

金属 3D プリンタを駆使した高機能金型や インプラント製品の成形技術の開発

鳥取大学 大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻

教授 陳 中春

(平成 28 年度 重点研究開発助成 B 課題研究 AF-2016201)

キーワード：積層造形, マルエージング鋼, チタン合金

1. 研究の目的と背景

金属積層造形(Additive Manufacturing: AM)技術は、最終製品の 3 次元 CAD データから作成した 2 次元スライスデータに基づいて、レーザーや電子ビーム走査により金属粉末を選択的に熔融・凝固させ、その繰り返し積層することで 3 次元構造体を作製する新規技術である¹⁻³⁾。この手法により、複雑形状の 3 次元構造物をニアネットシェイプで成形することが可能となり、従来のものづくりのプロセスを根本から変え、工期とコストの大幅削減が期待される。特にオンデマンド型の多品種・少量生産が可能となり⁴⁾、低炭素社会実現の鍵と言われている。AM 技術による造形は希望の製品形状を創り上げるだけでなく、造形物に必要な高強度・高機能性等を与えるために積層造形や後続熱処理における加工パラメータの最適化および組織制御が極めて重要である⁵⁻¹²⁾。

近年、人工股関節はインプラント金属(チタン合金)表面に多孔質表面をもたせている。これにより多孔質表面に骨が入り込むことによって人工股関節が短期間で骨に固着されるからである。従来、プラズマ溶射法により表面多孔質化したものやチタンファイバーメッシュを高温拡散で接合したものが利用されているが、これらの技術は母材と異なる材質の構成品を接合するため、接合部の剥離が発生しやすい等の問題がある。AM 技術を利用することで母材と多孔質構造を一体物で造形でき、或いはコストの観点から母材と多孔質材に同じ材質のチタン合金を用い、AM 技術により多孔質体のみを作製し、これらを拡散接合により一体化することも考えられる。

本研究では、レーザービームと電子ビームをそれぞれ熱源とする二種類の金属 3D プリンタを用い、それぞれ緻密な金型(マルエージング鋼)と多孔質な人工股関節インプラント(チタン合金)の造形を行い、積層造形における重要なパラメータである出力、走査速度、走査ピッチ、スポット径等を変化させ、造形体の密度、結晶相、微視組織、集合組織および機械的性質等に及ぼす造形パラメータや熱処理・拡散接合条件の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法および条件

本研究では、ガスアトマイズ法により作製した平均粒径が約 23 μ m の 18Ni マルエージング鋼(300 グレード)粉末を

出発原料として用いた。レーザービームを熱源とする金属 3D プリンタ (Avance-25, 松浦機械製作所) を利用し、レーザー溶融(SLM)法により各種評価(組織、硬さ、引張、シャルピー衝撃値)に適した試験片形状に 3 次元造形加工を行った。造形条件として、レーザーパワー(P)を 100~400 W、走査速度(v)を 400~1000 mm/sec、ピッチ(s)を 0.025~0.2 mm、スポット径(d)を 0.025~0.3mm の範囲で変化させた。本実験では、積層厚さ(t)を 0.05mm で一定とした。これらのパラメータから式(1)と(2)によりそれぞれエネルギー密度(E)とオーバーラップ率(OR)を求めた。なお、一部の造形試料には溶体化処理(820 $^{\circ}$ C \times 1h)および時効処理(460~600 $^{\circ}$ C \times 3h~10h)を施した。

$$E = \frac{P}{vst} \quad (1) \quad OR = \frac{d-s}{d} \times 100 \quad (2)$$

人工股関節用 Ti-6Al-4V 合金については、電子ビーム積層造形装置(Arcam Q10)により多孔質体のみおよび多孔質/緻密体の一体造形を行った。造形した多孔質体と Ti-6Al-4V 合金圧延材を真空中、900~960 $^{\circ}$ Cにて 2h の拡散接合を施した。

積層造形した試料の密度をアルキメデス法、表面粗さをレーザー顕微鏡により測定した。また、造形試料や熱処理試料に対して、XRD による相同定、光学顕微鏡(OM)や SEM, TEM, EPMA, EDS, EBSD による組織観察や解析を行った。さらに、単軸引張試験、ビッカース硬さ試験、シャルピー衝撃試験により機械的性質も評価した。

3. 実験結果および考察

3・1 マルエージング鋼造形体の密度及び表面性状

図 1 に異なる造形条件で作製した試料の相対密度および表面粗さの関係を示す。図 1(a)から、レーザーパワーが 100W の場合、試料の相対密度は 97.9%となったが、レーザーパワーの増加に伴って相対密度が上昇し、300W で造形した試料が最も高い相対密度(99.8%)を示した。300W より大きなパワーで造形した試料の密度が低下する傾向が見られた。一方、レーザー走査速度を変化させた場合(図 1(b))、どの速度で造形しても全体的に 98.5%以上の相対密度が得られた。走査速度 700mm/sec で作製した試料が最も高い密度を示し、その値から離れるにつれて、密度が低くなる傾向を示した。

