

MATERIALS and PROCESSING



Materials and Processing
Division Newsletter November 2025

NO.70



日本機械学会
機械材料・材料加工部門ニュースレター

巻頭言

コーティング技術の現状と今後



千葉大学大学院工学研究院
山崎 泰広

構造部材の表面に付加的な機能を付与する表面改質技術は、産業界で幅広く活用されている技術である。代表的な方法としては、浸炭や窒化のような拡散処理、電気めっき・化学めっき、物理蒸着、化学蒸着、レーザクラディング、溶射などがあり、これらは目的やコスト、処理温度、被処理材の種類によって使い分けられている。その中の一つである「溶射法」は約1世紀にわたり発展を続けてきた実績あるプロセスである。金属・セラミックス・ポリマーなど多様な材料を皮膜として形成できる点で優れており、数十 μm から数mmに至る厚膜を短時間で形成できるという特徴を持っている。

溶射は、粉末またはワイヤ状の溶射材料を高温ガス流やプラズマ流、あるいは、高速燃焼ガス流などで加熱して溶融または半溶融させ、これを高速で基材表面に吹き付けることで微小な粒子を積層して皮膜を形成する技術である。粒子は衝突の瞬間に扁平化して「スプラット」と呼ばれる薄片状構造となり、それらが積み重なることで多層構造の溶射皮膜が得られる。その皮膜組織は、溶射プロセスパラメータや用いる溶射材によって大きく変化し、それを逆に利用して組織制御が図られている。形成された皮膜は積層時に空隙を内包するため、一般的に多孔質の層状組織構造を有するが、成膜パラメータや溶射材料を適切に選択・制御することにより、緻密な皮膜や高密着・高硬度の皮膜も得ることができる。

溶射法は、使用する熱源と粒子速度によっていくつかの方式に分類される。燃焼炎溶射は燃料ガスの炎を利用し、装置

が簡便で現場施工にも適する。アーク溶射は金属ワイヤをアーク放電で溶融させて吹き付ける方式で、金属皮膜の形成に適する。プラズマ溶射は高温プラズマ流を用い、セラミックスなど高融点材料にも対応できる。HVOF法(高速フレーム溶射)は燃焼ガスを超音速で噴射し、緻密で高密着な皮膜を得やすく、現在最も利用が拡大している方式の一つである。さらに、最近では固相の粒子を高速衝突させて堆積させるコールドスプレーやエアロゾルデポジションなど、加熱を最小限に抑えることにより従来手法では成膜困難だった溶射材料や新たな特性を付与することが可能な技術も登場している。得られる皮膜の特性は、成膜プロセスに依存して変化する微視組織に大きく依存し、用途に応じて多様な機能を付与できるのも溶射の特徴である。たとえば、WC-Co系皮膜による耐摩耗性向上、NiやAl系金属皮膜による耐食性付与、ZrO₂系セラミックスによる遮熱コーティング(TBC)などが挙げられる。また、Al₂O₃やCuなどを用いた電気絶縁・導電皮膜の形成、摩耗部材の再生修復など、機能・環境両面で多くの利点をもっている。

一方で、近年、単なる防護目的にとどまらず、高機能性コーティングとしての利用が広がっている。自己潤滑性や触媒活性、生体適合性などの特性を付与する研究が進み、医療機器やエネルギー機器など新分野への応用も増えている。また、プロセスのデジタル化が進み、粒子挙動をリアルタイムで観測するセンシング技術、AIを用いたパラメータ最適化などが実用段階に入りつつある。こうした流れは、「経験に基づく職人技術」から「データ駆動型のプロセス科学」への転換を促しているともいえよう。さらに、環境負荷を低減する観点から、六価クロムめっきの代替としてHVOF皮膜が注目されており、環境規制対応技術として国際的にも評価が高い。今後は、軽量構造材や複合材料との組み合わせ、3Dプリンティングとの融合など、次世代のモノづくりプロセスへの発展が期待される。

以上のように、溶射技術は様々な分野で活用され、更なる特性向上・高機能性付与を目的として研究開発が進められている。本特集号の解説記事は、日本の製造業を支えるモノづくり技術の一つである溶射コーティングの現状と今後について、著名な先生方にそれぞれの開発・研究について解説頂く内容となっている。今回の企画が、読者の皆様に少しでもお役に立てることを期待する。

■特集：表面改質およびコーティング

□ 特集1 コールドスプレー法による異種材料固相成膜技術 □

東北大学
小川 和洋

1. はじめに

近年、機器・構造物の軽量化や高機能・高性能化のための異種材料を組み合わせたマルチマテリアル化が接合分野における大きな流れとなっている。ここでは、その一例としてコールドスプレー（CS）法による異種材料固相成膜技術を紹介する。

CS法は、数 μm ～数十 μm の粒子を圧縮空気や窒素ガス等で加速させ、基材へ高速衝突させることで未熔融のまま固相成膜が可能な技術である。これまでCS法は、金属粒子を金属基材表面に成膜するための技術であった。しかし近年は、一部のセラミックスやポリマーの成膜も可能になってきており、また数 mm ～数十 mm といった厚膜の形成も可能である¹⁾。すなわち、セラミックスやポリマーと金属材料といったマルチマテリアル化のみならず、高速厚膜成型によるアディティブ・マニファクチャリング（AM）の可能性も秘めている。ここでは、著者らがこれまで検討してきた種々の材料の組み合わせによる成膜の例やその際の成膜メカニズムを中心に紹介させて頂く。

2. コールドスプレー法

コールドスプレー（CS）法²⁾は、1980年代にロシアの研究者である Papyrin らによって考案された成膜手法であり、空気、窒素またはヘリウム等の圧縮気体により、数十 μm オーダーの金属微粒子を亜音速から超音速レベルにまで加速し、固相状態のまま基材に衝突させることにより皮膜を形成させる技術である。図1に概略図を示すが、比較的シンプルな構造であり、粒子を加速させるための超音速ノズル、パウダー供給装置、ガスを温め体積膨張により粒子を加速させるためのガスヒーター、および高圧ガスで構成され、CVDやPVDのような真空チャンバーは不要である。

CS法は通常、数百 $^{\circ}\text{C}$ までガスを加熱させるが、粒子が高温ガスに曝される時間はコンマ数秒と短時間であることから、粒子温度は融点よりも低い固相領域のままである。CS法でガスを加熱する理由は気体の体積膨張を利用して粒子を加速させるためであり、従来法である溶射と異なり粒子を熔融させない点が大きな違いである。CS法はスプレー条件にもよるが、粒子速度は1000 m/secを超える場合もあり、粒子速度が速いことから、他のプロセスと比べて、成膜速度も顕著

に速い。また、高速で粒子が衝突するため、緻密な皮膜が施工でき、施工時の高温酸化もほとんど生じない。さらに、皮膜に圧縮残留応力が作用するため、厚膜（cm オーダー）の施工が可能であるといった利点を有する³⁾。

このようなCS法は、従来の溶射に替わるコーティング技術としてだけでなく、構造物の欠陥補修や前述のAMにも適用が期待されている。

図2に、高圧CS（作動ガス圧力が1 MPa以上）を用いてAl管上へCu成膜した例を示す。これは、 $\phi 120\text{ mm}$ のAl管上へ、数十 μm のCu粒子を成膜したもので、左図は純Cu成膜後に純Alをさらに成膜したもので、右図はAl管上へ厚く純Cuを成膜したものである。どちらもAl管上へ30 mm以上の厚い皮膜の形成が確認できる。また、両試験片とも数十 μm の粒子が固相のまま堆積しているにもかかわらず、バルク材同様に、成膜後に機械加工により、連続的な切り粉が生じ、フランジ加工、穴あけ、ねじ切り等が可能である。

ただし、どのような金属材料であっても同様の成膜が可能なのではなく、粒子材料、基材材料の相性（機械的特性の違い）、スプレー条件等により成膜が難しい場合もある。特に、硬質材料は、軟質材料に比べ、成膜が難しい。その理由は、以下の示す粒子付着メカニズムによるものである。

コールドスプレー法における金属粒子の付着メカニズムに関しては、多くの研究者らによっていくつか提案されている。例えば、X. J. Ning らは、Al-Sn 二元系合金の場合、融点が低く、低強度のSnが溶融・軟化することにより、基材に成膜すると述べている⁴⁾。また、Y. Xiong らは、AlやNi粒子を用いた場合、粒子の高速衝突による動的アモルファス化・動的再結晶化が成膜に影響していると述べている⁵⁾。さらに、V. K. Champagne らは、Al上へのCu成膜の場合、顕著な塑性流動による機械的結合が付着メカニズムであると説明している⁶⁾。著者らは図3に示すようなメカニズムを考えている⁷⁾。

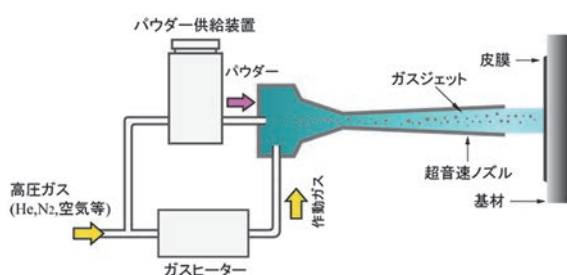


図1 コールドスプレー装置の概略図

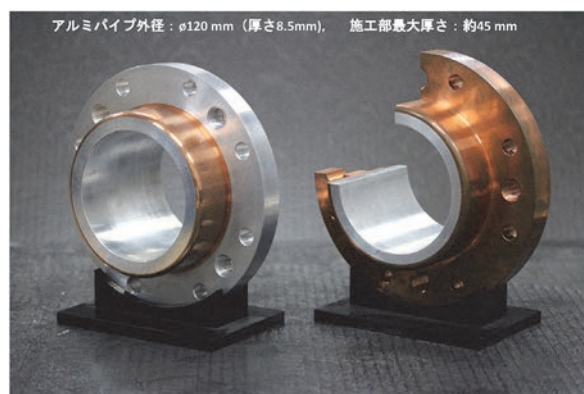


図2 Al管上へ成膜した純Cu皮膜の例¹⁾ (左: Al管上へ純Cuを成膜し、その後、さらに純Alを成膜、右: Al管上への純Cu成膜例)

