

溶かさない成膜・接合技術と廃止措置への取り組み

東北大学 大学院 工学研究科
 附属先端材料強度科学研究センター
 (旧 附属エネルギー安全科学国際研究センター)

市川 裕土, 小川 和洋

本日の発表内容

・溶かさない成膜・接合技術

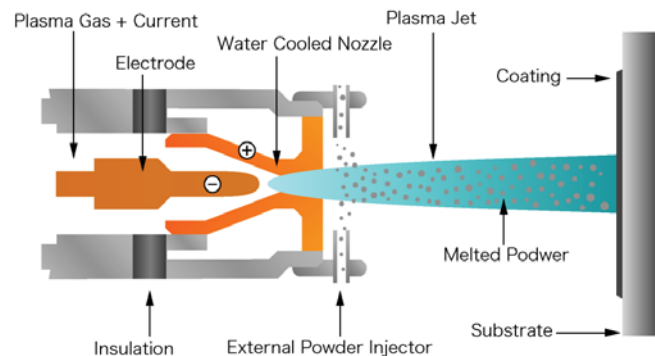
- ・溶かさない溶射 = コールドスプレー法
- ・その特徴
- ・適用検討例
- ・メカニズム検討

・廃止措置への取り組み

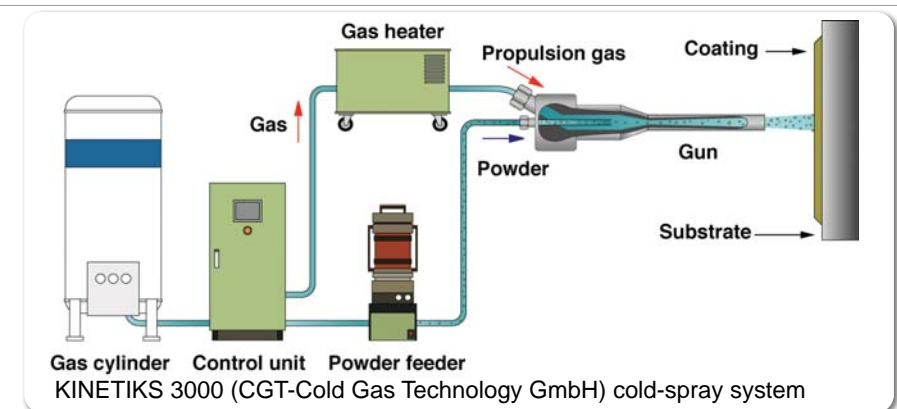
溶射とは

燃焼又は電気エネルギーを用いて溶射材料を加熱し、溶融又はそれに近い状態にした粒子を素地に吹き付けて皮膜を形成する

JIS規格 溶射用語 (JIS H 8200:1998)



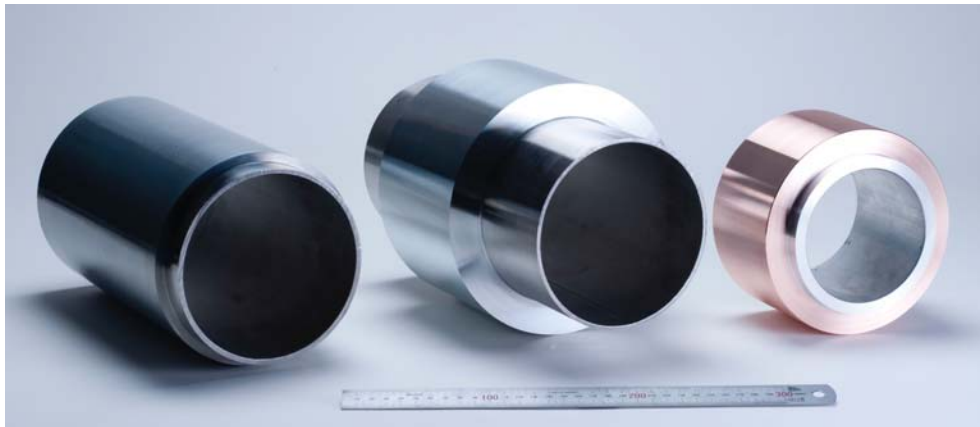
コールドスプレー法



The cold spray technique uses high velocity gas flow to be deposited small solid particles to the substrate.

