

レーザー積層造形法による金属間化合物 分散型耐熱アルミニウム合金の創製

地方独立行政法人大阪産業技術研究所

主任研究員 木村貴広

目次

I 研究の概要	
I-1 はじめに	82
I-2 アルミニウム-遷移金属系合金粉末を用いた レーザ積層造形の特徴	83
I-3 各種遷移金属の添加がアルミニウム合金造形体の 組織と高温強度に与える影響	84
I-4 積層造形用耐熱アルミニウム合金の設計	90
I-5 積層造形用耐熱アルミニウム合金造形体の創製と特性評価	94
I-5-1 熱処理型 Al-Mn-Cr 造形体の組織と機械的性質	94
I-5-2 非熱処理型 Al-Cr-Mn-Fe 造形体の組織と機械的性質	100
I-5-3 析出強化型 Al-Cr-Zr 造形体の組織と機械的性質	102
I-6 おわりに	110
参考文献	111
II 主な研究成果	114
III 総括と今後の展望	118
IV 謝辞	119

I . 研究の概要

I-1. はじめに

積層造形法は、3次元CADデータに基づいて一層ずつ積み上げて成形することから、設計自由度の高い加工法として注目されている。近年は付加製造法(Additive Manufacturing: AM)と呼ばれ、試作のみならず複雑形状部品の多品種少量生産にも活用され始めている[1]。金属AMの一種である粉末床溶融結合型のレーザ積層造形法(PBF-LB)は、金属粉末層にレーザ光を照射して瞬時に溶融・凝固させながら構造体を作製する造形法であり、ラティス構造体などの微細形状を精度良く造形できる特長を有する[2, 3]。

アルミニウム合金粉末を用いたPBF-LBは、その低比重・高熱伝導性を活かし、軽量化部材や熱交換器などの熱制御部品への応用が期待されている[4, 5]。これまでの研究では、Al-10mass%Si-0.4mass%Mg (ISO: AlSi10Mg, JIS: ADC3相当)合金などの casting Al-Si系合金粉末を用いたPBF-LB造形体において、相対密度99.5%以上の高密度体を得られている[6-11]。また、Al-Si系合金の造形体は、レーザ照射による急冷凝固の影響を受けて微細なセル状デンドライト組織を呈し、それに起因して優れた機械的性質を示すことが明らかになっている[9-11]。最近では、Al-Mg-Sc-Zr合金(Scalmalloy®) [12-14]やAl-Cu-Ti-B合金(A20X™) [15, 16]などの析出強化型の積層造形用アルミニウム合金が注目されている。Al-Mg-Sc-Zr合金やAl-Cu-Ti-B合金のPBF-LB造形体は時効熱処理により硬度が顕著に上昇し、時効後の造形体は優れた常温強度を示す。しかしながら、これらのAl-Si系合金や析出強化型アルミニウム合金から成る造形体の強度は、150℃以上の高温域において大幅に低下することがわかっている[17, 18]。そのため、高温部材への用途拡大に繋がる素材の耐熱性向上が課題となっている。

本課題研究では、高温部材に適用可能な耐熱アルミニウム合金から成るPBF-LB造形体の創製を目指し、レーザ積層造形法の特長を活かした積層造形用耐熱アルミニウム合金を開発することを目的とした。

I-2. アルミニウム-遷移金属系合金粉末を用いたレーザー積層造形の特徴

著者らの研究グループでは、耐熱性向上のための添加合金元素として遷移金属に着目している。一般に、遷移金属はアルミニウム中の最大固溶限が低く、かつ高温まで安定な金属間化合物を形成する[19]。鋳造や粉末冶金等の従来工法によりアルミニウム-遷移金属系合金を成形した場合、冷却速度が遅いため粗大な化合物を形成し、素材の機械的性質（特に延性）は大幅に劣化する[20]。一方、PBF-LBでは、レーザー照射による急冷凝固のため、極めて速い冷却速度（ $10^5 \sim 10^6$ K/s）で造形できる[21, 22]。そのため、アルミニウム-遷移金属系合金に対して PBF-LB による急冷凝固プロセスを適用した場合、非平衡相や溶質を強制固溶した過飽和固溶体が生成し、造形後の熱処理により高温安定な金属間化合物を微細分散した組織を形成できる可能性がある。このような着想のもと、アルミニウム-遷移金属系合金の PBF-LB により、従来の高温強度を大幅に超える耐熱アルミニウム合金から成る造形体を創製できると考えた。

そこで本研究では、アルミニウム-遷移金属系合金を用いた積層造形用耐熱アルミニウム合金粉末を開発し、その PBF-LB 造形技術を確立することを目的とした。添加する合金元素は、生成する金属間化合物の高温安定性や合金粉末の製造性/コストの観点から、汎用の遷移金属である鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、クロム (Cr)、およびジルコニウム (Zr) を選択した。はじめに、Al-Fe, Al-Mn, Al-Cr 二元合金の PBF-LB 造形体を作製し、その時効挙動、金属組織、および高温強度について系統的に調査することで、各遷移金属による造形体の強化メカニズムの解明に取り組んだ。得られた知見を基に、熱力学計算を援用しながら積層造形用耐熱アルミニウム合金を設計し、開発合金粉末の造形性および造形体の諸特性を評価することで、PBF-LB に適した耐熱アルミニウム合金の創製を試みた。以上のようなアプローチにより、優れた高温強度を有する耐熱アルミニウム合金から成る PBF-LB 造形体の実現を目指した。

I - 3. 各種遷移金属の添加がアルミニウム合金造形体の組織と高温強度に与える影響

本章では、遷移金属の添加がアルミニウム合金造形体の組織と高温強度に与える影響について明らかにするために、鉄、マンガン、クロムを含む Al-3mass%Fe, Al-3mass% Mn, Al-3mass% Cr (以下、合金組成は全て mass% で表記する) 二元合金粉末 (東洋アルミニウム製 N₂ ガスアトマイズ粉) を用いて PBF-LB 造形体を作製し、時効挙動や組織と高温強度の関係を調査した結果[23]について述べる。

はじめに、レーザー照射条件 (出力, 走査速度, 走査間隔) を変化させて試験片を造形し、各合金粉末に対して造形体を高密度化するための最適条件を決定した。造形時の予熱温度は、35 °C とした。本研究における全ての造形には、出力 400 W 級 Yb ファイバーレーザー (スポット径: 約 0.08 mm) を搭載した PBF-LB 装置 (EOS 製 EOSINT M280) を用いた。図 1 に、レーザー照射条件を変化させて作製した各造形体の密度と体積エネルギー密度の関係を示す。体積エネルギー密度 E_d [J/mm³] は、レーザーの出力 P [W], 走査間隔 i [mm], 走査速度 v [mm/s], および積層厚さ t [mm] を用いて下記の式(1)により導出される[24-26]。

$$E_d = P / (i \cdot v \cdot t) \quad (1)$$

低エネルギー密度領域においては、いずれの造形体についても、体積エネルギー密度が増えるに従って密度は増加している。一方、高エネルギー密度領域では、造形体の密度は低下する傾向が認められた。すなわち、各合金の造形体の密度は、一定範囲の体積エネルギー密度条件においてピーク値を示すことがわかる。同様の傾向は、積層造形材として広く用いられている Al-Si 系合金 (AlSi10Mg や AlSi7Mg 合金など) の造形体でも確認されている。著者らの過去の研究[11, 17]から、低エネルギー密度条件では熔融不足による溶け残りのために不定形の空隙欠陥が発生し、高エネルギー密度条件では造形雰囲気中のアルゴンおよび粉末に付着した水分に起因する水素ガスがトラップされることで球状のガスポアが生成することがわかっている。本研究におけるアルミニウム-遷移金属系合金においても同様の現象が起こったことで、密度がピーク値を示したと考えられる。以上の結果を基に、最高密度が達成される条件として、各合金粉末における最適なレーザー照射条件を決定した。

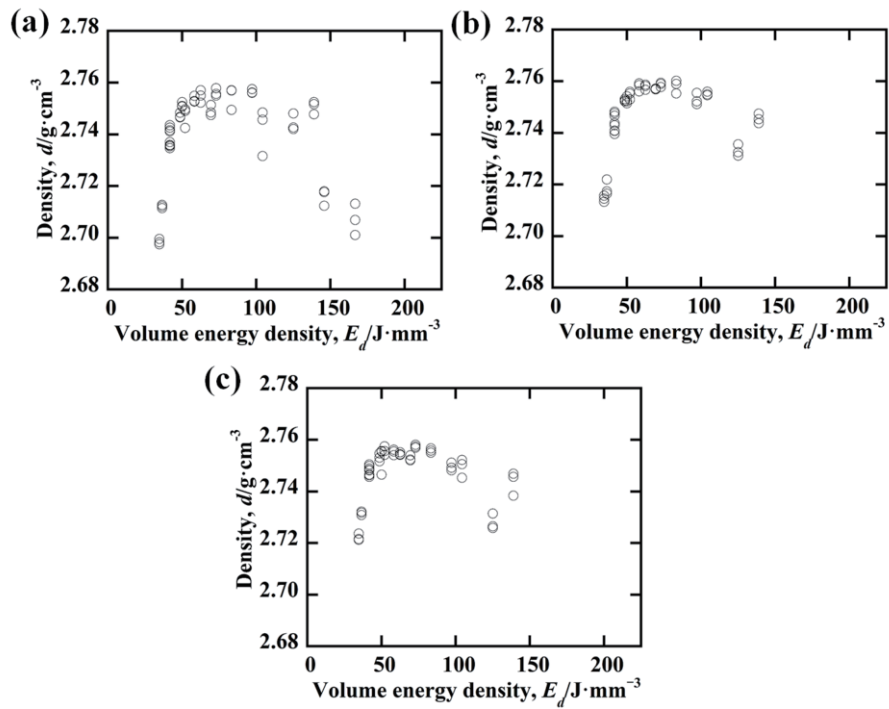


図 1 (a)Al-3%Fe, (b)Al-3%Mn, (c)Al-3%Cr 造形体の密度と体積エネルギー密度の関係[23]

図 2 に、最適条件にて作製した(a)Al-3%Fe, (b)Al-3%Mn, (c)Al-3%Cr 造形体の鉛直断面における光学顕微鏡 (OM) 像 (−1) および X 線 CT 透過像 (−2) 示す。各造形体とも空隙欠陥のほとんどない高密度体であり, OM 像および X 線 CT 透過像を二値化して測定した相対密度はいずれも 99.9%以上であった。このことから, 本研究で用いたアルミニウム–遷移金属系合金は従来の積層造形用 Al-Si 系合金と同様に, 優れた造形性を有することがわかった。

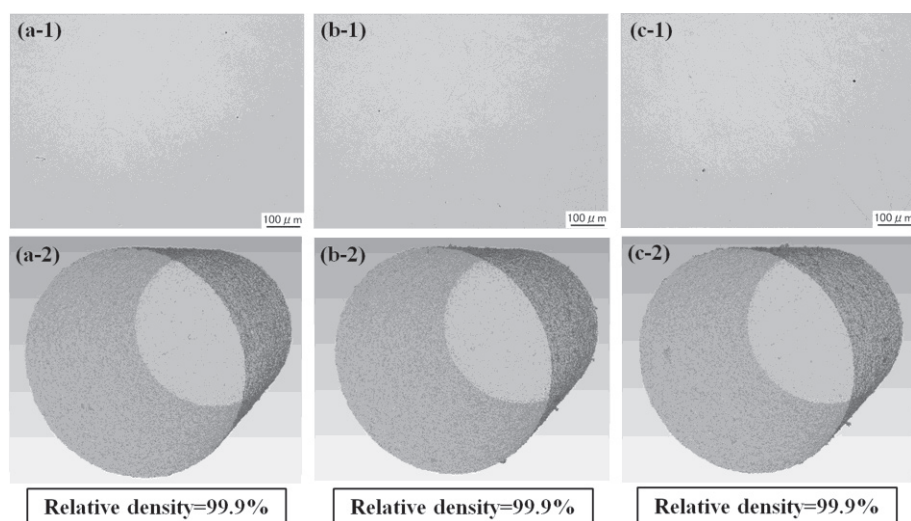


図 2 (a)Al-3%Fe, (b)Al-3%Mn, (c)Al-3%Cr 造形体の鉛直断面における OM 像 (－1) および X 線 CT 透過像 (－2) [23]

図 3 に、時効熱処理による各造形体のビッカース硬度の変化を示す (図中のエラーバーは、5 測定点の最小値と最大値を示す)。なお、時効処理前に溶体化処理は施していない。Al-3%Fe 造形体の硬度は、造形まま材 (As-built) の 65HV から、300 °C の時効処理で約 110HV まで大きく上昇している。Al-3%Mn, Al-3%Cr 造形体の硬度は、いずれも 350 °C～400 °C の比較的高い温度での時効処理により、10～20HV 程度上昇している。各造形体とも時効処理により硬度の上昇が認められ、時効硬化能を有している。このことは、PBF-LB プロセスにおいて、レーザー照射による急凝固の効果で、造形ままの状態では合金中の溶質が α -Al 母相中に過飽和固溶し、時効処理中に析出することで硬化したことを示唆している。以上の結果を基に、最も高い硬度が得られる熱処理条件を各造形体におけるピーク時効条件 (Al-3%Fe : 300 °C×5 h, Al-3%Mn : 400 °C×10 h, Al-3%Cr : 350 °C×5 h) とした。

