

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*

桑嶋 孝幸*, 佐竹 忠昭**, 園田 哲也*

Microstructural Change of Heat-treated Ni Coating Sprayed by Low Pressure Type Cold Spray Equipment*

Takayuki KUWASHIMA*, Tadaaki SATAKE**, Tetsuya SONODA*

The cold spray technique is solid coating process and has a superior feature compare with conventional spraying ones. For a solid process it has some problem, for example cold sprayed coating has a lot of dislocation in the coating. Although the coating has the same composition of bulk material, mechanical properties is different from bulk material. It is important that the dislocation in the coating is evaluated because the dislocation affects coating properties such as corrosion-resistant and so on.

In this study Ni coating sprayed by low pressure type cold spray equipment was evaluated using electron backscattered diffraction (EBSD) analysis. Also the coating micro structure was observed by transmission electron microscopy (TEM). From TEM observation, a lot of sub grain could be observed in the coating. Although Kikuchi pattern could not observe in the coating completely. The area that could not observe Kikuchi pattern included a lot of sub grain. From results of EBSD analysis, misorientation increased in grain average misorientation (GAM) and kernel average misorientation (KAM) by heat treatment. It caused movement of dislocation from area that could not observe Kikuchi pattern. EBSD analysis is useful analysis for evaluate strain of cold spray coatings.

Keywords : EBSD analysis, cold spray, microstructure, TEM, Ni coating

コールドスプレー法は固体状態で成膜できるために従来の溶射法と比較して優れた特徴を有している。固体状態での成膜プロセスであるために固有の課題もある。例えば、皮膜は従来の溶射法と異なって皮膜内部に大きな歪みを含んだ組織となっている。コールドスプレーにより得られた皮膜は、バルク体と同じ成分でも全く異なった機械的性質を有している。歪みは耐食性などにも影響を与えることから、皮膜内の歪みの評価をすることは重要である。

本研究ではEBSD法によって低圧型コールドスプレーで成膜したNi皮膜の評価を行った。併せてTEM観察も行った。TEM観察から皮膜はサブグレインを大量に含んだ組織となっていた。熱処理することによって菊池パターンを確認できない部分が大幅に減少した。これはサブグレインを多量に含んでいるためであると思われる。得られたEBSD測定結果からGrain Average Misorientation (GAM) と Kernel Average Misorientation (KAM) を計算した結果から熱処理によってミスオリエンテーションが増加することが確認された。これは菊池パターンを確認できなかった部分に含まれるサブグレインが熱処理によって移動してきたためであると思われる。EBSD法は、コールドスプレー皮膜の歪み評価に有効な方法である。

1. 緒言

表面改質技術のひとつである溶射法は加工速度が速く、金属、サーメット、セラミックスなどほとんど材料のコーティ

ングができるために製鉄、電力、自動車産業などの多くの産業で使用されている¹⁾。

そのような中で、新しいコーティング方法であるコールドスプレー法が近年非常に注目を集めている²⁾。この方法は、

※原稿受付 2012年12月25日

* 地方独立行政法人岩手県工業技術センター (〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2)

**山形大学工学部機械システム工学科 (〒992-0038 山形県米沢市城南4丁目3-16)

* Iwate Industrial Research Institute (3-35-2 Iiokashinden, Morioka, Iwate 020-0852, Japan)

**Faculty Engineering, Yamagata University (4-3-16, Jyonan, Yonezawa, Yamagata 992-0038, Japan)

金属やサーメットなどの粉末をHeなどのキャリアガスによって加速して、基材に吹き付けることでコーティングを行う方法で、ガス圧力で分類すれば1MPaを境に高圧型と低圧型に分類される。この方法では原料粉末を溶かさずにコーティングが可能のため、従来の溶射法のように材料の酸化や分解等が起きず均一な皮膜が得られる特徴があり、原料粉末も用途に併せてCu, Al, Ni, SUSやサーメットなど多くの原料粉末を使用できるようになってきている。

コールドスプレー法を産業に応用するためには、コーティング条件の検討をはじめとした多くの課題がある。固体状態で粒子が積層して成膜されるコールドスプレー法は、従来の溶射法と異なって皮膜内部に大きな歪みを含んだ組織となっている。金属の冷間加工でも組織や硬さが変化するように^{3,4)}、コールドスプレーにより得られた皮膜は、バルク体と同じ成分でも全く異なった機械的性質を有している。

