

第15章 新しい溶射法

15.1 新しい溶射法

溶射法が発明されて100年あまり経つが、1980年代後半より溶かさない溶射法であるコールドスプレーをはじめ、新しい溶射法や微粒子積層技術の発明や開発、ならびに大幅な溶射装置の改良などが行われてきた。この章では、コールドスプレー (Cold Spray:CS) とウォームスプレー (Warm Spray:WS)、サスペンション・スラリー溶射、エアロゾルデポジション法 (Aerosol Deposition:AD)、超音速フリージェットPVD (Supersonic Free-Jet Physical Vapor Deposition:SFJ-PVD) とプラズマ溶射物理蒸着 (Plasma Spray - Physical Vapor Deposition:PS-PVD) について概説する。

図15.1-1に粒子速度とガス温度による溶射プロセスの分類を示すが、CSとWS並びにAD法は、材料を溶かさずに製膜する新たなプロセスである。最近では、ハイブリッドAD技術として高周波誘導プラズマ等による熱援用による溶融した微粒子の製膜も可能としている。また、図示しないがSFJ-PVDは、ガス中蒸発と真空製膜を複合化して技術で、ナノ粒子を超音速のガス流によって加速 (エネルギーの付加) させ、基材に積層、成膜させることにより高い製膜速度で、緻密な皮膜を低温で製膜させる新たなプロセスである。

一方、サスペンション・スラリー溶射は、従来のプラズマ溶射またはHVOF溶射において、微細な粒子はキャリアガスによる供給は困難であったため、懸濁液 (サスペンションまたはスラリー) にして供給することにより溶射を可能とした技術で、サブミクロンの微細な粒子が製膜するため緻密で平滑な皮膜のほか、樹枝状や羽毛状の内部構造をもつ皮膜も形成できる。

PS-PVDは、減圧プラズマ溶射と類似の装置構成であるが、より低圧力の雰囲気中にDCプラズマを膨張させて大きなプラズマジェットを発生させ、粉末原料の大部分を蒸発させて発生する原子・分子種やクラスターを基材上に堆積させるプロセスである。プロセスパラメータによって、緻密な膜や柱状、樹枝状、羽毛状の内部構造をもつ皮膜を形成できる点、基材の側面や裏面にも積層可能な点が特徴とされる。

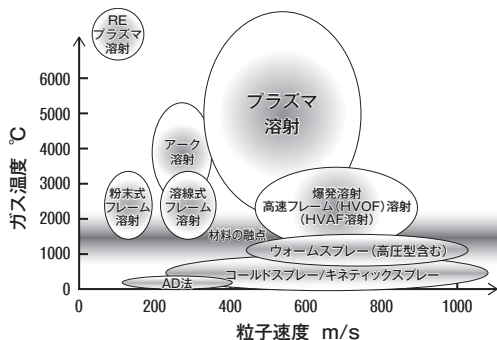


図15.1-1 粒子速度とガス温度による溶射プロセスの分類

15.2 コールドスプレーとウォームスプレー

この章では、コールドスプレー (Cold Spray : CS)¹⁾ とウォームスプレー (Warm Spray : WS)²⁾ について概説する。

前項の図 15.1-1 各種溶射法のガス温度と粒子速度の関係に示したように、フレイム溶射、アーク溶射、プラズマ溶射は、よく溶かして低速で吹き付ける「温度 (溶)」重視型である。一方、爆発溶射、高速フレイム溶射は、半熔融状態の粒子を高速で吹き付ける「速度 (射)」重視型である。この速度重視の顕著なプロセスがCS、WSである。CSは作動ガス温度が材料粒子の融点よりも低いので“コールド”スプレーと呼ばれている。ある意味で粒子が溶けていないので溶射には分類されないかもしれない。CSの名称が普及してしまったが、誤解を招き易いので適切な名称とは言えない。他にはGas Dynamic Sprayあるいは運動エネルギー重視ということでKinetic Sprayとも称されている。WSはCSよりも高温度域のガスを用いたプロセスで、原料粉末を軟化状態に加熱して吹き付けることによりCSでは成膜が困難な材料を成膜することを狙っている。CS、WS法は、高速微粒子衝突による表面被覆技術の一つであり、ここでは概説になるが、詳細については専門書^{3) ~ 8)} および技術解説^{9), 10)} を参照されたい。