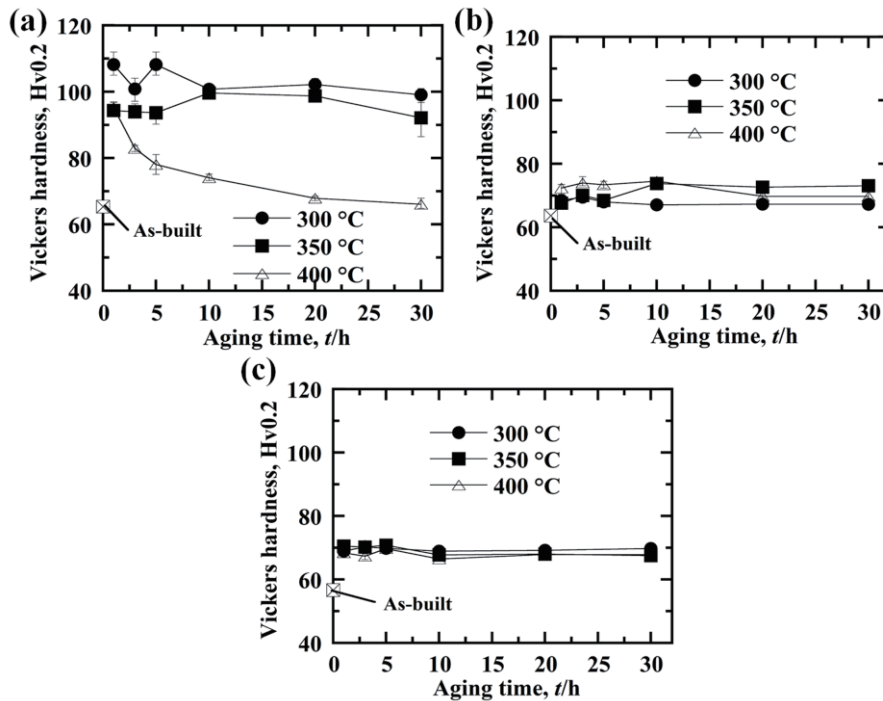


図 3 (a)Al-3%Fe, (b)Al-3%Mn, (c)Al-3%Cr 造形体における時効温度・時効時間とビッカース硬度の関係[23]

図 4 に、ピーク時効処理を施した各造形体（ピーク時効材）の高温引張試験（150～350℃）の結果を示す。同図中に、比較材として積層造形用標準材である AlSi10Mg 造形体の造形まま材の値を併せて示す。引張試験片は、積層方向に対して垂直（90°）方向に造形した円柱素材から旋削して作製した。AlSi10Mg 造形体では、引張強さ、0.2%耐力ともに試験温度の上昇に従って急激に低下しているのに対し、Al-3%Fe, Al-3%Mn, Al-3%Cr 造形体では 250℃ 以上の高温域においても比較的緩やかに低下する傾向を示している（図 4(a)(b)）。特に、Al-3%Fe 造形体は、全温度域において最も高い強度を有している。このことから、アルミニウム合金造形体への遷移金属の添加は、特に高温域での強度低下抑制に有効であることがわかった。一方、高温での破断伸びは試験温度の上昇にともなって低下する傾向が認められる（図 4(c)）。

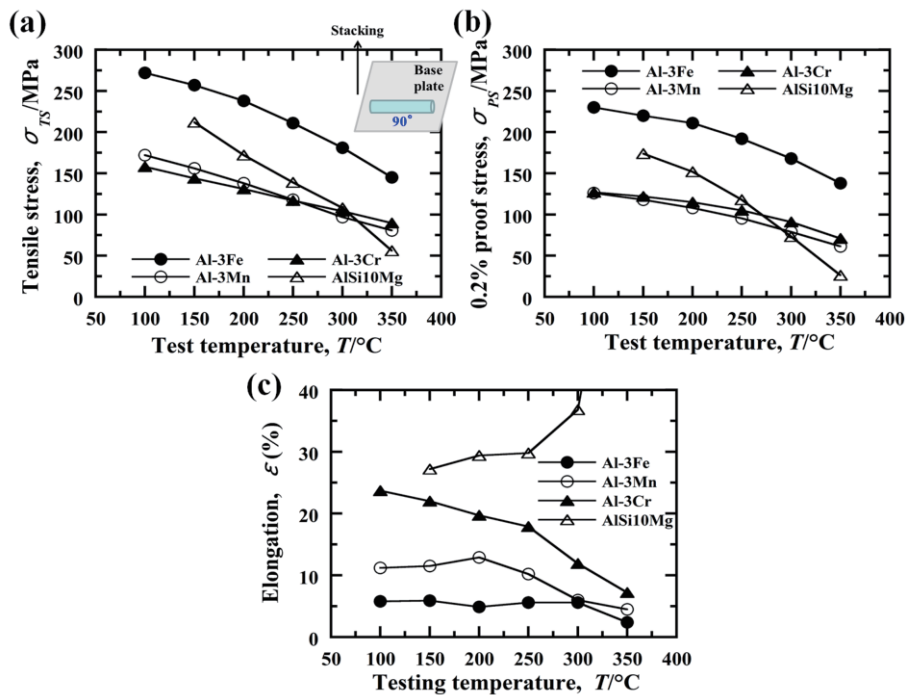


図4 Al-3%Fe, Al-3%Mn, Al-3%Cr (ピーク時効材), および AlSi10Mg 造形体 (造形まま材) の高温引張特性 ((a)引張強さ, (b)0.2%耐力, (c)破断伸び) [23]

図5に、(a)Al-3%Fe, (b)Al-3%Mn, (c)Al-3%Cr 造形体 (ピーク時効材) の水平断面における STEM-BF(bright field)像と制限視野回折像 (−1), および STEM-EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)による元素マッピング像 (−2) を示す。(a)Al-3%Fe 造形体では、ネットワーク状の特徴的な組織形態 (セル状デンドライト) を呈しており、セル境界部には Fe が濃化していることがわかる。セル境界の組織は、 α -Al 母相と特定の方位関係を持たない Al-Fe 系化合物と推定される。(b)Al-3%Mn 造形体では、結晶粒内および粒界に粒状/板状の析出相が認められ、Mn が濃化している。これらは、時効熱処理により析出した Al-Mn 系化合物相 (〜500 nm) である。一方、(c)Al-3%Cr 造形体では明瞭な析出相の存在は確認されなかった。元素マッピング (図5(c-2)) により、クロムは母相中に均一分散していたことから、時効後も α -Al 相中に過飽和固溶していると考えられる。

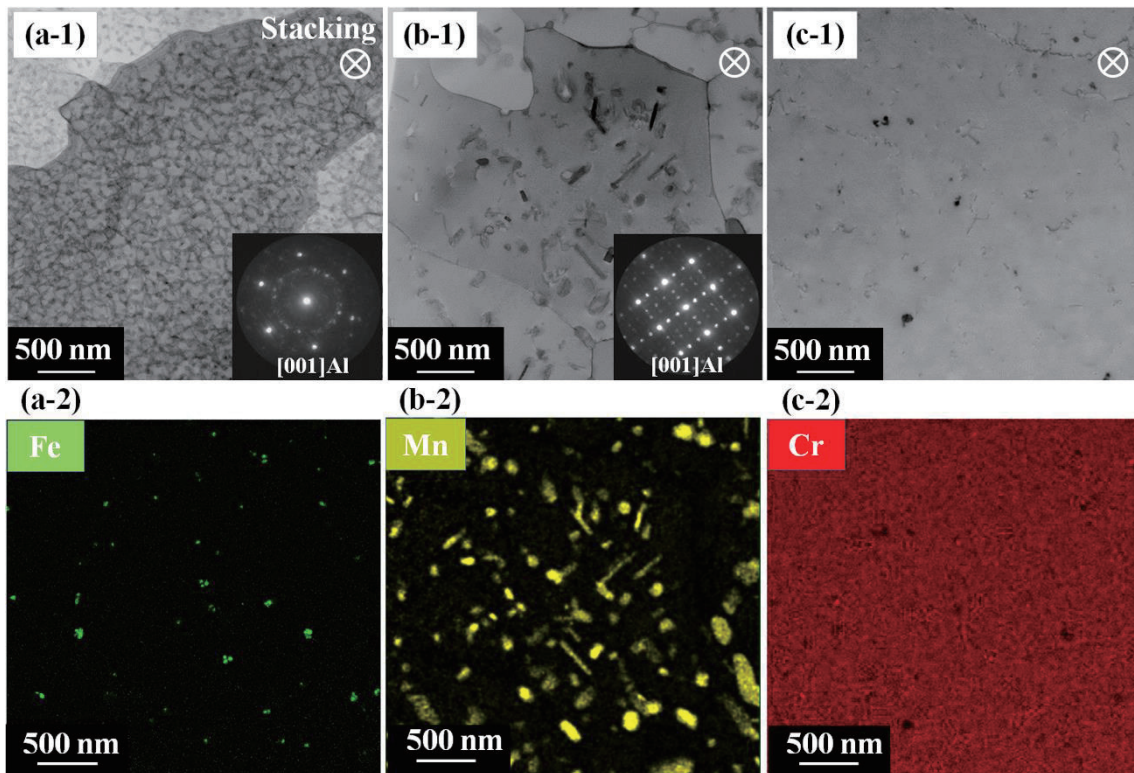


図 5 (a)Al-3%Fe, (b)Al-3%Mn, (c)Al-3%Cr 造形体 (ピーク時効材) の水平断面における STEM-BF 像と制限視野回折像 (－1), および STEM-EDS による元素マッピング像 (－2) [23]

以上の組織観察結果から、各造形体では添加した遷移金属種により主要な強化因子が異なることが示唆される。Al-3%Fe 造形体は、ネットワーク状の Al-Fe 系化合物による組織的複合強化が支配的である。Al-3%Mn 造形体は、Al-Mn 系析出相による分散強化や粒界強化により、高温域において優れた強度を示したと考えられる。Al-3%Cr 造形体では、高温までクロムが安定的に固溶するため、固溶強化が主な強化因子である。一方、高温伸びの低下は、破断後の高温引張試験片の破面観察[23]において結晶粒の形態を示す破面が認められたことから、粒界への遷移金属の濃化および金属間化合物相の形成による粒界破壊に起因すると推定される。

I-4. 積層造形用耐熱アルミニウム合金の設計

前章では、アルミニウム-遷移金属二元合金の組織と高温強度に関する検討結果から、添加する遷移金属によって強化機構がそれぞれ異なることを示した。このことは、各種遷移金属を複合的に添加することで強化機構が相乗的に作用しうることを示唆している。そこで、著者らの研究で得られたアルミニウム-遷移金属系合金の PBF-LB 造形体に関する基礎的知見[12, 15, 18, 23]や過去の急冷凝固粉末を用いた焼結合金に関する文献からの知見[27-29]をベースに、粉末の製造性も考慮しながら、積層造形用耐熱アルミニウム合金を設計した。図 6 に、本研究における耐熱アルミニウム合金の設計プロセス（イメージ図）を示す。

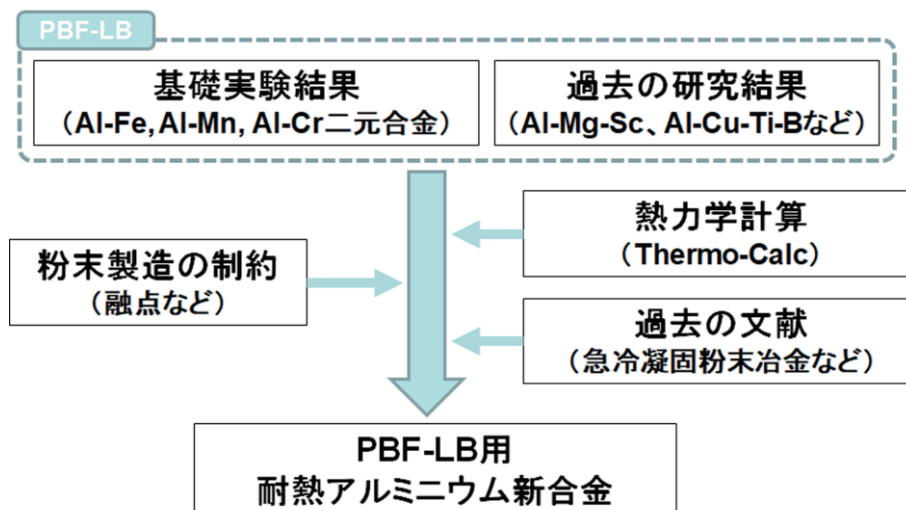


図 6 本研究における合金設計プロセスのイメージ図

本研究における合金設計では、熱力学計算を援用した。例として、図 7 に熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc Ver. 2021a（熱力学データベース：TCAL7，動力学データベース：MOBAL6）を用いて計算した Al-Mn-Cr 合金の(a)Al-8%Mn-xCr 合金の計算状態図および(b)Al-8%Mn-2%Cr 合金の平衡状態における相構成の変化を示す。アルミニウム合金の高温強度向上には、転位の移動を阻害する晶出/析出相や母相中の溶質の固溶量を増やすことが有効と考えられる。図 7(a)の計算状態図からは、合金の液相線温度および構成相に関する情報を参照した。液相線温度が上昇すると粉末の製造が困難になるため、実用化の上での障害となり得る。そのため、汎用のガスアトマイズ設備にて粉末を製造可能な液相線温度を考慮してペー

