

指向性エネルギー堆積法(DED)で作製したSUS316L ステンレス鋼における窒素雰囲気の影響

山田 泰希*¹ 菊竹 孝文*¹ 内野 正和*¹

Influence of Nitrogen Atmosphere on SUS316L Fabricated by Directed Energy Deposition

Taiki Yamada, Takafumi Kikutake and Masakazu Uchino

SUS316Lは、耐食性、溶接性に優れることから、金属AMにおいて代表的な材料として活用されている。オーステナイト系ステンレス鋼では、窒素原子の侵入型固溶により、機械的性質や耐食性が向上することが知られており、積極的に窒素原子を添加することが工業的に行われている。本研究では、雰囲気ガスの造形体への影響を調べるため、DED法によるSUS316Lの造形において、窒素雰囲気およびアルゴン雰囲気で造形体を作製し、比較評価を行った。

1 はじめに

三次元積層造形(Additive Manufacturing : AM)技術は、材料を結合・接合することによって三次元物体を作製するプロセスである。近年、欧米を中心に金属材料に適用可能なプリンティング方式が実用化されており、中空構造や薄肉化による部品集約、剛性を維持した軽量化など、従来の加工法では困難な形状を実現できるようになっており、従来工法との組み合わせにより、加工領域が大きく広がる可能性を秘めている¹⁾。金属AM技術の1方式である指向性エネルギー堆積(Directed Energy Deposition : DED)方式は、1からの三次元造形に加えて既存部品に付加造形できることから、ニッケル基合金、コバルト合金、チタン、その他特殊材料や混合材料を含む、広範囲の材料への適用が進んでいる。特に、オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316Lは、強度特性、耐食性、溶接性に優れることから、航空宇宙分野の熱交換機、機械部品のマニホールドやノズル、さらには宝飾品等に使用されており、金属AM技術における代表的な鋼種の1つとなっている。

SUS316Lを含むオーステナイト系ステンレス鋼では、窒素による固溶強化によって機械的性質や耐食性が向上する²⁾ことが知られている。工業的には、ステンレス鋼を1,000℃以上の高温窒素ガス中で保持することで、材料表面から窒素原子を固相内に拡散させる固相窒素吸収法が代表的な方法である。しかし、材料全体に窒素を吸収させるために長時間の処理が必要であり、

適用できる材料が細線や薄板状の小型部材に必然的に限定されることが課題である。

DEDでは、比表面積の大きい金属粉末をキャリアガスによって加工点に供給して溶融するため、造形体への影響は無視できないと考えられる。金属AMの雰囲気ガスには、酸化・窒化を防ぐため、一般に窒素およびアルゴンが用いられるが、SUS316Lの造形時に積極的に窒素を固溶させることによって、部材の大きさ、厚みに依らない機能性強化を期待できる可能性がある。本研究では、指向性エネルギー堆積法によって作製したステンレス鋼SUS316Lにおける窒素雰囲気の影響を明らかにするため、窒素およびアルゴン雰囲気で造形体を作製し、それぞれの機械的性質と金属組織を比較することで、窒素による固溶強化の効果を検証した。本報告は、先に3)で報告した内容を基に、詳細な評価と考察を加えたものである。

2 実験方法

実験には、半導体レーザー(最大出力 200W, 中心波長 915nm)を搭載した(株)ニコン製 Lasermeister 100Aを使用した。材料粉末には、SUS316Lのガスアトマイズ球状粉末を使用しており、材料粉末の平均粒径は75 μmである。

DEDの原理を図1に示す。指向性エネルギー堆積法は、レーザー光の照射によって母材上に形成した熔融池(メルトプール)に金属粉末を供給し、溶融・凝固を繰り返しながら三次元形状を造形する方式である。本装置は造形中の酸化を防ぐために、加工室内に不活性ガス

*1 機械電子研究所

を充填し、0.1%以下の酸素濃度で造形を行っている。積層条件が造形体に含まれる窒素含有量に与える影響を明らかにするため、表1に示す条件で造形を行い、造形の雰囲気ガスには窒素およびアルゴンを用いた。造形中の入熱エネルギーの指標として、単位面積あたりに与えられる熱量であるエネルギー密度 ε [J/mm²]を以下の式で計算した。

$$\varepsilon = P / (v \cdot h)$$

P [W]はレーザ出力、 v [mm/s]はノズルの走査速度、 h [mm]は水平方向のピッチである。造形の雰囲気ガスにはアルゴンおよび窒素を用い、造形体に含まれる含有窒素量を、酸素・窒素・アルゴン分析装置(LECO製TC-436AR)を用いて、不活性ガス溶解法により測定した。レーザ走査パターンは、図2に示すように、走査方向(X, Y)を一層毎に変えながら造形を行った。