15.2.1 コールドスプレーとウォームスプレーの概要

CSは、図 15.2-1 に示すように高圧の作動ガスを加熱して、先細末広ノズルによりガスを超音速流にして、その中に粒子を投入し、固相状態のまま高速で基材に衝突させて付着・積層して成膜させる。作動ガスには窒素や空気、ヘリウムガスまたはそれらの混合ガスなどが使用される。音速の高いヘリウムは粒子をより高速とさせるため緻密な皮膜が得られるが、高価なため一般的に国内では窒素が使用される場合が多い。CSは1980年代にロシアで開発され、開発当初は銅やアルミニウムなどの軟質金属を対象にしていたが、チタンや各種合金などに適用すると付着率が低下し、皮膜が緻密化しにくいという問題がでてきた。その対策として近年ではガス温度を1100℃程度まで上昇させている。

粉末の投入位置は、ノズル後方中心軸線上から投入する軸方向投入 (A/I (Axial injection)) やノズル末広部以降で半径方向からの投入 (R/I (Radial injection)), downstream feeding と

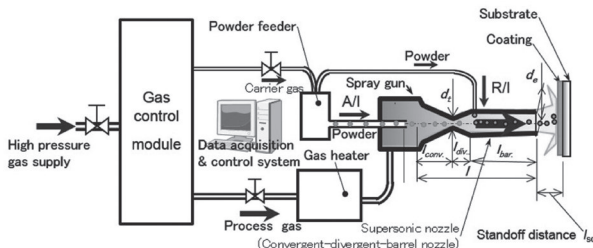


図 15.2-1 コールドスプレー装置の概要図

いう場合もある)の二つの方式がある。A/Iは高压の粉末供給装置が必要になるが後述するように粒子加熱に適したノズル先細部 ($l_{conv.}$ の部位)を通過することから粒子温度が高くなる。R/Iは粉末投入位置が負圧になるため低压仕様の粉末供給装置が使用可能であるが粒子温度が低く付着率が下がり、気孔も幾分増える傾向にある。このような傾向のもと、A/Iでノズル先細部長さ $l_{conv.}$ を延長したり¹¹⁾、粒子を予熱などの手段で、粒子の加熱・軟化効果を取り入れる方向で装置開発が進められている。また、15.2.4でも触れるが、CSでは作動ガスの供給圧力が1MPaより高いか低いかで高压型か低压型のCSに分けられる。低压型CS装置では作動ガス圧力が低いいため粒子速度を高速にすることが出来ないため銅あるいはアルミニウムなどのような臨界速度(15.2.3参照)の低い材料しか成膜できない。また、粒子速度が遅いため皮膜の気孔率がやや高く密着強度および付着率が低いので皮膜品質が劣り成膜コストも高いものになるが、ガス温度を900℃程度まで上げて膜質の向上を狙った装置も市販されている。しかし、アルミニウムのように材料によっては、未成膜粒子によるピーニング効果で緻密化が図られる場合もある¹²⁾。

一方、図15.2-2に示すWSはHVOFとCSの中間的温度領域に位置するプロセスで粒子を溶融させずに軟化状態で成膜させることを特徴としている。物質・材料研究機構で、高速フレーム(HVOF)溶射装置を改良する形で開発されてきた²⁾。図15.2-2の装置では、灯油と酸素を混合・燃焼させる燃焼室の次段に、室温の窒素と混合するための混合室を設け、燃焼ガスに窒素を混合して温度を低下させたガスが、先細末広ノズルを経て超音速流となった所で原料粉末を供給し、直管のパレル部で加速・加熱してから大気中に放出し基材に衝突させて成膜する。

