特集記事 ● 6

積層造形最前線

選択的レーザー溶融法で造形したNi基超合金のクリープ特性劣化

Degradation of Creep Properties of Additive Manufactured Ni-based Superalloys

東京都立大学大学院
システムデザイン研究科
教授
筧 幸次
Koji Kakehi

長岡技術科学大学大学院
機械創造工学専攻
助教
郭 妍伶
Yen-Ling Kuo

1 はじめに

Alloy718超合金は、高温での優れた機械的特性と組織安定性により、ガスタービンや航空宇宙用途で広く使用されている[1-3]。しかし、従来の加工法で製造されたAlloy718部品は、潜在的に持つ複雑さ、ひいては動作範囲や効率に限界がある[4]。選択的レーザー溶融法（SLM, selective laser melting）などの積層造形プロセスには、従来法と比較して、設計の自由度が大きいことや、生産工程数、リードタイム、投資コストの削減など、いくつかの利点がある[5-8]。しかし、積層造形では、局所的な入熱、エネルギー吸収、凝固速度の速さによって生じる強い熱勾配が、SLMプロセス中に残留応力を促進させるという問題がある。さらに、高い凝固速度は、デンドライト成長の形成に関連する化学組成のミクロ偏析や非平衡相の形成にも関与している[9,10]。Amatoらは、後処理が二次析出物であるLaves相や炭化物の生成を促進し、SLMで造形したAlloy625超合金の機械的特性に影響を与える可能性があると指摘している[9]。一方、従来のAlloy718で従来から推奨されている溶体化時効（STA, solution treatment and aged）処理（溶体化条件980℃/1h）では、SLMで造形したAlloy718のクリープ破断寿命が短い[11]。界面が非整合であるδ（$D0_a$, orthorhombic structure）析出物の列が、クリープ寿命の低下を招くためである。また、亜粒界に阻まれた残留応力の存在が転位の運動を阻害し、亀裂の進展速度を加速させる。そのため、SLM材の組織や機械的特性を改善するためには、適切な後処理や合金組成の調整が必要である。付加製造されたNi基超合金に推奨される通常の後処理は、熱処理と熱間等方圧加圧（HIP）である[12-14]。Alloy718の主要な強化相（γ'', $D0_{22}$, ordered body-centered tetragonal structure）は準安定相であるが、SLM材ではδ相が熱処理中に形成されるため、SLMで造形したAlloy718に対する後処理プロセスを見いだすことは容易ではない[15,16]。この解説では、選択的レーザー溶融材のクリープ特性劣化要因について述べ、クリープ特性を改善するために、後熱処理工程とHIP処理を含む後処理、Y微量添加の効果について解説する。

2 選択的レーザー積層造形材におけるクリープ特性劣化

Alloy718粉末（Y-free Alloy718）の化学組成をTable1に示す。EOS社が提供するAlloy718用SLMプロセスパラメータ（レーザー出力400 W、走査速度7.0m/s、ハッチ距離80 μm、層厚40 μm、ビーム径100 μm、雰囲気99.9999％ Argon）により45×45×45 mmの立方体を作製した。各層ごとにレーザーの走査方向を66.5°回転させた。As-built材では、柱状粒と等軸粒が混在していることが確認された。これらの組織の違いは、SLM凝固過程での熱流束に起因するものと考えられる[4]。柱状結晶粒はエピタキシャル成長により形成され、等軸粒は一般に、溶融池のオーバーラップ部および凝固フロント付近などの部分的に溶融した部分の不均一な核生成に起因している[17]。STA熱処理方法は溶体化処理と二段階時効処理から構成されている。Fig.1はSLM材のTEM組織である。また、SLM凝固過程で発生するNbの偏析により、粒子状のδ相がデンドライト間領域に局在していること（Fig.1 (b)）が確認された。TEM-EDSで測定したδ相の組成(in mol%)は，20.2 Cr-15.8 Fe-14.5 Nb-2.9 Mo-1.2 Ti- 0.1 Al- bal. Niであった。Fig.1 (b)から、Nbはデンドライトコアよりもデンドライト間領域に偏析していることがわかる。Nb濃度が6.8 mol％以上の場所でδ相が形成され成長する可能性がある[18]。STA試験片の組織（Fig.1 (c)）を見ると、γ', γ''相

Table1 Chemical composition of alloy powders (mass%).

	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	O	Y	C	B	Ni	Fe
Y-free Alloy718	19.6	5.05	2.85	1.10	0.46	0.019	–	0.04	0.002	52.59	Bal.
Y-added Alloy 718	18.9	5.22	3.06	0.84	0.61	0.007	0.07	0.05	0.001	52.07	Bal.

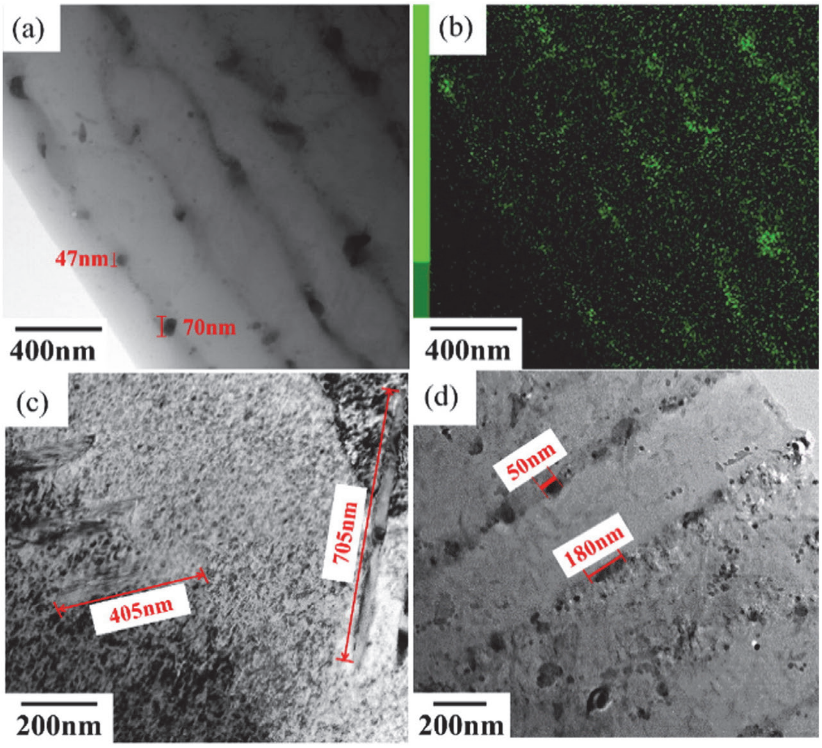

Fig.1 TEM images of the δ phase of (a) an as-built specimen, (b) Nb segregation in the interdendritic region in the as-built specimen, (c) an STA specimen and (d) a DA specimen. The particle lengths of the δ phase were 47-70 nm in (a) the as-built specimen, 405–705 nm in (c) the STA specimen, and 50-180 nm in (d) the DA specimen, respectively[11]. (Online version in color.)

Table2 Post-process variants [29].

Variant	1st step: Solution treatment	2nd step: Age hardening
STA-980°C*	980°C /1h/ air cooling	720°C /8h/ furnace cooling to 620°C + 620°C/10h/ air cooling
STA-1045°C	1045°C /1h/ air cooling	
STA-1065°C	1065°C /1h/ air cooling	
STA-1120°C	1120°C /1h/ air cooling	
STA-1180°C/1h	1180°C /1h/ air cooling	
STA-1180°C/4h	1180°C /4h/ furnace cooling	
Variant	**1st step: HIP process**	**2nd step: Post treatment**
As-HIPed	HIP at 1180°C/175MPa/4h	N/A
HIP+ direct aging	HIP at 1180°C/175MPa/4h	720°C /8h/ furnace cooling to 620°C + 620°C/10h/ air cooling

