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[†]木村 貴広^{1*}・中本 貴之¹・尾崎 友厚¹・三木 隆生¹
橋詰 良樹²・村上 勇夫²・今井 宏之²Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 70, No. 10 (2020), 467-474
© 2020 The Japan Institute of Light MetalsMicrostructures and aging characteristics of Al-Mg-Sc alloy fabricated by selective laser melting[†]Takahiro KIMURA^{1*}, Takayuki NAKAMOTO¹, Tomoatsu OZAKI¹, Takao MIKI¹
Yoshiki HASHIZUME², Isao MURAKAMI², Hiroyuki IMAI²

We investigated the processability and aging characteristics of a selective laser melted (SLM) Al-Mg-Sc alloy. The Al-Mg-Sc SLM specimens were densified with increasing volume energy density in the SLM process. The Al-Mg-Sc SLM specimen, fabricated under the optimum laser scan conditions for densification, had a relative density of more than 99.9%. The Vickers hardness significantly increased by aging heat treatment, and the peak-aging condition was found at 325°C for 4 h. Meanwhile, the hardness could be maintained even after prolonged aging, that is, robust aging behavior was confirmed for aging time. Both the as-fabricated and peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimens showed mixed crystal grain microstructures with equiaxed and columnar crystals. The nanostructure of the peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimen was dispersed single-nano-sized Al₃Sc precipitates in the α -Al matrix, which were generated by aging of the as-fabricated SLM specimen supersaturated with solid solution Sc. In the peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimen, both the tensile strength and 0.2% proof stress significantly increased to 550 MPa and 500 MPa, respectively, equivalent to those of the heat-treated conventional extra-super duralumin. This strengthening was mainly attributed to precipitation hardening of the finely precipitated Al₃Sc phase (L1₂-type), coherent with the α -Al matrix.

(Received June 5, 2020 Accepted August 11, 2020)

Keywords: additive manufacturing (AM); aluminum alloy; mechanical property; microstructure; aging

1. 緒 言

積層造形法は、三次元CADデータから作成したスライスデータに基づいて一層ずつ積み上げて加工する付加製造法 (Additive Manufacturing: AM) である¹⁾。粉末床溶融結合型 (Powder Bed Fusion: PBF) の金属AMの一種である選択的レーザ溶融法 (Selective Laser Melting: SLM) は、金属粉末を原料として、スキージングによる粉末充填およびレーザ照射による溶融を一層ずつ繰り返しながら三次元の金属構造体を造形できる²⁾。

アルミニウム合金粉末を用いたSLMは、その低比重・高熱伝導性を活かし、航空宇宙、自動車や産業機械分野等において、軽量化部材や熱交換器のような熱制御部品への応用が期待されている^{3)~5)}。これまでの研究では、Al-10mass%Si-0.4mass%Mg (AlSi10Mg) 合金^{6)~10)}やAl-7mass%Si-0.3mass%Mg (AlSi7Mg0.3) 合金^{11), 12)}などの鋳造用Al-Si系合金粉末を用いたSLMにより、相対密度99.5%以上の高密度体を得られてい

る。また、Al-Si系合金の造形体は微細なセル状デンドライト組織を呈し、それに起因して良好な機械的性質を示すことがわかっている^{7), 9), 11)}。一方、著者らの過去の研究^{7), 11)}において、Al-Si系合金の造形体は、150°C以上の温度で熱処理すると破断伸びは大幅に向上するものの、強度は急激に低下することがわかった。ゆえに、高温部材への適用や造形体の更なる高強度化のためには、熱処理により強度が向上する熱処理型のSLM用アルミニウム合金が求められている。

スカンジウム (Sc) を添加したアルミニウム合金は、従来の鋳造材や押出材において、熱処理により高温安定かつ微細な析出相を形成して高強度化することが知られており^{13), 14)}、熱処理型のSLM用合金を実現できる可能性がある。最近の研究では、スカンジウムを含有したアルミニウム合金の造形体は、従来のAl-Si系合金造形体とは異なる組織形態を示し、熱処理により特性が変化することが報告されている^{15), 16)}。しかしながら、スカンジウム含有のアルミニウム合金粉末を用いたSLMにおける造形性、造形体の詳細な時効挙動ならびに

[†] 軽金属学会第138回春期大会 (2020年5月) で一部発表¹ 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 (〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野2-7-1) Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology (2-7-1 Ayumino, Izumi-shi, Osaka 594-1157)² 東洋アルミニウム株式会社 (大阪市) Toyo Aluminium K.K. (Osaka-shi, Osaka)

