

# コールドスプレーの概要と最新動向\*

榊 和彦\*

## Promising Field in New Thermal Spray Technology "Cold Spray"\*

Kazuhiko SAKAKI\*

### 1. はじめに

1909年にスイスのSchoop氏によって開発された溶射技術は、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となっている。本技術は、開発以来約百年の節目を過ぎ、数 $\mu\text{m}$ から数 $\text{mm}$ 程度の厚膜形成が可能な表面処理技術の代表として今日多くの工業分野で活用されている。近年、特に注目を浴びている溶射法としては、粒子を溶かさず、運動エネルギーを主に利用して成膜するコールドスプレー<sup>1)</sup>(Cold Spray, 以下CSという)法が挙げられる。このCS法は、作動ガス的高温化など装置の高性能化やアプリケーションの可能性提案から商用レベルでの適用事例などが紹介されるなど益々その動向が賑やかになってきている。CSの基本特許<sup>1), 2)</sup>は、米国、欧州で出願されてから今年で15年(1995年6月30日以前に出願公告されているため、以降は20年)が経過し、その特許の存続期限が終了する。その意味でも新たな展開の可能性が芽生える時となっている。

本報では、このCS法について概説し、最新動向について解説する。最新装置、付着メカニズム、あるいは新しいアプリケーション等に関する仔細は、本特集の次号以降の各解説を読んでいただければ幸いである。

### 2. コールドスプレーの位置づけと歴史

溶射法(Thermal Spray)の基本原理は、「燃焼又は電気エネルギーなどを用いて、溶射材料を熔融またはそれ近い状態に加熱した材料粒子を素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、溶かしてして(溶)、吹き付ける(射)プロセスそのものを表現している。粉末や線材などの溶射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し、熔融した材料は、数 $\mu\text{m}$ ~百数十 $\mu\text{m}$ の微粒子となって、数十 $\text{m/s}$ から数百 $\text{m/s}$ の高速で素材表面に衝突、急速凝固(液化した金属

粒子の場合、 $10^7\text{K/s}$ 以上<sup>3), 4)</sup>にした扁平微粒子の積層による皮膜が形成される。この積層構造(いわゆる、ラメラ構造)が溶射皮膜の大きな特徴である<sup>5)</sup>。溶射皮膜は、耐磨耗、耐食、遮熱などの各種用途に用いられている。

図1には、各種溶射法の粒子を加熱・加速するガス温度と粒子速度の関係を示す。フレーム溶射、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、高速フレーム溶射は、半熔融状態の粒子を高速で吹き付ける「速度(射)」重視型である。この速度重視の究極型プロセスがCS法である。粒子を付着・積層させるにはあるレベルのエネルギーが必要であるが、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)とのバランスをどのように与えるかで各種溶射法の特徴となる。近年、プラズマ溶射においても電極やノズルを改良することでより低温かつ高速の領域にまで溶射条件を広げられるよう開発が進められている<sup>6)</sup>。また高速フレーム溶射でも燃焼バーナーなどの改良により燃焼効率の向上などを図られている<sup>7)</sup>。

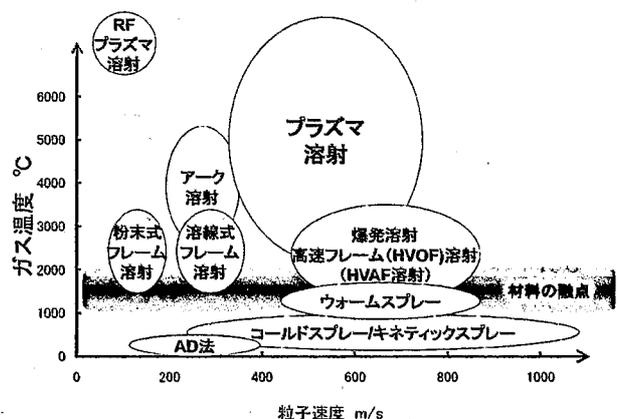


図1 各種溶射方法のガス温度と粒子速度の関係

\*原稿受付 2010年7月9日

\* 国立大学法人信州大学工学部機械システム工学科 (〒380-8553 長野県長野市若里4-17-1)

\* Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu Univ. (4-17-1Wakasato, Nagano City, Nagano, 380-8553, JAPAN)

CS法は、高速微粒子衝突による表面被覆技術の一つであり、低温の高速作動ガスにより加速することが大きな特徴である。このガス温度が材料粒子の融点よりも低いため、“コールド”スプレーと呼ばれている。ある意味、粒子は溶けていないため、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。この高速微粒子衝突による表面被覆技術の一つであるCS法の詳細については、次号以降の解説およびCS技術の専門書<sup>8), 9)</sup>なども参照されたい<sup>10), 11), 12)</sup>。

CS法に代表される溶かさない高速粒子衝突による表面改質技術が注目されているので簡単に紹介し、CS法の位置づけを示す。粒子衝突を利用した技術は、これまでショットピーニングなど部材の疲労寿命向上に幅広い分野で使用されている。大まかな分類としては、粒子径をより小さくしかつ衝突速度を高くすることにより部材表面を緻密で硬いナノ結晶組織に改質したり<sup>13)</sup>、表面粗さや寸法を変化させないで圧縮残留応力を付加する微粒子衝突法<sup>14)</sup>（機能を疲労特性向上に限定すると微粒子ショットピーニングとも呼ばれる）、金属やサーメットなどを成膜するCS法、または常温でセラミックスを成膜するエアロゾルデポジション（AD）法<sup>15)</sup>やパウダージェットデポジション（PJD）法<sup>16)</sup>などが開発されている。図2<sup>14) - 24)</sup>にこれらの各種固体微粒子の衝突付着現象（物理成膜）法と従来の粒子成膜法の代表である溶射法の粒子の大きさと粒子速度を成膜環境（大気圧と真空中）で整理した。CVDやPVDなどは、原子・分子レベルでの成膜法のため除外してある。ただし、超音速フリージェットPVDは、ナノサイズ粒子で運動エネルギーによる成膜法のため記載した<sup>24)</sup>。後述するが、CS法にもいくつかのタイプある。各種成膜技術により、粒子の大きさが異なり特徴を持っている。

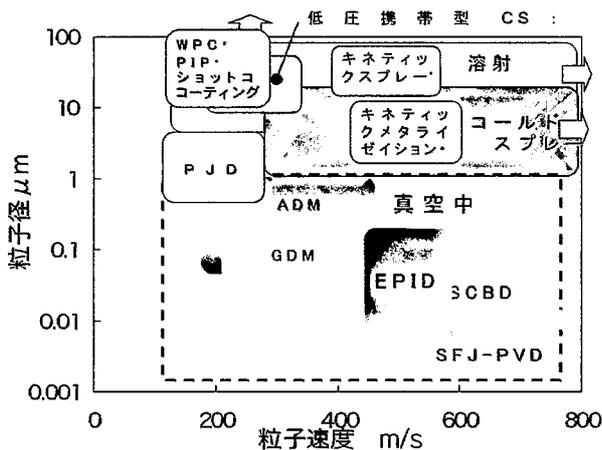


図2 各種微粒子衝突表面改質技術と溶射法における粒子の速度と大きさの比較：微粒子衝突法（WPC®-IPC®<sup>14)</sup>、ショットコーティング<sup>17)</sup>、Dymetは携帯型低圧CS法<sup>18)</sup>、キネティックスプレー®<sup>19)</sup>とキネティックメタライゼーション®<sup>20)</sup>は、コールドスプレーの発展型、その他の略称は、PJD:パウダージェットデポジション法<sup>16)</sup>、ADM:エアロゾルデポジション法<sup>15)</sup>、GDM:ガスデポジション法<sup>21)</sup>、EPID:粒子衝撃コーティング法<sup>22)</sup>、SCBD:超音速クラスタービーム法<sup>23)</sup>、SFJ-PVD:スーパーフリージェットPVD<sup>24)</sup>

（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の技術戦略マップ2009の「部材分野の技術戦略マップ<sup>25)</sup>」の新製造プロセスとして「コールドスプレーによる表面ナノ改質・重厚皮膜生成・部材直接造形」が、また設計・製造・加工分野の技術マップには、ナノ精度M4プロセス技術のパーティクルジェットコーティングの一つとしてパウダージェットデポジション（PJD）<sup>16)</sup>、エアロゾルデポジション（AD）<sup>15)</sup>、ガスデポジション（GD）<sup>21)</sup>とともに記載され、今後の発展が期待されている。

