

信州産学官連携機構

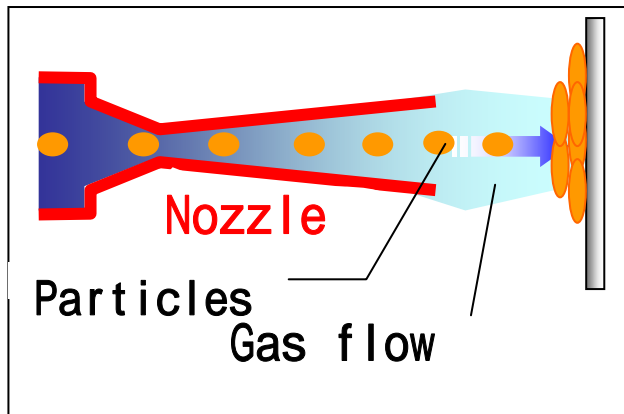
新技術説明会

ライフサイエンス, 工学(材料・電子・情報・福祉・環境)

開催日 平成22年8月24日(火) 13:40 ~ 14:10

会場: 科学技術振興機構 JSTホール

コールドスプレ の可能性と 皮膜密着力の改善



Promising Field in New Thermal Spray Technology "Cold and Kinetics Spraying" and Improvement of Copper Coating Adhesion Strength



国立大学法人 信州大学
工学部機械システム工学科

准教授 榊 和彦

<http://mplab.shinshu-u.ac.jp/>



1. 研究の背景

表面改質技術の重要が増す(見直される)

- 環境問題の解決策とも関連し, 機器の高性能化を図るため**部材がますます過酷な環境下で使用され**, 部材の外界との接点である表面の高性能化
- 機器の長寿命化(補修技術)

but 複合化は廃棄物処理を複雑化

溶射技術は, 厚膜創製プロセスとして各種産業分野における重要な基盤技術... 航空機のジェットエンジン, ガスタービン, 製鉄, 製紙のロールなどなど...

新しい溶射技術: 固相成膜**コールドスプレー**に注目... 熱変質がない

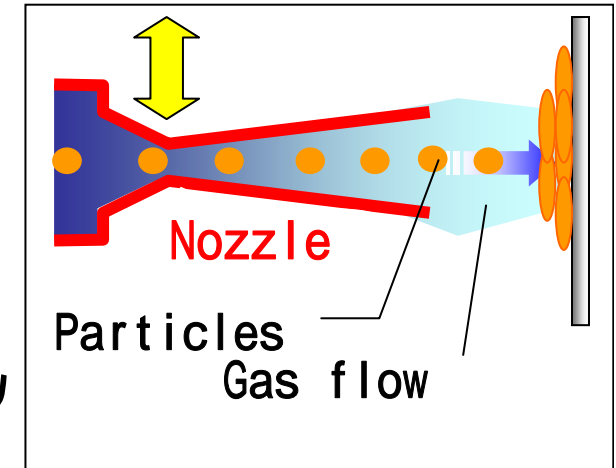


新技術の概要

- コールドスプレーは、高速で粒子を衝突・積層させて熱変質のほとんどない金属皮膜を形成できる新しい溶射技術
- その特徴とアプリケーションの可能性
- 平滑な基材への密着力改善の方法

コールドスプレー(Cold Spray)とは??

