

### 3D 積層造形技術を活用した鉄鋼のオーステナイト逆変態制御

名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻 准教授 高田 尚記

#### 1. 緒言

近年、積層造形（付加製造）技術は飛躍的な発展を遂げ、従来の加工法では不可能な三次元複雑形状の造形を可能とした[1-4]. 積層造形技術を用いた材料の造形プロセスは、3D プリンティング（3D 積層造形）やアディティブ・マニファクチャリング（Additive Manufacturing）と称される場合も多い[3]. 金属材料に適用される積層造形技術で最も汎用的なプロセスのひとつは、レーザ粉末床溶融結合（Laser Powder Bed Fusion: L-PBF）法[1-5]である. 不活性ガス雰囲気中のチャンバー内に敷設した金属粉末を1層ずつ積層し、造形部にレーザ照射し溶融・凝固を繰り返す、構造体を造形する. この L-PBF プロセスは鉄鋼材料の複雑形状部材の造形を可能とし、軽量構造部材だけでなくプレス・射出成形用の金型等への適用が期待されている.

これまで、任意の形状を有するマルエージング鋼金型の L-PBF 法を用いた積層造形の実現を見据え、緻密な造形体作製に最適なレーザ条件の探索を目的とし、マルエージング鋼造形体の相対密度に及ぼす L-PBF プロセス条件（レーザ出力  $P$  とレーザ走査速度  $v$ ）の影響を系統的に調査した[6]. その結果、一般に用いられる体積エネルギー密度（Volumetric energy density）[7]より、材料中の熱拡散長を考慮した Deposited energy density [8]に基づく  $P$  と  $v$  の整理が、マルエージング鋼造形体の緻密化に有効であることを見出した[6]. L-PBF プロセスにおける最適条件の探索は、99%以上の相対密度を持つマルエージング鋼造形体の製造可能な  $P$  と  $v$  の範囲を同定した[6]. 異なる条件（ $P$ ,  $v$ ）で造形したマルエージング鋼の組織を予備的に調査した結果、いずれの造形体もマルテンサイト組織内部に微細な残留オーステナイト（ $\gamma$ ）相が存在することを明らかにした[9]. また、残留 $\gamma$ 相の体積率は、 $P$  と  $v$  によって変化することも見出した. この L-PBF プロセス条件による残留 $\gamma$ 相の変化は、その後の熱処理に伴うオーステナイト逆変態に大きく影響を及ぼすと考えられ、プロセスを利用した逆変態制御によるマルエージング鋼造形体の高強度・高延性化が期待される. これまで、L-PBF プロセスによるマルエージング鋼積層造形体の微細な金属間化合物相の析出や熱処理に伴う機械的性質の変化[10,11]に関する研究報告は多いが、オーステナイト逆変態に伴う組織変化を系統的に調査した研究は少ない[12,13].

本研究では、L-PBF プロセス条件（ $P$ ,  $v$ ）を利用して異なる体積率の残留 $\gamma$ 相に制御したマルエージング鋼積層造形体の恒温熱処理に伴う組織変化を系統的に調査し、オーステナイト逆変態挙動に及ぼす L-PBF プロセス条件の影響を検討した. また、 $\gamma$ 単相化後、水焼き入れした試料に恒温熱処理を施した結果と比較し、積層造形体の逆変態挙動の特徴とその発現機構を考察した.

## 2. 実験方法

本研究では、3D SYSTEM 社から供給されたガスアトマイズ法で作製したマルエージング鋼（18Ni300）合金粉末を用いた。合金粉末粒子は球状を呈しており、粒子径分布は約1~30  $\mu\text{m}$  である。合金粉末の公称組成と誘導結合プラズマ発光分光分析及び赤外線吸収法を用いて測定した粉末と造形体の組成を、Table 1 に示す。

Table 1 合金粉末と造形体の化学組成 (mass%)

		Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	O
Nominal		17~19	8.5~9.5	4.5~5.2	0.6~0.8	0.05~0.15	$\leq 0.03$	-
ICP analyzed	powder	18.2	9.5	4.9	1.0	0.07	0.01	0.13
	built	18.2	9.1	5.1	0.8	0.06	0.01	0.11

造形体は合金粉末とほぼ同じ合金組成を有するが、約 0.1 mass%の酸素を含む。マルエージング鋼の造形には ProX 200 (3D SYSTEM 製) を用いた。本研究では、ビーム焦点径 (spot size) 約 100  $\mu\text{m}$ 、粉末積層厚さ 30  $\mu\text{m}$ 、レーザハッチ距離 (hatch distance) 50  $\mu\text{m}$  の同一条件の下、レーザ走査速度 ( $v$ ) は 0.4~3.0  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、レーザ出力 ( $P$ ) 45~255 W の範囲で種々の造形体を作製した。なお、大きさ 40 mm の六角形単位のレーザ走査パターンを採用し [9]、毎層 90° ずつ回転させ、積層造形を実施した。造形体の形状はおよそ 15×15×15  $\text{mm}^3$  の立方体である。造形体の相対密度の測定には、アルキメデス法を用いた。種々の  $P$  と  $v$  にて作製した造形体の相対密度を整理したものを、Fig. 1(a) に示す。相対密度 98% 以上の試料に対して電子線後方散乱回折 (EBSD) 解析にてオーステナイト ( $\gamma$ ) 相の面積率の予備測定結果 (バブルチャート) を Fig. 1(b) に示す。高  $P$  と低  $v$  の条件で造形した試料は、高い  $\gamma$  相の面積率を示す傾向にある。本研究では、残留  $\gamma$  相

