

選択的レーザー溶融法により作製した Ti-6Al-4Nb-4Zr の組織変化と高温力学特性^{*1}

黒田 知 暉^{1,3,*2} 増山 晴 己^{2,3,*3} 戸田 佳 明⁴ 松永 哲 也^{3,*4}
伊藤 勉⁵ 渡邊 誠³ 小笹 良 輔⁶ 石本 卓 也^{6,7}
中野 貴 由⁶ 下条 雅 幸² 御手洗 容子^{8,*5}

¹ 芝浦工業大学工学部材料工学科

² 芝浦工業大学理工学研究科材料工学専攻

³ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究センター

⁴ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 マテリアル基盤研究センター

⁵ 富山県立大学工学部機械システム工学科

⁶ 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

⁷ 富山大学 先進アルミニウム国際研究センター

⁸ 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 88, No. 12 (2024), pp. 348-356

Special Issue on Recent Research and Development in the Processing, Microstructure, and Properties of Titanium and Its Alloys

© 2024 The Japan Institute of Metals and Materials

Microstructure Evolution and High-Temperature Mechanical Properties of Ti-6Al-4Nb-4Zr Fabricated by Selective Laser Melting

Tomoki Kuroda^{1,3,*2}, Haruki Masuyama^{2,3,*3}, Yoshiaki Toda⁴, Tetsuya Matsunaga^{3,*4}, Tsutomu Ito⁵, Makoto Watanabe³, Ryosuke Ozasa⁶, Takuya Ishimoto^{6,7}, Takayoshi Nakano⁶, Masayuki Shimojo² and Yoko Yamabe-Mitarai^{8,*5}

¹ Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135-8548

² Material Science and Engineering, Graduate School, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135-8548

³ Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

⁴ Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

⁵ Department of Mechanical System Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University, Imizu 939-0398

⁶ Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

⁷ Aluminum Research Center, University of Toyama, Toyama 930-8555

⁸ Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwa 277-8561

Ti-6Al-4Nb-4Zr (mass%) was prepared by selective laser melting (SLM) under various conditions, and the microstructure evolution resulting from SLM processing and subsequent heat treatments was investigated. The effects of the unique SLM-induced microstructure on the high-temperature compressive strength and creep properties of the samples were then elucidated. Under rapid cooling conditions, the martensitic structure formed in a scale-like pattern, with a 100 μm in size, consistent with the laser scanning pattern. By contrast, under slow cooling conditions, the α/β lamellar structure formed in β grains with a 300 μm grain size instead of in a scale-like pattern. The martensitic structure drastically changed to a Widmanstätten structure during heat treatment. The equiaxed α phase also formed at the interface of the scale-like patterns. By contrast, the α/β lamellar structure did not exhibit a change in response to heat treatment. The compressive strength of the SLM samples was governed by the martensite α size and the grain size, both of which depended on the cooling rate. The dominant creep deformation mechanism at 600°C and under a loading stress of 137 MPa was grain boundary sliding. The creep life depended on the grain size. The HIP treatment improved the creep life because it eliminated pores introduced by the SLM process. [doi:10.2320/jinstmet.JC202402]

(Received April 23, 2024; Accepted July 16, 2024; Published August 2, 2024)

Keywords: selective laser melting, heat-resistant Ti alloys, compression strength, creep

^{*1} Mater. Trans. **64** (2023) 95–103に掲載。Table 4：鍛造材の熱処理条件および文献リストを修正。

^{*2} 芝浦工業大学学生。現在：住友金属鉱山(株)(Undergraduate Student, Shibaura Institute of Technology, Present address: Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

^{*3} 芝浦工業大学大学院生。現在：日本冶金工業(株)(Graduate Student, Shibaura Institute of Technology, Present address: Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

^{*4} 現在：宇宙航空研究開発機構(Present address: Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA))

^{*5} Corresponding author, E-mail: Mitarai.yoko@edu.k.u-tokyo.ac.jp

1. 緒 言

積層造形法 (Additive Manufacturing: AM) は、層ごとの成膜によって 3 次元複雑構造体を製造し、急速加熱による溶融と急速冷却による凝固によって金属材料を製造する加工法である [1, 2]. 粉末床溶融結合法として、選択的レーザー溶融 (Selective laser melting, SLM) と電子ビーム溶融 (Electron beam melting, EBM) という 2 つの主要な積層造形法が注目されてきた [2]. SLM と EBM の違いは熱源で、SLM にはレーザーが、EBM には電子ビームが使用される。積層造形方法は 2 つの方法で同じであるが、SLM の粉末温度に比べ、EBM の粉末温度ははるかに高く、約 500-800℃ である [3]. EBM では、チャンバーを予熱することによって粉末温度が高くなる。さらに、SLM で使用されるレーザーと比較して電子ビームの浸透が深くエネルギーが高いため、EBM の冷却速度は SLM の冷却速度よりも遅い [3].

耐熱 Ti 合金は、高温での比強度が高く、耐酸化性に優れているため、航空宇宙用途のコンプレッサー・ディスクやブレードに使用されている [4]. しかし、Ti 合金は熱伝導率が低いため、機械加工は困難で高価である [5]. ニアネットシェイプで製造すれば、機械加工量は少量になるため、AM によるニアネットシェイプ成形が Ti 合金に適用されている [2, 6]. 最も広く使用されている商用 Ti 合金である Ti-6Al-4V に対して、AM 加工に関する数多くの研究が行われてきた。Ti-6Al-4V は hcp- α 相と bcc- β 相から構成されている [4, 5]. 一般に、AM 試料の組織は、急冷中の β 相からの相変態によって形成されるマルテンサイト α 相である。マルテンサイト組織が形成されるかどうかは、冷却速度に依存する。冷却速度が 410℃ s⁻¹ より大きければ、マルテンサイト組織が形成される。冷却速度が 20℃ s⁻¹ より小さければ、板状の α 相が形成される [7].

Ti 合金の力学特性は組織に支配されるため、AM-Ti-6Al-4V の室温における延性と強度を改善するための研究が多数行われてきた [1, 2]. 一方、室温での力学特性に比べ、高温での力学特性に関する研究はまだ限られている。

SLM で作製したマルテンサイト組織を有する Ti-6Al-4V のクリープ特性について、450-900℃ の温度範囲で調べられた [8, 9]. 600℃ を超える温度でのクリープ試験中に、マルテンサイト組織からウィドマンシュテッテン組織に組織変化が観察された [8]. また、マルテンサイト組織を持つ SLM 材と、バイモーダル組織および等軸組織を持つ鍛造材のクリープ寿命は、同程度であることがわかった [9]. クリープ変形機構は、低温では転位クリープであったが、高温では拡散クリープへと変化した [9].

