

# コールドスプレーNi皮膜のマルチスケール機械特性に及ぼす 熱処理の影響\*

桑嶋 孝幸<sup>\*,†</sup>, 野呂 和貴<sup>\*\*</sup>, 脇 裕之<sup>\*\*\*</sup>

## Influence of Heat Treatment on Multi-scale Mechanical Properties of Cold-sprayed Nickel Coating\*

Takayuki KUWASHIMA<sup>\*,†</sup>, Kazuki NORO<sup>\*\*</sup>, Hiroyuki WAKI<sup>\*\*\*</sup>

Mechanical properties of heat-affected cold spray coatings are important. However, the mechanism of multi-scale property change by heat treatment is not well-known. In this study, cold sprayed nickel specimens heat-treated in several conditions were prepared to investigate the influence of heat treatment on the multi-scale properties. Young's modulus and modulus of rigidity were measured by a free resonance method. The microstructure was observed by electron backscatter diffraction (EBSD). The EBSD analysis indicated that the crystal grain size of an as-sprayed coating was finer compared with feedstock powder. The crystal grains grew with increasing heat treatment temperature above 673K. The kernel average misorientation map showed that the strain in the coating disappeared drastically at 673K, and then the hardness decreased. On the other hand, the coating porosity increased with increasing heat treatment temperature above 873K, and then the elastic moduli decreased. It was concluded that microstructure of a nickel coating via cold spray changed with two different scales by heat treatment. First, microscopic strain in the coating was released, and then the macroscopic porosity increased due to diffusion.

**Keywords :** nickel coating, heat treatment, Young's modulus, modulus of rigidity, internal friction, hardness

### 1. 緒 言

表面改質技術のひとつである溶射は、耐熱性、耐酸化性、耐摩耗性などの表面機能を基材に付与することを目的として、様々な分野で用いられている。その中のひとつであるコールドスプレー法<sup>1-3)</sup>は、原料粉末を融点より低い温度のキャリアガスを用いて超音速に加速させ、固相状態のまま基材に衝突、積層させることにより成膜する新しい技術である。原料粉末の溶融を伴わない点が最大の特徴であり、酸化や分解などを抑制することができ、従来の溶射法では不向きだった熱変質しやすい原料粉末も成膜可能である<sup>4)</sup>。一般に、コールドスプレーにより得られた皮膜は、粒子の塑性変形により付着し成膜される過程から、特異な微細組織を有しており、機械特性も一般的な金属とは異なることが知られている<sup>5)</sup>。

コールドスプレーによって成膜された皮膜の微細組織が熱処理によって変化することが報告されている<sup>4-10)</sup>。粉末粒子内の結晶粒が熱処理によって再結晶し、粗大化が進展することは周知のことであるが、熱処理による微細組織変化の状態や傾向が文献により異なっている。特に熱処理条件に依存して、皮膜断面の気孔率が低下する場合<sup>6,8)</sup>や増加する場合<sup>9)</sup>、変化しない場合<sup>10)</sup>など様々な結果が報告されている。

一方、機械特性に関する研究として、熱処理により皮膜の硬さが低下することは数多く報告されている<sup>4,7,9,11-13)</sup>。しかし、引張試験に供して各種強度等を評価した研究<sup>6,9,11-13)</sup>に関する報告はあるが、皮膜のヤング率<sup>6)</sup>、剛性率や内部摩擦などの機械特性、および、それらに及ぼす熱処理の影響に関する研究はほとんど無い。さらに、微細組織変化のメカニズムと機械特性を評価し、それらの関連性と熱処理温度依存に着目した

※原稿受付 2020年9月3日

※原稿受理日 2020年9月29日

\* 地方独立行政法人岩手県工業技術センター (〒020-0857 岩手県盛岡市北飯岡2丁目4-25)

\*\* 国立大学法人岩手大学大学院 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4丁目3-5)

\*\*\* 国立大学法人岩手大学理工学部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4丁目3-5)

\* Iwate Industrial Research Institute (2-4-25 Kitaioka, Morioka, Iwate 020-0857, Japan)

\*\* Graduate school of Arts and Sciences, Iwate University (4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan)

\*\*\* Faculty of Science and Engineering, Iwate University (4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan)