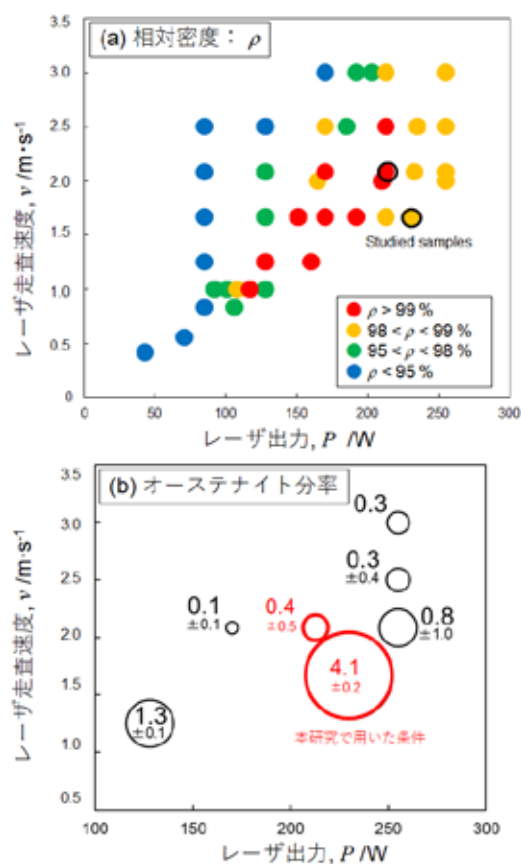


Fig. 1 種々のレーザ条件 ( $P$  と  $v$ ) にて造形したマルエージング鋼の相対密度とオーステナイト分率

の分布状態が異なると予測される2条件の造形試料 ( $P: 230 \text{ W}$ ,  $v: 1.67 \text{ m s}^{-1}$  及び  $P: 213 \text{ W}$ ,  $v: 2.08 \text{ m s}^{-1}$ ) を用い、体積エネルギー密度[3]の観点から、これらの試料をそれぞれ高エネルギー密度及び低エネルギー密度条件の造形体と称する。両試料を  $550^\circ\text{C}$  にて  $1 \sim 100 \text{ h}$  の恒温保持後、水焼入れした。マルエージング鋼に  $650^\circ\text{C}$  以上の温度保持後、冷却すると、 $\gamma$ 相の体積率は大きく減少する(冷却中のマルテンサイト変態の発生に起因する)ことが報告されている[13]。本研究では、高温保持に伴う組織変化を系統的に調査するため、冷却中のマルテンサイト変態が発生しない  $550^\circ\text{C}$  を保持温度に設定した。比較として、造形体試料に  $1000 \text{ h}$ ,  $1 \text{ h}$  の  $\gamma$ 相単相化処理後、水焼入れた試料(焼入材)も作製した。焼入材にも、同様に  $550^\circ\text{C}$  の恒温熱処理を施した。

これらの試料に湿式研磨を施した後、コロイダルシリカにより鏡面仕上げを施した。この試料表面に4%ナイトール溶液を用いて約  $60 \text{ s}$  のエッチングを施した。光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM: JSM-IT510, (株)日本電子製) を用いて、試料表面を観察した。結晶方位は、電界放射型電子顕微鏡 (JSM-7001F, (株)日本電子製) を用いて EBSD 解析により測定した。解析条件は、加速電圧  $20 \text{ kV}$ , 電子線走査幅  $0.3 \mu\text{m}$  である。試料の相同定には、Cu 管球を設置した X 線回折装置 (ULTIMA IV, (株)リガク製) を用いた。測定条件は、X 線出力  $40 \text{ kV}$ , ステップ幅  $0.02^\circ$  である。造形体及び熱処理を施した試料を薄板状に切り出し、湿式研磨を用いて厚さ  $0.1 \text{ mm}$  程度の円盤状の試料に調整した。円盤状試料を 10%過塩素酸-エタノール混合溶液を用いたツイングジェット電解研磨により、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用の試料を作製した。作製した試料は TEM (JEM-2100F/HK, 日本電子(株)) を用いて加速電圧  $200 \text{ kV}$  で組織観察を行い、明視野像と走査透過電子顕微鏡 (STEM) -暗視野像を取得するとともに、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による元素分析を行った。各試料のビッカース硬さを、微小硬度計 (HMV-G30, (株)島津製作所製) を用いて試験荷重  $9.8 \text{ N}$ , 荷重負荷時間  $15 \text{ s}$  にて測定した。また、造形体及び焼入材から切り出した  $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$  の直方体試料の示差走査熱量 (DSC) 測定 (DSC6300, SII ナノテクノロジー(株)) を行った。標準試料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末, Ar 雰囲気, 加熱速度  $0.67^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$  の条件にて測定を実施した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 L-PBF 造形体と焼入材の組織

Fig. 2 に、異なる L-PBF 条件 ( $P: 230 \text{ W}$ ,  $v: 1.67 \text{ m s}^{-1}$  及び  $P: 213 \text{ W}$ ,  $v: 2.08 \text{ m s}^{-1}$ ) にて作製したマルエージング鋼積層造形体と  $\gamma$  単相化後水焼入れた試料の SEM 像及び EBSD 解析により取得した相分布図と結晶方位分布図を示す。いずれも、粉末積層方向(造形方向)に対して平行な断面からの観察像である。造形体は、数十  $\mu\text{m}$  の深さを持つ複数の円弧から構成される鱗状形態の熔融池構造を有する (Fig. 2(a, d))。この組織形態は、走査レーザー照射部に積層粉末が局所熔融・急冷凝固した熔融池 (melt pool) の形状に対応する。この組織形態は焼入材には認められず、マルテンサイト組織形態に対応するコントラ

ストが観察される (Fig. 2(g)). 高エネルギー密度の条件 ( $P: 230 \text{ W}$ ,  $v: 1.67 \text{ m s}^{-1}$ ) にて作製した造形体では, 微細な $\gamma$ 相が $\alpha$ 相中に分布しており, 熔融池の境界 (melt pool boundary) に偏在する傾向が認められる (Fig. 2(b)). 低エネルギー密度条件 ( $P: 213 \text{ W}$ ,  $v: 2.08 \text{ m s}^{-1}$ ) の造形体において $\gamma$ 相はほとんど検出されず, EBSD 解析によって測定された面積率は 1 %以下である (Fig. 2(e)). これは, 焼入材でも同様であった (Fig. 2(h)). 造形体及び焼入材の結晶方位分布図は, ラスマルテンサイト組織の典型的な方位分布を示す (Figs. 2(c,f,i)). 造形方向 (building direction: BD) に沿った大角粒界の分布 (Figs. 2(c,f)) は, マルテンサイト変態前の伸長した $\gamma$ 粒の形態 (旧 $\gamma$ 粒界) に対応する[9]. この結晶粒の形態は焼入材には認められず (Fig. 2(i)), 旧 $\gamma$ 粒界の形状から  $1000^\circ\text{C}$ 保持における等軸 $\gamma$ 粒の形成が示唆される. なお, 造形体のマルテンサイト組成要素は Kurdjumov-Sachs の方位関係 ( $(111)_\gamma // (011)_\alpha$ ,  $[-101]_\gamma // [-1-11]_\alpha$ ) を有することが明らかにされている[9].