Ti-6Al-4V のクリープ特性に対する熱処理の影響も研究されている [10, 11]. 740℃ [10] または 1040℃ [11] で熱処理すると、マルテンサイト相が粗大化し、ウィドマンシュテッテン組織に変化することが観察された。クリープ試験は、500℃ [10, 11], 600℃ [10], および 650℃ [10] で実施され、クリープは組織形態 (SLM 材ではウィドマンシュテッテン構造、鍛造材では等軸 α 相とバイモーダル組織など) に関係なく、支配

的な構成相 (すなわち α 相) によって制御されると結論づけられた [10]. このように、最小クリープ速度と負荷応力の関係は、鍛造材と SLM 材の間で類似していた。しかし、熱処理した試験片のクリープひずみは、積層造形ままの試験片よりも相対的に小さいこともわかった [11]. 積層造形まま材と熱処理材のクリープ変形機構は、それぞれ粒界すべりと転位すべりと決定された [11].

これまでの研究では、クリープ変形機構を調べるために様々なクリープ条件が用いられてきたが、試料作製時の加工条件や熱処理条件は 1 つしか選択されていなかった。また、加工条件、組織、力学特性の関係は明らかにされていない。そこで本研究では、Ti 合金の積層条件、組織、高温力学特性の関係を明らかにするために、様々な積層・熱処理条件下での組織変化を調べた。SLM の冷却速度は EBM の冷却速度よりも速いため [1, 2], SLM 加工では試料の試料が劇的に変化することが予想される。そのため、本研究では、SLM を用いて組織を大幅に変化させた。さらに、異なる組織を有する試料の高温強度とクリープ特性を調べ、SLM 積層条件に関連する組織と力学特性について議論した。

本研究では、すでに広く研究されている Ti-6Al-4V の代わりに、Ti-6Al-4Nb-4Zr (mass%) を選択した。我々のグループは、600℃ を超える温度での耐酸化性を向上させるために、Ti-6Al-4V [12-16] と同様の near- α 合金に Nb と Zr を添加し、Ti-6Al-4Nb-4Zr を開発した。Ti-6Al-4Nb-4Zr の鍛造材の組織変化と高温力学特性については、すでに調査されている [12-16]. そこで、本研究では、Ti-6Al-4Nb-4Zr の SLM 材と鍛造材の組織の違いを明らかにし、高温力学特性に及ぼす組織の影響を明らかにした。

2. 実験方法

SLM には、平均粒径 30 μm の Ti-6Al-4Nb-4Zr (mass%) 合金粉末 (タニオビス社製) を使用した。金属レーザー溶融システム (EOSINT M290, EOS 社製) を用いて、14 × 14 × 50 mm³ の試験片を作製した。Yb ファイバーレーザー (発振波長: 1030-1070 nm) を用いた。レーザーは、90° 回転させて、各層に対してジグザグ方向に走査した。また、試料の酸化を防ぐため、チャンバー内は Ar ガス雰囲気とした。Table 1 に示す 4 つの異なる SLM 条件 (A-D) を使用した。

Table 1 SLM processing conditions.

Condition set	Laser power P (W)	Hatch spacing d (mm)	Scan speed v (mm s ⁻¹)	Layer thickness t (μm)
A	300	0.1	1000	60
B			1200	
C			1400	
D	360	0.03	1200	

層厚は 60 μm に固定した。条件 A, 条件 B, 条件 C では, レーザー出力とハッチ間隔をそれぞれ 300 W と 0.1 mm に固定し, 走査速度を 1000–1400 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲で変化させた。

凝固速度 R は, 熱勾配 G と冷却速度 $\frac{\partial T}{\partial t}$ に依存する[17]:

$$R = \frac{1}{G} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

レーザー出力が一定の場合, レーザーの走査速度を上げると凝固速度と熱勾配が増加し, 冷却速度が増加する[17]。凝固速度と熱勾配に関する情報が不足しているため, 正確な冷却速度を計算することはできないが, 式(1)から, 冷却速度は条件 A から条件 C へと増加する。条件 D の走査速度は 1200 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ であり, 条件 B と同じである。しかし条件 D のレーザー出力は, 条件 B よりも高い。一定の走査速度でレーザー出力が増加すると, 熱勾配が低下するため, 式(1)から冷却速度は小さくなる。つまり, 条件 D での冷却速度は, 条件 B での冷却速度よりも小さくなる。

レーザーのエネルギー密度 $E(\text{J}\cdot\text{mm}^{-3})$ は, 式(2)を用いて計算した[18]:

$$E = \frac{P}{vdt} \quad (2)$$

ここで $P(\text{W})$ はレーザー出力, $v(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$ は走査速度, $d(\text{mm})$ はハッチ間隔, $t(\text{mm})$ は層厚さである。各条件に対応するエネルギー密度の計算値を Table 2 に示す。最もエネルギー密度が高かったのは条件 D であった。エネルギー密度が高いほど加熱が大きくなり, より大きな熔融池が形成されるため, 条件 D では熱の影響が大きくなり, 条件 A, 条件 B, 条件 C に比べて冷却速度が遅くなると考えられる。

SLM 材を 650 $^{\circ}\text{C}$ で 3 h 熱処理し, 残留熱応力を除去した後, 空冷した。応力除去処理条件は, 文献[19]にならった。熱処理による組織変化を調べるため, 試料を $\alpha + \beta$ 相域で 950 $^{\circ}\text{C}$, 2 h の熱処理を行った後, 水冷した。SLM 材はしばしば気孔を含むため, 気孔を除去するために熱間静水圧プレス(HIP)を適用した[20]。SLM 材の HIP 処理は, Ar ガス雰囲気下, 954 $^{\circ}\text{C}$, 103 MPa で 2 h 行い, 試料を炉内で冷却した。650 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した試料を応力除去処理材, 応力除去処理後 950 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した試料を熱処理材, HIP 処理を施した試料を HIP 処理材と呼ぶ。

SLM プロセスによって導入された気孔率を測定するため, 放電加工機を用いて, SLM まま材, 応力除去処理材, 熱処理材, および HIP 処理材から $\phi 1 \times 10 \text{ mm}^2$ の試料を切り出した。X 線 CT 装置(SMX-160CT-SV3, (株)島津製作所)を用いて気孔率を測定した。3 次元データは, 解析ソフトウェア(VG Studio, Volume Graphics)を用いて再構成し, 気孔率を測

定した。

SLM 材との比較のため, 鍛造材も作製した。1.1 kg の Ti-6Al-4Nb-4Zr インゴットを, 低温るつぼ浮揚溶融法で溶解した。このインゴットを鍛造し, $\alpha + \beta$ 二相域 900 $^{\circ}\text{C}$ で溝圧延を行い, 14.3 mm の角棒を作製した。熱処理温度は, $\alpha + \beta$ 二相域である 950 $^{\circ}\text{C}$ に 3 h 保持し, 空冷した。

