

コールドスプレー法によるサーメット材料の成膜と 粉体圧縮粉碎強度が成膜性に及ぼす影響*

桑嶋 孝幸*, 園田 哲也*, 安岡 淳一**, 斎藤 貴*, 鈴木 一孝*, 藤原 真希*, 中村 満***

Properties of Cold Sprayed Cermet Coatings and Effect of Compressive Strength of Cermet Powder Particle on Cold Spray Process*

Takayuki KUWASHIMA*, Tetsuya SONODA*, Jyunichi YASUOKA**, Takashi SAITOH*,
Kazunori SUZUKI*, Maki FUJIWARA*, Mitsuru NAKAMURA***

Cold spray process is expected to apply to many industrial fields because the process has the feature with a little heat influence to spray material and gets the uniform coating without oxide in the coating. Metal material powders are mainly used in the process but other powders such as cermet, ceramics are not so used. It is important to clarify the influence of properties of the powder on the process. Especially, little attention has been given to the compressive strength of powder.

In this study influence of compressive strength of cermet powders are studied using compressive strength tester manufactured by Shimadzu Corporation type MCT-W500.

Three Al_2O_3 -Ni cermet powders with a different Ni content are sprayed on SUS304 stainless steel and also WC-Co powder is used for comparison with their powders. Al_2O_3 -Ni and WC-Co cermet powders are agglomerated powders. Kinetic Metallization System manufactured by Inovati, USA is used as cold spray equipment. Cold spraying using Al_2O_3 -Ni powders are carried out in various spray conditions. With decreasing in the gas pressure, the coating thickness become thicker but the coating flaked off from substrate and we cannot get good coatings in each spray conditions.

The compressive strength of powder particle for using cold spray is lower than WC-Co powder for HVOF but behavior of Al_2O_3 -Ni and WC-Co powder is different in compressive test and compressive strength of WC-Co is lower than Al_2O_3 -Ni one. It is clarified that compressive strength of powder particle influenced on cold spray process.

Key words cold spray, spray condition, compressive strength, cermet powder, micro structure

1. 緒言

表面改質技術のひとつである溶射法は加工速度が速く、金属、サーメット、セラミックスなどほとんどの材料のコーティングができるために製鉄、電力、自動車産業などの多くの産業で使用されている¹⁾。

溶射法ではコーティングする材料をプラズマや燃焼炎などで加熱しながら基材に吹き付けることによってコーティングを行う技術である²⁾。そのため一部の溶射法を除いてコーティング材料の酸化や相変化等が起こり、得られた皮膜もこれ

らの混合された皮膜となり、皮膜組織は粉末冶金のように均一な組織では無い。

一方、新しいコーティング方法であるコールドスプレー法が近年非常に注目を集めている³⁾。この方法は、金属やサーメットなどの粉末をHeなどのキャリアガスによって加速して、基材に吹き付けることでコーティングを行う方法である。この方法では原料粉末を溶かさずにコーティングが可能のため、溶射法のように材料の酸化や分解等が起きず均一な皮膜が得られる特徴がある。

コールドスプレー装置には多くの種類が存在している。原

※原稿受付 2009年6月12日

* 岩手県工業技術センター (〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2)

** パウレックス(株) (〒100-0002 東京都台東区上野桜木2-5-1)

*** 岩手大学工学部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-8)

* Iwate Industrial Research Institute (3-35-2 Iiokashinden, Morioka Iwate 020-0852, Japan)

** Powlex Co., Ltd. (2-5-1 Uenosakuragi Titouku, Tokyo 100-002, Japan)

*** Faculty Engineering, Iwate University (4-3-8 Ueda Morioka Iwate 020-8551, Japan)

料粉末も用途等に併せてCu, Al, SUSなど多くの原料粉末を使用できる。しかしコールドスプレー法を産業に応用するためには、コーティング条件の検討をはじめとした多くの課題がある。その中でも原料粉末の最適化は非常に重要な要素であると思われる。しかし粉体の構造や圧縮粉砕強度に着目した研究はあまり見あたらない。そこで本研究では、サーメット原料粉末の組成や圧縮粉砕強度などの物性がコールドスプレーの成膜性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

