

ステンレス鋼の粉末床溶融結合式付加製造における溶融・凝固・組織形成

Solidification Microstructure Formation in Stainless Steels Additively Manufactured  
by Powder Bed Fusion

小泉 雄一郎・奥川 将行・柳 玉恒・福島 希真

佐藤 和久・石本 卓也・中野 貴由

Yuichiro KOIZUMI, Masayuki OKUGAWA, Yuheng LIU, Kishin FUKUSHIMA

Kazuhisa SATO, Takuya ISHIMOTO and Takayoshi NAKANO

# ステンレス鋼の粉末床溶融結合式付加製造における溶融・凝固・組織形成

## Solidification Microstructure Formation in Stainless Steels Additively Manufactured by Powder Bed Fusion

小泉 雄一郎\*・奥川 将行\*・柳 玉恒\*・福島 希真\*  
佐藤 和久\*,\*\*・石本 卓也\*,\*\*\*・中野 貴由\*

Yuichiro KOIZUMI, Masayuki OKUGAWA, Yuheng LIU, Kishin FUKUSHIMA  
Kazuhisa SATO, Takuya ISHIMOTO and Takayoshi NAKANO

(Received 28 February 2023, Accepted 15 May 2023)

Solidification microstructure formation in stainless steels additively manufactured by powder bed fusion (PBF) has been reviewed, focusing on the characteristics owing to the unique solidification condition of the PBF process. The crystallographic orientation textures are controlled by using specially designed laser beam scanning strategies combined with appropriate beam power and beam scanning speed. Also, the rapid solidification with large temperature gradients has been found to give rise to extremely fine cellular structures associated with the microsegregation of solute atoms such as Cr and Mo. The hierarchical structures from nanometer to sub-millimeter scale are the key to the maximized potential of performance of stainless steels by the PBF. Studies on grain refinement and single crystal growth are also underway, focusing on the unique solidification condition.

**Key Words:** Additive Manufacturing, Stainless Steels, Powder Bed Fusion, Microstructure Control, Crystal Orientation

### 1. 緒言

#### 1.1 付加製造 (Additive Manufacturing: AM)

近年、Additive Manufacturing (AM、付加製造) 技術が大きな注目を集めている<sup>1-8)</sup>。AMは製造したい3次元造形物のCADデータをもとにして2次元の断面図データを作成した後、断面図データに沿った2次元層を積み重ねていくことで3次元造形体を造形する技術である。現在は主に樹脂や金属材料への適用が進められている<sup>9)</sup>。金属製品における従来の製造方法である鋳造や鍛造が変形加工、切削や放電加工と除去加工であるのに対してAMはその名の通り付加加工である。AMによる製造は、現状高コストだが、従来の加工法に比べて材料消費を抑えて、コストを削減できる可能性を有している。また、従来の除去加工では製造が困難であった内部構造を有する部材や複雑形状の部材を、複数の部位に分けることなく一体成形できる。加えて、AMでは金型が不要であり、医療用インプラントのように使用者によって形状やサイズを最適化する要望のある部材の製造にはAMが適している。また、本号のテーマである環境エネルギー分野では、原子力発電施設用部材の製造などへの適用も進められている<sup>10)</sup>。

#### 1.2 粉末床溶融結合 (Powder Bed Fusion: PBF)

金属AMで最も普及が進んでいる手法は粉末床溶融結合

法 (Powder Bed Fusion、PBF) である。PBFは造形ステージに金属粉末を敷き、三次元CADデータをもとにした二次元スライスデータに沿って熱源を選択的に照射することで金属粉末を溶融・凝固させる。その後、造形ステージを降下させ、再び粉末床を作成し熱源を選択的に照射するという一連のプロセスを繰り返すことで三次元造形体が造形される<sup>9)</sup>。金属PBFでは熱源として主に電子ビーム (EB) あるいはレーザービーム (LB) が用いられる。EBを使用したPBFは、ISOではPBF-EB、一般には、電子ビーム積層造形、Electron Beam Melting (EBM) ともよばれ、LBを使用したPBFは、PBF-LB、レーザー積層造形、Selective Laser Melting (SLM) などと呼ばれる。PBFでは、熱源のエネルギー密度、走査速度、走査経路などにより凝固組織を制御できることが注目されている。これにより、部材中で部位ごとに組織を制御し最適な特性を発現させ、部材のパフォーマンスを高めることが期待されている。

#### 1.3 ステンレス鋼

ステンレス鋼 (Stainless Steel) は、Crを10.5 mass%以上、Cを1.2 mass%以下含有する組成とすることで耐食性を向上させた合金鋼である<sup>11)</sup>。ステンレス鋼の常温での分類として、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、二相系、析出硬化系の5つがある。オーステナイト系ステンレス鋼は、Crを18 mass%程度、Niを8 mass%程度、

\* 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

\*\* 大阪大学 超高圧電子顕微鏡センター (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘7-1)

Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University (7-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

\*\*\* 富山大学 先進アルミニウム国際研究センター (〒930-8555 富山県富山市五福3190)

Aluminium Research Center, University of Toyama (3190 Gofuku, Toyama, Toyama 930-8555, Japan)

Cを0.08 mass%以下含有する組成とし、主要な相をオーステナイトとしたステンレス鋼であり、比較的高濃度のNiを含むため靱性や加工性が優れる<sup>11)</sup>。代表的オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304ステンレス鋼は、キッチンシンクやスプーンなどの食器、建築部材など様々な分野で使用されている。SUS316Lステンレス鋼は、SUS304ステンレス鋼のC含有量を減らすことで耐粒界腐食性を、Ni含有量を増やすことで耐応力腐食割れ性を、Moを添加することで耐孔食性を向上させた鋼種である。用途としては医療用インプラント、化学プラント、原子力発電所などの特殊用途での使用が主である。医療用工具などに用いられていることから、安心して使用できる装飾品用材料として、一般にはサージカルステンレスとも呼ばれる。SUS329J4Lは二相系ステンレス鋼の代表鋼種である。二相系ステンレス鋼はフェライトとオーステナイトの混合組織を有しており、強度、靱性、耐応力腐食割れ性、耐孔食性に優れている。フェライト系ステンレス鋼はCr含有率を18 mass%程度、C含有率を0.12 mass%以下とし、主要な相がフェライトとなるステンレス鋼である<sup>11)</sup>。フェライト系ステンレス鋼は優れた耐食性、耐熱性および加工性を有する合金である。厨房用品、建築内装、自動車部品など幅広い分野で使用されている。また、Niを含まないことから安価であり低コストが求められる用途に用いられる。マルテンサイト系ステンレス鋼はCrを13 mass%程度、Cを0.2 mass%程度含む様な組成とし、加熱後に焼入れもしくは空冷を行うことでマルテンサイト変態を発現するステンレス鋼である。Cを比較的多く含有することで耐食性は他のステンレス鋼に劣る。しかしながら、マルテンサイト組織の形成や炭化物の形成で高い硬度を示し、刃物や工具など硬さや耐摩耗性が優先される用途に適用されている<sup>12)</sup>。

