

金属粒子の超高速衝突・堆積・成膜プロセスにおける

界面強度の支配因子解明

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
構造材料研究拠点 積層スマート材料グループ
グループリーダー 渡邊 誠
(平成25年度 一般研究開発助成 AF-2013023)

キーワード：ウォームスプレー法、界面密着性、コーティング、金属微粒子

1. 研究の目的と背景

近年、 $0.5\sim 50\ \mu\text{m}$ 程度の微小粉末を $500\sim 1500\ \text{m/s}$ と
いった超音速に加速し、固相のまま連続的に基材へ衝突・
密着させ成膜する、新しいコーティングプロセスが登場し、
応用範囲を急速に拡大している。

この手法には、超音速ノズルで加速した高圧ガス流を利用
するコールドスプレー法や、物質・材料研究機構で開発
したジ燃焼炎の温度を制御し、粒子を軟化させつつ固体の
まま衝突させて密着させるウォームスプレー法¹⁾ (図1)
があげられる。これらの手法では、従来の粉末を熔融させ
基材に吹き付け、凝固・堆積させるいわゆる溶射法とは異
なり、粒子温度を低く保ち、固相のまま衝突させる。この
ため、酸化や融解による劣化、熔融度合いのばらつきによ
る組織不均一性、急冷凝固による残留応力や微視割れの発
生といった問題が無く、純金属やサーメットの成膜が可能
であるといった大きな利点を有している。

この新しいプロセスの本質である密着メカニズムを解
明するために、多くの試みがなされてきた。高分解能透過
電子顕微鏡(HR-TEM)を用いた界面組織の分析²⁾や 衝突
時の粒子速度や温度の流体解析による予測¹⁾、有限要素法
による衝突変形挙動のシミュレーション³⁾、フリースタン
ディング皮膜の力学特性評価⁴⁾、など精力的な研究が進め
られてきた。これにより、成膜条件とマクロな皮膜特性の
相関や、粒子-基材間の界面構造が明らかとなり、密着の
クライテリオンについても推察が可能となってきた。一方
で、これらコーティング材において、最も重要なパラメー

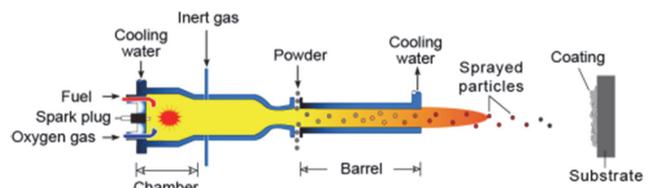


図1. ウォームスプレー法の模式図¹⁾

タである密着強度については、未だ十分に評価出来ておら
ず、粒子速度・温度との相関など未解明のままである。評
価が困難である最大の理由は、これら新しいプロセスで作
製された皮膜の密着強度が高く、従来の溶射法で用いられ
てきた接着剤を利用した試験法 (ASTM C633) では、接
着剤が先に破断するケースが多く、評価が十分に出来ないこ
とが原因であった。このような背景のもと、皮膜・基材
界面における密着強度を、微小試験片に対する押し込み試
験により直接定量評価することを試み、粒子速度・温度が
密着強度へ与える影響について明らかにすることを目的
とした。このために、小型の押し込み試験装置を開発し、
実験に供した。

2. 実験方法

2.1 小型密着性試験装置の開発

小型試験片に対して、直接荷重負荷を可能とするために、
図2に示すような小型押し込み試験システムを構築した。
制御器として(PI社 Mercury C-863)を用いて圧電アクチ
ュエータ (最大負荷 120N、最長移動量 50 mm、PI社

M-235.5DG) を制御し、荷重負荷を行った。制御器は Labview (National Instruments 社) を用いてコンピュータ制御を行い、変位を計測した。アクチュエータには小型ロードセル (定格容量 500N、東洋測器社 TCLS-50L) を取り付け、デジタル指示計 (東洋測器社 TWI-701) により、押し込み荷重を計測した。押し込みにはタングステン製の精密プローブ針 (先端半径 $5\mu\text{m}$ 、エヌビーエス社) を使用した。CCD カメラにより、押し込み位置の決定、および試験中のモニタリングを行った。

