

コールドスプレー銅皮膜の密着力および粒子付着挙動に及ぼす スプレー角度の影響*

高田 光一*, 榊 和彦**, 出本 卓也**, 湯藤 大樹*

Effect of Spray Angle on Adhesion Strength of Copper Coating and Particle Impact Behavior in Cold Spray*

Koichi TAKADA*, Kazuhiko SAKAKI**, Takuya IDEMOTO**, Daiki YUTO*

Coating adhesion is a critical factor on coating technology. However, the adhesion mechanism of cold sprayed coatings has not understood sufficiently yet. Therefore, there is a limitation to apply cold sprayed coating to industrial products. Generally, shear localization that occurs at the interface between a particle and a substrate during particle impact has a notable effect on adhesion strength of cold sprayed coatings. In this study, spray angle is focused to improve the shearing area and force. And also, the effects of spray angle, substrate hardness and surface roughness on adhesion strength of copper coatings were investigated. The spray angle was varied to six different levels: 30, 45, 50, 60, 75 and 90 degree. Used substrate materials were mirrored or blasted mild steels and mirrored aluminum alloys. In addition, morphology of individual copper particles and coatings were observed. As a result, the adhesion strength of copper coatings on mirrored steel substrates increased with a decrease in the spray angle. The morphology of copper coatings varied depending on the spray angle. Porosity ratio of a coating increased with a decrease in the spray angle.

Key words Cold Spray, Spray Angle, Adhesion Strength, Copper Coating, Sliding Contact

1. 緒 言

数 μm から数 mm 程度の皮膜創製技術の代表である溶射法の一つとして、材料粒子を未溶融のまま成膜するという特長を有するコールドスプレー (Cold Spray, 以下CSという) 法が注目を集めている。CS法は、金属材料の融点に対して低温な作動ガスを超音速流とし、材料粒子をその作動ガスにより加速して、粒子の付着し始める速度 (臨界速度) 以上の高速で基材に固相状態のまま衝突させ、その衝突エネルギーにより生じた金属の塑性変形を利用し皮膜を形成する¹⁾。

コーティング技術では、皮膜がはく離することで部材表面に付与された機能が一挙に失われるため、皮膜と基材の密着は極めて重要となる。現在、多くの研究機関でCS法による皮膜の密着メカニズムが解明されつつあるが、依然高い信頼性を要求されるコーティングが産業に用いられる例は限定的であり、その理解は十分とは言えない^{2), 3)}。

これまで得られた密着機構の代表的な知見の一つとして、

Fig.1 (a) に示すように粒子が衝突する際に、基材との接触面、特に粒子の周辺部で、粒子の変形に伴い断熱せん断変形が生じ、これによる局所的な高温と高い接触圧力によって固相接合が生じると言われている⁴⁾。

本研究では、CS法による皮膜密着性の向上を目的として、この粒子基材間で生じるせん断の面積を、接触面の周辺部の

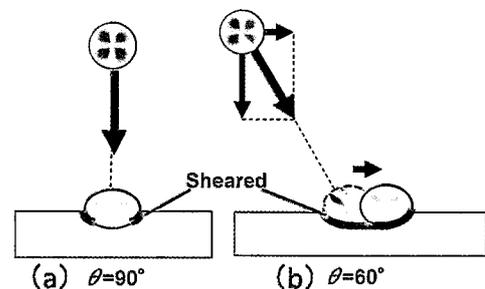


Fig.1 Schematic of impact and adhesion process of sprayed particles.

