

# レーザー 3D プリント用革新的金属粉末の開発

名古屋工業大学 大学院工学研究科 物理工学科  
教授 渡辺 義見  
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016206)

キーワード：レーザー積層造形法，ヘテロ凝固核，Ti-6Al-4V

## 1. 研究の目的と背景

付加製造 (Additive Manufacturing : AM)，いわゆる 3D プリンティングは，設計から生産までの期間の大幅な短縮，一品一品のサイズ・形状が異なる部材を大量生産するマスカスタマイゼーション，部材形状の複雑さに依存しない製造時間とコストなどを可能とする革新的製造技術として近年注目を浴びている<sup>1)</sup>。金属 3D プリンティングにおいては，装置や粉末の性能向上により高品質の製品の製造が可能となっており，特に医療分野や航空宇宙分野において用途拡大が図られている<sup>2,3)</sup>。

付加製造には，さまざまな工法が提案されており，液槽光重合法(光重合硬化法,光造形法, Vat Photopolymerization), 材料噴射法(マテリアルジェット法, Material Jetting), 材料押し出し法(熱溶解積層法, Material Extrusion), 粉末床熔融法(パウダーベッド法, Powder Bed Fusion), 指向エネルギー堆積法(デポジション法, Directed Energy Deposition), シート積層法 (Sheet Lamination), および結合剤噴射法(バインダージェット法, Binder Jetting)の7つに分類されている<sup>4,5)</sup>。これらのうち，金属積層造形に用いられるのは，主に粉末床熔融法(パウダーベッド法)と指向エネルギー堆積法(デポジション法)であるが，最近ではバインダージェット法やマテリアルジェット法も利用されてきている<sup>6)</sup>。この粉末床熔融法においては，熔融加熱の方法としてレーザーを使用する場合と電子線を使用する場合があり，それぞれ，レーザー積層造形(Selective Laser Melting: SLM)および電子ビーム積層造形(Electron Beam Melting: EBM)と呼ばれている<sup>7)</sup>。

一般的なレーザー積層造形の模式図を Fig. 1 に示す<sup>6)</sup>。原料粉カートリッジを上昇，造形テーブルを下降させた状態で，Fig. 1(a)に示すように造形した造形体の上にリコーターを用いて金属粉末を薄く敷く (Fig. 1(b))。レーザー照射によって熔融・凝固することにより目的の部位の造形を行う (Fig. 1(c))。これを繰り返し行い積層することにより，3次元形状の造形体を得る。したがって，造形体は粉末焼結ではなく，熔融・凝固によって成型したものとなる。この時，この熔融・凝固では一方向に凝固が進むため，通常の部材とは異なる集合組織を持つ異方性材料となる。すなわち，Fig. 1(d)に示すように，選択的な加熱が目的の金属粉末層のみならず，その下部に存在する既造形領域の加熱も行うため，既造形領域の再熔融・再凝固が生じてしまう。この時，積層方向に温度勾配が発生するため一方向凝固となり，

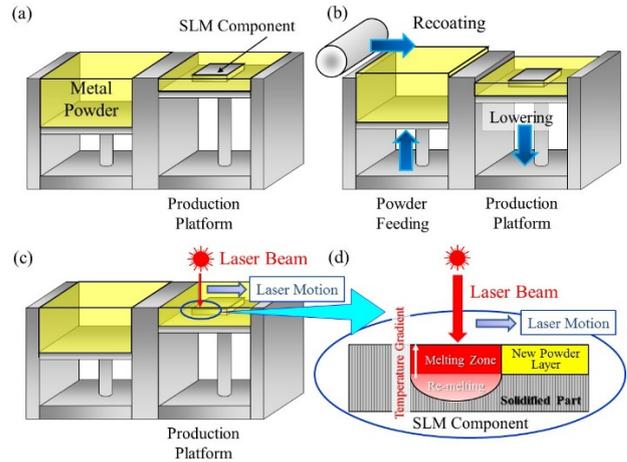


Fig. 1 レーザ積層造形法の模式図<sup>6)</sup>。

種結晶を用いたブリッジマン法による単結晶作製と類似したエピタキシャル成長が生じる。この現象を積極的に利用すれば，骨のヤング率に近い結晶方位を生体用チタン合金に持たせることが可能となる<sup>7)</sup>。すなわち，粉末積層間でのビーム走査パターン，いわゆるスキャンストラテジーの制御を行うことにより，単結晶ライクな組織制御が実現でき，造形体中での結晶方位の選択が可能となる。しかし，構造物製品化への展開に対しては，このような集合組織や異方性組織の存在が阻害要因となり得るため，この熔融・凝固の過程を検討し，集合組織形成の抑制や組織制御の可能性に関する検討も行われている。

