日本金属学会誌 第88巻 第9号(2024)163-170
特集「超温度場材料創成学」

# レーザービーム粉末床溶融結合法により作製したTi-6Al-4Nb-4Zrのクリープ挙動*1

御手洗容子[1,*2] 井上恭史[2,*3] 黒田知暉[1,*4] 松永紗英[1] 戸田佳明[3]
松永哲也[1,*5] 伊藤 勉[4] 小笹良輔[5] 石本卓也[5,6] 中野貴由[5]

[1] 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻
[2] 東京大学工学部マテリアル工学科
[3] 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
[4] 富山県立大学工学部機械システム工学科
[5] 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻
[6] 富山大学 先進アルミニウム国際研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 88, No. 9 (2024), pp. 163-170
Special Issue on Creation of Materials by Superthermal Field
© 2024 The Japan Institute of Metals and Materials

## Creep Behavior of Ti-6Al-4Nb-4Zr Fabricated by Powder Bed Fusion Using a Laser Beam

Yoko Yamabe-Mitarai[1,*2], Takashi Inoue[2,*3], Tomoki Kuroda[1,*4], Sae Matsunaga[1], Yoshiaki Toda[3], Tetsuya Matsunaga[1,*5], Tsutomu Ito[4], Ryosuke Ozasa[5], Takuya Ishimoto[5,6] and Takayoshi Nakano[5]

[1] *Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwa 277-8561*
[2] *Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8565*
[3] *Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047*
[4] *Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University, Imizu 939-0398*
[5] *Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871*
[6] *Aluminium Research Center, University of Toyama, Toyama 930-8555*

Powder bed fusion using a laser beam (PBF-LB) was performed for Ti-6Al-4Nb-4Zr (mass%) developed by our group to improve the oxidation resistance at temperatures greater than 600℃ by adding Nb and Zr to near-α alloys. Microstructure evolution of the PBF-LB samples by heat treatment was investigated, especially for heat treatment duration in the α + β phase, cooling rate, and heat treatment in the β phase. The equiaxed α phase formed during heat treatment along the melting-pool boundaries. The high volume fraction of the α phase and high Nb contents in the β phase was obtained by slow cooling (furnace cooling) compared with fast cooling (air cooling). The α/β lamellar structure formed in the melting pool boundaries with 100 μm in size and no equiaxed α phase formed along the boundaries by heat treatment in the β phase regime. Creep life at 600℃ and 137 MPa was similar for the air-cooled and furnace-cooled samples, but the slightly slower deformation was obtained in the furnace-cooled sample. Creep life of the sample heat treated in the β phase region drastically increased due to the absence of the equiaxed α phase. Dominant deformation mechanism of creep was grain boundary sliding. The small equiaxed α phase accelerated grain boundary sliding. ［doi:10.2320/jinstmet.JA202406］

(Received April 5, 2024; Accepted May 27, 2024; Published June 14, 2024)

***Keywords:*** *selective laser melting, heat-resistant Ti alloys, heat treatment, creep, deformation mechanism*

## 1. 緒 言

Ti合金は軽量で，比強度，耐破壊性，600℃までの耐クリープ性に優れているため，コンプレッサー・ディスクやブレードなどの航空宇宙用途に利用されてきた[1]．Ti合金製品は，必要な組織と形状を形成するため，主に鍛造や機械加工によって製造されてきた．しかし，鍛造により組織の局所的な不均一性が引き起こされ[2]，また，Ti合金の機械加工は熱伝導率が低いため困難であった[3]．

最近，革新的な加工方法として積層造形(Additive Manufacturing: AM)プロセスが注目されている．急速加熱による層ごとの溶融とそれに続く急速凝固により，材料の無駄を最小限に抑えながら複雑な3次元構造を作製することができる[4, 5]．hcp-α相とbcc-β相から構成される，最も広く使用されている市販のTi-6Al-4Vについて，AM加工に関する

*1 Mater. Trans. **64** (2023) 1175-1182に掲載．Abstractおよび Figs. 5-9のキャプションを修正．
*2 Corresponding author, E-mail: Mitarai.yoko@edu.k.u-tokyo.ac.jp
*3 東京大学学生，現在：㈱分析屋(Undergraduate Student, The University of Tokyo, Present address: BUNSEKIYA)
*4 東京大学大学院生，現在：住友金属鉱山㈱(Graduate Student, The University of Tokyo, Present address: Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)
*5 現在：宇宙航空研究開発機構(Present address: Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA))

J-STAGE Advance Publication date : June 14, 2024

数多くの研究が実施された．410℃ $s^{-1}$ 以上の急冷によって，β 相が相変態し，マルテンサイト α 相が形成されることが示された．これは，AM によって製造された Ti 合金にしばしば形成される組織である[6]．熱処理によってマルテンサイト α 相の粗大化が起こり，ウィドマンシュテッテン組織に変化する[7]．

組織に対する AM 法の影響は広く研究され，AM により製造された Ti-6Al-4V のクリープ挙動についても研究されている．Cardon らは，600℃を超える温度でのクリープ試験中に，マルテンサイト α 組織がウィドマンシュテッテン組織に変化することを報告している[7]．その後，Spigarelli は，マルテンサイト α 相とウィドマンシュテッテン組織[8]の両方で試験条件による変形機構の変化があることを示した．また，α 相の形態の違いによって，クリープ変形機構が大きく変わらないことも指摘した[8]．マルテンサイト組織とウィドマンシュテッテン組織では，試験温度が 450℃ および 500℃ から 650℃ に上昇するにつれて，クリープ変形機構が転位すべりから拡散クリープに変化した[9, 10]．両者の変形機構は類似しているにもかかわらず，最小クリープひずみはマルテンサイト組織よりもウィドマンシュテッテン組織の方が相対的に小さかった[8]．