一方、このような材料の歪み等の評価に対して、電子線後方散乱回折 (EBSD) 法による測定が盛んに行われている^{5,6)}。これは走査型電子顕微鏡に取り付けた装置によって、傾斜させた試料表面に電子線をあてて、表面に観察される菊池パターンで結晶の方位を測定できるもので、サブミクロンオーダーの空間分解能を有しており、個々の結晶粒内の方位を測定できるのみでなく、測定領域のデータを統計処理することによりマクロな領域に対する評価も可能である⁷⁻¹⁰⁾。

基材に衝突したコールドスプレー粒子の外観写真とFIBによって断面加工した後の走査イオン像をFig.1に示す。最初球形だった粒子は、高速で基材に衝突するために扁平化している。断面組織を見ると非常に細かい組織が観察できる。この組織は、原料粉末では観察されないもので、基材衝突による粒子の変形で発生した応力誘起変態によるものと考えられる。このようにコールドスプレー法では、歪みを含んだ粒子が積層して皮膜が形成されており、皮膜内の歪み等の評価は非常に重要であると考えられる。Yu Zouらは高圧型コールドスプレー装置で成膜したNi皮膜などをEBSDで評価して、成膜過程での粉末粒子変形による組織変化のメカニズムなどを報告している^{5,6)}。EBSD法はTEM観察と比較して、比較的簡単に試料を作製できることからコールドスプレー皮膜評価にとって有効な方法の一つである。コールドスプレー法の産業応用のためには、高圧型のみならず低圧型コールドスプレー装置で成膜した試料の評価や皮膜の熱処理等による組織

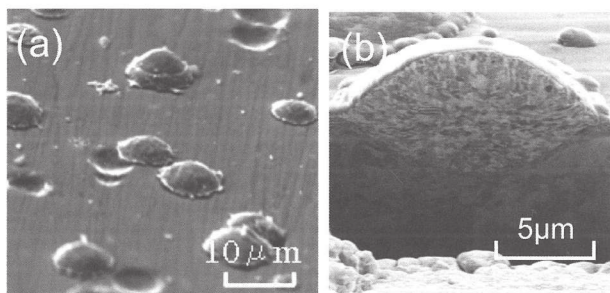


Fig.1 SEM photographs of Ni splat.
(a) : overview, (b) : cross section

への影響を調べることは重要であると考えられる。

そこで本研究では、低圧型コールドスプレー装置で成膜したNi皮膜及び熱処理した皮膜に対してEBSD法で解析をするとともにTEM観察を併せて行い、低圧型コールドスプレー装置で成膜した皮膜の微細組織観察と熱処理による皮膜組織の変化について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材及びコールドスプレー方法

金属基材は、幅50mm、長さ60mm、厚さ5mmのSUS304を使用した。使用に際しては、アセトンで洗浄した後、ブラスト処理を行い実験に供した。

使用した粉末外観のSEM写真をFig.2に示す。使用した粉末はカルボニール法で作製された純Ni粉末で、平均粒径は約8 μmである。外観は球形である。

粉末は試験片のコーティングを行う前に、乾燥炉で十分に乾燥した後に実験に供した。

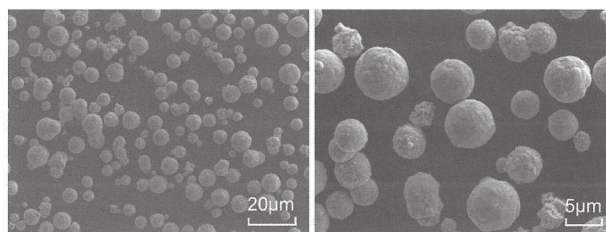


Fig.2 SEM photographs of used powder.