ところで，我々はヘテロ凝固理論に基づく铸造アルミニウムの結晶粒微細化に取り組んでいる<sup>8,9)</sup>。その一連の研究において，我々は溶湯中に平衡に存在できないヘテロ凝固核粒子であっても，分解する前にヘテロ凝固核として働けば铸造材の組織が均質化すると同時に，結晶粒微細化と強度向上が認められることを見いだしている。このヘテロ凝固核理論を積層造形に応用すれば，集合組織形成の阻止が出来るのみならず，結晶粒の微細化による強度向上と均質凝固に伴う造形性の向上が見込まれる。そこで，著者らは Ti-6mass%Al-4mass%V 合金（以降，通例に従い Ti-6Al-4V と記載）の積層造形において，ヘテロ凝固核粒子添加による組織制御を行っている。本研究では，Ti-6Al-4V のヘテロ凝固核粒子として TiC を選択し，この添加により高造形性かつ高強度を実現出来るかについての研究を行った。

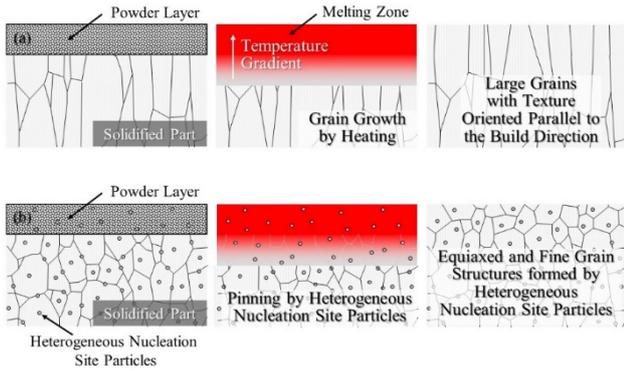


Fig. 2 (a)従来金属粉末および(b)ヘテロ凝固核粒子を添加した金属粉末を用いた積層造形における組織形成<sup>6,10,11)</sup>.

## 2. 理論

### 2.1 ヘテロ凝固理論を応用した3Dプリンティング

金属粉末を用いたSLM法による3Dプリンティングにおいては、Fig. 2(a)に示すようにレーザー照射に伴い、既造形領域の一部再溶融と積層方向の温度勾配が発生する<sup>6,10,11)</sup>。これにより、今までの金属粉末を用いた積層造形においては、既に造形された領域を種結晶としたエピタキシャル成長が発生し、結果として造形体は積層方向に伸長した柱状組織となってしまう。また、結晶の優先成長方向に起因した集合組織が形成され、機械的性質の異方性が発生する。さらに、再溶融しない既造形領域においても、積層・造形毎の加熱が繰り返され、組織の粗大化が発生してしまう。これに対して、Fig. 2(b)に示すヘテロ凝固核粒子を金属粉末に添加した3Dプリンティングでは、レーザー照射による既造形領域の再溶融が発生しても、ヘテロ凝固核粒子を足場にして微細な等軸粒が形成し、集合組織形成が抑制される。また、ヘテロ凝固核粒子の添加により、多数の結晶が形成するために結晶粒微細化が図られるのと同時に、均質な凝固が担保され、これは造形性の向上に繋がる<sup>6,10,11)</sup>。さらに、添加したヘテロ凝固核は、ピン止め粒子としての役割も担うことが出来るので、既造形領域の加熱の繰り返しにおける結晶粒粗大化が抑制できる。結果として、3Dプリンティングにおいて等方的で高強度の造形体製造が可能となる。

