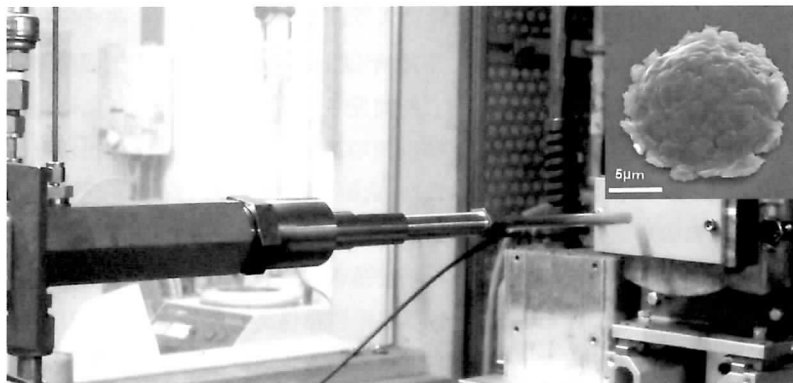


# 新しい溶射法コールドスプレー法の概要と適用事例

信州大学工学部 准教授 榎 和彦



試作したコールドスプレー装置と銅の単粒子の偏平状態 (右)

## 1. はじめに

表面処理技術の中で溶射技術は、数十μmから数mm程度の厚膜創製可能な成膜技術の代表として多くの工業分野で活用されている。この溶射法は粒子の加熱・加速に火炎、プラズマなどを使用するが、最新の溶射法として注目されているコールドスプレー (Cold Spray、以下CSという)<sup>1)~4)</sup>は、高速微粒子衝突による成膜技術で、低温・超音速の作動ガスにより粒子を加速することが他の溶射法と大きな違いである。このガス温度が材料粒子の融点よりも低いことから“コールド”スプレーと呼ばれている。粒子の運動エネルギーによる成膜のため、キネティッ

クスプレー (Kinetic Spray) ともいわれる。

本報ではこのCS法の概要と適用事例などを簡単に紹介する。なお、CS技術もある程度体系化とともに専門書<sup>2)~4)</sup>が出版されたので参照されたい。

## 2. コールドスプレーの現状

### 2.1 コールドスプレーとは

図1に示すようにCS法は、材料粉末の融点よりも低い常温から最近では1000℃程度まで高温化した作動ガス先細末広形のラバルノズルなどにより超音速流 (ガス温度は急激に低下) にして、その流れ中に材料粒子を投入して加速させ、固相状態のまま基材に高速で衝突させて皮膜を形成する技術である。粒子が

数μm程度に小さくなると基材直前の衝撃波により急激に減速して、付着・成膜可能速度 (いわゆる臨界速度) 以下になると付着しなくなってしまう。

図2に示すように臨界速度以下ではね返りや基材をエロージョンし、この速度域は、ブラストやショットピーニングに使用されている。さらに臨界速度よりさらに高速で衝突すると、粒子と基材は大変形し、マテリアルジェットも大きくなりジェット流となって噴出し、基材も大きく損傷する。よって、成膜するには、粒子の適度な衝突速度の範囲が存在し、単に高速にすればよいわけではない。また、粒子を加熱すると塑性変形がしやすくなるので、臨界速度が下がる。

この臨界速度は、粒子の材質、大きさ、温度、酸素含有量、基材の材質や温度などにより変わり、銅粒子の鉄鋼基材への臨界速度は、約300m/s程度である。粒子と基材の密着メカニズムはここでは省略するが、興味のある方は専門書<sup>3),4)</sup>などを参照されたい。

