

新規耐食合金のレーザー粉末積層造形と熱処理法の開発

Development of Selective Laser Melting and Heat Treatment Process for Novel Corrosion Resistant Alloy

桑原 孝介*

Kosuke Kuwabara

藤枝 正*

Tadashi Fujieda

大坪 靖彦*

Yasuhiko Otsubo

陳 美伝**

Meichuan Chen

* 日立金属株式会社
グローバル技術革新センター
Global Research & Innovative Technology
Center GRIT, Hitachi Metals, Ltd.

** 株式会社日立製作所 研究開発グループ
材料イノベーションセンター
Center of Technology Innovation-Materials,
Research & Development Group, Hitachi, Ltd.

金属積層造形への適用に向けた高強度耐食性を有する新素材としてハイエントロピー合金を検討した。Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}の組成を有するハイエントロピー合金の原料粉末を真空ガスアトマイズ法で作製し、レーザー粉末積層造形法によって造形した。造形材とその熱処理材はいずれも面心立方構造(γ相)のマトリックス中に、規則相のナノ析出物が分散した微細組織を有していた。積層造形体に施す溶体化処理や時効処理により規則相から成るナノ析出物の形態は変化し、その析出物の形態に応じて機械的特性や耐食性は変化した。得られた造形体の特性は既存のニッケル基合金を超える可能性があり、機械特性と耐食性の双方を必要とする過酷環境に対応する新たな材料として積層造形部品への適用をめざす。

High-entropy alloy is proposed as a new high-strength and corrosion-resistant material for additive manufacturing. A gas atomized powder of a high-entropy alloy (Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}) was used for selective laser melting. As-built and heat-treated specimens were composed of face-centered cubic (fcc) phase matrix and nano-precipitates in an ordered phase. Heat treatment of the selective laser-melted products influenced the precipitate morphologies and improved their mechanical properties and corrosion resistance.

● Key Word : 積層造形, レーザー粉末積層造形, ハイエントロピー合金
● Production Code : なし

● R&D Stage : Research

1. 緒言

モノづくりのデジタル化に伴い、設計データ(3D-CAD)を直接入力して部品を得る積層造形技術(3Dプリンティング)への注目が高まっている^{1)~3)}。主に機械部品への活用が進みつつある金属材料を対象とする積層造形技術には、金属材料を直接熔融する手法として粉末床熔融結合法(PBF: Powder Bed Fusion)、指向性エネルギー堆積法(DED: Directed Energy Deposition)などの手法がある。これらは用いる材料の種類や熱源の種類によって、選択的レーザー粉末積層造形法(SLM: Selective Laser Melting)、電子ビーム粉末積層造形法(EBM: Electron Beam Melting)、レーザー粉末肉盛法(LMD: Laser Metal Deposition)、電子ビームワイヤー肉盛法(EBAM: Electron Beam Additive Manufacturing)などいくつかの方式に分かれる(図1)。各手法は対象とする材料や所望の部品形状などに応じて使い分けられる。

積層造形で用いられる金属材料は、工具鋼やステンレスなどの鋼材やニッケル基合金、チタン合金、アルミニウム合金など多岐に渡る^{1), 2), 4)~9)}。レーザー光源とその制御技術の進展によって、表面粗さや寸法精度などの造形精度が向上するとともに造形材に内在する欠陥が大きく低減され、既存の合金については同じ材料の鑄造材と同等以上の材料特性を実現しつつある。このような造形品質の向上により、航空機エンジン部品やガスタービン部品、レース用自動車部品などへの金属積層造形部品の適用が国内外で進められている。一方、特に強度や耐食性を要する部位への積層造形の適用については現在の積層造形材の材料特性では不十分な場合もあり、さらなる特性改善が求められている。日立金属ではこのような材料特性へのニーズに応えるべく、積層造形向け高機能材料の提供をめざしている。

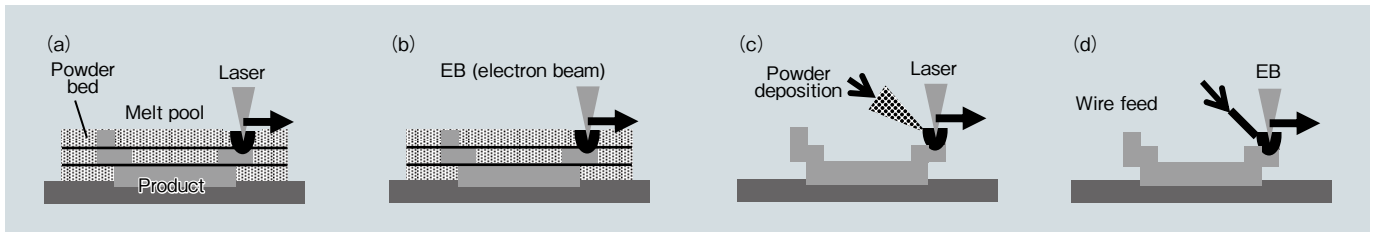


図1 代表的な金属積層造形法の原理図 (a) 選択的レーザー粉末積層造形法 (SLM) (b) 電子ビーム粉末積層造形法 (EBM) (c) レーザー粉末肉盛法 (LMD) (d) 電子ビームワイヤー肉盛法 (EBAM)

