

新しい溶射法コールドスプレーの現状と課題

榊 和 彦*

*信州大学 工学部(〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

Promising Field in New Thermal Spray Technology “Cold Spray”

Kazuhiko SAKAKI*

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

Keywords : Surface Improvement, Cold Spray, Particle Deposition, Thermal Spray Technology

1. はじめに

溶射技術は、数 μm から数mm程度の厚膜創製技術の代表であり、開発されてからおおよそ百年を迎える。この間、溶射装置の進歩とともに鉄鋼構造部材や橋梁への防錆溶射から、航空機エンジン、製鉄・製紙ロール類、産業用ボイラーや発電用ガスタービン、自動車エンジンへと適用が拡大されてきた。さらに、最近では半導体や液晶製造設備へも適用が進められるなど、裾野を広げている。このような中で、コールドスプレー¹⁾(Cold Spray, 以下CSという)は、最新の溶射法として注目されている。本報では、CS法の現状と課題を中心に、微粒子を高速で衝突させて成膜する新しいコーティング技術についても簡単に紹介する。なお、詳細についてはCS技術の体系化とともに専門書^{2),3)}などが出版されたので参照されたい^{4),5)}。

2. コールドスプレーの現状

2.1 コールドスプレーとは

溶射法(Thermal Spray)の基本原理は、「溶融またはそれに近い状態に加熱した材料粒子を基材表面に吹き付けて皮膜を形成する表面改質技術の一種」である。この定義のように、「溶射」は、溶かして(溶), 吹きつける(射)プロセスそのものを表現している。

材料を溶かすための熱源には、燃焼ガス、プラズマなどを利用する。図1に各種溶射法のガス温度(粒子を加熱・加速するガス温度)と粒子速度との関係を示す。フラーム溶射、アーク溶射、プラズマ溶射は、よく溶かして低速で吹き付ける「温度(溶)」重視型である。一方、爆発溶射、高速フラーム溶射は、半溶融状態の粒子を高速で吹き付ける「速度(射)」重視型である。速度重視型の典型がCS法である。粒子を付着・積層させるためには、あるレベルのエネルギーが必要である。そのエネルギーを飛行粒子の温度(熱エネルギー)と速度(運動エネルギー)とによって、どのようにバランスしながら与えるかが、各種溶射法の特徴となる。また、

プラズマ溶射においても研究開発が著しく、電極やノズルを改良することによって、低温で高速の領域にまで溶射条件を広げている。

CS法は、高速微粒子衝突による表面改質技術の一つであり、低温の高速作動ガスによって粒子を加速させることが大きな特徴である。この高速作動ガスの温度が粒子の融点や軟化点よりも低い場合“コールド”スプレーと呼ばれている。溶射の定義の上から、粒子が溶けていないので溶射には分類されないかもしれない。また、運動エネルギー重視ということで、「キネティックスプレー」とも呼ばれる。

最近では、CS法に代表されるように溶かさない粒子衝突による表面改質技術が注目されている。粒子衝突を利用した表面改質技術の一つに、ショットピーニングがある。この技術は、金属部材の疲労寿命向上のため幅広い分野で使用されている。粒径をより小さくし、かつ衝突速度を高くすることなどによって、部材表面を緻密で硬いナノ結晶組織に改質したり⁶⁾、常温でセラミックを成膜するエアロゾルデポジション(AD)法⁷⁾やパウダージェットデポジション(PJD)法⁸⁾などが開発されている。図2^{9)~13)}に、これらの技術および溶射