スとなる組成範囲を検討した。また、過去のアルミニウム-遷移金属合金に関する文献情報を基に、強度向上に有効な化合物相を含有する組成を探索した。図 7(a)では、Cr 添加による構成相の変化はなく、造形物の使用温度あるいは時効熱処理温度範囲に相当する 250~400 °C では、 α -Al 固溶体、 Al_{12}Mn 相および Al_7Cr 相が平衡する。 Al_{12}Mn 相は Al-Mn 系合金における時効強化相として知られている[28]ことから、高強度化の可能性がある組成と判断した。加えて、図 7(b)の相構成図では、使用温度や時効熱処理温度における化合物相の体積分率の予想値を、参考情報として用いた。同図は各化合物のモル濃度を示しているが、各相の結晶構造から体積分率を推定した。

以上のように、熱力学計算から得られた平衡状態での合金の情報を基に、液相線/固相線温度の上昇による粉末の製造性および造形性の劣化、強度向上と延性低下のトレードオフなどのメリット/デメリットを総合的に検討し、開発合金の成分範囲を絞り込んだ。

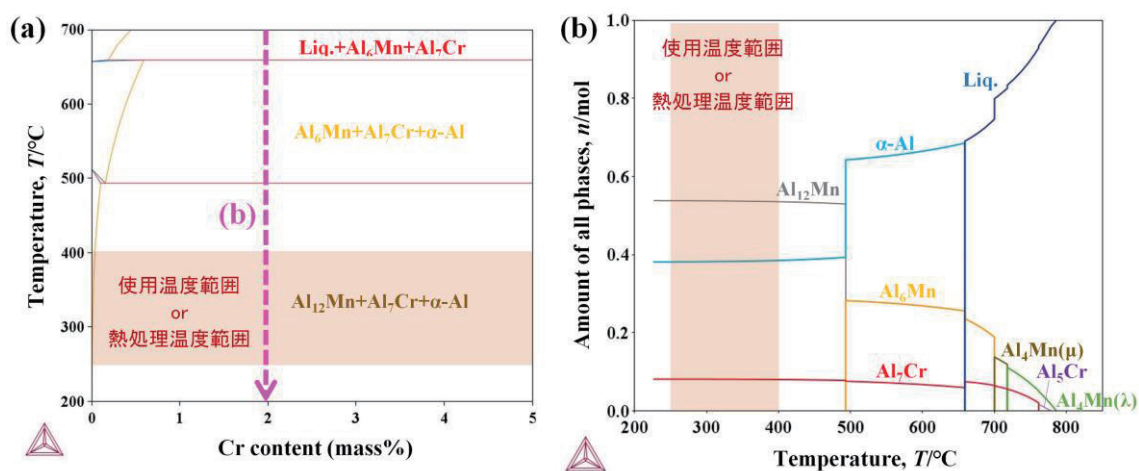


図 7 (a)Al-8%Mn-xCr 合金の計算状態図と(b)Al-8%Mn-2%Cr 合金の平衡状態における相構成の変化

一方、PBF-LB プロセスでは、レーザ照射により局所溶解～急冷凝固する特徴を有するため、アルミニウム合金の PBF-LB 造形体は凝固割れを起こしやすいことが知られている[30]。実際に、2000 系 Al-Cu(-Mg)合金[31, 32]や 7000 系 Al-Zn-Mg 合金[33, 34]などの展伸材用合金を用いた PBF-LB 造形では、凝固割れの発生が報

告されている。凝固割れは、凝固収縮によって引き起こされる引張応力/ひずみが、固液共存状態の合金における強度/延性を超過した際に発生すると考えられている [35, 36]。また、固液共存状態での合金の流動性が悪く、発生した割れに流入（ヒーリング効果）しにくい場合、凝固完了後も割れが残留する [37]。

本研究では、Scheil 凝固計算を用いて凝固割れ感受性を予測し、合金設計時に考慮した。Bozorgi らは、Scheil 凝固シミュレーションにおける末端凝固範囲 (Terminal Freezing Range : TFR) を用いることで、凝固割れ感受性を簡易的に予測する手法を提案している [38]。TFR は、凝固最終段階の特定の固相率間における温度ギャップ (本研究においては、固相率 85%と 95%における温度差とした [39]) により定義される。図 8 に、Thermo-calc を用いて計算した Al-8%Mn-2%Cr 合金の Scheil 凝固シミュレーションの結果を示す。本シミュレーションでは、Solute Trapping Model [40]を適用して、レーザ溶融プロセスでの凝固速度 (10^6 K/s) を模擬した。図 8 より、Al-8%Mn-2%Cr 合金の TFR は 1°C 以下と非常に小さく (凝固割れ感受性の高い 2017 合金では約 70°C 、7075 合金では約 98°C)、凝固割れ感受性は低いと予想される。これは、Al-8%Mn-2%Cr 合金が最終凝固段階 (約 660°C) まで液相のモル分率 (体積分率) が高い状態で凝固が進行するため、固液共存状態の合金が凝固完了直前まで比較的良好な延性と流動性を有するためと考えられる。つまり、本合金は凝固中に発生する収縮ひずみに対して寛容性があり、かつ発生した凝固割れに対するヒーリング性を備えているため、凝固割れを起こしにくいと判定される。加えて、最終凝固段階まで多量の液相が残存し、それが固相線付近で等温的に凝固することで、凝固割れの要因となる収縮応力も小さくなると推定される。

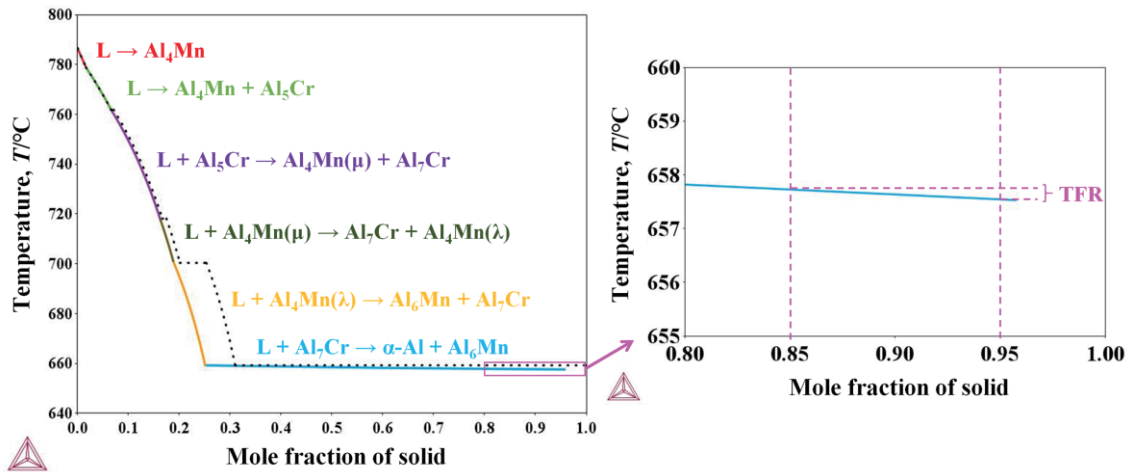


図 8 Al-8%Mn-2%Cr 合金の Scheil 凝固シミュレーション

本研究では、以上のように熱力学計算を援用しながら、9種の合金を設計した。設計した合金粉末を試作し、造形テストおよび造形体の評価を行うことで、実用性を備えた耐熱/高強度合金として、最終的に3種類の積層造形用耐熱アルミニウム合金（熱処理型 Al-Mn-Cr 系合金，非熱処理型 Al-Cr-Mn-Fe 系合金，および析出強化型 Al-Cr-Zr 合金）を開発した[41]。

I-5. 積層造形用耐熱アルミニウム合金造形体の創製と特性評価

本章では、3種類の開発合金粉末を用いて作製した PBF-LB 造形体の組織と機械的性質について調査し、その強化メカニズムについて検討した結果を紹介する。

I-5-1 熱処理型 Al-Mn-Cr 造形体の組織と機械的性質

供試粉末は Al-8%Mn-2%Cr 合金の N₂ ガスアトマイズ粉であり、平均粒径は 27.2 μm である。図 9 に、予熱温度 35 °C にて高密度化を目的に最適化したレーザ照射条件を用いて作製した Al-8%Mn-2%Cr 造形体の(a)鉛直断面における OM 像および(b)X 線 CT 透過像を示す。造形体内部の空隙欠陥は非常に少なく、凝固割れの発生も認められない。断面 OM 像および X 線 CT 透過像から算出した相対密度はいずれも 99.9%以上であり、開発した Al-8%Mn-2%Cr 合金は優れた造形性を有している。

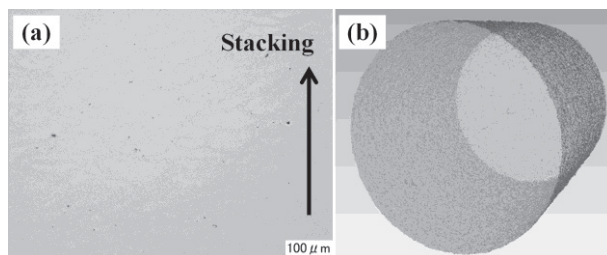


図 9 Al-8%Mn-2%Cr 造形体の(a)鉛直断面における OM 像および(b)X 線 CT 透過像

図 10 に、時効熱処理による Al-8%Mn-2%Cr 造形体のビッカース硬度の変化を示す（図中のエラーバーは、5 測定点の最小値と最大値を示す）。なお、時効熱処理前に溶体化処理は施していない。造形まま材の硬度は 130HV と比較的高いが、時効処理により顕著な硬度の上昇（時効硬化）が認められる。時効温度 300 °C では、時効時間 1 時間で硬度は 145HV までわずかに上昇し、時効時間を 30 時間まで延ばしてもほぼ一定の値を示している。時効温度 350 °C では、時効時間が長くなるに従って硬度は約 200HV まで徐々に上昇している。時効温度 400 °C では、時効時間 1 時間の 185HV から、30 時間の 280HV まで大幅に上昇する傾向を示す。

図 11 に、時効熱処理による Al-8%Mn-2%Cr 造形体の導電率の変化を示す。導電率は同じ試料内で 5 回測定したが、測定誤差や導電率値の変動は確認されなかった。造形まま材の硬度は約 6%IACS であるが、時効処理により導電率は上昇し

ている。また、時効温度が高く、時効時間が長くなるほど、導電率は上昇することがわかる。このことは、レーザ照射による急凝固の影響で母相中に過飽和固溶した溶質元素が、時効熱処理により析出したことを示唆している。

以上の結果から、Al-8%Mn-2%Cr 造形体における時効熱処理条件の候補として HT350 (350 °C×5 h) および HT400 (400 °C×7 h) の 2 条件を選定した。

図 12 に、造形まま材および各時効材の常温引張試験の結果を示す(図中のエラーバーは、測定した 3 つの試験片の最小値と最大値を示す)。試験片は、積層方向に対して平行 (0°) および垂直 (90°) 方向に造形した円柱素材から旋削して作製した。造形まま材では、引張強さ (TS) と 0.2%耐力 (PS) はそれぞれ約 410 MPa と約 320 MPa, 破断伸び (EL) は 0°方向で 15%, 90°方向で 25%であった。ゆえに、造形まま材は強度と延性のバランスに優れた機械的性質を備えている。HT350 時効後、TS と PS は僅かに向上する (+10~50 MPa) が、EL は 0°方向で 8%, 90°方向で 18%まで低下した。HT400 時効材は、弾性変形域で脆性的に破断したため、TS, EL はそれぞれ約 300 MPa, 1%以下と大幅に低下した。以上の結果から、HT350 を Al-8%Mn-2%Cr 造形体における時効熱処理条件とした。

