コールドスプレー施工した Ni 基超合金 *IN738LC* 材の スプレー後熱処理条件の最適化[†]

小川 和洋* 恩地 智史**

Optimization of Post Spray Heat Treatments for Cold Sprayed Ni Base Superalloy *IN738LC*

by

Kazuhiro OGAWA* and Satoshi ONCHI**

In this study, the effects of heat treatment were clarified, and then the optimum heat treatment condition was investigated for the cold sprayed Ni base superalloy *IN738LC* coatings. In order to characterize the microstructure of heat treated cold spray coatings, SEM and TEM observation, EBSD analyses were carried out. And also, in order to evaluate mechanical properties, small punch (SP) tests and four-point bending tests were conducted. And as for an as-sprayed *IN738LC* coating, heat treatment (1121°C/2h + 843°C/24h) was applied. Prior to heat treatment, the as-sprayed coating had nano-order crystalline in the vicinity of the interface between coating and substrate. However, after heat treatment, the nano-order grains changed for micron-order grains. This grain growth can induce the improvement of the material properties such as ductility and adhesion strength etc., and release of residual stress. And then, optimum heat treatment condition was investigated. At first, effects of heat treatment were considered. It was thought that the changes of configuration of γ' precipitation phases and crystal grain were important for characteristics of heat treated coatings. As a result of heat treatments, it is clear that the crystal grain of as-sprayed coating was mainly changed by solution heat treatment, and γ' phase precipitated in solution heat treatment and grew in aging treatment. Therefore, the discussion about optimal heat treatment condition was focused on the conditions of solution heat treatment. The coatings were heat-treated at higher temperature or for longer time compared with standard heat treatment of virgin *IN738LC*. It was clear that solution treatment at higher temperature was especially effective for miniaturization and homogenization of γ' phases, and growth of crystal grains. In the coating strength tests and adhesion strength tests, the specimen with higher temperature heat-treatment demonstrated better results than that of the specimen with standard heat treatment.

Key words : Cold spray, Ni base superalloy, Heat treatment, Coating, γ' phase, Small punch test

1 緒 言

コールドスプレー (CS) 法は 1980 年代にロシアで開発された比較的新しい成膜法であり、数十 μm の微粒子を高圧ガスにより音速あるいは超音速まで加速し、基材に衝突する際の塑性変形によって皮膜を形成する手法である。¹⁾従来の溶射法と異なり、加速粒子の融点に比べ非常に低い温度で皮膜施工を行うため、基材や皮膜の酸化が少なく、緻密な厚膜を得ることが可能である。^{2), 3)}著者らはこの特長を利用しガスタービン動翼の補修を目的とした CS 法の応用を検討しており、ガスタービン動翼材として広く用いられている多結晶 Ni 基超合金 *Inconel 738LC* (*IN738LC*) 板材上に、同材皮膜を CS 法によって形成することを試みてきた。これまでに 2mm 以上の厚膜形成に成功しているが、バルク材と比較すると皮膜の機械的強度が低いことが問題となっている。⁴⁾そのため、*IN738LC* の CS 皮膜の強度向上を行う上で、熱処理を施すことが極めて重要であると考えられる。しかし、熱処理による *IN738LC* 材の CS 皮膜強度向上のメカニズムや最適熱処

理条件に関する詳細はわかっていない。皮膜に施す熱処理条件についても、*IN738LC* の Virgin 材へ施す標準的な熱処理条件をそのまま使用することが考えられるが、CS 成膜前は粒径数十 μm の粉末 (*IN738LC* の結晶粒径は数百 μm) であり、さらに成膜時に強加工を受け、ナノ結晶化する場合もある CS 皮膜に対しては適切ではない可能性が考えられる。実際に、標準熱処理後の *IN738LC* の CS 皮膜微細組織は、Bulk 材のそれとは明らかに異なることが確認されている。⁴⁾そのため熱処理条件の最適化が極めて重要である。

そこで本研究では、*IN738LC* の CS 皮膜について、熱処理による皮膜強度向上に寄与する微視組織変化に関して詳細に評価し、最適な熱処理条件の検討による CS 皮膜のさらなる強度向上を目的とする。

2 実験方法

2・1 供試材およびスプレー条件

本研究で使用した *IN738LC* 粉末および基材の化学組成、ならびに CS 条件をそれぞれ Table 1, 2 に示す。な

[†] 原稿受理 平成 24 年 6 月 8 日 Received June 8, 2012 © 2013 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 東北大学大学院工学研究科 〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉, Graduate School of Eng., Tohoku Univ., Aoba-ku, Sendai, 980-8579