このように、ステンレス鋼には様々な鋼種があり用途により適した鋼種が用いられている。現状、AMに適用される例の最も多いステンレス鋼は、医療用工具やインプラント、原子力関連など、付加価値が高い用途に用いられる316Lステンレス鋼である<sup>13-15)</sup>。特に316Lステンレス鋼へのPBFの適用例としては、米国オークリッジ国立研究所での原子力施設部材への試用が報告されている<sup>10)</sup>。

#### 1.4 PBFにおける組織制御

合金組成やプロセス条件の最適化により結晶粒組織を制御できれば、造形プロセスで鍛造材や一方凝固材の特性を発現させることができ、AMの適用範囲の拡大が期待される。

金属材料の機械的特性は微細組織に大きく依存する。近年では、3D積層方式の中で、プロセス条件の制御によって部材内での微細組織の制御することに注目した研究が盛んに行われている。例えば、Dehoffら<sup>16)</sup>はプロセス条件の制御により等軸晶や柱状晶を作り分けている。また、Gotterbarmら<sup>17)</sup>は、一方凝固による単結晶育成における

セレクト法を模擬した走査法によって単結晶部材を作製している。金属のPBFプロセスで得られる組織は凝固組織であり、凝固組織は一般に、固液界面での温度勾配( $G$ )と凝固速度( $R$ )の組み合わせにより決定されると考えられる。Huntの柱状・等軸遷移(Columnar-Equiaxed Transition: CET)クライテリアに基づいた凝固マップを構築し、それに基づき、組織を予測あるいは、所望の組織が得られる条件を導出することが提案されている。CETクライテリアではその遷移臨界は

$$\frac{G^n}{R} = a \left( 8.6 \Delta T_0 \frac{N_0^{1/3}}{n+1} \right)^n \quad (1)$$

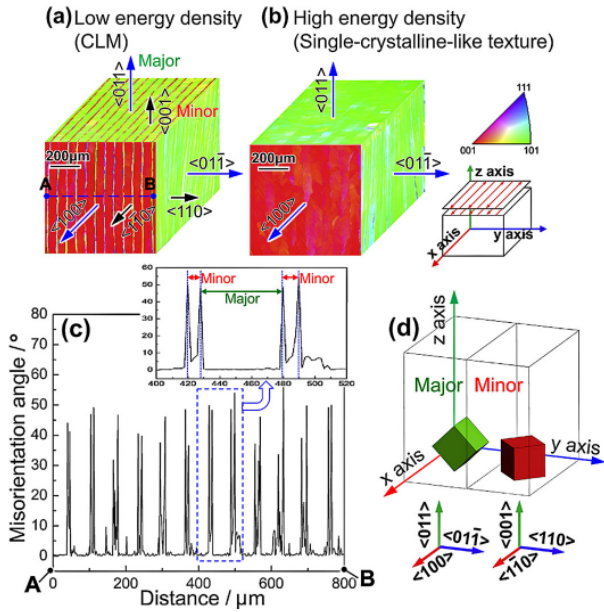
によって表される。ここで、 $n$ および $a$ は合金定数であり、 $\Delta T_0$ は平衡状態における液相線-固相線間の温度差、 $N_0$ は液相からの不均一核生成頻度を表す。左辺の方が大きい条件では柱状晶が、右辺の方が大きい条件では等軸晶が形成される。このようなCETクライテリアが適用できるかは、AMプロセスでは特有の条件で凝固するため特に重要である。

#### 1.5 本稿の目的

筆者らは上記の観点から、種々の金属材料のPBFにおける組織形成を、CETクライテリアを基本として、PBF特有の高温度勾配や凝固速度によって発現する結晶成長挙動、さらには、自由表面での温度勾配による表面張力勾配に由来した高速流動などの影響に注目して、実験研究と計算機シミュレーション研究を融合した、デジタルツイン科学研究を展開している<sup>18-22)</sup>。本稿は、その中から、PBFの適用例の多い、316Lステンレス鋼の組織を紹介するとともに、一般に最も使用例の多い304ステンレス鋼におけるPBF用エネルギービーム照射による凝固組織形成に関する研究<sup>21), 22)</sup>を紹介する。

## 2. PBF-LBで造形された316Lステンレス鋼の組織

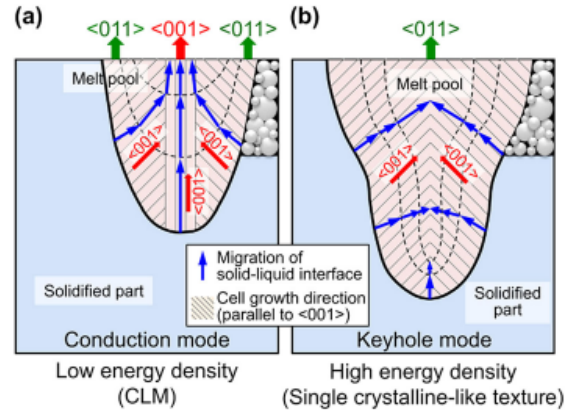
Sunら<sup>15)</sup>は、316Lステンレス鋼のPBF-LBにおいて、LBの走査方向を、一方向に走査することにより、Fig. 1に示すように造形体の結晶方位が、走査方向(X方向)に対して<100>方位、造形方向(Z方向)が<110>方位、そして両方向に直交する方向(Y方向)が<100>に配向することを示した。このような結晶配向は、Z方向の降伏応力がX方向の降伏応力より約10%程度高い等、力学的な異方性の発現につながっている。この方位は、Ishimotoら<sup>23)</sup>が、体心立方BCC構造を有する $\beta$ 型チタン合金Ti-15Mo-5Zr-3Al合金のPBF-LBにおいて、X方向のみにLBを走査することで得た結晶配向と同様である。さらに、走査線間隔に対して溶融池を小さくすることで、方位の異なる薄い10~20  $\mu\text{m}$ 程度の層が、走査線間隔に相当する間隔で、溶融池の中心に相当する部分に形成されることも示されている。この薄い層の結晶方位はZ方向が<100>方向、X方向が<110>方位、Y方向が<110>方位に配向している。この組織は、



