Ni 基単結晶超合金の表面溶融部の結晶成長に関する理論的解析*

－単結晶合金タービン翼の結晶制御補修に関する研究－

藤田 善宏**, 才田 一幸***, 西本 和俊***, 布施 俊明****

Theoretical Analysis of Crystal Growth in Surface-melted Region of Ni-base Single Crystal Superalloy*
- Crystalline Controlled Repairing of Single Crystal Superalloy Turbine Blades -

by FUJITA Yoshihiro**, SAIDA Kazuyoshi***, NISHIMOTO Kazutoshi*** and FUSE Toshiaki****

Crystal growth behavior in the laser surface-melted region of Ni-base single crystal superalloy CMSX-4 have been investigated to clarify the effect of heat input on the conditions for achieving single-crystallization and/or preventing the formation of stray crystals. The crystal growth in the surface-melted region was numerically analyzed based on the geometric model and CET (columnar to equiaxed transition) theory in combination with an inverse heat conduction analysis. A theoretical analysis of the dendritic growth direction suggested that the surface-melted region consisted of [001], [100] and [010] dendrites, when the laser beam was scanned along the [100] or [110] direction on the (001) surface. Furthermore, it was predicted that the occurrence of the [001] dendrite could be observed at the bottom of the melted region and the [100] and [010] dendrites existed only at the upper part of the melted region. On the other hand, theoretical analysis of the stray crystal formation indicated that stray crystals tended to form under conditions of higher laser power and lower scanning speed, i.e. higher heat input conditions. These calculation results agreed with the metallographic observation. As the results, it can be said that the conditions needed to suppress the formation of stray crystals and to promote single-crystallization in the surface-melted region with epitaxial dendritic growth of [001] orientation and/or the dendritic growth of [100] and [010] orientations is predictable by calculation.

Key Words: Ni superalloy, Single crystal, Laser surface-melting, Crystal growth, Solidification, Stray crystal, Constitutional supercooling

1. 緒 言

Ni 基単結晶超合金を用いた部品は過酷な環境下で使用されるため減肉やき裂などの損傷が避けられず、供用下で欠陥を生じた Ni 基単結晶超合金翼に対する補修方法の確立が切望されている。

Ni 基単結晶超合金に対して補修を施す場合、補修部を母材同様、単結晶化させることが重要である。補修部の単結晶化が期待できる補修方法としては、溶融溶接を利用した補修法が挙げられる。溶融溶接法を実際の補修に適用する際に、十分な性能を具備させるためにも溶融部の単結晶化を達成する必要がある。著者ら¹⁾は、表面溶融過程における結晶成長挙動を実験的に調査し、単結晶化条件を検討した。しかしながら、系統的に単結晶化条件を明確にするために

は、理論的解析により結晶成長挙動の理解を行う必要がある。表面溶融部内の結晶成長に関しては、すでにいくつかの報告がある²⁻¹⁴⁾が、表面溶融部内の凝固形態、デンドライト成長方向およびストレイ結晶形成状況や表面溶融単結晶可能条件範囲を解析により予測し、かつ、実験結果との比較により解析の妥当性を検証した例はほとんどない。そこで、本報告では、上記の問題点を明らかにすべく、単結晶合金の表面溶融部の凝固形態・結晶成長に対する理論的検討を熱伝導方程式および凝固理論をもとに計算し、さらには、実験結果との比較により、本解析の有効性を検証した。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

供試した母材は Ni 基単結晶超合金 CMSX-4 である。その化学組成を Table 1 に示す。試験片形状は 20 mm^L × 20 mm^W × 3 mm^T とし、表面の結晶方位が (001) となるように準備した。なお、表面はエメリー紙1500番で仕上げた。

2.2 表面溶融方法

表面溶融は、Fig. 1 に示すように定格出力 2 kW の半導体レーザを用いて実施した。レーザは出力 150～1900 W およ

Table 1 Chemical composition of base metal used (mass%).

Material	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	Ta	Re	Hf
Base metal CMSX-4	Bal.	6.5	9.0	0.6	6.0	1.0	5.6	6.5	3.0	0.1

*受付日	平成19年11月21日 受理日 平成20年 2 月20日 平成16年度秋季全国大会で発表, 平成17年春季全国大会で発表
**学生員	大阪大学工学研究科生産科学専攻 Student Member, Department of Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
***正 員	大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻 Member, Division of Materials & Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
****	(株)東芝 電力・社会システム技術開発センター Power & Industrial Systems R&D Center, Toshiba Corporation

Fig. 1 Schematic illustration of laser surface-melting procedure.

