

## 構造・機能先進材料の実用化プロセスにおける界面組織制御による高機能化と高信頼化

大阪大学・工・生産科学専攻 小林紘二郎、廣瀬明夫、劉六法

### 1. はじめに

マイクロエレクトロニクスから自動車、航空・宇宙機器に至る種々の構造体、デバイスに構造・機能先進材料を適用し、実用化するにあたっては、材料表面や異材接合界面の制御が重要である。このような界面組織制御を行うためには、ナノスケールで界面現象を評価・解析する手法を確立するとともに、その情報に基づいて最適な界面構造を明確化し、さらに界面組織を制御するプロセスを確立することが必要である。このような手法はマイクロエレクトロニクスにおける超微細接合から自動車、輸送機器などのマクロ的構造物の異材接合や表面改質までに至る広い範囲で適用可能であり、構造・機能先進材料の実用化プロセスにおいて極めて重要である。以上のような観点から、我々の研究グループでは、21世紀COEプログラムのもと、「構造・機能先進材料の実用化プロセスにおける界面組織制御による高機能化と高信頼化」を各種スケールの構造体やデバイスの異材接合や界面機能化に適用することを目的とした研究を実施する。本年度においては、エネルギー、航空宇宙分野で適用されるNi基超合金Inconel 718の水素環境下での信頼性向上のためのレーザーによる表面機能化を対象として、以下の項目の研究を行なった。

- (1) レーザ表面溶体化によるNi基超合金の水素脆化感受性の低減
- (2) レーザ表面溶体化プロセス予測手法の確立  
以下にその成果を報告する。

### 2. 研究の背景と目的

時効析出強化型のNi基超合金であるInconel 718は、主にマトリックス中に均一分散した $\gamma''$ 相により強化されている合金である<sup>1-3)</sup>。本合金は923Kまでの温度範囲で高い強度、良好な延性などの優れた機械的性質及び耐高温酸化性を有することから、ガスタービンエンジン、ロケットエンジンなどに使用されている。しかしながら、燃料が液体水素であるロケットエンジンでは、水素に晒される場合に脆化が生じることが重要な問題となっている<sup>4-7)</sup>。

Inconel 718のような時効析出強化型合金では、強化に寄与する析出物を溶体化処理によりマトリックス中に溶解すると、強度が低下し延性が向上する。一般に高強度材ほど水素脆化感受性が高いことから、このような溶体化材は時効材より大幅に水素脆化感受性が低減される。もちろん、溶体化材は強度や耐クリープ性が不足するため、これを直接構造部材として用いることはできない。一方、構造物の応力集中部が水素脆化に最も敏感であり、水素に起因した破壊はこのような部分で生じることから、応力集中部の材料表面を局所的に溶体化し水素脆化感受性を低減すれば、強度をほとんど犠牲にすることなく構造物の水素による破壊の危険性を大きく抑制することが可能と考えられる。このような局所的な溶体化をレーザー照射により行うことが、レーザー表面溶体化処理であり、著者らは、これにより析出強化型Ni基超合金の水素脆化感受性を低減し、構造物全体の水素による破壊を抑制する手法を提案している<sup>8-12)</sup>。本稿では、Ni基超合金Inconel

718にレーザー表面溶体化処理を適用し、水素脆化感受性を低減した結果について報告する。

また、この手法を実用化するためには、表面溶体化層の形成を予測する手法の確立が重要である。本プロセスによる溶体化層の形成は主に $\gamma''$ 相の溶解により生じるので、表面溶体化層の形成を予測するためには、熱サイクルによる $\gamma''$ 相の溶解の解明が必要である。そこで、 $\gamma''$ 相の溶解過程の速度論的検討と有限要素法によるレーザー表面溶体化プロセスの熱伝導計算とを連成させたInconel 718のレーザー表面溶体化プロセスのモデリング及び予測手法についても報告する。