金属基材は、幅50mm、長さ60mm、厚さ5mmのSUS304を使用した。使用に際しては、アセトンで洗浄した後、ブラスト処理を行い実験に供じた。

使用した粉末外観のSEM写真をFig.1に示す。はじめに原料粉末成分の成膜性に与える影響を調べるために Al_2O_3 とNiの混合比を変えて製造した造粒粉末を使用した。Niはカルボニル法で作製された純Ni粉末を用い、 Al_2O_3 は熔融粉砕された一次粒径が数ミクロンのものを採用した。混合粉は Al_2O_3 とNiを所定の混合比で混合した後、スプレードライヤーで造粒した。その後、分級を行い $25\mu m$ 以下の粉末をコールドスプレーに使用した。

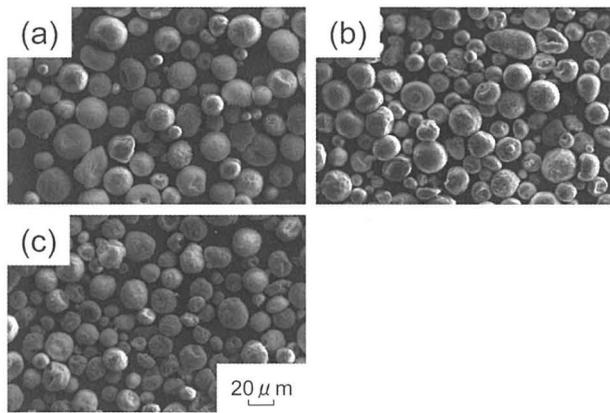


Fig.1 SEM photographs of used powders for cold spray. (a) Al_2O_3 -20Ni, (b) Al_2O_3 -30Ni, (c) Al_2O_3 -40Ni

作製した Al_2O_3 とNi複合粉末を他の粉末と比較するためにWC-Co粉末も使用した。粉末はコールドスプレー装置メーカーから市販されているWC-Co粉末と比較のために高速フレーム溶射用のWC-Coも使用した。それぞれの原料粉末外観のSEM写真をFig.2に示す。コールドスプレー用の原料粉末の組成はWC-15%Coで、SEM写真から数ミクロン程度の一次粒子から構成された球形の粉末であることがわかる。高速フレーム溶射用の粉末は、スルザーメテコ社製のDiamalloy2004で、組成はWC-12%Coの焼結粉砕粉である。

粉末は試験片のコーティングを行う前に、乾燥炉で十分に乾燥した後に実験に供した。

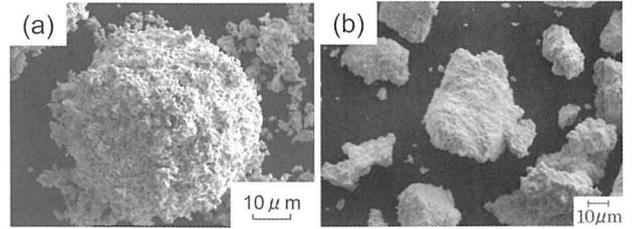


Fig.2 SEM photographs of used WC-Co powders. (a) KM-WC-Co (for cold spray), (b) Diamalloy2004 (for HVOF spray)