我々のグループでは，near-α 合金に Nb と Zr を添加することにより，600℃ 以上で優れた耐酸化性を示す Ti-6Al-4Nb-4Zr(mass%)合金を開発した[11-15]．この合金を AM の 1 つであるパウダーベッドレーザー方式(PBF-LB)で作製し，プロセス条件と α＋β 2 相領域における熱処理による組織変化を調べた[16]．また，これらの組織がクリープ挙動に及ぼす影響についても調べた．その結果，クリープ寿命は溶融池サイズや結晶粒径に依存し，300 μm の結晶粒で形成されるウィドマンシュテッテン組織で長寿命が得られることがわかった．また，HIP によってクリープ寿命が延長することも判明し，マイクロポアの除去がクリープ寿命を向上させることが示された．本研究では，クリープ挙動に及ぼす熱処理条件の影響をさらに検討するため，PBF-LB により合金を作製し，熱処理温度，熱処理時間，冷却速度を変えた様々な熱処理を施し，異なる熱処理条件がマルテンサイト α 相の組織変化に及ぼす影響を調べた．得られた組織を比較するため，β 相域での熱処理も行った．異なる熱処理条件で得られた組織とクリープ破断寿命の相関を調べ，クリープ変形機構を決定した．

## 2. 実 験 手 順

タニオビス社製 Ti-6Al-4Nb-4Zr(mass%)合金粉末(平均粒径 30 μm)を用い，Yb ファイバーレーザー(発振波長 1030-1070 nm)を用いた PBF-LB(EOSINT M290，EOS 社製)により，14 × 14 × 50 $mm^3$ の試験片を作製した．スキャン条件を Table 1 に示す．レーザー出力，スキャン間隔，層厚はそれぞれ 300 W，0.1 mm，60 μm に固定した[16]．スキャン速度は，1000 mm·$s^{-1}$(条件 A)と 1400 mm·$s^{-1}$(条件 C)の 2 種類を使用した．試料 A-1～A-3 は条件 A を，試料 C-1～C-6 は条件 C を利用して作製した．すべての試料の造形において，ジグザグ方向のレーザー走査パターンを採用し，各層間で走査方向を 90° 回転させ，試料の酸化を防ぐために Ar 雰囲気で実施した．試料 C-1～C-6 を組織観察に使用し，試料 A-1～A-3 をクリープ試験に使用した．

熱処理温度，時間，冷却速度の影響を調べるため，条件 C で作製した試料に対して様々な熱処理を行った．熱処理条件を Table 2 に示す．熱処理時間と冷却速度の組織への影響を調べるため，熱処理は α＋β 2 相領域である 970℃ で 5 min-168 h 行い，その後空冷(A.C.)した．組織に対する冷却効果

Table 1 PBF-LB 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 |
| C | | | 1400 | |

Table 2 Heat treatment (HT) conditions.

| PBF-LB condition set | Sample | HT temp. (°C) | Phase | HT time | Cooling rate | Mechanical test |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | C-1 | 970 | α+β | 5mins | A.C. | |
| | C-2 | 970 | α+β | 10mins | A.C. | |
| | C-3 | 970 | α+β | 2h | A.C. | |
| | C-4 | 970 | α+β | 2h | F.C. | |
| | C-5 | 970 | α+β | 168h | A.C. | |
| | C-6 | 1100 | β | 2h | A.C. | |
| A | A-1 | 970 | α+β | 2h | A.C. | Creep |
| | A-2 | 970 | α+β | 2h | F.C. | Creep |
| | A-3 | 1100 | β | 2h | A.C. | Creep |

を調べるため，970℃での熱処理後，A.C.および炉冷(F.C.)を行った(Sample C-3，C-4)．また，α＋β域(970℃)で熱処理した試料と組織を比較するため，β域(1100℃)における熱処理の効果についても調べた．クリープ特性に対する組織の影響を比較するため，いくつかの熱処理を試料 A-1～A-3 のクリープ試験に施した．

組織観察用に，熱処理した試料から 7×7×2 $mm^3$ の試験片を切り出した．これらの試料を樹脂に埋め込み，SiC 研磨紙および粒径 9 μm，6 μm，1 μm のダイヤモンドペーストを用いて研磨し，$SiO_2$ を用いて最終研磨を行った．熱処理した試料の組織を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM，日本電子㈱ JSM-7200F)で観察した．各相の組成は，FE-SEM に備え付けのエネルギー分散型 X 線分光分析(EDS)を用いて測定を行い，FE-SEM の加速電圧は 20 kV であった．

引張クリープ試験用に，試料 A-1～A-3 から，ゲージ直径 3 mm，ゲージ長さ 13.5 mm の試験片を作製した．引張クリープ試験は，大気中で，600℃ 137 MPa で破断するまで行った．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．クリープ試験中の変形機構変化を調べるため，600℃において段階クリープ試験を行った．段階クリープ試験では，まず 69 MPa 下で定常クリープに達するまで試験を行った．次に，負荷応力を 104 MPa まで増加させ定常状態に達するまで，クリープ試験を行った．その後，同様に，負荷応力を 139 MPa，194 MPa，208 MPa，243 MPa と増加させた．ひずみ速度と負荷応力をアレニウスプロットを用いて解析し，優先的な変形機構を推定した．

