

選択的レーザー溶融法と *in situ* プロセスの組合せによる 鉄系サーメットの 3D 積層造形

名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻
教授 小橋 眞

(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019212-B2)

キーワード：積層造形，サーメット，反応合成

1. 目的・背景

サーメット (Cermets) ¹⁾ はセラミック (Ceramic) 粒子を金属 (Metal) で結合した硬質材料であり、硬質粒子としては TiC, TiN, TiB₂ など、金属結合材としては Ni, Co など様々な材料の組合せで作製される。サーメットは、難加工性であるため、切削用バイトなど用途展開が比較的単純形状品なものに限定される。もし、複雑形状を付与できれば、内部水管をもつプレス金型、センサー内蔵金型、高耐摩耗軸受部品など、様々な用途展開が広がる。そこで、本研究では、一般には 3D プリントとして知られている積層造形技術を用いて、従来は困難と考えられていたサーメットへの複雑形状付与を可能にするための基礎研究を実施した。具体的には、金属 3D プリントの一つの方式であるレーザー粉末床溶融結合法：Laser Powder Bed Fusion: L-PBF 法) を用いた ²⁻⁵⁾。これは、ベースプレート上に薄く敷設した粉末にレーザーを照射し、照射部分を固化させる。レーザー照射と粉末の敷設を繰り返すことにより複雑形状を造形するプロセスである。ただし、以下のような理由により、L-PBF 法によるサーメットの造形は、困難であることが予想された (図 1)。

- ・ レーザエネルギー密度が低いと金属とセラミックス粉末が焼結しない ⁶⁻⁹⁾。
- ・ レーザエネルギー密度が高いと金属相とセラミックス相の間で化学反応を生じ脆性相が生じてしまう ¹⁰⁾。

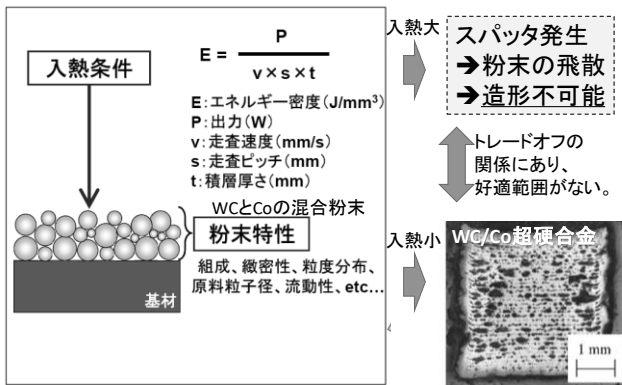


図 1 L-PBF 法によるサーメット積層造形とその問題点

本研究課題では、鉄系サーメットとして、TiB₂/Fe 系サ

ーメットと TiC/FeAl 系サーメットを選択した。TiB₂/Fe 系サーメット ¹¹⁾ は、①TiB₂ が鉄中に安定して存在するので高温状態となるレーザープロセスに適していること、② TiB₂ 生成時に生じる強い発熱がレーザーに対する補助熱源となると考えられること、③TiB₂ が生成する組成範囲を広くとることが経験的にわかっていること TiB₂ 配合量の高いサーメットの合成が期待できること、④Fe 中に微細 TiB₂ が分散すると予想できることから、サーメット用材料として適していると判断した。もう一つの検討材料である TiC/FeAl ¹²⁾ も化学的に安定な組み合わせであり、レーザーによる高温状態からの凝固により FeAl 中に TiC が晶出すると想定され、微細な硬質粒子 (TiC) の分散が期待できる。また、結合相である鉄アルミナイドは、その高い比強度と優れた耐酸化性、耐摩耗性、耐腐食性でよく知られている。

2. 実験方法

2.1 レーザの仕様

波長 970 nm の半導体レーザーを使用し、周波数 1000 Hz でパルス状に発振した。レーザーの仕様を表 1 に示す。

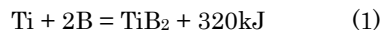
表 1 レーザ仕様

項目	規格
レーザー形式	半導体レーザー
発振波長	970 nm
発振周波数	1000 Hz
パルス立上り時間	<30 μs
最大平均出力	500 W
光伝送方式	ファイバー伝送
ファイバー径	400 μm
スポット径 (f 値)	φ1.2 mm

2.2 供試材

TiB₂/Fe サーメットの原料粉末として Fe 粉末 (純度 99.9%, 粒径<53 μm), Ti 粉末 (純度 99.9%, 粒径<45 μm), B 粉末 (純度 99%, 粒径<45 μm) を用いた (図 2)。表 2 に Fe-Ti-B 混合粉末の混合比を示す。No.1 の条件においては純 Fe 粉末のみを使用した。No. 2~6 の条件では Fe 粉末と Ti 粉末のモル比を 1.4:1 で固定し、B 粉末のモル比が 0.6, 0.8, 1.0, 1.3, 1.6 となるように秤量した。No.

