

## 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

名古屋大学 高田尚記

### 1. はじめに

デジタル設計モデルを利用した金属 3D 積層造形 (AM : Additive Manufacturing) 技術は、複雑な構造の部品を製造することができる [1-2]。レーザ粉末床溶融結合 (L-PBF : Laser Powder Bed Fusion) 法は、代表的な金属 AM プロセスのひとつとして知られており [3]、ベースプレート上に金属粉末層を敷設し、走査レーザの照射によって選択的に溶融させる工程をとる。L-PBF プロセスは、高い強度と熱伝導性・電気伝導性を有する軽量アルミニウム (Al) 合金が適用可能であり [4-6]、レーザ照射プロセス中の局所溶融後の急速凝固によって Al 合金に特異な凝固組織が生成される [4-6]。走査レーザ一照射による連続的な局所溶融と、それに続く  $\langle 001 \rangle$  方向に沿った優先的成長を伴う急冷凝固を通じて、溶融池 (melt pool) 構造が形成される [7, 8]。急速に凝固した  $\alpha$ -Al 相は、Al 多元系における固溶限を超える濃度の溶質元素を含んでいる [7-9]。L-PBF プロセスに適用される最も一般的な Al 合金は、Al-Si 合金である [4, 5]。これらの L-PBF プロセスによって造形された Al-Si 合金は、一般的な鋳造プロセスで製造された合金よりも高い強度を有する [10, 11]。高強度化の主な要因は加工硬化の促進であり [10, 12]、これは過飽和固溶体中に高濃度の固溶 Si 元素が存在することに起因すると考えられる [8, 13, 14]。従来の熱処理プロセス (例えば T6 熱処理) は、L-PBF プロセスが生み出す組織因子を消失させ、その結果、L-PBF プロセスによって造形された Al-Si 合金の強度は低下する [15]。

L-PBF プロセスによって造形された Al-Si 合金は様々な産業用途への使用が期待されるため、異なる温度 [6, 16-17] やひずみ速度 (準静的変形から動変形まで) [18-20] における機械的性質の調査が行われている。異なるひずみ速度での流動応力の調査は、塑性変形の熱活性化プロセス (金属中の転位運動) を研究するためにしばしば用いられる [21, 22]。これは、常温で L-PBF プロセスによって造形された Al 合金の基本的な変形機構の解明に有用と考えられる。本研究では、広いひずみ速度範囲 ( $10^{-2}$  から  $10^5 \text{ s}^{-1}$  の範囲) において、L-PBF プロセスによって造形された Al-Si 2 元合金の試験片とそれに熱処理を施した試験片の引張特性を系統的に調べた。本研究は、固溶 Si を多量

に含む $\alpha$ -Al 母相の過飽和固溶体を有する L-PBF プロセスによって造形された Al-Si 2 元合金に生じる塑性変形の特徴を調べるために実施した。本研究の結果、L-PBF プロセスによって造形された Al-Si 2 元合金のこれまで予想されていなかった力学機能（すなわち、変形初期における流動応力の負のひずみ速度感度）が見出された。L-PBF プロセスによって造形された Al 合金の新奇な強度の負のひずみ速度依存性の起源を明らかにするために、変形した試験片に対して透過型電子顕微鏡（TEM）観察を実施した。

## 2. 実験方法

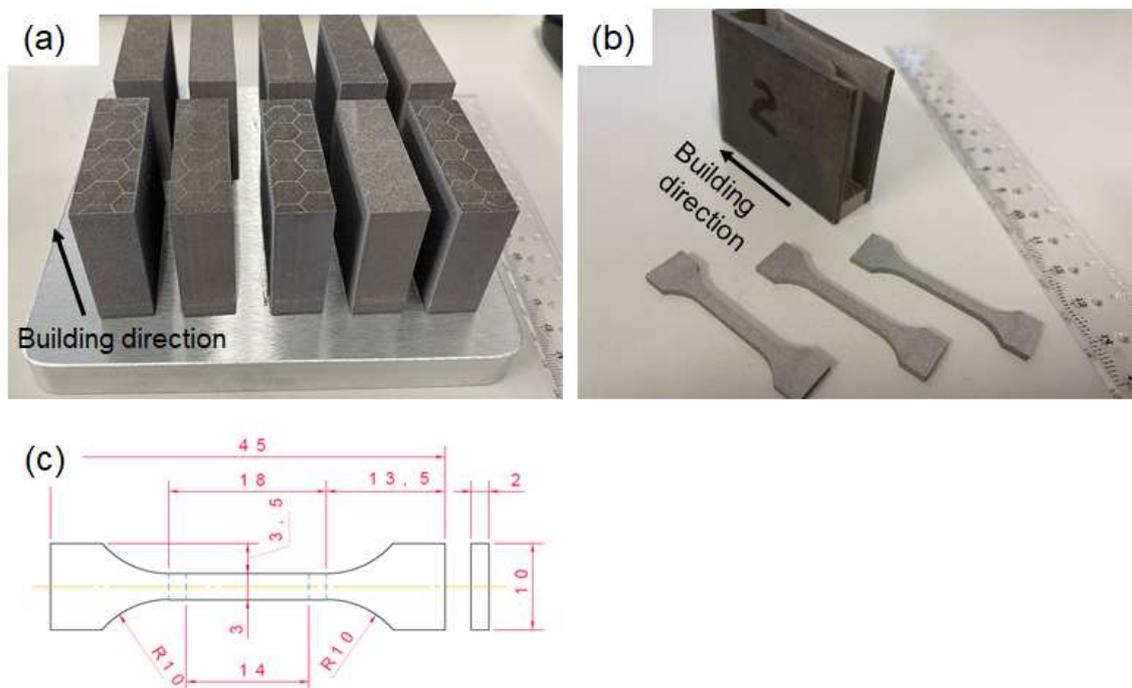
本研究では、平均粒径 $\sim 15 \mu\text{m}$  の Al-12mass%Si 2 元合金（Al-12Si 合金）粉末を使用した。合金粉末の詳細は別報 [23]に記載されている。寸法 15 mm $\times$ 60 mm $\times$ 50 mm の長方形試料を、最適化された L-PBF プロセス因子、すなわち、レーザー出力 190 W、レーザー走査速度 1.2 m/s、レーザー走査ハッチ距離 0.1 mm、パウダーベッド厚さ 0.03 mm、ビーム焦点サイズ $\sim 0.1 \text{ mm}$  を用いて、レーザー 3D 積層造形装置である ProX DMP 200（3D Systems 社製）を用いて作製した [23]。Table 1 に、本研究で用いた L-PBF プロセス因子を示す。レーザー走査単位は一辺 15 mm の六角形グリッドごとに分離され、レーザーのスキャン方向は各敷設粉末層ごとに 90°切り替えられた [24]。製造された試料は、99%を超える高い相対密度を示し、機械的特性を正確に測定するための十分な高い品質を示す。 $\alpha$ -Al 母相内部の微細な析出物と固溶 Si を制御するため、造形ままの試料を 120 °C で 2 時間時効処理した。この時効処理は、ナノスケールの析出物を用いて L-PBF プロセスによって造形された Al-12Si 合金を硬化させるのに適している [25]。また、造形ままの試料を 300 °C で 2 時間焼鈍し、 $\alpha$ -Al 相と Si 相からなる熔融池構造内部に比較的粗大化した組織とした[23]。

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

Laser power	Scan velocity	Spot size	Hatch distance	Layer thickness
(W)	(mm/s)	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )
190 W	1200	$\sim 100$	100	30

引張試験片は、放電加工によって直方体試料から切り出した。すべての試験片は、造

形方向に対して平行な引張方向を持つ。Fig. 1(a)と(b)に、L-PBF 造形試料とそれから切りだした引張試験片の外観を示す。実験に供した引張試験片の形状を、Fig. 1(c)に示す。各試料の2~3個の試験片を、空調装置を用いて室温（ $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ）に保ち、異なるひずみ速度（ $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の範囲）で造形方向に沿って引張変形させた。変位の測定には、非接触型ビデオシステム伸び計（TRViewX, 島津製作所製）を使用した。造形まま材の一部の試験片に対して、 $\sim 1\%$ の一定ひずみで中断した。引張変形した試験片内部の転位と微細構造を観察するため、引張試験片の平行部から TEM 薄膜試料を作製した。TEM 観察は、JEM-2100F/HK（日本電子製）を用いた。



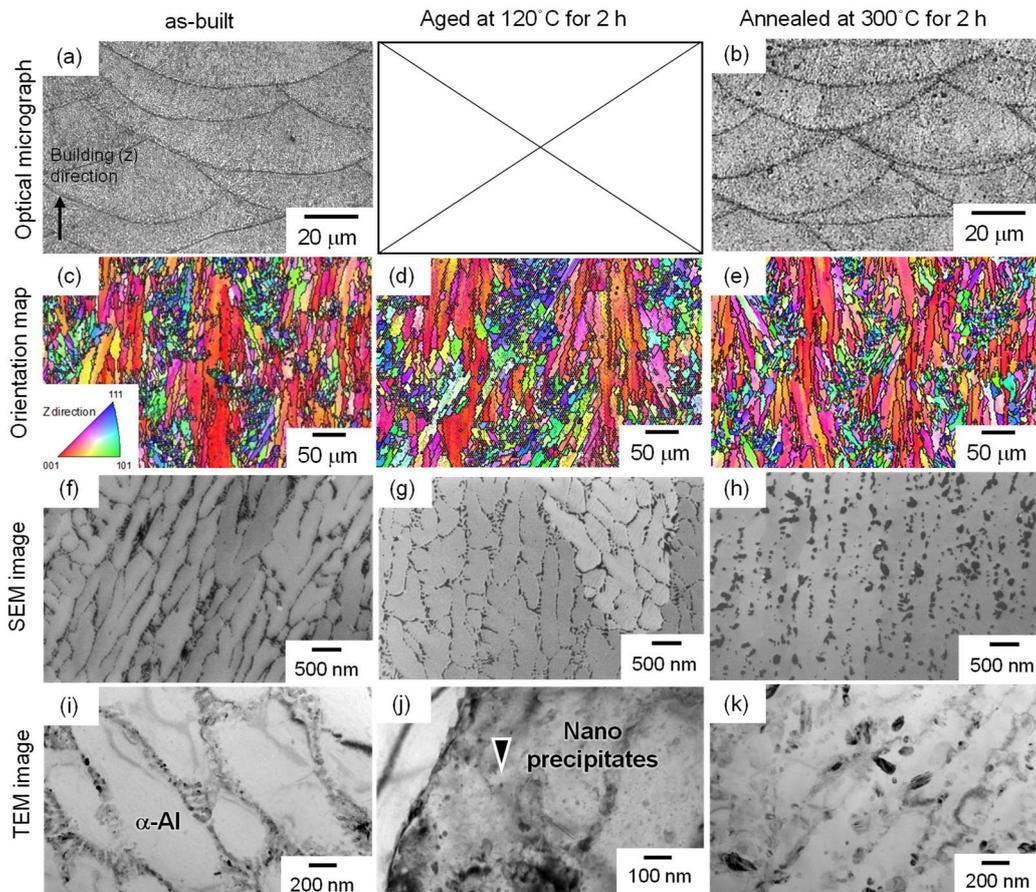
**Figure 1.** (a) The appearance of the manufactured Al-12Si alloy samples, (b) the cut specimens for the tensile tests, (c) the geometry of the experimental specimens (Reference: N. Takata, M. Liu, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Scripta Mater. **213** (2022) 114635).