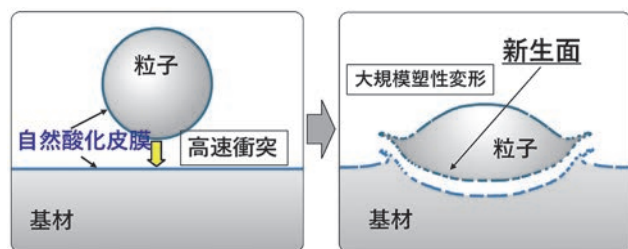


図3 コールドスプレー法における金属粒子
付着メカニズムの概略図⁷⁾

これは粒子および基材には元々自然酸化皮膜が存在するが、この酸化皮膜が粒子の高速衝突により破壊され、新生面が露出し活性な新生面同士が接触することで接合すると考えている。このメカニズムでは、特に新生面の露出が重要であり、硬質金属は塑性変形し難いため自然酸化皮膜が破壊し難く、粒子速度をより一層加速させることが重要となり、硬質金属材料の成膜が困難となる。Ni 基超合金や高炭素鋼は硬質材料であるため、作動ガス圧力ならびに温度をできるだけ上昇させて施工することが必要である。

3. コールドスプレー法による異種材料成膜例

3.1 セラミック基材上への金属粒子成膜(Al 粒子/PSZ 基材)

前述のように、金属基材/金属粒子では、基材および粒子表面の酸化皮膜が粒子の高速衝突で除去され、活性な新生面が露出し、これからが接触することで成膜が可能になるものと考えられている。

しかし、セラミック基材上への金属粒子成膜の場合は、セラミック基材には新生面の露出はないため、異なる成膜メカニズムが考えられる。

図4に、イットリア部分安定化ジルコニア (PSZ) 基材上へ純 Al を成膜した際の外観および界面の SEM 観察例を示す。

これらの図から、異種材料である Al と PSZ が、はく離することなく、成膜できていることがわかる。また、得られた皮膜は、場所にもよるが5 mm 程度と厚い膜が形成されていた。

これは、活性な金属である Al が PSZ 内の酸素を取り組み、 Al_2O_3 を形成し、接合したメカニズムが考えられる。そこで、成膜した Al 皮膜を剥がしたところ、PSZ 表面の色は、元々の白からグレイに変化していた。これを 600℃ で4時間大気暴露させたところ、PSZ 表面は白色に戻ったことから PSZ 表面近傍は Al の成膜によって PSZ 内の酸素が Al と酸化物を作り、その結果、PSZ 内で酸素欠損が生じるために、表面色がグレイに変化したものと考えられる。すなわち、セラミック基材上への金属粒子成膜のメカニズムとしては、活性な金属粒子との酸化反応である可能性が考えられる。

3.2 ポリマー成膜 (超高分子量ポリエチレン)

著者らは、低圧 CS (作動ガス圧力が 1 MPa 以下) 法によって、超高分子量ポリエチレン (Ultra High Molecular

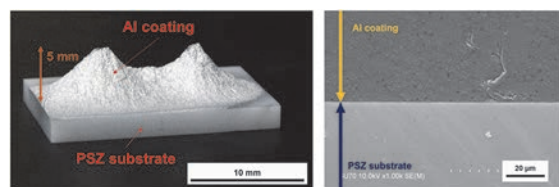


図4 CS 法により成膜された PSZ 基材上への
Al 皮膜の外観と界面 SEM 観察例

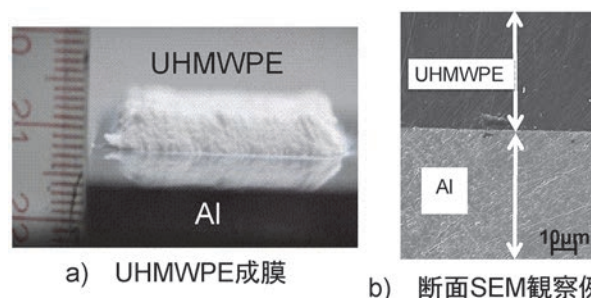


図5 コールドスプレー法による
超高分子量ポリエチレン成膜例

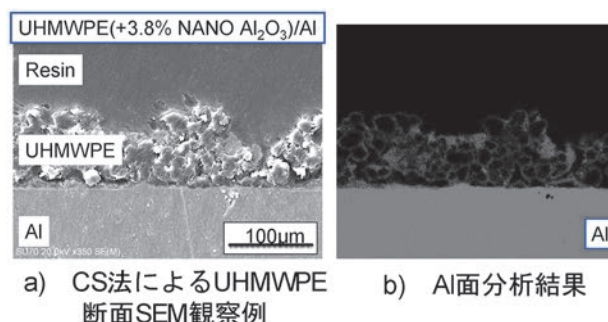


図6 UHMWPE 成膜時のナノアルミナの効果

Weight Polyethylene: UHMWPE) を未熔融のまま成膜することに成功している⁸⁾。UHMWPE は、非常に高い耐衝撃性や耐磨耗性等の長所を有するが、熔融時の流動性が極めて低く、通常のポリマー材料の成形手法である射出成形では、成形が困難な材料である。

成膜させる粉末には、粒子径 10-60 μm の UHMWPE を用い、基材には金属、ポリマー、およびセラミックス材料から選定し、それぞれ純アルミニウム、ポリプロピレン、アルミナを用いた。

低圧 CS 装置を用い、ガス温度、ガス圧力を変化させ、最適な成膜条件を求めた。予備試験において、UHMWPE 単体を施工しても不連続で薄い皮膜しか得られず、厚膜形成が極めて困難であった。そこで、UHMWPE 粉末に活性な 40-90 nm のヒュームドアルミナ (FNA) 粒子を数%混合させた。この添加量は、超高分子量ポリエチレン表面を FNA 粒子が完全に覆う程度の量とした。

活性な FNA 粒子を UHMWPE 粉末に混合させ、成膜した際の Al 基材上への成膜例を図5a) に示す。

図5b) には、アルミ基材上へ成膜した超高分子量ポリエチレン+FNA 粒子皮膜の断面 SEM 観察例を示している。UHMWPE 粒子がしっかりと Al 基材に付着しており、界面も欠陥なく接合している様子が伺える。

FNA は、水酸基であり、表面がプラスに帯電している。この FNA を混合させた場合、金属、ポリマー、およびセラミックス全ての基材に超高分子量ポリエチレン粒子の成膜が可能となった。ポリプロピレン基材へは約 1 mm、アルミ基材へは約 4 mm、アルミナ基材へも 4 mm の厚い皮膜が得られた。

Al 基材上に成膜した UHMWPE+FNA 粒子に関し、アルミニウムのマッピング解析を実施した。その結果を図6に示す。図6b) 中の白色に見える部分は FNA であり (一方、黒色部分は超高分子量ポリエチレン粒子)、超高分子量ポリエチレン粒子の周りに存在する FNA により粒子間強度が向上し、厚膜の形成が可能になったものと考えられる。これはミクロンオーダーの UHMWPE 粒子間にナノオー

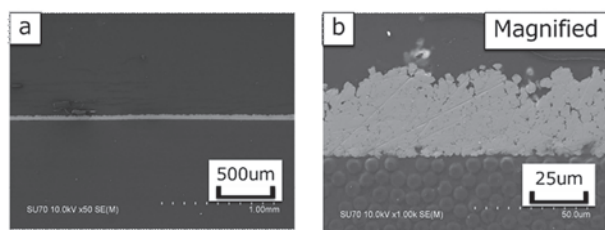


図7 熱可塑性 CFRP 上への純 Cu 成膜における断面 SEM 観察例

ダーの FNA が入り、くさび的な効果が作用した可能性が考えられる。

他のナノセラミックス粒子を用いても同様の効果が得られるかどうかを確認する目的でナノシリカ (SiO₂) を UHMWPE に微量混合し、ナノアルミナ粒子を混合した場合と同様のスプレー条件で成膜を試みた。その結果、アルミニウム基材、アルミナ基材上には成膜ができず、ポリプロピレン基材上にはのみ約 200 μm 厚程度の成膜が可能となった。ナノシリカの場合は、負に帯電しており、水酸基も有さない。一方、前述のように、FNA は、水酸基であり、かつ正に帯電している。この静電的な効果と水酸基が水素結合を促すことが、UHMWPE の成膜に成功した理由と考えている。以上のように、帯電の仕方や水素結合の有無が関与する可能性が考えられることから、基材および樹脂粒子の組み合わせによっても成膜の可否、成膜時の密着強度が変化しうる可能性が考えられる。

3.3 CFRP 基材上への金属成膜

最後の例として、炭素繊維強化複合材料 (CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastic) 表面に、電気伝導性を付与するための金属粒子の成膜例⁹⁾を示す。この際、CFRP 中の樹脂が熱可塑性の基材を用意し、粒子には粒径数 μm の純 Cu を成膜した。

熱可塑性 CFRP 上に純 Cu を成膜した際の皮膜断面を図 7 に示す。この場合には、炭素繊維を破断させることなく、連続的で緻密な皮膜が確認された。また、Cu 粒子は、炭素繊維上ではなく、熱可塑性樹脂上に成膜されていた。これは、金属粒子と樹脂中の元素による化学反応も成膜メカニズムの一つと考えられる。