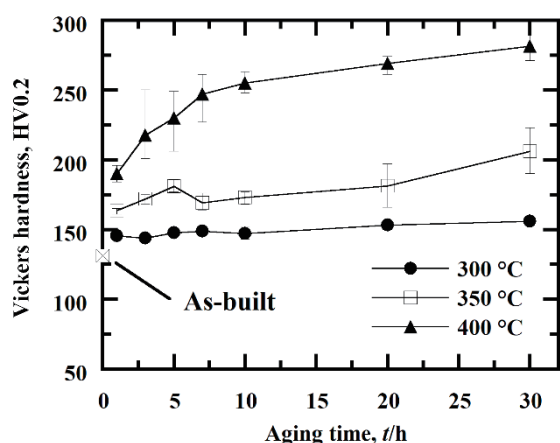


図 10 Al-8%Mn-2%Cr 造形体における時効温度・時効時間とビッカース硬度の関係

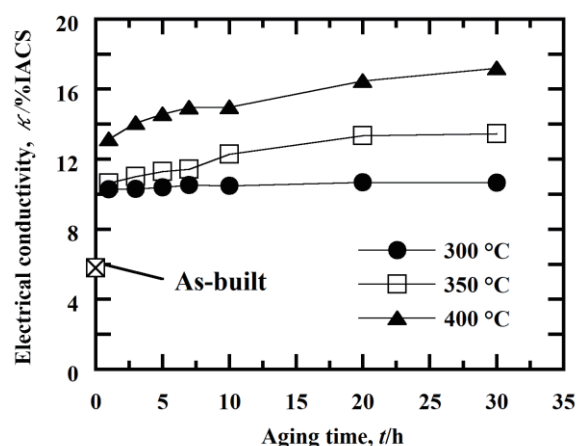


図 11 Al-8%Mn-2%Cr 造形体における時効温度・時効時間と導電率の関係

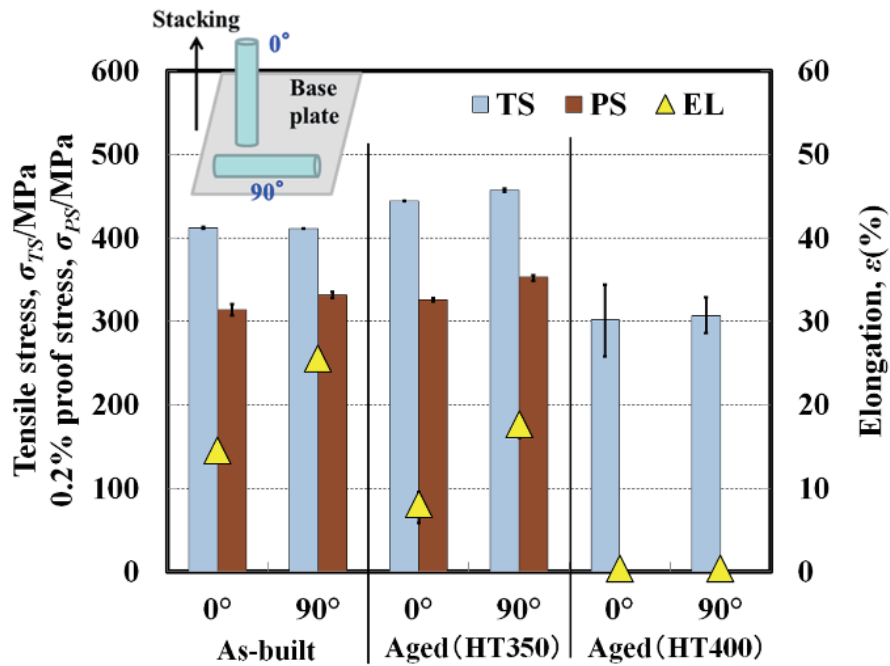


図 12 Al-8%Mn-2%Cr 造形体（造形まま材および時効材）の常温引張特性

図 13 に、HT350 時効材の高温引張試験の結果を示す。同図中に比較材として、AlSi10Mg 造形体の造形まま材、Al-Mg-Sc-Zr 造形体の時効材、および Al-Cu-Ti-B 造形体の T7 材の値も併せて示す。各比較材の TS および PS は、特に 250 °C 以上の高温域において、試験温度の上昇に従って急激に低下している。それに比べて、Al-8%Mn-2%Cr 造形体における TS および PS の低下幅は小さいことがわかる。その結果、Al-8%Mn-2%Cr 造形体は、250 °C 以上の高温域でこれまでにない非常に優れた強度（耐熱性）を有している（TS/PS, 250 °C : 320 MPa/260 MPa, 300 °C : 260 MPa/210 MPa, 350 °C : 210 MPa/160MPa）。Al-8%Mn-2%Cr 造形体の EL は、試験温度 150~250 °C において約 10%とほぼ一定に保たれるが、300 °C で 5%~8%, 350°C で 3%~6%まで低下している。一方で、比較材の EL は試験温度の上昇に従って大きく向上する傾向を示す。

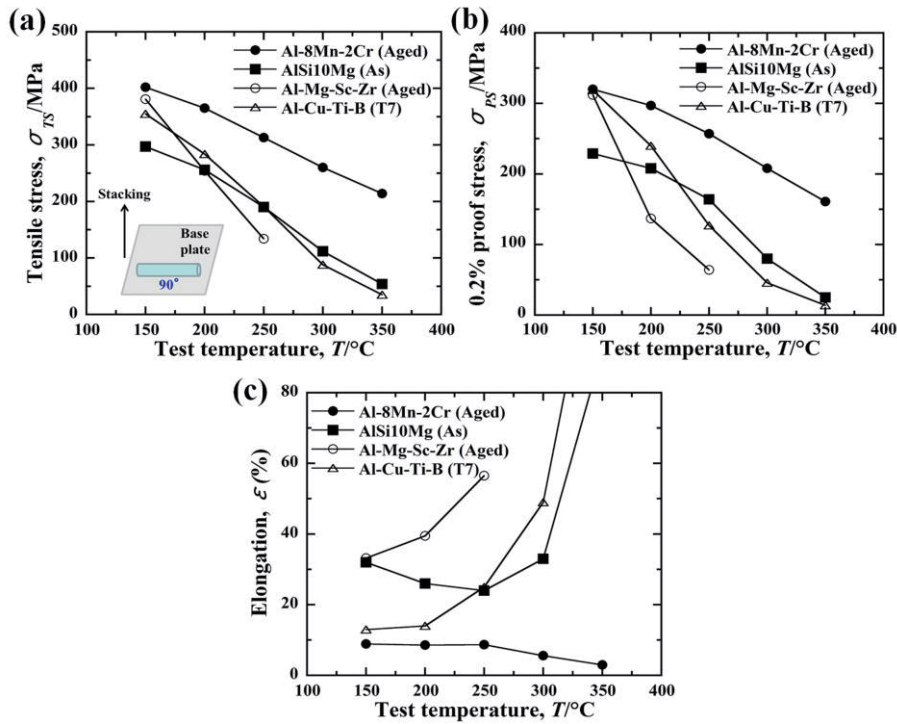


図 13 Al-8%Mn-2%Cr 造形体（時効材）の高温引張特性
 ((a)引張強さ, (b)0.2%耐力, (c)破断伸び)

図 14 に, Al-8%Mn-2%Cr 造形体の HT350 時効材の(a)水平断面と(b)鉛直断面における EBSD-IPF(inverse pole figure)マップおよび(c)水平断面における(001)極点図を示す。図 14(a)より, Al-8%Mn-2%Cr 造形体の結晶粒 (幅 $\sim 30 \mu\text{m}$, 長さ: $50\sim 200 \mu\text{m}$ サイズの柱状晶) は, 従来の Al-Si 系合金の PBF-LB 造形体 (幅 $\sim 15 \mu\text{m}$, 長さ $20\sim 50 \mu\text{m}$) [42]に比べて明らかに粗大であった。また, 柱状晶は溶融池の境界を越えて積層方向 (熱流方向) と平行に伸長した形態を呈しており (図 14(b)), $\{100\}\langle 001\rangle$ 方位 (アルミニウムの優先成長方位である Cube 方位) に強く配向している (図 14(c))。このことは, 凝固時に下層からの結晶方位を引き継ぐエピタキシャル成長が起こったことを示唆している。

図 15 に, HT350 時効材の水平断面における(a)STEM-HAADF(high-angle annular dark field)像, STEM-EDS による(b-1)マンガンおよび(b-2)クロムの元素マッピング像, および(c)制限視野回折像を示す。また表 1 に, 図 15(a)の各位置における α -Al 母相部の STEM-EDS 半定量分析組成を示す。図 15(a)および図 15(b-1)より, セル境界部を中心に, マンガンが濃化した塊状の析出相が認められる。制限視野回折像 (図 15(c)) の解析により, これは時効熱処理により析出した Al_6Mn 相 (Al-Mn 系

合金の平衡相)であると推定され、時効硬化の要因と考えられる。また、マンガンおよびクロムは α -Al 母相中に均一分散しており (図 15(b)), かつ母相中の溶質濃度は平衡状態での固溶限を大幅に超えて粉末での添加量に近い組成を示している (表 1)。これらのことから、時効後においても α -Al 母相中のマンガンおよびクロムの過飽和固溶が継続していることが示唆される。

Al-8%Mn-2%Cr 造形体の高温における組織の安定性は、溶質元素の拡散速度により説明できる。表 2 に、500 °C におけるアルミニウム合金中の各溶質元素の拡散係数[43]を示す。アルミニウム中のマンガンおよびクロムの拡散係数は、汎用の析出強化型アルミニウム合金に添加されるケイ素、マグネシウム、銅および亜鉛等の拡散係数に比べて大幅に小さい。ゆえに、本研究における時効熱処理条件では、拡散が遅いためにマンガンとクロムの固溶が時効後も維持されたと考えられる。加えて、マンガンの拡散によるさらなる析出とオストワルド成長による析出相の粗大化が起こりにくかったため、 Al_6Mn 相は高温でも安定的に分散して存在できた (すなわち、過時効になりにくかった) と推定される。

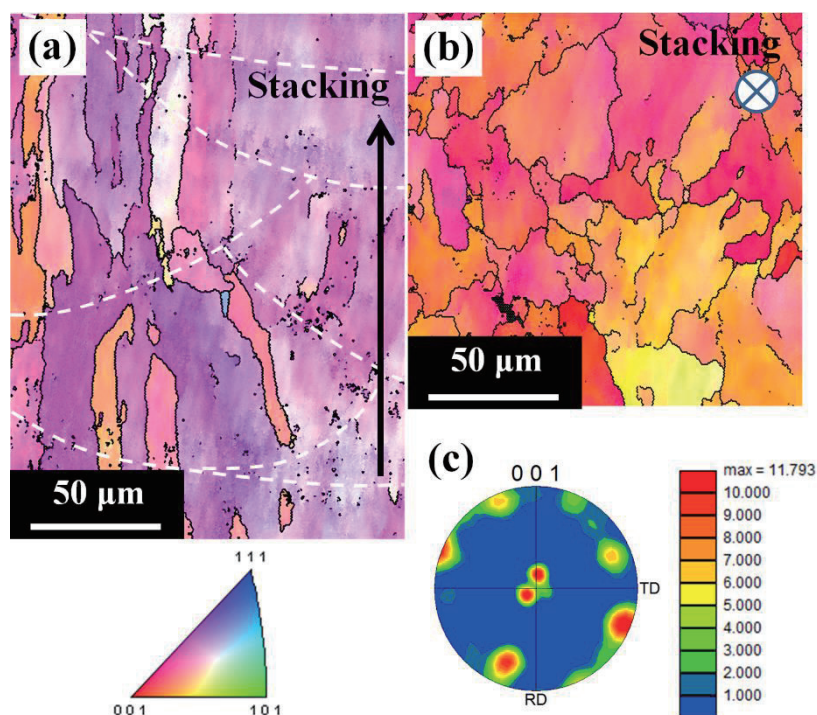


図 14 Al-8%Mn-2%Cr 造形体 (時効材) の(a)鉛直断面と(b)水平断面における EBSD-IPF マップおよび(c)水平断面における(001)極点図

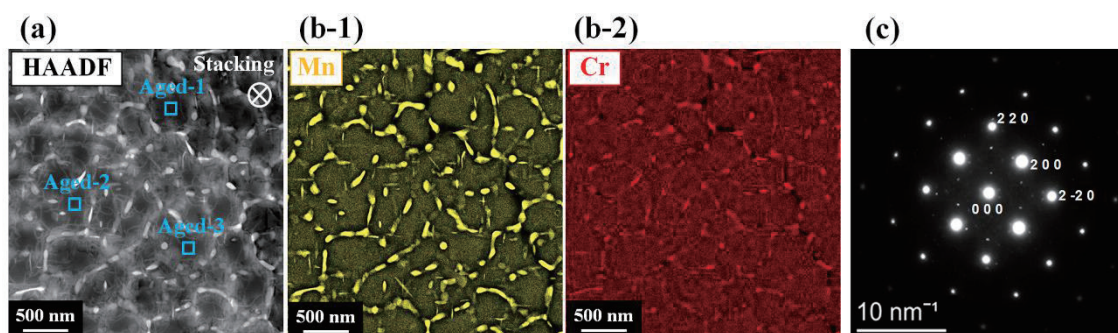


図 15 Al-8%Mn-2%Cr 造形体（時効材）の水平断面における(a)STEM-HAADF 像，(b-1)マンガンと(b-2)クロムの STEM-EDS 元素マッピング像，および(c)制限視野回折像