び走査速度 0.1~100 mm/s で変化させ、焦点は少し距離 0 mm, そしてシールドガス Ar (0.13 dm³/s) は一定とした。なお、レーザ走査面は母材 (001), 走査方向は [001] もしくは [110] である。

2.3 組織観察方法

試料を底面に対して垂直に切断した後、切断面をバフ研磨まで仕上げてアセトン脱脂した。その後、腐食液（塩酸 10 ml + エタノール 90 ml）を用いて 3 V で 10~25 s 間腐食することにより組織を現出させた。組織の観察は光学顕微鏡 (OM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

2.4 結晶方位解析方法

表面溶融部の結晶方位は Electron Backscatter Diffraction Pattern (EBSP) 法により調査した。測定に際し、試料調査面をコロイダルシリカ 0.05 μm まで研磨した。分析は、試料に電子線を照射し、反射回折によって生じる菊池パターンを Orientation Imaging Microscopy (OIM) に取り込み、Hough 変換後、バンド検出し、対応する結晶面の指数を決定することにより、結晶方位を定めた。測定結果は逆極点図により表示した。なお、母材 CMSX-4 は、8° 程度までの方位差を許容する単結晶合金であるため、本表面溶融においても 8° 以上の方位差を有する場合を異方位（多結晶）とみなした。

3. 結晶成長の理論的解析方法

3.1 溶融池形状および温度分布

表面溶融部内の結晶成長挙動を理解する上で、溶接熱サイクルは重要な因子のひとつであり、表面溶融時の熱輸送現象を理解することは不可欠である。そこで、熱伝導理論による解析的な取扱いを行うことで、溶融池形状および温度分布を計算した。本解析では、レーザ熱源として、複数の移動点熱源を組み合わせた熱源を想定して、準定常熱伝導方程式に基づいて計算を行った。移動点熱源の熱伝導方程式には、下記に示す式を用いた。

Fig. 2 Moving point heat source on the infinite plane.

Table 2 Material constants of CMSX-4 for heat conduction analysis.

Liquidus isotherm: T_l	1660(K)	Specific heat: c	690(J/K · kg)
Preheating temperature: T_0	300(K)	Heat conductivity: K	22(W/m · K)
Alloy density ρ at 20°C	8.7×10^3 (kg/m ³)	Thermal diffusivity: k	3.66×10^{-6} (m ² /s)

Fig. 3 Schematic illustration of relation among laser scanning velocity ($\vec{v}_s$), solidification front velocity ($\vec{v}_s$) and dendritic growth velocity ($\vec{v}_{dl}$).

$$T - T_0 = \frac{q}{2\pi K} \exp[-(v/2k)x] \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-(v/2k)r_n]}{r_n} \quad \cdot \cdot \quad (1)$$

$$r_n^2 = x^2 + y^2 + (z - 2nh)^2$$

ここで、熱源は、Fig. 2 に示すように板厚 h の試料表面を x 軸方向に走査している。また、 T_0 は初期温度 (K), q は入熱 (W), v は熱源の移動速度 (m/s), K は熱伝導率 (W/m · K), k は熱拡散率 (m²/s), n は鏡像法にて考慮する (仮想) 熱源の数である¹⁵⁾。精度良く溶融池形状および温度分布を再現するため、実際の溶融部の溶込み形状をもとに熱伝導逆問題解析により入熱分布 (熱源は試料表面の y 軸上に複数与えた) を推定した。

なお、表面溶融の熱伝導解析に用いた母材 CMSX-4 の材料定数を Table 2 に示す⁷⁾。

3.2 デンドライト成長方向と凝固速度ならびにデンドライト先端の温度勾配

溶融部内における凝固形態やストレイ結晶の生成条件を計算するためには、まず、デンドライト成長方向、凝固速度および温度勾配を求める必要がある。ここでは、Rappaz ら²⁻⁶⁾が提案した Geometric モデルに基づき、結晶のデンドライト優先成長方向を考慮した上で、デンドライト界面前方の凝固速度と温度勾配を求めることとした。

(1) デンドライト成長方向と凝固速度

表面溶融過程における溶融池内の凝固挙動を Fig. 3 に示す。凝固界面の速度 ($\vec{V}_s$) は温度分布に依存し、最大温度勾配、すなわち、固液界面に垂直な方向を持つ。このとき、凝固界面の速度とレーザ走査速度の関係は次式によって与えられる¹⁶⁾。

$$|\vec{V}_s| = \vec{V}_b \cdot \vec{n} = |\vec{V}_b| \cos \theta \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで $\vec{n}$ は、 $\vec{V}_s$ に平行で、固液界面に垂直な方向の単位ベクトルであり、 $\vec{V}_b$ はレーザ走査速度、 θ は走査方向と固液界面に垂直な方向の角度差である。一方、デンドライトは結晶方位の影響を受けるため、式 (2) によりデンドライト成長速度を表すことができない。デンドライトは結晶学的に成長しやすい方向と熱流方向との角度差が最小となる特定の方向に沿って成長する。面心立方構造の Ni 基 CMSX-4 単結晶合金の場合、三つの $\langle 100 \rangle$ 方向が凝固優先成長方向である。このため、これらの成長方向のうち、熱流方向に最も沿った $\langle 100 \rangle$ 方向にデンドライトが成長する。すなわち、 $\langle 100 \rangle$ 方向に最も近い幹を持つデンドライトは、デンドライト成長速度が最も小さくなる方向に成長し、最も小さな過冷却の状態にある。このように、溶融池の位置に応じて、デンドライトは成長することから、Rappaz ら²⁾ は Fig. 3 に示すように $[hkl]$ 方向に成長するデンドライト先端の速度 $\vec{V}_{hkl}$ と固液界面に垂直方向の速度 $\vec{V}_s$ の間の関係を次式によって与えた。

$$|\vec{V}_s| = \vec{V}_{hkl} \cdot \vec{n} = |\vec{V}_{hkl}| \cos \lambda \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで λ は凝固界面に垂直方向と $[hkl]$ 方向の角度差であり、式 (2) および式 (3) から次式が導かれる。

$$|\vec{V}_{hkl}| = |\vec{V}_b| \cos \theta / \cos \lambda \quad \dots \dots \dots (4)$$

