研究論文

レーザ積層造形された SUS316L ステンレス鋼の機械的性質と組織に及ぼす窒素雰囲気の影響

宮内 創*, 横田 耕三

香川県産業技術センター, 〒761-8031 高松市郷東町 587-1.

Effect of Nitrogen Atmosphere on the Mechanical Properties and Microstructure of SUS316L Stainless Steel Additively Manufactured by Selective Laser Melting

Hajime MIYAUCHI* and Kozo YOKOTA

¹Kagawa Prefectural Industrial Technology Center, 587-1 Goto-cho, Takamatsu 761-8031, Japan.

Received April 16, 2020; Revised June 18, 2020; Accepted June 30, 2020

ABSTRACT

This research evaluated the effect of nitrogen absorption into austenitic stainless steel in selective laser melting (SLM) process. Microstructures and mechanical properties of SUS316 specimens fabricated by SLM in different atmosphere, nitrogen and argon, were investigated. The results of microscopy observation of as-built specimen fabricated in nitrogen showed a fine cellular microstructure. In contrast, coarse columnar grains grew up from melt pool boundaries were observed in the microstructure of as-built specimen fabricated in argon. The ultimate tensile strength, yield strength and hardness of as-built specimen in nitrogen were considerably higher than those of specimen in argon and conventionally processed material. These were considered to be the cause of the difference in microstructures and nitrogen absorption. Post-SLM solution heat treatment (SHT) reduced the tensile strength and hardness of both specimens and improved their ductility. However, the tensile strength and hardness of the specimen in nitrogen were still higher than those in argon.

KEY WORDS

additive manufacturing, selective laser melting, 316L stainless steel, nitrogen atmosphere, mechanical properties

1 緒 言

積層造形技術 (AM: Additive Manufacturing) は, 多品種少量品や試作品の製作に適するだけでなく, 複雑形状品や難成形材料などの, 従来にない高付加価値品を生み出す次世代ものづくり技術として注目されている¹⁻³⁾. レーザ積層造形法 (Selective Laser Melting: SLM 法) は, 金属粉末を原料とする製造技術の一つであり, 造形用基板上に材料粉末を敷き, 設計形状の二次元スライスデータに基づいてレーザを走査し, 1 層ずつ選択的に熔融凝固させる工程を繰り返すことで, 目的形状どおりの造形体を得る. 金属積層造形には数多くの材料の適用が試みられているが, そのうちオーステナイト系ステンレス鋼である SUS316L は, 良好な機械的特性, 耐食性, 溶接性を併せ持ち, 化学機器, 熱交換器, 海洋構造物などに用いられる材料として重要であり, 積層造形プロセスを確立し既存工法では困難な複雑形状を付与する期待が大

きい. SUS316L 粉末の SLM 造形に関するこれまでの研究では, レーザ走査による投入エネルギー密度を最適化することで相対密度 99% 以上の緻密体を得られることや, 積層造形体は極めて微細な金属組織を呈し, 従来材と比較して非常に高い耐力を示すことが報告されている⁴⁻⁶⁾.

ところで, オーステナイト系ステンレス鋼には窒素原子が侵入型固溶し, 延性を損なうことなく機械的強度を著しく高め, 耐食性も向上させる⁷⁾. ステンレス鋼を高機能化させるため窒素原子を積極的に添加することも工業的に行われており, 熔融状態で窒化物を添加する方法, 固相状態で高温の窒素ガス中に保持し表面から窒素原子を吸収拡散させる方法などが代表的である^{7,8)}. SLM 法の雰囲気ガスには窒素またはアルゴンが一般に用いられるが, 比表面積の大きい粉末が常に雰囲気ガスに接した状態で加熱熔融されるため, 窒素ガスをを用いた場合の造形体への吸収とその影響は無視できないと考えられる. しかしながら, 造形体の物性を理解する上で, 造形雰囲気の影響に着目した報告は少ない.

* Corresponding author, E-mail: miyauchi@itc.pref.kagawa.jp

Table 1 Chemical composition of SUS316L powder (mass%).

(mass%)	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
SUS316L powder	0.01	0.51	1.20	<0.005	0.005	0.01	12.3	16.8	2.39	Bal.

