究の知見から皮膜材料である粒子ではなく基材側を加熱することで低圧型コールドスプレー法の材料の適用範囲拡大が可能となると考えられる。また、同様に高価な作動ガスを圧縮空気に置き換えることができれば、産業的な競争力を強化することが可能となる。圧縮空気を作動ガスに用いる場合、材料の酸化を避ける必要があるため、作動ガスに工業用窒素を用いる場合に比べプロセス温度を上げることができない。この場合も同様に基材加熱の援用によって改善が可能だと考えられる。

(3) 新しい複合材料作製手法

本論文 3 章から混合粉末を供試材料に用いてコールドスプレー法により混合皮膜を作製する場合、硬質粒子上への軟質粒子の衝突、軟質粒子上への硬質粒子の衝突いずれの場合においても良好な結合を成していること、軟質粒子が大きく変形し硬質粒子を包み込むように堆積していることが確認された。これは軟質粒子を母材、硬質粒子を強化材料とした複合材料の構造に等しい。このことから、コールドスプレー法は複合材料の製造法としての応用が期待できる。そのコンセプトを **Fig. 7-3** に示す。本応用は母材と強化材料を混合した複合粉末またはそれぞれの材料を単独の粉末供給装置により同時に供給することで基材上に成膜することで基材と複合材料の接合体を製造する。これを用いれば脱炭の問題から、熔融プロセスによる製造が困難であった超硬合金 WC-Co の接合体作製などが可能となると考えられる。

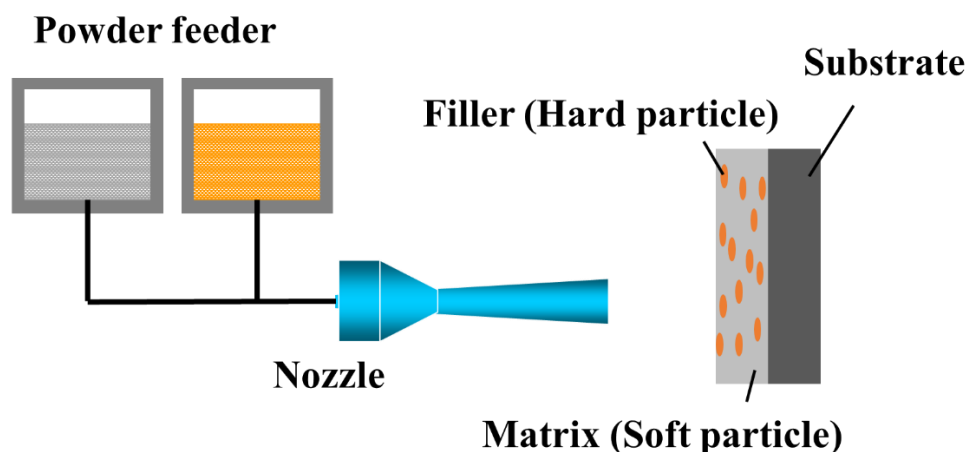


Fig. 7-3 Concept of composite production by cold spray.

付録

粒子飛行挙動数值解析

ここでは本論文の第4章で用いた数値解析手法について解説する。

● 作動ガスの状態方程式

数値解析は汎用熱流体解析ソフト(Simunet Corporation 社製 CFD2000)を用いて行った。本ソフトは、以下に示す質量、運動量、エネルギーおよび乱流量の保存則から構成されているナビエ-ストークス方程式を支配方程式とし、これを数値的に解くことにより計算を行っている。

質量保存則

固定された微小体積内の質量保存則は次の方程式で表される。

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g V_{gi})}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

ここで、 $\rho_g[\text{kg/m}^3]$ ：流体の局所的密度、 $t[\text{s}]$ ：時間、 $V_{gi}[\text{m/s}]$ ：流体速度の i 成分、 $x_i[\text{m}]$ ：位置ベクトルの i 成分を表す。

運動量保存則

固定された微小体積内の流体にニュートンの第二法則を適用すると次式が得られる。

$$\frac{\partial(\rho_g V_{gi})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g V_{gi} V_{gj})}{\partial x_j} = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho_g B_i + S_{Vg,p} \quad (2)$$

ここで、 $B_i[\text{N/kg}]$ ：流体に働く体積力の i 成分の単位体積あたりの大きさ、 $p[\text{Pa}]$ ：局所的な熱力学的圧力、 $S_{Vg,p}[\text{N/m}^3]$ ：運動量の形成吸収項、 $\tau_{ij}[\text{Pa}]$ ：粘性応力テンソルを表す。