Fig. 1 Schematic drawings of metal additive manufacturing methods (a) Selective Laser Melting (SLM) (b) Electron Beam Melting (EBM) (c) Laser Metal Deposition (LMD) (d) Electron Beam Additive Manufacturing (EBAM)

2. 積層造形の特徴とハイエントロピー合金

前節で述べた積層造形で用いる材料への要求に対し、積層造形のプロセスの特徴を活かす新材料の開発を進めている。特に収束熱源を用いるPBFは0.1 mm前後の微小な熱源を1,000 mm/sオーダーで高速に走査することで粉末を溶融、凝固するプロセスである。このような溶融形態は従来の铸造部品や溶接構造体とは大きく異なり、得られる材料特性の変化が期待される。

この特性を活かす新材料の一つとして、著者らはハイエントロピー合金の適用を検討している。ハイエントロピー合金は5種以上の元素を同程度含む合金として定義され、過半を占める主要元素が存在しないことが特徴である^{10)~14)}。強度や耐食性、耐摩耗性など構造材料として求められる特性に優れている合金系が報告されている。一方、ハイエントロピー合金の固溶相は自由エネルギーのエントロピー項が大きくなる高温域で安定となるため、低温で観察される相は製造条件に依存することが指摘されている^{13), 14)}。この組織の不安定性に対して著者らは粉末を局所的に溶融し、急速に凝固することで造形体の各所の熱履歴を制御できる金属積層造形プロセスを適用し、EBM, SLMによる積層造形が可能であることをこれまで示した^{15)~19)}。

本報では高強度高耐食材を必要とする過酷環境で用いられる部品への適用をめざして開発したハイエントロピー合金のレーザー積層造形体について報告する^{18), 19)}。用いるハイエントロピー合金は強度と耐食性を兼ね備えた $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ とした²⁰⁾。まず真空ガスアトマイズ法にて該当する組成の粉末原料を製造し、その粉末を用いてSLMにて試験片を造形した。そして、そのマクロ組織、ミクロ組織と機械特性、耐食性を評価した。

3. 実験方法

3.1 原料粉末

原料として、 $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ の組成を持つ真空

ガスアトマイズ粉を製造した。真空ガスアトマイズの坩堝中で原料を溶融して坩堝底部の栓を開放することで出湯、高圧のアルゴンガスを吹き付けて微小液滴に分離した後に凝固させることで真球度の高い合金粉末を得た。得られた粉末の分級により、SLMに適する粒度分布の原料粉末を得た。

3.2 積層造形

積層造形装置にはSLM方式のEOS-M290 (EOS社)を用いた。試験片形状は3次元造形用データ編集ソフトウェア (Materialise Magics) にて設計し、レーザー出力、走査速度などの造形条件を付して積層造形装置に入力した。

まず先に示した原料粉末と基板 (ベースプレート) を造形装置にセットした。造形中の雰囲気は酸素濃度0.1%以下のアルゴン雰囲気とした。入力ファイルの条件に従って、353 Kの予熱温度に保持した基板上に40 mmの厚さの粉末層を供給した。そして造形物の各層の断面形状に従ってレーザーを走査することで粉末層を局所的に溶融、凝固して造形部を得た。粉末層の供給とレーザー走査を繰り返すことで、角型試験片 ($10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$)、棒状試験片 ($15 \times 15 \times 65 \text{ mm}^3$) を得た。

造形後の試験片には溶体化を目的とした熱処理 (溶体化処理) を施し、一部の試験片には追加で熱処理 (時効処理) を施した。溶体化処理はその後の冷却方法に応じて、空冷処理と水冷処理には雰囲気炉を、窒素ガス冷却処理にはガス冷却設備を有する真空炉を用いた。溶体化処理温度は合金の熱力学計算 (Thermo-Calc, SSOL4 database) を元に単相組織が安定となる1,393 Kに設定した。

3.3 評価方法

角型試験片の断面組織は光学顕微鏡、走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy)、走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy) にて評価した。組成分析には電子線プローブ微小分析法 (EPMA: Electron Probe Micro Analysis) とSTEMに付帯したエネルギー分散型X線分析分光法 (EDS: Energy-

Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いた。

造形物の機械特性は室温 (295 K) での引張試験 (ASTM E8 準拠) にて評価した。耐食性の評価には孔食試験 (JIS G 0577 準拠) と沸騰硫酸浸漬試験を用いた。孔食試験は白金対極, 銀 - 塩化銀標準電極 (飽和 KCl 溶液中) を用いたマルチポテンショスタット (東方技研, PS-08) により, 高温塩水中 (3.5% NaCl, 353 K) において測定した。また, 沸騰硫酸試験では 5% 硫酸に造形材から得た試験片 (10 × 10 × 3 mm) を浸漬し, 沸騰雰囲気中に維持した還流器で保持することで実施した。腐食量は浸漬後に精密天秤にて測定した重量減少量から算出した。