以上のように、複合材料である CFRP 上への金属成膜も可能であり、今後 CS 法は、他の多種多様な異種材料成膜の可能性が期待できる。

4. おわりに

コールドスプレー法は、これまでに金属基材上への金属粒子の成膜に関して多くの実績があり、硬質金属から軟質金属まで多くの成膜成功例が存在する。ただし、これまでセラミックスやポリマーの成膜例は少なく、極めて成膜が難しいものであった。しかし、近年では一部のセラミックス粒子の成膜やポリマー粒子の成膜も可能になってきている。特に、ポリ

マー粒子に関しては、ナノセラミックス粒子を混合させることで、数十ミクロンオーダーのポリマー粒子を接合・堆積させ、成膜することに成功している。

前述の例で示した材料は、金属結合、共有結合、イオン結合と結合状態が異なるため、それぞれの成膜メカニズムは異なる。

金属材料は大きな塑性変形による自然酸化皮膜の破壊による新生面の露出、ポリマー粒子はナノセラミックス粒子によるくさび効果、帯電状態、ならびに水酸基との反応による水素結合等が考えられる。さらに、セラミック基材上への金属粒子成膜に関しては、活性な金属粒子が酸化物系セラミックス中の酸素を奪い、化学的に結合するメカニズムが考えられる。CFRP 上への金属成膜の場合には、樹脂と金属粒子の化学反応が大きく関与すると考えられる。

以上のように、成膜させる粒子と基材の組み合わせによって、その成膜メカニズムは変わるものの種々の材料間での成膜の可能性が示唆された。また、CS 法は厚膜形成可能なプロセスであるため、マルチマテリアル化に向けた異種材料接合ならびに三次元造形の可能性も考えられる。

ただし、CS 法は制御するパラメータが多く、ガス温度、ガス圧力、基材表面粗度等のコールドスプレー法プロセスパラメータの最適化、粉末材料・形状・粒度分布の最適化、混合粒子の選定・最適化を図る必要がある。これらの制御により、他の組み合わせに関しても可能性を持っている。コールドスプレー法は、多種多様な材料を薄膜から厚膜まで形成可能なプロセスとなる大きなポテンシャルを秘めた成膜、かつ造形手法であると考えられる。

参考文献

- 1) 小川, 表面技術, 68-12(2017), 688-691.
- 2) A. N. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkimov, V. Fomin, "Cold Spray Technology", ELSEVIER, (2009)
- 3) 榊, 表面技術, 59-8(2008), 490-494.
- 4) X. J. Ning, J. H. Jang, H. J. Kim, C. J. Li, C. Lee, Surface & Coating Technology, 202(2008), 1681-1687.
- 5) Y. Xiong, K. Kang, G. Bae, S. Yoon, and C. Lee, Applied Physics Letters, 92(2008), 194101.
- 6) V. K. Champagne, D. Helfritsch, P. Leyman, S. Grendahl, and B. Klotz, Journal of Thermal Spray Technology, 14 (2005), 330-334.
- 7) Y. Ichikawa, R. Tokoro, M. Tanno and K. Ogawa, Acta Materialia, 164(2019), 39-49.
- 8) K. Ravi, Y. Ichikawa, T. Deplancke, K. Ogawa, OLame and J. Y. Cavaille, Journal of Thermal Spray Technology, 24(2015), 1015-1025.
- 9) H. Saito, A. Izumi, Y. Meng, Y. Ichikawa, K. Ogawa, S. Ishida, Y. Naruse, A. Nishizaki, Journal of Thermal Spray Technology, 34(2025), 231-249.

□ 特集 2 遮熱コーティング (TBC) のヤング率評価の標準法 □

岩手大学
脇 裕之

1. はじめに

遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) は、低熱伝導化・耐久性向上など技術革新を続けており、航空機エンジンや発電用ガスタービンなどの高効率化に大きく貢献している。この革新を支える技術として、弾性係数評価技術が、TBC の熱応力、残留応力、界面破壊靱性などの材料力学パラメータ評価のみならず、応力緩和性能に優れる新材料・新プロセス開発などにも重要な役割を果たしてきた。TBC は多孔質で低密度であるため評価が難しい材料であった。さらに、応力緩和機能性を有するセグメントき裂が導入された TBC や柱状 TBC 登場し、従来の自立コーティングを抜き出した評価が困難になってきていた。基材付きで評価できる技術が切望されていたが、原理的に基材付きの評価法は、誤差に敏感で評価精度が悪い。これは、基材より約 1 桁低いヤング率を、基材より約 1 桁薄い膜厚で評価することになるためである。近年高精度に評価するための技術が確立され、我が国は世界に先駆けて国際標準化を進めてきた。本稿では、標準化 (ISO・JIS) された TBC の弾性係数評価法を解説する。

典型的な TBC は超合金基材, MCrAlY (M は Co and/or Ni) ボンドコート (BC), イットリア部分安定化ジルコニア (YSZ) トップコート (TC: TBC) の 3 層で構成される (図 1)。TBC は低密度化、組織制御などが行われており、単純な等方弾性体ではない。すなわち、厳密には非線形の応力—ひずみ構成関係 (図 2) を呈し、また異方性もあり面内方向と面外方向の特性 (表 1) が異なる^{3), 4)}。サブ mm オーダーの厚さで、かつ脆弱な TBC のこれらの複雑な力学特性を評価することは困難で、これら複雑な力学特性の報告はほとんど無い。そのため、現実的には TBC を等方弾性体と仮定し、応力計算がなされるのがほとんどである。

等方弾性体を仮定した場合、力学特性を表現するため 2 つの弾性係数 (ヤング率とポアソン比) が必要となる。しかし、TBC のヤング率は、気孔やき裂など組織に依存 (すなわちプロセスにも依存) し、ファインセラミックより約 1 桁低い値となる。さらに、この値は高温焼結による組織変化でも変化してゆく。本来ヤング率は原子間ポテンシャルの形状で決まる固有の値であるが、TBC の場合は材料固有の値とはならない。そのため、ヤング率を評価する必要性が生じる。逆に言うと、ヤング率は、組織状態に敏感に反映するので、ヤング率を評価し組織を定量的に評価することも可能である。一方、もう一つの弾性係数であるポアソン比に関しても、TBC の場合、ファインセラミックより低く、ヤング率と同様に焼結など組織に依存して変化してゆく^{5), 6)}。

熱応力などは面内方向に高いため面内方向弾性係数 (ヤング率, ポアソン比) が重要となる。ただし、ポアソン比については応力への影響度が比較的小さいので、ヤング率が最重要物性値となる。面内方向のヤング率評価法について、基材付きで簡便に評価できるように常温評価用と高温評価用の手法について、それぞれ標準化 (ISO, JIS) 済みであるので、それらの原理や評価例を解説する。

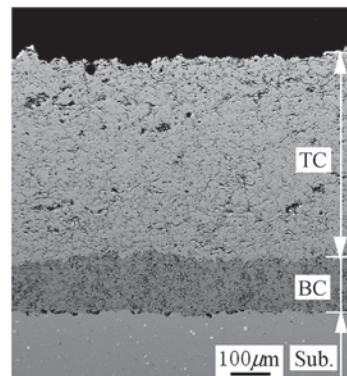


図 1 TBC システムの例¹⁾

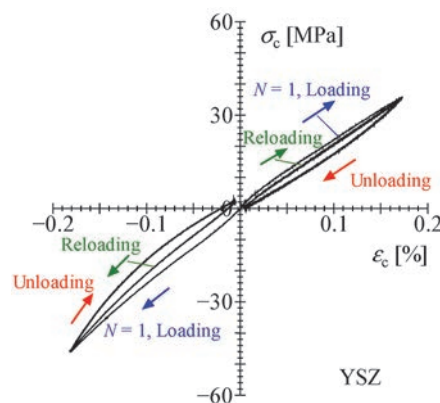


図 2 As-sprayed TBC の応力—ひずみ非線形性の例²⁾

表 1 TBC の異方性ヤング率の例 (熱処理依存)

	In-plane E_1 (GPa)	Out-plane E_3 (GPa)
As-sprayed	31.7	21.7
800°C	39.0	24.9
1000°C	52.9	34.0
1150°C	70.2	45.7
1300°C	91.3	60.0

2. 3 層材の曲げ法 (ISO 19477 : 2016 および JIS H 8454 : 2018) による TBC のヤング率評価法

図 3 に示すように、4 点曲げ負荷を与えた際に生じる曲率と複合曲げ剛性の関係から TC のヤング率を評価する原理である。ユーザーが利用しやすいように陽な形の解を求めた。その詳細は文献⁷⁾を参照願いたい。試験片曲率の求め方として、皮膜側表面ひずみ、基材側表面ひずみ、たわみを用いる方法が挙げられる。TBC は低密度であるため、低弾性 (基材より約 1 桁低い) であり、試験片の変形への寄与度が小さい。精度の良い値を得るためには注意が必要である。誤差感度解析により、皮膜ひずみを用いる方法が最も精度良く評価可能であることが分かっている⁷⁾。ただし、接着剤の TBC への含侵に注意が必要となる。ここでは、皮膜ひずみを用いる方法の評価式を示す。

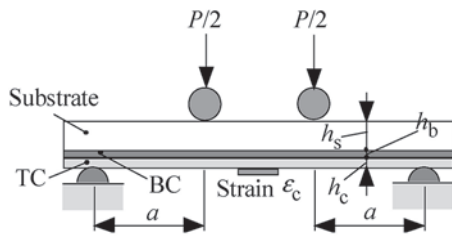


図3 曲げ法による TBC のヤング率評価

$$E_c = \frac{-B_1 + \sqrt{B_1^2 - 4A_1 C_1}}{2A_1} \quad (1)$$

$$\begin{cases} A_1 = bh_c^4 \\ B_1 = 2bE_b h_c h_b (2h_c^2 + 3h_c h_b + 2h_b^2) \\ \quad + 2bE_s h_c h_s \{2h_c^2 + 3h_c h_s + 2h_s^2 + 6h_b(h_c + h_b + h_s)\} \\ \quad - 3ah_c^2 \left[\frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon_c} \right] \\ C_1 = b \{ E_b^2 h_b^4 + 2E_b E_s h_b h_s (2h_b^2 + 3h_b h_s + 2h_s^2) + E_s^2 h_s^4 \} \\ \quad - 3a \left[\frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon_c} \right] \{ E_b h_b (2h_c + h_b) + E_s h_s (2h_c + 2h_b + h_s) \} \end{cases}$$