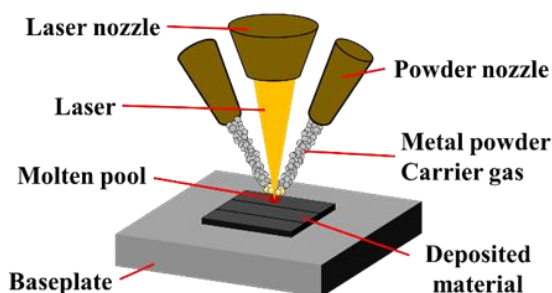


図1 DEDの原理³⁾

表1 造形条件

Laser power	W	150, 200
XY Scan speed	mm/s	3.0, 4.0, 6.0
Layer thickness	mm	0.1
Powder supply	g/min	2

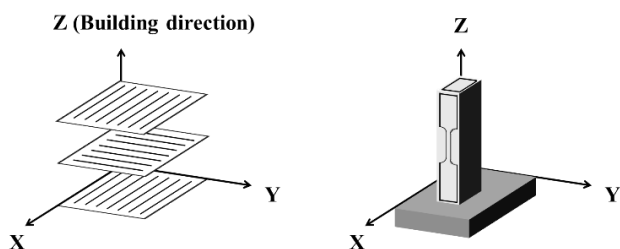


図2 レーザ走査パターン³⁾ 図3 引張試験片の造形³⁾

引張試験片は、図3に示すように、長手方向が積層方向(Z)の平行となる直方体(X4mm×Y8mm×Z80mm)を造形し、平行部長さ20mm、平行部幅8mm×2mmのダンベル状に機械加工した。また、ひずみ計測は、デジタル画

像相関法(Digital Image Correlation : DIC)により行った。硬度試験はビッカース硬度計を使用し、試験荷重100gf、保持時間15sとした。造形後の固溶化熱処理(Solution Heat Treatment : SHT)は、800℃で90 min予熱後、1,030℃で60 min保持し、ガス冷した。組織観察試料の観察面は積層方向(Z)に垂直な断面とし、湿式研磨にて鏡面研磨した後、電子線後方散乱回折法(EBSD法)による結晶方位解析を行った。

3 実験結果と考察

3-1 造形体の窒素含有量

各条件における造形体に含まれる窒素含有量の測定結果を表2に示す。アルゴン雰囲気における造形体(以下、Ar材)の窒素含有量0.03%であったのに対し、窒素雰囲気における造形体(以下、N₂材)では約0.1%と高く、N₂材は雰囲気中の窒素を含有していると考えられる。また、N₂材においてエネルギー密度 ε が高いほど、窒素の含有量が増加する傾向がみられ、積層条件によって窒素の含有量を制御できる可能性が示唆された。そこで、N₂材として最も窒素含有量が多かったサンプル③と、Ar材としてサンプル④を選択し、それぞれの機械的性質と金属組織の比較を行った。

表2 窒素含有量

Specimens	P [W]	v [mm/s]	ε [J/mm ²]	N content [mass %]
① As built, N ₂	150	6.0	50	0.10
② As built, N ₂	200	4.0	100	0.11
③ As built, N ₂	150	3.0	100	0.12
④ As built, Ar	150	3.0	100	0.03

3-2 引張特性およびビッカース硬さ試験

造形体の引張強度、0.2%耐力、破断伸びを表3および応力-ひずみ線図(図4)に示す。ひずみは試験片中央部(8mm×10 mmの範囲)をDICで計算し、その平均値を用いている。As built材では、N₂材が耐力、引張強度ともにAr材より60 MPa以上高く、破断伸びについても同等以上の結果が得られた。

硬度試験の結果を図5に示す。As built材においては、N₂材の硬度がAr材より高く、引張試験の結果と同様の傾向が見られた。また、固溶化熱処理材については、N₂材およびAr材ともに硬度が低下したものの、N₂

材がAr材を上回る傾向は維持されていた。造形雰囲気におけるこれらの機械的性質の違いは、ミクロ偏析の影響は小さく、結晶粒径や固溶元素などの組織因子に起因すると考えられる。

表3 引張試験の結果

Specimens	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Break Elongation (%)
As built, N ₂	618.8	407.0	78.8
As built, Ar	550.0	298.6	75.3