※原稿受付 2009年12月29日 「日本金属学会北陸信越支部 日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成20年度連合講演会・2008年12月6日
を發展させて執筆」

* 信州大学大学院工学系研究科機械システム工学専攻 (〒380-8553 長野市若里4-17-1)

** 信州大学工学部機械システム工学科 (〒380-8553 長野市若里4-17-1)

* Graduate School of Science and technology, Shinshu University (Wakasato 4-17-1, Nagano City, 380-8553, Japan)

** Faculty of Engineering, Shinshu University (Wakasato 4-17-1, Nagano City, 380-8553, Japan)

みならず接触面全体に拡大することを考えた。その手段として、ノズル中心軸と基材表面とのなす角として定義されるスプレー角度を鋭角化して実験を行った。CS法では、スプレー角度を鋭角とすると衝突速度の垂直方向成分が低下して粒子の付着率が低下するなど否定的な報告がなされており^{5), 6)}、一般的に直角で施工されている。しかし、スプレー角度を鋭角にすることで、粒子が基材に対して斜めに衝突し、基材表面に対し水平方向の運動エネルギーを持って衝突するため、粒子が基材上を滑動して粒子と基材の接触面全体で大きなせん断が生じることが期待できる (Fig.1 (b))。これによって、特にこれまで成膜が困難であった鏡面の軟鋼基材への成膜が可能になると考えた。

本報では、コールドスプレーにおける軟鋼基材上の銅皮膜の密着力に及ぼす、スプレー角度鋭角化による粒子衝突時の基材との滑動付与の影響を検討した。また、基材の表面粗さの影響も検討した。さらに、軟らかいアルミ合金基材を用いた基材硬さが皮膜密着性に及ぼす影響も検証した。

2. 実験方法

2.1 実験装置および施工条件

実験には本研究室で作製したCS装置を用いた⁷⁾。ガンノズルは本研究室で考案した加工の容易なFig.2に示す円筒先細末広円筒型を用いた^{7), 8)}。ノズルの寸法は、入口部径 $d_i = 20\text{mm}$ 、入口円筒部長さ $l_{cyl.} = 0\text{mm}$ 、入口先細部長さ $l_{conv.} = 150\text{mm}$ 、のど径 $d_t = 20\text{mm}$ 、末広部長さ $l_{div.} = 17\text{mm}$ 、円筒部長さ $l_{bar.} = 200\text{mm}$ 、出口部径 $d_e = 8\text{mm}$ とした。なお、今回用いたガンノズルは粉末供給位置が $l_{cyl.} = 0\text{mm}$ となるようにした。溶射条件をTable 1に示す。主な溶射条件として、

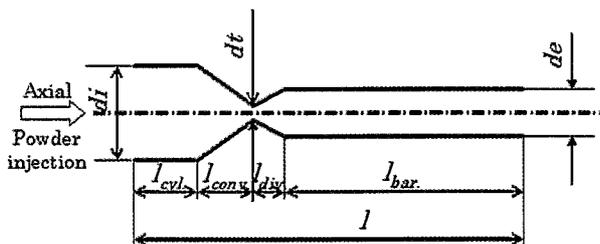


Fig.2 Cross-section illustration of the cold spray nozzle used.

Table 1 Cold spray conditions.

Operation gas	Gas type	Nitrogen
	Nozzle intake pressure P_i [MPa] (gage)	3
	Nozzle intake temperature T_{gi} [K]	623 to 673
Powder feed rate [g/min]		15
Gun traverse speed [mm/s]		20 to 40, 500
Spray distance [mm]		15
Spray angle [°]		30, 45, 50, 60, 75, 90

作動ガスに窒素を用い、ガス圧力を3MPa、ガス温度は623Kから開始しほぼ673Kで終了した。スプレー角度 θ はFig.3のように定義される。溶射距離を15mmと一定に保つため、X-Yロボット (ヤマハ発動機株, HXMA シリーズ XZ タイプ) に固定したガンを基材表面と平行に移動させた。このガンの移動速度は、粒子の付着率に合わせて20mm/sまたは40mm/sで膜厚を300 μm にするために調整した。また、スプレー角度は30°, 45°, 50°, 60°, 75°および90°の6通りとした。

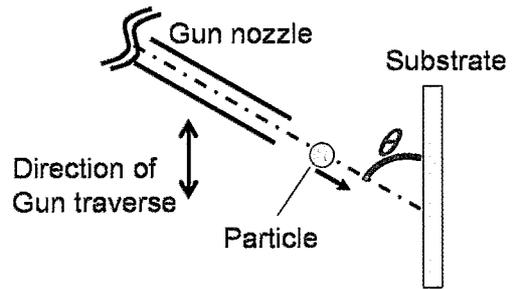


Fig.3 Schematic of spray angle of cold spraying. " θ " indicates spray angle.

