

3D プリンター高精細鉄鋼造形物における ミクロ組織構造の小角 X 線散乱解析

浅井英雄¹, 清水 皇¹, 光崎嘉泰², 岡本泰志¹ 1(株) デンソー 材料技術部 2(株) デンソー 試作部

キーワード: 3D プリンター,マルエージング鋼,固溶・時効処理,析出硬化

1. 測定実施日

2017年07月04日	BL8S3	(2 シフト)
2017年08月29日	BL5S1	(2 シフト)
2017年09月26日	BL8S3	(2 シフト)
2017年11月14日	BL8S3	(2 シフト)

2. 概要

3Dプリンターは少量・多品種および複雑形状製品の作製に利用されており、近年は樹脂のみならず 金属製品の製作も盛んに行われ、造形物の高精度化、高速化、大型化への対応が期待される。金属材料 粉として、マルエージング鋼・析出硬化ステンレス鋼・インコネルなど多種の材料が利用できる。それ ら、3Dプリンターで製作された造形物についての機械物性や結晶構造などマクロな報告はされている が[1][2]、化学組成・電子構造などの報告はほとんどされていない。

本研究では、あいち SR (SAXS・XAFS) を利用することで、3D プリンターによる造形物の構造・化 学物性を明らかにし、特に小角 X 線散乱でマルエージング鋼中のミクロ組織・ナノ析出物を直接観測す る。これにより、同造形物が JIS 規格相当の材質であるのかを検討し、3D プリンター造形物および製 品の信頼性向上に繋げる。

3. 背景と研究目的

3Dプリンターによる造形物を自動車用製品・部品として成立させるためには、造形(通常の製鋼でいう溶体化)条件最適化だけでなく、造形後における熱処理プロセスの最適化も必要である。3Dプリンターで使用できる金属紛体材料としてSUS630・マルエージング鋼相当など、固溶・時効処理による析出硬化系が存在する。鉄鋼材の析出硬化系材料は、熱処理プロセスにより結晶組織中に、数10-100 nmオーダーの粒子が析出することにより鋼材の硬度が強化されるメカニズムを、我々は2016年度成果公開事業(実験番号:2016P1002)を通じ明らかにした。固溶・時効処理工程で析出される nmオーダーの微細粒子を把握することが製品の信頼性に重要な項目である。しかし現状、nmオーダーの析出物を観測するには、一般的に TEM 観察等が用いられるが、試料作製等に時間を要し、且つ取得情報が局所的であるため、バルクの全体構造を把握するには不十分である。そこで本研究では、斜入射小角散乱法(GI-SAXS)を利用し、固溶および時効処理においてバルク内で生成される析出物を直接観測することを目的とした。

4. 実験内容

3Dプリンターにて造形したマルエージング鋼を、熱処理なし、固溶処理、時効処理の3点について斜入射小角散乱法 (GI-SAXS) を用いて、粒径評価を実施した。 【測定サンプル】



Fig. 1. 3D プリンターによる造形サンプル.

3Dsystems 社製の金属粉末積層造形機 (機種: ProX300) で、 金属紛体のマルエージング鋼 (Sint-Tech 社-ST2709B) を用い、 板材形状の測定サンプル ($45 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$) を積層造形し、固溶 処理・時効処理の熱処理を実施した。固溶処理として、炉内 を真空状態にし、室温から 820 ℃まで 0.5 h で昇温し 1h 保持、 40 分の N₂加圧冷却 (1 bar) による処理を行った。時効処理と して、炉内を同様に真空状態にし、室温から 490 ℃まで 1.0 h で昇温 (6 h 保持)、その後 4~5 h 自然冷却した。測定面は SiC 耐水研磨紙 2000 番まで湿式研磨し、ダイヤモンドペースト (3 µm) により鏡面仕上げした。この状態でロックウェル硬さは、 熱処理なし HRC = 37±2、熱処理後(固溶+時効処理) HRC = 55±2 であった。



【測定条件】

GI-SAXS の入射角を 0.5 deg とし、波長: 0.92 Å(13.4 keV)、カメラ長: 4.0m、検出器: R-AXIS にて測定した (Fig. 2)。この条件下での X 線侵入深さは約 100 nm となり、表面から十分に深いバルク領域が観測される。また BL5S1 で XAFS 部分蛍光収量法 (PFY) による主要構成元素の Fe、Ni、Coの構造解析 と SEM (日本電子社製: JSM-7800F Prime)の反射電子像 (BSE) と EDX による元素マッピングにより析出した粒子確認も合わせて実施した。