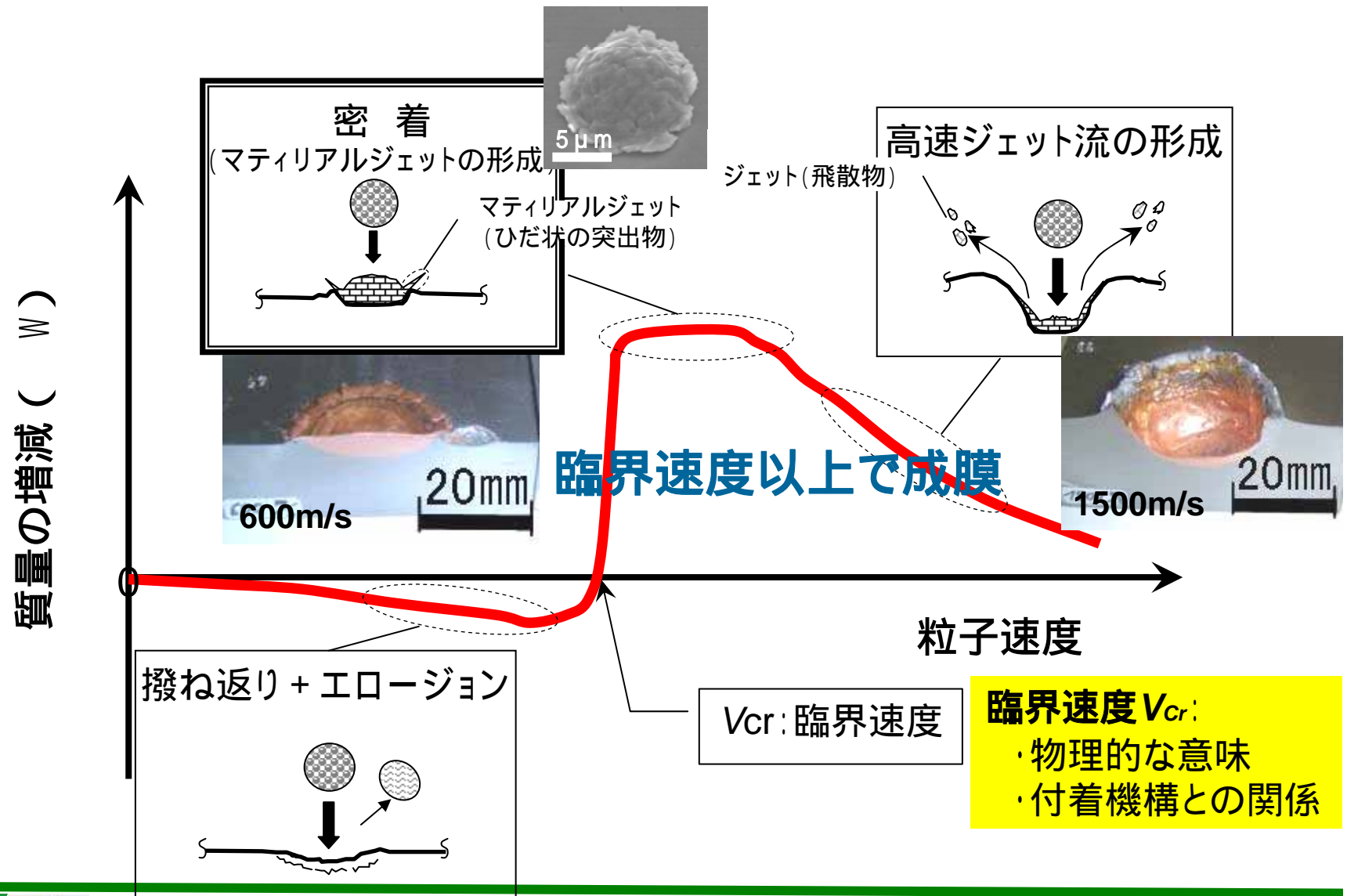
- ❁ 新しいコーティング技術
- ❁ ロシア(シベリア)で1980年(1983)代に発見
- ❁ 特許:
 - ❁ (U. S. Patent No. 5,302,414 in 1994),
 - ❁ (the European patent 0 484533 B1 in1995)
- ❁ 金属、合金、ポリマー、混合物を金属、セラミック基材上に成膜.