組織観察のための試料については、造形体や熱処理を施した試料を数片に切断し、導電性バークライトに埋め込んだ。光学顕微鏡観察に先立ち、埋め込んだ試料を機械研磨した後、過塩素酸とエタノールの体積比 1:9 の溶液を用いて室温で電解研磨した。走査型電子顕微鏡（SEM）試料は、クロスセクションポリッシャー（日本電子製）でイオン研磨した。これらの組織は、20 kV の加速電圧にて SEM を用いて観察した。 $\alpha$ -Al 母相 (fcc 構造) の結晶方位解析は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: JSM-7000F,

日本電子製)を備えた電子後方散乱回折 (EBSD)により, 20 kVで行った. 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による組成分析は, 加速電圧 200kV で動作する JEM-2100F/HK (日本電子製) を用いて行った.

### 3. 結果及び考察

**Fig. 2** は, L-PBF プロセスによって造形された Al-12Si 合金の造形ままの試験片, 120 °C/2 時間時効を施した試験片, 300 °C/2 時間焼鈍を施した試験片の光学顕微鏡像, EBSD 測定から得られた方位分布図 (逆極点図のステレオ三角形のカラーコードは, L-PBF プロセスの造形方向 (building direction) に平行な結晶方位を示す), SEM 像, および TEM 明視野像を示す. 造形ままの試験片 (**Fig. 2(a)**) は, 多数の溶融池 (melt pool: L-PBF プロセスにおける走査レーザー照射により生じる局所溶融・急冷凝固領域に相当する) からなる特徴的な組織形態を示す. その溶融池形態は, 300 °C/2 時間焼鈍後ほとんど変化しない (**Fig. 2(b)**). また, 造形ままの試験片の $\alpha$ -Al 母相 (**Fig. 2(d)**) は, 多くの柱状粒から構成される. これらの結晶粒の多くは造形方向に沿って伸長し, その平均幅は約 10  $\mu\text{m}$  である. また, 比較的微細な等軸粒が溶融池境界 (melt pool boundary) に多く観察された.  $\alpha$ -Al 母相における結晶粒の形態は, 120 °C 時効または 300 °C の焼鈍後ほとんど変化しない (**Figs. 2(d, e)**). 造形ままの試験片において, 多数の微細な Si 粒子 ( $\alpha$ -Al/Si 共晶領域に相当) に囲まれた平均幅約 500 nm の細長い $\alpha$ -Al 相が, 溶融池内部に存在した (**Fig. 2(f)**). 120 °C の時効処理後 (**Fig. 2(g)**) において,  $\alpha$ -Al 母相と微細 Si 相から成るセル状構造はほとんど変化しないが, 300 °C 焼鈍後 (**Fig. 2(h)**) において, 伸長した $\alpha$ -Al 相の内部に Si 相の微細な析出物が観察され, 共晶 Si 相がやや粗大化した. TEM 観察の結果, 造形ままの試験片では, 微細な共晶 Si 粒子に囲まれた柱状の $\alpha$ -Al 相がいくつか観察された (**Fig. 2(i)**). 本研究で用いた TEM の分解能では,  $\alpha$ -Al 母相において析出物は観察されなかった. STEM-EDS による組成分析の結果,  $\alpha$ -Al 相に高濃度の Si 元素 (約 3 mol%) が検出され, 固溶限以上の Si を含有した $\alpha$ -Al 母相の過飽和固溶体であることが示された. 120 °C 時効処理した試料 (**Fig. 2(j)**) では, 10 nm 以下の Si 相析出物が, 伸長した $\alpha$ -Al 母相内に微細に分散していた. 300 °C 焼鈍後の試料 (**Fig. 2(k)**) では, 伸長した $\alpha$ -Al 母相内に平均数十 nm の大きさを持つ Si 相の析出物が多数観察された. また,  $\alpha$ -Al 母相における固溶 Si 濃度は, 300 °C 焼鈍後, 約 0.5 mol% まで減少した.

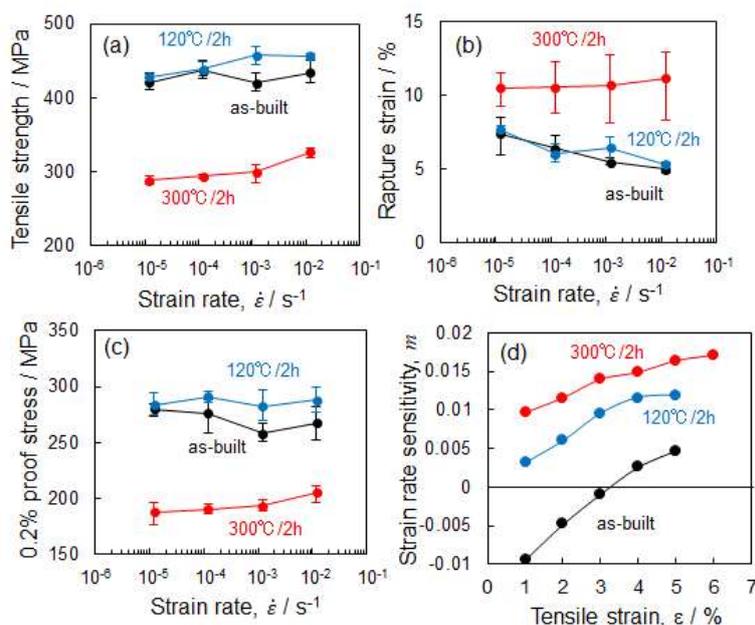


**Figure 2.** (a, b) Optical micrographs, (c-e) EBSD orientation maps, (f-h) SEM images, and (i-k) TEM bright-field images showing microstructures of (a, c, f, i) the as-built specimen, (d, g, j) the 120 °C-aged specimen, and (b, e, h, k) the 300 °C-annealed specimen (Reference: N. Takata, M. Liu, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, *Scripta Mater.* **213** (2022) 114635).

Al-12Si 合金の造形ままの試験片, 120 °C/2 時間時効を施した試験片, 300 °C/2 時間焼鈍を施した試験片の引張 (最大) 強度, 破断ひずみ, および 0.2%耐力 (Al 合金の降伏強度に相当する) のひずみ速度依存性を, **Fig. 3** に整理した. 造形ままの試験片では, 引張強度はひずみ速度に依存せずほぼ一定 (約 420MPa) であるのに対し (**Fig. 3(a)**), 熱処理を施した試験片の引張強度は, ひずみ速度が大きくなると増加する (**Fig. 3(a)**). 引張延性は, 300°C焼鈍した試験片ではひずみ速度に依存せず, 約 12%で一定の傾向を示す (**Fig. 3(b)**). 一方, 造形ままの試験片と 120 °C/2 時間時効を施した試験片の引張延性は, ひずみ速度の増加に伴い, 低下する傾向にある (**Fig. 3(b)**). 300°C焼鈍した試験片の 0.2%耐力は, ひずみ速度が高いほど高くなるのに対し, 120 °C/2 時間時効を施した試験片は, ひずみ速度に依存せず, ほぼ一定値の約 280MPa の 0.2%耐力を示す (**Fig. 3(c)**). また, 造形ままの試験片の 0.2%耐力は, 低ひずみ速度ほど, 低下する

明瞭な傾向が観察された (Fig. 3(c)). 試験片の強度のひずみ速度依存性を定量的に評価するため, 異なるひずみ速度 ( $\dot{\epsilon}$ ) で測定された応力-ひずみ曲線を用いて, 異なる引張ひずみ ( $\epsilon$ ) における変形応力 ( $\sigma$ ) のひずみ速度感受性指数 ( $m$ ) を, 以下の式に基づいて求めることができる [26]:

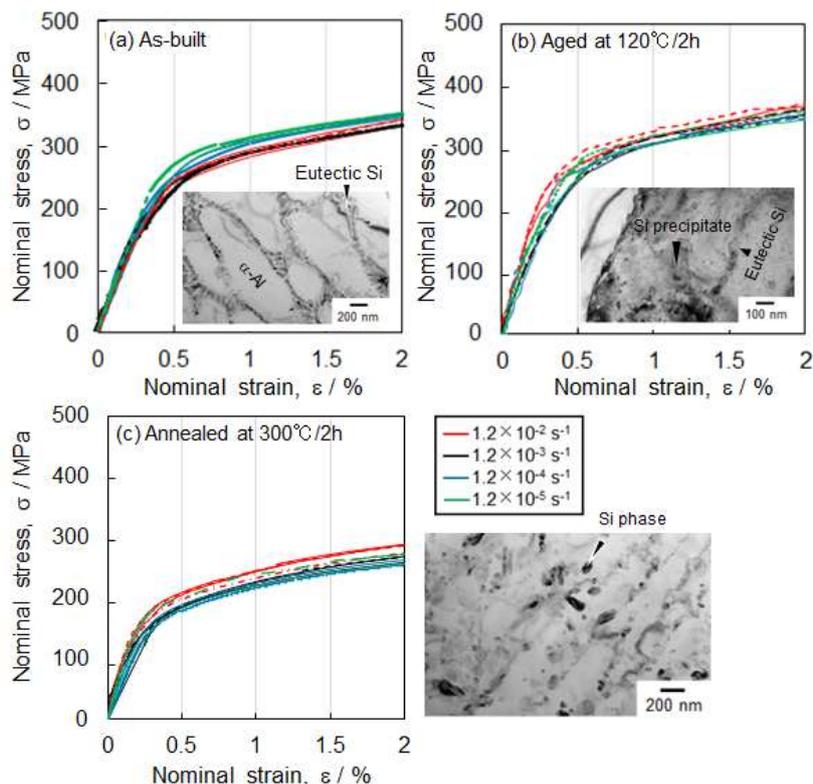
$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (1)$$



**Figure 3.** (a-c) Changes in (a) tensile strength, (b) rupture strain and, (c) 0.2% proof stress of the studied Al-12Si alloy specimens as a function of strain rate. (d) Varied strain rate sensitivities of flow stress at different tensile strains (Reference: N. Takata, M. Liu, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Scripta Mater. 213 (2022) 114635).

Fig. 3(d) に, 異なる試験片における引張ひずみ ( $\epsilon$ ) に伴うひずみ速度感受性指数 ( $m$ ) の変化を示す. すべての試験片において, 引張ひずみの増加に伴い  $m$  値が増加する. 300 °Cで焼鈍した試験片は, 約 0.010 から 0.017 までの比較的高い  $m$  値を示す. これらの値は, L-PBF プロセスによって造形された AlSi10Mg 合金 (300 °Cで2時間熱処理[18]) の結果とよく一致する. 120 °Cで時効処理した試験片は, すべての引張ひずみ ( $\epsilon$ ) において, より低い  $m$  値を示す. この結果は, 微細な分散粒子や析出物を含む Al 合金の強度のひずみ速度感受性が低い事実とよく一致する [27, 28]. 造形ままの試験片の  $m$  値はひずみ速度が高いほど増加するが, 特筆すべきは, 3%以下の低い引張ひずみ (塑性変形初期) において負の値を示す. 造形ままの試験片は 1%の低ひずみでお

よそ-0.01 の値を示す。これらの結果は、L-PBF プロセスで造形された Al-Si 合金は常温での塑性変形の初期段階において強度の負のひずみ速度依存性を示すことを証明するものである。また、熱処理は、造形ままの試験片で観察された負のひずみ速度依存性を消失させることも明らかとなった。



**Figure 4.** Nominal stress-strain curves in the low strain region (below 2 %) of (a) as-built specimen, (b) 120 °C-aged specimen, and (c) 300 °C-annealed specimen at various strain rates, together with TEM bright-field images showing representative microstructures of the experimental specimens (Reference: N. Takata, M. Liu, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Scripta Mater. **213** (2022) 114635).