### 3. レーザ照射による表面溶体化

実験に用いた材料は市販のInconel 718である。本合金は1253Kで1.2ks保持により溶体化した後、993K、28.8ks保持後炉冷で893Kに冷却し、その温度で28.8ks保持後に空冷する二段時効熱処理を行っている。溶体化材には相及び炭化物が分布しており、時効材にはそれらのほかに強化相である $\gamma''$ 相も析出している。溶体化材及び時効材の平均硬さはそれぞれ約225HV、450HVである。レーザー表面溶体化実験は、3mm厚さの合金板を用いて、2.5kwのCO<sub>2</sub>レーザーにより行い、デフォーカス距離を20~50mmに、ビーム移動速度を2~41.7mm/sに変化させた。

レーザー照射により形成された表面溶体化層の光学顕微鏡写真を図1に示す。白く見える領域が溶体化層である。また、母材及び溶体化層の組織をTEMにより観察した結果を図2(a)および(b)にそれぞれ示す。図2(a)に示すように、母材には $\gamma''$ 粒子が分布しているが、レーザーによる溶体化層には $\gamma''$ 粒子の分布は認められなかった。この表面層における硬さ分布を図3に示す。溶体化層の硬さが溶体化材と同程度の250HV以下であることから、この領域の組織は溶体化材と同一であると考えられる。このように、レーザーの照射によって表面層の $\gamma''$ 粒子を溶解し、表面層を局部的に溶体化できることが分かる。

ここで20、30、40、50mmのデフォーカスにより形成された表面溶体化層の厚さとレーザーパラメーターの相関を図4に示す。デフォーカス距離を固定すれば、レーザー移動速度の増加とともに、単位時間に試験片に吸収されたエネルギーが減少するため、形成される表面溶体化層は薄くなる。



図1  
レーザー表面溶体化層の断面光学顕微鏡写真（デフォーカス距離：20mm，ビーム移動速度：16.7mm/s）

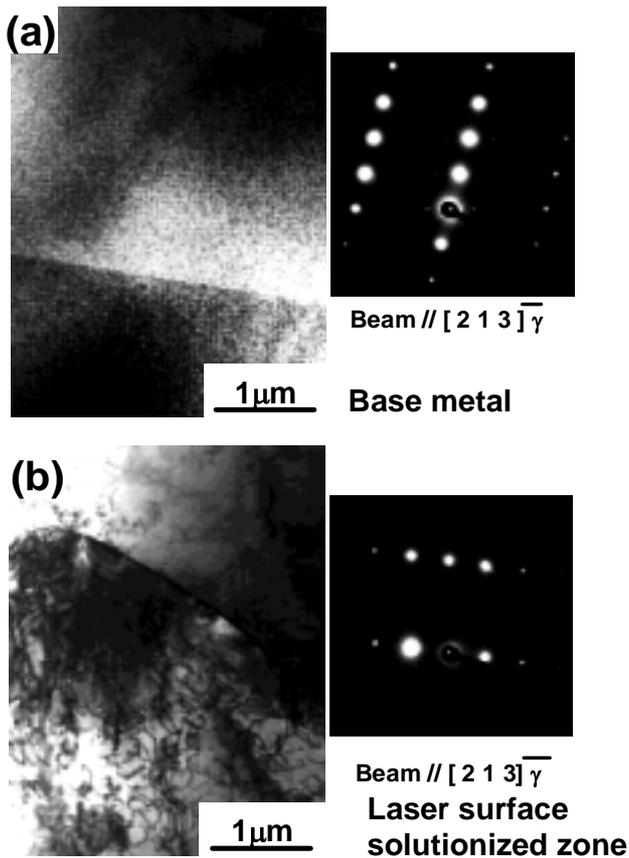


図 2  
(a) Inconel718 母材および、(b) レーザ表面溶体化層の TEM 写真

一方、レーザ移動速度が遅すぎると、表面層が溶融する。表面溶融が生じると表面形状が不整となったり、割れや欠陥が生じる危険性があるため、不適切と考えられる。したがって、図 4 には表面溶融を生じない場合の溶体化層深さのみをプロットした。また、デフォーカス距離の増大と

