

統合的先端研究成果報告書

レーザ3D積層造形が創出するアルミニウム合金の 新奇力学機能とその制御

研究代表者

名古屋大学 高田 尚記

メッキによるアルミニウムの高強度接合と CFRP異種接合への応用

研究代表者

京都大学 袴田 昌高

December 2024



公益財団法人 軽金属奨学会



公益財団法人 軽金属奨学会
The Light Metal Educational Foundation Inc.

レーザー3D積層造形が創出するアルミニウム合金の 新奇力学機能とその制御

Controlling anomalous mechanical properties of aluminum
alloys fabricated by laser additive manufacturing

名古屋大学
兵庫県立大学
金沢大学

高田 尚記
足立 大樹
宮嶋 陽司

2024 年 12 月

目次

I. 研究の概要	1
I-1 はじめに.....	2
I-2 研究組織.....	4
I-3 研究経費.....	5
I-4 研究成果公表.....	6
II. 研究の成果	11
II-1 超高速示差走査型熱量計（Flash-DSC）を利用した Al-Si 合金積層造形体の特異な組織形成の理解.....	12
II-2 Al-Si 合金積層造形体の特異な力学機能：強度の負のひずみ速度依存性.....	38
II-3 低温時効処理を利用した Al-Si 合金積層造形体の強度と延性の両立.....	54
II-4 Al-12Si 合金積層造形体における引張変形中の放射光 <i>In-situ</i> XRD 測定を用いた変形機構と強化機構の解明.....	70
II-5 AlSi10Mg 合金積層造形体に対する低温焼鈍の影響.....	94
III. 謝辞	117

I. 研究の概要

I-1 はじめに

近年、3D 積層造形 (Additive Manufacturing) 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。積層造形技術を用いて金属材料を造形する装置は一般に金属 3D プリンタと称される場合が多い。その中でもレーザと金属粉末を用いたレーザ粉末床溶融結合 (Laser Powder Bed Fusion: L-PBF) 法は金属積層造形技術で最も汎用的なプロセスのひとつである (図 1 参照)。原料の金属粉末を 1 層ずつ積層し、造形部にレーザ照射し溶融・凝固を繰り返しながら三次元構造体を造形する加工法である。この L-PBF プロセスは、構造最適化を援用して設計される複雑形状部材の造形を可能とするため、輸送機器部材の軽量化や高熱伝導性部材などの造形が容易である。アルミニウム (Al) 合金粉末を用いた L-PBF プロセス適用の報告例は近年著しく増加し、従来の鋳造合金に分類される Al-Si 系合金や展伸材に分類される Al-Cu 系合金や Al-Zn-Mg 合金に留まらず、新たな合金系へ適用されている。



図 1 レーザ粉末床溶融結合 (Laser Powder Bed Fusion: L-PBF) 法の概要と本プロセスにより積層造形される複雑形状アルミニウム構造体 (Reference : X. Liu, A. Suzuki, N. Takata, M. Kobashi, M. Kato: Scripta Materialia **202**, (2021), 114003)

L-PBF プロセスを用いて作製した Al 合金積層造形体は、従来の鋳造プロセスを用いた合金より高い強度を示し、その傾向は高強度材料ほど顕著になる。この高強度化をもたらす要因のひとつに、レーザ照射による局所溶融・急冷凝固に起因する微細な凝固組織形態だけでなく、多量の合金元素を過飽和に固溶した α -Al 母相 (fcc 構造を有する過飽和固溶体) などが考えられる。また、従来の Al 合金に施される T6 処理 (溶体化処理 + 低温時効処理) は L-PBF プロセスによる Al 合金造形体の強度を著しく低下させ、その結果、従来製造合金 (T6 熱処理を施したもの) と同等の強度になる。これは、展伸材

などで用いられてきた従来型の熱処理が Al 合金積層造形体の優れた力学機能を生み出す組織因子を消失させることを意味する。現状，L-PBF プロセスの急冷凝固（冷却速度 $10^5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上と推定されている）に由来する組織の特徴やそれが生み出す高強度化や特異な力学機能の発現機構は不明である。

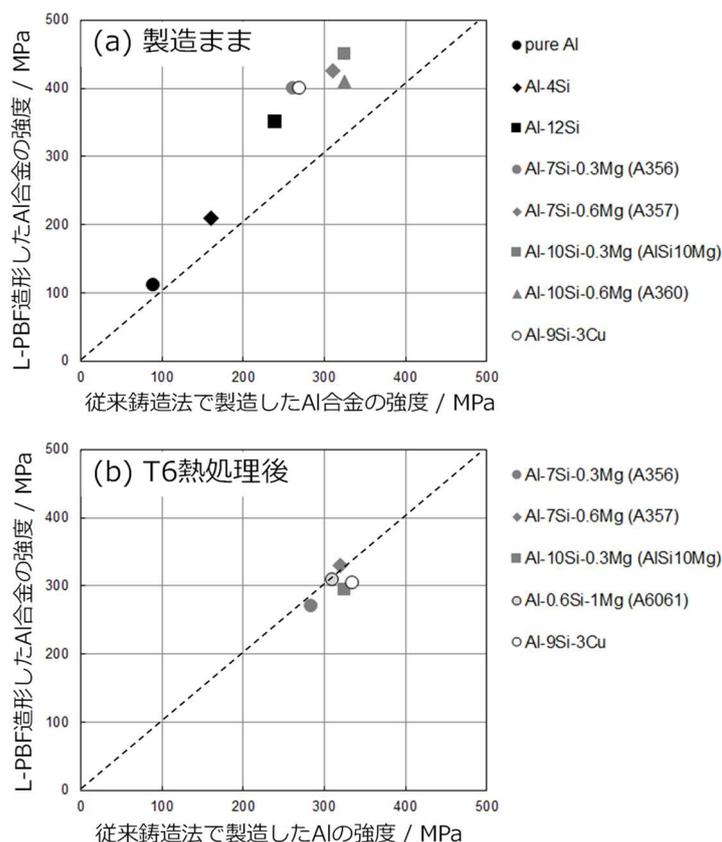


図 2 L-PBF プロセスにより製造した種々の Al 合金造形体と同じ組成を持つ従来鋳造材の強度の比較：(a) 製造まま，(b)T6 熱処理後（P. Krakhmalev, A.M. Vilardell, N. Takata, **Chapter 13** Structural integrity I: static mechanical properties, *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*, edited by I. Yadroitsev, I. Yadroitsava A. Du Plessis, E. MacDonald, Elsevier (2021) を引用改編）

本統合的先端研究は，最も汎用的に用いられる Al-Si 合金を対象とし，L-PBF プロセスが生み出す微細な凝固組織形態と過飽和固溶体に焦点を当て，造形体の力学機能（高強度，強度の負のひずみ速度依存性）を支配する特徴的な組織因子を解明する。また，その組織因子を活かした熱処理プロセスを提案する。

I-2 研究組織

研究代表者 高田 尚記 (名古屋大学 大学院工学研究科・准教授)

A グループ 高田 尚記 (名古屋大学 大学院工学研究科・准教授)
小橋 眞 (名古屋大学 大学院工学研究科・教授)
劉 牧霖 (名古屋大学 大学院工学研究科・大学院生)
大谷 祐貴 (名古屋大学 大学院工学研究科・大学院生)
崎 啓人 (名古屋大学 大学院工学研究科・大学院生)

B グループ 足立 大樹 (兵庫県立大学 大学院工学研究科・教授)
平田 雅裕 (兵庫県立大学 大学院工学研究科・大学院生)
岩井 駿平 (兵庫県立大学 大学院工学研究科・大学院生)

C グループ 宮嶋 陽司 (金沢大学 理工研究域機械工学系・准教授)
中村 祐太 (金沢大学 理工研究域機械工学系・大学院生)
小西 陽一郎 (金沢大学 理工研究域機械工学系・大学院生)
巽 遼太 (金沢大学 理工研究域機械工学系・大学院生)
徳江 幸太郎 (金沢大学 理工研究域機械工学系・大学院生)

I-3 研究経費

2021 年度	12,000,000 円
A グループ	6,000,000 円
B グループ	3,000,000 円
C グループ	3,000,000 円
2022 年度	12,000,000 円
A グループ	6,000,000 円
B グループ	3,000,000 円
C グループ	3,000,000 円
2022 年度追加交付分	6,000,000 円
A グループ	3,000,000 円
B グループ	1,500,000 円
C グループ	1,500,000 円
総計	30,000,000 円

I-4 研究成果公表

(学術論文, プロシーディングス, 講演論文)

1. M. Liu, **N. Takata**, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Enhancement in strength and ductility of laser powder bed fused Al-12Si alloy by introducing nanoscale precipitate, *Additive Manufacturing Letters*, Vol. 1, 100008, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.addlet.2021.100008>
2. A. Suzuki, T. Miyasaka, **N. Takata**, M. Kobashi, M. Kato, Control of microstructural characteristics and mechanical properties of AlSi12 alloy by processing conditions of laser powder bed fusion, *Additive Manufacturing*, Vol. 48, 102383, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102383>
3. **高田尚記**, 劉牧霖, 鈴木飛鳥, 小橋眞, 加藤正樹, 岩井駿平, **足立大樹**, レーザ粉末床溶融結合法による Al-12%Si 合金積層造形体の固溶 Si 濃度の熱処理に伴う変化, *軽金属*, Vol. 72 (5), pp. 79-87, (2022). <https://doi.org/10.2464/jilm.72.178>
4. S. M. Yoo, S. E. Shin, **N. Takata**, M. Kobashi, Aluminum matrix composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes and C₆₀ manufactured by laser powder bed fusion, *Journal of Materials Science*, Vol. 57, (2022). <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07119-6>
5. **N. Takata**, M. Liu, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Negative strain rate sensitivity of yield strength of Al-Si alloy additive-manufactured using laser powder bed fusion, *Scripta Materialia*, Vol. 213, 114635, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114635>
6. **N. Takata**, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, Fast scanning calorimetry study of Al alloy powder for understanding microstructural development in laser powder bed fusion, *Materials & Design*, Vol. 219, 110830, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110830>
7. Y. Otani, **N. Takata**, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Microstructural origin of anisotropic tensile ductility of Al-Si alloy manufactured by laser powder bed fusion, *Scripta Materialia*, Vol. 226, 115259, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.115259>
8. S. Gong, **N. Takata**, M. Kobashi, S.E. Shin, Wear properties of aluminum alloys fabricated by laser powder bed fusion, *Tribology International*, Vol. 187, 108769, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108769>
9. Y. Otani, **N. Takata**, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Processability and Solidification Microstructure of Al-10Si-4.5 Mg Alloy Fabricated by Laser Powder Bed Fusion, *Key Engineering Materials*, Vol. 964, pp. 53-58, (2003). <https://doi.org/10.4028/p-N2qg2g>
10. **Y. Miyajima**, Y. Nakamura, Y. Konishi, K. Ishikawa, W. Wang, **N. Takata**, Effect of low-temperature annealing on electrical resistivity and mechanical properties of laser-powder bed fused AlSi10Mg alloy, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 871, 144876, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.144876>

11. Y. Hoshi, R. Miyazawa, Y. Otani, D. Kim, **N. Takata**, M. Kobashi, Four-dimensional electrochemical impedance spectroscopy: Role of microstructure on corrosion behaviour of Al-Si alloys additive-manufactured by laser powder bed fusion, *Corrosion Science*, Vol. 232, 112018, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112018>
12. Y. Konishi, Y. Hamasaki, T. Sasaki, **H. Adachi**, K. Ishikawa, D. Kim, **N. Takata**, **Y. Miyajima**, Effect of low-temperature annealing on electric resistivity and mechanical anisotropy of Al-Si binary alloy fabricated by laser-powder bed fusion, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 982, 173737, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173737>
13. **N. Takata**, M. Liu, M. Hirata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, **H. Adachi**, Microstructural origins of high strength of Al-Si alloy manufactured by laser powder bed fusion: In-situ synchrotron radiation X-ray diffraction approach, *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 178, pp. 80-89, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.08.050>
14. Y. Otani, K. Saki, **N. Takata**, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, CALPHAD-aided design of high-strength Al-Si-Mg alloys for sufficient laser powder bed fusion processability, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 977, 173449, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173449>

(国際会議・国際シンポジウム・国内会議 発表)