* 責任著者 E-mail: kimurata@tri-osaka.jp

時効前後の組織と機械的性質の関係等については、未だ充分に明らかになっていない。

本研究では、スカンジウムを含有したAl-Mg系合金 (Al-Mg-Sc合金) 粉末を用いて作製したSLM造形体について、その造形性や時効特性を系統的に解明することを目的とした。はじめに、Al-Mg-Sc合金粉末を用いてレーザ照射条件と造形体の密度の関係を調査し、高密度な造形体が得られる最適な条件を探索した。次に、最適条件にて作製した造形体の熱処理による時効挙動を明らかにするとともに、時効処理前後における造形体の組織観察および機械的性質の評価を行った。得られた結果を基に、Al-Mg-Sc合金造形体における組織の形成メカニズムや機械的性質との関係について考察した。

2. 実験方法

造形には、最大出力400 W、ビームスポット径約0.1 mmのイッテルビウム (Yb) ファイバーレーザを搭載したSLM装置 (EOS製EOSINT M280) を使用した。供試粉末は、遠心アトマイズ法により作製した東洋アルミニウム(株)製のAl-4.6%Mg-0.77%Sc (以降、合金組成はmass%で表記する) 合金粉末であり、平均粒径は36.3 μm である。Table 1に誘導結合プラズマ発光分光分析法により測定した粉末の組成を、Fig. 1に粉末のSEM像を示す。

レーザ照射条件最適化のための造形体は直径8 mm×高さ15 mmの円柱試験片とし、レーザ照射条件 (出力、走査速度、走査間隔) をTable 2に示す範囲内で変化させて作製した。積層厚さは0.03 mm一定とした。造形中のチャンバー内はアルゴン雰囲気とし、残留酸素濃度を約0.1%に制御した。造形時の予熱温度は35°Cおよび200°Cとし、造形エリア下部に設置したヒーターを用いて昇温した。レーザの走査方向は、著者らの過去の論文¹⁷⁾に示したように1層ごとに67°回転させた。造形体の密度は、アルキメデス法により測定した。最適条件にて作製した造形体の相対密度は、断面の光学顕微鏡 (OM: Nikon製MA100 L) 像およびX線CT (X-CT: 東芝ITコントロールシステム製TOSCANER-32300 μFP) 透過像を二値化して測定した。X-CT撮影時の管電圧は、230 kVとした。

造形体のマクロ・ミクロ組織は、水平断面 (積層方向に垂直な面) および鉛直断面 (積層方向に平行な面) を鏡面まで研磨し、ケラー氏液を用いて組織を現出させ、OM、走査電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製JSM-6601) および電界放出型走査電子顕微鏡付属の電子後方散乱回折装置 (EBSD: TSL製OIM7.1) により観察した。造形体のナノ組織は、電解放出型透過電子顕微鏡 (TEM/STEM: FEI製Talos F200X) を用いて観察した。TEM観察用の試料は、円柱試験片の水平断面を厚さ約0.1 mmまで機械研磨した後、直径3 mmの円盤状に打ち抜き、電解研磨装置を用いてナイトール電解液中で電解研磨して作製した。TEM観察時の加速電圧は、200 kVとした。

造形体の機械的性質は、ビッカース硬度計 (島津製作所製HMV-G) を用いた硬度試験および万能試験機 (INSTRON製5583) を用いた引張試験により評価した。硬度試験の試験荷

重は、1.961 N (=0.2 kgf; Hv0.2) とした。硬度の測定位置は、造形体の水平断面における任意の7点とし、最大値と最小値を除く5点の平均値を算出した。引張試験時のクロスヘッド速度は、1 mm/min (初期ひずみ速度: $5.56 \times 10^{-4}/\text{s}$) とした。引張試験片は、直径11 mm×長さ105 mmの円柱を積層方向と平行 (0°) および垂直 (90°) 方向に造形し、そこから平行部直径6 mm、平行部長さ40 mmのダンベル状に旋削して作製した。0.2%耐力は、カメラ式伸び計 (iMETRUM製Video Gauge 4 Lite) を用いて取得した公称応力-公称ひずみ曲線 (SSカーブ) より求めた。

造形体の時効熱処理は、大気炉中、250~400°Cの温度域 (25°C刻み) で1~20時間加熱し、その後炉外に取り出して空冷した。なお、時効処理前に溶体化処理は施していない。