CS法は、表1に示すように1980年代にロシアで開発され<sup>8), 9)</sup>、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まっている。溶射法の歴史（図3）の中では新しいとされているが、すでに定着しているHVOFが

表1 コールドスプレーの発展の歴史

- ・(1981: (米) J.A.Browningga博士 HVOF 溶射装置を發明)
- ・1983~: CSの現象の発見, ロシア科学アカデミーシベリア支部理論と応用力学研究所 (ITAM SB RAS) A.N.Papyrin博士, A.P. Alkimov博士ら
- ・1980年代後半: 低圧携帯型CS装置の開発 (Obrninsk Center for Powder Metallurgy (ロシア))
- ・1994 (米): A.N.Papyrin博士 ロシア以外で初の米国で講演
- ・1994~1995, MI, (米): 国立生産科学センター (NCMS) を中心にコンソーシアム (Ford M, GM, GE.P&H: A.N.Papyrin博士指導; 装置持込, デモ)
- ・1994 (米): U. S. Patent No. 5, 302, 414 成立
- ・1995 (米): SNL, Ketck社 (ともにNM) CS装置の設計, 導入
- ・1995 (米): ASB Industries (OH), 独自の装置開発開始
- ・1997 (独): H.Kreye教授 (HSU) を中心にCGT (2000年設立), Linde AG, EADSなどでCSの研究を開始,
- ・1997 (米): ベンチャー企業で低圧携帯型CSを導入, アプリケーション開発
- ・1999 (日): 榊 (信大) 科研費 (奨励) 採択: 低温超音速ガスを利用した材料の衝撃溶融による金属皮膜作製に関する基礎研究を開始
- ・2000~2003 (米): M.F.Smith (SNL) を中心に8社でコンソーシアム (CRDA)
- ・2000 (加): ITSC2000 (モントリオール) でCSの初のセッション
- ・2000 (米): Ketck社 CS市販装置を販売開始 (the ASM Materials Solutions Conference and Exposition-2000 (セントルイス) で発表, 展示)
- ・2000年~: 世界の約30の大学, 研究機関, 会社が研究開始
- ・2001 (独): CGT社 Kinetics2000販売開始
- ・2001 (シンガポール): ITSC2001: Keck社, CGT社 CS装置概要を発表
- ・2002 (独): ITSC2002 (エッセン) 開催, CGT社 展示会にCS
- ・2002 (米): Cold Spray2002 (Albuquerque, NM) 開催, SNL, Ketck社見学
- ・2004 (米): Cold Spray2004 (Akron, OH) 開催, CGT社 Kinetics3000販売
- ・2006 (独): CGT社 Kinetics4000 (高温高圧型) 販売
- ・2007 (米): Cold Spray2007 (Akron, OH) 開催
- ・2009 (独): CGT社 KineticsK2000 (携帯型), 8000 (高温高圧型) 販売
- ・2009 (日): プラズマ技術工業(株) PCS-304 (高温高圧型) を販売
- ・2010 (米): Cold Spray2010 (Akron, OH) 開催予定



表2 作動ガスからみたコールドスプレー法の種類

	タイプ	作動ガス			特徴
		ガス種	圧力 (注1)	温度 (注1)	
(a)	高圧低温型 <sup>22)</sup>	※	1~(4) MPa	500℃以下	低熱変質皮膜
(b)	高圧高温型	※	1~(4) MPa	500℃以上	耐火金属への適用
(c)	高圧低温携帯型	窒素	1~2MPa	400℃以下	Al, Cu, Zn, Ag など
(d)	低圧低温携帯型	空気	1MPa 以下	(600℃以下)	低融点金属, 補修用途
(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
(f)	低圧高温型	※	1MPa 以下	900℃以下	
(g)	低温高速フレーム溶射 (ウォームスプレー <sup>9)</sup> )	燃焼ガス + 窒素 (空気)	(1MPa 以下)	(500~2000℃)	高速フレーム溶射の改良, 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 : 作動ガスの圧力と温度は, ノズル入口部での値  
 注2 : 携帯型の高圧低温型も開発された。