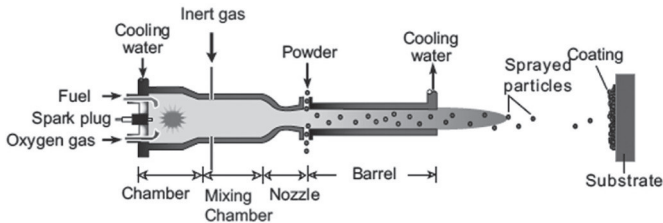


図15.2-2 二段式HVOF (ウォームスプレー) ガンの原理図

15.2.2 ガス流動と粒子飛行挙動

CSとWSを理解するには、ガスの流動と粒子の飛行挙動を理解することが重要である。まず、図15.2-3に、高压CSによる窒素ガスを作動ガスの圧力4MPa、温度1173K(800℃)でガンノズルに導入し直径10μmのCu粒子をそのガス流に供給した場合のガス速度、ガス温度、粒子速度および粒子温度の計算結果を示す¹⁰⁾。また、ガンの寸法を図15.2-4に示す(ノズル膨張比=出口部断面積 A_e /のど部断面積 $A_t=10.6$)。図15.2-3の横軸Distanceが0の位置はのど部(Throat)の始点を示している。-220mmの位置からガスおよび粒子がノズルに導入され+260の位置で外気に噴出されることを示している。ガスの速度と温度、粒子の速度と温度

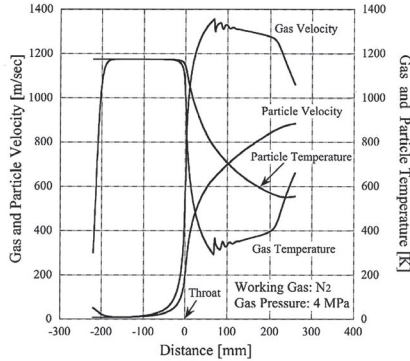


図 15.2-3 コールドスプレーのガスと粒子の速度と温度のノズル軸方向への変化 (数値シミュレーション結果)¹⁰⁾

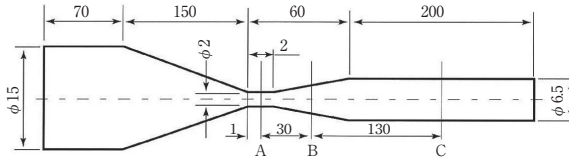


図 15.2-4 数値シミュレーションに使用したコールドスプレーガンの寸法形状¹⁰⁾

がノズル内の位置との関係で示されている。ガスに関する値はノズルの中心軸の値であり、粒子についてはガンの中心を通過した場合の値である。市販の数値流体力学CFDシミュレーションソフトFluent3.5を用いて κ - ϵ 乱流モデルで解析した、ガスは先細部からのど部にかけて速度が上がり、温度が下がる。末広部でガスの速度は急激に高くなり約1350m/sに達するが、一方、温度は300K (27℃)まで急激に低下する。高温のガスのまま推移すると勘違いされる場合が多いが、1173Kの高温のガスでも、粒子がこの高温のガスに曝されるのはノズル先細部だけで、末広部以降では粒子の方が逆に高温になる。つまり、粒子の加熱には、このノズルの先細部が有効であり、前述のようにこの区間を延長して粒子温度を上げることが可能である¹¹⁾。ただし、粒子は投入してある区間でガス温度に達するので過度にこの策細部を長くしても効果がない。

ガスの速度および温度はノズルの末広部から直管部が変わる位置からガス速度およびガス温度の振動が見られる。これはノズルの膨張比が不適切な場合や段差などにより、この位置から衝撃波が発生し、ガス圧力の高い部分と低い部分が交互に発生するためである。粒子はある程度の質量を有し慣性が有るのでその速度は影響を受けない。このようにノズル内径が滑らかに変化しない様な場合衝撃波が発生しガスの流れを乱してしまうのでノズル設計としては望ましくない。しかし、この様なノズル形状を採用している理由はノズル内に粒子が付着してノズルを閉塞するのを避けるためセラミック等の難削材をノズル材料として用いて

