

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00310

研究課題名（和文）金属材料における溶解ダイナミクスと凝固ダイナミクスの相互関係の学理の構築

研究課題名（英文）Construction of scientific principles of the interrelationship between melting dynamics and solidification dynamics in metallic materials

研究代表者

森下 浩平（Morishita, Kohei）

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：00511875

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 32,700,000円

研究成果の概要（和文）：金属材料のAdditive Manufacturing（AM）においては、機械的特性とプロセスパラメータの関連研究については活発に研究が進められているものの、実際にレーザーや電子線の照射時に何が起きているのかについてはほとんど未解明とも言える。本研究では鋳造のような低速域から金属材料のAMに見られるような急速域まで広範な溶解・凝固現象における溶解ダイナミクスと凝固ダイナミクス、そしてその相互関係について実証的に明らかにすることを旨とし、固液界面を起点とする再凝固組織はその溶解前組織の影響を強く受けることを明らかにするとともに、その基盤的なデータを獲得した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、溶解組織の形成過程（溶解ダイナミクス）とその後の凝固組織の形成過程（凝固ダイナミクス）を、個々に解明するのではなく、相互に作用しあうものとして体系化した点に学術的意義があると考えられる。得られた知見は液相からの核生成・成長とは異なる、材料の溶解によって生じた固液界面からの凝固成長における組織制御指針を与えるものであり、すなわち、溶接やAMだけでなく鋳造プロセスにおいて再溶解が発生する特殊な操業などにも広く適用できると考える。また、本課題を通して確立したレーザー溶解の観察手法は今後の金属3Dプリント技術の理解に貢献できると考える。

研究成果の概要（英文）：In additive manufacturing (AM) of metallic materials, the correlation between mechanical properties and process parameters has been actively studied, but what actually happens during laser or electron beam irradiation is still largely unexplored. This study aims to empirically clarify the melting and solidification dynamics and their interrelationships in a wide range of melting and solidification phenomena, from low-speed melting such as casting to rapid melting such as in AM of metallic materials. The results of this study revealed that the resolidified micro structure originating from the solid/liquid interface is strongly affected by the pre-melting micro structure and provided fundamental data for the study.

研究分野：凝固現象

キーワード：溶解ダイナミクス 凝固ダイナミクス レーザー溶融 溶断 Ni基超合金 Cu粉体

1 . 研究開始当初の背景

レーザーや電子線ビームを用いた金属材料の Additive manufacturing : AM (いわゆる 3D プリンタ) は、局所的な溶解と凝固を原料供給しながら行うことで、複雑形状部材の作製が可能であること、作製ままの状態では材料組織が小さいため機械的強度が期待できることから、活発に応用研究が世界規模で推し進められていた。しかしながら積層造形によってできあがる凝固組織が機械的特性と直結しているにもかかわらず、凝固組織形成機構だけでなく、その理解に必要な固相の成長速度のような溶解・凝固現象に関する実証的データが決定的に不足している為、定量的な議論ができないという状況にあった。

また、一般に溶解を伴う材料プロセスは広く用いられているが、溶解過程における溶解組織の形成、すなわち固相に対する液相の成長についてはその速度の大小に関わらず未解明な部分が多くあった。凝固過程も溶解過程もその固液界面における局所平衡を満足するために溶質分配が必要であるが、各相の拡散係数は大きく異なる。すなわち溶解現象と凝固現象は非可逆であるが、両者を系統的に捉えた学術体系がなく、ましてやレーザー照射のような急速加熱と、熱源移動に伴う急速冷却、そしてそれらの相互作用関係についても体系化されていなかった。

したがって、「溶解組織とは何か? (溶解ダイナミクス)」、「溶解により生じる固液界面からの固相の成長はどうなるのか? (溶解ダイナミクスと凝固ダイナミクスとの相関)」、「それは溶解・凝固速度に対してどのように変化しうるのか? (体系化)」といった基本的であるが未だ解明されていない問いに対し、基盤的な知見を獲得する必要があった。AM や溶接、その他溶解によって生じる固液界面からの凝固を伴う現象を理解することにつながるこのような基盤的知見に基づいて新しい学理を構築することが本課題の申請動機であった。