*Solution treatment and aged at 980°C

が組織全体に形成されていることがわかる。Ni基合金はNbの添加により、マトリックスと整合な化学量論的γ″-Ni_3Nb相の形成を促進することが知られている。STA（solution treatment and aged）材とDA（direct aged）材のδ相の形態をそれぞれFig.1（c）と（d）に示す。650℃、550MPaでのクリープ曲線と破断した試験片の破断面をFig.2に示す。また、Fig.2（a）には鋳鍛造（C&W）試験結果を参考として示した。vertical試験片のクリープ破断寿命は、as-built試験片が約270 hであるのに対し、STA試験片はas-built試験片の半分の破断寿命であった。Fig.2（c）に示すように、STA試験片にはデンドライト組織に沿った破面が観察された。Alloy718の強化はγ″（Ni_3Nb）相に依存するため、Nbという元素が組織の制御に非常に重要である。しかし、Nbは凝固過程で容易にデンドライト間領域に偏析してしまう。Nbの偏析は、凝固末期にLaves相を形成することになり、一般的には好ましくない。Laves相は六方最密充填相であり、一般に10％から30％の高いNb濃度の形態とされている[19]。さらに、STA-980℃の試験片ではLaves相がδ相に変化する。Laves/δ相の生成は、マトリックスの主要強化元素を枯渇させることになる。さらに、Laves/δ相はLaves相とマトリックス界面間の弱点となり、早期破壊につながる。Laves/δ相は、その固有の脆性により、亀裂の発生および伝播しやすい部位として作用する[20]。したがって、デンドライト間領域でLaves相/δ相の形成が進むと、クリープ強度が低下することになる[21]。γ″相は準安定相であり、750℃を超えると同じNi_3Nb組成で非整合のδ相に置き換わる。STA試験片では、粒子状のδ相が針状相に成長する（Fig.1（c））。815～980℃で形成されるδ相は、針状析出する[22]。この針状δ相の形態変化は、STAプロセスのδ-subsolvus温度である980℃での溶体化処理に起因している。この針状δ相は一般に機械的性質に悪影響を及ぼすため、好ましくない。STA試験片（Fig.1（c））では、針状のδ相が連続して存在し、クリープ寿命や伸びが劣ると考えられる。針状非整合析出物は、劈開亀裂の形で容易に開口する[23]。つまり、一章で述べた“δ-phase embrittlement”[21]がSTA試験片のクリープ破断寿命が最も短い主な理由と考えられる。一方、980℃で溶体化処理をしていないDA試験片のクリープ破断寿命はSLM試験片の中で最も長い。DA材では、粒状δ析出物（Fig.1（d））が観察され、DA試験片はSTA試験片よりも亀裂の発生と成長に対する抵抗力が高く、良好なクリープ寿命を示すと考えられる。しかし、horizontal-DA試験片の破断寿命が、vertical-DA試験片に比べ著しく低下していることが分かる（Fig.2（b））。horizontal-DA試験片では、Fig.2（d）に示すようにデンドライト組織に沿った破断面が観察された。horizontal試験片の場合、デンドライトは基本的に応力

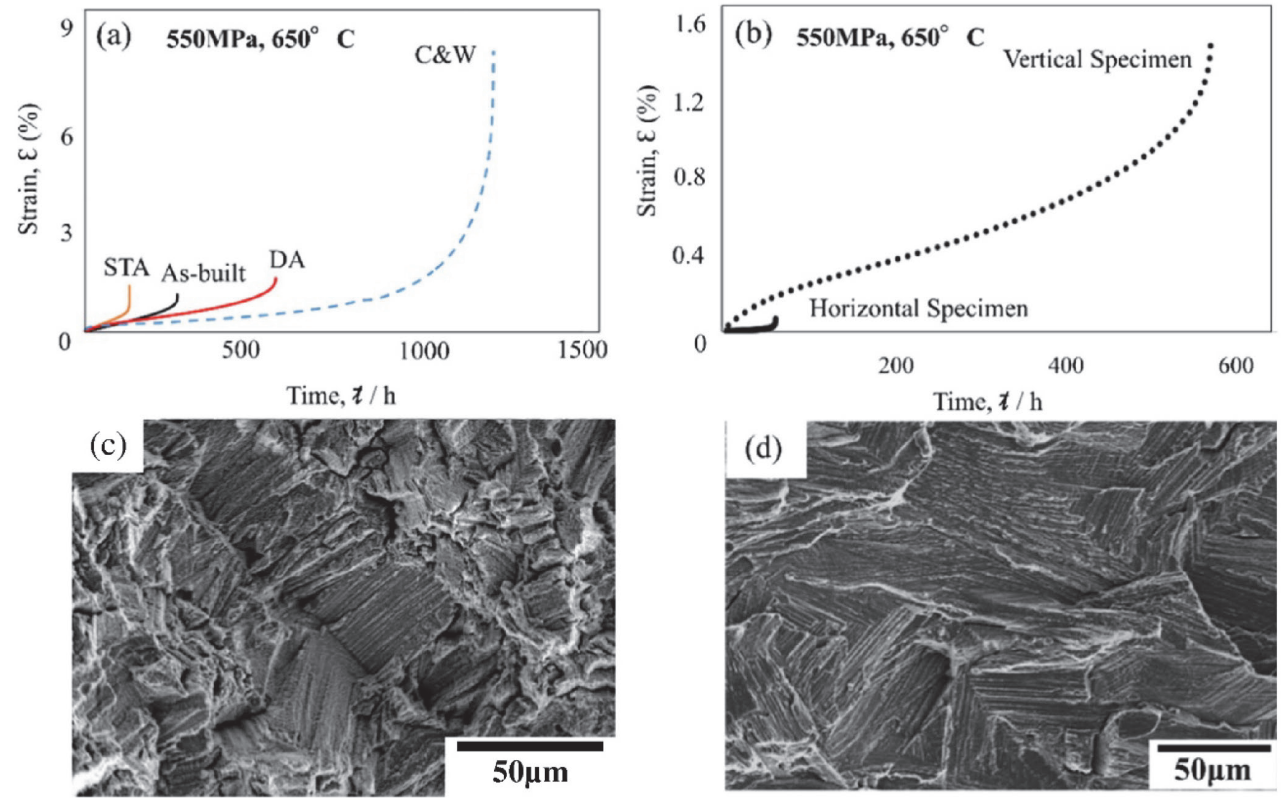

Fig.2　Comparison of creep curves between（a）AM-vertical and C&W specimens, and between（b）vertical and horizontal specimens of the DA material. SEM images show fracture surfaces of（c）STA-vertical and（d）DA-horizontal specimens[11].（Online version in color.）

軸に垂直に配向するため、クリープ試験中に応力方向に垂直に並ぶ連続したδ析出物が亀裂の進展経路となると考えられる。その結果、クラックがδ析出物に沿って伝播しやすくなり、クリープ寿命がVertical試験片に比べて著しく低下した。一方、C&W試験片のクリープ寿命は約1200 h、SLM試験片のそれは600 h以下であり、さらにC&W試験片はSLM試験片に比べはるかに高い破断伸びを示した。Fig.3（a）、（b）にクリープ試験前後のSLM-STA試験片のTEM組織を示す。クリープ試験前後ともに、高密度の転位と亜粒界が観察された（Fig.3（a），（b））。Fig.3（a）および（b）に示すように、クリープ試験前後で転位組織が変化していないことから、転位組織は安定であると考えられる。SLMプロセスでは、高エネルギーレーザー光集光部の温度は、レーザー光が遠ざかるにつれて10^3-10^8 K/sの速度で急速に加熱・冷却されることがあり[24,25)]、デンドライト組織およびこの高密度転位（Fig.3（a））は、溶融凝固時に発生する熱応力によって生じたものであると考えられる。

クリープ破断したSTA試験片では、δ相に沿った亀裂が{111}面上に観察された（Fig. 3（c））。クラック面に垂直なせん断変位成分を持つ二次すべりが{111}面の法線応力を

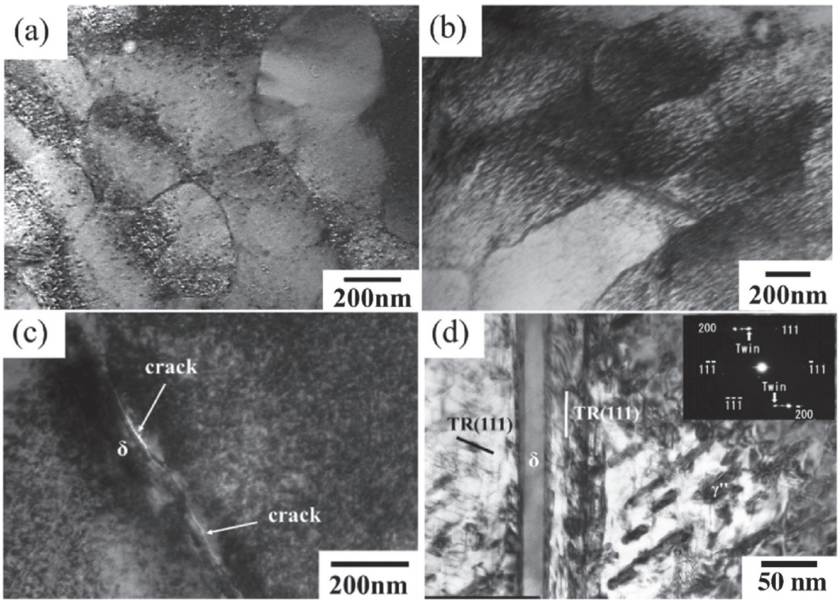

Fig.3 TEM microstructure of the（a）STA specimen before creep test,（b）（c）STA ruptured specimen and（d）C&W ruptured specimen. The electron diffraction pattern indicates mechanical twin formation[11)].

