新しい溶射法コールドスプレーの現状と課題

榊 和 彦^a^a 信州大学 工学部 (〒 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

The Present State and Problem of in New Thermal Spray Technology “Cold Spray”

Kazuhiko SAKAKI^a^a Faculty of Engineering, Shinshu University(4-17-1, Wakasato, Nagano-shi, Nagano 380-8553)

Keywords : Cold Spray, Kinetic Spray, Thermal Spray

1. はじめに

表面処理技術のなかで溶射技術¹⁾は、その発明からおおよそ百年余が経ち、数十 μm 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)^{2)~7)}は、高速微粒子衝突による成膜技術で、図 1 に示すように低温・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。

今回の特集では、4 編の解説が組まれており、本報ではこの CS 法の現状と応用展開を中心とし、粒子付着のメカニズム、セラミックとサーマット皮膜への応用に関しては、他の解説を参照されたい。また、既報⁵⁾での内容はなるべく省略し、今年 5 月に行われた国際溶射会議 ITSC2012 における CS の状況を含めて、CS の概要と特徴、CS 装置の状況、適用検討材料、

応用展開などを解説する。なお、CS 技術もある程度体系化されるとともに専門書^{3),4)}が出版されたので参照されたい^{6),7)}。

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。フレイム溶射、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、高速フレイム溶射は、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。この速度重視の顕著なプロセスが CS 法である。CS 法の開発者の A.N.Papayrin 博士ら¹⁾は、特許のクレームで CS 法を以下のように定義し、装置、ノズル形状など具体的な記載はしておらず、いわゆる原理特許である。

「ガスと 1 ~ 50 μm の金属、合金、ポリマー又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。」

図 2 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 $^{\circ}\text{C}$ 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) にして、その流れ中に材料粒子を投入して加速させ、

図 1 各種溶射法のガス温度と粒子速度の関係

図 2 コールドスプレーの概念図

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。図3に図2のガン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。作動ガスの窒素は、ノズル入口部に 673 K、3 MPa で供給され、ノズル入口先細部で徐々に圧力と温度 T_g が下がり、速度 V_g が上がるが、ノズルのど部の前後で急激に変化し、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 1100 m/s に達するが、 T_g は 200 K 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、増加するが、再度基材の直前で衝撃波が生じて急激な変化が生じ、 V_g は 0 m/s に、 T_g はほぼ 673 K に戻る。この流れの中に、ノズル後方より銅粒子を投入すると、ノズル入口先細部ではほぼ T_g まで粒子は加熱され、 T_g の急激な変化に伴って粒子温度 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、注意してほしいのは、673 K 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、ノズル入口先細部の一部の区間だけである。

粒子は、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 620 m/s で衝突する。粒子が数 μm 程度に小さくなると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。

この臨界速度 V_{Cr} は、Aasdi ら⁸⁾により、材料粒子の物性から式(1)での予測が提案されている。

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

ここで、 ρ は粒子の密度(g/cm^3)、 T_m は粒子の融点($^{\circ}\text{C}$)、 σ_u は粒子の引張強さ(MPa)、 T_i は、粒子の衝突時の温度($^{\circ}\text{C}$)である。

実際の成膜には、基材の物性、温度、表面状態なども考慮

しなければならないが、CSを理解するうえで有用な予測式である。式(1)より、ある粒子を成膜しやすくするためには、 T_i を固相の範囲でできるだけ上げて、粒子が変形しやすくなることが必要であることがわかる。

作動ガスには、ヘリウム、窒素、空気またはそれらの混合ガスが使用される。また、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、成形技術としても期待されている。

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。

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、簡単に紹介しておく。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⁹⁾、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(FPB)法¹⁰⁾(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¹¹⁾やパウダージェットデポジション(PJD)法¹²⁾などが開発されている。なお、(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2010の「部材分野の技術戦略マップ」¹³⁾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¹⁴⁾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PJD法、AD法、ガスデポジション