** 東北大学大学院工学研究科 (現 ㈱東芝) 〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉, Graduate School of Eng., Tohoku Univ. (Present job : Toshiba Corp.), Aoba-ku, Sendai, 980-8579

お、粉末は同材よりガスアトマイズ法により作製しており、組成は基材と同一である。Table 2 に示す条件で成膜を行うことにより、数百 μm ~ 1mm 程度の皮膜を形成することができた。スプレー前に基材表面をアルミナ粒によりブラスト処理を施すことで表面の粗面化と汚れや酸化膜除去などの活性化による粉末付着率向上を図った。スプレー回数を重ねることでより厚い皮膜を形成することも可能である。

2・2 熱処理条件の検討

IN738LC の Virgin 材へ付与する熱処理条件として、1121°C/2h + 843°C/24h という溶体化処理 + 時効処理の2段階処理が一般的である。IN738LC の CS 皮膜に対して、この条件を基準として変化させた4種類の熱処理条件を Table 3 にまとめる。界面での酸化の影響を見るために大気中で2段階熱処理を行った ANHT、溶体化処理をアルゴン置換炉内で行った後に時効した NHT、時効処理を行わずに溶体化処理のみをアルゴン中で行った SHT、および成膜時の残留応力を除去するために溶体化処理の前に焼なましを施した AHT の4条件に関し検討を行った。

2・3 溶体化処理条件の検討

2・2 節の熱処理によって、溶体化熱処理が析出強化型 Ni 基超合金中の γ' 相の微細化につながる可能性が認められたため、Fig. 1 に示すように溶体化処理時間を初期材へ与える2時間から5時間とした長時間熱処理 (LHT)、および溶体化温度を初期材へ付与する 1121°C から 1171°C とした高温熱処理 (HHT) の2条件に関しても検討を

Std. HT condition of IN738LC

Long-term HT (LHT)

High temp. HT (HHT)

Fig. 1 Heat treatment patterns.

行った。時効処理は、溶体化処理後、どの条件に関しても 843°C、24 時間とした。これらを前述の通常の熱処理条件 (NHT) と比較し、熱処理による組織制御可能性を評価した。

2・4 皮膜強度

2・3 節で得られた皮膜の中央から 250 μm $\times$ ϕ 3mm のディスク状試料を採取し、小型パンチ (SP) 試験により皮膜の強度を評価した。SP 試験の模式図を Fig. 2 に示す。

また、IN738LC 板材に対して、厚さ 5mm の基材上に 800 ~ 900 μm の CS 皮膜を成膜後、それぞれの条件で熱処理し、研磨により皮膜厚さを 500 μm に制御した試験片を作製した。得られた試験片を用い、4 点曲げ試験により、基材と皮膜の密着強度を比較した。この際、試験片幅は、5.0mm とした。試験は、CS 皮膜側を下にして治具に設置し、上側支点間距離 15mm、下側支点間距離 30mm とし、皮膜に対して引張りの曲げ応力を加え、0.01 mm/s の試験速度で試験を行った。

3 結果と考察

3・1 熱処理条件によるマイクロ組織の変化

CS 皮膜成膜直後の試験片断面を #1500 までのエメリー紙で研磨後、SEM により観察した。Fig. 3 に示すように、気孔の少ない緻密な皮膜が形成されている様子がわかる。

この As-sprayed 皮膜および NHT 皮膜について、コロ

Table 1 Chemical composition of IN738LC.

Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb
Bal.	15.95	8.25	1.70	2.60	1.74	0.95
Al	Ti	C	B	Zr		
3.43	3.42	0.11	0.01	0.05		

Table 2 Cold spray conditions.

Parameters	
Powder material	IN738LC
Powder size(μm)	25 - 45
Propellant gas	Helium
Gas pressure(MPa)	2.5
Gas temperature($^{\circ}\text{C}$)	600
Spray distance(mm)	15
Pass number	2
Gun traverse speed(mm)	20

Table 3 Heat treatment conditions.

Specimens	Heat treatment condition
ANHT	1121°C/2h(air) + 843°C/24h(air)
NHT	1121°C/2h(argon) + 843°C/24h(air)
SHT	1121°C/2h(argon)
AHT	500°C/12h(air) + 1121°C/2h(argon) + 843°C/24h(air)

Fig. 2 Schematic illustration of SP test.

Fig. 3 Cross-sectional image of cold sprayed IN738LC.

イダルシリカによる鏡面研磨 + エッチングを施した後、再度 SEM により観察した結果を Fig. 4 に示す。

As-sprayed の皮膜においては、基材では見られる金属間化合物析出相 γ' が観察されなかった。一方、熱処理後

Fig. 4 Microstructures of the coating and the substrate.

