

秒速 1,000 メートルの高速粒子によるコーティング技術を開発

—チタン合金厚膜を大気中で形成可能に—

平成24年6月14日

独立行政法人 物質・材料研究機構

国立大学法人鹿児島大学

プラズマ技研工業株式会社

概要

1. 材料のコーティング（皮膜の形成）は、材料の耐熱性や耐腐食、耐摩擦性を劇的に改善し、従来にない性能をもった素材に変化させるため、現代の産業に非常に重要な技術です。今回、独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝、NIMS）先進高温材料ユニットの黒田 聖治ユニット長、渡邊 誠主任研究員、荒木 弘主席エンジニアらの研究グループは、国立大学法人鹿児島大学（学長：吉田 浩己）理工学研究科の片野田 洋准教授、プラズマ技研工業株式会社（社長：深沼 博隆）の大野 直行技術部長らと共同で、NIMS オリジナルのコーティングプロセスであるウォームスプレー法¹⁾を改良し、燃焼圧力を従来の四倍に高圧化することによって基材に投射する溶射粒子の速度を 1,000m/s にまで高め、従来は良質な皮膜の形成が困難だったチタン合金の皮膜化を可能にしました。
2. 固体の金属粒子を高速度で基材に衝突させると、粒子は扁平に変形し、基材には凹みができて跳ね返されます。しかし、衝突時の速度がある値を超えると両者の界面で局所的に大きなせん断塑性変形（せん断不安定性）²⁾が生じて表面の酸化物などが排除され、接合が生じます。この技術は 1980 年代にロシアで発見され、この現象を利用したコールドスプレー³⁾と言うコーティングプロセスが現在注目を集めています。NIMS では、さらに粒子を融点以下の適切な温度に加熱することによって皮膜の緻密化を促進できることを見出し、2006 年にウォームスプレーと命名して鹿児島大学、プラズマ技研工業と共同で研究開発を続けてきました。
3. 本研究では粒子速度のさらなる高速度化を目標に、圧縮性気体力学の専門家である片野田准教授が装置の基本設計を行い、プラズマ技研工業が装置を設計・製作し、NIMS で検証実験を実施しました。粒子画像速度法⁴⁾（Particle Image Velocimetry）によって溶射粒子の平均速度を計測したところ、適切な条件下では 30 ミクロン径のチタン粒子の飛行速度が 1,000 m/s に達していることが判明しました。
4. このプロセスを高強度チタン合金の一種で航空機エンジン等に多用されている Ti-6Al-4V 合金⁵⁾の粉末に適用したところ、最適な条件下で気孔率 1 vol%以下、酸素含有量 0.25 mass%（原料粉末：0.15 mass%）の合金皮膜を得ることができました。これはコールドスプレー法で高価な作動ガスであるヘリウムを用いて成膜された結果を上回るものです。
5. 本研究成果は、2012 年 6 月 18 日に広島市鯉城会館で開催される第 95 回日本溶射学会全国講演大会において発表されます。

研究の背景

産業界では、発電設備、航空機等のエンジン、製鉄や半導体等の各種製造設備で一層の高効率化と省資源が求められており、装置を構成する材料はより過酷な使用環境下で長期の使用寿命を求められている。こうした中、材料の表面に工夫をすることで、耐久性を劇的に向上させられる技術としてコーディング（皮膜形成）技術は非常に重要である。その中で溶射^⑤と呼ばれる厚膜コーティング技術は、発明されてから約100年の歴史があり、高速道路や橋梁等の鋼構造物の防食、タービンエンジン等の高温部材の耐熱、製鉄、製紙等のプラントにおける搬送機器の耐摩耗等の保護皮膜としての用途を中心に多くの産業に展開されている。当初は、溶解した低融点金属を圧縮空気で吹き飛ばすという原始的な方法であったが、電気アークで線材を溶融するワイヤーアーク溶射、超高温プラズマを熱源とするプラズマ溶射、超音速の燃焼ガス炎を熱源とする高速フレイム溶射^⑥などが発明され、今日では成膜可能な材料として金属、セラミックス、プラスチック、これらの複合材料と極めて多岐に渡る材料をコーティングできるプロセス群として発展してきている（図1参照）。他の成膜法と比較して、高速度で大面積に厚い膜（50 μm 以上）を形成できる点で工業的に魅力が多いプロセスと言える。ただし、多くは製造設備や高温機器の内部への適用であるために、一般の消費者の認知度は低い。