2.2 皮膜形成方法

Fig.3にコールドスプレー装置構成の概略図を示す。使用した装置は、米国イノバティ社製のKinetic Metallization System (KM-CDS)である。この装置は、粉末供給装置、ガス調整装置、スプレーガン、制御装置から構成されている⁴⁾。ポンペから供給されたガスは、装置内でプロセスガスと粉末を搬送するためのキャリアガスの2つの系統に分岐される。プロセスガスは、スプレーガンのヒーターによって加熱され(以下、この温度をTCU設定温度、ガス圧力をTCUガス圧力と記す。), 急激に膨張しながら超高速のガス流となってミキシングチャンバーへ流れる。一方、キャリアガスは、粉末供給装置からスプレーガンに原料粉末を搬送する。搬送された粉末は、スプレーガンのミキシングチャンバー内でプロセスガスと混合され、超高速のガス流とともにノズルから噴出される。このようなプロセスを経て、超高速に加速された原料粉末は、基材に向かって吹き付けられ皮膜が形成される。使用した装置のノズルは、音速ノズルで粉末に対して効率的に運動エネルギーを供給できる。Table1にコーティング条件を示す。コーティングに際しては、粉末供給量のキューリブレーションを行い、所定の粉末が供給されるように粉末供給装置を調整した。スプレーガンは株式会社川電機製の6軸多関節ロボットに取り付け、プログラムによる自動方式でコーティングを行った。スプレーガンと基材間の距離を15mmに保ちながら、スプレー条件が付着効率に与える影響を調べるためにガス圧力やヒーター設定温度を変化させた。コーティング前に試験片表面のブラスト処理を行い、粗面化、清浄化してコーティングを行った。

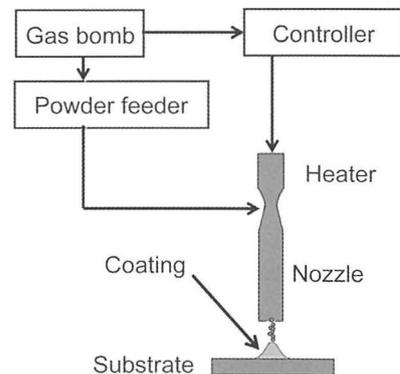


Fig.3 Schematic diagram of Kinetic Metallization System.

Table1 Cold spray conditions.

1.Feedstock powder	Al ₂ O ₃ -Ni	KM-WC-Co
2.Gas	He	He
3.TCU gas pressure (kPa)	200~620	345
4.TCU temperature (K)	500~630	810
5.Powder feed rate (g/min)	10.5	7.4

比較用の高速フレイム溶射はスルザーメテコ社製の高速フレイム溶射装置を用いて行った。ガスは、酸素（圧力1.0MPa、流量318L/min）、プロピレン（圧力0.7MPa、流量66L/min）空気（圧力0.5MPa、流量307L/min）を使用した。溶射は、6軸多関節ロボットに溶射ガンを取り付けて、プログラムによる自動方式で行い、皮膜厚さは約250 μmになるようにパス数を調整した。

2.3 粉体圧縮粉砕強度評価方法

コールドスプレー法では原料粉末は溶融しないで成膜される。そのため原料粉末の内部組織や圧縮粉砕強度が成膜性に大きな影響を与える。しかし粒径が非常に細かいために断面組織観察用の試料作製は非常に難しい。そこで本研究では、日本電子(株)製のクロスセクションポリッシャーを使用し、試料を作製した。この装置はArイオンビームによるエッチングによって無負荷で試料断面の精密な研磨ができる装置である⁵⁾。観察用試料は、はじめに粉末とG2エポキシ樹脂を混合して真空中で脱泡処理を行った後、Siウェハー上で硬化させた。その後、クロスセクションポリッシャーで加速電圧5.0kVでエッチングを行い断面観察用の試料を作製した。

粉体圧縮粉砕強度は、(株)島津製作所製MCT-W500を使用した。Fig.4はこの装置に取り付けてあるサイドモニタの映像である。このサイドモニタで試験中の粉体の様子をモニタしながら試験ができる。圧縮試験は、この写真に示すように専用のプローブにより数μm~数百μmのセラミックス、サーメット、金属などの粉体を超低試験力で圧縮しながら微小変位を測定することによって粉体一粒の評価を行う。粉体の圧縮粉砕強度 (St) は、(1) 式によって求めた⁶⁾。

$$St = 2.8P / (\pi \times d^2) \text{ [Pa]} \dots\dots (1)$$

ここで、P：試験力 (N)、d：粒子径 (μm) である。

コーティングした皮膜断面組織観察を行うために試験片を精密切断機で切断後、樹脂に埋め込み、自動研磨機により研磨した。

粉末断面及び皮膜断面組織は、EPMA (日本電子(株)製JXA-8900M) を使用して皮膜観察及び分析を行った。

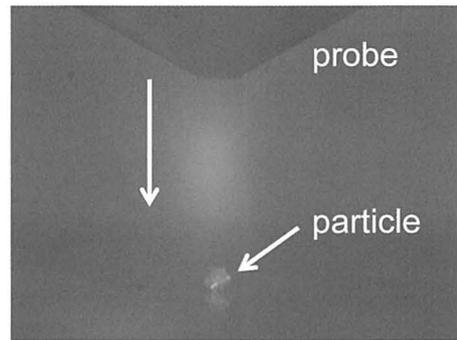


Fig.4 Particle photo under compressive test using MCT-W500.