† Corresponding author, E-mail : kuwashima@pref.iwate.jp

系統的な研究は見当たらない。

そこで本研究では、コールドスプレー法で純Ni粉末を基材に厚く成膜し、そこから採取したNi皮膜単体、および、熱処理を施した皮膜を対象として、微細組織と機械特性の評価を行った。微細組織については、SEMによる断面微細組織観察と二値化処理による気孔率の定量的な算出、および、EBSD法を用いた組織の評価を行った。機械特性については、自由共振法を用いたヤング率、剛性率、内部摩擦の算出、および、マイクロビッカース硬さ試験による硬さの評価を行った。これらにより、Ni皮膜の微細組織、機械特性に及ぼす熱処理の影響を調査し、それらの関連性と熱処理温度依存性について検討した。最後に、組織変化のメカニズムの考察を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材およびコールドスプレー試験片作製方法

コールドスプレーに用いたのは、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の純Ni粉末である。粉末外観のSEM写真をFig.1に示す。この粉末はニッケルカルボニルの熱分解法で製造された粉末で、粉末の外観は球形をしている。コールドスプレーに際しては、真空乾燥炉で十分に乾燥してから使用した。

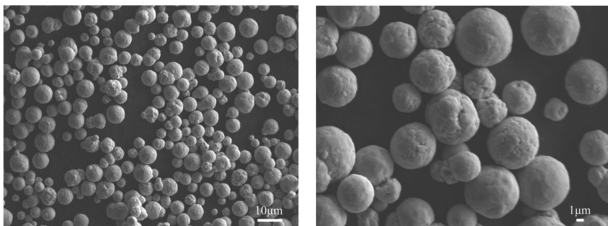


Fig.1 Secondary electron images of used powder.

次に、コールドスプレー法について述べる。成膜に使用したのは、Inovati社製のコールドスプレー装置であるKM-CDSである。コールドスプレー装置の概略図をFig.2に示す。プロセスガスはボンベから2系統に分岐される。一方は、ヒーターを有するスプレーガンに供給され、加熱された後、特殊な形状のノズルを有するスプレーガンに供給される。他方は、粉末のキャリアガスとして使用される。これらは、特殊な内部形状を有するノズル手前のミキシングチャンバーで混合され、ノズル内部で加速、加熱されて、ノズル先端から噴出する。ノズルから噴出した粉末は、基材表面に衝突、変形しながら積層して皮膜が形成される。成膜には、スプレーガンを6軸多関節ロボット（安川電機製SK-16X）に取り付け、約10mmになるまでパス数を調整して成膜を行った。最終的には、幅約25mm、長さ約70mmのブロック体を得た。コールドスプレー条件はTable1に示している。

成膜したブロック体から、ワイヤー放電加工機で長さ60mm、幅10mm、厚さ1mmの試験片を切り出して試験片とした。これは後述するように自由共振法によって、試験体のヤング率と剛性率を測定することを考慮した寸法形状である。切り出した試験片は、真空加熱炉で熱処理を行った。熱処理

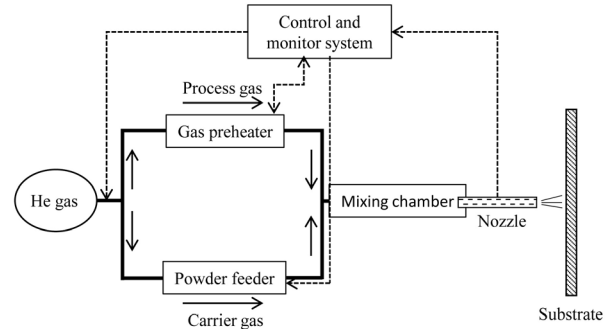


Fig.2 Schematic diagram of cold spray system.

Table 1 Cold spray condition

Gas	He
Process gas pressure	0.62 MPa
Carrier gas pressure	0.69 MPa
Heater temperature	600 K
Powder feed rate	10 g/min.
Spray distance	15 mm
Pitch	3 mm
Traverse velocity	50 mm/s
Coating thickness	10 mm

は $10^{-4}$ Torr以下の真空中で、昇温速度10K/minで所定の温度で熱処理を行った。保持温度は、473, 673, 873, 1073, 1273Kの5水準で、保持時間は1時間、冷却は炉冷である。熱処理を行った試験片のうち、加熱温度1073K, 1273Kの試験片は部分的な膨れが発生したため、表面を超精密平面研削盤で研削加工を行い平滑にした。これらの試験片は、膨れの発生原因を調べるためにAr雰囲気でも同様の条件で熱処理を行った。

### 2.2 組織観察方法

試験片は精密切断機で切断し、樹脂に埋め込み、自動研磨機で研磨して組織評価を行った。断面観察は、フィールドエミッション型電子プローブマイクロアナライザー（日本電子（株）製 JXA-8530F）を用いた。組織中の気孔率は、 $120\mu\text{m} \times 90\mu\text{m}$ の視野で撮影した画像を二値化して、3視野平均で求めた。