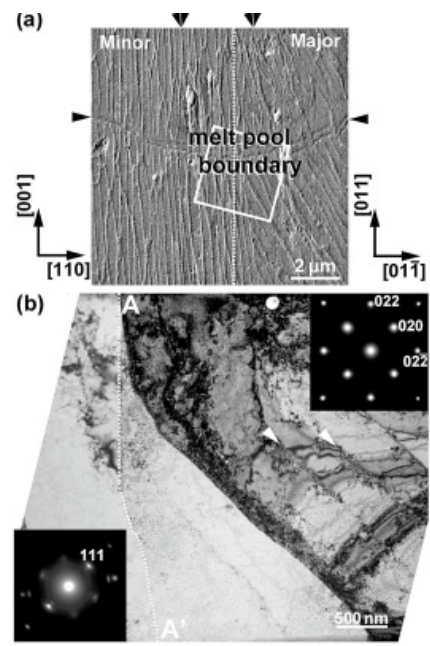
**Fig. 1** Crystal orientation maps in the specimens fabricated in X-scan strategy with (a) low energy density and (b) high energy density, observed along the x-, y- and z-directions, respectively, taken by SEM-EBSD. (c) Misorientation angle variation along line AB in (a). (d) Schematic illustration showing the crystallographic orientation relationship between major and minor layers in the CLM formed under low energy density (after Sun et al.<sup>15</sup>). Reproduced under CC BY 4.0 license).

Crystallographic Lamellar Microstructure (CLM) と名付けられ、CLM 中における界面でのすべり変形の連続性を保たれ難くなることにより降伏強度が上昇することが示されている。尚、IN718 合金においても、同様の CLM の形成が示されている<sup>24</sup>。このような結晶配向や CLM の形成は、溶融池の移動に伴う、固液界面の移動方向に対して、優先結晶成長方向となる  $\langle 100 \rangle$  方位が配向し易いことに加えて、Fig. 2 に示すように溶融池の表側から成長する結晶同士が会合して形成される際に結晶方位差の小さい界面が形成されることで組織が安定化することによるものであると説明されている<sup>15</sup>。さらに、Ishimoto らの研究<sup>13</sup>では、さらに溶融池を小さくすることにより多結晶が得られることが示され、LB の強度により、単結晶様組織、CLS、多結晶を、作り分けることにも成功している<sup>13</sup>。これらの結晶組織制御は、PBF-LB における部位毎の材料特性制御を可能としている。さらに、PBF-LB による組織制御の自由度は結晶配向性のみには留まらず、ナノレベルの不均一性の制御による特性制御に広がっている。中でも、PBF-LB による凝固条件が、冷却速度  $10^6$  K/s にもおよぶ超急冷条件となっていることにより、通常の casting プロセスで形成されるような凝固偏析の発現を抑えて、均質な溶質分布を得易く、これにより 316L ステンレス鋼の耐食性が向上することが示された<sup>15</sup>。

さらに最近ではサブミリメートルオーダーからナノメートルオーダーにまたがる階層的構造にも注目が集まっている<sup>25</sup>。EBSD による方位マップでは、均一に見える場合でも、高



**Fig. 2** Schematic illustration depicting the migration of the solid-liquid interface during melt-pool solidification under (a) low energy density (conduction mode) and (b) high energy density (keyhole mode). In the conduction mode, the melt-pool bottom becomes flat, so that the solid-liquid interface frequently migrates along the build direction, which develops  $\langle 001 \rangle$ -oriented columnar cells along the build direction in the melt-pool center (after Sun et al.<sup>15</sup>). Reproduced under CC BY 4.0 license).



**Fig. 3** (a) Secondary electron (SE) image of the region containing the melt-pool boundary (YZ plane). (b) BF-TEM image and the corresponding SAED patterns. The vertical line A-A' separates the minor layer (left) and the major layer (right). The double arrowheads indicate the representative solidification cellular microstructures (after Sato et al.<sup>26</sup>). Reproduced under CC BY 4.0 license).

倍率の走査電子顕微鏡観察では、サブミクロンスケールの濃淡が見られ、エッチングによって、その濃淡のスケールに相当するサイズのセル状の組織が現出される。Fig. 3 は、Sato ら<sup>26</sup>によって観察された、そのようなセル状組織の例である。尚、このセル状組織が伸張する方向は、必ずしも凝固界面の移動方向に配向してはおらず、界面移動方向に近い優先結晶成長方向  $\langle 100 \rangle$  方向に配向している。凝固セ

ルは結晶配向とは無関係に凝固界面の移動方向に配向するのに対して、優先成長方向に配向するセル状組織はデンドライトに分類される。デンドライトが樹枝状晶と訳されることからすると枝のない結晶をデンドライトと呼ぶのは奇異ではあるが、二次アームのないデンドライトとも呼ばれる。

このようなセル状組織は、PBF-LBで製造されたNi基超合金などでも観察されており、フェーズフィールド (Phase-Field: PF) 法による計算機シミュレーションによって、その形成条件と非平衡凝固との関係が議論されている<sup>27)</sup>。

Satoら<sup>26)</sup>は、Fig. 4に示すように、上述のCLMが形成される条件でのPBF-LBにて造形された316ステンレス鋼の組織を走査透過型電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM—エネルギー分散X線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) により詳細に解析し、セル状組織の界面にはCrとMoが偏析しており、さらに粒子径10-15 nmを有するMn-Si-Oのナノサイズ介在物が分布していることを明らかにした<sup>26)</sup>。これらが、転位運動の障害となることがPBF-LBで製造された金属材料特有の強化のメカニズムとして提案されている。さらに、セル状結晶間の界面には、転位が多く存在することが報告されている。これらが、強度を向上させることも考えられる。これらのナノレベルの不均一性が力学特性に及ぼす影響に注目した研究が、JST-CRESTナノ力学にて、主にNi基合金を対象として展開されている<sup>28), 29)</sup>。

