

# 金属3D造形の適用拡大に向けた材料開発

Alloy Development for Expanding Applications of Additive Manufacturing

萩谷 透\*<sup>1</sup> 澤田 俊之\*<sup>2</sup>

HAGIYA Toru and SAWADA Toshiyuki

Synopsis: Additive manufacturing (AM) is attracting attention as a new process for manufacturing parts with complex shapes. Moreover, AM is a promising technology that realizes process omission through near net shape process. This paper reports on two developed materials for AM: Alloy718 with  $Y_2O_3$  nanoparticles for aerospace applications and Co-free maraging steel for die-casting molds.

Creep specimens were fabricated by AM using Alloy718 powder and that mixed with  $Y_2O_3$  nanoparticles. Creep tests showed that Alloy 718 with  $Y_2O_3$  nanoparticles has a longer creep lifetime than Alloy 718. We found that the addition of  $Y_2O_3$  nanoparticles suppresses the precipitation of acicular delta phase ( $Ni_3Nb$ ) and improves the creep property.

Heat treatment conditions of Co-free maraging steel were studied to achieve high hardness and high toughness in 43-48HRC, which is die-cast mold service hardness. XRD patterns of extracted residues of Co-free maraging steel were measured to create a TTT diagram of the Laves phase, which degrades toughness. From the results of the TTT diagram, it was found that high-temperature and short-time aging treatments are effective in achieving the high hardness and high toughness by suppressing Laves phase precipitation.

Keywords: Alloy 718, Co-free maraging steel, delta phase, Laves phase, creep property, toughness

## 1. 緒言

金属3D造形 (AM : Additive Manufacturing) は複雑形状の部品や金型等を製造する新たな技術として、航空・宇宙、金型、自動車、エネルギー、生体材料などの様々な分野で注目を集めている。金属3D造形の最大の利点は、ニアネットシェイプで複雑形状の部品を製造できる点にある。部品のニアネットシェイプ化を行うことにより、切削加工、溶接、ろう付けといった従来工程の省略が可能となり、消費エネルギー削減によるCO<sub>2</sub>削減効果も期待できる。本稿では、航空・宇宙用途への適用に向けた開発例として $Y_2O_3$ ナノ粒子を混合したAlloy 718と、ダイカスト金型用の開発例としてCoフリーマルエージング鋼についてそれぞれ報告する。

## 2. $Y_2O_3$ 混合によるAlloy 718造形体の高温機械的特性的向上

### 2.1 本章の目的

Alloy 718は3D造形性に優れていることから、金属3D

造形用のNi基超合金として広く使用されている。しかし、Alloy 718の3D造形材は、溶体化時に脆性相である $\delta$ 相 ( $Ni_3Nb$ ) が析出し、溶製材に比べてクリープ破断時間が短いことが知られており<sup>1)</sup>、Alloy 718を超えるクリープ特性を有する金属3D造形用のNi基超合金のニーズがある。Ni基超合金のクリープ特性を向上させる方法として、Al, Ti量を増加させて $\gamma'$ 相 ( $Ni_3Al$ ) による強化量を向上させる方法が考えられる。しかし、Ni基超合金のAl, Tiを増やすと凝固割れが起こりやすくなるため<sup>2)</sup>、3D造形用としてAl, Ti増量による強化には限界がある。Al, Ti量を増量せずにAlloy 718のクリープ特性を向上させる研究として、Alloy 718に0.07mass%のYを添加した材料が報告されており、Y添加により $\delta$ 相の析出を抑制しクリープ特性が向上することが報告されている<sup>1,3)</sup>。一方、Yの微量添加はクリープ特性向上に有効であるが、易酸化元素であるYの微量制御はガスアトマイズ粉末製造において高度な技術が必要とする。

そこで、本稿では汎用のAlloy 718粉末に $Y_2O_3$ ナノ粒子を粉末状態で混合することで、微量なY量を制御したAlloy 718粉末を作製し金属3D造形を行い、その機械的

\*1 粉末事業部 粉末技術部 技術2グループ 博士 (理学)