また、試験片中のひずみ等の評価を行うために結晶方位解析装置（（株）TSLソリューションズ社製OIM）を使用した。比較のために原料粉末断面も評価した。粉末断面観察試料は、エポキシ樹脂と粉末を混合して、幅約100mm、厚さ約1mmに硬化させ、#400の耐水研磨紙で研磨した後、クロスセクションポリッシャー（日本電子（株）製SM-09020）を用いて、アルゴンイオンで処理を行い試料とした。結晶方位解析の測定データは信頼性係数CI値0.1以上のデータからIPFマップやKAMマップを計算して求めた<sup>14)</sup>。

### 2.3 機械特性の評価方法

熱処理による試験片のヤング率と剛性率への影響を調べるために自由共振法で評価した。この方法は試験片に強制的に

機械的または電氣的に振動を与えて固有振動数を測定し、その固有振動数と試験片の寸法形状からヤング率と剛性率を求める原理である。ヤング率 ( $E$ ) は自由共振式弾性率測定装置 (日本テクノプラス (株) 製 JE2-RT) を、剛性率 ( $G$ ) は自由共振式剛性率測定装置 (日本テクノプラス (株) 製 JG2-RT) を用いた。これらの評価方法の概略図をそれぞれ Fig.3, Fig.4 に示す。ヤング率測定では、試験片の節の位置を 2 本の吊り線で保持し、加振電極で固有振動させ、それを振動センサーで検出し測定する。吊り線で保持する位置は、ヤング率測定と剛性率でそれぞれ Fig.3, Fig.4 に示すとおりである。ISO17561<sup>15)</sup> に基づき、ヤング率は (1) 式で、剛性率は (2) 式で求めた。ここで、 $E$ : ヤング率 [Pa],  $G$ : 剛性率 [Pa],  $m$ : 試験片の質量 [kg],  $f$ : 共振周波数 [Hz],  $w$ : 試験片の幅 [m],  $L$ : 試験片の長さ [m],  $t$ : 試験片の厚さ [m] である。得られるヤング率は試験片長手方向の値、剛性率は完全等方性を仮定した値となる。

$$E = 0.9465 \times \frac{mf^2}{w} \times \left(\frac{L}{t}\right)^3 \times \left\{1 + 6.585 \left(\frac{t}{L}\right)^2\right\} \quad (1)$$

$$G = \frac{4mLf^2}{wt} \times \left\{\frac{B}{1+A}\right\} \quad (2)$$

$$A = \frac{0.5062 - 0.8776 \left(\frac{w}{t}\right) + 0.3504 \left(\frac{w}{t}\right)^2 - 0.0078 \left(\frac{w}{t}\right)^3}{12.03 \left(\frac{w}{t}\right) + 9.892 \left(\frac{w}{t}\right)^2}$$

$$B = \frac{\left(\frac{w}{t}\right) + \left(\frac{t}{w}\right)}{4 \left(\frac{t}{w}\right) - 2.52 \left(\frac{t}{w}\right)^2 + 0.21 \left(\frac{t}{w}\right)^6}$$

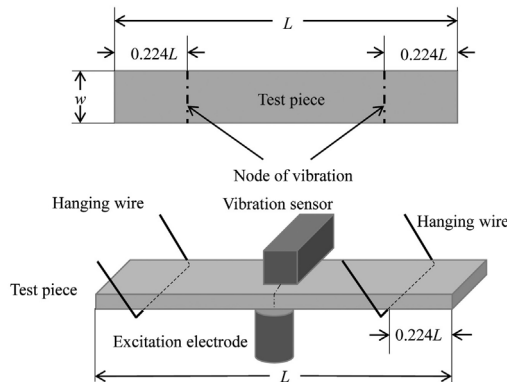


Fig.3 Schematic diagram of Young's modulus-measuring device.

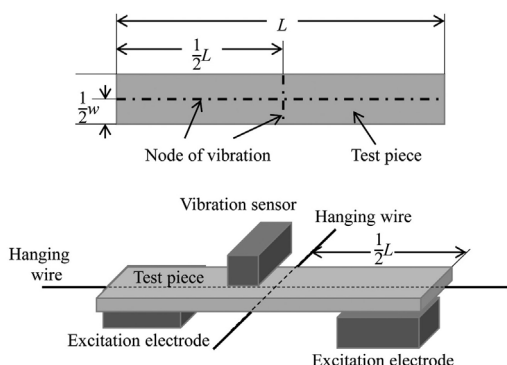


Fig.4 Schematic diagram of modulus of rigidity-measuring device.