試料 A-1～A-3 の組織も SEM で調べ，試料 C の組織と比較した．

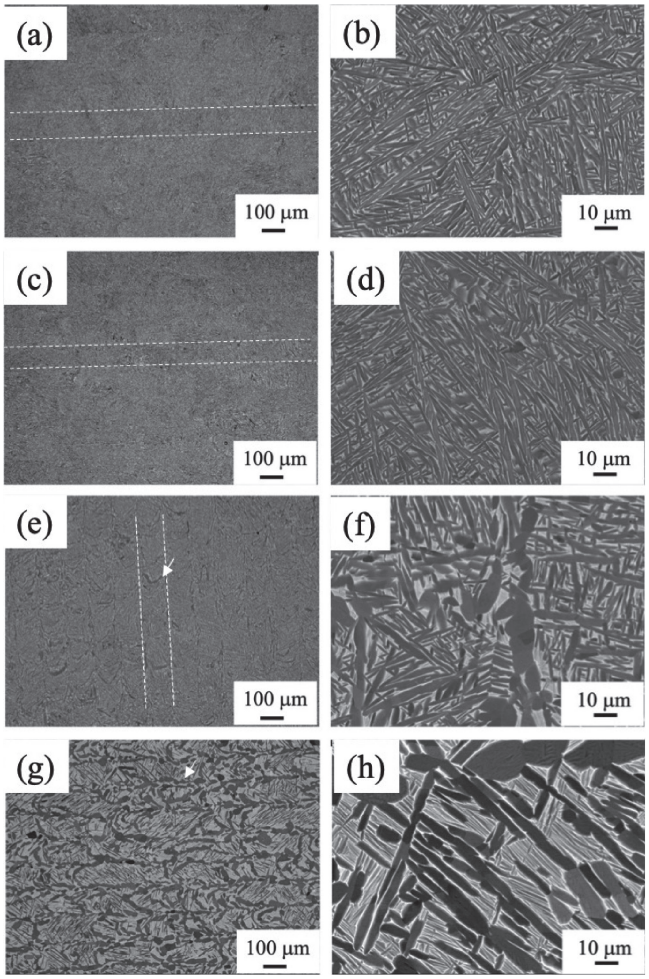



Fig. 1　Backscattered electron images of the side plane of the sample C heat treated at 970℃ for (a) 5 mins, (c) 10 mins, (e) 2 hours, and (g) 168 hours, respectively. (b), (d), (f) and (h) are high-magnification images of (a), (c), (e), and (g), respectively.

## 3. 結果と考察

### 3.1 α 相の組織変化

#### 3.1.1 熱処理時間の影響

α＋β2 相領域である 970℃での熱処理時間を変えた場合の組織変化を調べた．5 min，10 min，2 h，168 h 熱処理した試料 C の積層方向に平行な断面の反射電子像を Fig. 1 に示す．低倍率の組織では，サイズ 100 μm のうろこ状パターンが観察された(Fig. 1(a)，Fig. 1(c)，Fig. 1(e)，Fig. 1(g))．これらのユニークな形態は，溶融池の形態[16]に対応する．対応する高倍率の組織(Fig. 1(b)，Fig. 1(d)，Fig. 1(f)，Fig. 1(i))では，マルテンサイト組織の粗大化によって形成されたウィドマンシュテッテン組織が観察された．等軸 α 相は，5 min 熱処理と 10 min 熱処理では観察されなかったが，2 h 熱処理(Fig. 1(e))により溶融池境界に沿って生成した．等軸 α 相の粒径は 10 μm 程度であった．等軸 α 相は，PBF-LB プロセス中の高い熱勾配[16]によって導入された残留応力によって形成する．168 h 熱処理後，溶融池境界に沿って生成した等軸 α 相の体積率は増加し，粗大化によってサイズは 10 μm を超えた(Fig. 1(g)および Fig. 1(h))．溶融池内の板状 α の厚さも粗大化した．このような組織の変化は，Ti-6Al-4V [17]で観察されたものとよく似ていた．

#### 3.1.2 冷却速度の影響

ウィドマンシュテッテン組織に対する冷却効果についても調べた(Fig. 2)．α 相の体積率を Image J ソフトウェアにより調べた．空冷(C-3)および炉冷(C-4)試料では，α 相の体積率はそれぞれ 76％および 86％であった．空冷試料では，β 相の大部分が残っていたが，これは β 相が空冷中に部分的に α 相に変態したためである．一方，炉冷では，β 相はほとんどが α 相に変態し，薄い β 相のみが残った．

EDS で調べた相の組成を Table 3 に示す．ウィドマンシュテッテン組織の等軸 α 相と板状 α 相の組成は，冷却速度に関係なくほぼ同じであったが，β 相の組成は冷却速度により異なっていた．Nb 含有量は，空冷試料では 3.1 at％であったが，炉冷試料では 6.2 at％であった．Nb は β 安定化元素であるため，α 相から β 相への変態中に，Nb は α 相から拡散し，β 相に濃化した．

#### 3.1.3 β 相領域における熱処理の効果

1100℃熱処理後の組織を Fig. 3 に示す．約 100 μm の粒内に α/β 層状組織が観察された．α/β 層状組織は，バーガースの方位関係[18]に従って β 単相領域からの冷却中に板状 α が生成することによって生成した．鍛造試料を β 相領域で熱処理すると，β 相の粒成長が急激に起こる．例えば，鍛造試料

を 1080℃で 2 h 熱処理すると，結晶粒径は約 550 μm［19］であった．一方，PBF-LB 試料では，溶融池境界は，β 相領域での熱処理による影響を受けず，それによって溶融池幅は約 100 μm に維持された．熱処理中，100 μm の溶融池内に複数のセグメントが形成され，板状 α がセグメント内に形成された．各セグメントサイズも約 100 μm であった．このことから，溶融池境界はプロセス条件によって変化するが，β 相領域熱処理によっても移動しないことがわかった．これは，β 相の粒成長が促進された鍛造試料と，PBF-LB 試料との組織の大きな違いである．

### 3.1.4 クリープ試験用試料の微細構造

クリープ試験用の Sample A の組織についても調査した．Fig. 4 は，ウィドマンシュテッテン組織に対する冷却の効果を表している．空冷材 Sample A-1 の β 相の面積は，Fig. 2(a) の Sample C-3 に比べて減少した(Fig. 4(a))．しかし，α 相の体積分率は，空冷材 Sample A-1 の 83% よりも炉冷材 SampleA-2 の方が依然として高く，90%であった(Fig. 4(b))．

EDS で調べた相の組成を Table 4 に示す．Nb 含有量は，空冷材では 4.0 at%であったのに対し，炉冷材では 7.1 at%であった．Sample C と同様に，Sample A においても，炉冷材では高い Nb 濃度を示した．