SLM まま材, 応力除去処理材, 熱処理材, HIP 処理材, および鍛造材の組織を, 電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, 日本電子(株)JSM-7200F)と電子後方散乱回折(EBSD)およびエネルギー分散型 X 線分光分析(EDS)を併用し, 加速電圧 20 kV で観察した。組織観察用の試料は樹脂に埋め込み, 研磨紙, 粒径 9 μm , 6 μm , 1 μm のダイヤモンドペースト, SiO_2 を用いて研磨した。

力学特性を調べるため, 万能試験機(AG-X, (株)島津製作所)を用いて, SLM まま材, 応力除去処理材, 熱処理材, HIP 材, および鍛造材の圧縮試験を行った。ひずみ速度は $3.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で, 温度は室温から 600 $^{\circ}\text{C}$ まで変化させた。圧縮試験には, $2.5 \times 2.5 \times 5.5 \text{ mm}^3$ の試験片を用意した。引張クリープ試験は, 熱処理材, HIP 処理材, および鍛造材について, 大気中, 600 $^{\circ}\text{C}$, 137 MPa の負荷応力で破断するまで実施した。伸びはリニアゲージを用いて測定し, 試験温度は試験片に取り付けた R 型熱電対を用いて測定した。クリープ試験片のゲージ径は 3 mm, ゲージ長は 13.5 mm であった。鍛造試料のゲージ径は 6 mm, ゲージ長は 30 mm であった。

3. 結果と考察

3.1 組織

3.1.1 SLM まま材の組織

作製した試料の造形方向に対する水平断面および垂直断面の後方散乱電子像をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示す。条件 A, 条件 B, 条件 C で作製した試料の低倍率像では, 旧 β 粒のうろこ状パターンが観察された(Fig. 1(A)-1, Fig. 1(B)-1, Fig. 1(C)-1)。これらのうろこ状パターンの大きさは, ハッチ間隔と一致し, 約 100 μm であった。うろこ状パターンは, 各層への連続的なレーザー照射下で形成される熔融池の形状に対応することがよく知られている[21]。対応する高倍率組織(Fig. 1(A)-2, Fig. 1(B)-2, Fig. 1(C)-2)では, 急冷時にしばしば形成されるマルテンサイト組織が観察された。しかし, 条件 D で作製した試料では, うろこ状の模様は観察されず, 旧 β 粒径は約 300 μm であった(Fig. 1(D)-1)。また, 冷却速度が低いため, 結晶粒内部に厚い α 相(黒い相)と薄い β 相(白い相)からなる層状組織が観察された(Fig. 1(D)-2)。

造形方向に垂直な断面の組織では, Fig. 2(A)-1, Fig. 2(B)-1, Fig. 2(C)-1 に示すように, うろこ状のパターンではなく, 白点線で示した格子状の旧 β 結晶粒が観察された。この格子の幅は, レーザーハッチの間隔に相当する約 100 μm であった。これらの観察結果は, マクロな組織も照射パターンに対応していることを示している。条件 D では, 格子状の組織は観察されなかった。ハッチ間隔が小さいため, 熔融領域が重なり, 冷却速度が低下したと考えられる。その後, 熔融池形態は消失し, β 粒は 300 μm まで成長した。

Table 2 Calculated energy density.

Condition set	$E (\text{J}\cdot\text{mm}^{-3})$
A	50
B	42
C	36
D	160

条件 B と条件 D で作製した試料は、レーザー走査速度は等しいが、条件 D では、条件 B よりもレーザー出力が高く、ハッチ間隔が小さい。条件 B と条件 D の試料を用いて、熱処理と HIP 処理が組織に及ぼす影響を調べた。応力除去処理

材、応力除去処理後 950℃ で熱処理した熱処理材、および HIP 処理材の組織を Fig. 3 に示す。SLM まま材の組織と比較して (Fig. 1(A)-2, Fig. 1(D)-2), 条件 B と条件 D の応力除去材では、組織の変化は観察されなかった (Fig. 3(a), Fig. 3

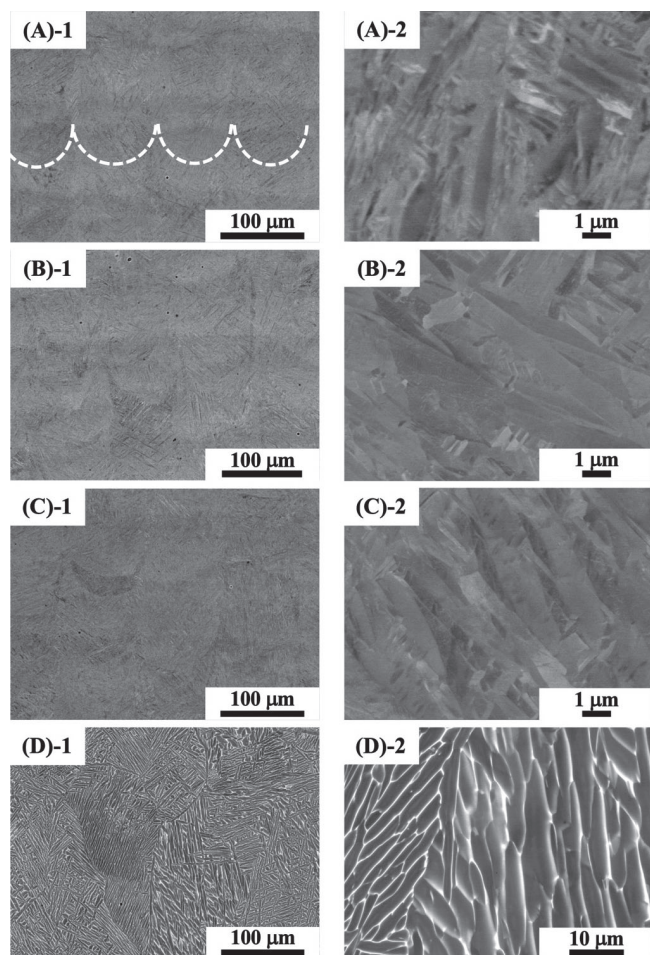


Fig. 1 Backscattered electron images of the side plane of the SLM samples fabricated under condition sets A to D; 1 and 2 indicate low- and high-magnification images, respectively.