次に内部摩擦について述べる。固体内部の欠陥は、応力を緩和するように働き、エネルギーが消散する。あたかも物体の内部に摩擦があるかのような効果であり、内部摩擦と呼ばれる。内部摩擦の原因は、熱弾性効果、結晶粒界、相変態、拡散、転位などと知られている<sup>16)</sup>。本研究では、内部摩擦  $Q^{-1}$  は半価幅法<sup>16)</sup> で求めた。計算式を (3) 式に、測定の概略図を Fig.5 に示す。ここで、 $f$  は中心周波数、 $h$  はピーク高さ (中心周波数  $f$  の出力)、 $f_1$ ,  $f_2$  はピーク高さ (中心周波数  $f$  の出力) の 1/2 における共振周波数、 $\Delta f$  は半価幅である。

$$Q^{-1} = \frac{\Delta f}{\sqrt{3}f} \quad (3)$$

試験片の硬さは、マイクロビッカース硬さ試験機 ((株) ミットヨ製 HM-221) により試験荷重 0.1kgf, 保持時間 10s で 10 点を測定し平均値を求めた。

試験片の密度  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] は、(4) 式により求めた。ここで、 $m$  [kg] は質量,  $L$  [m] は長さ,  $w$  [m] は幅,  $t$  [m] は厚さである。幅と厚さは試験片ごとに 5 カ所測定し平均値から求めた。

$$\rho = \frac{m}{Lwt} \quad (4)$$

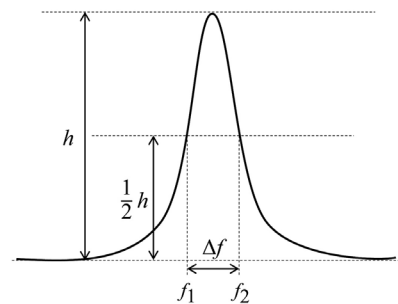


Fig.5 Schematic diagram of measuring principle for internal friction.

### 3. 実験結果

#### 3.1 熱処理のコールドスプレー組織への影響

Fig.6 に熱処理した試験片断面の SEM 写真を示す。as sprayed 皮膜では、均一な組織で気孔はほとんど観察されない。熱処理の皮膜組織への影響は、処理温度 873K 以上から皮膜中に黒色の気孔が認められ、その割合は温度が高くなるに従って増加している。組織中の気孔の割合を二値化から求めた結果を Fig.7 に示す。エラーバーは観察した 3 視野の標準偏差を示している。この図から 873K 以上の熱処理温度で気孔率は急激に増加している。山崎ら<sup>17)</sup> は種々の条件でコールドスプレー法により成膜した Ti 皮膜の組織変化について報告している。それによれば、作製した皮膜の気孔は開気孔で熱処理によって気孔率はわずかに減少し、鋭角的な形状から丸みを帯びた形状に変化することを報告している。菊池<sup>18)</sup> はコールドスプレーした種々の Cu 皮膜の熱処理結果について報告している。それによれば、成膜プロセスで皮膜中に取り込まれたガス成分が原因で、熱処理によって皮膜の気孔率は増加し、密度が低下したと報告している。本研究では、as sprayed 皮膜組織は非常に緻密で気孔はほとんど観察されなかった



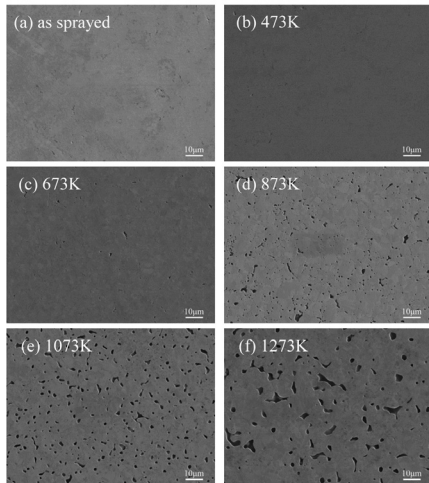


Fig.6 Secondary electron images of cross section of cold sprayed specimen in each heat treatment condition (in plane).

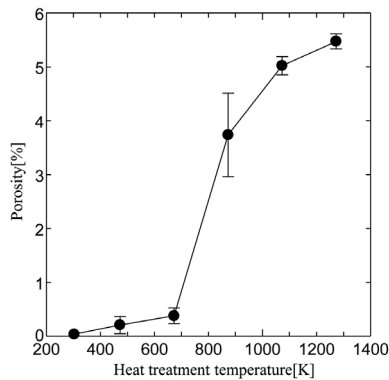


Fig.7 Relationship between heat treatment temperature and porosity.