### 2.2 コールドスプレー装置

CS法は、1980年代にロシアで開発され、現在、CS法は表1に示すように、

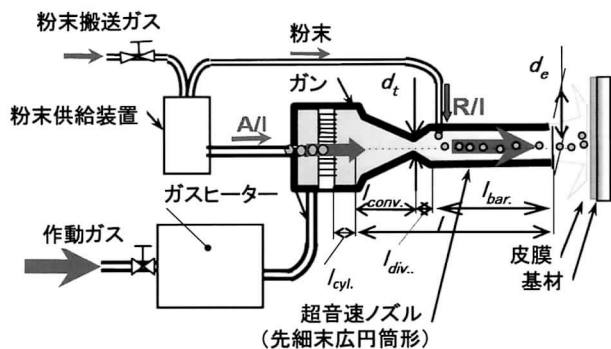


図1 コールドスプレーの概念図

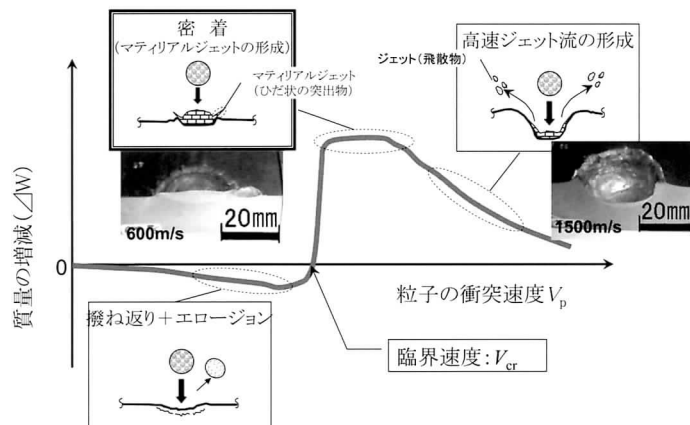


図2 コールドスプレーにおける臨界速度の概念 (写真は20mmの銅球を鉄鋼基材へ衝突させたCS模擬実験 (出展: ドイツヘルムート・シュミット大学))

作動ガスの圧力から高圧型と低圧型の二つに大別され、さらに個々に分類され、研究開発中の爆轟・断続型を入れると計六つのタイプに分かれる。

まず、従来まで CS 法と呼ばれてきた (a) 高圧低温型 CS を含む高圧型では、最近 (b) のようにタンタル、ニオブなどの耐火金属までも成膜するため作動ガスを高温化する傾向にあり、ノズル入口部での作動ガス温度が最近 1000℃ に達する。また、補修用に (c) 高圧携帯型も開発された。

そのほかに (d) ~ (e) のガス圧が 1MPa 以下の低圧型がある。さらに、複数の研究機関が開発している高速フレーム溶射の燃焼火炎を低温化した (g) 低温高速フレーム溶射 (例えば、Warm Spray<sup>5)</sup>) の低圧型と高圧型も加えると八つに分かれる。

(a) の高圧タイプ CS 装置では、使用する粒径がおおよそ 5 ~ 30μm 程度であり、従来の溶射用の粉末の粒度分布より細かいため市販溶射粉末が利用できない場合が多いが、最近の市販装置は、ノズル入口部の延長と作動ガスの高温化により比

較的大きな粒径も使用可能ようになってきた。

(d) 低圧携帯型 CS 装置は、0.6MPa 程度以下の空気を携帯できるヒーター内蔵のガンで最大 600℃ 程度まで加熱してスプレーし、高圧型と同じくロシアで開発された。ロシア国内では、主に部材の修理とメンテナンスの用途に使用されている。当初、低圧携帯型 CS 装置は低圧のため粒子速度に限度があり、金属粉にアルミナなどの硬質粒子を混ぜて基材や皮膜の表面を活性化しながら金属粒子を成膜していたが、現在は、亜鉛、アルミニウム、銅などは金属粉のみでもコーティングが可能である。

### 2.3 コールドスプレーの特徴

CS 法の特徴は、以下のようになる。

①皮膜の熱応力の除去、酸化・熱変質の抑制、②緻密な皮膜、③密度、熱および電気伝導率が高い皮膜、④圧縮性残留応力の皮膜で厚膜が作製可能、⑤高い付着率 (粉末材料、粒子速度に依存)、⑥ヒュームが発生しない、⑦基材の入熱量の抑制、⑧加工硬化による高い皮膜硬