### 2.2 Ti-6Al-4V合金の凝固過程とヘテロ凝固核の選定

ヘテロ凝固理論においては、ヘテロ凝固核物質と結晶相との界面マッチングが高いほど、ヘテロ凝固核生成が作用すると言われている。この界面マッチングを評価する指標の一つに、式(1)に示す不整合度 $\delta$ がある<sup>12)</sup>。

$$\delta = (|a_s - a_c| / a_c) \times 100\% \quad (1)$$

ここで、 $a_s$ および $a_c$ は、それぞれヘテロ凝固核物質および結晶相の低指数面の格子定数である。しかしながら、 $Al_3Ti$ のような結晶対称性が低い物質を取り扱う場合などに

は、各々の面における界面マッチングを評価する必要がある、しばしば式(2)に示す平面不整合度の大小により判断されている<sup>13)</sup>。

$$\delta_{(hkl)_c}^{(hkl)_s} = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 \left\{ \frac{d[uvw]_s \cos \theta - d[uvw]_c}{d[uvw]_c} \right\} \times 100\% \quad (2)$$

ここで、 $(hkl)_s$ はヘテロ凝固核物質の低指数面、 $[uvw]_s$ は $(hkl)_s$ 面の低指数方向、 $(hkl)_c$ は結晶相の低指数面、 $[uvw]_c$ は $(hkl)_c$ 面の低指数方向、 $d[uvw]_s$ は $[uvw]_s$ 方向に沿った原子間距離、 $d[uvw]_c$ は $[uvw]_c$ 方向に沿った原子間距離、 $\theta$ は $[uvw]_s$ と $[uvw]_c$ との角度を表している。不整合度 $\delta$ が小さいほど界面マッチングが高く、ヘテロ凝固核として有効に働くとされている。

しかし、上記平面不整合度は、2次元における格子対応性を評価する指標であるものの、3方向の平均値をとるという物理的意味が曖昧な評価法である<sup>14)</sup>。また、3軸目のとり方に任意性があり、同じ結晶学的方位関係においても異なる値を取る場合がある<sup>15)</sup>。異相界面で生じたミスフィットひずみによる弾性ひずみエネルギーに近似的に比例するパラメータとして、式(3)に示すパラメータ $M$

$$M = \varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + \frac{2}{3} \varepsilon_x \varepsilon_y \quad (3)$$

がある<sup>16)</sup>。ここで、 $\varepsilon_x$ および $\varepsilon_y$ は主軸ひずみである。我々はヘテロ凝固核物質と結晶相との界面マッチングの評価、すなわちヘテロ凝固核の性能評価の指標としてパラメータ $M$ を用いている。

### 2.3 Ti-6Al-4V合金のヘテロ凝固核物質の探索

積層造形を行う金属粉末としてTi-6Al-4V合金を用いる。Fig. 3にThermo-Calcによって得られたTi-6Al-4Vの相構成の温度依存性を示す<sup>6)</sup>。ただし、データベースにはTCFE7を利用している。図のように凝固過程において、約1650℃においてまず $\beta$ 相が初晶として晶出する。その後、約950℃に相変態が生じて $\beta$ 相が $\alpha$ 相に変態し始め、最終的に室温では $\alpha$ 相と残留した $\beta$ 相の2相が共存している状態になる。

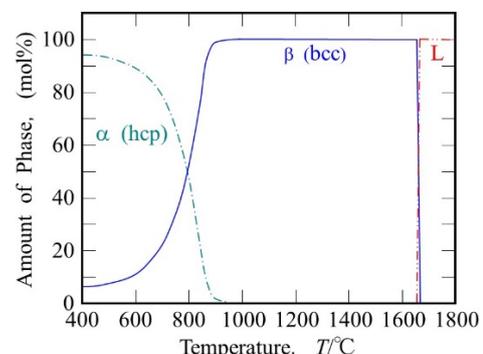


Fig. 3 Thermo-Calcによって得られたTi-6Al-4Vの相構成の温度依存性<sup>6)</sup>。

Ti-6Al-4V の初晶β相に対するパラメータ  $M$  が小さい物質ほど、ヘテロ凝固核としての性能が高いものとする。Table 1 に Ti 系化合物の結晶構造、融点、格子定数および式(3)を用いて算出した Ti-6Al-4V の初晶β相に対するパラメータ  $M$  の値を示す<sup>6,10</sup>。ここでヘテロ凝固核相とβ相の方位関係は、ヘテロ凝固核相が CsCl 型の結晶構造の場合、

$$(100)_{\text{CsCl}} // (100)_{\text{Ti-6Al-4V}(\beta\text{相})}, [001]_{\text{CsCl}} // [001]_{\text{Ti-6Al-4V}(\beta\text{相})} \quad (4)$$

