

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學系暨研究所

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

IN-738 超合金之冷噴鍍塗層研究

Study of Cold-Sprayed Coatings on IN-738 Superalloy



林孟賢

Meng-Hsien Lin

指導教授：陳鈞博士

Advisor: Chun Chen, Ph. D.

中華民國 99 年 6 月

June, 2010

摘要

本研究專注於電廠氣渦輪機高溫區段 IN-738 葉片之冷噴鋅塗層製程探討。一般而言，電廠基於成本考量，每隔固定時間即會進行氣渦輪機之檢修，將受損之動葉片進行鋅補再生。先進之雷射鋅補製程係採用雷射同軸輸送 IN-738 粉末至葉片受損區域，唯預熱溫度需達到 800°C 以上方可得到良好的鋅補效果，製程較為複雜且耗時。冷噴鋅具有鋅補速度快且塗層孔隙率低的特性，若應用於 IN-738 葉片之鋅補，可能取代部份鋅補再生製程。

實驗結果顯示，IN-738 粉末在氮氣載流氣體溫度 780 至 830°C 間，噴鋅於 IN-738 基材上可獲得良好的塗層。金相觀察顯示 IN-738 塗層與基材有良好之接合，且孔隙率相當低(<5%)。SEM 更可觀察到粉末邊緣之絕熱剪切應變區，此區為粉末間或粉末與塗層之重要鍵結機制。TEM 觀察發現塗層有奈米級細晶區與粗晶區，證明粉末外圍(晶粒較細)與中心(晶粒較粗)所受到之塑性變形量有極大差異。塗層若經過熱處理，內部有 γ' 析出，與 IN-738 基材類似。若經 1205°C/10 min 熱處理(模擬硬鋅製程)後，奈米晶粒消失，並可觀察到不規則形狀之 γ' (~200 nm) 析出，粉末間之 γ' 則較為粗大，此係因粉末邊緣為快速擴散路徑， γ' 成長較為快速。若經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 熱處理，內部呈現方型(邊長 200 nm)與圓型(直徑 50 nm)兩類型之 γ' ，此與 IN-738 基材經二段式熱處理者相同。此外，粉末間為連續型之 γ' ，鈮和鈦的含量較多，故亦為碳化物成核之位置。XRD 分析 As-sprayed 塗層繞射峰並與粉末相較，發現前者 γ 之半高寬變寬且峰值往低角度偏移。此現象乃因 IN-738 粉末受到高速衝擊，使塗層晶粒細化、差排密度與氧含量上升所致。IN-738 冷噴鋅塗層經熱處理後，塗層內 γ' 之析出使基地內 Al、Ti 原子濃度下降，晶格常數變小，繞射峰往高角度移動，此現象在 IN-738 粉末與冷噴鋅塗層中皆可觀察到。試片經不同熱處理後，因 γ' 析出非常快速，故峰值角度上差異不大。冷噴鋅塗層厚度可達 0.5mm，有可能取代 IN-738 + DF4B 之硬鋅再生製程，並可避免因 DF4B 所導致之硬脆鉻硼化合物的生成，具有相當的應用價值。

關鍵字：IN-738 超合金、冷噴鋅、熱處理、顯微組織

Abstract

IN-738 nickel-base superalloy has been widely utilized for fabricating hot-section components, e.g., turbine blades, in the industrial gas turbines. The purpose of this study was to investigate the cold spray process and the coating properties of IN-738 powder on an IN-738 substrate. During recent years, the laser cladding process has been used in power plants to restore damaged turbine blades and has proven to be cost effective. However, the drawback of such a process is that the turbine blades need to be heated to high temperatures; in addition, the process is complicated and time consuming. Satisfactory coatings can be obtained on a workpiece by using the cold spray process, which is a fast process to produce low-porosity coatings.

Experimental results revealed that IN-738 powder could be sprayed on an IN-738 substrate using nitrogen carrier gas at 780~830°C. Metallographic analysis revealed that the coatings had low coating porosity (<5%) and good adhesion to the substrate. In addition, SEM examinations revealed the formation of an adiabatic shear strain zone at the outer layer of the powder particles. The adiabatic shear strain zone is the main mechanism that governs the bonding of the powder particles as well as the coatings to the substrate. TEM observations confirmed that the coatings had a nanograin zone and a coarser grain zone. The diffraction patterns revealed that the nanograin zone occurred at the outer layer of the powder particles and that the coarser grain zone occurred at the inner portion. These results implied that the difference in plastic deformation between the outer and inner portions of the powder particles was substantial. After a heat treatment of 1205°C/10 min (similar to a brazing process), the formation of irregular shaped γ' precipitates (~200 nm) the absence of nanograins in the coatings were resulted. Moreover, the coarsening of γ' at inter-particle regions was obvious due to fast

surface diffusion. When the coatings subjected to a two-step treatment (1180°C/2 h + 850°C/16 h), γ' precipitates of either cubical (200 nm edge length) or spherical particles (50 nm diameter) were observed. Such microstructural features were similar to those of the IN-738 substrate after the same heat treatment. The inter-particle regions, which had higher contents of Ta and Nb, were likely to be the nucleation sites for carbides. Additionally, continuous γ' precipitates were formed along the inter-particle regions. X-ray diffraction (XRD) analysis was also performed on the raw powder as well as the as-sprayed coatings. The results indicated that the γ peaks obtained for the as-sprayed coatings shifted to lower angles and also broaden relative to the peaks obtained for the raw powder. This phenomenon could be attributed to the presence of fine grains, high dislocation density and increased oxygen content in the coatings. After heat treatment of the coatings or the raw powder, the formation of γ' lowered the lattice parameter of γ owing to reduced Al and Ti concentrations in the matrix, i.e., the peaks moving toward the higher angles. A comparison of the coatings after different heat treatments revealed that the diffraction peaks were nearly unchanged. This could be due to the fact that the rate of γ' precipitation was fast and less dependent on the heat treatment. By using the cold spray process, coatings with thicknesses of 0.5 mm can be obtained. This process also has the advantage over the brazing process (using IN-738 + DF4B powder mixtures brazed at 1205°C/10 min) to eliminate the formation of brittle chromium borides in the coatings. It is clear that the cold spray process can have many new applications and can possibly replace the brazing process for restoring turbine blades, in particular, refurbishing worn surfaces of the turbine blade.

Keywords: IN-738 superalloy, cold spray, heat treatment, microstructure.

目 錄

誌謝	i
中文摘要	ii
英文摘要	iii
一、 前言	1
二、 文獻回顧.....	6
2-1 冷噴鋅製程.....	6
2-1-1 冷噴鋅製程原理.....	6
2-1-2 冷噴鋅製程設備之演進.....	19
2-1-3 堆積效率與製程參數.....	22
2-2 鎳基超合金.....	30
2-2-1 鎳基超合金之發展.....	30
2-2-2 鎳基超合金之主要元素組成.....	30
2-2-3 鎳基超合金之強化機構.....	36
三、 實驗設備與方法.....	40
3-1 IN-738 實驗材料.....	40
3-1-1 IN-738 母材.....	40
3-1-2 冷噴鋅粉末.....	40
3-1-3 冷噴鋅前之表面處理.....	40
3-1-4 冷噴鋅試片之熱處理程序.....	40
3-2 顯微結構觀察.....	43
3-2-1 金相觀察.....	43
3-2-2 SEM 顯微組織與 EDS 分析.....	43
3-2-3 TEM 顯微組織與 EDS 分析.....	43
3-2-4 X-Ray 繞射分析.....	43

四、	實驗結果與討論.....	45
	4-1 冷噴鋅試片前處理.....	45
	4-2 冷噴鋅粉末分析	45
	4-3 IN-738 As-sprayed 分析	51
	4-4 IN-738 冷噴鋅後熱處理	63
	4-4-1 IN-738 冷噴鋅模擬硬鋅製程熱處理	63
	4-4-2 IN-738 冷噴鋅模擬葉片全程熱處理	63
	4-5 冷噴鋅熱處理前後之 XRD 分析	71
	4-6 冷噴鋅塗層硬度分佈.....	78
五、	結論.....	89
六、	參考文獻.....	90



圖目錄

圖 1-1	超合金與絕熱塗層之發展	2
圖 1-2	各種成形製程之堆積效率與成形精準度示意圖	4
圖 2-1	各種不同噴塗製程之溫度與粒子速度分佈	7
圖 2-2	冷噴鋅設備示意圖	8
圖 2-3	冷噴鋅塗層形成之各階段	10
圖 2-4	圖 2-3 之第二階詳細示意圖	11
圖 2-5	特厚鋁塗層之冷噴鋅塗層鍵結之三個階段	12
圖 2-6	顆粒與基材接觸與時間關係之模擬	13
圖 2-7	超音速粒子撞擊產生衝擊與擴展波示意圖	15
圖 2-8	冷噴鋅顆粒撞擊之三維模擬示意圖	16
圖 2-9	顆粒速度與顆粒半徑對撞擊固體表面之影響	17
圖 2-10	FIB/SEM 觀察鋁顆粒堆積在 PZT 表面上之情形	18
圖 2-11	各種不同冷噴鋅噴嘴設計	20
圖 2-12	氮氣循環系統	21
圖 2-13	不同粉末速度之堆積效率	23
圖 2-14	銅顆粒於冷噴鋅之噴嘴中心速度	24
圖 2-15	不同溫度之氮氣對 Ti 粉末堆積效率之影響	25
圖 2-16	不同載流氣體溫度與速度之堆積效率	26
圖 2-17	不同材料之 ν_{cr} 值	28
圖 2-18	噴嘴角度對堆積效率之影響	29
圖 2-19	氣渦輪機部件與製程演進	31
圖 2-20	不同年代超合金之潛變數據	32
圖 2-21	鎳基超合金各種添加元素與其強化效果	33
圖 2-22	鎳基超合金顯微結構	34

圖 2-23	差排通過 γ' 之兩種機制	37
圖 2-24	各種合金元素對鎳基超合金降伏強度之影響	39
圖 3-1	實驗用熱處理爐	42
圖 4-1	IN-738 冷噴鋅試片 As-sprayed 照片	46
圖 4-2	IN-738 冷噴鋅之 As-sprayed SEM 照片	47
圖 4-3	IN-738 As-sprayed 冷噴鋅未腐蝕之 BEI 照片	47
圖 4-4	原始 IN-738 粉末橫截面 SEM 金相	48
圖 4-5	IN-738 粉末經 1205°C/10 min 處理之 SEM 照片	49
圖 4-6	IN-738 粉末 XRD 繞射圖譜	50
圖 4-7	IN-738 粉末經過不同熱處理之 XRD 分析	50
圖 4-8	冷噴鋅之 SEM 照片	52
圖 4-9	IN-738 冷噴鋅試片 As-sprayed 金相照片	53
圖 4-10	IN-738 冷噴鋅 As-sprayed SEM 照片	54
圖 4-11	IN-738 冷噴鋅橫截面 SEM 照片	55
圖 4-12	IN-738 冷噴鋅試片絕熱剪切應變區 SEM 照片	57
圖 4-13	冷噴鋅塗層 TEM 照片	58
圖 4-14	冷噴鋅 as-sprayed 塗層晶粒較粗區域 TEM	59
圖 4-15	IN-738 冷噴鋅雙晶區域	60
圖 4-16	冷噴鋅 As-sprayed 試片 TEM 照片	61
圖 4-17	冷噴鋅 As-sprayed 試片 TEM 下之 EDS 分析	62
圖 4-18	IN-738 冷噴鋅試片 As-sprayed SEM 照片	65
圖 4-19	IN-738 冷噴鋅試片經 1205°C/10 min 處理之金相照片	67
圖 4-20	IN-738 冷噴鋅經 1205°C/10 min 處理之 SEM 照片	68
圖 4-21	IN-738 冷噴鋅試片經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之金相照片	69
圖 4-22	IN-738 冷噴鋅試片經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之 SEM 照片	70

圖 4-23	IN-738 冷噴鋅試片經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之 SEM 照片	72
圖 4-24	IN-738 冷噴鋅試片經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之 SEM 照片	72
圖 4-25	IN-738 冷噴鋅試片經全程熱處理後之 EDS Mapping 分析	73
圖 4-26	IN-738 冷噴鋅試片經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之 TEM 照片	74
圖 4-27	冷噴鋅試片經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之 TEM 與 EDS 分析	75
圖 4-28	IN-738 冷噴鋅試片在相同真空熱處理爐清爐前後之 XRD 繞射分析.....	76
圖 4-29	IN-738 冷噴鋅經 1205°C/1h 處理(未清淨爐體)試片之 SEM 照片	77
圖 4-30	IN-738 冷噴鋅 As-sprayed 試片與 IN-738 粉末 XRD 繞射峰值.....	79
圖 4-31	NiCrAlY 粉末經不同製程之 XRD	80
圖 4-32	Ni 粉末經不同球磨時間之材料性質	81
圖 4-33	IN-738 冷噴鋅試片經不同熱處理後 XRD 分析	83
圖 4-34	IN-738 冷噴鋅試片 As-sprayed 之微硬度分析.....	84
圖 4-35	IN-738 冷噴鋅試片經 1205°C/10min 處理之微硬度分析.....	85
圖 4-36	微硬度壓痕附近之 SEM 照片	87
圖 4-37	IN-738 冷噴鋅試片經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之微硬度分析.....	88

表目錄

表 3-1	冷噴鋕粉末成分分析結果(wt%)	41
表 4-1	圖 4-17(a)中 EDS 成分分析	64
表 4-2	IN-738 As-sprayed 試片 EPMA 分析	66
表 4-3	IN-738 粉末與塗層 EPMA 分析	82



第一章 前言

鎳基超合金的發展從 1930 年代開始[1]，大部分用於發電機、飛機引擎等高溫工作環境。圖 1-1 為各年代鎳基超合金與絕熱塗層之工作溫度表[2]。圖中可見鎳基超合金的製程中引進了真空熔煉(1950)、方向性固化(1967)與單晶葉片(1968)[3-5]，現今之鎳基超合金最高可於 1250°C 左右之工作環境下運轉。圖中可見超合金葉片表面覆蓋一層絕熱塗層(Thermal barrier coating)，可再提高其工作溫度，故目前除了提升超合金之高溫強度外，如何製作出可耐更高溫之絕熱塗層也是各公司的發展目標。

在目前使用於火力發電廠的超合金葉片中，絕熱塗層之噴塗方式有擴散塗層、白金電解塗層、高速火焰噴鋅、大氣電漿噴鋅、真空電漿噴鋅與電子束物理蒸鍍法，各製程分述如下。

(1) 擴散塗層(Diffusion coating)：

常見之擴散塗層為鋁化擴散塗層，製程為將鋁粉和超合金葉片一起放入爐中加熱，葉片表面會與鋁粉形成氧化鋁塗層，可提升葉片之高溫抗腐蝕能力[6]。

(2) 白金-鋁塗層(Platinum modified aluminide)：

葉片表面清除乾淨後，將葉片浸入含有 $H_2Pt(OH)_6$ 之電解液，通以脈衝電流四個小時後，可得到厚度約 $10\mu m$ 之白金塗層，隨後再使用化學氣相沉積鋁塗層於白金塗層外側，在高溫下，白金-鋁塗層會因擴散而進入基材[7]，於表面形成更穩定之氧化層。

(3) 大氣電漿噴鋅：

此噴鋅製程由火焰噴鋅改良而成，熱源為電漿，將粉末以高溫熱源加熱成半熔融態，再使用高壓惰性氣體將粉末通過電漿形成熔融態並噴覆於工件表面[8]。與傳統火焰噴鋅相比，電漿噴鋅具有堆積速度快、材料限制少與塗層性質較優良等優點。以此製程方式，於電廠葉片噴塗一層陶瓷膜，可使葉片具備高溫抗蝕能力。此製程已實際用於大多數一級、二級葉片表面。

(4) 真空電漿噴鋅：

真空電漿噴鋅與前述之大氣電漿噴鋅相同，但在施鋅時於真空腔體內進行，具有塗層氧化程度較低且緻密性高等優點[9]，本製程需將工件預熱到 700°C 以上，藉

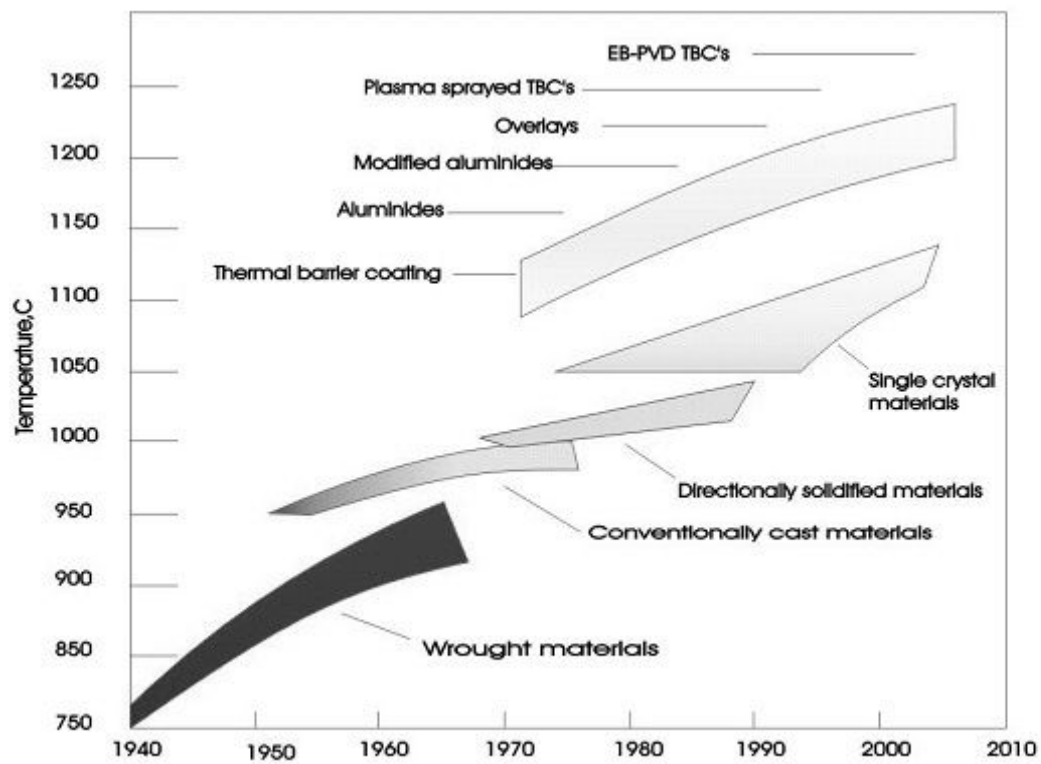


圖 1-1 超合金與絕熱塗層之發展[2]。

以降低葉片內部應力，使鍍層不易剝落而形成更穩定之保護膜。

(5) 電子束物理蒸鍍法：

使用高能電子轟擊靶材，靶材的材料受熱蒸發而沉積於工件表面[10]，此種方法可以調整轟擊靶材之電子束能量，讓兩種熔點差異很大的材料均勻蒸鍍於工件上，甚至可以蒸鍍陶瓷絕熱層。電子束物理蒸鍍法之鍍層為柱狀結構，具有比電漿噴鋅和白金電解塗層更好的高熱抗腐蝕能力。

(6) 冷噴鋅(Cold spray)：

將粉末以高壓惰性氣體噴出，讓粉末以 600~1200 m/s 之高速撞擊工件，與傳統熱噴塗相比，冷噴鋅塗層具有高緻密性與低氧化程度等特點，是目前應用於絕熱塗層的新技術。

冷噴鋅之原型於 1980 年代由俄羅斯研究機構 Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science (ITAM of RAS)所提出[11]，主要研究超音速移動之兩相行為，直到 1990 年代才將此技術用於塗層領域。除了絕熱塗層之噴塗以外，亦有文獻指出[12]，此方法亦可用於模具之修補與工件成型(圖 1-2)。目前冷噴鋅在管件之抗腐蝕塗層上有良好的應用，即使是 12 公尺長之管件亦可進行冷噴鋅，與常見之表面處理與熱噴塗相比，冷噴鋅不僅可以噴管壁外側，亦可於管內側進行噴鋅。

自 1980 年代開始俄羅斯提出冷噴鋅概念，R&D 公司在 1997 年將冷噴鋅技術帶進北美的航空產業，而後 DaimlerChrysler 公司在 2001 開發成功，目前朝向低氣壓噴鋅以及輻射狀送粉技術之開發為目標，希望能開發出送粉量更大、載流氣體溫度更高之可攜式冷噴鋅設備。

冷噴鋅技術會議在 2000 年於加拿大以熱噴塗學會之分會型式發表，立刻受到噴塗界的矚目。該年會議論文主要來自俄羅斯、德國與日本等國，因冷噴鋅之噴塗原理與傳統熱噴塗大相徑庭而受到高度關注。相關論文數量在 2001 年時為 10 篇，到 2006 年之國際會議與期刊論文合計已超過 100 篇，可預測此技術將會在噴塗領域漸受重視。

冷噴鋅之噴塗主要由高壓惰性氣體帶動粉末以進行施鋅，高壓氣體帶動粉末射流通過拉瓦節噴嘴後，可使粉末具有超音速之速度。研究發現粉末至少需具有 500 m/s 之速度才可噴塗於工件表面。使用於冷噴鋅之惰性氣體為氦氣與氮氣，雖然文獻皆指出使用氮氣可以得到良好的堆積效率與低孔隙率，但因成本考量，本實驗

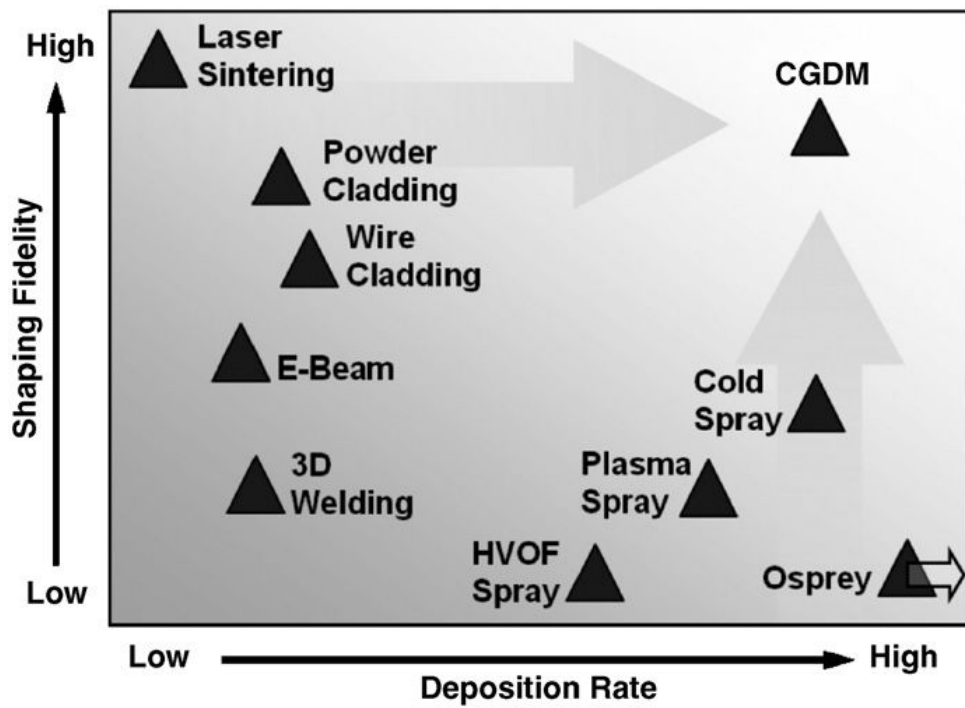


圖 1-2 各種成形製程之堆積效率與成形精準度示意圖[12]。

只使用氮氣做為冷噴鋅之載流氣體。冷噴鋅與傳統熱噴塗製程有相當大的差異，在施鋅時粉末以固態噴塗於表面。與熱噴塗製程相比，冷噴鋅塗層孔隙率低、氧化程度低，且噴塗層具有較小之殘留壓應力，可適用於鎂合金等之熱敏感材料及精密模具之修補。



第二章 文獻回顧

2-1 冷噴鋅製程

冷噴鋅(Cold spray or Cold gas dynamic spray)技術於 1980 年代，由蘇聯研究人員，Alkhimov 等人於 1990 發表第一篇論文[11]，最初之研究為風洞中金屬粒子與靶材撞擊之現象描述。經過十年後在加拿大之熱噴塗學會中受到各界關注，隔年德國 CGT 氣體公司將冷噴鋅系統商業化，目前冷噴塗技術之應用於精密模具修補、絕熱抗磨耗塗層噴覆、工件成形與電廠葉片修補等方面。圖 2-1 為各種主要噴塗製程之溫度與粒子速度分佈圖[13]，圖中可見常用之電漿噴鋅與高速火焰噴鋅之溫度皆遠遠高於冷噴鋅，故冷噴鋅在某些具有特殊用途之塗層上有很好的噴覆效果，目前冷噴鋅設備之發展主要為高壓低溫型、高壓高溫型、低壓攜帶型及低壓音速型等四種類別。

冷噴鋅與熱噴塗相比有以下之優點：

- (a)可避免塗層氧化或產生有害相。
- (b)可噴覆對熱較敏感物質。
- (c)可回收粉末(100%回收是有可能的)。
- (d)可達高密度與高硬度之冷加工鍍層。

2-1-1 冷噴鋅製程原理

冷噴鋅之實驗裝置分為高壓氣源、粉末供給系統(含進料、混粉與加熱)、氣固兩相射流系統與噴塗裝置(試片走台與氣體回收系統)四大部分。在最關鍵之噴嘴方面，由高壓氣體帶動粉末顆粒進行噴覆。圖 2-2 為冷噴鋅設備示意圖，氣體分為兩部分送入，一部分氣體通過加熱器，讓氣體受熱膨脹且可提高噴覆效率，另一部分氣體通過送粉器，將粉末以固氣雙相狀態進入拉瓦爾噴嘴(Laval nozzle)，載流氣體中具有高速動能的粉末撞擊工件表面後經過塑性變形而成塗層。由上可知，冷噴鋅並未施加高熱量於塗層，但塗層存有殘留壓應力[14-15]，因塗層可控制在 50 μm ~ 10 mm 之間，故亦有人考慮使用冷噴鋅製程於工件成形。