度、⑨必要最小限のマスキング、⑩シンプルな装置

このプロセスにより作製された皮膜の最大の特徴は、酸化・熱変質がほとんどないことである。すなわち、低温の不活性な窒素などのガス中を数 ms の短い滞留時間で基材に衝突・堆積するため、熱変質しやすい材料粉末などでも素材のまま成膜することが可能である。よって、付着率は、他の溶射法のようにフレーム中での昇華や酸化などがなく、粒子の速度分布も比較的狭く臨界速度を超えるスプレー条件にすると銅などでは 95% 以上の高い値が最近比較容易に得られる。

一方、欠点としては以下が挙げられる。

(a) 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、(b) 大量の消費ガス、(c) ノズル内への微粒子の付着・堆積、(d) 使用粒子径が比較的細かい (5 ~ 40μm)、材料によっては粉じん爆発の対策が必要、(e) 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、(f) 基材の材質などにより密着力が異なる、(g) 皮膜が厚くなると密着力が低下する、(h)

表 1 作動ガス圧などから分類したコールドスプレー法の種類

整理番号	タイプ	作動ガス			主な特徴	装置、市販装置など 主要な市販装置は < > で示す
		ガス種	圧力 (注1)	温度 (注1)		
(a)	高圧低温型	※	1 ~ (4) MPa	500℃以下	第一世代 CS 低熱変質皮膜	・各研究者開発の CS 装置 ・ < SM 社 K3000 > ・ < 韓国 Taekwang tech 社 >
(b)	高圧高温型	※	~ 4(5)MPa	500℃以上 Max1000℃	第二世代 CS 耐火金属への適用	・ < SM 社 Kinetiks 4000, Kinetiks 8000 > ・ < ドイツ II 社 5/8,5/11 > ・ < 日本プラズマ技研 PCS-800,1000 >
(c)	高圧携帯型	※	1 ~ 2MPa	400℃以下	Al,Cu,Zn,Ag など	・ < SM 社 K 2000 >
(d)	低圧携帯型	空気	1MPa 以下	600℃以下	低融点金属、補修用途	・ < ロシア OCPS 社 DYMET > ・ < カナダ Centerline 社 SST >
(e)	低圧音速型	ヘリウム	1MPa 以下	400℃以下	少ないガス消費量、ガスを音速程度に抑制	・ < 米国 Inovati 社 KM-CDS >
		※		900℃以下		・ < スイス Medicoat 社製 ACGS >
(f)	爆轟・断続型 (SISP)	ヘリウム?	2MPa	550 ~ 900℃	Al, Cu, SUS	・ カナダ オタワ大 2005 年開発
(g)	(低温高速フレーム溶射) ウォームスプレー	燃焼ガス + 窒素 (空気)	1MPa 以下	600 ~ 2000℃	高速フレーム溶射の改良、市販装置なし、Ti,Wc-Co	・ 種々研究者が開発 ・ NIMS / 鹿児島大
(h)	高圧ウォームスプレー	燃焼ガス + 窒素 (空気)	高圧 WS:4MPa	1430 ~ 2350℃	ウォームスプレーを高圧化、Ti	・ < 日本 プラズマ技研 / NIMS / 鹿児島大 >

SISP : Shock-wave Induced Spray Process SM 社 : Sulzer Metco K: Kinetiks II 社 : Impact Innovations GmbH, NIMS : (独) 物質・材料研究機構

(注 1) ノズル入口部チャンパー部内の作動ガスの圧力と温度 ※ < > 市販装置

ガス種※ : 窒素、ヘリウム、空気またはそれらの混合ガス

粉末の安定供給性、(i)CS用の粉末設計指針が未確立、CS専用の市販粉末が少ない、(j)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