いるため加工上の制約からである¹⁰⁾。図15.2-5は、アルミニウム粉末で閉塞されたノズルの例を示す。作動ガスの圧力、温度が高いほどノズル閉塞は起き易くなる。この現象はCS実用化の大きな障害になっている。現状、ノズルを粒子が付着しにくい材料にしたり、ノズルの水冷で対応している。

その後のノズル円筒部では、ガスは管摩擦のために速度が下がり、温度が上がって、その後大気中に噴出し基材に衝突する。この時のガスジェットの膨張状態は、ノズル出口部の圧力 P_e と大気圧 P_{atm} が等しい場合には適正膨張となり、 P_e の方が高ければ不足膨張、 P_{atm} の方が高ければ過膨張となる¹³⁾。ノズル入口部の圧力 P_i によって、ノズルの膨張比 A_e/A_t をどのようにとるかによって決まってくる。ノズルの膨張比 A_e/A_t は準一次元等エントロピー流れでは、式(1)で表される¹³⁾。

$$\frac{A_e}{A_t} = \sqrt{\left(\frac{\kappa-2}{2}\right)\left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} / \left\{ \left(\frac{P_e}{P_i}\right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{P_e}{P_i}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right\}} \quad (1)$$

ここで、 κ はガスの比熱比であり、適正膨張ジェットを指針とし、 P_e に P_{atm} を代入すれば、各ノズル入口部圧力 P_i に対して、膨張比 A_e/A_t が決まってくる。例えば、窒素ガス ($\kappa = 1.402$) で圧力 $P_i = 4\text{MPa}$ [gage] (4.1MPa [abs]) の場合、 $A_e/A_t = 4.49$ である。管摩擦を考慮してこの値より大きめにしてノズルを設計するとよい。

なお、粒子の速度と運動方程式は第1章の式(11)、温度を支配するエネルギー方程式(熱伝達方程式)は第1章の式(18)から放射の項を無視した式を使用している。

図15.2-6は、WS装置内のガス流と投入されたチタン粉末粒子(直径 $30\mu\text{m}$)の温度と速度の分布を圧縮性気体力学の数値シミュレーションによって計算した結果の一例である⁹⁾。計算はノズル中心軸上についての結果である。横軸の x はバレル出口からの距離を表しており、左端はノズルの入り口に対応している。ガスがノズルを通過して膨張するに従い、速度は急速に増加し、その後バレル内壁との摩擦によって徐々に減速していく。バレルを出た途端にガス速度はステップ状に増加するがこれはバレル内部が不足膨張状態であったことに対応している。その後、ガス速度はポテンシャルコアと呼ばれる領域ではほぼ一定に保たれ、その先は再び減速していく。装置内のガス速度は窒素流量が小さいほど高速の傾向があるが、これは主に温度が高い効果による。重要な点は、粉末粒子の速度が窒素ガス流量によらずほぼ一定であることである。他方、ガスと粒子の温度は窒素ガス流量を増加することによって顕著に低下する。窒素ガス流量を500~2,000SLMと変化させると基材を置く $x=100\sim 200\text{mm}$ 付近で粒子温度は1,500~600Kの範囲で変化する。後述するように、この温度変化によって形成される膜の構造は大きく変化する。

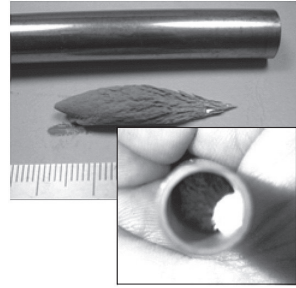


図15.2-5 コールドスプレーにおけるアルミニウム粉末のノズル(内径8mm)内面への堆積(ノズル閉塞:信州大の例)