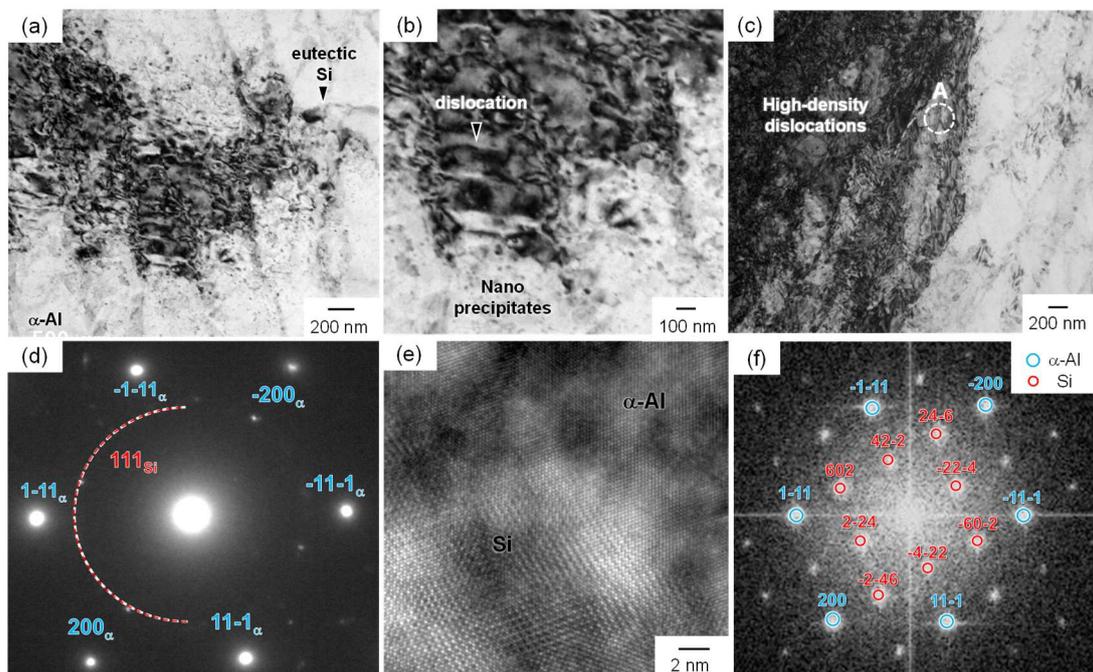
**Fig. 4** は、広いひずみ速度範囲 ( $1.2 \times 10^{-2}$  から  $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) における試験片の低ひずみ領域 (2 %以下) の公称応力-ひずみ曲線を、各試験片の組織形態を示す代表的な TEM 像と併せて示す。造形ままの試験片は、約 410~450 MPa の高い引張強度と 5~8%の破断伸びを示した。引張強度 (最大応力) の明らかなひずみ速度依存性は見られなかった。一方、造形ままの試験片は、低ひずみ領域において低ひずみ速度にて高い変形応力を示し (**Fig. 4 (a)**)、この結果が塑性変形の初期段階における変形応力の負のひずみ速度依存性を示す (**Fig. 3(d)**)。この傾向は、熱処理した試験片に認められなかった。120 °C/2 時間時効を施した試験片は、すべてのひずみにおいて、高いひずみ

速度では高い強度を示し (**Fig. 4 (b)**), これは従来の金属材料における強度の正のひずみ速度感受性指数に相当する[26]. この結果は, 300°C焼鈍を施した試験片でも観察され, 変形応力の正のひずみ速度感受性指数を示す (**Fig. 4 (c)**).

多くの希薄固溶体合金 (Al-Mg (+Si) または Al-Cu 合金 [29-31], Cu-Mn または Cu-Al 合金 [32, 33]) では, 強度の負のひずみ速度依存性が観察されている. 置換型固溶原子 (または侵入型固溶原子) を含む合金は, Portevin-LeChatelier (PLC) 効果を示すことが一般的に知られている [34]. PLC 効果は, ひずみ速度や温度がある一定の範囲内で発生する場合が多く, 鋸歯状 (serration) の応力-ひずみ曲線をもたらす巨視的なひずみの局在化を伴う不均一な変形をもたらすことが知られている [30]. さらに, 転位と固溶原子との相互作用に密接に関係する動的ひずみ時効は, PLC 効果に起因すると考えられている [31, 34, 35]. このような鋸歯状 (serration) の応力-ひずみ曲線は, L-PBF プロセスで造形した Al-Cu 合金 [36]や Al-Mg (+Sc または Zr) 系合金 [37, 38]で観察されている. 事実, L-PBF プロセスで造形した Al-12Si 合金は,  $\alpha$ -Al 母相に高濃度の Si 元素 ( $\sim 3 \text{ mol}\%$  [8,25]) を固溶する. それにもかかわらず, 広いひずみ速度範囲 ( $1.2 \times 10^{-2}$  から  $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) で引張試験を実施しても, 鋸歯状の応力-ひずみ曲線 (**Fig. 4(a)**) は得られなかった. さらに, 引張変形させた試験片平行部を注意深く観察した結果, 巨視的なひずみの局在 (例えば, リューダース帯[38]) は観察されなかった.  $\alpha$ -Al 母相の固溶 Si 濃度を減少させた熱処理を施した試験片は, 従来金属と同様, 正のひずみ速度感受性指数を示した (**Fig. 3(d)**). したがって, 高濃度の固溶元素が造形ままの試験片における強度の負のひずみ速度依存性に寄与していることが示唆される. しかし, Al-Si 2 元合金において強度の負のひずみ速度依存性に関する研究報告はない.

L-PBF プロセスで造形された Al-Si 2 元合金の特異な負のひずみ速度依存性のメカニズムを明らかにするため, 引張変形した造形ままの試験片の TEM 観察を実施した. ひずみ速度  $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (破断ひずみ $\sim 5\%$ ) で引張変形させた破断試験片の結果を, **Fig. 5** に示す. 引張試験前の造形ままの試験片は, 微細な共晶 Si 相に囲まれた柱状の $\alpha$ -Al 相から構成される組織形態を示す [23, 25]. TEM 観察の結果 (**Fig. 2(i)**),  $\alpha$ -Al 母相内に析出物等の粒子は観察されない. 引張変形した試料では, 微細な共晶 Si 相に囲まれた $\alpha$ -Al 母相の内部に, 不均一なコントラスト (導入された転位周辺の弾性ひずみに起因する) の局所的な変化が認められた (**Fig. 5(a)**). 特筆すべきは, **Fig. 5(a)**及び **Fig. 5(b)** に示されるように, 塑性変形した領域 (高密度の転位を含む) において, 多数の十数

nm の析出物が局在化していることである。低倍率の TEM 像 (Fig. 5(c)) において,  $\alpha$ -Al 相と Si 相のセル状組織内部に高密度の転位が観察されるが, 局所的に転位が導入されていない領域も観察される。高密度転位が存在する領域 (Fig. 5(c)の A) から電子線回折図形を取得した結果 (Fig. 5(d)), Si 相 ( $\{111\}$ 面に対応) に由来する複数の回折斑点が検出された。高分解能 TEM 像 (Fig. 5(e)) と対応する高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transform) 図形 (Fig. 5(f)) は, 多数の転位を含む $\alpha$ -Al 相内にナノスケールの Si 相析出物が形成されていることを示す。以上の結果は, L-PBF プロセスにて造形した Al-12Si 合金の $\alpha$ -Al 母相に室温にて動的析出が局所的に生じていることが明らかとなった。

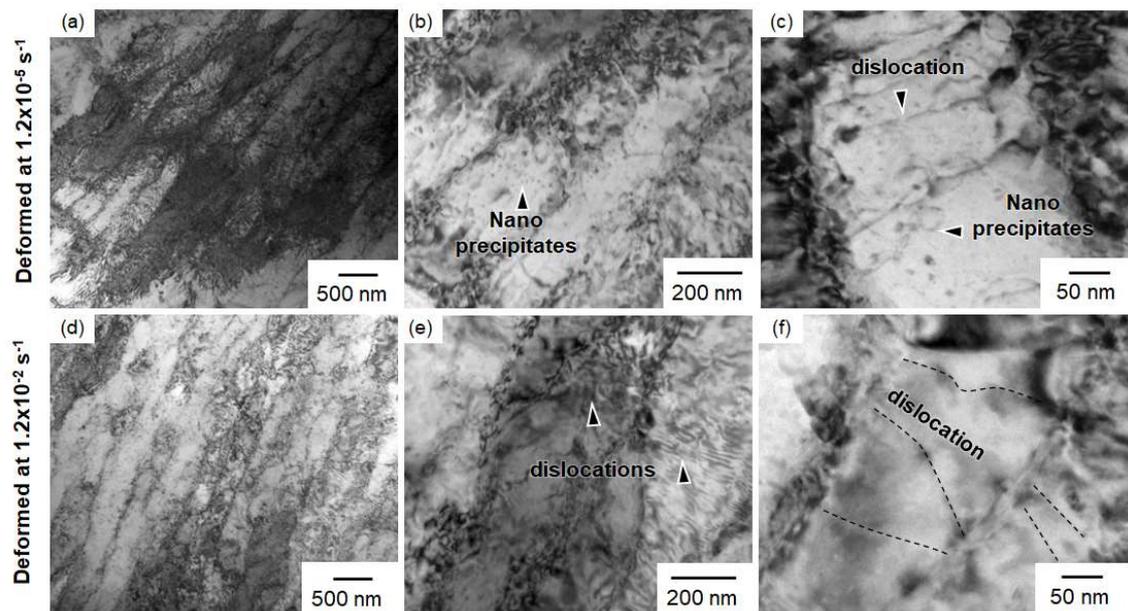


**Figure 5.** (a, b) TEM images showing nano-sized precipitates within the columnar  $\alpha$ -Al phases and (c) inhomogeneously deformed microstructure in the L-PBF processed Al-12Si alloy specimen after tensile tests conducted at a strain rate of  $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (rupture strain of  $\sim 5\%$ ), (d) electron diffraction pattern captured from the locally deformed region A (as shown in (c)), (e) high-resolution TEM image, and (f) corresponding fast Fourier transform image of nano-sized precipitates in region A (as shown in (c)). (Reference: N. Takata, M. Liu, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Scripta Mater. **213** (2022) 114635).