3. 実験結果

3.1 Al₂O₃-Ni粉末混合比の粉体物性への影響

Fig.5にクロスセクションポリッシャーにより処理をした粉体断面の電子顕微鏡写真を示す。どの粉体も球形をしており、粉体内部に空隙はほとんど観察されなかった。また、円形の白色組織と黒色の組織になっていることがわかった。反射電子像から白色組織はNiで黒色組織はAl₂O₃であることがわかっていて、Niの混合量が多くなるにつれて白色組織が増加している。

Fig.6に粉体圧縮強度測定結果を示す。粉体圧縮粉砕強度測定結果では、Ni含有量が増加するに従って粉体の圧縮粉砕

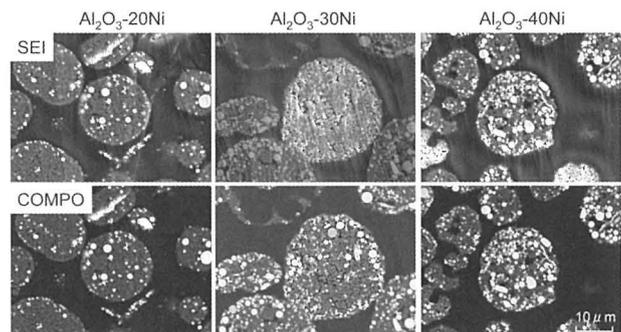


Fig.5 SEM photographs of cross section of used powders polished by cross section polisher.

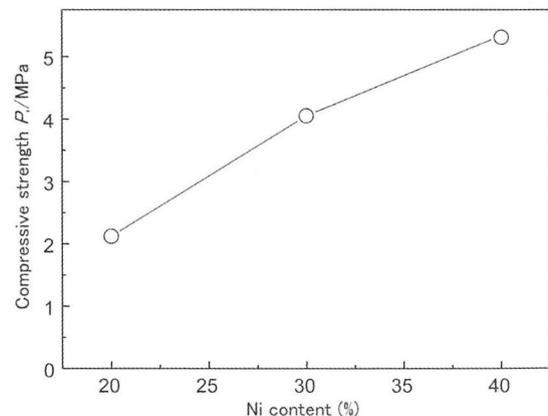


Fig.6 Relationship between Ni content and compressive strength of used powder.

強度は増加していることがわかった。この原因は、造粒時に原料粉末の重量に対して一定の割合で添加したバインダーが影響していると推察される。

3.2 Al₂O₃-Ni粉末の製膜性

コールドスプレーのコーティング条件が製膜性に与える影響について調べるために、Al₂O₃-40Niを使用して種々の条件でコーティングを行った。Fig.7に皮膜厚さを示す。TCUヒーター設定温度の影響を調べるためにTCUガス圧力を620kPa一定としてヒーター設定温度を変化させた。ヒーター設定温度が高い条件でも得られた皮膜厚さは10~30 μm程度と非常に薄く、TCU設定温度が高くなるとわずかに膜厚が薄くなる傾向を示した。次にTCU設定温度を505K一定としてTCUガス圧力を変化させた。ガス圧力が増加するに従って膜厚は急激に薄くなっていることがわかった。設定した条件では、最大で約240 μmの膜厚が得られたが、皮膜が基材から剥離した。また、膜厚が薄い場合は、均一な皮膜を得ることはできなかった。ガス圧力やヒーター設定温度が高くなると粒子速度は増加して、付着効率は高くなるが⁷⁾、Al₂O₃-Ni粉末では逆に膜厚が低下する傾向となった。