なお、(d)微粒のための粉じん爆発についてであるが、窒素など不活性ガスを使用している場合はCSの施工中は問題とならずに、その後の集じん時などに注意する必要がある。近年、CS法も研究開発が盛んになり、上記のうち技術的な欠点は克服されつつある。

## 2.4 材料と適用検討事例

CS法で検討された材料粒子の種類を表2に示す。CSの開発当初は、銅、鉄、ニッケル、アルミニウムなどの純金属を主体にしていたが、ステンレス鋼、チタン、モリブデン、Ni-Cr、MnCrAlY、タングステンなどの金属や合金のほかに、ポリマー並びにCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/NiCrやWC/Coなどのサーメットまでも成膜可能と報告している。過熱すると結晶構造の変化してしまうアモルファスや準結晶金属なども試

みられている。また、熱伝導特性などが良い金属皮膜が作製できることから、さらなる特性向上をねらいダイヤモンド、AlNなどを含んだアルミニウム複合皮膜、周辺材料との線膨張係数を調整するための銅とタンゲステン、アルミとアルミナ、摺動材としての銅-鉛-錫などの複合皮膜も検討されている。さらに、高炭素鋼/軟鋼混合粉の混合割合を変えて皮膜の付着率と硬さを制御する検討も報告されている。

CSによるサーメット皮膜の形成に関しては、低温であるためWC一次粒子径を0.2μm程度まで微細化でき、金属バインダー層を鉄基合金にして付着率を高めた報告がある。

セラミックスに関しては、一次粒子がナノサイズの特異なチタニア粉末を大気圧下で成膜しており、光触媒の用途で検討されている。

秘密裏に適用例の開発が行われる傾向が強いため、CSの商用レベルで公開された適用事例は少なく、コンピューター

用CPUのアルミニウム製ヒートシンク裏側への銅皮膜が採用された。公開された主な適用検討事例(実用化には至らないものも含む)をまとめると以下になる。

- ①自動車用鋼板への亜鉛コーティング②マグネシウムの防食用アルミニウム合金皮膜③スパッターのターゲットとその補修④金属ニアネットシェイブ部材の作製(航空宇宙分野など)⑤電磁波遮へい用銅皮膜⑥溶接部への腐食防止亜鉛皮膜⑦高温耐食用コーティング(MCrAlY)⑧ガスタービン翼の補修の検討⑨ブレイジング材の塗布(ラジエータのフィン接合など)⑩医療機器部材への適用(純チタン等)⑪ダイヤモンドブレード(金属との複合皮膜)⑫二次電池用負極材料の電極化(Si)⑬パワーモジュール用放熱基板の銅⑭窒化アルミ基板への銅電極パターン⑮航空機用アルミ蒸着(IVD-A1)皮膜の補修

銅やアルミニウムによる高い電気・熱伝導を求める場合が多く、さらに熱処理を施すとバルク材に匹敵する特性となる。特許申請状況などをみると⑬、⑭などのパワーユニット関連の件数が比較的多い。

米国では、MIL-STD-3021として、軍用に耐食、補修、耐摩耗、EMIシールドとして実用している。

現在進捗している銅皮膜のアプリケーションの一例として、国際熱核融合実験炉(ITER)への良熱伝導皮膜(約5×3m、膜厚3mm)として大面積、厚膜の検討が行われている<sup>6)</sup>。さらに、CSの厚膜形成能力から成形法としても検討され、航空機部材のニアネットシェイブ加工やCS法とエンドミル切削を複合させた成形法なども検討された。

よって、最近注目されている3Dプリンターの金属成形技術としてCSは可能であるが、寸法精度などの課題がある。現状では、ニアネットシェイブ加工にとどまるが、ノズルの小径化などである程度の改善は可能と考えている。

国内においては、(財)機械システム振興協会により平成16年度に調査研究、平成17、18年度にフィージビリティスタディ

表2 コールドスプレーの皮膜材料の一例(検討事例含む)