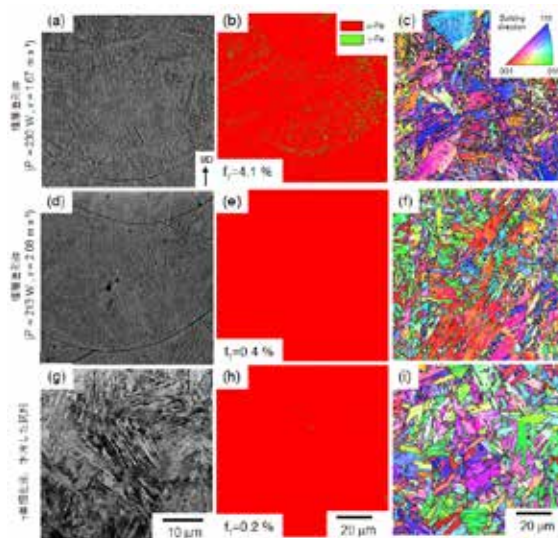


Fig. 2 異なる L-PBF 条件にて造形したマルエージング鋼試料と $\gamma$ 単相化後水焼入した試料の SEM 像及び EBSD 解析により取得した相分布図と結晶方位分布図

### 3.2 恒温熱処理に伴う組織変化

Fig. 3 に, マルエージング鋼積層造形体と焼入材の加熱に伴う DSC 測定結果を示す. いずれの試料においても温度  $490^\circ\text{C}$  と  $610^\circ\text{C}$  近傍で放熱反応と  $700^\circ\text{C}$  近傍で吸熱反応が検出された. これらの反応は, 加熱に伴う 2 種類の析出 (放熱反応) と  $\alpha \rightarrow \gamma$  変態 (吸熱反応) に対応すると考えられる. したがって, 金属間化合物相 (熱力学計算により  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相及び  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  相に対応すると予測される[9]) の析出は,  $\alpha \rightarrow \gamma$  変態に先立って発生する. 造形体で検出されるいずれの反応温度は, 焼入材のものより低い. これは, 造形体で発生する析出や $\gamma$ 逆変態の速度は

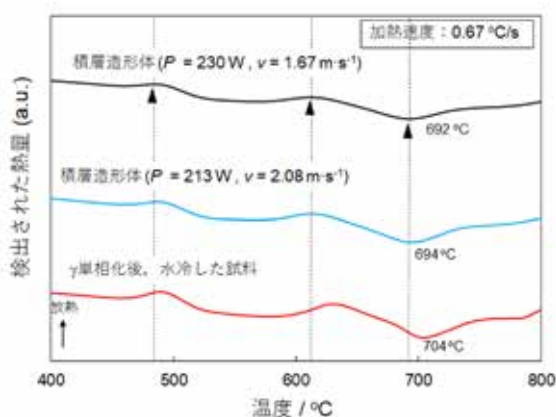


Fig. 3 DSC を用いた熱分析結果

焼入材より速いことを示す。この結果は、先行研究結果[13]と良く一致する。また、高エネルギー密度の条件 ( $P: 230 \text{ W}$ ,  $v: 1.67 \text{ m s}^{-1}$ ) にて作製した造形体の反応温度は、低エネルギー密度条件 ( $P: 213 \text{ W}$ ,  $v: 2.08 \text{ m s}^{-1}$ ) のものより低い傾向にある。これは、熱処理による析出や $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の速度を L-PBF 造形条件を用いて制御できることを示唆する。

XRD を用いて、構成相の解析を実施した。高エネルギー密度の条件 ( $P: 230 \text{ W}$ ,  $v: 1.67 \text{ m s}^{-1}$ ) にて作製した造形体から $\alpha$ 相に由来する回折ピークだけでなく、 $\gamma$ 相の微小な回折が検出された。一方、低エネルギー密度条件 ( $P: 213 \text{ W}$ ,  $v: 2.08 \text{ m s}^{-1}$ ) の造形体と焼入材から $\gamma$ 相の回折は検出されなかった。これは、EBSD 解析結果 (Fig. 3) と良く一致する。いずれの試料においても、温度保持時間の増加に伴って $\gamma$ 相の回折強度が増加した。これは、 $550^\circ\text{C}$ の温度保持中に $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が発生したことを示す。なお、析出相に対応する金属間化合物相 ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相もしくは  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  相) の明瞭な回折は検出されなかった。これは、析出相の低い体積率に起因する。各試料から得られた XRD プロファイルから参照強度比法を用いて $\gamma$ 相の定量化を実施した。各試料における $\gamma$ 相の参照強度比 (RIR) の値を恒温熱処理時間の関数として整理したものを、Fig. 4(a)に示す。いずれの試料においても、 $\gamma$ 相の RIR 値は恒温熱処理時間の増加に伴い増大する。高エネルギー密度の条件の造形体における RIR 値は  $550^\circ\text{C}$ 保持に伴って約 30%から約 80%まで増大し、その後ほぼ一定となる。これは、 $\gamma$ 相の体積率が  $550^\circ\text{C}$ にて 10h 以降の保持後、平衡状態に達したと推察される。低エネルギー密度条件の造形体における RIR 値は、保持時間の造形とともに連続的に上昇し、100h 保持後約 80%に達する。一方、焼入材の増加傾向は造形体に比べて緩やかであり、100h 保持後も約 25%程度である。このことは、L-PBF 造形体の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態は焼入材より速く、高エネルギー密度条件にて顕著になることを示す。これは、DSC 測定結果 (Fig. 3) と良く一致する。Fig. 4(b)に、各試料のビッカース硬さの恒温熱処理時間に伴う変化を示す。造形体の硬さは焼入材のものより高い値を示し、その傾向は L-PBF のエネルギー密度が高いものが顕著である。これは、L-PBF 造形時の敷設された粉末層へのレーザー照射過程を通じた連続的な再加熱により生成する析出相に起因すると考えられ、エネルギー密度の上昇は析出相の生成を促進すると推察される。いずれの試料の硬さも 1h 保持後約 600 HV まで上昇し、保持時間増加に伴い減少する。この時効硬化は、 $\alpha$ 相内部における金属間化合物相の析出に起因すると考えられる。