Impact velocity: 500-1500 m/s, Particle size: several dozen μm

Thick deposition



Cold-sprayed thick depositions
(Given by PLASMA Giken, Japan)

コールドスプレー法の特徴

1. 装置が比較的シンプル。市販の要素部品が利用可能なため、コストの低減。
2. 熔融や液体から固体への変化の回避
3. 供給した粒子の大きさ（結晶粒の成長がなく、微小結晶構造の残存が可能）
4. ち密な皮膜
5. 高い生産性
6. 厚膜形成が可能
7. 密度、熱および電気伝導率が高い皮膜
8. 基材への入熱量が抑制

成膜に成功した材料

アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ステンレス、ニッケル、ニッケル基超合金
一部酸化物系セラミックス、ポリマー etc

コールドスプレー装置

低圧型コールドスプレー装置

高圧型コールドスプレー装置



装置の特徴	小型軽量	据え置き
期待されるアプリケーション	On-site 補修	LPPSの代替
粒子速度	低速 (300-500 m/s)	高速 (500-1500 m/s)
作動ガス	Air	He, N ₂ gas
ガス圧力	6 bar	30 bar
ガス温度	Up to 350 °C	Up to 600 °C
成膜効率	低い (10%以下)	極めて高い (95%)
対象材料	軟質金属材料のみ (Al, Cu etc.)	幅広い金属 (Al, Cu, to WC, Ni alloy etc.)

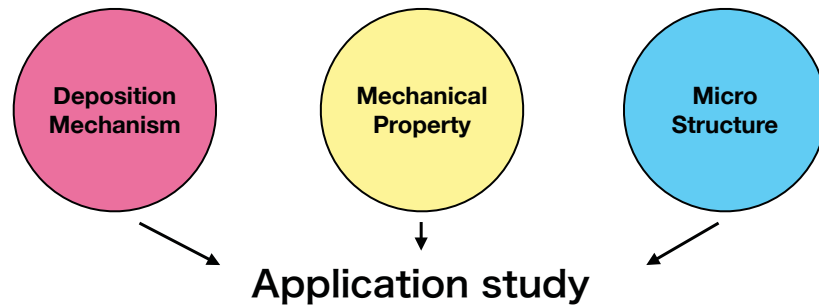
想定されるコールドスプレーの適用部位

発電プラントにおいて想定されるコールドスプレー適用部位

適用部位	適用技術
発電用ボイラ (加熱器)	高温耐食性皮膜, 肉盛り補修
ガスタービン (タービン翼)	MCrAlY系耐熱皮膜, 肉盛り補修
蒸気タービン (ノズル, タービン翼)	サーメット系超硬質皮膜 超高温タービン翼皮膜, 肉盛り補修
各種弁類 (弁体, 弁座)	耐食・耐摩耗皮膜, 肉盛り補修

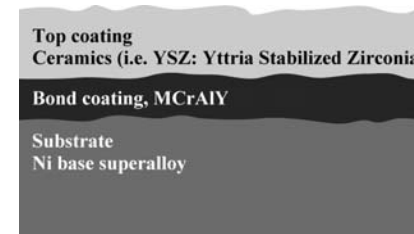
東北大学での取組み

- コールドスプレー法によって従来は作製できなかったさまざまな構造部材作製の可能性が広がっている。このコールドスプレー法を実用化するためには、成膜メカニズム、機械的特性の把握、微視組織の解明が必要不可欠である。
- 本技術の実機適用・実用化のための基盤研究
- 本材料に対するアプローチを通して材料科学の発展につなげる。



実用材料への適用検討例: 熱遮へいコーティング(TBC)ボンドコート材

MCrAlY コーティング



TBC coated turbine blades
(Bond coat: MCrAlY)

MCrAlY

M (Ni and/or Co) + Cr, Al, Y

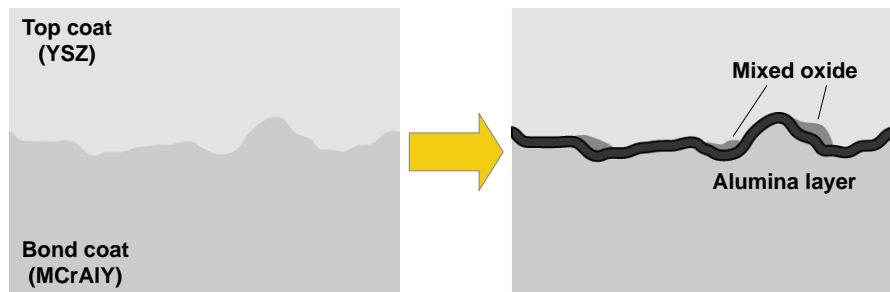
高い耐高温酸化特性

MCrAlY コーティングは従来、減圧プラズマ溶射などの「溶射」によって施工
=> 高いコスト, 低い生産効率...