3. 実験結果

3.1 レーザ照射条件の探索

レーザ照射条件を探索するため、レーザの出力、走査速度、走査間隔を変化させて、各予熱条件 (35°C, 200°C) にて試験片を作製した。得られた試験片の密度を縦軸に、各レーザ照射条件を基に算出した体積エネルギー密度を横軸とした結果をFig. 2に示す。なお、体積エネルギー密度 E_d (J/mm³) は、 P を出力 (W)、 v を走査速度 (mm/s)、 s を走査間隔 (mm)、 t を積層厚さ (mm) として、以下のように表される¹⁸⁾⁻²⁰⁾。

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

いずれの予熱温度でも、体積エネルギー密度の上昇に従って試験片の密度は増加する傾向にある。体積エネルギー密度が120 J/mm³以上になると、試験片の密度はほぼ一定の値 (2.67~2.68 Mg/m³) に飽和している。また、予熱温度35°Cの

Fig. 1 SEM image of Al-Mg-Sc powder.

Table 2 Experimental range of laser scan conditions.

Layer thickness (mm)	0.03
Laser power (W)	250-350
Scan speed (mm/s)	800-3200
Scan spacing (mm)	0.06-0.14

Table 1 Chemical composition of Al-Mg-Sc powder (mass%).

Mg	Sc	Mn	Zr	Fe	Si	Ti	Al
4.60	0.77	0.48	0.31	0.14	0.07	0.02	Bal.

Fig. 2 Density of Al-Mg-Sc SLM specimens as a function of the volume energy density.

試験片のほうで、予熱温度200°Cよりも低エネルギー密度側で、密度が低くなっている。予熱温度200°Cの試験片では、低エネルギー密度条件でも高い予熱温度のアシストにより溶解が進みやすくなったため、より緻密化が進展したと考えられる。一方、高エネルギー密度条件では、予熱温度の違いによる試験片の密度差は認められなかった。

以上の結果から、高密度な造形体を高速で得られる条件として、本研究における最適なレーザ照射条件を決定した。最適条件の体積エネルギー密度は、予熱温度35°Cおよび200°Cで、それぞれ約125 J/mm³および約97 J/mm³であった。Fig. 3に、各予熱温度の最適条件にて作製した造形体の水平断面におけるOM像および積層方向に垂直な方向から見たX-CT透過像を示す。いずれの造形体についても内部の空隙欠陥はほとんど認められず、緻密な造形体が得られている。これらのOM像およびX-CT像を二値化することにより算出した造形体の相対密度は、いずれも99.9%以上であった。

3.2 造形体の時効特性の調査

3.2.1 時効処理による硬度の変化

各予熱温度における最適条件にて作製したAl-Mg-Sc合金造形体に、各温度4時間の時効処理を施し、ビッカース硬度を測定した結果をFig. 4に示す。図中の各点は硬度の平均値を、エラーバーは平均値を算出した各データにおける最大値および最小値を表す。造形まま材では、予熱温度200°C材（約137 Hv）のほうで、予熱温度35°C材（約111 Hv）よりも高い硬度を示している。時効温度の上昇に従って、いずれの予熱温度の造形体についても硬度は大幅に上昇し、時効温度325

Fig. 3 OM and X-CT cross-sectional images of Al-Mg-Sc SLM specimens.

Fig. 4 Vickers hardness (Hv0.2) of Al-Mg-Sc SLM specimens as a function of aging temperature.

°Cにおいてピーク硬度を示している。350°C以上の時効温度では硬度は減少に転じている。本研究における時効温度範囲では、造形時の予熱温度の違いによる時効挙動の明瞭な差異は認められなかった。

Fig. 5に、時効温度300°C、325°C、350°Cに対して、処理時間を1~20時間で変化させて時効処理した造形体のビッカース硬度を示す。予熱温度（(a)35°C、(b)200°C）による時効挙動の違いはなく、いずれの時効温度でも4時間以内の比較的短時間の時効処理でピーク硬度に到達している。また、ピーク硬度に到達後、20時間の時効処理でも硬度の変化がほとんど

Fig. 5 Vickers hardness (Hv0.2) of Al-Mg-Sc SLM specimens, fabricated at (a) 35°C and (b) 200°C, as a function of aging time.

