

マルエージング鋼の 3D 積層造形および組織制御による高性能化

研究代表者 鳥取大学大学院工学研究科 教授 陳 中春

1. 緒言

金属積層造形(Additive Manufacturing: AM)技術は、最終製品の 3 次元 CAD データから作成した 2 次元スライスデータに基づいて、レーザや電子ビーム走査により金属粉末を選択的に溶融・凝固させ、その繰り返し積層することで 3 次元構造体を作製する新規技術である¹⁻³⁾。この手法により、複雑な内部形状を有する製品でもそのまま成形することが可能となり、従来のものづくりのプロセスを根本から変え、工期とコストの大幅削減が期待される。特にオンデマンド型の多品種・少量生産が可能となり⁴⁾、低炭素社会実現の鍵とされている。

AM 技術は、ものづくりの設計思想や手法そのものを根底から覆す可能性があり、複雑形状の 3 次元構造物をニアネットシェイプで創製できる特徴を有する。AM 技術による積層造形は希望の製品形状を創り上げるだけでなく、造形物に必要な高強度・高機能性等を与えるために積層造形や後続熱処理における加工パラメータの最適化および組織制御が極めて重要である⁵⁻¹¹⁾。

本研究では、金型産業や航空宇宙分野でよく利用されている高強度のマルエージング鋼を対象に、レーザ溶融法(Selective laser melting: SLM)によりマルエージング鋼の積層造形を行い、3 次元積層造形における重要なパラメータであるレーザ出力、走査速度、走査ピッチ、スポット径等を変化させ、造形体の密度、表面性状、結晶相、微視組織、機械的性質等に及ぼす造形パラメータや熱処理(溶体化処理や時効処理)条件の影響を系統的に調べるとともに、積層造形および後続の溶体化処理・時効処理における組織制御の指針を確立することを目的とした。

2. 実験方法および条件

本研究では、ガスアトマイズ法により作製した平均粒径が約 23 μm のマルエージング鋼(Fe-18Ni-8Co-5Mo-0.75Ti-0.1Al)粉末を出発原料として用いた。レーザビームを熱源とする金属 3D プリンタ(金属光造形複合加工機 LUMEX、Avance-25、松浦機械製作所)を利用し、レーザ溶融法により各種評価(組織、硬さ、引張、シャルピー衝撃値)に適した試験片形状に 3 次元造形加工を行った。造形条件として、レーザパワー(P)を 100~400W、走査速度(v)を 400~1000mm/sec、ピッチ(s)を 0.025~0.2 mm、スポット径(d)を 0.025~0.3mm の範囲で変化させた。本実験では、積層厚さ(t)を 0.05mm で一定とした。これらのパラメータから式(1)と(2)によりそれぞれエネルギー密度(E)とオーバーラップ率(OR)を求めた。なお、一部の造形試料には溶体化処理(820 $^{\circ}\text{C}$ ×1h)および時効処理(460~600 $^{\circ}\text{C}$ ×3h~10h)を施した。

$$E = \frac{P}{vst} \quad (1)$$

$$OR = \frac{d-s}{d} \times 100 \quad (2)$$

積層造形した試料の密度をアルキメデス法により測定した。また、造形試料や熱処理試料に対して、XRDにより構成相の同定、光学顕微鏡(OM)やSEM、TEMにより組織観察を行い、特に試料の結晶粒径、結晶配向、粒界方位差分布等をSEM/EBSDを用いて解析した。さらに、単軸引張試験、ビッカース硬さ試験、シャルピー衝撃試験により機械的性質も評価した。

3. 実験結果および考察

3. 1 マルエージング鋼造形体の密度に及ぼす造形パラメータの影響

Fig. 1に異なる造形条件で作製した試料の相対密度を示す。Fig. 1(a)から、レーザーパワーが100Wの場合、試料の相対密度は97.9%となったが、レーザーパワーの増加に伴って相対密度が上昇し、300Wで造形した試料が最も高い相対密度(99.8%)を示した。300Wより大きなパワーで造形した試料の密度が低下する傾向がみられた。一方、レーザー走査速度を変化させた場合(Fig. 1(b))、どの速度で造形しても全体的に98.5%以上の相対密度が得られた。走査速度700mm/secで作製した試料が最も高い相対密度を示し、その値から離れるにつれて、密度が低くなる傾向を示した。

