

レーザー積層造形法による純金属混合粉末からの合金造形体作製と集合組織形成

新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科
准教授 當代 光陽

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017238)

キーワード：レーザー積層造形， β 型チタン合金，生体材料，結晶配向化，低ヤング率

1. 研究の目的と背景

金属粉末を用いた積層造形法は近年急速な注目を集めており、CoCr 合金、Ti 合金、Ni 合金、TiAl 金属間化合物などについての研究が盛んに行われている。積層造形法は所望の形状の 3 次元 CAD データを作製し、そのデータを造形方向に対して垂直にスライスし、高さに応じた 2 次元データに加工する。このデータをもとにして、基板に原料粉末を散布し、そこへレーザーや電子ビームを照射することで熔融凝固させて形状を得るプロセスである(図 1)。このプロセスは難加工材料でも形状を付与させることや、これまで不可能であった複雑な形状の造形体作製を可能とする。しかし、本積層造形法の特徴は複雑形状の製造だけにとどまらない。局所的熔融、熱流方向により内部組織を制御可能であり、このことを利用して材料組織などの材質パラメータの制御をも可能にすることが積層造形法の大きな特徴である。例えば、航空宇宙材料である TiAl 金属間化合物の造形体では、造形条件を巧みに制御することで熔融池付近を局所的に熱処理することやこれに伴う力学特性の向上も報告されている。積層造形法を用いた製造法は少量多品種、高機能が求められる分野をターゲットとして展開されようとしている。これは各顧客のニーズに合わせた形状と材質を付与できる積層造形法の利点を最大限に活かせるためであり、具体的な例としては、上述したような航空宇宙材料であるタービブレードや生体用インプラントが挙げられる。生体材料は個々で求められる形状は異なり、生体材料では個体や埋入部に合わせて最適な形状を素早く生産することが求められている。さらに、生体用インプラント、例えば、骨折部固定用ボーンプレートでは、応力遮蔽(埋入インプラントと生体骨とのヤング率ギャップがもたらす骨量および骨質の劣化)回避の観点から低ヤング率化が求められる²⁾。積層造形プロセスでは、複雑形状を有するカスタマイズされた少量多品種のインプラントを迅速に製造可能であり、その結晶配向、方位を制御することで、低ヤング率化も可能である。このことについては筆者らが継続的に研究しており、簡潔に述べると、 β 型チタン合金単結晶における 1 原子あたりの価電子数を減少させ、かつ非熱的 ω を抑制することで、 $\langle 001 \rangle$ 方位のヤング率が生体骨程度まで大きく減少するというものである。従って、 β チタン造形体を作製し、さらに集合組織を形成させ、荷重軸方位に $\langle 001 \rangle$ 方位が向くように設計

することで、低ヤング率を示す生体インプラントが開発できると考えられる³⁻⁷⁾。すなわち、構造と材質を同時に制御することを可能とする積層造形法は他の製造プロセスとは一線を画した製造プロセスであり、社会的要求、関心も非常に高い分野であるといえる。

積層造形法はその前段階として所望の合金粉末 (Pre-alloyed powder) を準備しなければならない。しかしながら、チタン合金の粉末作製は技術的困難さや、このことに伴うコスト上昇のため、積層造形技術発展の足かせとなっているのが現状である。そこで筆者らは構造及び材質制御に加え、純金属の混合粉末を用いて合金化が達成できたならば、合金系、形状、さらに材質も自由に設計することが可能となると考察した。しかしながら、積層造形法と混合粉末を使用した合金化についての系統的な調査はなされていない。そこで本研究では、生体用金属材料として有用な Ti 合金に着目し、異種金属混合粉末とレーザー積層造形法を用いて Ti 合金造形体作製を試み、合金化に際し、大きく影響を与えると考えられる融点、平衡分配係数、投入エネルギー密度、冷却速度などの熱力学的諸量との関係を解明することとした。