2.2 皮膜形成方法

Fig.3にコールドスプレー装置構成の概略図を示す。使用した装置は、米国イノバティ社製のKinetic Metallization System (KM-CDS)である。この装置は、粉末供給装置、ガス調整装置、スプレーガン、制御装置から構成されている¹¹⁾。ボンベから供給されたガスは、装置内でプロセスガスと粉末を搬送するためのキャリアガスの2つの系統に分岐される。プロセスガスは、スプレーガンのヒーターによって加熱され(以下、この温度をTCU設定温度、ガス圧力をTCUガス圧力と記す。)急激に膨張しながら超高速のガス流となってミキシングチャンバーへ流れる。一方、キャリアガスは、粉末供給装置からスプレーガンに原料粉末を搬送する。搬送された粉末は、スプレーガン内のミキシングチャンバー内でプロセスガスと混合され、超高速のガス流とともにノズルから噴出される。このようなプロセスを経て、超高速に加速された原料粉末は、基材に向かって吹き付けられ皮膜が形成される。使用した装置のノズルは、音速ノズルで粉末に対して効率的に運動エネルギーを供給できるといわれている。

Table1にコーティング条件を示す。コーティングに際しては、粉末供給量のキャリブレーションを行い、所定の粉末を供給し、基材上をハシゴ状に動かしてコーティングを行った。スプレーガンは(株)安川電機製の6軸多関節ロボット

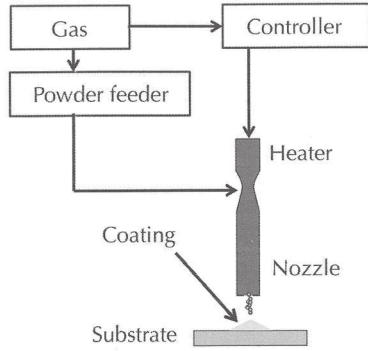


Fig.3 Schematic diagram of Kinetic Metallization System.

Table1 Cold spray condition.

TCU gas pressure	(MPa)	(He) 0.62
TCU gas temperature	(K)	700K
Spray distance	(mm)	15
Traverse velocity	(mm/s)	50
Step	(mm)	0.8
Powder feed rate	(g/min)	15.6

に取り付け、プログラムによる自動方式で、スプレーガンと基材間の距離を15mmに保ちながらコーティングを行った。コーティング前に試験片表面のブラスト処理を行い、粗面化、清浄化を行った。成膜した試料は、応力除去を目的として、真空中で熱処理を行った。最高加熱温度は673K、1073K、保持時間は2hである。冷却は炉冷である。

2.3 評価方法

成膜後の試験片は精密切断機で所定の大きさに切断し埋込樹脂に包埋後、自動研磨機で仕上げた皮膜断面をそれぞれ評価した。

皮膜断面組織観察は、日本電子(株)製フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(FE-EPMA JXA-8530F)で行った。併せてこの装置に取り付けている(株)TSL製の結晶方位解析装置により粉末断面及びコールドスプレー皮膜断面の結晶方位解析を行った。この装置は、電子顕微鏡中に試料を70°に傾けてセットし、そこに電子線を照射して発生する菊池パターンをカメラで取り込み、そのパターンを解析することにより、その点の結晶方位等を決定する装置である。この測定を連続的に行うことで方位マッピング像のデータとなり、さらに粒界構造、結晶粒分布、極点図等々のデータとして定量的な解析も可能である。結晶方位解析にあたって、機械的な研磨による試料表面の歪みの影響を受けるため、試料作製は、(株)日本電子製クロスセクションポリッシャーでArイオンによる研磨処理を行った。この装置はArイオンビームによるエッチングによって無負荷で試料断面の精密な研磨ができる装置である¹²⁾。粉末試料は、

G2エポキシ樹脂を混合して真空中で脱泡処理を行った後、Siウェハー上で硬化させ試料とした。皮膜はコーティングを行った試料から10mm×10mm×2mmの厚さに切り出し、その後、クロスセクションポリッシャーで加速電圧5.0kVでエッチングを行い断面観察用の試料を作製した。併せて皮膜の結晶構造を調べるために(株)リガク製のX線回折装置(RINT-2200V)を使用した。

粉末及び皮膜断面の微細組織を観察するために透過型電子顕微鏡を使用した。装置は、(株)日本電子製JEM-2100Fを使用し、観察は薄膜化した試料を作製して行った¹³⁾。TEMでは微細組織の観察と併せて電子線回折パターンの観察も行った。