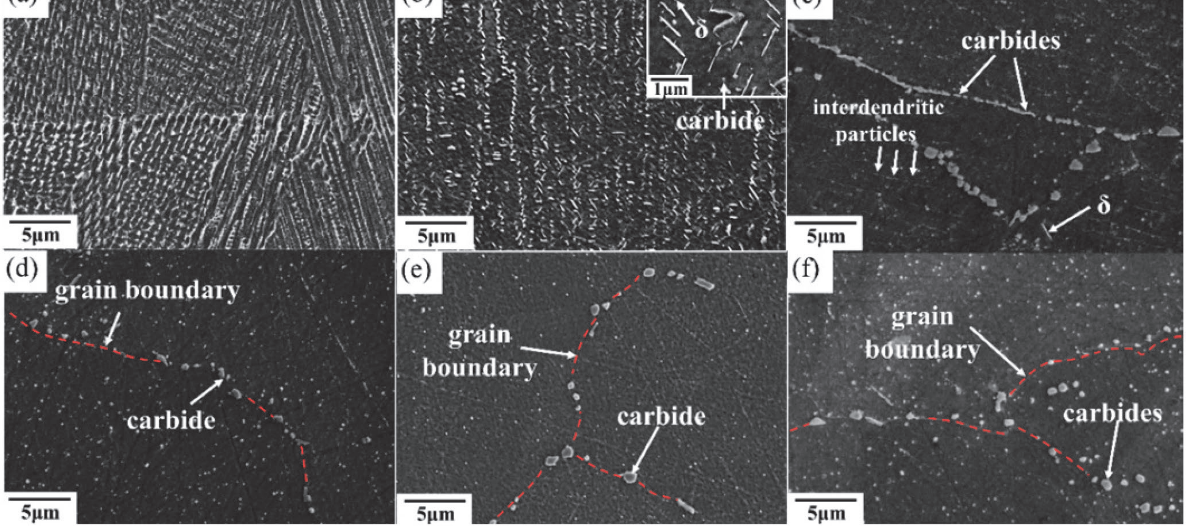

Fig.4 Scanning electron microscope images of（a）as-built,（b）STA-980 ℃,（c）STA-1045 ℃,（d）STA-1065 ℃,（e）STA-1120 ℃, and（f）STA-1180 ℃/1 h specimens[29)].（Online version in color.）

緩和する。高い転位密度（Fig.3（a））が、すべり系の活動を妨げて、二次すべりの発生が困難であるため、クラック先端付近の応力緩和が困難になる[26]。一方、C&W材では、Fig.3（d）に示すように、転位が（111）界面または（111）界面に沿って滑る、あるいはマトリックスとγ″をせん断する。その結果変形双晶を形成する[27]。C&W試験片では、{111}〈101〉すべり系が活発に働いていることが判明した。これらは亀裂先端の応力集中を緩和することができる。

以上まとめると、SLM試験片のクリープ破断寿命と破断延性が低下する主たる要因は、デンドライト状晶間の元素偏析、高転位密度であると考えられる。さらに、酸素の混入で超合金のクリープ寿命は低下することが知られており[28]、比面積の大きい合金粉末を使用するSLM造形では酸素の混入の影響も大きいと考えられるが、混入酸素の影響については、第4章で述べる。

3 後処理によるクリープ特性改善

3.1 後処理後の組織

前章で述べたように、元素偏析や高転位密度がクリープ特性の主因であるとすると溶体化処理により特性が改善する可能性が高い。そこで、as-built試験片を、δ相のsub-solvus（980℃），solvus（1045℃），super-solvus（1065℃）を含む、980～1180℃の溶体化温度に加熱し、各温度で1 h保持した後、空冷により室温まで冷却した。その後、718℃で8 h、621℃まで炉冷し、621℃で10 h保持し、室温まで空冷する2段階の時効処理を行った。これらの熱処理を施した試料をSTA-980℃、STA-1045℃，STA-1065℃，STA-1120℃，STA-1180℃とした（Table2[29]）。HIP 1180℃，175 MPa，4 hのHIP処理[18]を行った（as-HIPed）。さらに、HIP処理後に時効処理を行うHIP＋直接時効試験片について検討した。機械的特性に対するHIP処理の圧力の影響を調べるため、1180℃で溶体化処理し4h保持後、室温まで炉冷（HIP処理と同等の温度と時間）し、その後二段階時効処理を行い、他の条件と比較した。STA材のSEM組織をFig.4に、IPFマップをFig.5に示す。980℃での溶体化処理と二段階時効処理を行った後、Nbに富むδ相が粒界とデンドライト間に沿って多数見られた。δ相のピン留め効果により、STA-980℃の試験片とas-builtの試験片では、結晶粒の形態と粒径が類似していた。STA-1045℃の試験片では粒界に沿って連続した粒状の炭化物が観察された。さらに、溶体化温度の上昇に伴い、デンドライト間δ相の量が減少した。また、δ-solvus温度（1045℃）を超える1065℃の溶体化温度では、再結晶を抑制し粒界のピン留めによる粒成長制御をするδ相の除去により、わずかに粒成長することが確認された。STA-1120℃とSTA-1180℃の後、ほとんどのδ相が溶解してマトリックスに再固溶した。しかし、1120℃以上の温度では、炭化物が成長するのに十分な時間があったため、NbCを主成分とする炭化物が粗大化

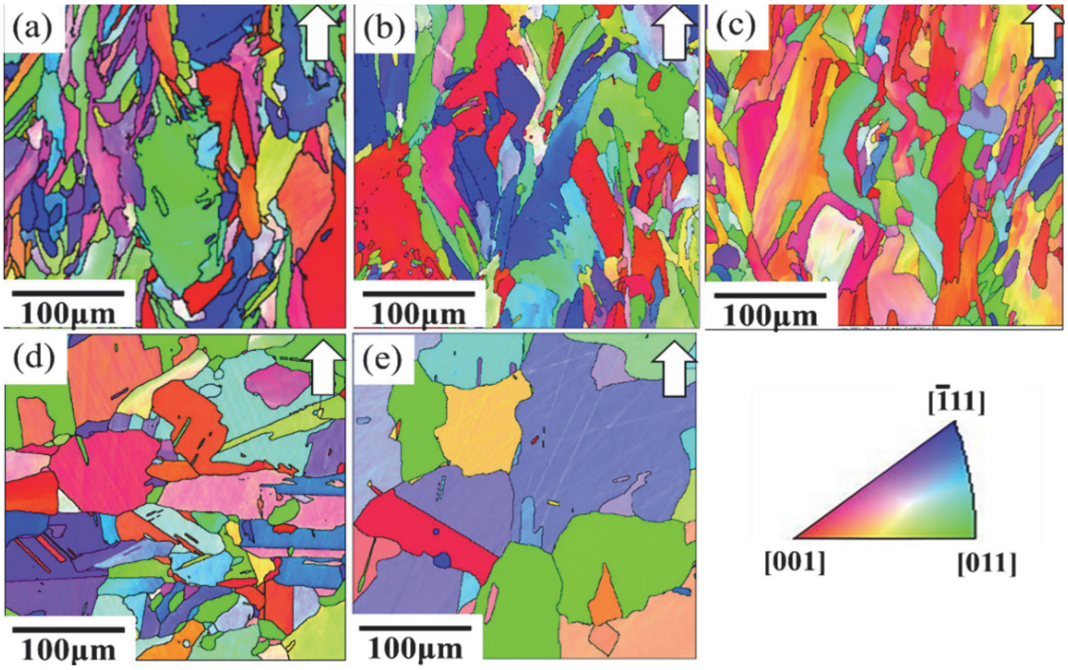

Fig.5 IPFs of (a) STA-980 ℃, (b) STA-1045 ℃, (c) STA-1065 ℃, (d) STA-1120 ℃, and (e) STA-1180 ℃/1 h specimens were analyzed using the orientation measurements by EBSD. The building directions are shown by arrows [29]. (Online version in color.)