\*2 粉末事業部 粉末技術部 技術2グループ長 博士 (工学)

特性を評価した。本方法は、添加量制御が容易であるだけでなく、大量生産される汎用のAlloy 718粉末を使用できるという利点もある。本章では、Alloy 718粉末への $Y_2O_3$  ナノ粒子混合が機械的特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

## 2.2 実験方法

Arガスアトマイズ法により、Table 1に示す成分のAlloy 718相当粉末(PI718)を作製し、その後、篩を用いて20  $\mu$ m以上、63  $\mu$ m以下に分級した。この粉末に0.3mass%の $Y_2O_3$  ナノ粒子(関東化学製)を混ぜて機械的に混合した。また比較として、 $Y_2O_3$ 混合前の粉末も評価した。

3D造形はEOS社製EOSINT M280を使用し、装置標準パラメータIN718(積層厚さ40  $\mu$ m)の条件にて、10mm角のブロックおよび13×13×90mmの角柱を作製した。角柱については長手方向が水平になるように配置して造形を行った。造形後の試験片について、溶体化処理を行い、さらに時効処理を行った。溶体化処理は980℃で1h保持後に空冷し、時効処理は720℃で8h保持後、620℃まで2hかけて炉冷した後に620℃で8h保持し空冷した。

10mm角のブロックを積層方向と平行な面で切断し、断面を鏡面研磨した試料に対してXRDの測定を行い、析出物を同定した。シュウ酸電解腐食を行い、光学顕微鏡観察でミクロ組織を観察した。析出挙動を評価するために、イオンミリングにより研磨した試料を用いてFE-SEMによる組織観察を行った。

13×13×90mmの角柱を熱処理後、平行部 $\phi$ 6 mm、標点距離30 mmの丸棒試験片に機械加工し、試験温度650℃、試験応力690MPaでクリープ破断試験を行った。

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 クリープ破断試験結果

Table 2に650℃、690MPaの試験条件におけるクリープ破断試験結果を示す。 $Y_2O_3$  ナノ粒子を混合してい

ないPI718では20hrであった破断時間が、 $Y_2O_3$ 混合により51.9hrまで向上していることが分かる。また、伸びも1.7%から2.3%に改善されていることから、 $Y_2O_3$ 混合がPI718のクリープ特性改善に有効であることが分かる。

### 2.3.2 ミクロ組織および構成相

$Y_2O_3$ 混合によるクリープ特性改善の要因を明らかにするため、ミクロ組織および構成相を評価した。Fig. 1に光学顕微鏡で観察した熱処理後のミクロ組織を示す。PI718とPI718+ $Y_2O_3$ のいずれにおいても、3D造形体に特有の柱状の凝固組織が観察でき、結晶粒径はPI718と比較しPI718+ $Y_2O_3$ の方が粗大であった。

Fig. 2にFE-SEMにより観察した熱処理後のミクロ組織を示す。PI718には粒界および粒内に針状の析出物が発生していることが分かる。一方で、PI718+ $Y_2O_3$ には針状の析出物は観察されず、粒界に少量の粒状析出物が発生している。Fig. 2の白色の析出物をEDS分析したところNiおよびNb量が高く検出された。

Fig. 3にXRD測定結果を示す。PI718の析出物はNbCおよび $\delta$ 相( $Ni_3Nb$ )であり、PI718+ $Y_2O_3$ の析出物はNbCおよび $\gamma''$ 相( $Ni_3Nb$ )と同定された。したがって、Fig. 2におけるPI718の針状のNb rich析出物は $\delta$ 相であり、PI718+ $Y_2O_3$ の粒状のNb rich析出物は $\gamma''$ 相であると考えられる。

Alloy 718は $\gamma''$ 相を析出させることで優れた高温機械的特性を実現する超合金であるが、PI718造形体では $\delta$ 相の析出にNbが消費されている。この針状 $\delta$ 相は、Alloy 718を脆化させクリープ特性を劣化させることが知られており<sup>1)</sup>、 $Y_2O_3$ 混合によって $\delta$ 相析出が抑制されたことがクリープ特性改善の要因であると考えられる。また、 $Y_2O_3$ 混合により結晶粒が粗大化していたが、Fig. 2におけるPI718の針状 $\delta$ 相がピン止め効果により結晶粒成長を阻害したことが原因と考えられる。

Alloy 718のアトマイズ粉へのYの微量添加による $\delta$ 相の抑制については先行研究<sup>1,3)</sup>において報告されている。

Table 1 Chemical compositions of PI718 and PI718+ $Y_2O_3$  powder.