1100℃で熱処理した Sample A-3 の組織を Fig. 5 に示す．層状組織は Sample C(Fig. 3)と類似していた．

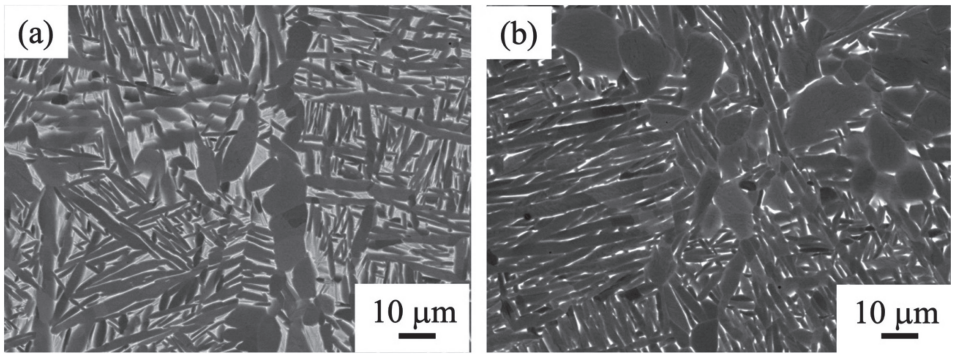



Fig. 2 Backscattered electron images of the side cross-sections of sample C heat treated at 970℃ for 2 hour followed by (a) air cooling and (b) furnace cooling.

Table 3 Phase composition of sample C after heat treated at 970℃ followed by air cooling (A. C.) and furnace cooling (F. C.).

| HT condition | Phase | Ti | Al | Nb | Zr | O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 970 °C 2h A. C. | Equiaxed α | 86.7 | 8.4 | 1.2 | 1.6 | 2.1 |
| | Plate α | 86.8 | 8.2 | 1.5 | 1.7 | 1.8 |
| | β | 86.5 | 6.8 | 3.1 | 2.2 | 1.4 |
| 970 °C 2h F. C. | Equiaxed α | 87.7 | 8.5 | 1.3 | 1.7 | 0.8 |
| | Plate α | 87.1 | 8.3 | 1.3 | 1.7 | 1.6 |
| | β | 84.4 | 5.6 | 6.2 | 2.5 | 1.3 |

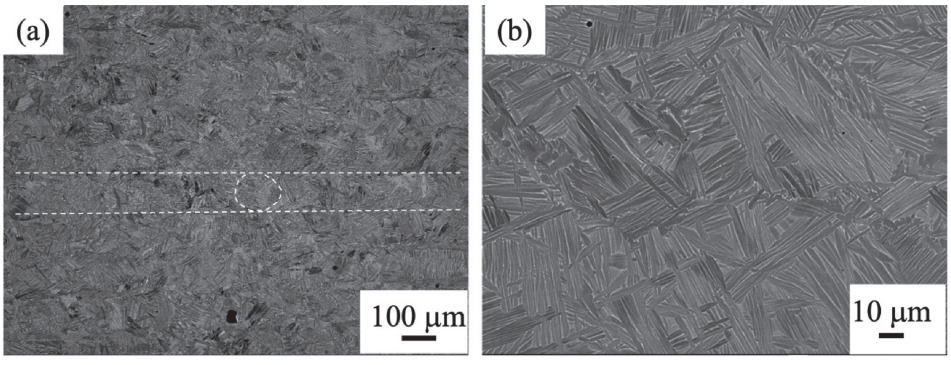



Fig. 3 Backscattered electron images of sample C heat treated at 1100℃ for 2 hours followed by air cooling.

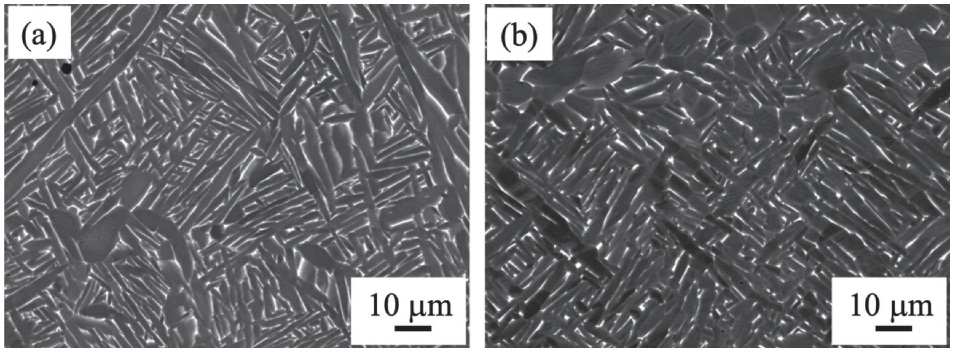



Fig. 4　Backscattered electron images of the side cross-sections of sample A heat treated at 970℃ for 2 hour followed by (a) air cooling and (b) furnace cooling.

Table 4　Phase composition of sample A after heat treated at 970℃ followed by air cooling (A. C.) and furnace cooling (F. C.).

| HT condition | Phase | Ti | Al | Nb | Zr |
|---|---|---|---|---|---|
| 970 °C 2h A. C. | α | 87.7 | 9.1 | 1.4 | 1.8 |
| | β | 86.6 | 6.8 | 4.0 | 2.6 |
| 970 °C 2h F. C. | α | 87.8 | 9.2 | 1.3 | 1.7 |
| | β | 84.3 | 5.8 | 7.1 | 2.8 |

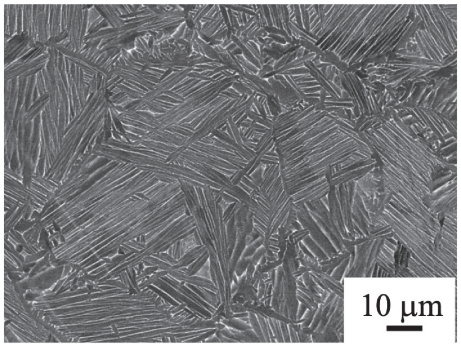



Fig. 5　Backscattered electron image of sample A heat treated at 1100℃ for 2 hours followed by air cooling.