図3 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2の先細末広円筒型ノズル($d_i = 2 \text{ mm}$, $d_e = 7 \text{ mm}$, $l_{\text{conv.}} = 50 \text{ mm}$, $l_{\text{bar.}} = 200 \text{ mm}$)、作動ガス(窒素、ノズル入口圧 3 MPa、673 K (350 $^{\circ}\text{C}$))、銅粒子($\phi 20 \mu\text{m}$)、スプレー距離 15 mm、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

ン(GD)¹⁵⁾とともに記載され、今後の発展が期待されている。

2.2 コールドスプレー装置

CS 法は、表 1 に示すように 1980 年代にロシアで開発され、ソ連の崩壊後、米国とドイツを中心に研究が行われてきた。さらに、2000 年前後から装置が開発、市販されるようになり日本、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。なお、新しい溶射法といわれているが、すでに定着している高速フレイム(HVOF)溶射が、1981 年に市販装置 JetKoteTM が販売されはじめていたことと比較すると、発明では約 5 年の遅れであったが、市販装置の販売と普及には、低圧携帯型 CS で約 10 年、高圧 CS で約 20 年の遅れがある。

現在、CS 法は表 2 に示すように、作動ガスの圧力から高圧型と低圧型の二つに大別され、さらに個々に三分類され、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、最近は(c)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 1000℃に達した。現在、この型の市販 CS 装置は、2004 年以降は CGT (Cold Gas Technology 社(ドイツ)：2012 年 2 月に Sulzer Metco 社(スイス)に買収)¹⁶⁾が主流であったが、後発ながらプラズマ技研工業(株)(日本)¹⁷⁾も国内外に販売実績を伸ばしている。CGT 社の元社員らが 2010 年に立ち上げた Impact Innovations 社(ドイツ)¹⁸⁾の装置もある。また、2009 年には補修用(b)高圧携帯型も開発された。

そのほかに(d)～(f)のガス圧が 1 MPa 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イム溶射の燃焼火炎を低温化した(g)低温高速フレイム溶射(例えば、Warm Spray¹⁹⁾)も加えると六つに大別される。さらに、上述の AD 法は、海外の研究者らは減圧コールドスプレーとも称しており、これを加えると 7 種となる。最近、Warm Spray もさらなる高性能化を狙い燃焼圧を 4 MPa まで上げた新型も開発されている²⁰⁾。

表 1 コールドスプレーの発展の歴史

1981 (米)	J. A. Browningga 博士 高速フレイム(HVOF)溶射装置を発明
1983 ～(ソ連)	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(ソ連)	低圧携帯型 CS 装置の開発(Obninsk Center for Powder Metallurgy)
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
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 (Essen)開催, CGT 社 展示会に CS 装置を展示
2002 (米)	Cold Spray 2002 (Albuquerque, NM)開催, SNL, Ketck 社見学
2004-2010 (米)	Cold Spray 2004, 2007, 2010 (Akron, OH)開催,
2004 (独)	CGT 社 Kinetics 3000 販売
2006 (独)	CGT 社 Kinetics 4000 (高温高圧型)販売
2009 (独)	CGT 社 KineticsK2000 (携帯型), 8000 (高温高圧型)販売
2009 (日)	プラズマ技研工業(株) PCS-304 (高温高圧型)を販売
2011 (カナダ)	North American Cold Spray 2011 (Windsor, Ont)
2012 2/13	SulzerMetco 社が CGT 社を買収
2012 10/31-11/1 (米)	North American Cold Spray 2011 (Worcester, MA)開催

表 2 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) 高圧低温型	※	1 ～ (4) MPa	500℃以下	従来型 CS
(b) 高圧低温携帯型	窒素	1 ～ 2 MPa	400℃以下	Al, Cu, Zn, Ag など
(c) 高圧高温型	※	1 ～ (4) MPa	500℃～(1000℃)	耐火金属への適用
(d) 低圧低温携帯型	空気	1 MPa 以下	(600℃以下)	低融点金属、補修用途
(e) 低圧高温型	※	1 MPa 以下	900℃以下	
(f) 低圧音速型	ヘリウム	1 MPa 以下	(400℃以下)	少ないガス消費量、ガスを音速程度に抑制
(g) 低温高速フレイム溶射 (ウォームスプレー)	※※	1 MPa 以下, 4 MPa	(500 ～ 2000℃)	高速フレイム溶射の改良、高圧型も開発中