図 1(c)はレーザスポット径と走査ピッチの影響を反映したオーバーラップ率(OR)の変化に伴う造形試料の相対密度を示す。OR=0~50%程度で比較的高い相対密度(>99%)の試料が得られ、40%で最も高い値を示した。ORがさらに増加すると、例えば、60%以上になると、密度が大きく減少した。これは過剰エネルギーの投入によりメルトプールの温度が高くなり過ぎるため、金属が激しく飛散され、空孔が増加したと考えられる。一方、ORが0%以下になる場合、レーザが直接照射しない所で粉末の溶融・焼結が十分に行われず空孔が残存することにより密度が大きく低下した。

図 1(d)に示すように、エネルギー密度 $E=50\sim 100\text{ J/mm}^3$ の範囲で造形を行うと、比較的高い相対密度(>98.5%)が得られる。本研究では、 $E=71.43\text{ J/mm}^3$ ($P=300\text{ W}$, $v=700\text{ mm/sec}$, $s=0.12\text{ mm}$, $d=0.2\text{ mm}$)の条件において、造形した試料が最も高い相対密度(99.8%)を示し、それよりもエネルギー密度が高くなって低くなって相対密度は低下した。造形試料の表面粗さについては、造形パラメータが表面粗さに大きな影響を示している。オーバーラップ率の負の範囲を除いて、造形体の相対密度とほぼ逆の関係(高密度で小さい表面粗さ、低密度で大きな表面粗さ)を示し、強い相関関係を有している。

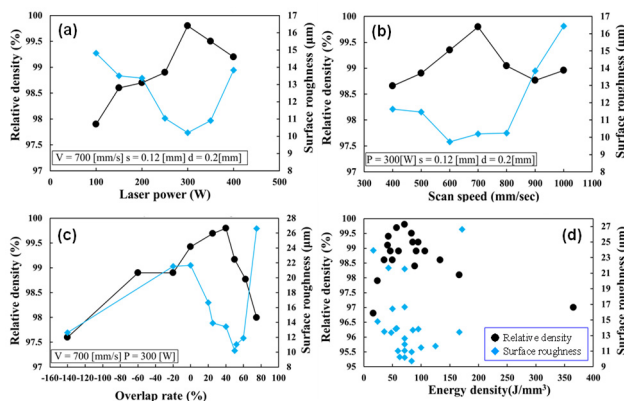


図 1 異なるレーザパワー(a)、走査速度(b)、オーバーラップ率(c)、エネルギー密度(d)で造形した試料の相対密度と表面粗さ

図 2 に様々な条件で造形した試料の水平断面の光学顕微鏡写真を示す。低エネルギー密度かつ低レーザパワーで造形した試料(Sample 7)は、相対密度が低く(96.8%)、多くの不規則形状の大きな空孔が、レーザ走査方向(図内白色矢印)に形成されている。これらの不規則形状の空孔は、投入エネルギーが不足しており、造形時のレーザ照射部の粉末を完全に溶融することができなかったためであると思われる。一方で、高エネルギー密度かつ高レーザパワーの試料(Sample 3)は、相対密度が 98.1%と比較的低い値を示し、多くの球状空孔が観察された。これは、過度なエネルギーが投入されることで、溶融された金属の粘性が低くなり、激しく飛散され、また、造形室内のアルゴン雰囲気巻き込むことにより、球状の空孔が形成したと考えられる。Sample 1, 2, 4, 6, 8 は 98.4~98.9%の相対密度を示し、Sample

7や3と比べて、不規則形状の大きいサイズの空孔は少ないが、非常に小さい空孔が観察された。最適造形条件で造形した試料($E=71.43\text{ J/mm}^3$, Sample 5)は、ほとんど空孔が無く、非常に緻密な試料が得られていることが分かった。