2 . 研究の目的

本研究の目的は、実証的データが無いために定性的議論に終始、あるいは議論そのものができなかった金属材料における溶解ダイナミクスと凝固ダイナミクスそしてその相互関係を体系化し、新たな学理を構築することであった。そのために、

- (1) 溶解・凝固現象の実証的データを獲得するためのその場観察手法の確立・発展
- (2) 金属材料の溶解ダイナミクス (特に固液界面形状・分断組織) の特徴の解明
- (3) 溶解から凝固への遷移過程 (固液界面形状・組織の溶断・溶断固相の挙動) の解明
- (4) 溶解ダイナミクスを基にした凝固ダイナミクスへの展開、

を研究・開発項目として設定した。

(1) 溶解・凝固現象の実証的データを獲得するためのその場観察手法の確立・発展

金属材料の AM において組織とプロセスパラメータ (レーザー出力・走査速度) の相関によってしか議論ができていなかったのは、ひとえに照射時の溶解・凝固現象の情報を得ることができない為であった。Ni 基超合金や炭素鋼といった実用合金の融点は 1400 を超えており、そのような高温で特に急速溶解時にどのような固液界面形状 (溶断した固相も含む) が形成されているかを知る術は従来無く、溶解・凝固現象が明らかになっていなかった。実証的データを獲得する手法として、本研究では放射光 X 線イメージングによる時間分解・その場観察技術を用いた。本研究においては、従来のその場観察技術をさらに発展させ、レーザー照射による急速溶解と、熱源移動による急速凝固現象のその場観察技術を確立することを目指した。

(2) 金属材料の溶解ダイナミクス (特に固液界面形状・分断組織) の特徴の解明

固相への液相の成長という観点から、溶解組織形成過程を定量的に議論することを目指した。その為に、(1) で確立した手法により実証的なデータを獲得した。初期組織の溶解の際には、溶解組織の成長とともに、温度・組成・液相流動・形状に起因する固相組織の溶断・分離が生じるが、その場観察によりその形状の時間発展を明らかにすることを目指した。

(3) 溶解から凝固への遷移過程 (固液界面形状・組織の溶断・溶断固相の挙動) の解明

高温場に置かれた、あるいはレーザーによって局所的にエネルギーを投入され溶解した金属は、冷却あるいは熱源の移動と伝熱による抜熱により、溶解から凝固へと遷移する。その後の凝固組織の起点となる組織が、如何に形成されるかについてその場観察により明らかにすることを目指した。

(4) 溶解ダイナミクスを基にした凝固ダイナミクスへの展開

溶解組織およびその後の遷移過程で形成される組織を起点とした凝固組織について、固相成長の形態・速度・方向をその場観察から明らかにするとともに、熱源移動によって形成される異方的な温度勾配が成長に及ぼす影響を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

各研究開発項目について以下のように実施した。

(1) 溶解・凝固現象の実証的データを獲得するためのその場観察手法の確立・発展

申請段階においてレーザーを用いた急速溶解・急速凝固現象のその場観察における時間分解能は 5×10^{-3} s 程度であった。この時間分解能では凝固現象は1フレームで完了してしまい、その過程を観察することはできなかった。時間分解能を向上させるための高速度カメラの導入と高速その場観察結果の解析法を開発した。

(2) 金属材料の溶解ダイナミクス(特に固液界面形状・分断組織)の特徴の解明

抵抗加熱炉での溶解・凝固現象のその場観察も進め、低速溶解域(昇温速度 10~240 K/min, 冷却速度 < 100 K/min)での溶解現象に関する情報を系統的に獲得するとともに、試料の溶解前組織(初期組織)の影響について検討した。また、レーザー照射により形成された溶融池の拡大と溶解前組織との関係および溶融池内の液相流動について議論した。そのために CMSX-4 相当組成の第二世代 Ni 基超合金(Ni-9Co-6.5Cr-0.6Mo-6W-5.6Al-1Ti-6.5Ta-0.1Hf-3Re, mass%) や Al-Cu 合金などの吸収コントラストが生じやすい合金系を選択して実施した。