ここで、 h, b, a はそれぞれ、厚さ、幅、スパン (図3 参照) であり、添字 c, b, s はそれぞれ TC, BC, 基材を表す。この式は、寸法と下層 (基材, BC) のヤング率を既知として与えることで、TC のヤング率を得ることができる。BC の値を評価したい場合は、基材と BC の2層試験片を用いて評価 (式(1)において、 $h_b = 0$ とした後に、添字 c を b と置く) 可能である。この方法はひずみゲージを使うため常温測定を想定した方法である。標準化 (ISO 19477 : 2016 および JIS H 8454 : 2018) 済みであり、最も基本的な方法である。この方法を拡張すれば、図2のような非線形応力-ひずみ構成関係も求めることができる。さらに、文献^{5), 6)}の2次元積層板の曲げ理論ポアソン比評価にもつながる。

3. 3層材の曲げ共振法 (ISO 23486 : 2021) によるヤング率評価法

図4に示すように、曲げ1次自由共振を与えた際の、共振周波数と複合曲げ剛性の関係から TC のヤング率を評価する原理である。ユーザーが利用しやすいように陽な形の解を求めた。その詳細は文献⁸⁾を参照願いたい。共振の与え方や共振の検出方法は、接触式や非接触式がある。曲げ負荷法の荷重やひずみの測定精度と比べ、周波数の測定精度は高い。また、高温下での共振周波数計測も容易であり、高温特性を計測可能である。ただし、曲げ1次振動の共振周波数を見つけることに注意を要し、異なる振動モードや次数の共振を取り違えると、誤った評価値を得ることになる。特に TBC のような内部摩擦が高く、鋭い振動ピークが出にくい材料では注意が必要である。その点で、基材付きで測定するメリットは大きい。すなわち基材単体の既知の曲げ1次共振周波数の近傍を探せば、被覆された試験片の曲げ1次共振周波数を誤り無く決定することができる。

TC のヤング率の評価式を式(2)に示す。 m は試験片の質量、 f は共振周波数を表し、その他の記号の定義は2章と同じである。曲げ負荷法と同様に、寸法と下層 (基材, BC) のヤング率を既知として与えることで、TC のヤング率を得ることができる。BC の値を評価したい場合は、基材と BC の2層試験片を用いて評価 (式(2)において、 $h_b = 0$ とした後に、添字 c を b と置く) 可能である。この方法は高温への適用が容易であり、高温ヤング率評価法として標準化 (ISO

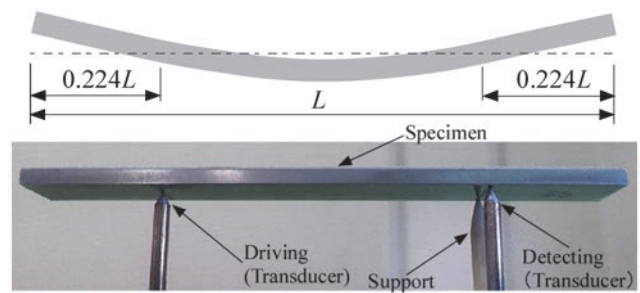


図4 曲げ共振による TBC のヤング率評価

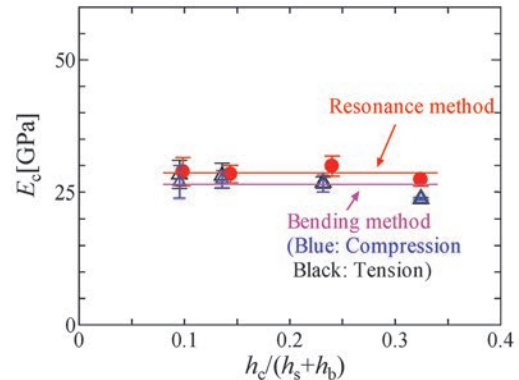
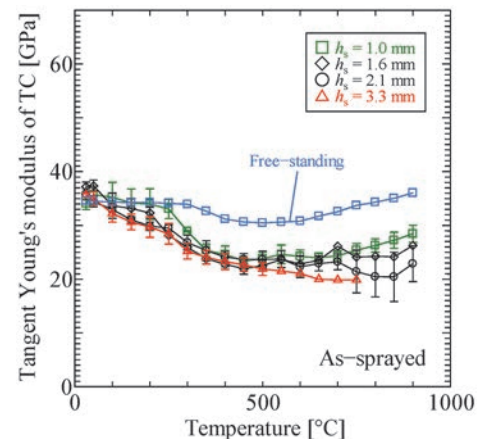


図5 TBC のヤング率評価法の比較

図6 TBC の接線係数の熱応力依存 (応力-ひずみ非線形性)⁹⁾

23486 : 2021 および JIS H 8457 : 2026 作成中) されている。

$$E_c = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (2)$$

$$\begin{cases} A = \beta^4 h_c^4 \\ B = 2h_c \left[\beta^4 \{ E_b h_b (2h_c^2 + 3h_c h_b + 2h_b^2) + E_s h_s \{ 2h_c^2 + 3h_c h_s + 6h_b^2 + 6h_b(h_c + h_s) + 2h_s^2 \} \} - 24\pi^2 f^2 m L^3 / b \right] \\ C = \beta^4 \{ E_b^2 h_b^4 + 2E_b E_s h_b h_s (2h_b^2 + 3h_b h_s + 2h_s^2) + E_s^2 h_s^4 \} - 48\pi^2 f^2 m L^3 (E_b h_b + E_s h_s) / b \\ \beta = 4.730 \end{cases}$$

図5は As-sprayed 材について、2章で示した曲げ法と本章の共振法の結果を比較したものである。共振法が僅かに高い傾向があるが、両者はほぼ一致しており、弾性範囲 (応力が低い範囲) ではほとんど差が生じないことが確認できる。また、弾性範囲では、曲げ法で TBC に引張を与えた場合と、圧縮を与えた場合の差もほとんど生じないことも分かる。一方、高温雰囲気での評価結果の一例を図6に示す。図のよ

うに、自立 TBC の温度依存はほとんどないが、基材付き TBC は温度上昇とともに低下している。図 2 に示したように TBC は非線形応力-ひずみ応答を示すため、高温下では下層から熱応力を被り、その影響を受けた値（自立コーティングとは異なる）が得られている。すなわち、熱応力下における接線ヤング率が得られる。この熱応力と接線ヤング率を利用して、TBC の非線形応力-ひずみ構成関係を求めることができる。その詳細は他報^{9),10)}を参照願いたい。

4. おわりに

汎用的で標準化された TBC の面内方向ヤング率評価法について、その原理と評価例を解説した。ヤング率は、組織状態を敏感に反映するので、応力など材料力学パラメータの評価のみならず、組織を定量的に評価することにも有用である。本報が TBC の力学特性のデータベース構築の促進につながることを期待する。

謝辞

TBC のヤング率計測法の標準法 (ISO, JIS) は、高橋智プロジェクトリーダー (東京都立大学)、小野文夫氏 (元大阪科学技術センター) をはじめとする多数の関係者の尽力により制定されたものであり謝意を表する。

参考文献

- 1) T. Hayase, H. Waki and K. Adachi, Journal of Thermal Spray Technology, 29(2020), 1300-1312.
- 2) 大久保憲幸, 脇 裕之, 足立寛太, 材料, 70, 10(2021), 758-765.
- 3) K. Adachi, K. Kawamata and H. Waki, Surface & Coatings Technology, 424(2021), 127676.
- 4) 脇 裕之, 溶射, 62, 3(2025), 128-134.
- 5) T. Hayase and H. Waki, Journal of Thermal Spray Technology, 27(2018), 983-998.
- 6) T. Hayase, H. Waki and K. Adachi, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 69, 8(2020), 618-625.
- 7) H. Waki, A. Oikawa, M. Kato, S. Takahashi, Y. Kojima and F. Ono, Journal of Thermal Spray Technology, 23, 8(2014), 1291-1301.
- 8) H. Waki, K. Takizawa, M. Kato and S. Takahashi, Journal of Thermal Spray Technology, 25, 4(2016), 684-693.
- 9) 佐藤龍太, 脇 裕之, 足立寛太, 加藤昌彦, 高橋智, 材料, 70, 11(2021), 853-860.
- 10) 館野達哉, 脇 裕之, 高木海人, 土生陽一郎, 高温共振法による柱状遮熱コーティングの応力緩和特性の評価, 材料, 2025 年 9 月投稿, 査読中.