2.4 EBSD測定結果から得られるデータ¹⁴⁾

Fig.4にEBSDにおける結晶粒内の方位差の計算に関する概略図を示す。各種マッピングを作成する場合には、図に示すような六角形のピクセルを用いている。図中A点で示すように、まず結晶粒を定義しその結晶粒内のあるピクセルと他の粒内のすべてのピクセル間で方位差を計算し平均化したものがGrain Orientation Spread (GOS)である。図中B点のように結晶粒内の隣り合うピクセル間の方位差を計算して、それを粒内のピクセルすべてについて平均化したものがGrain Average Misorientation (GAM)である。また、B点で示すように、あるピクセルと隣接する6つのピクセル間の方位差の平均値を計算し、その値を中心のピクセル値としているのがKernel Average Misorientation (KAM)である。今回はこれらのうち、GAMとKAMについて測定結果から計算を行った。

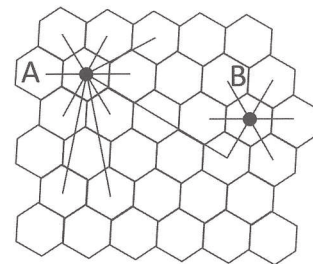


Fig.4 Schematic diagram of calculation for misorientation of crystal grain.

3. 実験結果

3.1 粉末及び皮膜の微細組織

Fig.5に粉末と皮膜のX線回折結果を、Fig.6に粉末のTEM写真と電子線回折パターンを示す。X線回折測定結果から粉末と皮膜とは同定結果に大きな差は認められず、皮膜のピーク幅も粉末とは大きな差は認められない。

粉末のTEM写真では、比較的大きな粒子(a)と小さな粒子(b)では異なった組織となっている。すなわち(b)では、粒子は50~100nm程度の結晶粒から構成されていて、

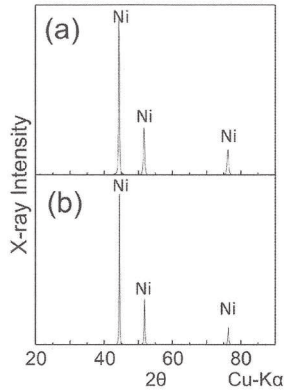


Fig.5 XRD patterns of used powder and coating. (a) : powder, (b) coating

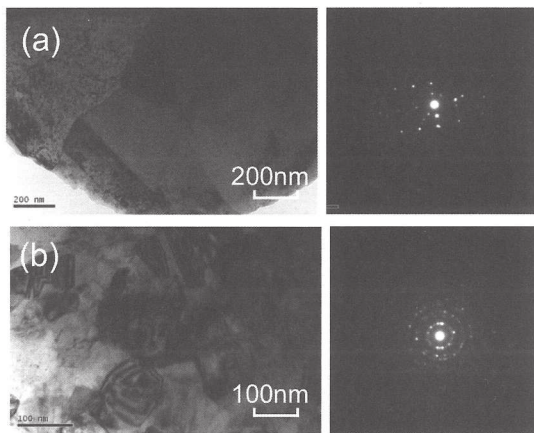


Fig.6 TEM photographs of cross section of used powders and their electron diffraction patterns. (a) : large particle, (b) : small particle

比較的大きな結晶粒 (a) では、一部に少々大きい結晶粒が確認できる。また、小さな粒子では、電子線回折像がリングとなっていることから、粒子はランダム方位を有する微細結晶から構成されていることが分かる。

次に皮膜のSEM, TEM, 電子線回折結果を Fig.7 に示す。SEM 写真では as sprayed 皮膜, 熱処理皮膜ともわずかに気孔が観察できるが非常に緻密な皮膜となっている。皮膜のTEM 写真では、多数の格子欠陥が観察され、100nm 程度のサブグレインが多数形成されている。この皮膜の電子線回折パターンは、リング状になっている。これは、成膜時に非常に高速で基材に衝突した粒子が大きな変形をした強加工によって結晶粒が超微細粒組織になっているためであると思われる。熱処理した皮膜組織では、処理温度が高くなるに従って結晶粒が大きくなっていることがわかる。電子線回折パターンも、再結晶によってパターンが明瞭に確認できる。しかしTEM 写真をよく見ると熱処理温度1073Kでもサブグレインが比較的多く観察されている。このことは、再結晶までの回復過程の途中であることやコールドスプレー法で成膜時に粒子が大きく変形してサブグレインが多く形成されていることが原因と考えられる。