一方、Satoらの解析では、溶融池界面と呼ばれる部分ではセル状組織が存在しないことが示されている。これは、

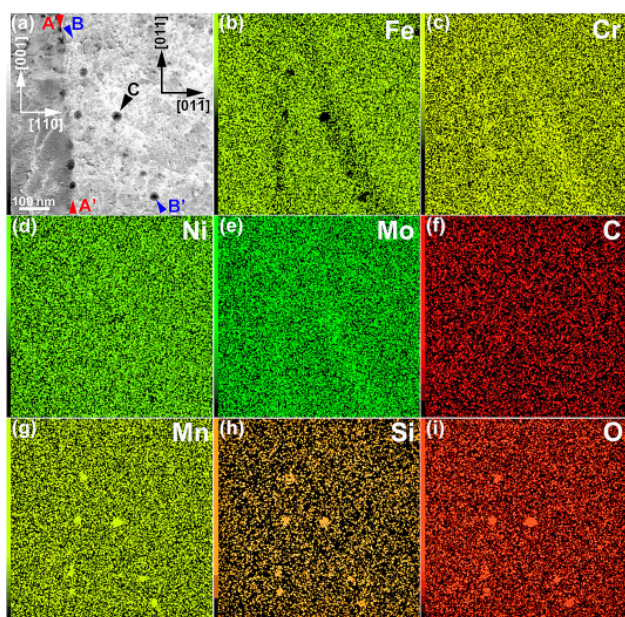


Fig. 4 STEM-EDS elemental maps: (a) HAADF-STEM image, (b) Fe map, (c) Cr map, (d) Ni map, (e) Mo map, (f) C map, (g) Mn map, (h) Si map, and (i) O map. The elemental maps are shown in mass % (after Sato et al.<sup>26)</sup>. Reproduced under CC BY 4.0 license).

溶融池界面は、LBの走査によって溶融から凝固へと遷移する部分であり、凝固速度が小さく、温度勾配が大きい組織的過冷の生じない条件での凝固するためと理解されるが、凝固条件と組織の関係については、後述のビーム照射実験や、熱流体力学 (Computational thermal Fluid Dynamics: CtFD) 計算シミュレーションによる研究との連携で解明されつつある。

### 3. ビーム照射による溶融凝固と組織形成

これまで、PBF-LBで造形された316Lステンレス鋼の結晶組織の特徴について述べてきた。ここでは、緒言で述べたように凝固条件の解析と結晶組織との関係について、冶金学的な特徴との関係にも焦点を当てて実施した研究の一端を紹介する。PBF-LB用LBの照射による凝固条件と組織との関係について示すことが自然である。事実、筆者らは、PBF-LB用LBの照射による凝固組織と形成される組織との関係の研究を実施している。そのデータは現時点では未公開であるため本解説では、既に論文として公開しているEB照射実験と対応するCtFD計算によって得られている知見について紹介する。ここで紹介する事象との比較も含めたPBF用LB照射による凝固組織形成に関する論文は近々発表する予定である。

Fig. 5に、実施したEB照射実験の模式図と、304ステンレス鋼へのEB照射により形成された溶融領域の上面の概観と、共晶点レーザー顕微鏡により評価した高さ像を示す。尚、この研究では、三菱電機EBM-6LB-1を用いてEB照射を行った。EBは誌面の上部から下部に向けて走査された。最初にEBが照射された溶融トラック上端は隆起しており、最後に照射された下端部分で凹地となっている。これは、Co-Cr-Mo合金へのEB照射実験でも観測された現象と共通している。CtFD計算にシミュレートされた溶融凝固挙動を可視化像のマクロな概観を示す。Fig. 5に示したのと同様の隆起と凹みが現れている。これは、Fig. 6に示したのと同様の溶融凝固が生じたことを示唆する。

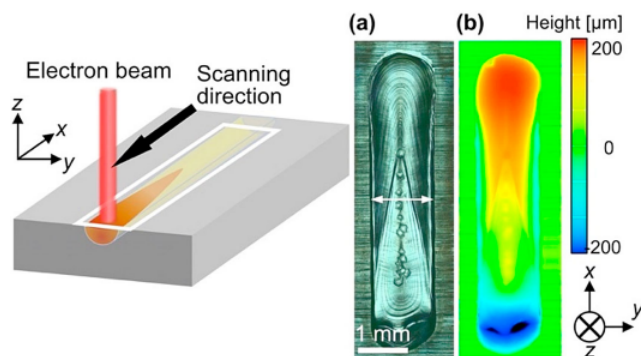


Fig. 5 Typical examples of (a) a surface laser microscope image and (b) corresponding height map of 304 SS. The electron-beam power,  $P$ , and scanning speed,  $V$ , are 1200 W and 100 mm/s, respectively (after Miyata et al.<sup>22)</sup>. Reproduced under CC BY 4.0 license).

Fig. 7は、316L ステンレス鋼ならびに 304 ステンレス鋼のバルク材 (再結晶材) に EB を走査させながら照射することで形成された溶融領域の走査方向に垂直な断面で測定した結晶方位マップである。光学顕微鏡像で確認した溶融領域のみの明度を高くしている。明度の高い部分と低い部分の境界が溶融池境界 (溶接分野では溶融線と呼ばれる) に相当する。316L ステンレス鋼の場合、いずれのビーム強度においても、溶融領域内部では粗大な結晶粒となっており、多くは溶融領域の上部中心に向かって伸張した柱状晶となっている。但し、等軸結晶粒も観察されその多くは溶融池境界近傍に存在しているように見える。また、溶融線を跨いで結晶方位が引き継がれており、エピタキシャル成長している。一方、304 ステンレス鋼の場合、バルク材の再結晶粒よりも微細な結晶粒が多く形成されている。凝固方向に伸張している結晶粒が多く、柱状晶的ではあるが、多数の結晶が凝固途中で生成しているように見えることから核生成が多数生じたと考えられる。このように、共にオーステナイトステンレス鋼であるものの、鋼種によって、同じビーム照射条件でも凝固組織が大きく異なることは非常に興味深い。

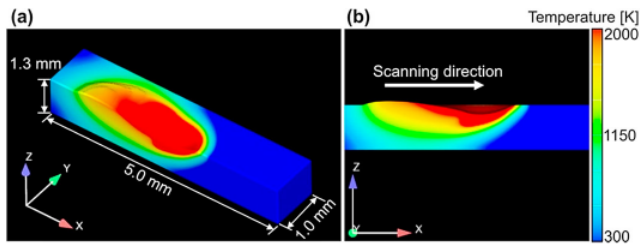


Fig. 6 Snapshot of CtFD simulation of electron-beam irradiation on 316L SS with process parameters of  $P = 1200$  W and  $V = 100$  mm/s. (a) Bird's eye view, (b) side view on the vertical cross section along the center of the scanning line. The color indicates the temperature (after Miyata et al.<sup>22</sup>). Reproduced under CC BY 4.0 license).