した。また、1120℃の溶体化処理で結晶粒の成長が顕著なことも確認された。カーネル平均方位（KAM, kernel average misorientation）マップでは、STA-1120℃の試験片で転位密度が明らかに減少していた（Fig.6）。しかし、再結晶粒は不均一粒径を有していた。HIP処理前後のIPFマップにおいて、等軸粒組織が観察された（Fig.7）。SEM組織をFig.8に示す。HIP温度が高いため、熱処理したSLM試験片と比較して、粒成長が大きく、粒が粗大化し、より等方的な外観を呈していることがわかる。HIP処理と直接時効処理（略称：HIP＋直接時効）を経た試料のIPFマップから、HIP後の熱処理により、焼きなまし双晶が発生していることがわかる。さらに、HIP処理された材料は、HIP処理中の冷却速度が低いため、炭化物の体積分率が非常に大きくなって、粒界はジグザグ化している。また、HIP処理した試料では炭化物が粒界に沿って密に分布し、マトリックス中にも均一に分布していたが、STA-1180℃/4hの試料では炭化物はほとんど粒界に沿って析出していた。HIP材と熱処理材との炭化物の析出形態の相違は、主としてHIPでの徐冷によると考えられる。

3.2　熱処理材のクリープ特性

熱処理を施した試験片について、650℃/550MPaの条件下でクリープ試験を行った。SLM試験片のクリープ特性に対する熱処理の影響をFig.9およびFig.10に示す。クリープ速度の最小値は試験初期に測定された（Fig.10（c）参照）。Fig.9

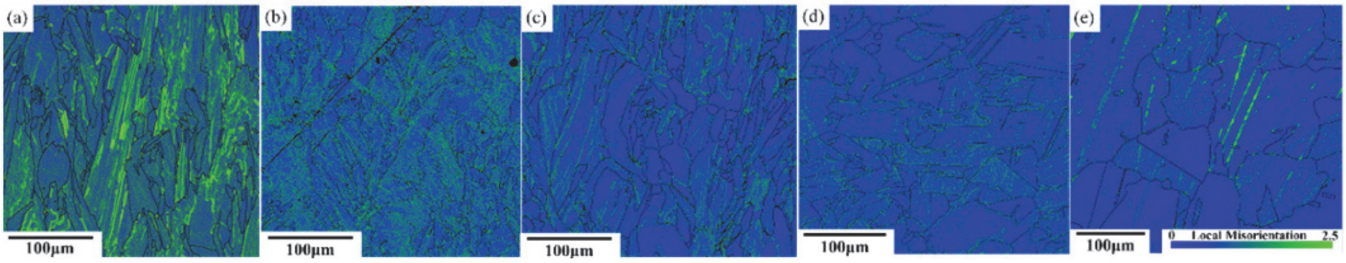

Fig.6　KAM maps of（a）as-built,（b）STA-1045 ℃,（c）STA-1065 ℃,（d）STA-1120 ℃, and（e）STA-1180 ℃/1 h specimens were analyzed using the orientation measurements by EBSD. A square scanning grid and neighbor shell（5 × 5）were used to calculate the misorientation. These KAM maps were run at a 0.5 μm step size using a 600 × 600 point grid[29].（Online version in color.）

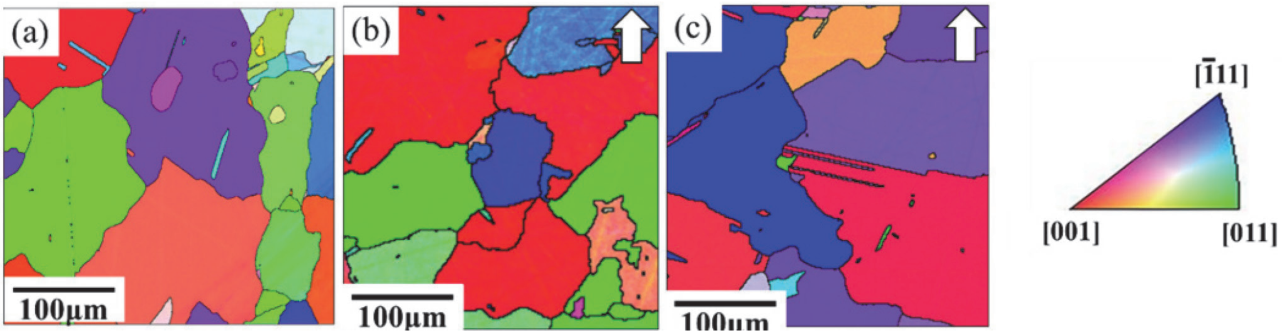

Fig.7　IPF images of（a）STA-1180 ℃/4 h,（b）as-HIPed, and（c）HIP＋ direct aging specimens were analyzed using the orientation measurements by EBSD. The building directions are shown by arrows[29].（Online version in color.）

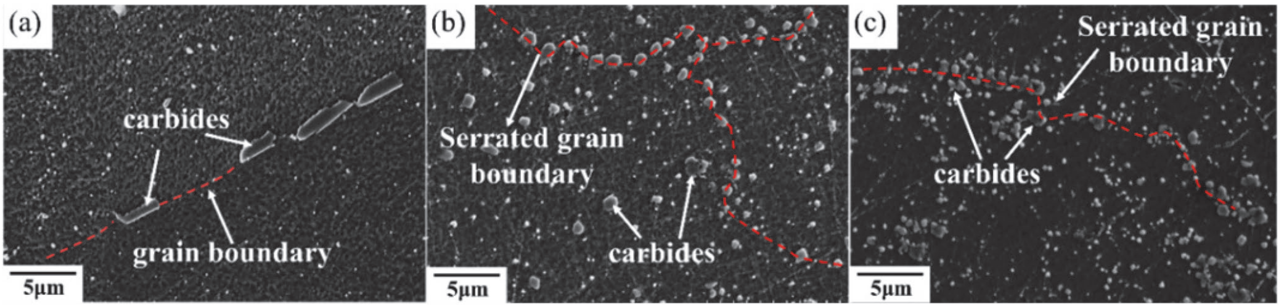

Fig.8　Scanning electron microscope images of（a）STA-1180 ℃/4 h,（b）as-HIPed, and（c）HIP＋ direct aging specimens[29].（Online version in color.）