L-PBF プロセスで造形された Al-12Si 合金では,  $\alpha$ -Al 過飽和固溶体中の固溶 Si 濃度が著しく高いため ( $\sim 3 \text{ mol}\%$  [8, 25]), Si 相の析出に大きな駆動力を生み出し, 動的析出の可能性を示す。引張変形中に局所的に動的析出が生じた際, 析出したナノスケールの Si 相がオロワンループ機構 (Orowan looping mechanism [39]) によって転位の運動障壁かつ増殖源として作用し, 巨視的な加工硬化が促進されると考えられる。実験

結果 (Fig. 4) から、引張変形時間 (ひずみ速度) に応じて、動的析出により導入された Si 相のナノサイズ析出物の分布・数密度が変化するため、加工硬化能が変化すると推察される。この推察を検証するため、 $1.2 \times 10^{-2}$  および  $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  の異なるひずみ速度で行った引張試験を塑性変形の初期段階で中断した。これらの引張試験片の平行部 (塑性変形部) で転位と析出物の TEM 観察を行った。

Fig. 6 は、ひずみ速度  $1.2 \times 10^{-2}$  および  $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (試験時間約 1.5 秒および約 1200 秒) にそれぞれ制御し、1%ひずみで引張変形させた造形ままの試験片の TEM 像を示す。 $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  の低ひずみ速度で変形させた試験片において、セル状組織形態内部に不均一に分布した転位が観察された (Fig. 6(a))。高密度の転位を含む柱状の  $\alpha$ -Al 相内部において、多数のナノサイズの析出物が観察される (Fig. 6(b))。観察された転位は、ナノスケールの Si 相析出物と相互作用しており (Fig. 6(c))、引張変形時に析出物が転位運動の障害として作用し、内部応力の増加を示唆する。これとは対照的に、 $1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  の高ひずみ速度で変形させた試験片内部では、転位はより均一に分布しているように観察された (Fig. 6(d))。注目すべきは、ナノスケールの Si 相析出物はほとんど観察されないが (Fig. 6(e), (f))、 $\alpha$ -Al 相内部には多数の転位が蓄積していることである (Fig. 6(f))。転位と析出物の相互作用が認められなかった観察結果は、高いひずみ速度で測定された低い変形応力を支持するものであり (Fig. 4(a))、その結果、塑性変形の初期段階で観察された強度の負のひずみ速度依存性をもたらす。また、この事実は、動的析出が塑性ひずみによって促進されない、すなわち転位上に優先的に核生成する等 [40]、格子欠陥の存在が動的析出の原因でないことを示唆する。したがって、負荷された応力は、 $\alpha$ -Al 過飽和固溶体中の Si 相の析出を、高い駆動力下 (高濃度固溶 Si の存在に起因する) で誘発すると考えられる。析出した Si 相は、導入された転位と相互作用し、オロワングループ機構 [39]を通じて転位の増殖に寄与すると考えられる。報告されている拡散係数 ( $\sim 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [41]を用いた  $50^\circ\text{C}$ での  $\alpha$ -Al 母相内における Si 原子の拡散距離は、今回の引張変形時間 ( $10^2 \sim 10^3$  秒) において数十 nm と見積もられた。この引張応力は、室温 (約  $20^\circ\text{C}$ ) における Si の拡散を促進し (結晶中の溶質原子の応力による拡散促進がしばしば報告されている [42, 43])、その結果、引張変形下で Si 相の析出物が形成されると考えられる。動的に析出した Si 相の球状形態 (Fig. 6(c)) は、 $120^\circ\text{C}$ の時効処理した試験片のナノスケール Si 相析出物 (Fig. 2(j)) と類似しており [25]、拡散律速による Si 相の動的析出を支持する結果である。



**Figure 6.** TEM bright-field images of the L-PBF processed Al-12Si alloy specimen after the interrupted tensile test (at a tensile strain of 1%) conducted at different strain rates of (a-c)  $1.2 \times 10^{-5}$  and (d-f)  $1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectively. (Reference: N. Takata, M. Liu, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Scripta Mater. **213** (2022) 114635).

#### 4. 結言

本研究の実験結果は、L-PBF プロセスを用いて造形した Al-12Si 2 元系合金の  $\alpha$ -Al 過飽和固溶体において常温で動的析出が起こり、その結果、低いひずみ速度にて塑性変形の初期段階で流動応力が向上するメカニズムを示す。この動的析出は、L-PBF プロセスを用いて造形した Al-12Si 合金の 0.2%耐力（降伏強度）の負のひずみ速度依存性といった予期せぬ力学機能に寄与すると考えられる。負荷応力は、いかなるひずみ速度でも変形中に動的析出を引き起こし、その結果、より高ひずみ領域 (Fig. 3(d) に示すように、本合金では 3%以上) で変形応力の正のひずみ速度依存性に遷移する。これらの考察に基づくと、過飽和度（固溶 Si 濃度）が動的析出を制御する重要な因子であると考えられる。特に、L-PBF 造形ままの AlSi10Mg 合金の  $\alpha$ -Al 母相において Si 元素が濃化した原子クラスターが検出されている [10, 13, 14]。Si クラスターは Si 相析出の核生成サイトの役割を果たす可能性がある。AlSi10Mg 合金の変形応力のひずみ速度依存性は報告されているが [18, 19]、負のひずみ速度感受性と動的析出に関する報告はない。我々の以前の研究では、常温で引張変形させた L-PBF 造形ままの AlSi10Mg 試験片には析出物は観察されなかった [10]。これは、L-PBF 造形した AlSi10Mg 合金の過

飽和度が低かったためと推察される（溶質 Si 濃度は~2 mol% [10]）。Al-Si 合金だけでなく、他の Al 合金系におけるひずみ速度に依存する強度を制御する動的析出に必要な過飽和度を定量化するには、今後さらなる調査が必要である [44, 45]。

## 5. 参考文献

- [1] W.J. Sames, F.A. List, S. Pannala, R.R. Dehoff, S.S. Babu. *Int. Mater. Rev.* 61 (2016) 315-360. <https://doi.org/10.1080/09506608.2015.1116649>.
- [2] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang, *Prog. Mater. Sci.* 92 (2018) 112 - 224. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>.
- [3] I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, A. Du Plessis, in: I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, A. Du Plessis, E. MacDonald (Eds.), *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*, Elsevier. Elsevier, Amsterdam, 2021, Basics of laser powder bed fusion, pp. 15–36.
- [4] N.T. Aboulkhair, M. Simonelli, L. Parry, I. Ashcroft, C. Tuck, R. Hague. *Prog. Mater. Sci.* 106 (2019) 100578. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578>.
- [5] H.R. Kotadia, G. Gibbons, A. Das, P.D. Howes. *Addit. Manuf.* 46 (2021) 102155. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102155>.
- [6] R.A. Michi, A. Plotkowski, A. Shyam, R.R. Dehoff, S.S. Babu. *Int. Mater. Rev.* (2021) 1-48. <https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1951580>.
- [7] N. Takata, H. Kodaira, K. Sekizawa, A. Suzuki, M. Kobashi, *Mater. Sci. Eng. A.* 704 (2017) 218-228. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.029>.
- [8] 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, *Addit. Manuf.* 48 (2021) 102383. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102383>.
- [9] P.V. Van Cauwenbergh, V. Samaee, L. Thijs, J. Nejezchlebová, P. Sedlák, A. Iveković, D. Schryvers, B. Van Hooreweder, K. Vanmeensel, *Sci. Rep.* 11 (2021) 6423. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85047-2>.
- [10] N. Takata, M. Liu, H. Kodaira, A. Suzuki, M. Kobashi. *Addit. Manuf.* 33 (2020) 101152. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101152> .
- [11] P. Krakhmalev, A.M. Vilardell, N. Takata, in: I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, A. Du Plessis, E. MacDonald (Eds.), *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*, Elsevier, 2021. Chapter 13, Structural integrity I: static mechanical properties, pp. 349–376.
- [12] B. Chen, S.K. Moon, X. Yao, G. Bi, J. Shen, J. Umeda, K. Kondoh, *Scr. Mater.* 141 (2017)

- 45-49. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.07.025>.
- [13] W. Lefebvre, G. Rose, P. Delroisse, E. Baustert, F. Cuvilly, A. Simar. *Mater. Des.* 197 (2021) 109264. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109264>.
- [14] M. Albu, R. Krisper, J. Lammer, G. Kothleitner, J. Fiocchi, P. Bassani, *Addit. Manuf.* 36 (2020) 101605. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101605>.
- [15] J. Fiocchi, A. Tuissi, C.A. Biffi. *Mater. Des.* 204 (2021) 109651. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109651>.
- [16] N.E. Uzan, R. Shneck, O. Yeheskel, N. Frage, *Addit. Manuf.* 24 (2018) 257 - 263. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.033>.
- [17] N.E. Uzan, B. Ratzker, P. Landau, S. Kalabukhov, N. Frage. *Addit. Manuf.* 29 (2019) 100788. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100788>.
- [18] I. Rosenthal, A. Stern, N. Frage, *Mater. Sci. Eng. A.* 682 (2017) 509 - 517. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.070>.
- [19] A. Hadadzadeh, B.S. Amirkhiz, A. Odeshi, M. Mohammadi, *Mater. Des.* 159 (2018) 201 - 211. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.08.045>.
- [20] P. Ponnusamy, S.H. Masood, D. Ruan, S. Palanisamy, R.A.R. Rashid, R. Mukhlis, N. J. Edwards. *Addit. Manuf.* 36 (2020) 101614. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101614>
- [21] A.S. Argon. *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*, Oxford University Press, Oxford, pp. 27–59, 2008.
- [22] D. Caillard, J.L. Martin, *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity*, Elsevier, Amsterdam, pp. 13–53, 2003.
- [23] M. Liu, T. Wada, A. Suzuki, N. Takata, M. Kobashi, M. Kato, *Crystals.* 10 (2020) 1007. <https://doi.org/10.3390/cryst10111007>.
- [24] N. Takata, R. Nishida, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, *Metals.* 8 (2018) 440. <https://doi.org/10.3390/met8060440>.
- [25] M. Liu, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato. *Addit. Manuf. Lett.* 1 (2021) 100008. <https://doi.org/10.1016/j.addlet.2021.100008>.
- [26] W.F. Hosford, *Mechanical Behavior of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 99–119, 2005.
- [27] T. Mukai, K. Higashi, S. Tsuchida, S. Tanimura, *Jpn Inst. Light Met.* 43 (1993) 252–257.

- [28] K. Ogawa, J. Jpn Inst. Light Met. 51 (2001) 157–181.
- [29] H.J. Harun, P.G. McCormick, Acta Metall. 27 (1979) 155 - 159.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90067-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90067-1).
- [30] R.C. Picu, G. Vincze, F. Ozturk, J.J. Gracio, F. Barlat, A.M. Maniatty, Mater. Sci. Eng. A. 390 (2005) 334-343. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.029>.
- [31] S. Tamimi, A. Andrade-Campos, J. Pinho-da-Cruz, J. Mech. Behav. Mater. 24 (2015) 67-78. <https://doi.org/10.1515/jmbm-2015-0008>.
- [32] A. Nortmann, Ch. Schwink, Acta Mater. 45 (1997) 2043 - 2050.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00292-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00292-3).
- [33] A. Nortmann, Ch. Schwink, Acta Mater. 45 (1997) 2051 - 2058.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00293-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00293-5).
- [34] R.C. Picu, Acta Mater. 52 (2004) 3447 - 3458.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.03.042>.
- [35] R. Sarmah, G. Ananthakrishna, Acta Mater. 91 (2015) 192 - 201.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.027>.
- [36] Z. Hu, Y. Qi, X. Nie, H. Zhang, H. Zhu. Mater. Char. 178 (2021) 111198.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111198>.
- [37] M. Wang, R. Li, T. Yuan, C. Chen, L. Zhou, H. Chen, M. Zhang, S. Xie, Mater. Sci. Eng. A. 756 (2019) 354-364. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.060>.
- [38] Q. Jia, P. Rometsch, P. Kürsteiner, Q. Chao, A. Huang, M. Weyland, L. Bourgeois, X. Wu, Acta Mater. 171 (2019) 108-118. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.014>.
- [39] P.M. Hazzledine, P.B. Hirsch, Philos. Mag. 30 (1974) 1331 - 1351.  
<https://doi.org/10.1080/14786437408207286>.
- [40] M.H. Lewis, B. Hattersley, Acta Metall. 13 (1965) 1159 - 1168.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(65\)90053-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90053-2).
- [41] M.P. Dugan, T. Tsakalacos. Superlattices Microstruct. 4 (1988) 565 - 570.  
[https://doi.org/10.1016/0749-6036\(88\)90239-X](https://doi.org/10.1016/0749-6036(88)90239-X).
- [42] E.A. Almond, D. Hull, Philos. Mag. 14 (1966) 515 - 529.  
<https://doi.org/10.1080/14786436608211948>.
- [43] M.M. Mostafa, Czech. J. Phys. 41 (1991) 865-870. <https://doi.org/10.1007/BF01599691>.