次に皮膜の構造解析を行うためにX線回折測定を、皮膜組織を調べるために剥離した皮膜組織を使ってEPMAにより観察及び分析を行った。それらの結果をそれぞれFig.8, Fig.9に示す。X線回折測定結果には、比較のために原料粉末の測定結果も併せて示す。皮膜のX線回折パターンは、Al₂O₃とNiのみのピークが認められ、原料粉末と大きな差は無い。また皮膜組織もAl₂O₃とNiの混合組織となっていた。Al₂O₃ : NiのX線強度比を比較すると原料粉末が0.09、皮膜が0.13となっており皮膜の方がわずかに高くなっていた。こ

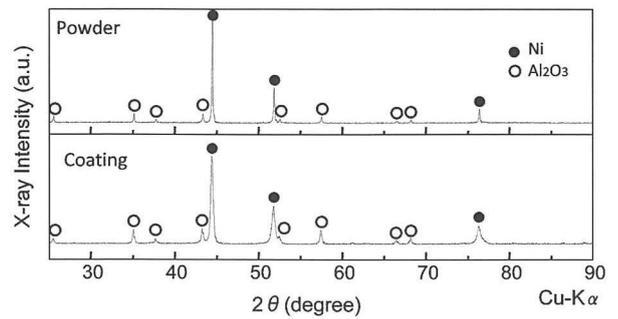


Fig.8 XRD patterns of Al₂O₃-40Ni powder and coating.

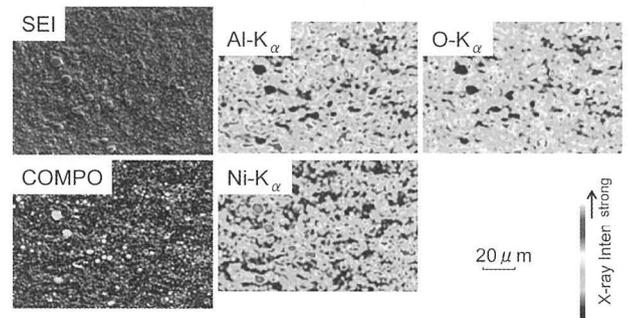


Fig.9 SEM photographs and results of map analysis of cross section of Al₂O₃-40Ni coating.

れはスプレー時の粉体の付着効率が影響しているものと考えられるが、現時点でははっきりとした原因は不明である。

実験に使用した装置で金属粉末を使用した場合、1パスで100~300 μm程度の皮膜が剥離することなく得られるが、今回使用した粉末では、良好な皮膜を得ることはできなかった。この原因を調べるために市販されているコールドスプレー用のWC-Co粉末を使用して実験を行い、比較検討を行った。

3.3 コールドスプレーしたWC-Co皮膜の性状

Fig.10にコールドスプレーしたWC-Co皮膜断面の電子顕微鏡写真を、Fig.11にX線回折測定結果を示す。比較のために高速フレイム溶射したWC-Co皮膜の結果も併せて示す。Fig.10に示した高速フレイム溶射皮膜組織は、溶射特有のラメラ組織を示し、所々気孔も観察される。また、X線回折結果ではW₂CやCo₆W₆Cのピークが認められる。これは高速フレイム溶射では、酸素-プロピレンの燃焼炎によって粉末は半熔融状態になり基材に衝突、凝固、積層して皮膜が形成されるためである。そのため原料粉末の酸化や相変化が避けられない⁸⁾。

一方、コールドスプレー皮膜の結果に注目するとX線回折結果では、どちらもWCとCoのみのピークが観察されており大きな差は認められない。皮膜組織は非常に細かな白いWCの粒状組織が認められており緻密な組織となっていた。皮膜のX線回折ではWC、Coのピークともわずかにピークの幅が粉末よりも広がっていた。これは、コールドスプレー