1. ○中村祐太, **高田尚記**, 小橋 眞, 石川和宏, **宮嶋陽司**, "レーザ粉末床溶融結合による AlSi10Mg 合金積層造形体における活性化体積の評価" (ポスター発表), 軽金属学会 第 141 回秋期大会, 2021 年 11 月 12 日, オンライン開催
2. ○岩井駿平, 平田雅裕, 劉 牧霖, **高田尚記**, 小橋 眞, **足立大樹**, "In-situ XRD 測定を用いた Al-Si 積層造形材の変形挙動解析" (ポスター発表) 軽金属学会 第 169 回秋期大会, 2021 年 9 月 13 日, オンライン開催
3. ○岩井駿平, 平田雅裕, 劉 牧霖, **高田尚記**, 小橋 眞, **足立大樹**, "Al-Si 積層造形材における放射光 In-situ XRD 測定を用いた変形挙動の解析" (ポスター発表) 軽金属学会 第 141 回秋期大会, 2021 年 11 月 12 日, オンライン開催
4. ○ **Naoki Takata**, Mulin Liu, Keito Saki, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Masaki Kato, "Enhanced Strength and Ductility of Additive-Manufactured Al-Si Alloy by Direct Aging Treatment" (Oral presentation), The Material Research Meeting 2021: MRM2021, 2021 年 12 月 14 日, ハイブリッド開催 (横浜会場)
5. ○ **高田尚記**, "軽量アルミニウム合金のレーザ積層造形" (oral presentation), 愛知県・名古屋大学・シンガポール国立大学「自動車関連先端技術分野における 産学行政連携オンラインセミナー」(オーラル発表) 2022 年 2 月 24 日, オンライン開催
6. ○ **高田尚記**, 劉 牧霖, 李 鴻美, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, "超高速示差走査型熱量計

- を利用した Al 合金粉末の急凝固組織解析” (オーラル発表) 日本金属学会 春期講演大会, 2022 年 3 月 15 日, オンライン開催
7. ○高田 尚記, 劉 牧霖, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, 加藤正樹, ”Al-Si 合金積層造形体における降伏強度の負のひずみ速度依存性” (オーラル発表) 軽金属学会 第 142 回春期講演大会, 2022 年 5 月 29 日, オンライン開催
 8. ○大谷祐貴, 高田 尚記, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, 加藤正樹, ”Al-Si 合金積層造形体における不均一変形その場 SEM 観察” (オーラル発表) 軽金属学会 第 142 回春期講演大会, 2022 年 5 月 29 日, オンライン開催
 9. ○大谷祐貴, 高田 尚記, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, 加藤正樹, ”デジタル画像相関法を用いた Al-Si 合金積層造形体の変形挙動の解析” (オーラル発表) 日本金属学会 2022 年秋期講演大会, 2022 年 9 月 22 日, 福岡工業大学
 10. ○崎 啓人, 高田 尚記, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, 加藤 正樹, ”Al-12Si 合金積層造形体の時効硬化に及ぼすレーザ条件の影響” (オーラル発表) 日本金属学会 2022 年秋期講演大会, 2022 年 9 月 23 日, 福岡工業大学
 11. ○高田 尚記, 劉 牧霖, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, 加藤正樹 “Al-Si 合金積層造形体における特異な変形応力のひずみ速度依存性” (オーラル発表) 日本金属学会 2022 年秋期講演大会, 2022 年 9 月 22 日, 福岡工業大学
 12. ○小西陽一郎, 高田尚記, 小橋眞, 石川和宏, 宮嶋陽司 “レーザー粉末床溶融結合により作製した Al-Si 合金の低温焼鈍に伴う電気抵抗率の変化” (ポスター発表) 日本金属学会 2022 年秋期講演大会, 2022 年 9 月 23 日, 福岡工業大学
 13. ○Naoki Takata, Mulin Liu, H. Li, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi "Towards understanding microstructure development of aluminum alloys in rapid solidification by laser powder bed fusion" (Keynote Lecture), The 18th International Conference on Aluminium Alloys: ICAA18, 2022 年 9 月 6 日, 富山
 14. ○Keito Saki, Naoki Takata, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Masaki Kato "Effect of laser conditions on the aging behavior of Al-12Si alloy additive-manufactured by laser powder bed fusion" (Poster presentation), The 18th International Conference on Aluminium Alloys: ICAA18, 2022 年 9 月 5 日, 富山
 15. ○高田 尚記 “製造プロセスを活かしたアルミニウム合金の設計と組織制御” (軽金属躍進賞受賞講演) 軽金属学会 第 143 回秋期大会, 2022 年 11 月 13 日, 東京工業大学
 16. ○大谷祐貴, 高田尚記, 鈴木飛鳥, 小橋眞, 加藤正樹 “金属 3D 積層造形したアルミニウム合金の溶融池組織がもたらす不均一変形と引張延性の異方性” (ポスター発表) 軽金属学会 第 143 回秋期大会, 2022 年 11 月 13 日, 東京工業大学
 17. ○足立大樹, 岩井駿平, 劉牧霖, 高田尚記, 小橋眞 ” L-PBF 法による Al-12%Si 合金積層造形体が有する高強度と高加工硬化能の起源” 軽金属学会 143 回秋期大会,

2022年11月13日，東京工業大学

18. ○Keito Saki, Yuki Otani, **Naoki Takata**, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Masaki Kato "Controlling Mg₂Si Intermetallic Phase in Al-Si-Mg Alloy by Laser Additive Manufacturing Process and Post Heat Treatments" 2022 MRS fall meeting & exhibit, 2022年11月30日, Boston (USA)
19. ○**高田 尚記** “材料創製プロセスを活かした合金設計と組織制御”(功績賞受賞講演) 日本金属学会 2023年春期講演大会, 2023年3月9日, 東京大学
20. ○大谷祐貴, **高田尚記**, 鈴木飛鳥, 小橋眞, 加藤正樹 “レーザー粉末床溶融結合による Al-10Si-4.5Mg 合金の造形性と組織”(オーラル発表) 日本金属学会 2023年春期講演大会, 2023年3月9日, 東京大学
21. ○小西陽一郎, **高田尚記**, 小橋眞, 石川和宏, **宮嶋陽司** “レーザー粉末床溶融結合により作製した Al-Si 合金の力学特性と組織に与える低温焼鈍の影響”(ポスター発表) 日本金属学会 2023年春期講演大会, 2023年3月9日, 東京大学
22. ○巽 遼太, 石川和宏, **高田尚記**, **宮嶋陽司** “レーザー粉末床溶融結合により作製した Al-Fe 合金の焼鈍に伴う機械的および電気的性質の変化”(ポスター発表) 軽金属学会 第144回春期講演大会, 2023年5月12日, 香川大学
23. ○**Naoki Takata**, Yuki Otani, Mulin Liu, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Masaki Kato "Anomalous mechanical behavior of Al-Si alloy additive-manufactured by laser powder bed fusion" (invited) International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS, Processing, Fabrication, Properties, Applications: Thermec'2023, 2023年7月5日, Vienna (Austria)
24. ○Yuki Otani, **Naoki Takata**, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Masaki Kato "Processability and solidification microstructure of Al-10Si-4.5Mg alloy fabricated by laser powder bed fusion" (Oral presentation) International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS, Processing, Fabrication, Properties, Applications: Thermec'2023, 2023年7月6日, Vienna (Austria)
25. ○**足立大樹**, 岩井駿平, 劉牧霖, **高田尚記**, 小橋眞 ” 引張変形中の in-situ XRD 測定を用いた Al-Si 積層造形体の強度特性解析” 第57回 X線材料強度に関するシンポジウム, 2023年7月21日, 山梨県立図書館
26. ○**足立大樹**, 岩井駿平, 劉牧霖, **高田尚記**, 小橋眞 ” 金属 3D プリントにより作製した Al-Si 合金における弾塑性変形挙動の観察” 第20回 SPring-8 産業利用報告会, 2023年9月8日, 神戸国際会議場
27. ○**高田 尚記**, 劉 牧霖, 平田 雅裕, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, 加藤 正樹, **足立 大樹** ” 引張試験/その場 XRD 測定を用いた Al-Si 合金積層造形体の高強度支配因子の同定” (オーラル発表) 日本金属学会 2023年秋期講演大会, 2023年9月22日, 富山大学

28. ○小西陽一郎, 高田尚記, 小橋眞, 宮嶋陽司, 石川和宏”レーザ粉末床溶融結合により積層造形した Al-Si 合金の活性化体積の導出” (ポスター発表) 日本金属学会 2023 年秋期講演大会, 2023 年 9 月 22 日, 富山大学
29. ○N. Takata, M. Liu, M. Hirata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, H. Adachi, "In-situ synchrotron radiation X-ray diffraction study for understanding strengthening mechanisms of Al-Si alloy manufactured by laser powder bed fusion" (invited) PRICM11 (The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing), 2023 年 11 月 20 日, Jeju (Korea)
30. ○Naoki Takata, Takanobu Miyawaki, Yue Cheng, Asuka Suzuki, Makoto Kobashi, Masaki Kato "Controlling solidification microstructure of aluminum alloys using eutectic/peritectic reactions in laser powder bed fusion process" (Oral presentation) 2023 MRS fall meeting & exhibit, 2023 年 11 月 30 日, Boston (USA)

II. 研究の成果

II-1 超高速示差走査型熱量計 (Flash-DSC) を利用した Al-Si 合金積層造形体の特異な組織形成の理解

名古屋大学 高田尚記

1. はじめに

金属 3D 積層造形 (Additive Manufacturing) 技術は、従来製造では不可能な複雑形状の部材を製造できることから、近年大きな注目を集めている。レーザ粉末床溶融結合 (Laser Powder Bed Fusion: L-PBF) プロセスは、選択的レーザ溶融 (Selective Laser Melting: SLM) または選択的レーザ焼結 (Selective Laser Sintering: SLS) プロセスとも称され、レーザ熱源を使用して、敷設した金属粉末層に選択的に溶融融合させることで、緻密な金属造形体の製造を可能にする技術である [1-3]。L-PBF プロセスで製造された金属造形体は、従来製造された材料よりも優れた機械的性質を示す [4-7]。軽量の Al-Si 合金は、粉末の流動性が良く、溶融温度が比較的低いため、L-PBF プロセスに適用可能な Al 合金として広く利用されている。L-PBF プロセスによる Al-Si 合金造形体の機械的性質と組織は、これまで系統的に調査されてきた [8, 9]。L-PBF プロセスによる Al-Si 合金造形体は、従来製造の Al-Si 合金よりも高い引張 (最大) 強度 (400 MPa 以上) を示す [6-9]。この優れた強度は、L-PBF プロセスにおける走査レーザ照射による局所溶融後の急速凝固に起因すると考えられる。L-PBF プロセスにおける高い冷却速度については、有限要素法を用いた数値シミュレーション [10-14]、リアルタイムモニタリング [15]、高速イメージング法 [16, 17] などを用いた広範な研究が行われてきた。これらの研究結果は、L-PBF プロセスにおいて 10^4 から 10^6 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の高い冷却速度が生じることを示した。急凝固組織の形成機構の更なる理解に向けて、Al-Si 合金の凝固に伴う組織形成過程に及ぼす冷却速度の影響、特に高い冷却速度にて調査する必要がある。しかし、高い冷却速度を精密に制御することは困難であるため、種々の冷却速度にて形成する Al-Si 合金の凝固組織に関する系統的な情報は不足している。L-PBF プロセスにおける冷却速度を見積もるため、凝固組織の様々な組織因子 (二次 dendroライト間隔 [18] や共晶組織の層状間隔 [19]) が使用されてきた。しかし、推定された冷却速度は、数値シミュレーション法を用いて計算された結果と比較されることがほとんどである。