- [44] X. Qi, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Mater. Sci. Eng. A 805 (2021) 140591.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140591>
- [45] W. Wang, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Mater. Sci. Eng. A 838 (2022) 142782. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142782>

## 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

名古屋大学 高田尚記

### 1. はじめに

積層造形 (AM: Additive Manufacturing) 技術は, コンピュータ支援設計 (CAD: Computer Aided Design) にて作製したデジタルデータに基づいて, 幾何学的に複雑な形状の部材造形を可能にする [1, 2]. レーザ粉末床溶融結合 (Laser Powder Bed Fusion: L-PBF) 法は, 敷設した金属粉末層を走査レーザー照射により選択的に溶融・結合する過程を通じて金属部材を製造することができる最も代表的な金属 AM 技術の 1 つとして知られている [1-3]. L-PBF プロセスは, 複雑形状の金属部材を製造できるだけでなく, 従来の材料よりも優れた機械的特性を持つ金属を製造できる [4-11]. 軽量の Al-Si 合金 (AlSi10Mg (Al-10Si-0.3Mg(mass%)): L-PBF プロセス最も汎用的に用いられている合金 [6, 11-14], Al-12Si [15, 16], A355 [8]および A356 [17]など) は, 従来法で铸造された Al 合金よりも高い強度を示す [10, 11]. この優れた強度は, L-PBF プロセスによるレーザー局所溶融・急速凝固によって形成された特異な組織に起因すると考えられる. しかし, L-PBF プロセスで製造された Al-Si 合金は, 5%以下の比較的低い引張延性を示す [8, 9]. この低い延性は, 実用的な用途を制限する問題となる. 強度と延性の両立を達成するため, L-PBF プロセスで造形された合金に, 従来の T6 熱処理 (約 500°C の高温における溶体化処理と, その後の約 200°C 以下の比較的低温での人工時効処理 [18]) がしばしば適用される [8, 19, 20]. しかし, この T6 熱処理は L-PBF プロセスで造形された Al 合金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 [10, 11]. これは, 熱処理によって L-PBF プロセスで造形された Al 合金の  $\alpha$ -Al 母相における固溶元素を消費し, 微細なセル状の凝固組織形態が粗大化したためと考えられる [9]. したがって, L-PBF プロセスで造形された Al 合金の優れた力学機能 (この場合, 高強度と延性の両立) を達成するには, 新たな熱処理プロセスが必要となる.

L-PBF プロセスで造形された Al 合金の強度と延性におけるトレードオフを理解するために, 塑性不安定性 (Plastic instability) に関する Considère の条件 [21, 22] を, 式 (1) に示すように, 引張試験片で発生するくびれ (Necking) の観点から理解できる:

$$\sigma \geq (d\sigma/d\varepsilon) \quad (1)$$

ここで、 $\sigma$ 、 $\varepsilon$ 、及び  $d\sigma/d\varepsilon$  は、それぞれ真応力、真ひずみ、及び加工硬化率である。この式は、加工硬化率が塑性不安定性の開始（くびれの発生）を決定する支配的な要因であることを示す。多くの高強度材料は、加工硬化率（ $d\sigma/d\varepsilon$ ）は連続的に減少した後、材料の真応力（ $\sigma$ ）と一致する（塑性不安定条件を満たす）。このことは、くびれは変形の初期段階で発生することを示す。一方、式(1)は、加工硬化率の増加が、強度を損なうことなく均一伸びを改善できることを示唆している。このことは、近年精力的に研究されている先進的な構造用金属材料 [23-25]と同様、L-PBF プロセスにより積層造形された材料の引張強さと延性のトレードオフの関係を打破する可能性を示す。ひずみ硬化を促進する組織制御のひとつは、金属母相中に高密度の転位を蓄積させるナノスケールの分散粒子を導入することであり、これは複相超微細粒組織で実証されている [25-28]。最近、高濃度の固溶 Si 元素を含む $\alpha$ -Al 母相の過飽和固溶体が、L-PBF プロセスにより造形された Al-Si 合金 [6, 10, 29-31]で見出された。これは、非常に高い冷却速度( $10^5$  K/s 以上)で凝固が起こるためであり、その後の時効処理によって過飽和固溶体内部にナノスケールの析出物が導入できる可能性を示す。L-PBF プロセスで造形された Al-Si 合金の時効硬化は報告されている [20, 32-34]が、加工硬化の観点から時効処理によって強度と延性の双方を制御した報告は、ほとんどない。本研究では、直接時効処理によって微細析出物を導入し、L-PBF プロセスで造形された Al-Si 合金の引張強度と延性を、式(1)に基づき、加工硬化率の観点から制御することを試みた。

## 2. 実験方法

本研究では、L-PBF プロセスで一般的に使用される Al 合金の一つである Al-Si 2 元系共晶組成 12 mass%Si の粉末（以下、Al-12Si 合金）[8, 16]を単純なモデル合金として使用した。実験的に測定された合金粉末と L-PBF プロセスで造形された試料の化学組成の詳細は、先行文献 [16]に記載されている。用いた合金粉末中の主要元素（Si : 11.9 wt.%, Fe : 0.07 wt.%）は、L-PBF プロセスで造形された試料のものとほぼ同じであった。なお、合金組成は AC3A 合金（日本工業規格 : JIS 表記）に相当する。ProX 200（3D Systems 社製）を用い、スポットサイズ約  $100 \mu\text{m}$ 、敷設粉末層厚  $30 \mu\text{m}$ 、レーザ走査速度 1.2 m/s、レーザ出力 190 W、ハッチ距離（隣接するレーザ走査幅） $100 \mu\text{m}$  の

造形パラメータ (**Table 1**) で、約  $15 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$  の直方体試料を造形した。測定されたすべての造形体の相対密度は 99.3%以上であり、引張強度と延性を正確に評価するのに十分な高品質の造形体であることが示された。

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

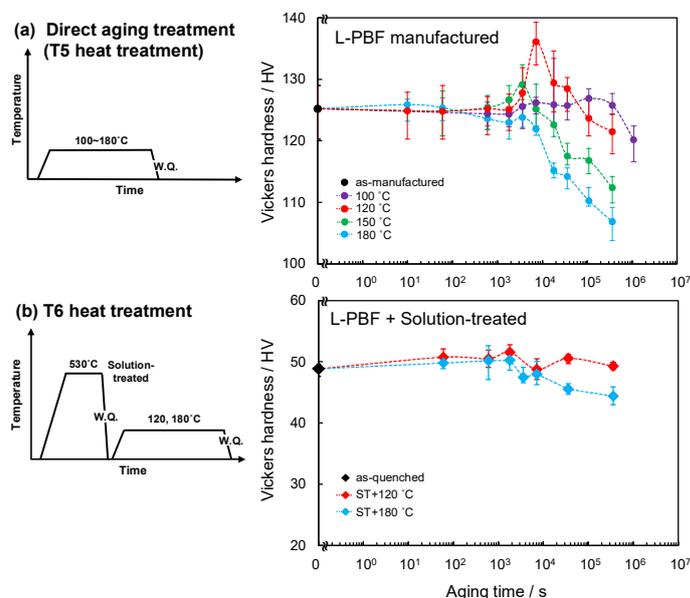
Laser power (W)	Scan velocity (mm/s)	Spot size ( $\mu\text{m}$ )	Hatch distance ( $\mu\text{m}$ )	Layer thickness ( $\mu\text{m}$ )
190 W	1200	~100	100	30

この直方体造形試料の中央部から、組織観察用の小さな試料を切り出した。 $\alpha\text{-Al}$  母相の過飽和固溶体内部に微細な析出物を導入するため、製造ままの造形体試料を  $100 \sim 180^\circ\text{C}$  の比較的低温で、 $10 \sim 1.08 \times 10^6$  秒 (300 時間) のさまざまな時間にわたって直接時効処理した後、常温の水中で急冷した (このプロセスは、従来規格の T5 処理に相当する)。比較のため、従来の T6 処理 (溶体化処理と人工時効処理 [18]) も行った。溶体化処理は、 $2.16 \times 10^4$  秒 (6 時間)  $530^\circ\text{C}$  の温度にて保持し、その後水冷した。溶体化処理を施した試料は、その後  $100 \sim 180^\circ\text{C}$  の温度で時効処理した。これらの試料の組織は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM : JSM-7401, 日本電子製) および電界放出型透過電子顕微鏡 (FE-TEM : JEM-2100F/HK, 日本電子製) を用いて観察された。FE-SEM 観察では、試料を機械的に研磨した後、クロスセクションポリッシャー (SM-09010, 日本電子製) を用いてイオン研磨した。FE-TEM 観察では、長方形試料から約  $3 \times 0.5 \times 0.1 \text{ mm}^3$  の薄板試料を切り出し、機械研磨した後、イオンスライサー (EM-09100IS, 日本電子製) を用いてイオン研磨し、TEM 薄膜試料を作製した。ビッカース硬度は、機械研磨した試料に 100 g (0.98N) の一定荷重にて測定した。引張試験のために、厚さ 2 mm, 平行部長さ 14 mm の平型引張試験片 [16] を、放電加工機を用いて製造した長方形試料から切り出した。試験片の形状の詳細は、[16]を参照されたい。なお引張試験片の平行部は、直方体造形体試料の中央付近に位置する。すべての試験片は放電加工機で得られた切断面を示す。引張試験は、大気雰囲気中、約  $20^\circ\text{C}$  (室温) で  $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の一定ひずみ速度で行った。すべての試験片は、積層粉末層に対して垂直な方向 (造形方向に対応する) に沿って変形させた。本研究では、非接触型デジタルビデオ伸び計 (TRViewX, 島津製作所) を用いて、試験片の平行部の変位を測定した。引張特