### 3.2　クリープ特性

#### 3.2.1　クリープに対する微細構造の影響

ウィドマンシュテッテン組織の冷却速度がクリープ特性に及ぼす影響を調べるため，970℃で熱処理した試料を空冷(A-1)または炉冷(A-2)し，試験温度 600℃で 137 MPa の負荷応力でクリープ試験を行った．Sample A-1 および Sample A-2 のクリープ曲線を Fig. 6(a)に示す．空冷材 Sample A-1 のクリープ試験は 3 次クリープで，十分な伸びがないまま破断した．空冷材 Sample A-1 と炉冷材 Sample A-2 では，クリープひずみにわずかな差が観察された．炉冷材 Sample A-2 の定常状態における最小クリープひずみ速度は，空冷材 Sample A-1 よりもわずかに小さかった．

Fig. 6(b)に，1100℃で熱処理した Sample A-3 の 600℃，137 MPa の条件下におけるクリープ曲線を，PBF-LB(試料 B および試料 D)および Ti-6Al-4Nb-4Zr 鍛造材のクリープ曲線[16]とともに示す．Sample A-3 のクリープ寿命は，Sample D-HIP [16]に近かった．クリープ寿命は溶融池サイズや粒径に強く依存した．すなわち，最も短いクリープ寿命はバイモーダル(粒径：10 μm)の鍛造試料で得られ，次に B-HT (100 μm)，D-HT(300 μm)と粒径が大きくなるにつれて増加した．最も長いクリープ寿命が得られたのは，層状組織の鍛造試料(550 μm)であった．ここで，HT は 950℃で 2 h の熱処理後，水冷することを示す．Near-αTi 合金のクリープ変形は，

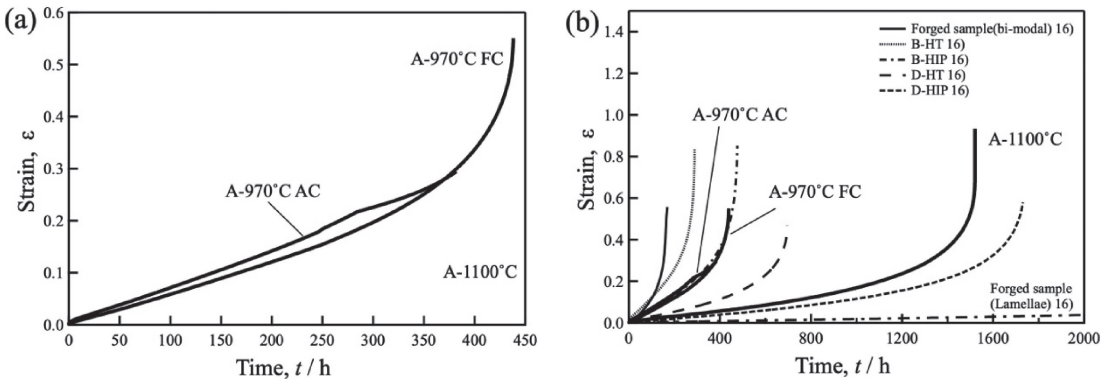



Fig. 6　Creep curves tested at 600℃ under 137 MPa. (a) The strain-time curves of sample A heat treated at 970℃ for 2 hours followed by air cooling or furnace cooling, and (b) sample A heat treated at 1100℃ for 2 hours followed by air cooling together with the strain-time curves of samples B, D, and forged samples in the previous study [16].

転位すべりと粒界すべり[20]が支配的であった．そのため，一般に結晶粒の大きい試料ほどクリープ寿命が長くなった．

970℃で熱処理したSampleA-1およびSample A-2の1次および定常状態でのクリープ挙動は，Fig. 6(b)に示すB-HIPと同程度であった．Sample A-1およびSample A-2の(Fig. 4)のαおよびβ相の厚さは，B-HIPと同様であるため，同程度のクリープ寿命が得られた．

### 3.2.2 変形機構

600℃での変形機構を調べるため，異なる冷却速度で冷却されたSample A-1およびSample A-2に対して，段階クリープ試験を行った．ひずみ速度$\dot{\varepsilon}$は，ひずみ速度がアレニウス型方程式[21]に従うと仮定すると，式(1)のように定義される．

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \frac{G\Omega}{k_0 T}\left(\frac{b}{d_g}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \frac{D}{b^2} \qquad (1)$$

ここで$\dot{\varepsilon}_0$，$G$，$\Omega$，$k_0$，$T$，$b$，$d_g$，$\sigma$，$D$，$p$および$n$はそれぞれ，応力と温度に依存しないひずみ速度，せん断弾性率，原子体積，ボルツマン定数，絶対温度，バーガースベクトル，粒径，応力，拡散定数，粒径指数，応力指数である．本研究の条件では試験温度と結晶粒径(溶融池サイズ)が一定であるため，ひずみ速度$\dot{\varepsilon}$は負荷応力$\sigma$の関数で示される．したがって，式(1)は次のように示される：

$$\ln\dot{\varepsilon} = \ln A + n\ln\sigma \qquad (2)$$

$$\text{ここで} A = \dot{\varepsilon}_0 \frac{G\Omega}{k_0 T}\left(\frac{b}{d_g}\right)^p \frac{D}{b^2}$$

$\ln\dot{\varepsilon}$と$\ln\sigma$の両対数プロットを用いて，応力指数$n$を勾配として求めた．

段階クリープ試験のクリープ曲線をFig. 7とFig. 8に示す．最小クリープ速度は，クリープ曲線が明瞭なプラトーを示す定常領域から求めた．$\ln\dot{\varepsilon}$と$\ln\sigma$の両対数プロットをFig. 9に示す．$\sigma$は負荷応力，$\dot{\varepsilon}$は定常クリープ速度である．Sample A-1およびSample A-2では，異なる応力レベルに応じて異なる傾きを示す2つの領域が現れた．応力指数は負荷応力150 MPa近傍で急激に増加した．各領域における応力指数を計算したところ，それぞれ2.4と6.1であった．熱処理後の冷却速度は異なるが，Sample A-1およびSample A-2ともに，負荷応力が増加するにつれて変形機構が変化する傾向は同じであった．応力指数が3を超えると転位すべりが支配的な変形機構となり，応力指数が2[22]程度では粒界すべりが支配的な変形機構となることはよく知られている．600℃ 137 MPaのクリープ試験条件は，粒界すべりの領域に位置し，溶融池のサイズや粒径が大きい試料ほど，クリープ寿命が長くなることがわかった．このことから，支配的なクリープ変形機構は粒界すべりであることが確認された．Sample A-1およびSample A-2では，うろこ状の境界を持つ溶融池が形成され，その境界上に等軸α相が生成した．等軸α相の粒径は約10 μmであった．粒界すべりが支配的な変形機構である場合，粒界すべりはまず小さな等軸α相の粒界で起こり，これが粗大粒や溶融池境界での粒界すべりを誘発する．したがって，小さな等軸α相はクリープ変形を加速する．1100℃で熱処理したSample A-3では，等軸α相は形成されなかった．Sample A-1およびSample A-2と比較してSample A-3のクリープ寿命が長いのは，等軸α相が存在しないためと考えられる．