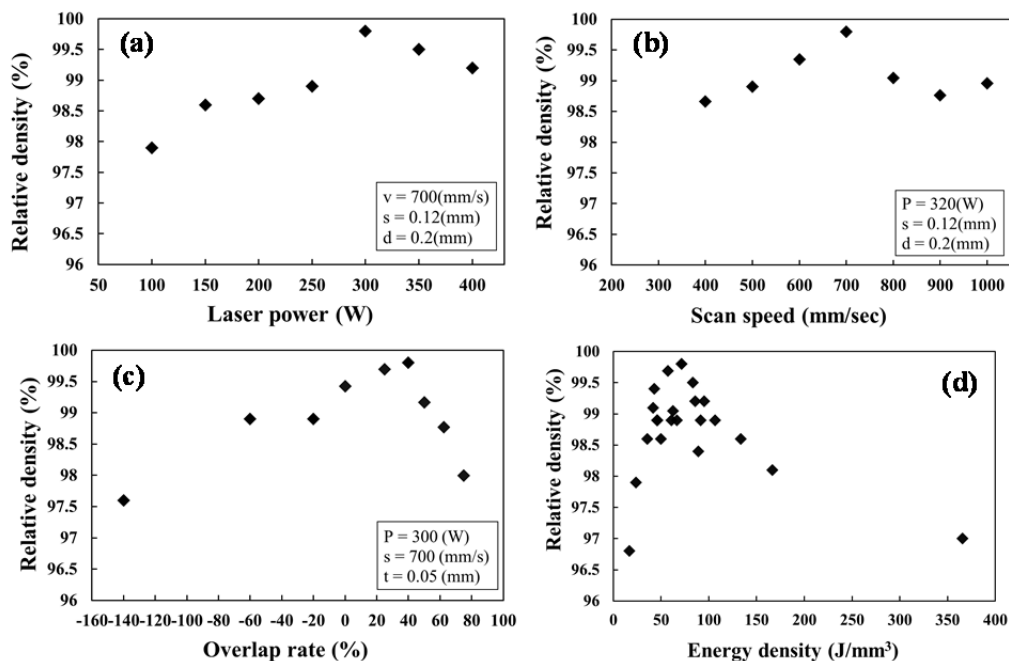


Fig. 1 Effects of process parameters on relative density of as-built specimens.

Fig. 1(c)はレーザースポット径と走査ピッチの影響を反映したオーバーラップ率(OR)の変

化に伴う造形試料の相対密度を示す。 $OR=0\sim 50\%$ 程度で比較的高い相対密度($>99\%$)の試料が得られ、 40% で最も高い相対密度を示した。 OR がさらに増加すると、例えば、 60% 以上になると、密度が大きく減少した。これは過剰エネルギーの投入によりメルトプールの温度が高くなり過ぎるため、金属が激しく飛散され、空孔が増加したと考えられる。一方、 OR が 0% 以下になる場合、レーザーが直接照射しない所で粉末の溶融・焼結が十分に行われず空孔が残存することにより密度が大きく低下した。

Fig. 1(d)に示すように、エネルギー密度 $E=50\sim 100\text{ J/mm}^3$ の範囲で造形を行うと、比較的高い相対密度($>98.5\%$)が得られる。本研究では、 $E=71.43\text{ J/mm}^3$ ($P=300\text{ W}$ 、 $v=700\text{ mm/sec}$ 、 $s=0.12\text{ mm}$ 、 $d=0.2\text{ mm}$)の条件において、造形した試料が最も高い相対密度(99.8%)を示し、また、比較的小さい表面粗さを示した^{11,12)}。それよりもエネルギー密度が高くなって低くなって相対密度は低下した。

Fig. 2に様々な条件で造形した試料の水平断面の光学顕微鏡写真を示す。低エネルギー密度かつ低レーザーパワーで造形した試料(Sample 7)は、相対密度が低く(96.8%)、多くの不規則形状の大きな空孔が、レーザー走査方向(図内白色矢印)に形成されている。これらの不規則形状の空孔は、投入されたエネルギーが不足で造形時のレーザー照射部の粉末を完全に溶融することができなかつたためであると思われる。

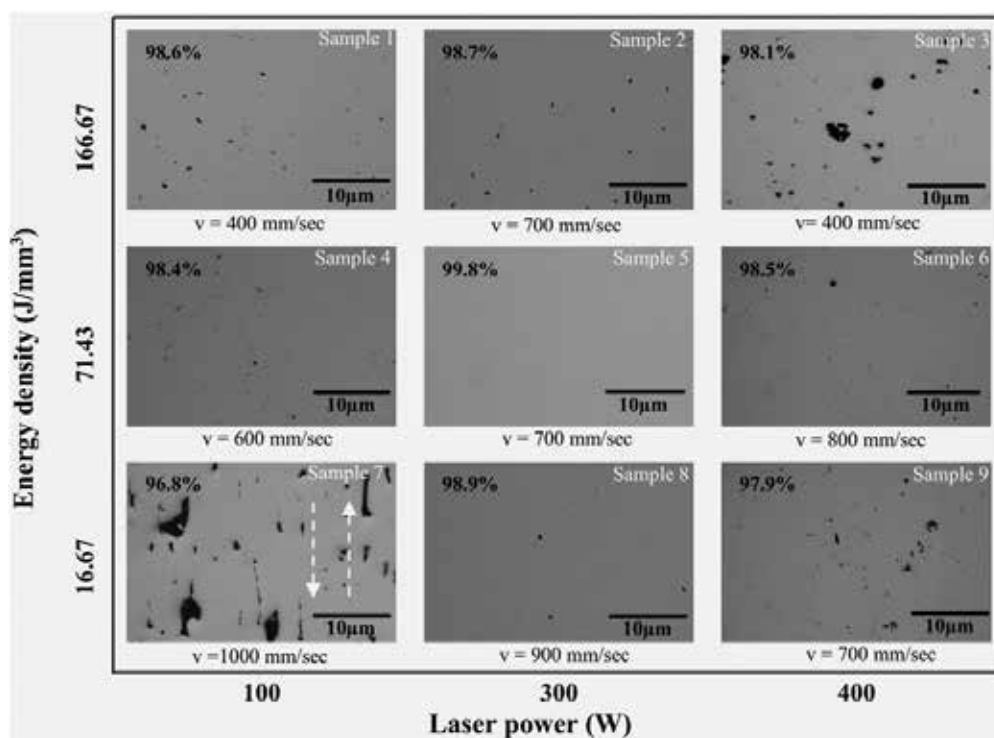


Fig. 2 OM images on horizontal cross sections of as-built specimens showing the distributions of pores and changes in relative density with variations in energy density, laser power, and scan speed. The dotted arrows indicate laser scanning direction.