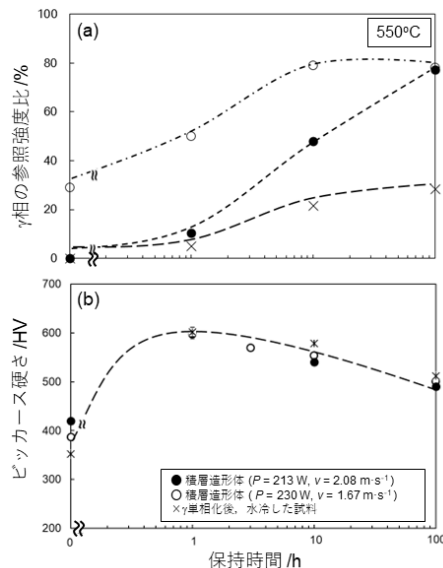


Fig. 4 各試料における $\gamma$ 相の参照強度比 (RIR) の値と硬さの恒温保持に伴う変化

Fig. 5 及び Fig. 6 に、造形体及び焼入材に異なる時間 550°C 恒温熱処理後、水冷した試料の EBSD 解析により得られた相分布図と結晶方位分布図をそれぞれ示す。高エネルギー密度条件の造形体における  $\gamma$  相の面積率は 1h 保持後 81% まで上昇し、数  $\mu\text{m}$  程度の微細な  $\alpha$  相が分散する形態を呈する。10h 以上保持した試料において、 $\gamma$  相の面積率はほぼ 100% と測定された。逆変態した  $\gamma$  相の結晶粒は、造形方向 (BD) に対して  $\langle 001 \rangle$  方向に伸長した形態を有する。これは、液相から晶出した  $\gamma$  相 (fcc 構造) の優先凝固方向に対応し、他の fcc 金属にも認められる特徴である。したがって、逆変態した  $\gamma$  相の組織は、凝固時の  $\gamma$  相の特徴 (L-PBF プロセス中におけるマルテンサイト変態前の組織) を反映すると考えられる。低エネルギー密度条件の造形体も同様の組織変化が認められるが、 $\gamma$  相の面積率の保持時間に伴う増大は高エネルギー密度条件のものより遅い。また、焼入材における  $\gamma$  相の面積率の変化は、両造形体より遅いことがわかる。10 h 及び 100 h 保持した試料で観察される  $\gamma$  相の組織は比較的等軸な結晶粒から構成され、1000°C の  $\gamma$  単相化処理時の組織形態が反映されていると考えられる。以上の恒温熱処理に伴う  $\gamma$  相の変化の傾向は、DSC 測定 (Fig. 3) や XRD 測定 (Fig. 4(a)) の結果と良く対応する。