に示すように、as-built試験片は270 hのクリープ破断寿命を示したが、STA-980℃試験片はas-built試験片の半分の破断寿命しか示さなかった。針状δ析出物が連続して存在することと、整合性が低いことが、STA試験片のクリープ寿命と伸びの劣る一因と考えられる。また、界面が不連続な針状δ析出物の列は、ダメージ蓄積の核となり、クリープ寿命を低下させた。STA-980℃の試験片が最も劣るクリープ破断寿命を示した主な理由は、このδ相による脆化であろう。STA-1065℃では、より高い溶体化温度で処理したため、デンドライト間δ相の固溶が進み、STA-980℃よりもはるかに長いクリープ破断寿命を示した（Fig.9）。さらにクリープ曲線データを解析した結果、STA-1045℃とSTA-1065℃の最小クリープひずみ速度はそれぞれ$1.59\times10^{-7}\ s^{-1}$と$1.90\times10^{-7}\ s^{-1}$に達した。両試験片はクリープ初期に同程度のクリープ速度を示したが、100 h後にSTA-1045℃試験片が加速クリープ段階を示した（Fig.9（b））。一方、STA-1065℃試験片はLaves相およびδ相の量が少ないため、STA-1045℃試験片の1.5倍の破断寿命となることがわかった（Fig.10（a））。破断面は、STA-980℃、STA-1045℃、STA-1065℃のそれぞれでデンドライト状パターンと結晶粒状パターンが混在していた（Fig.11）。Alloy718はNi_3Nb組成を基本とするγ''相を主成分とする析出強化型合金である。しかし、δ相の形成には6.8 mol％のNb濃度が必要であり、γ''相形成に必要な合金元素がマトリックスから枯渇してしまう[18]。その結果、δ相の形成が進むにつれて、クリープ強度が低下することになる。さらに、結晶粒のアスペクト比が大きい場合、破断モードは粒内破壊になる[30]。そのため、破断面は一部がデンドライトに沿った破壊、一部が粒内破壊になる。1120℃以上では、破断寿命が若干低下したが、1180℃では、結晶粒の成長によりクリープ破断寿命が向上していることがわかった（Fig.10（a））。中間温度（T/T_m＝0.3〜0.6, 380℃〜760℃）でのクリープ破壊は、結晶粒界へのキャビティの核生成と成長で開始されることが多い。その結果、STA-1180℃/1hの試験片は、全体の変形に対する粒界すべりの寄与が小さいため、STA-1120℃より優れた耐クリープ性を示すと考えられる。破断面は、STA-1120℃の試験片では粒界と粒内のパターンが混在していた。長い結晶粒は粒界型に破断し、短い結晶粒は「引き抜き」の結果、部分的に粒内型、粒界型の破断となる[26]。一方、STA-1180℃の試験片では粒界破壊が観察された。STA-1180℃/1 h試験片は熱処理を施したSLM試験片の中で最も長いクリープ破断寿命を示したが（Fig.9）、STA-1180℃/4 h試験片はクリープ特性が劣った（Fig.12）。一方、熱処理を行わないHIP処理材

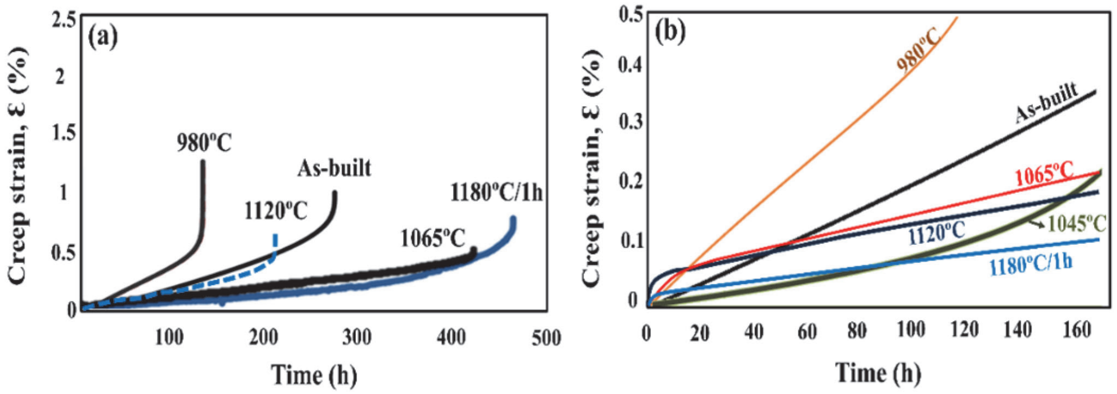

Fig. 9 （a）Creep curves of heat-treated specimens under 650 ℃/550 MPa and（b）in the early stage of the initial 165 h[29].（Online version in color.）

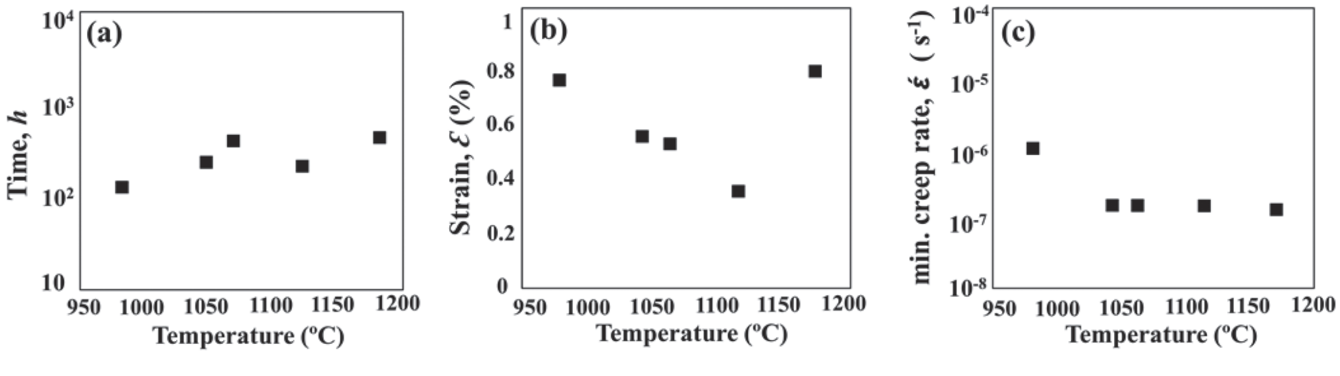

Fig.10 (a) Creep life, (b) creep rupture elongation, and (c) the minimum creep rate of heat-treated specimens under 650 ℃ and 550 MPa[29].

は加圧を伴わないSTA-1180℃/4 h材よりも良好なクリープ破断寿命を示した（Figs.12,13）。さらに、HIP＋時効条件では、その後の熱処理により強化相が析出したため、クリープ破断寿命は700hに伸長した。STA-1180℃/4 h、HIP処理後、HIP＋直接時効材の破断面は、粒界破壊であることが確認された（Fig.14）。Fig.12およびFig.13に示すように、HIP処理によりクリープ挙動が改善されることを示している。HIP＋直接時効処理した試験片では、破断寿命が大幅に延び、定常クリープの最小速度が極端に低くなったが、析出物が転位や粒界すべりを抑止するためである[31]。さらに、HIP試験片に

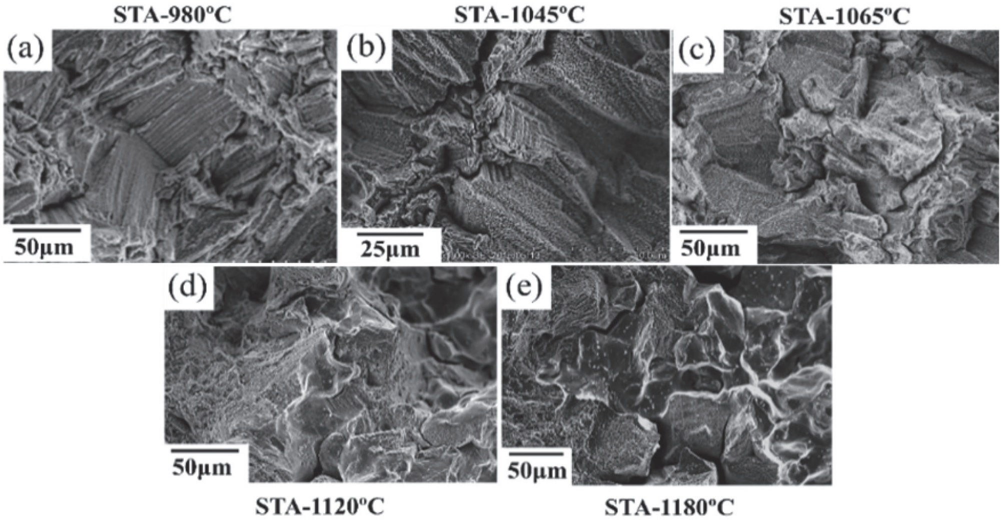

Fig.11　Rupture surfaces of (a) STA-980 ℃ specimen, (b) STA-1045 ℃ specimen, (c) STA-1065 ℃ specimen, (d) STA-1120 ℃ specimen, and (e) STA-1180 ℃/1 h specimen under 550 MPa at 650 ℃[29].