※：窒素、ヘリウム、空気またはそれらの混合ガス、※※：燃焼ガス+窒素(空気)。

注 1：作動ガスの圧力と温度は、ノズル入口部での値

(a)の高圧タイプCS装置では、使用する粒径がおおよそ5～50 μm 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。この欠点を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®：プロットタイプのみ)²¹⁾がある。最近の市販装置は、この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²²⁾は、0.6 MPa 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。

(f)低圧音速型CS法は、米国Inovati社が開発したヘリウムによる低圧(0.5 MPa 程度)でガス速度を音速程度に留めるKinetic Metallization®²³⁾である。ヘリウムの音速は300℃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ことができる。低圧でガスの消費量が少ないのが特徴である。最近、内径約85 mmの内面用の装置や手持型ガン、運搬可能な装置も開発されている。メディコート社は、低圧ながら900℃のガス温度の(e)のAdvanced Cold Gas System (AHCS)を開発した²⁴⁾。

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、ノズルの形状・寸法が重要で、上述の図2のように先細末広部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速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²⁵⁾。また、粉末の投入位置も、粒子加熱に適するノズル中心軸後方から粉末を投入する軸方向投入(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ノズル末広部での半径方向投入(R/I)²⁶⁾とがあり、さらにはこれらの併用も検討されている²⁷⁾。

2. 3 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では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 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、(h)粉末の安定供給性、(i)CS用の粉末設計指針が未確立で、CS専用の市販粉末が少ない、(j)1 MPa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となる。

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3に示す。国際溶射会議ITSC2012のプロシーディングに掲載された39編のCS関係の論文の材料は、下線を引いて示している。CSの開

表3 コールドスプレー皮膜材料の一例

純金属	<u>Mg</u> , <u>Cu</u> , <u>Al</u> , Ti, Ag, Ni, Zn, Sn, Mo, Fe, <u>Ta</u> , 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, <u>Alloy 718</u> , Hastelloy C, In738LC
ステンレス鋼	SUS304/304L, <u>SUS316/316L</u> , 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, <u>CoNiCrAlY</u>
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, Al-Ni-Ce Al-Cr-Fe-Ti-Co
複合材料	TiAl, Al-Cu, <u>ダイヤモンド-Al</u> , <u>AlN-Al</u> , <u>SiC-Al</u> , W-Al, Cu-W, <u>Al-Al₂O₃</u> , <u>Al-Al₂O₃-Zn-Ni</u> , <u>Al-Sn</u> , Cu-Pb-Sn, Cu-Pb, <u>Ag-14SnO₂</u> , <u>Ti₂AlC</u> , <u>Inconel-Al₂O₃</u>
サーメット	WC-Co, WC-15%[Fe-18%Cr-8%Ni], Cr ₃ C ₂ -NiCr, Fe-NdFeB
セラミックス	Nano-TiO ₂ , <u>Nano-TiO₂</u> [*] , <u>Al₂O₃</u> [*] , <u>AlN</u> [*] , <u>TiN</u> [*] , TiAl ₂ O ₅

数値は mass%

※：減圧コールドスプレー(AD法)により作製

下線：ITSC2012のプロシーディングより抜粋

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, MCrAlY, タンタルなどの金属や合金のほかに、ポリマーならびに $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ 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、熱伝導特性などの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グステン、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²⁸⁾。

これまで、比強度の高いマグネシウム合金を基材として、アルミニウムなどの防食皮膜をCSにより形成しようと研究されてきた。ITSC2012では純マグネシウム粉末をCSで成膜した報告があり、目的は明記されていないが後述する軍用機などのMg部材の補修などの可能性が高いと思われる。いずれにしても粉じん爆発が生じやすい材料が窒素などの不活性な作動ガスを使用すれば成膜できるのもCSの特徴といえる。