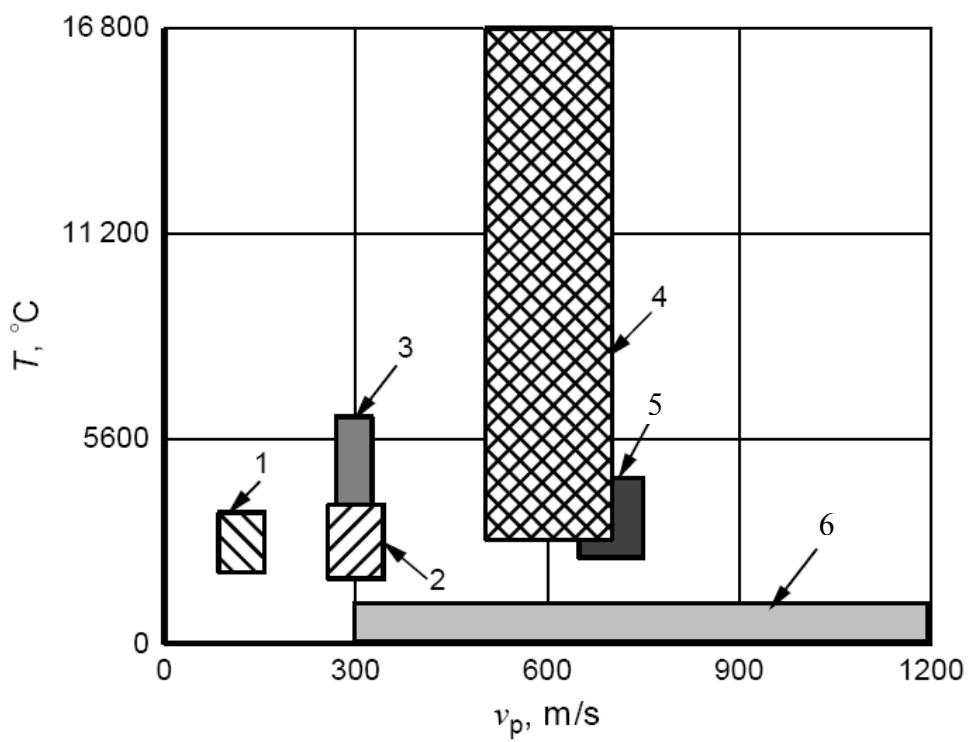


圖 2-1 各種不同噴塗製程之溫度與粒子速度分佈：1-低速電漿噴鋅；2-高速電漿噴鋅；3-電弧噴鋅；4-電漿噴鋅；5-高速火焰噴鋅；6-冷噴鋅[13]。

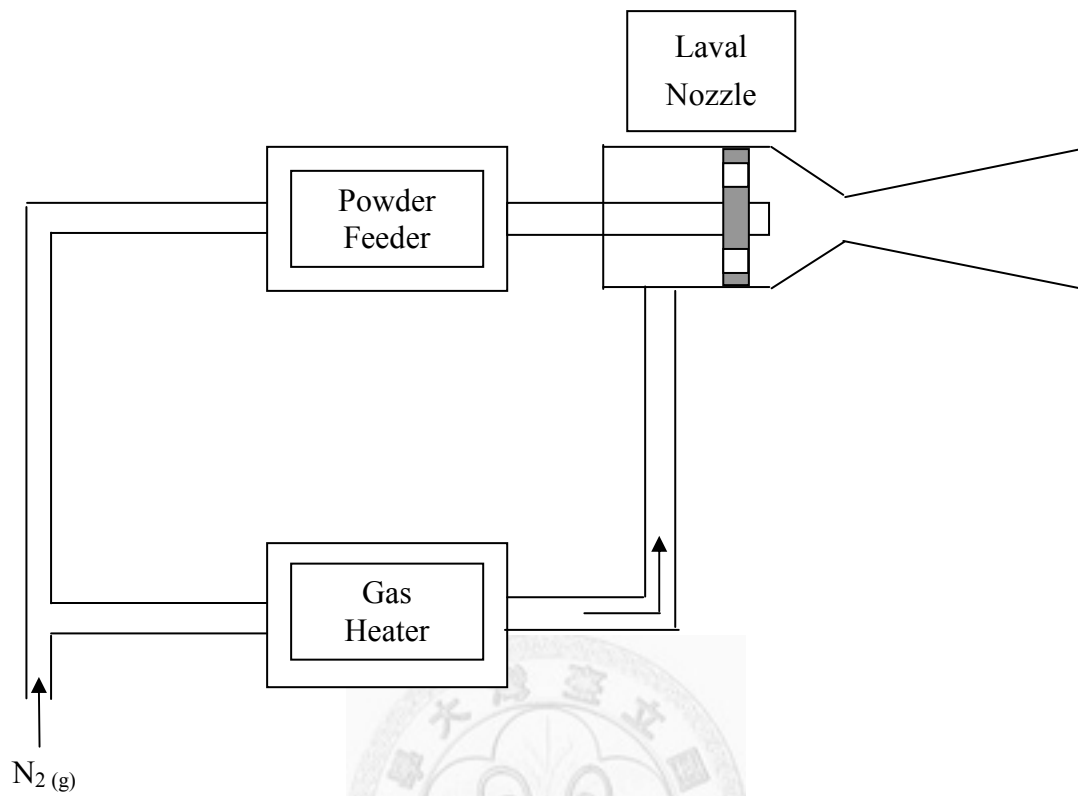


圖 2-2 冷噴鋅設備示意圖。

Van Steenkiste 將冷噴鋅之鍍層鍵結分成四個階段 [16]，圖 2-3 為其所提出之鍵結四階段示意圖。第一階段冷噴鋅顆粒高速撞擊在基材表面，使表面坑洞化 (Cratering)。坑洞化可去除基材表面之氧化層，使得基材與所噴覆之顆粒更容易形成鍵結。第二階段為已噴覆之顆粒開始形變 (Deformation) 與重新排列 (Realignment)，圖 2-4 為此階段較詳細之示意圖，圖中虛線為顆粒在撞擊前之原始體積，在適當之載流氣體溫度下，顆粒經過形變可以使塗層內之孔隙減少。第三階段為顆粒與顆粒間進行冶金接合 (Metallic bond)，塗層內部隨著後續之顆粒噴覆使得空隙減少。第四階段需要更多的動能才會進行，此階段之塗層進行更緊密之接合，塗層會受到後續顆粒之撞擊而有加工硬化之現象。

圖 2-5 為冷噴鋅鋁塗層之橫截面金相，將鋁噴覆至 83 μm 之厚度使之輕微腐蝕後拍照。圖中可以清楚的見到圖 2-3 之一到三階段，最左側之塗層內部空孔最少，最外側之塗層孔隙較多，而塗層中段因為受到第三階段之影響而孔隙較外側少。

在 1980 中期，學界認為顆粒無法在固態時沉積於另一固體表面，至少要將粉末加熱到熔融或半熔融態才有可能沉積 [17]。有此項論點的原因在於早期實驗僅在風櫥內進行，噴覆率低的原因是被鍍物尺寸比噴嘴小很多，且工件亦被限制在小尺寸，因為尺寸之增加會導致效率降低。自 1990 年第一篇關於冷噴鋅離形之論文發表於世 [11]，在 2000 年熱噴塗學會中受到各界的矚目 [18]，至今已有多種不同材料噴覆研究報告。這些材料包含鈦粉末之沉積 [19]、銅塗層之沉積 [20]、鎳粉末之變形 [21]、鎂粉沉積於鋁合金表面 [22]、絕熱塗層 MCrCoAlY 之噴覆 [23] 及 WC-Co 之噴覆研究 [24]。

目前因儀器之限制並沒有辦法直接觀察數十 μm 粉末在極短時間之變形，故有文獻使用高速鐵球或銅球來模擬冷噴鋅粉末撞擊之情形 [25]，學術界也有使用有限元素分析法來模擬冷噴鋅之鍵結過程 [26-27]。大部分文獻使用銅粉或鋁粉進行模擬之分析與實驗 [16, 20]，這是因為鋁的密度較低，粉末速度可以達到 1000 m/s，另外鋁的熔點較低，溫度稍微提高一些也可以觀察到粉末之融熔態。圖 2-6 為單一顆粒撞上基材之經有限元素分析法之時間演進圖，圖 2-6(a) 為顆粒接觸基材之瞬間，圖中可見顆粒撞擊到基材後，與基材接觸之界面變形，圖 2-6(d) 可見在顆粒之兩側有物質噴流射出 (Jet) 之情形。

當冷噴鋅顆粒以撞擊基材表面時，因速度已超越音速，在撞擊時衝擊應力超

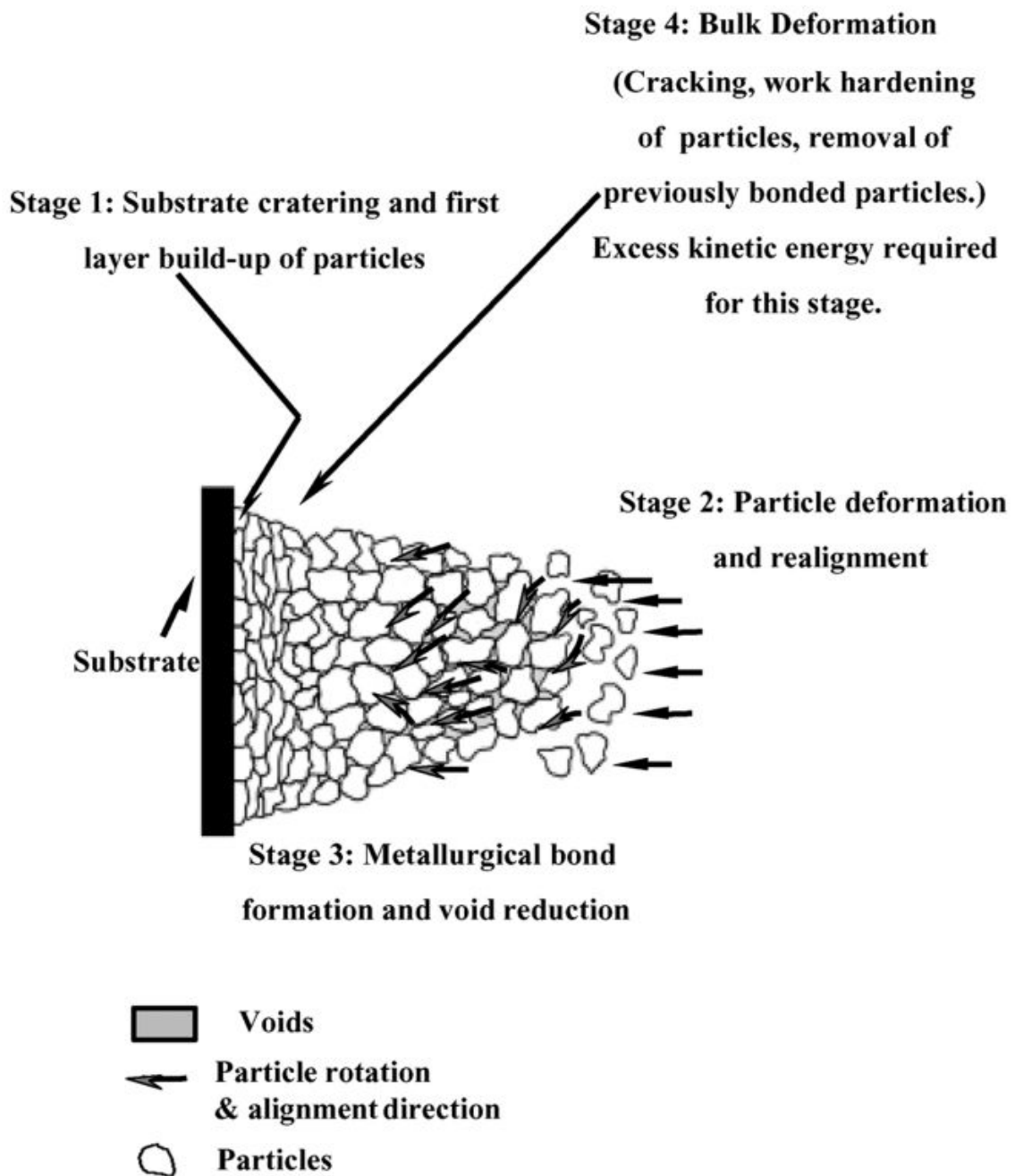


圖 2-3 冷噴鋁塗層形成之各階段[16]。

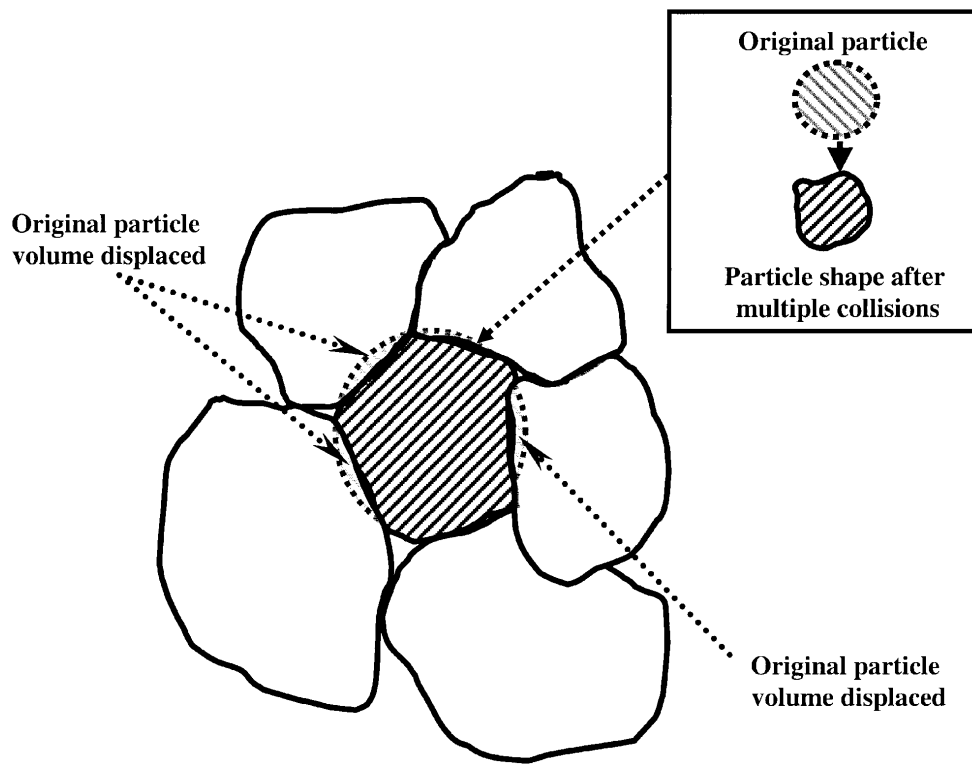
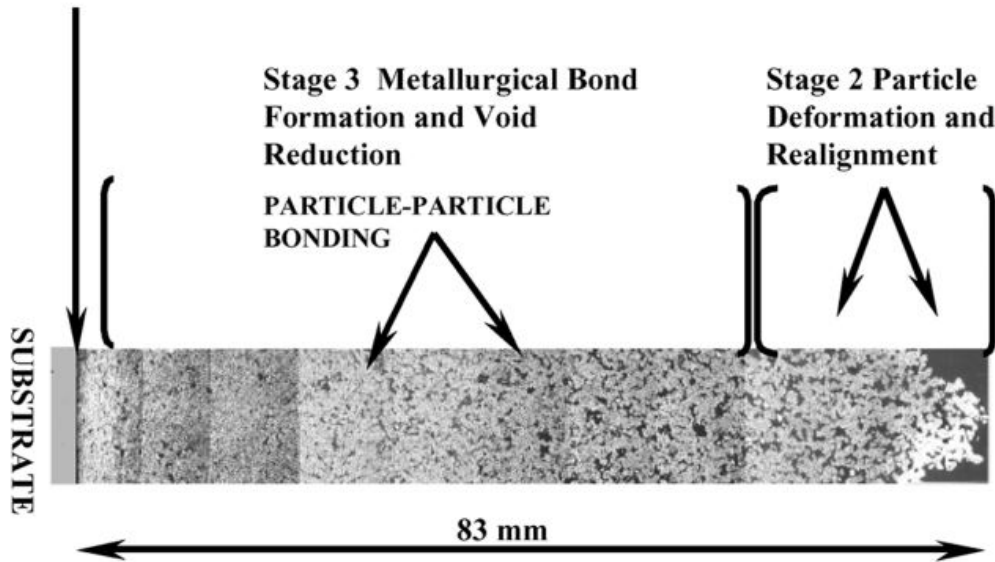


圖 2-4 圖 2-3 之第二階詳細示意圖[16]。

Stage 1 Substrate cratering and first layer build-up of particles.

Carrier gas: N₂ (315°C)



ALUMINUM COATING ON ALUMINUM SUBSTRATE

(slightly etched) 100x

圖 2-5 特厚鋁塗層之冷噴鋅塗層鍵結之三個階段[16]。

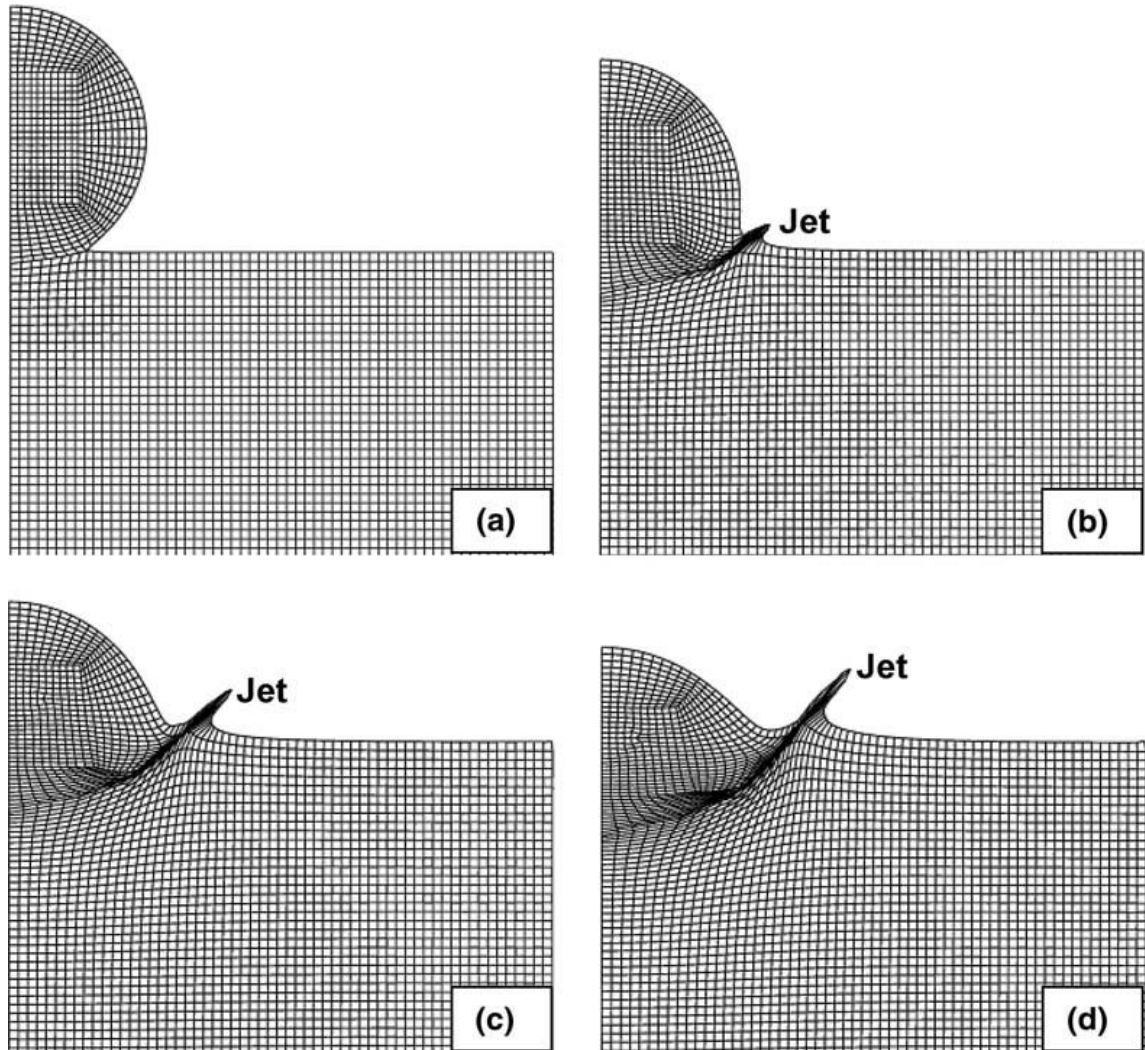


圖 2-6 顆粒與基材接觸與時間關係之模擬：(a) 4.4 奈秒；(b) 13.2 奈秒；(c) 22.0 奈秒；(d) 30.8 奈秒[25]。

越物質之降伏點，使得固體的性質有如液體一般[28-29]。當粒子撞擊表面瞬間，衝擊波從兩邊之接觸點開始傳遞(圖 2-7)，此時該區域的壓力和溫度皆提昇，形成物質噴流射出(Jet)區域(圖 2-8)[26]，隨著接觸時間增加，顆粒和基材接觸面積增加，最後形成鍵結。

圖 2-9 為不同顆粒半徑與粒子速度所產生之不同現象之示意圖[13]，當顆粒撞上物體表面時，有可能產生反彈、黏附於表面或是穿透進入物體，以下依照撞擊速度(v_p)與顆粒半徑(d_p)分類敘述之。

(1) 低速度顆粒之衝擊：

低速度($v_p \approx 1\sim 100$ m/s)與小顆粒($d_p \approx 0.1 \sim 1.0$ μm)在撞擊後顆粒可黏附在表面，主要鍵結力為凡得瓦力和靜電力[30-31]，速度最低極限為 1 m/s，經其他實驗結果顯示，顆粒半徑愈大，則黏附力愈大，且粒子半徑和速度降低，有助黏附力之提昇[32]。

(2) 超音速衝擊：

衝擊速度($v_p \approx 2000\sim 3000$ m/s)，在衝擊時固體所受應力超越物質之降伏點(Yield point)，使得固體的性質有如液體一般。當一超音速粒子接觸到固體表面時，衝擊波從接觸點開始往兩方傳遞(圖 2-7)[13]，此時該區域的壓力和溫度開始提昇，隨著接觸時間增加，雙方接觸面積也增加。圖 2-10 為單一鋁顆粒以冷噴鋅製程噴覆於 PZT 之照片，圖中可見鋁顆粒與 PZT 材料之界面。

(3) 超深度穿透衝擊：

將粒子以聚能爆炸或空心裝藥方式(Hollow charge explosion)方式將顆粒加速度 1000 ~ 3000 m/s，爆炸時間約在 500 μs 內，在這段期間顆粒需承受 10 GPa 的壓力。當顆粒尺寸在 100 μm 時，顆粒穿透深度約是顆粒尺寸之 1000 倍到 10000 倍，此現象稱為超深度穿透現象(Super deep penetration, SDP)，為圖 2-9 中 SDP 區域之範圍內。

(4) 沖蝕衝擊：

衝擊速度($v_p \approx 5\sim 300$ m/s)且顆粒半徑為($d_p \approx 30\sim 500$ μm)對表面造成之影響為沖蝕(Erosion)現象，在經過長時間的沖蝕後，物體表面會有嚴重變形，並附帶有質量損失之情形。根據其他研究結果指出，較硬脆的物質其沖蝕現象較嚴重[33]，而具有延性之金屬較能抵抗沖蝕[34]。