□ 特集 3 超音速フリージェット PVD の開発 □

芝浦工業大学
湯本 敦史

1. はじめに

真空蒸着やスパッタなどの物理蒸着 (Physical Vapor Deposition: PVD) は、半導体/MEMS 等の先進デバイスの開発に不可欠な技術となっており、現在ではマルチマテリアル化の一翼を担う要素技術として認識されている。しかし、既存の PVD では、数 μm から数百 μm の膜厚の成膜には種々の技術的課題が存在し、新しい成膜法の開発が望まれている。

当研究室では、高い表面エネルギーを有する直径 10 nm 程度のナノ粒子に運動エネルギーを付加し、ナノ粒子を基板に堆積させることで数 μm 以上の膜厚を有する緻密ナノ結晶膜を形成させることを目的に超音速フリージェット PVD を開発している。本稿では、本法の開発コンセプトと技術概要、未だ開発段階ではあるが期待している可能性について紹介する。

2. 超音速フリージェット PVD

2.1 開発コンセプト及び装置概要

超音速フリージェット PVD (Supersonic Free-Jet PVD; SFJ-PVD) は、生成直後の活性な表面を有するナノ粒子を、マッハ 4.2 超音速ガス流により加速させ、基板にナノ粒子を堆積・成膜する。本法は、粒径がナノメートルオーダーの粒子を堆積させるため“メゾスケールからのビルドアップ”による膜形成技術であり、既存の PVD/CVD 等の気相成長と固相粒子堆積法 (コールドスプレーやエアロゾルデポジ

ションなど) による固相成長との中間領域に位置し、成膜時の駆動力に着目した成膜法である。本法では、10 nm 以下のナノ粒子を基材に堆積させることを目標にプロセス開発と装置設計を続けている。代表長さ (粒径) がナノサイズの粒子 (特に粒径 50 nm 以下のナノ粒子) は、比表面積の増加に伴い表面自由エネルギーが顕在化し、形状効果と称されるバルクとは異なる物性が発現する。表面エネルギーによって活性化した形状効果の最も代表的な現象が融点降下であり、ナノ粒子同士の結合に影響を及ぼしている。本法では、表面エネルギーに由来する粒子自体が持つエネルギーと、粒子を超音速ガス流によって加速させることにより得られる運動エネルギーを合わせた『粒子エネルギー (粒子全体のエネルギー)』を 0.1 eV 以上とすることで、原子の移動拡散を主体としたナノ粒子の結合による新しい膜形成原理による成膜法の開発を目指している。

図 1 は本装置の概略図であり、装置はナノ粒子を生成す

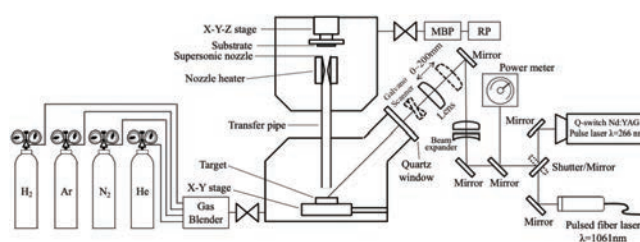


図 1 超音速フリージェット PVD 装置概略図

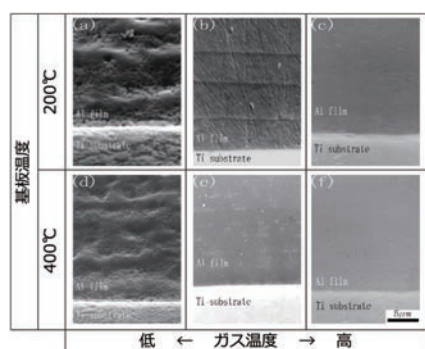


図2 Al膜断面 SEM写真

る「ナノ粒子生成室（下のチャンバ）」とレーザー発振機・光学系、基板上にナノ粒子を堆積・皮膜の形成をおこなう「膜形成室（上のチャンバ）」および排気システムで構成されている。生成室と膜形成室の間は、ナノ粒子を搬送するための「搬送管」により連結されている。

ガス雰囲気とした生成室内では、膜素材となる材料を加熱・蒸発させ、ナノ粒子の生成がおこなわれる。生成室と膜形成室の差圧により生起するガス流を搬送管先端に取り付けた超音速ノズルにより超音速に加速し、生成室で生成させたナノ粒子を膜形成室まで搬送・基板上に堆積させ成膜させる。概略図に示すように本装置では、波長、パルス幅、周波数、出力の異なる2台のレーザーを搭載しており、膜原料材質によって使い分けている。また、本装置ではX-Y-Zステージに固定された基板にナノ粒子を吹き付け成膜しており、基板を走査させることにより任意の形状に成膜させることができるため、必要な箇所に皮膜を直接描画・パターン成膜させることが可能である。本装置の詳細については既報¹⁻⁴⁾をご参照下さい。

2.2 成膜素過程の設計解析

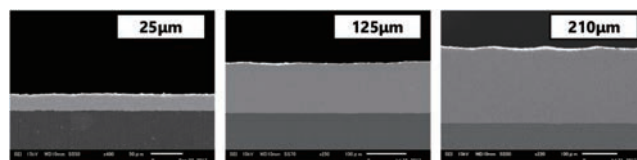
本法の最大の特徴は、成膜素過程においてナノ粒子が支配因子となっていることである。各素過程におけるナノ粒子の振る舞いは、様々な成膜因子により制御している。「分解・蒸発過程」では粒子形状・粒径と組成・結晶構造を、「輸送過程」は粒子群の飛行形態と粒子速度を、「堆積過程」では基板との衝突を、レーザー照射条件/雰囲気圧力・分圧/ガス温度などにより決定する。

全ての素過程に共通する最も重要な成膜因子が超音速ノズルであり、各素過程において超音速ノズルの設計形状とその他の条件の適切な組み合わせが緻密ナノ結晶膜を得るためのプロセスウィンドウとなっている。特に、表面エネルギー+運動エネルギー=粒子エネルギーの関係において、適正膨張を保持した上で生成室の圧力・分圧（数Pa～数十kPa、ガス種/混合比）の影響は大きく、プロセスウィンドウを検索する上で課題となっている。プロセスウィンドウの整備により、本法は皮膜の組織・構造を高度に制御したナノ結晶厚膜の形成が可能な成膜法に発展することを期待している。

3. 成膜実績

超音速ノズルを加熱することによりノズル内のガス温度を制御して成膜したAl膜の断面組織を図2に示す。図2より、ガス温度の増加に伴い膜組織の欠陥が減少し、緻密化しているのが確認できる。ガス流速 v_0 は、ガス温度 T の関数($v_0 = M\sqrt{\gamma RT}$: マッハ数 M , 比熱比 γ , ガス定数 R)であり、この結果は、ガス流速の上昇によって粒子流速/粒子の運動エネルギーが増加したことに伴い膜組織が緻密化されることを示唆している。

図3は Y_2O_3 膜断面写真であり、緻密 Y_2O_3 膜の形成が可

図3 Y_2O_3 膜断面 SEM写真

能な条件に用いて成膜時間のみで膜厚を変化させた。既存の成膜法にみられる膜厚の増加に伴う組織変化は確認されず、厚膜化によるき裂の発生も確認されないことから応力の少ない状態で膜成長していることが確認できる。また、 Y_2O_3 膜では、成膜条件を変更することで立方晶/単斜晶の結晶構造を制御することが可能であること、構成相比率によってHV硬さと耐電圧が変化することが確認されている。

誌面の関係上、これまで成膜した事例の全てを提示することはできないが、各種金属およびセラミックスの厚膜を、金属材料、ガラス、高分子材料、セラミックス材料の表面に形成させることに成功している。例えば、高分子(ポリイミド)基板上に金属膜や炭化物セラミックス膜を形成した成膜例もあり、室温近傍の環境下で基板への熱損傷の無い状態で成膜できることも示した。

また、金属膜/セラミックス膜問わず、本法による皮膜はナノ結晶組織を呈していること、皮膜と基材界面がナノ構造化していることがTEM観察より確認されている。

4. まとめ

生成直後の高い“表面エネルギー”を有するナノ粒子を、超音速ガス流により加速させることで“運動エネルギー”を付与し、ナノ粒子を基材に堆積・成膜させる超音速フリージェットPVDの成膜プロセスの概略とこれまでの成膜実績について紹介した。本稿では紹介できなかったが、 Fe_2O_3 膜の結晶構造制御(ϵ 相の合成)による磁性膜の開発⁵⁾や、粒界組成の制御により色調を変化させた窒化物セラミックス膜の色調など本法の成膜条件の検索による新素材の合成にも取り組んでいる。

超音速フリージェットPVDは、“粉(ナノ粒子)”の生成から膜形成までを同一閉空間内で連続して行う新しい成膜原理による成膜法であり、まだ成膜実績が乏しく、成膜パラメータの理論的な解釈と評価、皮膜形成メカニズムや界面での密着機構など精査すべき課題は多い。これからも課題の検討によりプロセスの最適化を進めることを計画している。

広義の環境保護膜(Environmental barrier coating; EBC)や、新しい材料設計による新規デバイスなど、厚膜が担う役割は今後益々増えていくと考えている。本法はナノ結晶厚膜が形成できることが最大の特徴であり、今後、厚膜形成技術の一つとして確立できればと期待している。もし本稿により超音速フリージェットPVDという成膜法に少しでも興味を持って頂ければ幸いである。

文献

- 1) 湯本(分担): 溶射工学便覧改訂版(沖幸男, 上野和夫監修), ISBN: 978-4-9903127-3-2, pp. 961-963(2017).
- 2) 湯本: 表面技術, 69巻11号(2018), pp. 511-515.
- 3) 湯本(分担): 最新粒子積層コーティング技術動向-ロールスプレー, エアロゾルデポジション- (神和彦監修), ISBN: 978-4-7813-1750-2, pp. 22-31(2023).
- 4) 湯本: 耐火物, 76巻11号(2024), pp. 520-527.
- 5) 大越, 湯本, 生井, 吉清, 安部, 政広: WO 2016121860(2016).