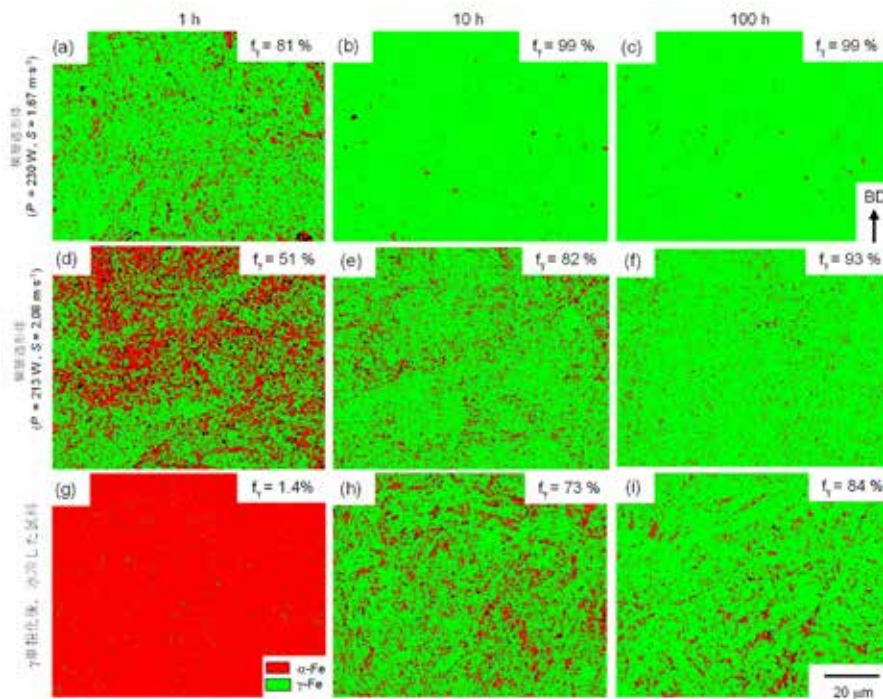


Fig. 5 造形体及び焼入材に異なる時間 550°C 恒温熱処理後の試料の EBSD 解析により得られた相分布図

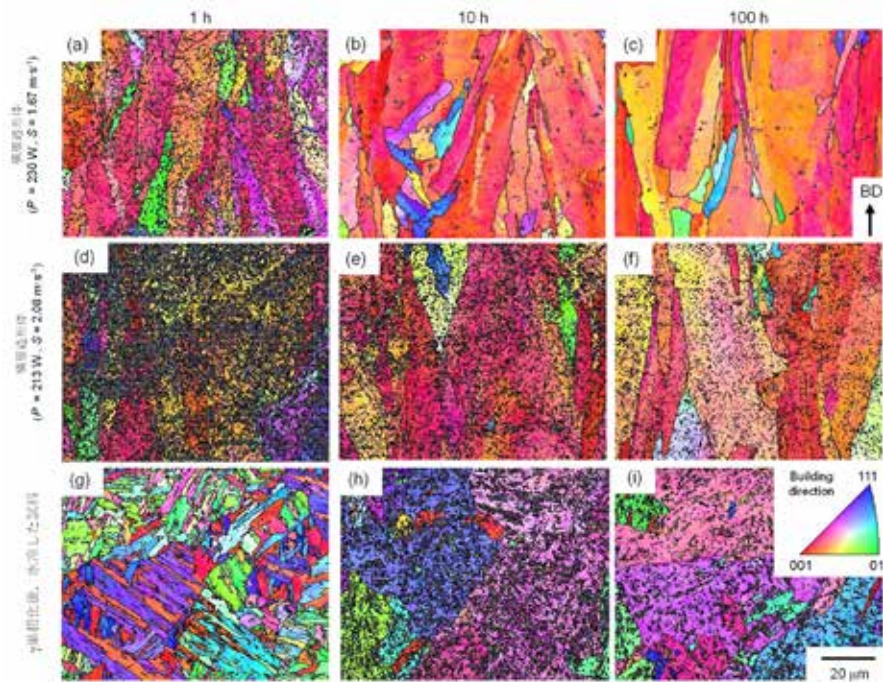


Fig. 6 造形体及び焼入材に異なる時間 550°C 恒温熱処理を施した試料の結晶方位分布図

### 3.3 透過電子顕微鏡による微細組織解析

Fig. 7 に、異なる条件 ( $P$ : 230 W,  $v$ : 1.67 m s<sup>-1</sup> 及び  $P$ : 213 W,  $v$ : 2.08 m s<sup>-1</sup>) で作製した造形体試料と焼入材の TEM 明視野像及び造形体 ( $P$ : 230 W,  $v$ : 1.67 m s<sup>-1</sup>) に恒温熱処理を施した試料の TEM 明視野像と電子線回折図形を示す。両条件の造形体試料は幅 0.5 μm 以下のセル状の組織を呈し、内部には多くの転位を内包する。この組織形態は、SEM 像にて観察された熔融池内部のセル状組織に対応する。セル境界の局所的な電子線回折の取得を試みたが、明瞭な回折斑点は検出されず、境界部も  $\alpha$  相であることが示唆される。なお、TEM 試料の限られた観察視野では、残留  $\gamma$  相は観察できなかった。このセル状組織は、焼入材では観察されない。焼入材は伸長したラス状の組織形態を有し、高密度の転位を含む。1 h 恒温熱処理を施した造形体には、 $\alpha$  母相におけるセル状組織の界面に沿って伸長した  $\gamma$  相が観察された。また、 $\alpha$  母相中に微細な針状の析出物が多数観察される。明視野像の破線で囲まれた領域から取得した電子線回折図形は  $\gamma$  相の (200) 面に対応する回折だけでなく、 $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti (D0<sub>24</sub> 構造) 相に由来する多数の回折斑点を示す。この相同定結果は、 $\alpha \rightarrow \gamma$  変態に先立って析出の発生を示す DSC 測定結果 (Fig. 3) と一致する。その  $\gamma$  相と析出相 (主に  $\eta$  相) は 100 h 保持後粗大化し、 $\gamma$  相の体積率は増大する。なお、焼入材に 10 h 及び 100 h 恒温熱処理を施した試料においても、 $\gamma$  相と微細な析出相は観察された。

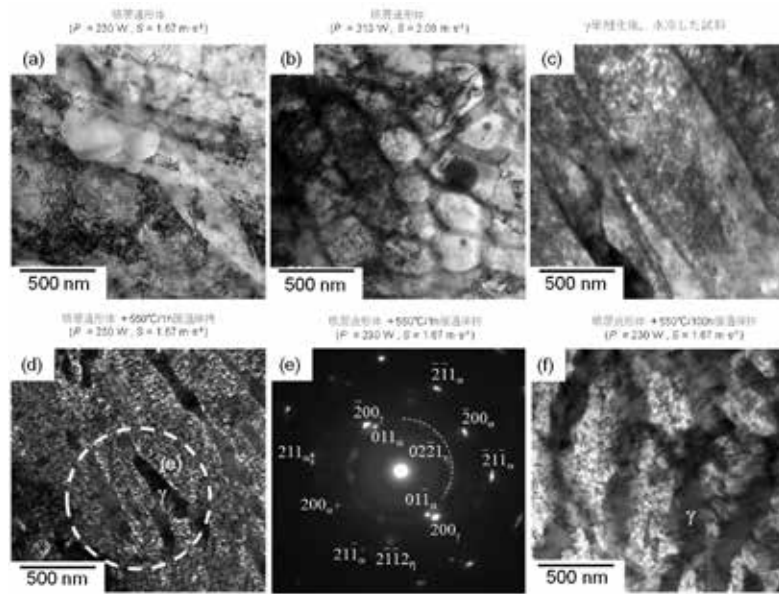


Fig. 7 異なる条件 ( $P: 230 \text{ W}$ ,  $v: 1.67 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  及び  $P: 213 \text{ W}$ ,  $v: 2.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) で作製した造形体試料と焼入材の TEM 明視野像及び造形体 ( $P: 230 \text{ W}$ ,  $v: 1.67 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) に恒温熱処理を施した試料の TEM 明視野像と電子線回折図形