どないロバストな時効特性を示している。このことは、Al-Mg-Sc 合金造形体が熱的に安定であることを示唆している。

以上の結果から、Al-Mg-Sc 合金造形体のピーク時効条件を 325°C、4 時間に設定した。ピーク時効処理を施した造形体の硬度は約 180 Hv と、SLM 用材料として広く用いられている AlSi10Mg 合金造形体 (100~125 Hv)^{21), 22)} に比べて大幅に高い値を示した。

3.2.2 時効処理前後の引張特性

Fig. 6 に、積層方向に対して垂直 (90°) 方向に作製した造形まま材 (予熱温度 35°C 材, 200°C 材) およびピーク時効材の引張試験による SS カurve を示す。予熱温度 35°C 材では、最大応力は他の試験片よりも劣るものの、優れた延性を示している。予熱温度 200°C 材では、予熱温度 35°C 材に比べて延性は若干低下するが、強度は全体的に向上している。ピーク時効材では、強度はさらに大幅に向上しており、造形時の予熱温度による有意差は認められない。また、いずれの試験片についても、均一伸びの段階で応力の揺動 (セレーション) が明瞭に確認できる。

Fig. 7 に、積層方向に対して平行 (0°) および垂直 (90°) 方向に作製した造形まま材および予熱温度 200°C 材のピーク時効材の引張特性値 (引張強さ TS, 0.2% 耐力 PS, 破断伸び EL) を示す。予熱温度 35°C 材は、0° 方向, 90° 方向ともに TS が約 350 MPa, PS が約 300 MPa と、優れた強度を示す一方、EL も約 25% と従来の展伸材並み²³⁾の延性を示している。予熱温度 200°C 材では、EL は約 20% まで低下するものの、TS および PS は 400 MPa 以上に向上している。これらの結果から、Al-Mg-Sc 合金の造形まま材は強度-延性のバランスに優れている。ピーク時効材では、TS および PS はそれぞれ 525 MPa, 500 MPa まで大幅に向上し、EL についても約 15% を保っている。これらの値は、熱処理を施した超々ジュラルミンの展伸材 (A7075-T6/T7 材)²³⁾に匹敵する特性値であり、極めて優れた強度特性を有する。なお、造形まま材、ピーク時効材ともに 0° 材と 90° 材の引張特性について明瞭な異方性は認められない。

3.3 造形体の組織観察

3.3.1 マクロ・ミクロ組織

Fig. 8 に、造形まま材および予熱温度 200°C 材のピーク時効材の水平および鉛直断面における OM 像を示す。造形まま材、ピーク時効材ともに、水平断面に楕円状、鉛直断面に扇状のマクロ組織が認められる。これらは溶融ビード (レーザの走査痕) であり、予熱温度や時効処理による組織形態の変化は確認されなかった。

Fig. 9 に、造形まま材および予熱温度 200°C 材のピーク時効材の鉛直断面における EBSD-IPF (Inverse Pole Figure) マップを示す。Al-Mg-Sc 合金造形体の結晶粒は、直径 1 μm 前後の微細な等軸晶と熱流方向に沿って放射状に伸長した柱状晶からなっている。なお、予熱温度、時効処理による結晶粒形態の変化は認められなかった。

3.3.2 ナノ組織

Fig. 10 に、予熱温度 200°C 材のピーク時効材の水平断面における微細等軸晶の STEM 明視野像 (STEM-BF) を示す。造形体の凝固組織は、直径 1 μm 前後の微細なセル状組織を呈している。また、数十ナノメートルサイズの粒状組織がセル境界部 (特に、最終凝固部であるセルノード部) およびセル内部の転位線上に多く確認できる。これらの組織について、

Fig. 6 Nominal stress-nominal strain curves of tensile tests in as-fabricated (As) and peak-aged (PA) Al-Mg-Sc SLM specimens.

Fig. 7 Tensile properties of as-fabricated and peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimens (TS: tensile strength, PS: 0.2% proof stress, EL: elongation at break).

Fig. 8 OM images of horizontal and vertical cross-sections in as-fabricated and peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimens.

STEM附属のEDSにより元素マッピングを行った結果をFig. 11に示す。セル内部には、アルミニウム、マグネシウム、スカンジウムがおおむね均一に分布している。粒状組織は、主にケイ素と酸素からなる平滑な相と、鉄、マンガンおよび一部スカンジウムが濃化した不規則形状の相である。

Fig. 12(a)に、Fig. 10のセル内部におけるTEM明視野像(TEM-BF)を示す。セル内の α -Al母相中に、シングルナノメートルサイズの微細粒状相(一部を白矢印で示す)が確認できる。Fig. 12(b)および(c)に、[001] Al方向から取得した同組織の制限視野回折図形を示す。母相のfccアルミニウムに由来する強い回折斑点(b)に加え、それらをおよそ二分する位置に微細粒状相からの弱い超格子反射(c)が認められ

Fig. 9 EBSD-IPF maps of vertical cross sections in (a) as-fabricated at 35°C, (b) as-fabricated at 200°C, and (c) peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimens.