一方で、高エネルギー密度かつ高レーザーパワーの試料(Sample 3)は、相対密度が 98.1%と比較的低い値を示し、多くの球状空孔が観察された。これは、過度なエネルギーが投入されることで、熔融された金属の粘性が低くなり、激しく飛散され、また、造形室内のアルゴン雰囲気巻き込むことにより、球状の空孔が形成したと考えられる。Sample 1、2、4、6、8 は 98.4~98.9%の相対密度を示し、Sample 7 や 3 と比べて、不規則形状の大きいサイズの空孔は少ないが、非常に小さい空孔が観察された。最適造形条件で造形した試料($E=71.43 \text{ J/mm}^3$, Sample 5)は、ほとんど空孔が無く、非常に緻密な試料が得られていることが分かった。

以上の結果を踏まえ、マルチエージング鋼の積層造形に及ぼす造形パラメータの影響を表すプロセスマップを作成した結果、Fig. 3 に示すように、六つの領域に分けられることが分かった。Region I と Region II では、造形時に投入されるエネルギーが低いため、粉末の熔融や焼結が不十分となり、多くの未熔融粉末や空孔が存在し、造形体の密度の低下や表面粗さの増加、機械的性質の低下になる。Region

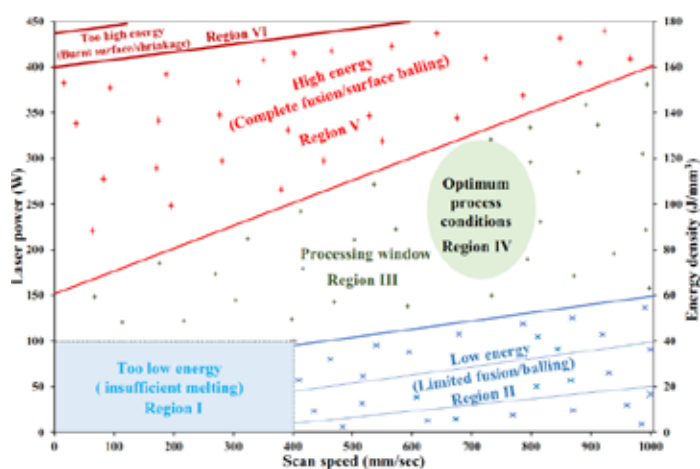


Fig. 3 Schematic illustration of SLM process integrated with a process map that relates laser power, scan speed, and energy density.

III内では、レーザーパワーが十分高いため、粉末熔融に十分なエネルギーが投入されることで、比較的高い相対密度や小さい表面粗さの造形体が得られる。本研究では、Region IIIの範囲内で造形を行うと、相対密度 98%以上の試料が得られる。特に、Region III内の限られた範囲である Region IVは、本研究における最適造形範囲であり、高い相対密度(>99%)かつ良好な表面性状の試料を造形することができる。この領域で比較的高いレーザー走査速度、レーザーパワーにより、SLM法で造形する試料にとって、最適な粉末熔融が行われる。また、本研究で最も高い相対密度(99.8%)を示した試料($E=71.43 \text{ J/mm}^3$)もこの範囲内に属しており、比較的小さい表面粗さを示した。Region Vおよび Region VIでは、非常に高いエネルギー密度が投入されるため、レーザー熔融後の急冷凝固による大きい球状粒子が表面に残留する、あるいは金属飛散による球状空孔などが発生し、表面粗さ増加や密度低下が予測される。レーザーパワーが 400W 以上になると、過度なレーザーエネルギーにより試料表面が焦げる可能性がある。

3. 2 造形試料および熱処理試料の組織

Fig. 4 に最適な積層造形条件 ($E=71.43 \text{ J/mm}^3$, $P=300\text{W}$, $v=700\text{mm/sec}$, $s=0.12\text{mm}$, $d=0.2\text{mm}$) で造形した試料の水平および垂直断面の光学顕微鏡(OM)写真と SEM 画像を示す。試料に明瞭なレーザ走査痕が観察された。これはレーザ照射により形成したメルトプールの境界部は、内部に比べ速く冷却されたためであると思われる。また、最適条件で造形した場合、40%のオーバーラップ率を有するため、オーバーラップ箇所である、幅の大きいレーザ走査痕 (80-100 μm) と小さい箇所 (40-50 μm) が観察された。Fig. 4(b)に示している走査痕から、レーザ照射によるメルトプールの直径は約 200 μm であり、スポット径 (0.2mm) にほぼ合致している。