を、NaCl 型の結晶構造の場合、

$$(100)_{\text{NaCl}} // (100)_{\text{Ti-6Al-4V}(\beta\text{相})}, [010]_{\text{NaCl}} // [011]_{\text{Ti-6Al-4V}(\beta\text{相})} \quad (5)$$

を用いている。Table 1 より、Ti-6Al-4V の初晶β相に対する TiZn のパラメータ  $M$  の値は  $4.2 \times 10^{-3}$  であり、アルミニウム用微細化剤中の Al<sub>3</sub>Ti ヘテロ凝固核粒子のパラメータ  $M$  (低指数面において  $2.24 \times 10^{-3} \sim 6.377 \times 10^{-3}$ <sup>14,15</sup>) と同等であり、ヘテロ凝固核として有効に働くと考えられる。しかしながら、TiZn の融点は Ti-6Al-4V の溶解終了温度 (約 1650 °C) よりも低く、積層造形中に早期に分解してしまう懸念がある。これに対し、TiC、TiN および TiB のパラメータ  $M$  の値は比較的大きいものの、融点は Ti-6Al-4V の溶解終了温度より高いことがわかる。

**Table 1** Ti 系化合物の結晶構造、融点、格子定数および Ti-6Al-4V の初晶β相に対するパラメータ  $M$  の値<sup>6,10</sup>。

	Crystal Structure	Melting Point, $T_M / ^\circ\text{C}$	Lattice Parameter, $a / \text{nm}$	Parameter $M$
Ti-6Al-4V	bcc / hcp	1650	0.328 (pure Ti)	
TiFe	CsCl	1317	0.2976	$22.9 \times 10^{-3}$
TiNi	CsCl	1310	0.3015	$17.4 \times 10^{-3}$
TiCo	CsCl	1325	0.2995	$20.1 \times 10^{-3}$
TiZn	CsCl	~950	0.315	$4.2 \times 10^{-3}$
TiC	NaCl	3067	0.4327	$12.0 \times 10^{-3}$
TiN	NaCl	3290	0.4241	$19.6 \times 10^{-3}$
TiB	NaCl	2180	0.4261	$17.7 \times 10^{-3}$

Fig. 4(a)および(b)は熱力学計算ソフト Thermo-Calc を用いて計算した文献<sup>17</sup>記載の Ti-C 二元系状態図および (Ti-6Al-4V)-C 二元系状態図状態図を元に作図した状態図である。炭素濃度が小さい場合、β相あるいはα相において、いずれも炭素は完全に固溶してしまい、その固溶できる量は Ti の場合に比べて Ti-6Al-4V 合金の場合には大きい。しかし、たとえ Ti-6Al-4V 合金であっても、炭素濃度が高い場合、固相状態では TiC と共存できることが分かる。アルミニウム casting 材に使用される Al-Ti 系微細化剤の場合、溶湯への添加量が 1 質量%以下の為、平衡論的にはヘテロ

凝固核粒子である Al<sub>3</sub>Ti は溶湯に存在できない。しかし、Al<sub>3</sub>Ti 粒子が完全分解する前に凝固が完了すれば、ヘテロ凝固核粒子として作用する。また、長時間溶湯を保持した場合にはヘテロ凝固核粒子は分解してしまい、フェーディング現象が生じる。したがって、Ti-6Al-4V 合金の場合でも、フェーディング現象は発生するものの、TiC がヘテロ凝固核粒子として機能できると考え、これを選択した。

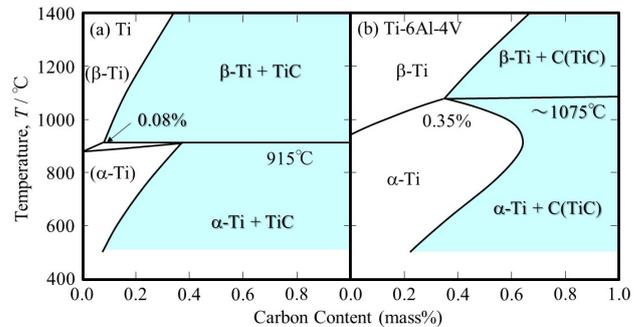


Fig. 4 熱力学計算ソフト Thermo-Calc を用いて計算した文献(a)Ti-C 二元系状態図および(b)(Ti-6Al-4V)-C 二元系状態図状態図<sup>17</sup>。