Fig. 8 に、造形体試料 ( $P: 230 \text{ W}$ ,  $v: 1.67 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) と焼入材の高角度環状暗視野 (HAADF) -STEM 像及び EDS 元素分布図を示す。造形体に観察されるセル状形態に沿って Ni や Co の合金元素の濃化が検出された。Ti と Al 元素が濃化する傾向も認められるが、組織内部に粒子状形態の濃化領域が多数検出された。それらの一部は O 元素の濃化領域と一致し、数十 nm の大きさを持つ Ti 及び Al の酸化物粒子が微細に分布していることがわかる。また、O 元素が濃化していない Ti 及び Al 領域が析出相 ( $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ ) に対応すると考えられる。これは、電子線回折図形の結果とも一致する。このセル状組織と合金元素の濃化は、低エネルギー密度条件 ( $P: 213 \text{ W}$ ,  $v: 2.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) の造形体にも確認された。一方、焼入材の組織内部における Ni や Co の合金元素は比較的均一に分布している。また、造形体同様、微細な酸化物粒子や析出物が多数観察される。比較的粗大な Ti を含む析出相 ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相) は、造形体時に存在した析出相が  $\gamma$  単相化処理後も残存したものと推察される。

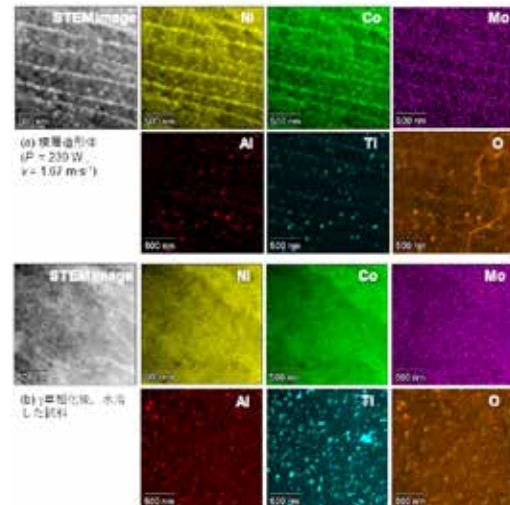


Fig. 8 造形体試料 ( $P: 230 \text{ W}$ ,  $v: 1.67 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) と焼入材の高角度環状暗視野 (HAADF) -STEM 像及び EDS 元素分布図



Fig. 9 に、造形体試料 ( $P$ : 230 W,  $v$ : 1.67 m s<sup>-1</sup>) に 1h 恒温熱処理を施した試料の HAADF-STEM 像とそれに対応する EDS 元素分布図を示す。α相内部におけるセル状組織の界面に沿って伸長したγ相に明瞭な Ni 元素の濃化が確認された。また、α相に比較的高濃度 Co 元素が検出された。また微細な酸化物だけでなく、粒子径が大きな Ti を含む析出相が観察された。これは恒温熱処理における Ni<sub>3</sub>Ti 相の成長を示し、DSC 測定によって検出された析出の放熱反応 (Fig. 3) に対応する。なお、Ti 元素がセル状界面に濃化する傾向は恒温熱処理を施した試料にも認められた。

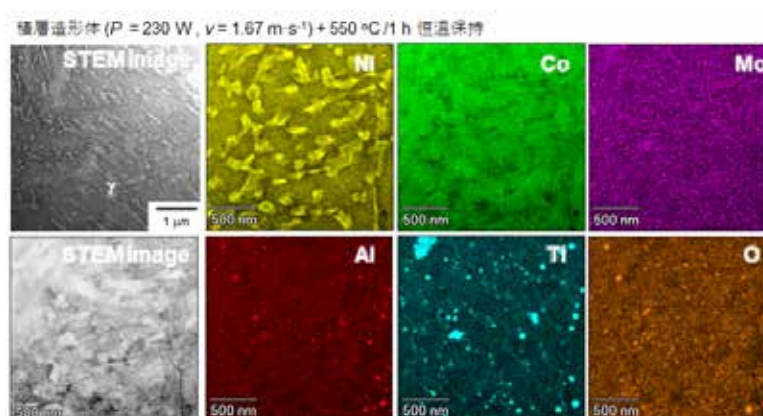


Fig. 9 造形体試料 ( $P$ : 230 W,  $v$ : 1.67 m s<sup>-1</sup>) に 1h 恒温熱処理を施した試料の HAADF-STEM 像とそれに対応する EDS 元素分布図

## 4. 考察

### 4.1 造形体の不均一な合金元素の分布

本研究では、L-PBF プロセスの異なる条件にて造形したマルエージング鋼の 550°C の恒温熱処理に伴う組織変化を調べ、同一組成の焼入試料の結果と比較した。その結果、いずれの試料においても金属間化合物相の析出とその後の α→γ 変態が発生し、造形体試料における析出・相変態の発生は焼入材より速いことが明らかとなった。また、高エネルギー密度の条件 ( $P$ : 230 W,  $v$ : 1.67 m s<sup>-1</sup>) の造形体における析出・相変態の発生は、低エネルギー密度条件 ( $P$ : 213 W,  $v$ : 2.08 m s<sup>-1</sup>) のものより遅い傾向にある。また、造形体試料には α 相内部に微細なセル状組織が観察され、セル境界上には Ni 等の多くの合金元素の濃化が検出された。この特徴は、焼入材には認められない。この合金元素が不均一に分布するセル状形態は、L-PBF プロセスのレーザー照射による局所溶融・急冷凝固過程を経て形成すると考えられる。このセル状組織は L-PBF によって造形された Al 合金や Ni 基合金においても観察される。

本研究ではマルエージング鋼の凝固に伴う反応経路を検討するため、既存の熱力学データベース PanIron [14] を基に合金組成の状態図計算と Scheil 条件下 (液相組成は完全混合であり、固相拡散は発生しない、固相/液相界面に局所平衡が成り立つ [15]) における凝固シミュレーションを実施した。ここでは、ICP-AES 分析結果 (Table 1) からマルエー

ジング鋼の化学組成を Fe-Ni-Co-Mo-Ti-Al 6 元系とみなした. その計算結果を, Fig. 10 に示す.