試験片が微小な場合、引張負荷では、曲げ応力を与えることなく真っ直ぐ引っ張ることが困難であり、曲げ試験の方が容易である。このため、図 3 (a) に示すような試料 ($0.7 \times 1.0 \times 2.0 \text{ mm}^3$) を作成し、皮膜部にタングステン針で負荷をかける片持ち梁による曲げ試験法を適用した。荷重点が皮膜中央部となるように位置調整を行い、負荷速度 0.01 mm/秒 にて皮膜剥離が発生するまで試験を行った。各成膜条件で 10 個の試験片を密着試験に供した。

2.2 試料作成

ウォームスプレー法は、物質・材料研究機構にて開発されたもので、商用高速フレーム溶射装置 (Praxair 社, JP-5000) を改良したものである。図 1 に示すとおり、酸素と燃料を混合、着火、燃焼炎を形成した後、不活性ガスとして窒素を導入することで、燃焼炎の温度を制御することが可能となっている¹⁾。これにより、粒子温度を融点よりは低く保ちつつも、ある程度の温度とすることで粒子を軟化させ固体状態のまま、超音速に加速し基材へ衝突・堆積させることが可能である。基材として、炭素鋼 (JIS SS400) を用い、原料粉末にはチタンおよびアルミニウムを用いて成膜を行った。表 1 に成膜条件をまとめて示す。飛行粒子温度、速度の界面密着性に与える影響を調べるために、燃焼炎温度を制御する窒素流量を 1000 、 1500 、 $2000 \text{ dm}^3/\text{min}$ と変えて成膜を行った。成膜前に基材表面に対し、アルミナによるグリッドブラスト処理を行った後、 200°C まで予熱し、スプレーを開始した。得られた試料は、機械加工により押し込み試験用形状に加工した。また、一部、組織分析のために切り出し、鏡面研磨後、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、およびエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) による観察と分析を行った。

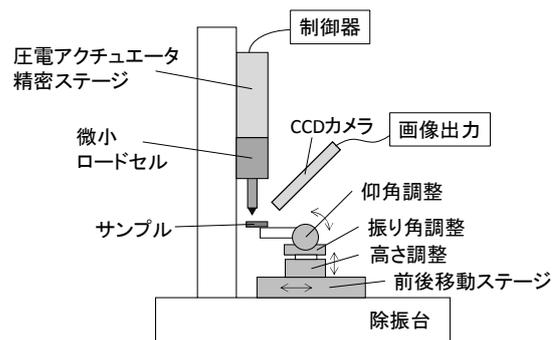


図2. 開発した小型押し込み試験システム

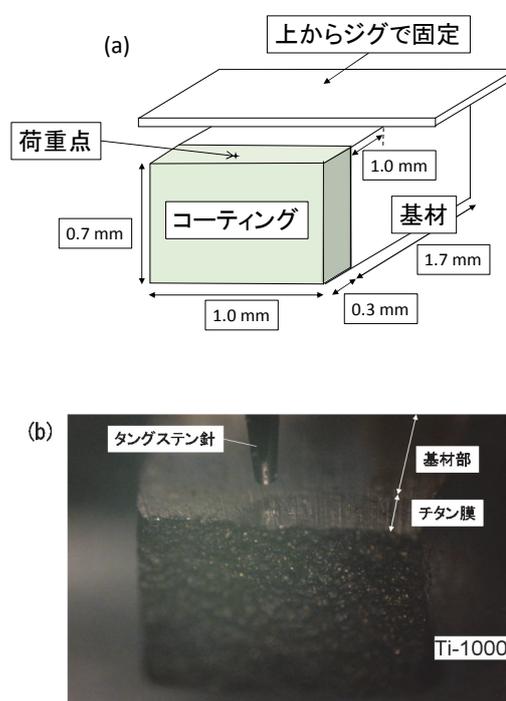


図3. (a) 試料模式図. (b) チタン皮膜 (窒素流量 $1000 \text{ dm}^3/\text{min}$) およびタングステン針の写真.