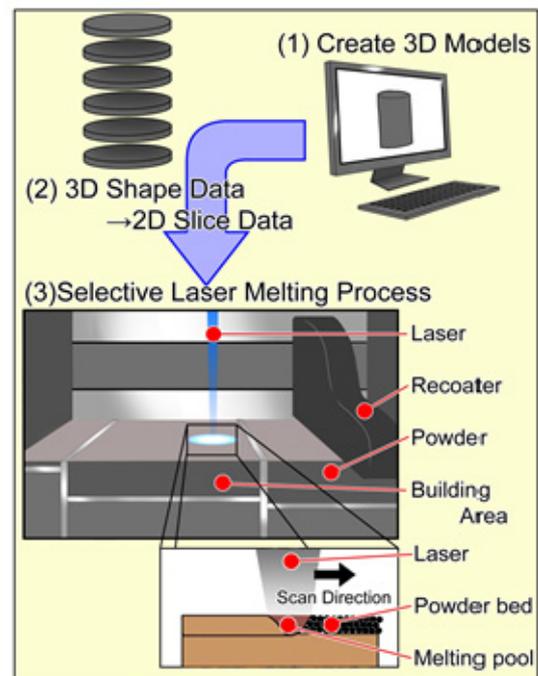


図 1 三次元積層造形機の概略図。

2. 実験方法

Ti 粉末供試材として、大阪チタニウムテクノロジーズ(株)製の TILOP-45 を使用した。Nb、Ta、Mo、Cr 粉末は、それぞれ高純度化学研究所(株)より購入した純 Nb 粉末 NBE03PB、純 Ta 粉末 TAE02PB、純 Mo 粉末 MOE09PB、純 Cr 粉末 CRE03PB を使用した。これらの純金属粉末は粒径が純 Ti 粉末 TILOP-45 の粒径に近い製品を選択した。購入した粉末の製造法は、純 Ti 粉末がガスアトマイズ法、純 Nb 粉末、純 Ta 粉末、純 Mo 粉末、純 Cr 粉末は破砕法である。これら純金属粉末を意図した組成となるように秤量し、愛知電機(株)製混合機 RM10-3 にて混合粉末を作製した。具体的には、1 回につき 1 kg の混合粉を 10 時間混合し、合計 5 kg の混合粉末を作製した。この混合粉と EOS 社製 EOS M290 を用いて積層造形体を作製した。Fig. 2 に得られた造形体の外観写真を示す。造形体の密度はアルキメデス法を用いて測定した。放電加工機を用いて得られた造形体の最終走査方向と造形方向に対し平行となるように造形体から厚さ 1 mm の組織観察用試料を切り出した。エメリー紙 (1000 番、2000 番、4000 番)、コロイダルシリカを用いて機械研磨を施した。弗酸、硝酸および蒸留水を体積割合 50 : 25 : 5 の割合で混合した酸にて腐食し、光学顕微鏡観察及び FE-SEM (JEOL JSM-6500)を用いて微細組織観察を行った。加えて、得られた造形体の相構成を XRD にて同定した。

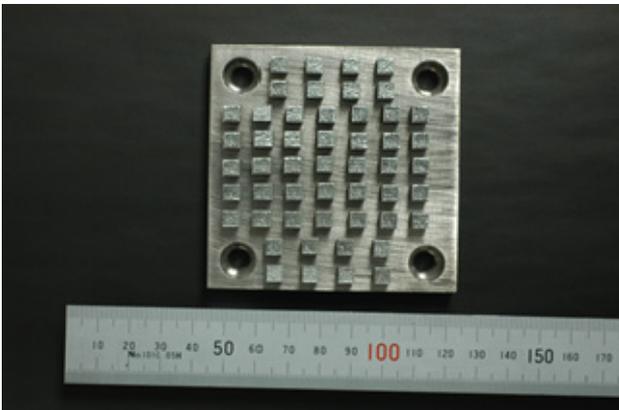


図 2 造形体の外観写真。

3. 実験結果

横軸を走査速度、縦軸をエネルギー密度とし今回作製した Ti-Cr 合金造形体のプロセスマップを図 3 に示した。積層厚さは全て同様なので、以下の式で示される単位面積当たりの投入エネルギー量をエネルギー密度として使用した。

$$J = \frac{P}{v \times h} \dots (1)$$

ここで、 J はエネルギー密度 [J/mm^2]、 P はレーザー出力 [W]、

v は走査速度 [mm/s]、 h はレーザー走査ピッチ [mm] である。造形不可であった条件は×印、造形はできたが上面の形状が安定していなかった条件は△印、造形もできて上面の形状が安定していた条件は○印で記す。さらに、造形体密度が 98% 以上であった条件を青、98% 未満 96% 以上であった条件を緑、96% 未満 94% 以上であった条件を黄色で示した。それ以下を赤で示した。レーザー顕微鏡にて撮影した上面部の形状を図 4 に示す。プロセスマップから密度が最大となった走査速度 1000 mm/s に固定して各合金系ごとのエネルギー密度が最大と最小であった条件の造形体から組織観察用試料を切り出して鏡面研磨し、光学顕微鏡にて内部組織を観察した。Ti-20Cr 合金における観察結果を図 5 に示す。図からみて分かるように、低エネルギー密度の条件では造形欠陥であるポアが多数存在するだけでなく、凸状のものが内部に散らばって存在しているのが観察された。SEM-EDX 測定より、添加元素が濃化している部分が観察され、融点の高い Cr 粉末など添加元素粉末の溶け残りが観察された。