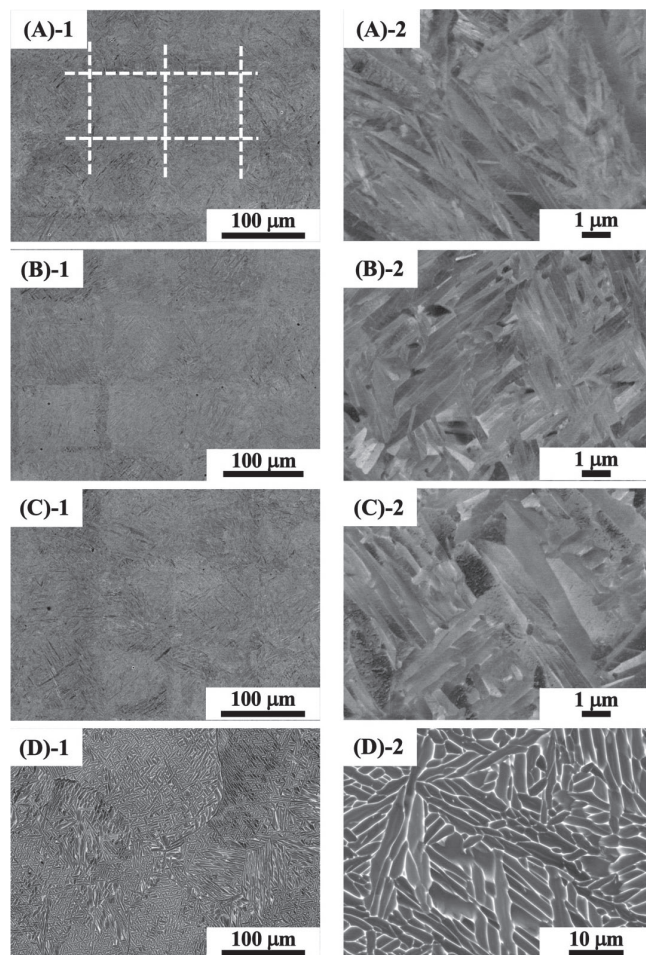


Fig. 2 Backscattered electron images of the vertical cross-sections of the SLM samples fabricated under condition sets A to D; 1 and 2 indicate low- and high-magnification images, respectively.

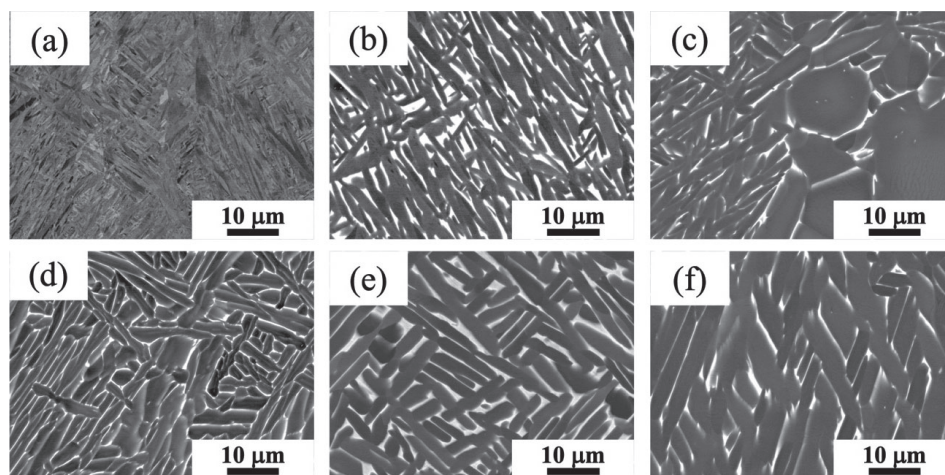


Fig. 3 Backscattered electron images of SLM samples fabricated under (a)–(c) condition set B and (d)–(f) condition set D. The specimens shown in (a) and (d) were heat treated at 650℃ for 3 h followed by air cooling (strain-removal heat treatment). The specimens shown in (b) and (e) were heat treated at 950℃ for 2 h followed by water quenching after the strain-removal heat treatment. The specimens shown in (c) and (f) were HIPed at 950℃ under 103 MPa for 2 h after they were prepared by SLM.

(d)). さらに 950°C で 2 h の熱処理し、水冷すると、条件 B で作製した試料の組織は大きく変化した (Fig. 3(b)). マルテンサイト組織は消失し、 α 相と β 相が粗大化して板状となり、最終的にウィドマンシュテッテン組織となった。うろこ状パターン近傍の組織を Fig. 4 に示す。うろこ状パターンの境界に沿って、約 10 μm の大きさの等軸 α 相が形成されている。条件 D で作製した試料では、応力除去処理材および熱処理材の組織に大きな変化は見られなかったが、Fig. 3(e) に示すように、950°C の熱処理後に α 相および β 相の厚みがわずかに厚くなった。また、EDS を用いて相の組成を測定したが、SLM まま材の相組成と比較して、応力除去処理材および熱処理材に明確な差は認められなかった。条件 B で作製した試料の HIP 処理後、Fig. 3(c) に示すように、ウィドマンシュテッテン組織内に 10 μm かそれ以上の大きさの等軸 α 相が形成された。しかし、条件 D で作製した試料の HIP 処理後には、等軸 α 相は形成されず、 α 相の粗大化も観察されなかった (Fig. 3(f)).

α 相は界面エネルギーが高い 15° 以上の高角度、粒界で優先的に核生成する傾向があるために、等軸 α 相が形成すると説明されている [21, 22]。うろこ状パターンの境界は、高角度の旧 β 粒界に対応し、等軸 α 相は、うろこ状パターンの境界で優先的に形成される [21]。等軸 α 相が高角度の境界で優先的に形成されるのであれば、凝固した β 粒の結晶方位はランダムであり、 β 粒は高角度の粒界を形成するため、条件 D で作製された試料においても等軸 α 相が形成されるはずである。

等軸 α 相の形成は、SLM 中に導入された応力が試料内部にひずみを生じさせ、等軸 α 相の核生成につながることで説明できる。鍛造材に α 相と β 相の等軸相を形成するには激

しい変形が必要であることはよく知られているが、これは導入されたひずみが α 相と β 相の再結晶を誘発するためである [5]。SLM まま材、応力除去処理材、および熱処理材の残留ひずみを EBSD を用いて調査した。Fig. 5 は、残留ひずみを表すカーネル平均方位差 (Kernel Average Misorientation, KAM) の分布を示す。条件 B で作製した試料では、SLM まま材と応力除去処理材の KAM の分布は重なっていた。一方、熱処理材の KAM の分布は、積層造形材と応力除去処理材の KAM の分布と比較して、より低い方位角へシフトしていた。これらの結果は、SLM によって導入された残留ひずみが応力除去処理後も残存し、950°C の熱処理後に除去されたことを示している。したがって、条件 B で作製した試料における等軸 α 相の形成は、SLM 中に導入された残留ひずみによるものであり、残留ひずみは 950°C の熱処理中に除去された。

条件 B で作製した試料に HIP 処理を施すと、等軸 α 相が形成された (Fig. 3(c))。SLM まま材を熱処理温度 (950°C) に近い 954°C で直接 HIP 処理したため、SLM 中に導入された歪みによって等軸 α 相が核生成した。

3.1.2 鍛造材の組織

SLM 材の組織と比較するため、鍛造材の組織も観察した。950°C で 3 h の熱処理後、空冷すると、等軸 α 相と等軸粒内の α/β 層状構造からなる典型的なバイモーダル組織が観察された (Fig. 6(a))。粒径は約 10 μm 、等軸 α 相の面積率 (S_α) は 45% であった。鍛造材では、SLM 材よりも粒径が小さかった。等軸 α 相の体積分率は、熱処理温度における平衡分率に支配されていた。しかし、SLM 材の粒径は、SLM 条件によって制御された溶融池からの凝固プロセスに支配される。熱処理温度を 980°C まで上昇させると、結晶粒は約 800 μm ま