そこで本研究では、SLM法によるオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L 粉末の積層造形において、雰囲気中の窒素が造形中に固溶される作用の程度とその影響を明らかにするため、アルゴン雰囲気および窒素雰囲気中で造形体を作製し、それぞれの機械的性質とミクロ組織の比較評価を行った。また、造形後の溶体化処理の影響についても調査した。

2 実験方法

実験に用いた装置は、ファイバレーザ（最大出力 500 W、波長 1070 μm 、連続波）を搭載した SLM 方式の金属積層造形装置（赤澤機械株式会社製）である。材料粉末には、オーステナイト系ステンレス SUS316L のガスアトマイズ球状粉末（LPW 社製、LPW316）を用いた。材料粉末の平均粒径（ D_{50} ）は 31 μm であり、化学組成を Table 1 に示す。金属組織および硬さ評価用の造形体の設計形状は X10 mm $\times$ Y10 mm の直方体とし、SUS430 製基板の上に高さ 6 mm まで積層させた。ビーム走査パターンは Fig. 1 に示すように、4 mm 角の小領域に分割するチェスボード型とし、造形体をより緻密化させるため、1 層あたり 2 回の走査を行った⁹⁾。1 層目（n layer）は 1 度走査（1st scan）された後、分割された各領域内のハッチングの方向を 90° 回転させて再度走査（2nd scan）され、続く 2 層目（n + 1 layer）では、分割境界線を X、Y 両方向に 2 mm ずつずらして 1 層目と同様に 2 回走査される。続く層では 1 層目（n layer）と同じ走査パターンに戻る。雰囲気ガスにはアルゴンおよび窒素を用い、造形中のチャンバ内酸素濃度を 0.1% 以下に保持して造形した。造形条件（レーザ出力、走査速度、走査ピッチ、積層ピッチ）は、最も高い相対密度が得られる条件を予め検討し、Table 2 に示す値とした。造形体の密度は、アルキメデス法によるかさ密度測定（SUS316L の真密度を 8.03 g/cm³ とした相対密度）により算出した。造形体の金属組織は、断面を機械研磨により鏡面研磨後、10% シュウ酸水溶液にて電解エッチングし、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡により観察するとともに、電子線後方散乱回折法（EBSD 法）による結晶方位解析を行った。機械的性質の評価は引張試験と硬さ試験により行った。引張試験片は、Fig. 2 に示すように、長手方向が積層方向と平行（Z）および垂直（Y）となる直方体（Z 方向：X5 mm $\times$ Y16 mm $\times$ Z25 mm、Y 方向：X5 mm $\times$ Y50 mm $\times$ Z7 mm）を造形し、平行部長さ 12 mm（標点距離 10 mm）、平行部幅 4 mm $\times$ 厚さ 4 mm のダンベル状に機械加工して得た。引張速度は初期値を 1 mm/min とし、耐力点を超えてからは 3 mm/min とした。0.2% 耐力は、試験片平行部に歪ゲージを貼り付けて取得した公称応力-公称ひずみ曲線から測定した。硬さ試験は、造形体断面のロックウェル硬さ（HRB）測定によった。造形後の溶体化処理（Solution Heat Treatment: SHT）は、

Fig. 1 Schematic illustration of laser scanning pattern.

Table 2 SLM process parameters.

Laser Power, P	150 W
XY Scan speed, v	50 mm/sec
XY Scan spacing, h	0.1 mm
Layer thickness, t	75 μm
Number of re-melting scans, n	2

Fig. 2 Arrangement of the specimens for tensile test on a substrate.

1,100°C の大気中で 20 min 保持後水冷して行った。材料粉末および引張試験後の Y 方向試験片の含有窒素量を、酸素窒素素同時分析装置（LECO 製 ONH836）を用いて不活性ガス融解-熱伝導法により測定した。

3 実験結果および考察

3.1 造形体の金属組織と機械的性質

本研究で作製した造形体の相対密度は、窒素雰囲気での造形体（N₂ 材）、アルゴン雰囲気での造形体（Ar 材）とも 99%

Fig. 3 Optical micrographs showing the microstructure of the as-built specimens fabricated in (a) N_2 and (b) Ar gas atmosphere.