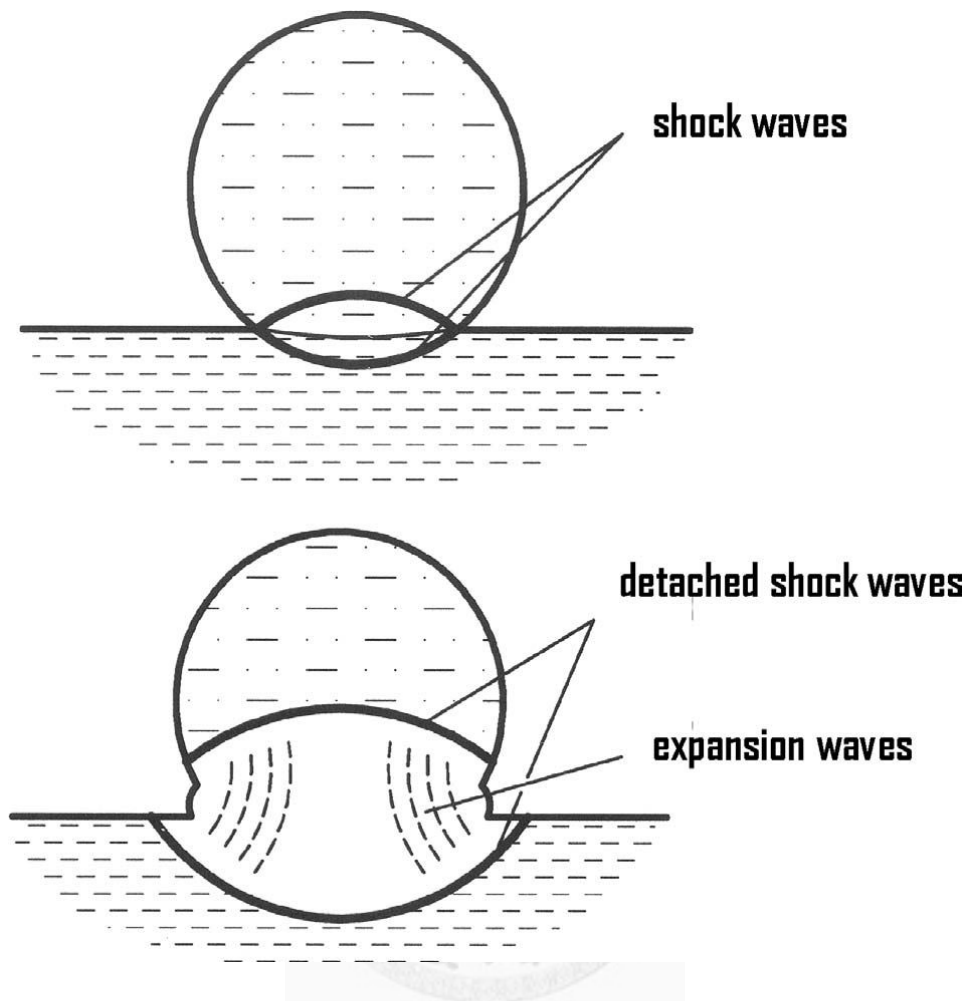


圖 2-7 超音速粒子撞擊產生衝擊與擴展波示意圖[13]。

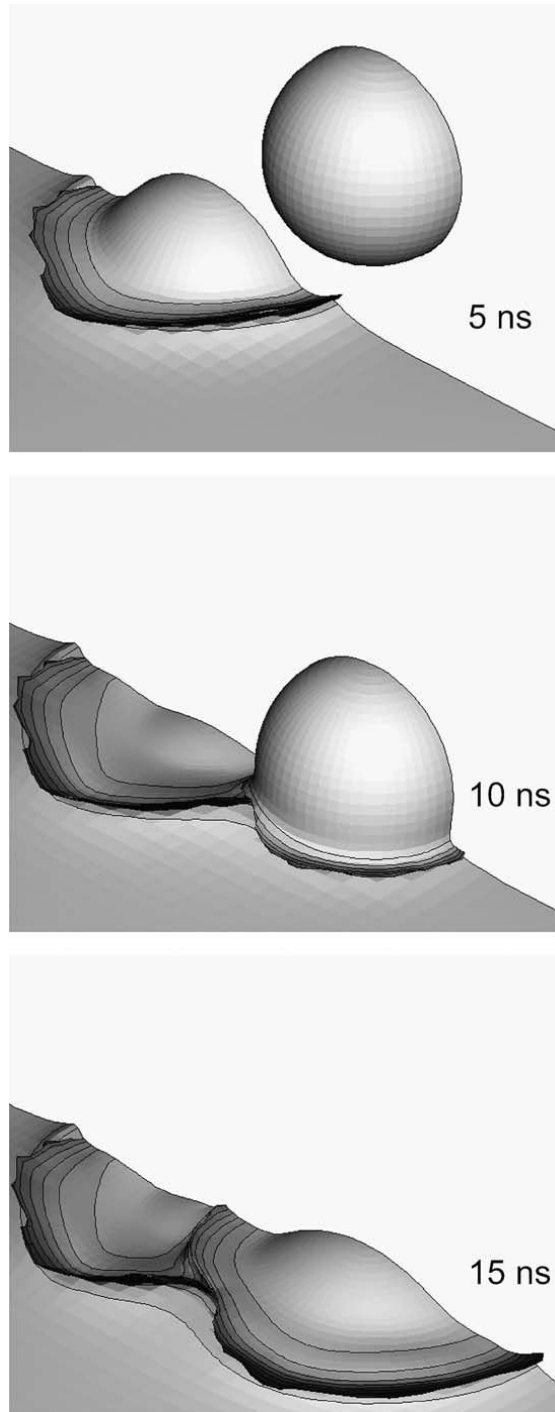


圖 2-8 冷噴鋅顆粒撞擊之三維模擬示意圖[26]。

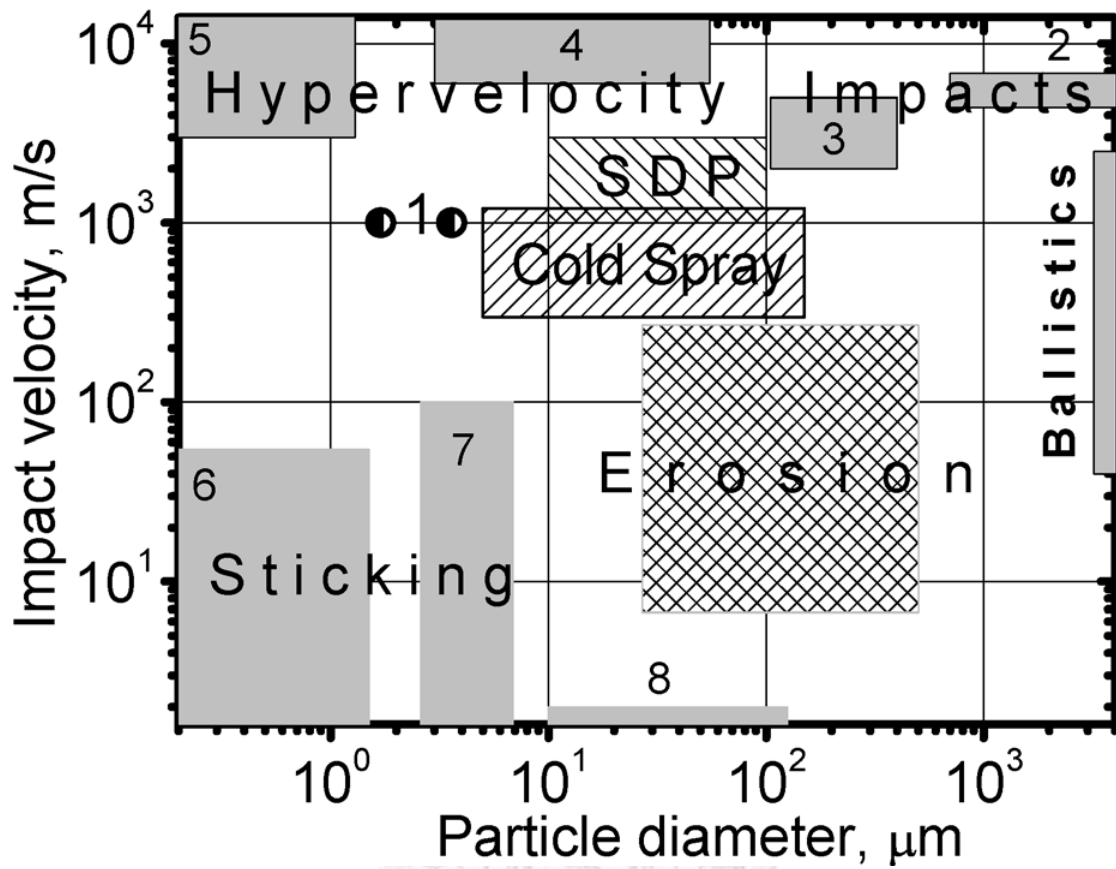


圖2-9 顆粒速度與顆粒半徑對撞擊固體表面之影響[13]。

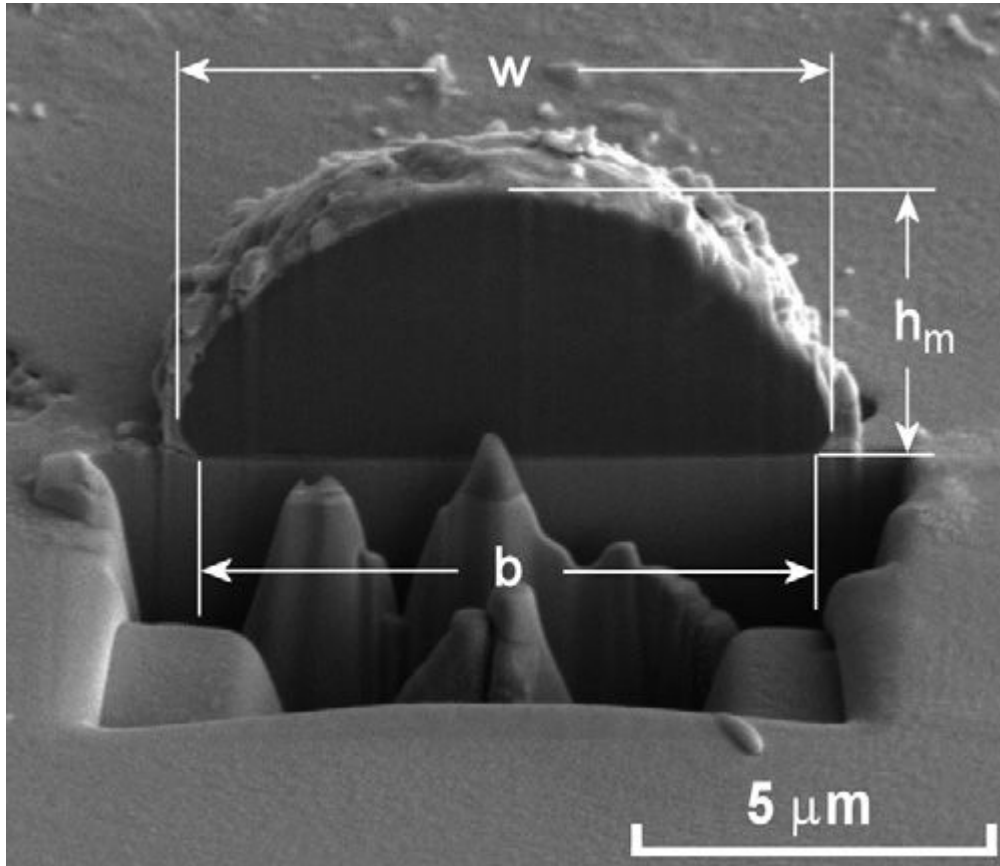


圖 2-10 FIB/SEM 觀察鋁顆粒堆積在 PZT 表面上之情形[35]。

2-1-2 冷噴鋅製程設備之演進

自從商用型冷噴鋅儀器問市之後，除了儀器之加熱器、送粉器之改良以外，噴嘴部分亦有大量之人力投入加以改良[36]。改良後的噴嘴大大地改善早期冷噴鋅所不能做到的程度。對於大部分噴覆系統而言，很難將噴覆區域縮小於一點，這是因為高壓氣流一離開噴嘴即快速膨脹，技術上所能做到最小之噴覆點為 2 到 10 mm。若要噴覆更細緻的點，則需要遮罩將工件其餘區域蓋住。Van Steenkiste 申請之專利提出了在噴嘴內部加入雙圓錐集中器(Biconical concentrator)(圖 2-11(a)) [37]，此裝置可將含顆粒之氣流收縮，可以得到非常小尺寸之噴覆點。另一早期噴嘴之缺點為送粉固定，初期之噴嘴只有一個送粉道，在進行噴鋅時無法改變粉末種類，亦無法改變粉末成分。故開發出在噴嘴擴張處加入另一送粉道(圖 2-11(b)) [38]，這樣的裝置可以在冷噴鋅製程時改變粉末組成，甚致可以改變粉末的種類，讓兩種不同之粉末在冷噴鋅製程中鋅在一起[39]。傳統噴嘴之收縮部容易受到粉末撞擊而損傷，傳統之噴嘴在損傷後需要將整個噴嘴換掉，但冷噴鋅之噴嘴又因其形狀特殊，加工複雜而使得噴嘴價格不低。針對這一問題有專利提出將收縮部設計成可替換型式(圖 2-11(c)) [40]，當收縮部分受到損傷時可以進行更換，而不必更新整根噴嘴。

若要製備優異且緻密的塗層，某些製程需要用昂貴的氦氣做為載流氣體，為了降低使用氦氣之成本，氦氣循環系統(Helium-recycling system, HRS)使用於冷噴鋅製程中(圖 2-12(a)) [36, 41]。HRS 之操作分為五個階段，首先將氦氣打入高壓儲存槽內，此儲存槽連接到冷噴鋅之噴嘴，並隨時準備以 2.5 MPa 的壓力進行噴鋅。在進行噴鋅時這些氣體並沒有直接逸散進入大氣，而是留在特殊設計之密封腔體內(圖 2-12(b))。密封腔體內的氦氣會被導入一較低壓力之暫時儲存槽(2 MPa)，再進行去除其他雜質氣體程序(N_2 、 O_2 等氣體)。去除掉雜質氣體後的氦氣加壓送到原始儲存槽(15 MPa)，以進行後續之噴覆製程。不可避免的，在氦氣回收的過程中會有部分氦氣在純化過程中逸散，且回收之氦氣中也會摻有少量的氦氣，但考量氦氣之成本約為氮氣之三十倍，若使用這套系統則可以使氦氣之成本降低為十分之一，且氦氣之回收率可以達到 70% [12]，故使用這套系統是相當適宜製備高品質冷噴鋅塗層。

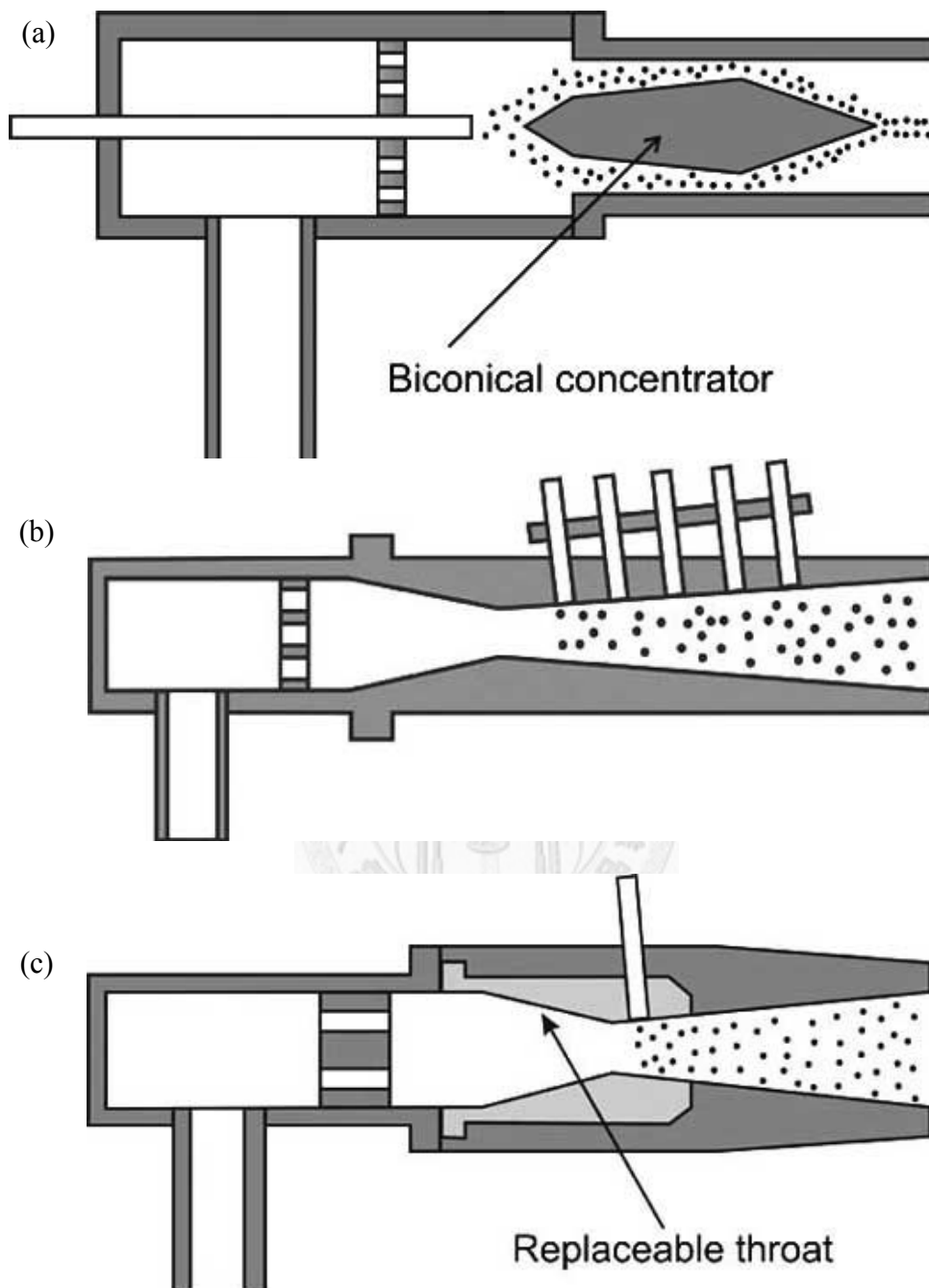


圖 2-11 各種不同冷噴鋅噴嘴設計：(a) 在噴管內部置入雙圓錐集中器；(b) 噴嘴擴張部加入另一送粉道；(c) 將收縮部設計成可更換部件[36]。

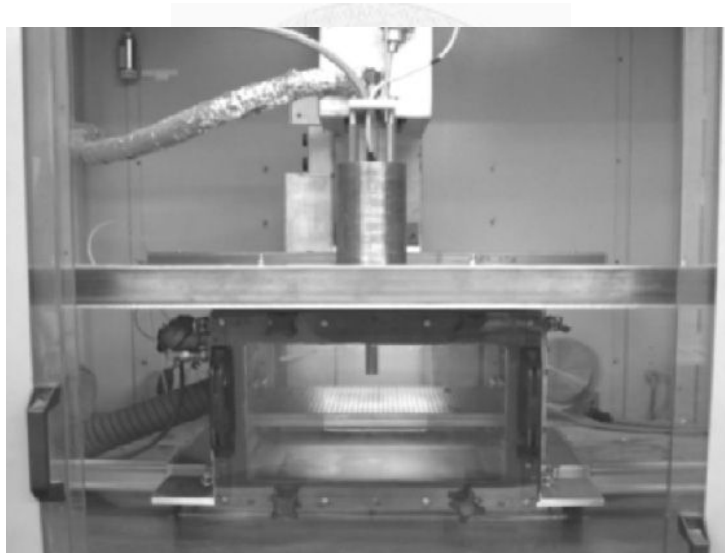
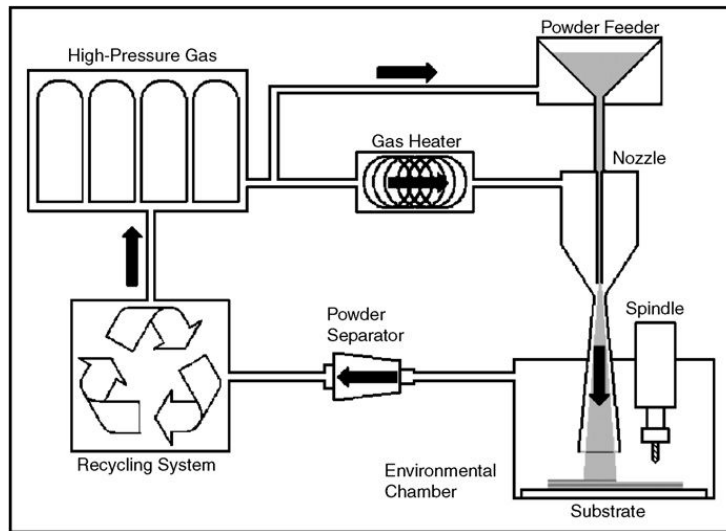


圖 2-12 氮氣循環系統：(a) 循環系統示意圖；(b) 冷噴鋅系統中置入密封腔體以回收氮氣[12]。

2-1-3 製程參數與堆積效率

圖 2-13 為室溫下之堆積效率研究數據[42]，圖中 k_d 為堆積效率，其定義為噴覆於試片上粉末質量除以總共使用之噴覆粉末。圖中可見若粉末未達到一定速度，則無法堆積於工件表面。每一條堆積效率之圖形為雙曲線，Papyrin 定義 $0.5 k_d$ 之速度為 v_{cr} [43]，當顆粒具有 v_{cr} 以上之速度時，堆積效率(k_d)會大幅提昇到 0.5~0.7。故若要有良好的堆積效率，則要讓顆粒具有一定的速度。以下依照各參數對堆積效率之影響分述之。

(1) 堆積效率與顆粒速度：

冷噴鋅製程載流氣體可以使用氮氣、氬氣或兩者之混合氣體。研究文獻指出，使用氮氣之載流氣體可使粉末具有較高速度(圖 2-14) [44-45]，相同溫度下顆粒在氮氣中的速度比氬氣中的速度提高 200 m/s。前述之文獻指出在相同溫度下若顆粒具有較高動能則堆積效率可以提昇，故 Schmidt 等人的研究結果顯示[27]，若使用氮氣進行冷噴鋅，堆積效率可以達到 80%且塗層孔隙率小於 10%，相較於使用氬氣之冷噴鋅，堆積效率僅有 60%，且孔隙率為 10~30%，可見若使用氮氣應可得到較優異之塗層，但以成本考量冷噴鋅應該使用之氣體，選擇氮氣較為適合。從氣體之成本考量，氮氣之成本為氧氣之三十倍，雖然粉末使用氮氣之堆積效率較高，綜合這兩種因素推算氮氣之成本為氧氣之兩倍到三倍不等[12]，故目前工業界與學界之主流仍以氮氣為主。

(2) 堆積效率與載流氣體溫度：

早期實驗大多使用銅或鋁來進行冷噴鋅參數之試驗，這是因為鋁的熔點與密度較低，鋁粉較容易加速，在室溫下即可進行堆積成形，但對於高熔點或硬度較高之材料則無法於室溫下進行冷噴鋅製程。圖 2-15 為噴塗 Ti 粉末之溫度對堆積效率曲線，圖中可見若載流氣體低於 160°C，Ti 粉末完全無法堆積，其他研究結果亦顯示，提高載流氣體溫度有助於堆積效率之提昇(圖 2-16) [19]，這是因為大部分材料在高溫時軟化，溫度之提昇有助於顆粒與基材間之鍵結，且 v_{cr} 也會降低，故目前也有以雷射(Laser)輔助成形之冷噴鋅設備[46]。

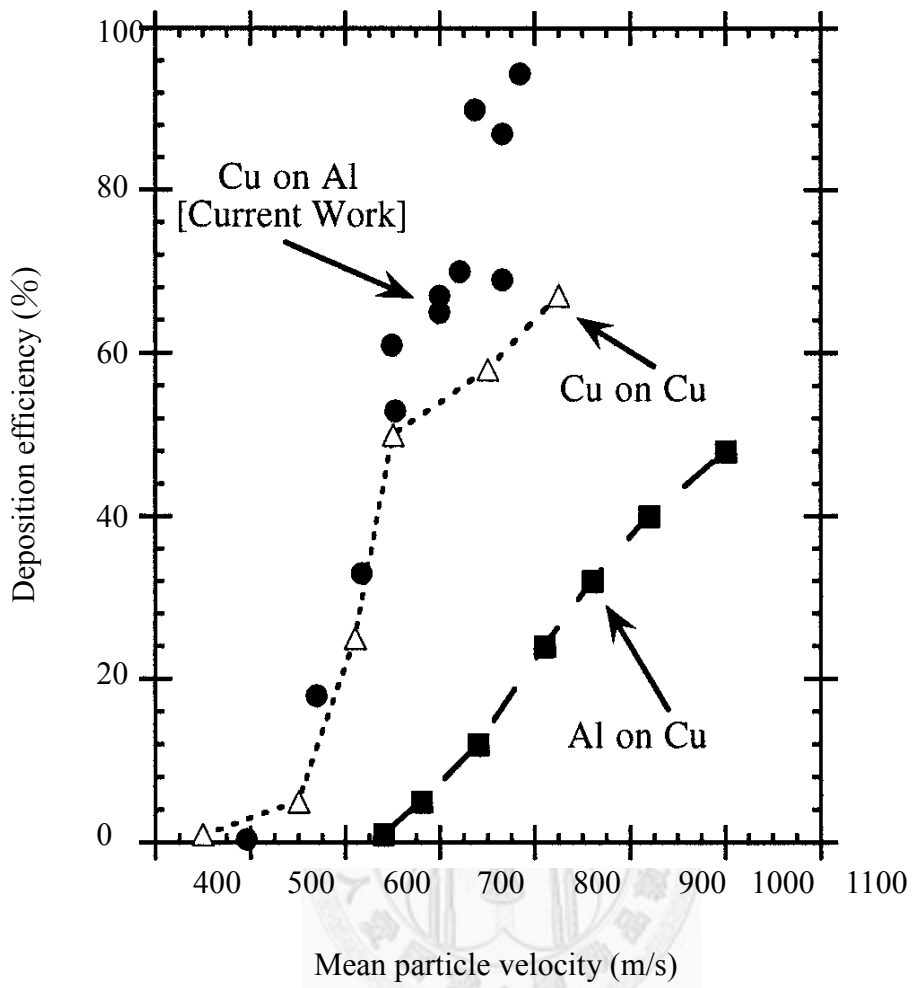


圖 2-13 不同粉末速度之堆積效率[42]。

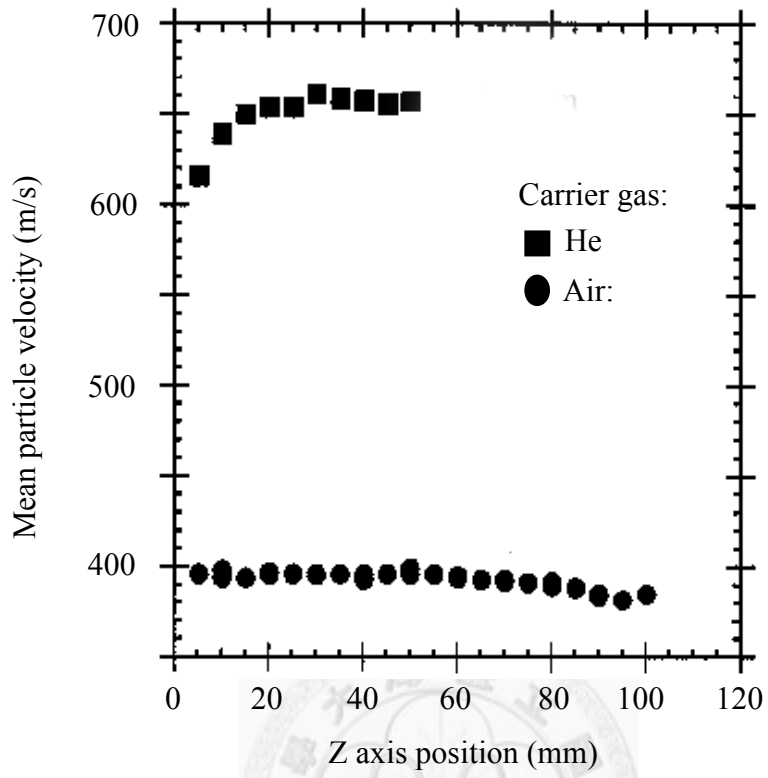


圖 2-14 銅顆粒於冷噴鋅之噴嘴中心速度[42]。

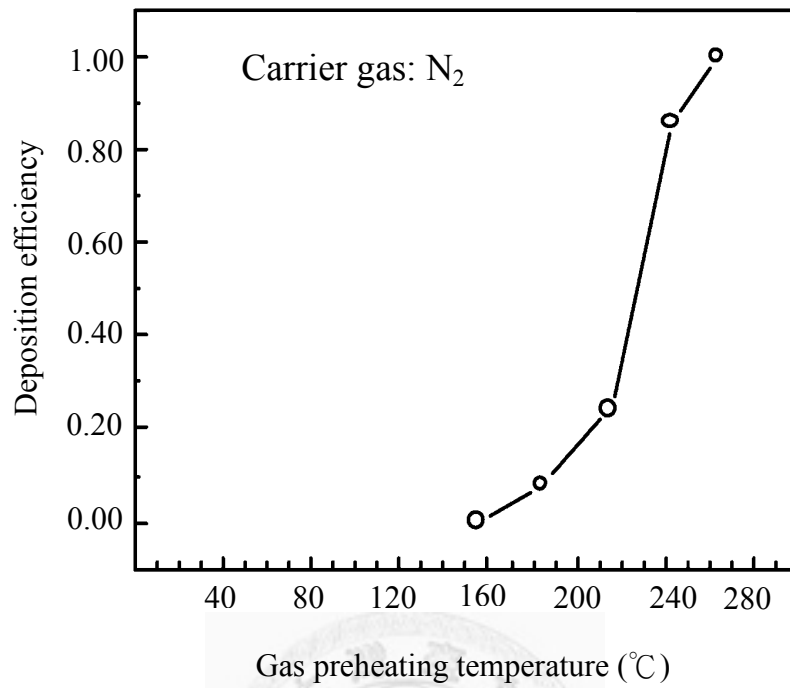


圖 2-15 不同溫度之氮氣對 Ti 粉末堆積效率之影響[19]。

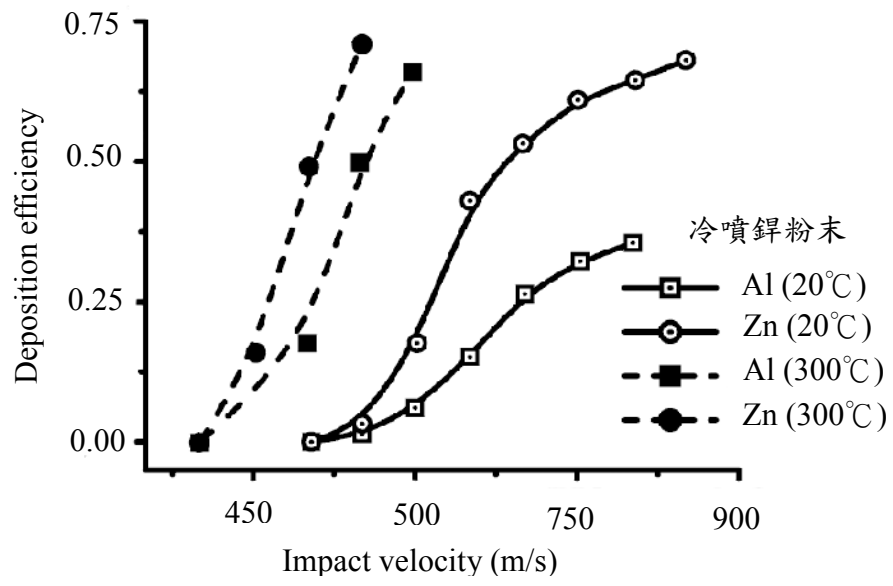


圖 2-16 不同載流氣體溫度與速度之堆積效率[13]。



(3) 堆積效率與材料種類：

Assadi 根據材料之降伏強度與熔點提出各物質之臨界速率公式[27]：

$$v_{crit} = 667 - 0.014\rho + 0.07(T_m - T_R) + 10^{-7}\sigma_u - 0.4(T_i - T_R) \dots\dots\dots(1)$$

ρ = 材料密度 T_m = 材料熔點

σ_u = 降伏強度 T_i = 材料撞擊時溫度

T_R = 293K

此公式顯示，強度愈強且熔點愈高之材料其臨界速度愈高，此公式並沒有考慮顆粒之粒徑，將粒徑的因素加入其中後如下[27]。

$$F_2 \cdot C_p \cdot (T_m - T_i) = \frac{1}{2} v_{crit}^2 \dots\dots\dots(2)$$

$$v^{th} = \sqrt{2F_2 \cdot C_p \cdot (T_m - T_i)} \dots\dots\dots(3)$$

$$v_{crit}^{th.mech} = \sqrt{\frac{F_1 \cdot 4\sigma_{rs} \cdot (1 - \frac{T_i - T_R}{T_m - T_R})}{\rho} + F_2 \cdot C_p \cdot (T_m - T_i)} \dots\dots\dots(4)$$

F_1 、 F_2 = 經驗常數 C_p = 比熱 σ_{rs} = 拉伸強度

將大部分常用之冷噴鋁材料以公式(1)算出之臨界速率製成圖 2-17(a)，再將公式(4)與實際實驗結果比較，可見對大部分材料並沒有很大的誤差(圖 2-17(b))，圖中可見只有低熔點的錫有很大的差異，其他材料大部分數據皆符合公式所導出之臨界速率。

(4) 堆積效率與噴嘴距離：

目前文獻並沒有特別針對材料之堆積效率與噴嘴距離做研究，這可能和冷噴鋁氣流特性有關。根據 Samareh 之研究指出[47]，冷噴鋁氣流中顆粒之速度分佈是呈現節點之分佈，亦即最高速度會出現在距離噴嘴數個不等的間距，且依據噴嘴之設計不同，最高速度的位置也會有差異。前述之文獻皆指出，噴嘴與工件之距離應該在 3 cm 內，而最佳距離則應該依實際噴覆材料與載流氣體溫度來做微調，以得到最佳的堆積效率。

(5) 堆積效率與噴嘴角度：

改變噴嘴角度也會對堆積效率有影響[48]，文獻上設計了傾斜角度從 30 度到 90 度之特殊走道(圖 2-18(a))來測量堆積效率，實驗結果發現堆積效率最佳的角度為 90 度(圖 2-18(b))，當噴嘴和工件垂直時有最佳堆積效率。實驗亦發現若角度低

