

### コールドスプレー技術（金属粒子）\*



榊 和彦\*\*

Overview of Cold Spray Technology (Metal Powder)\*

by SAKAKI Kazuhiko\*\*

**キーワード**

コールドスプレー, 溶射, 金属粒子積層技術, 超音速ガス流, アデティブ・マニユファクチャリング

#### 1. はじめに

溶射技術は、その発明からおおよそ百年余が経ち、数十 $\mu\text{m}$ から数mm程度の厚膜創製可能なコーティング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、アーク、プラズマなどを使用する。一方、ここ15年くらいの間、最新の溶射法として注目されているコールドスプレー（CS: Cold Spray）<sup>1)~7)</sup>は、高速微粒子衝突による成膜技術で、比較的に低温・高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の大きな違いである。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、あるいは低温溶射と呼ばれている。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）とも言われる。

本学会誌でも2006にCSについて寄稿したので<sup>8)</sup>、ここではできるだけ新しい情報を提供するように努めるが、

重要な点については再掲することを了解いただきたい。ここでは、CS法の概要としてコールドスプレーの基本原則、装置、特徴、材料と適用事例、課題などをCSの主な成膜材料である金属粒子の場合を中心に概説する。なお、CS技術もある程度の体系化されるとともに本書以外にも専門書<sup>2)~7)</sup>が出版されたので参照されたい。また、CS技術の厚膜創製可能な特徴を活かして最近注目のアデティブ・マニユファクチャリングとして金属ニアネットシェイブの形成も検討されているので触れる。

#### 2. コールドスプレーとその基本原理

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1100 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで高温化した作動ガスを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）として、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

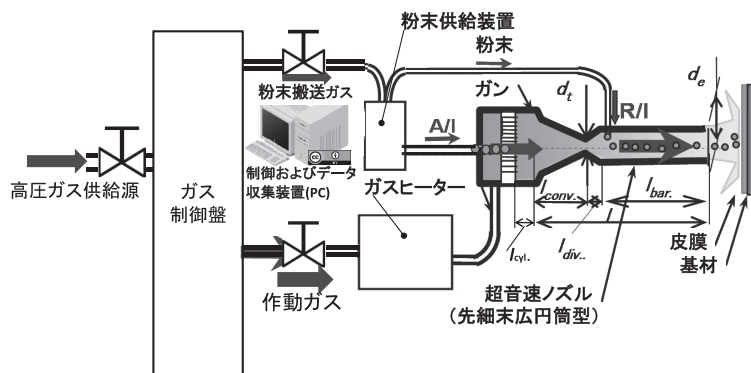


図1 コールドスプレー装置の概略

\*原稿受付 平成29年12月5日

\*\* 国立大学法人信州大学学術研究院（工学系） Academic Assembly  
(Institute of Engineering), Shinshu University

成する技術である。粒子が数 $\mu\text{m}$ 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 $V_{cr}$ ）以下になると付着しなくなってしまう。

図2にCSノズル内から基材までの作動ガスと銅粒子の速度と温度の計算結果を示す（ノズル形状は図1の先細末広円筒型、粉末は軸方向投入A/I）。作動ガスの窒素は、ノズル入口部に673K(400℃)、3MPaで供給され、ノズル入口先細部で徐々にガスの圧力と温度 $T_g$ が下がり、速度 $V_g$ は上がるが、ノズルのど部の前後で急激に変化し、のど部で作動ガスは音速に達し、末広部では作動ガスは膨張して、超音速流れとなり $V_g$ は約1100m/sに達し、 $T_g$ は200K程度まで下がる。その後、円筒部で管摩擦により $V_g$ は徐々に低下し、 $T_g$ は逆に増加する。ノズル出口より噴出した際、過膨張ジェットのため、急激に $V_g$ は低下し、 $T_g$ は、増加しながら脈動するが、基材の直前で衝撃波が生じて急激な変化が生じ、 $V_g$ は0m/sに、 $T_g$ はほぼ673Kに戻る。この流れの中に、ノズル入口部の後方より銅粒