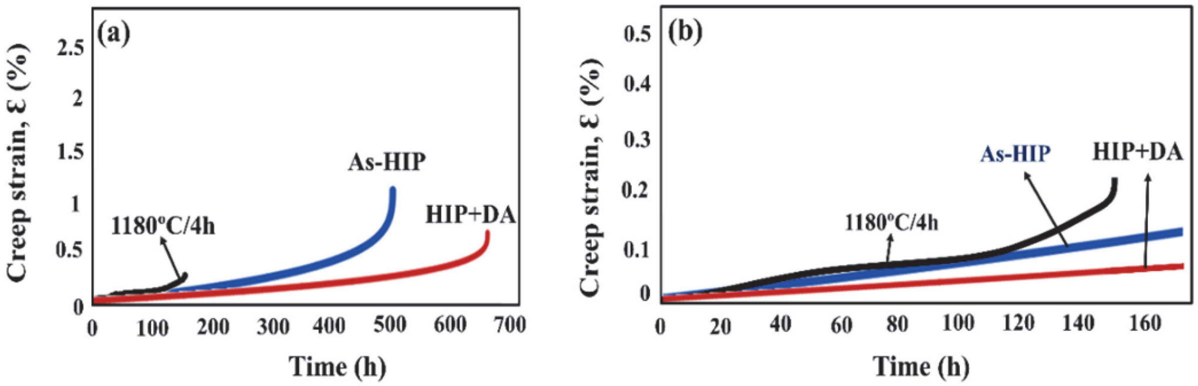

Fig.12　(a) Creep curves of post-processed specimens under 650 ℃ /550 MPa and (b) in the early stage of the initial 165 h[29].（Online version in color.）

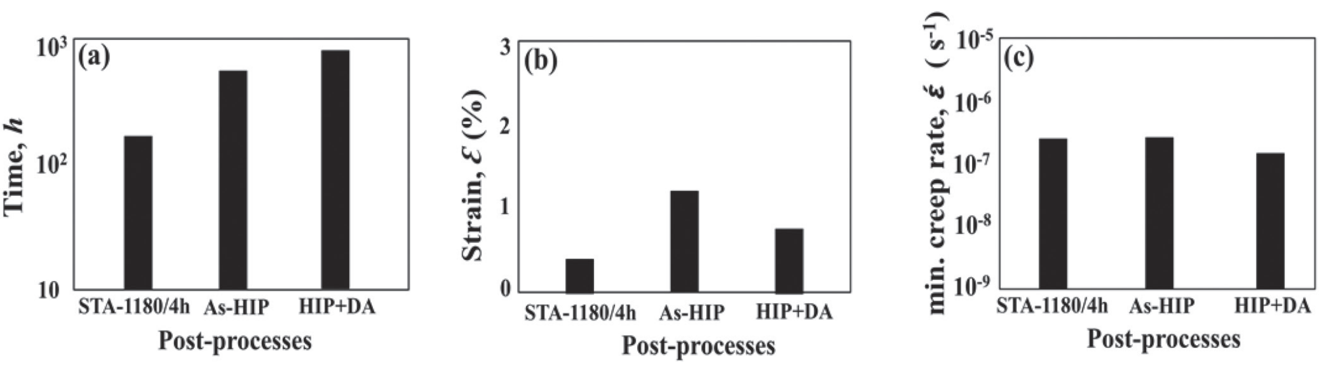

Fig.13　(a) Creep life, (b) creep rupture elongation, and (c) the minimum creep rate of postprocessed specimens under 650 ℃ /550 MPa[29].

はジグザグ状の鋸歯状粒界が形成され、クリープ破断寿命が大幅に延長される[1]。炭化物による粒界移動の抑制は、粒界のジグザグ化をもたらした。本研究では、HIP処理によるジグザク状の粒界（serrated grain boundary）がクリープ寿命を向上させたが、これはHIP後の徐冷が関与していると考えられる。

4 酸素の影響とY添加によるクリープ延性改善

酸素の混入により、クリープ寿命が低下することが知られている[28]。そこで、微量のYを添加して固溶酸素を酸化物として固定化することを試みた[32]。Fig.15は、Y-added as-built試験片で観察されたYに富む粒子のFE-EPMAおよびSTEM像と元素マッピングである。Yは合金中に均一に微細分散していた（Fig.15（a））。Fig.15（b）の粒子は、50.5 O, 47.6 Y, 1.9 Al（in mol%）から構成されていた。Y-free試験片とY-added試験片の反射電子像をFig.16に示す。Y-free STA試験片では、Fig.16（a）に示すように、高密度の針状δ析出物や暗色のコントラストを持つ粒子が観察された。さらに、拡大画像（Fig.16（a））では、針状δ相の周囲に微小な黒い粒子が存在することがわかった。この黒い粒子は、TEM-EDS分析によりAlに富む酸化物であると同定された[33]。酸素含有量は、Yを含まないas-built試験片で176ppm、Yを添加したas-built試験片で105ppmであったが、従来のC&W試験片では6ppmであった。また、鋳造Alloy718では7ppmである[34]。このように、SLM試験片は従来の材料が許容する酸素含有量を大きく超えている。この酸化物粒子は、粉末製造時に混入した過剰な酸素によって生成されたものと思われる。δ相析出物の長さは、Yを添加していないSTA試験片では約0.5

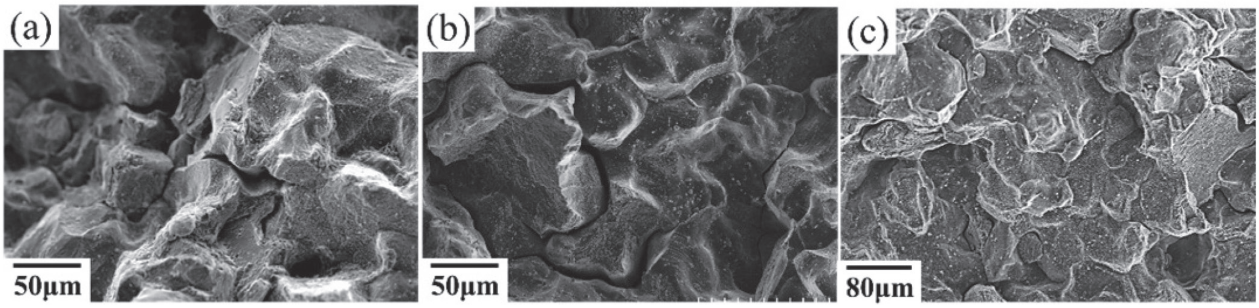

Fig.14　Rupture surfaces of (a) 1180 ℃ /4 h, (b) As-HIPed, and (c) HIP+ direct aging specimens under 550 MPa at 650 ℃ [29].

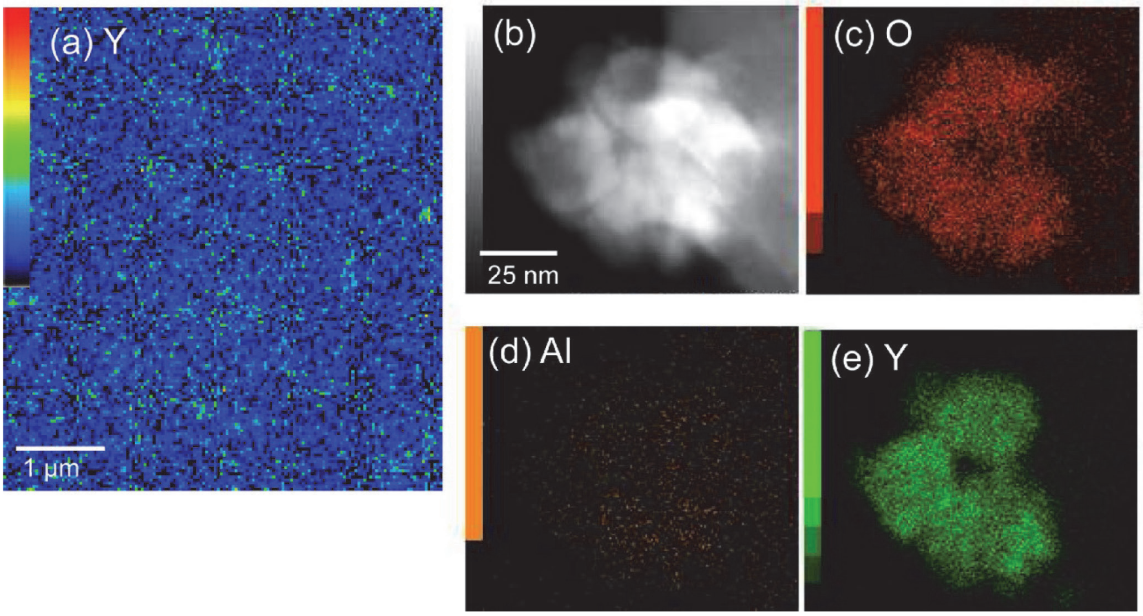

Fig.15　An elemental map analyzed by FE-EPMA showing distribution of Y in the Y-added as-built specimen, and STEM image of (b) a yttria-rich particle and its element mapping of (c) oxygen, (d) aluminum, and (e) yttrium. The particle mainly consisted of oxygen and yttrium. The content of aluminum was extremely low in the particle. The color bars indicate the concentration identification by the X-ray counts[32].（Online version in color.）