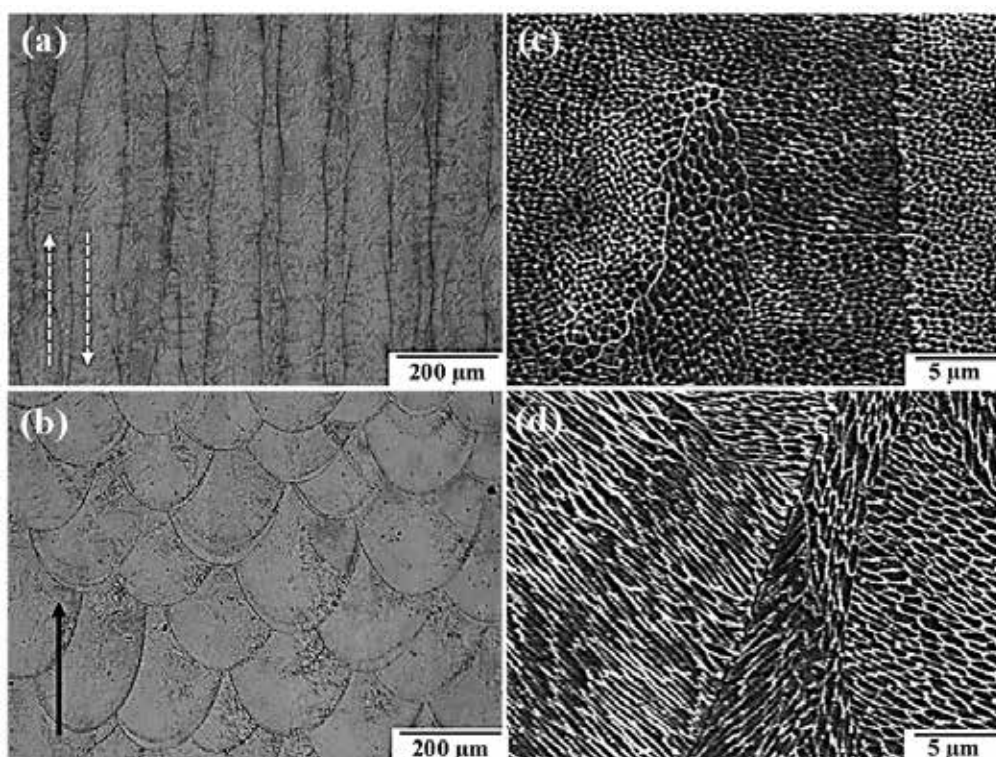


Fig. 4 (a) Horizontal and (b) vertical cross-sectional OM images, (c) horizontal and (d) vertical cross-sectional SEM images of as-built specimen fabricated under optimum process conditions. The bright dotted arrows show the laser scanning direction while the dark solid arrow indicates the building direction.

Fig. 4(c)に示した SEM 画像から、造形試料には微細なセル状組織が観察された。これは、積層造形における急速凝固 (冷却速度はおよそ $10^3 \sim 10^8 \text{ K/sec}$ ^{5,13,14}) により形成されたためと思われる。Fig. 4(c)から、セルのサイズまたは形状にばらつきがあるのは、冷却速度が一定ではなく場所によって異なるためであると考えられる。Fig. 5 の高倍率 SEM 画像はサブミクロンオーダーの微細なセル状組織を呈する。一方、垂直断面(Fig. 4(d))にはセル状組織が熱流方向に沿って伸長した形態となり、同方向に成長した柱状晶セルが集

まって、いわゆる柱状晶コロニーの組織特徴を有する。こういった微細組織の形成が、SLM法により造形した試料の機械的性質の向上に寄与する。

Fig. 6 に原料粉末、造形試料、時効処理試料、溶体化処理試料および溶体化処理後時効処理試料の XRD パターンを示す。原料粉末の場合、マルテンサイト(α')相のピークのみが存在するが、積層造形した試料にはわずかにオーステナイト(γ)相のピーク(220) γ が確認された。造形試料に時効処理を施すと、(220) γ のピークが強くなり、残留 γ 相の量が増加した結果となった。これは時効処理中に α' 相の逆変態が起きたことを示唆している。このマルテンサイトからオーステナイトへの逆変態現象が他の研究^{14,15)}でも確認されており、積層造形中に合金元素の偏析や不均一分布に起因するものと考えられる。しかしながら、積層造形後、溶体化処理(820°C ×1h)を施すことにより(220) γ のピークがなくなり、残留 γ 相の生成を抑制することができた。これは、溶体化処理の加熱段階で形成した γ 相が冷却中に完全に α' 相に変態したためであると考えられる。溶体化処理後さらに時効処理を施しても γ 相のピークが検出されなかった。これらの結果から、粉末積層造形したマルエージング鋼に対して、時効処理の前に、溶体化処理を行うことで残留 γ 相の低減に有効であることが確認できた。

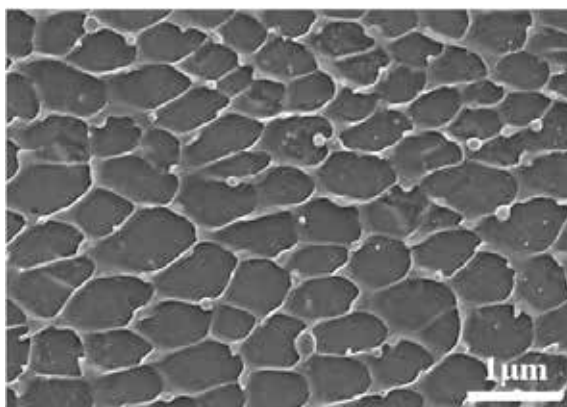


Fig. 5 High magnification SEM image on horizontal cross section of as-built specimen fabricated under optimum process conditions.