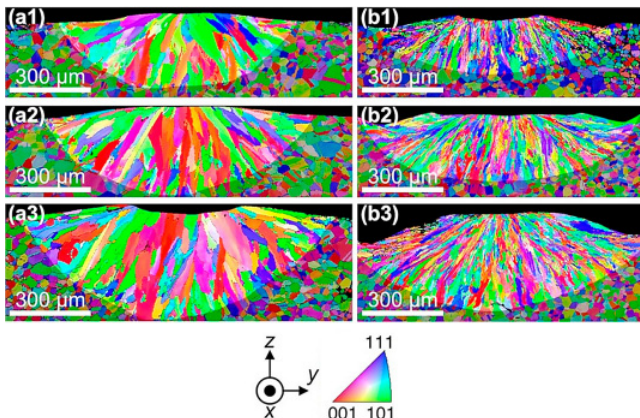


Fig. 7 SEM electron backscatter diffraction (EBSD) IPF orientation maps on the transversal cross section of (a1-a3) 316L and (b1-b3) 304 SS samples irradiated with electron beams under  $V = 100$  mm/s and various beam power conditions: (a1,b1)  $P = 600$  W, (a2,b2)  $P = 900$  W, and (a3,b3)  $P = 1200$  W (after Miyata et al.<sup>22</sup>). Reproduced under CC BY 4.0 license).

に興味深い。

Fig. 8は、このような組織の形成を冒頭に掲げたように CET クライテリアを基準にして考察するために、CtFD シミュレーションにより各部位の凝固条件を評価し  $G-R$  平面上にプロットし観察した結晶粒のアスペクト比により色づけしたものである。尚、Fig. 8 (a)、Fig. 8 (b) はデータ点をそのままプロットしたものであり、Fig. 8 (c)、Fig. 8 (d) は、各々それらのデータ点を  $G-R$  の両対数平面上を等間隔で分割し、各微小領域中のデータ点の平均値で各マスを色づけて表したものである。凝固は、温度勾配が高く凝固速度の低い条件 ( $G-R$  プロットの左上) から始まり、右下の温度勾配が低く、凝固速度の高い条件へと遷移する。いずれの鋼種においても、温度勾配  $G$  は  $10^5 \sim 10^7$  K/m の範囲にあり、凝固速度  $R$  は概ね  $0.1 \sim 0.5$  m/s の範囲にある。したがって、凝固条件自体には両鋼種の間には顕著な差はない。これは、CtFD 計算に用いる熱伝導度、比熱、などに大きな違いがないことから予想された。CET クライテリアの式を基準に考えると凝固組織に見られる大きな差は、式 (1) に含まれる冶金学的なパラメータすなわち、液相線固相線温度差  $\Delta T$  あるいは、核密度  $N_0$  の違いによるものであると考えられる。しかしながら、ここで注意すべきことは、柱状晶と等軸晶の形成される凝固条件の傾向が、CET クライテリアから予想されるのとは異なる点である。特に注意すべきは、柱状晶が形成されている条件が、316L ステンレス鋼の場合に、右下の温度勾配が低く凝固速度の大きい条件に集中し、逆に温度勾配の高い条件で等軸晶が多く

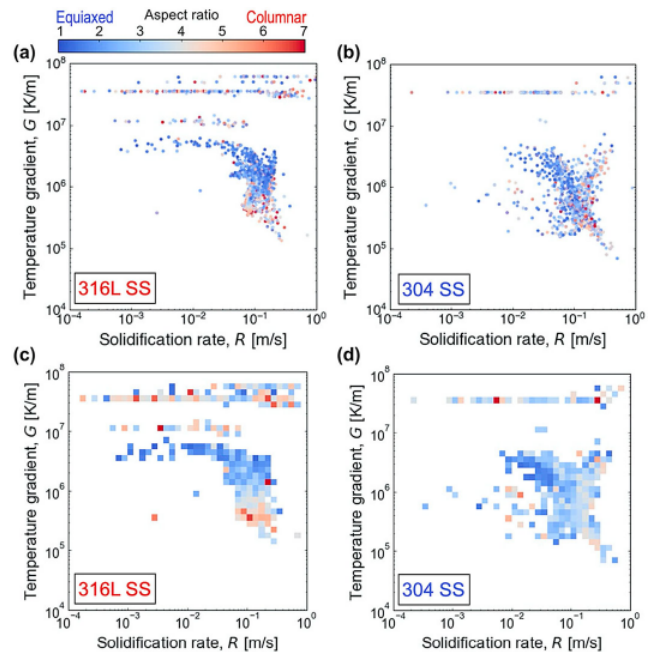


Fig. 8  $G-R$  plots of (a) 316L and (b) 304 SS colored by an aspect ratio of crystalline grains. Average aspect ratios of (c) 316L and (d) 304 SSs calculated for each mesh of the double logarithmic grid using the points of solidification condition within each mesh (Reproduced under CC BY 4.0 license).