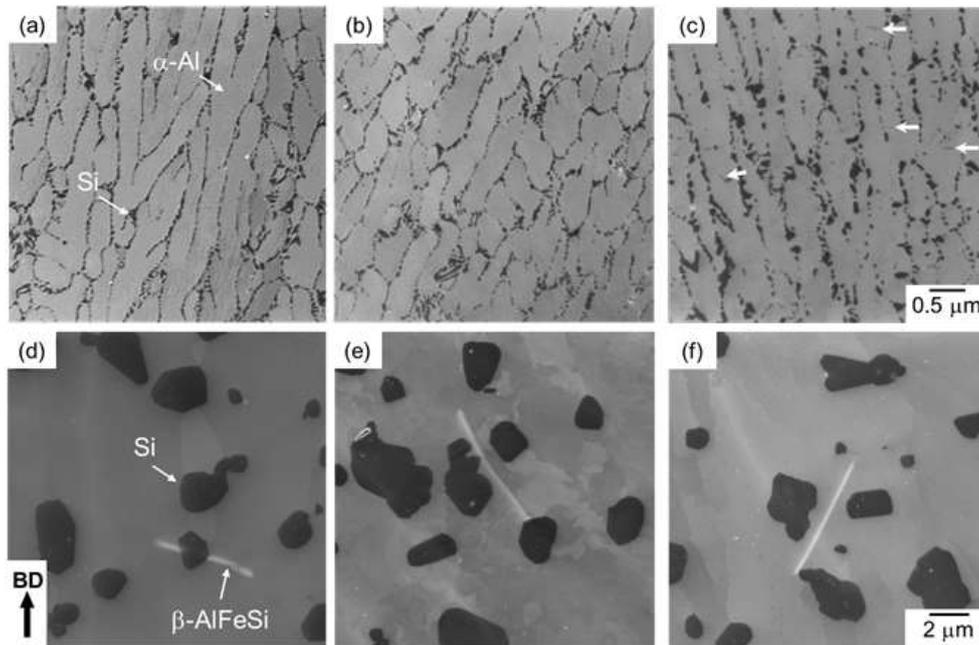
性の再現性を確認するため、各試験片について3回の試験を行った。

### 3. 結果及び考察

**Fig. 1** は、L-PBF プロセスに造形した Al-12Si 合金試料の各温度における直接時効に伴う硬度の変化を、530°Cの溶体化処理を施した試料の結果とともに示す。造形ままの試料は約 125 HV の硬さを示した (**Fig. 1(a)**)。なお、製造時の試料には(常温での)自然時効硬化は観察されなかった。時効温度 100 °Cでは、硬度値は  $3.6 \times 10^4$  秒まではほぼ一定で、 $1.08 \times 10^5$  秒後にわずかに上昇した。120 °Cでは、 $1.8 \times 10^3$  秒後に硬度が上昇し、 $7.2 \times 10^3$  秒後に最大値の約 137 HV に達した。150 °Cでの時効硬化でも同様の傾向が見られ、時効時間  $3.6 \times 10^3$  秒後の硬さの最大値は約 130 HV であった。180°Cでの時効処理では、顕著な時効硬化はみられなかった。このような時効硬化挙動は、L-PBF プロセスで造形した他の Al-Si 合金 [32-34]でも同様に認められる。一方、530°Cの溶体化処理を施した試料は約 50HV の低い硬度を示し (**Fig. 1(b)**)、120°Cと180°Cの異なる温度 (T6 処理に相当) で時効処理後においても、その硬度はほぼ一定であった。以上の結果は、L-PBF プロセスに造形した Al-12Si 合金試料の直接時効処理による明瞭な硬化を示した。



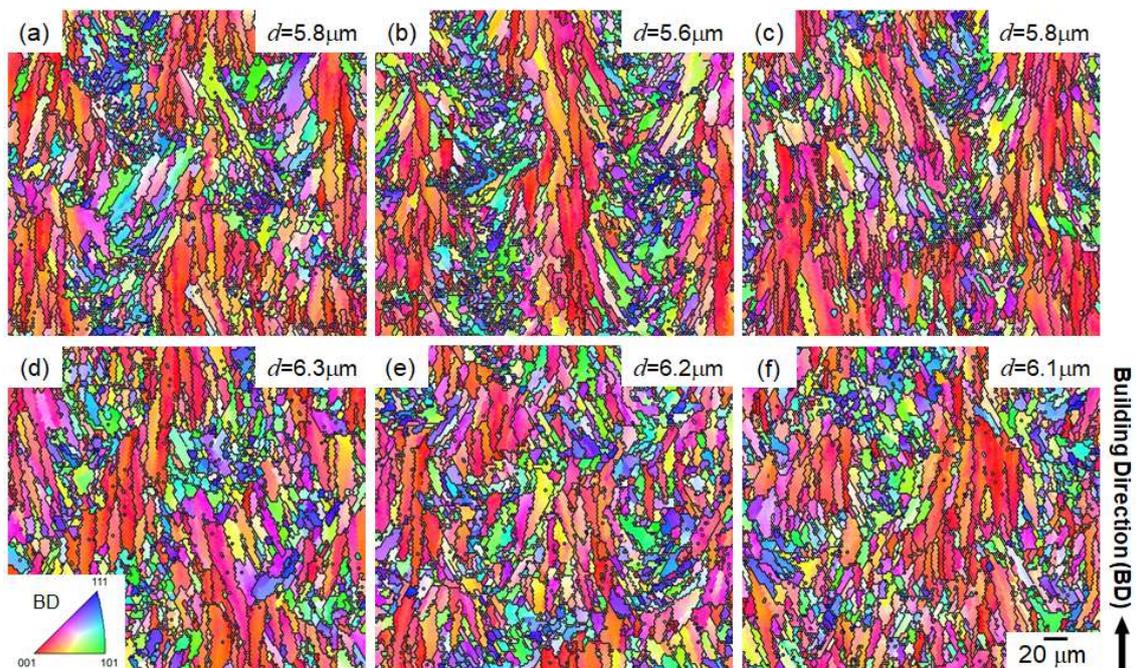
**Figure 1.** Changes in hardness of the Al-12Si alloy as a function of aging time at various temperatures: (a) L-PBF manufactured and (b) 530 °C solution-treated. (Reference: M. Liu, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Additive Manufacturing Letters **1** (2021) 100008)



**Figure 2.** FE-SEM images showing the microstructures of (a-c) L-PBF manufactured Al-12Si alloy samples and (d-f) 530 °C solution-treated samples: (a, d) before the subsequent age treatments, (b, e) aged at 120 °C for  $7.2 \times 10^3$  s, (c, f) aged at 180 °C for  $7.2 \times 10^3$  s. Arrowheads indicated needle-shaped precipitates in (c). (Reference: M. Liu, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Additive Manufacturing Letters 1 (2021) 100008)

**Fig. 2** に、直接時効処理および従来の T6 熱処理後（530°C 溶体化処理後、人工時効処理）の Al-12Si 合金造形体の組織形態を示す FE-SEM 像を示す。**Fig. 2(a)** に示すように、L-PBF プロセスに造形した Al-12Si 合金試料は、多数の微細な共晶 Si 粒子（暗いコントラスト）に囲まれた多数の初晶  $\alpha$ -Al 相（明るいコントラスト）から構成されるセル状形態を示す。120 °C で  $7.2 \times 10^3$  秒の直接時効処理（時効硬化による最大硬さを示す）後も、同様に、セル状の組織形態が観察された (**Fig. 2(b)**)。180 °C で  $7.2 \times 10^3$  秒の直接時効処理後、針状の析出物 (**Fig. 2(c)** の矢印で示す) が伸長した結晶粒内に局所的に観察された。セル状組織形態は維持されたが、共晶 Si 粒子はわずかに粗大化したように見える。溶体化処理（530 °C,  $2.16 \times 10^4$  s）を施すと、多数の共晶 Si 相から形成されるセル状形態から数ミクロンサイズの粗大化した Si 相と安定な Fe 元素が濃化した板状の金属間化合物に変化した (**Fig. 2(d)**) 板状の金属間化合物相は、以前の研究 [16] で報告されたように、 $\beta$  相 (Al-Si-Fe 3 元系 [35, 36] では  $\tau_6$ -Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 相と表記) と考えられる。このような粗大化した組織形態は、**Figs. 2(e, f)** に示すように、120 °C または 180 °C で  $7.2 \times 10^3$  秒の時効処理（従来の T6 熱処理に相当する）を施しても変化しなかった。

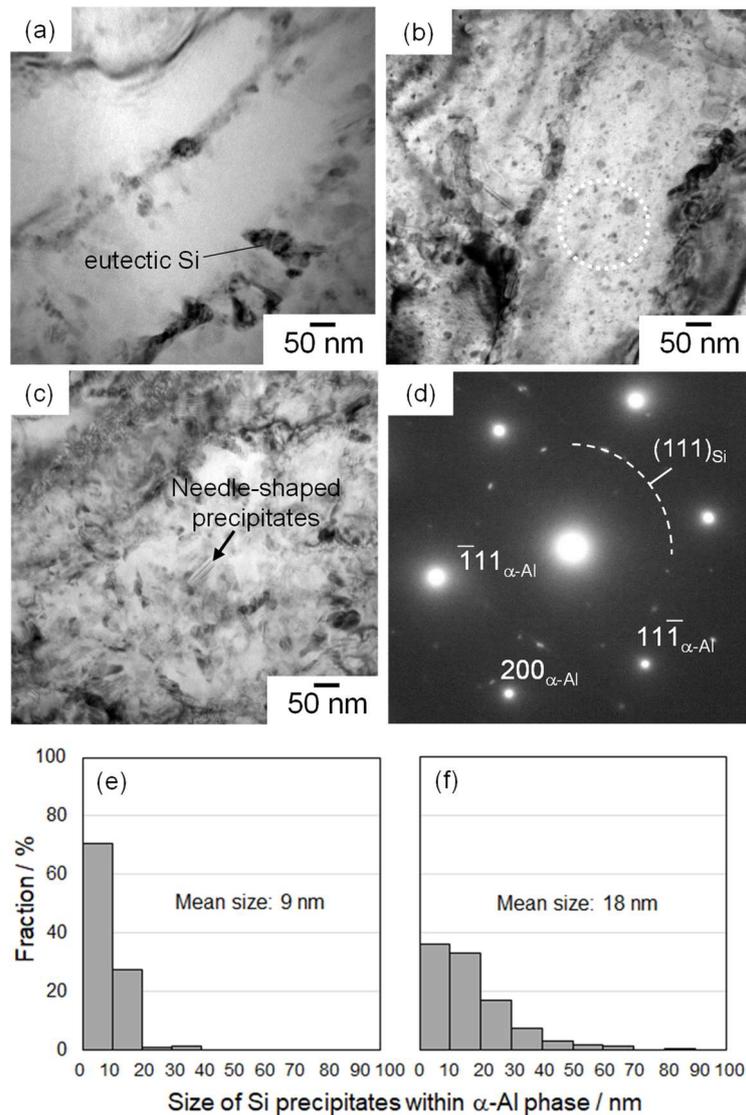
なお、電子線後方散乱回折（Electron Back-Scattered Diffraction : EBSD）法を用いた結晶方位解析では、時効処理後・溶体化処理後に $\alpha$ -Al 母相の結晶粒形態はほとんど変化しなかったことが明らかとなった（Fig. 3）。



**Figure 3.** Inverse pole figure maps for the  $\alpha$ -Al matrix (with fcc structure) of (a-c) L-PBF manufactured Al-12Si alloy samples and (d-f) 530 °C solution-treated samples: (a, d) before the subsequent age treatments, (b, e) aged at 120 °C for  $7.2 \times 10^3$  s, (c, f) aged at 180 °C for  $7.2 \times 10^3$  s. In these maps, the color code in the unit triangle presents the orientation along the building direction (BD). The lines represent the misorientation of  $\theta > 15^\circ$ . (Reference: M. Liu, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Additive Manufacturing Letters 1 (2021) 100008)