従来の溶融粒子による溶射にはいくつかの問題点もある。皮膜中には通常、気孔や割れといった欠陥が一定量含まれている。また、金属材料を大気中で溶射すると材料が酸化して酸化物となって皮膜中に分散されるために原材料の特性を十分に維持出来ない場合がある。

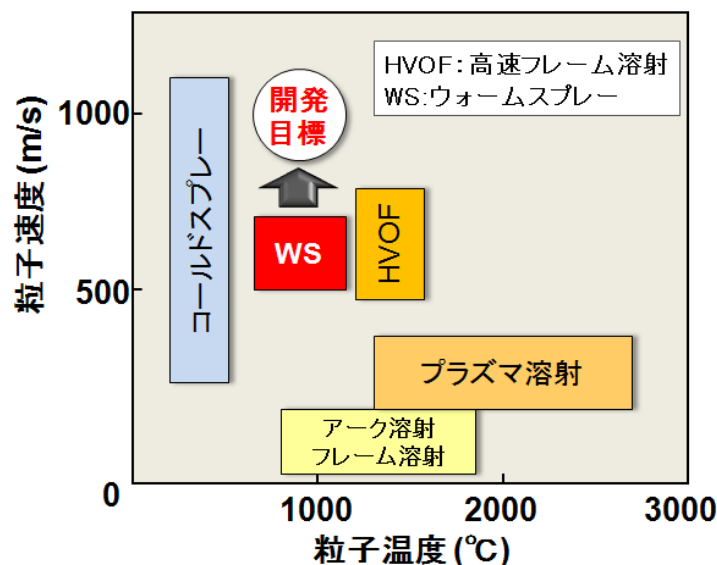


図1 各種溶射プロセスの溶射粒子速度と温度（概念図）。ウォームスプレーについては、溶射速度増加の狙いを矢印で示す。

溶かす溶射から溶かさない溶射への展開

近年の大きなトピックとして粉末粒子を溶融させずに固体のまま高速度で基材に吹き付けて成膜するプロセスの開発がある。コールドスプレーという名前が広く使われるようになっているが、キネティックスプレーなどの呼び名も使われる。この技術のルーツは風洞実験を行っているときに気体の流れの可視化の目的で混入したアルミニウムの粉末が模型の上に固着したことにあり

れている。

コールドスプレー法では、圧縮ガスをノズルから噴き出して超音速流を発生させ、その中に原料粉末を投入して加速し基材に吹き付けて成膜する。粉末を高速度に加速するには、加速に用いるガス流を高速度にする必要があり、高圧ガスを膨張させて超音速流を発生させるノズルの形状設計、ノズル上流の貯気圧、ガスの種類、ガス温度が重要なパラメータである。ガス圧力を上げるとある程度までは速度上昇に効果があるが、限界がある。加速ガスとして窒素がよく使われるが、ガス速度は気体の音速が高いほど高くできるのでヘリウムを用いると格段に高速度に粉末を加速することができるが、ランニングコストも高くなる。また、ガス温度を上げることも効果的で、コールドスプレー装置の開発の一つの焦点として、高温・高圧化が競われている。現状、1,000℃、5 MPaが最高レベルと言われている。

コールドスプレーにおいて、材料毎に成膜が可能となる最低の粒子速度があることが知られており、臨界速度⁷⁾と呼ばれている。ドイツのハンブルグ大学のグループが詳細な数値計算や実験に基づいてデータを出しており、各種の材料を扱う際の指針の役割を果たしている。