(a) As-sprayed (b) Coating part of NHT sample
(c) Interface of NHT sample (d) Substrate part of NHT sample

Fig. 5 EBSD pattern of as-sprayed coating.

(a) IQ map (b) IQ+IPF map (c) KAM map

では、Fig. 4 (b)の矢印で示した位置のように、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上と $0.3\mu\text{m}$ 以下の2種類の γ' 相が見られた。また Fig. 4 (d)のように、通常の IN738LC における γ' 相は粒径 $0.4 \sim 0.5\mu\text{m}$ のブロック状である^{5), 6)}のと比較して、熱処理後のそれは不均一であった。

析出型 Ni 基超合金はその高温強度を γ' 相に大きく依存しており、⁷⁾極端な γ' 粒の粗大化や不均一化は、これらの特性に悪影響を与える可能性がある。このため、IN738LC パルク材の熱処理条件とは異なる CS 皮膜独自の熱処理条件が必要となるものと考える。また、Fig. 4 (c) 中の矢印近傍における基材と皮膜では、同様の γ' 相の析

Fig. 6 EBSD pattern of ANHT. (a) IPF+IQ (b) KAM map

Fig. 7 EBSD pattern of NHT. (a) IPF+IQ (b) KAM map

Fig. 8 EBSD pattern of SHT. (a) IPF+IQ (b) KAM map

Fig. 9 EBSD pattern of AHT. (a) IPF+IQ (b) KAM map

出が認められた。これより、皮膜から基材への体拡散が起こっていることが考えられ、その結果、皮膜/基材間の密着強度向上につながる可能性がある。

Figs. 5～9にAs-sprayedおよびTable 3に示す4つの熱処理を施した試験片の皮膜/基材界面近傍のEBSD分析結果を示す。

評価には、EBSDによりCS皮膜/基材界面近傍を解析したImage Quality (IQ) map, Inverse Pole Figure (IPF) mapおよびKAM法による塑性ひずみ分布を表したKAM mapを用いた。IQは試料から発生した回折像の鮮明さを数値化したもので、マップではそれをグレースケールの濃淡で表示している。IQ値が高い、すなわち得られる回折像が鮮明である箇所ほど、マップ上では白色に近い色で表される。一般的に結晶粒界ではひずみが大きいことや、隣接する複数の結晶からのパターンの重畳によってIQ値が低下し、マップ上では黒色の線として現れる。IPF mapは試料表面をそれぞれ結晶方位ごとに色別に分類したのとなっている。また、KAM mapは試料表面の各ピクセルにおける周囲との方位差、つまり塑性ひずみの大きさごとに解析面を色分けしている。それぞれ写真の上部がCS皮膜で下部が試験片基材である。As-sprayed皮膜では、粒子が付着する際の大きな塑性ひずみにより、IQ値は低くなり、IPF+IQ mapが黒く表示されている。このような場合のKAM mapの定量評価は難しいものの、明らかに基材と皮膜では異なる傾向を示しており、この結果から考え、皮膜では大きな残留応力を受けていることが予測される。また、皮膜内では明確な電子回折像が認められなかった。これは成膜時の顕著な塑性変形により、皮膜の結晶粒がナノ結晶化もしくはアモルファス化していることが考えられる。⁸⁾また、Figs. 6～9においては、IPF+IQ mapで皮膜内に黒い点が認められるが、これはき裂や気孔と考えられ、残留応力の影響

ではないものと考えられる。Fig. 10にAs-sprayedおよび標準熱処理後のXRD解析結果を示す。

第1ピークおよび第2ピーク近傍を拡大したFig. 8(b), (c)から判るようにAs-sprayedのピークは熱処理したものに比較しブロードになっており、アモルファス化の可能性が確認できる。一方、熱処理を加えた試料では、シャープなピークが認められ、結晶化が進んだものと考えられる。またピーク位置の違いに関しては、残留応力の影響が考えられ、熱処理により、残留応力が解放したことが予測される。また熱処理材に関しては、EBSD解析結果であるFigs. 6～9においても、約10 μ m程度の結晶粒が観察された。ただし、IN738LC基材の結晶粒が通常100 μ m以上である⁹⁾ことを考慮すると、再結晶化した粒が非常に小さいことが判る。2段階熱処理を加えたNHTと溶体化処理のみのSHTを比較したところ、皮膜の結晶成長にほとんど差が見られないことから、IN738LCのCS皮膜の結晶成長には、溶体化処理が大きな役割を担っており、溶体化条件を変化させることが、皮膜特性改善のためにより有効と考えられる。