以上、式 (4) を用いることで、デンドライト成長速度は、

Fig. 4 Relation between moving direction of solid-liquid interface, dendritic growth directions and rectangular coordinate system. (Laser scanning direction: $[100]$, $\vec{V}_b$: laser scanning velocity, $\vec{n}$: unit vector normal to solidification front).

レーザ走査速度、および凝固界面の成長方向、デンドライト成長方向およびレーザ走査方向の角度差から求めることができる。

上記の取扱いを単純化するため、熱源移動方向に基づいて母材の結晶方位とは無関係な固定直交座標系 (Fig. 4) を考える。x 軸は走査方向に沿い、z 軸は走査面とは垂直に、y 軸は x-z 平面上ではない x と z 軸に垂直な軸である。三つの結晶方位 $[100]$, $[010]$ および $[001]$ と凝固界面法線 $\vec{n}$ との角度差を α , β および γ とした。 θ は走査方向 (x 軸) と固液界面に垂直方向 ($\vec{n}$) の角度差である。以上より、 α , β および γ を式 (4) に代入すると以下の式が得られ、この式により各 $\langle 100 \rangle$ デンドライトの成長速度が決定される。

$$\begin{aligned} |\vec{V}_{100}| &= |\vec{V}_b| \cos \theta / \cos \alpha \\ |\vec{V}_{010}| &= |\vec{V}_b| \cos \theta / \cos \beta \quad \dots \dots \dots (5) \\ |\vec{V}_{001}| &= |\vec{V}_b| \cos \theta / \cos \gamma \end{aligned}$$

(2) デンドライト先端の温度勾配

熱伝導逆問題により求めた熱源を用いて熱伝導方程式を解くことにより、固液界面における温度勾配 $\vec{G}_s$, x 軸方向の温度勾配 $\vec{G}_x$, y 軸方向の温度勾配 $\vec{G}_y$ および z 軸方向の温度勾配 $\vec{G}_z$ が求まる。さらに、得られた凝固界面の温度勾配 $\vec{G}_s$ からデンドライト先端の温度勾配 $\vec{G}_{hkl}$ を求めるためデンドライト成長速度と同様の計算を行う。前述したように、デンドライトは $\langle 100 \rangle$ 方向のいずれかが溶融池形状に応じて成長するため、特定の $[hkl]$ 方向に沿うデンドライト先端の温度勾配 $\vec{G}_{hkl}$ と固液界面に垂直な方向の温度勾配 $\vec{G}_s$ の間には次の関係式が成り立つ。

$$|\vec{G}_{hkl}| = |\vec{G}_s| \cos \lambda \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 λ は凝固界面に垂直な方向と $[hkl]$ 方向の角度差である。

Fig. 5 Relation between thermal gradient along dendritic growth direction and rectangular coordinate system. (laser scanning direction: $[100]$, $\vec{V}_b$: laser scanning velocity, $\vec{G}_s$: thermal gradient normal to solidification front, $\vec{G}_x$, $\vec{G}_y$ and $\vec{G}_z$: thermal gradients at dendrite tip along x-, y-, z-axes).

デンドライトの成長速度と同様, Fig. 5 に示すように熱源移動方向に基づいて母材の結晶方位とは無関係な一組の固定直角軸を考える. x 軸は熱源移動方向に沿い, z 軸は熱源移動面とは垂直に, y 軸は x - z 平面上ではない x と z 軸に垂直方向である. 三つの結晶方位 $[100]$, $[010]$ および $[001]$ と凝固界面法線 $\vec{n}$ との角度差を α , β および γ とした. 以上より, α , β および γ を式 (6) に代入すると, 以下の式が得られ, この式により各 $\langle 100 \rangle$ デンドライト先端の温度勾配が求められる.

$$\begin{aligned} |\vec{G}_{100}| &= |\vec{G}_s| \cos \alpha \\ |\vec{G}_{010}| &= |\vec{G}_s| \cos \beta \quad \dots \dots \dots (7) \\ |\vec{G}_{001}| &= |\vec{G}_s| \cos \gamma \end{aligned}$$

(3) (001) 表面を $[100]$ 方向に熱源を走査した場合の温度勾配と凝固速度

熱源を母材 (001) 表面の $[100]$ 方向に沿って走査した場合のデンドライト先端の成長速度および凝固速度は以下のように表される. まず, $\cos \theta$, $\cos \alpha$, $\cos \beta$ および $\cos \gamma$ は Fig. 5 に示すように前述した温度勾配の関係から, 以下のように表される.