□ 特集 4 カーボンニュートラル社会実現に向けた溶射技術の役割と応用 □

トーカロ株式会社
土生陽一郎

1. はじめに

2050 年カーボンニュートラル (CN) 社会の実現に向け、産業界全体で高効率化と環境負荷低減の取り組みが加速している⁽¹⁾。地球環境の維持と持続可能な社会の実現は喫緊の課題であり、機械部品の高性能化や長寿命化は、エネルギー消費の抑制と資源の有効活用に直結する。この観点から、表面に新たな機能を与える溶射技術は、表面処理皮膜が持つ省資源化、省力化、環境負荷の低減などの諸機能を通じて社会に貢献するものであり、CN 達成に向けた基幹産業から最先端分野まで、あらゆる分野で不可欠な技術となっている。本稿では、溶射技術の基本と応用事例を紹介する。

2. 溶射とは

溶射 (Thermal Spraying) は、金属、セラミックス、サーメット (金属とセラミックスの複合材料) などの材料を高温の熱源中に投入し、熔融または半熔融させ、その材料を高速のガス流にのせて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。熔融した粒子は高速で飛行し基材に衝突し、扁平、急冷を経て積層されることで皮膜が形成される。溶射の特長は、成膜中の基材温度を低く保って施工できる点であり、そのため成膜対象の基材質を選ばない。また、成膜材料を熔融状態で維持できれば成膜可能であり成膜材料の選択肢が広い⁽²⁾。JISH 8200 に記載される代表的な溶射方法を体系づけて分類したものを図 1 に示す⁽³⁾。溶射法は、熱源の種類によってガス式溶射と電気式溶射に大別され、それぞれが異なる特性を持つ。ガス式溶射に分類される高速フレイム溶射 (HVOF) は、ガン内部で燃料と酸素を燃焼し、細く絞ったノズルを通った燃焼ガスは膨張し高速のジェット噴流が得られる。粒子はこの高速の燃焼ガス流に投入され加熱されると同時に音速を超える速度で噴出し、基材に衝突し、緻密な皮膜を形成する。WC サーメットに代表される耐磨耗性を必要とされるアプリケーションに多く適用されている⁽⁴⁾。電気式溶射に分類される大気圧プラズマ溶射 (APS) は数万 K の超高温プラズマジェットを利用し、セラミックスなどの高融点材料の溶射に適している。また、減圧プラズマ溶射 (LPS) は、減圧雰囲気下で溶射を行うことで溶射材料や基材の酸化を抑制し、高密度で緻密な皮膜を形成する。

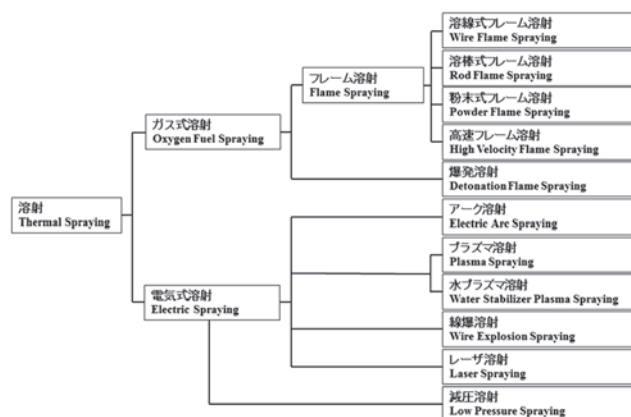


図 1 溶射法の分類

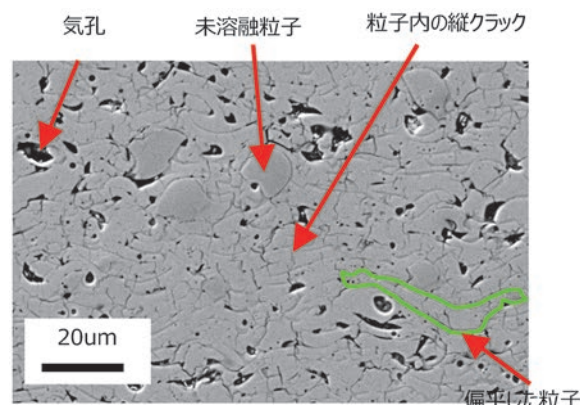


図 2 Al_2O_3 溶射皮膜の断面 SEM 観察 (BEI 像)

LPS は、プラズマジェットが減圧雰囲気中で伸長し速度が上昇し、緻密で密着性の高い皮膜が得られる⁽⁴⁾。図 2 に溶射皮膜の組織観察事例として APS により成膜した Al_2O_3 皮膜の SEM 観察結果を示す。断面組織は粒子が扁平、積層したラメラ構造となり、多数の気孔およびクラックが観察される。欠陥とも言えるこれらの特徴は皮膜の機械的特性に影響を及ぼし、材料が持つ本来の物性値を示さない場合が多い。

3. 溶射皮膜の組織制御

前述の様に、溶射皮膜には粒子を熔融し堆積するプロセスに起因する気孔やクラックが必ず存在するため、材料本来の物性値を示さない。しかし、溶射法ではこれらを意図的に皮膜に導入することも可能である。図 3 に 8 wt% イットリア安定化ジルコニア (8 YSZ) 溶射皮膜において皮膜組織を制御した事例を示す。これらはいずれも大気プラズマ溶射法にて、溶射ガンの種類、材料粉末粒度、溶射パラメータなどを変更、調整し成膜したものであり、皮膜の気孔率と空隙構造をある程度制御することが可能である。このように、溶射技術は、条件調整により皮膜の強度、硬さ、耐磨耗性、熱伝導率等、物性値の異なる溶射皮膜が作製可能であり、アプリケーション適用時に適切に膜質を調整する場合もある。

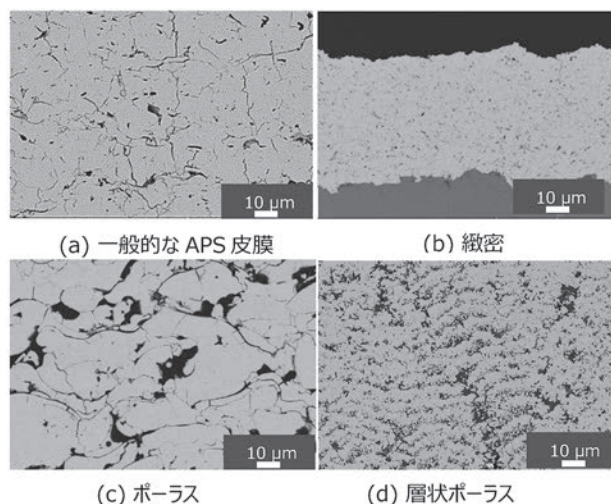


図 3 8 YSZ の各種皮膜断面組織 SEM 観察 (BEI 像)

4. アプリケーションへの展開

溶射技術は、機器の高効率化、部品の長寿命化、そしてリユース促進を通じて、幅広い分野で環境負荷低減に貢献している。耐摩耗用途には HVOF を用いた緻密質な皮膜が適用される⁽⁵⁾。製鉄ラインの搬送用ロールなど激しく摩耗を生じる産業用機械部品へ、高硬度な WC サーメット等の耐摩耗性皮膜を適用し、部材の保護と長寿命化を図っている。一方、熱遮蔽が要求される用途では、APS を用いた比較的多孔質な皮膜が適用される⁽⁶⁾。例えば航空機エンジンやガスタービン火力発電などの内燃機関には熱効率を向上させるための熱遮断コーティング (TBC) が適用されているが、トップコートにはイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などの遮熱性セラミックス層を形成し、金属基材を高温酸化と熱から保護している。トップコートの密着性改善と、基材である Ni 基等の耐熱性超合金上の耐酸化防止には MCrAlY (M は Co, Ni 等) からなるボンドコートを被覆するが、これらは緻密質な皮膜が求められたため、LSP および HVOF を用いて成膜されている。低い熱伝導性が求められるトップコートには、熱伝導率の低い YSZ が選択されるだけでなく、皮膜中に積極的に気孔を導入した皮膜が適用されている⁽⁷⁾。近年、トップコートへのサスペンションプラズマ溶射法 (SPS) により成膜した柱状組織皮膜の適用が検討されている⁽⁸⁾。SPS により成膜した YSZ 柱状組織皮膜の SEM 観察像を図 4 に示す。柱と柱の間に見られる空隙と、柱の内部に微細な気孔を有しており、低熱伝導性と高いヒートサイクル耐性が期待されている⁽⁸⁾。

2050 年カーボンニュートラルの実現を最重要課題と位置づけ、この戦略の主要な柱の一つとして、クリーンな水素やそのキャリアであるアンモニアの製造、利用技術開発に重点的に投資が進められている⁽¹⁾。例えば水素製造には触媒反応を用いるため⁽⁹⁾、触媒の担体として多孔質組織をもつ溶射皮膜の適用を検討している。一例として、図 5 および図 6 に多孔質 Al_2O_3 溶射皮膜の SEM 観察結果を示す。図 5 に示す皮膜は、高さ 100 μm 、太さ 50 μm 程度の突起を有する柱状組織となっており、その突起の内部には数 μm の空隙を有している。図 6 に示す皮膜は膜厚 5 μm 程度であり内部にサブミクロンサイズの空隙を有している。このような空

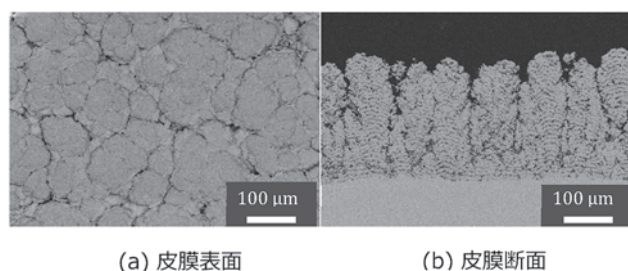


図 4 SPS により成膜した 8 YSZ 柱状組織皮膜 SEM 観察 (BEI 像)

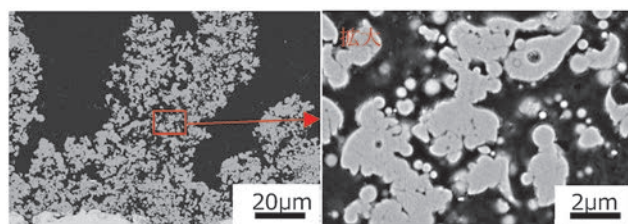


図 5 Al_2O_3 柱状組織皮膜 SEM 観察 (BEI 像)

