

Al-Si 積層造形材における Si 相体積分率の焼鈍による変化 Change in Volume Fraction of Si Phase by Annealing Conditions in Additively Manufactured Al-Si Alloy

足立 大樹^a, 岩井 駿平^a, 平田 雅裕^a
Hiroki Adachi^a, Syunpei Iwai^a, Masahiro Hirata^a

^a 兵庫県立大学
^a University of Hyogo

レーザ積層造形により作製した Al-12Si 合金は従来鋳造法により作製した同組成合金と比較して非常に優れた機械的性質を示す。これは非常に速い凝固速度に由来する非平衡組織を有するためであると予想される。本研究では積層造形材と、焼鈍材において機械的性質を大きく左右すると考えられる Si 相のサイズと量をそれぞれ、SAXS/USAXS、二軸回転+揺動を行いながらの XRD 測定を行うことによって、定量化することに成功した。

キーワード： Al-Si 合金、レーザ積層造形、X 線回折、小角散乱

背景と研究目的：

近年、付加製造法の一つであるレーザ積層造形 (LPBF) 法が注目されている。敷設された金属粉末をレーザ照射により熔融と凝固を一層ずつ繰り返すことによって複雑形状の三次元構造体を得ることが可能となっている。LPB 法により作製した Al-Si 合金の降伏強度は同組成の鋳造材と比較して 100~150 MPa 程度高い強度を示す。これは熔融後の凝固速度が非常に速いことに由来する従来鋳造材とは全く異なる非平衡な微細組織を有するためであると考えられる。例えば Al-12Si 積層造形まま (AF) 材では、Si 過飽和な初晶 α -Al の周りに微細な Al/Si 共晶組織が存在しているが、この AF 材に 530°C、2h の焼鈍を施すと (530 材)、初晶 α -Al から Si の析出が生じ、同時に共晶 Si が粗大化することによって鋳造材と同等程度の降伏強度まで低下する[1]。これらのことから、AF 材が示す高強度は、Si の過飽和量、微細な共晶 Si 相の量やサイズにより成り立っていると推測されるが、これらの定量化は電子顕微鏡的手法では困難である。また、AF 材や 530 材は α -Al 相が積層造形方向へ強く $\langle 001 \rangle$ 配向しており、AF 材の非平衡状態を変化させずに粉末化することも難しいことから Al 相と Si 相の XRD ピークの単純な強度比から体積分率を算出することは困難である。よって、本研究では、ガンドルフィカメラを用いて $\chi + \omega$ 二軸回転を行いながら Z 揺動を行いつつ XRD 測定することによって、幅広い範囲の平均情報を得て、Rietveld 法により Si 相率や α -Al への Si 固溶量を評価した。また、Si 相のサイズ情報を得るため、小角散乱 (SAXS)、極小角散乱 (USAXS) 測定を行った。

実験：

測定には、Al-12Si 合金の造形まま材 (AF 材)、120°C 2h 焼鈍材 (120 材)、180°C 2h 焼鈍材 (180 材)、300°C 2h 焼鈍材 (300 材)、330°C 2h 焼鈍材 (330 材)、530°C 2h 焼鈍材 (530 材) を用いた。これらから $\Phi 1$ mm、長さ 50 mm の棒材を切り出し、長手方向が Z 軸方向と平行になるよう、BL19B2 ゴニオメータに取り付け、長手方向と垂直に X 線を入射した。X 線エネルギーは 37 keV、ビームサイズは水平方向 400 μm × 垂直方向 100 μm であり、 $\chi + \omega$ 二軸回転を行いつつ、Z 揺動を行いながら XRD 測定を行った。Z 揺動は 2.4 Hz で揺動幅 5 mm、 ω 回転は 528° /s、 χ 回転は 0.6° /s であり、露光時間は 600 s であった。透過方向にから上方に向けてカメラ長 573 mm となるように一次元検出器 MYTHEN を 12 台並べた。カメラ長の校正には CeO₂ を用いた。測定可能 2 θ 範囲は約 75° である。得られた回折プロファイルを Z-Rietveld により解析し、Si 相率を求めた。