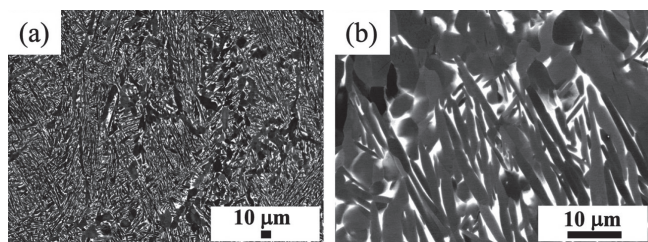


Fig. 4 Backscattered electron images of samples prepared by SLM under condition set B, subjected to the strain-removal heat treatment at 650°C for 3 h followed by air cooling, and then heat treated at 950°C for 2 h: (a) low magnification and (b) high magnification.

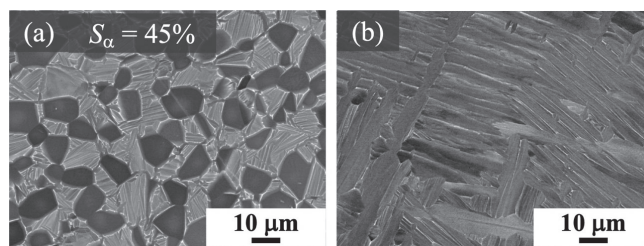


Fig. 6 Backscattered electron images of the samples forged and rolled at 900°C and then heat treated at (a) 950°C for 3 h and (b) 980°C for 3 h, followed by air cooling.

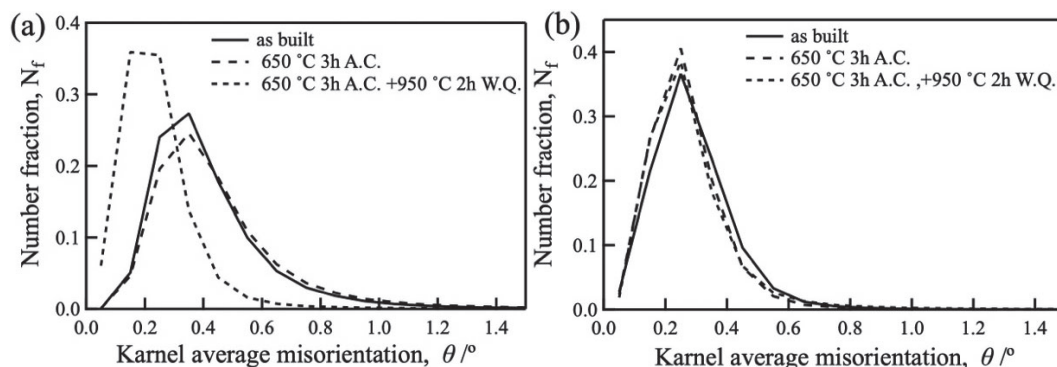


Fig. 5 Residual strain of samples fabricated under SLM condition sets (a) B and (b) D.

で急激に成長し (Fig. 6(b)), 結晶粒内に微細な α/β 層状構造が形成された. この組織変化は, β -transus 温度が 950–980°C であることを示している.

3.2 積層造形中に導入される気孔

気孔は, レーザー照射によるエネルギー密度が低い場合に溶融が不十分になったり, エネルギー密度が過大になり溶融池の流れが活発になると周囲ガスが巻き込まれたりするため, SLM 中に生じることが知られている[18, 23]. 気孔は試料の力学特性に影響するため, X 線 CT を用いて条件 B および条件 D で作製した試料の気孔率を調べた (Table 3). 積層造形材の多孔率は 0.1–0.2% であった. 条件 D で作製した試料の場合, 気孔率は応力除去処理と熱処理によって減少した. しかし, 条件 B で作製した試料に対する 950°C の熱処理の効果は不明であった. 測定場所によって気孔の体積率が変化したものと推測される. 条件 D で作製した試料の結果から, 熱処理は気孔率を低下させる傾向があることが示唆された. また, 条件 B と条件 D で作製した試料に対して, HIP 処理は明らかに気孔除去に有効であった.

3.3 圧縮強度

SLM まま材の 0.2% 耐力を Fig. 7 に示す. 最も冷却速度が速い条件 C で作製した試料は, 他の条件で作製した試料よりも高い強度を示した. 0.2% 耐力は, 条件 C から条件 A へと冷却速度が低下するにつれて低下し, 条件 D で作製した試料の強度は, SLM 材の中で最も低かった. 強度の違いの要因は 2 つあると考えられる. 1 つ目は, 条件 A, 条件 B, 条件 C で作製した試料の粒径が 100 μm であり, 条件 D で作製した試料の粒径の 300 μm よりも小さいことから, 強度が高いことがわかる. 2 つ目は, 条件 A, 条件 B, 条件 C で作製した試料の組織は, 条件 D で作製した試料の組織よりも微細である. 条件 A, 条件 B, 条件 C で作製した試料では, マルテンサイト組織の界面が転位の動きを妨げている. 一般に, 微細組織は転位運動を妨げる傾向がある. しかし, 条件 D で作製した試料では, 層状組織が形成され, 組織が粗くなることにより, 転位運動阻害の影響が減少した.

Fig. 7 に, バイモーダル組織と層状組織を持つ鍛造材の強度を示す. 鍛造材の強度は, 積層造形材よりも低かった. 鍛造材の層状組織と, 条件 D の SLM 材の層状組織を比較すると, 強度に及ぼす結晶粒径の影響が明らかである. 条件 D で

作製した試料の粒径は約 300 μm , 鍛造材の粒径は約 500 μm である. 粒径が小さいほど強度が高い. バイモーダル組織は, 粒径が 10 μm と小さいにもかかわらず, 試験した試料の中で最も低い強度を示した. α 相の固溶強化元素である Al は, $\alpha + \beta$ 二相領域[5]での熱処理中に, 等軸 α 相中に分配する. その結果, 冷却中に β 相から形成される層状組織内の α 相は, 固溶強化元素 (すなわち Al) が十分でなく, その層状組織の強度は他の試料よりも低かった. 耐熱 $\alpha + \beta$ Ti 合金を設計するためには, 等軸 α 相の体積分率を可能な限り低減する必要がある[5, 24]. バイモーダル組織では, 等軸 α 相の面積率が 45% であり, 固溶強化元素である Al は層状組織中の α 相に分配されないと考えられ, その結果, バイモーダル組織の試料は試験した試料の中で最も低い強度を示した.