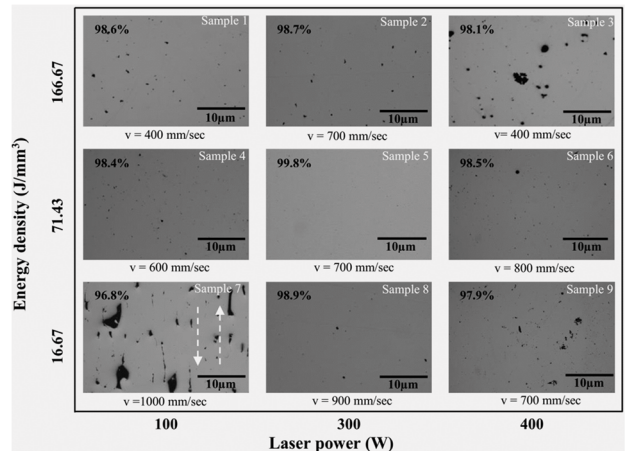


図 2 異なるレーザパワーとエネルギー密度で造形した試料の水平断面の光学顕微鏡写真。点線はレーザ走査方向を示す。

以上の結果を踏まえ、マルエージング鋼の積層造形に及ぼす造形パラメータの影響を表すプロセスマップを作成した結果、図 3 に示すように、六つの領域に分けられることが分かった。Region I と Region II では、造形時に投入されるエネルギーが低いため、粉末の溶融や焼結が不十分となり、多くの未溶融粉末や空孔が存在し、造形体の密度の低下や表面粗さの増加、機械的性質の低下になる。Region III内では、レーザパワーが十分高いため、粉末溶融に十分なエネルギーが投入されることで、比較的高い相対密度や小さい表面粗さの造形体が得られる。本研究では、Region IIIの範囲内で造形を行うと、相対密度 98%以上の試料が得られる。特に、Region III内の限られた範囲である Region IVは、本研究における最適造形範囲であり、高い相対密度(>99%)かつ良好な表面性状の試料を造形することができる。この領域で比較的高いレーザ走査速度、レーザパワーにより、SLM 法で造形する試料にとって、最適な粉末溶融が行われる。また、本研究で最も高い相対密度(99.8%)を示した試料($E=71.43\text{ J/mm}^3$)もこの範囲内に属しており、

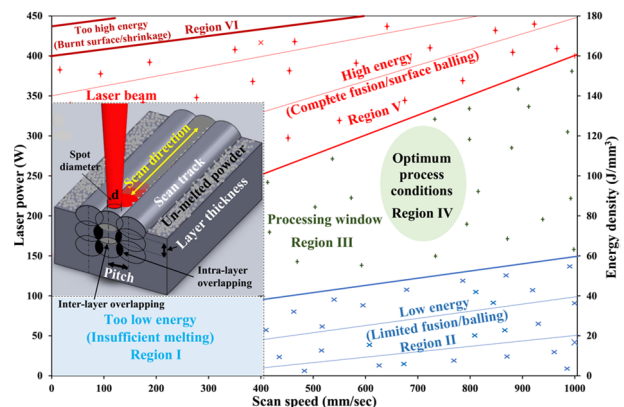


図 3 マルエージング鋼の SLM 造形プロセスマップ

比較的小さい表面粗さを示した。Region Vおよび Region VIでは、非常に高いエネルギー密度が投入されるため、レーザ溶融後の急冷凝固による大きい球状粒子が表面に残留する、あるいは金属飛散による球状空洞などが発生し、表面粗さの増加や密度低下が予測される。レーザパワーが400W以上になると、過度なレーザエネルギーにより試料表面が焦げる可能性がある。

3・2 マルエージング鋼試料の組織

図4に最適な積層造形条件 ($E=71.43 \text{ J/mm}^3$, $P=300\text{W}$, $v=700\text{mm/sec}$, $s=0.12\text{mm}$, $d=0.2\text{mm}$) で造形した試料の水平および垂直断面の光学顕微鏡(OM)写真とSEM画像を示す。試料に明瞭なレーザ走査痕が観察された。これはレーザ照射により形成したメルトプールの境界部が、内部に比べ速く冷却されたためであると思われる。また、最適条件で造形した場合、40%のオーバーラップ率を有するため、オーバーラップ箇所である、幅の大きいレーザ走査痕 (80~100 μm) と小さい箇所 (40~50 μm) が観察された。図4(b)に示している走査痕から、レーザ照射によるメルトプールの直径は約200 μm であり、スポット径 (0.2mm) にほぼ合致している。

図4(c)に示したSEM画像から、造形試料には微細なセル状組織が観察された。これは、積層造形における急冷凝固により形成されたためと思われる。図4(c)から、セルのサイズと形状にばらつきがあるのは、冷却速度が一定ではなく場所によって異なるためであると考えられる。一方、垂直断面(図4(d))にはセル状組織が熱流方向に沿って伸長した形態となり、同方向に成長した柱状晶セルが集まって、いわゆる柱状晶コロニーの組織特徴を有する。こういった微細組織の形成が、SLM法により造形した試料の機械的性質の向上に寄与する。