形成されている点である。この原因として我々は、融液の流速の影響を提案している。Fig. 9では、結晶粒組織と固液界面が通過する直前の融液の流速の分布を比較したものである。この流速の分布は、ある瞬間の流速の分布ではなく、固液界面近傍の融液の流速を界面の位置が変わる度毎に評価しその分布を示している点に注意されたい。流速が100 mm/s以上と推定された部分に等軸結晶粒が多く形成されている。これは、融液の流速が結晶粒形成に寄与していることを示唆する。

Fig. 10はさらに、G-Rプロットの各点を対応する位置での融液の流速にて着色したものである。尚、Fig. 10(a)はデータ点をそのままプロットしたものであり、Fig. 10(b)は、Fig. 8(b)同様にデータ点を、両対数G-R空間の各微小領域中のデータ点の平均値で各マスを色づけて表したものである。右上のGが $5 \times 10^6$  K/m程度、Rが $2 \times 10^{-1}$  m/s程度の条件にて流速が大きく、一方で、右下のGが $5 \times 10^5$  K/m程度と比較的低く、Fig. 8に示した、アスペクト比の大きい結晶粒の観察された条件では流速が小さくなっている。これは、GとRのみで定義される凝固条件としては、柱状晶が形成され易い条件でも流速が大きければ等軸晶が形成され、逆に等軸晶が形成され易い条件でも流速が小さい場合には柱状晶が形成されることがあることを意味する。これで全てが説明できる訳ではないが、流速が結晶粒に強く影

響していると考えられる。

#### 4. $\mu$ -Helix 法による単結晶育成

Ni基超合金のPBF-EBでは、等軸結晶粒組織形成の研究の一方で、単結晶育成の研究がドイツ・FAU Erlangen-Nurnberg大学のKörnerら<sup>17),30)</sup>により行われてきた。同グループでは、 $\mu$ -Helix法と呼ばれる小さな走査線間隔で走査線の移動方向(ラスタ)方向を層毎に $+90^\circ$ ずつ回転させる方法で、造形方向に $\langle 100 \rangle$ 方位が配向した単結晶を得ることに成功している。この手法は、ステンレス鋼の単結晶化も可能とすると考えられる。但しPBF-EBでは予備加熱を必要とし、その熱影響により平衡相である $\sigma$ 相の析出が懸念される。我々は予備加熱の不要なPBF-LBにて同様に $\mu$ -Helix法による単結晶育成が可能であるか否かを、Ni基超合金や316Lステンレス鋼にて研究を進めている。ここでは、316Lステンレス鋼にて実施した $\mu$ -Helix法による単結晶化の試みの一端を紹介する。

$\mu$ -Helix法では、熔融池の幅が100~200  $\mu\text{m}$ 程度となり、かつ凝固条件が柱状晶となるようなビーム条件で、走査線の間隔を20~30  $\mu\text{m}$ 程度と小さくすることにより、1レイヤー中の凝固方向を概ね一方に揃える。その凝固方向は、PBF-EBの場合は、熔融池の形状が広く浅いためにほぼ真上のZ方向から少し走査方向に傾斜した方向となる。走査線の移動方向(ラスタ方向)をレイヤー毎に $90^\circ$ ずつ回転することにより、凝固方向のZ方向に対する傾斜の方向がらせん状に回転する。 $\mu$ -Helix法と呼ばれる所以はここにある。このようにらせん状に凝固方向が変化することにより、一方向凝固での単結晶化で用いられるセクタによって、一つの結晶粒が選択されるのと同様に、各レイヤーでの傾斜に対しても成長し続けられる方位をもった結晶のみが選択される。PBF-EBの場合それはZ方向が $\langle 100 \rangle$ 方位に配向した結晶となる。PBF-LBの場合<sup>31)</sup>、Fig. 11に示す様に、Z方向が $\langle 110 \rangle$ 方位に配向し、X方向が $\langle 100 \rangle$ 方位、Y方向が $\langle 110 \rangle$ 方向に配向した。これは、Fig. 1に示したX方向のみにLBを走査することで得られた単結晶状の結晶方位と同様の方位である。X方向とY方向は本来等価であるはずだがこの様な違いが生じた理由としては次のことが考えられる。PBF-LBではヒュームの除去のためのArガスがY方向に流れていることでY方向へのLB走査においては、ヒュームが走査方向に流れるためにLBを遮蔽してしまい実効的なビームの強度が低下してしまうことが考えられている<sup>32),33)</sup>。Y方向のLB走査による熔融池が浅くなることで、X方向の走査による熔融領域同士が繋がって、Y方向の走査で形成されるレイヤーが消失したためである可能性が高い。Z方向に $\langle 110 \rangle$ が配向するのは、X方向のみでの走査で形成される結晶配向と同様に、熔融池の形状がU字状となり凝固方向がZ方向に対して大きく傾斜していることと $45^\circ$ 傾斜した結晶が、凝固方向が異なる結晶同士が会った場合に形成される結晶粒界の方位差を最小にできること

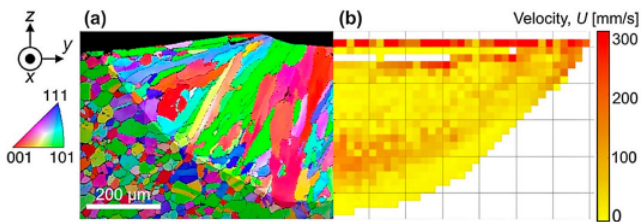


Fig. 9 Comparison of (a) solidification microstructure (EBSD IPF map) of melt region in 316L SS formed by scanning electron beam and (b) a corresponding snapshot of CfFD simulation colored by fluid velocity (Reproduced under CC BY 4.0 license).

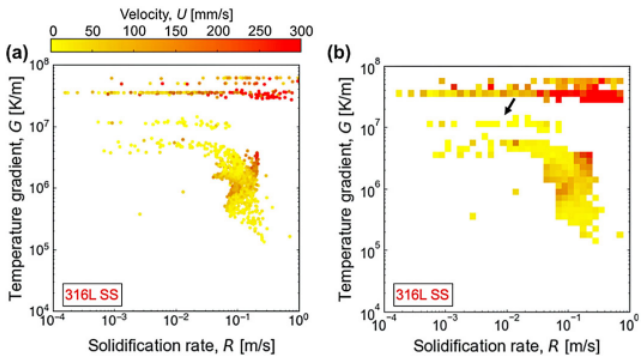


Fig. 10 (a) G-R plot of 316L SS colored by a fluid velocity. (b) The average fluid velocity of 316L SS calculated for each mesh of the double logarithmic grid using the points of solidification condition within each mesh (Reproduced under CC BY 4.0 license).