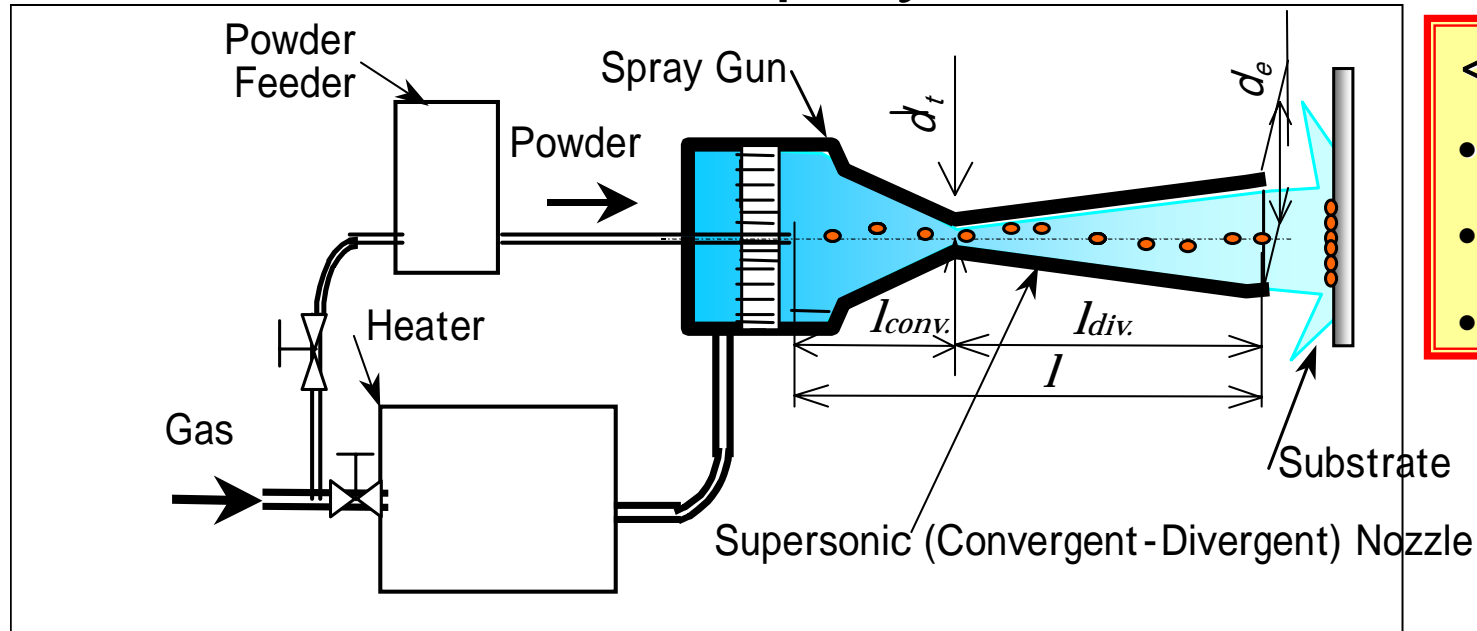
- ❁ Coldとは：**粉末材料の融点，軟化点より低温（室温～1000）のガス**をノズルにて超音速化
- ❁ 粒子を**固相状態**のまま高速(300～1200 m/s)で**大気中**にて、基材に衝突、堆積、成膜（高い成膜速度）.
- ❁ 固相（液化しない）
- ❁ 変化の回避？：**粒子の結晶粒径、化学組成、相組成**.
- ❁ 皮膜特性：ち密（材料によりポーラス）、酸化の抑制・回避、**圧縮性残留応力**

コールドスプレーにおける**臨界速度**の概念:

写真は20mmの銅球を鉄鋼基材へ衝突させたCS模擬実験(ドイツHelmut Schmidt大)



Cold Spray 装置の概略



<装置の重要因子

- ノズル設計
- 粉末の安定供給
- ヒーターの設計

- 窒素、ヘリウム、空気などの高圧ガス ($\sim 5\text{MPa}$) を電気炉などのヒーター加熱 (室温 $\sim 600 \sim 1000$ 程度)
- 先細末広 (ラバル) ノズルにて超音速流
- 粉末 ($5 \sim 40 \mu\text{m}$) を粉末供給器からノズルへ供給して、加速・加熱
- 作動ガスと材料粒子を高速 (500m/s 以上) で基材に吹きつけ、粒子が基材に衝突、堆積、成膜

コールドスプレー法の長所

皮膜の長所: **熱応力の除去, 酸化, 熱変質の抑制, 緻密, 密度, 熱及び電気伝導率が高い**

圧縮性残留応力の皮膜で厚膜が作製可能 (成形技術としての可能性)

高い付着率 (粉末材料, 粒子速度に依存)

ヒュームが発生しない

基材の入熱量の抑制

加工硬化による高い皮膜硬度

印は他の溶射法も含めての特徴

必要最小限のマスキング … スプレー距離短く、スプレーパターンがほぼノズル出口形状に

シンプルな装置

皮膜形成速度が高い (高速成膜)

大気中の施工で, 加工寸法に制限がない

基材の温度を比較的低温に保って成膜可能

ドライプロセスであり, 廃液処理などの環境への負荷が小さい

現地施工が可能 (携帯型CS)



コールドスプレーへの期待

- CS法は従来の溶射に替わる表面改質技術
- 溶射で扱えない成膜材料(例えば昇華しやすい材料)が可能, 新たな用途への適用
- 溶接代替としての構造物の欠陥補修技術としても期待 溶接熱影響(HAZ)が避けられ, 特殊技能も必要なし

コールドスプレーの短所

不十分な基礎的な成膜メカニズムの理解と皮膜特性の解明, 少ないデータベース
大量の消費ガス

粉末を使用(材料費が高い)