次に, 条件 B および条件 D で作製した試料の 0.2% 耐力に及ぼす熱処理の影響を調べた. その結果を, 層状組織を有する鍛造材の強度とともに Fig. 8 に示す. 条件 B で作製した試料 (Fig. 8(a)) では, SLM まま材と応力除去処理材の強度が最も高く, 試験温度範囲ではほぼ同じであった. しかし, 0.2% 耐力は, 950°C で 2 h の熱処理後, 組織がマルテンサイト組織からウィドマンシュテッテン組織に変化し, 転位の運動を妨げる障害物の数が減少したため低下した. この組織変化に加えて, 熱処理中に粒径 10 μm の等軸 α 相が形成した. バイモーダル組織で観察されたように, 等軸 α 相の形成は, 層状組織への Al の分配が不十分であるため, 強度を低下させる. 0.2% 耐力は HIP 処理材で大幅に低下した. HIP 処理材では, 粒径が 10 μm を超える大きな等軸 α 相が形成された. この大きな等軸 α 相は, Al の層状構造への分配を阻害し, その結果, 他の SLM 材に比べて強度が低下した. 一方, 条件 D で作製した試料では, 熱処理や HIP 処理によって等軸 α 相が形成されず, α 相の粗大化がわずかに観察されたものの, 組織変化が十分に小さかったため, 強度に対する熱処理の影響は小さかった (Fig. 8(b)).

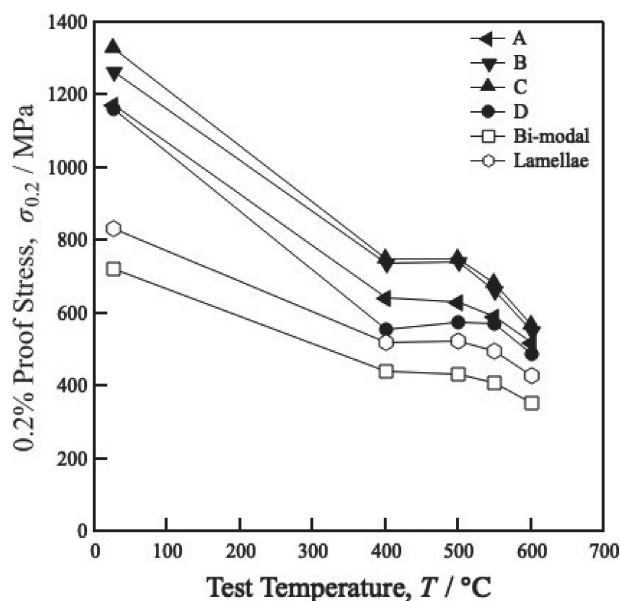


Fig. 7 The 0.2% proof stress of as-prepared samples prepared by SLM under condition sets A to D.

Table 3 Volume fraction of pores induced during SLM.

Condition set	As-prepared	650 °C, 3 h, air cooled	950 °C, 2 h, water quenched	HIP
B	0.08%	0.05%	0.11%	No defects
D	0.17%	0.04%	0.01%	No defects

鍛造材の層状組織の強度は、熱処理や HIP 処理した SLM 材よりも低かった。Fig. 7 に示すように、この影響は鍛造材の粒径が大きいに起因する。

3.4 クリープ特性

室温での力学特性と異なり、高温での力学特性は拡散を伴い、降伏応力以下の応力でも時間依存性の変形(クリープ変形)を引き起こす。クリープ試験は、137MPa の負荷応力下、試験温度 600℃ で実施した。クリープ試験は、条件 B および条件 D で作製した試料の応力除去処理後 950℃ で 2h 熱処理した試験片、および HIP 処理した試験片で実施した。比較のため、バイモーダル組織を有する鍛造材でクリープ試験を実施した。クリープ試験から得られた時間-ひずみおよび時間-ひずみ速度曲線を Fig. 9 に示す。Fig. 9 から得られたクリープ破断時間と最小クリープ速度を Table 4 にまとめる。

Fig. 9 と Table 4 の結果から、SLM 熱処理材の破断寿命は 120-1500h 以上であり、バイモーダル構造の鍛造材よりも長かった。破断寿命は、粒径が大きくなるにつれて増加し、バ

イモーダル組織では 10μm であったが、条件 B および条件 D で作製した SLM 熱処理材では、それぞれ 100μm および 300μm であった。最小クリープ速度は、条件 B で作製した試料で 10^{-7} s^{-1} 、条件 D で作製した試料で 10^{-8} s^{-1} のオーダーであった。参考までに、1010℃ で 3h 熱処理後、炉冷した粒径 800μm の鍛造材の層状組織のクリープ曲線も Fig. 9 (a) [25] に示す。クリープ破断寿命は 4000h 以上、クリープひずみ速度は 10^{-9} s^{-1} であった (Table 4)。この結果から、600℃、137MPa の負荷応力で試験した試料のクリープ寿命は、結晶粒径に依存することがわかる。

材料のクリープ変形機構は、試験温度、負荷応力、粒径 [26, 27] に依存することが知られている。先行研究では、粒径が 100-500μm の Ti 合金試料について、600℃ におけるクリープ変形機構が、負荷応力が 200MPa 未満では転位すべりを伴う粒界すべり、負荷応力が 200MPa を超えると転位すべりに変化するを見出した [28]。先行研究によると、600℃、137MPa のクリープ条件では、粒界すべりが支配的な変形機構であり、転位すべりも発生する [29, 30]。クリー

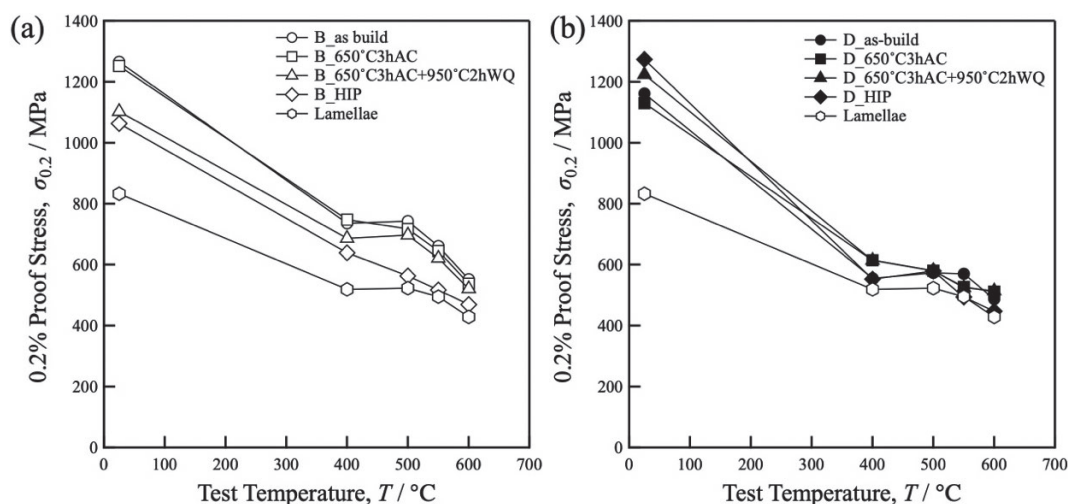


Fig. 8 The 0.2% proof stress of samples prepared by SLM under condition sets (a) B and (b) D and then heat treated or HIP treated.