示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC) は、最も広く使用されて

いる熱分析技術であり、加熱中または冷却中の熱流（放熱または吸熱）の変化を測定し、合金の相転移または融解および凝固に関連する熱力学的な温度を実験的に決定することができる [20]. 一般的な DSC 装置は、制御可能な加熱・冷却速度（走査速度）は約 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ に制限されている。しかし、実際の凝固や相変態は、工業的な鋳造や加熱プロセスにおいて、はるかに高い加熱・冷却速度で発生する 경우가ほとんどである。近年、 $10^4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ を超える高い走査速度で加熱または冷却中の熱分析を行う新しい熱分析技術である超高速示差走査熱量測定装置（Fast Scanning Calorimetry: FSC） [21]（フラッシュ示差走査熱量測定：Flash-DSC [22]）が開発された [21-23]. Flash-DSC 装置によって制御可能な走査速度の範囲が広いため、Flash-DSC 法は、急速冷却または加熱プロセスにおける様々な材料 [23]の熱力学的反応を実験的に決定するため広く用いられてきた。過去 10 年間、急冷過程における金属ガラスの核生成・結晶化、または相転移に由来する熱力学的因子と温度を測定するため、Flash-DSC 法を用いた研究が実施されてきた [24-26]. Flash-DSC 法は、 $10^4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ を超える高冷却速度での急冷凝固中の金属材料の熱力学的反応を検出するための信頼性の高い手法と考えられる。Flash-DSC 法は、レーザ 3D 積層造形プロセスにおける Al 合金の凝固に伴う固相の生成と関連する反応温度を測定するために適用されてきた [27-29]. 制御された冷却速度で凝固した合金粉末（Flash-DSC 測定試料）と電子顕微鏡を用いた組織解析を組み合わせることで、L-PBF プロセスで造形された金属や合金（局所熔融後の超急冷凝固）の凝固組織の特徴を明らかにすることが期待される。

そこで本研究では、L-PBF プロセスで造形された Al-Si 合金の急冷凝固組織の本質を理解するため、AlSi10Mg 粉末（L-PBF プロセスに一般的に適用されている Al-10%Si-0.3%Mg 合金 [8,9,30]）を用い、Flash-DSC 法を用いて制御された冷却速度における凝固反応を調査した。異なる走査速度で Flash-DSC 測定した AlSi10Mg 合金粉末の組織解析を行った。従来の鋳造合金を比較として準備した。得られた実験結果を基に、L-PBF プロセスにおける Al 合金の冷却速度を、凝固組織の特徴（二次デンドライト間隔 [18]）の観点から議論した。

2. 実験方法

本研究では、ガスアトマイズ法によって作製された AlSi10Mg 合金粉末（EOS 社提供）を使用した。合金粉末の主要組成（誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）

による分析)は, Si : 10.23, Fe : 0.12, Mg : 0.37 mass%であった. 同じ合金粉末は, L-PBF プロセスおよび従来の鋳造プロセスを用いて試料を作製するために使用した. L-PBF プロセスは, LASERTEC30 SLM (DGM MORI Co.) を用いた. 詳細な造形パラメータを **Table 1** に示す. 従来鋳造プロセスを用いた合金試料作製のため, AlSi10Mg 合金粉末を Ar 雰囲気にて高周波誘導炉を用いて溶解した. 熔融された合金は, 誘導炉内部で冷却される試料 (以降, 「炉冷材」と呼ぶ), 鉄鑄型に流し込まれた鋳造試料 (以降, 「鋳造材」と呼ぶ). 炉冷材と鋳造材の凝固中の冷却速度は, それぞれ約 $0.3 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ と $145 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ である. これらの凝固中の熱履歴の測定結果は, 先行論文[31]に記載されている.

Table 1 Processing parameters used for the L-PBF process in the present study.

Laser power (W)	Scan velocity (mm/s)	Spot size (μm)	Hatch distance (μm)	Layer thickness (μm)
350	1270	70	100	40

Flash-DSC 測定には, Flash DSC 2+装置 (Mettler-Toledo International Inc.) を用いた (**Fig. 1**). センサーチップに, 2枚の直径 0.1 mm の窒化ケイ素膜で構成されている (**Fig. 1(c)**). このセンサーは, 広い温度範囲 ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) と極めて短い時間 (約 2×10^{-4} 秒) での測定を可能にするため, 高い冷却速度 ($\sim 4 \times 10^4 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$) での熱履歴測定を実現する. 加熱と冷却を制御するため, AlSi10Mg 合金粉末粒子をセンサーチップ上に直接配置した (**Fig. 1(c, d)**). Flash-DSC 測定のために, すべての試料を $1 \times 10^2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の一定加熱速度で $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱後 (合金粉末を完全に熔融させるため), $1 \times 10^2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ から $4 \times 10^4 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ のさまざまな冷却速度にて冷却した. 加熱時の融解 (吸熱反応) と冷却時の凝固 (放熱反応) の代表的な Flash DSC 測定曲線を, **Fig. 1(e)** に示す. 加熱・冷却の温度履歴は, $1 \times 10^2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の冷却速度で試験した AlSi10Mg 試料を測定して得られた. 加熱時の温度履歴は, 合金粉末の完全融解に相当する約 $590 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で吸熱反応を示している. なお, 測定プロファイルのデータ解析には, STARe ソフトウェアを使用した. 比較のため, 汎用 DSC 装置 (EXSTAR 6000/DSC 6300) を用いて, DSC 測定を行った. Ar 雰囲気下にて AlSi10Mg 粉末試料を $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱後 (実験粉末試料を完全に熔融させるため), $0.2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ にて冷却した.

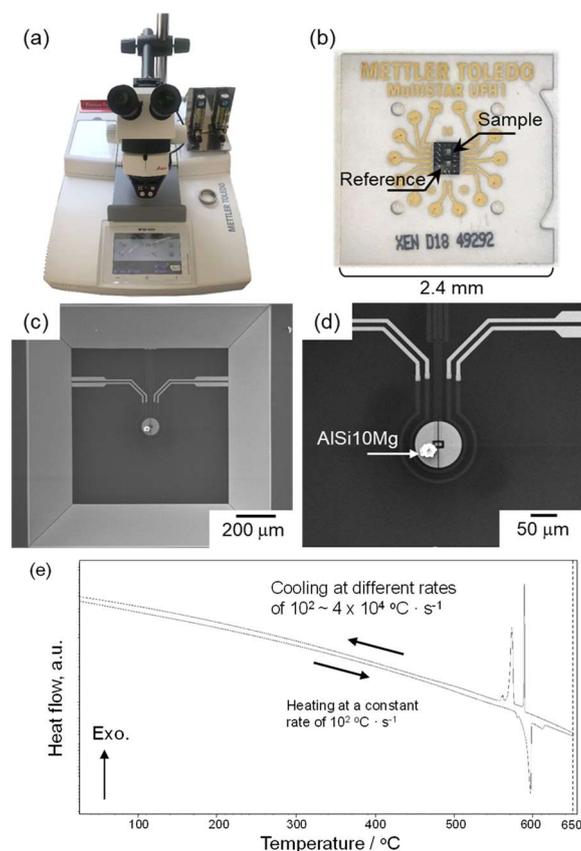


Figure 1. (a) Flash DSC 2+ instrument used in the present study, (b) MultiSTAR UFH1 sensor chip with a sample area and a reference area, (c, d) SEM images showing AISi10Mg powder on the sensor chip, (e) representative FSC measurement curve of the powder sample in heating and cooling. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, *Mater. Des.* **219**, 110830, (2022))

光学顕微鏡 (OM) 観察のため、L-PBF 造形体試料を機械研磨し、約 25°C で過塩素酸とエチルアルコールの混合液で電解研磨した。光学顕微鏡像は、顕微鏡 (Nikon Eclipse 150N, Nikon DS-Ri1 デジタルカメラ搭載) を用いて撮影した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察のため、FSC で測定した試料を集束イオンビーム (FIB, JEOL JEM-9320) を用いて 30 kV で Ga イオン研磨し、SEM 観察用の断面を準備した。従来の DSC および鋳造試料は、機械研磨後、コロイダルシリカで表面仕上げを行った。L-PBF 造形体試料の断面 (造形方向に平行) は、機械的に研磨した後、クロスセクションポリッシャー (CP, JEOL SM-09010) を用いてイオン研磨した。SEM 観察は、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を備えた電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: JEOL JSM-7401) を用いて行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料は、L-PBF 造形体から試料を切り出し、イオンスライサー (Ion Slicer, JEOL EM-09100IS) を用いた。TEM 観察及び分析は、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 検出器を搭載した JEOL JEM-2100F/HK を用いた。

二次デンドライト間隔と Si 相の面積率は、画像解析用ソフトウェア「Image J」を用いて複数の SEM 画像を定量化することにより測定した。Al-Si-Mg-Fe 4 元系 (Al-10.23Si-0.37Mg-0.12Fe (mass%)) の熱力学的平衡評価は、Pandat™ ソフトウェア (CompuTherm LLC) を用いて、Al 基多成分系の熱力学データベース (PanAluminum) を用いて行った [32]。熱力学計算を用いて、凝固反応に伴う固相生成過程 (Fig. 2) のシミュレーションと、平衡状態の Si 相の体積分率の定量化を実施した。

3. 結果

Fig. 2(a)に、Al-10.2Si-0.4Mg-0.1Fe(mass%)合金の組成を示す Al-Si-Mg-Fe 4 元系縦断面 Fig.を示す。合金組成の液相線温度は約 593 °Cであり、この温度以下では α -Al(fcc)相が初晶として凝固する。570°C以下では、 α -Al (fcc) + β -AlFeSi [33] + Si (ダイヤモンド構造)の三相領域が現れる。480°C以下では α -Al + β -AlFeSi + π -Al₈FeMg₃Si₆ [34] + Si, 430°C以下では α -Al + β -AlFeSi + Si + Mg₂Si の 2 つの 4 相領域が観察された。

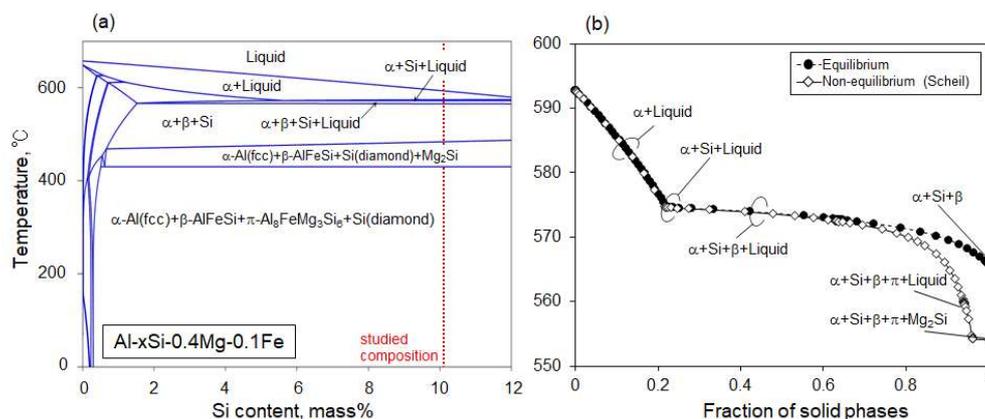


Figure 2 (a) Quaternary vertical section phase diagram of the Al-10.2Si-0.4Mg-0.1Fe (mass%) alloy in the Al-Si-Mg-Fe system, and (b) the calculated fraction of solid phases at various temperatures under equilibrium and Scheil conditions. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, Mater. Des. **219**, 110830, (2022))

Fig. 2 (b)に、合金組成における凝固反応に伴う固相生成過程の計算結果である。平衡条件下では、凝固反応に伴う固相生成過程は Fig. 2(a)に示す平衡状態 Fig.に対応する。初晶である α -Al相が液相線下で凝固し、次に Si相が約 575 °C の温度で晶出する。570 °C 以下の温度では、 α -Al + Si + β -AlFeSi の三相領域が現れる。さらに、Scheil 条件下 (固相内無拡散、液相内完全混合、固液界面における局所的平衡を仮定する) において、Scheil-Gulliver 式に基づき、異なる固相生成過程が予測される。この仮定は、L-

PBF お造形時と比較して、遅い冷却速度での固相生成過程とみなせる [35]. α -Al (fcc), Si, β -AlFeSi 相は凝固の初期段階で凝固し、これは平衡条件とよく一致する. 一方, π -Al₈FeMg₃Si₆ と Mg₂Si 相は, Scheil 条件ではより低い温度で凝固中に形成されると予測される (Fig. 2(b)).

Fig. 3 に, AlSi10Mg 合金粉末粒子の表面形態及び内部組織を示す. Fig. 3(a)に示すように, 本研究で用いた AlSi10Mg 合金粉末の粒子径は約 2 μ m から 30 μ m まで分布している. 複数のサテライト粒子が大きな粒子の表面に付着していることがわかる. 高倍率の SEM 像は, 比較的滑らかな表面を持つ球状の AlSi10Mg 粉末粒子を示す (Fig. 3(b)). AlSi10Mg 粉末粒子 (FIB 加工したもの) の断面の SEM 像を Fig. 3(c)および Fig. 3(d)に示す. AlSi10Mg 粉末粒子の内部には, 共晶 Si 相 (暗いコントラスト) に囲まれた α -Al 相のセル状微細組織が観察された. 観察された AlSi10Mg 合金粉末粒子は, 先行研究 [36, 37]で報告されたものと類似していた.