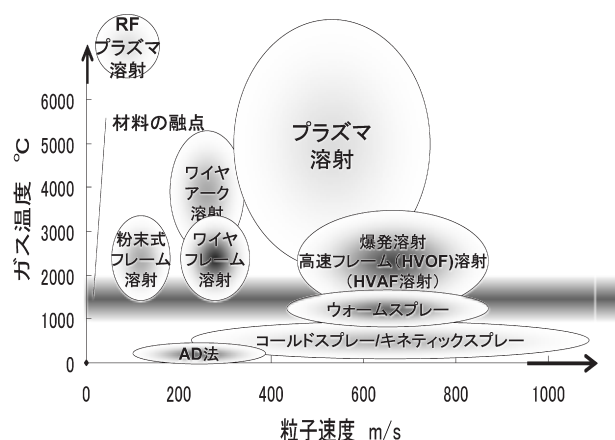


図1 各種溶射法のガス温度と粒子速度の関係

法の粒子速度と粒子径の比較を示す。図示したようにCS法にもいくつかのタイプあり、各種微粒子衝突表面改質技術により、粒子の大きさが異なるという特徴を持っている。

とくに、CS法とAD法は、経済産業省の「部材分野の技術戦略マップ¹⁴⁾(2005年3月発行)」にも記載され、今後の発展が期待されている。

CS法は、1980年代にロシアで開発され、その後、米国とドイツを中心に研究が行われてきた。さらに、2000年前後から日本、カナダ、英国、韓国、中国、オーストラリアなどでも活発に研究され、最近ではインド、ブラジルなどにも広がっている。

図3に示すようにCS法は、材料粒子の融点または軟化温度よりも低い常温から高々500℃程度の作動ガスを、先細末広形のラッパノズルによって超音速流(ガス温度は急激に低下)にして、超音速流の中に材料粒子を投入し加速させ、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。作動ガスには、ヘリウム、窒素、空気またはそれらの

混合気を使用される。このため、皮膜や基材に溶射法ほどの熱が加わらずかつ皮膜は圧縮性の残留応力を帯びているため、数μmから数十mm程度の厚膜が作製可能で、造形技術としても期待されている。

現在、CS法は表1に示すように、作動ガスからみると大きく4つに分かれる。1つは上述のCS法と呼ぶ(a)高压低温型CSである。この高压型も最近では(b)のようにタンタル、ニオブ、モリブデンなどの耐火金属を成膜するために作動ガスを高温化する型もある。そのほかに(c)低压携帯型と(d)低压音速型とがある。そのほか、複数の研究機関が研究開発を進めている高速フレイム溶射の燃焼火炎を低温化した(e)低温高速フレイム溶射(たとえば、Warm Spray¹⁵⁾)も加えると5つに大別される。

(a)、(b)の高压型のCS装置では、使用する粒径がおおよそ5~50μm程度であり、従来の溶射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。この欠点をノズル入口部延長によって改善したキネティックスプレー(Kinetic Spray[®]：プロットタイプのみ)¹²⁾がある。

(c)低压携帯型CS装置¹¹⁾は、0.6MPa程度以下の空気を、携帯できるヒーター内蔵の溶射ガンで、最大600℃程度まで加熱してスプレーするものである。高压型と同じくロシアで開発され、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、低压携帯型CS装置は低压のため粒子速度に限界があり、金属粉にアルミナなどの硬質粒子を混合して、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。しかし、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できる。

(d)低压音速型CS法はInovati社(米国)が開発し、ヘリ

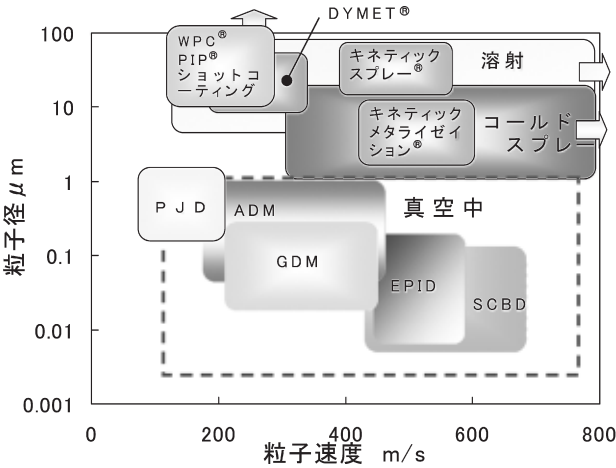


図2 各種微粒子衝突表面改質技術と溶射法における粒子の速度と大きさの比較：微粒子による高速ショット技術はWPC[®]-IPC[®]⁹⁾、ショットコーティング¹⁰⁾など。Dymetは携帯型低压CS法¹¹⁾、キネティックスプレー[®]¹²⁾とキネティックメタライゼーション[®]¹³⁾は、コールドスプレーの発展型、その他の略称は、PJD：パウダージェットデポジション法⁸⁾、ADM：エアロゾルデポジション法⁷⁾、GDM：ガスデポジション法⁷⁾、EPID：粒子衝撃コーティング法⁷⁾、SCBD：超音速クラスタービーム法⁷⁾