が、熱処理温度が高くなるにつれて気孔率は増加し密度は低下した。さらに、1073K以上の熱処理で部分的な皮膜の膨れが発生した。また、大気圧のAr雰囲気中で熱処理を行っても同様に皮膜の膨れが発生した。これらのことから、真空が原因ではなく、熱が原因で気孔が成長したと考えられる。一般的に溶射皮膜の粒子間接合は部分的であり、未接合部が存在する<sup>19-22)</sup>。皮膜の粒子間には部分的な接合であり非常にわずかな空隙が存在していて、それらは閉気孔であると考えられる。皮膜の気孔の成長と膨れの発生は、熱処理でガス成分が膨脹するが外部への逃げ場がなく、ガスの圧力によって高温下で皮膜が塑性変形したためと考えられる。

次に、EBSD分析装置により組織を評価した結果について述べる。Fig.8に粉末断面のIPFマップ、KAMマップを示す。原料粉末は結晶性が良く、外周部にわずかにひずみの高い部分が認められるが全体的にはひずみの高い部分はあまり認められない。熱処理を行った試験片のIPFマップをFig.9に示す。as sprayed皮膜には原料粉末よりも細かい結晶粒が観察され、所々画像が抜けている部分がある。これは、EBSD観察時、CI値が0.1未満の菊池パターンが明瞭に観察されなかった部分(非結晶)である。熱処理温度473Kまでは大きな変化は認

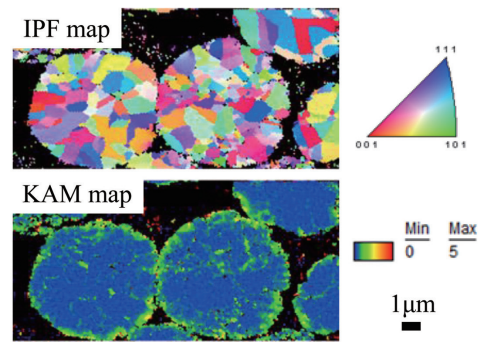


Fig.8 IPF and KAM maps of used powder.

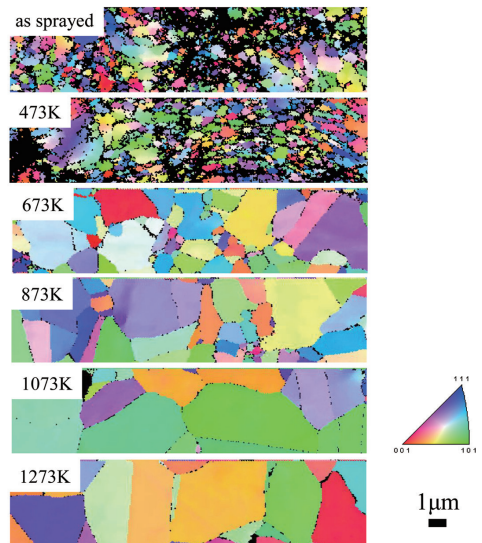


Fig.9 IPF map of cold sprayed specimen in each heat treatment condition (in plane).

められないが、673K以上で結晶粒は徐々に大きくなっている。熱処理温度と結晶粒の大きさとの関係をFig.10に示す。エラーバーは観察視野内の粒径分布の標準偏差を示している。この図からわかるようにas sprayed皮膜は原料粉末の結晶粒径よりも減少し、熱処理温度673K以上から結晶粒サイズは増加している。コールドスプレーでは音速以上に加速された固体状態の粒子が基材に衝突、扁平化して積層して皮膜が形成され

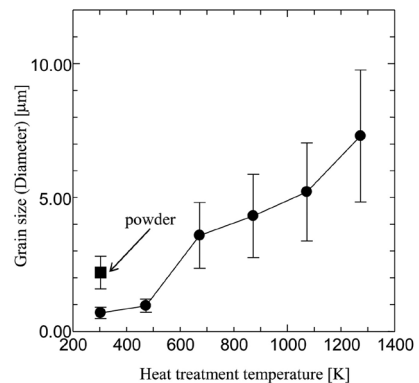


Fig.10 Relationship between heat treatment temperature and crystal grain size.