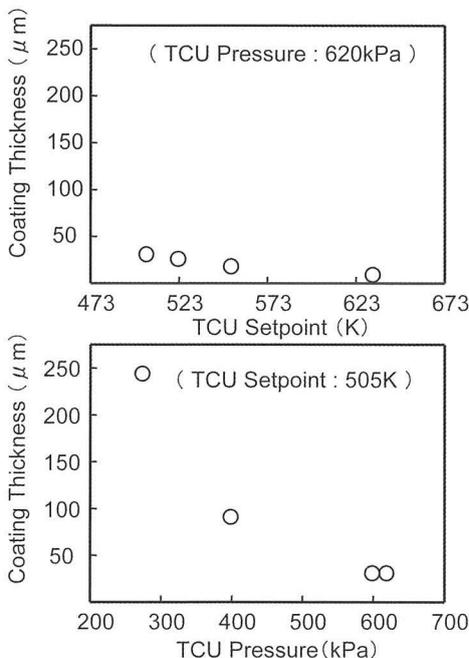


Fig.7 Relationship between cold spray conditions and coating thickness.

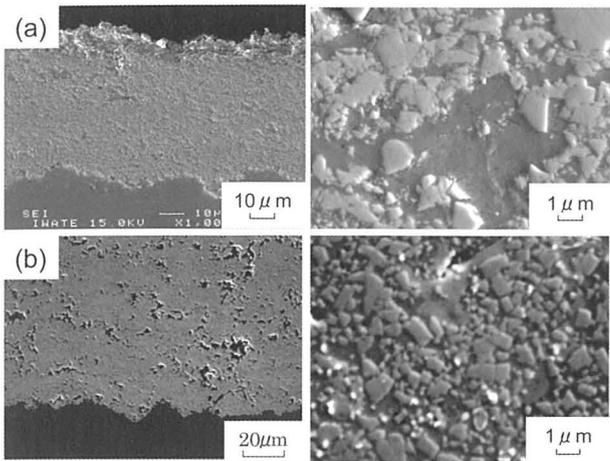


Fig.10 SEM photographs of cross section of WC-Co coatings.
(a) cold sprayed coating (KM-WC-Co),
(b) HVOF sprayed coating (Diamalloy2004)

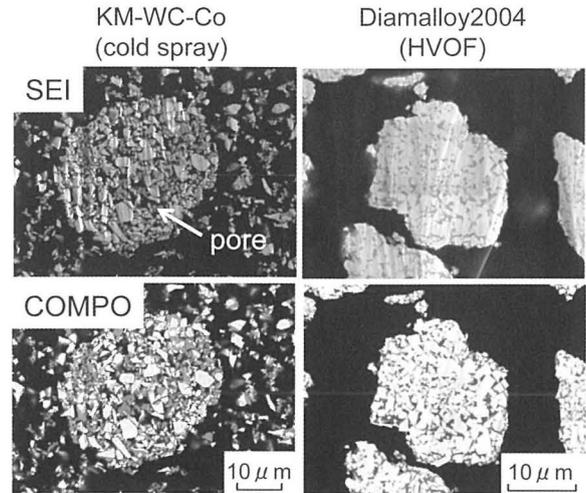


Fig.12 SEM photographs of cross section of used WC-Co powders polished by cross section polisher.

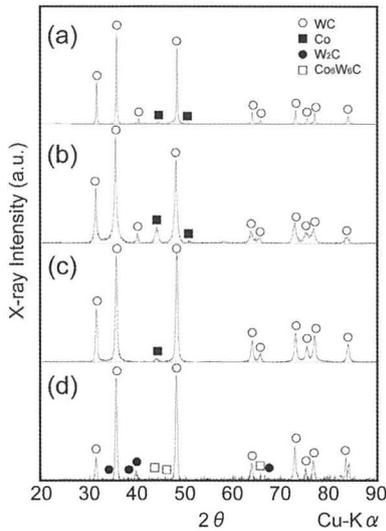


Fig.11 XRD patterns of WC-Co powders and coatings.
cold spray : (a) powder, (b) coating
HVOF spray : (c) powder, (b) coating

では粉末は音速を超える非常に速い速度で基材に衝突するために皮膜内部に大きな歪みが発生することに起因していると思われる。

このようにコールドスプレーでは、原料粉末の酸化や相変化が起きず、均一な皮膜を形成できる。しかし、Al₂O₃-Ni粉末とWC-Coでは成膜製に大きな差が認められた。この原因を調べるために粉体の圧縮粉砕強度について検討を行った。