主な変形機構は粒界すべりであるが，試験条件が応力指数が変化する点[15, 19]に近いことから，クリープ変形中に転位すべりが発生することも予想される．転位すべりが起こる

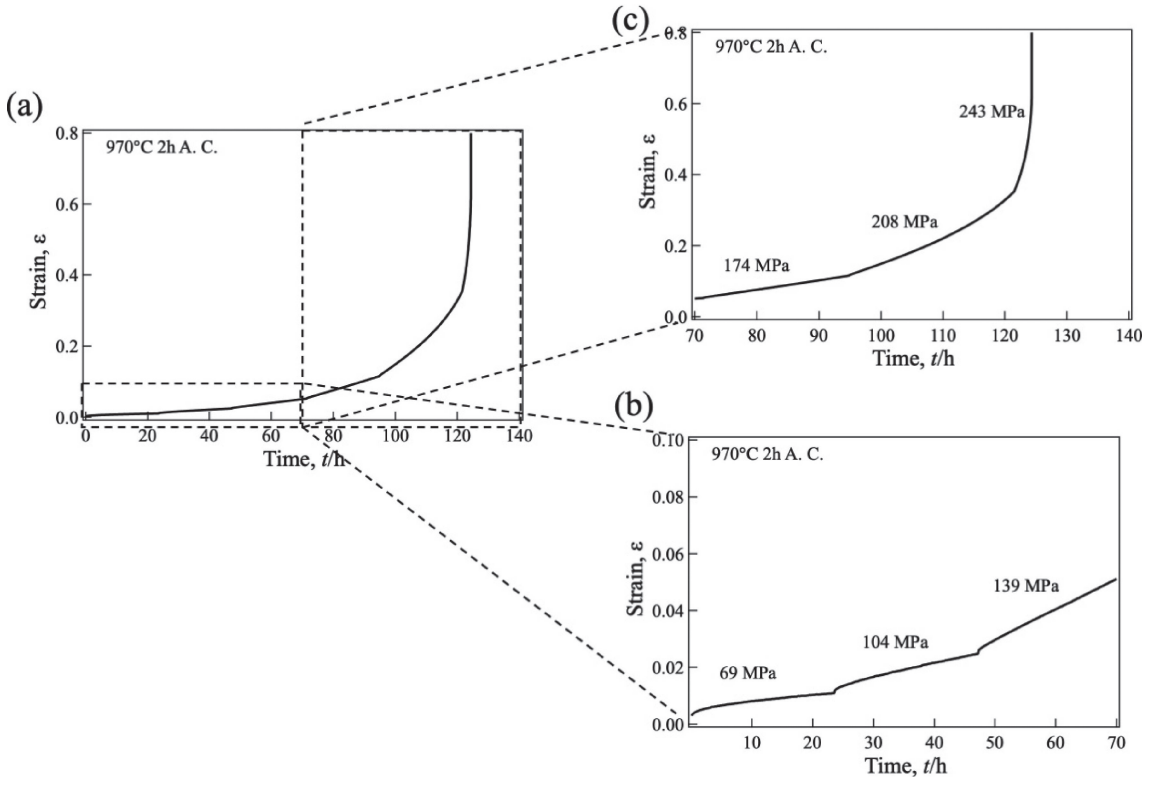



Fig. 7 Step creep curve of sample A-1 heat-treated at 970℃ for 2 hours followed by air cooling. Creep test was performed at 600℃.