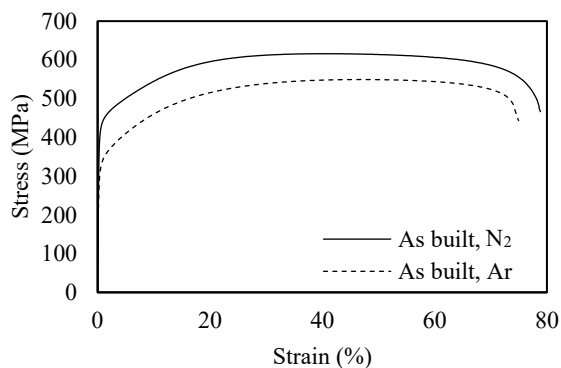


図4 応力-ひずみ線図³⁾

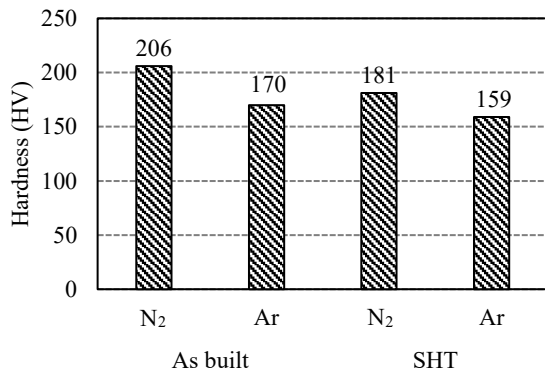


図5 硬度試験の結果

3-3 結晶方位解析および粒径の測定結果

N₂材およびAr材における積層方向に垂直な断面の結晶方位解析結果(Inverse Pole Figure : IPF map)と平均結晶粒径を図6および表4に示す。N₂材はAr材に比較して結晶粒径が大きく、平均結晶粒径は約3倍であることが分かった。

一般的に、金属材料は、結晶粒径が小さいほど、降伏応力(σ_y)が増大し、その結晶粒微細強化は、次式に示すホール・ペッチの関係式(Hall-Petch relation)として知られている。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k/\sqrt{d}$$

ここで、 d は平均結晶粒径、 σ_0 と k は材料固有の定数である。N₂材とAr材における機械的性質の差異は、ホール・ペッチの関係と逆の傾向を示しており、結晶粒の微細化によるものではないと考えられる。これらの結果から、DEDによるSUS316Lの造形において窒素の固溶によって機械的性質が向上していると考えられる。

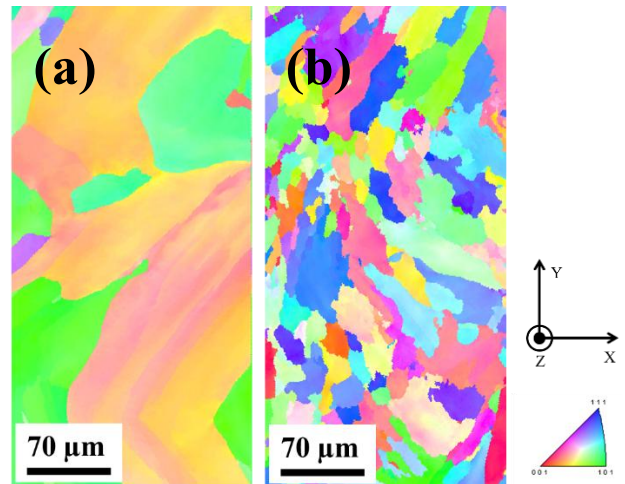


図6 積層方向と垂直な断面の結晶方位マップ

(a) As built, N₂ (b) As built, Ar

表4 結晶粒径の測定結果

Specimens	Average grain size(μm)
As built, N ₂	196.8
As built, Ar	59.9

3-4 SUS316Lにおける窒素固溶と加工硬化

SUS316Lはオーステナイト系ステンレス鋼の中でも優れた耐食性を有しており、外科用器具をはじめとする医療機器の製造に広く用いられている。日本ステンレス鋼便覧では、透磁率1.5以下の材料を非磁性体と定義しており、SUS304やSUS316などのオーステナイト系ステンレス鋼は、一般に非磁性材料として扱われる。しかしながら、冷間加工によって加工誘起マルテンサイトが生成されると、磁性を帯びる場合があり、MRI装置のような強磁場環境下ではアーチファクトを引き起こす可能性がある⁴⁾。