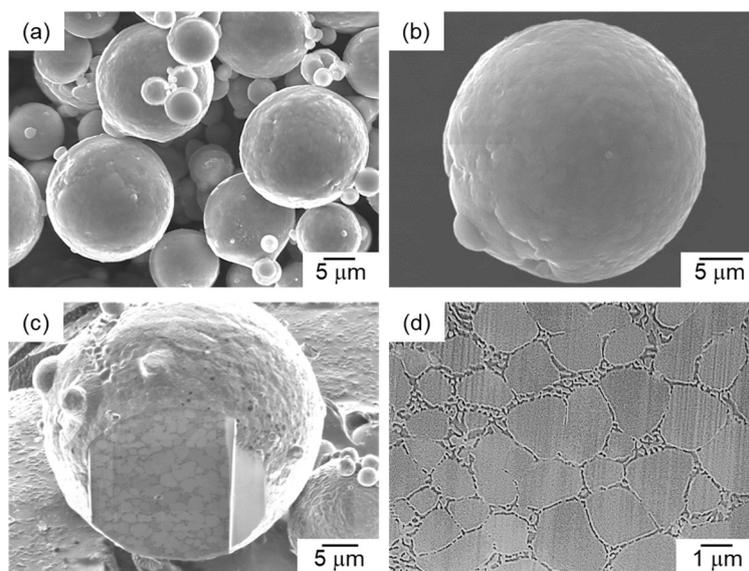


Figure 3 (a) Low-magnification and (b) high-magnification SEM images showing the appearance of the AlSi10Mg alloy particles. (c, d) 45° tilted SEM images showing the (c) cross-section and (d) microstructure of an AlSi10Mg alloy particle. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, Mater. Des. **219**, 110830, (2022))

Fig. 4(a)に, 0.2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の冷却速度 (従来型 DSC 装置を使用) で測定した AlSi10Mg 合金試料の DSC 冷却曲線を示す. 冷却中の AlSi10Mg 合金粉末には, Fig. 4(a)でピーク 1 およびピーク 2 と示される 2 つの放熱ピークが検出された. 最初の放熱反応 (ピ

ーク 1) は、 α -Al 相の一次凝固に対応する約 575 °C の高温で発生した。第二の放熱反応 (ピーク 2) は約 550 °C の低温で検出され、 α -Al/Si 共晶反応に起因する。これら 2 つの凝固反応は、従来の鋳造 AlSi10Mg 合金でも観察される[38]。従来の DSC 測定後の AlSi10Mg 試料の凝固組織を Fig. 4(b) に示す。比較的粗大化した共晶相 α -Al と Si 相が主に観察された。SEM-EDS 分析により、板状の Fe 濃化相、粒状の Mg 濃化相、およびスクリプト状の Fe/Mg リッチ相が共晶組織内部に局在していることが明らかになった (Fig. 4(b))。

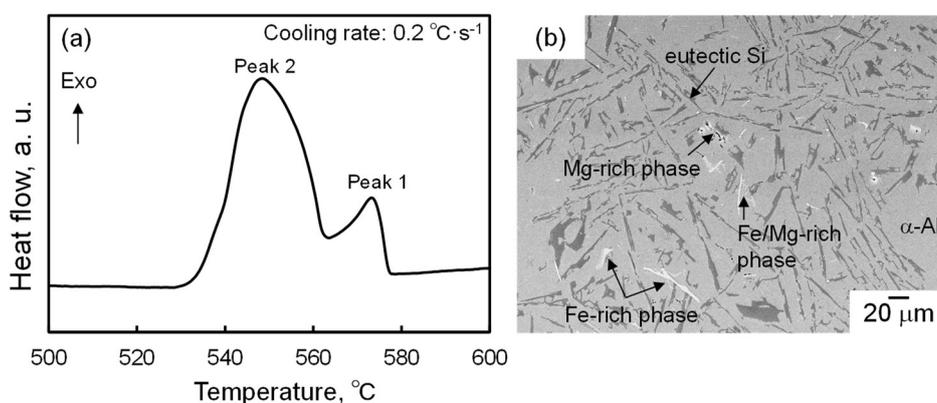


Figure 4 (a) Conventional DSC cooling curve of the AlSi10Mg alloy measured at a cooling rate of $0.2 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ and (b) SEM image showing the microstructure of the AlSi10Mg alloy after conventional DSC measurements. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, *Mater. Des.* **219**, 110830, (2022))

Fig. 5 は、異なる鋳造プロセスで作製した AlSi10Mg 合金試料の凝固組織の SEM 像である。炉冷材 (約 $0.3 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ の冷却速度で凝固) では、 α -Al 樹枝状相と粗大化した共晶 Si 相からなる典型的な凝固組織 (**Fig. 5 (a, c)**) が観察された。板状の Fe 濃化相、粒状の Mg 濃化相、スクリプト形状の Fe/Mg 濃化相は共晶領域に局在していた (**Fig. 5 (c)**)。これらの凝固組織の特徴は DSC 試料 (**Fig. 4 (c)**) とほぼ同じであった。鋳造材 (約 $145 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ の冷却速度で凝固) では、Fe が濃化した金属間化合物と Mg が濃化した金属間化合物も局所的に観察された (**Fig. 5 (d)**)。一方、デンドライト形状を持つ初晶 α -Al 相と共晶 Si 相は、炉冷材 (**Fig. 5 (a)**) よりもはるかに微細であった。このような材料組織の特徴は、銅鋳型鋳造 (CMC) プロセスで作製した AlSi10Mg 合金インゴットの以前の結果とよく一致する [39]。

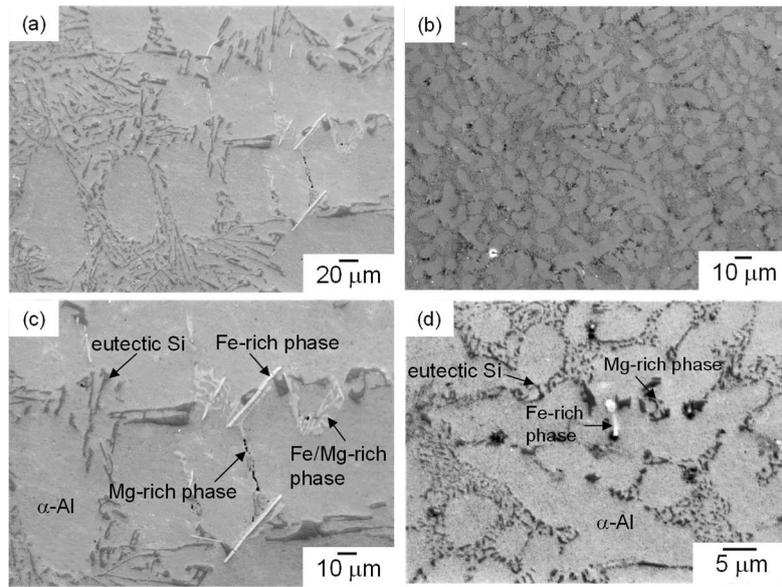


Figure 5 (a, b) Low-magnification and (c, d) high-magnification SEM images showing the microstructures of (a, c) furnace-cooled and (b, d) cast samples of the AlSi10Mg alloy. The experimentally measured cooling rates were 0.3 and 145 °C·s⁻¹ in the furnace-cooling and casting processes, respectively. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, Mater. Des. **219**, 110830, (2022))

Fig. 6 (a) に、 1×10^2 °C · s⁻¹ から 4×10^4 °C · s⁻¹ までの様々な冷却速度で測定した AlSi10Mg 合金の FSC 冷却曲線を示す。異なる冷却速度で冷却したすべての試料で 2 つの放熱ピークが検出された。ピーク 1 と 2 はそれぞれ、初晶である α -Al 相の晶出と、それに続く α -Al/Si 共晶反応に起因する。検出された反応開始温度（ピーク 1）は、計算された固相線温度（Fig.2(a)）よりも低く、凝固における過冷却を示す。また、2 つの放熱ピーク温度は、冷却速度が速いほど広くなり、低温側にシフトした。開始温度とピーク温度を冷却速度の関数として整理した結果を、**Fig. 6 (b)** に示す。 1×10^2 °C · s⁻¹ の低い冷却速度では、第 1 および第 2 の放熱反応に由来する最高到達温度（ピーク 1 およびピーク 2 に対応）は、それぞれ 527 °C および 525 °C であった。この 2 つのピーク温度は、冷却速度が速くなると低下した。 4×10^4 °C · s⁻¹ の高い冷却速度では、ピーク 1 と 2 のピーク温度はそれぞれ約 302 °C と 194 °C に著しく低下した。ピーク 1（初晶である α -Al 相の晶出に相当）の開始温度は、冷却速度が速くなるほど低くなった。これらの結果は、 α -Al 相の晶出と α -Al/Si 共晶反応は、凝固時の冷却速度が速いほど低温で起こることを示す。

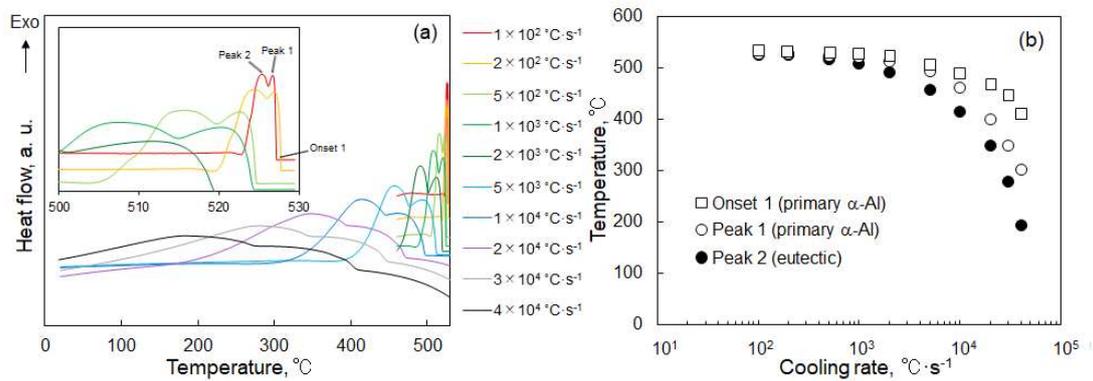


Figure 6 (a) FSC cooling curves of the AlSi10Mg alloy measured at various cooling rates ranging from $1 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ to $4 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$. The magnified section of the curves is shown in the inset. (b) Variations in the onset and peak temperatures plotted as a function of the cooling rate. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, *Mater. Des.* **219**, 110830, (2022))

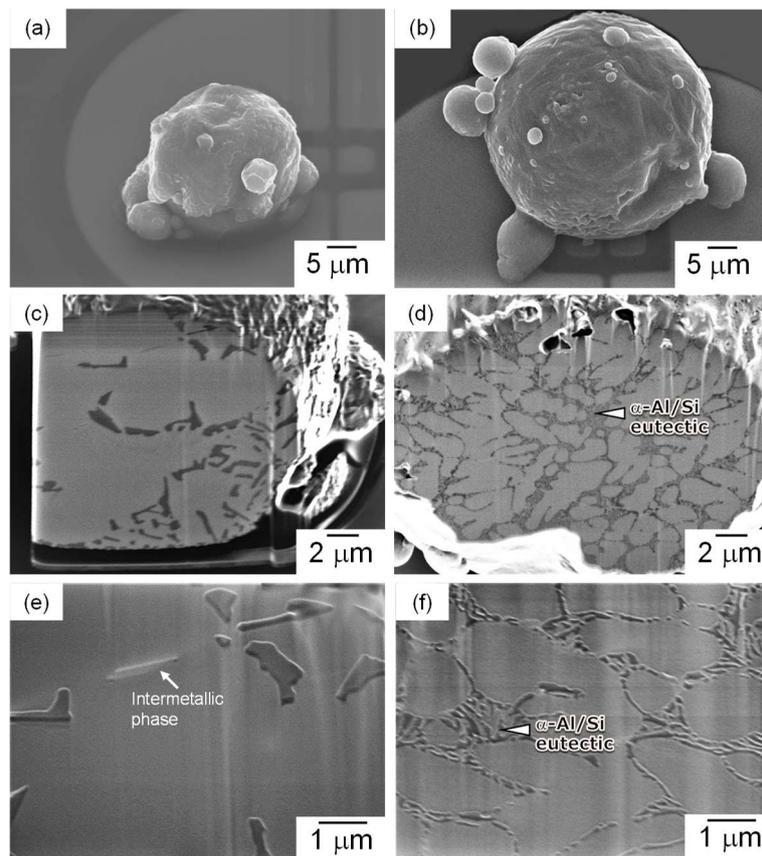


Figure 7 45° tilted SEM images showing (a, b) the appearance and (c-f) microstructure of the FSC samples of AlSi10Mg alloy at various cooling rates: (a, c, e) $1 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ and (b, d, f) $4 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, *Mater. Des.* **219**, 110830, (2022))