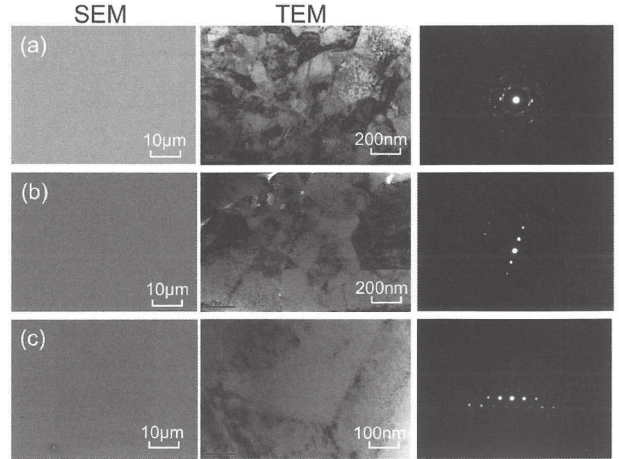


Fig.7 SEM and TEM photographs of cross section of sprayed and heat treated coatings and their electron diffraction patterns. (a) : as spray, (b), (c) heat treated coatings, (b) : 673K, (c) : 1073K

3.2 皮膜のEBSD解析結果

Fig.8 にそれぞれEBSDで測定した試料表面のイメージオリエンティ (IQ) マップ及び逆極点図 (IPF) マップを示す。各測定点における試料表面に垂直方向の結晶方位を基準三角形のスケールで表した。データは信頼性の高いCI値0.1以上でフィルターをかけた結果を示している。比較のために粉末のデータも併せて示す。粉末は比較的大きな粒子のデータである。IPFマップでは、1 μm 以下の結晶粒から構成されている。IQマップでは皮膜では、像が確認できないところがあるが、熱処理することによって観察できない領域が少なくなっている。この領域はEBSD測定時に、組織内の歪み等が原因と思われるが、菊池パターンが明瞭に観察できない箇所、パターン認識のために設定しているNiの結晶学的なデータから方位が決定できない箇所である。結晶粒の大きさは、as sprayed皮膜では、粉末と比較して皮膜は非常に微細な結晶粒となっているが熱処理のよって方位を決定できなかった黒色部分が少なくなっていて、結晶粒が大きくなっている。

EBSD測定結果から結晶粒界を作画したデータを Fig.9 に結晶粒分布割合についてまとめたものを Fig.10 に示す。図からわかるように熱処理によって結晶粒が大きくなっていて、as sprayed皮膜では、1 μm 以下の分布であったが、1073Kの熱処理では数 μm となっていて、熱処理によって結晶粒が成長していることが確認できる。

次に測定結果から計算したGrain Average Misorientation (GAM) 及びKernel Average Misorientation (KAM) の計算結果を Fig.11 に示す。前者はサブグレインのような小さな方位差があるとこの値が大きくなり、後者は方位が局部的に変化したところで値が大きくなると言われている。GAM, KAMとも、粉末とas sprayed皮膜ではミスオリエンテーションは少なく、差が無いように見えるが、as sprayed皮膜では歪みの影響と思われる測定できない黒色部が認められ、熱処理によって黒色部分は少なくなり、方位差が大きい部分が増

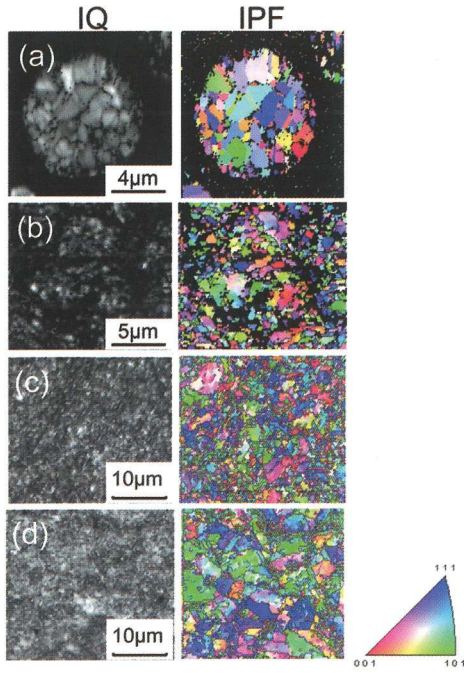


Fig.8 Image quality (IQ) map and inverse pole figure (IPF) map of used powder, as sprayed and heat treated Ni coatings.
(a) : powder, (b) : as sprayed, (c), (d) : heat treated, (c) : 673K, (d) : 1073K