4. 考察

4.1 コールドスプレー用WC-Co粉末の構造

粉体の圧縮粉砕強度を測定したところコールドスプレー用のWC-Co粉体は約0.5MPa、高速フレーム用WC-Co粉体は約655MPaであった。Fig.12にクロスセクションポリッシャー

処理したコールドスプレー用のWC-Co粉体断面のSEM写真を示す。比較のために高速フレーム溶射用の粉体断面の写真も併せて示す。高速フレーム溶射用の粉体は、内部にWCの粒子が分散した組織になっている。これに対してコールドスプレー用のWC-Co粉体は内部の粒子は少し細長く角張っており、粉体内部に空隙が存在していた。実験に使用した粉体の粉体圧縮試験後の外観写真をFig.13に示す。圧縮試験後のAl₂O₃-Ni粉体とコールドスプレー用WC-Co粉体外観は似ており、つぶれた造粒粉体中に細かい一次粒子が認められた。一方、高速フレーム溶射用のWC-Co粉末は砕けていることがわかる。この粉体の圧縮粉砕強度は、コールドスプレー用の圧縮粉砕強度よりもはるかに高く、圧縮試験時もほとんど変形が認められなかった。コールドスプレー法ではセラミックス粉末をコーティングすることは不可能であるが⁷⁾、この原因のひとつに粉体の変形の問題があると思われる。このことはコールドスプレー用の造粒粉末の圧縮粉砕強度をある程度低く抑える必要があることを示唆している。しかし、Al₂O₃-Niとコールドスプレー用WC-Coでは、HVOF用の粉体と比較して粉体の強度にはあまり大きな差が無かったが、

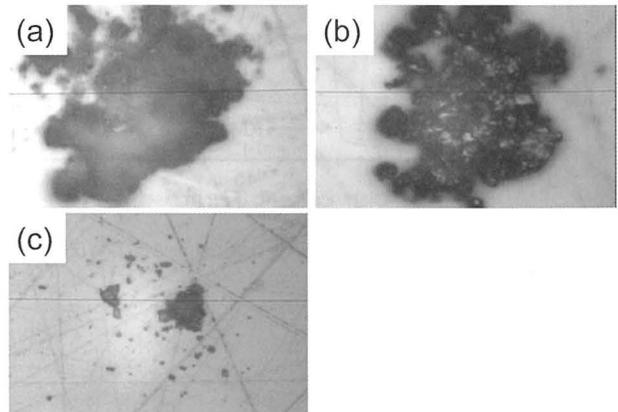


Fig.13 Particle photos after compressive test using MCT-W500.
(a) Al₂O₃-30%Ni, (b) KM-WC-Co, (c) Diamalloy2004

成膜性には大きな差があった。このことは、粉体の圧縮粉砕強度だけでなく圧縮変形時の挙動に差があることが考えられた。

4.2 粉体の圧縮試験時の挙動

Fig.14に粉体の圧縮粉砕強度試験における応力-歪み曲線を示す。高速フレイム溶射用のWC-Co粉体はほとんど変形が認められていない。これに対して造粒された Al_2O_3 -Ni粉体とコールドスプレー用のWC-Co粉体の圧縮試験時の挙動は少し異なっていた。 Al_2O_3 -Ni粉体は変位の増加に伴って、応力が上昇した後、ほぼ一定の値をとり、その後急上昇していた。これに対してコールドスプレー用WC-Co粉体は変位の上昇に伴って応力は緩やかに上昇した後、急上昇していた。両者の応力が急上昇する区間は、圧縮試験装置のサイドモニターで、粉体がプローブによって破壊された後であることを確認している。よって応力が急上昇する直前までの挙動の違いが成膜性に影響していると考えられる。両者の粉末断面写真から Al_2O_3 -Ni粉体内部には空隙はほとんど観察されなかったが、WC-Co粉体内部には空隙が観察された。コールドスプレーでは、基材に粉体が基材に衝突した後、変形して積層して成膜される。このため基材に衝突した粉体の変形のしやすさが成膜性に影響を与えていると考えられる。今回使用した Al_2O_3 -Ni粉末の圧縮粉砕強度はあまり強くなかったが、コールドスプレーの基材衝突時に変形しにくく、密着性が悪かったために付着性が悪かったと考えられる⁹⁾。このように粉体の圧縮粉砕強度を測定することによってコールドスプレー法への適用性を評価する方法として有効であることが明らかになった。