また、BL19B2 にて SAXS 測定と USAXS 測定を行った。用いた試料は AF 材、120 材、180 材、300 材、330 材、530 材から厚さ 1 mm の板材を切り出したものである。入射 X 線エネルギーは 25 keV、ビーム形状は 0.3 mm Φ である。カメラ長は SAXS と USAXS でそれぞれ 3044 mm、40774

mm であり、カメラ長校正にはベヘン酸 Ag、強度校正にはグラッシーカーボンを用いた。

結果および考察：

図 1 に AF 材の X 線回折結果を示す。回転や揺動を行わずに測定した場合、 α -Al 相の(200)回折強度が(111)回折強度よりも強く、120 材、180 材、300 材、330 材、530 材でも同様の傾向が見られた。これは α -Al 相が積層造形方向へ強く $\langle 001 \rangle$ 配向しているためである。次に ω 回転を加えたが(111) / (200)強度比に変化はみられなかった。これは試料長手方向と配向方向が平行であるためであると考えられる。Z 揺動を加えてもこの傾向に変化はなく、LPBF 材のマクロナ均質性を反映していると考えられる。さらに χ 回転を追加すると(111)回折強度が強くなり、ランダム配向の場合の強度比に近くなった。これは、一方向への配向が強い試料では二軸回転が必須であることを示唆している。 $\chi + \omega$ 回転 + Z 揺動を行い測定した結果は、組織が粗大な 530 材においても良好な回折プロファイルが得られたため、これらの結果を用いて Z-Rietveld 解析を行った。

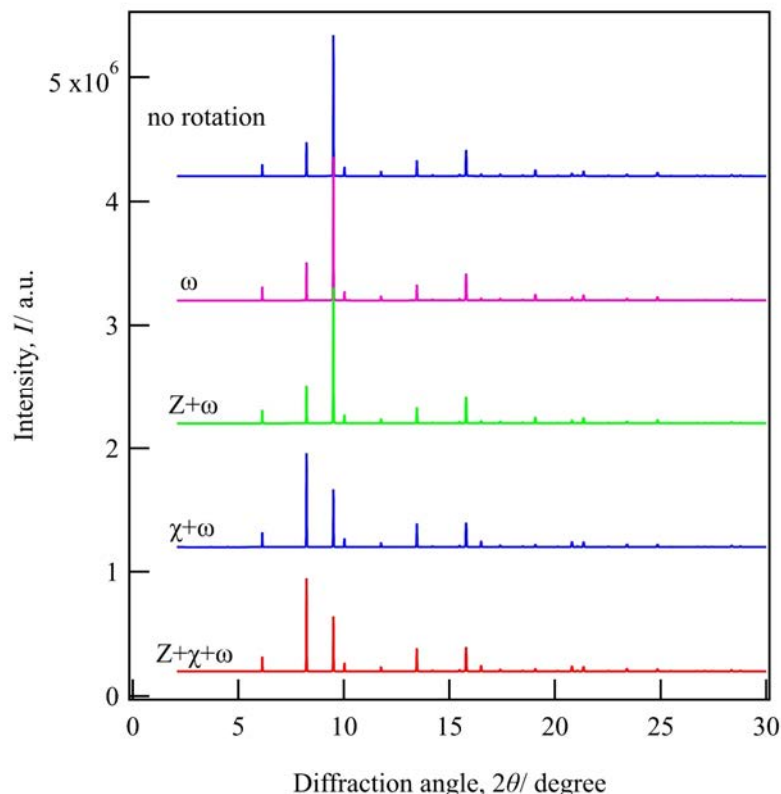


図 1. χ , ω 回転、図 1. χ , ω 回転と Z 軸揺動が AF 材の回折プロファイルに与える影響

AF 材、120 材、180 材、300 材、330 材、530 材における Si 相モル比率はそれぞれ、8.2%、9.9%、11%、11.6%、10.9%となった。AF 材では Si は過飽和に α -Al 相に固溶しているため、Si 相の量が低い。焼鈍温度の増加に伴い、析出が進行するために、Si 相の量が徐々に増加する。しかし、焼鈍温度が 330 度から 530 度に上昇すると、 α -Al 相への平衡 Si 固溶量が増加するため、Si 相の量は減少に転じると考えられる。