異なる冷却速度で Flash-DSC 測定した AlSi10Mg 試料の凝固組織を観察するため、

試料を FIB 加工し，SEM 観察用の断面を作製した．その結果を，**Fig. 7** に整理した．SEM 像 (**Fig. 7 (a, b)**) は，Flash-DSC 測定後の AlSi10Mg 合金粉末 (**Fig. 1 (d)** のセンサーチップ上) の試料形態を示す．Flash-DSC 測定後の試料表面形態は，初期粉末粒子の球状形態 (**Fig. 3 (b)**) に比べてやや凹凸があるように見える．観察された凝固構造 (**Fig. 7 (c-f)**) は，合金粉末粒子の初期の組織形態 (**Fig. 3 (b)**) とは異なり，Flash-DSC 測定で合金粉末粒子が融解・凝固したことを示す．低い冷却速度 $1 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ で測定した試料では， α -Al 相と板状の Si 相 (濃いコントラスト) が観察された (**Fig. 7 (c, e)**)．また，Fe 元素が濃化した金属間化合物 (矢印で示す) も局所的に観察される (**Fig. 7 (e)**)．高い冷却速度 $4 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ で測定した試料は，微細な α -Al/Si 共晶組織に囲まれた初晶 α -Al 相から構成されるセル状組織形態を示した (**Fig. 7 (d, f)**)．これらの α -Al 初晶と共晶 Si 相は，より低い冷却速度 $1 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ で形成されたものよりはるかに微細であった (**Fig. 7 (c, e)**)．これらの組織形態と α -Al 相のサイズは，メルトスピン法 [39] (冷却速度 $10^4 \sim 10^6 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ [40]) で作製した AlSi10Mg 試料と類似していた．

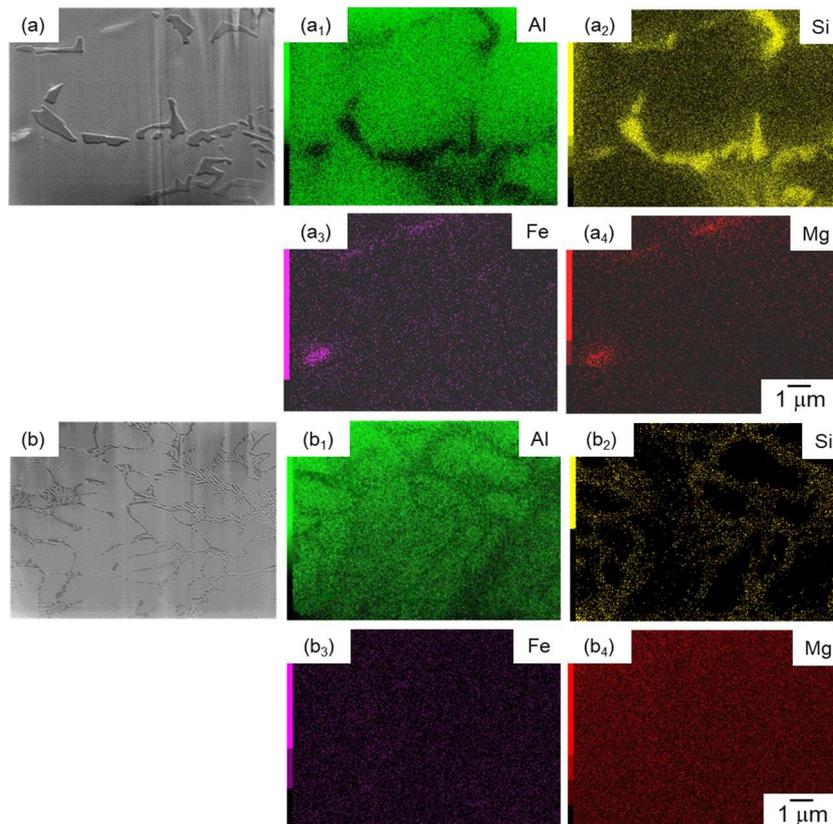


Figure 8 SEM images showing microstructures and corresponding EDS elemental maps of the AlSi10Mg alloy powder FSC-measured at different cooling rates of (a) $1 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ and (b) $4 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, *Mater. Des.* **219**, 110830, (2022))

Fig. 8 に、Flash-DSC 測定した試料の凝固組織を示す SEM 像とそれに対応する EDS 元素分布像である。EDS 分析により、 $1 \times 10^2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の低冷却速度で測定した試料では、 α -Al 相、Si 相、Fe が濃化した金属間化合物の存在が明らかになった (**Fig. 8(a)**)。その Fe が濃化した化合物相には、Si, Fe, Mg の複数の元素が含まれていた (**Fig. 8(a2-a4)**)。これらの構成相は、AlSi10Mg 合金の鋳造材 (**Fig. 5**) のものとよく対応している。この金属間化合物相は、 $4 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の高い冷却速度で測定した試料では観察されなかった (**Fig. 8(b)**)。微細なセル状組織 (**Fig. 8(bc, b4)**) には Fe や Mg の濃化は検出されず、過飽和状態の α -Al 相に固溶していると考えられる。

Fig. 9(a-d) に、L-PBF 造形した AlSi10Mg 合金の組織の特徴を示す。光学顕微鏡像にて、多数の溶融池 (melt pool) から構成される特徴的な組織形態が認められる (**Fig. 9(a)**)。この溶融池構造 (melt pool structure) は、敷設した合金粉末層への走査レーザーの照射による局所的な溶融とその後の急冷凝固の繰り返しによって生じたものである。**Fig. 9(b)** は、L-PBF 造形体における単一の溶融池の組織を示す低倍率の SEM 像である。共晶 Si 相に囲まれた多数の伸長した α -Al 相から構成される組織が観察された。初晶 α -Al 相の伸長方向は、溶融池の中心から放射状に分布する (局所加熱に続く熱流束の方向に対応)。溶融池内と溶融池境界付近で異なる組織形態が観察され、L-PBF 造形試料内部に不均一な微細構造が形成されることが示された。**Fig. 9(c, d)** は、それぞれ溶融池内と溶融池境界付近の組織形態を示す。溶融池内部において、多数の微細な Si 相 (暗いコントラスト) に囲まれた初晶 α -Al 相 (明るいコントラスト) が観察された。一方、 α -Al 相は、溶融池境界近傍において比較的等軸形態かつやや粗大化であることがわかる (**Fig. 9(d)**)。いずれの領域においても、金属間化合物相は観察されなかった。このような溶融池構造内部の領域に依存した組織形態の変化は、L-PBF プロセスで製造された様々な Al 合金で報告されている [41-43]。溶融池内と溶融池境界付近における組織形態の違いは、温度勾配 G_T および凝固速度 R_S (冷却速度: $G_T \times R_S$) の局所的な変化に起因すると考えられる [35]。Zhao ら [44] は、熱流体力学系さんと有限要素解析に基づく 3 次元 Rosenthal モデル (熱伝導を考慮) を用いて、走査レーザー照射により生成する溶融領域の凝固過程における G_T と R_S の値の変化を計算した。Rosenthal モデルによる溶融断面上の固液界面に注目した詳細な解析は、固体の成長速度 (R_S) の連続的な変化を定量化し、温度勾配 (G_T) は固液界面近傍の温度分布とその熱履歴を用いて計算することができる [44]。これらの結果を、**Fig. 9(e)** に模式的に示す。

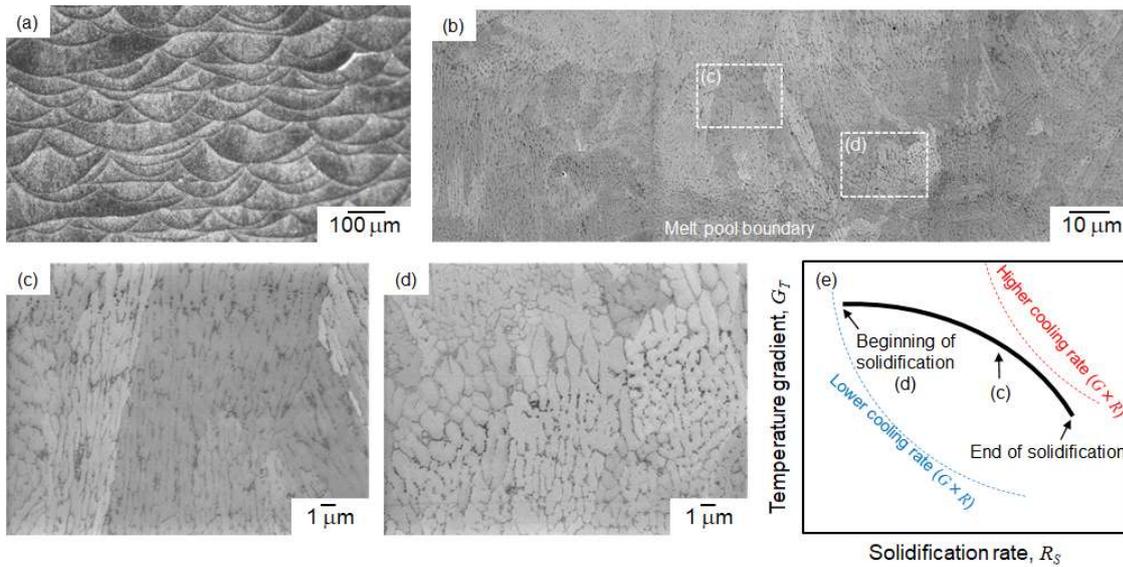


Figure 9 (a) Optical micrograph showing the microstructure of melt pools, (b-d) SEM images showing (b) one melt pool, (c) the microstructure in the center of the melt pool, and (d) the microstructure near the melt pool boundary of L-PBF processed AlSi10Mg alloy. (e) A schematic illustration showing the solidification map of the L-PBF processed metallic materials. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, *Mater. Des.* **219**, 110830, (2022))

上記の手順により計算された G_T と R_S の変化は、他の材料でも報告されている [45, 46]. 固体部分の熱伝導率が高いため、凝固は熔融池の固体と液体の界面 (L-PBF 処理試料で観察された熔融池境界に位置する) で開始する [44]. 凝固初期において、初晶 α -Al 相は、高い熱勾配 G_T (熔融池境界にて発生) の下で、遅い凝固速度 R_S で成長すると考えられる. その後、 R_S は凝固進行に伴い著しく速くなり、熔融池内部において相対的に高い冷却速度 ($G_T \times R_S$) となる. G_T と R_S の計算値に基づくと、熔融池境界近傍に局在化する比較的粗大化な凝固組織 (**Fig. 9(e)**) は、凝固開始時における遅い凝固速度 R_S (その結果、比較的低い冷却速度となる) で形成されることが考えられる.