$$\begin{aligned} \cos \theta &= |\vec{G}_x| / |\vec{G}_s| \\ \cos \alpha &= |\vec{G}_x| / |\vec{G}_s| \\ \cos \beta &= |\vec{G}_y| / |\vec{G}_s| \quad \dots \dots \dots (8) \\ \cos \gamma &= |\vec{G}_z| / |\vec{G}_s| \end{aligned}$$

これらを式 (5) に代入すると

$$\begin{aligned} |\vec{V}_{100}| &= |\vec{V}_b| \\ |\vec{V}_{010}| &= |\vec{V}_b| |\vec{G}_x| / |\vec{G}_y| \quad \dots \dots \dots (9) \\ |\vec{V}_{001}| &= |\vec{V}_b| |\vec{G}_x| / |\vec{G}_z| \end{aligned}$$

となる. 一方, デンドライトの成長方向は熱流方向に最も近い $\langle 100 \rangle$ デンドライトが選択される. すなわち, 三つの $\langle 100 \rangle$ デンドライト方向に対して最小速度となる方向に成長するため, デンドライト先端の成長速度はまとめて以下の式になる.

$$|\vec{V}| = \min \{ |\vec{V}_{100}|, |\vec{V}_{010}|, |\vec{V}_{001}| \} \quad \dots \dots \dots (10)$$

この式に式 (9) を代入することにより成長速度が決定される.

$$|\vec{V}| = \min \{ |\vec{V}_b|, |\vec{V}_b| |\vec{G}_x| / |\vec{G}_y|, |\vec{V}_b| |\vec{G}_x| / |\vec{G}_z| \} \quad \dots \dots \dots (11)$$

同様に温度勾配を求めると, 式 (7) および (8) より

Fig. 6 Relation between thermal gradient along dendritic growth direction and rectangular coordinate system. (laser scanning direction: $[110]$, $\vec{V}_b$: laser scanning velocity, $\vec{G}_s$: thermal gradient normal to solidification front, $\vec{G}_x$, $\vec{G}_y$ and $\vec{G}_z$: thermal gradients at dendrite tip along x -, y -, z -axes).

$$\begin{aligned} |\vec{G}_{100}| &= |\vec{G}_x| \\ |\vec{G}_{010}| &= |\vec{G}_y| \quad \dots \dots \dots (12) \\ |\vec{G}_{001}| &= |\vec{G}_z| \end{aligned}$$

となり, また, デンドライトの成長方向は熱流方向に最も近い $\langle 100 \rangle$ デンドライトが選択される. すなわち, 三つの $\langle 100 \rangle$ デンドライト方向に対して最大温度勾配となる方向に成長するため, デンドライト先端の温度勾配はまとめて以下の式になる.

$$|\vec{G}| = \max \{ |\vec{G}_{100}|, |\vec{G}_{010}|, |\vec{G}_{001}| \} \quad \dots \dots \dots (13)$$

式 (13) に式 (12) を代入することにより温度勾配が決定される.

$$|\vec{G}| = \max \{ |\vec{G}_x|, |\vec{G}_y|, |\vec{G}_z| \} \quad \dots \dots \dots (14)$$

(4) (001) 表面を $[110]$ 方向に熱源を走査した場合の温度勾配と凝固速度

レーザを (001) 表面の $[110]$ 方向に沿って走査した場合, $\cos \theta$, $\cos \alpha$, $\cos \beta$ および $\cos \gamma$ は Fig. 6 に示すように前述した温度勾配の関係から, 次式のように表される.

$$\begin{aligned} \cos \theta &= |\vec{G}_x| / |\vec{G}_s| \\ \cos \alpha &= \sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2} / |\vec{G}_s| \quad \dots \dots \dots (15) \\ \cos \beta &= \sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2} / |\vec{G}_s| \\ \cos \gamma &= |\vec{G}_z| / |\vec{G}_s| \end{aligned}$$

この式を式 (5) に代入すると

$$\begin{aligned} |\vec{V}_{100}| &= |\vec{V}_b| |\vec{G}_x| / \sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2} \\ |\vec{V}_{010}| &= |\vec{V}_b| |\vec{G}_y| / \sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2} \quad \dots \quad (16) \\ |\vec{V}_{001}| &= |\vec{V}_b| |\vec{G}_z| / |\vec{G}_z| \end{aligned}$$

となり、また、デンドライトの成長方向は三つの $\langle 100 \rangle$ デンドライト方向に対して最小速度となる方向に成長するため、デンドライト速度はまとめて以下の式になる。

$$|\vec{V}| = \min \{ |\vec{V}_{100}|, |\vec{V}_{010}|, |\vec{V}_{001}| \} \quad \dots \quad (17)$$

この式に式 (16) を代入することにより速度が決定される。

$$|\vec{V}| = \min \left\{ \frac{|\vec{V}_b| |\vec{G}_x|}{\sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2}}, \frac{|\vec{V}_b| |\vec{G}_y|}{\sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2}}, |\vec{V}_b| |\vec{G}_z| / |\vec{G}_z| \right\} \quad \dots \quad (18)$$