表 1 Al-8%Mn-2%Cr 造形体（時効材）の α -Al 母相部（図 15(a)）における STEM-EDS 半定量分析組成

Semi-quantitative chemical composition (mass %)				
Position	Mn	Cr	Al	Others
Aged-1	6.4	2.0	89.8	1.8
Aged-2	6.6	1.9	89.7	1.9
Aged-3	6.5	1.9	89.6	2.1

表 2 500 °C におけるアルミニウム合金中の各溶質元素の拡散係数[43]

Elements	Diffusion coefficient (m^2/s)
Mn	6.9×10^{-17}
Cr	8.8×10^{-19}
Mg	1.1×10^{-13}
Si	1.3×10^{-13}
Cu	4.2×10^{-14}
Zn	1.9×10^{-13}

以上の組織観察結果より，Al-8%Mn-2%Cr 造形体の主な強化因子は，時効後も α -Al 母相中に過飽和固溶していたマンガンおよびクロムによる固溶強化と考えられる。マンガンやクロムは，アルミニウムとの原子サイズの差が大きいため，固溶強化能が大きいことが知られている[44]。高温域では，転位の上昇運動や交差すべりが活発になるが，アルミニウム中のマンガンとクロムは強いコトトレル雰囲気

を形成して転位の移動を効果的に妨げるため、高温強度の顕著な向上に寄与する。また、結晶粒界による強化や、時効により析出した Al_6Mn 相による分散強化についても、常温・高温強度の向上に寄与していると考えられる。一方で、金属や合金では、一般に高温変形時にクリープ状の粒界すべりが顕著になることがわかっている[45]。Al-8%Mn-2%Cr 造形体は、強い集合組織を有する粗大柱状晶から成る一方向凝固組織を呈しており、250 °C 以上の高温域において粒界やセル境界でのすべり変形が起こりにくかったため、高温強度の低下が一定程度抑制されたと推定される。

I-5-2 非熱処理型 Al-Cr-Mn-Fe 造形体の組織と機械的性質

供試粉末は Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 合金の N_2 ガスアトマイズ粉であり、平均粒径は 27.6 μm である。図 16 に、予熱温度(a)35 °C および(b)200 °C にて作製した Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 造形体の外観写真および鉛直断面における OM 像を示す。予熱温度 35 °C (図 16(a)) では、積層方向と垂直に層間剥離によるクラックが認められる。これは、PBF-LB プロセス中に発生した熱歪みに起因する残留応力により、積層加工で形成した熔融池の境界部から剥離することで発生した割れである。予熱温度 200 °C にて作製した造形体 (図 16(b)) では、高温での予熱により、プロセス中に生じる熱勾配が小さくなったことで熱歪みが抑制されたため、クラックの発生を回避できた。200 °C 予熱条件にて得られた造形体の相対密度は 99.9%以上であり、本合金の造形体についても緻密化が達成された。

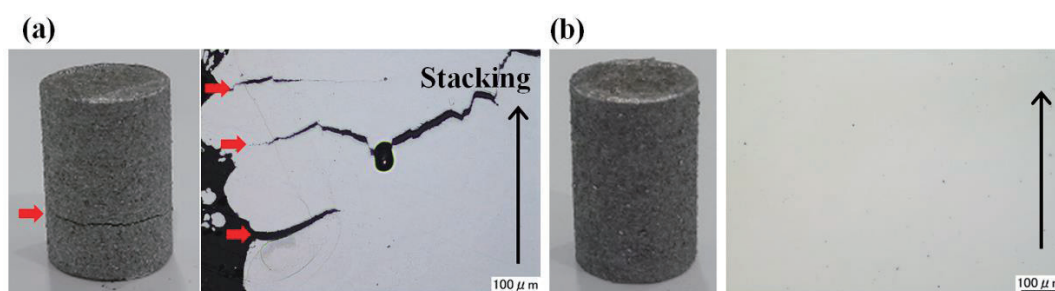


図 16 予熱温度(a)35 °C および(b)200 °C にて作製した Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 造形体の外観写真および鉛直断面における OM 像

図 17 に、Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 造形体 (造形まま材) の高温引張試験の結果

を示す。Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 造形体の強度 (TS および PS) は、造形ままの状態でも前節の Al-8%Mn-2%Cr 造形体の時効材 (図 13) とほぼ同等であり、250 °C 以上の高温域において優れた高温強度を有している。一方、EL は試験温度の上昇に従って徐々に増加する傾向を示しており、試験温度 300 °C 以上の高温域では 10%以上まで向上している。

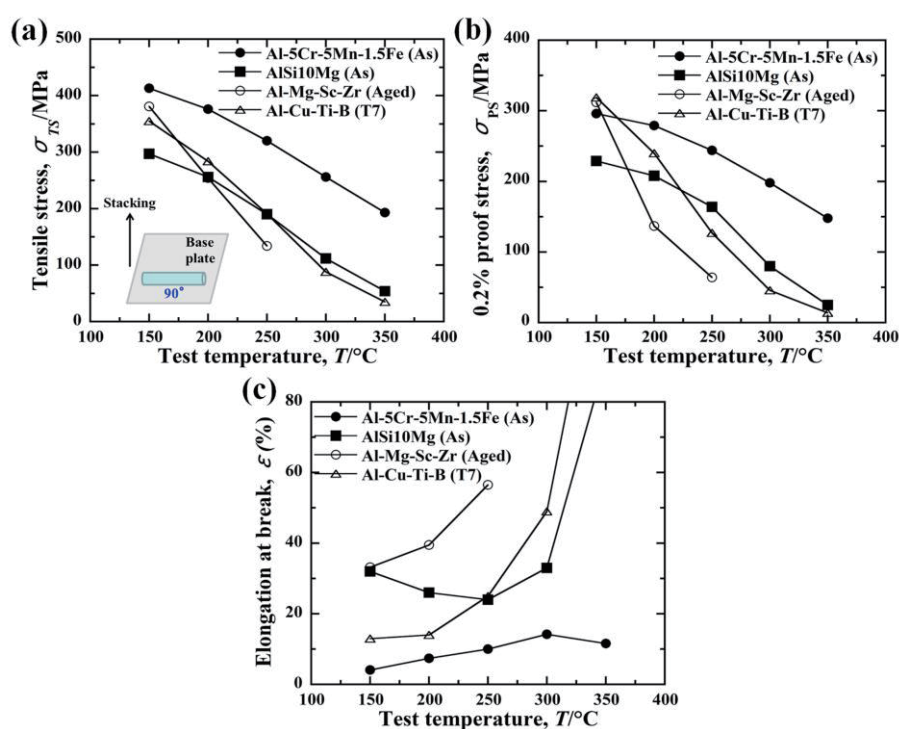


図 17 Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 造形体 (造形まま材) の高温引張特性
(a)引張強さ, (b)0.2%耐力, (c)破断伸び

図 18 に、Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 造形体 (造形まま材) の水平断面における (a)STEM-BF 像および (b)STEM-EDS によるライン分析の結果を示す。図 18(a)より、Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 造形体の微視組織は、微細粒状相 (GR)、塊状相 (MS) および板状相 (PL) の三種類の形態に大別できる。GR は、溶融境界部に存在していることから、凝固初期に生成した晶出相である。MS は、 α -Al 母相中に分布しており、溶融池内部が凝固する際に晶出した初晶と考えられる。PL については、MS と形態の異なる初晶、あるいは PBF-LB の積層プロセスにおける繰り返しの入熱による析出相と推察される。図 18(b)のライン分析により、各相にはいずれもクロムおよびマンガンがほぼ同量含まれているとともに、鉄も濃化している。このことか

ら、図 18(a)で確認された各相は、形態が異なるものの同じ組成をもつ組織である可能性がある。組織形態の変化については、造形時の冷却過程（温度勾配と凝固速度の関係）や繰り返しの入熱により変化したものと考えられるが、現時点の調査結果では明確になっていない。これらの特徴的な組織の形成過程については、今後詳細な分析を行っていく。

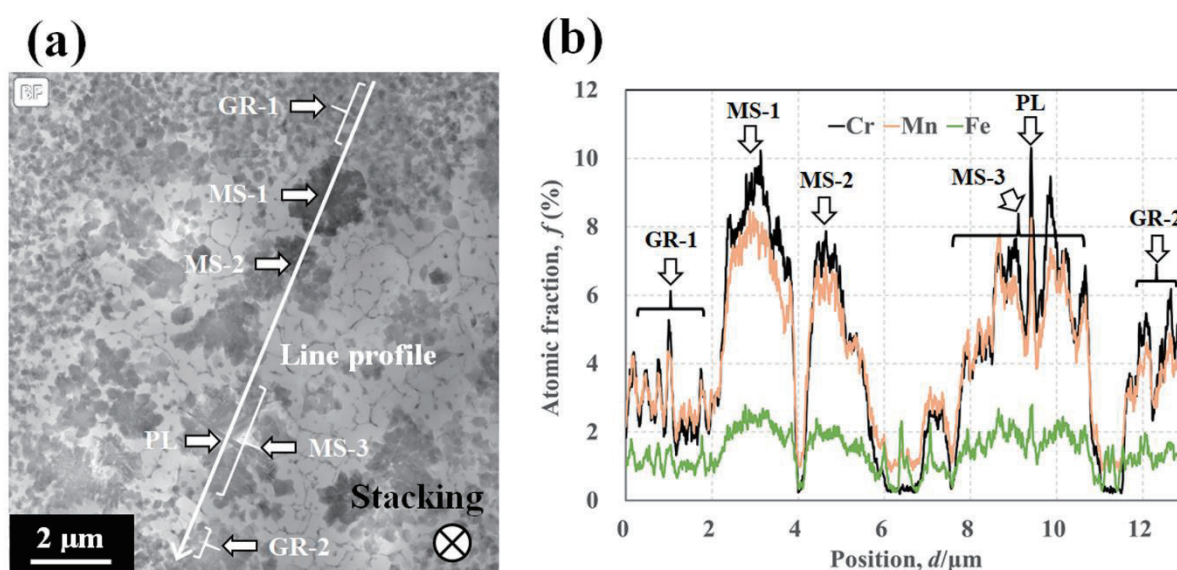


図 18 Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 造形体（造形まま材）の(a)水平断面における STEM-BF 像および(b)STEM-EDS によるライン分析結果

上記の組織観察結果より、Al-5%Cr-5%Mn-1.5%Fe 造形体では、多量に存在している GR, MS, PL などの晶出/析出相による分散強化が主要な強化因子と考えられる。また前節より、PBF-LB による急冷凝固に起因して、クロムやマンガンは母相中に過飽和固溶するため、固溶強化についても高温強度の向上に大きく寄与していると推定される。

I-5-3 析出強化型 Al-Cr-Zr 造形体の組織と機械的性質

供試粉末は Al-4%Cr-1.5%Zr 合金の N₂ ガスアトマイズ粉であり、平均粒径は 28.2 μm である。図 19 に、予熱温度 35 °C にて高密度化を目的に最適化したレーザ照射条件を用いて作製した Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体の(a)鉛直断面における OM 像

および(b)X線 CT 透過像を示す。造形体内部に空隙欠陥はほとんど確認されず、凝固割れの発生も認められない。断面 OM 像および X 線 CT 透過像から算出した相対密度はいずれも 99.9%以上であり、Al-4%Cr-1.5%Zr 合金は優れた造形性を有している。

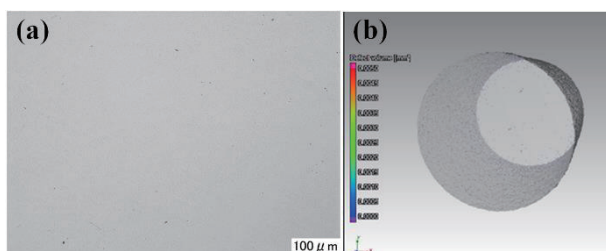


図 19 Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体の(a)鉛直断面における OM 像および(b)X線 CT 透過像[18]

図 20 に、時効熱処理による Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体のビッカース硬度の変化を示す（図中のエラーバーは、5 測定点の最小値と最大値を示す）。なお、時効熱処理前に溶体化処理は施していない。造形まま材の硬度は約 97HV であるが、時効処理により硬度は大きく上昇している。時効温度の上昇に伴って、硬度の増加幅は大きくなっていることがわかる。時効温度 300 °C および 350 °C では、時効時間が長くなるに従って硬度はそれぞれ約 110HV および約 125HV まで徐々に上昇する傾向を示す。時効温度 400 °C では、時効時間 10 時間で急激に上昇してピーク硬度に到達し、それを超えるとわずかに低下している。本研究で得られた硬度の最大値は、400 °C×10 時間のピーク時効条件下で約 130HV である。