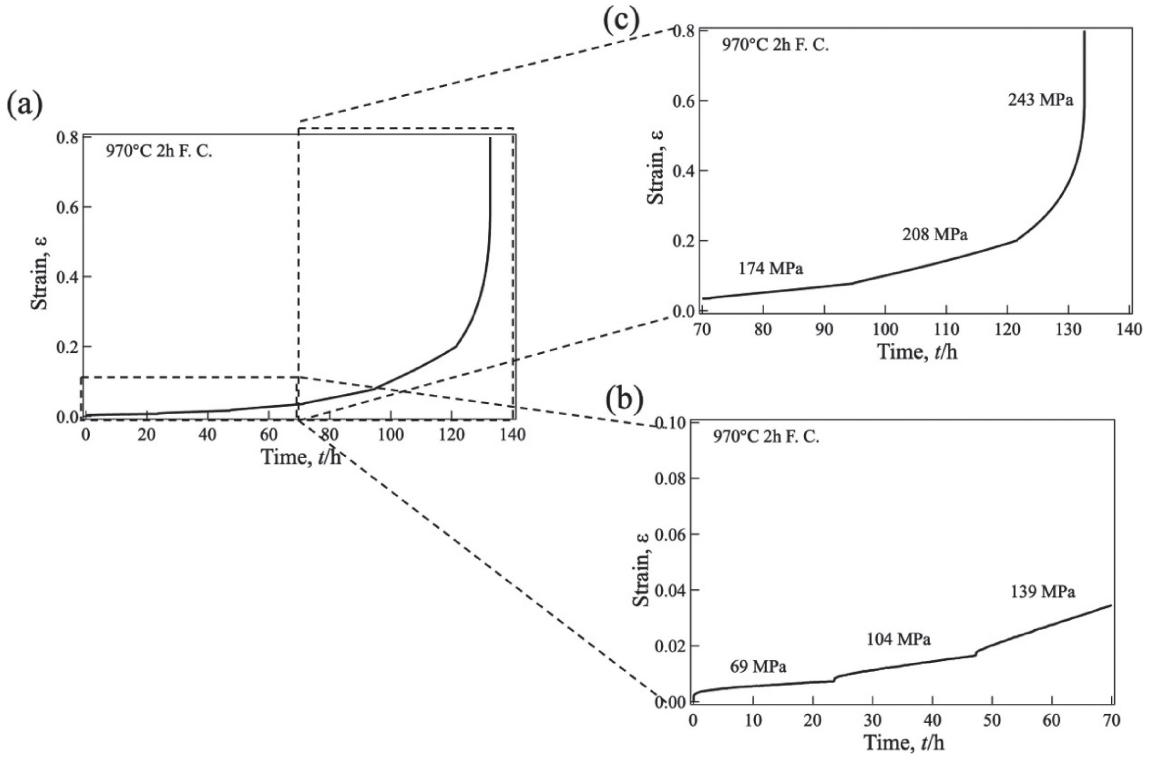



Fig. 8　Step creep curve of sample A-2 heat-treated at 970℃ for 2 hours followed by furnace cooling. Creep test was performed at 600℃.

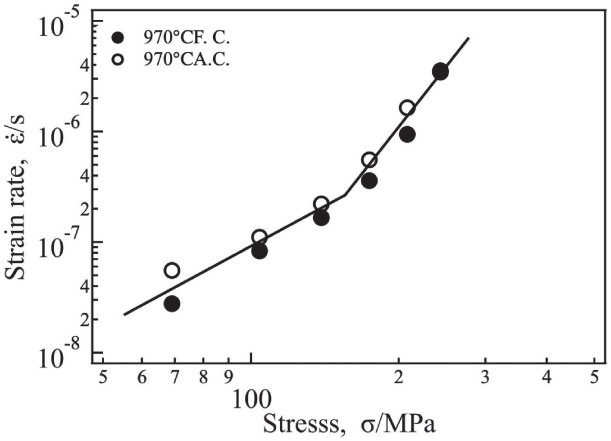



Fig. 9　Arrenius plot of sample A after step creep test shown in Figs.7 and 8.

場合，結晶粒内の組織がクリープ寿命に影響する．冷却速度の異なる Sample A-1 と Sample A-2 の組織を比較すると，Table 3 に示すように，炉冷した Sample A-2 では，体積率が高く厚い α 相と Nb 含有量が高く薄い β 相が得られた．α 相は hcp 構造であり，耐クリープ性は bcc-β 相より優れている．したがって，Sample A-2 では，クリープ試験中，β 相の変形が支配的であるが，Nb 含有量が高いと，β-Ti [23, 24]での拡散速度が低いため，ひずみ速度の急激な増加が制限される．そのため，α/β 界面での転位運動が効果的に阻害され，炉冷材である Sample A-2 のクリープ寿命がわずかに長くなった．

等軸 α 相を有する Ti-6Al-4Nb-4Zr 鍛造材のクリープ変形挙動について，先行研究では，等軸 α 組織における 550℃でのクリープ変形の応力指数は 5.9 であり，転位クリープであることが示唆された[15]．また，Al 含有量がわずかに高い Ti-7.5Al-4Nb-4Zr のバイモーダル組織および粒径が 110 μm と 550 μm の層状組織について，600℃における応力指数を計算した[19]．これらの応力指数は，150 MPa より高い応力では約 4 であったが，150 MPa より低い応力では 3 に減少した．我々のこれまでの研究では，PBF-LB や鍛造などの加工技術や，等軸組織，バイモーダル組織，層状組織などの組織形態の違いにかかわらず，変形機構はほぼ同等であることが示された．

Kim らは，PBF-LB で作製した Ti-6Al-4V のクリープ変形機構を調査した[10]．彼らは，マルテンサイト組織を有する試料の応力指数が，500℃で 80 MPa から 140 MPa の応力下で 3 であることを示し，転位クリープが支配的な変形機構であることを示した[10]．さらに，Viespoli らは，マルテンサイト組織を有する Ti-6Al-4V の PBF-LB 試料について，450℃，550℃，650℃でのクリープ特性を測定している[9]．応力指数は 650℃で 3.7，450℃で 5.6 であった．応力指数は，負荷応力が低いほど減少することがわかった．このことから，低温・高応力下での変形機構も転位すべりであることが示唆されたが，試験温度が上昇し，負荷応力が低下すると，拡散を介した変形の影響も大きくなる．また，600℃の低応力域では応力指数が小さくなることから，転位すべりよりも粒界すべりや拡散クリープなど他のクリープ変形機構が支配的となることがわかった．本研究で得られたクリープ変形機構に関する知見は，他の研究結果とも一致するものであった．

市販の鍛造 Ti 合金の 400-600℃の温度範囲における応力指数は，合金組成や組織の違いにもかかわらず，一般に 3-6 であり，変形機構が転位クリープであることを示している[25-30]．鍛造試料と PBF-LB 試料の組織は類似していたため，

組織が転位運動に対する抵抗力を示す場合，プロセスによる差は存在しない．

## 4. 結　　論

PBF-LB で作製した Ti-6Al-4Nb-4Zr について，熱処理時間と冷却速度を変化させた場合のマルテンサイト組織の組織変化を調べた．さらに，β 相領域での熱処理によるマルテンサイト組織の組織変化についても調べた．

(1) 970℃で 2 h の熱処理後，マルテンサイト相の粗大化とともに，うろこ状の溶融池境界で 10 μm の大きさの等軸 α 相が生成した．168 h の長期熱処理後，α 相の体積率が増加し，粗大な層状組織が形成された．

(2) 冷却速度は，Widmanstätten 構造の α 相の体積分率と β 相の Nb 含有率に影響した．空冷と比較して，炉冷材の α 相の体積分率は 76%から 86%に増加し，Nb 含有率は β 相の 3.1 at%から 6.2 at%に増加した．