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Fe	Others
PI718	0.06	0.11	0.14	52.29	19.11	3.05	0.61	0.94	5.00	Bal.	-
PI718 +0.3 $Y_2O_3$	0.049	0.11	0.14	52.28	19.20	3.06	0.61	0.94	5.03	Bal.	0.3% $Y_2O_3$

Table 2 Creep properties of the AM specimens, obtained by a constant stress creep test under a test condition of 650℃ and 690MPa.

Alloy	Creep life [h]	Elongation to rupture [%]
PI718	20.0	1.7
PI718+ $Y_2O_3$	51.9	2.3

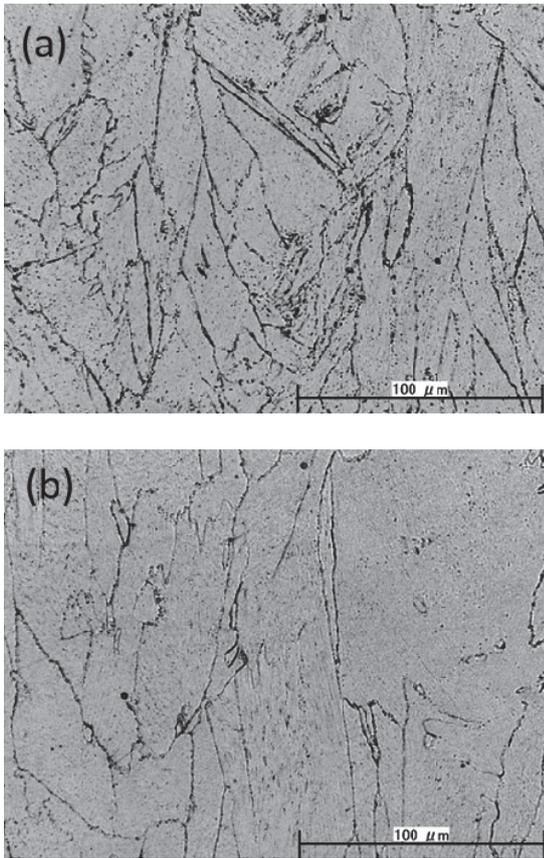


Fig.1 Microstructures of (a) PI718 and (b) PI718+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by AM.

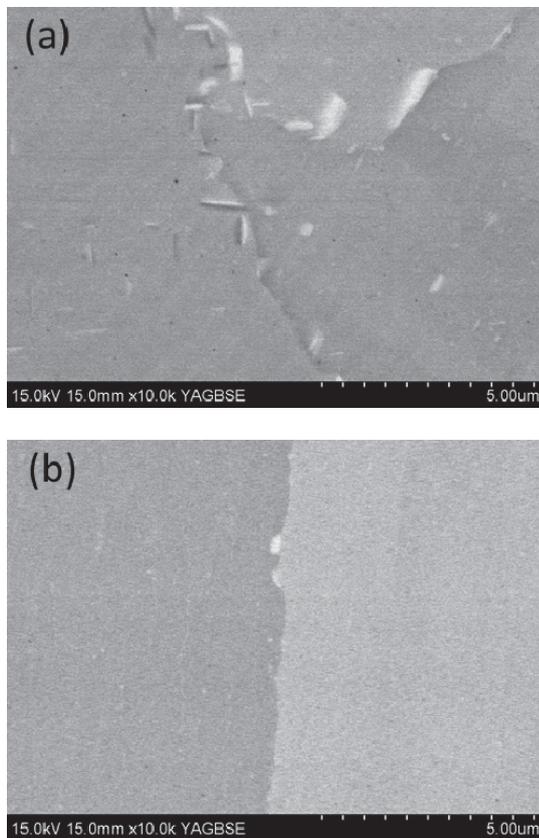


Fig.2 Back scattered electron images of (a) PI718 and (b) PI718+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by AM.