### 3. 1 層造形に及ぼす TiC ヘテロ凝固核粒子の影響

Ti-6Al-4V に対する TiC ヘテロ凝固核粒子の効果を調査する目的で、Fig. 5 に示す Aspect 社製の RaFaEl 150V レーザ積層造形装置<sup>18</sup>を用い、積層を行わず 1 層のみの融解と凝固を行った。まず、市販の Ti-6Al-4V 粉末 (大阪チタニウム社製、ガスアトマイズ粉 TILOP64, 粒径 45μm 以下) に TiC ヘテロ凝固核粒子 (高純度化学研究所製, TH02PB, 粒径 2 ~ 5 μm) を 0.1 vol% 添加、0.2 vol% あるいは 0.3 vol% 添加した混合粉末を用意した。Fig. 6(a), (b) および (c) に、それぞれ Ti-6Al-4V 粉末、TiC ヘテロ凝固核粒子および混合粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。この混合粉末を用い、走査ピッチが 0.1 mm、走査速度が 100 mm/s、レーザの強さが 36 W、真空雰囲気下 ( $1.0 \times 10^{-2}$  Pa) の条件で 1 層造形を行った。

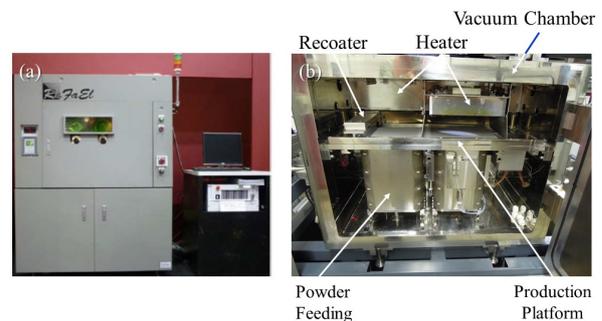


Fig. 5 Aspect 社製の RaFaEl 150V レーザ積層造形装置<sup>18</sup>。

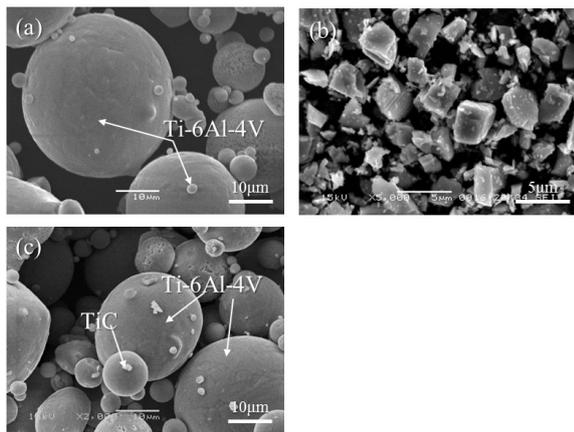


Fig. 6 (a) Ti-6Al-4V 粉末, (b)TiC ヘテロ凝固核粒子および(c)混合粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)写真.

TiC 無添加, 0.1vol%添加, 0.2vol%添加および 0.3vol% 添加により得られた 1 層造形体試料の微視組織を, それぞれ Fig. 7(a)-(d)に示す<sup>6,10)</sup>. 図に示す様に, わずか0.1vol% の TiC 添加でも微細化効果が生じており, TiC がヘテロ凝固核粒子として有効に働いていることが分かる. したがって, 積層造形時に TiC ヘテロ凝固核粒子を添加すれば, 結晶粒の微細化によって造形体の強度が向上するであろう. また, ヘテロ凝固核として働いた後, 造形体に残存した TiC 粒子は複合強化相粒子としても作用する可能性がある.