Fig. 4 IPF maps (Z axis) of the as-built specimens fabricated in (a) N_2 and (b) Ar gas atmosphere.

であった。積層方向に平行な断面の光学顕微鏡写真を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) は N_2 材、Fig. 3 (b) は Ar 材の造形まま状態の金属組織である。両雰囲気の場合とも、レーザ走査による溶融凝固痕が鱗状に重なり合っている様相が観察された。凝固痕の内部は、 N_2 材の場合 (Fig. 3 (a))、全体が微細なセル状組織からなっていたのに対し、Ar 材では (Fig. 3 (b))、凝固痕の辺縁部にのみ微細組織がみられ、残りの大部分は積層方向に伸長した粗大な柱状晶が占めていた。Fig. 4 に、積層方向に平行な断面の結晶方位解析結果 (Inverse Pole Figure: IPF map) を示す。 N_2 材 (Fig. 4 (a)) は、光学顕微鏡では凝固痕内が微細な結晶粒の集合にみえたが、結晶方位は凝固痕の境界をまたいで非常に広い範囲に連続していた。Ar 材 (Fig. 4 (b)) は、光学顕微鏡組織と同様の柱状晶が観察され、凝固痕の境界で結晶方位が不連続になっていた。結晶方位は、 N_2 材、Ar 材とも、積層方向に対して $\langle 101 \rangle$ 方向への優先的な配向がみられた。造形まま状態での引張試験結果を Fig. 5 に示す。図中には比較として、SUS316L 熱間圧延材の参考値¹⁰⁾を示した。Y 方向では耐力、引張強さとも N_2 材が Ar 材より 2 割程度高く、伸びは 1 割程度低かった。熱間圧延材と比較すると、破断伸びは低く 6~7 割程度であったが、引張強さと耐力は上回っており、特に N_2 材では引張強さ約 1.2 倍、耐力約 2.2 倍と大幅に高かった。一方、Z 方向の引張試験片は、 N_2 材、Ar 材とも、引張強さと耐力が Y 方向よ

Fig. 5 Tensile properties of the as-built SLM specimens compared with wrought material.

りも低下した。破断伸びは、 N_2 材では Y 方向と Z 方向ではほぼ同等であったが、Ar 材では Z 方向が Y 方向の 6 割程度となった。造形まま状態の造形体の硬さは、Table 3 に示すとおり、 N_2 材の場合 94HRB に対し、Ar 材の場合 89HRB であった。なお、試験片形状による差異を確認するため Y 方向および Z 方向引張試験片の硬さを測定した結果、Table 3 の値に対して ± 1 HRB 以内であった。造形体に含まれる窒素量を測定した結果を Table 4 に示す。材料粉末および造形された Ar 材は 0.01 mass% であったのに対し、 N_2 材は 0.06 mass% で

Table 3 Rockwell B-scale hardness of the SLM specimens compared with wrought material.

Specimens	Hardness (HRB)
SLM (N ₂ , As-build)	94
SLM (Ar, As-build)	89
SLM (N ₂ , SHT)	85
SLM (Ar, SHT)	79
Wrought material	79

Table 4 N₂ content analysis of the as-received SUS316L powders and SLM specimens.

Specimens	N ₂ content (mass%)
SUS316L powder	0.0104
SLM (N ₂)	0.0610
SLM (Ar)	0.0114

あり、造形中に雰囲気中の窒素が固溶されたとみられた。

N₂ 材と Ar 材の組織形態の差異は、アルゴンに比べ窒素の熱伝導率が約 1.5 倍高い¹¹⁾ ことによると考えられる。Murr ら¹²⁾ は、析出硬化系ステンレス鋼 17-4PH の窒素雰囲気とアルゴン雰囲気中での SLM 造形における残留オーステナイト量の差異を、雰囲気ガスの熱伝導率の差に起因すると報告している。窒素雰囲気中では凝固が速いため微細組織となった一方、アルゴン雰囲気中では凝固が比較的遅く、熔融池の辺縁から中心に向かう柱状晶が発達したと推定される。Ar 材よりも N₂ 材が高い引張強度と硬さを示したことは、結晶粒の