エネルギー保存則

$$\frac{\partial(\rho_g H)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g V_{gi} H)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\kappa}{C_p} \frac{\partial H}{\partial x_i} \right] + \frac{\partial p}{\partial t} + V_{gi} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \Phi + Q + S_{H,p} \quad (3)$$

ここで、 $H[\text{J/kg}]$ ：局所的な密度で平均化された静的な流体のエンタルピー、 Φ ：ストークスの分子散逸関数、 $Q[\text{W/m}^3]$ ：流体に加えられる単位時間・単位体積あたりの熱量、 $\kappa[\text{W/(mK)}]$ ：熱伝導度、 $C_p[\text{J/(kgK)}]$ ：質量で平均化した定圧比熱、 $S_{H,p}$ ：エンタルピーの形成項を表す。

乱流量保存則

乱流運動エネルギー k

$$\frac{\partial(\rho_g k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g V_{gi} k)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{Pr_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + \mu_T G - \rho_g \varepsilon + S_{k,p} \quad (4)$$

乱流運動エネルギー散逸率 ε

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g V_{gi} \varepsilon)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{Pr_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right] + \frac{\varepsilon}{k} (C_1 \mu_T G - C_2 \rho_g \varepsilon) + S_{\varepsilon,p} \quad (5)$$

ここで、 C_1 および C_2 は無次元定数、 P_{rk} および P_{re} は運動エネルギーおよび散逸の乱流プランツル数。 $S_{k,p}$ および $S_{\epsilon,p}$ はそれぞれ乱流エネルギーおよび散逸量の生成項を表す。

上記の保存則は類似しており、すべての支配方程式は解くべき各変数について移流 - 拡散保存方程式にまとめることができる。すなわち、 ϕ を物理変数とすると、全ての式は

$$\frac{\partial(\rho_g \phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g V_{gi} \phi)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right] + S_\phi \quad (6)$$

の形に一般化できる。ここで、 Γ_ϕ は ϕ に対する有効拡散係数、 S_ϕ は ϕ に対するソース項を表す。左辺の二つの項はそれぞれ物理量 ϕ の非定常項および移流項、右辺第一項は拡散項を表す。

解法は有限体積法を使用しており、支配方程式を有限体積法によって離散化し、連続的な計算領域を多数のコントロールボリュームに分割し、個々のコントロールボリュームに支配方程式を適用して全領域にわたる相互関係を表し、計算を行っている。ここで、コントロールボリュームとは解析領域をセルと呼ばれる小領域に分割し、セルの格子点を中心とする検査領域を指す。CFD2000 ではコントロールボリュームを用いた離散化法は(6)式に示される一般化保存式を用いている。体積積分はガウスの定理によってコントロールボリュームの表面積分に変換され、各セル面を横切る界面流束を補間式によってセル間の相互作用を表す。ただし、セル面での各物理量の移流による流束と拡散による流束は、隣り合うセル中心の値をもとに評価しなければならず、離散化方程式に及ぼす移流流束および拡散流束の係数を考慮しなければならない。

● 粒子の運動方程式

ガス流に粒子を投入したような二相流シミュレーションで粒子相をモデル化する方法にはオイラー法とラグランジュ法の二つがある。オイラー法では、粒子相を二番目の連続体として扱い、両者は浸透する。オイラー法では、ミクロンあるいはサブミクロンの範囲の直径をもつ極めて小さい粒子(煙やパウダー、埃)を含む流れに適している。ラグランジュ法は、粒子を乱流あるいは層流の連続流体と相互作用する離散の実体として扱い個々の軌跡を計算することから、粒子分布にむらのある噴霧に適している。コールドスプレー法で成膜に使用する粒子サイズは数十ミクロンであるため本章における解析にはラグランジュ法を用いることとする。

速度が変化する連続流体の中の粒子の運動方程式は、次式で表すことが出来る。

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_p \frac{dV_{pi}}{dt} &= \frac{\pi}{8} D_p^2 \rho_g C_D |V_{pi} - V_{gi}| (V_{pi} - V_{gi}) - \frac{\pi}{6} D_p^3 \frac{dp}{dx_i} + \frac{\pi}{12} D_p^3 \rho_p \left(\frac{dV_{gi}}{dt} - \frac{dV_{pi}}{dt} \right) \\ &+ \frac{3}{2} D_p^2 \sqrt{\pi \rho_g \mu} \int_{t_0}^t d\tau \frac{dV_{gi}}{d\tau} \frac{dV_{pi}}{\sqrt{t-\tau}} + \frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_p F_{bi} \end{aligned} \quad (7)$$