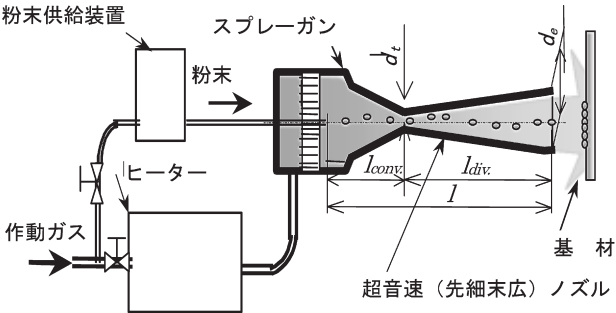


図3 コールドスプレーの概念図

表1 作動ガスからみたコールドスプレー(キネティックスプレー)法の種類

	タイプ	作動ガス			特徴
		ガス種	圧力(注1)	温度(注1)	
(a)	高压低温型	※	1~(4)MPa	500℃以下	低熱変質皮膜
(b)	高压高温型	※	1~(4)MPa	500℃以上	耐火金属への適用
(c)	低压携帯型	空気	1MPa以下	(600℃以下)	低融点金属、補修用途
(d)	低压音速型	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
(e)	低温高速フレイム溶射(Warm Spray)	燃焼ガス+窒素(空気)	(1MPa以下)	(500~2000℃)	高速フレイム溶射の改良、市販装置なし

※：窒素、ヘリウム、空気またはそれらの混合ガス
注1：ガスの圧力、温度は、ノズル入口部の値

ウムによる低圧(0.5 MPa 程度)でガス速度を音速程度に止める Kinetic Metallization^{® 13)}である。ヘリウムの音速は、300°C程度まで加熱すると 1000 m/s を超え、比較的細かな粉末を 500 m/s 程度以上に加速させる。高圧型 CS 法のように超音速のガスを流すことによる衝撃波などの弊害をなくし、低圧でガスの消費量が少ないのが特徴である。

いずれにしても粒子を効率よく加速・加熱させるためには、ノズルの寸法・形状が重要である⁴⁾。

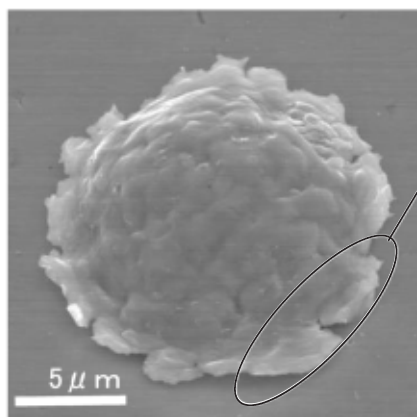
2. 2 コールドスプレーの原理

CS 法の開発者の A. N. Papyrin 博士らは、特許¹⁾のクレームから CS 法を以下のように定義したが、装置、ノズル形状など具体的な記載はしていない(いわゆる原理特許)。

「ガスと 1~50 μm の金属、合金、ポリマーまたはそれらの混合物をジェットとして 300~1200 m/s の高速で吹付ける」

CS 法の原理はまだ十分に明らかになっていないが、成膜のメカニズム(粒子付着、積層現象)はおおよそ次のように理解されている。

粒子が付着・堆積して成膜するためには、ある臨界値以上の衝突速度が必要である。これを臨界速度と呼ぶ。臨界速度は、粒子の材質、大きさ、温度、酸素含有量、基材の材質などにより変化する。臨界速度以下の粒子衝突では、基材をエロージョン摩耗し、小さなクレーター状のくぼみしかできない。しかし、衝突速度を上げると、クレーターと粒子の扁平度合いも大きくなり、臨界速度以上の衝突では、基材あるいはすでに成膜した皮膜との界面で高速で摩擦し、せん断力が生じる。そのために発熱(Imapct Heating)し、粒子と基材界面付近は融点近くまで温度が上昇し、かつ基材と粒子の界面部分はマテリアルジェットが発生する。界面は、酸化などがない新生面どうして接触し、その接触圧も高くなることから、強い密着力が期待できる。また、粒子と基材あるいは皮膜との界面では、粒子が高速で衝突するため、界面温度の急激な上昇によって界面近傍の材料が軟化し、互いに塑性流動となり、容易に変形するせん断不安定(Shear instability)が断熱的に生じて接合が生じているとの考えもある。ただし、臨界速度以上でも、粒子の衝突速度によって接合の程度が異なるため、基材との密着力や皮膜強度(粒子間の密着力)も衝突速度に依存する傾向がある。図 4 に銅単粒子の