7~13 の条件では Ti 粉末と B 粉末のモル比を 1:2 で固定し、式 (1) で示す反応によって全ての Ti と B が反応すると仮定した場合、反応後の試料中の TiB₂ 体積率 (V_{TiB₂}) が 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% となるように秤量した。



その後、各条件の混合粉末を乳鉢で 30 分間乾式混合した。

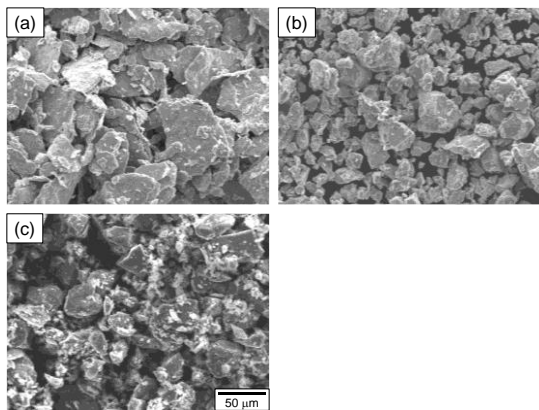


図 2 TiB₂/Fe サーマット製造のための原料粉末 (a) Fe, (b) Ti, (c) B

表 2 TiB₂/Fe サーマットの原料粉末配合比

No.	Fe (<53 μm)	Ti (<45 μm)	B (<45 μm)	Volume fraction of TiB ₂ , V _{TiB₂} (vol%)
1	1	0	0	
2			0.6	
3			0.8	
4	1.4	1	1	
5			1.3	
6			1.6	
7	3.3			40
8	2.2			50
9	1.4			60
10	0.9	1	2	70
11	0.5			80
12	0.2			90
13	0			100

3. TiB₂/Fe サーマットの実験結果

3-1 計算状態図による粉末組成の検討

図 3 に多元系状態図計算ソフトウェア Pandat を用いて作成した Fe-Ti-B 三元系状態図の液相面投影図を示す。図 3 には本研究で使用した混合粉末組成を状態図上にプロットした。No. 1 は、純 Fe である。No. 1 を除く Fe-Ti-B 混合粉末はいずれの条件においても TiB₂ が初晶として現れることがわかる。すなわち、レーザおよび TiB₂ 生成の熱により、仮に全液相の状態になっても、Fe 中に TiB₂ 粒子が分散することが想定される。図 4(a) に図 3 に示されている No. 2~6 に沿った縦断面図を示す。Ti に対する B

のモル比が 0.6~2 の範囲において Fe-Ti 金属間化合物である Fe₂Ti が生成することが示された。図 4(b) に図 3 に示されている No. 7~13 に沿った縦断面図を示す。いずれの粉末混合組成においても α-Fe と TiB₂ の二相に分かれることが示される。したがって、Fe-Ti-B 混合粉末において、混合粉末の Ti-B 比を一定にし、Fe モル比を変化させることができる。そこで、TiB₂ 体積率がレーザ照射部の微視組織に及ぼす影響を調査した。また、Fe-Ti 比を一定にし、B モル比を変化させても TiB₂ が生成することも確認できた。

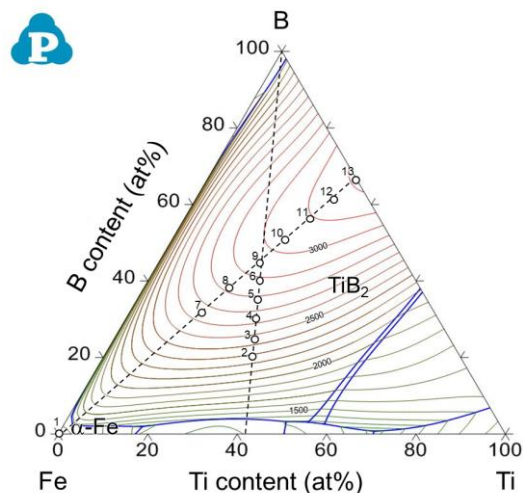


図 3 計算状態図を用いて作成した Fe-Ti-B 三元系状態図の液相面。(状態図中の数字は表 2 における粉末混合 No. を示す)