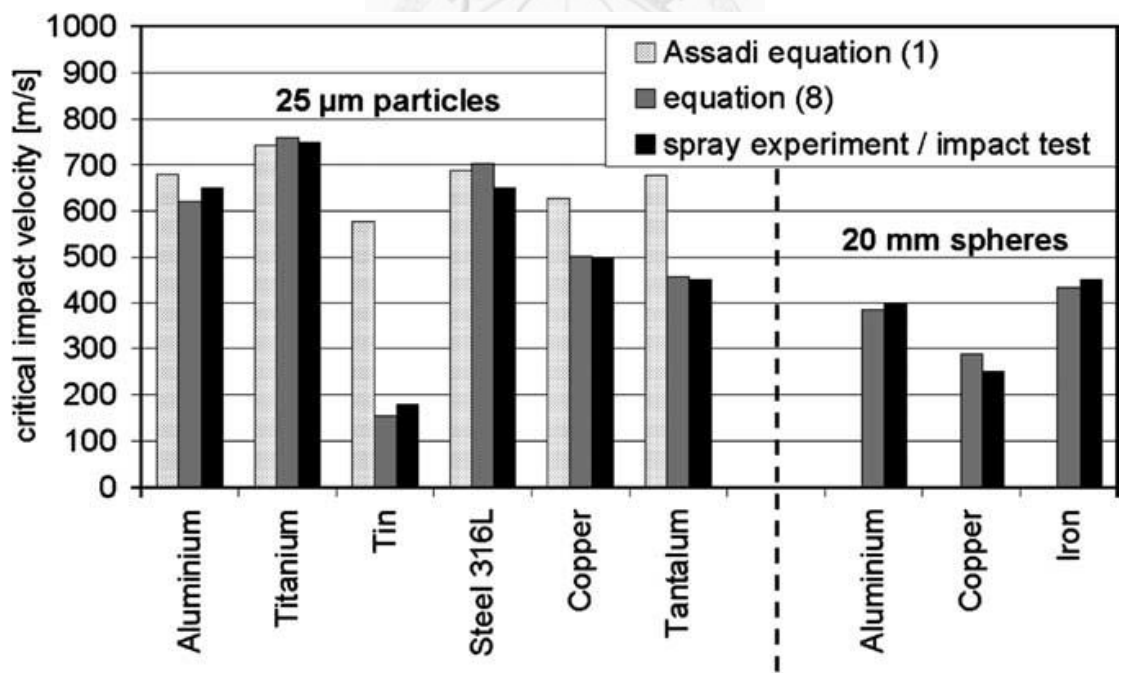
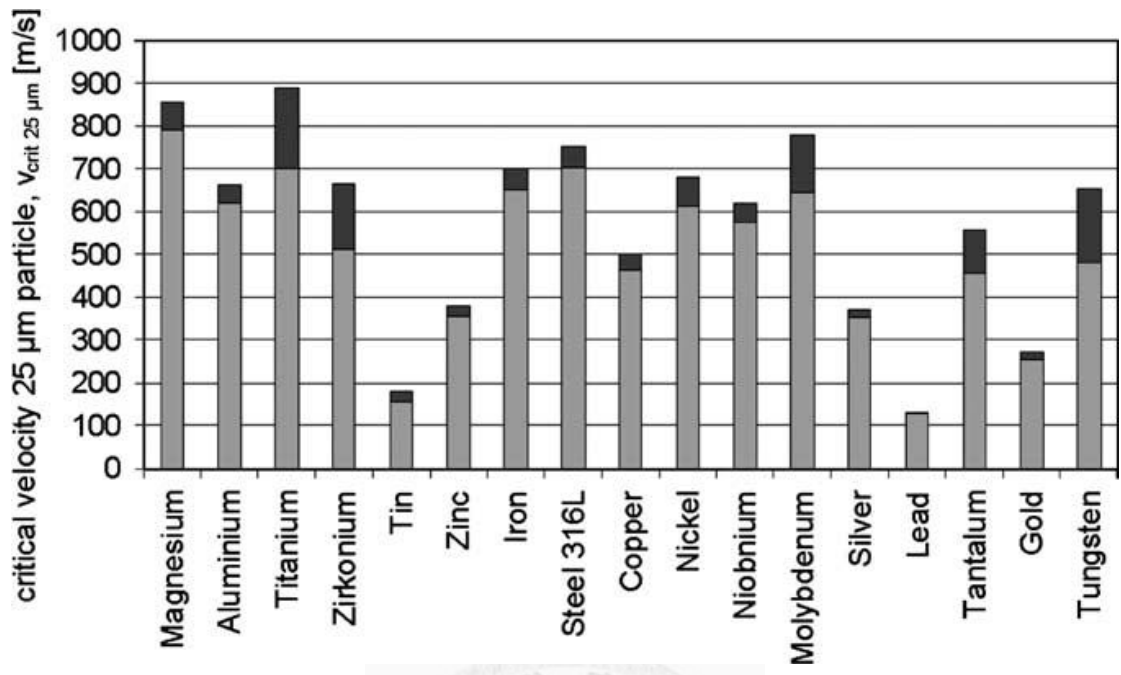


圖 2-17 不同材料之 v_{cr} 值：(a) 數值計算之 v_{cr} ；(b) 數值計算與實際實驗之數據差異[27]。

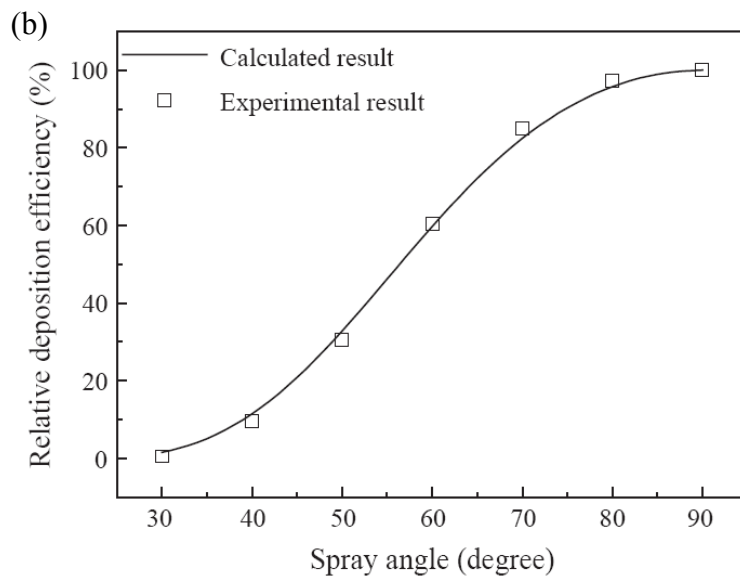
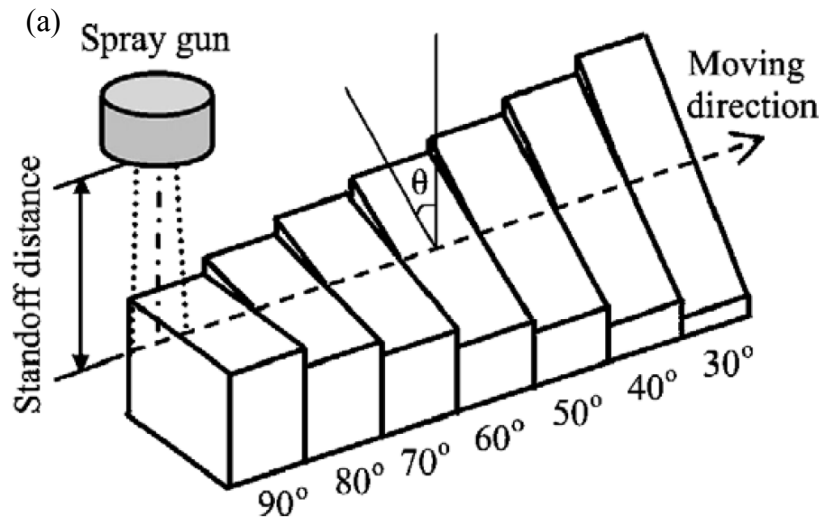


圖 2-18 噴嘴角度對堆積效率之影響：(a) 實驗流程；(b) 不同噴嘴角度之堆積效率[48]。

於 30 度堆積效率降為 0，冷噴鋅沒法對低於 30 度之工件進行噴覆，若工件需要噴覆之面為一曲面，目前商用之冷噴鋅儀器之噴嘴具有六軸以上之自由度，故可以輕易的針對曲面進行噴覆。

2-2 鎳基超合金

台灣電力公司綜合研究所目前將冷噴鋅儀器使用於製備 IN-625 合金塗層，並預期使用 IN-738 於一級與二級動葉片上。故以下針對鎳基超合金之發展與性質做一簡單的討論。

2-2-1 鎳基超合金之發展

超合金的發展始於 1930 年代，美國為開發能應用於高溫工作環境之合金而發展，超合金依成分分為鎳基、鈷基、鐵基三大類，其應用領域多為航太工業與發電廠之氣渦輪機葉片，這些領域之工作環境大多是高溫腐蝕之環境。圖 2-19 為鎳基超合金製程發展過程與合金元素之添加[49]，圖中可見 1950 年代引進真空熔煉後，超合金可於 900°C 以上的溫度下通過測試，隨著 1960 年代引入之碳化物散佈、方向性凝與單晶鑄造技術，超合金的工作溫度不斷的提高，日本的國家材料科學中心(National institute for material science, NIMS)希望在 2010 年開發出工作溫度在 1300°C 之上的鎳基超合金(圖 2-20) [50]。

2-2-2 鎳基超合金之主要元素組成

最早開發出之析出硬化型鎳基超合金為 Nimonic 80，而後不斷的嘗試添加各種元素以提高工作溫度。圖 2-21 為常見之鎳基超合金之添加元素，Ti、Al 可幫助鎳基合金形成析出物，B、C 可於晶界上形成強化物，Cr 可以提昇高溫抗氧化性，Hf 可強化高溫之晶界，Ta、W 則可固溶於鎳基超合金內，有固溶強化效果。圖 2-22(a) 為超合金內常見之顯微組織，以下針對超合金各個相之組成元素與特性分述之：

(1) γ 相：

此相為面心立方(FCC)組成之基地，藉由 Cr、Mo、W、Co 等元素之固溶強化，

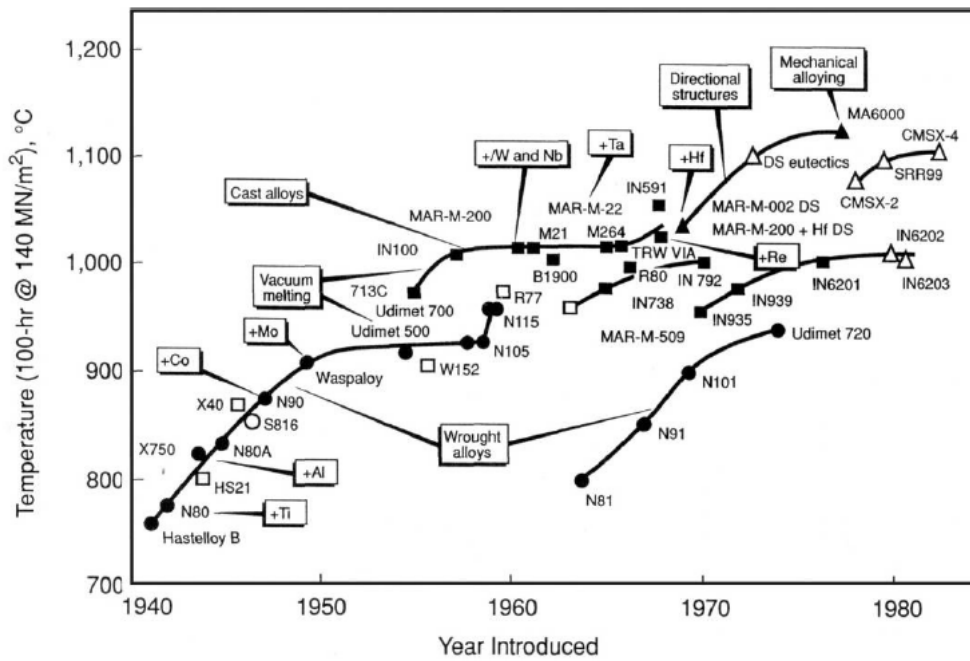


圖 2-19 氣渦輪機部件與製程演進[49]。



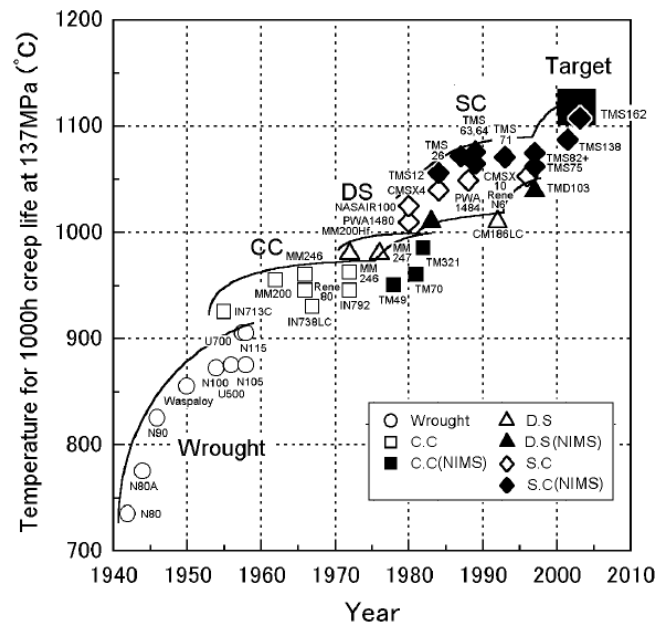


圖 2-20 不同年代超合金之潛變數據[50]。



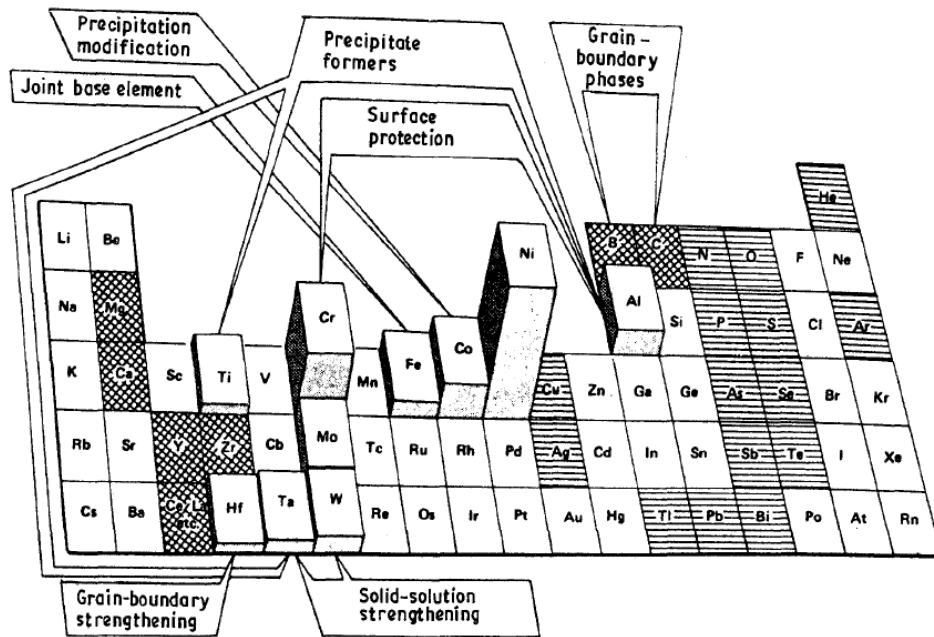


圖 2-21 鎳基超合金各種添加元素與其強化效果[51]。

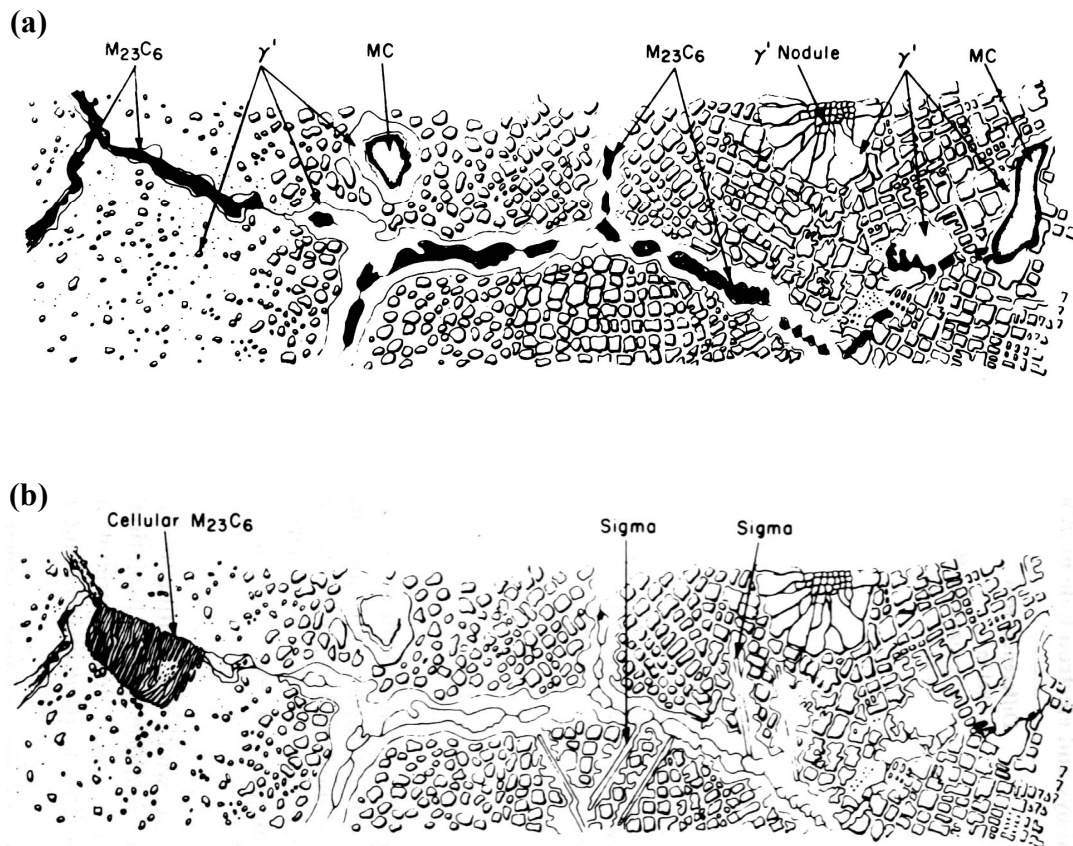


圖 2-22 鎳基超合金顯微結構：(a) 主要生成相；(b) 有害相之 Cellular $M_{23}C_6$ 與 σ 相[52]。

對高溫抗潛變之機械性質有很好的效果。Al、Ti 之含量上升使得鎳基超合金更容易形成析出物而有析出強化的效果。

(2) γ' 相：

鎳基超合金經適當熱處理後會有 γ' 相析出， γ' 相析出於 γ 基地之(100)面，沿[100]方向成長，以 A_3B 化合物形式存在，其原子排列為 $L1_2$ 之有序 FCC 面心立方結構。鎳基超合金 γ' 相之化學組成為 Ni_3Al ，若添加固溶元素於鎳基超合金內則會使 γ' 產生變化，例如 Ti 的添加，Ti 原子會佔據部分 Al 原子之區域，會使 γ' 形成 $Ni_3(Al,Ti)$ 之形式而有更好的強化效果。 γ' 顆粒之形狀由錯位(Misfit)程度決定，小的錯位 (~0.05%) γ' 為整合(Coherent)球狀顆粒，隨錯位之增加 γ' 變為方型且於(100)界面析出，1.25%以上的錯位，會改變 γ' 為半整合(Semi-coherent)的板狀。

(3) 碳化物：

從 1960 年代開始，研究發現適當的散佈碳化物有助於提昇超合金之高溫強度。碳化物在晶界和晶粒中皆會形成，為較硬且脆之相，碳化物之若適當散佈於鎳基超合內，有助於高溫晶界強化，且亦可抵抗空孔之合併。如果碳化物以連續鏈狀存在於晶界，破裂可沿此傳播以降低衝擊韌性，且易導致應力集中而使材料提早破裂。綜合上述兩點可見，較佳的碳化物分佈是以不連續的形式於晶界上，如此可阻止晶界裂縫傳播且不會降低材料的韌性。

一般在鎳基超合金中的碳化物種類有 MC 、 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、和少量 M_7C_3 。有關上述碳化物的特性分述如下：

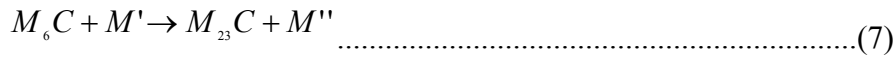
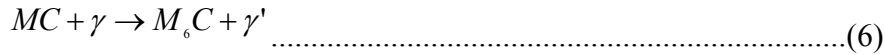
(1) MC ：

此類碳化物的 M 是 Ti、Ta、Nb、或 W，為面心立方緊密堆積結構，這些碳化物非常穩定，常見於晶界或晶粒中，於固溶處理時不容易溶於固相，會限制晶粒的成長。

(2) $M_{23}C_6$ ：

此類碳化物通常具較高含量之 Cr，但也可能由 Fe 和少量的 W、Mo 或 Co 取代，為複雜的立方晶結構碳化物。低溫熱處理或材料於 760~980°C 溫度區間使用時形成，為 MC 碳化物中 M 由 Mo 或 W 取代時，於高溫使用時退化為 $M_{23}C_6$ 型碳化物，其反應式如下[53]：





如圖 2-22(b)所示， $M_{23}C_6$ 或 Cellular $M_{23}C_6$ 碳化物常於晶界形成連續的薄膜狀，將縮短合金使用壽限。

(3) M_6C :

當合金中 Mo 或 W 的含量超過 6~8%，於 815~980°C 間使用或熱處理時， M_6C 傾向於晶界形成，為複雜之立方結構，在高溫熱處理時較 $M_{23}C_6$ 更為穩定，可用來控制合金晶粒大小。

(4) TCP 相 :

TCP (Topologically close-packed)相易生成於成分未適當控制之鎳基超合金中(圖 2-22(b))，經熱處理或高溫長期使用而成長成薄板狀。鎳基超合金中常出現的 TCP 相包括： σ 、 μ 及 Laves。 σ 相一般以針狀析出，容易成為應力集中處且有低溫脆性特性，容易成為破壞的起源。TCP 相會使基體之 Cr、Mo、W 等固溶強化元素減少。因此當此相在基體上析出時，會因局部偏析而導致基體弱化並降低材料之高溫潛變強度。為避免產生 TCP 相，必須改變合金之化學組成，這是目前超合金的研究方向之一。

2-2-3 鎳基超合金之強化機構

大部分之鎳基超合金為 FCC γ' 基體，並添加多種不同元素，除了基體之固溶強化外，亦可利用內部析出相進行析出強化。高溫下的強化相為 γ' [$Ni_3(Al,Ti)$]、 $\eta(Ni_3Ti)$ 與 γ'' [$Ni_3(Cb,Al,Ti)$]，此三種介金屬相為鎳基超合金之強化相。以下針對鎳基超合金之各強化相分述之：

(1) γ' 析出強化 :

γ' 是所有析出相中對強度影響最大之析出物，若適當的調整析出體積分率與析出半徑，則可以得到最優異之高溫機械性質。根據文獻指出[54]，差排和 γ' 之交互作用如圖 2-23 所示，可分為差排剪切通過 γ' 或環繞過 γ' 。在 γ' 尺寸較小時，差排可以使用剪切(Cutting)之方式通過 γ' 顆粒，若 γ' 顆粒尺寸較大，則差排以環繞(Bowring)之方式通過 γ' 顆粒，若最佳之性質乃是調配 γ' 之尺寸，才可以得到最好的

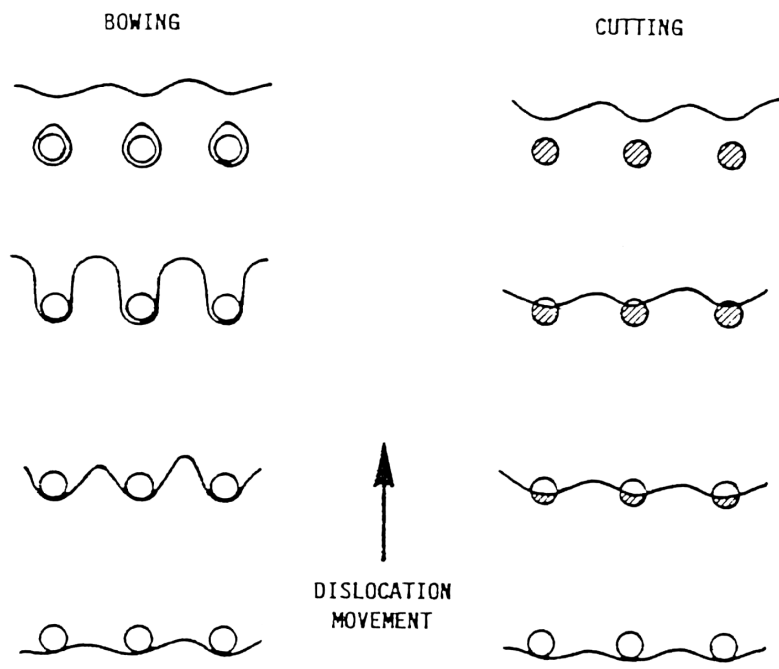


圖 2-23 差排通過 γ' 之兩種機制[55]。

高溫機械性質。文獻研究指出，滿足以下幾個條件可使鎳基超合金強度達到最佳情況：

- (a) γ' 體積分率最少大於 30%
- (b) γ' 析出間隔 50 nm
- (c) 析出相與基地間之 mismatch 約在 1%

(2) 碳化物析出強化：

碳化物在晶粒或沿晶界析出為鎳基超合金決定潛變強度之重要因素，當碳化物以不連續狀析出於晶界時，可阻止晶界滑移。由於碳化物是硬脆相，大量析出易成為潛變孔洞起源處，故需控制碳化物析出量[39]。

(3) 固溶強化：

固溶強化為鎳基超合金之強化機構之一[39]，以不同元素取代沃斯田鐵基地部分之鎳原子，或是加入和基地原子尺寸差異較大之元素，使其阻止差排之移動。不同合金元素之固溶強化效果有程度上的差異，如圖 2-24。



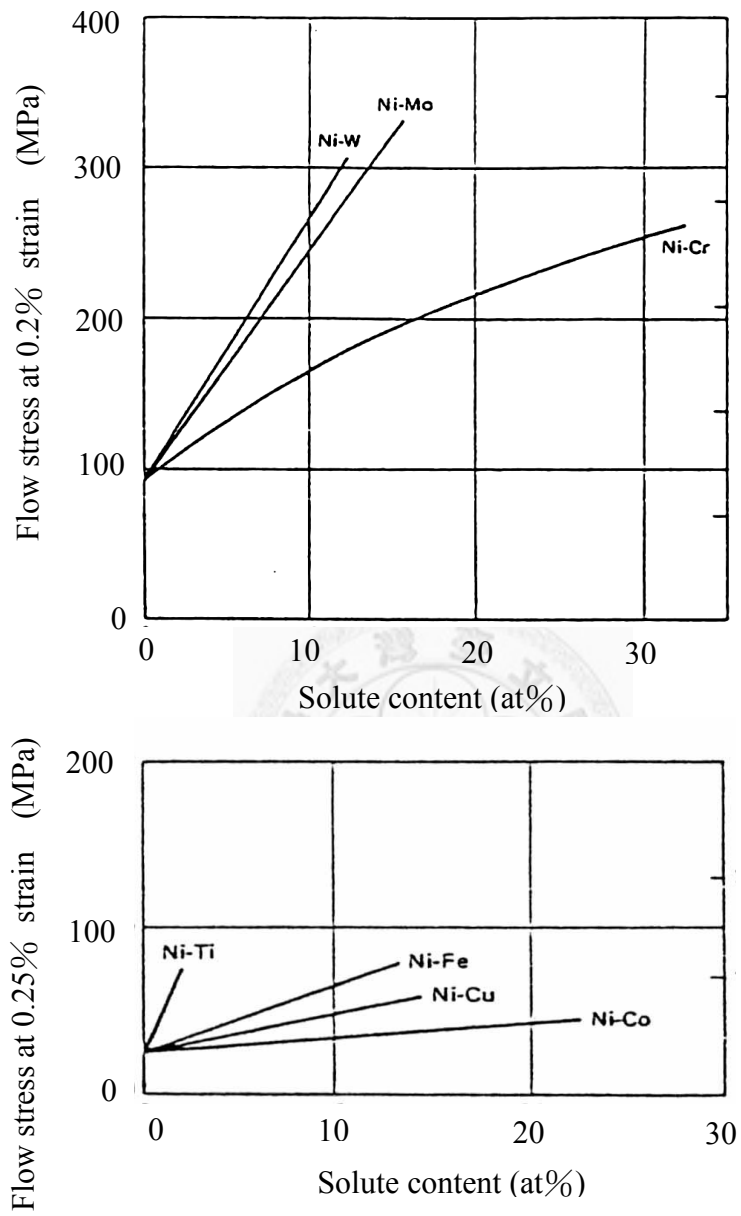


圖 2-24 各種合金元素對鎳基超合金降伏強度之影響[56]。

第三章 實驗設備與方法

3-1 IN-738 實驗材料

3-1-1 IN-738 母材

本研究之實驗材料係取自火力電廠報廢之熱段一級與二級動葉片，葉片使用時數約為 25000 小時，將葉片切成厚度 3 mm 之板狀，做為冷噴鋅實驗之基材。

3-1-2 冷噴鋅粉末

冷噴鋅所使用粉末包含 IN-738 與 AMDRY DF4B，實驗粉末之成分如表 3-1 所示。在進行冷噴鋅前粉末先進行粒度篩檢，過篩後的粉末粒度為 5~50 μm 。

3-1-3 冷噴鋅前之表面處理

在進行冷噴鋅前會將材料表面以噴砂或砂紙將表面之氧化物磨掉，此兩種不同的表面清潔方式對塗層的附著有不同程度的影響，除第一批試片以噴砂處理，其餘試片皆是以磨床去除表面氧化層後，使用氣動工具以 3M 公司砂紙磨到 #2000。

3-1-4 冷噴鋅試片之熱處理程序

將冷噴鋅試片以慢速切割機切成較小片後，浸入丙酮中以超音波振盪器清洗二十分鐘後，放入真空熱處理爐(圖 3-1)中進行 1205°C/10 分鐘與 1 小時之熱處理，熱處理時真空度維持在 10^{-4} ~ 10^{-5} torr。全程熱處理係在台灣電力公司綜合研究所進行，所使用的熱處理條件為 1180°C/2h + 850°C/16h，真空度亦在 10^{-4} ~ 10^{-5} torr。

表 3-1 冷噴鋁粉末成分分析結果(wt%)。

元素 平均組成	Al	Ti	C	Cr	Ni	Nb	Co	Mo	W	Ta	B
IN-738	3.52	3.50	0.021	16.12	61.17	0.80	8.59	1.53	2.41	2.12	0.00
DF4B	7.91	0.00	1.02	14.78	58.80	0.00	9.59	0.00	0.01	0.75	7.02