ここに右辺の五つの項は順に、抗力、圧力勾配力、仮想質量力、非一様流れ効果の Basset 項、そして重力や他の力を表わす。ここで D_p は粒子の直径、 ρ_p は粒子の密度、 V_{pi} は粒子速度の i 番目の成分、 C_D は抵抗係数、 τ は粒子の緩和時間、そして F_{bi} 粒子の単位質量当たりの体積力を表わす。

● 参考文献

- 1) 古畑朋彦, 丹野庄二, 三浦隆利: 噴霧流解析手法の検討 ラグランジェ法とオイラー法の比較, 化学工学論文集, 20, 1(1994), 81-88.

業績リスト

[1]原著論文

1. 渡邊悠太, 本田祐介, 山田基宏, 福本昌宏: 固相粒子積層皮膜における堆積粒子界面微視組織観察, 溶射, 51 (2014), 77-81.
2. Y. Watanabe, C. Yoshida, K. Atsumi, M. Yamada, M. Fukumoto: Influence of Substrate Temperature on Adhesion Strength of Cold-Sprayed Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 24 (2014), 86-91.

[2]査読付き国際会議論文

1. Y. Watanabe, K. Atsumi, M. Yamada, M. Fukumoto: Anisotropic Mechanical Properties of Cold Sprayed Copper Coatings, Proceeding of the International Thermal Spray 2013 Conference and Exposition, May.2013, 210-214.
2. Y. Watanabe, Y. Chisato, K. Atsumi, M. Yamada, M. Fukumoto: Proceeding of the Influence of Substrate Temperature on Adhesion Strength of Cold-Sprayed Coatings, International Thermal Spray 2014 Conference and Exposition, May.2013, 385-390.

参考業績リスト

[1]原著論文

1. 渡邊悠太, Jon Affi, 山田基宏, 福本昌宏, 平野雅揮, 小崎智子: コールドスプレー銅皮膜のせん断密着強度に与える粒子速度の影響, 溶射, 48 (2011), 156-161.

[2]査読付き国際会議論文

1. Jon Affi, Y. Watanabe, G. P. Huang, M. Yamada, M. Fukumoto: Deposition behavior of cold sprayed copper coating on aluminum substrate, Proceedings of the International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability/ ECO-MATES 2011, Nov.2011, 253-254.
2. M. Fukumoto, Y. Watanabe, K. Atsumi, Jon Affi, M. Yamada: Deformation Property of Cold Sprayed Metallic Coatings, Proceedings of the 14th International Conference on Metal Forming 2012, Sep.2012, 1211-1214.

謝辞

本研究の遂行，論文の作成にあたり，終始懇切丁寧なご指導を賜りました豊橋技術科学大学 界面・表面創製研究室 福本昌宏教授ならびに安井利明准教授，山田基宏助教に深甚なる謝意を表します。また，学位審査にあたり副査をご快諾いただき，予備審査会や公開審査等を通じて適切なる御指導を賜りました豊橋技術科学大学 極限成形システム研究室 森謙一郎教授ならびに 高強度マテリアル開発・評価研究室 小林正和准教授に心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，高温硬さ測定にご協力いただいた 地方独立行政法人 岩手県工業技術センター 機能表面技術部 桑嶋孝幸氏，園田哲也氏に深く感謝の意を表します。また，残留応力の測定にあたり，ご協力いただいた パルステック工業株式会社 寺本圭伸氏，藤原康裕氏，藤田宜也氏に御礼申し上げます。

また，本研究を実施するにあたり，多大なるご協力，御助言を頂いた本研究室卒業生 Mohammed Shahien 氏，菊池茂氏，本田祐介氏，芳野秀太氏，渥美圭佑氏，江本大輔氏，吉田知聖氏，石原智行氏，佐藤学氏に厚く御礼申し上げます。また，本研究の遂行を共にした本研究室 CS グループ Amirthan Ganesan さん，徳山博之君，内田貴之君，高橋慶介君，富田真君の御協力に深く御礼申し上げます。さらに，苦楽を共にした界面・表面創製研究室の皆様へ感謝の意を表します。

最後に，精神的および経済的に御支援頂いた家族ならびに支えて頂いたすべての方に心より感謝致します。

平成 28 年 1 月 渡邊 悠太