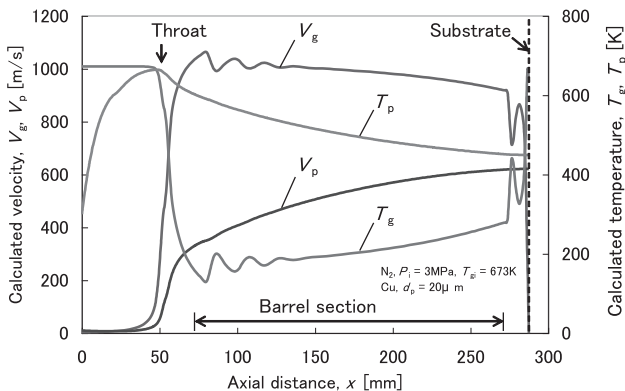


図2 コールドスプレーガン内から基材までの作動ガスと粒子の速度と温度の計算結果

(図1の先細末広円筒型ノズル( $d_t=2\text{mm}$ ,  $d_e=7\text{mm}$ ,  $l_{conv}=50\text{mm}$ ,  $l_{bar}=200\text{mm}$ ), 作動ガス(窒素, ノズル入口圧3MPa, 673K(350℃)), 銅粒子( $\phi 20\mu\text{m}$ ), スプレー距離15mm, ANSYS FLUENTにより計算し, ノズル中心軸上のガスと粒子の挙動を示す, ガス速度 $V_g$ , ガス温度 $T_g$ , 粒子速度 $V_p$ , 粒子温度 $T_p$ )

子を投入すると、銅粒子はノズル入口先細部でほぼガス温度 $T_g$ まで加熱され、 $T_g$ の急激な低下に伴って粒子温度 $T_p$ も下がる。しかし、粒子は固体であり熱容量が大きいので温度変化の程度に作動ガスと大きな差が生じ、 $T_p$ が $T_g$ よりも高くなる。ここで、注意いただきたいのは、673Kと高温の作動ガスを使用しても、粒子が高温の作動ガスに曝されるのは、ノズル入口のチャンバー内( $l_{cyl}$ )と先細部( $l_{conv}$ )の区間だけで、時間にして数msのオーダーできわめて短時間であるということである。

銅粒子は、ノズルのど部から末広部で急に加速され、さらに円筒部でも加速し、ノズルから噴出して基材に620m/sの速度で衝突する。前述のように粒子が数 $\mu\text{m}$ 程度に小さくなるとプレート衝撃波により急激に減速して、臨界速度 $V_{cr}$ 以下になると付着しなくなってしまう。このように、CSにおいてノズルは、作動ガス(圧力と温度)から粒子(速度と温度)へエネルギー変換を行う重要な要素である。

粒子が基材もしくは既に付着した皮膜の上に衝突した際、図3に示す臨界速度以下では、粒子はがね返り、基材もしくは皮膜表面をエロージョンする(この速度域は、工業的にはブラストやショットピーニングで使用されている)。臨界速度を超えると、粒子は急に成膜しはじめ、粒子と基材の界面付近の部位は大変形しマテリアルジェットと呼ばれる物質のジェット流となって一部が噴出する場合もあり、粒子が積層し成膜する。臨界速度よりさらに高速で衝突すると、このマテリアルジェットがジェット流となって大きく噴出し、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、単に高速化すればよい分けではない。

Assadiらが数値シミュレーションに基づいて提唱した臨界速度 $V_{cr}$ は式(1)である。

$$V_{cr} = 667 - 14\rho + 0.08T_m + 0.1\sigma_u - 0.4T_p \quad (1)$$

ここで、 $\rho$ ,  $T_m$ ,  $\sigma_u$ ,  $T_p$ は、それぞれ粒子の密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), 融点(℃), 降伏応力(MPa), 衝突時の温度(℃)である<sup>10)</sup>。式(1)より、粒子の融点と降伏点が高くなると $V_{cr}$ は上がって成膜しにくくなり、粒子の密度 $\rho$ が大きかっ