ひだ状のマテリアルジェット

図 4 銅の単粒子の軟鋼(鏡面)表面への付着状態

鋼板上への付着状況を示す。

T. Schmidt らは、図 5 に CS における衝突時の粒子の挙動に及ぼす粒子の温度と速度の関係と粒子径の依存性を示した^{16),17)}。すなわち、衝突時の粒子の速度、温度ともに高すぎても低すぎても付着せず、適する条件の窓があることを示している。また、臨界速度は、粒子のせん断変形にともない粒径依存性が認められ、粒径が小さくなるにつれて臨界速度が高くなる。このことから、基材直前に発生する衝撃波による粒子の衝突速度の低下も含め、CS には材料によって最適な粒子範囲が存在することを示唆している。さらに、衝突時の粒子と基材の弾性エネルギーと密着エネルギーとの大小により、密着したり、跳ね返る(Rebound)ことも報告されている^{18),19)}。

以上のように、密着・臨界速度についての理解は進んでいるものの、まだ十分には明らかになっていない。基材-粒子間、粒子-粒子間の密着が、単なるアンカー効果のみなのか、金属結合しているかなどは、材料、衝突速度、雰囲気などによっても異なるため、接合メカニズムもまだ不明確であり今後の研究が期待される。なお、基材と皮膜の密着力は、基材と皮膜の材料や施工条件(特に、ガスの圧力と温度並びに種類、基材の表面状態)により異なるが、おおむね 30~60 MPa 程度である²⁰⁾。その他にも、粒子と基材の衝突角度も影響し、垂直から 60°までが付着の限度である。

2. 3 コールドスプレーの特徴

CS 法の特徴は、①皮膜の熱応力の除去、酸化、熱変質の抑制、②ち密な皮膜、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、④高い付着率(粉末材料、粒子速度に依存)、⑤ヒュームが発生しない、⑥基材の入熱量の抑制、⑦加工硬化による高い皮膜硬度、⑧必要最小限のマスキング、⑨シンプルな装置、である。

このプロセスによって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。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

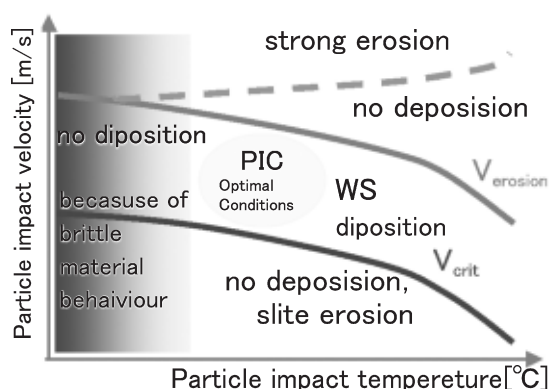


図 5 コールドスプレーにおける衝突時の粒子の挙動に及ぼす粒子の温度と速度の関係^{16),17)}

WS: Window of Sprayability, PIC: Particle Impact Conditions

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では比較的容易に得られる。

一方、欠点としては、(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(5~40 μ m)、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)1MPa以上のガスを使用する場合は、高圧ガス保安法の適用対象、が挙げられる。

なお、(d)微粒子のための粉じん爆発であるが、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ないが、その後の集じん時などに注意する必要がある。ただし、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。

図6に銅とチタンの皮膜断面組織の一例を示す。銅皮膜は基材側も表面側もち密である。一方、純チタン皮膜は基材側が幾分か密であるが表面側に気孔が多い。これは、使用チタン粉の粒径がCS法にとっては大きく、不十分な加速のためと考えられる。一般にCS法は粒子が衝突して成膜していくため、下層の粒子の方がより扁平・硬化する傾向にある。また、粒子形状を不定形のチタン粉末に変えることによって、同じ施工条件でも付着率が増加し、比較的ち密な皮膜を得ることができた。

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。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、タンタルなどの金属や合金のほかに、ポリマー並びにCr₃C₂/NiCrやWC/Coなどのサーメットまでも成膜可能と報告されている。最近では、チタニアやアルミナなどのセラミックス、過熱すると結晶構造が変化するアモルファ

ス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や銅とタングステン、アルミとアルミナ、銅と鉛と錫などの複合皮膜も検討されている。