ノズル入口部延長による改善したキネティックスプレー (Kinetic Spray<sup>®</sup>: プロットタイプのみ)<sup>19)</sup> がある。

(d) 低圧携帯型CS装置<sup>18)</sup> 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, 高圧型と同じロシアで開発されている。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。

(e) 低圧音速型CS法は米国Inovati社が開発し, ヘリウムによる低圧 (0.5MPa程度) でガス速度を音速程度に留める Kinetic Metallization<sup>®20)</sup> である。ヘリウムの音速は300℃程度まで加熱すると1000m/sを超え, 比較的細かな粉末を500m/s程度以上に加速させることができる。高圧CS法のように超音速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, 上述の図5のように先細末広形に加速区間を長くするために円筒部 ( $l_{bar}$ ) を付加したり, 粒子をより加熱するために作動ガスの比較的低温高温区間である先細部 ( $l_{conv}$ ) を延長したりする工夫がされている<sup>29)</sup>。また, 粉末の投入も位置も, 粒子加熱に手適するノズル中心軸後方からの軸方向投入 (A/I) と比較的微細で流動性の悪い粉末も投入でき, 低圧でキャリアガスの消費量の少ない半径方向投入 (R/I)<sup>30), 31)</sup>, さらにこれらの併用も検討されている<sup>32)</sup>。

### 3.2 成膜の原理

CS法の成膜原理はまだ十分に明らかになっていないが, 粒子の基材への付着, 粒子-粒子間の積層現象はおおよそ次のように理解されている。

図6に示すように粒子が付着・堆積して成膜するには, ある臨界値以上の衝突速度が必要で, これを臨界速度と呼ぶ。

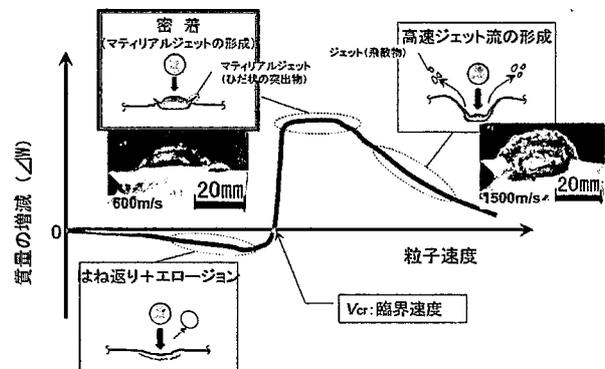


図6 コールドスプレーにおける臨界速度の概念: 写真は20mmの銅球を鉄鋼基材へ衝突させたCS模擬実験 (ドイツ Helmut Schmidt 大)

臨界速度以下の粒子衝突では, 基材をエロージョン磨耗し, 小さなクレーター状のくぼみしかできない。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わり, 銅粒子の鉄鋼基材上への臨界速度は, 約500m/sといわれている。

密着の原理は, まだ十分に明らかになっていないが, 図7に示すように粒子の高速衝突の際, 粒子と基材 (あるいはすでにできた皮膜) との界面付近で大きなせん断による塑性変形が生じ, かつこの変形と衝突による固体内の強い衝撃波の発生に伴い界面付近の温度も上昇し, 特に極部よりも縁辺部で大きくなり, 外に向かって膜状のジェットが押し出されていく過程で, 粒子-基材, 粒子-皮膜 (付着した粒子) 間で何らかの固相接合<sup>33)</sup>が生じていると考えられる。当初は, 粒子や基材の表面を覆っていた酸化膜が除去され, 新生面同士が直接接触して接合されるという説もあったが, 最近の透過型電子顕微鏡 (TEM) などによる分析では, 粒子の酸化膜もしくは酸素豊富なアモルファス組織が接合に介在しているとの報告もある<sup>34)</sup>。

図6で, 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, 上述の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,