NIMS では、2006 年にウォームスプレーというコンセプトを提案した。これは、高速フレイム溶射 (HVOF 溶射とも呼ばれる) とコールドスプレーの中間の温度域の粒子温度を実現するという意味で「ウォーム」という言葉を使った造語であるが、実態は図 2 に示すような HVOF 溶射装置の燃焼室の後段に室温の不活性ガスを混合する混合室を設けた二段式 HVOF 溶射装置である。不活性ガスとしては通常、窒素ガスを用いるが、まず燃料と酸素を完全燃焼条件で十分に燃焼させた後に窒素ガスを混入するために、ガス温度を約 2,000~1,000℃という非常に幅広い範囲で制御可能とした点に特長がある。HVOF の燃焼ガス温度は 2,000℃以上、コールドスプレーは最高でも 1,000℃であり、まさに両者の中間のガス温度流域と言える。コールドスプレーでは、チタンやさらに強度の高い合金の緻密膜を形成することは難しい。強度が高い材料ほど臨界速度が高い傾向があり、さらに粒子が高速度で衝突しても変形しにくいために粒子の間に気孔が残り易いためである。ウォームスプレーは材料の融点より低い軟化が期待できる温度域を使える点にメリットがある。ウォームスプレーに関する研究は国際的にも注目されており、厚膜コーティング分野の国際専門誌 Journal of Thermal Spray Technology (Springer 社) の 2010 年年間最優秀論文賞、2011 年年間最優秀レビュー論文賞を続けて受賞している。

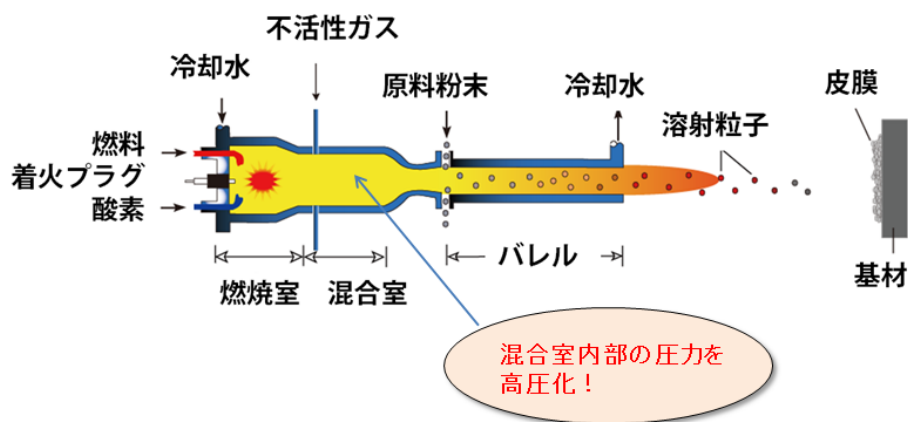


図 2 ウォームスプレー装置の模式図。燃料と酸素を完全燃焼する比率で混合・燃焼させてから不活性ガスを混合してガスの温度を調整し原料粉末を加速する。

成果の内容

平成 22 年度経済産業省戦略的基盤技術高度化事業「次世代コーティングプロセス（ウォームスプレー技術）の開発」（埼玉県産業振興公社が受託）によってプラズマ技研工業株式会社が NIMS、鹿児島大学と共同研究を実施し、高圧型のウォームスプレー装置の開発を行った。鹿児島大学は圧縮性気体力学による基づくノズルの基本設計、プラズマ技研工業は装置の設計、製作を担当し、図 1 中の矢印に示すように粒子温度 1,000℃、粒子速度 1,000 m/s（チタン粒子：30μm 直径の粒子の場合）を目標として開発に成功した。開発の要点は、燃焼室圧力を従来の 1 MPa から 4 MPa に上昇させ、適切な膨張を生じるようにノズル径等を最適化したことである。図 3 は開発されたウォームスプレーガンと制御部の外観であり、デジタル制御によって着火からコーティング施工までほぼ自動で行える。