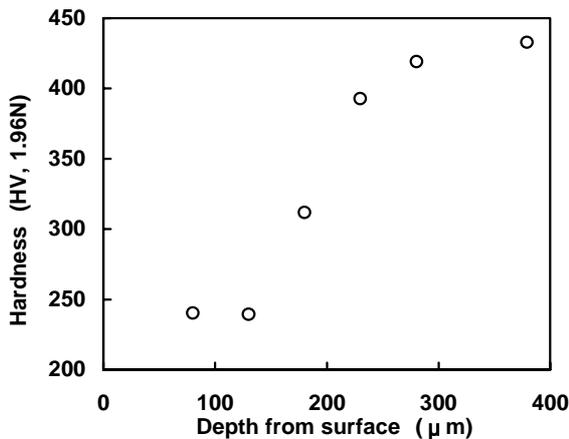


図 3  
レーザ表面溶体化層の硬さ分布 (デフォーカス距離: 20mm, ビーム移動速度: 25mm/s)

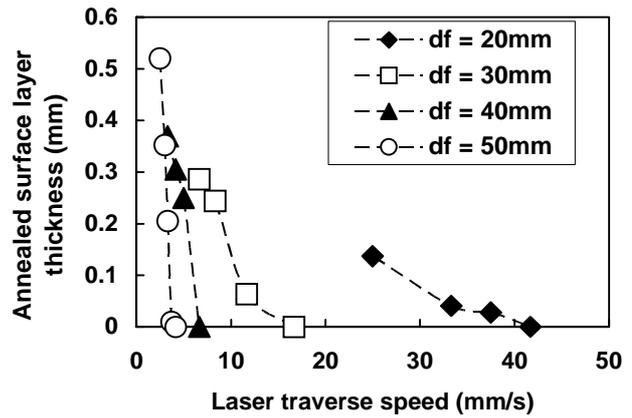


図 4  
レーザプロセスパラメータとレーザ表面溶体化層深さの関係

もに、単位面積あたりのレーザエネルギーが低下するため、レーザ移動速度がより遅くても、溶融が発生せずにより深い溶体化層が形成された。しかしながら、デフォーカスが増大すると表面溶融を生じずに溶体化できる有効なレーザ速度の範囲が縮小することが分かる。このようなレーザパラメータと溶体化層深さの定量的関係については、後の予測手法の項で詳しく述べる。

#### 4. 水素脆化試験

水素脆化感受性に及ぼす表面溶体化層の効果を調べるため、図 5 に示すような試験片を時効材より作製し、2.5kw の CO<sub>2</sub> レーザを照射して表面溶体化試験片とした。29.4MPa 水素雰囲気中及び 0.1MPa 大気中で引張試験を行い、延性及び強度の変化を調べた。レーザ表面溶体化プロセスは、回転させた試料にレーザを照射して行い、試験片中央に幅 10mm の溶体化層を形成させた。また、比較するため、溶体化材及び時効材により同様の試験片を作製し、同じ雰囲気及び引張条件で引張試験を行った。引張速度は  $1.67 \times 10^{-3}$  mm/s とし、室温で実験を行った。また、さらに厳しい水素脆化試験として、あらかじめ試験片内部にまで水素を吸蔵させた実験も行った。この実験では、引張試験片を 800K、25MPa の水素雰囲気中で 2 時間で保持して水素を吸蔵させた。その後、室温まで冷却した後、29.4MPa の水素及び 0.1MPa の大気中で引張試験を行った。