図 21 に、時効熱処理による Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体の導電率の変化を示す。導電率は同じ試料内で 5 回測定したが、測定誤差や導電率値の変動は確認されなかった。造形まま材の導電率は、約 10%IACS である。時効温度 300 °C では、導電率の値は時効時間に関係なくほとんど変化していない。時効温度 350 °C および 400 °C では、時効時間が長くなるに従って導電率は上昇する傾向にあり、特に 400 °C においては、時効時間 1 時間の 13%IACS から 30 時間の 17%IACS に大幅に上昇している。前述のように、析出型アルミニウム合金では、時効熱処理中の析出により母相中の固溶量が減少し、導電率が上昇することが一般的に知られている。したがって、時効温度と時効時間の増加に伴う Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体の導電率の上昇は、 α -Al 相中の溶質元素が時効により析出したことを示唆している。

以上の結果から、Al-4%Cr-1.5%Zr 合金におけるピーク時効条件として 400 °C×10 時間を選定し、以降、ピーク時効処理した造形体の機械的性質と微視組織を調査した。

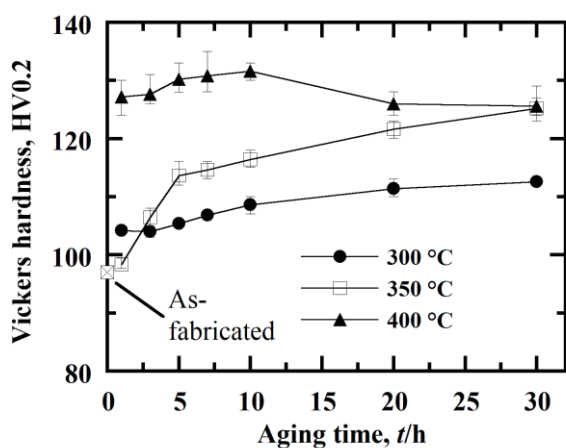


図 20 Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体における時効温度・時効時間とビッカース硬度の関係[18]

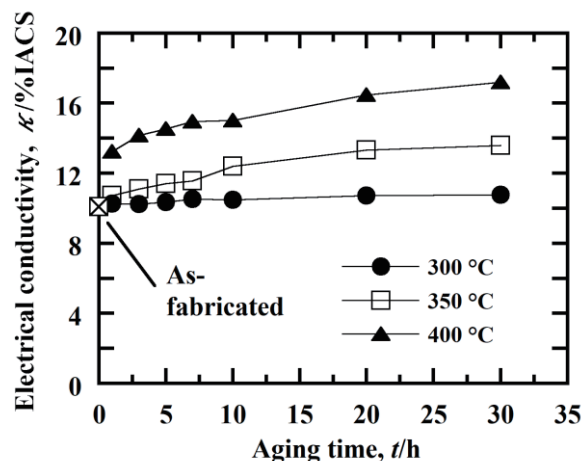


図 21 Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体における時効温度・時効時間と導電率の関係[18]

図 22 に、Al-4%Cr-1.5%Zr 合金の造形まま材 (As) およびピーク時効材 (PA) の常温引張特性を示す (図中のエラーバーは、測定した 3 つの試験片の最小値と最大値を示す)。造形まま材は、300 MPa の引張強さ (TS)、250~290 MPa の 0.2% 耐力 (PS)、および 30% の破断点伸び (EL) を示し、従来の工業用アルミニウム展伸材と同等の優れた延性を有している。ピーク時効材では、TS と PS はそれぞれ 420MPa と 410MPa まで大幅に増加する一方、EL は 12~15% に減少している。ピーク時効材は、従来の 2000 (Al-Cu) 系合金展伸材の時効材に匹敵する PS 値を備えている。

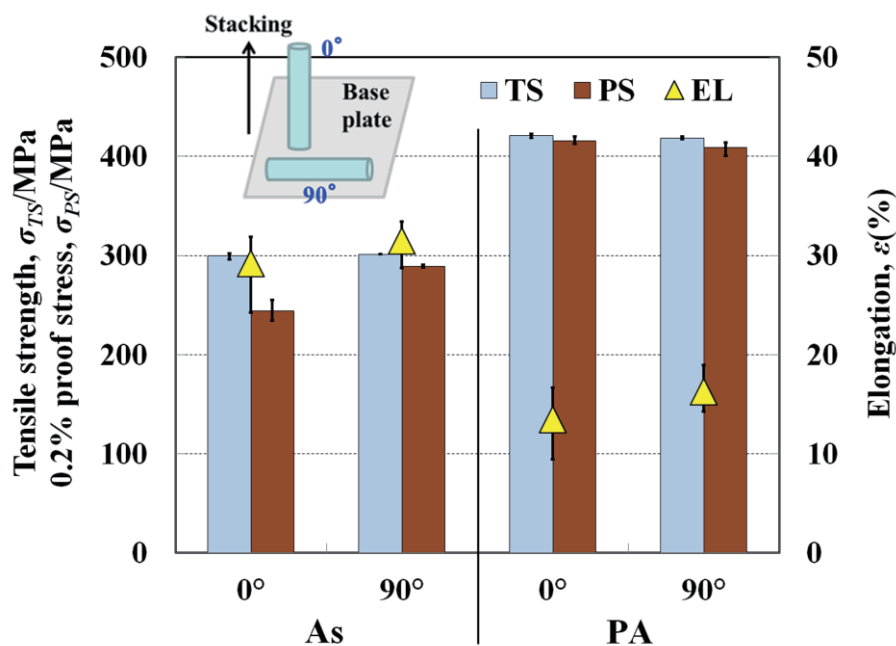


図 22 Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体の造形まま材および時効材における常温引張特性[18]

図 23 に、ピーク時効材の高温引張特性（試験温度 150～350 °C）を示す。同図中に比較材として、AlSi10Mg 造形体の造形まま材の値も併せて示す。ピーク時効材の TS は、試験温度 150 °C での 275 MPa から 350 °C での 110 MPa まで減少している。一方、AlSi10Mg の造形まま材の TS についても試験温度の上昇とともに低下しているが、その値は Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体の値よりも 30～80 MPa 程度低い。PS についても同様に、すべての試験温度で Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体の PS 値の方が、AlSi10Mg 造形体よりも大幅に高くなっている。このことから、Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体（ピーク時効材）が優れた耐熱性を有することがわかる。

Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体（ピーク時効材）の EL は、すべての試験温度において 10%前後とほぼ一定の値を示している。一方、AlSi10Mg 造形体（造形まま材）の EL は、試験温度の上昇に伴って大幅に増加する傾向を示す。

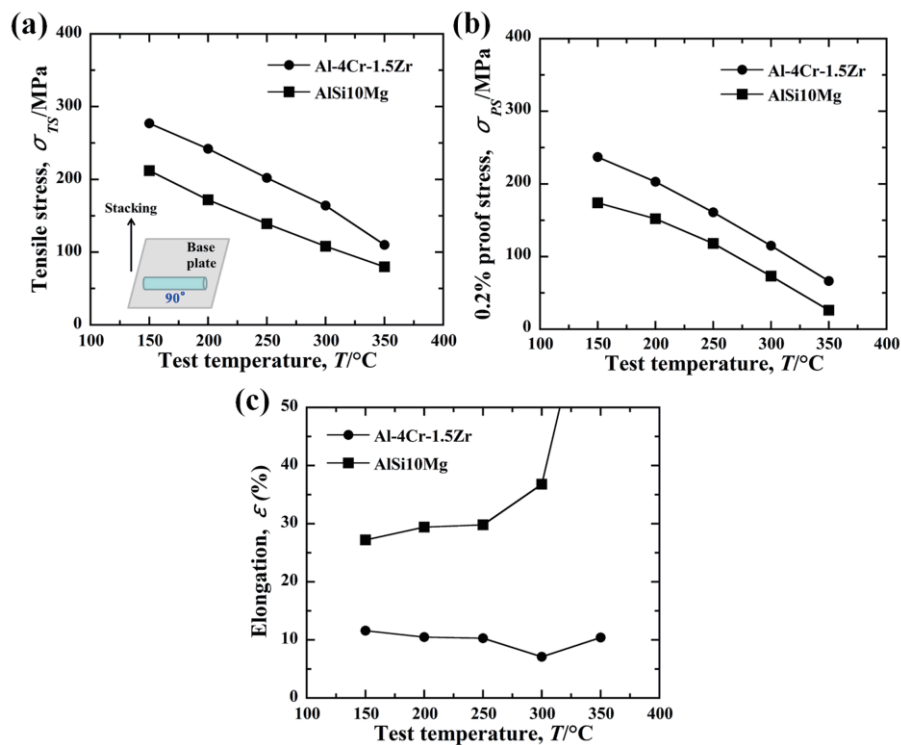


図 23 Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体（時効材）の高温引張特性[18]
 (a)引張強さ, (b)0.2%耐力, (c)破断伸び

図 24 に、(a)造形まま材および(b)ピーク時効材の鉛直断面における EBSD-IPF マップを示す。IPF マップの結晶方位は、断面に対して垂直な方向を表示している。造形まま材、ピーク時効材ともに、熔融池の境界部に生成した微細な等軸晶と、熔融池の内側に放射状に伸長した粗大な柱状晶で構成されている。時効熱処理の前後で結晶粒形態に明瞭な変化は認められない。造形まま材、ピーク時効材いずれにおいても、結晶方位に関する集合組織は確認されなかった。

図 25 に、ピーク時効材の水平断面における(a)STEM-BF 像, (b)STEM-HAADF 像, および(c-1)クロムと(c-2)ジルコニウムの STEM-EDS 元素マッピング像を示す。 α -Al 母相中にはシングルナノメートルオーダーの極めて微細な析出相が認められ (図 25(b)), Zr が濃化していることがわかる (図 25(c-2))。Cr はピーク時効後も全域に分散しているが, Zr とともに比較的粗大な粒状相 (約 100 nm) にも濃化している (図 25(c-1))。図 26 に、 α -Al 母相部の(a)TEM-BF 拡大像, (b)[001]Al 方向から取得した制限視野電子回折 (SAED) 像, および(c)TEM-DF (dark field) 像を示す。TEM-BF 像 (図 26(a)) では、 α -Al 母相中に微細な析出相の存在がわずかに確

認できる（一部について白矢印で表示）。SAED 像（図 26(b)）では， α -Al 母相の fcc-Al に由来する強い回折スポットが観察されるが，それに加えて fcc-Al のスポットをおよそ二分する位置に微細析出相からの比較的弱い超格子反射が認められる。これらの超格子反射によるスポットは，時効熱処理によって析出した fcc 型の規則相によるものであり，上記の微細析出相が fcc 型 $L1_2$ 構造であることを示唆している。また，同超格子スポット（点線で表示）を用いて取得した TEM-DF 像（図 26(c)）より，微細析出相のサイズが 5 nm 以下であり， α -Al 母相中に均一に分散していることがわかる。図 27 に，微細析出相周辺の高分解能 TEM-BF (HRTEM-BF) 像を示す。逆格子空間において，微細析出相の格子間隔は fcc-Al 母相のおよそ半分であり，このことは α -Al 相 (fcc) と微細析出相 ($L1_2$) の結晶整合性が極めて高いことを示している。

以上の組織観察/分析結果を考慮すると，図 25～27 で観察された微細析出相は $L1_2$ -Al₃Zr 相と推定される。Al-Zr 系合金に関する過去の研究[46]では， $L1_2$ -Al₃Zr 相と fcc-Al 母相の格子定数のミスフィットは約+0.7%と僅かであり，非常に高い整合性を有していることが報告されている。

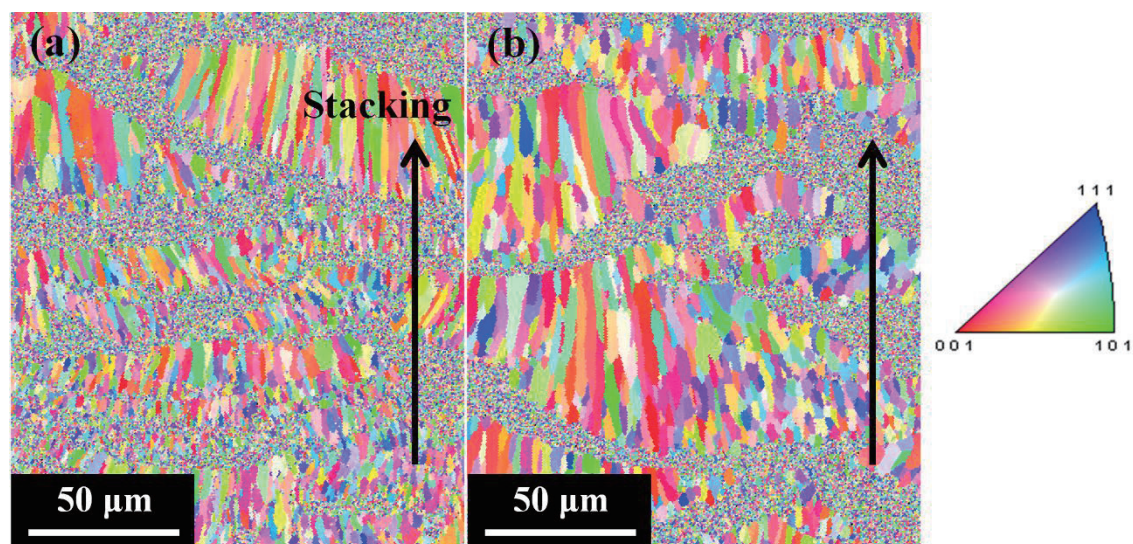


図 24 Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体の(a)造形まま材および(b)ピーク時効材の鉛直断面における EBSD-IPF マップ[18]