(3) 溶解から凝固への遷移過程(固液界面形状・組織の溶断・溶断固相の挙動)の解明

(2)と同様に Ni 基超合金と Al-Cu 合金を対象に、昇温停止および熱源の消失に伴い凝固過程に遷移する際の固液界面での挙動に着目して観察を進めた。特に溶断した固相の挙動はその後の組織形成に影響を及ぼすため精査した。

(4) 溶解ダイナミクスを基にした凝固ダイナミクスへの展開

凝固組織形成における溶解前組織の影響を精査すべく、低速溶解においては任意の dendrite アーム間隔および温度勾配に対するアームの角度を制御した組織と再凝固組織との相関を整理するとともに、レーザー照射によって形成される溶融池内の液相流動とその中に見られる溶質分布が溶解前組織とどのような関係にあるのかを精査した。

4. 研究成果

(1) 溶解・凝固現象の実証的データを獲得するためのその場観察手法の確立・発展

本課題で確立した装置概観を図1に示す。Spring-8 に新たに導入された高速度カメラ(Photron 社製 FASTCAM SA-Z)をレーザー照射・観察系に組み込むことで時間分解能を常用で 5×10^{-5} s (撮影速度 20,000 fps) へと向上させた。これによりレーザー溶解後の急速凝固現象において固液界面の成長や溶融池内の液相流動を観察することが可能となった。



図1. レーザー照射による急速溶解・急速凝固現象のその場観察システム。

(2) 金属材料の溶解ダイナミクス(特に固液界面形状・分断組織)の特徴の解明

溶解過程では試料の上端から dendrite が溶解し、マクロスケールでは高温側から順に液相、固液界面、固相となった一方、ミクロスケールでは dendrite の溶解が進行する中で、一次アームの主軸および二次アームの根本が細くなりアームが断片化したことで液相中に遊離溶断した。その際、図2に示すように二次アームのみが溶断する形態と一次・二次アームの両方が溶断する形態が存在した。その後の凝固過程では二次アームのみが溶断した場合には凝固組織は溶解前組織の方位を引き継いで成長した。一方、一次アームも溶断した場合には溶解前組織とは異なる方位の組織を形成した。溶断形態の違いが組織形成に影響したと考えられる。そこで dendrite を特徴づけるパラメータである二次 dendrite アーム間隔を指標として一次アームの溶断の有無を検討した結果、ある臨界値以下の二次アーム間隔を持った凝固組織においては有意に一次アームの溶断が生じやすことが明らかになった。すなわち、微細な凝固組織を局所的に溶解させた場合、再凝固組織は溶解前組織と異なる多結晶組織を形成すると考えられる。また、レーザー照射における急速溶解においては、溶解前の組織の dendrite 樹間のマイクロ偏析を表面張力差に起因するマランゴニ流が集積することにより溶融池内に溶質分布が形成され、これが凝固後に溶融池スケールでのマクロ偏析として残存することが明らかとなった。さらに、Cu 粉体へのレーザー照射では溶融池形成過程に粉体の移動現象が介在することが明らかとなった。これらは粉末床溶融法における積層造形時に大規模欠陥の種となる可能性が。

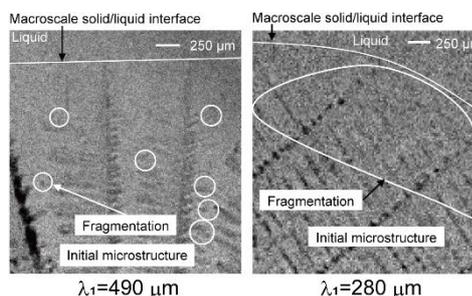


図2. 低速溶解における Ni 基超合金の溶解過程における dendrite アームの溶断挙動。

(3) 溶解から凝固への遷移過程(固液界面形状・組織の溶断・溶断固相の挙動)の解明

共晶組織の観察しやすい Al-Cu 合金において, 純 Al, Al-2, -5, -10, -15mass%Cu 合金のバルク体に対し種々の条件でレーザーをスポット照射させ, その凝固速度と組織を評価した. その結果, 溶融池内で生じる初晶および共晶の成長界面を図 3 に示すように個別に評価することに成功した. さらに観察された現象と, 成長速度, 従来の定常状態を仮定した凝固理論とを比較した結果, 従来モデルでは急速凝固を表現しえないことが明らかとなった.