Table 2に実験に用いた材料粉末および基材の材質を示す。基材材質として、主に硬さの違いを比較するため軟鋼 (みがき棒鋼用一般鋼材SGD3KM-D, 220HV) およびアルミ合金 (A6063, 77HV) の2種類を用いた。基材の前処理として鏡面研磨を行い、軟鋼基材のみグリッドブラスト (アルミナ, #24) による粗面化を行った。材料粉末には銅 (福田金属箔粉工業株製Cu-HWQ20, 平均粒径19 μm , 84HV) を用いた。Fig.4にこの銅粉末のSEM像を示す。

Table 2 Powder and substrate materials.

Feedstock powder	Material	Copper	
	Mean particle size [μm]	19	
	Vickers Hardness	84HV0.02	
Substrate	Material	Mild Steel (SGD3KM-D)	Aluminum alloy (A6063)
	Vickers Hardness	220HV0.1	77HV0.1
	Surface pretreatment	Mirrored (0.03)	Mirrored (0.21)
	Surface pretreatment (roughness (Ra) [μm])	Blasted (7.91)	Mirrored (0.21)

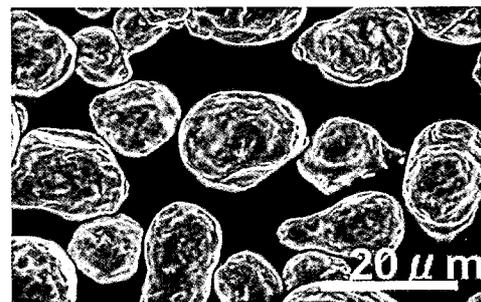


Fig.4 Typical SEM image of copper particles.

2.2 皮膜密着性試験

皮膜の密着力を評価するため、「溶射皮膜の引張密着強さ試験方法 (JIS-H8402)」に基づき、膜厚 $300\ \mu\text{m}$ の銅皮膜を直径 25mm 、長さ 40mm の円筒基材上に作製し、同形状の円筒と接着剤 (住友スリーエム(株)製 EW2010) によって貼り合わせ、引張試験機 (ミネベア(株)製 TCM5000C) およびデータロガ (共和電業(株)製 PCD-100A) を用いて測定した。なお、皮膜の密着力が高いために、アルミ合金基材上の膜厚約 1mm の皮膜も作製し、密着力を測定した。サンプル数 n は5個を基準とし、ばらつきの少ない条件では3個、ばらつきの大きな条件では10個とした。

2.3 皮膜はく離表面観察

皮膜と基材の密着界面の性状に及ぼすスプレー角度および基材表面粗さの影響を観察するため、2.2の密着性試験により皮膜をはく離させ、露出した基材表面をSEM (株日立ハイテクノロジー製 TM-1000) により観察した。アルミ合金基材上の銅皮膜は、一部の条件において皮膜内で破断したため、軟鋼基材表面のみを観察した。

皮膜をはく離した基材などの表面粗さを粗さ計 (ミットヨ(株)サーフテスト SJ-201P) にて測定した。

2.4 単粒子観察

粒子の付着挙動に及ぼすスプレー角度および基材材質の影響を観察するため、皮膜形成の素過程である単粒子を観察した。単粒子は、ガンノズルを高速 (500mm/s) で移動させることにより、粒子同士が重なり合わないように鏡面仕上げした基材上に付着させた。スプレー角度を鋭角とした場合、粒子が付着しづらくなったため、ガンの移動速度を直角の場合より遅くし重ね塗りしてサンプルを採取した。単粒子の付着状況をFE-SEM (日本電子(株)製 JSM-7000F) により観察した。