る。超格子反射は、時効処理によるfcc構造からの規則合金相の析出に由来すると考えられるため、上記の微細粒状相は L_{12} 構造を持つことを示唆している。また、 α -Al母相と微細粒状相の結晶構造は、(001)母相// (001)粒状相のcube-cube方位関係を有する。Fig. 12(d)に、 L_{12} 構造由来の回折斑点を用いて観察したTEM暗視野像(TEM-DF)を示す。母相中に、 L_{12} 構造を持つ析出相が微細粒状相として均一分散した組織が明瞭に確認できる。Fig. 13に、STEM-EDSによる元素マッピングの結果を示す。上記の微細粒状相には主にスカンジウムが濃化している。Fig. 14に、粒状相周辺を拡大したSTEM高分解能明視野像(HRSTEM-BF)を示す。 α -Al母相(fcc)と微細粒状相(L_{12})の結晶格子は、強い整合性を有していることがわかる。

ここで、スカンジウムを添加したアルミニウム合金の casting 材に関する過去の研究^{24), 25)}では、時効処理後に生成する析出相はfcc型 L_{12} 構造の Al_3Sc 相(平衡相)であり、その他の非平衡相等の存在は確認されていない。また、 Al_3Sc 相と α -Al母相の格子定数のミスフィットは約+1.3%と、著しい整合性を有することが報告されている²⁶⁾。

以上のことから、Fig. 12の微細粒状相は、 α -Al母相と整合な L_{12} 構造の Al_3Sc 相と推定される。

Fig. 10 STEM-BF image of a horizontal cross section in a peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimen.

Fig. 11 STEM-BF and STEM-EDS elemental mapping images of a horizontal cross section in a peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimen.

Fig. 12 (a) Enlarged TEM-BF image of a horizontal cross section in a peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimen, selected area diffraction pattern indexed based on (b) fcc (α -Al matrix) and (c) $L1_2$ (precipitated phase) crystal structures, and (d) TEM-DF image observed using $L1_2$ diffraction spot.

Fig. 13 Enlarged STEM-BF and STEM-EDS elemental mapping images of a horizontal cross section in a peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimen.

4. 考 察

4.1 造形まま材の組織形成

Fig. 8のOM像にて確認された溶融ビードは、過去に報告されているAl-Si系合金のSLM造形体^{7), 8), 11)}と同様の形態・サイズを呈している。ゆえに、本研究で用いたAl-Mg-Sc合金もマクロな溶融特性についてはこれらの合金と差異はないと考えられる。

Fig. 10のSTEM像で確認された数十ナノメートルサイズの粒状組織は、STEM-EDSによる分析結果 (Fig. 11) より、Al-Fe-Mn (-Sc) 系の金属間化合物およびSi系の酸化物と考えられる。これらの粒状組織は、レーザー照射により溶融-凝固する際、最終凝固部に濃化した溶質元素同士、または造形雰囲気

Fig. 14 HRSTEM-BF image around a precipitated phase in a peak-aged Al-Mg-Sc SLM specimen.

気および粉末中の残留酸素と結びついたことで生成した組織と推測される。一般に、アルミニウム合金中の金属間化合物や酸化物は高温まで安定に存在できることから、造形体における組織の高温安定性に寄与する。Al-Mg-Sc合金造形体の高温特性の調査や上記粒状組織の形成過程の解明については、今後の課題である。

Fig. 9より、Al-Mg-Sc合金造形体の結晶粒は、微細な等軸晶と放射状に形成した柱状晶からなっていた。**Fig. 15**に、レーザーの走査方向と垂直な断面における、Al-Mg-Sc合金造形体の凝固組織の形成メカニズムに関する模式図を示す。レーザー照射により粉末層が溶融すると半円状の溶融ビードが形成される。溶融域の中心部付近に与えられた熱は、熱伝導率の高い既凝固層 (下層) に向かって放射状に伝導する。既凝固層と溶融部の界面では、過冷却による異質核生成により核生成速度が大きくなることで等軸状の凝固組織および結晶粒が形成する。溶融域の中心部に近づくにつれて、溶融境界部付

Fig. 15 Schematic illustration of the microstructural formation mechanism on a cross section perpendicular to the laser scan direction in Al-Mg-Sc SLM specimens.