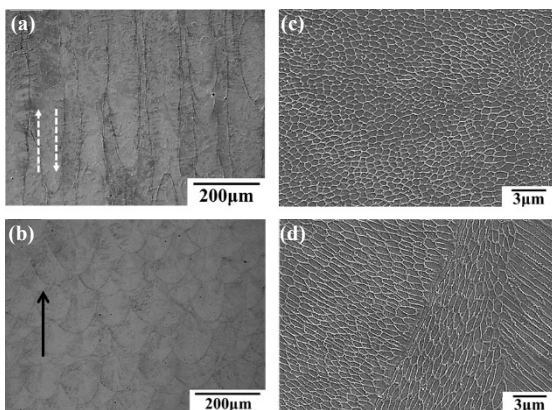


図4 最適条件で造形した試料の(a)水平断面と(b)垂直断面のOM組織、および(c)水平断面と(d)垂直断面のSEM組織。白鎖線はレーザ走査方向、黒矢印は造形方向を示す。

図5に原料粉末、造形試料、時効処理試料、溶体化処理試料および溶体化処理後時効処理試料のXRDパターンを示す。原料粉末には、マルテンサイト(α')相のピークのみが存在するが、積層造形した試料にはわずかにオーステナイト(γ)相のピーク(220) γ が確認された。造形試料に時効処理を施すと、(220) γ のピークが強くなり、残留 γ 相の量が増加した結果となった。これは時効処理中に α' 相の逆変態が起きたことを示唆している。このマルテンサイトからオーステナイトへの逆変態現象が他の研究^{13,14)}でも確認されており、積層造形中に合金元素の偏析や不均一分布に起因するものと考えられる。しかしながら、積層造形後、溶体化処理(820 $^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$)を施すことにより(220) γ のピークがなくなり、残留 γ 相の生成を抑制することができた。これは、溶体化処理の加熱段階で形成した γ 相が冷却中に完全に α' 相に変態したためであると考えられる。溶体化処理後さらに時効処理を施しても γ 相のピークが検出されなかった。これらの結果から、粉末積層造形したマルエージング鋼に対して、時効処理の前に、溶体化処理を行うことで残留 γ 相の低減に有効であることが確認できた。

図5 XRD回折結果。縦軸は強度 [a.u.]、横軸は2 θ [deg.]。5つのパターンが示されている: 1. STed 820 $^{\circ}\text{C}/1\text{hr}$, Aged 460 $^{\circ}\text{C}/5\text{hrs}$ (青): 最も強い (220) γ ピーク。2. STed 820 $^{\circ}\text{C}/1\text{hr}$ (黄): 弱い (220) γ ピーク。3. Aged 460 $^{\circ}\text{C}/5\text{hrs}$ (緑): ほとんど (220) γ ピークなし。4. As-built (オレンジ): 弱い (220) γ ピーク。5. Powder (紫): ほとんど (220) γ ピークなし。他のピークとして (110) α' , (200) α' , (220) γ , (211) α' が示されている。

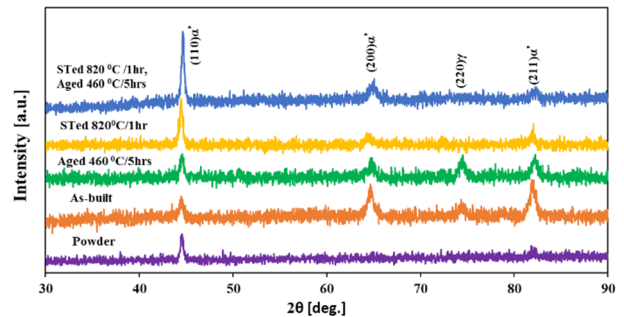


図5 造形後、溶体化処理後、溶体化処理後時効処理試料のXRD回折結果

図6に溶体化処理(820 $^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$)後時効処理(460 $^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$)を施した試料のTEM画像を示す。時効処理によって、マルテンサイトのマトリックスに球状(直径約20~40nm)あるいは棒状(長さ約10~40nm)の金属間化合物粒子が析出している。析出化合物として Ni_3X ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Mo}$)型および $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_7\text{Mo}_6$ (μ 相)が認められ、前者は $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ および $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Mo}, \text{Ti})$ の2種類の化合物と報告されている¹³⁾。マルテンサイトのマトリックスにおいて、これらの微細な第二相粒子の存在は、マルエージング鋼の強度やヤング率の向上に寄与するものと考えられる。