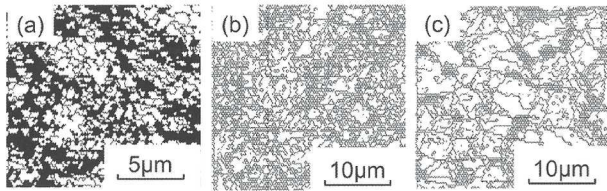


Fig.9 Grain map in each coatings.

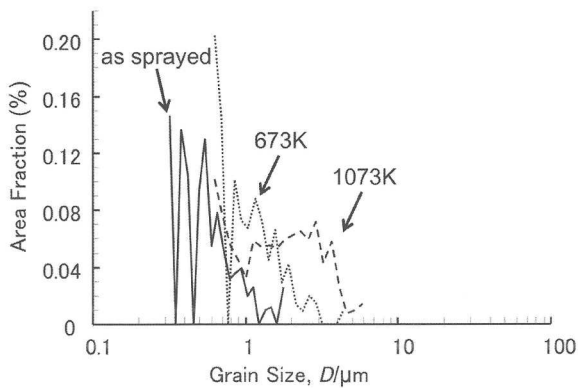


Fig.10 Area fraction of grain size in each coatings.

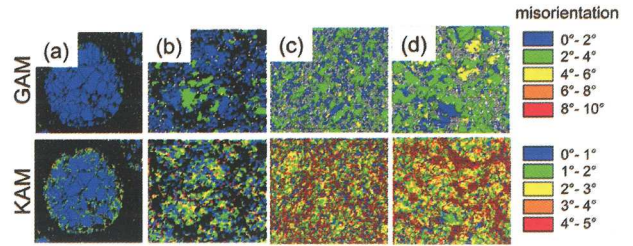


Fig.11 Grain average misorientation (GAM) map and kernel average misorientation (KAM) map of used powder, as sprayed and heat treated Ni coatings.
(a) : powder, (b) : as sprayed, (c), (d) : heat treated, (c) : 673K, (d) : 1073K

えている。このことは熱処理をしたにも関わらずミスオリエンテーションが増加していることになり矛盾しているように見える。一般的に熱処理によって歪みが増加することは考えにくく、転位が熱処理によって移動して来たと考えるのが妥当である。Fig.7のTEM写真の結果で示したようにas sprayed皮膜は皮膜中に多量のサブグレインが観察された。EBSDで測定できなかった黒色部分では、特にこのサブグレインが多く、結晶格子が歪んでいると考えられる。熱処理による再結晶の過程で、歪みが開放されたために菊池パターンは明瞭に観察された。そして、このサブグレインに含まれる転位が移動して集まったため、GAMでは全体の値が大きくなっているように、KAMでは粒界に集まった転位の影響でミスオリエンテーションの差が大きくなる結果になったと思われる。

このようにEBSDでは、歪みが大きいコールドスプレー皮膜組織の解析では、注意を要する点はあるものの、皮膜の結晶学的な解析が可能であった。

4. 考 察

TEMとEBSDでコールドスプレーしたNi皮膜の解析を行った。組織中の歪みが大きくなると測定が難しいところもあるが、TEM観察結果では、皮膜にはサブグレイン組織が多数観察されていて、EBSDで測定できなかった部分はサブグレインを多く含む組織となっていると考えられる。これらのことをふまえて、コールドスプレーしたNi皮膜の熱処理による回復の過程の概略図をFig.12に示す。1ミクロン以下の微細結晶からなる粉末は、コールドスプレー法での成膜時、

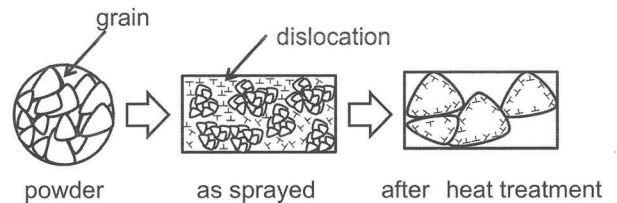


Fig.12 Schematic diagram of dislocation behavior.