4. 結果と考察

4.1 原料粉末の形態と組成

真空ガスアトマイズ法で得た原料粉末の外観と粒度分布を **図 2** に示す¹⁸⁾。用いた原料粉末は球状で SLM における粉末供給で必要な流動性を有していた。原料粉の粒度に関する特徴量は $D_{10} = 19.5 \mu\text{m}$, $D_{50} = 35.5 \mu\text{m}$, $D_{90} = 53.8 \mu\text{m}$ であり, SLM に適する粒度範囲 (10 ~ 60 μm) に適合していた。原料粉と, その原料粉を用いて作製した SLM 造形体の組成は狙いとする $\text{Co}_{0.15}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ の組成と合致した (**表 1**)。

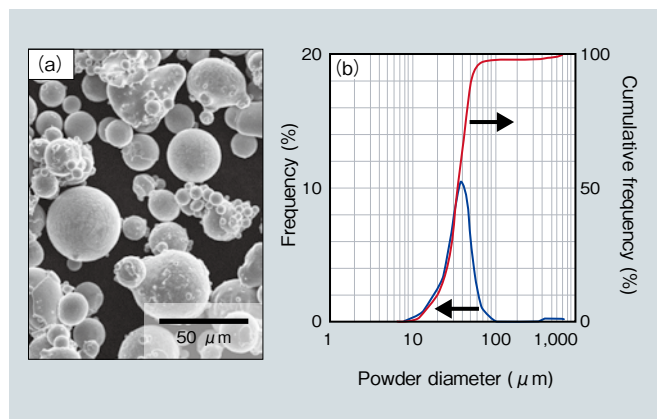


図 2 SLM 用原料粉末 (a) SEM 像 (b) 粉末粒度分布
Fig. 2 Powder feedstock for SLM (a) SEM image of powder, (b) powder diameter distribution

表 1 原料粉末と造形材の組成 (誘導結合プラズマ発光分光分析法)
Table 1 Chemical compositions of the powder and SLM product obtained by ICP-OES

		(mass %)						
Material		Co	Cr	Fe	Ni	Ti	Mo	O
	Ideal	27.8	16.4	17.6	27.7	7.5	3.0	
SLM	Powder	28.0	16.9	17.3	27.2	7.6	3.1	0.031
	As made	27.5	16.8	17.4	27.7	7.6	3.0	0.045

4.2 造形体のマクロ組織とミクロ組織

SLM プロセスにおけるレーザー出力とレーザー走査速度を調整するときに得た造形材の断面組織を **図 3** に示す¹⁸⁾。SLM プロセスにおいて主要なパラメータとして用いるレーザー出力 P , レーザー走査速度 v , レーザーの走査間隔 a , 粉末層の一層厚さ d に対して, 原料粉末へのレーザー照射時に加わる熱量は次式で表されるエネルギー密度 E にて整理することができる⁵⁾。

$$E = P / (v \times a \times d) \quad (1)$$

E が適正值より低い場合には **図 3 (a)** のように原料粉末間に未熔融部分が残る, 空隙部には元の原料粉末の表面や微小な粉末が散見される。一方, E が適正值よりも高い場合にはレーザー熔融時に発生する気泡 (ブローホール) に起因する空隙が含まれる (**図 3 (b)**)。これらの欠陥をエネルギー密度の適正化により低減し, **図 3 (c)** のように断面の欠陥面積率が 0.1% 以下となる造形条件を見出した。

欠陥率を低減した造形体をエッチングすることによって得たミクロ組織を **図 4 (a)** に示す。走査した熔融池の形態に相当する約 0.1 mm 幅の多数の熔融ビードが **図 4 (a)** に見られ, 各層のレーザー走査時の走査方向の回転 (約 67 度 / 層) に応じて **図 4 (a)** の積層面内で異なる方向のビードが積層されている。結晶粒はビード境界を跨いで積層方向に沿って成長した柱状晶から成り, 柱状晶の粒内はサブミクロンオーダーの微小なセル組織 (**図 4 (b)**) からなっていた。この造形体に溶体化処理 (1,393 K - 0.5 時間, 窒素ガス冷却) を施した後のミクロ組織を **図 4 (c)** (**d**) に示す。熔融ビードや微小セル組織によるコントラストは消失し, 結晶粒は再結晶により結晶粒径が約 70 μm の等軸粒へと変化した。結晶粒の内部には多くの双晶が導入された。結晶粒界には **図 4 (d)** 中の矢印にて示すように析出物に相当すると見られる微量の板状のコントラストが観察された。各試験片における偏析や析出物を確認するための Ni 元素分布像と対応する制限視野回折図形

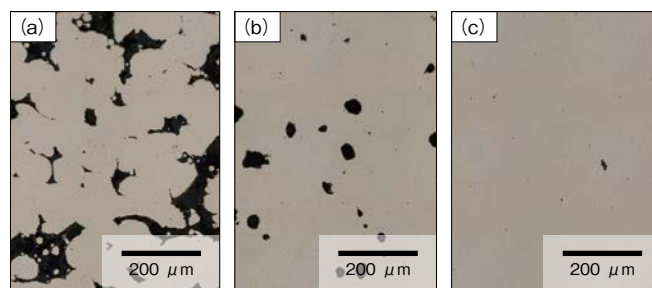


図 3 造形体の断面組織 (a) 低エネルギー密度条件 (b) 高エネルギー密度条件 (c) 適正条件
Fig. 3 Cross sections of SLM products, (a) lower energy density, (b) higher energy density, (c) optimized condition