コールドスプレー法の適用

コスト改善
さらなる付加価値の創生

TBC損傷メカニズム | MCrAlYの高温酸化



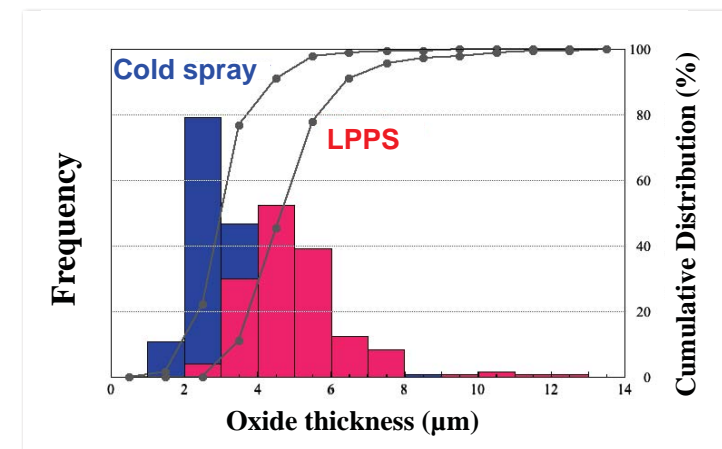
施工直後 (未使用時) の界面

使用後の界面

Required properties for bond coating (MCrAlY)

- Lower oxidation rate
- Lower mixed oxide formation

Alumina thickness distributions of 100 hours at 1100°C exposed MCrAlY coatings



Blue: Cold Spray Red: LPPS

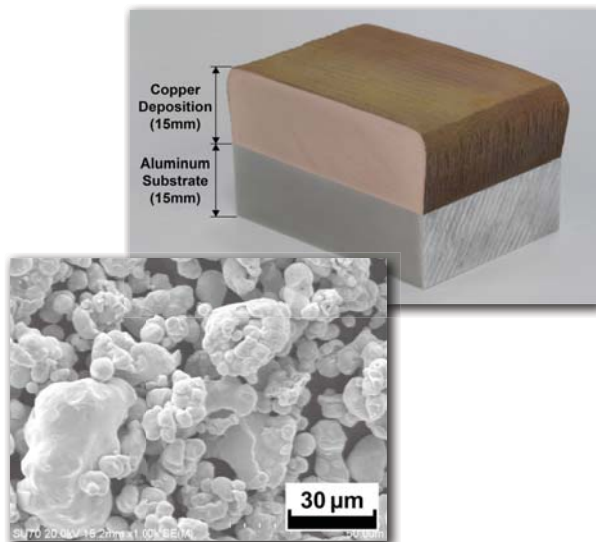
TBCボンドコートへの適用可能性

- コールドスプレー法にてMCrAlYコーティングの作製も可能である。
 - 非常に緻密である
 - 良好な酸化挙動を示す
 - アルミナ皮膜成長速度が低い
 - 混合酸化物の生成量が少ない
- 実機適用に非常に期待が持てる材料である