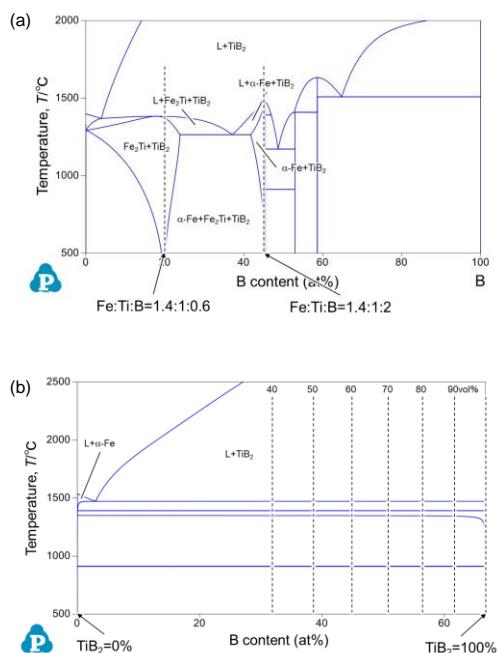


図 4 計算状態図を用いた Fe-Ti-B 状態図の縦断面。(a) 粉末 No. 2~6 の組成, (b) 粉末 No. 7~13 の組成

3.2 レーザ照射操作

Fe-Ti-B 混合粉末を純 Fe 基板上に 5 mm×18 mm×100 μm (縦×横×厚さ) となるように敷設した。Fe-Ti-B 混合粉末を敷設した後、基板上的粉末に対してレーザを照射した。表 2 に示した No. 1 および 9 の粉末混合条件においては、レーザ出力を 100~400 W、レーザ走査速度を 10~100 mm/s と変化させ、レーザ条件の影響を調査した。同じく No. 2~13 の粉末混合条件においてはレーザの出力を 250, 300 W、走査速度を 50 mm/s と二つの条件に固定した。いずれの条件においてもレーザスポット径は 1.2 mm とした。

3.3 Fe 粉末のみへのレーザ照射

図 5 に Fe 粉末のみを敷設して、各レーザ条件で処理した Fe 基板表面の SEM 像を示す。レーザ出力 100 W の条件においてはいずれの走査速度においても Fe 粉末は熔融せず、基板上に鉄層を積層することはできなかった。レーザ出力 200 W の条件において、走査速度 10 mm/s のとき Fe 基板上に表面が平滑で緻密な鉄の層が積層された。走査速度 50, 100 mm/s の条件においては Fe 基板上にわずかに鉄粉末が付着するのみであった。レーザ出力 400 W の条件においてはいずれの走査速度においても表面が平滑で緻密な層が形成した。