今回、NIMS において Ti-6Al-4V[®] という高強度のチタン合金の成膜に本プロセスを適用したところ、図 4 で見られるように従来型（1 MPa）に比較して、同じ窒素ガス流量を用いても緻密性と清浄性に優れた皮膜が得られた。図 5 にはより定量的な比較として、断面組織写真（走査型電子顕微鏡使用）から皮膜中の気孔率（体積%）と酸化物割合（体積%）を画像解析で求めた結果を示す。窒素ガス流量が 1,000 或いは 1,250 dm³/min の条件で、気孔率 1 vol% 以下、酸素含有量 0.25 mass %（原料粉末：0.15 mass%）の合金皮膜が得られており、新型（4 MPa）の優位性が明らかである。近年、コールドスプレーを用いた研究発表が複数あるが、窒素ガスを用いた研究では気孔率は 6 % 程度、高価なヘリウムガスを用いて 1 % 程度の値が報告されている。今回の成果は、灯油、酸素、窒素という安価な燃料と作動ガスを用いており、画期的な内容と言える。



図 3 開発された高圧型ウォームスプレー装置の外観。制御パネル内には流量制御バルブ等が収納され PC 制御による自動化を実現、全自動で着火し所定の窒素ガス混合状態に到達・維持する機能を有する。

窒素流量:

500

1000

1500 dm^3/min

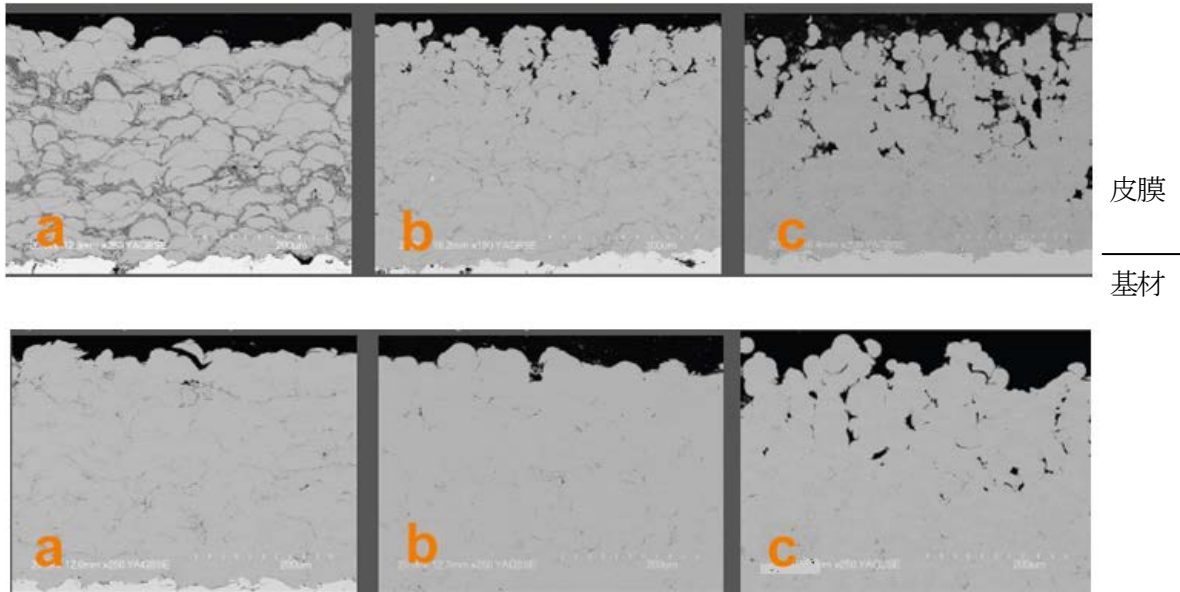


図4 従来型（上段）と新型ウォームスプレー（下段）によって得られたチタン合金皮膜の断面組織の比較

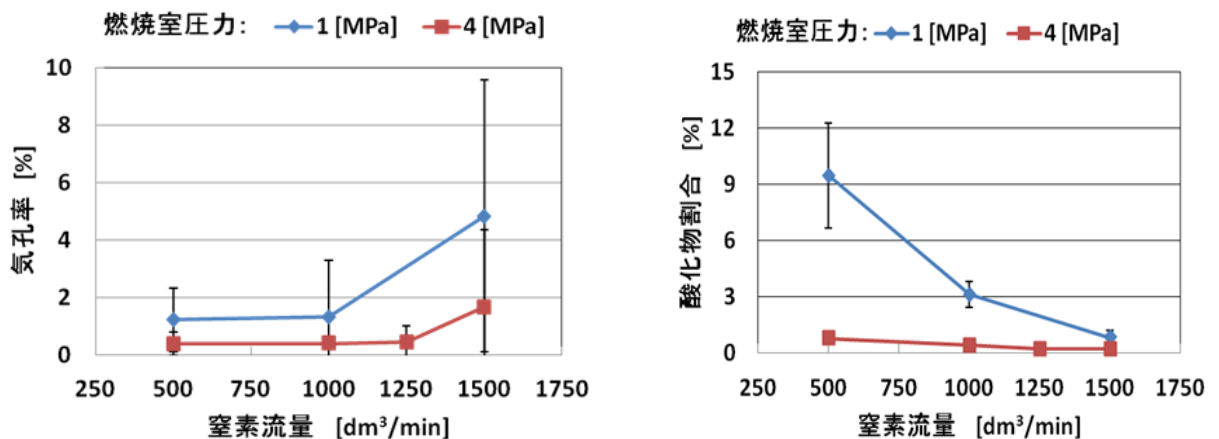


図5 従来型と新型ウォームスプレーによって得られたチタン合金皮膜の気孔率と酸化物割合の比較

波及効果と今後の展開

今回の成果はチタン合金に関するものだが、本開発プロセスは原理的に多くの合金（ニッケル基、鉄基、コバルト基等）や複合材料（炭化物/金属：WC-Co、CrC-NiCr等）に適用可能である。前述の通り各種製造プラントや高温機器では、高温、摩擦、腐食等の過酷な環境で使用される材料が多い。単一の材料で機械的特性と耐環境性を満足させることが困難な場合も多く、そのような場合に本開発プロセスは大気中で緻密性に優れた耐環境コーティングを付与するツールとして有用である。また、損耗した部材の補修も重要な課題となっており、特に高強度合金では補修溶接が困難な場合も多い。そのような損耗部位にウォームスプレー法で補修を行えば、産業機器の長寿命化や健全性

向上に寄与できる。また、原理的にはミリメートルオーダーの厚さの堆積物も形成できるので、成型技術としての可能性も秘めている。

課題としては、高速度の金属粒子の衝突によって得られる膜は、加工硬化のために強度は高いが延性に乏しい傾向があり、使用目的によっては後熟処理によって組織と機械特性の調整を行う必要がある。また、成型技術としての展開には成膜時に発生する内部応力の制御が重要であり、今後の研究課題である。今後、産業的に重要な材料への適用拡大を目指していく。

これらの成果は日本溶射学会春季講演大会（6月18日～19日、広島）で発表する予定である。また、プラズマ技研工業はウォームスプレーに関する特許ライセンスを取得し、今年度より装置販売を開始している。