水素脆化試験の結果を図 6 に示す。まず、図 6(a) に示すように、レーザ表面溶体化材の強度は時効材より約 15% 低下し

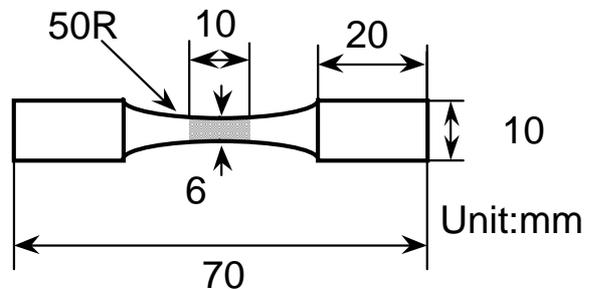


図 5  
水素脆化試験片形状

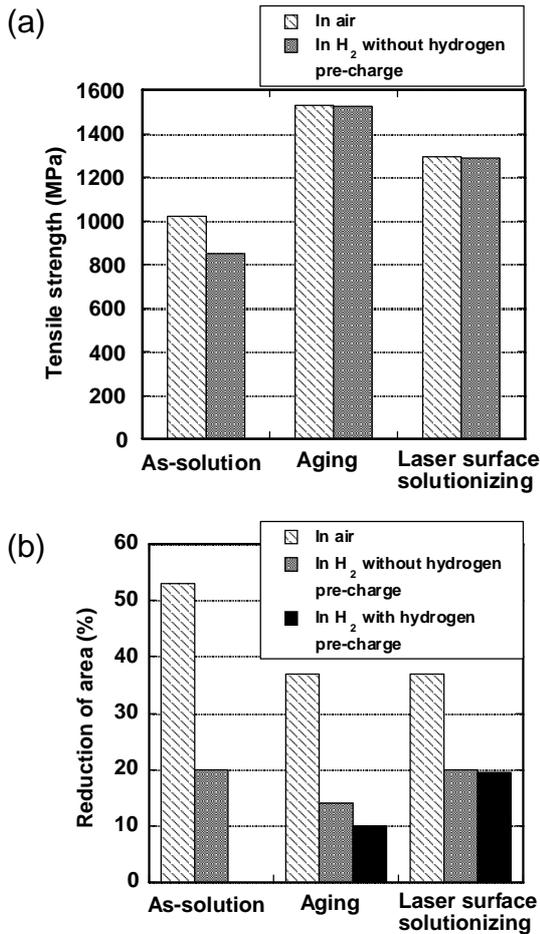


図6 水素脆化試験結果 (a)引張強さ (b)絞り

たが、溶体化材より大幅に高まった。これは、レーザー表面溶体化による溶体化層が表面近傍に限定されるためである。本研究で用いた引張試験片の直径は6mmであるが、タービンエンジンのような実際の構造物のサイズはこれよりはるかに大きいため、レーザー表面溶体化による強度低下は実際には殆ど無視できると考えられる。

次に、図6(b)に示すように、大気中でのレーザー表面溶体化材の絞りは時効材と同程度であったが、水素中では時効材より大幅に改善され、溶体化材と同程度になった。このことから、レーザー表面溶体化プロセスがInconel 718時効材の水素脆化感受性の低減に有効であると考えられる。ここで引張試験時の水素による絞りの低下は、最大荷重以降で局部収縮が生じる領域において、き裂の発生、進展が水素により促進されることによる。従って、レーザー表面溶体化により、き裂の発生する表面近傍での水素脆化感受性が大幅に改善されることが、水素によるき裂の発生、進展を抑制し、絞りの向上をもたらしたと考えられる。

図6(b)に併記したように、水素を吸蔵させた試験片を水素中で引張試験した時の絞り値は、時効材では10%となり、水素吸蔵しない場合よりさらに低下した。これに対して、表面溶体化材は水素吸蔵しない場合と同程度の20%の値を示し、大幅に改善された。これより試料中心部まで水素の侵入した

場合でもレーザー表面溶体化により水素脆化感受性を大幅に低減できることが明らかになった。このようにレーザー表面溶体化プロセスを適用することにより、Inconel 718の強度を時効材と同程度に維持した状態で、水素脆化感受性を溶体化材なみに低減することが可能である。

## 5. レーザ表面溶体化プロセスのシミュレーション

以下では、レーザーをInconel 718表面に照射したときに形成される溶体化層の大きさを予測する手法について述べる。レーザー表面溶体化層を予測するためには、 $\gamma''$ 相の溶解過程を定式化し、これをレーザー照射による温度場のシミュレーションと連成させて解析する必要がある。

### 5-1 $\gamma''$ 相溶解速度式

著者らはInconel 718における $\gamma''$ 相溶解過程を検討し、その熱サイクル過程における溶解速度式が次に示すAvrami型速度式で記述できることを明らかにしている<sup>9)</sup>。

$$\ln[-\ln(1-X_v)] = \ln k_0 + n \ln \theta \quad (1)$$

ただし、

$$X_v = 1 - \frac{f}{f_0} \quad (2)$$

$$\theta = \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot dt \quad (3)$$