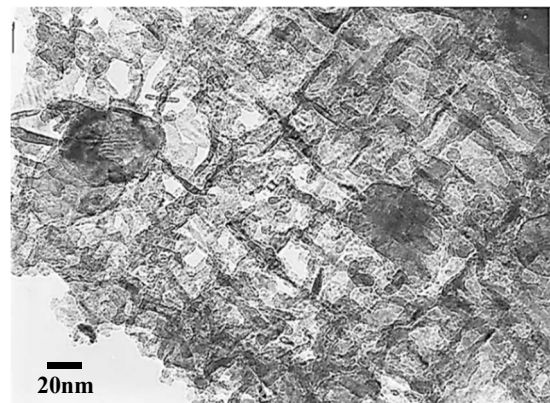


図6 溶体化処理後時効処理試料のTEM組織

3・3 マルエージング鋼試料の機械的性質

図7に最適条件で造形した試料に対して、溶体化処理(820°C×1h)を施した後、様々な温度(460~600°C)と保持時間(1~24h)で時効処理を行った試料のビッカース硬さの測定結果を示す。溶体化処理後時効処理を施すと、時効温度や保持時間に関わらず、硬さは飛躍的に上昇した。これは、時効処理によりマルテンサイトのマトリックスに形成した微細な金属間化合物粒子の析出硬化によるものと思われる。本研究では、溶体化処理(820°C×1h)後、時効処理(460°C×5h)を行った試料が最も高い硬さ(617.7 HV)を示した。

一方、時効時間が10時間を越えると、硬さが低下する傾向が見られた。さらに、時効温度が550°Cを超えると、硬さが大きく低下した。これらの硬さ低下の主な理由は、長い保持時間あるいは高い時効温度により、析出した金属間化合物の第二相粒子が粗大化され、いわゆる過時効であると思われる。また、時効処理中に α' 相の逆変態により残留 γ 相が増加することも原因の一つとして考えられる。

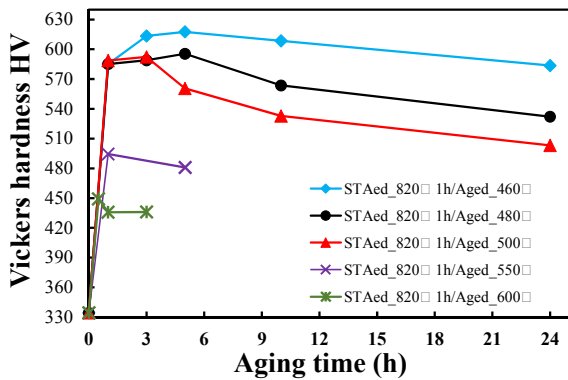


図7 異なる条件で時効処理した試料のビッカース硬さ

図8に造形試料および熱処理試料の応力-ひずみ曲線を示す。造形試料は、引張強さ1123MPa、ヤング率160 GPa、伸び率14.4%であったが、溶体化処理を施すと、引張強さ1045MPa、ヤング率129 GPaと低下した。一方で伸び率は15.2%に上昇した。これは、XRD結果(図5)から分かるように、溶体化処理後、完全にマルテンサイトへ変態しているが、マルテンサイト相内にはCがほとんど含まれておらず、代わりにNiやCo、Mo等合金元素が固溶しており、結晶粒も大きくなるため、比較的柔らかくなり、延性がわずかに向上したと思われる。また、溶体化処理により、造形試料に残留している内部応力が低減されることも要因の一つであると考えられる。溶体化処理後時効処理を施すことで、引張強さ2006MPa、ヤング率189GPaと飛躍的に上昇し、従来材に近い値となった。一方で、伸び率は7.3%程度と大幅に減少した。この時効処理による変化は、マルテンサイトのマトリックス内に微細な金属間化合物粒子の析出により、引張強さとヤング率が大幅に上昇し、延性が低下したためと思われる。なお、積層造形後、直ちに時効処理を行った試料に比べ、時効処理の前に溶体化処理を導入した方が残留 γ 相の低減により高い応力レベルを示した。

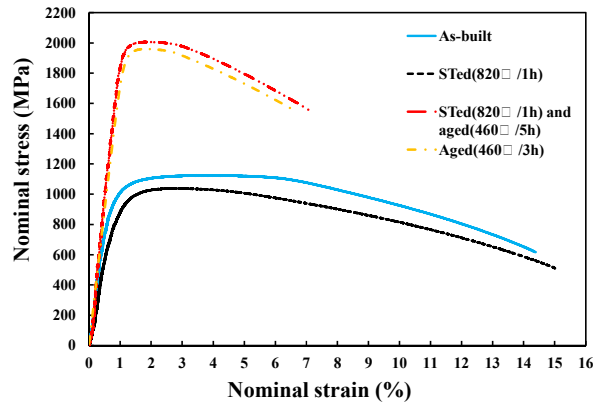


図8 造形試料および熱処理試料の応力-ひずみ曲線

図9にVノッチ試験片を用いたシャルピー衝撃試験の結果を示す。造形試料のシャルピー衝撃値が高い値(97J)を示したが、溶体化処理を行うことにより165Jと大幅に増加した。この大幅な上昇の理由は、溶体化処理により完全にマルテンサイトへ変態したことに加え、造形時の残留応力が低減されたことが主な原因であると考えられる。しかしながら、溶体化処理後時効処理を施すと、微細な金属間化合物粒子の析出により衝撃エネルギーは大幅に減少した(13.5J)。