る。そのため皮膜は大きなひずみを含有している。市川らはコールドスプレー法で成膜したCu皮膜の熱処理による皮膜組織について報告している<sup>4)</sup>。それによれば、as sprayed組織は微細組織となり、熱処理によって結晶粒が粗大化することを報告している。著者らはコールドスプレーしたNi皮膜の結晶方位解析と透過電子顕微鏡による微細組織観察を行った<sup>5)</sup>。その結果、as sprayed組織にはサブグレインが多数観察され大きなひずみを含有していることがわかっていて、本研究において、原料粉末と比較して皮膜の結晶粒が細くなったのは、成膜時の動的再結晶により結晶粒が微細化したためである。また、菊池パターンが観察されない部分は、結晶性が悪い部分であると考えられる。

次に、KAMマップにより試験片中のひずみについて評価した結果をFig.11に示す。この図からas sprayed組織中にはKAM値が高い部分が観察され、熱処理温度473Kも同様の結果となっている。一方、673K以上ではKAM値の高い部分が少なくなり、温度の上昇と共にKAM値の高い部分は減少している。これは成膜時に粉末粒子が塑性変形し、残留ひずみが生じたためである。このひずみは673K以上の熱処理で開放され、温度が高くなるにつれてひずみが少なくなっていることがわかる。

最後に、熱処理の硬さへの影響について述べる。Fig.12に熱処理温度とマイクロビッカース硬さの関係を示す。エラーバーは10カ所平均の標準偏差を示している。この図からわかるように熱処理温度の上昇によりマイクロビッカース硬さは低下していて、673K以上から急激に低下している。この傾向はKAMマップの結果と一致していて、熱処理によって加工硬化した皮膜のひずみが開放されたことに起因していると考えられる。

### 3.2 熱処理のヤング率、剛性率への影響

Fig.13に熱処理温度とヤング率、剛性率との関係を示す。熱処理温度673Kまではas sprayedと比較して両者とも変化

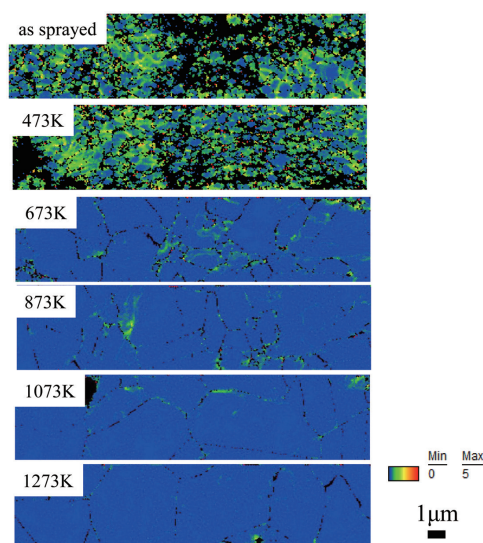


Fig.11 KAM map of cold sprayed specimen in each heat treatment condition (in plane).

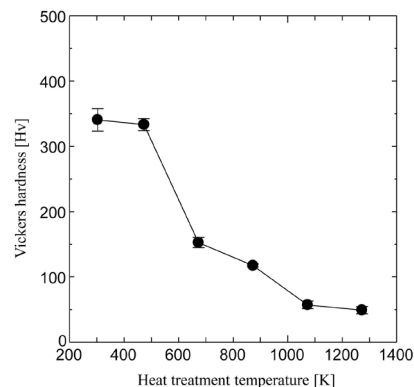


Fig.12 Relationship between heat treatment temperature and Vickers hardness.

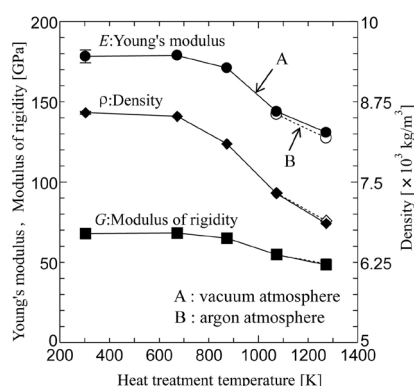


Fig.13 Relationship between heat treatment temperature and Young's modulus / modulus of rigidity and density.

が少ないが、873K以上から急激に減少していて、処理温度が高くなるに従って減少傾向を示している。それぞれの処理温度における密度も併せて示しているが、熱処理温度の上昇に伴って減少している。Fig.14は、真空熱処理材について、皮膜の密度とヤング率、剛性率の関係を示したものである。この図から分かるように皮膜密度の増加とともに、ヤング率、剛性率が増加している。このように、皮膜の弾性特性は、気孔率(本研究の場合は密度に相当)が強く影響することが知られている<sup>22)</sup>。