CSの商用レベルでの適用例はまだ少ないが、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

表2 コールドスプレー皮膜材料の一例

純金属	Cu, Al, Ti, Ag, Ni, Zn, Sn, Mo, Fe, Ta, Nb, Si, Cr
低合金鋼	Ancorsteel 1000
ニッケルクロム合金	50 Ni-50 Cr, 60 Ni-40 Cr, 80 Ni-20 Cr
ニッケル基超合金	Alloy 625, Alloy 718, Hastelloy C, In 738 LC
ステンレス鋼	SUS 304/304 L, SUS 316/316 L, SUS 420, SUS 440
亜鉛合金	Zn-20 Al
アルミニウム合金	A 1100, A 6061
銅合金	C 95800 (Ni-Al bronze), 60 Cu-40 Zn
MnCrAlY	NiCrAlY, CoNiCrAlY
アモルファス(準結晶)金属	Fe-Cr-Mo-W-C-Mn-Si-Zr-B, 57 Ni-18 Ti-20 Zr-3 Si-2 Sn
複合材料, サーメット	WC/Co, Cr ₃ C ₂ /NiCr, Fe-NdFeB, TiAl, Al-Cu, ダイヤモンド-Al, AlN-Al, SiC-Al, W-Al, Cu-W, Al-Al ₂ O ₃ , Al-Sn, Cu-Pb-Sn, Cu-Pb
セラミックス	Nano-TiO ₂ , Al ₂ O ₃ ※減圧コールドスプレー(AD法)

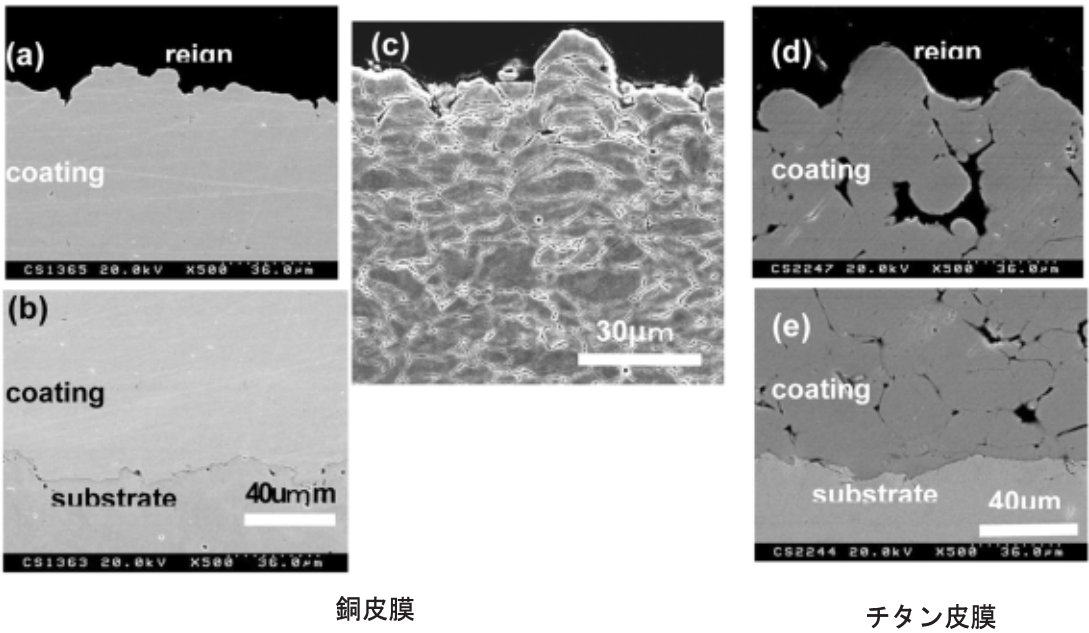


図6 コールドスプレーによる銅皮膜とチタン皮膜（純銅8.2 μ m、純チタン25 μ m、窒素ガス、350 $^{\circ}$ C、3MPa、(a)、(d)は表面側、(b)、(e)は基材側、(c)は銅皮膜をエッチング）

- ③ スパッターのターゲット(各種純金属)
- ④ 金属ニアネットシェイプ部材の作製(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 プレーイング材の塗布(ラジエーターのフィン接合など)
- ⑨ 医療機器部材への適用(純チタンなど)
- ⑩ ダイヤモンドブレード(金属との複合皮膜)
- ⑪ 二次電池用負極材料の電極化(シリコン)