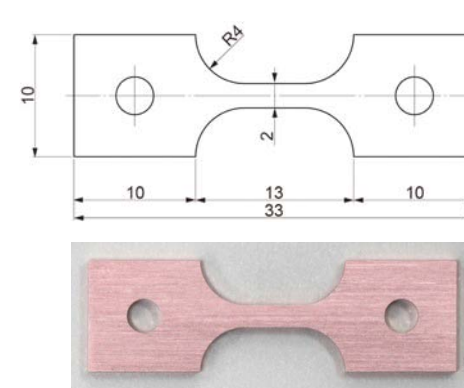
コールドスプレーの成膜メカニズムと機械的特性の検討

コールドスプレーで作製した積層体の機械的特性

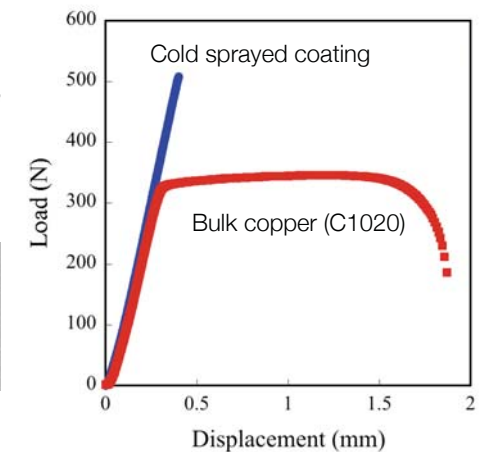


- 供試材
 - 皮膜：銅
水アトマイズ粉（平均粒径37 μm）
 - 基材：アルミニウム（A5052）
- 施工条件
 - プラズマ技研工業(株)製、PCS-304
 - ガス温度：800 °C
 - ガス圧力：3 MPa
 - 作動ガス：N₂
- 熱処理条件
 - 温度：500, 700°C
 - 熱処理時間：10 時間

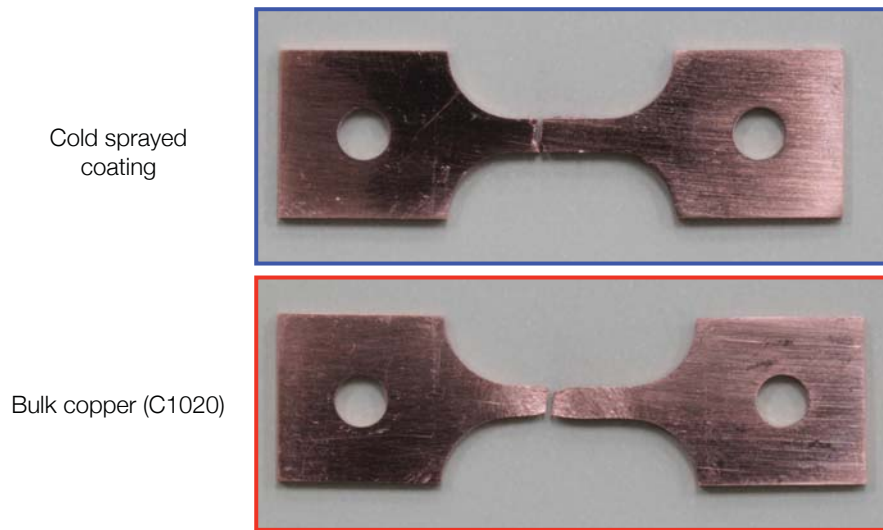
コールドスプレー銅皮膜の引張試験 (1)



小型引張試験片

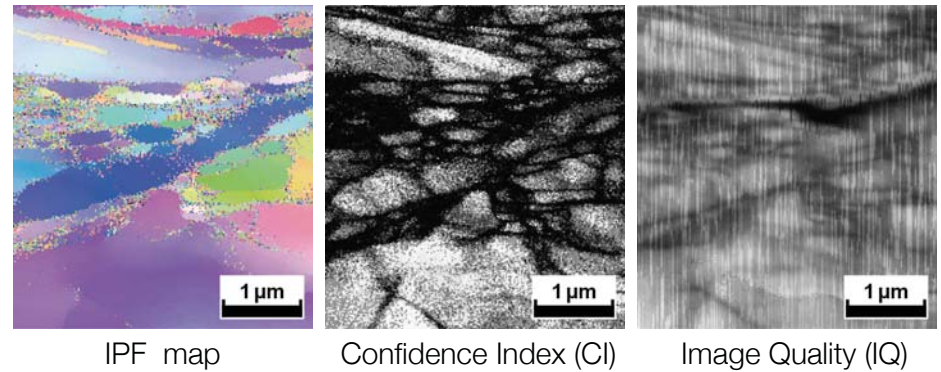


コールドスプレー銅皮膜の引張試験 (2)