近に比べて温度勾配 (G) が小さくなるとともに凝固界面の移動速度 (R) は速くなると考えられる。ゆえに、それらの比 (G/R) は小さくなることから、組成的過冷却の発生要件²⁷⁾により熱流方向に沿った放射状の柱状晶が形成される。同様の組織形態はAlSi10Mg合金造形体においても確認されている⁹⁾が、本研究のAl-Mg-Sc合金造形体では、等軸晶の体積分率が非常に高い(全体の半分程度)点に特異性がある。これは、 Al_3Sc 相に起因する異質核生成の効果であると考えられる。Normanら²⁸⁾、Elaginら²⁹⁾は、アルミニウム合金の鋳造材にスカンジウムを添加すると、 Al_3Sc 相が粒状に晶出し、それらが異質核として作用することで核生成サイトが顕著に増加し、微細な等軸状の凝固組織が形成することを報告している。Fig. 16に、熱力学計算ソフトウェアThermo-calc(熱力学データベース:Thermotech社提供Al-DATA 8.0)を用いてCALPHAD法により作成した、(a) Al-Mg-0.77%Sc合金の平衡状態図(横軸:マグネシウム質量濃度)および(b) Al-4.6%Mg-0.77%Sc合金の平衡状態における相構成図を示す。Al-Sc系合金は共晶合金であり¹³⁾、本研究で用いた過共晶組成であるAl-4.6%Mg-0.77%Sc合金(Fig. 16(a)中の点線)が凝固する際、Fig. 16(b)からもわかるように高温側で初期に Al_3Sc 相が晶出し、さらに温度が低下すると $\alpha\text{-Al}$ 相が晶出する。Al-Mg-Sc合金造形体でも同様に、凝固初期に Al_3Sc 相が晶出すると予想される。一般に、熔融金属が凝固する際、異質物は晶出相と整合性がよいほどヘテロ凝固核として核生成サイトになり易いため、核生成速度が顕著に増加することが知られている³⁰⁾。Al-Mg-Sc合金造形体においても、 $\alpha\text{-Al}$ 相に整合である Al_3Sc 相は有効なヘテロ凝固核として作用することで $\alpha\text{-Al}$ 相の核生成を促進し、等軸晶の形成に寄与したと考えられる。その結果、Al-Mg-Sc合金造形体では等軸晶の割合が顕著に増大したと推定される。

Fig. 16 (a) Calculated phase diagram and (b) phase fraction chart of Al-4.6%Mg-0.77%Sc alloy derived by CALPHAD method.

4.2 時効処理による造形体の組織変化

Fig. 12より、ピーク時効材ではセル内の $\alpha\text{-Al}$ 母相中に均一微細分散した微細粒状相が確認され、これらは母相に整合な L1_2 型の Al_3Sc 相であることを示した。 $\alpha\text{-Al}$ 相中のスカンジウムの最大固溶限は0.33mass%程度³¹⁾であることから、上記の微細粒状相はレーザー照射による急冷凝固によりスカンジウムが $\alpha\text{-Al}$ 相中に過飽和固溶し、時効処理によって拡散-析出することで、アルミニウムと化合物を形成したものと考えられる。

ところで、著者らのAl-4%Si-0~2.5%Mg合金のSLM造形体に関する過去の研究³²⁾では、造形まま材の $\alpha\text{-Al}$ 母相中に Mg_2Si 微細析出相の存在は確認されず、強度に対して析出強化はほとんど寄与していないことがわかった。これは、レーザー照射による溶融-凝固直後には溶質元素(ケイ素、マグネシウム)が $\alpha\text{-Al}$ 相中に過飽和固溶するものの、積層プロセスによる繰り返しの入熱で造形中に時効が進行し、過時効状態になったためと考えられた。一方、本研究におけるAl-Mg-Sc合金造形体では、造形まま材でもスカンジウムの過飽和固溶が維持され、その後の熱処理による時効強化が確認された。このことは、アルミニウム中の溶質元素に関する拡散速度の違いによって説明できる。Table 3に、500°Cにおけるアルミニウム合金中の各種溶質元素の拡散係数を示す³³⁾。遷移金属であるスカンジウムは、主な析出強化型アルミニウム合金で添加されるマグネシウムおよびケイ素、銅、亜鉛などに比べると大幅に拡散が遅い。ゆえに、Al-Mg-Sc合金造形体では、積層プロセスによる繰り返しの入熱によってもスカンジウムの長距離拡散および析出が起こりにくく、造形中の時効の進行が抑制されたと推定される。一方、200°Cで予熱した造形まま材では、造形中に継続して長時間高温に晒されるため、スカンジウムの拡散が一定程度進み、 Al_3Sc 相の析出が一部進行したと考えられる。スカンジウムの遅い拡散速度は、組織の安定性にも影響を及ぼすと予想される。Fig. 5より、Al-Mg-Sc合金造形体では10時間以上の時効処理を行っても、350°C以下の時効温度域では過時効にならずに安定して高い硬度を維持した。このことは、スカンジウムの拡散が比較的遅いために、オストワルド成長による析出相の粗大化が起こりにくいことを示している。