一方で、窒素はオーステナイト相を安定化させる元素であり、その添加によって加工誘起マルテンサイト変態が抑制されることが報告されている⁵⁾。そこで、N₂材とAr材における加工硬化の程度を比較検討するため、図7に示すとおり、引張試験片の破断部(約10

mm)をワイヤ放電加工機で切断し、振動試料型磁力計(VSM)を用いて磁化特性を測定した。磁束密度の算出には、5 emuのNi標準試料を使用した。N₂材およびAr材の破断部における磁束密度の測定結果を表5に示す。

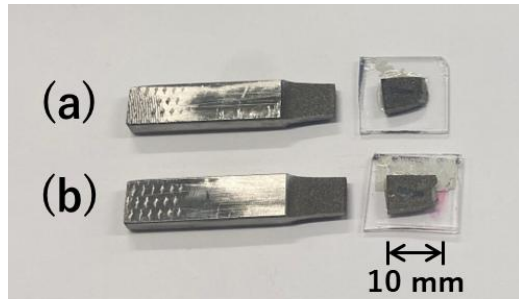


図7 引張試験片破断部の写真

(a) As built, N₂ (b) As built, Ar

表5 引張試験片破断部の磁気特性の測定結果

Specimens	Magnetic Flux Density (mT)
As built, N ₂	3.63
As built, Ar	14.56

Ar材の破断部における磁束密度は15 mTであったのに対し、N₂材の磁束密度がその約1/4にまで抑制されていた。オーステナイト系ステンレス鋼において、加工中に発現するマルテンサイト変態は磁性の発現に直結することが知られており、窒素の固溶によって、加工誘起マルテンサイト変態を抑制し、それに伴う磁性の発現を抑える効果を有する可能性が示唆された。すなわち、窒素の固溶によってオーステナイト相の安定性が向上し、ひずみによるマルテンサイトへの変態が抑制されたものと考えられる。

窒素による固溶強化は、窒素濃度の上昇に伴って増加することが知られている。DED法におけるステンレス鋼への窒素の固溶は液相からの固溶過程によるものであり、固相中の窒素拡散を利用する固相窒素吸収法と比較して固溶量は限定的であり、本研究においては約0.1%に留まった。しかしながら、本研究では、造形時の不活性ガスとして窒素を利用するという比較的簡便な方法によって、機械的性質の向上および加工硬化の抑制に寄与する可能性が示された。固相窒素吸収法のような長時間処理を必要とせず、造形プロセス中に

その場で特性を改質できる点がDED法の大きな利点である。

さらに、本研究では、積層条件によって造形物の窒素含有量が増加する傾向が観察され、窒素の固溶量が造形パラメータにより制御可能である可能性が示唆された。DEDプロセスにおける機械的性質の最適化に向けて、今後の詳細な検討が期待される。

4 謝辞

本研究において、VSM測定にご協力いただきました九州工業大学竹澤教授に心より感謝いたします。

5 まとめ

指向性エネルギー堆積法によって、窒素およびアルゴン雰囲気におけるステンレス鋼SUS316Lの造形体を作製しそれぞれの金属組織と機械的性質を確認した。その結果、以下のような知見を得た。

- (1) N₂材は約0.1 wt%の窒素を含有しており、Ar材と比較して、0.2%耐力、引張強さ、ビッカース硬度の全てにおいて向上が確認された。
- (2) 金属組織の観察および固溶化熱処理後の硬度測定結果から、指向性エネルギー堆積法におけるSUS316Lの造形においては、窒素の固溶強化によって機械的性質が向上していると考えられる。
- (3) 引張試験片破断部のVSM測定において、N₂材では磁束密度がAr材に比べて大幅に低下しており、窒素固溶によって加工誘起マルテンサイトの生成が抑制されたものと考えられる。

6 参考文献

- 1) 技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構 (TRAFAM): 設計者・技術者のための金属積層造形技術入門, ウィザップ (2016)
- 2) 土山 聡宏: 固相窒素吸収法の特徴と得られる高窒素ステンレス鋼の特性, Electric Furnace Steel, 77, pp.163-169 (2006)
- 3) 山田 泰希: 精密工学会講演論文集2024年度春季大会, pp.529-530 (2024)
- 4) 松村 明, 日磁医誌, 10, 6, pp.558-562 (1990)
- 5) 増村 拓朗: 準安定オーステナイト系ステンレス鋼のM_d30に及ぼす炭素および窒素の影響, 鉄と鋼, 105, 12, pp.1163-1172 (2019)