2.5 皮膜組織観察

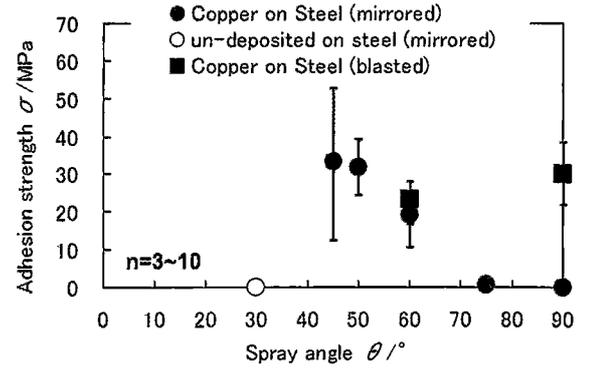
皮膜組織に及ぼすスプレー角度および基材材質の影響を観察するため、皮膜の断面組織を観察した。皮膜を切断し、露出した断面を研磨した後、エッチングを行いSEM (株日立ハイテクノロジー製 TM-1000) により観察した。

3. 結果および考察

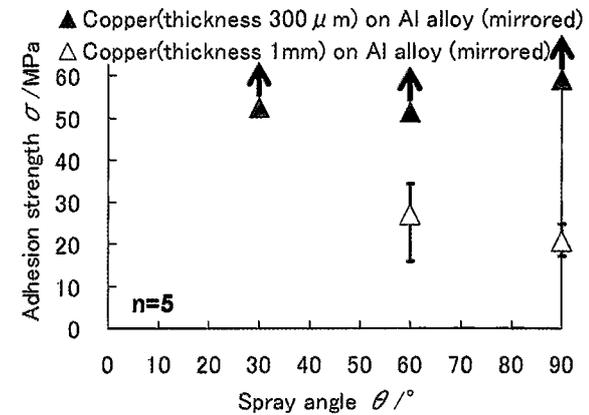
3.1 密着性試験結果

Fig.5に銅皮膜の密着性に及ぼすスプレー角度の影響を示す。(a)は軟鋼基材上、(b)はアルミ合金基材上の銅皮膜である。

Fig.5 (a)より、鏡面研磨を施した軟鋼基材上の銅皮膜は、スプレー角度 θ が鋭角になるに従い密着力が上昇する傾向を示した。すなわち、 $\theta = 90^\circ$ 、 75° では、施工中に付着とはく離を繰り返しながら、やがて成膜するが密着力は非常に低く、ほぼ 0MPa となった。 $\theta = 60^\circ$ 、 50° 、 45° では、付着率



(a) Copper coatings on mild steel substrate.



(b) Copper coatings on aluminum alloy substrate.

Fig.5 Relationship between spray angle and adhesion strength of copper coatings.

(a) Copper coatings on mild steel substrates.

(b) Copper coatings on aluminum alloy substrates.

の低下により皮膜の成長が遅くなるものの、はく離することなく成膜し、スプレー角度が小さくなるにつれて高い密着力を示した。特に、 $\theta = 45^\circ$ において、ばらつきは大きくなったが平均でプラスト基材を上回る約 33MPa を示した。 $\theta = 30^\circ$ では、3.3単粒子観察でも後述するが、基材表面を粗らすのみで成膜しなかった。

一方、プラストを施した基材上の銅皮膜の密着力は、 $\theta = 90^\circ$ よりも鋭角な $\theta = 60^\circ$ の値が低くなった。これは、Fig.6に示すように鏡面基材とは異なりプラストした粗面基材上では、スプレー角度鋭角化による粒子衝突時の滑動が基材表面の凹凸により十分に行えずに、むしろ垂直方向の衝突速度が小さくなったことにより、 $\theta = 60^\circ$ による密着力が低下したものと推察される。