を図5に示す¹⁸⁾。既報¹⁸⁾で示した本材料のアーク溶解材では粗大な金属間化合物が生じたが(図5(a)), SLM材では相分離は明確には見られなかった(図5(b))。STEM-EDSによる元素マッピングでは、溶体化処理材にTiとNiが濃化した微小な球状析出物が確認された(図5(c) - (e))。同じ領域から得られた制限視野回折図形では母相のFCC起因の回折点を2分する位置に規則化反射が生じたことから、これらの析出物はFCCの規則相と考えられ、母相と整合性をもって析出していることを示している。SLM材(熱処理なし)にも溶体化処理材よりも強度は弱い、回折図形には同様の規則化反射が生じており、図5(b)の微細なコントラストは微小な析出物に対応すると解釈される。析出物の大きさと溶体化処理後の冷却速度には相関があり、熔融状態から急冷されたSLM材、溶体化処理後の水冷材、空冷材、窒素ガス冷却材の順に析出物が大きくなる傾向が見られる。これは高温での固溶状態からの冷却速度に依存したものと見られる。窒素ガス冷却材の粒界部の元素分布(図5(e))では、先に示した球状析出物に加え、図4(d)の粒界組織に相当する板状の析出物が確認された。形態特徴や円状析出物と板状析出物のNi, Ti濃度が同等であることから、この板状析出物は本材料のEBM材にも見られた η 相(Ni_3Ti 型)と考えられる¹⁷⁾。 η 相はThermo-Calcによる熱力学計算では1,200 K以下における安定相であ

り、より冷却速度が遅い窒素ガス冷却材で粒界から局所的に発生したと考えられる。

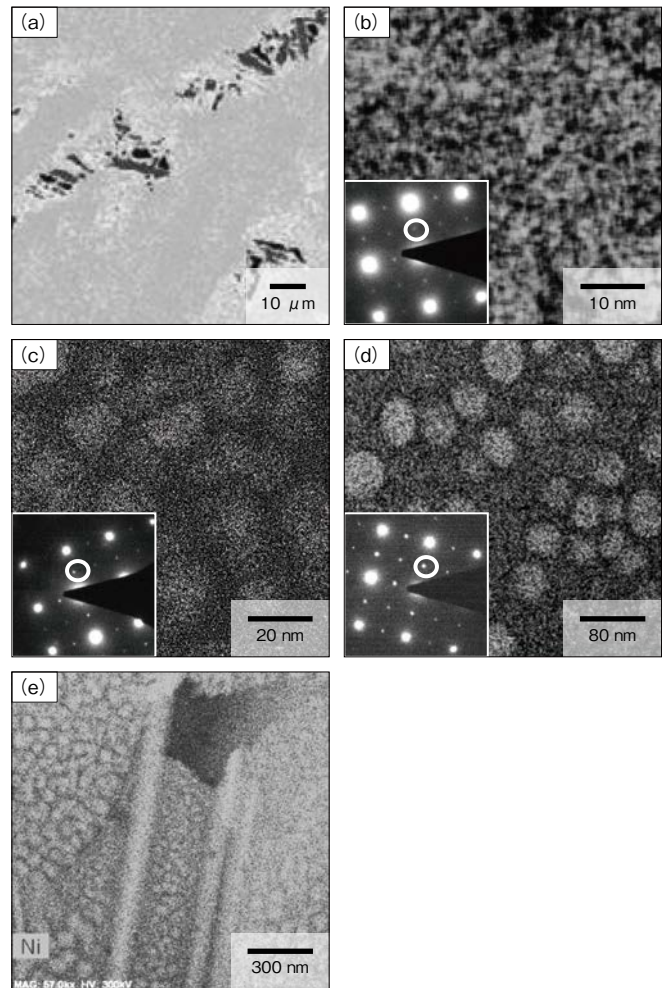


図5 アーク溶解材¹⁸⁾とSLM造形体中のNi元素分布像と対応する制限視野回折図形 (a) アーク溶解材 (b) SLM造形体(造形のみ) (c) SLM造形体(溶体化処理後に水冷) (d) SLM造形体(溶体化処理後に空冷) (e) SLM造形体(溶体化処理後に窒素ガス冷却)

Fig.5 Elemental Ni distribution in arc-melted and SLM specimens and corresponding electron-beam diffraction patterns (a) arc-melted specimen, (b) SLM specimen (as-built), (c) SLM specimen (solution treatment [ST] followed by water quenching), (d) SLM specimen (ST followed by air cooling), (e) SLM specimen (ST followed by nitrogen gas cooling)