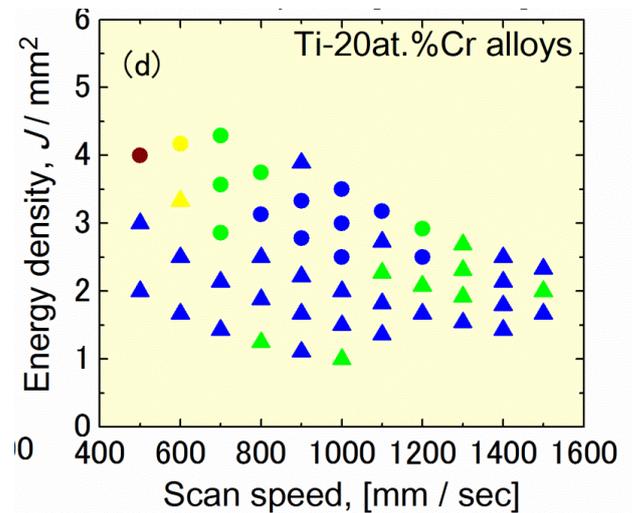


図 3 Ti-20Cr 合金造形体のプロセスマップ。

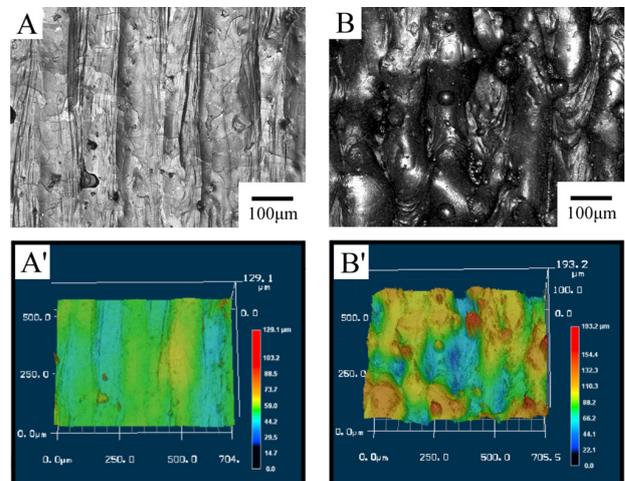


図 4 Ti-20Cr 合金造形体の表面形状。

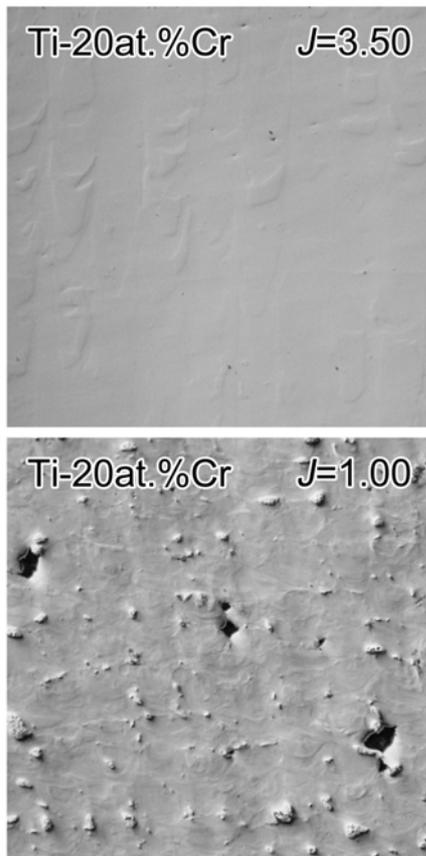


図 5 Ti-20Cr 合金造形体の微細組織観察の結果.