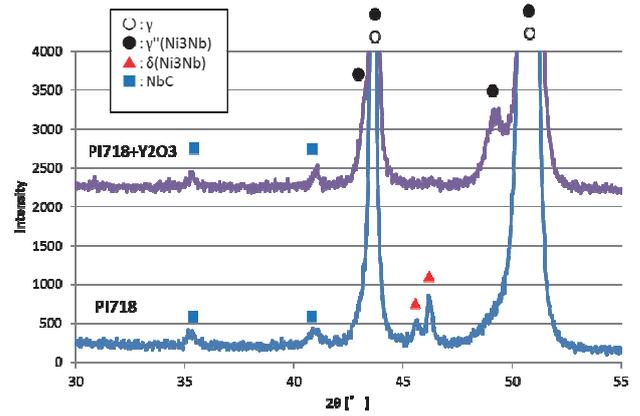


Fig.3 X-ray diffraction patterns of PI718 and PI718+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by AM.

先行研究によると、Alloy 718では合金粉末中の過剰酸素によって生じたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、結果的にγ'相の析出を不安定化させ、より安定なδ相を析出させる。しかし、エリンガム図<sup>4)</sup>において酸化物生成能力がAlより高いYを添加すると、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成させることでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の発生を抑え、結果的にδ相を抑制できるとされている。本研究のようにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合した場合においても、3D造形におけるレーザー溶融時の加熱によりY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分解され、Yは固溶酸素と結合してY系酸化物を形成することで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の発生を抑制しδ相の発生を抑えたと解釈している。

#### 2.4 小括

PI718にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子を混合することで、クリープ特性を改善した。PI718のクリープ特性を劣化させる針状δ相の析出がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合によって抑制されることが、クリープ特性向上の要因であると考えられる。

### 3. ダイカスト金型適用に向けたCoフリーマルエージング鋼の熱処理最適化

#### 3.1 本章の目的

マルエージング鋼は、極低炭素の高Ni系マルテンサイト基にMo, Ti, Alのような時効硬化元素を添加し、マルテンサイト基で時効硬化する合金である。3D造形直後は硬さが低いいため造形割れを起こしにくく、造形後の熱処理によりNi<sub>3</sub>MoまたはNi<sub>3</sub>Tiの金属間化合物を析出させて高強度化が可能であることから、高強度用途向けの金属3D造形用合金として広く使用されている。

しかし、マルエージング鋼は特定化学物質のCoを含有するため、粉末状態で使用する場合に健康障害防止措置が義務付けられている。このような背景から、当社では汎用マルエージング鋼(QM300)の特性を維持しつつ、特定化学物質であるCo添加しないCoフリーマルエージング鋼(Coフリー-QM300)を開発した<sup>5)</sup>。過去の検討において

は、1800-2000MPa (51-54HRC 程度) の強度範囲において、Coフリー QM300の熱処理を最適化することにより脆性な Laves 相を抑制し、韌性が改善されることを報告した<sup>6)</sup>。

一方で、ダイカスト金型として使用する場合には一般的に43-48HRCの範囲で使用することが多く、その使用硬さを実現するための熱処理が必要となる。本章では、Laves相が析出することなく、43-48HRCにおいて高い硬さ-韌性バランスを実現する条件を見出すことを目的とし、Coフリーマルエージング鋼の時効硬さおよびLaves相析出挙動を検討した。

### 3.2 実験方法

N<sub>2</sub>ガスアトマイズ法により、Table 3に示す成分のFe基合金粉末 (Coフリー QM300) を作製し、その後、篩を用いて20 μm以上、63 μm以下に分級した。