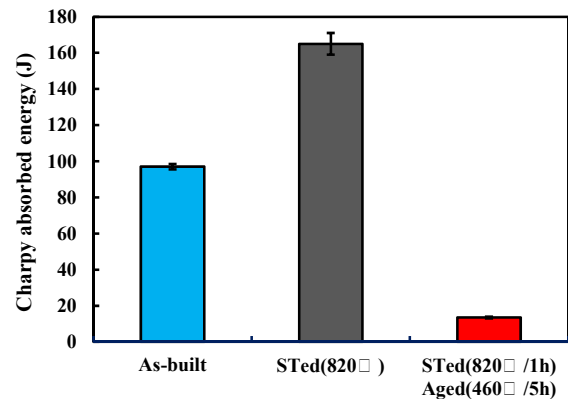


図9 造形試料および熱処理試料の衝撃試験結果

3・4 拡散接合による人工股関節部材の作製・評価

積層造形したTi-6Al-4V多孔質体と圧延材を900~960°Cで拡散接合した結果、接合温度が900°Cのものは圧延材と多孔質体の間に隙間が存在し、拡散が不十分で接合不良になっている。930°C以上の試料ではそのような隙間は見えず、接合できている。しかし、960°C試料の多孔質体には多孔体形状の大きな変形が確認された。これより接合温度は930°Cが最も適しているのではないかと考えられる。

図10に930°Cで拡散接合した多孔質体/圧延材界面近傍の組織および元素マッピング結果を示す。圧延材より積層造形した多孔質体の組織が細かい。また、白い β 相にVが多く存在していることが分かった。

図11にEBSD測定結果を示す。上部が多孔質体、下部が圧延材である。これより、積層造形した多孔質体は非常に細かい針状 α 相からなっているのに対して圧延材はほぼ等軸 α 相組織になっている。接合温度の上昇につれて圧

延材, 多孔質体のどちらも組織が大きくなっていることがわかる. また, 960°C試料の圧延材において α 相が加圧方向に垂直な方向に成長していることが分かる.

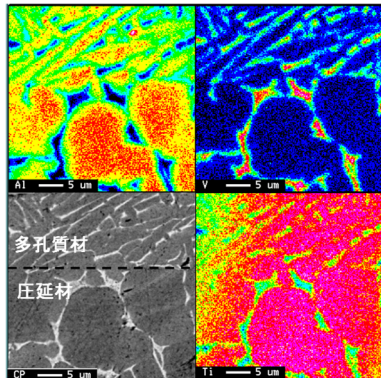


図 10 930°Cで拡散接合した試料の界面近傍の EPMA 結果

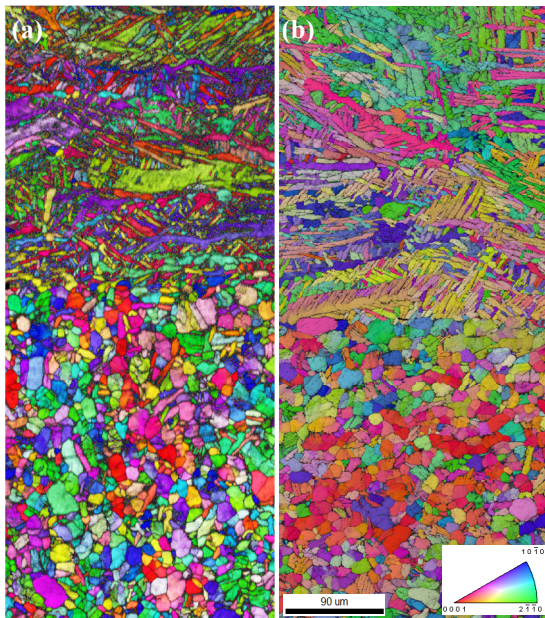


図 11 (a) 930°Cと(b) 960°Cで拡散接合した試料の IPF マップ

拡散接合試料のビッカース硬さ試験結果を図 12 に示す. 多孔質体の平均硬さは442HV, 圧延材の平均硬さは405HVで, 多孔質体の方が微細組織のため硬度が高い. 接合による熱処理により接合後の硬さは全体的に低下した. また

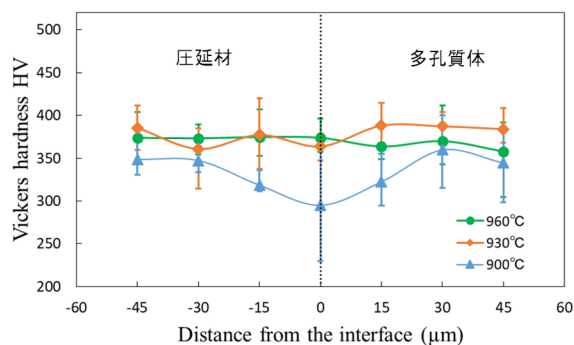


図 12 拡散接合した試料の界面近傍のビッカース硬さ分布

900°Cで接合を行った試料は接合が不十分であるため接合界面部で硬さが大きく下がっていた. 930°C, 960°C接合試料は接合界面でも JIS 規格で示されている硬さ 360 HV を超えているため十分な接合が行われていると判断できる.