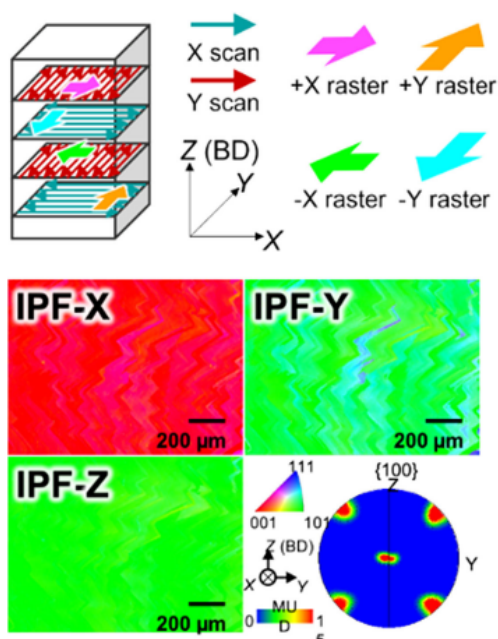


Fig. 11 Schematic illustration of  $\mu$ -Helix scan and EBSD-IPF maps and  $\langle 100 \rangle$  pole figure of a single crystallization of SUS316L fabricated using PBF-LB (after Liu et al.<sup>31)</sup>).

が原因であると思われる。このように  $\mu$ -Helix 法の PBF-LB への適用で得られる単結晶の結晶方位は、X 方向のみの走査で得られるものと同様となった。但し、Y 方向の結晶方位を示す IPF 方位マップには結晶方位の異なる結晶が、レイヤーを積み重なるにつれて縮小して淘汰されている様子が見て取れる。また、Y 方向走査を経ることにより残留応力が緩和されるなどの効果も考えられる。これらの効果に注目した単結晶の特性が評価されることが望まれる。

## 5. 結論

以上、ステンレス鋼の PBF 型 AM における凝固組織形成について PBF 特有の凝固条件に起因する特徴に焦点を当て概説した。結晶方位は、特別に設計されたレーザー走査ストラテジーと適切なビームの強度・走査速度によるコントロールが可能である。また、巨大な温度勾配下における急冷凝固により、Cr や Mo などの溶質原子のミクロ偏析に伴う極めて微細なセル状構造が形成されることも見出された。こうしたナノメートルからサブミリメートルスケールの階層的な構造の制御が、PBF されたステンレス鋼の性能を最大限に引き出す鍵である。また、特殊な凝固条件に着目し、結晶粒の微細化や単結晶化に関する研究も進められている。今後は、さらに適材適所の組織制御技術、モニタリング技術、デジタルツイン技術の発展、ならびに学術的研究の進化により、高い信頼性にて多様な特性を発現する部材を創出する AM 技術の開発により社会に貢献できると期待される。ステンレス鋼は、エネルギープラントなどの過酷環境でも多く使用されている材料であり、そうした用途への 3D プリンティング技術の適用において、本稿がそ

の一助となれば幸いである。

## 謝辞

本稿で紹介した内容は学術変革領域研究 (A) 「超温度場材料創成学」をはじめとする科学研究費補助金 (21H05192、21H05193、21H05196、19K22063、18H03834、17H01329、15K14154、26289252)、内閣府第一期 SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 革新的設計生産技術 (PD: 佐々木直哉) (管理法人: NEDO)、内閣府第二期 SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 「統合型材料開発システムマテリアル革命」、JST-CREST 革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明 (ナノ力学) (研究総括: 伊藤耕三) のなどをはじめとする支援により遂行されたものである。本稿の執筆に際し、大阪大学工学研究科異方性カスタム設計・AM 研究開発センター「超温度場材料創成学」をはじめとする関係各位の皆様にご多大のお世話になった。ここに記し心より感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) H. Kyogoku: "Recent Trends and Development on Metal Additive Manufacturing", Journal of Japan Thermal Spray Society, **58-3** (2021), 115-120. (in Japanese)
- 2) A. Chiba: "Potential of Co-Cr-Mo Alloy Artificial Joints Manufactured by Electron Beam Layered Manufacturing", Materia Japan, **57-4** (2018), 150-154. (in Japanese)
- 3) T. Kakegawa, T. Tanaka and T. Nakano: "Motivations and Concepts for Our SIP Program on "Establishment and Validation of the Base for 3D Design & Additive Manufacturing Standing on the Concept "Anisotropy" & "Customization" ", Materia Japan, **54** (2015), 496-497. (in Japanese)
- 4) T. Nakano, T. Ishimoto, R. Ozasa and A. Matsugaki: "Microstructure Control and Function Expression by Metal 3D Additive Manufacturing in the Digital Age", Yo-sha (Thermal Spray) **58** (2021), 121-128. (in Japanese)
- 5) T. Tanaka, T. Nakano, M. Nakamoto, T. Ide: "Osaka University Anisotropic Design & AM Research Center", Materia Japan, **54** (2015), 503-504. (in Japanese)
- 6) T. Nakano: "Control of Microstructure and Atomic Arrangement by Laser-type Metal Additive Manufacturing; SIP (1st Stage, 2nd Stage) Projects and METI Regional New Growth Industry Creation Promotion Subsidy Project", J. Japan Welding Society, **89** (2020), 27-37. (in Japanese)
- 7) Y. Koizumi and T. Nakano: "Research and Education at the Anisotropy Design Additive Manufacturing Research Center of Osaka University", J. Smart Process., **10** (2021), 192-201.
- 8) Y. Koizumi: "Materials Science for Controlling Not Only External Shape But Also Internal Microstructure in Metal 3D Printing", Report of JSPS Kakenhi Grant-in-Aid for Scientific Research (A) (2021) 17H01329. (in Japanese)
- 9) Y. Koizumi, A. Chiba, N. Nomura and T. Nakano: "Fundamentals of Metal 3D Printing Technologies", Mater. Japan, **56** (2017), 686-690.