Fig.5 (b)より、鏡面研磨を施したアルミ合金基材上の銅皮膜の密着力は、膜厚 $300\ \mu\text{m}$ とすると、すべてのスプレー角度で密着性試験に用いる接着剤以上の強さとなり接着剤内で破断し、その影響が比較できなかった。そこで、密着力を比較するために、膜厚を約 1mm まで厚くして測定したところ、密着力が測定可能範囲まで低下し、Fig.5 (b)に示すよ



Fig.6 Morphologies of copper particles on blasted mild steel substrate with $\theta = 90^\circ$

うに $\theta = 60^\circ$ のときの密着力が平均で $\theta = 90^\circ$ を上回る結果となった。また、 $\theta = 60^\circ$ で作製した皮膜はすべて皮膜内で破断したため、皮膜と基材間の密着力はこれをさらに上回ると考えられる。

3.2 皮膜はく離面観察

Fig.7に、3.1の密着性試験によって銅皮膜をはく離させた後の軟鋼基材表面の様子とその表面粗さを示す。Fig.7 (a), (b), (c) はすべて軟鋼基材であり、(a) は鏡面上にスプレー角度 $\theta = 90^\circ$ で成膜させたとき、(b) は鏡面上に $\theta = 60^\circ$ で成膜させたとき、(c) はブラスト基材上に $\theta = 90^\circ$ で成膜させたときの、皮膜はく離後の基材表面である。

Fig.7 (a) では、鏡面の軟鋼基材上に粒子が衝突し、軟らかい銅粒子 (84HV) でも高速衝突により硬い軟鋼 (220HV) 上に圧こんが多数生じてさせていることが分かる。同図 (b) では、図の左方向から粒子が衝突することにより、軟鋼基材表面が押延ばされうろこ状になって、かつ (a) よりも表面粗さも大きくなっていることから、斜めに衝突する粒子によって基材表面にも非常に強いせん断変形が生じることが推測される。同図 (c) では、(a) および (b) と比較して、基材表面がブラストにより複雑かつ大きく粗らされていることが分かる。しかし、ブラスト処理した直後の表面粗さが $Ra = 7.91 \mu\text{m}$ であったのに対し、皮膜をはく離した表面粗さは $Ra = 4.88 \mu\text{m}$ と小さくなっていた。これは、銅粒子の高速衝突によってFig.7 (c) のように粗面化された基材の凸部が多少つぶされたためと考えられる。ブラストにより大きく粗面化された基材上の皮膜密着のメカニズムとして、前述したFig.6にも示すように粒子が基材表面の粗面化したすき間に入り込むか、また鋭利な部分に衝突してその鋭利部を押すつぶしながら附着し、それらの粒子の上に銅粒子が積層することによって、そのすき間に充てんされた皮膜と基材間の摩擦力等の機械的な接合が優位に生じると考えられる。一方、鏡面基材上では、比較的表面が平滑であるため機械的接合よりも、福本ら⁹⁾の鏡面のSUS基板上へスプレー角度 90° で噴射した単一銅粒子の密着機構において推測した凝着による密着のメカニズムによるものと思われる。すなわち、粒子と基