これは粉末が溶融池内で完全に溶けきらず、凝固時に残ったためできたものと考えられる。以降、この添加元素が濃化している部分を未溶解粉末と呼称する。エネルギー密度が上昇すると、まずポアが減少する。さらにエネルギー密度が上昇すると溶残粉末の体積率が減少し、約 3 J/mm² においてはほぼ完全に未溶解粉末はなくなった。

各条件の内部組織観察用試料の観察面で XRD 測定した。それらのピークを図 6 に示す。いずれの系においてもエネルギー密度が低い条件では添加元素のピークが認められたが、エネルギー密度上昇に伴い添加元素のピークが減少するのが観察された。Ti-20Cr 合金造形体では、エネルギー密度が 3 J/mm² では完全に β 相のピークのみが認められた。以上の結果より、純金属粉末の混合粉から合金造形体の作製に成功した。

興味深いことに、緻密度が高く、未溶解粉末がないエネルギー密度 3 J/mm² の条件においてはスキャン速度が変わったとしても、同様に高緻密度かつ未溶解粉末のない造形体が作製できた。しかしながら、図 7 に示す X 線回折図形より、回折ピーク比が異なっていることが確認できた。このことをさらに明確化するために、110 ピークと 200 ピークの積分強度比のスキャン速度依存性を図 8 に示す。スキャン速度が大きくなるにつれて、 $\langle 001 \rangle$ 方位の配向化が顕著となっていることが定量化できた。このことはすなわち、エネルギー密度は緻密化と合金化に影響を与える一方

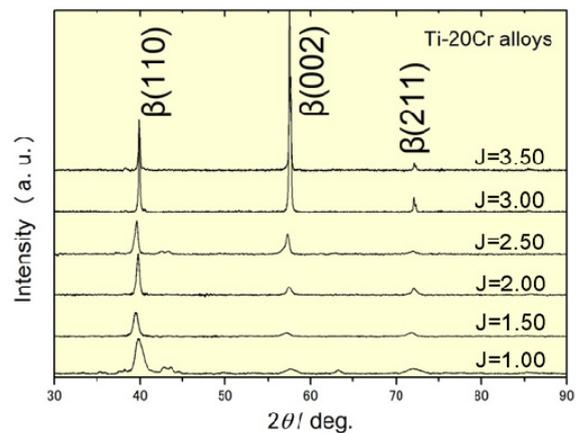


図 6 XRD 測定の結果 (エネルギー密度依存性).

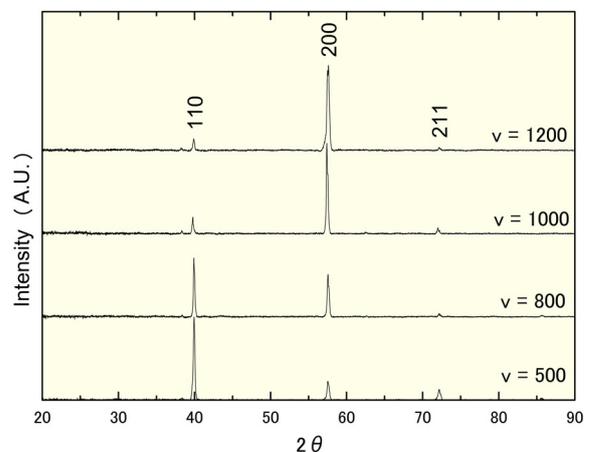


図 7 XRD 測定の結果 (スキャン速度依存性).

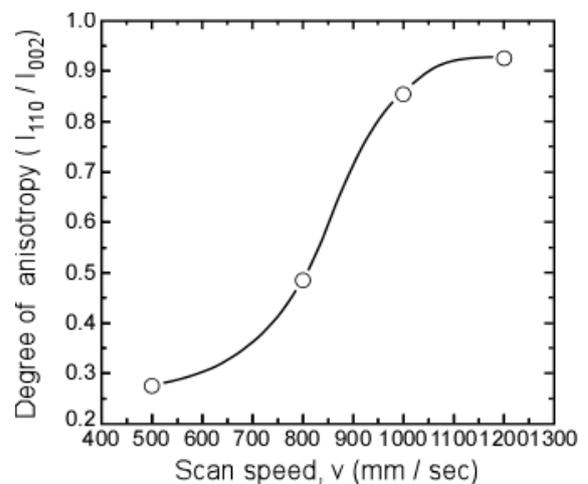


図 8 ピーク強度比のスキャン速度依存性.

で、スキャン速度は結晶配向性に影響を与えることが示唆された。そこで、EDSD 測定による結晶配向のスキャン速度依存性を調査した。その結果を図 9 に示す。図 9 は各スキャン速度における IPF マップを示している。