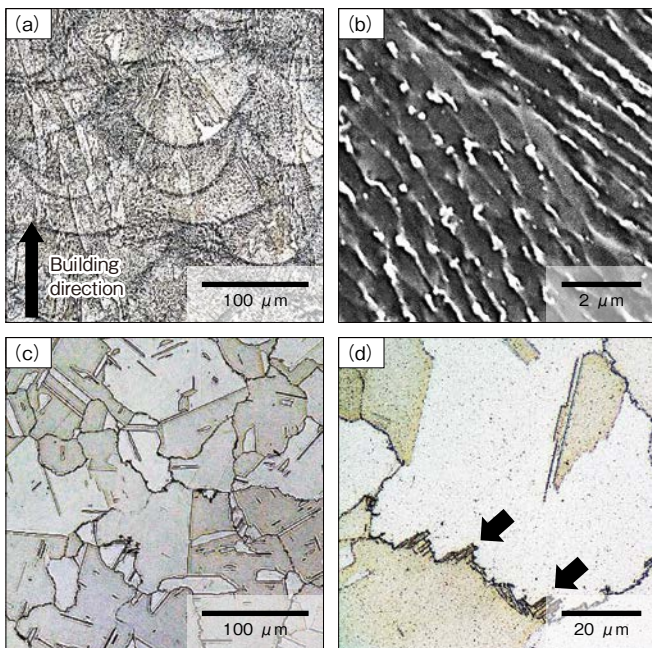


図4 適正条件で造形したSLM造形体のマイクロ組織 (a) 熔融ビード組織 (b) ミクロセル組織 (c) 溶体化処理後(窒素ガス冷却材)の結晶粒 (d) 結晶粒界に見られる析出物

Fig.4 Microstructures of SLM product formed with optimized conditions, (a) beads found in as-built SLM product, (b) microcellular structure found in (a), (c) equi-axed grains in ST-NQ specimen, (d) grain boundary of (c)

4.3 溶体化処理材の特性

SLM材とその溶体化処理材を対象に室温(295 K)にて引張試験を行った。先報¹⁹⁾で示したアーク溶解材の特性を含め、代表的な試験片の公称応力-ひずみ曲線を図6に示す。アーク溶解材は伸びを示さず破断に至ったが、SLM材ではいずれも1,000 MPa以上の強度と15%以上の破断伸びを示した。引張強度と前項で示した微小析出物の大きさには相関があり、析出物が大きく成長する空冷材、窒素ガス冷却材で引張強度は大きい値となった。一方、破断伸びについては水冷材の方が優れており、最大で35%の伸びを示した。また、窒素ガス冷却材につい

ては空冷材と同程の強度を有しつつ、破断伸びが20%以上となることが分かった。

開発材の高腐食環境下における耐食性の代表的指標として、高温塩水(353 K, 3.5% NaCl)中の分極曲線と5%沸騰硫酸中の重量減少を評価した。図7に高温塩水中で得た分極曲線を示す。試料電位の増加時に腐食電流密度が急増する電位で表される孔食電位はいずれも0.80 V vs. Ag/AgCl以上の高い値となった。不動態化保持電流は約2.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、孔食を示す急激な電位上昇の前に突発的な孔食と再不動態化を示す複数のピークの発生、約10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ への不動態化保持電流の増加が見られたが、各試験材ともに高い孔食耐性を有していると考えられる。また、沸騰硫酸中の重量減少速度(図8)を評価し

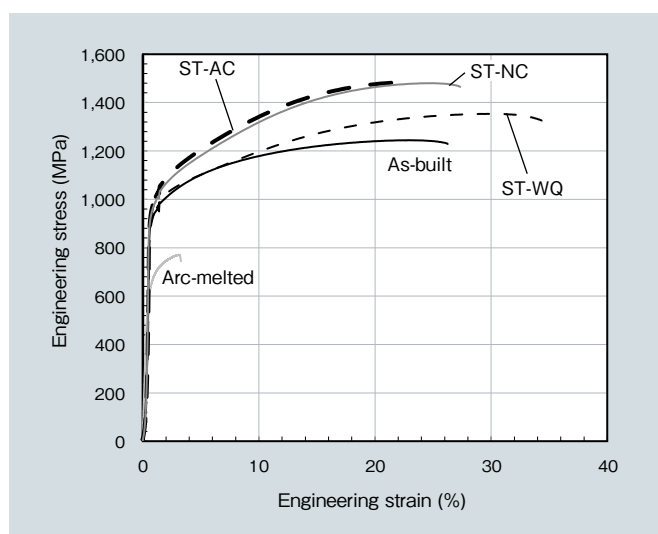


図6 各試験体の公称応力ひずみ曲線¹⁸⁾。ST: 溶体化処理, WQ: 水冷, AC: 空冷, NC: 窒素ガス冷却
Fig.6 Engineering stress-strain curves of each specimen, ST: solution heat-treatment, WQ: water quenching, AC: air-cooling, NC: Nitrogen gas cooling