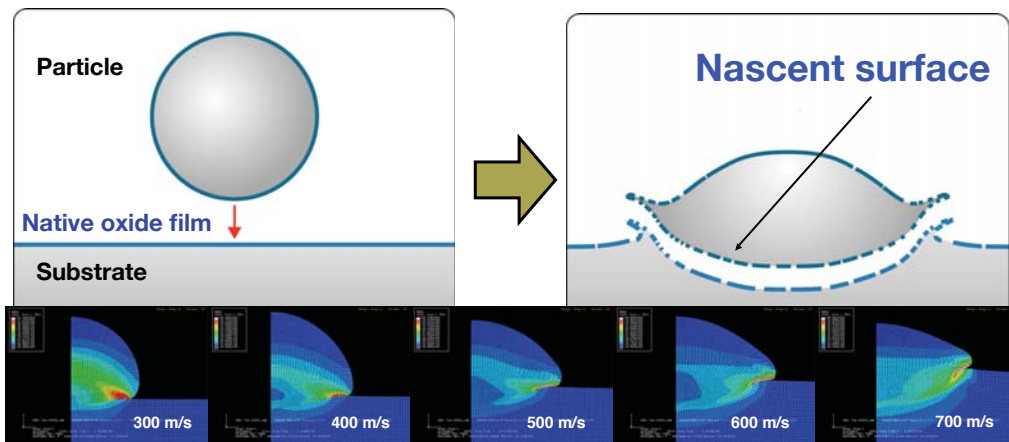
コールドスプレー皮膜のEBSD結果 (3)

皮膜中のどの部分が特に微細化しているのか？



- CIは信頼性指数であり、方位の算出が正しく行われているかの指標となる。
 - 転位、ボイド、粒界などではその回折強度が低下しCI値が低下する。
 - 塑性変形に伴う結晶の微細化によって、その周囲は転位などの欠陥が多い界面を形成し、この領域が広くなることでアモルファスを形成する微細化機構が考えられる。
- IQは回折で得られた菊池線の明瞭さ（強度）を表す指数であり、原子配列の規則性を表す。
 - IQマップとCIマップではほぼ同様の傾向を示しており、粒界近傍やアモルファス領域において原子配列が不規則になっていることがわかる。