表 1. ウォームスプレー法によるチタンおよびアルミニウム膜の成膜条件.

| 条件ID | 燃料 (dm^3/min) | 酸素 (dm^3/min) | 窒素 (dm^3/min) | 溶射距離 (mm) | バレル長さ (mm) | 粉末供給速度 (g/min) |
|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|---------------|--------------------|
| WS1 | 0.35 | 714 | 1000 | 180 | 203.2 | 24 (Al) 40 (Ti) |
| WS2 | 0.3 | 623 | 1500 | | | |
| WS3 | 0.27 | 545 | 2000 | | | |

3. 実験結果と考察

3.1 材料組織

図4は、ウォームスプレー法により作成したコーティング膜の断面組織写真である。(a)、(c)、(e)がチタン膜、(b)、(d)、(f)がアルミニウム膜となっており、それぞれ窒素流量が1000、1500、2000 dm³/minで成膜されたものである。窒素流量が少ない場合、粒子温度はより高く軟化されており、衝突時に、より大きな変形が生じると考えられる。固相粒子の成膜プロセスでは、衝突時の大きな塑性変形により、活性な金属新生面が生成され、これが接合することで、粒子が堆積していくと考えられている。大きな塑性変形が生じることで、緻密で密着性の高い皮膜となると考えられる。一方で、粒子温度が高くなると飛行中に金属粒子の酸化が生じやすくなり、この酸化膜の形成が粒子の密着性を低下することにつながるという負の影響も考えられる。逆に、窒素流量が多くなり、粒子温度が低くなると、飛行中の酸化は抑制されるものの、衝突時の粒子変形も抑制されることになる。この結果として、チタン皮膜、アルミニウム皮膜、いずれの場合も窒素流量が最も大きい2000 dm³/minの皮膜が最も気効率が高くなっている。

3.2 押し込み密着試験結果

図5にチタン膜（窒素流量1000 dm³/min）について、小型押し込み試験装置による密着試験前後での写真を示す。写真から明らかなように、界面にて明瞭に剥離が発生しており、界面破壊を上手く誘起することができた。一方、後に示すが、アルミニウム膜（窒素流量1500 dm³/min）の場合、10個全ての試料で界面剥離を発生させることができず、タングステン針が圧痕を形成し、コーティング膜内に大きな塑性変形を生じさせた後、膜内で破壊が発生することとなった。このことは、アルミニウム皮膜が柔らかく、かつ基材との密着性がある程度高かったことが原因と考えられた。このため、皮膜の剛性および降伏応力、界面密着性の範囲により、本試験法の適用には制限があることが明らかとなった。今後、界面部にあらかじめノッチを導入するなど、試験方法としての改善を図っていく必要がある。