ここで、 $X_v$ は $\gamma''$ 相の体積率の変化率であり、 $f_0$ 、 $f$ はそれぞれ時効材及び熱サイクルを付与された材料における $\gamma''$ 相の体積率である。また、 $\theta$ は熱サイクル過程での反応率を規定するパラメータで換算時間と呼ばれる<sup>13)</sup>。 $\Delta E$ は溶解反応の活性化エネルギー、 $k_0$ 、 $n$ は定数であるが、 $\gamma''$ 相の溶解反応に対して次のように求められている。

$$\Delta E = 1.35 \times 10^5 \text{ J/mol} \quad (4)$$

$$\ln k_0 = 31.54 \quad (5)$$

$$n = 2.25 \quad (6)$$

式(1)~(6)により任意の熱サイクルがInconel 718に付与されたときの $\gamma''$ 相の体積率を計算することができる。しかし、実測値と比較する場合に、レーザー表面溶体化層のような局部領域で析出物体積率を実測することは極めて困難である。実際には図3のように硬さ分布を測定して溶体化層深さを求めることになるので、析出物体積率と硬さの関係を知る必要がある。ここで、 $\gamma''$ 相による強化機構が整合はずみによるものであるという知見に基づいて、 $\gamma''$ 相の体積率の変化率 $X_v$ と硬さの変化率 $X_H$ との間に次式で示す関係が得られている<sup>9)</sup>。

$$X_v = 1 - (1 - X_H)^{3/2} \quad (7)$$

ただし、

$$X_H = \frac{H_{v_{\max}} - H_v}{H_{v_{\max}} - H_{v_0}} = 1 - \frac{H_v - H_{v_0}}{H_{v_{\max}} - H_{v_0}} = 1 - \frac{\Delta H_v}{\Delta H_{v_{\max}}} \quad (8)$$

ここで、 $H_{v_{\max}}$ 、 $H_{v_0}$ および $H_v$ は、それぞれ時効材、溶体化材および熱サイクル付与材の硬さである。

式(1)~(7)により任意の熱サイクルが付与されたときのInconel 718の硬さを計算することができるので、レーザー照射による熱サイクルが計算できれば溶体化層の硬さ分布が求められる。

5-2 レーザ表面溶体化プロセスの熱伝導数値計算

本研究で行ったレーザ表面溶体化プロセスを図7に示すようにモデル化した。ビードの幅が試験片のサイズより十分に小さいため、面abcdに対する対称と仮定することができ、その1/2を有限要素法(FEM)シミュレーションのモデルとした。

本研究のレーザプロセスでは試験片の表面が溶融しないため、溶解潜熱の影響、またふく射による熱の発散を無視し、その熱伝導式は式(8)に従うとした。

$$\frac{\partial(\rho c T)}{\partial t} = \nabla(k \nabla T) \tag{8}$$

ここで、 $\rho$ 、 $c$ 、 $k$  はそれぞれ Inconel 718 の密度、比熱、熱伝導率である。

また、図7の'abcd'はシミュレーションで熱絶縁面としたため、その境界条件は式(9)に示す。

$$k \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = 0 \quad (\Gamma = \text{'abcd' の場合}) \tag{9}$$

ここで、 $\frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma}$  は試験片表面 $\Gamma$ における温度勾配ベクトルで

ある。 $n$ は $\Gamma$ における単位ベクトルで、プラスの方向は試験片の内部から外部である。

他の境界条件及び初期条件は式(10)~(13)に示す通りである。試験片の周囲の大気温度はレーザプロセス中で室温に固定した。

$$k \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = -h(T - T_a) \Big|_{\Gamma} \quad (\Gamma = \text{'abcd' の場合}) \tag{10}$$

$$k \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = q \quad (\text{レーザビーム中}) \tag{11}$$