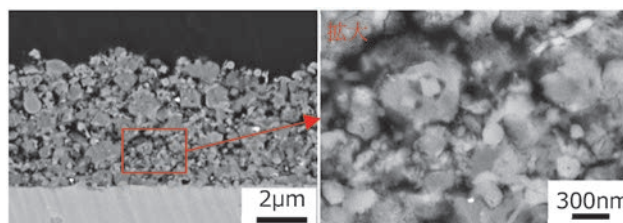


図 6 Al_2O_3 多孔質組織皮膜 SEM 観察 (BEI 像)

隙のある皮膜は、効率的に水素を製造する触媒担持皮膜として期待できる。溶射は基材に直接成膜することから基材からの熱伝達の効率が高く、触媒反応に必要な活性化温度への昇温時間の短縮と、多孔質構造により熱サイクル時の剝離耐性の向上が期待される。これらの特性は、特に高速な温度変化が必要なプロセスやエネルギー効率が求められる用途でメリットとなるであろう。

5. おわりに

本稿では、2050 年カーボンニュートラル社会の実現に向け、溶射技術が果たす役割と最新の応用動向の一部を示した。溶射皮膜は、部品の長寿命化や高効率化を通じてエネルギー消費の抑制に貢献し、基幹産業から航空宇宙分野まで不可欠な存在となっている。今後は、水素やアンモニア利用を支える触媒担持用ポーラス皮膜のように、従来の欠点とも言える気孔を機能的な空隙として活用する組織制御技術が鍵となるであろう。溶射技術が持つ多様な機能性皮膜の創製能力は、持続可能な社会の実現に向けたグリーンイノベーションの基盤技術であり、今後も産業界全体の環境負荷低減と高性能化に貢献していく。

参考文献

- (1) 経済産業省, “2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略”, 経済産業省, https://www.metigo.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/index.html (参照日 2025 年 10 月 15 日)。
- (2) 乾保之, 上野和夫, 沖幸男, 杉江他曾宏, 袖岡賢, 高谷泰之, 富田友樹, 溶射技術入門, 三訂版 (2018 年), pp. 1-7, 一般社団法人日本溶射学会。
- (3) 日本工業規格, JIS H 8200 (2003)。
- (4) 乾保之, 上野和夫, 沖幸男, 杉江他曾宏, 袖岡賢, 高谷泰之, 富田友樹, 溶射技術入門, 三訂版 (2018 年), pp. 19-23, 一般社団法人日本溶射学会。
- (5) 和田哲義, “高速フレイム (HVOF) 溶射の現状と課題”, 表面技術, Vol. 59, No. 8 (2008), pp. 495-500。
- (6) 大森明, 中平晃, “最新の溶射技術動向”, 表面技術, Vol. 59, No. 8 (2008), pp. 484-489。
- (7) 高橋智, “溶射による遮熱コーティング”, 表面技術, Vol. 63, No. 5 (2012), pp. 301-305。
- (8) 益田敬也, 佐藤和人, “サスペンションプラズマ溶射 (SPS) の特徴と近年の動向”, 溶接学会誌, 第 87 巻 (2018), 第 2 号, pp. 127-130。
- (9) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, “NEDO 水素エネルギー白書”, 第 6 章: 水素エネルギー技術, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, https://www.nedo.go.jp/library/suiso_ne_hakusyo.html (参照日 2025 年 10 月 15 日)。

□ 特集 5 微粒子プラズマ溶射および軸方向サスペンション法 □

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
山田 ムハマドシャヒン

1. はじめに

セラミックコーティングは、構造材料の耐食性、耐摩耗性、耐摩擦性および耐熱性を向上させることで、表面機能および耐久性の向上に重要な役割を果たしている。プラズマ溶射、フレイム溶射、コールドスプレー、エアロゾルデポジション、気相法など、さまざまなコーティングプロセスの中でも、熱溶射法は厚膜を効率的に形成できることから最も広く用いられている。

しかし、従来の熱溶射では、急速な凝固により「パンケーキ状」のスプラットが形成され、残留応力、クラック、ボイドが生じやすいという問題がある。これらを抑制する有効な手法として、原料粉末の微粒子化が挙げられる。微粒子化によりスプラットサイズが小さくなり、残留応力が低減し、靱性や強度などの機械的特性および熱特性が向上する。しかしながら、粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の微粒子粉末の直接溶射は、流動性の低下や凝集に起因する供給不安定・閉塞の問題により依然として困難である¹⁾。

本稿では、産業技術総合研究所 (AIST) における最近の研究成果として、(i) 軸方向サスペンションプラズマ溶射 (ASPS)、(ii) 軸方向システムによる微粒子直接溶射、および (iii) 低出力 DC プラズマによる微粒子直接堆積の 3 つのアプローチを紹介する。

2. 軸方向システムを用いた微粒子のサスペンション溶射

軸方向サスペンションプラズマ溶射 (ASPS) は、ナノ～サブミクロン粒子を水やアルコールなどの液体媒体中に分散させて利用できる技術である。しかし、従来の SPS 装置は放射方向 (ラジアル) 注入方式を採用しており、粒子の滞留時間や溶融効率が制限されていた。これに対し、軸方向注入 (プラズマジェット軸に沿って供給する方式) は、エネルギー伝達効率が高く、閉塞も抑制できる利点を有する。

軸方向ツインカソードプラズマトーチ (TC-8050) を用い、Ar ガスのみ・ 27 kW の低出力条件で、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 8 YSZ などのセラミックス皮膜の形成に成功した²⁾。SPS 皮膜の微細構造は、サスペンション濃度および溶射距離に強く依存する。低濃度では小さな高運動量液滴が形成され、球状粒子として堆積し、多孔質構造となる。一方、高濃度では大

きな高運動量液滴が生成され、衝突時に扁平化し、緻密な皮膜が得られる (図 1)。したがって、液滴サイズと飛行軌跡は皮膜密度および形態制御における重要なパラメータである³⁾。

3. 軸方向スプレーシステムによる微粒子の直接溶射

プロセスのさらなる簡略化を目的として、液体キャリアを用いずに微粒子粉末 ($1\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$) を直接溶射する試みが同じ軸方向ツインカソードシステムで行われた⁴⁾。

4 種類の Al_2O_3 粉末を用いて、粒径と皮膜構造の関係を評価した結果、大粒径粉末 ($10\text{ }\mu\text{m}$) では従来型のスプラット構造と内部クラックが観察された。一方、中粒径粉末 ($3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$) では緻密でクラックのない皮膜が得られ、高硬度 (約 900 Hv) を示した。さらに、微粒子粉末 ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$) では球状凝集体が堆積した多孔質構造 (いわゆる“カリフラワー状”) が形成され、SPS モデルによる液滴挙動と一致した。これにより、軸方向からの微粒子供給により、粒径およびプロセス条件を調整するだけで、多孔質から緻密構造まで幅広い皮膜形成が可能であることが示された。これは、サスペンション溶射とドライ粉末溶射の中間的なプロセス領域を橋渡しするものである。

4. 低出力 DC プラズマシステムによる微粒子の直接溶射

これらの知見を基に、低出力 DC プラズマ溶射システムが開発され、液体キャリアを用いずに微粒子を大気中で直接堆積させることに成功した⁵⁾。微粒子の小さなサイズにより、 $0.5\text{--}4\text{ kW}$ (従来の約 $1/10$ の出力) でも十分な溶融が可能であった。得られた皮膜は、 $5\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$ の小さなスプラットで構成され、クラックのない緻密構造を示し、硬度・密着性・気孔率はいずれも通常のプラズマ溶射皮膜と同等であった。この低出力 DC プラズマ技術は、サスペンション調製や注入安定性、液体-プラズマ間相互作用といった複雑さを排除し、シンプルかつエネルギー効率の高い微粒子堆積法として有望である。さらに、現場での補修溶射や省エネルギー製造にも

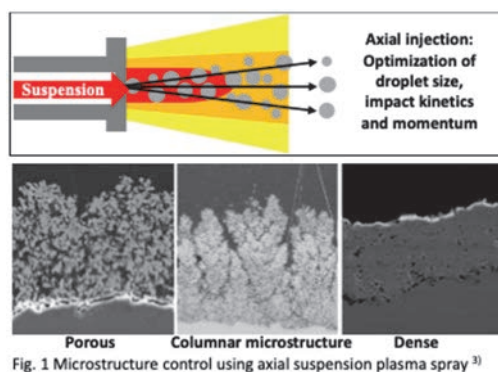


Fig.1 Microstructure control using axial suspension plasma spray³⁾

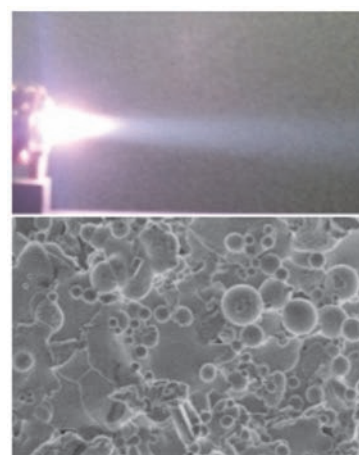


Fig.2 Low-power DC plasma spraying⁵⁾

応用可能であり、従来の熱溶射が抱えていた装置の大型化・高エネルギー消費の制約を打破する新たな展開を示している。

5. おわりに

微粒子プラズマ溶射は、熱溶射技術における革新的な方向性を示すものである。軸方向注入と低出力プラズマシステムの統合により、液体キャリアを使用せずに高密度かつナノ構造を有するセラミック皮膜を形成することが可能となった。これらのアプローチは、皮膜品質とエネルギー効率の両立を実現し、先進的な表面改質、オンサイト修復、および持続可

能な製造技術への応用範囲を大きく拡大するものである。

参考文献

- 1) M. Shahien et al : Adv. Eng. Mater. 20(2018)1700917.
- 2) M. Shahien et al : Surf Coat Techn. 318(2017)11.
- 3) M. Shahien et al : Surf Coat Tech. 356(2018)96.
- 4) 鈴木雅人 et al : 日本溶射学会第 106 回 (2017 年度秋季) 全国講演大会
- 5) M. Shahien et al : J. Therm. Spray Tech. 29(2020)2033.