また、Figs. 5～9ではFig. 4(c)で見られたような基材の界面近傍に並んだ結晶粒の成長が観察された。それぞれの条件を比較すると、ANHTおよびAHTでは、この結晶粒径が10～20 μ m程度であるのに対して、NHTおよびSHTでは50 μ m程度まで成長している。これらの

Fig. 10 Results of XRD analyses for as-sprayed and heat treated specimens. (a) $2\theta = 20\sim 100^\circ$ (b) $2\theta = 42.5\sim 44.5^\circ$ (c) $49.0\sim 52.0^\circ$

Fig. 11 SEM image of NHT. (Left : low magnification, Right : High magnification)

Fig. 12 SEM image of LHT. (Left : low magnification, Right : High magnification)

Fig. 13 SEM image of HHT. (Left : low magnification, Right : High magnification)

違いとして、ANHT では皮膜／基材界面における酸化層の存在、AHT では残留応力除去が挙げられる。すなわち、酸化層の存在が結晶粒成長を阻害していることから、前述のように皮膜から基材への固体拡散が起こっていることが考えられ、H. Lee ら¹⁰⁾の報告で述べているように、成膜時の残留応力が拡散に大きく関わっていることが判明した。

3・2 溶体化処理条件によるミクロ組織の変化

溶体化処理温度・処理時間を変化させた場合の SEM 断面観察例を、標準熱処理条件のそれと併せて、Figs. 11 ～ 13 に示す。

通常熱処理 (NHT) 条件においても皮膜内には粒界および γ 相の析出が認められたが、基材の組織と比べ、顕著に微細であることが確認された。長時間溶体化処理 (LHT) の場合、微細な γ 粒が若干増加する傾向が認められたが、組織の均質化には至っていなかった。また、EBSD による塑性ひずみ評価から、成膜時に発生した加

工ひずみが除去できておらず、残留応力が完全に解放していないことが示唆された。一方、高温溶体化 (HHT) の場合、皮膜／基材界面が判別できないほど組織が均質化されていることが判る。

Figs.14 ～ 15 に標準熱処理および高温溶体化処理後の TEM 観察例を示す。なお、両図の左下に、それぞれ前処理で実施したプラスト処理時の残存プラスト粒から推測される CS 皮膜／基材界面を破線で示す。

NHT 試料では、左下図のように、皮膜／基材界面に対して若干の結晶粒が越境して成長していることが確認されるが、HHT 試料においては結晶粒のより大きな成長が見られ、Fig. 15 左下図の点線で示される結晶粒界に対して、CS 皮膜／基材界面は完全に結晶粒内に位置していることがわかった。また、Fig. 15 において、界面予想部より上下に大きく外れて白色の残留プラスト粒が存在することから、大規模な結晶粒界の移動や元素拡散が起こったことが推測される。さらに NHT 皮膜／基材の界面には、成膜時に形成されたナノ結晶が再結晶化せずに残存している部分が見られたが、それらの箇所は HHT 皮膜には観察されなかった。

この結果から、熱処理によって、皮膜／基材界面は一つの粒界内に存在し、十分な元素の拡散が生じていることから、皮膜強度の改善が予測される。

3・3 皮膜強度

得られた皮膜から $250\mu\text{m} \times \phi 3\text{mm}$ のディスク状試料を採取し、小型パンチ (SP) 試験により皮膜の強度を評価した。Fig. 16 に SP 試験結果を示す。この結果から、高温溶体化処理した皮膜は無垢材の 80 ～ 90% 程度まで強度が改善されていることが判る。

また、4 点曲げ試験による皮膜密着強度評価の結果を Fig. 17 に示す。はく離の評価は、皮膜に厚さ方向のき裂が発生し、皮膜自体が強度を支持できなくなった点をはく離開始と仮定した。図から、高温溶体化した皮膜は、基材が塑性変形するまで曲げてはく離しておらず、十分な密着強度を有することが確認された。

また、4 点曲げ試験において、はく離の発生した As-sprayed および NHT 皮膜に関し、はく離した基材近傍の破面を SEM により観察した。結果を Fig. 18 に示す。

図から、As-sprayed では、付着した粒子と思われる粒状の破面が認められた。一方、NHT 皮膜では、粒子状

Fig. 14 TEM image of standard heat-treated CS coating.

Fig. 15 TEM image of high temperature heat-treated CS coating.

Fig. 16 Results of small punch tests.

Fig. 17 Results of four-point bending tests.