次に、真空中、1073K、1273Kで熱処理した試験片では膨れが発生したため、大気圧のAr雰囲気中で熱処理を行ったところ同様に膨れ、値もほぼ同じとなった。両雰囲気の密度、ヤング率、剛性率は、ほぼ同じ値となったことから試験片の弾性率や密度の低下の原因は、雰囲気圧力ではなく熱が原因といえる。一般的にコールドスプレー法で作製した皮膜には大きな圧縮の残留応力が発生していると言われている。本研究では、熱処理温度の上昇に伴って熱処理後の試験片の大きさは大きくなり、1273Kで熱処理したものは、長手方向で約1mm、幅方向で約0.3mm膨張していた。試験片の膨張は、気孔の膨張と圧縮の残留応力の開放が原因であると推察される。熱処理によって皮膜内部では拡散が起こり、皮膜内部に存在していた非常に小さな空隙が集まり気孔が大きくなったと考えられる。

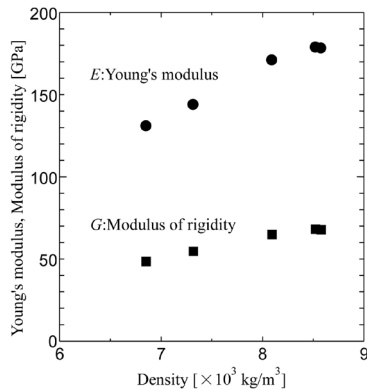


Fig.14 Relationship between density and Young's modulus / modulus of rigidity

## 4. 考 察

Fig.15に熱処理温度と内部摩擦の関係を示す。熱処理温度673Kまでは内部摩擦は低下しているが873K以上では増加している。673Kまでは、Fig.11に示したように皮膜内には成膜時に発生した大きなひずみが残っているが、673K以上の熱処理でひずみは開放され始め、拡散によって粒子間の部分的な結合部は緻密化し、わずかな空隙が集まり大きな気孔を形成した。すなわち得られた内部摩擦は、673Kまでは試験片のミクロ的な組織変化（転位と粒界の減少）の影響を、873K以上ではマクロ的な組織変化（気孔の増加）の影響を受けていると考えられる。

Ni皮膜の熱処理による皮膜組織の変化の概略図をFig.16に

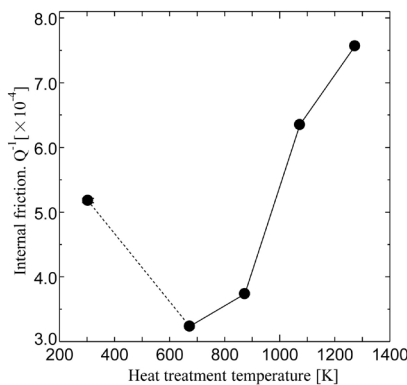


Fig.15 Relationship between heat treatment temperature and internal friction.

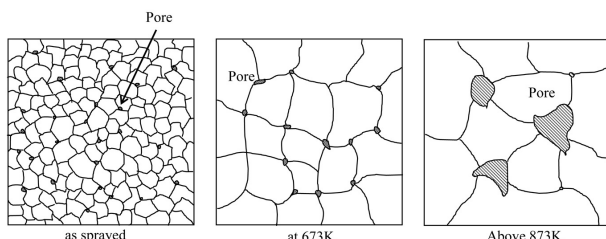


Fig.16 Schematic diagram of effect of heat treatment on cold sprayed coating microstructure.

示す。Ni皮膜の熱処理では、二段階で組織の変化が起こった。すなわち673Kまではひずみの開放などのミクロ組織の変化は起こったが、気孔などの皮膜組織には大きな変化はなかった。これによって硬さの低下と内部摩擦の低下が起こった。873K以上の熱処理ではひずみの開放に加えて結晶粒の成長や拡散によって気孔が増加してマクロ的な密度が低下し、ヤング率、剛性率は低下し、内部摩擦は増加した。

## 5. 結 言

コールドスプレー法で作製したNi皮膜の熱処理を行い、皮膜組織や機械的特性を評価した。ミクロ的な組織変化とマクロ的な組織変化は、温度に依存し2段階で生じた。得られた結果は以下のとおりである。

- 1) Ni皮膜の熱処理による変化は673Kを境にそれよりも低い温度ではひずみの開放などのミクロ的な変化が、873Kよりも高い温度では気孔の増加などのマクロ的な組織変化が起こった。これらの組織変化は、非結晶粒子の結晶化と、その粗大化が原因であった。
- 2) ひずみの開放などのミクロ的な変化は硬さの低下を招いた。マクロ的な気孔の増加は、ヤング率、剛性率の低下を招いた。
- 3) 内部摩擦は、ミクロ的な組織変化が起こる673Kまでは低下するが、マクロ的な組織変化が起こる873K以上では増加し、両組織を反映した。