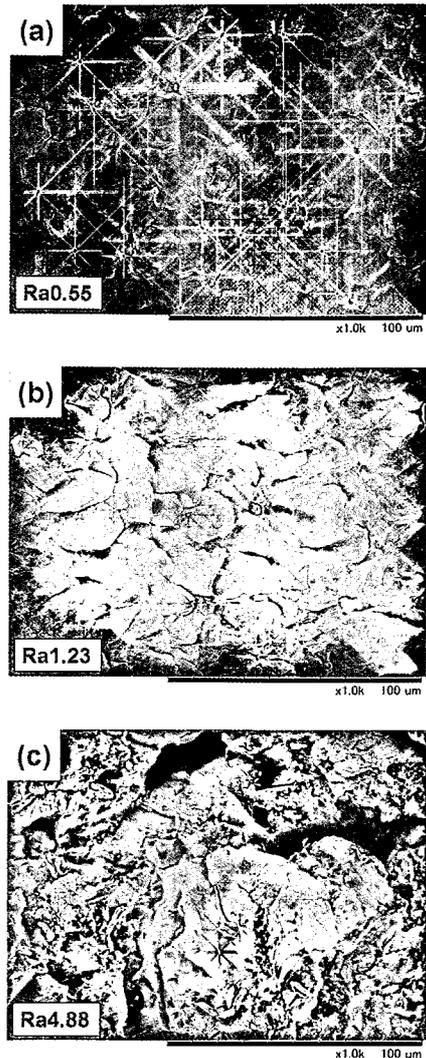


Fig.7 Surface morphologies of mild steel substrates after film detachment by tensile test. (a) mirrored surface and $\theta = 90^\circ$. (b) mirrored surface and $\theta = 60^\circ$. (c) blasted surface, and $\theta = 90^\circ$.

材と接触部との固体間の接合が、粒子衝突による高い圧縮力に基づく凝着による接合が主であると考えられる。さらに、スプレー角度の鋭角化による基材表面での滑動により摩擦熱なども増して、この固体間の凝着力が大きくなったのではないかと推察される。加えて、3.3皮膜断面組織観察で後述するように、スプレー角度が小さくなるにつれて皮膜内の気孔が大きくなるため、皮膜内の圧縮性の残留応力が緩和されることも推測でき、鏡面仕上げした軟鋼基材上でのスプレー角度の鋭角化による銅皮膜の密着力が向上した要因の一つであると考えられる。これら2つの密着機構の支配割合などの詳細は、今後の課題とする。

3.3 単粒子観察

Fig.8に、銅の単粒子の附着形態に及ぼすスプレー角度 θ および基材材質の影響を示す。代表として、 $\theta = 90^\circ$, 60° , 30° で得られた粒子を示す。

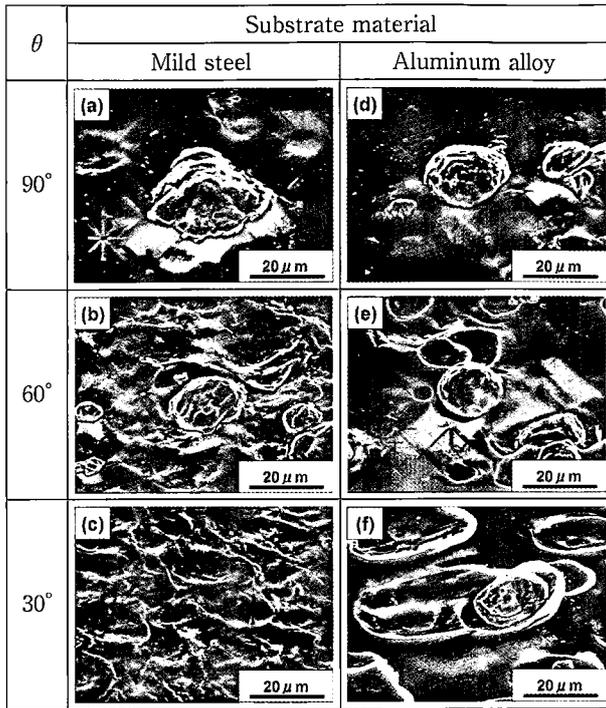


Fig.8 Morphologies of single copper particle on polished substrate.

Fig.8 (a), (b), (c)より, 鏡面の軟鋼基材上において, $\theta = 60^\circ$ では 90° よりも粗れた表面に付着することが分かる. これは, $\theta = 60^\circ$ では粒子が付着するまでに多数の粒子の衝突による粗面化が必要であったため, スプレー角度の鋭角化による垂直方向の粒子衝突速度が低下する分, 基材表面の粗面化による活性化^{10), 11)}が必要であったと推察される. $\theta = 30^\circ$ では, 基材表面が粒子衝突方向に従って円状の重なりにより粗らされるが, 付着した粒子は全く見られなかった. また, Fig.8 (b)より, Fig.1 (b)のモデル図のように軟鋼基材上で粒子が滑動しながら付着することが示唆される.