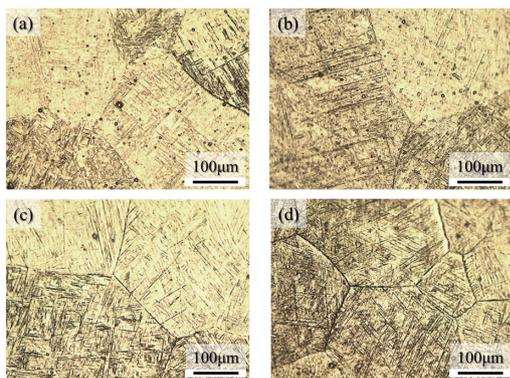


Fig. 7 (a)TiC 無添加, (b)0.1vol%添加, (c)0.2vol%添加および(d)0.3vol%添加により得られた造形体試料の微視組織<sup>6,10)</sup>.

そこで, これらを考察する目的で各造形体のビッカース硬度試験を行った. その結果を Fig. 8 に示す<sup>6,10)</sup>. TiC ヘテロ凝固核粒子の添加量が増えると, 1 層造形体の硬さも上昇していることがわかる. この硬さの上昇は結晶粒微細化による強化と造形体に残存する TiC 粒子による複合強化の重畳によるものと考えられる.

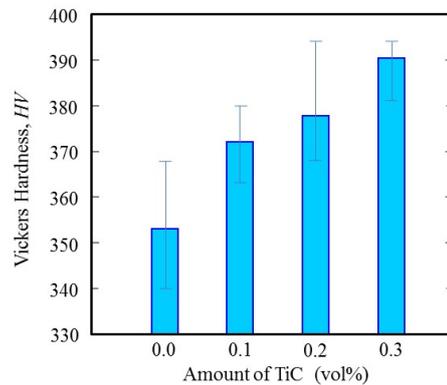


Fig. 8 TiC 無添加, 0.1vol%添加, 0.2vol%添加および 0.3vol%添加により得られた 1 層造形体試料のビッカース硬さ<sup>6,10)</sup>.

#### 4. 積層造形に及ぼす TiC ヘテロ凝固核粒子の影響

混合粉末を用いて, 予熱と造形のレーザーを照射することで積層造形を行った. Fig. 9 に示すように, 予熱には直径 10 mm の円内への縦横のレーザー照射, 造形には 7.5 mm×5.0 mm の範囲への縦横のレーザー照射を行い, その後, 輪郭にもレーザー照射を行っている. 造形条件は, 予熱出力が 13.5 ~ 14.4 W, 造形出力が 21 ~ 108 W, 予熱走査速度が 1200 mm/s, 造形走査速度が 20 ~ 50 mm/s, 走査ピッチが 0.1 mm, および積層ピッチが 0.05 ~ 0.1 mm である. 得られた造形体の空孔を X 線 CT システム(SHIMADZU マイクロフォーカス X 線 CT システム inspe XioSMX-225CT)により可視化した.

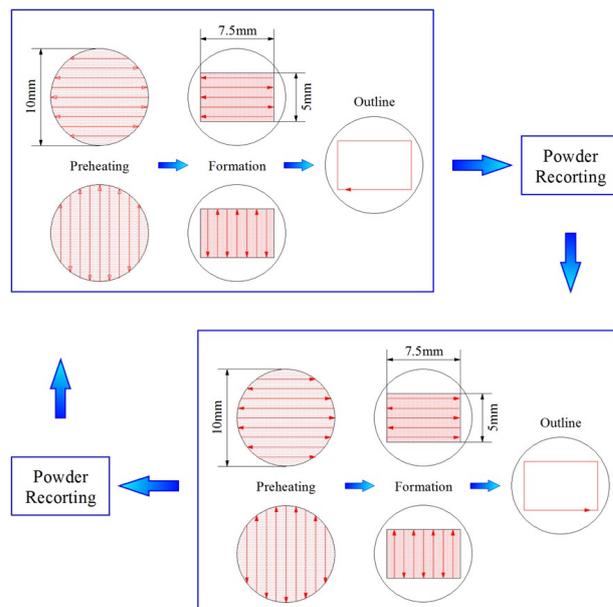


Fig. 9 積層造形におけるレーザーの照射パターン.