3D造形はEOS社製EOSINT M280を使用し、装置標準パラメータMS1 (積層厚さ40 μm) の条件にて、10mm角のブロックおよび12 × 12 × 57mmの角柱を作製した。角柱については長手方向が水平になるように配置して造形を行った。造形後の試験片に対し、480-630℃の範囲で温度を変化させて時効処理を行い、時効後は空冷した。

析出物の相同定を行うため、熱処理後の10mm角のブロックを研磨し、アセチルアセトンの水溶液で電解抽出した後、0.2 μmのろ紙でろ過することで抽出残渣を得た。抽出残渣のXRD測定を行うことで析出物を同定した。

12 × 12 × 57mmの角柱を時効処理後、2mm Vノッチの試験片に機械加工し、シャルピー衝撃試験を行った。また、熱処理後の10mm角試験片を積層方向と平行な面で切断し、切断面にてロックウェル硬さの測定を行った。

Table 3 Chemical compositions of Co free QM300 powder.

Alloy	Ni	Mo	Ti+Al	Fe
Co free QM300	18	5	Patent Composition	Bal.

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 Laves相析出と硬さ

Fig. 4に抽出残渣のXRDの結果を示す。マルエージング鋼は析出する金属間化合物が多いため、同定できないピークもあるが、全ての試料においてTiNのピークが観測された。また、570℃以上の時効でLaves相のピークが明確に観測され、温度とともにピーク強度が増加していることから、高温でLaves相が多く析出していると考えられる。

時効温度に加えて時効時間がLaves相析出に与える影響を明らかにするため、時効時間を変化させた試料に対し

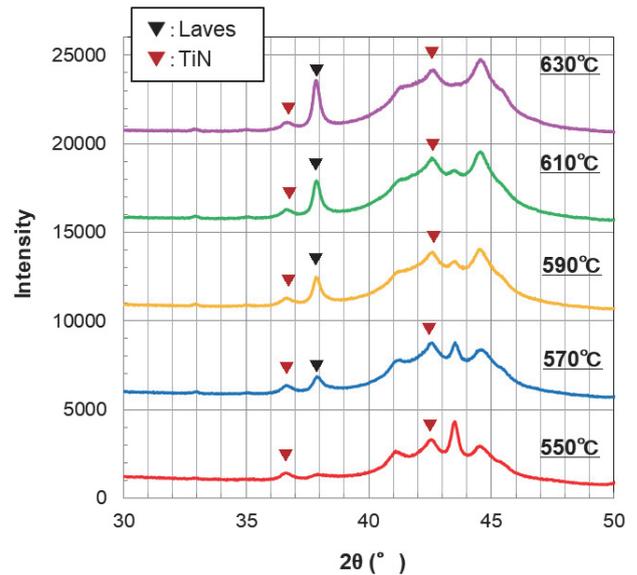


Fig.4 X-ray diffraction patterns of extraction residue for Co-free QM300 by AM with various aging temperatures.

て抽出残渣のXRD測定を行い、TTT図を決定した。また、各時効条件におけるロックウェル硬さもFig. 5のTTT図に記載した。550℃および610℃において、1h時効の硬さが最も高く、時効時間が増加に伴い、硬さが減少している。これは、主要な強化相 (Ni<sub>3</sub>TiまたはNi<sub>3</sub>Mo) の析出が1hで完了しており、1hより長時間側では過時効になっていることを示唆している。Laves相析出は主要な強化相に比べて析出が遅く、550℃のような低温では32hと長時間かかる。一方で、610℃のような高温では、温度効果により拡散が促進されるため3h程度の短時間でLaves相析出が開始している。

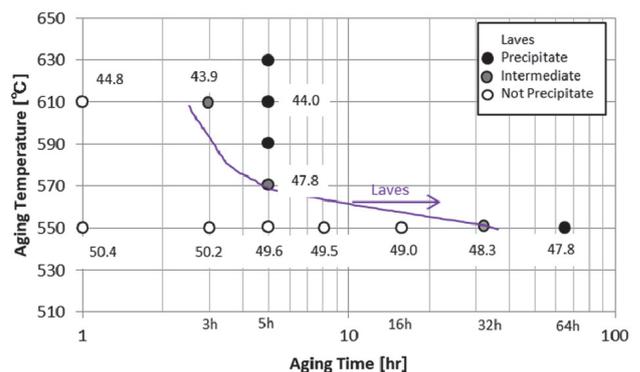


Fig.5 TTT diagram for the Laves precipitation of Co-free QM300 by AM.