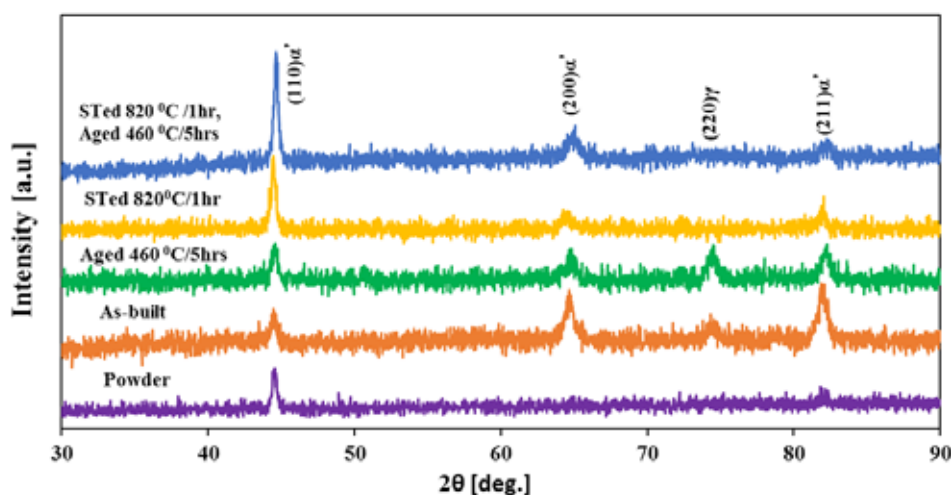


Fig. 6 XRD patterns of maraging steel powder and the specimens as-built and treated under different conditions.

Fig. 7 に造形試料、時効処理試料、および溶体化処理後時効処理(STA)試料の EBSD 解

析の結果を示す。積層造形の際、粉末がレーザー照射により急速溶融・急速凝固されるため、造形後の組織はマルテンサイト(α')相になると予測される。しかしながら、Fig. 7(a)のフェイズマップに示すように、造形試料に α' 相だけでなく、一部の γ 相が α' 相のマトリックスに残留している。造形試料を直接時効処理すると、試料内に残留 γ 相の量が増加することが観察された(Fig. 7(b))。このことから、試料内の α' 相の一部が、時効処理中に γ 相への逆変態が生じていると考えられる。これらの結果は、XRD 回折の結果(Fig. 6)と一致している。なお、積層造形した試料に対して、溶体化処理後、さらに時効処理を施した結果(Fig. 7(c))、残留 γ 相の量が著しく減少し、また、Ni-Ti 系等金属間化合物が α' のマトリックス内に析出していることが観察された。EBSD 測定条件の精度により Fig. 7(c)に Ni-Ti 系の金属間化合物のみを示しているが、時効処理において他の金属間化合物粒子も析出していることが TEM により確認されている。

Fig. 7(d)-(f)の IPF マップから、造形試料、時効処理試料、STA 試料の平均結晶粒径はそれぞれ $0.98\pm 0.96\mu\text{m}$ 、 $0.95\pm 0.91\mu\text{m}$ 、 $1.27\pm 1.24\mu\text{m}$ であった。造形後および時効処理後試料の平均粒径はほとんど差がなかったが、STA 試料は、平均結晶粒径が大きくなったことが分かった。これは、高温での溶体化処理により形成した γ 相の結晶粒が大きくなることに起因すると思われる。また、造形試料の一部の結晶粒は、レーザー走査方向に配向していることが見られる。

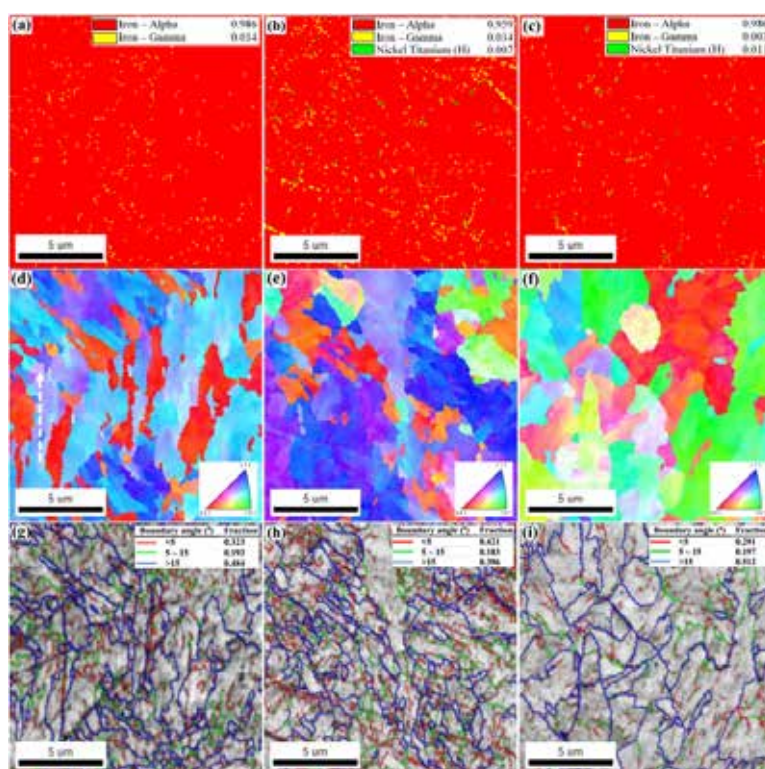


Fig. 7 EBSD data on horizontal cross sections of (a), (d), and (g) as-built, (b), (e), and (h) aged (460°C for 5 h), and (c), (f), and (i) STAed (STed at 820°C for 1 h and aged at 460°C for 5 h) specimens. (a)-(c) phase maps, (d)-(f) IPF maps, and (g)-(i) grain boundary maps. The bright dotted arrow shows the laser scanning direction.