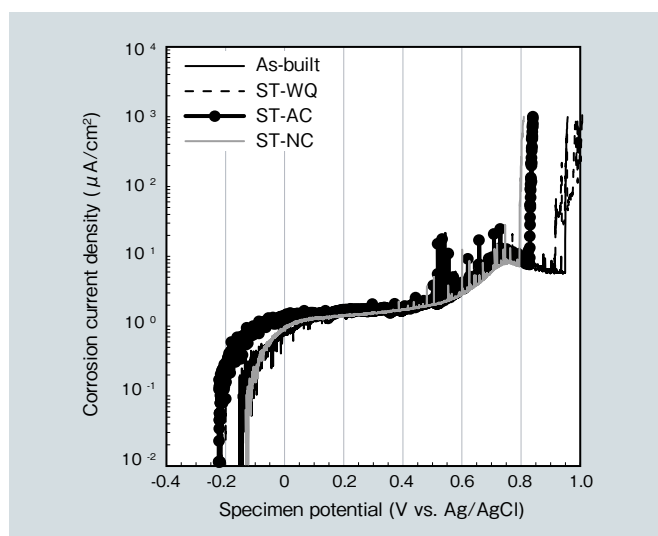


図7 SLM造形材の353 K-3.5%塩水中の分極曲線¹⁸⁾
Fig.7 Polarization curves of SLM product in 3.5% NaCl solution at 353 K

たところ、溶体化処理材の重量減少速度はSLM材よりも低減した。腐食起点はいずれも結晶粒界や双晶境界であった。先に示した η 相の析出などによる粒界での組成変化により優先して腐食する領域が生じたと考えられる。

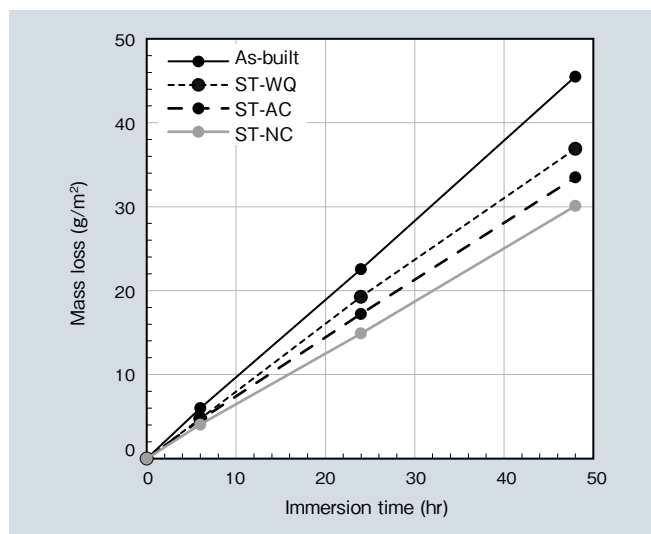


図8 SLM造形材の5%沸騰硫酸中における重量減少¹⁸⁾
Fig.8 Mass loss curves of SLM products obtained by immersion tests in boiling 5% sulfuric acid

4.4 時効処理による組織と特性の変化

本材料は図5にも示したように溶体化処理後の冷却過程で規則相から成る微小な析出物が生じ、その直径が大きいほど強度が高くなる傾向にある。この特性を活かし、溶体化後に規則相が安定化すると見られる1,073 K近傍で0.5時間保持する時効処理を施すことで規則相の分率を増加する組織制御を図った。

図9に溶体化処理後に空冷したSLM造形体に時効処理を施した試験片に対して実施したSTEM観察結果を示す。1,073 Kの時効処理で得られた組織は図9(a)(b)に見られるように線状のコントラストで表される粒界の析出物(η 相)が局所的に見られ、詳細観察の結果、Niが濃縮した粒内の規則相の直径が最大で約70 nmに増加していた。時効処理前(図5(d))の規則相の直径は約50 nmであり、時効処理によって微小な析出物が成長したことが分かる。また、時効処理温度を溶体化処理温度に近い1,273 Kまで上昇すると、粒界の η 相析出物が増加して粒内へと成長した(図9(c))。粒内の規則相析出物の成長も873 Kの時効処理よりも顕著となり、析出物の直径は100 nmを超えた(図9(d))。溶体化処理材と比べるといずれの条件でも球状の微小析出物と粒界の板状析出物の双方の分率が増加しており、先に示したほぼ同じ組成を有する二つの相が競争的に析出していることを示すと考えられる。今回検討した系では低温の時効処理条件に対しては規則相の球状析出物の成長が主に見られ、

より高い時効処理温度を指定した時に、粒界周辺から η 相の板状の析出物がより顕著に増加した。このことはこの二つの析出物の発生温度帯が異なることを示すものと見られ、今後のさらなる特性改善にあたり重要な知見になると考えられる。

時効処理温度と室温機械特性の関係を図 10 に示す。耐力と引張強度は時効処理温度に対して 973 K で最大値を示した。一方、伸びは時効処理温度の上昇に対して単調に減少し、時効処理温度を 1,073 K 以上とすると伸びが 10% 未満となった。引張破面の観察では、時効処理材では板状の析出物が生じる結晶粒界を通じてクラックが伝播することが確認されており、結晶粒界に多く生じる η 相が延性低下を引き起こしたと見られる。本材料 (Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}) は、電子ビーム積層造形 (EBM)

材でも造形プロセス中に行う予熱プロセス (1,173 K 近傍) において結晶粒内に多くの板状析出物 (η 相) が生じることを過去の報告にて示されている^{15), 17)}。この EBM 材においても引張試験時には粒界に生じる板状の析出物を起点としてき裂が発生し、延性が低下することが課題とされており、この時効処理材においても整合性が低く板状となる η 相が粒界に多く析出することによって延性が低下したのと考えられる。また、先に 1,273 K の時効処理材は 100 nm 以上まで球状の微小析出物が成長したが耐力、引張強度はともに低下し、強度改善には寄与しないことが分かった。