ノズル内への微粒子の付着・堆積

使用粒子径が比較的細かい(5 ~ 40 μm), 材料によっては粉じん爆発の対策が必要

衝突速度による粒子間の接合状態の差異により皮膜特性が異なる

基材材質(特に硬さ)により皮膜密着力が異なる

1MPa以上のガスを使用する場合は, 高压ガス保安法の適用対象

皮膜特性が材料本来の特性を示さない(気孔, 介在物などの欠陥を含む積層構造の皮膜)

密着力の膜厚依存性・・・(厚くなるとはく離する)

小さな基材や小さい曲率半径を持つ基材に対し付着率が悪い

溶射パラメーターと特性の因果関係が未解明

騒音, 粉塵などへの対策が必要

基材材質の選択範囲が他の溶射より狭い

皮膜の基材との密着力の評価法が未確立

硬質粒子をA/I 供給、ノズルのど部の磨耗



各種 基材と皮膜材料(粒子)の成膜の組合せ

出典: 信州大, 永田, 榊, 他, コールドスプレーの粒子付着状況に及ぼす金属粉末と基材の材質組合せの影響. 日本溶射協会第89回(平成21年度春季)全国講演大会講演論文集, 110, 19-20, 2009.

Soft → Hard

		Substrate (Mirrored)																
		Resin	Metal									Glass		Ceramic				
		Glass epoxy	A1050	A6063	Copper	Brass	Steel	Ti	Mo	SNCM	SUS316L	Soda glass	Pyrex	AlN	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃		
Particle	Al	x			-													
	Cu	x												x				
	SUS316L	x										x						