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 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで微細化でき、北村らは金属バインダー層を鉄基合金にして検討しており、この特集号の記事を参考にしたい。

セラミックスに関しては、当初AD法(研究者によっては、減圧CSともいう)にて、アルミナやチタニアを成膜し、ITSC2012でも窒化チタンの電気化学的な特性を狙った発表があった。一方、福本ら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、詳細はこの特集号の記事を参照されたい。

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²⁹⁾。公開された主な適用検討事例(実用化には未だ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(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ガスタービン翼の補修の検討³⁰⁾
- ⑨ブレイジング材の塗布(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³¹⁾
- ⑭窒化アルミ基板への銅電極パターンの形成
- ⑮航空機用アルミ蒸着(IVD-AI)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。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 Triangular Support への良熱伝導皮膜(約 $5\times 3\text{ m}$ 、膜厚 3 mm)と大面積、厚膜の検討が行われている³²⁾。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プ加工³³⁾やCS法とエンドミル切削を複合化させた成形法³⁴⁾なども検討された。

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、耐摩耗部材への適用が検討された³⁵⁾。比較的良好な結果は、⑮とも関連するが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、IVD-AIの代替技術であった。

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。熱変質のない純銅を 50 mm 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、 3 m と長いパイプ上に 10 mm 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。

ITSC2012ではMilitary Applications of Thermal Spray Technologyのセッションが設けられ、このうち半数以上がCSによる発表で³⁶⁾、上述の⑮の航空機用IVD-AI皮膜の補修も複数あった。CSの専門書⁴⁾の編者も米陸軍研究所の研究員である。このため、実用化の面でも、欧米では、軍用への適用が進んでいる。図5、図6にドイツでの国際会議(the 8th HVOF Colloquium)で展示された軍用航空機への実用事例(補修)の見本を示す³⁷⁾。内面用のCS装置も開発され、ITSC2012でも別のメーカーから発表されている。

前述したように 1 MPa 以下の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CS装置もある。粒子の衝突速度や使用材料は高压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³⁸⁾。

図4 国内実用化されたCS法による成形体の例

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

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の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な今後の研究が期待される。

また、前述のように 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が必要で、場合により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いる。しかしながら、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。

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。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十分ではない。

4. 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。

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 年が経とうとしている現在、90 年代から研究・開発が進められてきたため、かなりの開発は進んできた。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 法でなければならない利点などが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という特徴は、従来の課題を克服する可能性を秘めている。単に従来の溶射技術の代替えというより、新規の分野への適用の可能性を秘めており、その兆しも見えてきたように思うこの頃である。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。力不足ながら筆者が会長となり、コールドスプレーの勉強会も発足させているので、CS 発展の一助となれば幸いである³⁹⁾。

(Received August 9, 2012)

文 献

- 1) 日本溶射協会編；溶射工学便覧, p.3 (日本溶射協会, 2010)。
- 2) A. P. Alkimov, A. N. Papyrin, V. F. Kosarev, M. M. Shushpanav ; US Pat. 5302414 (1994)。
- 3) A. N. Papyrin編；Cold Spray Technology (Elsevier Science Ltd, 2006)。
- 4) V. K. Champagne編；The cold spray materials deposition process: Fundamentals and applications (Woodhead Publishing Ltd., 2007)。
- 5) 榊 和彦；表面技術, 59, 490 (2008)。
- 6) 榊 和彦監修；機能材料, 29, (7), 5 (2009)。
- 7) 榊 和彦；溶射, 47, (3), 113 (2010)。
- 8) H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye ; *Acta Materialia*, 51, 4379 (2003)。
- 9) 井上明久編；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)。
- 10) 間瀬恵二, 宮坂四志男；特許第1594395号(1990)。
- 11) 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, p.1 (シーエムシー出版, 2007)。
- 12) N. Yoshihara, T. Kuriyagawa, Y. Yasutomi, K. Ogawa ; *Proc. International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century*, p.833 (2005)。
- 13) 例えば、経済産業省ホームページ；http://www.meti.go.jp/policy/economy/gijutsu_kakushin/kenkyu_kaihatu/str2010/a2_2.pdf
- 14) 経済産業省ホームページ；http://www.meti.go.jp/policy/economy/gijutsu_kakushin/kenkyu_kaihatu/str2010/a3_3.pdf
- 15) 林 主税；応用物理, 54, 687 (1985)。
- 16) Sulzer Metco社コールドスプレー技術ホームページ；http://www.coldspraying.info/index_en.htm
- 17) プラズマ技研工業(株)ホームページ；<http://www.plasma.co.jp/>