図6には、窒素流量1000 dm³/minの場合を例として、チタンおよびアルミニウム膜の荷重-変位グラフを示している。破線

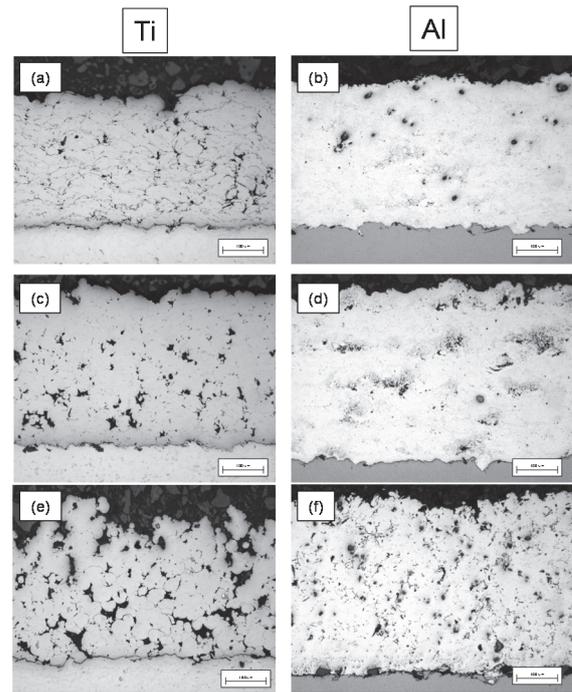


図4. 皮膜断面の光学顕微鏡写真

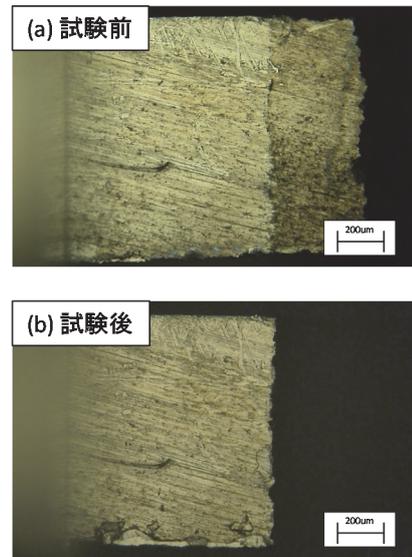


図5. (a) 試験前のチタン皮膜試料、(b) 試験後に皮膜部が剥離した試料

がチタン膜、実線がアルミニウム膜に対応している。いずれの場合も、試験終了後、皮膜の完全な剥離が認められた。チタン皮膜はアルミニウム皮膜と比較して、より硬く剛性も高いことから、より直線的な弾性変形と明確な降伏挙動が認められる。この降伏挙動はプローブ接触部近傍での圧縮変形において発生していると考えられ、加工硬化あるいは圧縮部での緻密

化による硬化に伴い、荷重が上昇していき、最大荷重点において皮膜-基材界面部でき裂が発生すると同時に、一気に界面の完全剥離が生じたものと考えられる。アルミニウム膜の場合は、皮膜の硬度が低く降伏応力も低いことから、変位の小さいうちから非線形な挙動が認められている。プローブの押し込みとともに荷重は単調に増加し、最大荷重点にて、界面剥離が発生した。ここでは、界面密着性の簡易的な指標として、見かけの界面せん断強度 τ_f を以下のように定義した。

$$\tau_f = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

ここで、 P_{\max} は最大荷重、 A は皮膜-基材界面の断面積である。実際の試験片では、皮膜内へのプローブの押し込みに伴い、試験片全体の曲げ変形も生じており、また、荷重点と界面部は同一では無いことから、今後、より正確な応力解析を行っていく必要がある。しかし、ほぼ同形状の試験片における相対比較としては(1)式で定義した見かけの界面せん断強度は有用