- 10) P. Zelinski: 3D Printed Brackets Secure Fuel for Nuclear Power: The Cool Parts Show #45, Website of Addit. Manuf., (2022). <https://www.additivemanufacturing.media/articles/3d-printed-brackets-secure-fuel-for-nuclear-power-the-cool-parts-show-45>.
- 11) Y. Hosoi, Science and Latest Technology of Stainless Steel -100 Years of Stainless Steel History- (2011), Science and Latest Technology of Stainless Steel -100 Years of Stainless Steel History- (2011). (in Japanese)
- 12) M. Tanino, S. Suzuki, Science of Iron and Steel Materials -Technology Condensed in Iron-, Uchida Rokakuho, (2006).
- 13) T. Ishimoto, S. Wu, Y. Ito, S.H. Sun, H. Amano and T. Nakano: "Crystallographic orientation control of 316L austenitic stainless steel via selective laser melting", ISIJ Int., **60** (2020), 1758-1764.
- 14) Y. Tsutsumi, T. Ishimoto, T. Oishi, T. Manaka, P. Chen, M. Ashida, K. Doi, H. Katayama, T. Hanawa and T. Nakano: "Crystallographic texture- and grain boundary density-independent improvement of corrosion resistance in austenitic 316L stainless steel fabricated via laser powder bed fusion", Addit. Manuf., **45** (2021), 102066.
- 15) S.H. Sun, T. Ishimoto, K. Hagihara, Y. Tsutsumi, T. Hanawa and T. Nakano: "Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting", Scr. Mater., **159** (2019), 89-93.
- 16) R.R. Dehoff, M. Kirka, W.J. Sames, H. Bilheux, A.S. Tremsin, L.E. Lowe and S.S. Babu: "Site specific control of crystallographic grain orientation through electron beam additive manufacturing", Mater. Sci. Technol., **31** (2015), 931-938.
- 17) M.R. Gotterbarm, A.M. Rausch and C. Körner: "Fabrication of single crystals through a  $\mu$ -helix grain selection process during electron beam metal additive manufacturing", Metals (Basel), **10** (2020).
- 18) M. Okugawa, Y. Liu and Y. Koizumi: "Digital Twin Science of Metal Powder Bed Fusion Additive Manufacturing and Creation of Materials by Superthermal Field", Ferrum, **27** (2022), 853-861. (in Japanese)
- 19) Y. Koizumi and M. Okugawa: "Computational Science and Data Science for Creating Digital Twin of Metal Powder Bed Fusion Additive Manufacturing", J. Smart Process., **10** (2021), 85-90.
- 20) Y. Koizumi and M. Okugawa: "Digital Twin Science of Metal Powder Bed Fusion Additive Manufacturing: A Selective Review of Simulations for Integrated Computational Materials Engineering and Science", ISIJ Int., **62** (2022), 2183-2196.
- 21) M. Okugawa, Y. Miyata, L. Wang, K. Nose, Y. Koizumi and T. Nakano: "Melting and Solidification Behavior of 316L Steel Induced by Electron-Beam Irradiation for Additive Manufacturing", J. Smart Process., **10** (2021), 208-213.
- 22) Y. Miyata, M. Okugawa, Y. Koizumi and T. Nakano: "Inverse Columnar-Equiaxed Transition (CET) in 304 and 316L Stainless Steels Melted by Electron Beam for Additive Manufacturing (AM)", Crystals, **11** (2021), 856 (13 pages).
- 23) T. Nakano, T. Ishimoto, A. Matsugaki, K. Hagihara, Y. Koizumi and R. Ozasa: Control of crystallographic orientation by metal additive manufacturing process of  $\beta$ -type Ti alloys based on the bone tissue anisotropy, in: MATEC Web Conf., 2020: p. 5002.
- 24) O. Gokcekaya, T. Ishimoto, S. Hibino, J. Yasutomi, T. Narushima and T. Nakano: "Unique crystallographic texture formation in Inconel 718 by laser powder bed fusion and its effect on mechanical anisotropy", Acta Mater., **212**, (2021), 116876.
- 25) 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 and T. Zhu: "Additively manufactured hierarchical stainless steels with high strength and ductility", Nat. Mater., **17** (2018), 63-70.
- 26) K. Sato, S. Takagi, S. Ichikawa, T. Ishimoto and T. Nakano: "Microstructure and Solute Segregation around the Melt-Pool Boundary of Orientation-Controlled 316L Austenitic Stainless Steel Produced by Laser Powder Bed Fusion", Materials (Basel), **16** (2023),.
- 27) G. Boussinot, M. Apel, J. Zielinski, U. Hecht and J.H. Schleifenbaum: "Strongly out-of-equilibrium columnar solidification during the Laser Powder-Bed Fusion additive manufacturing process", Phys. Rev. Appl., **11** (2019), 014025.
- 28) Y. Koizumi, M. Okugawa, Y. Liu and T. Nakano: "Digital Twin Science and Super-Temperature Field Material Creation Science of Metal AM", Yo-Sha (Thermal Spray), **60** (2023), 11-24. (in Japanese)
- 29) Y. Koizumi, M. Okugawa, T. Ishimoto, K. Cho, H.Y. Yasuda and T. Nakano: "Metal Additive Manufacturing AM based on Anisotropic Custom-Design Concept", Journal of the Japan Gas Turbine Society, **50** (2022), 84-89. (in Japanese)
- 30) M.R. Gotterbarm, M. Seif, D. Melzer, J. Džugan, A.A. Salem, Z.H. Liu and C. Körner: "Small scale testing of IN718 single crystals manufactured by EB-PBF", Addit. Manuf., **36** (2020), 101449.
- 31) Y. Liu, K. Nose, M. Okugawa, Y. Koizumi and T. Nakano: "Fabrication and Process Monitoring of 316L Stainless Steel by Laser Powder Bed Fusion with  $\mu$ -Helix Scanning Strategy and Narrow Scanning Line Intervals", Mater. Trans., **64-6** (2023), 1135-1142.
- 32) H. Amano, T. Ishimoto, R. Sugauma, K. Aiba, S.H. Sun, R. Ozasa and T. Nakano: "Effect of a helium gas atmosphere on the mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy built with laser powder bed fusion: A comparative study with argon gas", Addit. Manuf., **48** (2021), 102444.
- 33) H. Amano, T. Ishimoto, K. Hagihara, R. Sugauma, S. Sun, P. Wang and T. Nakano: "Impact of gas flow direction on the crystallographic texture evolution in laser beam powder bed fusion", Virtual Phys. Prototyp., **18** (2023), e2169172 (16 pages).

代表者メールアドレス

小泉雄一郎 ykoizumi@mat.eng.osaka-u.ac.jp