微細化と窒素の固溶強化の両方の要因によると考えられる。結晶粒の形態と集合組織からは強度の異方性が予想されたが、本研究の引張試験でみられた異方性の原因は、金属組織よりも造形欠陥の影響が非常に大きいと考えられた。本研究で作製された造形体はほぼ緻密であったが、引張試験後の試験片を観察すると、Fig. 6 に示すような、層間の融合不良とみられる水平方向に広い形状の欠陥が離散的に存在していた。積層方向に引張応力を負荷した場合、このような欠陥が開口して亀裂発生起点となったため、Z 方向の引張強度と伸びが Y 方向よりも低下したものと考えられた。破断面近傍の金属組織観察結果を Fig. 7 に示すが、Ar 材の破断面の方が、凝固痕の境界に沿ったとみられる部分が多かったことから、融合不良欠陥を起点とした亀裂が凝固痕境界に沿って進展しやすく、Z 方向の破断伸びが N₂ 材よりも大きく低下した可能性が考えられる。

3.2 溶体化処理の影響

溶体化処理した造形体の、積層方向に平行な断面の光学顕微鏡写真を Fig. 8 に示す。N₂ 材 (Fig. 8 (a))、Ar 材 (Fig. 8 (b)) とともに、溶体化処理によって結晶粒が等方的に大きく成長した組織となり、標準的な溶製材に類似したオーステナイト単相組織とみられた。造形まま状態の組織にみられた溶融凝固痕はほぼ消失していたが、N₂ 材には若干の痕跡がみられた。Fig. 9 に、積層方向に平行な断面の結晶方位解析結果 (IPF map) を示す。N₂ 材 (Fig. 9 (a))、Ar 材 (Fig. 9 (b)) とともに、造形まま状態でみられた<101> 集合組織がさらに発達していた。これは、溶体化処理により生じる再結晶と粒成長の際、もとの集合組織の影響を受けたことによると推測

Fig. 6 Optical micrographs showing defects at molten pool boundary on YZ plane of the as-built specimens fabricated in (a) N₂ and (b) Ar gas atmosphere. Fig. 7 Optical micrographs near the fracture surface on YZ plane of the as-built specimens fabricated in (a) N₂ and (b) Ar gas atmosphere.

Fig. 8 Optical micrographs showing the microstructure of the SHT specimens fabricated in (a) N_2 and (b) Ar gas atmosphere.

Fig. 9 IPF maps of the SHT specimens fabricated in (a) N_2 and (b) Ar gas atmosphere.

される。融合不良欠陥の影響が比較的小さいと考えられたY方向のみを選び、溶体化処理材の引張試験を行った結果をFig. 10に示す。造形まま材と比較すると、溶体化処理により耐力は N_2 材、Ar材とも約0.65倍に低下し、引張強さは N_2 材では約0.9倍に低下、Ar材では同等であった。一方、伸びは N_2 材、Ar材とも1.2倍以上に上昇した。溶体化処理された造形体の硬さは、Table 3に示すとおり、 N_2 材の85HRBに対し、Ar材は79HRBであった。造形まま状態と比較すると、溶体化処理により N_2 材、Ar材とも硬さが低下したが、 N_2 材の方が高硬度である傾向は維持され、引張強度の変化とはほぼ同様の傾向を示した。なお、溶体化処理後の窒素量の変化は0.002 mass% 以下であった。

溶体化処理した N_2 材とAr材に関しては、金属組織的な差異は小さくなったにも関わらず、 N_2 材の方が高強度・低延性であったことから、機械的性質の差異は窒素の固溶強化の影響が主因であると推測される。溶体化処理前（造形まま状態）の造形体は、急熱急冷が繰り返される積層プロセス過程での高密度な転位の蓄積⁹⁾に加え、 N_2 材は窒素原子の固溶による強化と加工硬化率の上昇¹³⁾および、セル状組織の形成による結晶粒微細化強化によっても、熱間圧延材に比して著しく強化されていると考えられる。溶体化処理すると、これらのうち固溶強化以外の影響は失われる。しかし、常温で引張試験すると、塑性域では溶体化処理前を上回る転位の蓄積が

Fig. 10 Tensile properties of the SHT specimens.