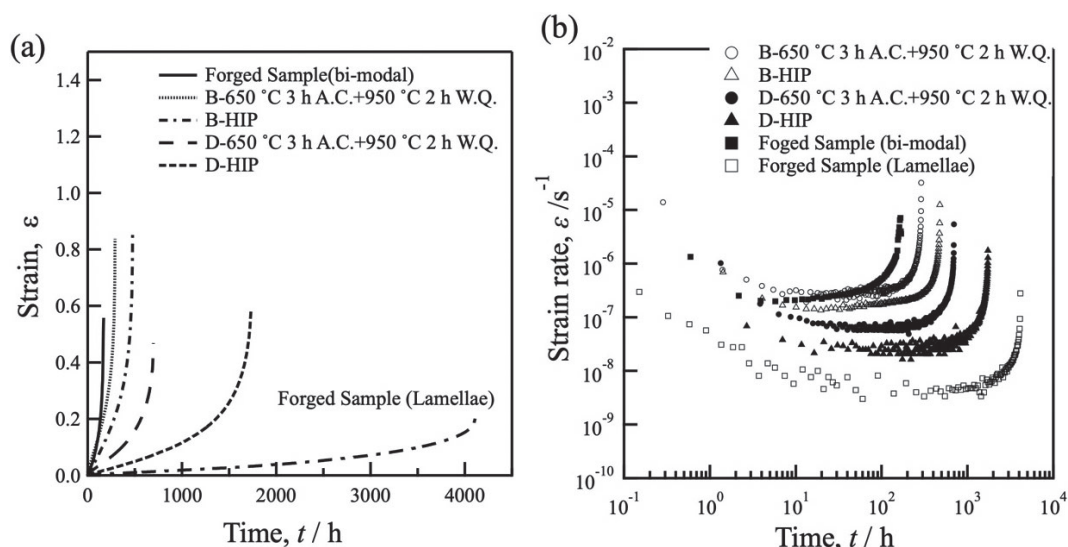


Fig. 9 (a) Creep curves and (b) strain rate-time curves of the SLM samples prepared under condition sets B and D and then heat treated or HIP-treated; the curves for the forged sample with a bimodal structure are also shown.

Table 4 Rupture time and minimum strain rate of SLM and forged samples.

	Heat-treatment conditions	Rupture time, t (h)	Minimum strain rate, $\dot{\epsilon}$ (s^{-1})
SLM sample (B)	650 °C, 3 h, air cooled		
	950 °C, 2 h, water quenched	290	2.45×10^{-7}
	HIP		
	954 °C, 103 MPa	475	1.36×10^{-7}
SLM sample (D)	650 °C, 3 h, air cooled		
	950 °C, 2 h, water quenched	900	4.89×10^{-8}
	HIP		
	954 °C, 103 MPa	1730	1.64×10^{-8}
Forged sample (bimodal)	950 °C, 3 h, air cooled	168	1.98×10^{-7}
Forged sample (lamellar)	1010 °C, 3 h, furnace cooled	4108	3.00×10^{-9}

ブひずみ速度は d^{-2} に比例する。ここで、 d は粒径である。したがって、粒径が小さいとクリープひずみ速度は急激に増加する。本研究では、バイモーダル組織を有する鍛造材の粒径は $10\mu\text{m}$ であり、他の試料よりも小さいため、鍛造材の破壊寿命は短くなった。しかし、条件 B と条件 D で作製した、粒径がそれぞれ $100\mu\text{m}$ と $300\mu\text{m}$ である試料では、粒界すべりの影響が減少した。条件 D で作製した試料のクリープ寿命が、バイモーダル組織の試料や条件 B で作製した積層造形材のクリープ寿命よりも長いことは妥当である。条件 B で作製した試料では、等軸 α 相の形成が、層状組織の α 相における Al の分配を妨げている。Table 3 にまとめた X 線 CT の結果は、HIP 処理によって気孔が消失したことを示している。試験片の内部気孔が除去されたことにより、破断寿命が大幅に向上し、最小クリープ速度が大きく低下した。

鍛造および熱処理中に形成される結晶粒の大きさは、熱処理温度によって決まる。 $\alpha + \beta$ の二相領域で熱処理した場合、結晶粒の大きさは $10\text{--}100\mu\text{m}$ 程度であるが、 β 相領域で熱処理した場合、結晶粒は $500\mu\text{m}$ 以上に急激に大きくなる。鍛造で $100\text{--}500\mu\text{m}$ の範囲の結晶粒を生成するのは難しい。しかし、積層造形では、結晶粒径は溶融池の大きさに関係し、積層条件によって制御することができる。その結果、適度な大きさの結晶粒を得ることができる。ジェットエンジン用途

の耐熱 Ti 合金には、疲労特性とクリープ特性の両方が要求される。一般に、結晶粒径の小さい合金は良好な疲労特性を示す。したがって、積層造形は、中程度の粒径を持つ適切な微細組織を生成することが可能であり、その結果、良好なクリープ特性と疲労特性のバランスが得られると考えられる。

4. 結 論

Ti-6Al-4V と同様に α 安定化合金である Ti-6Al-4Nb-4Zr (mass%) を様々な SLM 条件で作製し、様々な熱処理を施した試料の組織変化と機械的性質を調べた。

(1) 急冷により溶融池に関連したうろこ状組織とその中にマルテンサイト組織が形成した。一方、SLM 後に徐冷すると、うろこ状組織は得られず、 α/β 層状組織が形成された。

(2) 応力除去処理後、組織はマクロレベルでは変化しなかった。

(3) 950°C 、2h の熱処理後、水冷するとマルテンサイト組織がウイドマンシュテッテン組織に変化した。また、うろこ状界面に等軸 α 相が形成した。徐冷中に形成された層状組織は、熱処理後も変化しなかった。

(4) SLM 後の冷却速度を上げると、より高い圧縮強度が得られた。SLM まま材および熱処理材の強度は、調査した試験温度において、バイモーダル組織または層状組織を有する鍛造材の強度よりも高かった。圧縮強度は微細組織に支配され、SLM 材の組織は鍛造材の組織よりも微細であった。

(5) 粒界すべりが起こる 600°C 、 137MPa におけるクリープ寿命は、粒径(すなわち積層造形における溶融池径)に依存した。SLM では少量の気孔が導入されたが、HIP により解消された。HIP 処理した試料のクリープ寿命は、HIP 処理しなかった試料よりも長く、適切なクリープ特性を得るためには、微小気孔を除去することが重要であることが示された。