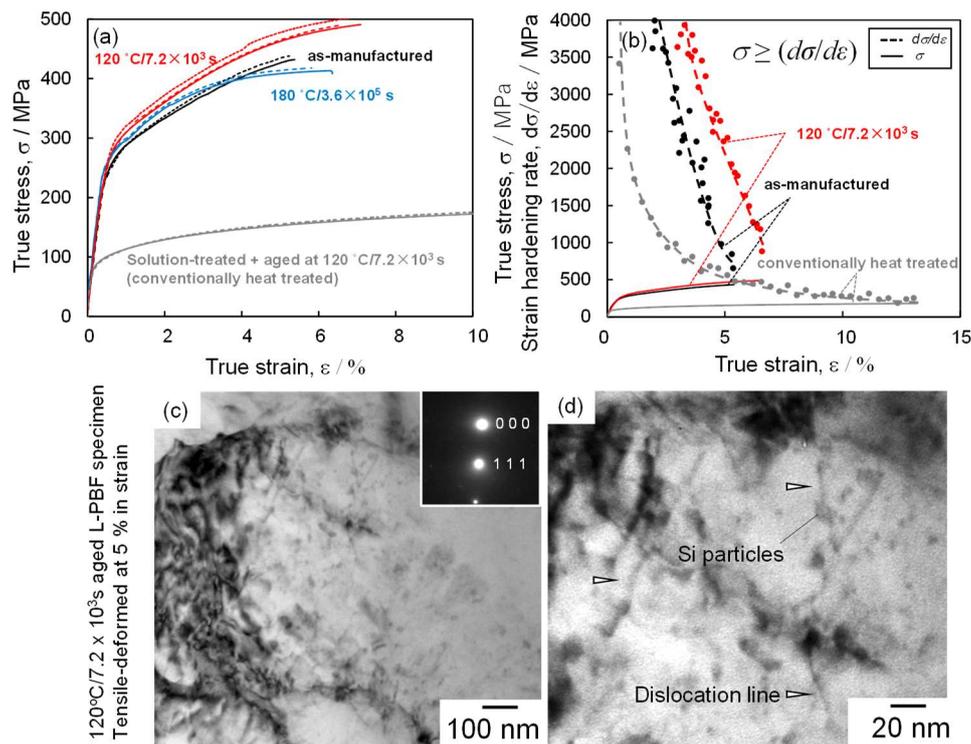
Fig. 4 に、L-PBF プロセスにより造形された Al-12Si 合金試料と 120 °C で  $7.2 \times 10^3$  秒の直接時効処理を施した試料の FE-TEM 像と電子回折図形を示す。造形ままの試料は、凝固時の共晶反応によって形成された多数の微細な Si 粒子で包囲された柱状の $\alpha$ -Al 相が観察され（Fig. 4(a)）、SEM 観察によって確認された組織形態と良く対応している（Fig. 2(a)）。 $\alpha$ -Al 母相内部では、不均一なコントラスト変化が局所的に観察されるが、本研究で用いた FE-TEM 装置の分解能では析出物などの粒子は観察されなかった。EDS による組成分析により、 $\alpha$ -Al 相に高濃度の Si 固溶元素（約 3 mol%）が含まれていることが明らかになった。これは、造形ままの試料の $\alpha$ -Al 母相が過飽和固溶体であることを示す。120°C で  $7.2 \times 10^3$  秒直接時効処理を施した試料では、柱状の $\alpha$ -Al 相内に数ナノメートルの大きさの多数の析出相が均一に分散している（Fig. 4(b)）。TEM 像を

用いた画像解析の結果、**Fig. 4(e)**に示すように、ナノスケールの析出相の平均粒子径は約 9 nm と測定された。電子線回折図形では、ダイヤモンド構造を持つ Si 相の  $\{111\}$  面に起因する回折スポットが多数観察された (**Fig. 4(d)**)。これらの結果から、120 °C での時効処理中に、 $\alpha$ -Al 母相の過飽和固溶体中に多くのナノサイズの Si 粒子が均一に析出し、これらが時効硬化を生み出したと考えられる。このようなナノスケールの Si 析出相は、L-PBF プロセスにより造形された AlSi10Mg 合金にも見られる [37-39]。



**Figure 4.** TEM images presenting the precipitation morphologies of the L-PBF manufactured Al-12Si alloy and subsequently aged: (a) as-manufactured, (b) aged at 120 °C for  $7.2 \times 10^3$  s, (c) aged at 180 °C for  $7.2 \times 10^3$  s and (d) selected area electron diffraction pattern captured from a broken line circle in (b). (e, f) Size distributions of Si precipitate inside the columnar  $\alpha$ -Al phase: (e) directly aged at 120 °C for  $7.2 \times 10^3$  s, (f) directly aged at 180 °C for  $7.2 \times 10^3$  s. (Reference: M. Liu, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Additive Manufacturing Letters 1 (2021) 100008)

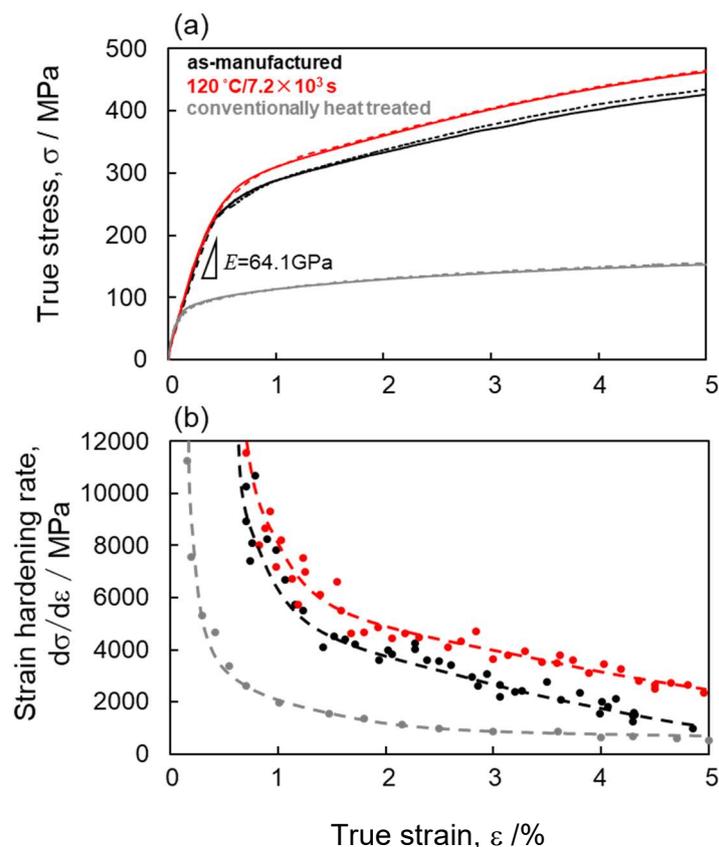
180°Cで $7.2 \times 10^3$ 秒の直接時効処理後 (Fig. 4(c)), S析出相は粗大化 (数十ナノメートルの大きさまで) したことがわかる. 平均粒径は約 20 nm になった (Fig. 4(f)). 析出物は局所的に針状の形態に変化し, FE-SEM で観察されたもの (Fig. 2(c)) に対応する. なお, このような微細な析出物は, 530°Cの溶体化処理を施した試料やその後の時効処理を施した試料には観察されなかった.



**Figure 5.** True stress-strain curves and (b) true stress/strain-hardening rate – strain curves of the LPBF-manufactured Al–12Si alloy specimen and direct-aged specimens, together with those of the conventionally heat-treated specimen (530 °C solution-treated and subsequently aged at 120 °C for  $7.2 \times 10^3$  s). (c, d) TEM bright-field images showing dislocations interacted with nano-sized Si particles inside the columnar  $\alpha$ -Al phase in the 120 °C direct-aged specimen tensile-deformed at ambient temperature. (Reference: M. Liu, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Additive Manufacturing Letters **1** (2021) 100008)

Fig. 5(a)に, L-PBFプロセスにより造形された Al-12Si 合金試験片と直接時効処理を施した試験片の真応力-真ひずみ曲線を示す. 造形ままの試験片は, 約 430 MPa の比較的高い強度 (最大引張強度) と 5%の全伸びを示す. 得られた引張特性は, 以前の報告 [15]とよく一致している. 120 °Cで $7.2 \times 10^3$ 秒直接時効処理した試験片は, 造形ままの試験片よりも高い 0.2%耐力 (280 MPa) と最大応力 (491 MPa) を示した. 注目すべき

は、120°Cで直接時効処理した試験片がより大きな伸び（7.1%）を示したことであり、これは直接時効処理によって L-PBF プロセスにより造形された Al-12Si 合金の引張強度と延性が同時に向上したことを示す。180°Cで  $7.2 \times 10^3$  秒の直接時効処理後、全伸びは約 6%にわずかに増加したが、引張強さは 413 MPa に低下した。530°Cの溶体化処理とその後の時効処理（温度 120°C， $7.2 \times 10^3$  秒保持）を施した試験片は、引張強さが約 160 MPa と明らかに低く、延性は全伸びで 13.5 %と比較的大きかった。



**Figure 6.** (a) True stress ( $\sigma$ ) – true strain ( $\epsilon$ ) curves, (b) strain-hardening rate ( $d\sigma/d\epsilon$ ) – true strain ( $\epsilon$ ) curves at a low strain region (below 5 %) of the LPBF-manufactured Al-12Si alloy specimen and direct-aged specimen (aged at 120 °C for  $7.2 \times 10^3$  s), together with those of the conventionally heat-treated specimen (530 °C solution-treated and subsequently aged at 120 °C for  $7.2 \times 10^3$  s). (Reference: M. Liu, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Additive Manufacturing Letters 1 (2021) 100008)

本研究では、120°Cでの直接時効処理によって、L-PBF プロセスにより造形された Al-12Si 合金の引張強さと延性が同時に向上することを示した (Fig. 5(a))。この結果は、L-PBF プロセスにより造形された Al-Si 合金の引張強さと延性の両立を実現する可能性を示す。高強度と延性の双方の制御に関する更なる理解に向けて、L-PBF プロセス

により造形された Al-12Si 合金の応力-ひずみ曲線を、式(1)に基づいた塑性不安定性の観点から考察する。L-PBF プロセスにより造形された Al-12Si 合金試験片の真応力-真ひずみ曲線とひずみ硬化率 ( $d\sigma/d\varepsilon$ ) -真ひずみ曲線を、**Fig. 5(b)**に示す。真応力と加工硬化率率曲線を **Fig. 6** に詳細に示す。 $(d\sigma/d\varepsilon)$  の値は、どのひずみ ( $\varepsilon$ ) でも変形応力 ( $\sigma$ ) と一致しないことから、造形ままの試験片のくびれ前に破断が発生したことがわかる。造形ままの試験片は比較的高い加工硬化率 ( $d\sigma/d\varepsilon$ ) を示すが、120°Cで  $7.2 \times 10^3$  秒直接時効処理した試験片は、造形ままの試験片よりも高い加工硬化率 ( $d\sigma/d\varepsilon$ ) を示す。120 °Cで直接時効処理した試験片は、造形ままの試験片よりも高い ( $d\sigma/d\varepsilon$ ) の値を、初期の変形段階 (ひずみが 1% 未満) だけでなく、すべてのひずみで示した (**Fig. 6(b)**)。加工硬化率の向上は、柱状の  $\alpha$ -Al 相 (**Fig. 5(b)**) 内部に多数のナノスケール Si 析出相が存在するためと考えられる。観察された析出物は、転位運動の障害や、オロワンループ機構 (Orowan looping mechanism [40]) による転位の増殖に重要な役割を果たす可能性があると考えられる。この推察を検証するために、引張変形させた試験片を用いて、転位とナノスケールの析出相との相互作用に着目して TEM 観察を行った。