一方, Fig.8 (d), (e), (f)より, 軟らかいアルミ合金基材上において, スプレー角度が鋭角になるに従い, 粒子は基材表面をより長く滑動し付着することが分かる.

以上から, 粒子が, 基材に対して水平方向の運動エネルギーによって基材上を滑動し, 衝突時のせん断変形が粒子の極部を含めた接触面全体で増加され密着力を向上させたと考えられる. また, 基材に対し垂直方向速度の低下により付着しにくくなった粒子が, 基材表面上を擦過することによって基材表面形状が複雑化し, かつ酸化膜等が除去され清浄面となり密着力が高まったと考えられる. すなわち, Fig.5の密着試験結果で示した鏡面の軟鋼基材上において, $\theta = 60^\circ, 50^\circ, 45^\circ$ では, 基材垂直方向の粒子速度が低下するが, 水平方向の速度が生じることにより, 十分に基材表面が活性化した後, 滑動しながら付着することにより密着力が高まったと考えられる. $\theta = 75^\circ, 90^\circ$ では垂直方向の速度が高すぎ,

十分に基材表面が活性化される前に成膜するため, 密着力が低くなったとも考えられる. $\theta = 30^\circ$ では, 基材表面が粗らされるものの, 直交方向の粒子速度が銅粒子の臨界速度より低過ぎるため基材表面に粒子が付着しにくくなり成膜しなかったと考えられる⁵⁾.

3.4 皮膜断面組織観察

Fig.9に, 銅皮膜組織に及ぼすスプレー角度 θ および基材材質の影響を示す. 代表として, 鏡面仕上げした基材上の $\theta = 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ$ で得られた皮膜を示す.

Fig.9 (a), (b), (c)より, 軟鋼基材上においては, Fig.5 (a)でも示したように, $\theta = 60^\circ$ および 90° でも皮膜が得られ, $\theta = 90^\circ$ では施工後, 皮膜断面サンプル作製のための切断時にはく離れた. $\theta = 60^\circ$ では, 皮膜内にスプレー角度の方向に沿って積層成長した組織となり, その組織間に生じた気孔が見られた. Fig.9 (d), (e), (f)より, アルミ合金基材上においては, すべてのスプレー角度で皮膜が得られた. また, Fig.9 (b)と同様に, 皮膜組織がスプレー角度に沿った方向に成長した組織で, 鋭角になるに従い気孔が多くなった.

スプレー角度を鋭角とすることにより, 材料粉末よりも硬質でかつ平滑な基材上に, 高い密着力を有する皮膜が作製で

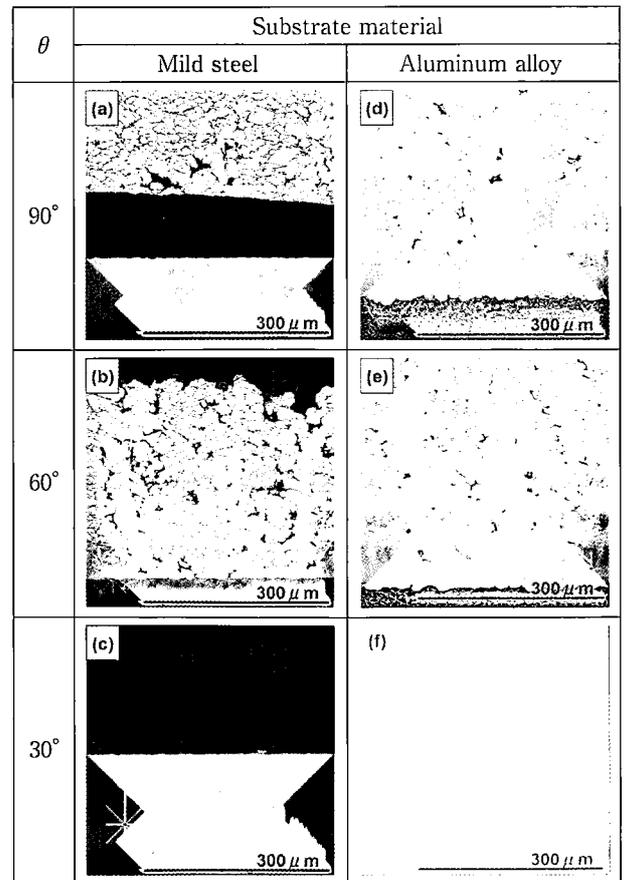


Fig.9 SEM images of polished and etched cross-section of copper coatings on polished substrates.