3・5 チタン合金多孔質/緻密体の一体造形と評価

積層造形法により緻密体上に多孔質部を一体造形した試料の縦断面組織を図 13 に示す. 光学顕微鏡組織(図 13(a))からは, 多孔質部, 緻密体ともに熱が逃げた方向である上下方向に柱状晶を形成していることが確認できる. また, 緻密体の柱状晶は下に行くにつれて丸みを帯びている. これは, 造形時に形成した β 相結晶粒が上部から伝わる熱流により粒成長したためであると考えられる. SEM による反射電子像(図 13(b))より, 上部では造形の急冷凝固により非常に微細な組織を形成している. しかし, 下部に行くにつれて黒い α 相の厚さが厚くなっている. これも造形に伴う熱履歴の影響と考えられる. この針状 α 相の厚さは上部の多孔質部の約 0.7 μm に対して下部では約 1.2 μm となっている. 一方, 拡散接合に用いた多孔質体だけの造形体では約 0.6 μm となっており, 一体造形体の多孔質部よりも細かい. これは多孔質体だけの造形では造形体厚さが 1mm と薄くトラス構造をとっていたため, 下部に熱が伝わることなく周りの粉末に熱が逃げた結果, より微細な組織となったと考えられる.

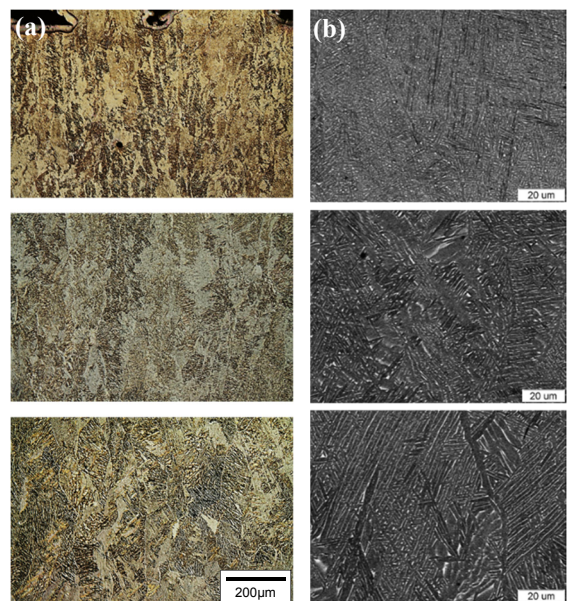


図 13 多孔質/緻密体一体造形試料の縦断面の(a) OM 組織と(b)SEM 組織. 上から, 造形体上部, 中部, 下部

高倍率で組織を観察した結果, 図 14 のように小さな白い粒子が灰色の母相に分散している. 造形時の急冷凝固により β 相は針状の α 相境界に存在するため, 灰色の母相は α 相で, 白色の粒子は β 相と考えられる. EDS により組成分析を行った結果を表 1 に示す. α 相には Al 元素が, 白い β 相には V 元素がより多く固溶していると予測したが,

EDS 分析結果では Al 元素の相違が見られず、V 元素の濃度差がわずかに観察された。

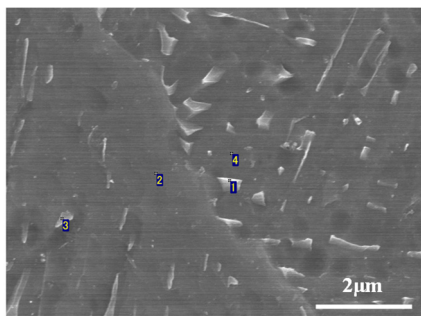


図 14 積層造形したチタン合金緻密体の高倍率 SEM 写真

表 1 図 14 に対応する組成分析結果 (mass%)

Site	Ti	Al	V
1	88.23	6.83	4.94
2	89.81	6.86	3.33
3	86.67	6.70	6.63
4	89.71	6.74	3.55