同様に温度勾配を求めると、式 (7) および (15) より

$$\begin{aligned} |\vec{G}_{100}| &= \sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2} \\ |\vec{G}_{010}| &= \sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2} \quad \dots \quad (19) \\ |\vec{G}_{001}| &= |\vec{G}_z| \end{aligned}$$

となり、また、デンドライトの成長方向は三つの $\langle 100 \rangle$ デンドライト方向に対して最大温度勾配となる方向に成長するため、デンドライト速度はまとめて以下の式になる。

$$|\vec{G}| = \max \{ |\vec{G}_{100}|, |\vec{G}_{010}|, |\vec{G}_{001}| \} \quad \dots \quad (20)$$

この式に式 (19) を代入することにより温度勾配が決定される。

$$|\vec{G}| = \max \left\{ \sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2}, \sqrt{|\vec{G}_x|^2 + |\vec{G}_y|^2}, |\vec{G}_z| \right\} \quad \dots \quad (21)$$

3.3 凝固形態の遷移

平滑界面成長からセル成長に変化する条件は、Tiller ら¹⁷⁾が提案した組成的過冷理論から予測することができる。彼らによると、組成的過冷の臨界条件（平滑界面が崩壊する条件）は次のように表される。

$$G/V < \Delta T_0 / D \quad \dots \quad (22)$$

ここで、 V は凝固界面の成長速度 (m/s)、 ΔT_0 は液相線温度と固相線温度との差 (K)、 D は溶質の液相中での拡散係数 (m²/s) である。

同様に、セル成長からデンドライト成長への遷移は、Kurz ら¹⁸⁾によると分配係数 k を用いて次式で表される。

$$G/V < k \Delta T_0 / D \quad \dots \quad (23)$$

以上のように、凝固形態は、組成的過冷の理論に基づき、温度勾配および凝固速度により定性的に決定できることがわかる。

P. N. Quested ら¹⁹⁾は、鑄造過程における温度勾配と凝固速度による主な Ni 基超合金の凝固形態を調査しており、その結果を組成的過冷状態（温度勾配と凝固速度）により整理している。このような結果をもとに、Gäumann ら⁹⁾は CMSX-4 の凝固形態の遷移条件を次式で表している。平滑界面成長からセル成長へ遷移する条件は、

$$G/V < 3 \times 10^{10} \text{ K} \cdot \text{s/m}^2 \quad \dots \quad (24)$$

であり、セル成長からデンドライト成長へ遷移する条件は、

$$G/V < 1.92 \times 10^{10} \text{ K} \cdot \text{s/m}^2 \quad \dots \quad (25)$$

である。

3.4 ストレイ結晶の形成

温度勾配下で一方向に成長するデンドライト（コラムナードンドライト）の前方で、核生成し優先成長方位全てにデンドライト枝を成長させるデンドライト（等軸デンドライト）が生じる場合がある。このコラムナードンドライトから等軸デンドライトに遷移するまでに、ストレイ結晶と呼ばれるコラムナードンドライトの成長方向とは異なる方向へ成長するデンドライトが発生する。ストレイ結晶は等軸デンドライトへ遷移する前に発生することから、単結晶合金を溶融する際には、ストレイ結晶の発生条件を予測することは極めて重要である。従来のごく簡単な取扱いでは、ストレイ結晶の発生傾向をデンドライト界面前方の過冷により評価した。しかしながら、ストレイ結晶は、コラムナードンドライト界面前方の液相中にある核をもとに発生することから、核生成が重要な役割を果たすことが知られている。そこで、ストレイ結晶の発生条件をデンドライト先端の過冷と核生成に基づき予測する Hunt²⁰⁾および Gäumann ら⁷⁾の CET (Columnar to Equiaxed Transition) 理論を用いて解析することとした。CET 理論によると、デンドライト先端のストレイ結晶の体積比（発生確率） ϕ は、組成的過冷状態（温度勾配と凝固速度）および核生成サイト数から下記の式で表される。

$$\phi = 1 - \exp \left\{ \frac{-4\pi N_0}{3} \left(\frac{1}{(m+1)(G^m/aV)^{1/m}} \right)^3 \right\} \quad \dots \quad (26)$$

ここで、 G は温度勾配 (K/m)、 V は凝固速度、 N_0 は核生成サイトの数、 a および m は材料定数である。なお、CMSX-4では、Gäumannら⁷⁾によると、 N_0 は $2 \times 10^{15} / \text{m}^3$ 、 a は $1.25 \times 10^6 \text{ K}^{3.4} / \text{ms}$ 、 m は3.4である。

4. 表面溶融部の凝固形態および結晶成長の解析結果

本解析では、レーザ熱源が母材 (100) 表面を [100] 方向および [110] 方向に走査する場合を想定した。レーザ熱源を [100] 方向に走査した条件ではレーザ走査速度 0.1 mm/s、出力 300 W、レーザ走査速度 1 mm/s、出力 1300 W、レーザ走査速度 10 mm/s、出力 1100 W およびレーザ走査速度 100 mm/s、出力 1900 W の4条件を計算対象とした。また、[110] 方向に走査した条件ではレーザ走査速度 0.1 mm/s、出力 450 W およびレーザ走査速度 100 mm/s、出力 1300 W を計算対象とした。

4.1 凝固形態

表面溶融部断面の凝固形態を計算予測した結果を Fig. 7 に示す。いずれのレーザ条件でも凝固形態は溶融池境界近傍で平滑およびセルとなり、内部の大部分でデンドライトとなることがわかる。また、レーザ走査速度が 1 mm/s 以上と速くなると溶融池境界近傍の平滑およびセルの領域はほとんど見られなくなる。

(a) Laser scanning direction [100], surface (001).