生じるため、Ar材では耐力が低下したが引張強さはほぼ変化せず、圧延材とも同等の値を示し、一方で N_2 材は溶体化処理により組織が粗大化したため、耐力とともに引張強さも低下したものと考えられる。積層造形プロセスにおいて固溶される窒素の量は、粉末が高温状態で雰囲気接触到時間や、雰囲気圧力などの影響で変化すると予想され、本研究では造形体を緻密化させるために50 mm/secという低速のビーム走査条件を採用した結果、機械的性質を明確に変化させる量の窒素が固溶された可能性がある。最近の研究でPauzonら¹⁴⁾は、窒素雰囲気とアルゴン雰囲気でのSUS316L

のSLM造形体における窒素量の差異は約50 ppmであり、機械的性質への影響はわずかであったと報告しているが、造形条件については言及されておらず、また使用された材料粉末には、本研究で作製されたN₂材の測定値を上回る窒素が含まれている。本研究の結果、高純度の材料粉末を用いた場合、雰囲気ガスや造形条件の選択により造形体の物性が明確に変化することが明らかとなった。今後の展開として、造形条件による窒素固溶量や金属組織への影響を定量化し、造形雰囲気を造形体の機械的性質の制御に利用する手法の開発が期待される。

4 結 論

SLM法によるオーステナイト系ステンレス鋼SUS316L粉末の積層造形において、雰囲気中の窒素の影響に注目し、アルゴン雰囲気および窒素雰囲気で作製した造形体の金属組織や機械的性質を比較評価した。また、造形後の溶体化処理の影響についても検討した。その結果、以下のような知見が得られた。

- (1) 造形まま状態での金属組織は、アルゴン雰囲気での造形体は溶融凝固痕の境界から中心に向かう粗大な柱状晶が主体であったのに対し、窒素雰囲気での造形体は微細なセル状組織を示した。
- (2) 窒素雰囲気で作製した造形まま材は、アルゴン雰囲気での造形体および熱間圧延材に比べ延性は劣るものの、耐力と引張強さ、硬さが大幅に高かった。これは、金属組織が微細であることと、窒素原子の固溶強化に起因する。
- (3) 溶体化処理を施すと、アルゴン雰囲気、窒素雰囲気での造形体とも、引張強度と硬さは低下し、延性は向上した。溶体化処理後も、窒素原子の固溶強化が維持され、窒素雰囲気での造形体の方がアルゴン雰囲気での造形体よりも高強度を示した。

謝 辞

本研究における試料の分析評価では、産業技術総合研究所中野禪氏、佐藤直子氏、鳥取県産業技術センター今岡睦明氏のご協力をいただいた。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) H. Kyogoku: Journal of Smart Processing, **3** (2014) 148-151.
- 2) T. Shimizu, S. Nakano, M. Hagiwara, N. Sato: J. Jpn. Soc. Precis. Eng., **80** (2014) 1066-1070.
- 3) T. Nakamoto, T. Kimura, N. Shinomiya: Materia Japan, **56** (2017) 704-707.
- 4) 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.
- 5) E. Yasa, J-P. Kruth: Procedia Engineering, **19** (2011) 389-395.
- 6) K. Akino, K. Kakehi: J. Japan Inst. Met. Mater., **80** (2016) 772-777.
- 7) T. Tsuchiyama, S. Takaki: Electric Furnace Steel, **77** (2006) 163-169.
- 8) S. Narita, S. Hamano, T. Shimizu: Electric Furnace Steel, **77** (2006) 171-178.
- 9) E. Yasa, J. P. Kruth: Adv. Prod. Eng. Manage., **6** (2011) 259-270.
- 10) M. Hasegawa: Stainless Steel Handbook, The Nikkan Kougyo Shimbun (1975) 1232.
- 11) C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley: J. Phys. Chem. Ref. Data, **1** (1972) 279-421.
- 12) L. E. Murr, E. Martinez, J. Hernandez, S. Collins, K. N. Amato, S. M. Gaytan, P. W. Shindo: J. Mater. Res. Technol., **1** (2012) 167-177.
- 13) M. Yoshitake, T. Tsuchiyama, S. Takaki: Tetsu-to-Hagane, **98** (2012) 223-228.
- 14) C. Pauzon, E. Hryha, P. Forêt, L. Nyborg: Mater. Des., **179** (2019) 107873.