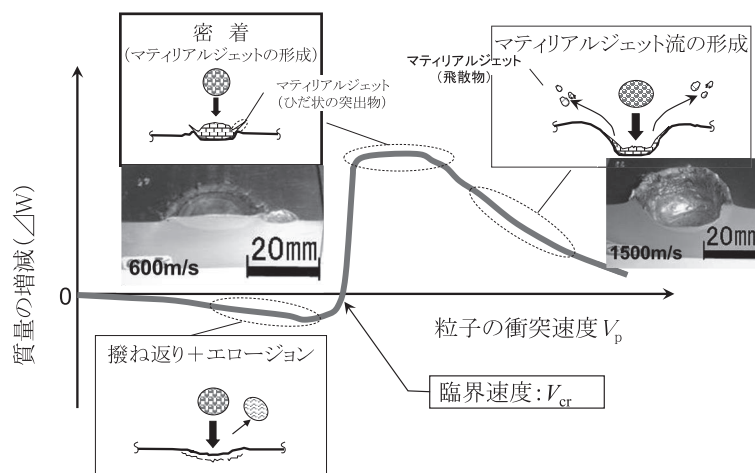


図3 コールドスプレーにおける臨界速度の概念<sup>10)</sup>

(写真は、CS模擬実験としての鋼材へ衝突させて20mm銅球の状態(ドイツヘルムート・シュミット大学にて筆者撮影))

たり、粒子を加熱して温度  $T_p$  を上げると塑性変形がしやすくなるので  $V_{cr}$  が下がって成膜しやすくなる。式 (1) には考慮されていないが、臨界速度は、融点以外の粒子の材質、粒子径、酸素含有量、さらには相手材である基材の材質や温度などにより変わり、また、粒子の付着・成膜は基材との組合せ（相性）もある。例えば、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の詳細はここでは省略するが、興味のある方は専門書<sup>2)~7)</sup>などを参照されたい。なお、基材が変形しない硬質なガラスやセラミックの板上には、銅などは難しいがアルミニウム粒子は成膜しやすい特性を持ち、これを下地皮膜にしてその上に銅皮膜を成膜する方法がパワーデバイスなどに検討されている<sup>12)</sup>。

### 3. 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 装置は表 1 に示すように、作動ガスの圧力から高压型と低压型の二つに大別される。ただし、ここでは大量の窒素ガスを燃焼ガス（フレーム）に混入させる低温高速フレーム溶射であるウォームスプレーも CS の一種と考えることもできるが、特集号に別記されているので、ここでは除外する。さらに細部に分けて、(c) 市販されるようになった内面への成膜用アダプター、(h) 研究開発中の爆轟・断

続型 CS を入れると計 8 種に分けられる。

まず、従来まで CS 法と呼ばれてきた (a) 高压低温型 CS を含む高压型では、最近では (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では 1100℃ 以上に達する。また、補修用に (e) 高压携帯型も開発された。

そのほかに (e)~(g) のガス圧が 1MPa 以下の低压型がある。

(a) の高压タイプ CS 装置では、使用する粒径がおおよそ 5~30 $\mu$ m 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。

(e) 低压携帯型 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、高压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、低压携帯型 CS 装置は圧力が低い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。

表 1 作動ガス圧などから分類したコールドスプレー装置

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)	高压低温型	※	1~(4) MPa	600℃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)	高压高温型	※	~4(5)MPa	600℃以上 1100℃以下	第二世代 CS 耐火金属への適用	・<SM 社 Kinetiks400, Kinetiks800> ・<ドイツ II 社 5/8,5/11> ・<日本 プラ技 PCS-800, 1000>
(c)	内面用高压高温型	※	~4(5)MPa	800℃以下	内面への製膜 用にガンにアダプター装着	・<ドイツ II 社 5/8,5/11 内面用アダプター>
(d)	高压携帯型	※	1~2MPa	400℃以下	Al,Cu,Zn,Ag など	・<SM 社 K 2000>
(e)	低压携帯型	空気	1MPa 以下 (一部 1.3MPa)	(600℃以下)	低融点金属、補修用途	・<ロシア OPCS 社 DYMET> ・<カナダ Centerline 社 SST>
(f)	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	・<米国 Inovati 社 KM-CDS>
(g)	低压高温型	※		900℃以下	低压ながら 900℃ まで昇温可能	・<スイス Medicoat 社製 ACGS>
(h)	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