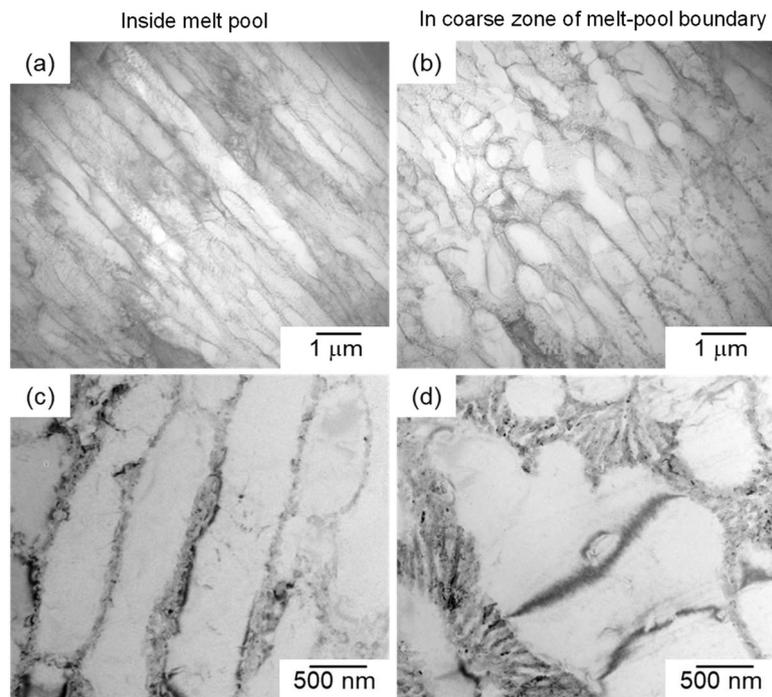


Figure 10 (a, b) Low-magnification and (c, d) high-magnification TEM images showing microstructures (a, c) within the melt pool and (b, d) near the melt pool boundary of the L-PBF fabricated AlSi10Mg alloy. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, *Mater. Des.* **219**, 110830, (2022))

Fig. 10 に、L-PBF 造形した試料における溶融池内部の組織 (a, c) と溶融池境界近傍の組織 (b, d) を示す TEM 明視野像を示す。溶融池内部において、微細な Si 相に囲まれた柱状の α -Al 相が多数観察され (**Fig. 10(a, c)**)、SEM で観察された組織 (**Fig. 9(c)**) とよく対応する。溶融池境界近傍では、幅の大きな比較的粗い α -Al 相が観察された (**Fig. 10(d)**)。セル状の組織形態における共晶 Si 相は、**Fig. 10(d)** に示すように、局所的に粗大化していた。特に、造形体試料では、 α -Al 相の中に Si 相の析出物はほとんど観察されなかった (**Fig. 10(c, d)**)。これらの特徴は、以前に報告された L-PBF 造形された AlSi10Mg 合金のもの [6, 47] とよく一致している。

Fig. 11 は、L-PBF 造形した試料における溶融池内部の微細なセル状構造 (微細な共晶 Si 相に囲まれた複数の初晶 α -Al 相から構成される) の代表的な走査透過電子顕微鏡 (STEM) 像と EDS 元素分布 Fig. を示す。Si 元素分布 (**Fig. 11(d)**) は、柱状の α -Al 相を囲む共晶 Si 相の板状形態を示す。この STEM-EDS 分析により、 α -Al/Si 共晶領域における Mg と Fe 元素の偏析が明らかになった (**Fig. 11(c, e)**)。このような元素分布は溶融池境界付近の共晶領域でも認められた。Flash-DSC 測定試料 (**Fig. 8(b)** に示すような冷却速度 $4 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ にて凝固した試料) では、SEM-EDS 測定では Fe や Mg の

偏析は検出されなかった。Fe や Mg の偏析の結果が異なる理由として、本研究で用いた FE-SEM の分解能の限界が考えられる。

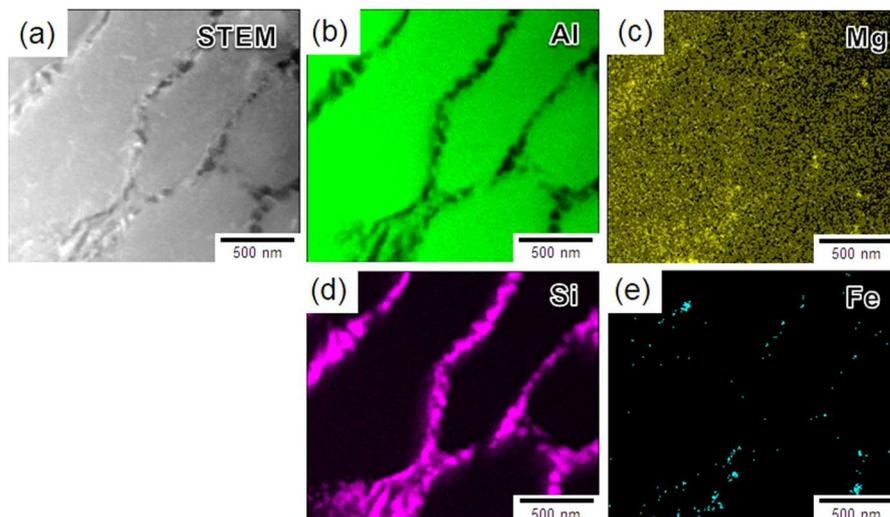


Figure 11 (a) Representative STEM image and (b-e) corresponding EDS element maps for microstructure inside melt pools of the L-PBF fabricated AlSi10Mg alloy sample. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, *Mater. Des.* **219**, 110830, (2022))

α -Al 母相中の固溶 Si 濃度を実験的に測定するために、L-PBF 造形した試料の柱状 α -Al 相の定量組成分析を行った。Fig. 12 は、代表的な STEM 暗視野像と、熔融池内部または熔融池境界近傍における α -Al 相内部のさまざまな位置の EDS 点分析の結果を示している。定量分析の結果、熔融池内部に存在する柱状 α -Al 相は約 2.2 at.% の Si を固溶することが明らかになった (Fig. 12(a, c))。なお、Mg 元素に由来する特性 X 線の検出値は、元素濃度の定量化には小さすぎた。測定された固溶 Si 濃度は、以前の研究 [6, 47] で測定されたものとよく一致する。これらの結果は、L-PBF プロセスにおける急冷凝固により、高濃度の Si 元素を含む α -Al 母相の過飽和固溶体が形成されるを示している。一方、熔融池境界に局在化する比較的粗大化な α -Al 相において、約 1.3 at.% という比較的低い固溶 Si 濃度が測定された (Fig. 12(b, d))。測定された Si 濃度は、Al-Si 2 元系における α -Al 相の溶解限に相当する。固溶 Si 濃度の場所依存性は、これまでの結果 [48] とよく一致し、熔融池境界付近に局在する Si 相の割合が比較的高いことを示唆する。初晶 α -Al 相における比較的低い固溶 Si 濃度は、凝固初期に遅い凝固速度 (R_s) で α -Al 相が成長し (Fig. 9(e) に模式的に示されるように)、Si の分配が起こり得る十分な時間があったと推察される。なお、本 EDS 組成分析は、L-PBF 作製試料の異なる位置で実施されており、測定された Si 濃度の再現性は確認している。

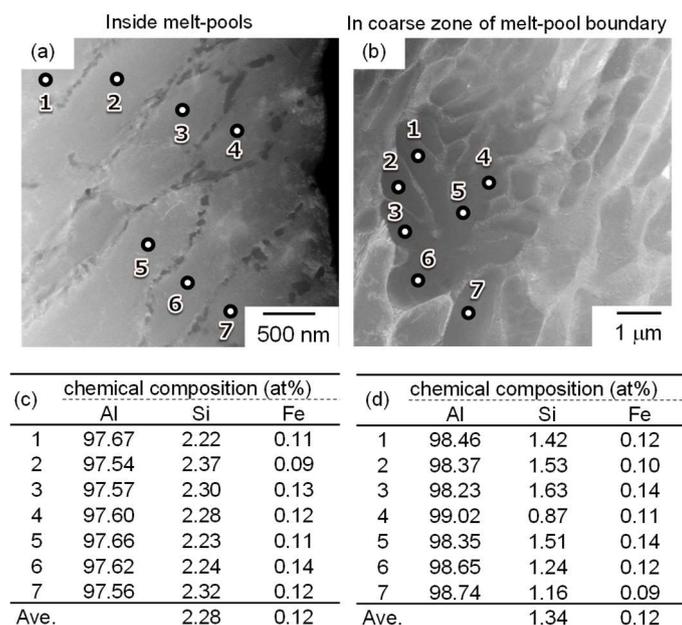


Figure 12 (a, b) representative STEM images and (c, d) results of EDS point composition analyses for different positions inside the α -Al phases in melt-pools or coarsened zones along melt-pool boundaries. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, Mater. Des. **219**, 110830, (2022))

4. 考察

4.1 凝固組織に及ぼす冷却速度の影響

本研究では、Flash-DSC 測定と異なる凝固プロセスを用いて、広い冷却速度の範囲で凝固した AlSi10Mg 合金における組織の特徴を系統的に調べた。低い冷却速度 ($1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下) で凝固した試料では、粗大化したデンドライト形状の α -Al 相と共晶 Si 相が観察された (**Fig. 4(b)** および **Fig. 5(a)**)。いくつかの金属間化合物 (板状の Fe 濃化相, 粒状の Mg 濃化相, スクリプト状の Fe/Mg 濃化相) が α -Al 母相中に局所的に存在した (**Fig. 5 (c)**)。本研究では詳細な相同定は行わなかったが、安定相 (β -AlFeSi 相, π -Al₈Mg₃FeSi₆ 相, Scheil 凝固シミュレーション (**Fig. 2**) で予測された Mg₂Si 相) に付随する準安定相等は、AlSi10Mg 合金の凝固に伴い形成される可能性がある。 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ の冷却速度で測定した DSC 冷却曲線に 2 つの放熱ピークが検出されたことから、初晶 α -Al 相の晶出とその後の α -Al 相と Si 相への 2 相共晶分解に対応する (**Fig. 4 (a)**)。共晶反応 (**Fig. 2**) と競合して発生する微小な金属間化合物相の形成は、金属間化合物相の形成に由来する明確なピークを示さなかったと考えられる。約 $10^2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ の比較的高い冷却速度で凝固した試料における初晶 α -Al 相と共晶 Si 相はより微細であり、Fe が濃化する金属間化合物が観察された (**Fig. 5 (b, d)**)。また、Flash-DSC 測定試料で

も同様の組織の特徴が観察された。(Fig. 7) 最も高い冷却速度 ($4 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$) で測定した Flash-DSC 粉末試料では、幅約 $1 \mu\text{m}$ の初晶 α -Al 相が微細なラメラ状の Si 相に囲まれた微細組織を示した (Fig. 8(b)). この試料では金属間化合物は観察されなかった。これらの結果は、より低温における凝固過程により、高濃度の Si だけでなく Fe や Mg 元素も固溶する α -Al 相の過飽和固溶体が形成されたことを示している (Fig. 6). また、Flash-DSC 測定における高い冷却速度によって引き起こされる高い過冷却は、共晶凝固の一般的な Jackson-Hunt モデル [19, 49]に基づく、共晶 Si 相の微細化をもたらす。このような組織の特徴は、L-PBF 造形した試料の溶融池内部と溶融池境界付近の両方で観察された (Fig. 9). 以上の実験結果は、L-PBF プロセス中の AlSi10Mg 合金粉末において $4 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ を超える冷却速度の凝固が起こることを証明する。一方、局所的な冷却速度は、凝固速度と熱勾配の観点から、場所 (溶融池内部または溶融池境界周辺) によってやや異なると考えられる (Fig. 9).