TiC ヘテロ凝固核粒子を添加して積層造形を行った。得られた造形体の断面組織写真の一例を Fig. 10 に示す。ここで、(a)から(c)はヘテロ凝固核粒子無添加、(d)から(f)はヘテロ凝固核粒子を 0.3 vol% 添加した造形体の組織であり、(a)および(d)は積層造形時のレーザー出力が 21 W、(b)および(e)は 36.3 W、(c)および(f)は 108 W の結果である。図のように TiC ヘテロ凝固核粒子の添加で造形体の欠陥が減少している。

投入したエネルギー密度に対して、造形体の相対密度をプロットした結果を Fig. 11 に示す。ここで、エネルギー密度  $E$  ( $\text{J}/\text{mm}^3$ ) はレーザー出力を  $P$  (W)、走査速度を  $v$  ( $\text{mm}/\text{s}$ )、走査ピッチを  $s$  (mm) および積層厚さを  $t$  (mm) としたとき、

$$E = P / v s t \quad (6)$$

により得られる<sup>19)</sup>。図より、エネルギー密度の上昇に伴い、相対密度は向上していることが分かる。また、TiC ヘテロ凝固核粒子を添加した造形体において、相対密度の向上が確認でき、TiC ヘテロ凝固核粒子の添加により造形性が向上することが見いだされた。加えて、同じ密度の造形体を製造するのに、小さなエネルギー密度で製造が可能であることが分かる。このように、積層造形にヘテロ凝固理論を適用することにより、高造形性と高強度が実現できることが見いだされた。

X 線 CT システムにより撮影した造形体の画像を元に、欠陥解析ソフトにより内部空孔の解析を行った。その解析結果の一例を Fig. 12 および Fig. 13 に示す。図中、赤色は比較的大きな内部空孔を示す。これらの図に示すように、TiC ヘテロ凝固核の添加により、造形体内部の空孔サイズおよび量が減少し、緻密な造形となった。

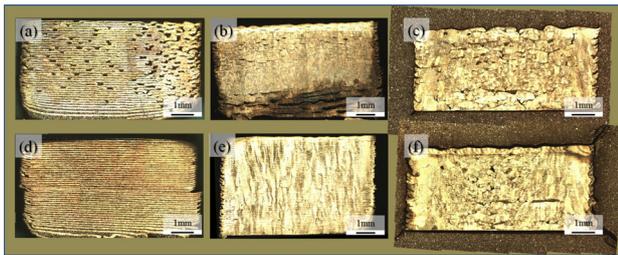


Fig. 10 積層造形体の断面組織写真の一例。(a)ヘテロ凝固核粒子無添加，レーザー出力 21 W、(b)ヘテロ凝固核粒子無添加，レーザー出力 36.3 W、(c)ヘテロ凝固核粒子無添加，レーザー出力 108 W、(d)ヘテロ凝固核粒子 0.3 vol% 添加，レーザー出力 21 W、(e)ヘテロ凝固核粒子 0.3 vol% 添加，レーザー出力 36.3 W、(f)ヘテロ凝固核粒子 0.3 vol% 添加，レーザー出力 108 W。