$$T = T_0, \quad t = 0 \tag{12}$$

$$T_a = T_0, \quad t = 0 \tag{13}$$

ここで、 $h$  は Inconel 718 の熱伝達係数、 $T_a$  は周囲の空気温度、 $q$  は試験片に照射されるレーザビーム中で単位面積を通じて入熱するエネルギーである。レーザのエネルギー密度分布を Gaussian 型であると仮定して、 $q$  を計算した。 $T_0$  は室温であり、 $t=0$  はレーザ照射の開始時間である。 $h$  は Holman<sup>14)</sup>の理論にしたがって計算し、試験片側面、上面、下面に対してそれぞれ 3.28、2.84、1.26 J m<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>とした。また、Inconel 718 の密度は 8220kg/m<sup>3</sup>の 8220kg/m<sup>3</sup>を用い、温度

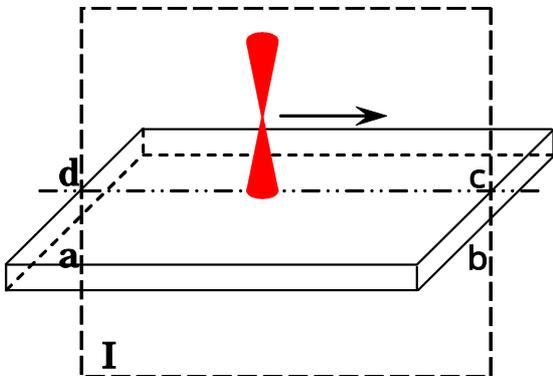


図7 レーザ表面溶体化プロセスの FEM モデル

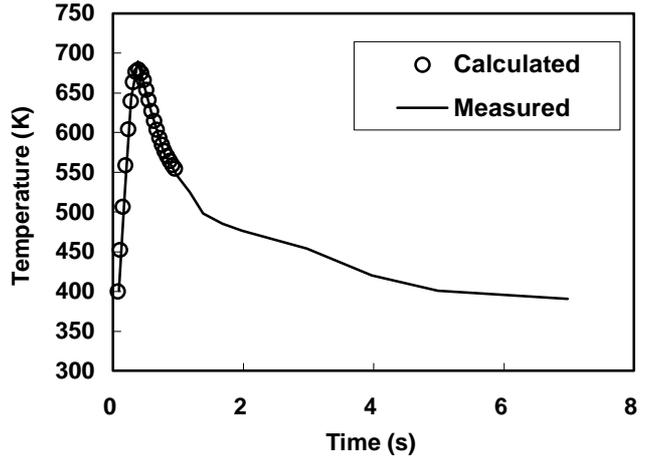


図8 レーザ表面溶体化プロセスにおける熱サイクルの計算値と実測値の比較 (デフォーカス距離: 30mm, ビーム移動速度: 16.7mm/s, 深さ: 0.84mm)

に依存しないと仮定した。比熱と熱伝導率は温度に依存する物理特性であり、文献<sup>15)</sup>の値を用いた。

ここで、試験片への入熱を求めるためには Inconel 718 のレーザ吸収率を決める必要があるが、これに関する報告がないため、レーザの吸収率を変化させてシミュレーションを行い、熱サイクルの実測値との比較に基づいてレーザ吸収率を推定した。シミュレーションによる計算値と実測値の比較の例は図8に示すとおりである。この方法により推定したレーザー吸収率は 20、30、40、50mm のデフォーカスに対してそれぞれ 21.5、20、18.5、17%であった。