～1.5 μm であったが、Yを添加したSTA試験片では0.2～0.5 μmの範囲に収まっていた。Y添加により、針状δ相の析出が抑制されることが明らかになった。Fig.16（b）では、FE-EPMA分析により、黒い小さな粒子がYに富む酸化物であることが確認された。Y-added試験片では、Y-free試験片に比べ酸化物の密度が極端に低くなっている。Fig.16（b）の白い粒子は、不規則な粒状でNbに富む相であることから、Laves相と考えられる。Fig.16（c）では、STEM-EDS分析により、δ相析出物中の暗い粒子はY/Nbに富む粒子であると同定された。本研究では、Y添加試験片中の酸素含有量を105 ppmと測定した。Y_2O_3 の化学量論比から、最適なYの含有量は0.039 mass%であり、0.07 mass%のYの添加は過剰である。Yの添加量が多すぎると、Y/Nbに富む金属間化合物が形成される。Y添加により、熱処理中に形成されるδ相の粒子量が大幅に減少することがわかった。650℃、550MPaで試験したY-added試験片のクリープ曲線をFig.17に示す。Y-free試験片は従来のC&W試験片と比較して著しく短いクリープ破断寿命を示したが、Fig.17に示すように、クリープ特性はYの添加により劇的に改善されることがわかった。Vertical試験片（Fig.17（a））では、STA試験片のクリープ破断寿命が約134hであるのに対し、Y-added STA試験片のそれは3倍（396.0h）の長さであることがわかった。特に、クリープ伸びはY添加により約8倍になった。Y-added DA試験片は、クリープ寿命726 h、伸び5.2%を示した。両STA試験片では、Fig.2と同様の針状δ相の析出が観察された。針状δ相は一般に機械的性質に悪影響を及ぼすため好ましくない。2章で述べた“δ-phase embrittlement”[21]が、Y-free STA試験片が最もクリープ破断寿命が劣る主な理由であろう。Alに富む酸化物の生成によりδ相の成長が促進され、δ相によりクリープ特性が劣化したものと考えられる（Fig.17（a））。すなわち、Alloy718はγ' / γ''（Ni_3Nb）複合析出物により強化される。Alloy718合金にはNbが添加されており、γマトリックスと整合なγ''-Ni_3Nb相の生成を促進する。Theskaら[35]によれば、これらの粒子は、しばしばγ' / γ'' dupletsまたはγ'' / γ' / γ'' triplets析出物として生じ、γ'' / γ' / γ'' triplets析出物は、時にはγ' / γ'' / γ' / γ'' quadruplets析出物として観察される。このように、γ''析

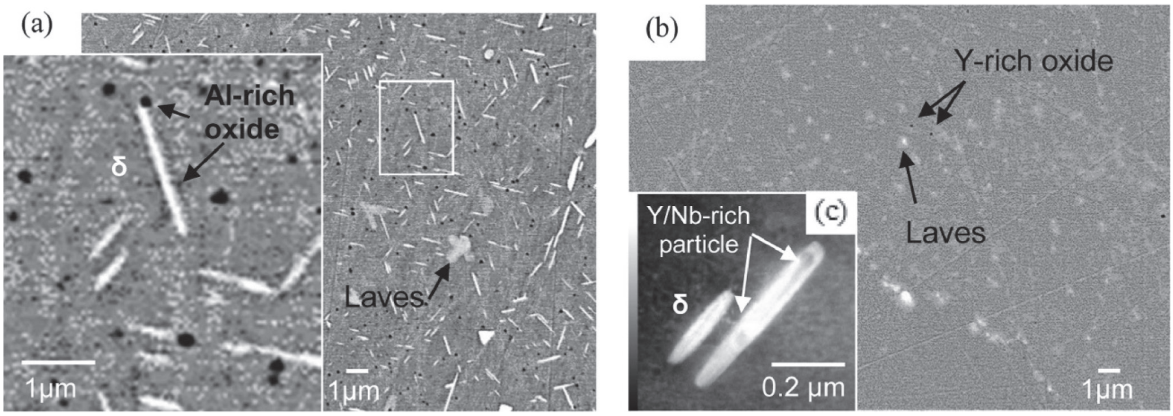

Fig.16　Backscattered electron（BSE）images and STEM image of STA specimens.（a）BSE image of Y-free Alloy718 specimen and its magnified image,（b）BSE and（c）STEM images in the Y-added specimen[32].

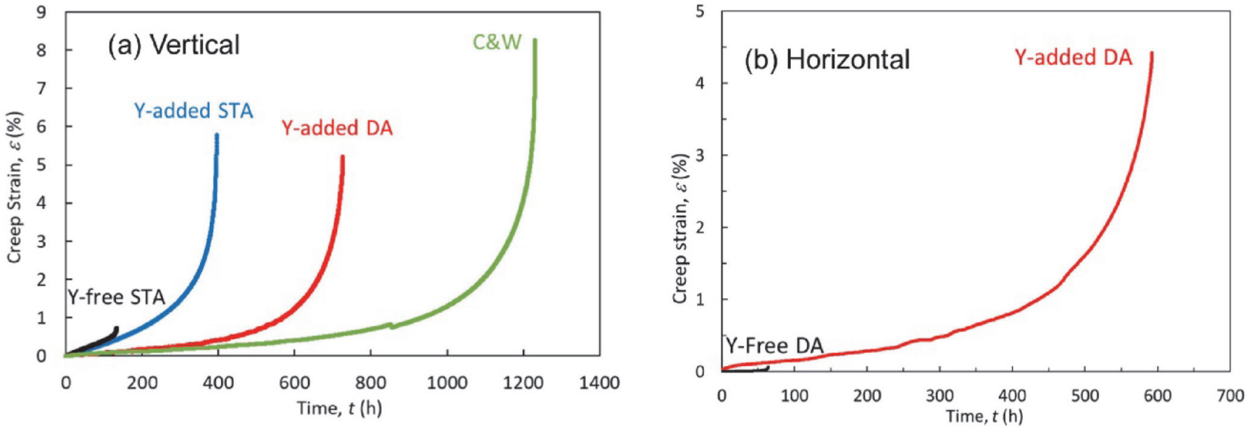

Fig.17　Comparison of creep curves at 650 ℃/550 MPa in the SLM-（a）vertical and（b）horizontal DA specimens[32].（Online version in color.）