SIPS : Shock-wave Induced Spray Process , SM 社 : Sulzer Meteco(現在 Oerlikon Meteco 社となって市販中止), 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バー内部の作動ガスの圧力と温度 < > : 市販装置を示す  
ガス種※ : 窒素, ヘリウム, 空気またはそれらの混合ガス

## 4. コールドスプレーの特徴

CS法の特徴は、以下ようになる。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・積層するため、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、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の付着率は95%以上の高い値が比較的容易に得られる。

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(5~40 $\mu\text{m}$ )、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)同じ材料の皮膜でも基材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)

微細孔への成膜が困難、(i)粉末供給の安定性、(j)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、(k)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

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。(c)は大きな問題であるが、ノズルの水冷や特殊な樹脂製ノズルなどによって粒子の付着が抑制されて解決されつつある。また、(h)微細孔などに成膜して補修しようすると、超音速の作動ガスが穴にたまり、粒子が減速して付着しない場合があるので、注意しなければならない。必要に応じて孔を拡大してから補修などを行う必要がある。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。

## 5. 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、タンタルなどの金属や合金のほか、ポリマー並びに $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCrやWC-Coなどのサーメットまでも成膜可能である。過熱すると結晶構造が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、

表2 コールドスプレーの皮膜材料の一覧（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	
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	
MnCrAlY	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-硬質物質	FeAl/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	

AIN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グステン、アルミニウムとアルミナ、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<sup>14)</sup>。

CSによるサーメット皮膜の形成に関しては、低温であるため脱炭が抑制できるためWC一次粒子径を0.2 $\mu$ m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<sup>15)</sup>。

秘密裏に適用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いが、量産アプリケーションとして2003年頃に世界で最初にコンピューター用CPUのアルミニウム製ヒートシンク裏側への銅皮膜がドイツで採用された。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。このほかにも、国外では適用事例が広がっている<sup>16)</sup>。

- 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 ブレージング材の塗布(ラジエ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-Al)皮膜の補修
- ⑯ 航空機部材の補修
- ⑰ 炊飯器用アルミニウム釜表面への鉄皮膜

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最近5年は⑬、⑭な

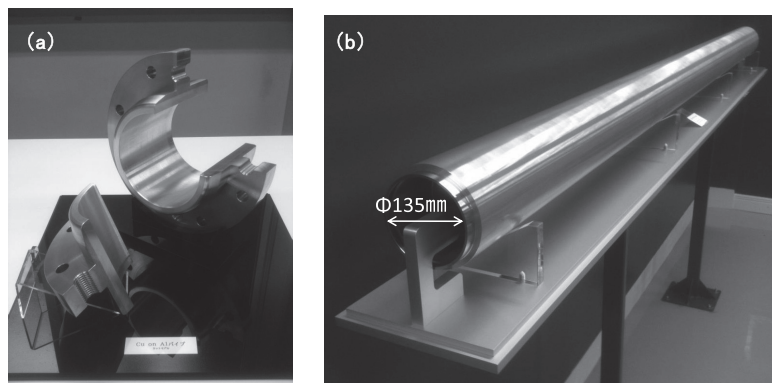


図4 実用化されたCS法による成形体の例。(a)  $\phi$ 100mmアルミニウムパイプ(肉厚10mm)上に、5mmの純銅皮膜を成形後に約50mmの純銅フランジ部を成膜後、機械加工仕上げ、(b)  $\phi$ 135mm $\times$ 3mのSUSパイプ上に、10mmのZnAl皮膜を成形した円筒ターゲット<sup>17)</sup>