(b) Laser scanning direction [110], surface (001).

Fig. 7 Calculated solidification morphology in laser surface-melted regions.

4.2 デンドライト成長方向

表面溶融部断面のデンドライト成長方向を計算予測した結果を Fig. 8 に示す。レーザ走査方向が [100] の場合、溶融部内は [001], [100] および [010] デンドライトで構成され、中央部で [100]、溶融池端部近傍で [010]、溶融池底部近傍で [001] デンドライトが見られる。レーザ照射条件が、レーザ走査速度 0.1 mm/s、出力 300 W およびレーザ走査速度 1 mm/s、出力 1300 W と入熱量の高い条件では溶融部の大部分が [100] デンドライトで占められる。一方、レーザ走査速度 100 mm/s、出力 1900 W と入熱量が低いレーザ照射条件の場合は、[001] デンドライトでほとんどが占められ、[100] デンドライトで構成される領域は小さくなる。レーザ走査方向が [110] の場合は、[001] および [100] デンドライトで構成され、中央部で [100]、溶融池底部近傍で [001] デンドライトがみられる。入熱量の大きい条件ほど [100] デンドライトで占められる割合が多くなっている。以上のことから、各デンドライト成長方向が占める領域のサイズは変化するものの、入熱量が増加しても成長方向自体に変化はみられないことがわかる。また、入熱量の増加に伴い [001] デンドライトの領域は減少し、それ以外の方向に成長するデンドライトの領域が増える傾向があることがわかる。

(a) Laser scanning direction [100], surface (001).

(b) Laser scanning direction [110], surface (001).

Fig. 8 Calculated dendritic growth directions in laser surface-melted regions

Fig. 9 Calculated volume fraction of stray crystals, ϕ in laser surface-melted regions.

4.3 ストレイ結晶の発生

表面溶融部断面のストレイ結晶の体積比（発生確率） ϕ を計算した結果を Fig. 9 に示す。ストレイ結晶の体積比 ϕ は、溶融池境界から表面中央に向かうにつれて大きくなる傾向があるが、デンドライトの優先成長方向の影響により溶融池の端部近傍では低くなり、溶融池中央部にてやや高くなる傾向が窺える。また、レーザ走査方向が [100] の場合、レーザ走査速度 0.1 mm/s、出力 300 W のように入熱量の少ないレーザ条件では ϕ の値は低く、レーザ走査速度 1 mm/s、出力 1300 W に示すように入熱量が高くなると ϕ の値は大きくなり、ストレイ結晶が発生しやすい傾向がわかる。レーザ走査方向が [110] の場合でも同様に、レーザ走査速度 100 mm/s、出力 1300 W のように入熱量の少ないレーザ条件では ϕ の値は低く、レーザ走査速度 0.1 mm/s、出力 450 W のように入熱量が高くなると、 ϕ の値は大きくなり、ストレイ結晶が発生しやすいと予測される。

5. 表面溶融部の凝固形態および結晶成長の実験的検証

前述の解析条件と同条件でレーザ表面溶融を施したときの断面組織と結晶方位解析結果を Fig. 10 示す。Fig. 10 (a) はレーザ熱源が母材 (100) 表面を [100] 方向に沿って走査し

(a) Laser scanning direction [100], surface (001).

(b) Laser scanning direction [110], surface (001).

Fig. 10 Macrostructure and crystallographic orientation in laser surface-melted regions.

た結果であり、Fig. 10 (b) は [110] 方向に走査した結果である。なお、結晶方位解析結果は逆極点図によって示し、さらに図上にデンドライト成長方位を合わせて示した。溶融部内の大部分において、凝固形態はデンドライトであり解析結果と一致する。また、デンドライト成長方向を比較すると、実験結果でも入熱量の増加に伴い、[001] デンドライトの占める領域は減少し、[100] および [010] デンドライトの領域が増加することから、解析結果との一致がみられる。

Fig. 11 Conditions for the occurrence of stray crystals in surface-melted regions (determination of threshold level of ϕ)

一方、[100] 方向に沿って走査した結果をみると、レーザ走査速度 1 mm/s、出力 1300 W と入熱量の大きなレーザ照射条件でのみストレイ結晶が発生しており、入熱量の増加に伴いストレイ結晶が成長しやすくなる。同様に、[110] 方向に走査した結果でも、入熱量の高いレーザ走査速度 0.1 mm/s、出力 450 W の条件にてストレイ結晶が発生しており、入熱量の増加に伴いストレイ結晶の体積比が増加することがわかる。