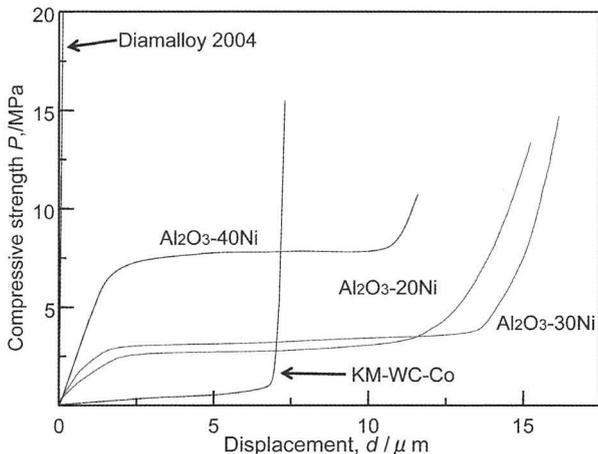


Fig.14 Results of compressive test using MCT-W500.

5. 結 言

造粒法で作製した Al_2O_3 -Ni粉末とWC-Co粉末の粉体強度測定等を行い、コールドスプレー法の製膜性に与える影響について検討した。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) コールドスプレー法では、原料粉末の酸化等が無い均一な皮膜を得ることができた。
- (2) 造粒法で作製した Al_2O_3 -Ni粉末はガス圧力の増加やヒーター設定温度の増加に伴って膜厚は薄くなる傾向を示した。ガス圧力が低い条件では、約240 μm の皮膜が得られたが、基材からの剥離が発生した。
- (3) 粉体圧縮粉砕強度測定結果からコールドスプレー法で使用する造粒粉末の圧縮粉砕強度は、高速フレイム溶射用のサーメット粉末よりもはるかに低い。これに加えて、粉体の圧縮試験時の挙動から変形しやすい粉体構造にする必要がある。
- (4) 造粒粉末の粉体圧縮粉砕試験はコールドスプレー法への適用性評価方法として有用である。

謝 辞

本研究を実施するにあたりご協力いただいた岩手県工業技術センター研究補助員 小椋朗子氏に感謝いたします。本研究は平成20年度経済産業省地域イノベーション創出研究開発事業により実施したものである。

参 考 文 献

- 1) 長坂秀雄：溶射加工技術の現状と将来，溶射技術読本，産報出版，35別冊（1987）36-40.
- 2) 溶射技術ハンドブック，日本溶射協会編，新技術開発センター，1998.
- 3) 榎 和彦：コールドスプレーの概要ならびにその軽金属皮膜，軽金属，56-7（2006），376-385.
- 4) KM-CDS技術資料，Inovati社編，Inovati技術資料（2006）.
- 5) クロスセクションポリッシャー（CP）上達への近道，日本電子データム(株)技術懇談会資料（2008）.
- 6) 島津微小圧縮試験機MCT-Wシリーズ取り扱い説明書，(株)島津製作所編（2008）.
- 7) コールドスプレーによる革新部材創製技術の開発に関するフィジビリティスタディ報告書，(財)機械システム振興会編（2006）.
- 8) 桑嶋孝幸，高橋幾久雄，富田友樹，大森 明：HVOF-YAGレーザーハイブリッド溶射法で作製されたWC-12mass%Co皮膜の硬さに及ぼすレーザー出力の影響，高温学会誌，27-Supplement（2001），269-273.
- 9) Jingwei Wu, Hongyuan Fang, Sanghoon Yoon, HyungJun Kim, Chnghee Lee : The rebound phenomenon in kinetic spraying deposition, Scripta Material, 54（2006），665-669.