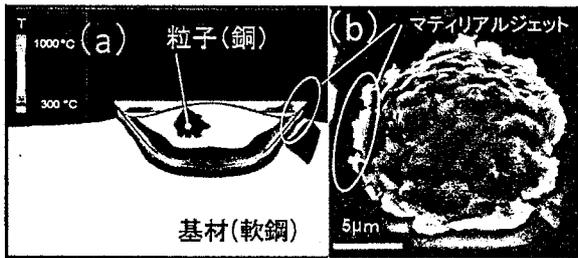


図7 銅粒子の軟鋼基材への付着状況：(a) 数値シミュレーションによる温度分布（25 μm 粒子，衝突速度600m/s，衝突30ns 後）<sup>35)</sup>，(b) SEM写真（10 μm，窒素ガス3MPa，350℃）

粒子の適度な衝突速度の範囲が存在し，単に高速化すればよい訳ではない。また，粒子を加熱すると塑性変形しやすくなるため，臨界速度が下がる<sup>35)</sup>。よって，粒子が液化や変質などしない程度にガス温度を上げることも重要となり，最近ではノズル入口部で1000℃程度まで加熱する方向で装置開発が進んでいる。

以上のように，密着・臨界速度の理解について，かなり基礎的な研究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，金属結合や化学結合などしているかなどは，粒子と基材の材質，衝突速度，雰囲気などによっても異なるため，これらの接合メカニズムも不明確で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30～60MPa程度である。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<sup>36)</sup>。また，皮膜に圧縮性残留応力があるため，皮膜が厚くなると密着力が低下する傾向にある。

#### 4. コールドスプレーの特徴

CS法の長所は，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ち密な皮膜，③密度，熱及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ほとんどなく，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では比較的容易に得られる。

一方，短所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（5～40 μm）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，(f) 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。

図8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<sup>37)</sup>。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，使用チタンの臨界速度が高く，かつ粒径がCS法にとっては大きいため，不十分な加速のためでもあるが，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へん平・硬化する傾向にある。

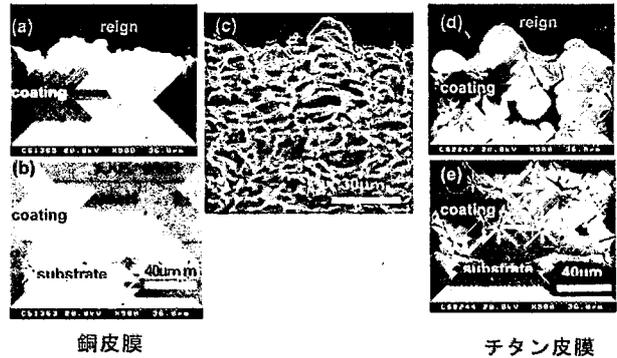


図8 コールドスプレーによる銅皮膜とチタン皮膜のSEM写真：（純銅8.2 μm，純チタン25 μm，窒素ガス，350℃，3MPa，(a)，(d) は表面側，(b)，(e) は基材側，(c) は銅皮膜をエッチングした組織）

#### 5. コールドスプレーの最近の動向

##### 5.1 研究の動向

上述の図4に国際溶射会議におけるCS関連の発表件数を示した。この会議は2000年以降，北米，環太平洋（主にアジア），欧州の順に毎年開催されており，CSの発表が初めて行われたのが2000年であった。2001年以降はCSのセッションが設定され，開催場所により研究者の参加者数に変動があるため多少の増減はあるものの発表件数は毎年増えている。特に，2003年以降に急激に増え始めている。これは，米国Kteck社やドイツCGT社がCS装置を市販し，論文などでもそれまで明記されていなかったノズルの形状や寸法が示され装置を試

作しやすくなった結果である。2005年以降には、CS関連が全発表件数の10%以上となり、しっかりと溶射研究の一分野として定着して、研究者も増え続けている。

CSの研究は、①ノズル形状の最適化と粒子の加速・加熱、②成膜のメカニズム、③各種材料粉末の適用と皮膜特性ならびにアプリケーション開発の三つに大別できる。特に、最近では数値シミュレーションと実験を併用した②成膜メカニズムの解明と③用途開発が中心になりつつある。

## 5.2 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3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、Ni-Cr、MnCrAlYなどの金属や合金からタンタル、ニオブなどの高融点の耐火金属なども可能になり、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。最近では、一部、チタニアやアルミナなどのセラミックス、加熱すると結晶構造が変化してしまう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。