ストレイ結晶の発生条件を明確にするために、レーザ照射条件を変化させたときの ϕ 値と実験によるストレイ結晶発生条件の関係を Fig. 11 に示す。図において、実験値を実線にて、 ϕ 値が 0.3、0.5 および 0.8 のときの解析値を点線にて示す。 ϕ 値を 0.5 としたとき、実験により決定されたストレイ結晶の発生条件が計算結果と最もよく一致することがわかる。Hunt²⁰⁾は閾値として ϕ が 0.5 以上になると等軸粒、0.0066 以下ではコラムナーデンドライトになる条件を提案している。本解析で決定したストレイ結晶の発生条件は、Hunt の提案する条件と一致しているといえる。

6. レーザによる溶融部の単結晶化に関する考察

溶融部の単結晶化を達成させるためには、多結晶化の原因であるストレイ結晶が発生しにくいレーザ照射条件を選択する必要がある。本解析で用いたデンドライト先端のストレイ結晶の体積比 ϕ (式 (26)) によると、核生成および組成的過冷がストレイ結晶の発生・成長に大きな影響を与えていることがわかる。

本解析では、Gäumann ら⁷⁾の CET 理論に基づき、核生成サイトを均質核生成によるものとみなし、単純化して取扱ったが、実現象では、均質核生成に加え、不均質核生成、不純物および対流によるデンドライトの枝の垂離など数多くの核生成サイトが考えられる。溶融部の単結晶化にはこ

れらの核生成を抑制する必要がある。本来、これらの現象をすべて考慮した複雑な解析が求められるが、現時点では解析が困難である。しかしながら、本解析の結果をみてわかるように、核生成に関して、単純な取り扱いをしているにもかかわらず、実験結果と比較的良好な一致をみた。これは、表面溶融部のストレイ結晶の発生の支配的因子が主として組成的過冷であることを示しており、本解析の単純な核生成の取扱いでもある程度予測可能であることがわかる。

一方、単結晶化のためには、組成的過冷を抑制することが必須である。すなわち、温度勾配を大きくし、凝固速度を遅くする必要がある。温度勾配を大きくするためには、溶融池深さを浅くする必要がある。レーザ出力を小さくし、かつ、レーザ走査速度を速くすることが有効である。また、凝固速度を遅くするためには、レーザ走査速度を遅くすれば達成できると考えられる。このことは、例えば、温度勾配を大きくするためにレーザ走査速度を速くする必要がある一方で、凝固速度を遅くするためにレーザ走査速度を遅くする必要がある、すべての条件を満たした溶融・肉盛を行うことは不可能であることを意味する。このため、実施工では、これらのバランスを考慮した最適なレーザ照射条件を求めることが不可欠であり、本解析より、適正なレーザ条件として、入熱量が小さなレーザ条件を選択すれば良いことが明らかとなった。

また、本報告では、レーザ照射条件がストレイ結晶の発生・成長に与える影響を解析したが、式 (26) で定義される材料定数そのものに着目し、溶加材の組成設計によりストレイ結晶の発生・成長の抑制も可能であると考えられる。この材料定数は凝固時の組成的過冷により決定される定数であり、今後、組成的過冷が小さくなるよう組成を最適化した溶加材の開発も期待される。

7. 結 言

本報告では、単結晶合金の表面溶融部における結晶成長挙動を理解することを目的として、溶融部の凝固形態、デンドライト成長方向およびストレイ結晶形成について理論的検討を行った。また、実験結果と解析結果を比較し、本解析の有効性を検証した。以下に得られた結果を要約する。

- (1) 表面溶融部の凝固形態は、溶融池境界近傍で平滑およびセルとなり、内部の大部分でデンドライトとなることが予測された。レーザ走査速度が速くなると、溶融池境界近傍の平滑およびセルの領域はほとんどみられなくなった。
- (2) レーザ走査方向が [100] の場合、溶融部内は [001]、[100] および [010] デンドライトで構成され、中央部で [100]、溶融池端部近傍で [010]、溶融池底部近傍で [001] デンドライトがみられる。レーザ走査方向が [110] の場合は、中央部で [100]、溶融池底部近傍で

[001] デンドライトがみられる。入熱量の増加に伴い、[001] デンドライトの領域は減少し、それ以外の方向に成長するデンドライトの領域が増える傾向があることが予測された。

- (3) 表面溶融部内のストレイ結晶の体積比 ϕ は、溶融池境界から表面中央に向かうに伴い大きくなり、また、デンドライトの優先成長方向の影響により溶融池の端部近傍では低くなり、溶融池中央部にてやや高くなる傾向が窺えた。入熱量の少ないレーザ条件では ϕ の値は低く、入熱量が高くなると ϕ の値は大きくなり、ストレイ結晶が発生しやすいことが予測された。
- (4) 表面溶融部内の凝固形態、デンドライト成長方向およびストレイ結晶の形成について、解析結果と実験結果を比較検討したところ、良好な一致がみられ、本解析手法の有効性が確認できた。また、ストレイ結晶の体積比 ϕ の閾値として0.5を採用した場合、実験により得られたストレイ結晶の発生条件と解析により得られた条件の間に最も良い一致をみた。