図 2 に SAXS 測定と USAXS 測定により得られた散乱プロファイルをつなげたものを示す。AF 材、120 材、180 材では $q = 0.1 \sim 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に共晶 Si からと考えられる散乱が観察される。この散乱から求めたギニエ半径は 35 nm であり、TEM 写真により得られた共晶 Si のサイズと良く一致する。180 材では、 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近にわずかに散乱が観察される。これは AF 材において α -Al 相に過飽和固溶していた Si が微細析出した粒子からの散乱であると考えられ、ギニエ半径は 11 nm であった。300 材では、散乱は $q = 0.03 \sim 0.04 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観察され、ギニエ半径は 108 nm となり、粗大化が進行していることが分かる。330 材では散乱は $q = 0.01 \sim 0.02 \text{ nm}^{-1}$ 付近まで低角側に移行し、さらに粗大化しギニエ半径は 129 nm となった。530 材では散乱は $q > 0.01 \text{ nm}^{-1}$ に観察さ

れ、今回のカメラ長では測定が出来ない領域まで粗大化したことが分かった。これらの Si 相のサイズは TEM 観察結果と良く一致していた。

以上より、 $\chi + \omega$ 二軸回転 + Z 揺動を行いながらの X 線回折測定により Si 相の量が、SAXS / USAXS 測定により、Al-Si 積層造形材にサイズの定量化が可能となった。今後は得られた組織パラメータと機械的性質の関連について考察を進めていく予定である。

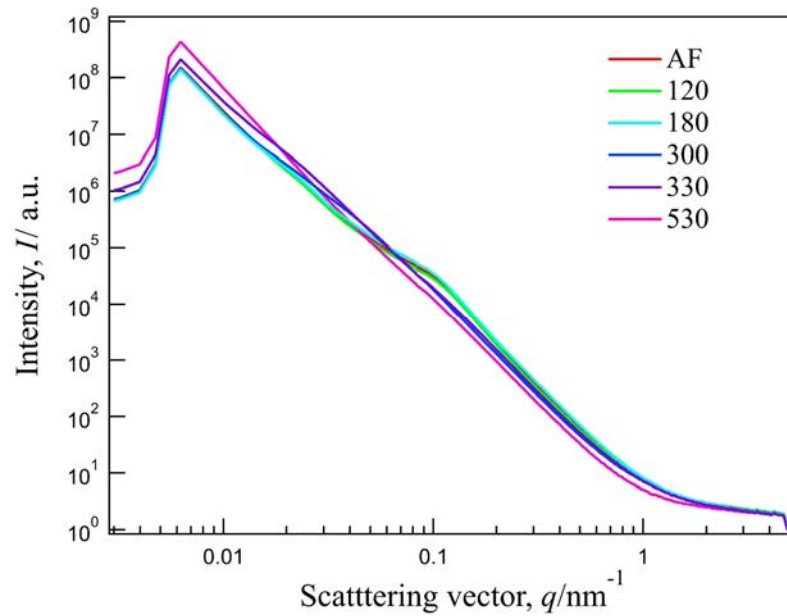


図 2. Al - 12Si AF 材および 120°C、180°C、300°C、330°C、530°C 焼鈍による SAXS/USAXS プロファイル変化

参考文献：

[1] M. Liu, *Crystals* **10**, 1007 (2020).