一方、Fig. 7(f)から STA 試料は、造形試料と時効処理試料と比べて異なる結晶配向を有することが分かった。これは、溶体化処理による高温(820°C)で1時間保持したことにより、オーステナイト化する際に、すべての合金元素が γ 相に固溶されたことに加え、溶体化処理の冷却速度が非常に遅いためこのような違う結晶配向を示したと考えられる。

Fig. 7(g)-(i)の粒界マップから、造形試料の小角粒界(<15°)の割合が51.6%に達したが、時効処理試料では小角粒界の割合が60.4%に上昇した。これは時効処理によって微細な金属間化合物粒子の析出により転位の移動が妨げられたことによるものと考えられる。一方、STA 処理によって、結晶粒の成長に伴い、>15°以上の大角粒界の量が著しく増加した。

Fig. 8に溶体化処理(820°C × 1h)後時効処理(460°C × 5h)を施した試料のTEM画像を示す。時効処理によって、マルテンサイトのマトリックスに球状(直径約20~40nm)あるいは棒状(長さ約10~40nm)の金属間化合物粒子が析出している。析出化合物として Ni_3X (X = Ti, Mo)型及び $(\text{Fe,Ni,Co})_7\text{Mo}_6$ (μ 相)が認められ、前者は $(\text{Fe,Ni,Co})_3(\text{Ti,Mo})$ 及び $(\text{Fe,Ni,Co})_3(\text{Mo,Ti})$ の2種類の化合物と報告されている¹⁴⁾。マルテンサイトのマトリックスにおいて、これらの微細な第二相粒子の存在は、マルエージング鋼の強度やヤング率の向上に寄与するものと考えられる。

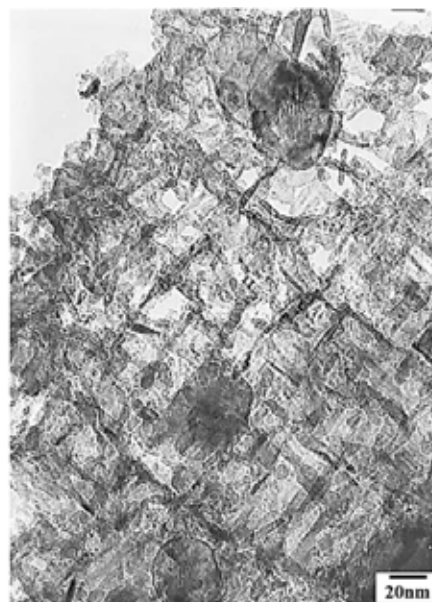


Fig. 8 TEM image of solution treated (820 °C /1h) and aged (460 °C/5h) specimen fabricated by SLM.

3. 3 造形試料および熱処理試料の機械的性質

積層造形試料に対してビッカース硬さ測定の結果を Fig. 9 に示す。造形した試料は、一般によく知られている熱処理前のマルエージング鋼のビッカース硬さ¹⁶⁾より高い値(350-403 HV)を示している。これは、前述したように、積層造形における急速溶融・急速凝固による微細なセル状組織の形成に起因するものと思われる。

Fig. 10 に最適条件で造形した試料に対して、溶体化処理(820°C × 1h)を施した後、様々な温度(460-600°C)と保持時間(1-24h)で時効処理を行った試料のビッカース硬さの測定結果を示す。溶体化処理後、時効処理を施すと、時効温度や保持時間に関わらず、硬さは飛躍的に上昇した。これは、時効処理によりマルテンサイトのマトリックスに形成した微細な金属間化合物粒子の析出硬化によるものと思われる。本研究では、溶体化処理(820°C × 1h)後、時効処理(460°C × 5h)を行った試料が最も高い硬さ(617.7 HV)を示した。

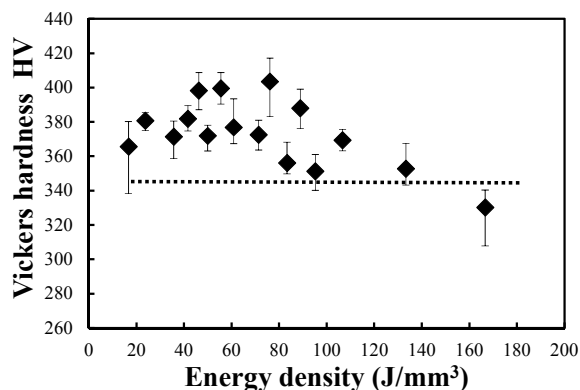


Fig. 9 Vickers hardness of as-built specimens as a function of energy density. The dotted line shows the hardness value of conventional non-heat-treated maraging steel.