硬さ: 粉末 < 基材

Soft
↓
Hard

: deposited , : flaking , : flaking with substrate , x : erosion



CS法の実用化に向けた課題 ～ 皮膜の密着力～

密着力の膜厚依存性・・・はく離する
皮膜-基材によって密着力が異なる・・・セラミ
ック, ポリマーのメタライズ化??への支障

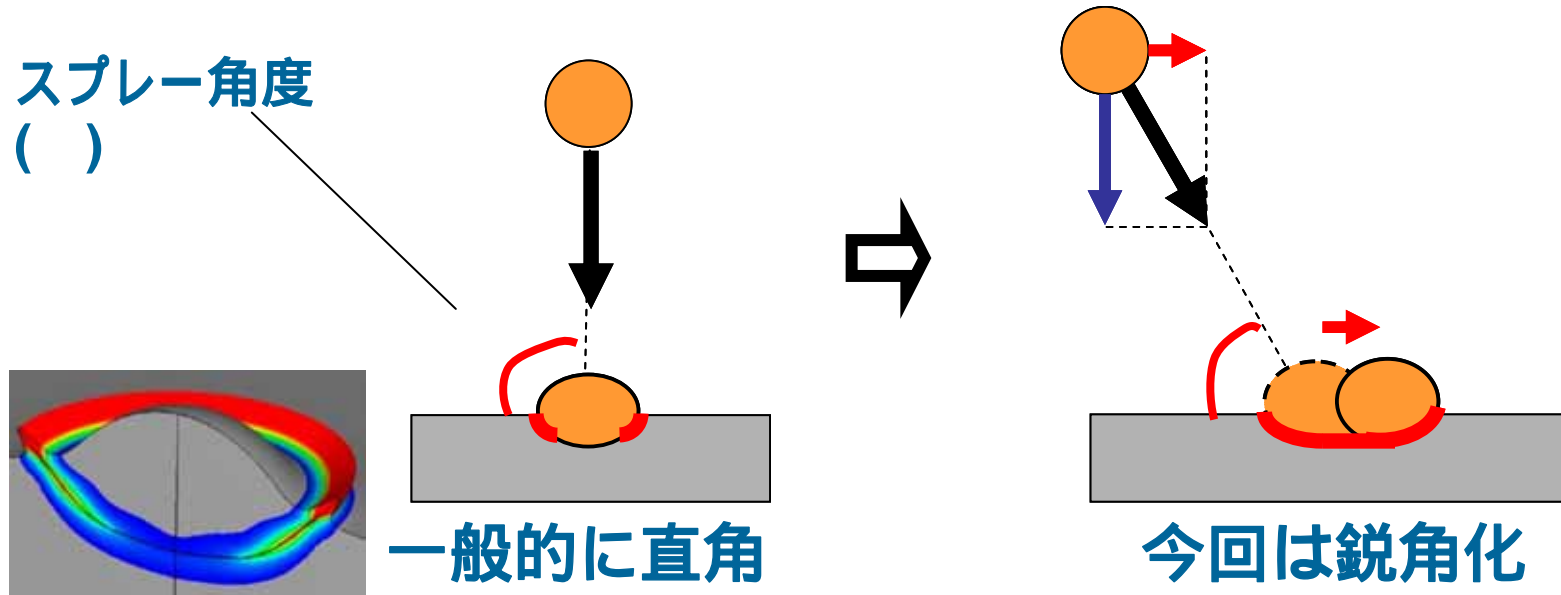
< 新技術の概要 >

CSにおける, 平滑な基材への密着力改善の方法



新技術の特徴，従来法との相違

スプレー角度鋭角化による皮膜密着力の改善



ねらい!

- ・粒子速度の**水平成分**が生じる
- ・粒子が基材上を**滑動**
- ・せん断変形を**拡大**

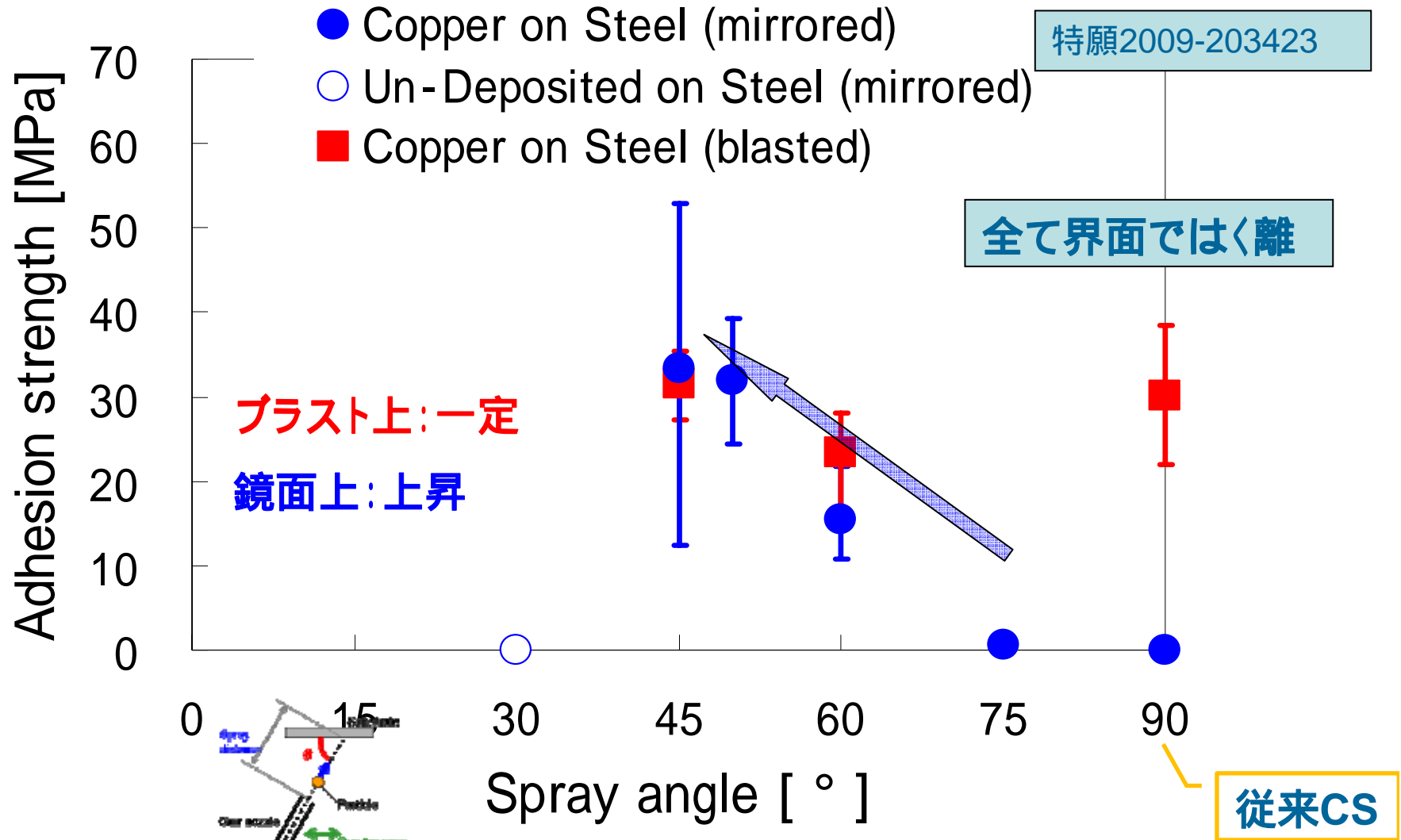
鋭角化に関する報告は少ない
粒子付着率の低下などが指摘

C., j., Li, et al., Advancing the Science
& Applying the Technology, 2003, pp.91-96.