の破面は認められず、熱処理によって粒子間の凝集が進行し、粒子間の結合力も向上したことが考えられる。NHT 皮膜においては、Fig. 18 (b)中に示すように、一部破面内に残存したグリット粒子が認められ、この存在は界面強度を低下させる可能性が考えられる。

4 結 言

コールドスプレー法により施工した *IN738LC* 材の信頼性・安全性向上のため、スプレー後熱処理を施した。以下に得られた知見をまとめる。

(1) 溶体化処理のみの CS 皮膜は、溶体化処理 + 時効処理の CS 皮膜に比べて γ' 粒径が全体的に小さくなる傾向を示した。溶体化処理時に析出した γ' 相が時効処理中に成長するためと考えられる。それに対して、成膜時にナノ組織となっている CS 皮膜の結晶組織は、主に溶体化処理時に再結晶化が進んでいることが確認された。

(2) 溶体化処理前に焼なましを行った CS 皮膜の結晶粒径は、標準熱処理皮膜に比べて小さくなった。このことより CS 成膜時の塑性ひずみエネルギーが溶体化処理時に結晶粒成長を促進していると推測された。これらの結果より、熱処理時の溶体化処理工程およびその際の塑性ひずみの解放が、*IN738LC* の CS 皮膜の微細組織変化に重要な影響を果たしていると考えられた。

(3) CS 皮膜に対する熱処理条件の最適化について、溶体化処理条件に焦点を当て検討を行った。この際、*IN738LC* 標準熱処理よりも溶体化処理温度を高く、または時間を長くして熱処理を行い、組織観察に供した。その結果、時間・温度を変化させたものは、ともに皮膜内 γ 相の微細化に寄与することが確認され、特に溶体化処理温度の上昇がより効果的であることが確認された。

Fig. 18 Typical SEM images of fracture surfaces of as-sprayed and NHT samples after four-point bending tests.

(4) 溶体化処理条件を変化させた 2 つの CS 皮膜（長時間処理試料および高温処理試料）と標準熱処理皮膜の結晶粒性状を比較した結果、高温（1171℃）で溶体化処理を行った高温処理皮膜の結晶粒径が顕著に増大している様子が観察された。また、他の皮膜中に見られる塑性ひずみが残留している微細結晶部が、高温熱処理材においてはほとんど消失していた。微細結晶部はぜい性であり、破壊の起点となると考えられるため、高温熱処理によるひずみの解放および結晶粒成長は皮膜強度向上に寄与するものと考えられる。

(5) SP 試験により皮膜強度評価を行った結果、高温で溶体化処理を行った場合に、高い機械的強度を得ることが確認された。これは高温において固体拡散が促進されたことを原因とした結晶粒や γ 相析出形態などの微細組織の変化が寄与していると考えられる。

(6) 以上より、*IN738LC* の CS 皮膜に対する熱処理として、標準的な *IN738LC* の熱処理条件の溶体化処理温度を高めることが強度向上に有効であり、熱処理によりミクロ組織の制御が可能である。

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）平成 18 年度産業技術研究助成事業（課題番号：06A25501d）の支援を受け実施されたものである。ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- Victor K. Champagne, "The cold spray materials deposition process", pp.21-30 (2007) Woodhead Publishing Ltd.
- H. Assadi, "Bonding mechanism in cold spray", *Acta Materialia*, Vol.51, No.15, pp.4379-4394 (2003).
- A. N. Papyrin, "A cold-gas spray coating process for enhancing titanium", *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, Vol.50, No.9, pp.52-54 (1998).
- S. Onchi, T. Niki, K. Ogawa, Y. Yoshioka and M. Saito, "Evaluation of reliability for cold sprayed polycrystalline Ni-base superalloy coatings", *Journal of Japan Thermal Spraying Society*, Vol.47, No.1, pp.1-7 (2010).
- G. Jianting, "Effect of environment on the low cycle fatigue behavior of cast nickel-base superalloy *IN738LC*", *International Journal of Fatigue*, Vol.6, No.2, pp.95-99 (1984).
- R. Sharghi-Moshtaghin, "The characteristics of serrated flow in superalloy *IN738LC*", *Materials Science and Engineering*, A486, pp.376-380 (2008).
- S. Asgari, "The effect of thermal exposure on the γ' characteristics in a Ni-base superalloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.368, No.1-2, pp.144-151 (2004).
- M. Umemoto, "Nanocrystallization of steels by severe plastic deformation", *Materials Transactions*, Vol.44, No.10, pp.1900-1911 (2003).
- A. Nofal, "Effect of various heat treatment conditions on microstructure of cast polycrystalline *IN738LC* alloy", *Materials Science and Engineering*, A487, pp.152-161 (2008).
- H. Lee, "Annealing effects on the intermetallic compound formation of cold sprayed Ni, Al coatings", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.209, pp.937-943 (2009).