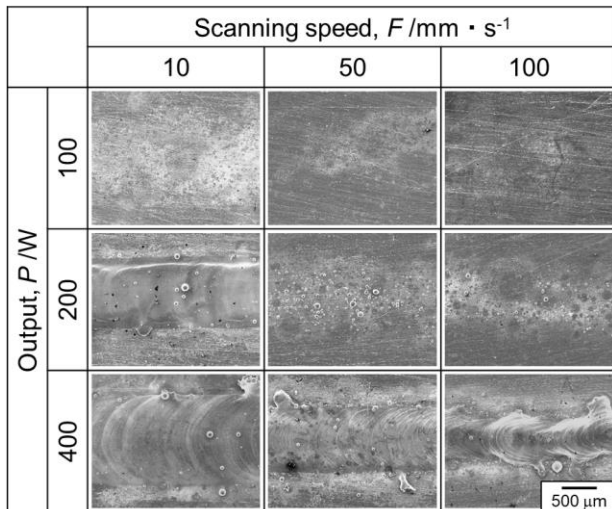


図 5 鉄基板上に鉄粉末のみ(粉末組成 No. 1)を敷設し、各種条件でレーザを照射した後の基板表面。

3.4 Fe-Ti-B 系試料における生成物の観察

図 6 に Fe-Ti-B 混合粉末を使用して、各レーザ条件で作製した試料の基板表面 SEM 像を示す。試料は、三種類に分類できた。

1. Fe 基板上に何も積層されない。
2. Fe 基板上に数十~数百μm の粒子のみが付着する。
3. Fe 基板上に表面が滑らかで緻密な層が積層する。

各レーザ条件で作製した試料において、レーザエネルギー密度が最も小さい条件 (図 6 中右上部 100 W-100

mm/s) から最も大きい条件 (図 6 中左下部 400 W-10 mm/s) にかけて Fe 基板上に何も形成しない状態 1 から粒が付着する状態 2 を経て、緻密な層ができる状態 3 へと推移した。レーザ出力 300~400 W 以上、走査速度 20 mm/s 以下の条件であれば、原料粉末を融解し基板上に積層できることが明らかになった。

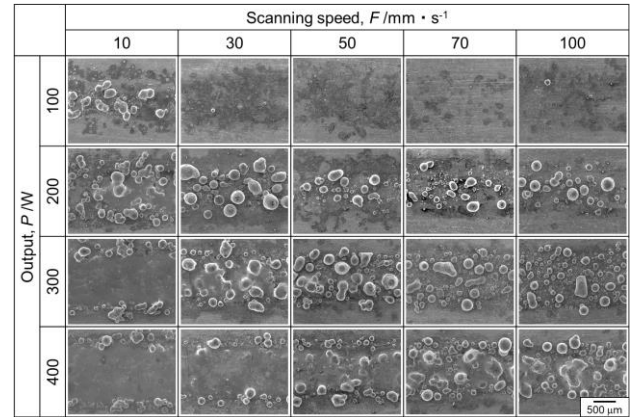


図 6 Fe 基板上に敷設した原料粉末に各種条件でレーザを照射した後の基板表面 (粉末組成 No.9, Fe:Ti:B の混合比 : 1.4:1:2)

3.5 Fe-Ti-B 系試料の微視組織における相同定

図 7 に図 6 で示したレーザ溶融部断面の EDS 元素マッピング結果を示す。断面内には明るいコントラストの領域と角張った形態をもつ暗いコントラストの領域が観察された。明部には Fe が多く検出され、Ti や B は検出されなかった。また、暗部には Ti および B が検出され、Fe は検出されなかった。これらから、明部は Fe 相、暗部は TiB₂ 相であることが推測される。

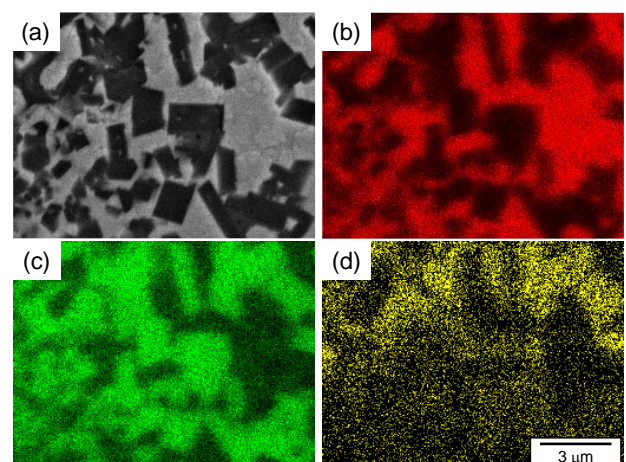


図 7 (a) SEM 像と EDS 像 (b) Fe, (c) Ti, (d) B. レーザ出力 250 W、走査速度 50 mm/s で作製した Fe:Ti:B=1.4:1:2 の試料 (粉末組成 No.9) .

図 8 にレーザ出力 250 W, 走査速度 50 mm/s で作製した試料の XRD プロファイルを示す. XRD のプロファイルから α -Fe 相, TiB_2 相のピークのみが観察された. この XRD プロファイルと EDS 分析の結果から, 粒状生成物は α -Fe 母相と角張った形態の TiB_2 粒子から構成されていることがわかった. 図 7, 図 8 の観察結果から, レーザ照射後は直径数 μm の TiB_2 粒子が Fe 母相中に分散する組織が形成されることが明らかになった.