4.2 L-PBF 造形プロセスにおける冷却速度

様々に制御された冷却速度にて形成された凝固組織を定量化するため、Si 相の面積率 (f_{Si}) と二次デンドライト間隔 (λ) を複数の SEM 像を用いた解析にて定量化した。SEM 像は二値化され、測定された Si 相の面積を各試料の面積率 (f_{Si}) とした (3 次元的には、Si 相の体積率に相当すると考えらえる)。Fig. 13(a)は、L-PBF 造形した試料の f_{Si} 測定値 (Fig. 9(c,d)に示す) とともに、Flash-DSC プロセスおよび凝固プロセスで制御される冷却速度に伴う Si 相の面積分率(f_{Si})の変化を示す。Fig. 13(a)では、本合金組成の平衡状態 (20°C) における f_{Si} 計算値 (Si 相の平衡体積率) を破線で示す。冷却速度 $0.2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ と $0.3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ での f_{Si} 値は、それぞれ 13.6% と 13.9% であった。これらの値は、平衡状態での計算値 (13.5%) とほぼ同じであった。これは、高い冷却速度で凝固した AlSi10Mg 試料において、 α -Al 相中の固溶 Si 元素の高い過飽和度を有することを示している。 f_{Si} の値は、 $4 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の高い冷却速度で 12.4% まで減少した。これらの結果は、 $10^2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の高冷却速度で形成される初晶 α -Al 相に一定量の固溶 Si が存在することを示しており、高冷却速度で凝固した α -Al 相の固溶 Si 濃度が高いことを示している。L-PBF 造形した試料では、溶融池内と溶融池境界付近の異なる位置で測定された f_{Si} 値は、それぞれ約 11.3% と 12.1% であった。合金組成中のすべての Si 元素 (約 10 at.%) が Si 相のみを形成する仮定の下、測定された f_{Si} 値と平衡状態で

の計算 f_{Si} 値との差から求められる溶融池内と溶融池境界付近の固溶 Si 濃度は、それぞれ 2.3 at.% と 1.5 at.% と推定される。これらの推定値は、STEM-EDS 組成分析を用いて実験的に測定された固溶 Si 濃度 (Fig. 12) とよく一致する。このような溶融池構造の位置による固溶 Si 濃度の局所的な変化は、L-PBF 造形した AlSi10Mg 合金で報告されている [48]。高い α -Al 相の固溶 Si 濃度は、L-PBF プロセスにおける $4 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ より高い冷却速度における凝固発生を示唆する。

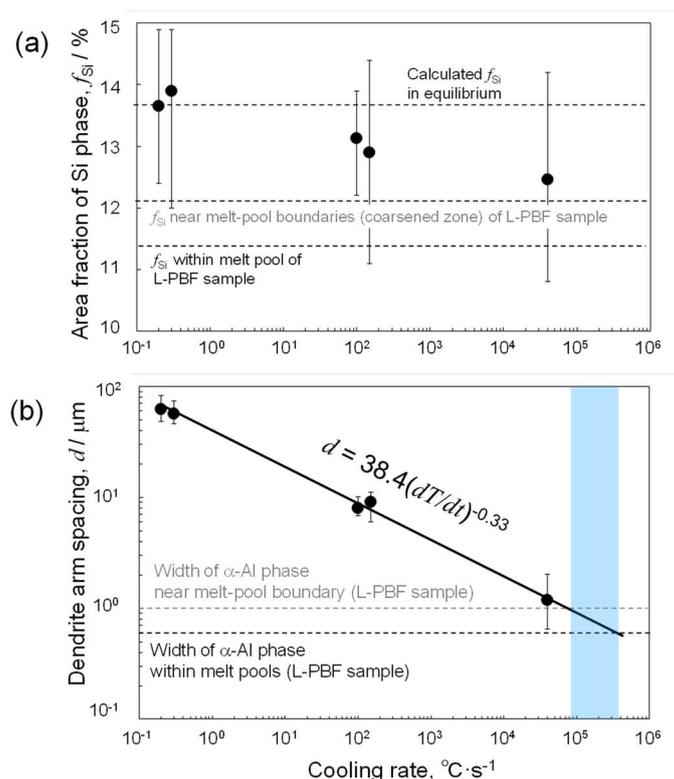


Figure 13 Variations in (a) measured area fraction of the Si phase (f_{Si}) and (b) secondary dendrite arm spacing (λ) as functions of cooling rate (dT/dt) of the AlSi10Mg alloy. (Reference: N. Takata, M. Liu, H. Li, A. Suzuki, M. Kobashi, Mater. Des. **219**, 110830, (2022))

凝固組織における二次デンドライト間隔 (λ) は、Al 合金の冷却速度と密接に関連していることが知られている [18, 50]。初晶における二次デンドライト間隔 (λ) は、一般に冷却速度 (dT/dt) の関数として以下のように表される [50, 51] :

$$\lambda = A (dT/dt)^{-n} \quad (1)$$

ここで、 A と n は合金の定数であり、 T と t はそれぞれ温度と時間である。この関係は、高い冷却速度 (dT/dt) で形成される凝固組織の二次デンドライト間隔 (λ) は

小さくなることを示す。

本研究では、初晶 α -Al相の二次デンドライト間隔 (λ) を定量化し (各試料について10回以上の測定を実施した)、観察された凝固組織を用いてL-PBFプロセスにおける凝固時の冷却速度を評価した。Flash-DSC測定試料のセル状構造における柱状 α -Al相の幅 (Fig. 7に示す) は、凝固組織の λ 値に相当する可能性があると思われ [47, 52], Flash-DSC測定試料では柱状 α -Al相の幅を測定した。それらの結果をまとめたものを、Fig. 13(b)に示す。0.2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ (Fig. 4(b)) と0.3 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ (Fig. 5(a)) の低い冷却速度で凝固させた試料では、平均 λ 値はそれぞれ約62.5 μm と56.6 μm であった。 λ の値は冷却速度の増加とともに減少した。4 $\times 10^4$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の高い冷却速度では、 λ の値は約1.2 μm まで減少した。実験的に測定された λ 値を式(1)に従って整理した結果を、Fig. 13(b)に示す。 A 定数は38.4、 n 定数は0.33となり、式(1)によく従う。決定係数 ($R^2 = 0.99$) は高い相関を示している。一般にAl-Si系鋳造合金の場合[50], A は34.9~41.3、 n は0.33であることが知られている。この結果は、本研究で用いたAlSi10Mg合金の現在の定数とよく一致する。以上の結果から、 α -Al相の二次デンドライト間隔と、Flash-DSC測定技術および鋳造プロセスによって制御される凝固時の冷却速度との間に強い相関があることが明らかとなった。

L-PBF造形試料における α -Al相の固溶Si濃度測定結果は、L-PBFプロセスにおける4 $\times 10^4$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ を超える冷却速度での凝固の発生を示している (Fig. 12(a, c))。L-PBF造形試料で観察された柱状の α -Al相の幅 (Fig. 10(c, d)に示す) が凝固組織の λ 値に相当する仮定 [47, 52]の下、観察された組織は、L-PBFプロセスにおけるAlSi10Mg合金の凝固中の冷却速度を推定させる。熔融池内および熔融池境界近傍の異なる位置で測定された α -Al相の幅 (Fig. 10(c, d)) は、それぞれ0.6 μm および1.0 μm であった。これらの値はFig. 13(b)の黒とグレーの点線で示されている。測定された幅は、4 $\times 10^4$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の制御された冷却速度で試験されたFlash-DSC測定試料の λ 値よりも小さかった。式(1)を用いて冷却速度と λ の相関を外挿すると、L-PBF造形試料の冷却速度の予測値が求められる。予測値は、熔融池内と熔融池境界付近でそれぞれ約3.5 $\times 10^5$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ と8.5 $\times 10^4$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。予測された冷却速度3.5 $\times 10^5$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ は、熱伝導FEM解析 [11-13]で計算された値 (10 5 ~10 6 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$) とよく一致する。熔融池境界付近で推定された低い冷却速度は、STEM-EDS組成分析で測定された α -Al相の低い固溶Si濃度 (Fig. 12)、および温度勾配 (G_T) と凝固速度 (R_S) の変化

(Fig. 9(e)) の計算結果 [44]と一致する。以上の結果は、L-PBF 造形された Al-Si 合金における凝固時の冷却速度の局所的な変化を理解するには、Flash-DSC 測定技術と組織解析の組み合わせが有効であることを示す。

4.3 冷却速度に及ぼす L-PBF 造形条件の影響

Suzuki ら[53]は、L-PBF プロセスで造形された Al-12%Si 2 元系合金における種々の組織因子 (α -Al 母相の結晶粒径, セル状形態組織, Si 相の体積分率 (f_{Si}), 固溶 Si 濃度) の変化を, 幅広いレーザー出力 (128~255 W) と走査速度 ($0.5\sim 3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) にて整理している。熔融池内のセル状組織 (初晶 α -Al 相の幅) は, L-PBF 造形のレーザー条件に敏感であることが示された。初晶 α -Al 相の幅 (λ 値に相当する) は, 体積エネルギー密度が高いほど (レーザー出力が高く, スキャン速度が低いほど) 大きくなり, 約 $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ の範囲で変化した [53]。このような傾向は AlSi10Mg 合金 [54]でも認められた。L-PBF 造形された Al-12%Si 合金は, 本研究で示された AlSi10Mg 合金と同様の組織形態 [53]を示した。したがって, 変化した λ 値 (初晶 α -Al 相の幅) は L-PBF 造形のレーザー条件に依存する凝固時の冷却速度の局所的な変化に関連すると考えられる。測定された A 定数 38.4 と n 定数 0.33 が Al-12%Si 合金に適用できると仮定すると, λ と dT/dt (冷却速度) の関係の外挿は, レーザ条件によって変化する冷却速度 (熔融池内における) を推定させる。推定冷却速度 (dT/dt) は, 体積エネルギー密度が高いほど (レーザー出力が大きいほど, スキャン速度が遅いほど) 低くなった。変化した dT/dt 値は, $1\times 10^6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ から $6\times 10^6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲と見積もられた (Fig. 13(b))。推定結果は, Rosenthal モデル [52]を用いて計算された値 [53]とよく一致した。これらの考察は, L-PBF 造形した Al 合金の熔融池における局所冷却速度の推定には, λ と dT/dt の関係を外挿することの妥当性を示す。なお, α -Al 相における Al または Si 原子の拡散係数 [55]は, 1×10^{-3} 秒の加熱 (L-PBF プロセス[11]における 400°C 以上の高温での計算上の最大曝露時間に対応する) において, Si 元素は数ナノメートル拡散できると推定される。これは, Al-Si 合金の特徴的な λ 値 (ミクロンまたはサブミクロンスケール) に及ぼす L-PBF プロセスにおける再加熱 (in-situ 加熱) の影響が無視できるほど小さいことを示す。したがって, 様々な市販 Al 合金の式(1)の定数 A と定数 n は文献[50]に要約されているため, α -Al 相の幅 (λ 値) の特性は, 異なる L-PBF 造形パラメータ下で製造された様々な Al 合金の冷却速度を推定するのに有

効である。本研究は、L-PBF プロセスで製造された様々な Al 合金で観察される不均一な微細構造に対する局所的な微細構造の変化と造形パラメータ（レーザ走査速度やレーザ出力）の影響を理解するための実験的アプローチを提案するものである。

5. 結言

広範囲の制御された冷却速度で凝固した AlSi10Mg 合金の組織の変化を、Flash-DSC 技術と異なる凝固プロセスを用いて系統的に調べた。得られた結果は、L-PBF 造形された AlSi10Mg 合金の急冷凝固組織の理解をもたらし、L-PBF プロセス中の冷却速度を推定することを可能とした。主な結果と知見は以下の通りである。

(1) 初晶 α -Al 相と α -Al/Si 共晶反応に起因する 2 つの放熱反応が、異なる冷却速度で凝固したすべての試料で検出された。この 2 つの放熱反応は、冷却速度が速いほど広くなり、低温側にみられるようになった。

(2) 低い冷却速度 ($1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下) で凝固した AlSi10Mg 合金試料は、デンドライト状の α -Al 初晶と共晶 Si 相だけでなく、様々な金属間化合物から構成される組織を示し、これらは従来の鋳造試料とよく一致している。デンドライト状の α -Al 初晶と共晶 Si 相は、約 $10^2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ の高い冷却速度で凝固した試料ではより微細になった。 $4\times 10^4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ の高い冷却速度で凝固させた試料では、ラメラ状の Si 相に囲まれた初晶 α -Al 相からなる凝固組織が観察され、金属間化合物相は見られなかった。

(3) 画像解析によって測定された Si 相の面積率は冷却速度の増加に伴い連続的に減少する。これは、高い冷却速度で凝固した初晶 α -Al 相の固溶 Si 濃度が高いことを示す。 α -Al 初晶の二次デンドライト間隔 (λ) は、高い冷却速度 (dT/dt) で凝固した AlSi10Mg 合金で減少した。この関係は、広い冷却速度範囲 ($10^{-1}\sim 10^4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) において、 $\lambda = A (dT/dt)^{-n}$ ($A: 38.4, n: 0.33$) の式に従う。

(4) α -Al 初晶の二次デンドライト間隔と L-PBF 造形試料のセル状微細構造中の α -Al 相の幅との比較に基づき、L-PBF プロセス中の熔融池内及び熔融池境界近傍の局所冷却速度 (凝固時) は、それぞれ $3.5\times 10^5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 及び $8.5\times 10^4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ と見積もられた。この推定値は、熱伝導 FEM 解析 [11-13]によって計算された値とよく一致する。