5-3 レーザ表面溶体化層深さの予測

前節で得られたレーザ吸収率を用いて、全てのレーザ表面溶体化プロセスの FEM シミュレーションを行い、表面から

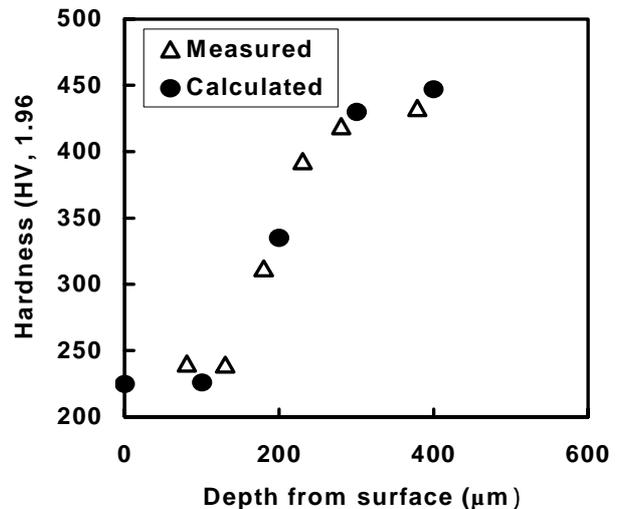


図9 レーザ表面溶体化層の硬さ分布の計算値と実測値の比較 (デフォーカス距離: 20mm, ビーム移動速度: 25mm/s)

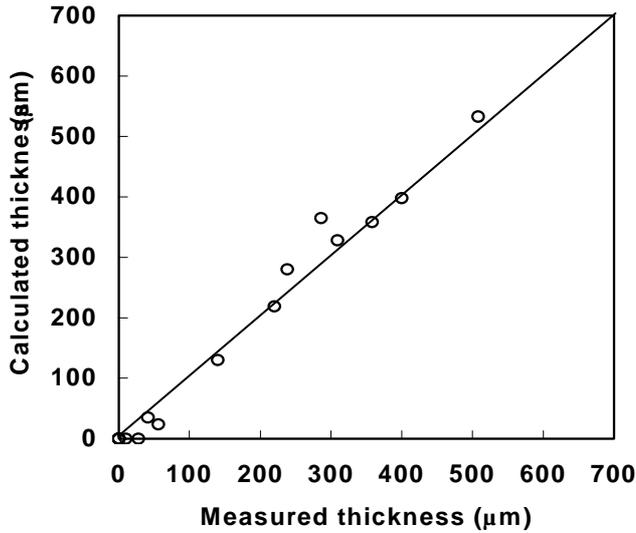


図 10  
レーザ溶体化層深さの計算値と実測値の比較

各位置での熱サイクルを求め、それを用いて式(1)~(7)により硬さを計算した。このようにして求めた各表面溶体化層における硬さ分布の計算値と実測値の比較の例を図9に示す。また250HVの硬さになった表面層を溶体化層とする定義に基づいて計算した種々のレーザ照射条件における溶体化層深さの実測値と計算値を比較した結果を図10に示す。これらの図に示すように、溶体化域での硬さ分布及び溶体化深さも計算の結果は実測値とよく一致していた。

また、溶融を発生せずに溶体化層を形成できるレーザ照射プロセスのパラメーター範囲を実測の結果と比較して、図11に示す。各デフォーカス距離で溶体化層が形成できるビーム移動速度範囲の予測は、実測値と良好に一致している。

Inconel 718 のレーザ表面溶体化では、表面溶体化層は $\gamma'$ 相

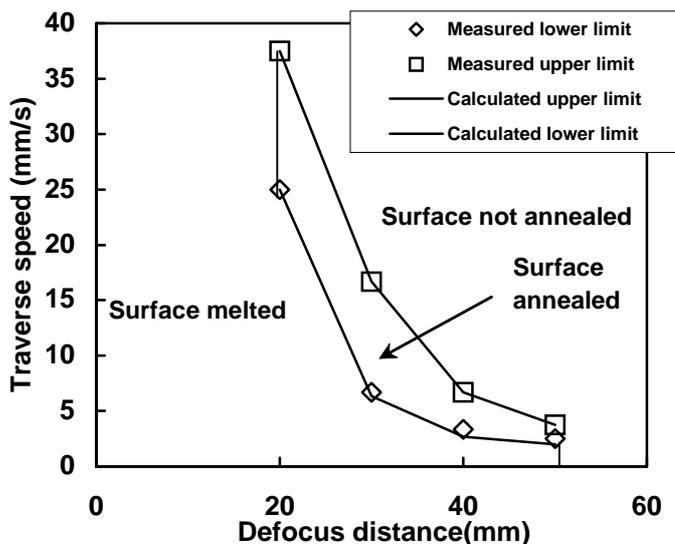


図 11  
レーザ表面溶体化層形成条件範囲の実測値と計算値の比較

の溶解により形成する。 $\gamma'$ 相の溶解は熱履歴、即ち加熱時間とピーク温度に大きく影響される。前述のように、デフォーカス距離が増加すると、ビーム径が増大し、レーザビーム中のエネルギー密度が減少する。このため、ビーム中心部で溶融が発生するまでに要する時間が長くなり、熱伝導により形成できるビームの幅及び深さが大きくなると考えられる。一方、適用できるビーム移動速度の範囲が狭くなるため、デフォーカスを大きくした場合には、ビーム移動速度の制御が重要である。