基材への衝突による強加工で、サブグレインが多数形成される。EBSDではこの部分では菊池パターンが観察できない。この皮膜を熱処理することによって正しく観察できなかった領域から転位が移動して、結晶粒界に集まってくるために熱処理皮膜では、ミスオリエンテーションが増加しているように見えると考えられる。

EBSD法では試料作製時の注意点等があるが、コールドスプレー皮膜の組織解析にとって非常に有効なツールであると思われる。

5. 結 言

コールドスプレー法で作製したNi皮膜のTEM観察及びEBSD測定、解析を行った。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) コールドスプレーしたNi皮膜は、サブグレインを多量に含む組織となっていた。
- (2) Ni粉末のTEM観察では、粒子は50～100nm程度の結晶粒から構成されていて、ランダム方位を有する微細結晶から構成されている。
- (3) コールドスプレーしたNi皮膜のEBSD測定では、一部に菊池パターンを観察できないところがあった。これはサブグレインを多量に含んだ歪みの大きな組織であることが推察された。
- (4) 熱処理することによって結晶粒径は大きくなる傾向を示し、EBSD測定もほとんどの部分で菊池パターンを観察することができた。
- (5) EBSD測定結果からGAM及びKAMマップの計算を行った。熱処理すると両者のミスオリエンテーションは大きくなった。これは、as sprayed皮膜組織でEBSD測定ができなかった部分に多量に含まれているサブグレインが移動して集まってくるためであると考えられる。

文 献

- 1) 長坂秀雄：溶射加工技術の現状と将来，溶射技術読本，産報出版，35別冊（1987），36-40.
- 2) 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.
- 3) 本田和一：金属の冷間加工による硬度及び組織分布の変化並びにそれに基づく諸現象について（第1報）冷間引き抜き加工による硬度及び組織分布並びに諸現象の考察，金属学会誌，20，7（1956），360-363.
- 4) 本田和一：金属の冷間加工による硬度及び組織分布の変化並びにそれに基づく諸現象について（第2報）冷間引き抜き加工による硬度及び組織分布並びに諸現象の考察（II），金属学会誌，20，7（1956），363-367.
- 5) Yu Zou, Wen Qin, Eric Irissou, Jean-Gabriel Legoux, Stephen Yue and Jerzy A. Szipunar: Dynamic recrystallization in the particle/particle interfacial, Scripta Materialia, 61, 9（2009），899-902.
- 6) Yu Zou, Dina Goldbaum, Jerzy A. Szipunar and Stephen Yue: Microstructure and nanohardness of cold-sprayed coatings: Electron backscattered diffraction and nanoindentation studies, Scripta Materialia, 62, 6（2010），395-398.
- 7) 木村英彦, 王 昀, 秋庭義明, 田中啓介: EBSD法およびX線回折法によるステンレス鋼の塑性変形におけるミスオリエンテーションの解析, 日本機械学会論文集, 71, 712（2005），1772-1728.
- 8) 鈴木清一: ESM/EBSPによる結晶方位測定, 表面技術, 54, 1（2003），26-27.
- 9) 釜谷昌幸: 電子後方散乱回折（EBSD）による結晶方位差分布の測定, INSS Journal, 18（2011），181-197.
- 10) 佐々木孔英, 釜谷昌幸, 三浦照光, 福谷耕司: 微視的な塑性ひずみ分布と結晶方位差の関係, 日本金属学会誌, 74, 7（2010），467-474.
- 11) KM-CDS技術資料, Inovati社編, Inovati技術資料（2006）.
- 12) クロスセクションポリッシャー（CP）上達への近道, 日本電子データム（株）技術懇談会資料（2008）.
- 13) 佐竹忠明: TEMによる粉末の内部組織観察法, 平成24年度山形大学工学部技術発表会資料（2012）.
- 14) 鈴木誠一: EBSD 読本, (株) TSL ソリューションズ, 技術資料.