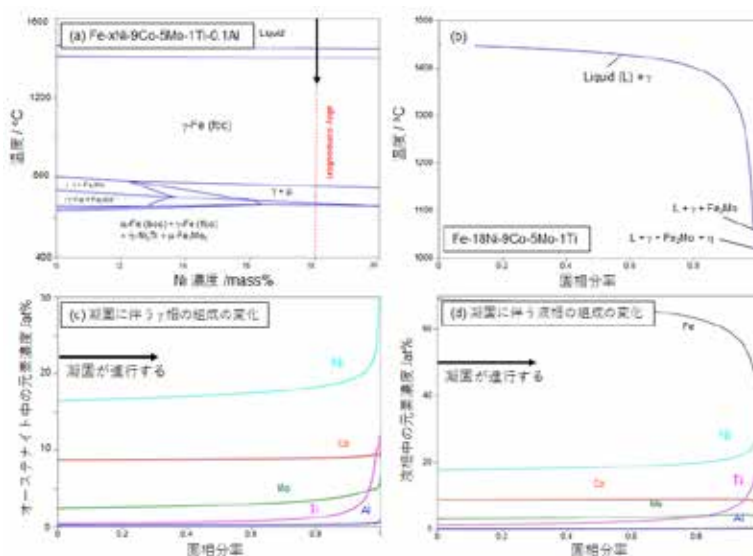


Fig. 10 マルエージング鋼を Fe-Ni-Co-Mo-Ti-Al 6 元系合金とみなした熱力学計算結果

Fig. 10(a)に, Fe-Ni-Co-Mo-Ti-Al 6 元系状態図等の Fe-9Co-5Mo-1Ti-0.1Al (mass%) 断面図上に示したマルエージング鋼の化学組成を示す. 本組成はおよそ 1400°C から 800°C の温度範囲において  $\gamma$  単相域を示し, 800°C 以下にて Mo や Ti を含んだ金属間化合物相が  $\gamma$  相と平衡する. また, Scheil の条件下の凝固過程の計算 (Fig. 14(b)) から, 1050~1450°C の広い温度範囲にて液相から  $\gamma$  相が晶出し,  $\gamma$  相の晶出が 95% 以上の固相を占めることがわかる. また, 凝固 (固相率の増加) に伴う  $\gamma$  相と液相の組成変化を, Figs. 10(c,d) に示す.  $\gamma$  相と液相の Ni と Ti 元素濃度は固相率の増加に伴って高くなり, 固相率 80% 以上で顕著になる. この傾向は  $\gamma$  相中の Mo 及び Al 元素にも認められるが (Fig. 10(c)), Ni や Ti ほど顕著ではない. この結果は, 最終凝固部近傍の  $\gamma$  相に高濃度の Ni や Ti 元素が濃化することを示す. これは, 最終凝固部に相当するセル状組織の境界における合金元素の濃化 (Fig. 8) に良く対応する. したがって, L-PBF による造形体に観察される微細なセル状組織は, L-PBF プロセスに起因する急凝固組織の形態と考えられる. 本研究では, Ni や Ti だけでなく Co のセル境界への濃化も確認された (Fig. 8). これは, 固液界面の局所平衡に基づいた凝固に伴う  $\gamma$  相の組成変化では説明できない. L-PBF による金属造形体は固溶限を超えた高濃度の元素を固溶することが知られており, この事実は L-PBF プロセスの凝固過程において固液界面の局所平衡が成り立たないことを示す. 非平衡状態の凝固過程において Co 元素が Ni や Ti 等と相互作用し, 固液界面近傍の元素分配に影響を及ぼす可能性が考えられるが, 詳細は不明である. この詳細を実験的に解明するには, 系統的に冷却速度を変化させたマルエージング鋼の凝固組織形態と合金元素の濃度分布の不均一性を調査

する必要があると考えられる。

#### 4.2 オーステナイト逆変態に伴う合金元素分布の変化

微細なセル状組織を呈するマルエージング鋼造形試料に 550°C の恒温熱処理を施すと、セル境界上に伸長した  $\gamma$  相の生成 (Fig. 7(d)) が認められた。その逆変態した  $\gamma$  相には、高濃度の Ni 元素が分配される (Fig. 9)。これらの結果から、 $\gamma$  相の生成はオーステナイト安定化元素の Ni の拡散を伴う変態に起因し、Ni 元素の濃化したセル境界近傍が  $\gamma$  相の優先核生成サイトの役割を持つと推察される。この推察は、均一な合金元素分布を持つ焼入材の  $\alpha \rightarrow \gamma$  変態が遅いことと矛盾しない。本研究では、550°C 恒温熱処理時における各相の平衡状態を検討するため、熱処理温度近傍における合金組成の状態図計算を実施した。その結果を、Fig. 11 に示す。Fig. 11(a) に、マルエージング鋼の主成分である Fe-18Ni-9Co (mass%) を Fe-Ni-Co 3 元系状態図の 550°C 等温断面図を示す。この等温断面図から、Ni は  $\gamma$  相に分配し、Co は  $\alpha$  相に分配することは明らかである。すべての合金元素を含めた 6 元系における  $\alpha$  相と  $\gamma$  相の平衡組成の温度に伴う変化を、Figs. 11(b,c) に示す。本熱力学計算に基づき 550°C における各元素の  $\alpha$  相に対する  $\gamma$  相の分配係数 ( $k_{\gamma/\alpha}$ ) を計算すると、 $k_{\text{Ni}/\alpha}^{\text{Ni}} = 8.3$ 、 $k_{\text{Co}/\alpha}^{\text{Co}} = 0.32$ 、 $k_{\text{Ti}/\alpha}^{\text{Ti}} = 17.5$ 、 $k_{\text{Mo}/\alpha}^{\text{Mo}} = 0.18$  であった。したがって、マルエージング鋼の組成においても Ni 元素は  $\gamma$  相を安定化させ、550°C において  $\gamma$  相に分配される。これは、 $\alpha$  相中に比較的高い濃度の Co が検出された結果 (Fig. 9) とも良く一致する。Ni と同様に  $\gamma$  相を安定化させる Ti 元素は 550°C 恒温熱処理後もセル境界上に濃化する傾向を示し (Fig. 10)、 $\gamma$  相の成長に寄与しないことを示唆する。Ti は  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相等の析出相の生成・成長に寄与するためと推察される。以上の結果から、造形体に形成するセル状組織の境界に濃化する Ni 元素が高温における  $\gamma$  相の核生成サイトの役割を果たし、 $\alpha \rightarrow \gamma$  変態を促進すると考えられる。