以上のように本方法により予測された表面溶体化層の深さ及びレーザプロセスパラメーター範囲の計算値と実測値が良好に一致したことから、この手法が Inconel 718 のレーザ表面溶体化プロセスの予測に有効であると結論できる。

## 6. 結言

Inconel 718 のレーザ表面溶体化プロセスによる水素脆化感受性の低減効果を調べ、そのプロセスによる表面溶体化層の形成を予測する手法を提案した。得られた結論は次の通りである。

(1) Inconel 718 時効材をレーザにより照射して、表面に溶体化層を形成させることで、合金の水素脆化感受性を低減することができた。この表面溶体化層の形成による強度の減少はわずかであった。

(2)  $\gamma'$ 相の溶解過程は Avrami 型速度式で記述され、Avrami 式の係数  $n$  及び  $\Delta E$  はそれぞれ 2.25、 $1.35 \times 10^5 \text{ J/mol}$  と得られた。

(3) 板厚 3mm の Inconel 718 平板についてレーザ表面溶体化プロセスを行い、表面溶融を生じずに溶体化できるレーザプロセスパラメーター範囲を求めた。

(4)  $\gamma'$ 相の溶解過程の速度論的検討と有限要素法によるレーザ表面溶体化プロセスの熱伝導計算とを連成させることで、Inconel 718 のレーザ表面溶体化プロセスのシミュレーション手法を確立した。

本研究で開発した LSA プロセスは、高エネルギーレーザビームを利用した熱源制御によって材料表面のミクロ的組織制御を行い、これをさらに構造物の信頼性向上までつなげるものであり、先進構造材料の高機能化、高信頼化を実現するため実用化プロセスとして提案し得るものである。

## 7. 参考文献

- 1) Paulonis, D.F., Oblak, J.M. and Duvall, D.S., Trans. ASM, 62(1969), 611.
- 2) Oblak, J.M., Paulonis, D.F., and Duvall, Metall, D.S., Trans., 5(1974), 143.
- 3) Han, Ya-fang, Deb, P., and Chaturvedi, M.C., Met. Sci., 16(1982), 555.
- 4) Fukuyama, S., Yokogawa, Araki, K., M., Aoki, H. and Yamada, Y., J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 40(1991), 736.
- 5) Fukuyama, S., Yokogawa, K., Yamada, Y., and Iida, T., Tetsu to Hagane, 78(1992), 860.
- 6) Hicks, P.D. and Altstetter, C.J., Metall. Trans. A, 21A(1990), 365.
- 7) He, Jianhong, Fukuyama, S., Yokogawa, K. and Kimura, A., Mater. Trans., JIM, 35(1994), 689.
- 8) Hirose, A., Arita, Y., Nakanishi, Y. and Kobayashi, K. F., Mater. Sci. Eng., A219(1996), 71.

- 9) Liu, L., Hirose, A. and Kobayashi, K. F., *Acta Mater.*, 50 (2002), 1331.
- 10) Hirose, A. and Kobayashi, K. F., *Proc. of ICAREO'98*, (1998), 41
- 11) Hirose, A., Liu, L. and Kobayashi, K. F., *Proc. of SPIE Vol.4088* (2000), 236.
- 12) Liu, L., Hirose, A. and Kobayashi, K. F., *Proc. of 7WS*, (2001), 1007.
- 13) Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**(1965), 1881.
- 14) Holman, J.P., *Heat transfer*, 3rd edition, McGraw-hill Book Company.
- 15) Manson, S.S., *Nonferrous alloys*, Revised, Mar. (1968).