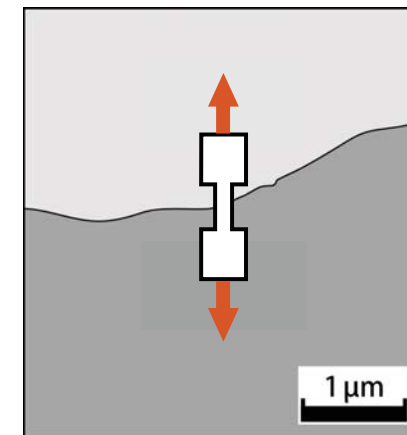
成膜過程における粒子変形



塑性変形は一様ではなく、「外周部」「追突した粒子」で大きく変形が生じる。
不均一な微細化は塑性変形量に対応していると考えられる。

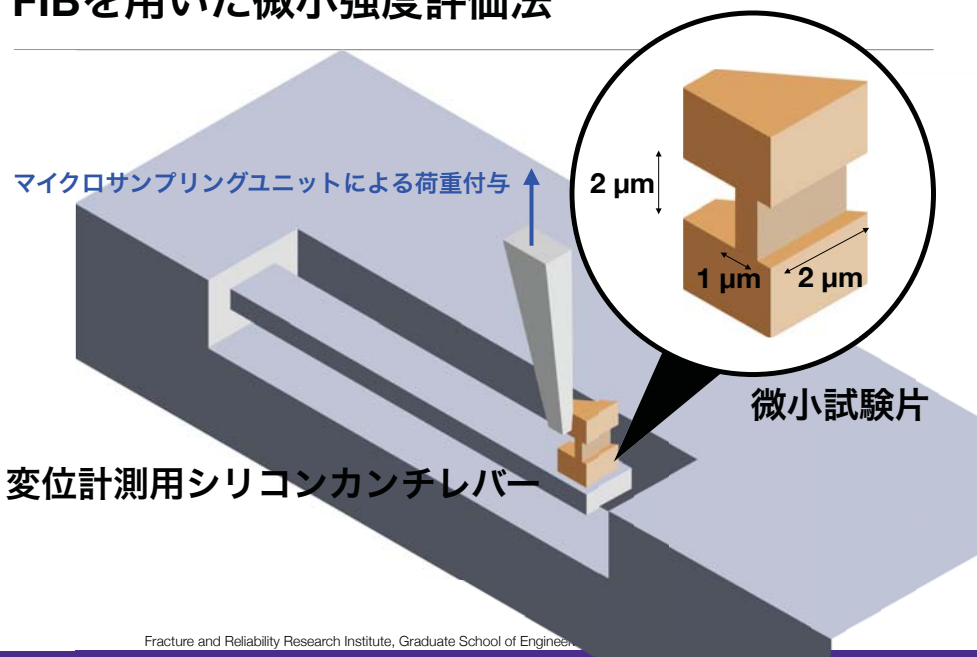
微小領域の強度評価の取り組み

FIBを用いた微小強度評価法

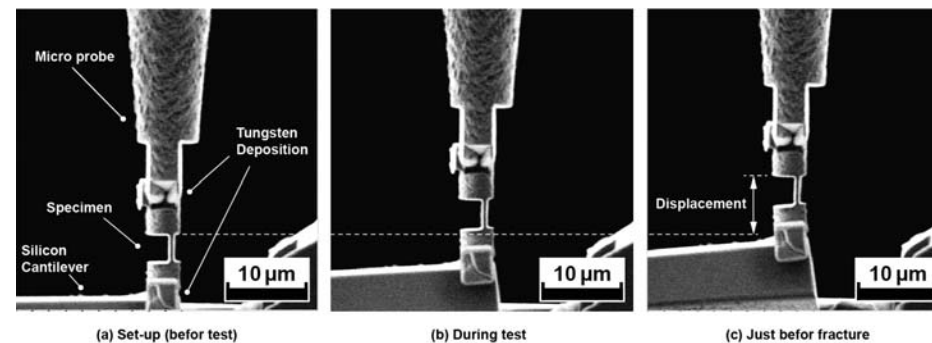


In order to understand the dominant factor of macro mechanical property, It is necessary to know relationship between the interface structure and local mechanical property.

FIBを用いた微小強度評価法



微小引張試験による接合界面強度評価



Cantilever : 120 x 6 x 15 μm

Spring constant : 80 \pm 3 N/m

Displacement measurement accuracy : \pm 72 nm

Area measurement accuracy: $4.7 \times 10^{-15} \text{ m}^2$

Accuracy of stress evaluation : 4.9 MPa

Fracture and Reliability Research Institute, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai, JAPAN

22

(溶かさない) 接合・成膜の本質

- **外力**を加えて**材料表面**を**不安定な状態**にする
 - 材料表面：接合に寄与しているのは材料のごく表層部
 - 不安定な状態：酸化皮膜が除去され、活性な状態
- 安定化する際に接合が生じる
- 本質的にはきわめて小さなエネルギーで接合・成膜が可能
 - より低いエネルギーでの接合ができる可能性！



廃止措置への取り組み

補修技術開発TG(遠隔操作対応構造物補修技術開発)

・タスクグループのミッション

- ・廃炉までの間、腐食などによる損傷を抑えるための耐食皮膜（予防保全技術）の確立
- ・劣化・損傷した格納容器・建屋等の補修・補強技術の開発
- ・穴あき部の封止技術の確立

・水中で遠隔操作により成膜・補修できる技術の開発

- ・水中施工：水を除去する技術 or 水中で直接施工する技術の開発
- ・遠隔操作：可搬性向上のための小型・軽量化

補修技術開発TG(遠隔操作対応構造物補修技術開発)

・鋼の摩擦攪拌接合 (FSW)を可能とする接合ツール材開発

・コールドスプレー法による炭素鋼表面成膜技術の確立

- ・技術課題
 - ・成膜は可能であるが、大量の高圧ガスを必要とする。そのため装置の大型化となり遠隔操作（ロボット等での搬送）が難しい
- ・解決への糸口
 - ・前述の通り、本質的には小さなエネルギーしか接合・成膜には寄与していない（はず）
 - ・運動エネルギー以外の方法で成膜をアシストする方法を検討
 - ・低温プラズマ処理による基材表面の清浄化前処理を検討

まとめ

- ・コールドスプレー法に代表される「溶かさない」成膜技術は、従来材料とは異なる特性を持ち、非常に魅力的なプロセスである。
- ・その接合の本質は接合界面を活性化させることである。
- ・現在は高速ガス流を利用して粒子を塑性変形させることで活性化を実現
- ・本質的に接合に使われているエネルギーはごく僅かであり、もっと低エネルギーでの接合できる可能性がある。
- ・廃止措置への適用を視野に入れて、これらの本質的な接合（必要）条件を検討し、低エネルギー化、適用材料種の拡大を進めていく