さらに, Cu 粉体へのレーザー照射では溶融池形成過程に粉体の移動現象が介在することが明らかとなった. これらは粉末床溶融法における積層造形時に大規模欠陥の種となる可能性がある(図 4). 成長した溶融池は基板に接触した際に基盤への抜熱に起因して凝固が急激に進行すること, レーザー励起による入熱と基板への抜熱とがバランスするのに加え, 溶融池形状の変化などにより凝固と溶解を繰り返しながら成長方向を変化させてエピタキシャルに成長することが明らかとなった. したがって基板に接する際のチル晶を抑制できれば結晶方位を引継いだ成長を持続できる可能性が示唆された.

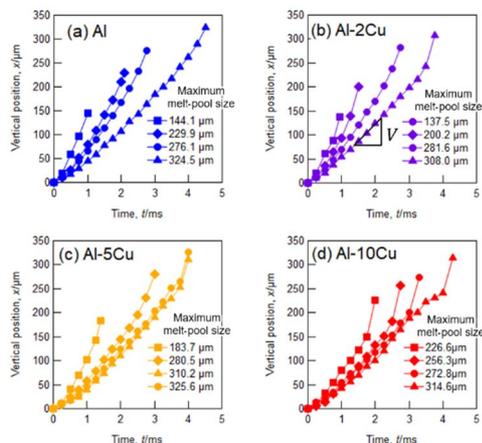


図 3. レーザー照射によって Al-Cu 合金に形成された溶融とサイズと凝固速度の関係.

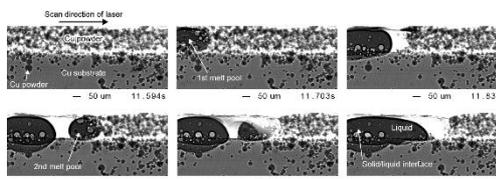


図 4 .Cu 粉体へのレーザー走査によって形成される溶融池とその前方から溶融池に移動する粉体, それともなう粉体欠乏領域の形成.

(4) 溶解ダイナミクスを基にした凝固ダイナミクスへの展開

レーザーを走査させないスポット照射による急速加熱によって形成される溶融池では液相表面の急峻な温度分布によって表面張力勾配が形成され激しいマランゴニ流が生じる. 10 元系である Ni 基超合金はミクロ偏析によって固相内(溶解前組織)に著しい溶質分布を有するが, 溶融池内においても溶融池中央とその他の領域において溶質分布を示すことがその場観察により明らかとなった(図 5). そこで TaC 粒子をトレーサーとして液相流動を確認した結果, 溶融池周辺ではマランゴニ流により液相が攪拌されることで溶質濃度が均一化されるのに対し, 溶融池中央では液相流動の弱い領域が存在することが明らかとなった. 凝固後も保存されるマクロ偏析とも呼べるこの溶質分布は溶解前組織の溶質分布と溶融池内での流動の著しく弱い領域との位置関係によるものだと考えられる. すなわち, 溶出元素が攪拌されないことによる結果である. マクロ偏析状の溶質分布はレーザーを走査した場合の移動する溶融池内にも確認されたが, その透過輝度(溶質分布)と溶解前組織との位置関係からも同様の結果が得られた. したがって急速溶解・急速凝固域においては溶解前組織と流動の弱い領域との大小関係が再凝固組織に影響するものと考えられる. このような溶質分布はその後の熱処理における第 2 相形成にも影響すると考えられる.

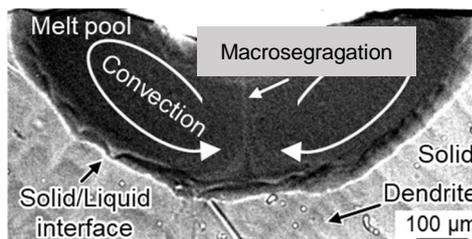


図 5 .Ni 基超合金へのレーザー照射によって形成される溶融池とマランゴニ流によって形成されるマクロ偏析領域.