6. 参考文献

- [1] W.J. Sames, F.A. List, S. Pannala, R.R. Dehoff, S.S. Babu, The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing, *Inter. Mater. Rev.* 61 (2016) 1–46.
- [2] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, Additive manufacturing of metals. *Acta Mater.* 117 (2016) 371–392.
- [3] I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, A. D. Plessis, Basic of laser powder bed fusion, *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*, I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, A. D. Plessis, E. MacDonald Eds., Elsevier, 2021, p. 15–38.
- [4] Y.M. Wang, T. Voisin, J.T. McKeown, J. Ye, N.P. Calta, Z. Li, Z. Zeng, Y. Zhang, W. Chen, T.T. Roehling, R.T. Ott, M.K. Santala, P.J. Depond, M.J. Matthews, A.V. Hamza, T. Zhu, Additively manufactured hierarchical stainless steels with high strength and ductility, *Nat. Mater.* 17 (2018) 63–71.
- [5] D. Zhang, D. Qiu, M.A. Gibson, Y. Zheng, H.L. Fraser, D.H. St John, M. A. Easton, Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys, *Nature* 576 (2019) 91–95.
- [6] N. Takata, M. Liu, H. Kodaira, A. Suzuki, M. Kobashi, Anomalous strengthening by supersaturated solid solutions of selectively laser melted Al–Si-based alloys, *Addit. Manuf.* 33 (2020) 101152.
- [7] P. Krakhmalev, A. M. Viladell, N. Takata, Structural integrity I: static mechanical properties, *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*, I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, A. D. Plessis, E. MacDonald Eds., Elsevier, 2021, p. 349–376.
- [8] N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, L. Parry, I. Ashcroft, C. Tuck, R. Hague, 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting, *Prog. Mater. Sci.* 106 (2019) 100578.
- [9] H. R. Kotadia, G. Gibbons, A. Das, P.D. Howes, A review of Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing of aluminium alloys: Microstructure and properties, *Addit. Manuf.* 46 (2021) 102155.
- [10] Y. Li, D. Gu, Parametric analysis of thermal behavior during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy powder, *Mater. Des.* 63 (2014) 856–867.
- [11] X. Ding, L. Wang, Heat transfer and fluid flow of molten pool during selective laser melting

- of AlSi10Mg powder: simulation and experiment, *J. Manuf. Process.* 26 (2017) 280–289.
- [12] S. Liu, H. Zhu, G. Peng, J. Yin, X. Zeng, Microstructure prediction of selective laser melting AlSi10Mg using finite element analysis, *Mater. Des.* 142 (2018) 319–328.
- [13] X. Ao, H. Xia, J. Liu, Q. He, Simulations of microstructure coupling with moving molten pool by selective laser melting using a cellular automaton, *Mater. Des.* 185 (2020) 108230.
- [14] W. Huang, Y. Zhang, Finite element simulation of thermal behavior in single-track multiple-layers thin wall without-support during selective laser melting, *J. Manuf. Process* 42 (2019) 139–148.
- [15] C. Zhao, K. Fezzaa, R.W. Cunningham, H. Wen, F. De Carlo, L. Chen, A. D. Rollett, T. Sun, Real-time monitoring of laser powder bed fusion process using high-speed X-ray imaging and diffraction, *Sci. Rep.* 7 (2017) 3602.
- [16] U.S. Bertoli, G. Guss, S. Wu, M.J. Matthews, J.M. Schoenung, In-situ characterization of laser-powder interaction and cooling rates through high-speed imaging of powder bed fusion additive manufacturing, *Mater. Des.* 135 (2017) 385–396.
- [17] P.A. Hooper, Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion, *Addit. Manuf.* 22 (2018) 548–559.
- [18] J. A. Horwath and L. F. Mondolfo, Dendritic Growth, *Acta Metal.*, 10 (1962) 1037–1042.
- [19] K.A. Jackson and J.D. Hunt, Lamellar and rod eutectic growth, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236 (1966) 1129–1142.
- [20] W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon, J. H. Perepezko, DTA and Geat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing, *Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2001.
- [21] J. E. K. Schawe, S. Pongatscher, Chapter 1 Material Characterization by Fast Scanning Calorimetry: Practice and Applications, *Fast Scanning Calorimetry*, C. Schick, V. Mathot Eds., Springer, 2016.
- [22] V. Mathot, M. Pyda, T. Pijpers, G. Vanden Poel, E. Van De Kerkhof, S. Van Herwaarden, F. Van Herwaarden, A. Leenaers, The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): first findings on polymers, *Thermochem. Acta* 522 (2011) 36–45.
- [23] Y. Gao, B. Zhao, J. J. Vlassak, C. Schick, Nanocalorimetry: Door opened for in situ material characterization under extreme non-equilibrium conditions, *Prog. Mater. Sci.* 104 (2019)

53–137.

- [24] J.Q. Wang, N. Chen, P. Liu, Z. Wang, D.V. Louzguine-Luzgin, M.W. Chen, J.H. Perepezko, The ultrastable kinetic behavior of an Au-based nanoglass, *Acta Mater.* 79 (2014) 30–36.
- [25] J.E.K. Schawe, J.F. Löffler, Existence of multiple critical cooling rates which generate different types of monolithic metallic glass, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1337.
- [26] M. Gao, J.H. Perepezko, Flash DSC determination of the delay time for primary crystallization and minor alloying effect in marginal Al-based metallic glasses, *Thermochim. Acta* 677 (2019) 91–98.
- [27] B. Yang, S. Malz, E. Zhuravlev, B. Milkereit, C. Schick, and O. Kessler, Differential Fast Scanning Calorimetry as analytical tool for mimicking melting and solidification in additive manufacturing, *Transactions on Additive Manufacturing Meets Medicine*, 1(1) (2019). <https://doi.org/10.18416/AMMM.2019.1909S03P23>
- [28] B. Yang, Q. Peng, B. Milkereit, A. Springer, D. Liu, M. Rettenmayr, C. Schick, O. Keßler, Nucleation behaviour and microstructure of single Al-Si₁₂ powder particles rapidly solidified in a fast scanning calorimeter, *J. Mater. Sci.* 56 (2021), 12881–12897.
- [29] E. Zhuravlev, B. Milkereit, B. Yang, S. Heiland, P. Vieth, M. Voigt, M. Schaper, G. Grundmeier, C. Schick, O. Kessler, Assessment of AlZnMgCu alloy powder modification for crack-free laser powder bed fusion by differential fast scanning calorimetry, *Mater. Des.* 204 (2021) 109677.
- [30] N. Takata, H. Kodaira, K. Sekizawa, A. Suzuki, M. Kobashi, Change in microstructure of selectively laser melted AlSi₁₀Mg alloy with heat treatments, *Mater. Sci. Eng. A* 704 (2017) 218–228.
- [31] N. Takata, T. Okano, A. Suzuki, M. Kobashi, Microstructure of intermetallic-reinforced Al-based alloy composites fabricated using eutectic reactions in Al–Mg–Zn ternary system, *Intermetallics* 95 (2018) 48–58.
- [32] CompuTherm LLC, PanAluminium, Accessed date: 11 Nov. 2021. <https://computherm.com/docs/pandat-database-manual/database-manual/panaluminium>.
- [33] C. Rømming, V. Hansen, J. Gjonnes, Crystal structure of β -Al_{4.5}FeSi, *Acta Cryst.* 40 (1994) 307–312.
- [34] J. Santos, A.E.W. Jarfors, A.K. Dahle, Formation of Iron-Rich Intermetallic Phases in Al-

- 7Si-Mg: Influence of Cooling Rate and Strontium Modification, *Metall. Mater. Trans. A* 50 (2019) 4148–4165.
- [35] W. Kurz and D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, third ed., Trans Tech, 1989.
- [36] H. Qin, V. Fallah, Q. Dong, M. Brochu, M.R. Daymond, M. Gallerneault, Solidification pattern, microstructure and texture development in Laser Powder Bed Fusion (LPBF) of Al10SiMg alloy, *Mater. Char.* 145 (2018) 29–38.
- [37] M. Liu, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, Development of gradient microstructure in the lattice structure of AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting, *J. Mater. Sci. Technol.* 36 (2020) 106–107.
- [38] M. Voncina, P. Mrvar, J. Medved, Thermodynamic Analysis of AlSi10Mg Alloy, *RMZ-Materials and Geoenviron.* 52 (2005) 621–633.
- [39] S. Marola, D. Manfredi, G. Fiore, M. G. Poletti, M. Lombardi, P. Fino, L. Battezzati, A comparison of Selective Laser Melting with bulk rapid solidification of AlSi10Mg alloy, *J. Alloy Compd.* 742 (2018) 271–279.
- [40] V. I. Tkatch, A. I. Limanovskii, S. N. Denisenko, S. G. Rassolov, The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling, *Mater. Sci. Eng. A* 323 (2002) 91–96.
- [41] Q. Jia, P. Rometsch, P. Kurnsteriner, Q. Chao, A. Huang, M. Weyland, L. Bourgeois, X. Wu, Selective laser melting of a high strength Al–Mn–Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms, *Acta Mater.* 171 (2019) 108–118.
- [42] L. Li, R. Li, T. Yuan, C. Chen, Z. Zhang, X. Li, Microstructures and tensile properties of a selective laser melted Al–Zn–Mg–Cu (Al7075) alloy by Si and Zr microalloying, *Mater. Sci. Eng. A* 787 (2020) 139492.
- [43] W. Wang, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Formation of multiple intermetallic phases in a hypereutectic Al–Fe binary alloy additively manufactured by laser powder bed fusion, *Intermetallics* 125 (2020) 106892.
- [44] Y. Zhao, Y. Koizumi, K. Aoyagi, D. Wei, K. Yamanaka, A. Chiba, Molten pool behavior and effect of fluid flow on solidification conditions in selective electron beam melting (SEBM) of a biomedical Co-Cr-Mo alloy, *Addit. Manuf.* 26 (2019) 202–214.
- [45] N. Raghavan, R. Dehoff, S. Pannala, S. Simunovic, M. Kirka, J. Turner, N. Carlson, S. S.

- Babu, Numerical modeling of heat-transfer and the influence of process parameters on tailoring the grain morphology of IN718 in electron beam additive manufacturing, *Acta Mater.* 112 (2016) 303–314.
- [46] X. Ding, Y. Koizumi, D. Wei, A. Chiba, Effect of process parameters on melt pool geometry and microstructure development for electron beam melting of IN718: A systematic single bead analysis study, *Addit. Manuf.* 26 (2019) 215–226.
- [47] P. V. Cauwenbergh, V. Samaee, L. Thijs, J. Nejezchlebová, P. Sedlák, A. Iveković, D. Schryvers, B. Van Hooreweder, K. Vanmeensel, Unravelling the multi-scale structure–property relationship of laser powder bed fusion processed and heat-treated AlSi10Mg, *Scientific Reports* 11 (2021) 6423.
- [48] J. Delahaye, J. Tchoufang Tchoundjang, J. Lecomte-Beckers, O. Rigo, A.M. Habraken, A. Mertens, Influence of Si precipitates on fracture mechanisms of AlSi10Mg parts processed by Selective Laser Melting, *Acta Mater.* 175 (2019) 169–170.
- [49] Y. E. Kalay, L. S. Chumbley, I. E. Anderson, R. E. Napolitano, Characterization of Hypereutectic Al-Si Powders Solidified under Far-From Equilibrium Conditions, *Metal. Mater. Trans. A* 38 (2007), 1452–1457.
- [50] P. N. Anyalebechi, Effects of alloying elements and solidification conditions on secondary dendrite arm spacing in aluminum alloys, *Proc. EPD Congress 2004*, M.E. Schlesinger ed., TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), (2004) 217–233.
- [51] A.M. Mullis, L. Farrell, R.F. Cochrane, N.J. Adkins, Estimation of Cooling Rates During Close-Coupled Gas Atomization Using Secondary Dendrite Arm Spacing Measurement, *Metall. Mater. Trans. B*, 44 (2013) 992–999.
- [52] H. Hyer, L. Zhou, A. Mehta, S. Park, T. Huynh, S. Song, Y. Bai, K. Cho, B. McWilliams, Y. Sohn, Composition–Dependent Solidification Cracking of Aluminum–Silicon Alloys During Laser Powder Bed Fusion, *Acta Mater.* 208 (2021) 116698.
- [53] A. Suzuki, T. Miyasaka, N. Takata, M. Kobashi, N. Kato, Control of microstructural characteristics and mechanical properties of AlSi12 alloy by processing conditions of laser powder bed fusion, *Addit. Manuf.* 48 (2021) 102383.
- [54] H. Hyer, L. Zhou, S. Park, G. Gottsfritz, G. Benson, B. Tolentino, B. McWilliams, K. Cho, Y. Sohn, Understanding the Laser Powder Bed Fusion of AlSi10Mg Alloy, *Metallography*,

Microstructure, and Analysis 9 (2020) 484–502.

[55] M. P. Dugan, T. Tsakalakos, Low temperature characterization of Al-Si diffusion kinetics, Superlattices and Microstructures 4 (1988) 565–570.