新技術の特徴，従来法との相違

銅皮膜密着力に及ぼすスプレー角度と前処理の影響

高田光一，榊 和彦ほか: 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，溶射, 47-1, p.8-13, 2010.



企業への期待

- a. 各種アプリケーションの提案(皮膜材料-基材)
- b. 未完の技術を育む環境, 姿勢

< 想定される用途 >

スパッターのターゲット

ガスタービン部材などの補修

金属ニアネットシェイプの部材創製

< 新技術の特徴 : 想定される用途」の他に、異分野などで本特徴を活かした用途 >

パワーユニットデバイスのセラミック基板への金属皮膜の作製

リチウムイオン電池などの二次電池の電極作製

インプラント部材のコーティングと部材創製

本技術に関する知的財産権

a. **金属皮膜の形成方法及び金属皮膜**, 特願2009-203423

< その他公開された共同出願特許など >

b. **ピストンリング及びその製造法**, 特許第389041号 (2006)

c. **摺動部材およびその製造方法**, 特許第4389026 (2009)

d. **コールドスプレー用ノズル及びコールドスプレー被膜製造法**, 特許第4310251号 (2009)

e. **コールドスプレー用粉末及び皮膜形成方法**, 特開2008-231527

f. **硬質皮膜の形成方法**, 特開2009-197276

g. **アルミニウム積層体の製造方法**, 特開2009-215575

h. **積層体の製造方法**, 特開2009-215574

発表者: 多方面の技術雑誌への技術解説など多数

CSの国内でのパイオニア(1999~)

コールドスプレ の概要と最新動向, **溶射**, 47-3, p.113-119, 2010.

新しい溶射技術コールドスプレ の基礎と応用, **素形材**, 51-6, p.9-13, 2010.

コールドスプレーによるコーティング技術, **塗装工業**, 44-12, p.451-460, 2009.

コールドスプレ-の可能性を探る, **溶接ニュース**, 2009年9月8日8面.

監修, 分筆, コールドスプレー / キネチックスプレーの概要と最新動向, **機能材料**, 2009年7月号, p.5-15, 2009.

新しい溶射法コールドスプレーの現状と課題, **表面技術**, 59-8, p.490-494, 2008.

コールドスプレー法によるコーティング, **工業調査会 国際技術情報誌「M&E」**, 11月号 35-12, 132-134, 2008.

溶射法の発展とコールドスプレーの概要, **日刊工業新聞**, 29-31面, 2007年9月20日.

コールドスプレーの概要ならびにその軽金属皮膜, **軽金属学会誌**, 第56巻, 第7号, p.376-385, 2006.

最新のコーティング技術 コールドスプレー, **溶接技術**, 第53巻, 第10号, p.64-71, 2005.



産学連携の経歴

- 個別には十数社と共同研究・・・特許出願など
- 平成16年9月～17年3月:「高速微粒子衝突を利用した革新部材創成に関する調査研究」¹⁾
(財)次世代金属・複合材料研究開発協会を中心に大手の重工・重電・材料メーカーなど
- 平成17年度10月～19年3月:2期「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ージビリティスタディ」²⁾・・・ガスタービン部材評価(日立), ボイラーチューブ部材評価(IHI), 航空機部材評価(MHI), 耐摩耗部材評価(三井造船)
< (財)素形材センター 次世代材料技術室RIMCOF HP >
 - 1) FH16「高速粒子衝突を利用した革新部材創製に関する調査研究報告書」(要旨)
 - 2) FH17.FH18「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ージビリティスタディ報告書」(要旨)



お問い合わせ先

信州大学

ナノテク・材料, IT分野コーディネータ

宮坂 秀明 (みやさか ひであき)

〒380-8553 長野市若里4-17-1

信州大学工学部内 地域共同研究センター

電話: 026-269-5627

ファクシミリ: 026-269-5630

e-mail: miyasaka@shinshu-u.ac.jp