## 文 献

- 1) 榊和彦：コールドスプレーの概要と最新動向，溶射，47，3（2010），113-119.
- 2) 小川和洋：コールドスプレー法によるコーティング，表面技術，68，12（2017），688-691.
- 3) 榊和彦：コールドスプレーの概要ならびにその軽金属皮膜，軽金属，56，7（2006），376-385.
- 4) 市川裕士，渡邊雄亮，野中勇，三浦英生：EBSDを用いたコールドスプレー銅皮膜の微細組織評価，溶射，50，4（2013），170-175.
- 5) 桑嶋孝幸，佐竹忠昭，園田哲也：低圧型コールドスプレーで成膜したNi皮膜組織の熱処理による変化，溶射，50，2（2013），68-73.
- 6) 山崎泰広，深沼博隆，大野直行：コールドスプレー SUS316皮膜の異方性力学特性と熱処理の影響，溶射，53，3（2016），91-95.
- 7) B. Al-Mangour, P. Vo, R. Mongrain, E. Irissou and S. Yue : Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Stainless Steel 316L Coatings Produced by Cold Spray for Biomedical Applications, Journal of Thermal Spray Technology, 23, 4 (2014), 641-652.
- 8) G. Sundararajan, Naveen M. Chavan, G. Sivakumar and P. Sudharshan Phani : Evaluation of Parameters for Assessment of Inter-Splat Bond Strength in Cold-Sprayed Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 19, 6 (2010), 1255-1266.
- 9) X. Qiu, J.Wang, N. Tariq, L. Gyansah, J. Zhang and T. Xiong : Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of A380 Aluminum Alloy Deposited



- by Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, **26** (2017), 1898-1907.
- 10) 菊池茂, 江本大輔, 山田基宏, 福本昌宏: コールドスプレー Ni 基合金皮膜の付着機構と密着強度に及ぼす熱処理の影響, *溶射*, **50**, 3 (2013), 130-134.
- 11) P. Coddet, C. Verdy, C. Coddet and F. Debray: Effect of cold work, second phase precipitation and heat treatments on the mechanical properties of copper-silver alloys manufactured by cold spray, *Material Science & Engineering A*, **637** (2015), 40-47.
- 12) N. Kang, P. Coddet, H. Liao and C. Coddet: The effect of heat treatment on microstructure and tensile properties of cold spray Zr base metal glass/Cu composite, *Surface & Coatings Technology*, **280** (2015) 64-71.
- 13) P. Coddet, C. Verdy, C. Coddet and F. Debray: Mechanical Properties of Cu-0.1Ag Alloys Deposited by Cold Spray with Various Powder Feed Rate and Heat Treatment, *Journal of Thermal Spray Technology*, **24** (2014), 119-125.
- 14) 日本材料学会高温強度部門委員会: 電子後方散乱回折 (EBSD) 法による材料評価のための結晶方位差測定標準, 日本材料学会, 京都 (2016), 6-7.
- 15) ISO 17561: 2002. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for elastic moduli of monolithic ceramics at room temperature by sonic resonance.
- 16) 比企能夫: 弾性・非弾性, 共立出版, 東京 (1972), 136, 151-205.
- 17) 山崎泰広, 関翔馬, 佐藤達也, 大野直行, 曾根通介, 市川裕士, 宮崎孝道, 小川和洋: コールドスプレーを用いた生体用多孔質チタンコーティングの開発, *溶射*, **52**, 2 (2015), 62-67.
- 18) 菊池茂: コールドスプレー Cu 基複合皮膜の付着率に及ぼす Cu 粒子形態の影響, *溶射*, **52**, 1 (2015), 1-6.
- 19) 菊池茂, 芳野秀太, 江本大輔, 山田基宏, 福本昌宏: コールドスプレー Ti 皮膜の組織と機械的特性に及ぼす後処理の影響, *溶射*, **50**, 1 (2013), 2-6.
- 20) K. Kim and S. Kuroda: Amorphous oxide film formed by dynamic oxidation during kinetic spraying of titanium at high temperature and its role in subsequent coating formation, *Scripta Materialia*, **63** (2010), 215-218.
- 21) W.-Y. Li, C. Zhang, H.-T. Wang, X.P. Guo, H.L. Liao, C.-J. Li and C. Coddet: Significant influence of metal reactivity and oxide films at particle surfaces on coating microstructure in cold spraying, *Applied Surface Science*, **253** (2007), 3557-3562.
- 22) 山崎泰広, 西利大, 太田明: 溶射皮膜の気孔組織と弾性特性の関連性に関する検討, *溶射*, **53**, 4 (2016), 136-141.