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。特に、⑯ヘリコプターを含む航空機のアルミニウム合金、チタン合金のほかマグネシウム合金の部材補修に用いられており<sup>16)</sup>、民生用に展開されると思う。

CSの厚膜形成能力から④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“アディティブ・マニファクチャリング”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ので現状では、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。

図4に国内で実用化されたCS法による成形体の実例を示す。同図(a)は、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してフランジ状に切削加工でき、同図(b)の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。図5に国際溶射会議ITSC2017で展示されたステンレス鋼製ハウジング部材も示す。

国内においては、(財)機械システム振興協会により平



図5 国際溶射会議に展示されたコールドスプレーによるステンレス鋼ハウジング部材(外径約40cm、ステンレス鋼430L、成膜速度10kg/h、付着率94%以上、成膜質量60kg、加工後54kg<sup>18)</sup>)

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⑧,航空機部材⑬,ボイラーチューブ部材および耐摩耗部材への適用が検討された<sup>19)</sup>。

一方,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成膜できる。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。

## 6. コールドスプレーの課題と今後の展望

他の溶射法と同様にCS法も多くの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の度合いなど,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,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法の基礎研究とさまざまなアプリケーションの開発が行われており,検討事例は多いが,実際に実用された事例の報告が未だ少ないのが実情である。何かブレー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。

さらに,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。一方,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。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未だ十分ではない。

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,溶射法はますます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。

従来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十分あり,溶射

におけるイノベーションとは未だ言えないが,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。

## 参考文献

- 1) A. P. Alkimov, A. N. Papyrin, *et al.*: Gas-Dynamic Spraying Method for Applying a Coating, US Pat. 5302414, (1994).
- 2) V. K. Champagne Ed.: 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) J. Villafuerte Ed.: Modern Cold Spray - Materials, Process, and Applications -, Springer, (2015).
- 6) V. R. Gr. Maev, V. Leshchynsky Ed.: Cold Gas Dynamic Spray, CRC Press, (2016).
- 7) C. M. Kay, J. Karthikeyan Ed.: High Pressure Cold Spray, Principles and Applications, ASM International, (2016).
- 8) 榎: コールドスプレーの概要と研究・開発の動向, 溶接学会誌, 75-8 (2006), 632-638.
- 9) 文献4), 39.
- 10) S. Kuroda, J. Kawakita, *et al.*: Warm spraying—a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles, Science and Technology of Advanced Materials, 9(2008), 033002 に粒子衝突の写真(出典: ドイツ ヘルムート・シュミット大学)を追加
- 11) H. Assadi, F. Gärtner, *et al.*: Bonding mechanism in cold gas spraying, Acta Materialia, 51 (2006), 4379-4394.
- 12) 久保, 榎ほか: コールドスプレーにおける各種セラミックス基材上の金属皮膜の密着力に及ぼす基材温度の影響, 日本溶射学会第98回全国講演大会講演概要集, (2013) 33-34.
- 13) R. C. Tucker Jr. Ed.: ASM Handbook volume 5A Thermal Spray Technology, ASM International (2013) 57 に加筆.
- 14) K. Ogawa, S. Amano, *et al.*: Improvement of deposition efficiency and control of hardness for cold-sprayed coatings using high carbon steel/mild steel mixture powder, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 5 (2011) 1218-802.
- 15) K. Sato, H. Furukawa, J. Kitamura: WC-Fe Alloy Cermet Material for New Frontier of Thermal Spray, Proc.4th Tsukuba International Coatings Symposium, (2010) 41-42.
- 16) 例えば, 文献7) 185-305.
- 17) 写真提供 プラズマ技研工業株式会社 <http://www.plasma.co.jp/en/index.html>
- 18) ImpactInovetions GmbHブース, 参考動画 [https://www.youtube.com/watch?v=DnVny\\_pioJ8](https://www.youtube.com/watch?v=DnVny_pioJ8)
- 19) 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).