なお、本論文に掲載の商品名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。

謝 辞

本研究の遂行に当たりご協力頂いた㈱東芝の吉岡洋明氏、高久歴氏に対して厚く御礼申し上げます。また、本研究の一部は、文部科学省21世紀 COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン研究拠点の形成」(研究代表者：大阪大学教授馬越佑吉)の補助を受けて実施しました。

参 考 文 献

- 1) K. Saida and K. Nishimoto: Application of Solidification Analysis to Repair Welding of Single Crystal Alloys, *Journal of the Japan Welding Society*, 76-4 (2007), 230-242. (in Japanese)
- 2) M. Rappaz, S. A. David, J. M. Vitek and L. A. Boatner: Development of Microstructures in Fe-15Ni-15Cr Single Crystal Electron Beam Welds, *Metallurgical Transactions A*, 20-6 (1989), 1125-1138.
- 3) S. A. David, J. M. Vitek, M. Rappaz and L. A. Boatner: Microstructures of Stainless Steel Single-Crystal Electron Beam Welds, *Metallurgical Transactions A*, 21-6 (1990), 1753-1766.
- 4) M. Rappaz, S. A. David, J. M. Vitek and L. A. Boatner: Analysis of Solidification Microstructures in Fe-15Ni-15Cr Single Crystal Welds, *Metallurgical Transactions A*, 21-6 (1990), 1767-1782.
- 5) M. Rappaz, J. M. Vitek, S. A. David and L. A. Boatner: Microstructural Formation in Longitudinal Bicrystal Welds, *Metallurgical Transactions A*, 24-6 (1993), 1433-1446.
- 6) S. A. David, J. M. Vitek, L. A. Boatner and M. Rappaz: Application of Single Crystals to Achieve Quantitative Understanding of Weld Microstructures, *Materials Science and Technology*, 11-9 (1995), 939-947.
- 7) M. Gäumann, C. Bezençn, P. Canalis and W. Kurz: Single-Crystal Laser Deposition of Superalloys: Processing-Microstructure Maps, *Acta Materialia*, 49 (2001), 1051-1062.
- 8) W. Kurz, C. Bezençn, M. Gäumann: Columnar to Equiaxed Transition in Solidification Processing, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2 (2001), 185-191.
- 9) M. Gäumann, J. D. Wangiere and W. Kurz: Microstructure Selection in a Laser Surface Treated Single Crystal Superalloy, *6eme Colloq Int Soudage Fusion Faisceaux Electrons Laser Tome 1*, (1998), 495-502.
- 10) J.-W. Park, S. S. Babu, J. M. Vitek, E. A. Kenik and S. A. David: Stray Grain Formation in Single Crystal Ni-base Superalloy Welds, *Journal of Applied Physics*, 94-6 (2003), 4203-4209.
- 11) W. Liu and J. N. DuPont: Effects of Melt-pool Geometry on Crystal Growth and Microstructure Development in Laser Surface-melted Superalloy Single Crystals. *Mathematical Modeling of Single-crystal Growth in a Melt Pool (part I)*, *Acta Materialia*, 52 (2004), 4833-4847.
- 12) W. Liu and J. N. DuPont: Effects of Substrate Crystallographic Orientations on Crystal Growth and Microstructure Development in Laser Surface-melted Superalloy Single Crystals. *Mathematical Modeling of Single-crystal Growth in a Melt Pool (part II)*, *Acta Materialia*, 53 (2005), 1545-1558.
- 13) J. M. Vitek: The effect of Welding Conditions on Stray Grain Formation in Single Crystal Welds -Theoretical Analysis, *Acta Materialia*, 53 (2005), 53-67.
- 14) J. M. Vitek, S. S. Babu and S. A. David: Welding of Single-Crystal Nickel-Based Superalloys: How to Avoid Stray Grains and Why, *Proceedings of the 7th International Conference on Trends in Welding Research*, Callaway Gardens Resort, Pine Mountain, Georgia, USA, (2005), 773-779.
- 15) Takayoshi Ouji: 溶接・接合プロセスの基礎, Sanpo Publications. (in Japanese)
- 16) M. Rappaz, M. Gremaud, R. Dekumbis and W. Kurz: in *Laser Treatment of Materials*, B. L. Mordike, ed., DGM Informationsgesellschaft-Verlag, (1987), 43-53.
- 17) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers: The Redistribution of Solute Atoms During the Solidification of Metals, *Acta Metallurgica*, 1 (1953), 428-437.
- 18) W. Kurz and D. J. Fisher: Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing, *Acta Metallurgica*, 29 (1981), 11-20.
- 19) P. N. Quested and M. McLean: Solidification Morphologies in Directionally Solidified Superalloys, *Materials Science and Engineering*, 65 (1984), 171-180.
- 20) J. D. Hunt: Steady State Columnar and Equiaxed Growth of Dendrites and Eutectic, *Materials Science and Engineering*, 65 (1984), 75-83.