4.3 造形体の組織と機械的性質の関係

Fig. 6のAl-Mg-Sc合金造形体のSSカーブでは、造形まま材、ピーク時効材ともに均一伸びの段階で明瞭なセレーションが確認された。アルミニウム合金中のマグネシウムは、平衡状態においても $\alpha\text{-Al}$ 母相中に多量に固溶する³⁴⁾。Fig. 13のSTEM-EDSによる観察結果から、マグネシウムは $\alpha\text{-Al}$ 母相中に均一分布しており、本研究のAl-Mg-Sc合金造形体でもアルミニウム中に固溶していると推定される。ゆえに、セレー

Table 3 Diffusion coefficient of solute elements in aluminum at 500°C³³⁾.

Elements	Diffusion coefficient (m^2/s)
Sc	1.08×10^{-15}
Mg	1.05×10^{-13}
Si	1.30×10^{-13}
Cu	4.22×10^{-14}
Zn	1.88×10^{-13}

ションは、 α -Al母相中の固溶マグネシウムが転位に対してコッテレル雰囲気を形成し、転位の移動が各段階で一時的に制限されたことで発生したと考えられる^{35), 36)}。すなわち、マグネシウムによる固溶強化は、Al-Mg-Sc合金造形体の強化に寄与しているといえる。加えて、等軸状の微細結晶粒の影響で、造形まま材、ピーク時効材ともに、より高強度化したと考えられる。

Al-Mg-Sc合金造形体の強度は、時効処理を施すことにより大幅に向上した。時効処理前後でマクロ・ミクロ組織や結晶粒形態の変化は認められなかったこと、加えてマグネシウムの固溶量は大きく変化しないと予想されることから、熱処理による強度の向上はFig. 12で観察されたAl₃Sc相の微細分散に起因すると考えられる。3.3.2項で述べたように、fcc型L1₂構造の微細Al₃Sc析出相は α -Al母相に整合 (Fig. 14) であり、かつそのサイズは5 nm以下であることから、転位の運動を妨げる有効な障害となりうる。ゆえに、Al-Mg-Sc合金造形体における時効処理による強度の大幅な向上の主要因は、 α -Al母相に整合なAl₃Sc相の微細分散による析出強化と結論付けられる。

200°Cで予熱した造形まま材では、35°Cで予熱した造形まま材よりも高強度化する一方、破断伸びは低下した。これは、4.2節で述べたように、200°Cで予熱した造形まま材においてインプロセスでAl₃Sc相の析出が進行したためと考えられる。

5. 結 言

Al-Mg-Sc合金粉末を用いたSLMにおける造形性について検討するとともに、得られた造形体の時効特性および組織と機械的性質の関係について系統的に調査した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) Al-Mg-Sc合金造形体は、予熱温度に関わらず、体積エネルギー密度が増加するに従って高密度化する傾向を示した。本研究における最適条件にて作製した造形体の相対密度は99.9%以上であった。

(2) 時効処理により、造形体の硬度は大きく上昇し、325°C×4時間の時効条件でピーク硬度を示した。また造形体は、長時間の処理でも過時効にならずに高い硬度を維持した。

(3) 造形体中の結晶粒は、造形時の予熱温度、時効処理の有無に関わらず、等軸晶と柱状晶からなっていた。ピーク時効処理を施した造形体の微視組織は、 α -Al母相中に極めて微細なAl₃Sc粒状相が分散した形態を呈していた。これは、レーザー照射による急冷凝固の影響で過飽和固溶したスカンジウムが、時効処理によりアルミニウムと化合物を形成して析出したものである。