出物は、より小さなγ′析出物と共存している。γ′/γ″界面は、界面でのAl濃縮により、γ″粒子の粗大化を阻害する[36]。したがって、γ′/γ″界面は共析出（co-precipitation）を形成することにより、γ″相の安定性を向上させることができる。γ′相の量は少ないが、γ″相の安定性を向上させるためにγ′相は必要である。合金粉末中の過剰な酸素がAlやTiの酸化を促進し、これらの元素が失われるため、γ′相Ni_3（Al,Ti）析出物が不安定化し、相手方のγ″相（Ni_3Nb）析出物は単独では存在できず、安定なδ相（Ni_3Nb）に吸収されてしまう。その結果、δ相が成長することになる。さらに、Nbに富むδ相のディスクは酸化しやすく、マトリックスとの界面が弱くなる。応力が負荷されると酸素による界面の剥離が起こり、クラックの成長が速くなる[37]。Y添加によるクリープ破断寿命の向上は、固溶酸素量の減少が一つの要因と考えられる。酸化物生成のエリンガム図[38]は、Y_2O_3が主要な元素の酸化物の中で最も安定であることを示している。YはAlを多く含む酸化物の生成を抑制するため、δ相の成長が抑制され（Fig.16）、Y添加によりクリープ特性が飛躍的に改善された。γ″相は準安定であり、750℃以上では同じNi_3Nb組成の半整合δ相に置き換わると考えられる。温度が上昇すると、析出物の粗大化やγ/γ″ → δの反応が加速する。Y-free試験片を980℃で溶体化熱処理することにより、δ相の析出が確認された（Figs. 1（c）, 16（a））。また、STA試験片では、粒状の準安定相であるLaves析出物が針状のδ相に変化する。針状δ相析出は、STAプロセスのδ固溶温度以下の980℃での溶体化処理に起因するものである。それらの針状・非整合粒子は、劈開クラックの形で容易に開口する。Y-added試験片でも、STAによるLaves相とγ″相の変態により、δ相析出物が成長することになる。したがって、溶体化処理を施さないY-added DA材は、Y-added STA材よりもクリープ変形時の亀裂発生・進展に対する抵抗性が高く、良好なクリープ寿命を示すと考えられる。特に、DA- horizontal試験片では、クリープ特性の向上が顕著であった。Yを含まないhorizontal試験片は、応力軸に対して垂直に配列したデンドライト間のδ相析出物のために、垂直方向の試験片に比べてクリープ寿命が劣り、延性も劣った[11]。Yの添加により、クリープ寿命は64 hから592 hと9倍に、延性は0.10 %から4.4 %と44倍に向上した（Fig.17（b））。しかし、Yの添加は、TCP（Topologically Close Packed）相の形成を通じて、鋳造超合金のクリープ特性を損なう[39,40]。Yは、鋳造合金の酸素量は10ppm以下であるため、合金元素と結合してTCPを形成する。SLMプロセスでは、合金粉末の酸素量がAlloy718鋳造・鍛造材の酸素量を大きく上回るため、Yは酸素と結合してY_2O_3粒子を形成し、さらに凝固過程で撹拌されるため均一に分散する（Fig.15（a））。

以上のことから、Yを添加することにより、SLM Alloy718のクリープ寿命と延性が改善されることがわかった。Alloy718超合金にYを添加すると、AlやTiの代わりにYリッチ酸化物を形成してAlリッチ酸化物に置き換わり、クリープ寿命や延性を害するδ相の成長抑制につながることが分かった。SLM加工法におけるY添加の利点は、粉末製造時に酸素混入が避けられないため、Y添加によりAlやTiの酸化を低減してδ相の析出が抑制でき、酸素によるγ-δ界面のはく離を抑制することができることである。さらに、δ相が析出しない固溶強化型合金であるHastelloy XのSLM合金でも、Y添加によりクリープ寿命および延性が改善されるが、これは粒界のジグザク化や粒界の酸素量の低減等の粒界強化によると考えられる[41]。つまり、Y添加は、粉末冶金SLMプロセスで製造されたNi基超合金の本来の合金特性を維持するための有効なアプローチの1つであると考えられる。

参考文献

1）A.C.Yeh, K.W.Lu, C.M.Kuo, H.Y.Bor and C.N.Wei：Mater. Sci. Eng. A, 530（2011）, 525.
2）Y.L.Kuo, S.Horikawa and K.Kakehi：Mater. Des., 116（2017）, 411.
3）S.Ghosh, S.Yadav and G.Das：Mater Lett., 62（2008）, 2619.
4）P.Kanagarajah, F.Brenne, T.Niendorf and H.J.Maier：Mater. Sci. Eng. A, 588（2013）, 188.
5）I.Yadroitsev, L.Thivillon, P.Bertrand and I.Smurov：Appl. Surf. Sci., 254（2007）, 980.
6）F.Brenne, T.Niendorf and H.J.Maier：J. Mater. Process Technol., 213（2013）, 1558.
7）R.Li, J.Liu, Y.Shi, L.Wang and W.Jiang：Int. J. Adv. Manuf. Technol., 59（2012）, 1025.
8）K.Osakada and M.Shiomi：Int. J. Mach. Tools Manuf., 46（2006）, 1188.
9）K.N.Amato, S.M.Gaytan, L.E.Murr, E.Martinez, P.W.Shindo, J.Hernandez, S.Collins and F.Medina：Acta Mater., 60（2012）, 2229.
10）T.Antonsson and H.Fredriksson：Metall. Mater. Trans., 36（2005）, 85.
11）Y.L.Kuo, S.Horikawa and K.Kakehi：Scr. Mater., 129（2017）, 74.
12）W.Tillmann, C.Schaak, J.Nellesen, M.Schaper, M.E.Aydinöz and K.-P.Hoyer：Addit. Manuf., 13（2017）, 93.
13）A.Kreitcberg, V.Brailovski and S.Turenne：Mater. Sci. Eng. A, 689（2017）, 1.

14) X. Zhao, X. Lin, J. Chen, L. Xue and W. Huang：Mater. Sci. Eng. A, 504 (2009), 129.
15) M. C. Chaturvedi and Y.-F. Han：Met. Sci., 17 (1983), 145.
16) C. M. Kuo, Y.-T. Yang, H.-Y. Bor, C.-N. Wei and C.-C. Tai：Mater. Sci. Eng. A, 510 (2009), 289.
17) T. DebRoy, H. L. Wei, J. S. Zuback, T. Mukherjee, J. W. Elmer, J. O. Milewski, A. M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De and W. Zhang：Prog. Mater. Sci., 92 (2018), 112.
18) Y. Idell, L. E. Levine, A. J. Allen, F. Zhang, C. E. Campbell, G. B. Olson, J. Gong, D. R. Snyder and H. Z. Deutchman：JOM, 68 (2016), 950.
19) C. H. Raghakrishna and K. P. Rao：J. Mater. Sci., 32 (1997), 1977.
20) F. Liu, X. Lin, G. Yang, M. Song, J. Chen and W. Huang：Rare Met., 30 (2011), 433.
21) J. N. DuPont, J. C. Lippold and S. D. Kiser：Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (2009).
22) J. R. Davis：ASM Specialty Handbook：Heat-Resistant Materials, ASM International, US, (1997).
23) L. E. Murr：Addit. Manuf., 5 (2015), 40.
24) Q. Jia and D. Gu：Opt. Laser Technol., 62 (2014), 161.
25) M. Das, V. K. Balla, D. Basu, S. Bose and A. Bandyopadhyay：Scr. Mater., 63 (2010), 438.
26) D. A. Koss and K. S. Chan：Acta Metall., 25 (1980), 1245.
27) Y. Rong, S. Chen, G-X. Hu, M. Gao and R. P. Wei：Metall. Mater. Trans. A, 30 (1999), 2297.
28) G. H. Gessinger：Powder Metallurgy of Superalloys, Butterworths Monographs in Materials, (1984), 135.
29) Y. L. Kuo, T. Nagahari and K. Kakehi：Materials, 11 (2018), 996. https://doi.org/10.3390/ma11060996
30) F. R. N. Nabarro and H. L. de-Villiers：The Physics of Creep Book；Taylor & Francis Ltd.：London, UK, (1995).
31) R. W. K. Honeycombe：The Plastic Deformation of Metals; Edward Arnold：London, UK, (1984).
32) K. Kakehi, S. Banoth, Y. L. Kuo and S. Hayashi：Scr. Mater., 183 (2020), 71.
33) Y. L. Kuo and K. Kakehi：Metals, 7 (2017), 367.
34) J. Marriott：Certificate of Analysis of IN718 Master Remelt Bar, No.22984, Specialty Alloys Pty Ltd, Western Australia, (2017).
35) F. Theska, A. Stanojevic, B. Oberwinkler, S. P. Ringer and S. Primig：Acta Mater., 156 (2018), 116.
36) D. H. Ping, Y. F. Gu, C. Y. Cui and H. Harada：Phys. Rev. B, 76 (2007), 224102.
37) J. Saarimäki, M. H. Colliander and J. J. Moverare：Mater. Sci. Eng. A, 692 (2017), 174.
38) http://showard.sdsmt.edu/MET320/Handouts/EllinghamDiagrams/Ellingham_v22_Macro.pdf
39) P. J. Zhou, J. J. Yu, X. F. Sun, H. R. Guan, X. M. Hec and Z. Q. Hu：Mater. Sci. Eng. A, 551 (2012), 236.
40) 佐藤敦史, 佐藤彰洋, 原田広史, 小泉裕, 小林敏治, 今井八郎：日本金属学会誌, 70 (2006) 4, 380.
41) S. Banoth, T. N. Palleda, T. Saito, H. Murakami and K. Kakehi：Journal of Alloys and Compounds, 896 (2021), 163050.

(2022年9月1日受付)