圖 3-1 實驗用熱處理爐。



3-2 顯微結構觀察

3-2-1 金相觀察

使用光學顯微鏡(OM)進行冷噴鋅鍍層觀察，其觀察重點有二，首先是塗層內部金相顯微組織，其次為塗層與母材鍵結區域。將冷噴鋅試片以慢速切割機取樣，鑲埋後再用砂紙研磨至 2000 號，以氧化鋁粉拋光至刮痕消失，接著進行電解腐蝕。電解腐蝕使用的溶液為飽和草酸溶液，以腐蝕基地為主，常溫即可進行，腐蝕電壓在 6~8 V 之間，腐蝕時間 3 秒以內，完成腐蝕之試片即可以 OM 進行金相觀察。

3-2-2 SEM 顯微組織觀察與 EDS 分析

試片以 3-2-1 中所述之方法製備，而後使用 SEM 觀察已腐蝕之試片，儀器使用 LEO1530 場發射電子顯微鏡，其操作電壓為 15 kV，並使用 EDS 進行半定量分析，spot size 為 1 μm 。

3-2-3 TEM 顯微組織觀察與 EDS 分析

TEM 主要用來進行微小析出物分析(如析出物之形態、微觀分佈以及晶體結構)，在 As-sprayed 之塗層內部有雙晶、差排等結構，經過熱處理後粉末內部有 γ' 析出，TEM 下使用 EDS 可以更準確的量測內部成分之差異。先將鍍層使用慢速切割機切至 0.5 mm 左右之薄片，再使用砂紙將其研磨至 0.1 mm，punch 成直徑 3 mm 之薄片，最後再用砂紙磨至 0.06 mm 以進行電化學拋光蝕薄(Twin-jet)。電解拋光所使用的條件為 35V，25°C，腐蝕液體為 10% HClO₄(70%)、20% C₂H₅OH(99.5%) 及 80% CH₃COOH(99.7%)。

3-2-4 X-Ray 繞射分析

本實驗使用之 XRD (X-ray diffraction)繞射分析儀為 Rigaku TTRA θ/θ 機型，靶材為旋轉陽極式銅靶，分析電壓為 50 kV，電流為 300 mA，功率為 15kW，

分析角度由 20 至 80 度，主要觀察粉末經過冷噴鍍製程與熱處理後峰值之偏移情形。



第四章 實驗結果與討論

4-1 冷噴鋅試片前處理

圖 4-1 為冷噴鋅試片巨觀照片，所使用的粉末為 IN-738 粉末，粒徑在 $5\sim 50\ \mu\text{m}$ ，噴覆於厚度約 3 mm 之 IN-738 板材試片。冷噴鋅之載流氣體為氮氣，溫度在 780 至 830°C 間，低於熱噴塗(Thermal spray)製程，可減少塗層內孔隙與高溫氧化。試片在進行冷噴鋅前需先將表面之氧化層處理乾淨，第一批冷噴鋅試片清除之方法為噴砂處理。經過此種處理方法試片之塗層堆積率較低，且塗層較易剝落(圖 4-2(a))，故後續所有試片皆先經過磨床研磨，再使用砂紙研磨至 #2000，再進行冷噴鋅製程。使用砂紙研磨之試片具有較高之堆積效率[22]，且塗層也不易剝落(圖 4-2(b))。使用 SEM 觀察經過噴砂前處理之冷噴鋅試片，有時可發現塗層內部含有氧化鋁顆粒(圖 4-3)，證明以噴砂(Al_2O_3)處理進行表面清潔對冷噴鋅製程是相當不利的。

4-2 冷噴鋅粉末分析

為了解噴鋅粉末熱處理前後之微結構變化，本節亦進行 IN-738 原始粉末及其經 1205°C/10 min 處理之 SEM 分析。圖 4-4(a) 為粉末橫截面金相，圖 4-4(b)、(c) 中可見粉末內部並無 γ' 析出。粉末經熱處理後之橫截面金相如圖 4-5(a) 所示， γ' 會在冷卻時析出，且粉末間有燒結之現象。圖 4-5(b) 中可見粉末邊緣 γ' 呈長條狀析出，在冷噴鋅塗層中亦可觀察到類似情況。

圖 4-6 為 IN-738 粉末之 XRD 繞射圖， 2θ 在 20 到 80 度之內有三個主要峰值，繞射面分別是(111)、(200)與(220)。後續比較峰值偏移之情形主要使用最強繞射峰(111)，其 2θ 在 43~45 度之間。圖 4-7 為 IN-738 粉末經過 1205°C/10 min 與 1205°C/1 h 處理之(111)面峰值比較，圖中可見 IN-738 粉末經過熱處理後，峰值往高角度偏移。此現象是 γ' 析出所致， γ' 之析出會造成基地內 Al、Ti 原子濃度下降，使晶格常數略為縮小。1205°C 熱處理時間的延長並不會使 γ' 析出增加， γ' 析出主要在冷卻過程，故對 XRD 繞射峰位置(2θ)並沒有很大的影響。

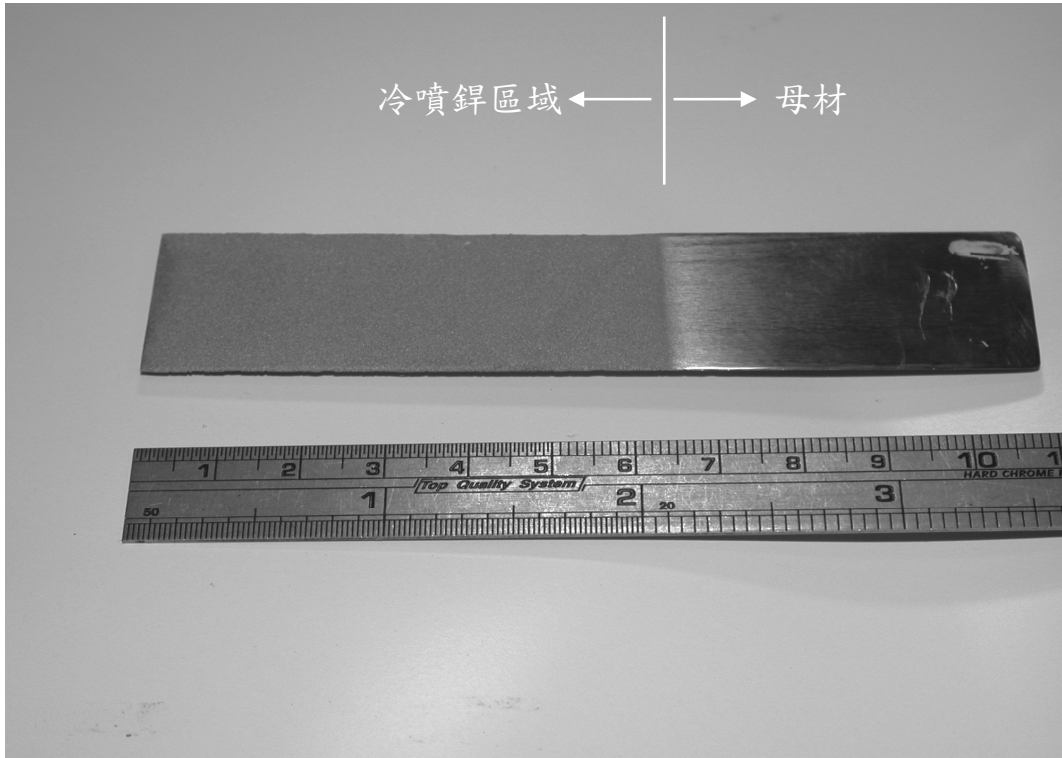


圖 4-1 IN-738 冷噴鋁試片 As-sprayed 照片。

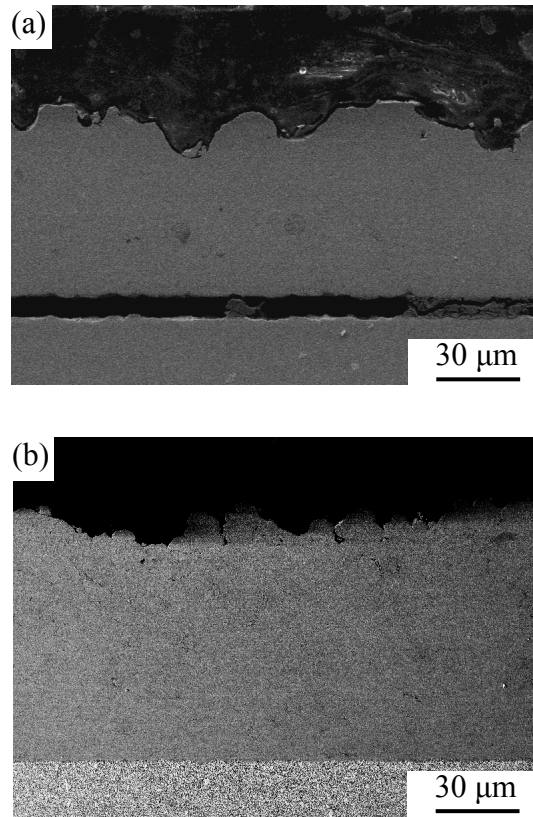


圖 4-2 IN-738 冷噴鋅之 As-sprayed SEM 照片：(a) 試片表面經噴砂處理；(b) 試片表面經磨床與砂紙研磨。

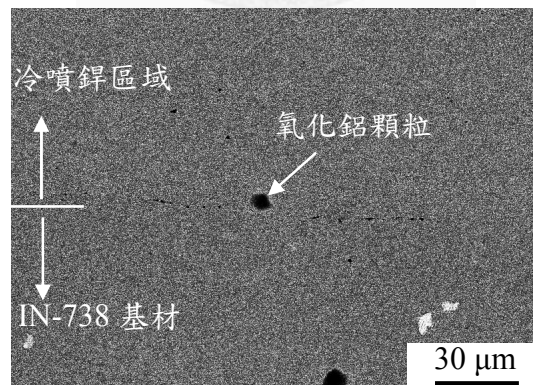


圖 4-3 IN-738 As-sprayed 冷噴鋅未腐蝕之 BEI 照片。

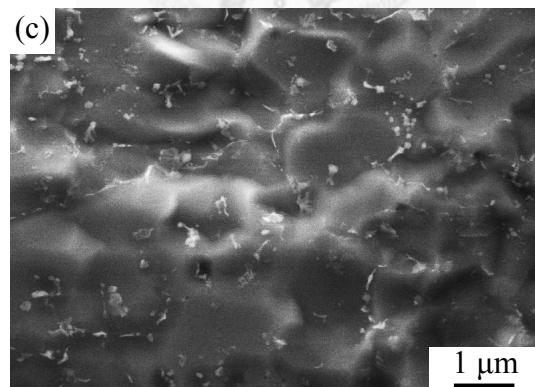
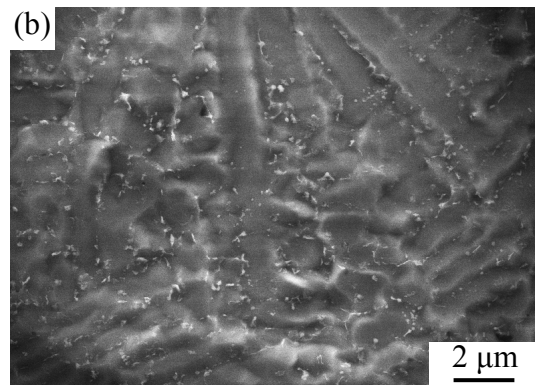
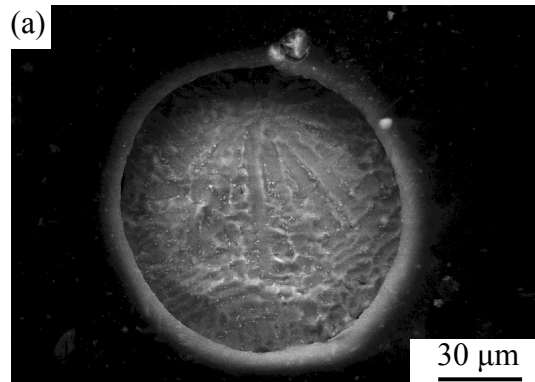


圖 4-4 原始 IN-738 粉末橫截面 SEM 金相：(a) 粉末全貌；(b) 粉末內部影像；(c) 內部高倍率影像。

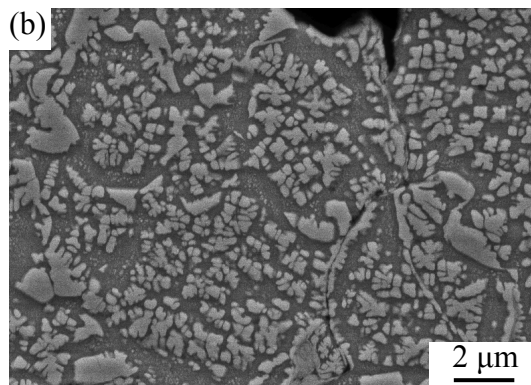
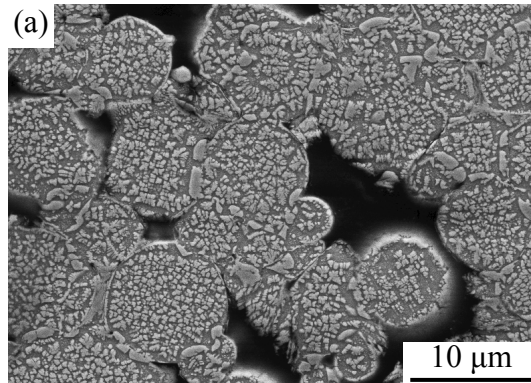


圖 4-5 IN-738 粉末經 1205°C/10 min 處理之 SEM 照片。

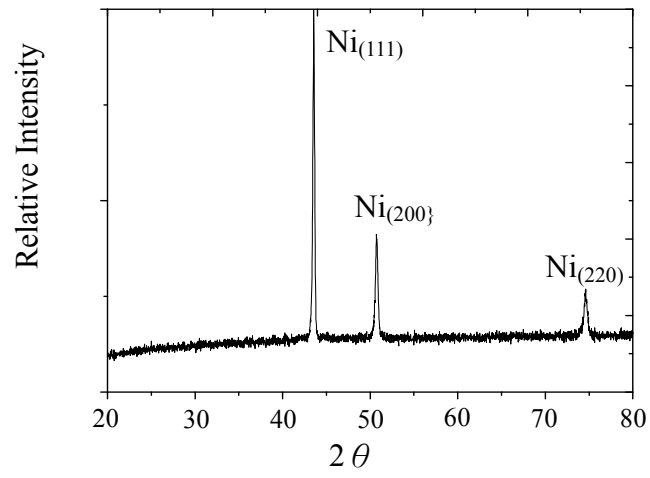


圖 4-6 IN-738 粉末 XRD 繞射圖譜。

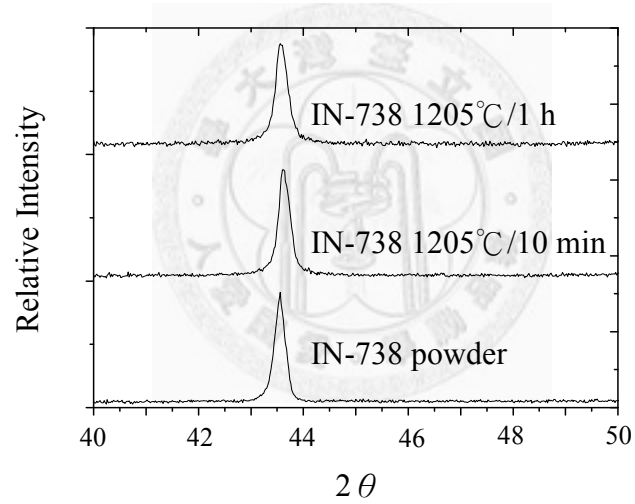


圖 4-7 IN-738 粉末經過不同熱處理之 XRD 分析。

4-3 IN-738 As-sprayed 分析

為了研究冷噴鋅顆粒與鍵結之情形，施鋅單一道次的情況下可以觀察到顆粒與基材鍵結之情形。圖 4-8 為此條件下冷噴鋅之 SEM 觀察，將 IN-738 粉末噴覆於 304 不銹鋼板材，將試片傾斜至 45 度可觀察粉末和基材接合邊緣。圖 4-8(a) 中可見到大部分底材並沒有被粉末覆蓋到，可以輕易的針對其中一顆粉末進行觀察。圖 4-8(b) 與 (c) 為單一顆粒放大之 SEM 照片，在圖 4-8(c) 中可見到粉末邊緣為 2-1-2 章所述之粉末噴流射出(Jet)情形。圖 4-8 之粉末邊緣並沒有如文獻一樣有顆粒塌縮(圖 2-4)之情形，這是因為文獻中所使用之 Al·Cu 粉熔點較低、延展性較高，IN-738 顆粒在撞擊時較難形變，且 IN-738 在較高溫之載流氣體(800°C)時仍具有一定之強度，故所觀察到之粉末物質噴流射出(Jet)之情形較不明顯。

圖 4-9 為 IN-738 冷噴鋅 As-sprayed 金相照片，載流氣體分別為 780°C(圖 4-9(a)、(b))、800°C(圖 4-9(c)、(d))與 815°C(圖 4-9(e)、(f))。OM 觀察顯示，若噴鋅時載流氣體溫度超過臨界溫度(780°C)時，對塗層並沒有特別的影響，故後續 SEM、TEM 分析與熱處理皆使用載流氣體溫度 800°C 之冷噴鋅試片。

實驗過程中曾嘗試將硬鋅填料 DF4B 粉末與 IN-738 粉末混合後進行冷噴鋅，混合比例為 IN-738 (80%) + DF4B (20%)，實驗結果發現 DF4B 粉末過於硬脆，無法噴覆於 IN-738 基材上，故後續並不針對此參數之冷噴鋅試片進行分析討論。

圖 4-10 為 IN-738 橫截面之 SEM 金相，其中圖 4-10(a) 為塗層全貌，顯示塗層相當密實且表面平整，證明冷噴鋅是一種相當良好的噴塗製程。圖 4-10(b) 為塗層與基材界面之放大 SEM 照片，可見 IN-738 顆粒在附著時有變形情況，其附著機制如 2-1-2 章所述，因粉末外圍之絕熱剪切應變區的產生，而形成粉末間或粉末和基材間之鍵結。圖 4-10(c) 為塗層內部之空孔，文獻上提出冷噴鋅塗層之空孔率可控制在 5% 以下[46]，本研究亦證實此現象。

由文獻[25-26]可知，冷噴鋅之接合來自於高速撞擊時粉末邊緣和母材產生之絕熱剪切應變(Adiabatic shear strain)，絕熱剪切應變的產生在數百奈秒之內，現有儀器無法觀測到極短時間且小尺度(5~50 μm)之變化。目前學界之研究有使用高速鐵球[26]或有限元素法[27]來模擬金屬顆粒接合之情形。絕熱剪切應變區可經過腐蝕看出，圖 4-11 為 IN-738 冷噴鋅塗層全貌，圖中可見大多數粉末具有明顯外層區，

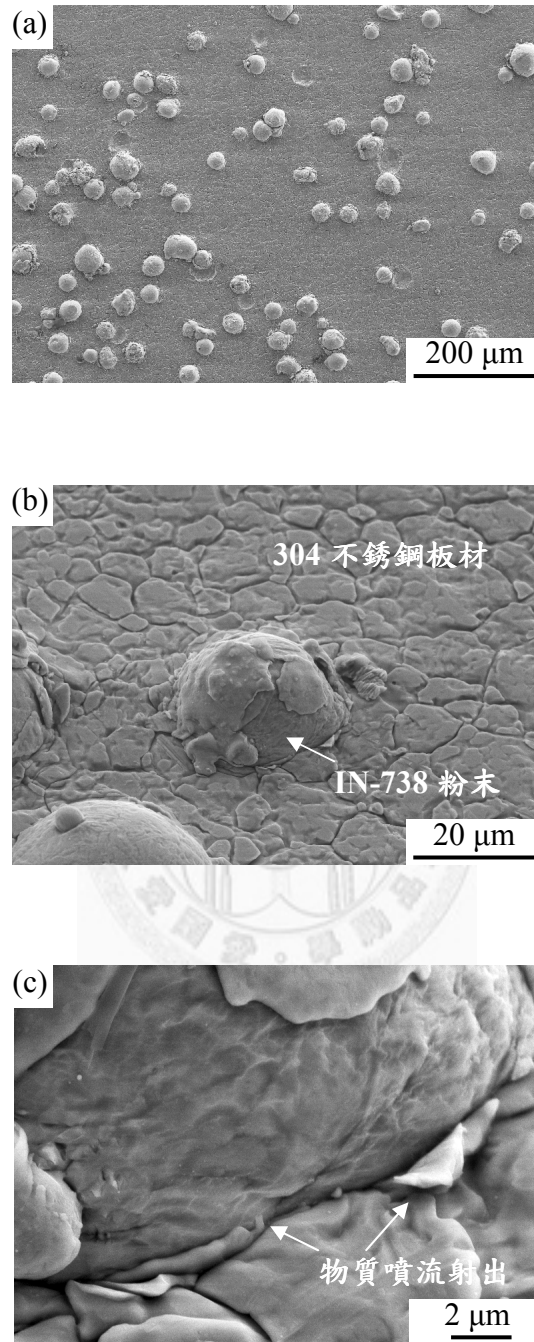


圖 4-8 冷噴鋳之 SEM 照片：(a) 試片大部分區域；(b) 單一顆粒；(c) 顆粒邊緣和底材接合區域。

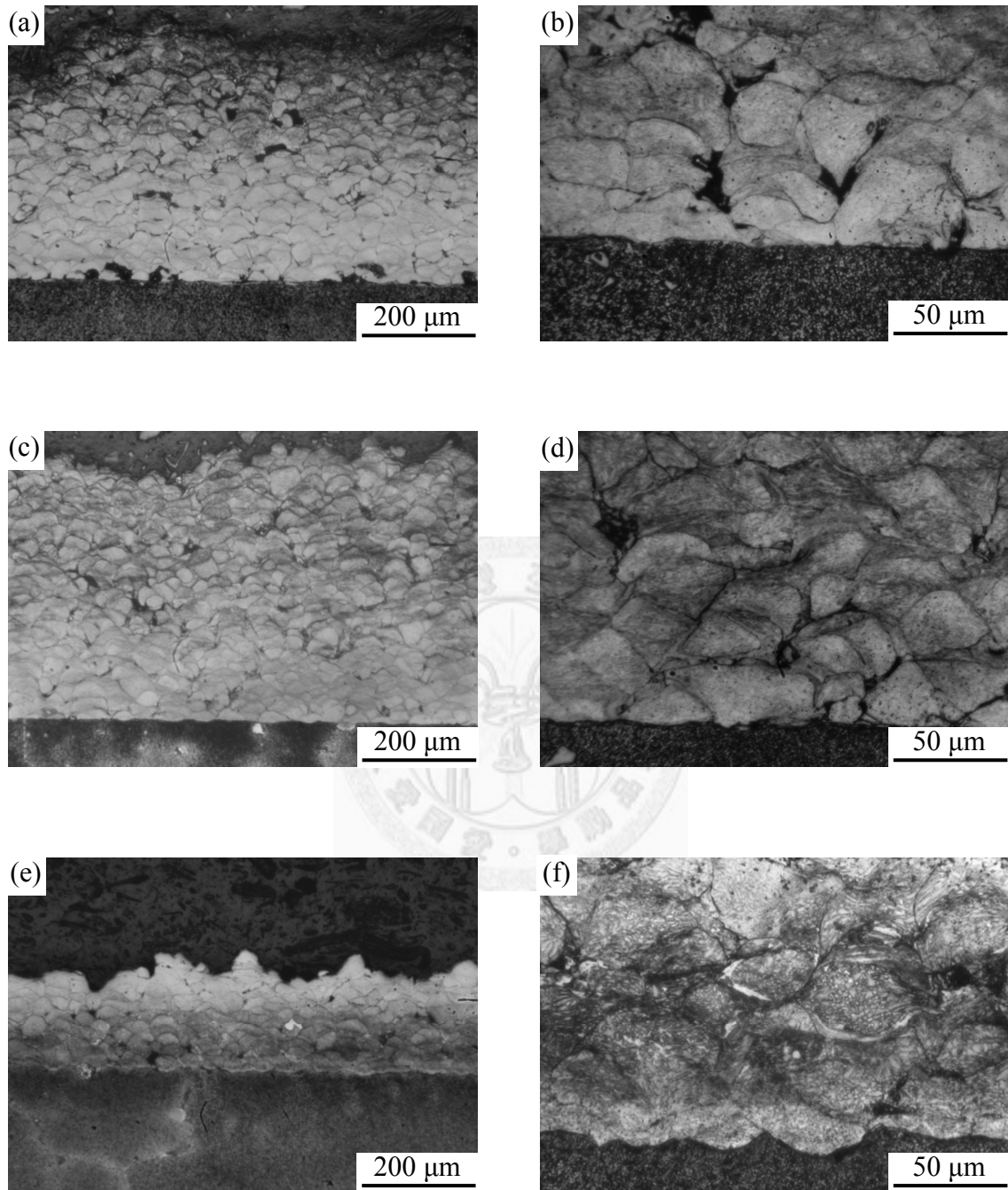


圖 4-9 IN-738 冷噴鋅試片 As-sprayed 金相照片：(a)、(b) 載流氣體 780°C；(c)、(d) 載流氣體 800°C；(e)、(f) 載流氣體 815°C。

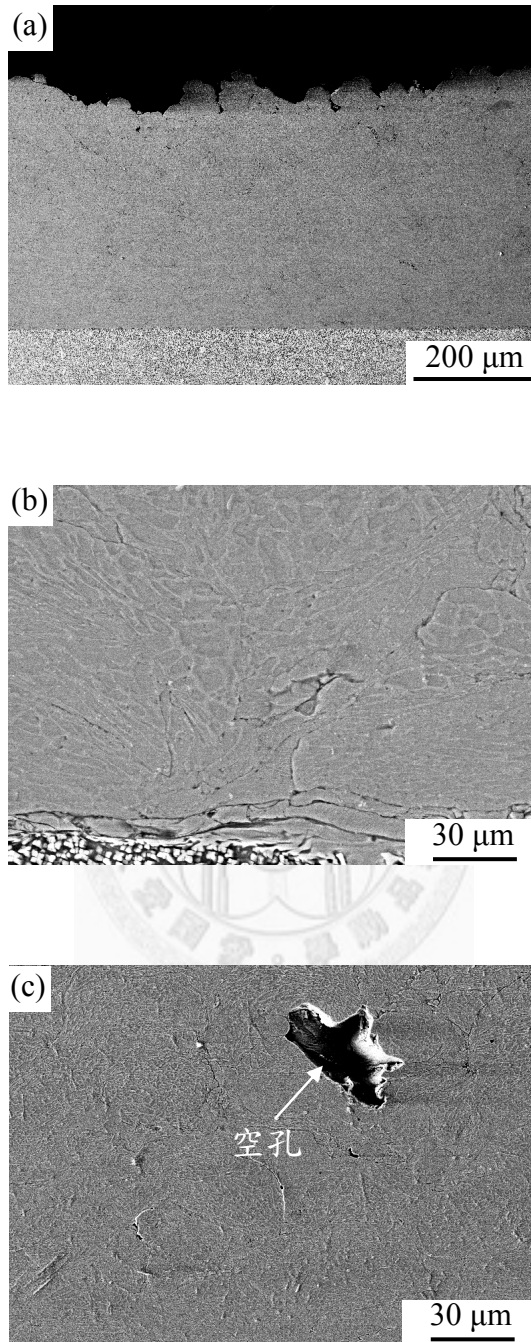


圖 4-10 IN-738 冷噴鋅 As-sprayed SEM 照片：(a) 塗層橫截面；(b) 塗層與 IN-738 基材界面；(c) 塗層內部空孔。

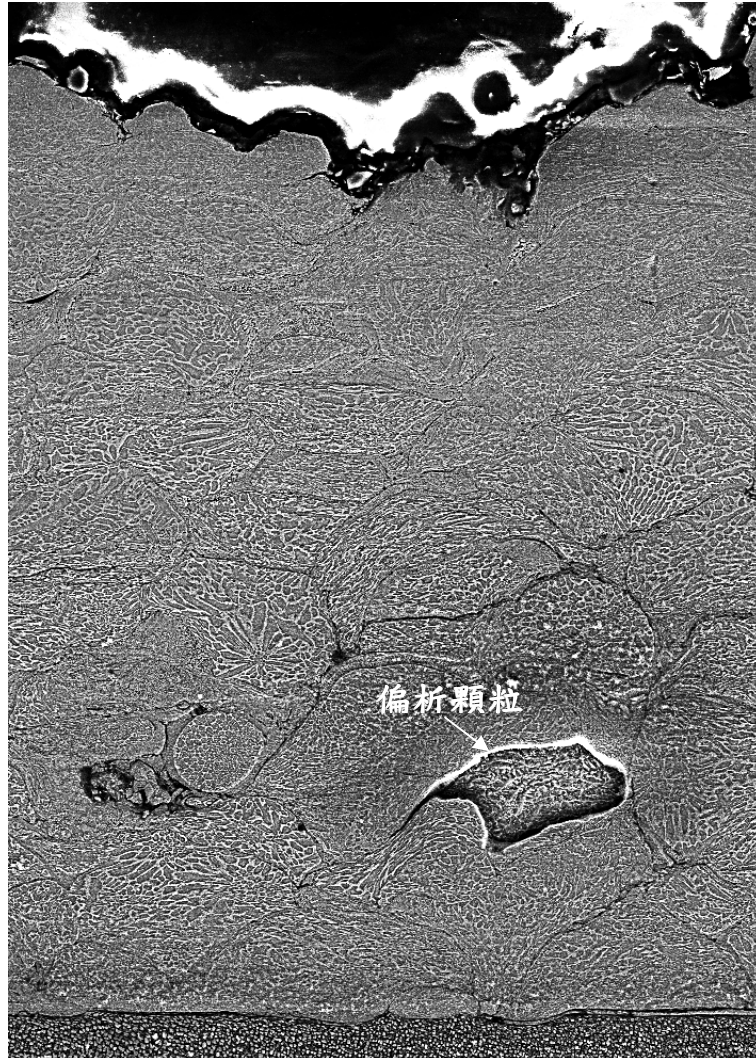


圖 4-11 IN-738 冷噴鋅橫截面 SEM 照片。

或稱為絕熱剪切應變區，此現象與有限元素分析法模擬之結果(圖 2-8)相符合。絕熱剪切應變通常無法在靠近表面之顆粒觀察到(圖 4-11)，這是因為表層之顆粒屬於前述冷噴鋅鍵結之 Stage 2，故不一定需要有強烈之絕熱剪切應力亦可附著於其他顆粒。離塗層界面較近之顆粒大多都可以觀察到絕熱剪切應力區的影響，圖 4-12 為絕熱剪切應力區較高倍率之觀察，圖 4-12 (a)與(b)為不同形貌之絕熱剪切應力區，可見絕熱剪切應力區並不是單一方向的，也可能整顆粉末的邊緣都有絕熱剪切應力區。圖 4-12 (c)為高倍率之 SEM 觀察，可見絕熱剪切應力區金相組織為鬚狀結構，相當細緻，且寬度僅在 1~5 μm 之間。