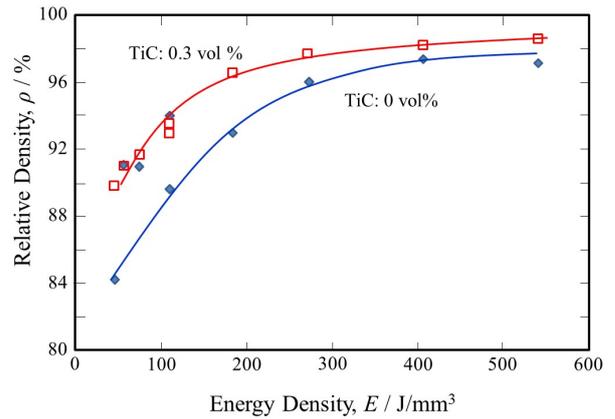


Fig. 11 投入エネルギー密度と造形体の相対密度との関係<sup>6,10)</sup>。

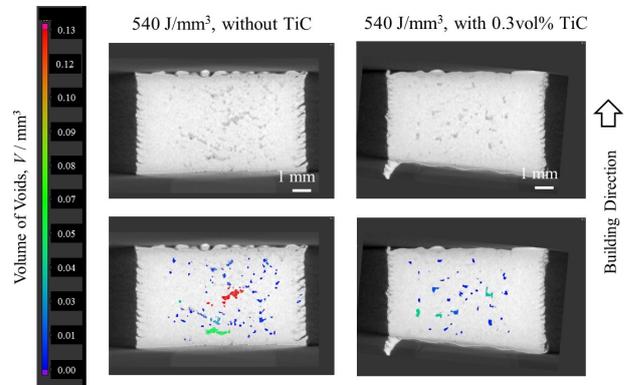


Fig. 12 エネルギー密度が  $540 \text{ J}/\text{mm}^3$  の条件で作製した造形体の内部欠陥。

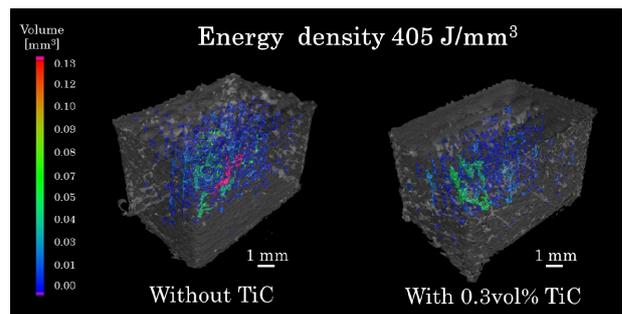


Fig. 13 エネルギー密度が  $405 \text{ J}/\text{mm}^3$  の条件で作製した造形体の内部欠陥の 3 次元可視化。

## 5. 結論

ヘテロ凝固機構による材料組織微細化を通し、高造形性と高強度を実現する積層造形(3D プリンタ)用金属粉末の開発を行ってきた。ヘテロ凝固核導入は、造形後の組織微細化の効果による均一組織と高強度を持つ造形体の製造に加え、逐次凝固を行う積層造形での凝固の均一性担保による造形性向上や、添加した粒子による複合強化も期待できる。今後は金属学的な知見を駆使した組織制御により、積層造形体においても革新的強度を実現させていく。

## 謝 辞

本研究は、公益財団法人 天田財団平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016206 の支援を受けて行われたものである。また、国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST)による産学共創基礎基盤研究「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」の支援も受けている。併せて心より謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 小泉雄一郎・千葉晶彦・野村直之・中野貴由: まてりあ, 56-12 (2017), 686.
- 2) 中野貴由・石本卓也・萩原幸司: 粉体および粉末冶金, 64-6 (2017), 259.
- 3) 京極秀樹: まてりあ, 57-4 (2018), 140.
- 4) 京極秀樹: まてりあ, 20-5 (2015), 170.
- 5) 佐藤雄二・塚本雅裕: まてりあ, 56-12 (2017), 691.
- 6) 渡辺義見・佐藤雅史・知場三周・佐藤尚・佐藤直子・中野禪・鈴木進補: レーザ加工学会誌, 26-1 (2019), 46.
- 7) 萩原幸司・石本卓也・中野貴由: まてりあ, 57-4 (2018), 145.
- 8) Y. Watanabe・T. Hamada・H. Sato: Jpn J. Appl. Phys., 55-1 (2016), 01AG01.
- 9) Y. Watanabe・R. Yamazaki・K. Yamanaka・S. Sato: J. Mater. Proc. Technol., 255 (2018), 400.
- 10) 渡辺義見: 3D プリンター用金属粉末の内部欠陥抑制, in 産業用 3D プリンターの最新技術と材料開発, (2018), 64, 技術情報協会.
- 11) 渡辺義見・知場三周・佐藤尚: 工業材料, 67-6 (2019), 38.
- 12) D. Turnbull・B. Vonnegut: Ind. Eng. Chem., 44 (1952), 1292.
- 13) B. L. Bramfitt: Metall. Trans., A1-7 (1970), 1987.
- 14) Y. Watanabe・Q. Zhou・H. Sato・T. Fujii・T. Inamura: Jpn J. Appl. Phys., 56-1S (2017), 01AG01.
- 15) Y. Watanabe・K. Maekawa・H. Sato: Jpn J. Appl. Phys., 57-1S (2018), 01AF08.
- 16) 加藤雅治: 鉄と鋼, 78-2 (1992), 209.
- 17) M. Yan・M. Qian・C. Kong・M. S. Dargusch: Acta Biomater., 10-2 (2014), 1014.
- 18) 萩原正・堀場欣紀・佐々雅祥・中野禪・清水透・松崎邦男・佐藤直子: 粉体および粉末冶金, 61-5 (2014), 223.
- 19) 中本貴之・木村貴広・白川信彦: 計測と制御, 54-6 (2015), 392.