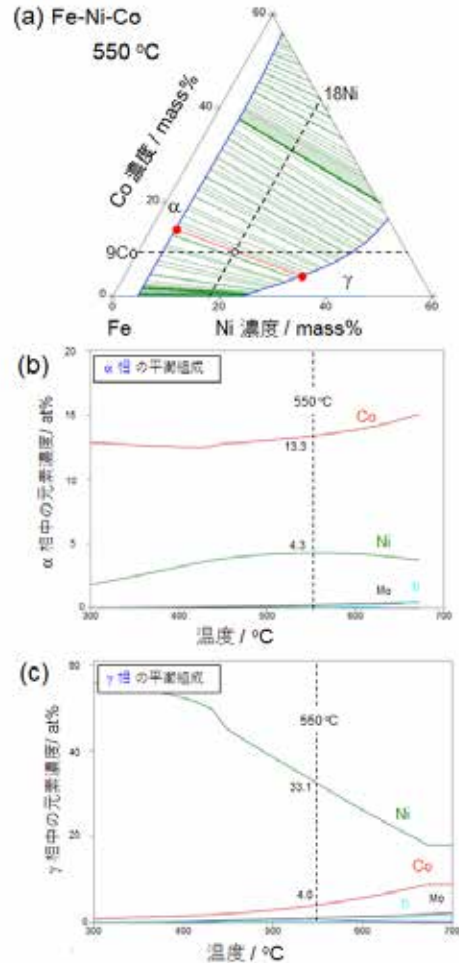


Fig. 11 マルエージング鋼の主成分である Fe-18Ni-9Co (mass%) を Fe-Ni-Co 3 元系状態図の 550°C 等温断面図と Fe-18Ni-9Co-5Mo-1Ti の  $\alpha$  相と  $\gamma$  相の平衡組成の温度に伴う変化

Ni 等の合金元素が濃化したセル状組織 (Fig. 8(a)) は, L-PBF 造形条件に依らず観察された. この結果は,  $\gamma$ 相の急凝固組織に及ぼす L-PBF 造形条件の影響は小さいことを示す. 一方,  $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態挙動は L-PBF 造形条件によって変化する (Fig. 5). 高エネルギー密度 ( $P$ : 230 W,  $v$ : 1.67 m s<sup>-1</sup>) の造形体は, 低エネルギー密度 ( $P$ : 213 W,  $v$ : 2.08 m s<sup>-1</sup>) のものより多くの残留 $\gamma$ 相を含み (Fig. 2), 速い $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を示す. これは, 粉末層への連続的なレーザ照射による加熱履歴が L-PBF 条件に依存して変化するためと考えられる. 高エネルギー密度条件のレーザ照射は造形体を局所的に加熱し, 凝固組織内部の $\gamma$ 相の生成 (造形体の残留 $\gamma$ 相) を促進すると推察される. その結果, L-PBF 造形条件によって造形体の残留 $\gamma$ 相の分布 (Fig. 1(b)) が変化したと考えられる. しかし, L-PBF 条件による残留 $\gamma$ 相の分布状態の変化, 特に熔融池境界近傍における $\gamma$ 相の優先生成機構 (Fig. 2) は現状不明である. 熔融池近傍の SEM/EDS 分析を実施したが, Ni 元素等の濃化は検出されなかった. 今後, L-PBF プロセス条件を活用した $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の制御には, 連続的なレーザ照射に伴う温度履歴と熔融池境界近傍の元素分布の詳細な解析が必要である.

## 謝辞

本研究は, 公益財団法人 JFE21 世紀財団 技術研究助成 鉄鋼技術研究の支援を受けた. ここに特記して感謝の意を表す.

## 参考文献

- [1] W. J. Sames, F. A. List, S. Pannala, R. R. Dehoff and S. S. Babu: International Materials Reviews 61 (2016) 1-46.
- [2] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk and C. Emmelmann: Acta Mater. 117 (2016) 371-392.
- [3] H. Kyogoku and T. Ikesyoji: Zukai Kinzoku 3D-Sekisouzoukei-no-Kiso (Schema: Fundamentals of Metal 3D-Printing), The Nikkan Kogyo Shimbun (2017) (in Japanese).
- [4] H. Kyogoku and T. Ikesyoji: Mechanical Engineering Reviews, 7(1) (2020), 19-00182.
- [5] I. Yadroitsev, I. Yadroitsava and A. Du Plessis: Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals, Elsevier, (2021) 15-38.
- [6] A. Suzuki, R. Nishida, N. Takata, M. Kobashi and M. Kato: Addit. Manuf. 28 (2019) 160-168.
- [7] U.S. Bertoli, A. J. Wolfer, M. J. Matthews, J. P. Delplanque and J. M. Schoenung, Mater. Des. 113 (2017), 331-340.
- [8] D. B. Hann, J. Iammi and J. Folkes: J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011), 445401.
- [9] N. Takata, R. Nishida, A. Suzuki, M. Kobashi and M. Kato: Metals 8 (2018), 440.

- [10] S. A. R. Shamsdini, M. H. Ghoncheh, M. Sanjari, H. Pirgazi, B. S. Amirkhiz, L.
- [11] Y. Bai, D. Wang, Y. Yang and H. Wang: *Mater. Sci. Eng. A* 760 (2019), 105-117.
- [12] F. F. Conde, J. D. Escobar, J. P. Oliveira, A. L. Jardini, W. W. Bose Filho and J. A. Avila: *Addit. Manuf.* 29 (2019), 100804.
- [13] F. F. Conde, J. A. Avila, J. P. Oliveira, N. Schellf, M. F. Oliveira and J. D. Escobar: *Addit. Manuf.* 46 (2021), 102122. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102122>
- [14] CompuTherm LLC: PanIron, Thermodynamic database for multi-component Fe-rich alloys, <https://compuTherm.com/paniron>
- [15] W. Kurz and D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, Third edition, Trans Tech. Publication, Switzerland, (1992).