本報で示したハイエントロピー合金 (Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}) の造形材の物性を表 2 に纏める。いずれもアーク溶解材よりも優れた特性を持ち、特に溶体化処理材は高強度耐食部品に用いられる Alloy718 熱間圧延材よりも強度と耐食性に優れていることが確認された。また、微小析出物の粒径を増加させる時効処理の適用でさらに強度が増加するなど新たな知見も得られつつあり、微細組織

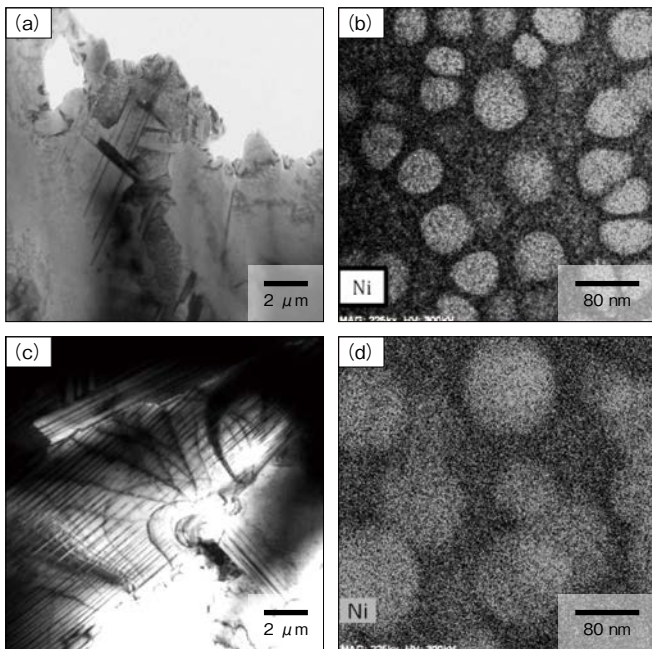


図 9 溶体化材 (空冷) の時効処理後の微視組織と Ni 元素分布 (a) (b) 1,073 K, 0.5 時間 (c) (d) 1,273 K, 0.5 時間

Fig.9 Microstructure and Ni elemental distribution in ST-AC specimens after aging treatment, (a) (b) 1,073 K, 0.5 hr, (c) (d) 1,273 K, 0.5 hr

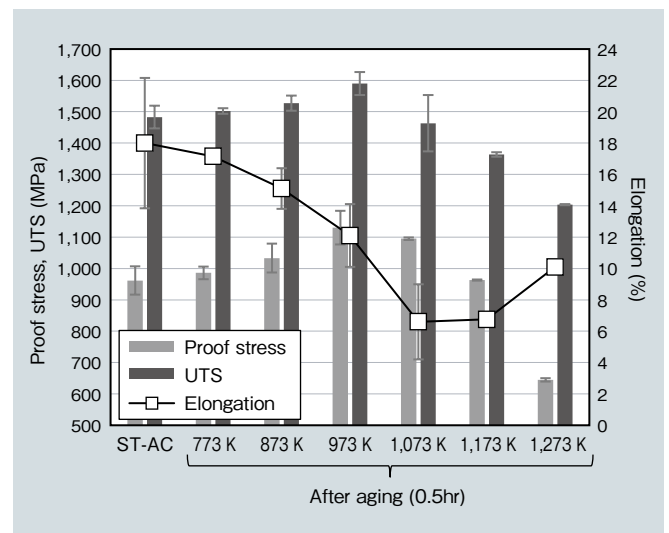


図 10 時効処理を施した溶体化材 (空冷) の室温引張特性
Fig.10 Room-temperature tensile properties of ST-AC specimens after aging treatment

表 2 本報で扱った開発材の特性一覧

Table 2 Typical properties of high-entropy alloys obtained in this study

Property	Co _{1.5} CrFeNi _{1.5} Ti _{0.5} Mo _{0.1}							Alloy718
	Arc-melted	SLM						roll
	-	Solution heat-treated *1						
		-	Water quench	Air cooling			Nitrogen cooling	
Tensile properties	Proof stress (MPa)			665	888	888		939
	Tensile stress (MPa)	775	1,225	1,345	1,471	1,590	1,508	1,321
	Tensile elongation (%)	3.0	22	29	17	12	21	27
Charpy value (J/cm ²) *4	-	54.5	90.7	37.3	-	33.7	90	
Pitting potential V _{C100} (V vs. Ag/AgCl) *5	-	0.87	0.94	0.82	-	0.79	0.62	
Weight loss rate in 5% boiling H ₂ SO ₄ (g/m ² · h) *6	-	0.95	0.92	0.70	-	0.63	1.16	

*1 1,393 K - 0.5 hr *2 Solution heat treatment at 1,255 K, 991 K - 8 hr and aging treatment at 894 K - 8 hr

*3 973 K - 0.5 hr

*4 JIS Z 2242 V-notch test *5 Obtained with 3.5% NaCl at 353 K *6 Obtained after 48-hr immersion