本研究の一部は科研費基盤研究 A 領域 21H05198 および軽金属奨学会の助成を受けた。Ti-6Al-4Nb-4Zr のインゴットおよび鍛造試料の作製にご協力いただいた(国研)物質・材料研究機構の岩崎智氏、飯田一彦氏、小林正樹氏に感謝する。また、CT-X 線分析測定にご協力いただいた(国研)物質・材料研究機構の竹之内暁子氏に感謝する。

文 献

- [1] P. Chandramohan, S. Bhero, K. Manikandasubramanian and B. Ravishankar: A review of additive manufacturing of α - β Ti alloy components through selective laser melting and laser metal deposition, *J. Eng. Sci. Technol.* **3** (2018) 790-812.
- [2] Ó. Teixeira, F.J. Silva, L.P. Ferreira and E. Atzeni: A Review of Heat Treatments on Improving the Quality and Residual Stresses of the Ti-6Al-4V Parts Produced by Additive Manufacturing, *Metals* **10** (2020) 1006.
- [3] P. Li, D.H. Warner, A. Fatemi and N. Phan: Critical assessment of the fatigue performance of additively manufactured Ti-6Al-4V and perspective for future research, *Int. J. Fatigue* **85** (2016) 130-143.
- [4] C. Leyens and M. Peters: *Titanium and Titanium Alloys - Fundamentals and Applications*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- [5] G. Lütjering and J.C. Williams: *Titanium*, 2nd ed., (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
- [6] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen and D. Hui: Additive manufacturing (3D printing): A review of materials,

- methods, applications and challenges, *Compos., Part B* **143** (2018) 172–196.
- [7] S. Liu and Y.C. Shin: Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review, *Mater. Des.* **164** (2019) 107552.
- [8] A. Cardon, C. Mareau, Y. Ayed, S. Van Der Veen and P.D. Santo: AIP Conference Proceedings **1**, 2113 (AIP Publishing, 2019) p. 150018.
- [9] L.M. Viespoli, S. Bressan, T. Itoh, N. Hiyoshi, K.G. Prashanth and F. Berto: Creep and high temperature fatigue performance of as build selective laser melted Ti-based 6Al-4V titanium alloy, *Eng. Fail. Anal.* **111** (2020) 104477.
- [10] S. Spigarelli, C. Paoletti, M. Cabibbo, E. Cerri and E. Santecchia: On the creep performance of the Ti-6Al-4V alloy processed by additive manufacturing, *Addit. Manuf.* **49** (2022) 102520.
- [11] Y.K. Kim, S.H. Park, J.H. Yu, B. AlMangour and K.A. Lee: Improvement in the high-temperature creep properties via heat treatment of Ti-6Al-4V alloy manufactured by selective laser melting, *Mater. Sci. Eng. A* **715** (2018) 33–40.
- [12] S. Matsunaga, A. Serizawa and Y. Yamabe-Mitarai: Effect of Zr on Microstructure and Oxidation Behavior of α and $\alpha + \alpha_2$ Ti-Al-Nb Alloys, *Mater. Trans.* **57** (2016) 1902–1907.
- [13] Y. Yamabe-Mitarai, R. Zempo, T. Kitashima, S. Emura and H. Murakami: Proc. of the 1st International Conf. on 123HiMAT-2015, (2016) pp. 335–338.
- [14] Y. Yamabe-Mitarai, A. Jastrzebska, T. Kitashima, S. Emura, H. Murakami, R. Zempo and Z. Pakiel: Proc. of the 13th World Conference on Ti, (TMS, 2016) pp. 917–921.
- [15] K. Shimagami, A. Yumoto, T. Ito and Y. Yamabe-Mitarai: Solid Solution Hardening and Precipitation Hardening of α_2 -Ti₃Al in Ti-Al-Nb Alloys, *Mater. Trans.* **58** (2017) 1404–1410.
- [16] K. Shimagami, T. Ito, Y. Toda, A. Yumoto and Y. Yamabe-Mitarai: Effects of Zr and Si addition on high-temperature mechanical properties and microstructure in Ti-10Al-2Nb-based alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **756** (2019) 46–53.
- [17] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, D. Kent, X. Wu and M.S. Dargusch: Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes, *Mater. Sci. Eng. A* **705** (2017) 385–393.
- [18] J. Kluczyński, L. Śniezek, K. Grzelak and J. Mierzyński: The Influence of Exposure Energy Density on Porosity and Microhardness of the SLM Additive Manufactured Elements, *Materials* **11** (2018) 2304.
- [19] Y. Sakurai and K. Kakehi: Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-4V parts build by Selective Laser Melting, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.* **81** (2017) 120–126.
- [20] B. Vayssette, N. Saintier, C. Brugger and M. El May: Surface roughness effect of SLM and EBM Ti-6Al-4V on multiaxial high cycle fatigue, *Theor. Appl. Fract. Mech.* **108** (2020) 102581.
- [21] S. Miyazaki, M. Kusano, D.S. Bulgarevich, S. Kishimoto, A. Yumoto and M. Watanabe: Image Segmentation and Analysis for Microstructure and Property Evaluations on Ti-6Al-4V Fabricated by Selective Laser Melting, *Mater. Trans.* **60** (2019) 561–568.
- [22] S.M.C. van Bohemen, A. Kamp, R. Petrov, L.A.I. Kestens and J. Sietsma: Nucleation and variant selection of secondary α plates in a β Ti alloy, *Acta Mater.* **56** (2008) 5907–5914.
- [23] H. Gong: Influence of defects on mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by selective laser melting and electron beam melting, *Mater. Des.* **86** (2015) 545–554.
- [24] H. Mishra, P. Ghosal, T.K. Nandy and P.K. Sagar: Influence of Fe and Ni on creep of near α -Ti alloy IMI834, *Mater. Sci. Eng. A* **399** (2005) 222–231.
- [25] K. Shimagami: Master thesis in Shibaura Institute of Technology (2018).
- [26] J. Weertman: Dislocation climb theory of steady-state creep, *Trans. Am. Soc. Met.* **61** (1968) 681–694.
- [27] H.J. Frost and M.F. Ashby: *Deformation Mechanism Maps*, (Pergamon Press, Oxford, 1982) pp. 43–51.
- [28] H. Masuyama, T. Matsunaga, Y. Toda, T. Ito, M. Shimojo and Y. Yamabe-Mitarai: Microstructure Factor of Creep Behavior in Near- α Ti Alloy, *Mater. Sci. Forum* **1016** (2021) 1882–1889.
- [29] H. Lüthy, R.A. White and O.D. Sherby: Grain boundary sliding and deformation mechanism maps, *Mater. Sci. Eng.* **39** (1979) 211–216.
- [30] O.D. Sherby and J. Wadsworth: Superplasticity—Recent advances and future directions, *Prog. Mater. Sci.* **33** (1989) 169–221.