図5 コールドスプレーで補修された軍用輸送機 C-160 のプロペラ³⁷⁾

表面の補修プロセスを示している。①整形研磨(shape ground), ②CS, ③粗研磨, ④鏡面研磨, ⑤陽極酸化皮膜処理。

図6 (a)軍用大型ヘリコプターのギヤボックス(材質 A7075)内面(内径 85 mm)の補修(皮膜材質 A7075)と(b)内面コーティングの見本(内径 85 mm, 右: 真鍮内面にアルミニウム合金皮膜, 左: アルミ合金内面に銅皮膜)³⁷⁾コーティング後ホーニング加工している

- 18) Impact-Innovations社ホームページ ; http://www.impact-innovations.com/en/coldgas/impactspraysystem_en.html
- 19) J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, H. Katanoda, K. Matsuo, H. Fukanuma ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1250 (2006).
- 20) 大野直行, 深沼博隆, 片野田 洋, 黒田聖治, 渡邊 誠, 大橋 修 ; 第95回全国講演大会講演論文集, p.1 (日本溶射学会, 2012).
- 21) T. Van Steenkiste, D. W. Gorkiewicz ; *J. Thermal Spray Technol.*, **13**-**2**, 274 (2004).
- 22) Obninsk Center for Powder Spraying社ホームページ ; <http://dymet.amazonit.ru/eindex.html>
- 23) Inovati社ホームページ ; <http://www.inovati.com/index.php>
- 24) Medicoat 社ホームページ ; <http://www.medicoat.ch/>または販売のスタータック(株) ; <http://www.startack.com/index.html>
- 25) K. Sakaki, Y. Shimizu ; *J. of Thermal Spray Technology*, **10**, 487 (2001).
- 26) 栗栖 泰, 榑 和彦, 玉置和孝 ; 特許第4310251号(2009).
- 27) A. Papyrin, V. Kosarev ; *Proc. of ITSC2008*, p.611 (2008).
- 28) K. Ogawa, S. Amao, N. Yokoyama, K. Ootaki ; *J. Solid Mechanics and Materials Engineering*, **5**, 793 (2011).
- 29) OBZ社ホームページより ; http://www.obz-innovation.de/englisch/cold_spraying.htm
- 30) 小川和洋 ; 機能材料, **29**, (7), 59 (2009).
- 31) B. Wielage, T. Grund, C. Rupprecht, S. Kuemmel ; *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 1115 (2010).
- 32) 深沼博隆, 黄 仁忠 ; 機能材料, **29**, (7), 35 (2009).
- 33) J. D. Haynes ; CD-R of *Proc. of Cold Spray 2002* (2002).
- 34) B. O' Neill ; CD-R of *Proc. of Cold Spray 2004* (2004).
- 35) 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).
- 36) 例えば, 坂田一則 ; 溶射技術, **32**, (1), 46 (2012).
- 37) 榑 和彦 ; 溶射技術, **29**, (3), 55 (2009).
- 38) 成田 章 ; 機能材料, **29**, (7), 52 (2009).
- 39) コールドスプレー勉強会HP, <http://www.jtss.or.jp/cs.htm>

~~~~~