機械材料・材料加工部門「部門賞・一般表彰」公募のお知らせ

第 3 技術委員会 (表彰担当)

委員長 宮下 幸雄

機械材料・材料加工部門では、第 103 期部門賞および部門一般表彰候補を下記の要領で公募します。自薦他薦を問わず奮ってご応募下さい。

公募締切：2025 年 11 月 24 日(月)厳守

推薦方法：部門賞の推薦には、部門ホームページ (<https://jsmempdcom/award/award-notification>) より推薦書様式をダウンロードし、必要事項をご記入いただき、下記へお送り下さい。

また、部門一般表彰(新技術開発部門)の推薦には、件名を「部門一般表彰推薦」としたメールに、対象となる新技術・新製品が発表された講演会や出版物等を特定できる情報(例えば講演発表の場合、講演会名、講演番号、登壇者、講演題目等)を記入して、下記にお送り下さい。

被推薦者資格：各賞とも日本機械学会会員であることが受賞資格となります。

推薦書提出先：日本機械学会機械材料・材料加工部門
(担当者 近藤)

下記宛に電子メール (PDF) にてご提出ください。

E-mail : mkondo@jsmeor.jp

推薦された候補者は第 3 技術委員会で審査され、部門運営委員会で受賞者を決定します。

結果は今年度中に本人に連絡し、次期 (2026 年度) のニュー

スレターに掲載するとともに、受賞者を 2026 年度年次大会開催時に表彰する予定です。

なお、本件に関するご質問・お問合せ等は、第 3 技術委員会委員長 (宮下幸雄, E-mail : miyayuki@mechnagaokaut.ac.jp) までお願いします。

各賞の概要

- (1) 部門賞 功績賞：機械材料・材料加工分野に関する学術、教育、出版、内外の交流など諸般の活動において、本部門の発展と進歩に積極的な貢献または顕著な業績のあった者に授与する。
- (2) 部門賞 業績賞：機械材料・材料加工分野に関する研究または技術開発において、本部門関連の講演会、学術論文誌での発表、受賞等をはじめとした顕著な業績のあった者に授与する。
- (3) 部門賞 国際賞：機械材料・材料加工分野における学術、教育、出版などに関する国際的な活動を通し、本部門の発展と進歩に積極的な貢献または顕著な業績のあった者に授与する。
- (4) 部門一般表彰 (新技術開発部門)：機械材料・材料加工分野において本部門企画、担当、主催または共催の集会、出版物等において発表された新技術、新製品の開発者中、工業技術の進歩発展に特に貢献した者を対象とする。

2025 年度年次大会報告

第 103 期第一技術委員会 (年次大会担当)

委員長 加藤 博之 (北海道大学)

去る 2025 年 9 月 7 日 (日) ~10 日 (水)、2025 年度年次大会が北海道大学工学部を主会場に開催されました。発表総件数は 1228 件 (昨年より 200 増)、2213 名 (400 人増) の有料参加登録者にご参加いただきました (9/11 受付調べ)。その他、企業展示ブース数、特別講演参加数も増加し、盛会であった前年度の愛媛大に続き、今年度も盛況のままトラブルもなく会期を無事終えることが出来ましたことは、部門会員各位と学会事務局、さらに各方面からのご協力の賜物と感謝いたしております。

今年度、機械材料・材料加工部門では部門単独オーガナイズドセッションと部門横断オーガナイズドセッションに加え、学会のキャッチフレーズ「Be Ambitious! ~次世代機械工学の開拓~」に沿ったテーマ「サステナビリティ」「データ駆動型設計開発」「異分野融合」に関連した基調講演と先端技術フォーラムを開催させて頂きました。ご参加・ご協力いただきました皆様に厚く感謝申し上げます。また、次年度開催予定の東海大学湘南キャンパス大会におかれましても相も変わらずのご協力をお願い申し上げます。



北海道大学工学部会場入り口



ポスターセッション



佐々木元先生による部門功労賞受賞者基調講演



M&M と M&P の合同部門同好会

【部門単独オーガナイズドセッション】※P:ポスター発表数

- [S 041] 溶融加工・半凝固加工: 11 件 (内 P 7 件)
 [S 042] 異種材料の界面強度評価と接合技術: 38 件 (内 P 22 件)

- [S 043] 伝統産業工学: 3 件

【部門横断的なオーガナイズドセッション】

- [J 022] バイオマテリアルおよび細胞/組織のプロセス・力学・強度: 24 件 (内 P 15 件)
 [J 041] (主部門 M&P) 超音波計測・解析法の新展開: 31 件 (内 P 23 件)
 [J 103] 画像生成 AI や音響生成 AI を組み合わせた統合型生成 AI を用いた機械・計測制御技術の適用と高度化: 10 件
 [J 113] トライボロジーの基礎・応用と表面設計: 21 件 (内 P 10 件)

- [J 122] 1 DCAE・MBD と物理モデリング: 18 件
 [J 131] 設計・加工技術の深化と調和: 32 件 (内 P 15 件)
 [J 162] マイクロナノ理工学: nm から mm までの表面制御とその応用: 15 件 (内 P 15 件)
 [J 182] 交通・物流機械の自動運転: 13 件
 [J 224] マイクロ・ナノ機械デバイスとその信頼性: 27 件 (内 P 15 件)

【公開講座】

- [K 042 基調講演] 部門功労賞受賞者基調講演「金属基複合材料の微細組織が諸物性に与える影響」佐々木元先生
 [F 041 先端技術フォーラム]「部門ロードマップ」中谷隼人先生
 「M&P 最前線」鈴木逸人先生、三浦拓也先生、水田好雄先生、田中基嗣先生

2026 年度年次大会開催案内

第 1 技術委員会 (年次大会担当)

窪田 紘明 (東海大学)

2026 年 9 月 6 日 (日) ~ 9 日 (水) の 4 日間、日本機械学会 2026 年度年次大会を東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市) にて開催いたします。湘南の地で開催される本大会では、「さがのけの知がつなぐ、機械工学と未来社会-湘南から世界へ-」のもと、講演および各種企画を実施する予定です。2025 年度の北海道大学での年次大会を引き継いだ盛況な大会となるよう、大会実行委員を中心に準備を進めています。

本部門では、単独あるいは他部門との合同によるオーガナイズドセッションを企画しております。詳細につきましては、決定次第改めてご案内いたします。また、オーガナイズドセッションの他にも、基調講演、先端技術フォーラム、ワークショップ、市民フォーラム、子供向け行事等の各種企画を募集しています。

なお、会場となる東海大学湘南キャンパスは、新宿から電車



キャンパス写真

で約 1 時間程度と都心からやや距離がありますが、緑豊かな環境に位置し、落ち着いた雰囲気の中でじっくりと議論を深めていただける場となっております。アクセス方法などの詳細については、大会ウェブサイト等でご案内いたします。

お問い合わせ先：
第 1 技術委員会 2026 年度委員
東海大学 窪田紘明

第 33 回機械材料・材料加工技術講演会（M&P 2026）開催のお知らせ

第 2 技術委員会（M&P 担当）
委員長 佐藤 知広（関西大学）

2026 年 9 月 23 日（水・祝）～25 日（金）の日程で、機械材料・材料加工部門主催の第 33 回機械材料・材料加工技術講演会（M&P 2026）を大阪大学豊中キャンパスにて開催いたします。今回は 2023 年の第 30 回機械材料・材料加工技術講演会（M&P 2023）に続き、部門間交流を目的に M&M 2026 材料力学カンファレンス（材料力学部門主催）とコロケーション開催（同会期、同会場開催）いたします。M&P 2026 に参加登録いただければ、M&M 2026 にもご参加いただけます。コロケーション開催を活かし、合同オーガナイズドセッション（OS）を企画しており、特別講演、懇親会や企業展示も合同実施を予定しています。また例年通り、技術講演会（部門単独 OS）に加え、新技術開発フォーラムや若手ポスターシンポジウムも実施予定ですので、多数の発表、参加をお待ちしております。

詳細は M&P 2026 のウェブサイト（下記の M&P 部門ウェブサイト等からリンク予定）にて、随時、お知らせいたします。

https://jsmempdcom/conference_tutorial/MP_2026

申込み等期限（予定）

2026 年 2 月頃：ウェブサイト開設

2026 年 3 月頃：講演申込み開始
2026 年 5 月頃：講演申込み締切り
2026 年 7 月頃：予稿集原稿提出締切り

問い合わせ先
実行委員長：松本 良（大阪大学）
E-mail: ryo@matengosaka-uacjp



編集後記

ニュースレター No.70 を発行するにあたり、ご執筆いただいた方々、発行にご協力いただいた皆様に心より御礼申し上げます。本号では、「表面改質およびコーティング」を特集として取り上げました。コールドスプレーや溶射などの固相粒子成膜技術は、材料強度設計や環境耐性評価とも密接に関わる重要なテーマであり、今後の産業応用の拡大が期待されます。本ニュースレターが、読者の皆様にとって研究・開発の一助となれば幸いです。今後も多様なトピックを取り上げ、魅力ある情報発信に努めてまいりますので、ご意見・ご要望等がございましたら、広報委員会・松崎（rmatsuza@rstus.acjp）までお寄せください。

発行

発行日 2025 年 11 月 15 日

〒 162-0814 東京都新宿区新小川町 4 番 1 号

KDX 飯田橋スクエア 2 階

一般社団法人 日本機械学会 機械材料・材料加工部門

第 103 期部門長 赤坂 大樹

広報委員会委員長 松崎 亮介

Tel.03-4335-7616 Fax.03-4335-7619