一体造形体のビッカース硬さを測定した結果を図 15 に示す。これにより造形体の硬さは造形体上部から下部まで硬さ 470HV 程度でほぼ一定であった。組織観察からは α 相の厚さは変化していたが、硬さには大きな違いが見られなかった。拡散接合試料と一体造形体を比較すると、多孔質体も含めて一体造形体の方が、硬い結果となった。組織がより細かい多孔質体よりも一体造形体の方が硬い理由として、チタン合金に固溶している酸素量の違いと熱履歴の影響があると考えている。

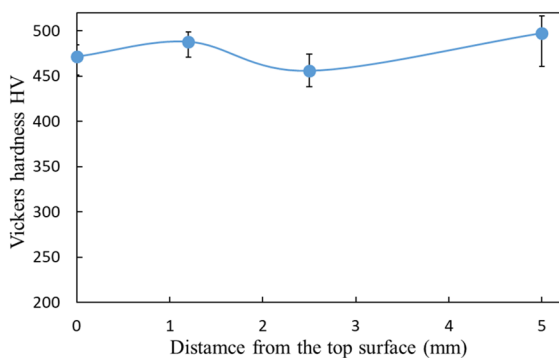


図 15 多孔質／緻密体一体造形試料における硬さの変化

4. まとめ

(1) マルエージング鋼の積層造形に及ぼす造形パラメータの影響を表すプロセスマップを作成した。特に、レーザーパワー 300W、走査速度 700mm/sec、ピッチ 0.12mm、スポット径 0.2mm、エネルギー密度 71.43J/mm³、オーバーラップ率 40%の条件で造形したマルエージング鋼が最も高い相対密度(99.8%)を示し、表面粗さも比較的低い値を示した。

(2) 積層造形したマルエージング鋼試料にはわずかに残留オーステナイト相が存在しており、時効処理を施すとマルテンサイトの逆変態により残留オーステナイト相の量が増加した。

(3) 時効処理の前に溶体化処理を導入することにより残留オーステナイト相の量を減少させることが可能であり、その後時効処理を施すことで残留オーステナイト相の少ない試料を得ることができる。

(4) 最適条件で造形したマルエージング鋼試料に溶体化処理(820°C × 1h)、時効処理(460°C × 5h)を施すことで、従来のマルエージング鋼に近い硬さ(617.7 HV)、引張強さ(2006MPa)、ヤング率(189GPa)が得られた。

(5) 積層造形したチタン合金多孔質体と圧延材を 930°C で拡散接合した結果、界面で良好な接合を有し、JIS 規格の 360HV を越える十分な硬さを示した。

(6) 一体造形したチタン合金多孔質／緻密体が柱状晶組織を呈し、造形体上部の方が組織は細かい。また、造形体は 470HV 程度の高硬度を示した。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団の重点研究開発助成 B により遂行された。ここに記して深甚な謝意を表します。また、研究の遂行にあたり実験で多大な協力を頂いた音田哲彦准教授、井上貴之博士、J. Mutua 博士、大学院生の坂野誠さん、中田臣弥さん、山根壮平さん、大津彬さん、大澤守さん、下村翔さんに感謝いたします。

参考文献

- 1) L.E. Murr et al, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012), 1-14.
- 2) W.E. Frazier, *J. Mater. Eng. Perform.*, 23 (2014), 1917-1928.
- 3) S.M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei and A. Yadollahi, *Addit. Manuf.*, 8 (2015), 36-62.
- 4) I. Gibson, D.W. Rosen and B. Stucker, *Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing*. New York: Springer. (2010)
- 5) D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach and R. Poprawe, *Int. Mater. Rev.*, 57 (2012), 133-164.
- 6) E.A. Jägle, Z. Sheng, L. Wu, L. Lu, J. Risse, A. Weisheit and D. Raabe, *JOM*, 68 (2016), 943-949.
- 7) G. Casalino, S.L. Campanelli, N. Contuzzi and A.D. Ludovic, *Optics & Laser Tech.*, 65 (2015), 151-152.
- 8) N. Guo and M.C. Leu, *Frontiers Mech. Eng.*, 8 (2013), 215-243.
- 9) I. Maskery et al, *Mater. Character.*, 111 (2016), 193-204.
- 10) J. Mutua, S. Nakata, T. Akao, T. Onda and Z. Chen, *Proc. of 4th Inter. Conf. on Powder Metall. in Asia*, (2017), 1-4.
- 11) J. Mutua, S. Yamane, T. Onda and Z. Chen, *Proc. of 2018 World Cong. Powder Metall.*, (2018), 1569-1574.
- 12) J. Mutua, S. Nakata, T. Onda and Z. Chen, *Mater. Des.*, 139 (2017), 486-497.
- 13) E.A. Jägle, P.P. Choi, J.V. Humbeeck and D. Raabe, *J. Mater. Res.*, 29 (2014), 2072-2078.
- 14) D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk and C. Emmelmann, *Acta Mater.*, 117 (2016), 371-392.