(3) 1100℃で 2 h 熱処理することにより，100 μm 幅の溶融池内に層状組織が形成された．溶融池境界に沿って等軸 α 相は生成しなかった．

(4) 600℃，137 MPa のクリープ試験条件では，空冷試料と炉冷試料のクリープ変形にわずかな差が見られた．炉冷試料は，α 相の体積分率が高く，β 相の Nb 含有量が高いため，クリープ変形歪みがわずかに小さかった．

(5) クリープ変形機構をアレニウスプロットを用いて解析した結果，支配的な変形機構は粒界すべりであることがわかった．溶融池境界に沿って形成された大きさ 10 μm の等軸 α 相が粒界すべりを加速した．970℃で熱処理した試料のクリープ寿命は，1100℃で熱処理した試料よりも短かった．これは，溶融池境界に沿って等軸 α 相が存在したためである．

本研究の一部は，科学研究費補助金学術変革領域研究(A) 21H05198 および軽金属奨学会の助成を受けた．

## 文　　献


[1] C. Leyens and M. Peters: *Titanium and Titanium Alloys - Fundamentals and Applications*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
[2] H. Matsumoto, D. Naito, K. Miyoshi, K. Yamanaka, A. Chiba and Y. Yamabe-Mitarai: Forging property, processing map, and mesoscale microstructural evolution modeling of a Ti-17 alloy with a lamellar (α+β) starting microstructure, Sci. Ttechnol. Adv. Mater. **18** (2017) 893-904.
[3] G. Lütjeing and J.C. Williams: *Titanium*, 2nd ed., (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
[4] P. Chandramohan, S. Bhero, K. Manikandasubramanian and B. Ravishankar: J. Eng. Sci. Technol. **3** (2018) 790-812.
[5] 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.
[6] 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.
[7] A. Cardon, C. Mareau, Y. Ayed, S. Van Der Veen and P.D. Santo: Creep behaviour of Ti-6Al-4V produced by SLM, AIP Conf. Proc. **2113** (2019) 150018.
[8] 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.
[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] 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.
[11] S. Matsunaga, A. Serizawa and Y. Yamabe-Mitarai: Effect of Zr on Microstructure and Oxidation Behavior of α and α + $\alpha_2$ Ti-Al-Nb Alloys, Mater. Trans. **57** (2016) 1902-1907.
[12] 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.
[13] Y. Yamabe-Mitarai, A. Jastrzebska, T. Kitashima, S. Emura, H. Murakami, R. Zempo and Z. Pakiela: Proc. of the 13th World Conference on Ti, (TMS, 2016) pp. 917-921.
[14] K. Shimagami, A. Yumoto, T. Ito and Y. Yamabe-Mitarai: Solid Solution Hardening and Precipitation Hardening of $\alpha_2$-$Ti_3Al$ in Ti-Al-Nb Alloys, Mater. Trans. **58** (2017) 1404-1410.
[15] 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.
[16] T. Kuroda, H. Masuyama, Y. Toda, T. Matsunaga, T. Ito, M. Watanabe, R. Ozasa, T. Ishimoto, T. Nakano, M. Shimojo and Y. Yamabe-Mitarai: Microstructure Evolution and High-Temperature Mechanical Properties of Ti-6Al-4Nb-4Zr Fabricated by Selective Laser Melting, Mater. Trans. **63** (2023) 95-103.
[17] 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.
[18] D. Bhattacharyya, G.B. Viswanathan, R. Denkenberger, D. Furrer and H.L. Fraser: The role of crystallographic and geometrical relationships between α and β phases in an α/β titanium alloy, Acta Mater. **51** (2003) 4679-4691.
[19] 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.
[20] P. Wang, J. Qin, W. Lu and Y. Che: Creep Behavior of *In Situ* Synthesized 7715D Titanium Matrix Composite, Mater Trans. **50** (2009) 1411-1417.
[21] H. Lüthy, R.A. White and O.D. Sherby: Grain boundary sliding and deformation mechanism maps, Mater. Sci. Eng. **39** (1979) 211-216.
[22] Y. Han and M.C. Chaturvedi: Steady state creep deformation of superalloy inconel 718, Mater. Sci. Eng. **89** (1987) 25-33.
[23] Z. Wen, Y. Wang, J. Ling, W. Chen, L. Zhang and Y. Du: High-throughput determination of the composition-dependent mechanical and diffusion properties in β Ti-Nb-Zr-Hf refractory alloys, J. Alloy. Compd. **876** (2021) 160150.
[24] W.F. Gale and T.C. Totemeier: *Smithells Metals Reference Book*, 8th ed., (Elsevier, Amsterdam, 2004) pp. 13-95.
[25] D.A.P. Reis, C.R.M. Silva, M.C.A. Nono, M.J.R. Barboza, F. Piorino Neto and E.A.C. Perez: Effect of environment on the creep behavior of the Ti-6Al-4V alloy, Mater. Sci. Eng. A **399** (2005) 276-280.
[26] L.A.N.S. Briguente, A.A. Couto, N.M. Guimaraes, D.A.P. Reis, C. Moura Neto and M.J.R. Barboze: Determination of Creep Parameters of Ti-6Al-4V with Bimodal and Equiaxed Microstructure, Defect Diffus. Forum **326-328** (2012) 520-524.
[27] L. Badea, M. Surand, J. Ruau and B. Viguier: U.P.B. Sci. Bull. Series B **76**(1) (2014) 185-196.
[28] M. Es-Souni: Primary, secondary and anelastic creep of a high temperature near α-Ti alloy Ti6242Si, Mater. Charact. **45** (2000) 153-164.
[29] M. Es-Souni: Creep behaviour and creep microstructures of a high-temperature titanium alloy Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.35Si-0.06C (Timetal 834), Mater. Charact. **46** (2001) 365-379.
[30] M. Es-Souni: Creep deformation behavior of three high-temperature near α-Ti alloys: IMI 834, IMI 829, and IMI 685, Metall. Mater. Trans. A **32** (2001) 285-293.