圖 4-13 與圖 4-14 為冷噴鋅 As-sprayed 塗層之 TEM 照片。圖 4-13(a)與(b)為細晶區常見形貌，圖中可見晶粒大小為 50 nm。圖 4-13(c) 之暗視野影像可清楚確認此區域晶粒大小約在 50 nm 左右。圖 4-13(d)為直徑 150 nm 選區繞射圖譜，繞射圖譜呈現不連續環狀之同心圓。若使用直徑 700 nm 選區繞射，則可見繞射圖譜呈現較為連續之同心圓(圖 4-13(e))。晶粒細小的原因可能為粉末邊緣在短時間內提昇到高溫[26]，在短時間內形成再結晶(Recrystallize)所致。圖 4-14 為 IN-738 冷噴鋅試片 As-sprayed 晶粒較粗區域。圖 4-14(a)之明視野影像中可見晶粒較圖 4-13(a)粗大，圖 4-14(c)之繞射圖譜亦呈現接近單晶繞射。IN-738 As-sprayed 試片內同時具有粗細不均之晶粒結構可以從球磨粉末來解釋。Zhao 等人[57] 比較不同球磨時間粉末之 TEM 照片，經過 10 小時球磨之粉末晶粒較粗，但經球磨 140 小時晶粒較細，且暗視野影像可見粉末邊緣有奈米級細晶區。以上結果可推論冷噴鋅製程粉末受到的冷加工程度不一，這可能跟粉末之粒徑分佈有關(5~50 μm)。故 As-sprayed 試片內可見晶粒較細區域(圖 4-13)與晶粒較粗區域(圖 4-14)。

由 Lima 等人之研究結果顯示[58]，粉末經 TEM 觀察可見內部有大量差排、疊差與雙晶等缺陷，甚致因為高速撞擊而使得粉末內部呈現奈米等級之次晶界(圖 4-13(a))。圖 4-15 為冷噴鋅試片 As-sprayed TEM 細晶區觀察，可見冷噴鋅層內有許多細小雙晶。圖 4-16 中可見明顯的雙晶結構，圖 4-16(b)與(c)為 micro beam 繞射圖譜，圖 4-16(b)為圖 4-16(a)中所標示之 A 區域，該區域之雙晶較為粗大，圖 4-16(b)可見一組明顯之繞射圖譜，另一組則較不明顯。圖 4-16(c)則為圖 4-16(a)中所標示雙晶之間區域，該區域之雙晶結構十分細緻，故可見兩組清楚的繞射圖譜。圖 4-17 為相同試片之 EDS 分析，從文獻中已經知道 γ' 之化學組成為 $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ，且 SEM 之 EDS 分析也可見 γ' 之 Ni wt % 會高於 γ 區域，故對圖 4-17(a)中 A、B、

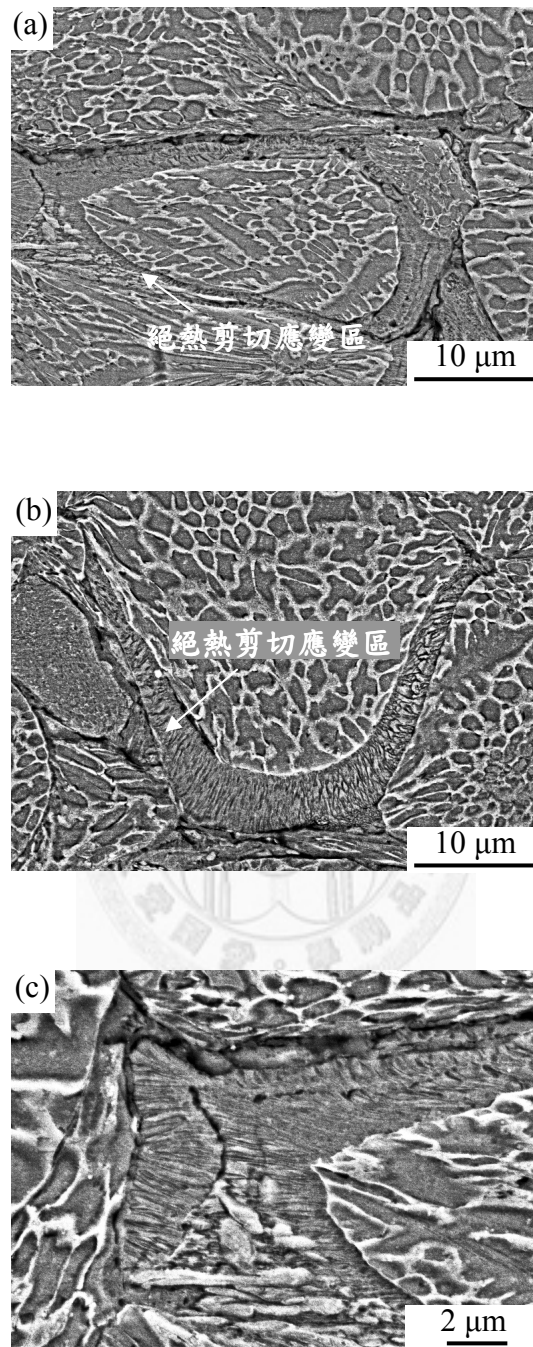


圖 4-12 IN-738 冷噴鋅試片絕熱剪切應變區 SEM 照片：(a) 整個顆粒外圍有一層絕熱剪切應變區；(b) 朝向基材一側有絕熱剪切應變區；(c) 絕熱剪切應變區放大之 SEM 照片。

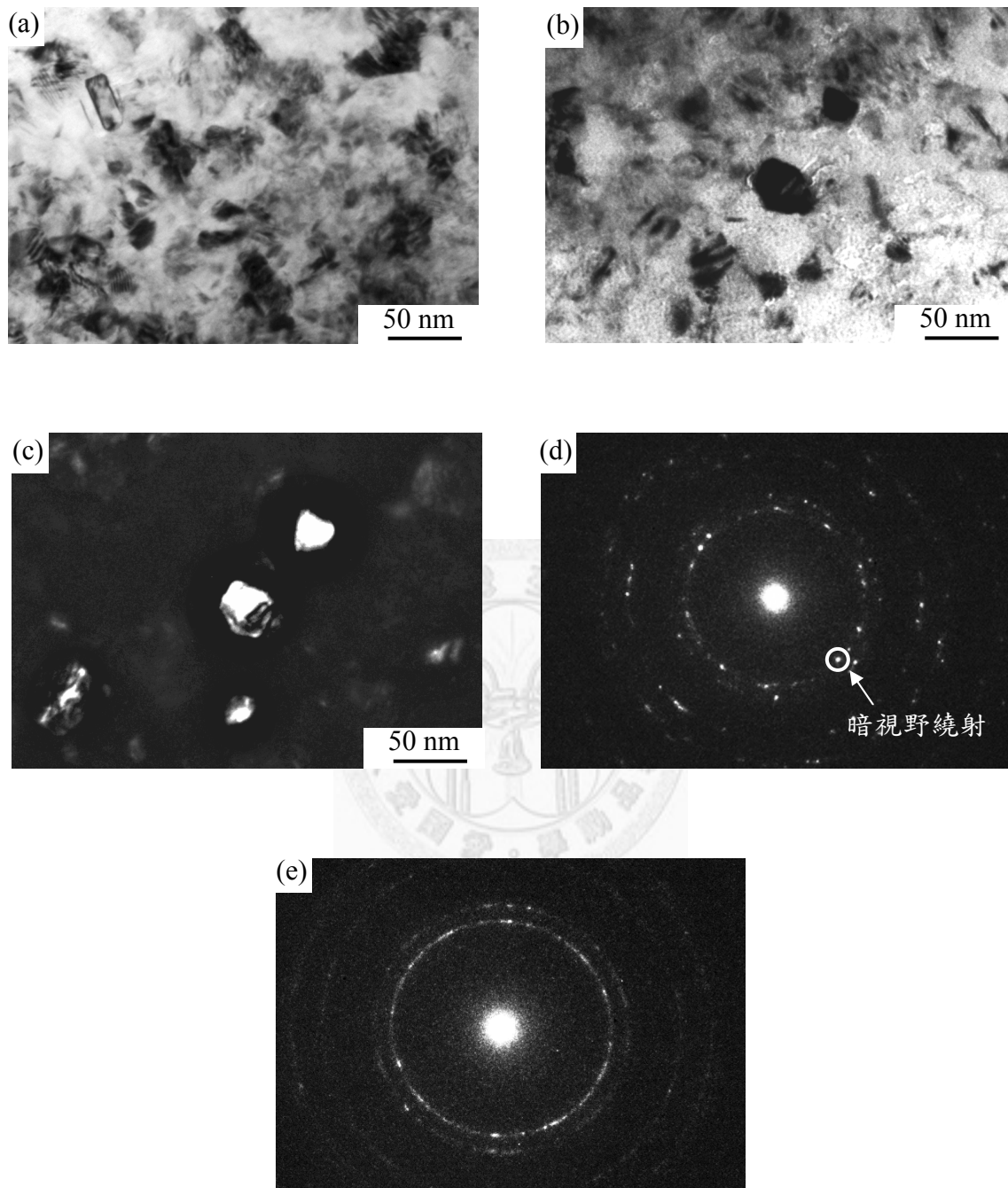


圖 4-13 冷噴鋅塗層 TEM 照片：(a) 明視野影像；(b) 明視野影像；(c) 暗視野影像；(d) 繞射圖譜(直徑 150 nm 選區面積)；(e) 繞射圖譜(直徑 700 nm 選區面積)。

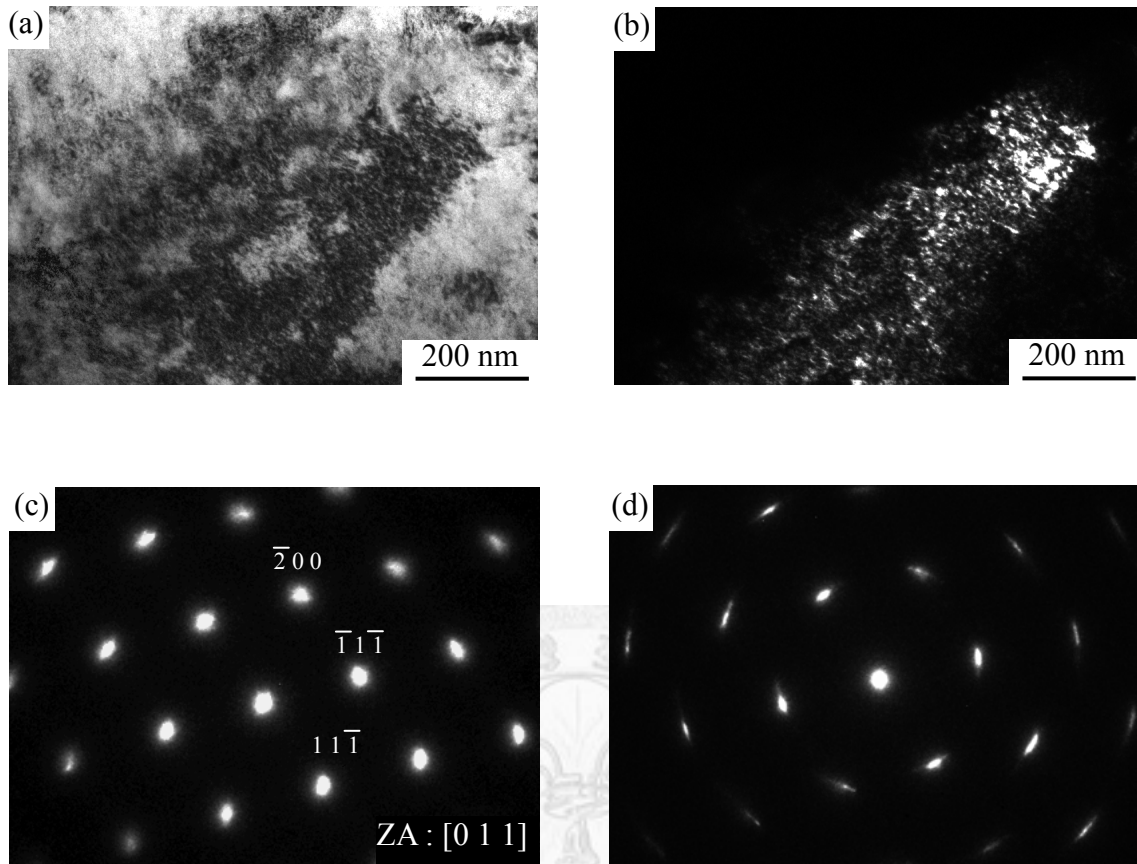


圖 4-14 冷噴鋅 as-sprayed 塗層晶粒較粗區域 TEM：(a) 明視野影像；(b) (200)面暗視野影像；(c) 繞射圖譜(直徑 150 nm 選區面積)；(d) 繞射圖譜(直徑 700 nm 選區面積)。

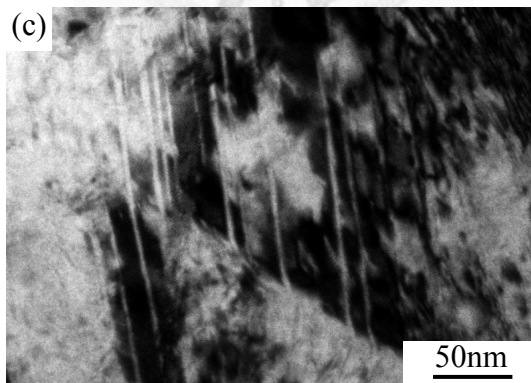
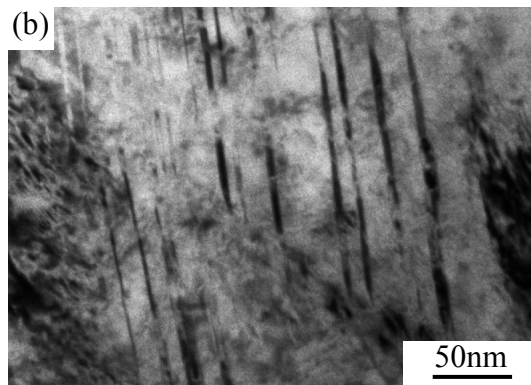
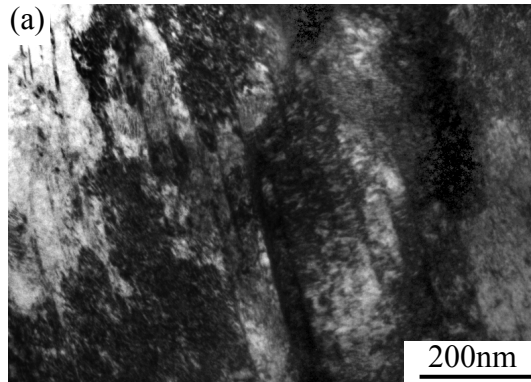


圖 4-15 IN-738 冷噴鋅雙晶區域：(a) 低倍明視野影像；(b) 高倍明視野影像；(c) 圖(b) 傾斜小角度。

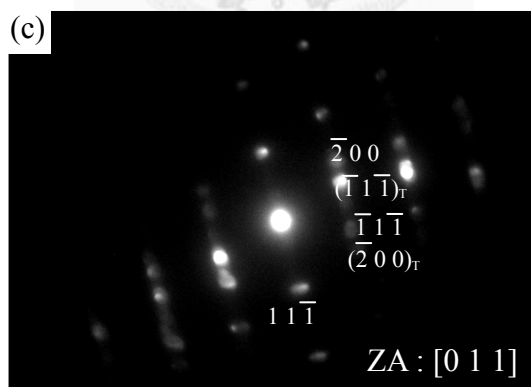
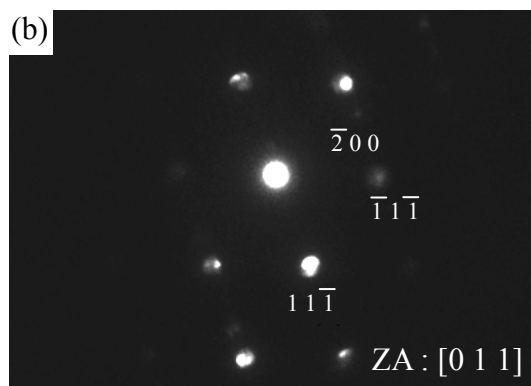
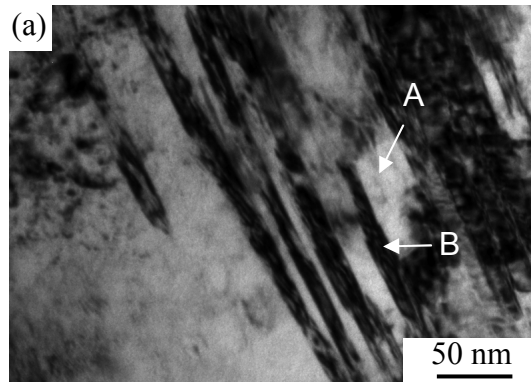


圖 4-16 冷噴鋅 As-sprayed 試片 TEM 照片：(a) 雙晶之明視野影像；(b) 靠近 A 處之 micro beam 繞射；(c) 靠近 B 處之 micro beam 繞射。

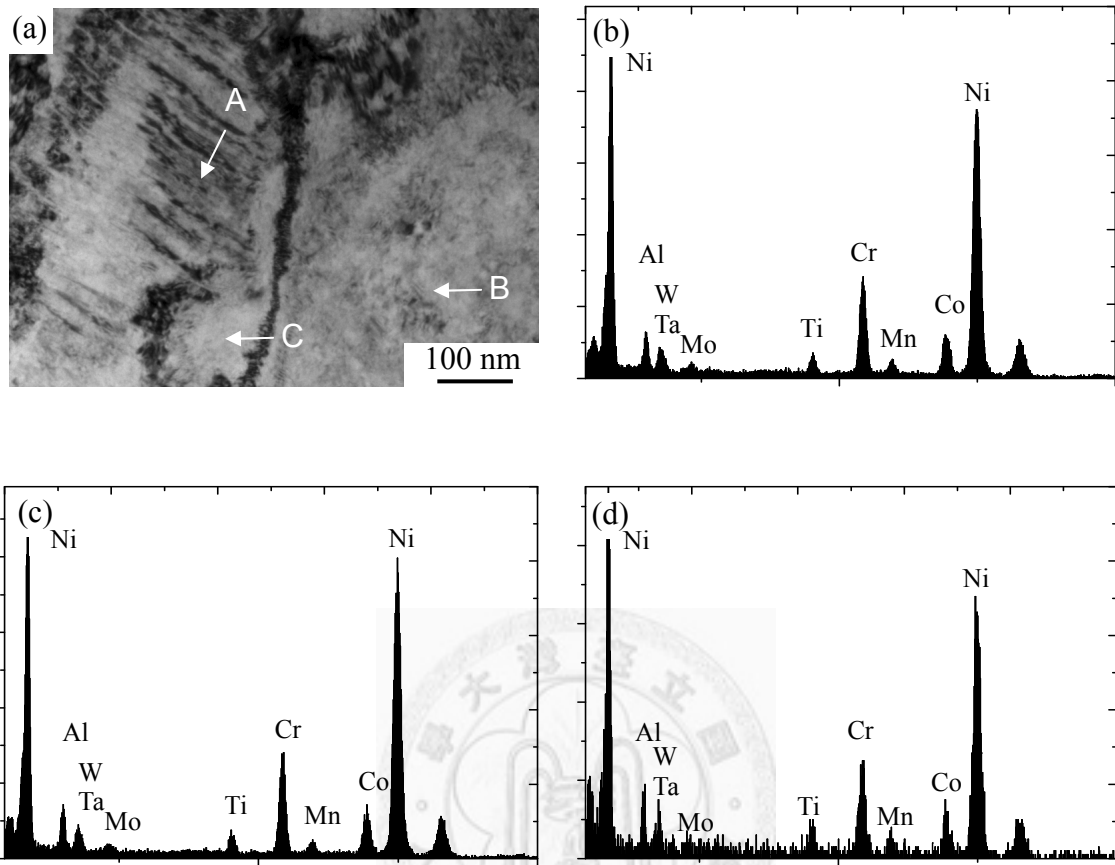


圖 4-17 冷噴鋁 As-sprayed 試片 TEM 下之 EDS 分析：(a) 分析之區域；(b) A 點 EDS 分析；(c) B 點 EDS 分析；(d) C 點 EDS 分析。

C 這三個不同形貌區域進行 TEM 下之 EDS 分析(表 4-1)，判斷 γ' 是否有可能於冷噴鋅製程中析出。圖 4-17(b)、(c)與(d)之 EDS 分析可見 Ni 含量在 53~55 wt %之間，且 Al、Ti 含量都在 3.5 wt %以下，故 As-sprayed 塗層沒有 γ' 生成。

圖 4-18 為 IN-738 冷噴鋅試片 As-sprayed SEM 照片，照片中可以看到塗層內有不同型貌的粉末，經過 EPMA 分析，圖 4-18 之凹陷區域為 Al、Ti 含量較低且 Cr、Mo、Nb 含量較高(表 4-2)，應為製造粉末時產生之偏析粉末，並不是析出物。這表示在 800°C 載流氣體中且受到高速撞擊，IN-738 粉末也不會有 γ' 相生成。這些偏析粉末因為粒徑與其他粉末無很大差異，並無法使用過篩法去除，但這些粉末較易黏附於冷噴鋅設備之管壁，若有辦法可於施鋅前分離偏析粉末，相信可對冷噴鋅製程之效率大幅提升。

4-4 IN-738 冷噴鋅後熱處理

4-4-1 IN-738 冷噴鋅模擬硬鋅製程熱處理

為模擬 IN-738 葉片修補之硬鋅製程，將部份冷噴鋅試片進行 1205°C/10 min 處理並觀察塗層內部微結構變化。圖 4-19 為前述熱處理條件冷噴鋅之金相照片，可見塗層內 γ' 在冷卻過程中析出，經熱處理後之塗層界面較不明顯，照片中僅略為可見一條不明顯的原始母材界面。光學顯微鏡無法觀察到細小之 γ' ，故後續使用 SEM 對 γ' 進行微結構觀察。

圖 4-20 為前述熱處理試片之 SEM 照片，圖中可見位於原始粉末邊界之 γ' 直徑較大，粉末內部 γ' 則呈現較小的圓形。因為粉末邊界為快速擴散路徑，所以在相同熱處理條件下在邊界上的 γ' 成長較大。而原先在 As-sprayed 塗層內之偏析粉末，經過熱處理後無法分辨。

4-4-2 IN-738 冷噴鋅模擬葉片全程熱處理

圖 4-21 為冷噴鋅試片經過 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之試片。塗層經過長時間熱處理後出現許多孔隙(圖 4-22)，冷噴鋅 As-sprayed 塗層孔隙率大多在 5 % 以下，但孔隙在熱處理時會延著自由表面移動，最後聚集在原始粉末邊緣。冷噴鋅

表 4-1 圖 4-17(a)中 EDS 成分分析。

IN-738 cold spray As-sprayed 粉末內部區域 (wt%)								
元素 wt%	Ni	Al	Ti	Cr	Co	W	Ta	Mo
A	56.30	2.20	2.60	14.80	8.00	8.60	4.80	2.70
B	51.20	3.10	2.60	14.40	7.60	7.90	10.40	2.90
C	55.60	2.10	2.40	14.30	8.00	7.10	7.80	2.70



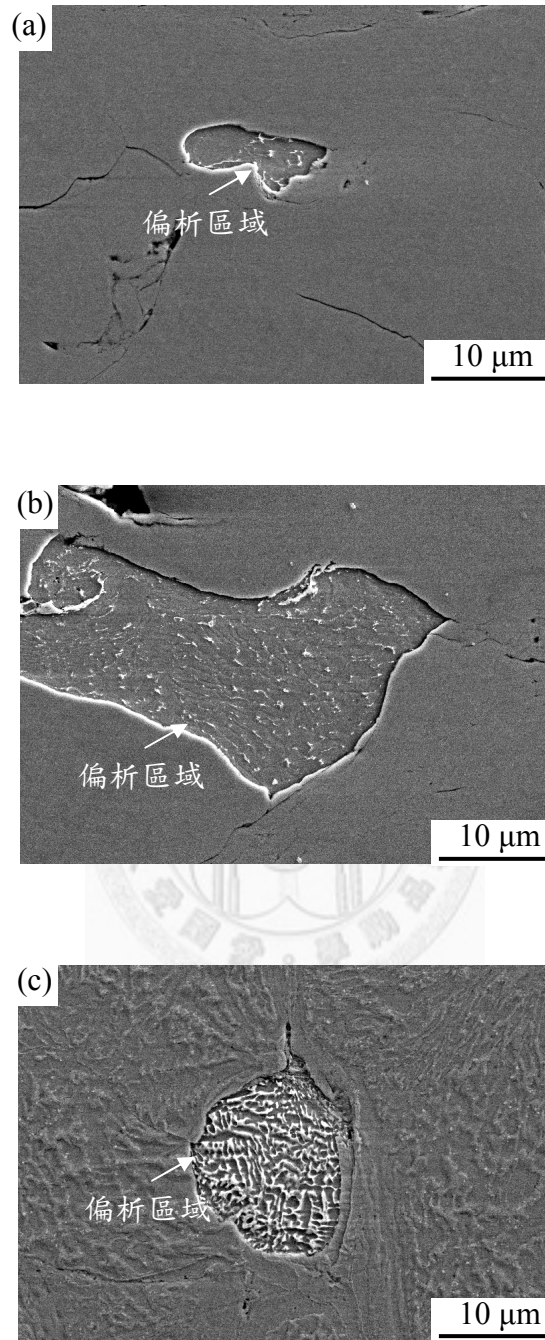


圖 4-18 IN-738 冷噴鋁試片 As-sprayed SEM 照片：(a) 較小之偏析區域；(b) 較大之偏析區域；(c) 圓形之偏析區域。

表 4-2 IN-738 As-sprayed 試片 EPMA 分析：(a) 粉末內部區域；(b) 偏析粉末區域。

(a)		IN-738 cold spray As-sprayed 粉末內部區域 (wt%)										
元素 wt%	Ta	Ti	W	Ni	C	Cr	Mo	Co	Nb	Al	O	B
1	2.10	3.67	2.28	60.01	0.82	16.69	1.59	8.24	0.97	3.58	0.05	0.00
2	1.94	3.34	2.35	60.56	0.68	16.66	1.57	8.59	0.73	3.57	0.04	0.00
		IN-738 cold spray As-sprayed 粉末內部區域 (at%)										
元素 at%	Ta	Ti	W	Ni	C	Cr	Mo	Co	Nb	Al	O	B
1	0.64	4.23	0.68	56.34	3.75	17.69	0.92	7.71	0.58	7.31	0.16	0.00
2	0.59	3.86	0.71	57.12	3.12	17.75	0.90	8.07	0.44	7.32	0.12	0.00