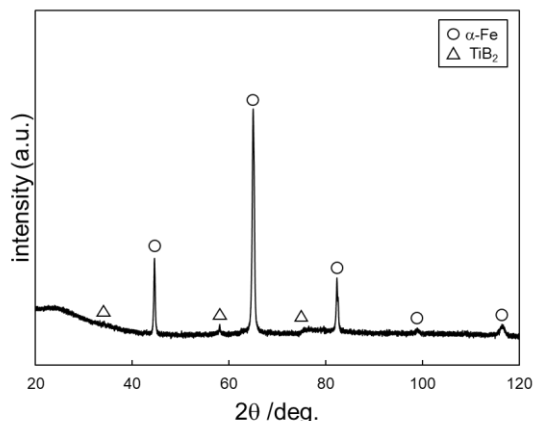


図 8 レーザ出力 250 W, 走査速度 50 mm/s で作製した Fe:Ti:B=1.4:1:2 試料 (No.9) の XRD 解析結果

図 9 にレーザ出力 300 W, 走査速度 50 mm/s の条件で作製した試料断面の SEM 像を示す. 粉末組成は表 2 の No.7~13 であり $V_{\text{TiB}_2}=40, 50\%$ の条件で作製した断面組織には TiB_2 が不均一に分布した. また, 針状の TiB_2 粒子も観察された. 一方, $V_{\text{TiB}_2}=60\%$ のとき, 断面組織には TiB_2 が均一に分散した. さらに TiB_2 体積率が増加していくと, TiB_2 均一に分散するようになり, $V_{\text{TiB}_2}=100\%$ のとき, 粒内部の TiB_2 が粗大化し数 μm の大きさになった. このことから TiB_2 配合率が 80% を超える程度まで硬質粒子の配合率を高くしても微細な粒子が分散する好ましい微視組織が得られた. このように, 図 7, 図 9 に見られる微視組織から, Fe-Ti-B 系は硬質粒子分散鉄基サーメットを合成することができ, さらに高い硬質粒子の体積率が得られることから, Fe-Ti-B 系の L-PBF 法への適用可能性が示された. ただし, (d), (f) に見られるように断面組織中には気孔も見られた. このような気孔はレーザ照射条件や回数により除去することを検討する必要がある. また, この系は, TiB_2 生成の強い発熱反応を示すので, Fe-Ti-B 粉末にレーザを照射したときに自己発熱でレーザスポット径よりも広い範囲で粉末の固化が生じる可能性もあるので, 引き続きの検討を要する.

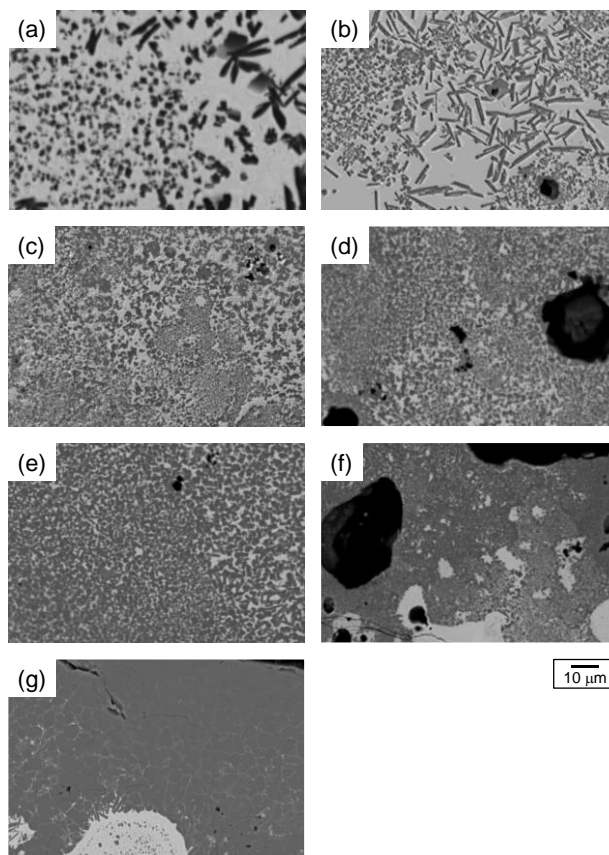


図 9 レーザ出力 300 W, 走査速度 50 mm/s の条件で作製した試料断面の SEM 像. TiB_2 の体積分率 (a) 40, (b) 50, (c) 60, (d) 70, (e) 80, (f) 90, (g) 100%.