以上の研究により, 低速から高速の広範な溶解・凝固現象のいずれにおいても, 固液界面を起点とする再凝固組織はその溶解前組織の影響を強く受けることが明らかとなり, その基盤的なデータを獲得することに成功した. また, 一部の現象は昇温プロセスによって制御可能であったが粉体の移動現象など, その場観察によって新たな課題として発見された現象もあった. 特に粉体を用いた金属 3D プリンティングにおいては粉体と急速溶融・急速凝固挙動が密接に関係することが予想され, 今後その方向への研究へと展開したい.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 森下 浩平、亀淵 裕介、末丸 直也、宮原 広郁	4. 巻 60
2. 論文標題 レーザー照射による銅粉体の溶解・凝固挙動のその場観察	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 162 ~ 166
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34562/jic.60.1_162	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山本 大貴、森下 浩平、安田 秀幸、宮原 広郁
2. 発表標題 Ni基超合金の再凝固組織形成におよぼす溶解前組織の二次デンドライトアーム間隔と溶解過程の影響
3. 学会等名 日本金属学会 2022年春季(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本 大貴、森下 浩平、宮原 広郁
2. 発表標題 レーザー照射したNi基超合金の再凝固組織形成におよぼす対流の影響
3. 学会等名 日本鑄造工学会第180回全国講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本 大貴、森下 浩平、宮原 広郁
2. 発表標題 Ni基超合金のレーザー照射により形成された溶融池における液相流動
3. 学会等名 日本金属学会 2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本 大貴, 森下 浩平, 宮原 広郁
2. 発表標題 Ni基超合金のレーザ照射中に生じる液相流動
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会・軽金属学会 2022年度 合同学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本 大貴, 森下 浩平, 宮原 広郁, 安田 秀幸
2. 発表標題 Ni基超合金の溶解過程からの再凝固組織形成に及ぼす溶解前組織の影響
3. 学会等名 第73回日本鑄造工学会九州支部講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 大貴, 森下 浩平, 宮原 広郁, 安田 秀幸
2. 発表標題 Ni基超合金の再凝固組織形成に及ぼす溶解過程と溶解前組織の影響
3. 学会等名 2021年度 合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安達 隼介, 森下 浩平, 宮原 広郁
2. 発表標題 放射光X線イメージングを用いたTi合金の急速溶解・急速凝固挙動のその場観察
3. 学会等名 2021年度 合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 亀淵 裕介, 森下 浩平, 宮原 広郁, 安田 秀幸
2. 発表標題 レーザー照射による銅粉末の急速溶解過程と結晶成長
3. 学会等名 2021年度 合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 亀淵 裕介, 森下 浩平, 宮原 広郁
2. 発表標題 レーザー照射による銅粉末の急速凝固過程に及ぼす銅基盤の影響
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期 (第169回) 講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 大貴, 森下 浩平, 安田 秀幸, 宮原 広郁
2. 発表標題 Ni基超合金の再凝固組織形成におよぼす溶解前組織の二次デンドライトアーム間隔と溶解過程の影響
3. 学会等名 日本金属学会 2022年春季 (第170回) 講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 末丸 直也, 亀淵 裕介, 森下 浩平, 宮原 広郁, 杉山 明, 安田 秀幸
2. 発表標題 レーザー照射によるAl-15mass%Cu合金の急速溶解・凝固における成長界面のその場観察
3. 学会等名 日本金属学会 2020年秋季第167回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 亀淵 裕介, 末丸 直也, 森下 浩平, 宮原 広郁, 安田 秀幸
2. 発表標題 レーザー照射による銅粉末の急速溶解過程と凝固組織
3. 学会等名 日本金属学会 2020年秋季第167回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森下 浩平, 亀淵 裕介, 末丸 直也, 宮原 広郁
2. 発表標題 レーザー照射による銅粉末の溶解・凝固挙動のその場観察
3. 学会等名 日本銅学会 第60回記念講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Morishita, N. Suemaru, Y. Kamefuchi, H. Miyahara, A. Sugiyama and H. Yasuda
2. 発表標題 Time-Resolved X-ray Imaging of Melting and Solidification Process of Metallic Materials by Laser Irradiation
3. 学会等名 The 19th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM19) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	安田 秀幸 (Yasuda Hideyuki)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	宮原 広郁 (Miyahara Hirofumi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関