3. コールドスプレーの課題

他の溶射法と同様に、CS 法にも多くの施工パラメーター(因子)がある。それら因子の相互作用や各因子のばらつきの度合いなどが密接に関係するため、CS 装置の出力値を決め、皮膜の品質を制御することは容易ではない。しかし、次第に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、CS 法にも欠点があり、衝突速度および熱処理による粒子間の接合状態の差異によって皮膜特性、特に皮膜機械的強度が異なる²⁰⁾。このことから、CS 法により作製したとしても施工条件に注意することが必要であり、場合によっては熱処理を施すことも提案されている。

さらに、国内外の研究機関・企業において、CS 法の基礎研究とさまざまなアプリケーションの開発が行われているが、まだ実用事例の報告が少ないのが実情である。しかしながら、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ことは間違いなさそうである。

一方、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ビリティスタディ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を試みた²¹⁾。比較的良好な結果は、航空機部材としての高張力鋼へのアルミニウム耐食皮膜の付与であった。

また、CS 装置としては、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、より安価な装置(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あり、普及の妨げにもなっている。

4. ま と め

環境問題とも関連し、各種機器の高性能化が図られ、関連部材がますます過酷な環境下で使用されるようになっている。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、溶射法はますますその特徴を活かして適用され、かつニーズに向けて発展している。

このような溶射技術の発展の中、CS 法はロシアでの開発

から約 20 年が経過した。90 年代から研究開発が精力的に進められてきたため、着実な発展を示してきた。そのため、最近は多くの方々に注目される一方で、本当に CS 法でなければならぬ利点などが見えてこないとの意見も散見される。従来の溶射技術とは異なり、材料を溶融または半溶融せずに、固体状態のまま成膜するという CS 法の特徴は、従来の課題を克服する可能性を秘めている。しかしながら、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。

(2008-5-8 受理)

文 献

- 1) A. P. Alkimov, A. N. Papyrin, V. F. Kosarev and M. M. Shushpanav ; US Pat. 5302414 (1994).
- 2) Anatolii Papyrin 編 ; Cold Spray Technology (Elsevier Science Ltd, 2006).
- 3) V. K. Champagne 編 ; The cold spray materials deposition process : Fundamentals and applications (Woodhead Publishing Ltd, 2007).
- 4) 榊 和彦 ; 溶射技術, 26, (2-3), 18 (2007).
- 5) 榊 和彦 ; 溶射技術, 27, (3), 18 (2007).
- 6) 梅本 実 ; ナノメタルの最新技術と応用開発, p. 219 (シーエムシー出版, 2003).
- 7) 明渡 純, M. Lebedev ; まてりあ, 41, 459 (2002).
- 8) N. YOSHIWARA, T. KURIYAGAWA, et al. ; Proc. of International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21 st Century, p. 833 (2005).
- 9) 間瀬恵二, 宮坂四志男 ; 微粒子表面改質技術 WPC 処理® (㈱不二機販技術資料, 2003).
- 10) 伊藤義康ほか ; 日本金属学会誌, 65, 443 (2001).
- 11) TWIN TC 社カタログ DYMET® ; [http : //www.dymet.biz/eindex.html](http://www.dymet.biz/eindex.html)
- 12) T. Van Steenkiste and D. W. Gorkiewicz ; J. Thermal Spray Technol., 13, (2), 274 (2004).
- 13) H. Galbel ; Advanced Materials & Process, 162, (5), 47 (2004).
- 14) たとえば, 経済産業省 HP ; [http : //www.meti.go.jp/press/20050330012/20050330012.html](http://www.meti.go.jp/press/20050330012/20050330012.html)
- 15) J. Kawakita, et al ; Surf. Coat. Technol., 201, 1250 (2006).
- 16) T. Schmidt, et al ; Acta Matelia, 54, 729 (2006).
- 17) T. Schmidt, F. Gartner and H. Kreye ; J. Thermal Spray Technol., 15, (4), 488 (2006).
- 18) A. Papyrin, S. V. Klinkov and V. F. Kosarev ; Proc. of International Thermal Spray Conference 2003, p. 27 (2003).
- 19) Jingwei Wu, et al ; Proc. of 20th Thermal Spray Workshop in Korea Thermal Spray Society, p. 107 (2004).
- 20) F. Gartner, et al ; Surf. Coat. Technol., 200, 6770 (2006).
- 21) 機械システム振興協会 ; 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 (機械システム振興協会, 2007).