表3 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: 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, SUS 316/316L, SUS 420, SUS440
亜鉛合金: Zn-20Al
アルミニウム合金等: A1100, A6061, A7075, Al-Sn
銅合金: C95800(Ni-Al bronze), 60Cu-40Zn
MnCrAlY: NiCrAlY, CoNiCrAlY
アモルファス(準結晶)金属: Fe-Cr-Mo-W-C-Mn-Si-Zr-B, 57Ni-18Ti-20Zr-3Si-2Sn,
準結晶粒子分散金属: Al-Cr-Fe-Ti-Co
複合材料, サーメット: WC-Co, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr, Fe-NdFeB, TiAl, Al-Cu, ダイヤモンド-Al, AlN-Al, SiC-Al, W-Al, Cu-W, Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al-Sn, Cu-Pb-Sn, Cu-Pb
セラミックス: Nano-TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ※減圧コールドスプレー(AD法)

公開された主な適用検討事例をまとめると以下になる。一方、CSの商用レベルでの適用例は、表面処理の性格上秘密裏に行われることが多く、コンピューター用MPUのアルミニウム製ヒートシンク裏側への銅皮膜<sup>38)</sup>が報告されて以来しばらくなかった。しかし、2009年あたりから徐々に公開されはじめ、パワーモジュールへの適用<sup>38), 39)</sup>、スパッターのターゲット<sup>40)</sup>などCSの能力が開花しそうである。

- 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 (各種純金属)
- 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 (MnCrAlY)
- ⑧ガスタービン翼の補修の検討
- ⑨ブレード材の塗布 (ラジエーターのフィン接合など)
- ⑩医療機器部材への適用 (純チタンなど)
- 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 (シリコン)
- 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形成

## 5.3 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度合いなど、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、(e) 衝突速度および熱処理 (一部HIPも適用) による粒子間の接合状態の差異により皮膜特性、特に皮膜機械的強度が異なる。よって、CS法により作製したとしても施工条件に注意する必要で、場合により熱処理を施すことも提案されている。

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、耐磨耗部材への適用が検討された<sup>41)</sup>。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、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、普及の妨げにもなっている。

## 6. まとめ

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、溶射法はじめ各種表面処理技術はますますその特徴を活かして適用され、かつそのニーズに向って発展している。

このような溶射技術の発展の中、CS法はロシアでの発見から約20年が経とうとしており、90年代から研究・開発が進められてきたことから顕著に発展してきた。そのため、最近では多くの方々に注目される一方で、本当にCS法でなければならない利点などが未だ見えてこないとの意見も散見される。従来のコーティング技術とは異なり、材料を溶融または

半溶融しないCS法の固体状態のまま成膜する特徴は、従来の課題を克服する可能性を秘めている。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。筆者が会長となり、コールドスプレー勉強会も発足させた。今後、CS発展の一助となれば幸いである<sup>42)</sup>。