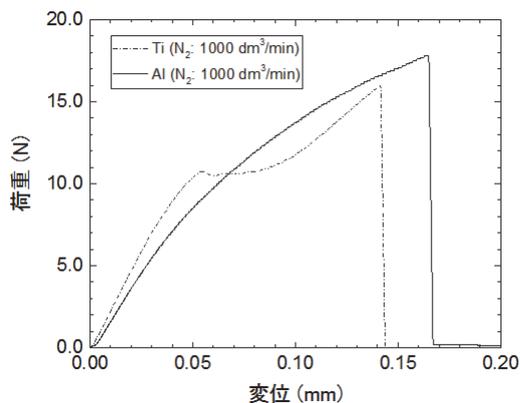


図6. 荷重-変位グラフ例

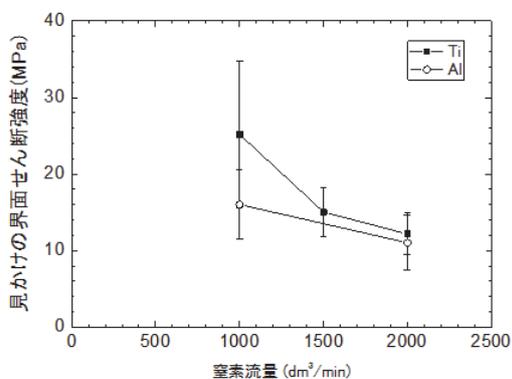


図7. 見かけの界面せん断強度と窒素流量の相関

であると考えられる。図7に窒素流量と見かけの界面せん断強度の相関を、それぞれの皮膜についてプロットしている。アルミニウム皮膜の窒素流量1500 dm³/minの場合については、界面剥離を発生させることが出来なかったことから、プロットされていない。過去の同条件で作製した試料について、硬さや弾性率測定を行った結果では、いずれの窒素流量の場合も、アルミニウム皮膜の場合、60 Hv_{0.3}および55 GPa前後となっており、硬さおよび剛性には大きな違いが無い⁴⁾。このことから、今回の窒素流量1500 dm³/minの試験片において界面剥離が生じなかった原因は、皮膜自体の変形挙動の差よりも、界面密着性の高さ起因したものと考えられ、アルミニウムにつ

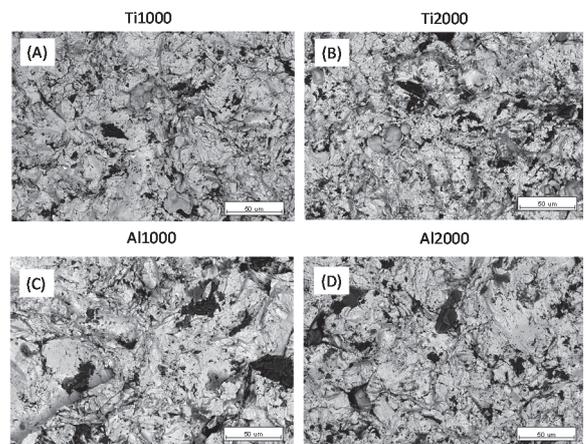


図8. 基材側破面写真：(a) (b)チタン(窒素流量:1000、2000 dm³/min)、(c) (d)アルミニウム(窒素流量:1000、2000 dm³/min)。

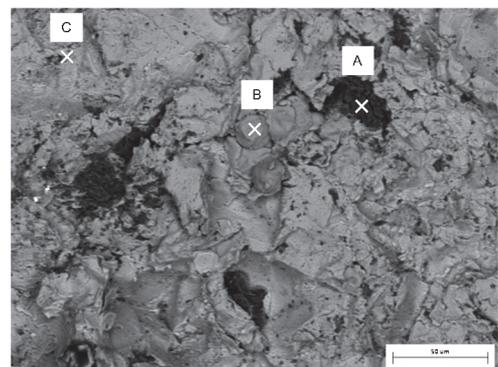


図9. チタン膜基材側破面 (窒素流量:1000dm³/min)

表2.EDS分析結果

| Position ID | Fe | O | Al | Ti | Others |
|-------------|------|------|------|------|--------|
| A | 5.9 | 34.0 | 47.3 | 2.0 | 10.8 |
| B | 1.0 | - | - | 79.8 | 19.2 |
| C | 68.5 | 4.0 | 3.1 | - | 24.4 |