(b)		IN-738 cold spray As-sprayed 偏析粉末區域 (wt%)										
元素 wt%	Ta	Ti	W	Ni	C	Cr	Mo	Co	Nb	Al	O	B
3	0.21	0.05	0.07	63.62	1.17	22.23	8.56	0.23	3.80	0.01	0.04	0.00
4	0.44	0.06	0.00	64.06	0.99	22.31	8.29	0.20	3.61	0.01	0.04	0.00
		IN-738 cold spray As-sprayed 偏析粉末區域 (at%)										
元素 at%	Ta	Ti	W	Ni	C	Cr	Mo	Co	Nb	Al	O	B
3	0.07	0.07	0.02	61.98	5.58	24.45	5.11	0.22	2.34	0.01	0.15	0.00
4	0.14	0.08	0.00	62.81	4.72	24.70	4.97	0.19	2.23	0.03	0.13	0.00

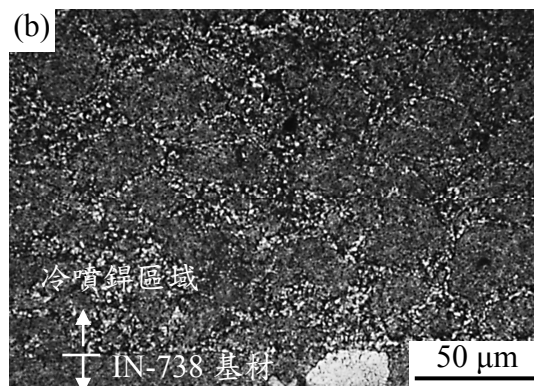
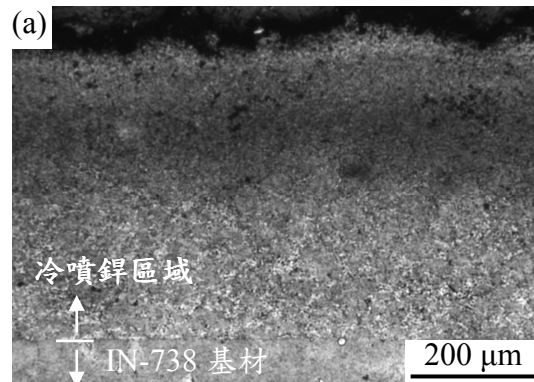


圖 4-19 IN-738 冷噴鋅試片經 1205°C/10 min 處理之金相照片：(a) 低倍率之金相照片；(b) 高倍率之金相照片。

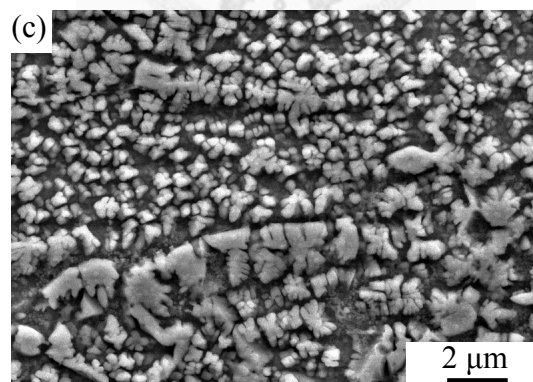
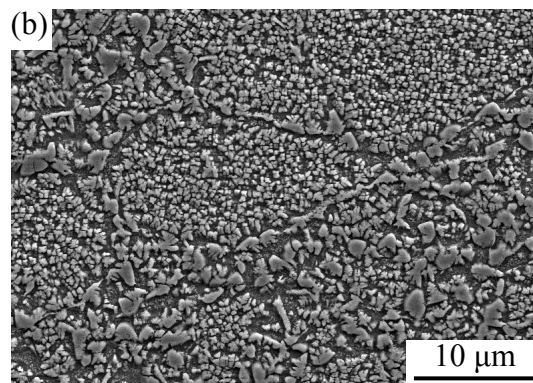
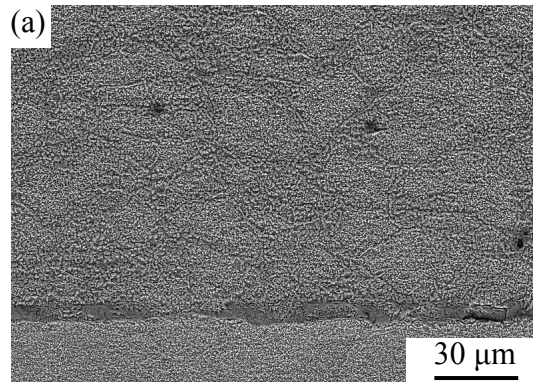


圖 4-20 IN-738 冷噴鋅經 1205°C/10 min 處理之 SEM 照片：(a) 低倍 SEM 塗層照片；(b) 高倍 SEM 塗層照片；(c) 塗層粉末間之高倍 SEM 照片。

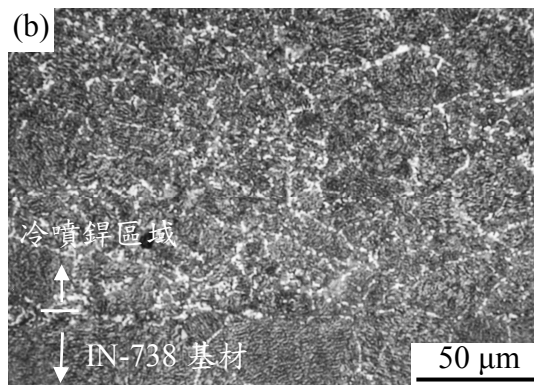
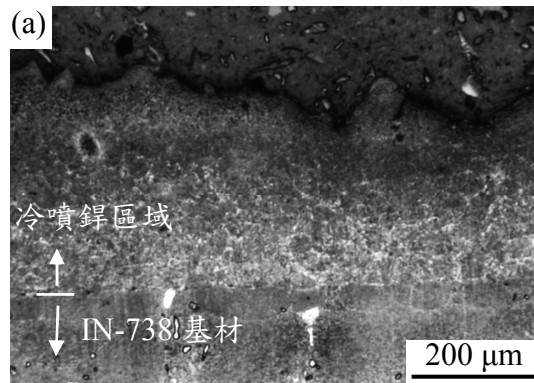


圖 4-21 IN-738 冷噴鋁試片經 $1180^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 850^{\circ}\text{C}/16\text{ h}$ 處理之金相照片：(a) 低倍率之金相照片；(b) 高倍率之金相照片。

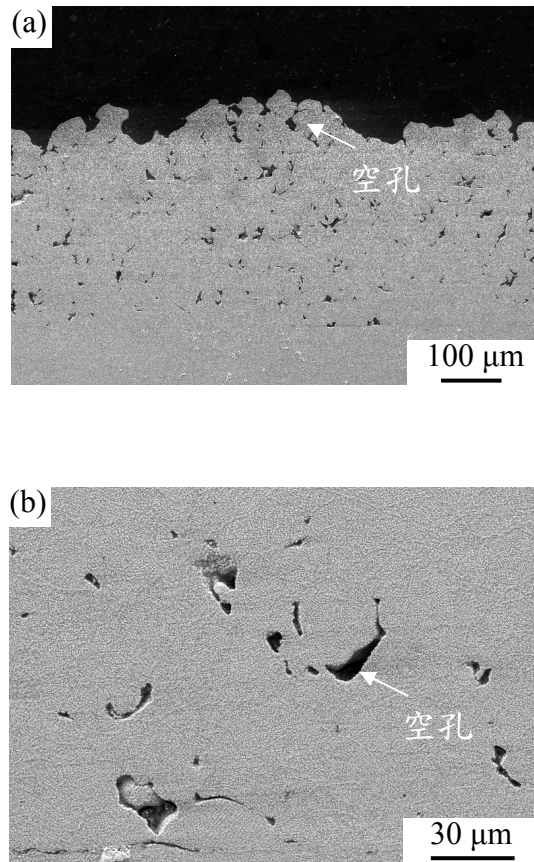


圖 4-22 IN-738 冷噴鋅試片經 $1180^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 850^{\circ}\text{C}/16\text{ h}$ 處理之 SEM 照片：(a) 低倍 SEM 空孔照片；(b) 高倍 SEM 空孔照片。

試片經全程熱處理後原始粉末邊界之 γ' 較大，粉末內部皆是較小之 γ' ，故圖 4-18 與 4-20 可見此兩組試片具有相似之金相結構，但若以 SEM 至高倍率觀察內部顯微結構，仍可發現內部 γ' 形貌之不同。

圖 4-23 為 IN-738 冷噴鋁經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理試片之 SEM 照片，塗層內可發現方型(邊長 300 nm)及圓型(直徑約 30 nm) γ' 析出，原始粉末邊界上亦有連續且形狀不規則之 γ' 生成，係因擴散速率較快所致。

圖 4-24 中可見在粉末邊界上之連續析出型 γ' 內部有較多的 Nb 與 Ta。針對此區域做 EDS mapping(圖 4-25)，可見 Nb、Ta 聚集於邊界，應為 IN-738 中常見之碳化物成核位置，這些碳化物經熱處理後會成長，而原粉末邊界為快速擴散路徑，故碳化物在此優先成核。圖 4-26 為 1205°C/2 h + 850°C/16 h 處理之冷噴鋁試片 TEM 觀察，前述之 SEM 觀察已知全程熱處理會有 γ' 析出，在 TEM 分析中更可以看出有邊長 500 nm 之方型 γ' 析出，大顆粒 γ' 間均有小顆粒之 γ' 析出，尺寸約在 10~50 nm 之間。

針對全程熱處理之冷噴鋁試片之兩種不同型貌 γ' 以 EDS 來分析內部組成，圖 4-27 為冷噴鋁試片全程熱處理之 EDS 分析，以 EDS 分析圖 4-27(a) 中之 A、B 兩點，圖 4-27(d) 為圖 4-27(a) 中方型與圓型 γ' 析出顆粒之 EDS 分析，分析結果可見化學成分相似，僅 Cr、Co 的成分有些微的差異。

4-5 冷噴鋁熱處理前後之 XRD 分析

為了解冷噴鋁對材料微結構造成之影響，使用 X-Ray 繞射儀分析 IN-738 冷噴鋁熱處理前後試片。IN-738 粉末之 XRD 繞射圖， 2θ 在 20 到 80° 之內有三個主要峰值，繞射面分別是(111)、(200)與(220)如圖 4-28 所示。圖 4-28(b)亦顯示若爐體乾淨則不會有氧化物繞射峰。本實驗中，比較峰值偏移之情形主要使用最強之(111)繞射峰，其 2θ 在 43~44 度之間。

圖 4-29 為 IN-738 冷噴鋁試片，使用未清淨爐體進行 1205°C/1 h 熱處理之 SEM 橫截面照片。在靠近表面處可見到氧化層於塗層之最外側，此層與 IN-738 成分不同且為輕元素所構成(圖 4-29(c))，經 EDS 分析此層為氧化鋁以及氧化鈦。這表示在爐體未清的情況下 IN-738 冷噴鋁試片表面會產生氧化物，但此層氧化物並不會深入塗層內部，頂多只在表面一到兩個粉末顆粒之表面會生成氧化物層。後續所

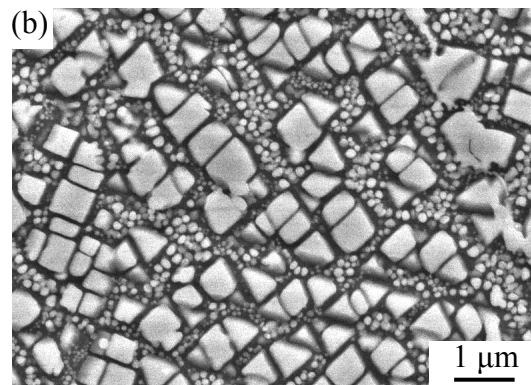
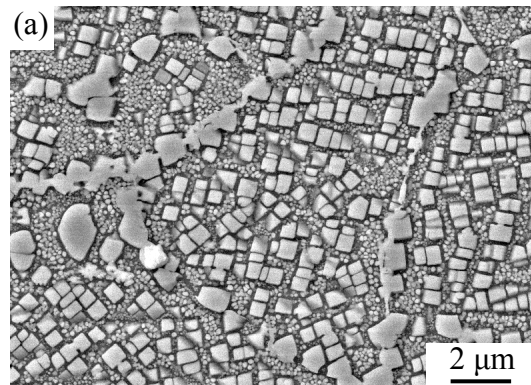


圖 4-23 IN-738 冷噴鋅試片經 $1180^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 850^{\circ}\text{C}/16\text{ h}$ 處理之 SEM 照片：(a) 低倍 SEM 塗層照片；(c) 高倍 SEM 塗層照片。

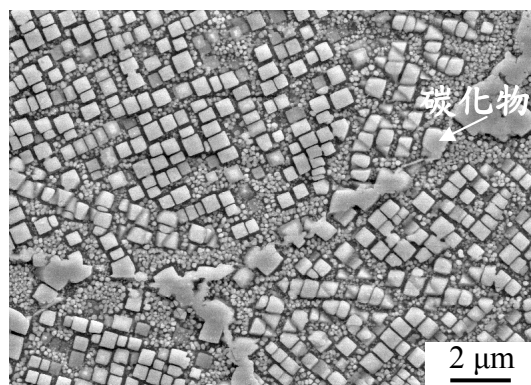


圖 4-24 IN-738 冷噴鋅試片經 $1180^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 850^{\circ}\text{C}/16\text{ h}$ 熱處理之 SEM 照片。

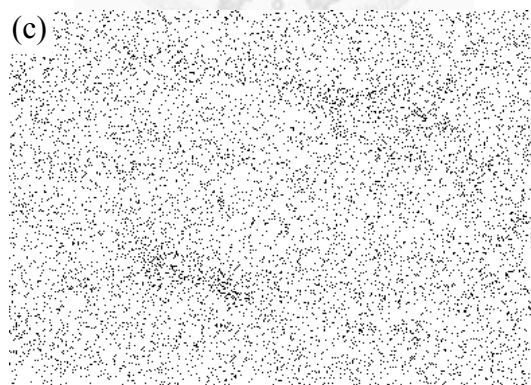
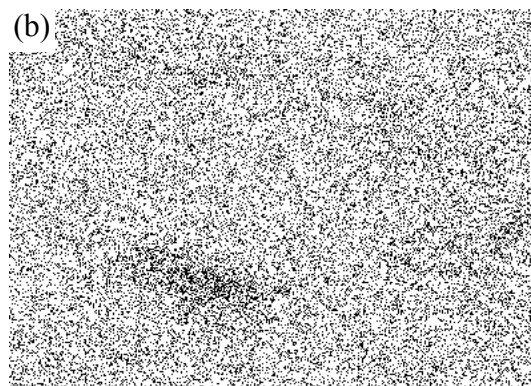
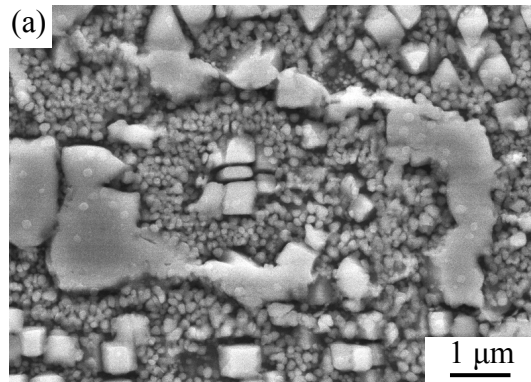


圖 4-25 IN-738 冷噴鋅試片經全程熱處理後之 EDS Mapping 分析：(a) SEI 影像；
(b) Nb Mapping；(c) C Mapping。

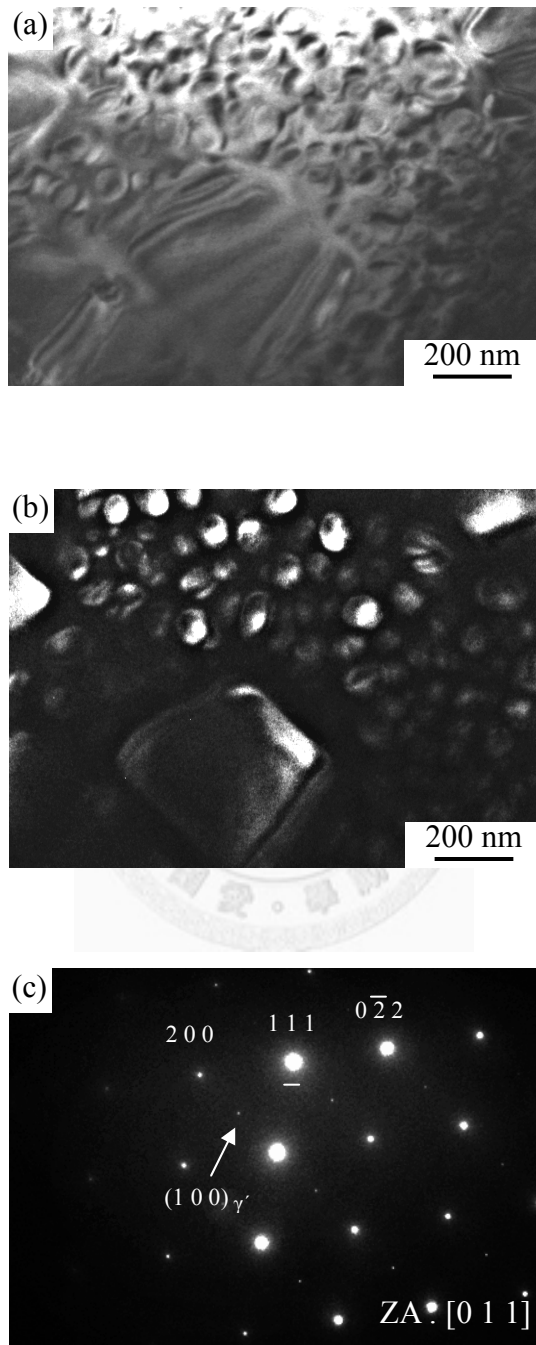


圖 4-26 IN-738 冷噴鋅試片經 $1180^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 850^{\circ}\text{C}/16\text{ h}$ 處理之 TEM 照片：(a) 明視野影像；(b) $(100)_{\gamma'}$ 暗視野影像；(c) 繞射圖譜。

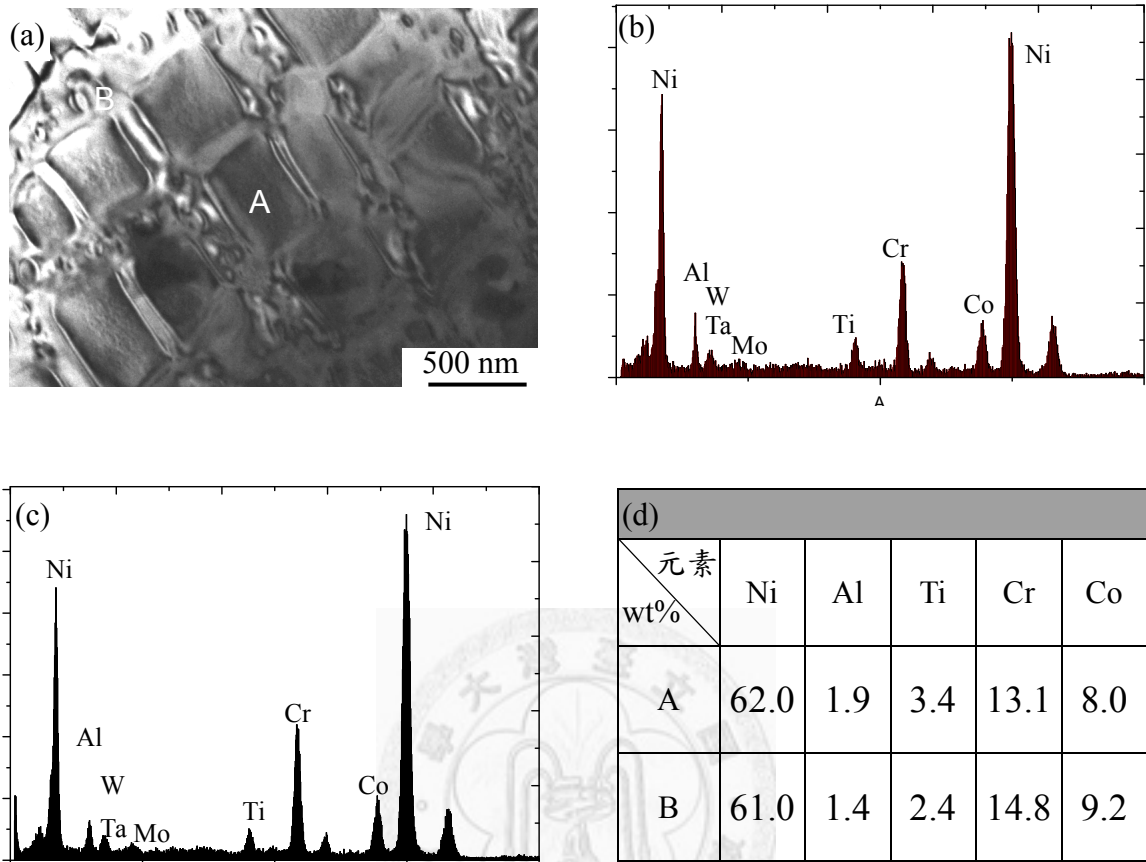


圖 4-27 冷噴鋁試片經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之 TEM 與 EDS 分析:(a) EDS 分析之區域;(b) 圖(a)中之 A 點 EDS 圖譜;(c) 圖(a)中之 B 點 EDS 分析;(d) 圖(a)中兩點之成分分析。

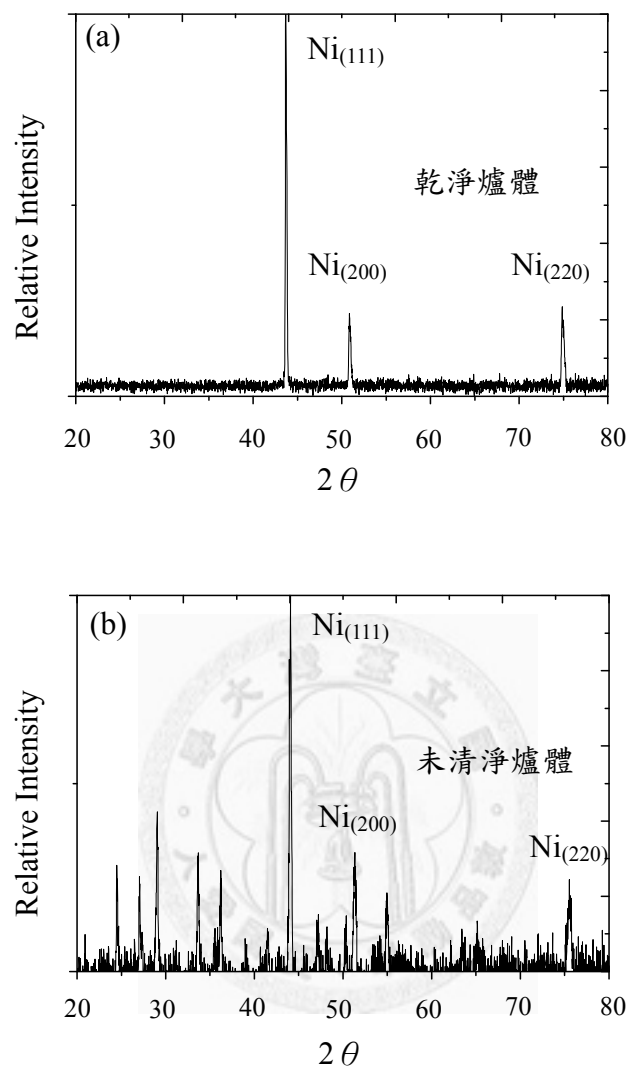


圖 4-28 IN-738 冷噴鋁試片在相同真空熱處理爐清爐前後之 XRD 繞射分析：(a) 乾淨爐體；(b) 未清淨爐體。

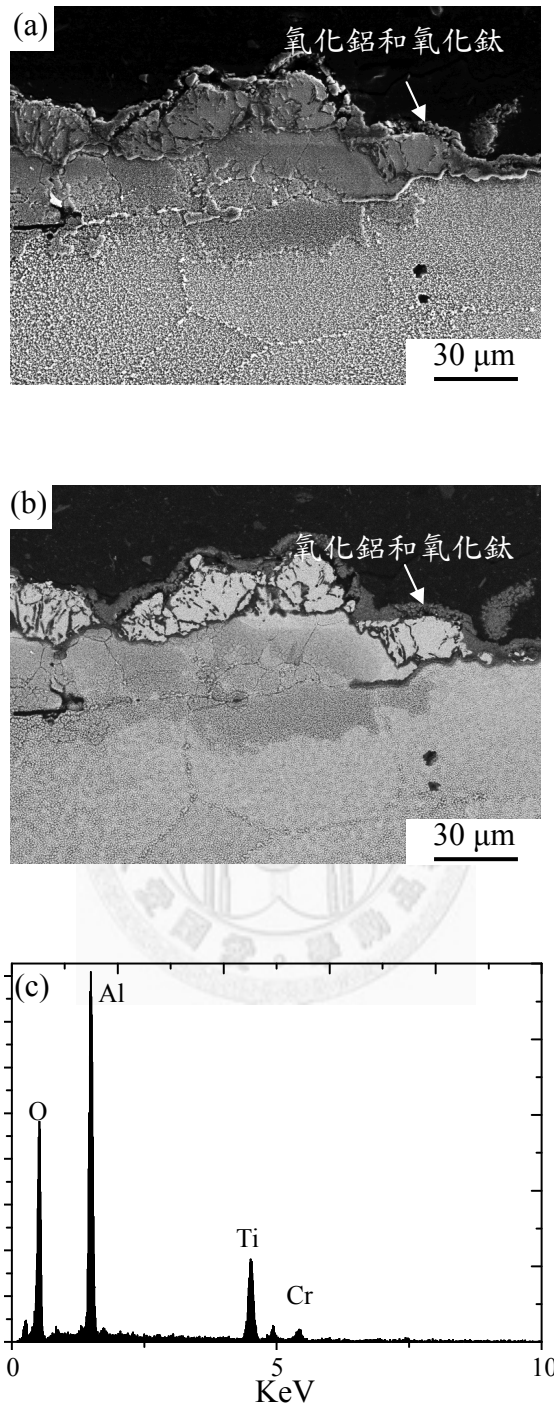


圖 4-29 IN-738 冷噴鋅經 1205°C/1h 處理(未清淨爐體)試片之 SEM 照片：(a) 含有薄氧化鋁和氧化鈦層層之表面 SEI 照片；(b) 圖(a)之 BEI 照片；(c) 氧化鋁和氧化鈦層之 EDS 能譜。

討論之試片皆是清爐體後之熱處理試片，故表面乾淨，無氧化鋁及氧化鈦。

圖 4-30(a)為 IN-738 冷噴鋅試片在 As-sprayed 情況下與 IN-738 粉末之 XRD 比較，圖中可見 IN-738 As-sprayed 試片， γ 峰值稍微往低角度平移(圖 4-30(b))，此現象在冷噴鋅與球磨粉末之 XRD 分析的結果有相同的趨勢，如圖 4-31 所示有半高寬較寬與峰值往低角度偏移的現象 [23]。粉末經過球磨後晶格常數增加與晶粒奈米化之情形已被討論多時[57, 59-61]，晶格常數增加的原因為差排密度的上升(圖 4-32(b))與氧原子佔據格隙所致。冷噴鋅塗層亦受到強烈冷加工，且塗層內氧含量略高於粉末(表 4-3)，故 XRD 峰值偏移的原因如同球磨粉末，受差排密度上升與格隙氧原子影響所致。

As-sprayed 試片 γ 之峰值半高寬較粉末大，這是因為 As-sprayed 試片內部有相當大量的差排與次晶界，且粉末經過高速撞擊後晶粒細化至 50 nm 左右，使得 As-sprayed 的 XRD 繞射圖譜之峰值半高寬較寬，這些證據亦可從 TEM 照片中證明(圖 4-13(d))。

圖 4-33 為 IN-738 冷噴鋅試片經不同熱處理之(111)峰偏移情形，可見經過十分鐘與一小時熱處理之試片奈米晶粒消失，且繞射峰值往低角度偏移(圖 4-33(b))，這是因為 γ' 析出的影響。 γ' 的析出，會造成基地內 Al、Ti 含量的下降。Al、Ti 是置換型原子且原子半徑較 Ni 大，故繞射峰值往低角度偏移的原因為 γ' 之析出，造成晶格常數的縮小而致。冷噴製程之殘留壓應力遠低於其他噴塗製程[14-15]，故在冷噴鋅情況下，殘留應力對 XRD 峰值角度並未造成影響[24]。

4-6 冷噴鋅塗層硬度分佈

圖 4-34 為 IN-738 As-sprayed 試片之硬度分佈，硬度最大值出現在塗層和母材之界面附近。圖 4-11 顯示愈靠近母材界面的粉末呈現較不規則的橢圓型，這表示在塗層和母材界面附近的粉末有最大的變型量，靠近表面的粉末變形量較小，這表示在界面區域不論是母材還是粉末其內部都有大量的差排，有加工強化的效果，使得硬度最大值出現在界面附近。