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 Pat. No. 5302414 (1994.4)
- 2) A.P. Alkimov, A.N. Papyrin, V.F. Kosarev, M.M. Shushpanav : Method and Device for Coating, European Patent 0484533 B1, (1995-1)
- 3) J.R. Davis ed. "Handbook of Thermal Spray Technology", ASM Thermal Spray Society (2004) 3.
- 4) 日本溶射協会編：溶射便覧，日本溶射協会，(2010) 39.
- 5) 遊井淳：溶射工学，産報出版 (1996)，138.
- 6) Sulzer Metco Product Data sheet "Trilex Pro-200™ Advanced Plasma Gun", (2005)
- 7) 和田哲義：高速フレーム (HVOF) 溶射の現状と課題，表面技術，59-8, 495 (2008)
- 8) Anatolii Papyrin ed. : "Cold Spray Technology", Elsevier Science Ltd, (2006)
- 9) V. K. Champagne ed. : "The cold spray materials deposition process: Fundamentals and applications", Woodhead Publishing Ltd, (2007)
- 10) 榊 和彦：溶射技術，26-2/3 (2007)，18.
- 11) 榊 和彦：溶射技術，27-3 (2007)，18.
- 12) E. Irissoc, C. Moreau, et al. : "Review on Cold Spray Process and Technology: Part I -Intellectual Property", J. Thermal Spray Technol., 17-4, 495 (2008)
- 13) 梅本実：鉄鋼材料のショットピーニング等による表面ナノ結晶化，「ナノメタルの最新技術と応用開発」，シーエムシー出版 (2003)，219.
- 14) 間瀬恵二，宮坂四志男：金属成品の表面加工熱処理法，特許1594395 (1990).
- 15) 明渡純 監修：エアゾルデポジション法の基礎から応用まで，シーエムシー出版 (2008)，1.
- 16) N. YOSHIWARA, T. KURIYAGAWA, et al. : Proc. of International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, 833 (2005)
- 17) 伊藤義康，須山章子，新藤尊彦，安藤秀康：セラミック表面へのアルミニウムのショットコーティング，日本金属学会誌，65-5 (2001)，443.
- 18) Obninsk Center for Powder Spraying社ホームページ，<http://www.amazonit.ru/ocpn/eindex.html>
- 19) T. Van Steenkiste and D.W. Gorkiewicz : J. Thermal Spray Technol., 13-2 (2004)，274-282.
- 20) H. Galbel : Advanced Materials & Process, 162-5 (2004)，47-48.
- 21) 林 主税：超微粒子のガスデポジション，応用物理，54 (1985)，687-693.
- 22) 井出 敏，森 勇蔵，井川直哉，八木秀次：精密工学会誌，57-2 (1991)，122-127.
- 23) F. Di. Fondo, et al. : Appl. Phys. Lett., 77-7 (2000)，910-912.
- 24) 湯本敦史，廣木富士男，塩田一路，丹羽直毅：超音速フリージェットPVDによるTiおよびAl膜の形成，日本金属学会誌，65-7 (2001)，635-641.
- 25) 例えば，経済産業省HP <http://www.meti.go.jp/press/20050330012/20050330012.html>
- 26) J.R. Davis編：Handbook of Thermal Spray Technology, ASM Thermal Spray Society, (2004)，8-13.
- 27) 工藤唯輔：高速フレーム (HVOF) 溶射技術の発展の動向 (上)，溶射技術，12-3 (1993)，75-85.
- 28) J. Kawakita, et al. : Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 1250-1255.
- 29) K. Sakaki, Y. Shimizu : Effect of Increase in Entrance Length of Gun Nozzle on HVOF and Cold Spray Processes, J. of Thermal Spray Technology, 10-3 (2001)，487-496.
- 30) 栗栖泰，榊和彦ほか：コールドスプレー用ノズル及びコールドスプレースプレー被膜製造法，特許4310251 (2009).
- 31) 榊 和彦：コールドスプレーの概要とCold Spray2007ワークショップ，溶射技術，27-3 (2007)，18-23.
- 32) A. Papyrin, V. Kosarev, et al. : Investigation of composites: metal - ceramics and metal - metal coatings produced with cold spray equipment with ejector Proc. of ITSC2008, Maastricht (2008)，611-615.
- 33) 小林敏二郎，西本和俊，池内建二：材料接合工学の基礎，産報出版 (2000)，166-189.
- 34) 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.
- 35) T. Schmidt, et al. : Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, Acta Matelia, 54 (2006)，729-742.
- 36) 高田光一，榊 和彦，ほか：コールドスプレー銅皮膜の密着力に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 (2010)，8-13.
- 37) 上野和夫，榊 和彦，ほか：コールドスプレー成形された金属銅の特性に及ぼす成形ガス圧力の影響，溶射，42-4, (2005)，167-171.
- 38) OBZ社ホームページより [http://www.obz-innovation.de/englisch/cold\\_spraying.htm](http://www.obz-innovation.de/englisch/cold_spraying.htm)
- 39) 榊 和彦：国際会議レポート，溶射技術，29-3 (2009)，55-59.
- 40) 榊 和彦：新しい溶射技術コールドスプレーの基礎と応用，素形材，51-6 (2010)，9-13.
- 41) 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).
- 42) コールドスプレー勉強会HP：<http://www.soc.nii.ac.jp/jtss/cs/index.html>