いては、窒素流量1000~2000 dm³/minの間に密着性の最大値が存在するものと考えられる。一方で、チタン皮膜の場合、窒素流量が低下し、粒子温度が上昇するにつれて、密着性が増加する傾向が顕著に認められる。図4の皮膜写真からも明らかのように、チタンは降伏応力が高いために、粒子温度の低下に伴い、衝突時の変形が小さくなり、気孔率が大きい組織となっている。このことから、今回の成膜条件範囲では、粒子温度が高いほどより緻密となり界面部の接着面積も増加したのと考えられ、このことが直接的に密着性に影響していると考えられる。図8には、試験後の基材側破面写真を、窒素流量1000および2000 dm³/minについて示す。また、図9および表2にはチタン破面の基材側拡大写真とEDS分析結果を示している。チタン、アルミニウム、いずれの場合も破面上にディンプルの形成など塑性変形の痕跡がなく、脆性的な破壊が生じたことを裏付けている。チタンの場合、窒素流量1000 dm³/minの場合の方が、平坦な領域がより多くみられることから、粒子衝突時により大きな変形が生じていたものと考えられる。図9のBで示すように球形を維持したままのTi粒子も認められ、局部的に接合が不十分な領域が存在することが示唆される。また、非常に驚くべきことに、多数のアルミナ粒子がチタン皮膜の場合でも界面に存在していることが認められた。これらは、成膜前のグリッドブラストの際に使用したアルミナ粒子が基材に食い込み、残存したのと考えられる。このような硬い粒子の存在は応力集中源となることから、界面の密着性を低下させる大きな要因となると考えられ、今後、基材表面の前処理について、その密着性へ与える影響について、より詳細に調査する必要があると考えられる。また、アルミニウムの破面については、窒素流量の違いによる組織的な差異は明瞭では無かった。界面強度の値も大きく変わっていないことを裏付けていると考えられる。

図10に、チタン膜に関して、本実験の成膜条件での粒子速度および温度を数値シミュレーションにより解析した結果⁵⁾を、界面密着強度と併せて、三次元空間上にプロットした。今回の条件では、窒素流量の減少に伴い、粒子温度、速度とも上昇する傾向があり、さらに密着性も顕著に増加する傾向が認められた。今後、さらに様々な成膜条件について調査していくことで、界面密着性へ影響を与える因子について、より詳細に解明できるものと期待できる。

本研究では、固体粒子の超音速衝突を利用した成膜技術

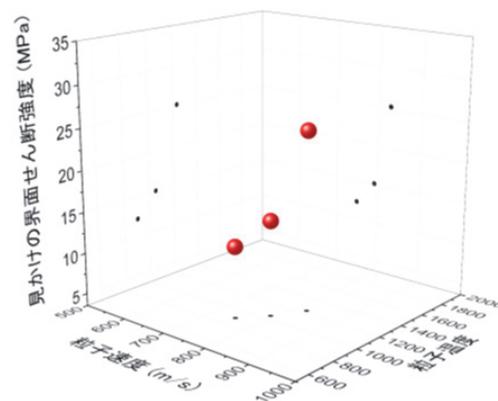


図10. 粒子速度・温度と界面強度の相関

であるウォームスプレー法で作成されたチタンおよびアルミニウム皮膜について、密着性を評価するために微小押し込み試験装置を開発し、界面強度の評価を行った。試験法として、より厳密な解析が必要であるが、接着剤を利用せず、かつ機械加工により作成可能で、一つの試料から多くの試験片を作成可能であることから、界面密着性の評価法として有用性が高いと考えられる。今後、適用可能条件の明確化など、さらに調査を進めていく予定である。

謝 辞

本研究は、公益財団法人 天田財団 一般研究開発助成制度の支援のもと実施された。ここに深く謝意を表明する。

参考文献

- 1) S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe, H. Katanoda, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9 (2008), 033002.
- 2) K.H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 2175–2180.
- 3) K. Yokoyama, M. Watanabe, S. Kuroda, Y. Gotoh, T. Schmidt, F. Gärtner, *Materials Transactions*, 47, (2006) 1697-1702.
- 4) M. Watanabe, C. Brauns, M. Komatsu, S. Kuroda, F. Gärtner, T. Klassen, H. Katanoda, *Surface and Coatings Technology*, 232 (2013) 587–599.
- 5) K.H. Kim, S. Kuroda, M. Watanabe, R.Z. Huang, H. Fukunuma, H. Katanoda, 21 (2012)550-560.