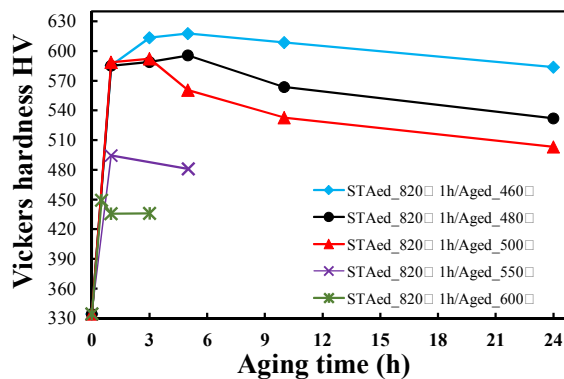


Fig. 10 Dependence of Vickers hardness on aging temperature and time for the specimens built under an optimum energy density and solution-treated at 820 °C for 1 h.

一方、時効時間が 10 時間を越えると、硬さが低下する傾向が見られた。さらに、時効温度が 550°C を超えると、硬さが大きく低下した。これらの硬さ低下の主な理由は、長い保持時間あるいは高い時効温度により、析出した金属間化合物の第二相粒子が粗大化され、いわゆる過時効であると思われる。また、時効処理中に α' 相の逆変態により残留 γ 相が増加することも原因の一つとして考えられる。

Fig. 11 に造形試料、溶体化処理(820°C × 1h) 試料および溶体化処理後時効処理(460°C × 5h) 試料の応力-ひずみ曲線を示す。造形試料は、引張強さ 1123MPa、ヤング率 160 GPa、伸び率 14.4%であったが、溶体化処理を施すと、引張強さ 1045MPa、ヤング率 129 GPa と低下した。一方で伸び率は 15.2%に上昇した。これは、XRD 結果(Fig. 6)から分かるように、溶体化処理後、完全にマルテンサイトへ変態しているが、マルテンサイト相内には C がほとんど含まれておらず、代わりに Ni や Co、Mo 等合金元素が固溶しており、結晶粒も大きくなるため、比較的柔らかくなり、延性がわずかに向上したと思われる。また、溶体化処理により、造形試料に残留している内部応力が低減されることも要因の 1 つであると考えられる。溶体化処理後時効処理を施すことで、引張強さ 2006MPa、ヤング率 189GPa と飛躍的に上昇し、従来材に近い値となった。一方で、伸び率は 7.3%程度と大幅に減少した。この時効処理による変化は、マルテンサイトのマトリックス内に微細な金属間化合物粒子の析出に

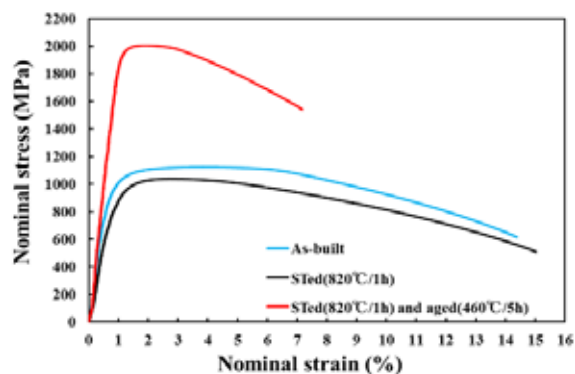


Fig. 11 Nominal stress-strain curves of as-built, solution treated and STAed (STed at 820 °C for 1 h and aged at 460 °C for 5 h) specimens.

より、引張強さとヤング率が大幅に上昇し、延性が低下したと思われる。

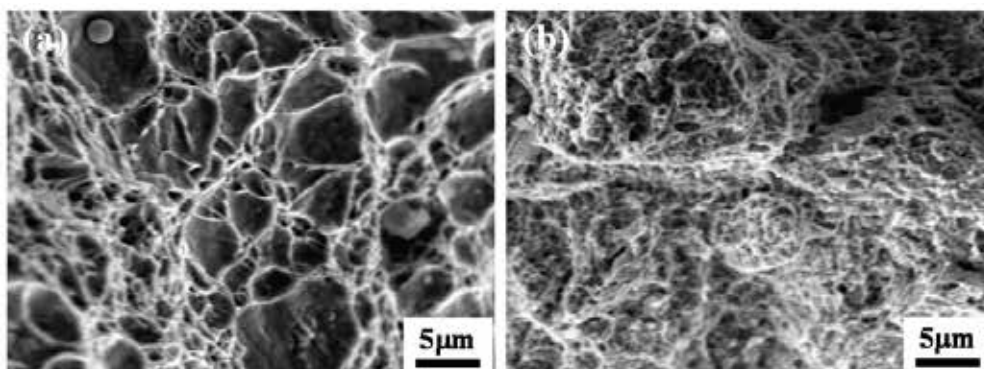


Fig. 12 SEM images showing fracture surfaces of (a) as-built and (b) STAed

Fig. 12 に引張試験後の破断面の SEM 観察結果を示す。造形試料の破断面(Fig. 12(a))には無数のディンプルが細かく分布し、延性的な破壊が起きている。Fig. 12(b)に示すように、時効処理を施すことにより、一部細かいディンプルも観察されたが、脆性的な破壊形態を呈し、延性が著しく低下する。