4. TiC/FeAl サーメットの検討

本章からは硬質粒子として TiC 粉末を, 結合材 (母材) として鉄アルミナイド (FeAl) を用いた結果を報告する. ここでは, TiC/FeAl 系サーメットが L-PBF 法の特徴であるレーザ加熱により微視組織がどのように変化するかを調べた. そこで, FeAl(16mass%)-15mass%TiC 焼結体にレーザを照射して微視組織を観察した. 原料粉末としては FeAl (16mass%Al) 合金粉末および TiC 粉末を用いた. 粒径はレーザ回折式粒度分布測定装置を用いて測定し, FeAl (16mass%Al) 粉末は $d_{10}=6.83 \mu\text{m}$, $d_{50}=19.98 \mu\text{m}$, $d_{90}=41.38 \mu\text{m}$, TiC 粉末は $d_{10}=1.93 \mu\text{m}$, $d_{50}=4.40 \mu\text{m}$, $d_{90}=7.50 \mu\text{m}$ であった. Fe16wt.%Al-15mass%TiC 複合粉末は, 回転ドラムミキサーで両粉末を 20 分, 約 60 rpm で混合して得た (図 10). 原料粉末は SPS で焼結をして固化成形体を作製した.

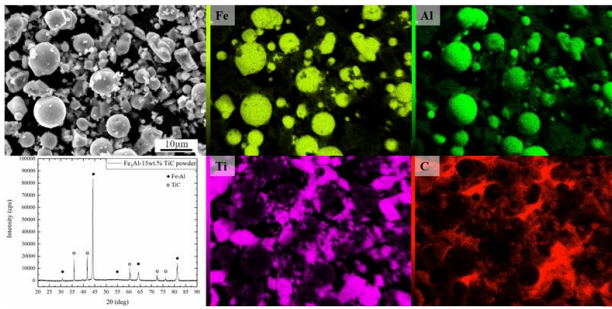


図 10 TiC/FeAl サーメット製造のための原料粉末（混合粉末）の二次電子像（SEM）と EDS 像

次に、混合粉末固化成形体にレーザーを照射して、微視組織の変化を調査した。レーザー出力を 100 W～500 W、レーザー走査速度 10 mm/s ～100 mm/s の間で調整した。各条件でレーザーを照射した試料の微視組織を図 11 に示す。写真中の明部が FeAl、暗部が TiC である。図 11(a)はレーザー照射前の試料である。図 11(b)からわかるように、適切な条件でレーザーを照射すると、硬質粒子である TiC が微細化した。特に図 11(b)に示す 500W-100mm/s の条件では、大部分の TiC 粒子が微細分散していることが明らかになった。これは、レーザーを走査して加熱するというプロセスの特徴として、局所的に短時間・急速加熱であるので、溶解凝固時の冷却速度が速いことによる。一般にサーメット材料は硬質粒子が微細になると硬さが向上する。TiC/FeAl 系サーメットでは、レーザー照射により微視組織を微細化でき、組織制御に有効な手法であることが明らかになった。ただし、レーザー走査速度を遅くすると材料の加熱時間が長くなるので TiC が粗大なデンドライト状に成長してしまう傾向もみられた。表 3 にレーザーを照射した TiC/FeAl サーメットとマトリックス材料である FeAl の硬さを示す。比較のために、レーザーを照射していない、焼結材料の硬さも示す。硬さを比較すると、まず TiC を添加することにより、試料の硬さが上昇することが明らかである。また、FeAl 単体では、レーザー照射が硬さに影響を及ぼさない。すなわち、FeAl の硬さにはレーザー照射は影響しない。次に TiC を分散させた FeAl の硬さを見ると、焼結材と比べて、レーザー照射材料の硬さは有意に高いことが明らかである。これは図 11 に示したように、硬質粒子である TiC の微細化によると考えている。

上記の結果から、レーザーを用いる L-PBF プロセスは粉末を固化して形状を付与するだけでなく、焼結のような従来プロセスでは得ることができなかった硬質粒子が超微細に分散する微視組織を呈する。すなわち優れた機械的性質が期待できることが示唆された。