純金属	Cu, Al, Ti, Ag, Ni, Zn, Sn, (Mo), Fe, Ta, Nb, (Si), Cr, Mg	
低合金鋼	Ancorsteel 1000 金属間化合物: FeAl	
ニッケルクロム合金	50Ni-50Cr, 60Ni-40Cr, 80Ni-20Cr	
ニッケル基超合金	Alloy 625, Alloy 718, Hastelloy C, In738LC	
ステンレス鋼	SUS304/304L, SUS316/316L, SUS420, SUS440	
亜鉛合金	Zn-20Al	
アルミニウム合金等	A1100, A6061, A7075, Al-Sn, Al-17Si	
銅合金	C95800 (Ni-Al bronze), 60Cu-40Zn	
MCrAlY	NiCrAlY, CoNiCrAlY	
アモルファス	Fe-Cr-Mo-W-C-Mn-Si-Zr-B, 57Ni-18Ti-20Zr-3Si-2Sn, Al-Ni-Ce (54Cu-6Ni-22Zr-18Ti7), Al-Ni-Ce, 41.2Zr-13.8Ti-12.5Cu-10Ni-22.5Be10	
準結晶金属	Al-Cr-Fe-Ti-Co	
複合材料	金属-金属	Al-Cu, Ti-Al, W-Al, Al-Sn, Ni-Al, Cu-W, Cu-W-Zn, Cu-Pb, Cu-Pb-Sn, Cu-Cr, Cu-Cr-Al, High Carbon Steel / Mild Steel
	金属-硬質物質	Al-diamond, bronze-diamond, bronze-alumina, Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zn-Ni-Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Inconel-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ag-14SnO <sub>2</sub> , Al-SiC, Cu-SiC Ni-B <sub>4</sub> C
	金属間化合物	AlFeAl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeAl/WC
	機能性皮膜	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B /Al, CNT-Al, MWCNT-Cu, Sn-CNT
サーメット	WC-Co, WC-15%[Fe-18%Cr-8%Ni], Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr, Fe-NdFeB	
セラミックス	Nano-TiO <sub>2</sub> , Nano-TiO <sub>2</sub> <sup>*</sup> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup> , AlN <sup>*</sup> , TiN <sup>*</sup> , TiAl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ※減圧CS	

が産学共同で行われ、ガスタービン部材、航空機部材、ボイラーチューブ部材、耐摩耗部材への適用が検討された<sup>7)</sup>。

図3に国内で実用化されたCS法による成形体の实例を示す。熱変質のない純銅を50mm以上の膜厚を容易にCSでスプレーフォーミングできたり、3mと長いパイプ上に10mm以上の膜厚のZnAlを成膜でき、CSによる高い成形能力が示されている。

前述した低圧型のCS装置は圧縮空気を使用したハンディータイプのガンで施工できる。粒子の衝突速度や使用材料は高圧型より制限されるが、開発国のロシアでは、すでに千台以上が市販されて、肉盛り補修などを主に、自動車産業で幅広く活用され、ロケットのソユーズの部材にも使用している。例えば、アルミホイールのリムの形状修復・修理、ボディーの板金修理、アルミニウム製エンジンブロックの形状再生などがある。

### 3. コールドスプレーの課題

他の溶射法と同様にCS法も多くの施工パラメーターがあり、またそれら因子の相互作用や各因子ばらつき具合など、出力としての皮膜の品質を制御するのは容易ではない。しかし、明らかになりつつある主要な因子をより最適化できるように今後の研究が期待される。

また、上述のようにCS法にも欠点があり、衝突速度の高速化および熱処理などの後処理による粒子間の接合状態の改善が行われている。

さらに、上述のように国内外の研究機関、企業でCS法の基礎研究と様々なアプリケーションの開発が行われているが、検討事例は多いが、実際に実用された事例の報告がまだ少ないのが実情である。何かブレイクスルーとなるアプリケーションを求めて研究開発が行われている。