### 3.3.2 硬さと靱性の関係

Fig. 6に様々な条件で時効した場合のシャルピー衝撃値と硬さの関係を示す。全体的な傾向として、硬さとシャルピー衝撃値はトレードオフの関係にあり、図の実線に分布している。しかし、570℃ 5h時効の試料に関しては、トレードオフの関係よりも、低い靱性を示している。570℃ 5h時効は、Fig. 5のTTT図で見るとLaves相析出が開始する領域であることから、脆性相析出により靱性が低下したと考えられる。なお、Fig. 6における570℃ 5h以外の試験はいずれもLaves相析出前の時効条件である。

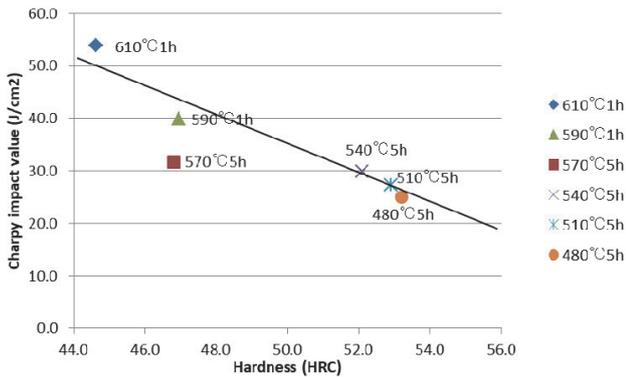


Fig.6 Relation between the charpy impact value and the hardness of Co-free QM300 by AM.

### 3.4 小括

抽出残渣のXRDと、硬さおよびシャルピー衝撃値測定により、Coフリーマルエージング鋼におけるLaves相析出挙動と硬さ・靱性の関係を検討した。脆性相であるLaves相が析出する時効条件では、硬さに対する靱性値が低位であることから、Coフリーマルエージング鋼を最高硬さより低いダイカスト金型向け硬さで使用する場合、脆性相の析出を避けて時効処理することが重要であると明らかになった。これに対し、今回検討したTTT図より、高温短時間の時効処理が有効であることがわかった。

### 4. 結言

本稿では、工程省略に寄与する金属3D造形関連技術として、航空・宇宙用途向けのNi基超合金と、ダイカスト金型向けのCoフリーマルエージング鋼の開発例を報告した。金属3D造形という工法は、部品のニアネットシェイプ化を通じて工程省略を実現可能な新規工法であるが、金属3D造形に合わせた成分設計や熱処理を実施することで機械的特性を向上できるため、更なる適用範囲拡大が期待できる。

### 参考文献

- 1) 筧幸次, 郭妍伶: ふえらむ, 27 (2022) 12, 870-881.
- 2) Chester T. Sims, Norman S. Stoloff and William C. Hagel: SUPERALLOYS II, John Wiley & Sons, Inc., (1987) 512.
- 3) K. Kakehi, S. Banoth, Y. L. Kuo, S. Hayashi: Scripta Materialia, 183 (2020) 71-74.
- 4) [http://showard.sdsmt.edu/MET320/Handouts/EllinghamDiagrams/Ellingham\\_v22\\_Macro.pdf](http://showard.sdsmt.edu/MET320/Handouts/EllinghamDiagrams/Ellingham_v22_Macro.pdf)
- 5) 久世哲嗣, 前田壮一郎, 福本新吾: 粉体粉末冶金協会平成30年度秋季大会, 2018.
- 6) 久世哲嗣: 山陽特殊製鋼技報, 27 (2020) 1, 33-39.

### ■ 著者



萩谷 透



澤田 俊之