(4) 造形まま材の機械的性質は、予熱温度の上昇にともなって強度が向上し、破断伸びが低下する傾向を示した。一方、ピーク時効処理を施した造形体では、造形時の予熱温度に関わらず、引張強さ、0.2%耐力ともに大幅に向上し、熱処理を施した超々ジュラルミン展伸材並みの非常に優れた機械的性質を示した。これは、母相に整合なL1₂型の微細Al₃Sc相による析出強化が主要因と考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、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ある。ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) I. Gibson, D. W. Rosen and B. Stucker: Additive Manufacturing Technologies, Springer, (2010), 103-169.
- 2) L. Yang, K. Hsu, B. Baughman, D. Godfrey, F. Medina, M. Menon and S. Wiener: Additive Manufacturing of Metals: The Technology, Materials, Design and Production, Springer, (2017), 1-31.
- 3) W. Matthew, S. Tsopanos, J. Chris and O. Leuan: Rapid Prototyp. J., **13** (2007), 291-297.
- 4) T. Vilaro, S. Abed and W. Knapp: Proc. of 12th European Forum on Rapid Prototyp., Paris, AFPR, (2008).
- 5) 四宮徳章, 中本貴之, 木村貴広, 三木隆生: 冷凍空調学会論文集, **34** (2017), 17-50HE_OA.
- 6) K. Kempen, L. Thijs, J. Van Humbeeck and J. P. Kruth: Physics Procedia, **39** (2012), 439-446.
- 7) 木村貴広, 中本貴之: 粉体および粉末冶金, **61** (2014), 531-537.
- 8) N. T. Aboulkhair, N. M. Everitt, I. Ashcroft and C. Tuck: Additive Manufacturing, **1-4** (2014), 77-86.
- 9) 高田尚記, 小平寛久, 関沢主人, 鈴木飛鳥, 小橋 眞: 軽金属, **67** (2017), 582-588.
- 10) B. Chen, S. K. Moon, X. Yao, G. Bi, J. Shen, J. Umeda and K. Kondoh: Script. Mater., **141** (2017), 45-49.
- 11) T. Kimura and T. Nakamoto: Mater. Des., **89** (2016), 1294-1301.
- 12) H. Rao, S. Giet, K. Yang, X. Wu and C. H. J. Davies: Mater. Des., **109** (2016), 334-346.
- 13) 藤川辰一郎: 軽金属, **49** (1999), 128-144.
- 14) V. G. Davydov, V. I. Elagin, V. V. Zakharov and T. D. Rostova: Metal Sci. Heat Treatment, **38** (1996), 347-352.
- 15) A. B. Spierings, K. Dawson, T. Heeling, P. J. Uggowitzer, R. Schaublin, F. Palm and K. Wegener: Mater. Des., **115** (2017), 52-63.
- 16) Y. Shi, K. Yang, S. K. Kairy, F. Palm, X. Wu and P. A. Rometsch: Mater. Sci. Eng. A, **732** (2018), 41-52.
- 17) 木村貴広, 中本貴之: 軽金属, **66** (2016), 167-173.
- 18) T. Nakamoto, N. Shirakawa, Y. Miyata, T. Sone and H. Inui: Int. J. Autom. Tech., **2** (2008), 168-174.
- 19) H. Gu, H. Gong, D. Pal, K. Rafi, T. Starr and B. Stucker: Solid Freeform Fabrication Symp. Proc., Austin Texas, (2013), 474-489.
- 20) A. Shimchi: Mater. Sci. Eng. A, **428** (2006) 148-158.
- 21) N. T. Aboulkhair, I. Maskery, C. Tuck, I. Ashcroft and N. M. Everitt: Mater. Sci. Eng. A, **667** (2016), 139-146.
- 22) D. Manfredi, F. Calignano, M. Lrishnan, R. Canali, E. P. Ambrosio and E. Atzeni: Materials, **6** (2013), 856-869.
- 23) 江藤武比古: 軽金属, **44** (1994), 682-693.
- 24) 中山 勝, 古田 明, 美浦康宏: 日本金属学会誌, **59** (1995), 487-491.
- 25) 佐野直幸, 曹 亨鎬, 平野賢一, 桜井利夫: 軽金属, **39** (1989), 444-450.
- 26) 岩村信吾, 美浦康宏: 軽金属, **56** (2006), 100-104.
- 27) 神尾彰彦: 軽金属, **56** (2006), 685-695.
- 28) N. F. Norman, P. B. Prangnell and R. S. McEwen: Acta Metall., **46** (1998), 5715-5732.
- 29) B. I. Elagin, V. B. Zakharov and T. D. Rostova: Met. Sci. Heat Treat., **35** (1993), 317-319.
- 30) 渡辺義見, 佐藤 尚: 軽金属, **64** (2014), 157-163.
- 31) T. B. Massalski: Binary Phase Diagrams, American Society for Metals, (1986), 161-164.
- 32) T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, K. Sugita, M. Mizuno and H. Araki: Mater. Sci. Eng. A, **754** (2019), 786-798.
- 33) 小松伸也, 村松俊樹: 軽金属, **50** (2000), 518-526.
- 34) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys 1st edition, Butterworth-Heinemann, (1976), 311-323.
- 35) 松本克史, 有賀康博, 常石英雅, 岩井 光, 水野正隆, 荒木秀樹: 軽金属, **65** (2015), 331-338.
- 36) W. A. Curtin, D. L. Olmsted and L. G. Hector: Nat. Mater., **5** (2006), 875-880.