学会発表

題目：サポイン事業による高圧型ウォームスプレー技術の開発

著者：大野直行、深沼博隆、片野田洋、黒田聖治、渡邊誠、大橋修

雑誌：溶射学会第95回（2012年度春季）全国講演大会講演概要集

他に、関連発表3件を予定している。

用語解説

1) ウォームスプレー

NIMSが2006年に開発した溶射プロセスの一種。各種粉末材料（通常は金属或いは金属とセラミックスの複合材料）を融点以下の軟化状態に加熱し、高速度で基材に投射することによって緻密な皮膜を得るプロセス。従来から工業的に用いられている高速フレイム（HVOF）溶射装置を改良することによって開発された。HVOFとコールドスプレーの中間的な温度領域のガスを用いることからウォームスプレーと名付けた。

2) せん断不安定性

弾丸のような高速飛翔体が金属に打ち込まれると、局所的に非常に大きな速度でせん断変形が生じるために熱が逃げる時間が無く、熔融に近い状態になること。数ミクロン程度のバンド状の領域で生じる事が多い。

3) コールドスプレー

粉末粒子を熔融させずに固体のまま高速度で基材に吹き付けて成膜するプロセス。コールドスプレーという名前が広く使われるようになっているが、キネティックスプレーなどの呼び名も使われる。この技術のルーツは風洞実験を行っているときに気体の流れの可視化の目的で混入したアルミニウムの粉末が模型の上に固着したことにあり、ロシアのパピリン博士がそれを成膜技術へと発展させた発明者として知られている。

4) 粒子画像速度(PIV)法

微粒子の飛行速度を非接触で計測する方法。今回の実験では、シート状のレーザ光を一定の時間間隔で放射し、その中を高速度で飛行する粉末粒子の画像をビデオカメラでとらえ、粒子群の移動距離とレーザ光の発光間隔から平均的な飛行速度を算出した。

5) 溶射

熔融または半熔融状態の粒子を基材に投射することによってコーティングを形成するプロセス。用いる熱源や材料の形態によって多くの種類があり、近年では材料を熔融させないコールドスプレー、ウォームスプレーなどが開発されて用語の再定義も議論されている。

6) 高速度フレイム (HVOF) 溶射

燃料と酸素を混合して高圧で燃焼させたガスをロケットエンジンに似たノズルから膨張させることによって超音速の高温ガス流を発生、その中にコーティング原料の粉末を投入し、基材に高速度で堆積させるコーティングプロセスで溶射法の一種。1980年代に実用が始まり、WC-Coのような硬質耐摩耗コーティングや各種合金の成膜法として実用されている。チタンのような反応性の高い材料はガス温度が高すぎて酸化する点が問題。

7) 臨界速度

せん断不安定性が発生する点に必要な粒子の衝突速度。粒子の材料特性や温度、サイズに依存する。一般に強度が高い合金ほど、臨界速度は高い傾向がある。

8) Ti-6Al-4V

チタンにアルミニウムを6%、バナジウムを4% (重量) を添加した合金。軽量高強度のために航空宇宙分野で大量に使用されている。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構 先進高温材料ユニット
ユニット長 黒田 聖治 (くろだ せいじ)

E-mail: KURODA.Seiji@nims.go.jp

TEL: 029-859-2444

国立大学法人鹿児島大学大学院理工学研究科 機械工学専攻
准教授 片野田 洋 (かたのだ ひろし)

E-mail: katanoda@mech.kagoshima-u.ac.jp

TEL:+1-850-645-0151 (日本時間午後10:30~午前6:30)

プラズマ技研工業株式会社

技術部長 大野 直行 (おおの なおゆき)

E-mail: ohno@plasma.co.jp

TEL: 048-577-1225

不在の場合、開発部 孫 波 (ソン・ハ)

TEL: 048-577-1225

(報道担当)

独立行政法人 物質・材料研究機構

企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026、FAX: 029-859-2017

国立大学法人鹿児島大学

広報センター

〒890-8580 鹿児島市郡元 1-21-24

TEL: 099-285-7035 FAX: 099-285-3854

プラズマ技研工業株式会社

営業部

〒171-0021 東京都豊島区西池袋 1 丁目 18 番 2 号 藤久ビル西 1 号館 6F

TEL: 03-3980-9080 FAX: 03-3980-9083