圖 4-35 為冷噴鋅試片經過 1205°C/10 min 熱處理之微硬度分佈，因硬度變化劇烈，故在同一水平位置連續測試三點微硬度，再將之平均以得到較正確的硬度值。圖 4-35 可以看出塗層硬度和界面的距離並沒有一定的關係，但表面之硬度最低。

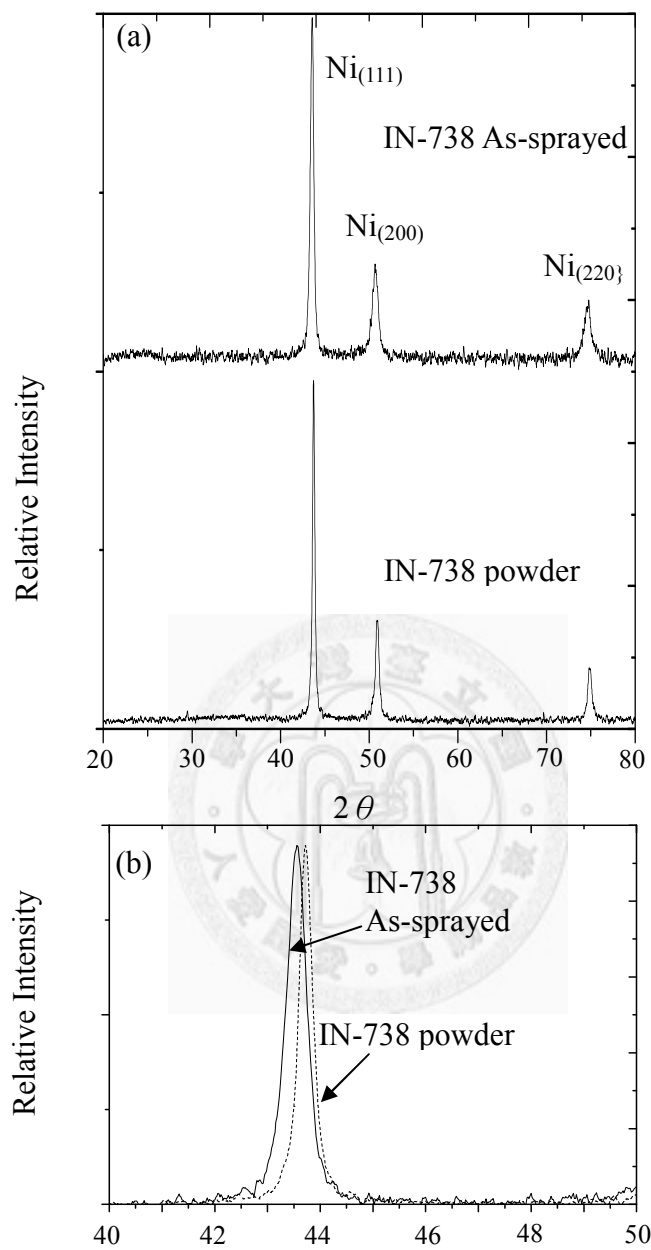


圖 4-30 IN-738 冷噴鋅 As-sprayed 試片與 IN-738 粉末 XRD 繞射峰值：(a) 2θ 為 20 度到 80 度；(b) 2θ 為 40 度到 50 度。

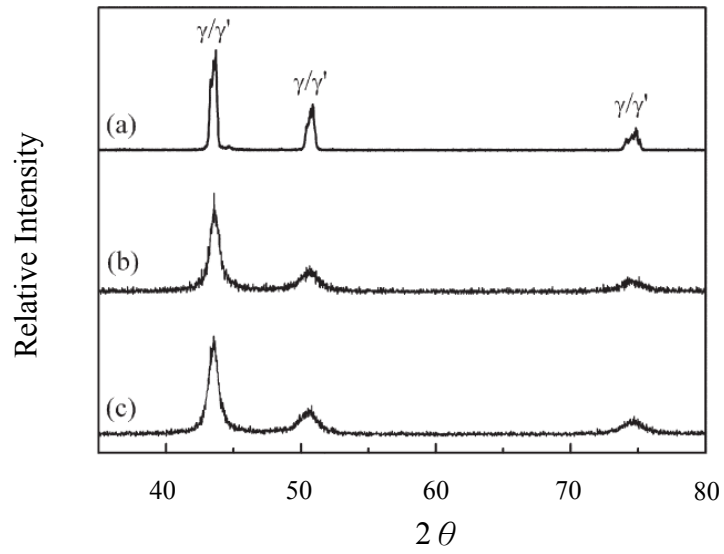


圖 4-31 NiCrAlY 粉末經不同製程之 XRD：(a) As-received 粉末；(b) 球磨 36 小時之粉末；(c) 冷噴鋅塗層[23]。

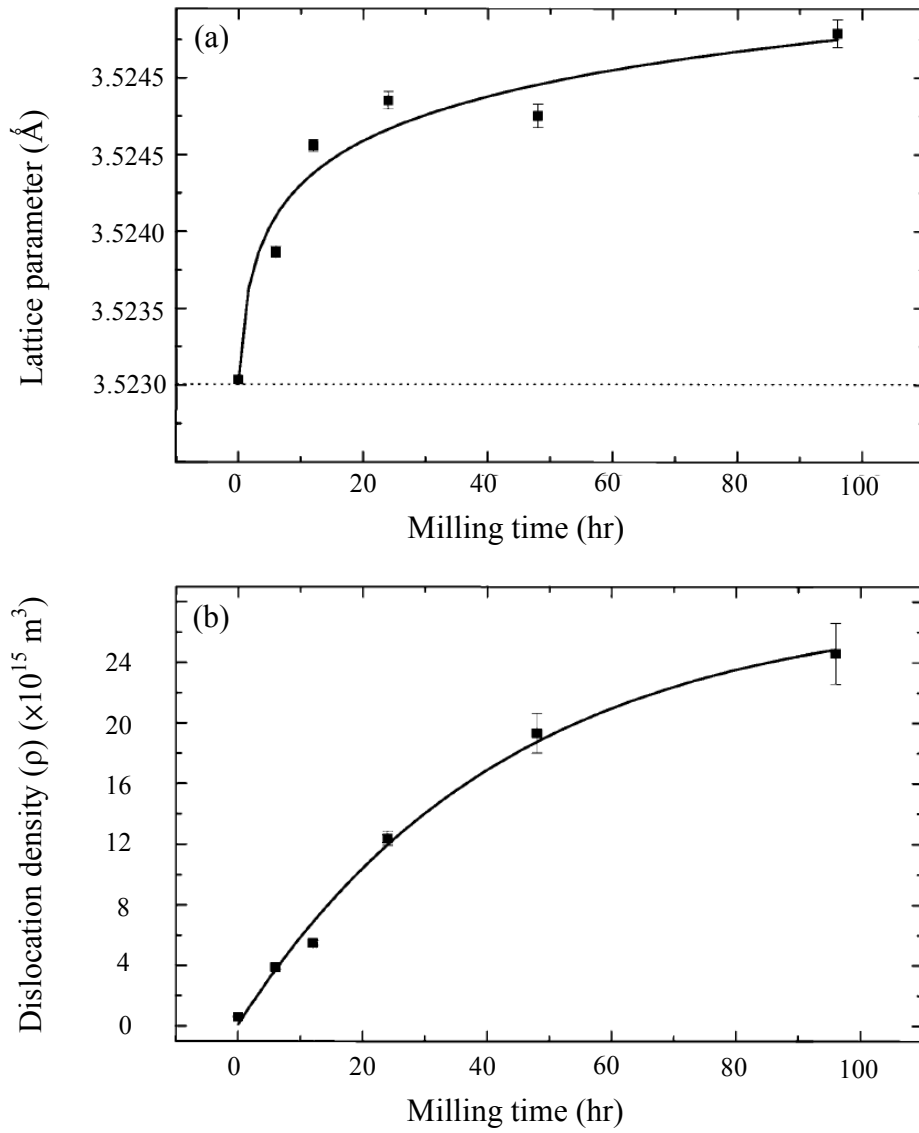


圖 4-32 Ni 粉末經不同球磨時間之材料性質：(a) 晶格常數對球磨時間；(b) 差排密度對球磨時間[60]。

表 4-3 IN-738 粉末與塗層 EPMA 分析。

元素 平均組成	Al	Ti	C	Cr	Ni	Nb	Co	Mo	W	Ta	O
IN-738 粉末	3.52	3.50	0.02	16.12	61.17	0.80	8.58	1.53	2.41	2.11	0.02
IN-738 塗層	3.46	3.34	0.17	16.64	61.00	0.68	8.56	1.52	2.40	2.01	0.10



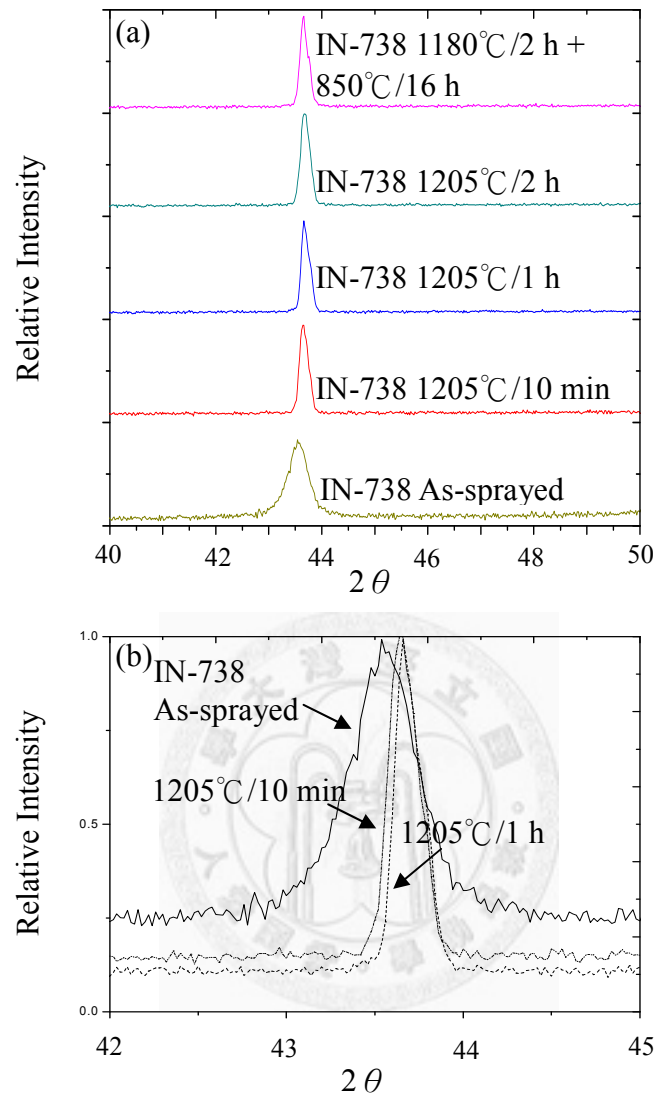


圖 4-33 IN-738 冷噴鋅試片經不同熱處理後 XRD 分析：(a) 各種不同熱處理(111) 峰值之 XRD；(b) As-sprayed、1205 °C/10 min 與 1205°C/1 h(111)峰值比較。

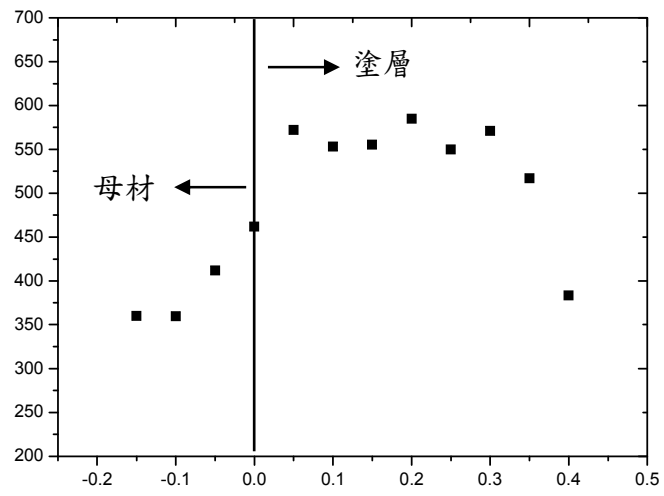


圖 4-34 IN-738 冷噴鋅試片 As-sprayed 之微硬度分析。



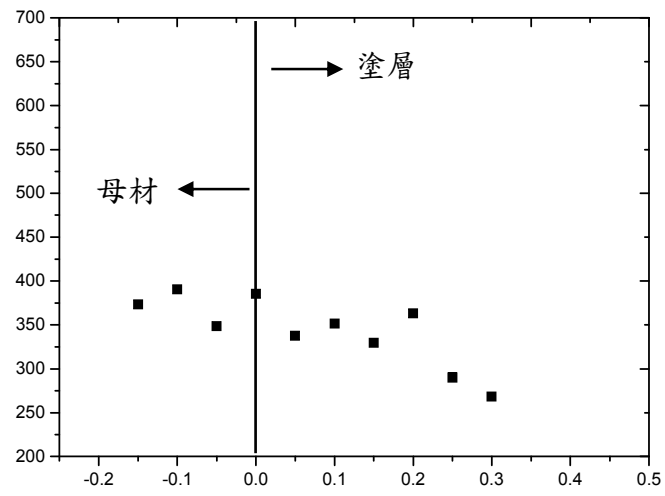


圖 4-35 IN-738 冷噴鋁試片經 1205°C/10min 熱處理之微硬度分析。



圖 4-36 為 Hv 微硬度壓痕之 SEM 照片，圖中可見硬度之高低與 γ' 大小沒有一定關係。塗層表面硬度最低，是因 2-1-1 章中所述，塗層最靠近表面處並未經過 Stage 4 之擠壓，故硬度與塗層內側相比較低。

圖 4-37 為冷噴鋅試片經過全程熱處理之硬度分佈圖，可發現母材和塗層的硬度分佈相當均一，從 SEM(圖 4-23(c))照片觀察內部析出物，發現方型 γ' 和圓型 γ' 散佈的十分均勻，這結果使得塗層不同位置的硬度差異不大，且塗層硬度和母材沒有很大的差別。與圖 4-35 相比，經過全程熱處理後之冷噴鋅塗層硬度較高。從顯微結構分析這兩種不同熱處理對塗層的影響，經過 1205°C/10 min 熱處理塗層之 γ' 形狀較不規則。塗層試片經全程熱處理後，內部 γ' 分佈均勻，方型與圓形之 γ' 平均散佈，故硬度較為一致。



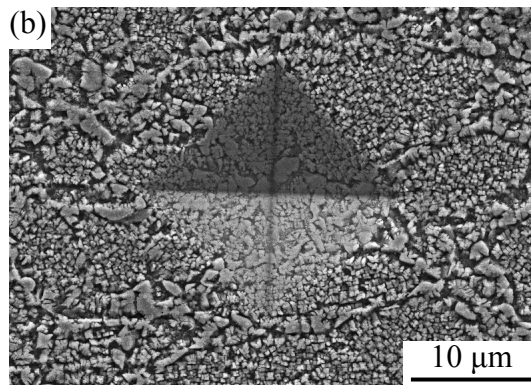
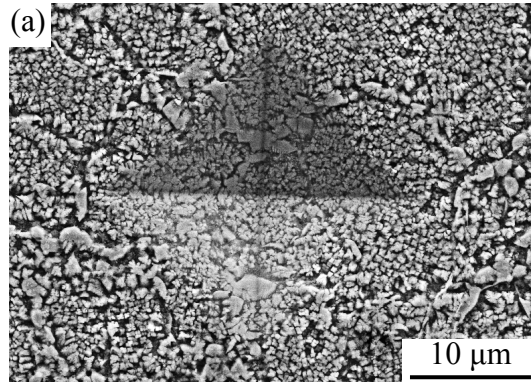


圖 4-36 微硬度壓痕附近之 SEM 照片：(a) 塗層硬度 Hv 250 處；(b) 塗層硬硬度 Hv 354 處之組織。

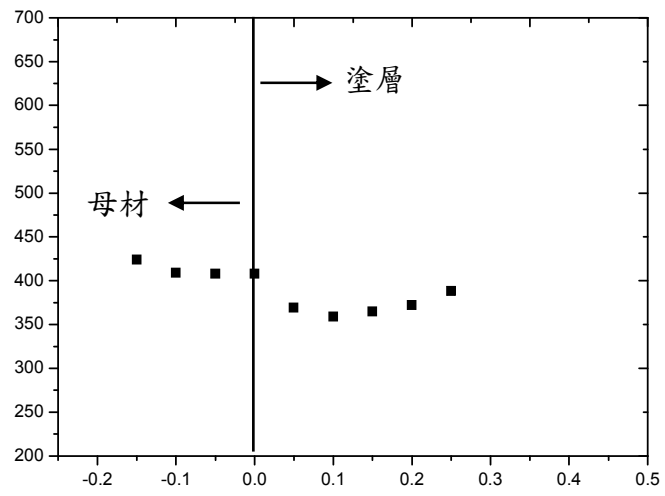


圖 4-37 IN-738 冷噴鋅試片經 1180°C/2 h + 850°C/16 h 處理之微硬度分析。



第五章 結論

1. IN-738 粉末冷噴鍍於 IN-738 基材之製程，當載流氣體溫度在 780~830°C 間，可獲得良好的塗層。若使用 IN-738(80%)與 DF4B(20%)之混合粉末進行冷噴鍍，因後者較硬脆易彈脫，無法噴覆於 IN-738 基材上，塗層僅存 IN-738 粉末。本研究結果亦發現，IN-738 粉末與 As-sprayed 塗層均無 γ' 析出。
2. 冷噴鍍塗層之重要鍵結機制為絕熱剪切應變，在粉末撞擊瞬間，粉末外圍區域溫度短暫提升且受到大量塑性變形，形成粉末間或粉末與基材間之鍵結。As-sprayed 塗層中，粉末顆粒外層區域可觀察到細鬚狀之絕熱剪切應變區。
3. TEM 分析結果顯示，As-sprayed 塗層具有奈米級細晶區與粗晶區。細晶區位於粉末顆粒外層，晶粒約 50 nm 左右。粗晶區位於粉末內部，晶粒超過 200 nm。此兩區晶粒大小之差距，顯示粉末中心與外層受到之塑性變形量有極大差異。
4. IN-738 超合金粉末經過 1205°C/10 min 之固溶處理(模擬硬鍍條件)後，奈米晶粒消失，並可觀察到不規則形狀之 γ' (~200 nm) 析出，粉末間析出之 γ' 較為粗大，此係因粉末邊界為快速擴散路徑所致。在 As-sprayed 情況下鍵結較不緊密，硬度較內部為低，熱處理後亦容易生成孔洞。
5. IN-738 冷噴鍍試片經全程熱處理程序(1180°C/2 h + 850°C/16 h)，塗層內部析出方型(邊長 200 nm)與圓型(直徑約 50 nm)之 γ' 。粉末間亦有連續但不規則形狀之 γ' 生成，由於此 γ' 中含有較多 Nb 與 Ta，亦為碳化物成核的位置。塗層經熱處理後之顯微組織，與 IN-738 基材類似。
6. 冷噴鍍試片 XRD 分析結果顯示，As-sprayed 塗層試片之 γ 峰值與 IN-738 粉末相比，前者半高寬較寬，證明塗層內的確有奈米級晶粒存在。此外，As-sprayed 塗層試片之繞射峰角度略往低角度偏移之現象，此係塗層粉末具有較高之差排密度與含氧量所致。
7. 經熱處理後之塗層試片，繞射峰值會往高角度偏移，此係 γ' 析出會降低基地內 Al、Ti 原子濃度，使得晶格常數縮小。比較不同熱處理條件之冷噴鍍試片，峰值角度差異不大，因 γ' 析出非常快速，僅因冷卻速率與熱處理程序有差異。試片內部析出物沒有變化，故峰值位置無明顯差異。

第六章 參考文獻

1. M.J. Donachie and S.J. Donachie, "Superalloys A Technical Guide", 2002.
2. M. Hetmanczyk, L. Swadzba, and B. Mendala, "Advanced materials and protective coatings in aero-engines application". *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. Vol. 24, 2007, pp. 372-381.
3. M. Flemings, "Solidification processing". *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol. 5, 1974, pp. 2121-2134.
4. C.T. Sims, N.S. Stoloff, and W.C. Hagel, "Superalloys II", 1987.
5. F.L. VerSnyder and M.E. Shank, "The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification". *Materials Science Engineering*. Vol. 6, 1970, pp. 213-247.
6. G.W. Goward and D.H. Boone, "Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys". *Oxidation of Metals*. Vol. 3, 1971, pp. 475-495.
7. J. Benoist, et al., "Microstructure of Pt-modified aluminide coatings on Ni-based superalloys". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 182, 2004, pp. 14-23.
8. T.E. Strangman, "Thermal barrier coatings for turbine airfoils". *Thin Solid Films*. Vol. 127, 1985, pp. 93-106.
9. S. Sampath and H. Herman, "Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition". *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 5, 1996, pp. 445-456.
10. Z. Yu, D.D. Hass, and H.N.G. Wadley, "NiAl bond coats made by a directed vapor deposition approach". *Materials Science and Engineering A*. Vol. 394, 2005, pp. 43-52.
11. A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev, and A.N. Papyrin, "A method of cold gas dynamic deposition". *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. Vol. 315, 1990, pp. 1062-1065.
12. J. Pattison, et al., "Cold gas dynamic manufacturing: A non-thermal approach to freeform fabrication". *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. Vol. 47, 2007, pp. 627-634.
13. S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, and M. Rein, "Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena". *Aerospace Science and Technology*. Vol. 9, 2005, pp. 582-591.

14. W.B. Choi, et al., "Integrated characterization of cold sprayed aluminum coatings". *Acta Materialia*. Vol. 55, 2007, pp. 857-866.
15. S. Sampath, et al., "Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni-5 wt.%Al bond coats". *Materials Science and Engineering A*. Vol. 364, 2004, pp. 216-231.
16. T.H.V. Steenkiste, J.R. Smith, and R.E. Teets, "Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 154, 2002, pp. 237-252.
17. S.S. Bartenev, Y.P. Fedleo, and A.I. Grigirov, "Detonation coatings in machine building", in *Mashinostroenie*. 1982.
18. C. Berndt, "Proceeding of the 1st International thermal spray conference". in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, 2000,
19. C.-J. Li and W.-Y. Li, "Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 167, 2003, pp. 278-283.
20. R. McCune, et al., "Characterization of copper layers produced by cold gas-dynamic spraying". *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 9, 2000, pp. 73-82.
21. L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, and J.M. Schoenung, "Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 201, 2006, pp. 1166-1172.
22. P. Richer, B. Jodoin, and L. Ajdelsztajn, "Substrate roughness and thickness effects on cold spray nanocrystalline Al-Mg coatings". *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 15, 2006, pp. 246-254.
23. Q. Zhang, et al., "Study of oxidation behavior of nanostructured NiCrAlY bond coatings deposited by cold spraying". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 202, 2008, pp. 3378-3384.
24. H.-J. Kim, C.-H. Lee, and S.-Y. Hwang, "Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 191, 2005, pp. 335-340.
25. M. Grujicic, et al., "Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process". *Materials & Design*. Vol. 25, 2004, pp. 681-688.

26. H. Assadi, et al., "Bonding mechanism in cold gas spraying". *Acta Materialia*. Vol. 51, 2003, pp. 4379-4394.
27. T. Schmidt, et al., "Development of a generalized parameter window for cold spray deposition". *Acta Materialia*. Vol. 54, 2006, pp. 729-742.
28. I.H.G. Livingstone, K. Verolme, and C.J. Hayhurst, "Predicting the fragmentation onset velocity for different metallic projectiles using numerical simulations". *International Journal of Impact Engineering*. Vol. 26, 2001, pp. 453-464.
29. G.L. Stradling, et al., "Ultra-high velocity impacts: cratering studies of microscopic impacts from 3 km/s to 30 km/s". *International Journal of Impact Engineering*. Vol. 14, 1993, pp. 719-727.
30. C.-J. Tsai, D.Y.H. Pui, and B.Y.H. Liu, "Elastic flattening and particle adhesion", Vol. 15, 1991, London, ROYAUME-UNI Taylor & Francis.
31. Y. Rollot, S. Régnier, and J.C. Guinot, "Simulation of micro-manipulations: Adhesion forces and specific dynamic models". *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Vol. 19, 1999, pp. 35-48.
32. X. Li, P.F. Dunn, and R.M. Brach, "Experiment and numerical studies of microsphere oblique impact with planar surfaces". *Journal of Aerosol Science*. Vol. 31, 2000, pp. 583-594.
33. V. Heuer, G. Walter, and I.M. Hutchings, "A study of the erosive wear of fibrous ceramic components by solid particle impact". *Wear*. Vol. 225-229, 1999, pp. 493-501.
34. G.P. Tilly and W. Sage, "The interaction of particle and material behaviour in erosion processes". *Wear*. Vol. 16, 1970, pp. 447-465.
35. P.C. King and M. Jahedi, "Relationship between particle size and deformation in the cold spray process". *Applied Surface Science*. Vol. 256, 2010, pp. 1735-1738.
36. V.F. Kosarev, S.V. Klinkov, and A.A. Sova, "Recently patented facilities and applications in cold spray engineering". *Recent Patents on Engineering*. Vol. 1, 2007, pp. 35-42.
37. T.H.V. Steenkiste, "Pseudo CMOS dynamic logic with delayed clocks", in US20050211799 A1. 2005.
38. T.H.V. Steenkiste, "Spray system with combined kinetic spray and thermal spray ability", in US20040058064A1. 2004.
39. S.V. Klinkov, et al., "Deposition of multicomponent coatings by cold spray".

- Surface & Coatings Technology. Vol. 202, 2008, pp. 5858-5862.
40. T.H.V. Steenkiste, "Replaceable throat insert for a kinetic spray nozzle ", in US 20060038044A1. 2006.
 41. W. Kroemmer, P. Heinrich, and P. Richter, "Cold spraying - equipment and application trends.", in ITSC 2003: International Thermal Spray Conference 2003: Advancing the Science and Applying the Technology. 2003 Orlando. p. 97-102.
 42. D. Gilmore, et al., "Particle velocity and deposition efficiency in the cold spray process". Journal of Thermal Spray Technology. Vol. 8, 1999, pp. 576-582.
 43. A. Papyrin, "Cold spray technology", ed. V. Kosarev, et al., 2007.
 44. B. Jodoin, F. Raletz, and M. Vardelle, "Cold spray modeling and validation using an optical diagnostic method". Surface and Coatings Technology. Vol. 200, 2006, pp. 4424-4432.
 45. T.-C. Jen, et al., "Numerical investigations on cold gas dynamic spray process with nano- and microsize particles". International Journal of Heat and Mass Transfer. Vol. 48, 2005, pp. 4384-4396.
 46. M. Bray, A. Cockburn, and W. O'Neill, "The Laser-assisted Cold Spray process and deposit characterisation". Surface and Coatings Technology. Vol. 203, 2009, pp. 2851-2857.
 47. B. Samareh and A. Dolatabadi, "A three-dimensional analysis of the cold spray process: The effects of substrate location and shape". 2007, pp.
 48. C.-J. Li, et al., "A theoretical model for prediction of deposition efficiency in cold spraying". Thin Solid Films. Vol. 489, 2005, pp. 79-85.
 49. W.J. Molloy, "Investment cast superalloys". Advanced Materials and Process. Vol. 138, 1990, pp. 23-30.
 50. Y. KOIZUMI, et al., "Development of a Next-Generation Ni-base Single Crystal Superalloy", in Proceedings of the International Gas Turbine Congress(ICGT). 2003 Tokyo.
 51. G.W. Meetham, "High-temperature materials — a general review". Journal of Materials Science. Vol. 26, 1991, pp. 853-860.
 52. C.T. Sims and W.C. Hagel, "The superalloys", 1972.
 53. G. Lvov, V. Levit, and M. Kaufman, "Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloys". Metallurgical and Materials Transactions

- A.Vol. 35, 2004, pp. 1669-1679.
54. C.R. Brooks, "Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys", 1982, Ohio ASM.
 55. C.R. Brooks, "Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys", 1982, Ohio ASM.
 56. R.F. Decker and C.T. Sims, "The metallurgy of nickel-base alloy", 1972.
 57. Y.H. Zhao, H.W. Sheng, and K. Lu, "Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition". *Acta Materialia*. Vol. 49, 2001, pp. 365-375.
 58. R.S. Lima, et al., "Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC-Co coatings". *Thin Solid Films*. Vol. 416, 2002, pp. 129-135.
 59. A.A. Nazarov, A.E. Romanov, and R.Z. Valiev, "Random disclination ensembles in ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation". *Scripta Materialia*. Vol. 34, 1996, pp. 729-734.
 60. P. Scardi and M. Leoni, "Whole powder pattern modelling". *Acta Crystallographica Section A*. Vol. 58, 2002, pp. 190-200.
 61. A.I. Salimon, A.M. Korsunsky, and A.N. Ivanov, "The character of dislocation structure evolution in nanocrystalline FCC Ni-Co alloys prepared by high-energy mechanical milling.". *Materials Science and Engineering A*. Vol. 271, 1999, pp. 196-205.