Fig. 13 に 10×10×55mm の V ノッチ試験片を用いたシャルピー衝撃試験の結果を示す。造形試料のシャルピー衝撃値が高い値(97J)を示したが、溶体化処理を行うことにより 165J と大幅に増加した。この大幅な上昇の理由は、溶体化処理により完全にマルテンサイトへ変態したことに加え、造形時の残留応力が低減されたことが主な原因であると考えられる。しかしながら、溶体化処理後時効処理を施すと、微細な金属間化合物粒子の析出により衝撃エネルギーは大幅に減少した(13.5J)。

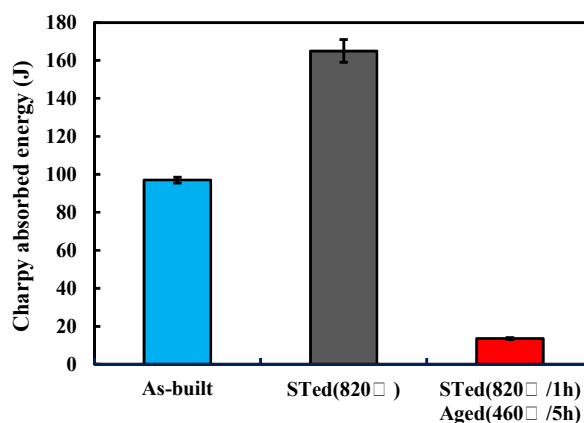


Fig. 13 Charpy impact results of as-built, solution treated (820°C/1h), and solution treated (820°C/1h) and aged (460°C/5h) specimens.

4. 結言

- (1) マルエージング鋼の積層造形に及ぼす造形パラメータの影響を表すプロセスマップを作成した。特に、レーザーパワー300W、走査速度 700mm/sec、ピッチ 0.12mm、スポット径 0.2mm、エネルギー密度 71.43J/mm³、オーバーラップ率 40%の条件で造形したマルエージング鋼が最も高い相対密度(99.8%)を示し、表面粗さも比較的低い値を示した。

- (2) 積層造形における急速溶融・急速凝固によりサブミクロンオーダーの微細なセル状組織が形成され、その結果、従来の熱処理なしのマルエージング鋼より高い硬さを示した。
- (3) 積層造形した試料にはわずかに残留オーステナイト相が存在しており、時効処理を施すとマルテンサイトの逆変態により残留オーステナイト相の量が増加した。
- (4) 時効処理の前に溶体化処理を導入することにより残留オーステナイト相の量を減少させることが可能であり、その後時効処理を施すことで残留オーステナイト相の少ない試料を得ることができる。
- (5) 最適条件で造形した試料に溶体化処理(820°C × 1h)、時効処理(460°C × 5h)を施すことで、従来のマルエージング鋼に近い硬さ(617.7 HV)、引張強さ(2006MPa)、ヤング率(189GPa)が得られた。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人JFE21世紀財団2017年度技術研究助成の支援によって行われたものであることを記し、ここに深甚なる謝意を表します。

参考文献

- 1) L.E. Murr, S.M. Gaytan, D.A. Ramirez, E. Martinez, J. Hernandez, K.N. Amato, P.W. Shindo, F.R. Medina and R.B. Wicker, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012), 1-14.
- 2) W.E. Frazier, *J. Mater. Eng. Perform.*, 23 (2014), 1917-1928.
- 3) S.M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei and A. Yadollahi, *Addit. Manuf.*, 8 (2015), 36-62.
- 4) I. Gibson, D.W. Rosen and B. Stucker, *Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing*. New York: Springer. (2010)
- 5) D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach and R. Poprawe, *Int. Mater. Rev.*, 57 (2012), 133-164.
- 6) E.A. Jäggle, Z. Sheng, L. Wu, L. Lu, J. Risse, A. Weisheit and D. Raabe, *JOM*, 68 (2016), 943-949.
- 7) G. Casalino, S.L. Campanelli, N. Contuzzi and A.D. Ludovic, *Optics & Laser Tech.*, 65 (2015), 151-152.
- 8) N. Guo and M.C. Leu, *Frontiers Mech. Eng.*, 8 (2013), 215-243.
- 9) I. Maskery, N.T. Aboulkhair, M.R. Corfield, C. Tuck, A.T. Clare, R.K. Leach, R.D. Wildman, I.A. Ashcroft and R.J. Hague, *Mater. Character.*, 111 (2016), 193-204.
- 10) J. Mutua, S. Nakata, T. Akao, T. Onda and Z. Chen, *Proc. of 4th Inter. Conf. on Powder Metall. in Asia*, (2017), 1-4.
- 11) J. Mutua, S. Yamane, T. Onda and Z. Chen, *Proc. of 2018 World Cong. Powder*

- Metall.*, (2018), 1569-1574.
- 12) J. Mutua, S. Nakata, T. Onda and Z. Chen, *Mater. Des.*, 139 (2017), 486-497.
 - 13) C. Tan, K. Zhou, W. Ma, P. Zhang, M. Liu and T. Kuang, *Mater. Des.*, 134 (2017), 23-34.
 - 14) E.A. Jäggle, P.P. Choi, J.V. Humbeeck and D. Raabe, *J. Mater. Res.*, 29 (2014), 2072-2078.
 - 15) D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk and C. Emmelmann, *Acta Mater.*, 117 (2016), 371-392.
 - 16) K. Kempen, E.Yasa, L. Thijs, J.P. Kruth and J.Van Humbeeck, *Phys. Procedia*, 12 (2011), 255-263.