きたことは画期的であり、今後硬質な金属材料への粗面処理無しでの成膜や、セラミックスなどのといったプラストによる粗面化が難しい硬質材料への適用が大いに期待される。

4. 結 言

- (1) 鏡面の軟鋼基材上において、銅皮膜の密着力は、一般的なスプレー角度 90° およびそれに近い 75° ではほぼゼロに近い値となる。しかし、スプレー角度 60° から 45° ではスプレー角度が鋭角になるに従い増加し、プラストにて粗面化した基材上の密着力を上回った。しかし、さらに鋭角化すると皮膜は付着しなくなる。鏡面仕上げしたアルミ合金基材上においても、スプレー角度 90° よりも 60° とした方が高い密着力を示した。
- (2) 銅粒子の付着形態は、スプレー角度、基材材質および基材表面の粗さによって大きく異なった。鏡面のアルミ合金基材上においてはスプレー角度の鋭角化により粒子が基材上を滑動しながら付着することが観察された。一方、鏡面の軟鋼基材上においては、基材表面を滑動しながら粗面化し、ある程度の粗さになると粒子が付着し成膜を開始した。
- (3) スプレー角度を鋭角とすると、皮膜内の気孔が増加し、皮膜がスプレー角度に沿った気孔を有する組織となった。
- (4) 粒子衝突時の水平方向の運動エネルギーが、CS法による皮膜の密着性向上に大きく寄与することが示唆された。

謝 辞

銅粉末を供与頂いた福田金属箔粉工業株式会社、粉末供給装置を貸与頂いたプラズマ技研工業株式会社に謝意を表します。サンプルの作製に協力いただいた本学学生永田孝一郎君（現株式会社自動織機）に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. P. Alkimov, A. N. Papyrin, V. F. Kosarev, M. M. Shushpanav: Gas Dynamic Spraying Method for Applying a Coating, US patent No. 5302414 (1994)
- 2) V. K. Champagne (editor) : The cold spray materials deposition process, Woodhead Publishing, Cambridge (2007), 148.
- 3) S. Hartmann: New industrial applications for cold spraying, Proc. of the 8th HVOF Colloquium, Erding (2009), 175-180.
- 4) T. Schmidt, F. Gartner, H. Assadi and H. Kreye: Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, Acta Materialia, 54 (2006), 729-742.
- 5) C. -J. Li, W. -Y. Li, Y. -Y. Wang, H. Hukanuma: Effect of spray angle on deposition characteristics in cold spraying, Proc. of Thermal spray2003, Orland (2003), 91-96.
- 6) G. Li, X. -F. Wang, W. -Y. Li: Effect of incidence angles on bonding performance in cold spraying, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 17 (2007), 116-121.
- 7) K. Sakaki, N. Huruhashi, K. Tamaki and Y. Shimizu: Effect of nozzle geometry on cold spray process, Proc. ITSC 2002, Essen (2002), 385-389.
- 8) K. Sakaki, M. Takahata, K. Takeda, S. Shinkai, T. Hosono and Y. Shimizu: Effect of the increase in the entrance convergent section length and geometry of the gun nozzle on properties of cold sprayed copper and titanium coatings, CD-ROM of Proc. ITSC 2008, Maastricht (2008), 1240-1245.
- 9) 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.
- 10) A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkimov and V. Fomin: Cold Spray Technology, Elsevier, Oxford, (2007), 41.
- 11) 小川和洋：コールドスプレーによる機器・構造物の損傷修復の検討，機能材料，29-7 (2009)，59-66.