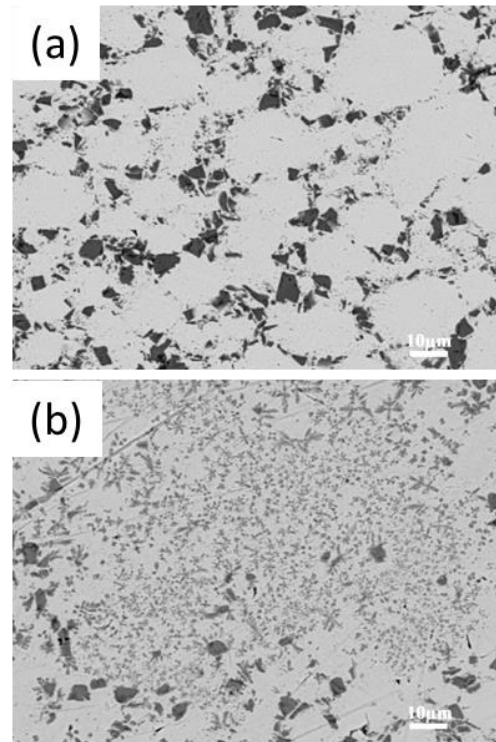


図 11 レーザ出力 100 W～500 W、レーザー走査速度 10 mm/s ～100 mm/s の範囲で作製した試料の微視組織。レーザー照射条件：(a) レーザ照射前、(b) 500W-100 mm/s.

表 3 各試料のビッカース硬さ

	Microhardness [HV _{0.1}]
L-PBF Fe ₃ Al	319.4±14
SPS Fe ₃ Al	322±18
L-PBF Fe16mass%Al / 15mass% TiC	583.5±17.5
SPS Fe-16mass%Al / 15mass% TiC	487.4±50.2

5. まとめ

本研究では、サーメットへの複雑形状付与を目的に積層造形技術を適用することの可能性を探索するための基礎研究を実施した。鉄系サーメットとして、TiB₂/Fe 系サーメットと TiC/FeAl 系サーメットを選択し、レーザー照射による組織の変化を調べた。Fe-Ti-B 系は硬質粒子分散鉄基サーメットを合成でき、さらに高い硬質粒子の体積分率が得られることから、L-PBF 法への適用が期待できることを示した。また、TiC/FeAl はレーザー照射による積極的な組織制御の可能性を見出し、高性能（高硬度）化が期待できる材料であることが明らかになった。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団 2019 年度一般研究開発助成により遂行されたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) S. Buchholz, Z. N. Farhat, G. J. Kipouros, K. P. Plucknett, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 33 (2012) 44-52.
- 2) L. E. Murr, S. M. Gaytan, D. A. Ramirez, E. Martinez, J. Hernandez, K. N. Amato, P. W. Shindo, F. R. Medina, R. B. Wicker: *Journal of Materials Science & Technology*, 28 (2012) 1-14.
- 3) W. E. King, A. T. Anderson, R. M. Ferencz, N. E. Hodge, C. Kamath, S. A. Khairallah, A. M. Rubenchi: *Applied Physics Reviews*, 2 (2015) 041304.
- 4) W. J. Sames, F. A. List, S. Pannala, R. R. Dehoff, S. S. Babu: *International Materials Reviews*, 61 (2016) 1-46.
- 5) D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann: *Acta Materialia*, 117 (2016) 371-392.
- 6) J. P. Kruth, X. Wang, T. Laoui, L. Froyen: *Assembly Automation*, 23 (2003) 357-371.
- 7) J. P. Kruth, P. Mercelis, J. V. Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts: *Rapid Prototyping Journal* 11 (2005) 26-36.
- 8) J. P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, T. H. C. Childs: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 56 (2007) 730-759.
- 9) X. C. Wang, T. Laoui, J. Bonse, J. P. Kruth, B. Lauwers, L. Froyen: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 19 (2002) 351-357.
- 10) E. Uhlmann, A. Bergmann, W. Gridin: *15th Machining Innovations Conference for Aerospace Industry* (2015) 8-15.
- 11) 伊藤, 高田, 小橋: 燃焼合成反応を利用した TiB_2/Fe 複合材料の合成とポーラス化, 粉体および粉末冶金, 64 (2017) 288-294.
- 12) K. Shimojima, H. Hosokawa, R. Furushima, K. Katou, A. Matsumoto: *Improvement of wet milled TiC-FeAl Alloys. Advanced Materials Research*, 1088 (2015) 135-139.