参考文献

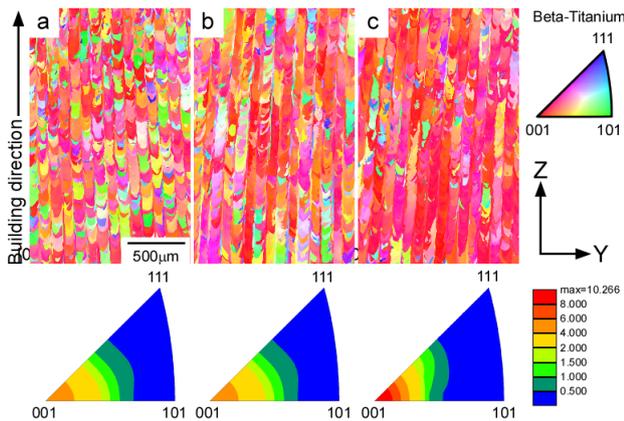


図9 Ti-20Cr合金におけるIPFマップのスキャン速度依存性。

これらの結果は、図8に示したXRDプロファイルから算出した結果と良い一致を示し、スキャン速度が大きくなるにつれて<001>方位の結晶配向が強くなる。ことを見出した。<001>方位は諸言に述べた通り、 β 型チタン合金では、ヤング率が低減する方位である。従って、本研究より、エネルギー密度ならびにスキャン速度を最適化することで、荷重軸が<001>方位と合致するようなインプラントを設計することで、あたかも生体骨のようにふるまい、既存インプラントよりも応力遮蔽を低減させる次世代のインプラント創製の可能性が示唆された。

4. 結言

本研究では、レーザ積層造形法によって純金属混合粉末からTi合金造形体作成の可否について検討し、以下の知見が得られた。

(1) エネルギー密度が大きい条件では溶残粉末の量が減るとともに造形体の形状が安定し、造形体の表面の凹凸が少なく造形精度の高い造形体作製が可能であることがわかった。⁸⁾

(2) 結晶の配向はX-Y走査のそれぞれの優先成長方向に束縛される。このことから<100>方位が強く配向し、造形条件によっては造形方向への<001>方位の配向を制御可能であることが示唆された。^{9,10)}

以上より、レーザ積層造形法を用いて純金属の混合粉末から合金造形体の作製と結晶配向制御に成功した。^{8,9)}

謝辞

本研究をご支援してくださいました公益財団法人天田財団に感謝いたします。また、研究設備の使用や進捗状況に応じてアドバイスをいただきました大阪大学中野貴由教授、永瀬丈嗣准教授に御礼申し上げます。

- 1) M. Todai, T. Nakano, T. Liu, H.Y. Yasuda, K. Hagihara, K. Cho, M. Ueda, M. Takeyama: Effect of building direction on the microstructure and tensile properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy additively manufactured by electron beam melting, *Addi. Manu.* 13 (2017) 61-70.
- 2) Y. Noyama, T. Miura, T. Ishimoto, T. Itaya, M. Niinomi, T. Nakano: Bone Loss and Reduced Bone Quality of the Human Femur after Total Hip Arthroplasty under Stress-Shielding Effects by Titanium-Based Implant, *Mater. Trans.* 53 (2012) 565-570.
- 3) S.H. Lee, M. Todai, M. Tane, K. Hagihara, H. Nakajima, T. Nakano: J. Mech. Behav. Biomed. Mater. Biocompatible low Young's modulus achieved by strong crystallographic elastic anisotropy in Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy single crystal 14 (2012), 48-54.
- 4) M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Nakajima: Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals, *Acta Mater.* 56 (2008) 2856-2863.
- 5) P. Wang, M. Todai, T. Nakano: Beta titanium single crystal with bone-like elastic modulus and large crystallographic elastic anisotropy, *J. Alloys and Comp.* 782 (2019) 667-671.
- 6) P. Wang, M. Todai, T. Nakano: ω -phase transformation and lattice modulation in biomedical β -phase Ti-Nb-Al alloys, *J. Alloys and Comp.* 766 (2018) 511-516.
- 7) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.H. Sun, T. Nakano, Crystallographic texture control of beta-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy by selective laser melting for the development of novel implants with a biocompatible low Young's modulus, *Scr. Mater.* 132 (2017) 34-38.
- 8) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, H. Motoki, S.H. Sun, K. Hagihara, T. Nakano: Fabrication of the beta-titanium alloy rods from a mixture of pure metallic element powders via selected laser melting, *Materials Science forum*, 941 (2018) 1260-1263.
- 9) T. Nagase, Takao Hori, M. Todai, Shi-hai Sun, Takayoshi Nakano: Successful additive manufacturing of beta-titanium alloy rods with crystallographic texture from a mixture of pure metallic element powders, *Mater. Des.* 173 [107771].
- 10) 永瀬丈嗣, 當代光陽, 中野貴由: 純元素粉末を用いたチタン合金の金属積層造形, *J. JFS* 91 [9] (2019) 627-633. DOI: 10.11297/jies.91627.