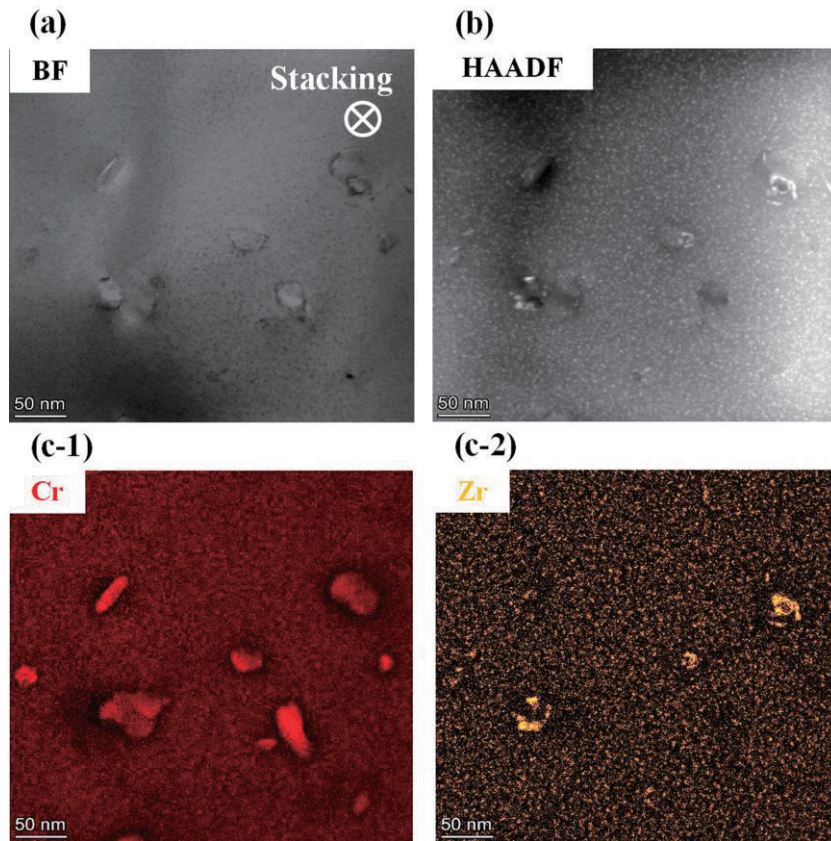


図 25 Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体（ピーク時効材）の水平断面における(a)STEM-BF 像，(b)STEM-HAADF 像，および(c-1)クロムと(c-2)ジルコニウムの STEM-EDS 元素マッピング像[18]

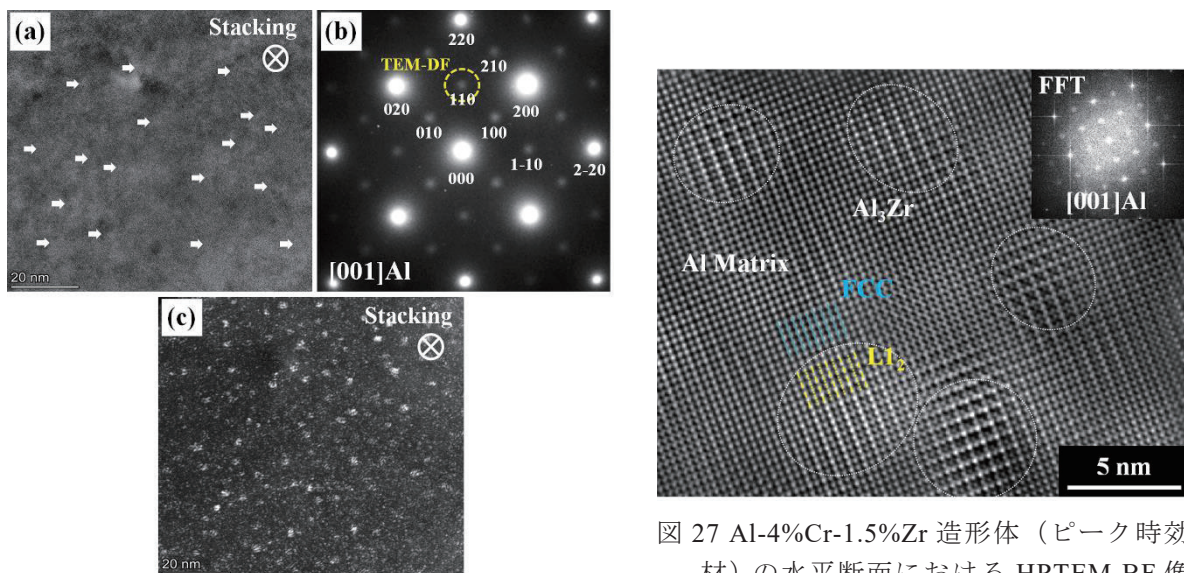


図 26 Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体（ピーク時効材）の水平断面における(a)TEM-BF 像，(b)SAED 像，および(c)TEM-DF 像[18]

図 27 Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体（ピーク時効材）の水平断面における HRTEM-BF 像 [18]

以上の組織観察結果から、Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体のピーク時効材における主要な強化因子は、 α -Al 母相中に微細分散した $L1_2$ - Al_3Zr 相による析出強化と考えられる。 $L1_2$ - Al_3Zr 相は、 α -Al 母相と結晶学的に強い整合性を有し (図 27)、かつサイズは 5 nm 以下 (図 26) であることから、転位運動に対して有効な障害となり得る [47]。一方、図 25(c-1)の STEM-EDS 元素マッピングより、Cr は時効後も α -Al 母相に均一分散していることから、母相中に過飽和固溶していることが示唆される。I-5-1 でも述べたように、レーザ照射による急凝固の影響で母相中に過飽和固溶した Cr は拡散が遅いため、時効後においても固溶が維持される。さらに、Al と Cr の原子サイズの差は大きく、Cr は有効な固溶強化元素として作用する。ゆえに、Cr による固溶強化は、Al-4%Cr-1.5%Zr 合金の造形まま材、ピーク時効材いずれにおいても、強化に寄与していると推定される。加えて、図 24 で観察された微細な等軸晶による微細化強化 (粒界強化) も、時効前後の造形体において有効な強化因子として作用したと考えられる。

図 23 より、Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体のピーク時効材の高温強度は AlSi10Mg 造形体の造形まま材よりもかなり高かったが、I-5-1 で述べたように、過飽和固溶した Cr による固溶強化は、高温域においても有効な強化因子として作用するため、高温強度の改善に繋がったと考えられる。一方、Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体における高温強度の低下傾向 (温度上昇に伴う強度の低下割合) は、AlSi10Mg 造形体と概ね同様であった。このことは、Al-4%Cr-1.5%Zr 合金のピーク時効材における主要な強化因子である Al_3Zr 相が、高温域では有効ではない可能性を示唆している。すなわち、高温域では転位の上昇運動や交差滑りが盛んになるため、微細な Al_3Zr 相を容易に乗り越えられるため、強化に寄与しなかった可能性がある。今後、更なる分析調査を行い、Al-4%Cr-1.5%Zr 造形体における強化メカニズムの解明を目指す。

I-6. おわりに

本研究では、PBF-LBにおける急冷凝固プロセスを活用して、優れた高温強度（耐熱性）を有するアルミニウム-遷移金属系合金から成る PBF-LB 造形体を開発した。

I-1 およびI-2 では、本研究の背景について述べるとともに、アルミニウム-遷移金属系合金を用いたレーザ積層造形による耐熱性向上のためのアプローチについて概説した。

I-3 では、アルミニウム-遷移金属二元合金（Al-Fe, Al-Mn, Al-Cr）粉末を用いて PBF-LB 造形体を作製し、その時効挙動、高温強度、および微視組織について調査した。その結果、遷移金属の添加により造形体の高温強度は向上し、添加する遷移金属種に応じて強化メカニズムがそれぞれ異なることを見出した。

I-4 では、I-3 で得られた知見や過去の文献による知見を基に、熱力学計算を援用しながら積層造形用耐熱アルミニウム合金を設計した。設計した合金の試作粉末を用いて造形体を作製し、その評価を行うことで、実用性を備えた 3 種類の積層造形用耐熱/高強度アルミニウム合金を開発した。

I-5 では、開発した積層造形用耐熱/高強度アルミニウム合金粉末を用いて PBF-LB 造形体を創製するとともに、その時効特性、機械的性質、および微視組織について系統的に調査した。いずれの造形体についても、レーザ照射条件を最適化することで相対密度 99.9%以上の高密度体を得られ、優れた造形性を有していることを示した。得られた造形体はこれまでにない極めて優れた高温強度を示し、マルチスケールにおける組織観察/分析により、主要な強化因子が固溶強化、分散/析出強化、および結晶粒界による強化であることを明らかにした。

本研究にて開発した積層造形用耐熱アルミニウム合金粉末を用いることで、高温強度に優れた PBF-LB 造形体が実現できる。これにより、これまでアルミニウム合金の適用が困難であった、250 °C 以上の高温域で耐熱性を求められる部品・部材への新たなアプリケーションを提供できることから、PBF-LB の更なる適用拡大が期待される。

参考文献

- [1] J. O. Milewski: Additive manufacturing of metals, Springer, (2017), 7-33.
- [2] B. Khoda, T. Benny, P. K. Rao, M. P. Sealy, C. Zhou: Laser-Based Additive Manufacturing of Metal Parts, ed. by L. Bian, N. Shamsaei, J. M. Usher, CRC Press, (2018), 239-284.
- [3] S. Sun, M. Brandt, M. Easton: Laser Additive Manufacturing, ed. by M. Brandt, Woodhead Publishing, (2017), 55-77.
- [4] A. Vafadar, F. Guzzomi, A. Rassau, K. Hayward: Appl. Sci., **11**(2021), 1213.
- [5] S. Caba: ATZ Worldw., **122**(2020), 58-61.
- [6] J. G. S. Macias, T. Douillard, L. Zhao, E. Maire, G. Pyka, A. Simar: Acta Mater., **201**(2020), 231-243.
- [7] A. Hadadzadeh, C. Baxter, B. S. Amirkhiz, M. Mohammadi: Addit. Manuf., **23**(2018), 108-120.
- [8] B. Chen, S. K. Moon, X. Yao, G. Bi, J. Shen, J. Umeda, K. Kondoh: Scr. Mater., **141**(2017), 45-49.
- [9] 高田尚記, 小平寛久, 関沢圭人, 鈴木飛鳥, 小橋眞: 軽金属, **67**(2017), 582-588.
- [10] N. Read, W. Wang, K. Essa, M. M. Attallah: Mater. Des., **65**(2015), 417-424.
- [11] 木村貴広, 中本貴之: 粉体および粉末冶金, **61**(2014), 531-537.
- [12] 木村貴広, 中本貴之, 尾崎友厚, 三木隆生, 橋詰良樹, 村上勇夫, 今井宏之: 軽金属, **70**(2020), 467-474.
- [13] Y. Shi, K. Yang, S. K. Kairy, F. Palm, X. Wu, P. A. Rometsch: Mater. Sci. Eng. A, **732**(2018), 41-52.
- [14] A. B. Spierings, K. Dawson, T. Heeling, P. J. Uggowitzer, R. Schaublin, F. Palm, K. Wegener: Mater. Des., **115**(2017), 52-63.
- [15] 藤原昂太, 木村貴広, 中本貴之, 三木隆生, 尾崎友厚: 粉体および粉末冶金, **68**(2021), 450-456.
- [16] F. Belelli, R. Casati, F. Larini, M. Riccio, M. Vedani: Mater. Sci. Eng. A, **808**(2021), 140944.
- [17] T. Kimura, T. Nakamoto: Mater. Des., **89**(2016), 1294-1301.
- [18] T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, T. Miki, I. Murakami, Y. Hashizume, A. Tanaka:

- J. Mater. Res. Technol., **15**(2021), 4193-4207.
- [19] J. M. Sater, S. C. Jha, T. H. Sanders Jr.: Aluminum Alloys-Contemporary Research and Applications, first edition, ed. by A. Vasudevan and R. Doherty, Academic Press, **31**(1989), 409-444.
- [20] 久米裕二, 大田真一郎, 小橋 眞, 金武直幸: 塑性と加工, **54**(2013), 175-180.
- [21] M. Tang, P.C. Pistorius, S. Narra, J.L. Beuth: J. Met., **68**(2016), 960-966.
- [22] Y. Li, D. Gu: Mater. Des., **63**(2014), 856-867.
- [23] T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, T. Miki: J. Alloys Compd., **872**(2021), 159680.
- [24] T. Nakamoto, N. Shirakawa, Y. Miyata, T. Sone, H. Inui: J. Mater. Process. Technol., **209**(2009), 5653-5660.
- [25] H. Gu, H. Gong, D. Pal, K. Rafi, T. Starr, B. Stucker: Solid Freeform Fabrication Symp. Proc., Austin Texas, The University of Texas, USA, 2013, pp. 474-489.
- [26] J. P. Choi, G. H. Shin, M. Brochu, Y. J. Kim, S. S. Yang, K. T. Kim, D. Y. Yang, C. W. Lee, J. H. Yu: Mater. Trans., **57**(2016), 1952-1959.
- [27] 申 熙澤, 菅又 信, 金子純一: 軽金属, **41**(1991), 607-613.
- [28] 金子純一, 村上 雄, 古城紀雄: 軽金属, **39**(1989), 147-166.
- [29] 山内重徳, 渋江和久, 佐野秀男, 伊藤清文, 犬丸 晋: 軽金属, **37**(1987), 704-709.
- [30] J. Zhang, B. Song, Q. wei, D. Bourell, Y. Shi: J. Mater. Sci. Technol., **35**(2019), 270-284.
- [31] M. S. Kenevisi, Y. Yu, F. Lin: Mater. Sci. Technol., **37**(2021), 805-829.
- [32] D. Koutny, D. Palousek, L. Pantelejev, C. Hoeller, R. Pichler, L. Tesicky, J. Kaiser: Materials, **11**(2018), 298.
- [33] T. Qi, H. Zhu, H. Zhang, J. Yin, L. Ke, X. Zeng: Mater. Des., **135**(2017), 257-266.
- [34] N. Kaufmann, M. Imran, T. M. Wischeropp, C. Emmelmann, S. Siddique, F. Walther: Phys. Proc., **83**(2016), 918-926.
- [35] T. Kimura, T. Nakamoto, M. Mizuno, H. Araki: Mater. Sci. Eng. A, **682**(2017), 593-602.
- [36] V. L. Davies: The British Foundryman April, (1970) 93-101.
- [37] A.R.E. Singer, P.H. Jennings: J. Inst. Metals, **73**(1947), 197-212.

- [38] S. Bozorgi, K. Haberl, C. Kneissl, T. Pabel, P. Schumacher: The 4th International Symposium, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), (2011) 113-120.
- [39] M. B. Djurdjevic, R. S. Fetzner: Mater. Sci. Eng. A, **417**(2006), 24-33.
- [40] A. Ludwig: Physica D, **124**(1998), 271-284.
- [41] PCT/JP2021/037590.
- [42] X. Liu, C. Zhao, X. Zhou, Z. Shen, W. Liu: Mater. Des., **168**(2019), 107677.
- [43] 小松伸也, 村松俊樹: 軽金属, **50**(2000), 518-526.
- [44] T. Uesugi, K. Higashi: Comput. Mater. Sci., **67**(2013), 1-10.
- [45] M. F. Ashby: Acta Metall., **20**(1972), 889-897.
- [46] S. K. Makineni, S. Sugathan, S. Meher, R. Banerjee: Sci. Rep., **7**(2017), 11154.
- [47] P. H. L. Souza, C. A. S. Oliveira, J. M. V. Quaresma: J. Mater. Res. Technol., **7**(2018), 66-72.

II. 主要な研究成果

【研究論文】

- 1) T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, T. Miki: Microstructures and mechanical properties of aluminum-transition metal binary alloys (Al-Fe, Al-Mn, and Al-Cr) processed by laser powder bed fusion, J. Alloys Compd., **872**(2021), 159680.
- 2) T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, T. Miki, I. Murakami, Y. Hashizume, A. Tanaka: Microstructural development and aging behavior of Al-Cr-Zr heat-resistant alloy fabricated using laser powder bed fusion, J. Mater. Res. Technol., **15**(2021), 4193-4207.
- 3) T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, T. Miki, I. Murakami, A. Tanaka, Y. Hashizume: Synergistic factors for enhanced high-temperature strength of Al-Mn-Cr heat-resistant alloy fabricated using laser-based powder bed fusion, **submitted to journal**.
- 4) 木村 貴広, 中本 貴之, 尾崎 友厚, 三木 隆生, 橋詰 良樹, 村上 勇夫, 今井 宏之: レーザ積層造形法により作製した Al-Mg-Sc 合金の組織と時効特性, 軽金属, **70**(2020), 467-474.
- 5) 藤原 昂太, 木村 貴広, 中本 貴之, 三木 隆生, 尾崎 友厚: レーザ積層造形により作製した Al-Cu-TiB₂ 合金の機械的性質に及ぼす熱処理の影響, 粉体および粉末冶金, **68**(2021), 450-456.

【解説】

- 1) 木村 貴広: レーザ積層造形法における急冷凝固プロセスを活用した耐熱アルミニウム合金の創製, 軽金属, **in press**.

【特許】

- 1) 特願 2020-171885: 付加製造用金属粉末、これを用いた付加製造物の製

造方法及び付加製造物.

- 2) PCT/JP2021/037590: 付加製造用金属粉末、付加製造物の製造方法及び付加製造物.

【国内学会】

- 1) 木村 貴広, 中本 貴之, 尾崎 友厚, 三木 隆生, 橋詰 良樹, 村上 勇夫, 今井 宏之: レーザ積層造形法により作製した Al-Mg-Sc 合金の機械的性質に及ぼす予熱温度の影響, 粉体粉末冶金協会 2019 年度秋季大会(第 124 回講演大会).
- 2) 木村 貴広, 中本 貴之, 尾崎 友厚, 三木 隆生, 橋詰 良樹, 村上 勇夫, 今井 宏之: Al-Mg-Sc 合金のレーザ積層造形体における時効挙動, 軽金属学会第 138 回春期大会.
- 3) 木村 貴広, 中本 貴之, 尾崎 友厚, 三木 隆生, 橋詰 良樹, 村上 勇夫, 今井 宏之: Al-Mg-Sc 合金のレーザ積層造形体における時効挙動, 軽金属学会第 138 回春期大会.
- 4) 木村 貴広, 尾崎 友厚, 中本 貴之, 三木 隆生, 橋詰 良樹, 村上 勇夫, 今井 宏之: アルミニウム-遷移金属二元合金のレーザ積層造形体における組織と機械的性質, 粉体粉末冶金協会 2020 年秋季大会.
- 5) 藤原 昂太, 木村 貴広, 中本 貴之, 三木 隆生: レーザ積層造形法により作製した Al-Cu-TiB₂ 合金の機械的性質に及ぼす熱処理の影響, 粉体粉末冶金協会 2020 年秋季大会.
- 6) 木村 貴広, 尾崎 友厚, 中本 貴之, 三木 隆生: レーザ積層造形法により作製したアルミニウム-遷移金属合金の時効挙動と高温強度, 軽金属学会第 140 回春期大会.
- 7) 木村 貴広, 中本 貴之, 尾崎 友厚, 三木 隆生, 村上 勇夫, 田中 昭衛, 橋詰 良樹: Al-Mn-Cr 耐熱合金粉末を用いたレーザ積層造形体の高温強

度特性, 粉体粉末冶金協会 2021 年度秋季大会(第 128 回講演大会).

- 8) 木村 貴広, 尾崎 友厚, 中本 貴之, 三木 隆生, 村上 勇夫, 田中 昭衛, 橋詰 良樹: レーザ積層造形法により作製した Al-4%Cr-1.5%Zr 合金の組織形成過程と時効挙動, 軽金属学会第 141 回秋期大会.
- 9) 木村 貴広, 中本 貴之, 尾崎 友厚, 三木 隆生, 村上 勇夫, 田中 昭衛, 橋詰 良樹: レーザ積層造形法により作製した Al-Mn-Cr 耐熱合金の組織と機械的性質, 軽金属学会第 142 回春期大会.

【国際会議】

- 1) T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, K. Sugita, M. Mizuno, H. Araki: Strengthening with increased magnesium content in selective laser melted Al-4Si-Mg ternary alloys, Thermec'2021 (web).
- 2) T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, T. Miki, I. Murakami, Y. Hashizume, A. Tanaka: Superior high-temperature strength of Al-Mn-Cr heat-resistant alloy fabricated using laser powder bed fusion, ICAA18 (scheduled).

【講演】

- 1) 木村 貴広, 中本 貴之, 三木 隆生: アルミニウム合金粉末を用いたレーザ積層造形体における組織と機械的性質の制御, 第 71 回塑性加工連合講演会 (招待講演) .
- 2) 木村 貴広, 藤原 昂太, 中本 貴之, 尾崎 友厚, 平田 智丈: アルミニウム合金粉末を用いたレーザ積層造形技術の開発, ORIST プロジェクト研究報告会「ものづくり現場を支えるロボット・AI 技術と金属積層造形技術」.
- 3) 木村 貴広: アルミニウム合金のレーザ積層造形体における組織と特性の制御, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第 135 回金属物性

研究（招待講演）.

Ⅲ. 総括と今後の展望

本研究では、PBF-LBにおける急冷凝固プロセスを活用して、アルミニウム-遷移金属系耐熱合金から成る PBF-LB 造形体を開発した。アルミニウム-遷移金属二元合金の微視組織と高温強度に関する検討結果から、添加する遷移金属種によって強化メカニズムがそれぞれ異なることを見出した。その結果を基に、熱力学計算を援用しながら積層造形用耐熱アルミニウム合金を設計した。開発した合金粉末を用いて作製した PBF-LB 造形体の機械的性質と組織について系統的に調査した結果、造形体は極めて優れた高温強度を有しており、主要な強化因子が固溶強化、分散/析出強化および結晶粒界による強化であることを明らかにした。本研究にて開発した積層造形用耐熱アルミニウム合金粉末を用いることで、耐熱性が求められる高温部材への PBF-LB の適用拡大が期待される。

最近、アルミニウム合金粉末を用いた金属 AM 造形体を航空機の構造部材、装置用のヒートシンク、自動車の小型連結部品などに応用した事例が報告されているが、対象は一部の特殊な用途に限定されている。本技術が汎用的な加工法として普及していくためには、既存の鋳造材や展伸材と同様に、各種の要求機能を満足し得る多様な積層造形用アルミニウム合金粉末の開発が求められる。それには、金属 AM の特徴を踏まえた材料開発が肝要となる。著者らは現在、各種金属 AM プロセスの熱履歴を考慮した積層造形用アルミニウム合金の開発に取り組んでいる。今後もそれらの研究開発を通じて、アルミニウム合金粉末を用いた AM 技術の発展に貢献していく所存である。

IV. 謝辭

本研究は、2019年度に採択いただいた公益財団法人軽金属奨学会の研究助成「課題研究」により実施されたものです。多大なるご支援のもと、研究を遂行することができました。心より感謝申し上げます。

本研究で使用した粉末材料は、東洋アルミニウム株式会社より提供いただきました。多大なるご協力をいただいた同社パウダー・ペースト事業本部の田中昭衛様、村上勇夫様、村川 拓様、石神健太様、先端技術本部の橋詰良樹様に厚く御礼申し上げます。

また、地方独立行政法人大阪産業技術研究所のメンバー各位には、実験の遂行や結果の解析にご協力いただくとともに、研究を進める上での有用な助言をいただきました。加工成形研究部の中本貴之特殊加工研究室長、藤原昂太主任研究員、三木隆生主任研究員、応用材料化学研究部の尾崎友厚主任研究員に謝意を表します。

最後に、本研究の機会を与えていただきました公益財団法人軽金属奨学会に重ねて御礼申し上げますとともに、貴会の今後の益々のご発展を祈念いたします。

課題研究成果報告書 (2022)

発泡中のソフトプレス加工による発泡アルミニウムの形状付与
転位強化と析出強化を両立したアルミニウム合金の
高強度化プロセスとマイクロメカニクス解析
耐用温度 300℃を実現する鋳造アルミニウム基超合金の設計と
組織形態制御
レーザ積層造形法による金属間化合物分散型耐熱アルミニウム
合金の創製

公益財団法人 軽金属奨学会

〒 541-0056 大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 (御堂筋ダイワビル)

東洋アルミニウム株式会社 内

TEL : (06) 6271-3151

FAX : (06) 6271-9655

URL : <http://www.LM-Foundation.or.jp>

E-mail : lm-foundation@nifty.com

Issued by

The Light Metal Educational Foundation Inc,

c/o Toyo Aluminium K. K.
Midousuji-Daiwa Building,
3-6-8, Kyutaro-machi,
Chuo-ku, Osaka,
541-0056 Japan