また、CS装置としては、上述のように作動ガスの高温化(ColdからWarm

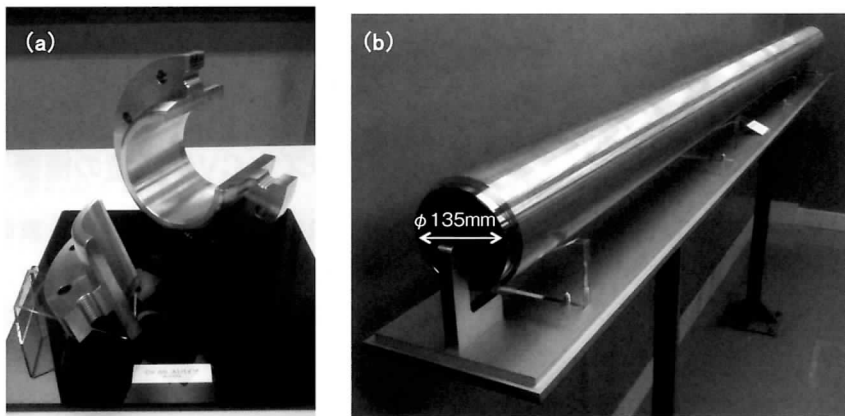
へ)とノズル形状の最適化により耐火金属などへの適用拡大が図られている。しかし、より高価な装置(例えば、低圧低温型CS装置)とガスや材料粉末のランニングコストの低減なども他のプロセス同様に課題で、普及の妨げにもなっている。また、CSに適した原料の粉末設計についても研究され、一部では市販されているがまだ充分ではない。

### 4. まとめと今後の展望

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改質がより重要となっている今日、溶射法はさらにその特徴を活かして適用され、かつニーズに向かって発展している。

これまでのコーティング技術とは異なり、材料を溶融しないCS法の固体状態のまま成膜する特徴は、従来の溶射法の課題を一部で克服する可能性があり、また従来の溶射技術には溶射の優れた面もあり、単に代替えというより新規の分野へ適用の可能性を秘めていると思う。やや誇張すれば、CSは市場形成が発展段階で不充分であり、溶射におけるイノベーションとは未だいえないが、その可能性は秘めていると思う。

よって、今後さらなる発展と実用化のためには、データベースの充実と成膜のメカニズムの解明を含め、材料科学や圧縮性流体力学などの学際的な研究を組織的に進める必要がある。



(a)  $\phi$  100mm アルミニウムパイプ(肉厚 10mm) 上に、5mm の純銅皮膜を成形後に約 50mm の純銅フランジ部を成膜後、機械加工仕上げ  
(b)  $\phi$  135mm  $\times$  3m の SUS パイプ上に、10mm の ZnAl 皮膜を成形した円筒ターゲット(プラズマ技研工業株式会社提供)

図3 国内実用化されたCS法による成形体の例

#### 参考文献

- 1) A.P. Alkimov, et al., US Pat. 5302414, (1994) .
- 2) V. K. Champagne 編: The cold spray materials deposition process, Woodhead Publishing Ltd, (2007).
- 3) 日本溶射学会誌溶射の技術講座「コールドスプレー特集」、[http://www.jtss.or.jp/journal/special\\_issue\\_CS\\_announcement.pdf](http://www.jtss.or.jp/journal/special_issue_CS_announcement.pdf)
- 4) 福本昌宏監修、未来を拓く粒子積層新コーティング技術、シーエムシー出版 (2013)
- 5) 例えば、文献3)のp.28、または4)のp.19.
- 6) 深沼博隆ほか、機能材料, 29 (7), 35 (2009) .
- 7) システム技術開発調査研究 18- F -3 コールドスプレーによる革新的部材創生に関するフィージビリティスタディ報告書- 要旨 -, 機械システム振興協会, (2007) .