の制御で機械特性を調整できる点は非常に興味深い。多元系の合金ゆえに規則相と粒界析出物 (η 相) の競争的な反応が生じるなど、特性を制御する上では積層造形後の熱処理条件と微細組織の調査を含めて把握すべき特性が残されている。本材料については過酷環境中での材料特性を含め、今後とも評価を継続する予定である。

5. 結言

レーザー粉末金属積層造形法における局所溶融、凝固現象の特徴を活かし、ハイエントロピー合金 ($\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$) を造形した。真空ガスアトマイズ法によって狙い組成の粉末材料を作製し、それを用いてレーザー積層造形法において断面欠陥率を 0.1 % 以下とするプロセス条件を見出した。そして、微細組織評価では特に溶体化処理材においてナノメートルオーダーの球状の微小析出物が造形体中に均一に生じることを確認し、得られた造形物が高強度と延性、耐食性を有し、既存のニッケル基合金よりも過酷な環境に適用できる可能性があることを示した。また、溶体化処理後の微小析出物の成長を目的とする時効処理を施すことで強度がさらに向上することを新たに示した。

本材の実用化促進とさらなる特性向上をめざし、今後ハイエントロピー合金中の微細組織と特性の相関について検討を継続する予定である。

6. 謝辞

本研究で実施したマイクロ組織評価は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業のご支援をいただき、北海道大学の渡辺誠一教授のご協力にて実施した。本研究にご協力いただいた関係者に謝意を表す。

引用文献

- 1) A. Bandyopadhyay, et al.: Additive Manufacturing, CRC Press, 2015, p.97-142.
- 2) L. Yang, et al.: Additive Manufacturing of Metals: The Technology, Materials, Design and Production, Springer International Publishing, 2017 p.1-44.
- 3) Additive manufacturing - General principles - Terminology, ISO/ASTM 52900 (2015).
- 4) 小泉, 他: 金属系材料の3次元積層造形技術の基礎, までりあ, 56 (12) (2017), p.686-690.
- 5) 中本, 他: 金属粉末積層造形法を活用した高性能部材の開発, までりあ, 56 (12) (2017), p.704-707.
- 6) C. Körner, et al.: Tailoring the grain structure of IN718 during selective electron beam melting, MATEC Web Conf., 14 (2014) p.08001.
- 7) R. Dehoff, et al.: Site-specific control of crystallographic grain orientation through electron beam additive manufacturing, Mater. Sci. Technol., 31 (8) (2015) p.931-938.
- 8) S-H.Sun, et al.: Phase and grain size inhomogeneity and their influences on creep behavior of Co-Cr-Mo alloy additive manufactured by electron beam melting, Acta Mater., 86 (2015) p.305-318.
- 9) S-H. Sun, et al.: Build direction dependence of microstructure and high-temperature tensile property of Co-Cr-Mo alloy fabricated by electron beam melting (EBM), Acta Mater., 64 (2014) p.154-168.
- 10) J. W. Yeh, et al.: Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, Adv. Eng. Mater., 6 (2004) p.299-303.
- 11) B. Cantor, et al.: Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Mater. Sci. Eng. A, 375-377 (2004), p.213-218.
- 12) Y. Zhang, et al.: Microstructures and properties of high-entropy alloys, Prog. in Mater. Sci., 61 (2013), p.1-93.
- 13) F. Tian, et al.: Theoretical design of single phase high-entropy alloys, LAP Lambert Academic Publishing, (2017), p.1-16.
- 14) M. C. Gao, et al.: High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications, Springer International Publishing Switzerland, (2016) p.181-265.
- 15) T. Fujieda, et al., First demonstration of promising selective electron beam melting method for utilizing high-entropy alloys as engineering materials, Mater. Lett. 159 (2015) p.12-15.
- 16) H. Shiratori, et al.: Relationship between the microstructure and mechanical properties of an equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective electron beam melting, Mater. Sci. Eng., A656 (2016) p.39-46.
- 17) T. Fujieda, et al.: CoCrFeNiTi-based high-entropy alloy with superior tensile strength and corrosion resistance achieved by a combination of additive manufacturing using selective electron beam melting and solution treatment, Mater. Lett., 189 (2017) p.148-151.
- 18) 桑原, 他: ハイエントロピー合金のレーザー粉末積層造形への適用, 日本ガスタービン学会誌, 46 (3), (2018) p.204-209.
- 19) 桑原, 他: 金属積層造形によるハイエントロピー合金の造形, までりあ, 57 (7), (2018) p.328-332.
- 20) Y. L. Chou, et al.: The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co1.5CrFeNi1.5Ti0.5Mox in aqueous environments, Corr. Sci., 52, (2010) p.2571-2581.



桑原 孝介

Kosuke Kuwabara
日立金属株式会社
グローバル技術革新センター
博士 (工学)



藤枝 正

Tadashi Fujieda
日立金属株式会社
グローバル技術革新センター
博士 (工学)



大坪 靖彦

Yasuhiko Otsubo
日立金属株式会社
グローバル技術革新センター



陳 美伝

Meichuan Chen
株式会社日立製作所
研究開発グループ 材料イノベーションセンター
博士 (工学)