**Fig. 5(c)**及び **Fig. 5(d)**は、引張試験後の 120°C直接時効処理を施した試験片において、転位とナノサイズの析出相を示す高倍率 TEM 像を示す。観察された転位線は一部で絡み合い、相互作用しているように見え、これは直接時効処理した試験片で加工硬化が促進されていることと対応する (**Fig. 5(b)**)。これらの転位は局所的に微細な析出物と相互作用しており、転位線はしばしば直線的に観察された (**Fig. 5(d)**)。観察された転位の形態は、負荷応力下において剛体粒子にピン止めされた弓状の転位線の形態とは異なると考えられる [40, 41]。ナノスケールの析出相が転位運動の障害物として強いピン止め作用した直接的な証拠はない。しかし、転位が 10 nm 以上の比較的大きな析出物と相互作用していた (**Fig. 5(d)**の矢印で示す)。この結果は、120°Cで直接時効処理した試験片のセル状組織形態内部に多数の Si 相の粒子 (大きさは数ナノメートル) が均一に分散しているにもかかわらず (**Fig. 4(b)**)、120°Cでの直接時効処理による変形応力の増加 (約 50MPa) が比較的小さいこととよく一致する (**Fig. 5(a)**)。以上の結果から、10 nm を超えるナノスケールの Si 析出相が転位運動の障害に大きな役割を果たしていると考えられ、120 °C直接時効処理した試験片の加工硬化が著しく促進されると結論付けられる。加工硬化は、式(1)に従って、引張強さを損なうことなく均一伸びを向上させることに寄与する。高強度を伴う高い引張延性を達成するためには、ナノス

ケールの析出物のサイズ分布を制御するため、直接時効条件を最適化する必要がある (Fig. 4(e, f)に示す)。今後、直接時効処理による Al-Si 合金造形体の強化メカニズムを十分に理解するために、ナノスケール析出物の 3 次元分布 (個数密度を含む) を定量化する必要があると考えられる。

#### 4. 結言

本研究は、L-PBF プロセスにより造形された Al-12Si 合金の  $\alpha$ -Al 過飽和固溶体中にナノスケールの Si 析出相を均一に分散させる直接時効処理 (従来の T5 処理に相当) の熱処理プロセスを提案した。10 nm 以上のナノスケール析出物は、 $\alpha$ -Al 母相の転位運動の障害と転位増殖 (オロワンループ機構に基づくと考えられる) において重要な役割を果たし、巨視的な加工硬化の促進に寄与し、その結果、引張強さと延性が同時に向上すると考えられる。強度を損なうことなく高い引張延性を確保するには、ナノスケールの析出相の粒子分布を制御することが必要であるが、本研究は、L-PBF プロセスにより造形された Al-Si 合金の高強度と延性の両立を達成する新たな熱処理プロセスを示したと考えられる。この熱処理プロセスは、析出硬化型合金 [42-44]だけでなく、L-PBF プロセスで制御された高濃度に固溶した合金元素を含む過飽和固溶体を持つ他の合金系[45]にも適用できると考えられる。

## 5. 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] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang, Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties, *Prog. Mater. Sci.* 92 (2018) 112–224.
- [3] W.E. King, A. T. Anderson, R.M. Ferencz, N.E. Hodge, C. Kamath, S.A. Khairallah, A.M. Rubenchik, Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational and materials challenges, *Appl. Phys. Rev.* 2, (2015) 041304.
- [4] S. Gorsse, C. Hutchinson, M. Gouné, R. Banerjee, Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18 (2017) 584–610.
- [5] 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.
- [6] A. Hadadzadeh, C. Baxter, B.-S. Amirkhiz, M. Mohammadi, Strengthening mechanisms in direct metal laser sintered AlSi10Mg: Comparison between virgin and recycled powders, *Addit. Manuf.* 23 (2018) 108–120.
- [7] D. Zhang, D. Qiu, M.A. Gibson, Y. Zheng, H.L. Fraser, D.H. StJohn, M. A. Easton, Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys, *Nature* 576 (2019) 91–95.
- [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] 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.

- [11] 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).
- [12] 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.
- [13] B. Chen, S. K. Moon, X. Yao, G. Bi, J. Shen, J. Umeda, K. Kondoh, Strength and strain hardening of a selective laser melted AlSi10Mg alloy, *Scripta. Mater.* 141 (2017) 45–49.
- [14] A. Hadadzadeh, B. S. Amirkhiz, A. Odeshi, J. Li, M. Mohammadi, Role of hierarchical microstructure of additively manufactured AlSi10Mg on dynamic loading behavior, *Addit. Manuf.* 28 (2019) 1–13.
- [15] X.P. Li, X.J. Wang, M. Saunders, A. Suvorova, L.C. Zhang, Y.J. Liu, M.H. Fang, Z.H. Huang, T.B. Sercombe, A selective laser melting and solution heat treatment refined Al–12Si alloy with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25% tensile ductility, *Acta Mater.* 95 (2015) 74–82.
- [16] M. Liu, T. Wada, A. Suzuki, N. Takata, M. Kobashi, M. Kato, Effect of Annealing on Anisotropic Tensile Properties of Al–12% Si Alloy Fabricated by Laser Powder Bed Fusion, *Crystals* 10(11) (2020) 1007.
- [17] J. C. Pereira, E. Gil, L. Solaberrieta, M. S. Sebastian, Y. Bilbao, P. P. Rodríguez, Comparison of AlSi7Mg0.6 alloy obtained by selective laser melting and investment casting processes: Microstructure and mechanical properties in as-built/as-cast and heat-treated conditions, *Mater. Sci. Eng. A* 778 (2020) 139124.
- [18] A.L. Kearney, Chapter: Properties of Cast Aluminum Alloys, *Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*, ASM International, Materials Park, Ohio, (2000) pp. 152–177.
- [19] L. Hitzler, M. Merkel, W. Hall, A. Ochsner, A review of metal fabricated with laser- and powder-bed based additive manufacturing techniques: Process, nomenclature, materials, achievable properties, and its utilization in the medical sector, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1–28.
- [20] J. Fiochi, A. Tuissi, C. A. Biffi, Heat treatment of aluminium alloys produced by laser

- powder bed fusion: A review, *Mater. Des.* 204 (2021) 109651.
- [21] W.F. Hosford, R.M. Caddell, *Metal Forming 2nd ed.*, PTR Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, (1993) pp. 68–79.
- [22] I.S. Yasnikov, A. Vinogradova, Y. Estrin, Revisiting the Considère criterion from the viewpoint of dislocation theory fundamentals, *Scripta Mater.* 76 (2014) 37–40.
- [23] Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan, Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off, *Nature* 534 (2016) 227–230.
- [24] S.-J. Lee, J. Han, S. Lee, S.-H. Kang, S.-M. Lee, Y.-K. Lee, Design for Fe-high Mn alloy with an improved combination of strength and ductility, *Sci. Rep.* 7 (2017) 3573.
- [25] N. Tsuji, S. Ogata, H. Inui, I. Tanaka, K. Kishida, S. Gao, W. Mao, Y. Bai, R. Zheng, J. Du, Strategy for managing both high strength and large ductility in structural materials—sequential nucleation of different deformation modes based on a concept of plaston, *Scr. Mater.* 141 (2020) 35–42.
- [26] N. Tsuji, N. Kamikawa, R. Ueji, N. Takata, H. Koyama, D. Terada, Managing Both Strength and Ductility in Ultrafine Grained Steels, *ISIJ Inter.* 48 (2008) 1114–1121.
- [27] N. Takata, Y. Ohtake, K. Kita, K. Kitagawa, N. Tsuji, Increasing the ductility of ultrafine-grained copper alloy by introducing fine precipitates, *Scr. Mater.* 60 (2009) 590–593.
- [28] Y. Tang, S. Hirose, S. Saikawa, K. Matsuda, S.-W. Lee, Z. Horita, D. Terada, Microstructures and the Mechanical Properties of the Al–Li–Cu Alloy Strengthened by the Combined Use of Accumulative Roll Bonding and Aging, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020), 1900561.
- [29] J. H. Rao, Y. Zhang, K. Zhang, X. Wu, A. Huang, Selective laser melted Al-7Si-0.6Mg alloy with in-situ precipitation via platform heating for residual strain removal, *Mater. Des.* 182 (2019) 108005.
- [30] T. Maeshima, K. Oh-ishi, Solute clustering and supersaturated solid solution of AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting, *Heliyon* 5 (2019) e01186.
- [31] W. Lefebvre, G. Rose, P. Delroisse, E. Baustert, F. Cuvilly, A. Simar, Nanoscale periodic gradients generated by laser powder bed fusion of an AlSi10Mg alloy, *Mater. Des.* 197 (2021) 109264.
- [32] M. Fousova, D. Dvorsky, A. Michalcova, D. Vojtech, Changes in the microstructure and

- mechanical properties of additively manufactured AlSi10Mg alloy after exposure to elevated temperatures, *Mater. Charact.* 137 (2018) 119–126.
- [33] J. H. Rao, Y. Zhang, K. Zhang, A. Huang, C. H. J. Davies, X. Wu, Multiple precipitation pathways in an Al-7Si-0.6Mg alloy fabricated by selective laser melting, *Scr. Mater.* 160 (2019) 66–69.
- [34] J. Fite, S.E. Prameela, J.A. Slotwinski, T.P. Weihs, Evolution of the microstructure and mechanical properties of additively manufactured AlSi10Mg during room temperature holds and low temperature aging, *Addit. Manuf.* 36 (2020) 101429.
- [35] C. Rømming, V. Hansen, J. Gjønnes, Crystal structure of  $\square$ -Al<sub>4.5</sub>FeSi, *Acta Cryst.* 40 (1994) 307–312.
- [36] M. C. J. Marker, B. Skolyszewska-Kühberger, H. S. Effenberger, C. Schmetterer, K. W. Richter, Phase equilibria and structural investigations in the system Al-Fe-Si, *Intermetallics* 19 (2011) 1919–1929.
- [37] A. Hadadzadeh, B. S. Amirkhiz, J. Li, M. Mohammadi, Columnar to equiaxed transition during direct metal laser sintering of AlSi10Mg alloy: Effect of building direction, *Addit. Manuf.* 23 (2018) 121–131.
- [38] H. Qin, Q. Dong, V. Fallah, M.R. Daymond, Rapid Solidification and Non-equilibrium Phase Constitution in Laser Powder Bed Fusion (LPBF) of AlSi10Mg Alloy: Analysis of Nano-precipitates, Eutectic Phases, and Hardness Evolution, *Metall. Mater. Trans. A* 51 (2020) 448–466.
- [39] M. Albu, R. Krisper, J. Lammer, G. Kothleitner, J. Fiocchi, P. Bassani, Microstructure evolution during in-situ heating of AlSi10Mg alloy powders and additive manufactured parts, *Addit. Manuf.* 36 (2020) 101605.
- [40] P.M. Hazzledine, P.B. Hirsch, A coplanar Orowan loops model for dispersion hardening, *Philos. Mag.* 30 (1974) 1331–1351.
- [41] A.S. Argon, *Strengthening mechanisms in crystal plasticity*, Oxford university press, Oxford (2008) pp. 193–219.
- [42] Q. Jia, P. Rometsch, P. Kurnsteiner, 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.

- [43] T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, T. Miki, Y. Hashizume, I. Murakami, H. Imai, Microstructures and aging characteristics of Al-Mg-Sc alloy fabricated by selective laser melting, *Journal of The Japan Institute of Light Metals*, 70 (2020) 467–474.
- [44] 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.
- [45] X. Qi, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, M. Kato, Change in microstructural characteristics of laser powder bed fused Al–Fe binary alloy at elevated temperature, *J. Mater. Sci. Tech.* 97 (2022) 38–53.