【算出方法】

GI-SAXS にて取得した散乱ベクトルから、Fig. 3 の要領で、垂直構造 (Y 方向) および平行構造 (Z 方向) にマスクをかけ解析領域のみ積分し、Guinier 式 (1) から慣性半径 Rg を求め、粒子を球と仮定して、 式 (2) から半径 R を求めた[4]。



5. 結果および考察

3D プリンターの造形物は熱処理なしと熱処 理(固溶+時効処理)したサンプルについて、 XAFS 部分蛍光収量法(PFY)により、主要構 成元素の Fe-K端、Ni-K端、Co-K端を確認し た。固溶処理・時効処理ともに、bcc 構造であ り変化が確認されないことから主要構成元素 以外が析出すると推測される(Fig. 4)。

今回、GI-SAXS 実験を中心に計画したこと により、XAFS 測定時間を割り当てることがで きず、主要構成元素以外の析出物を SEM 像



Fig.4 主要構成元素の K 端スペクトル(PFY)

(BSE) および EDX にて観察した。SEM 像 (BSE) より熱処理 (固溶および時効処理) を行ったサンプルでは、粒径サイズは数 10 nm~sub-µm の析出物が観察され、しかも X 方向に伸びた針状であることがわかる。こ の析出物は EDX 元素分析より Mo と判断さ れる (Fig. 5)。

これらの情報を元に、固溶処理および時 効処理後のサンプルについて GI-SAXS で測 定し散乱スペクトルから Guinier 式により算 出した結果を表1に示す。X 方向について は、測定時に試料台を90°回転させY方向 に対して垂直方向をX方向とした。



Fig. 5. 各サンプル表面 SEM(BSE)像と EDX 結果 (Mo-La). (a) (d) 処理なし. (b) (e) 固溶処理. (c) (f) 時効処理.

この実験結果から、熱処理による粒子は

X 方向で 90 nm 程度、Y 方向で約 30 nm 程度であることから、SEM で観察された針状構造と一致する。 SEM (BSE) では sub-µm サイズの比較的大きく成長した粒子が観察されたが、EDX の元素分析で Mo が 全体に検出されていることから X 方向に 100 nm 程度、Y 方向で数 10 nm、Z 方向に 5 nm 程度の粒子で 存在していることが示唆される(表 1)。

本実験で、固溶処理と時効処理で粒子サイズに変化が認められないことについては、岡田らの報告で は完全固溶するには 860 ℃以上とあり[5]、作製したサンプルの固溶処理温度は 820 ℃と、処理温度が 低いため未固溶状態として多くの Mo が残留析出物として存在し、時効処理を行っても粒子サイズに変 化が生じなかったものと推測される。

			[nm]
熱処理条件	Rx	Ry	Rz
固溶処理	91.0	34.5	6.1
時効処理	94.6	28.4	4.7

表1. 固溶および時効処理による析出物平均粒子サイズ.

今回、3Dプリンターで作製した板材形状の造形物をGI-SAXSで析出物を直接観察し、熱処理時に 析出する粒子サイズを把握することができた。これにより固溶および時効処理による析出硬化過程の粒 子サイズをコントロールすることで、製品の目的に合わせた最適な熱処理条件の設定が可能となる。

6. 今後の課題

今回、GI-SAXS により一次元化し平均粒子サイズを求めることができた。弊社ではさらに、取得した 散乱像(逆空間像)を逆フーリエ変換することにより実空間像へ変換することを試行している。実空間 像から個々の粒子のサイズが確認できることから、粒子サイズのヒストグラムが得られ、GI-SAXS によ って平均粒子サイズのみならず粒子サイズ分布を求められる可能性がある。また、造形物中における粒 子の空間分布も同時取得される。

7. 参考文献

[1] 高田 尚記ら、軽金属 67 (2017) 582.

[2] 黒須 信吾ら、岩手県工業技術センター研究報告 第19号 (2017).

[3] K. Yamamoto, Grazing-Incidence Small Angle X-Ray Scattering in Polymer Thin Films Utilizing

Low-Energy X-Rays. In: X-ray Scattering. InTech, 2017. [4] 奥田 浩司、日本結晶学会誌 41 (1999) 327. [5] 岡田 康孝ら、鉄と鋼 67 (1981) 791.