

レーザ積層造形法を活用した 高機能スーパーMo 基複合材料の創製

東北大学 工学研究科材料システム工学専攻
准教授 周 偉偉

(2022 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2022236-C2)

キーワード：カーボンナノチューブ(CNTs), ヘテロ凝集法, レーザ 3 次元粉末積層造形法(L-PBF)

1. 研究の目的と背景

近年、ガスタービンやジェットエンジン等の高効率エンジンの需要が増加しているが、Ni 基超合金を中心とした合金開発には限界があり、高温材料開発におけるブレイクスルーが待望されている。Ni 基超合金の動作温度(〜1523 K)を超える高温での実用が可能な材料が実現すれば、冷却システムにおける熱損失が最小限となり、熱効率が向上する。こうした耐熱材料の最有力候補として挙げられるのが、融点が高く、剛性に優れ、熱膨張係数が小さい Mo 基合金である²⁾。しかし、低い高温強度および耐酸化性が課題になっている。加えて Mo 合金は鍛造や切削により複雑形状を付与することが困難であるため、応用の幅が制限されてきた。

一方で、レーザ 3 次元粉末積層造形法(L-PBF)は、複雑形状部品の製造が可能であることから、近年大きな注目を集めている。これまでに著者らは、材料中に分散したセラミックスフィラーにより、金属の機械的性質が向上するだけでなく、柱状から微細な等軸粒へ組織形態の変化が生じることを示し、L-PBF により高機能合金および複合材料製造の実現可能性を実証した³⁻⁵⁾。以上の先行研究をふまえ、本研究では、耐酸化性—高温強度を共に向上させるスーパーMo 基複合材料の作製を試みる。

セラミックス粒子は通常、金属よりも密度が低いため、浮力によって熔融池上部に浮上する傾向があるため、適切な L-PBF パラメーターを採用することにより金属の表面は緻密なセラミックス層で均一にコーティングされる。同時に、レーザ照射に伴って生じるマランゴニ対流によってセラミックス粒子の一部が再配置され、マトリックス内に均一に分散される^{4,6)}。セラミックス粒子は部分的に熔融し、金属母相との強固な化学結合の形成を促す可能性が示唆される。これにより、表面にセラミックス被膜、内部にセラミックス粒子の分散を両立したスーパーMo 基複合材料の作製が可能であると考えられる。

本研究では、カーボンナノチューブ(CNT)を利用した新たなヘテロ凝集プロセスを開発し、ナノセラミックス/金属複合粉末の作製を実現した。さらに、L-PBF 法によるスーパーMo 基複合材料の設計可能性を確認した。本研究の成果は、3D 造形された複合材料の多機能化を実現するための重要な指針を示すものである。

2. 実験方法

2・1 複合粉末の作製

CNT の表面を改質し、高アスペクト比を維持するために、弱酸処理 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3=3:1$ 、温度：50°C、時間：4h) を行う。酸化処理 CNT は、豊富な官能基 (-COOH、-OH など) で装飾されるため、負に帯電し、エタノール中によく分散した。複合粉末製造プロセスは以下の通りである。まず、適切な量の CNT、 Al_2O_3 および MoTiAl 金属粉末を、超音波処理およびメカニカルスターラー下で 2 時間エタノールに別々に懸濁した。次に、CNT 懸濁液を一滴ずつ Al_2O_3 コロイドに加えて、3wt% CNT/ Al_2O_3 ハイブリッドを形成した。このハイブリッドをゆっくりと金属コロイドに組み込み、続いて 0.5 時間機械的に攪拌した。最後に、353 K の真空中で完全に乾燥させた後、様々 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$ 複合粉末が得られた。

2・2 L-PBF 造形プロセス

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$ 複合粉末は、Yb : YAG ファイバーレーザ光源を備えた自社開発の L-PBF 装置で処理した。最適化された L-PBF パラメーター (レーザ出力：20.6 W、スキャン速度：10 mm s⁻¹、ハッチ距離：100 μm 、層の厚さ：25 μm) および「X-Y 交互スキャン」が利用された。Ti 基板は 343K で予熱された。

2・3 微細構造および機械的特性の評価

原料、複合粉末および L-PBF 造形体の微細構造は、走査電子顕微鏡 (SEM ; JSM-6500F、JEOL 社、日本製) および高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM ; HF-2000EDX、日立製作所、日本製) を用いて評価した。また、L-PBF 造形体の機械的特性は、ビッカース硬度試験により評価した。

3. 研究成果

図 1 に示すように、酸処理した CNT は典型的なチューブ状構造を有し、数ナノメートルの中空コアが確認された。CNT 外側の壁面には約 5 nm のナノ欠陥 (矢印) が観察されたが、酸処理後の CNT は高い結晶性を保持しており、軸方向に沿って整列した連続的な内部層構造が認められた。さらに、酸処理後の CNT 表面は負に帯電しており、これはヘテロ凝集プロセスにおけるセラミックス/金属複合粉末の製造において重要な要素となる。

ヘテロ凝集プロセスを経て、複合粉末の作製に成功した。その代表的な形態は図 2 に示す通りである $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$

粉末では、 Al_2O_3 の均一な分散が観察された。金属粉末の表面に正に帯電したセラミックス粒子を均一に付着させるため、流動性、粉末サイズおよび分布を維持した複合粉末を得ることができた。複合粉末の特徴は、製造プロセス（例えば、ボールミリング）ではなく、出発金属粉末の特徴に単に依存して、制御可能であるように思われる。10wt%の高濃度までは Al_2O_3 粒子の凝集は見られなかった（図 2c、2d）。10wt%を超える Al_2O_3 粒子クラスターはほとんど検出されなかった。これは主に、粉末混合中の Al_2O_3 ナノ粒子の総表面積と比較して MoTiAl 粉末の接触面が限られていることに起因した。高倍率の SEM 画像より、CNT の存在を確認した（図 2b、2d）。予測通り、 Al_2O_3 と MoTiAl 粉末の架橋において CNT が果たす役割が明らかになった。

L-PBF プロセスにより、10 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$ 複合材料造形体の作製に成功した。図 3 に、10 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$ 複合材料の上面における SEM 像および EDS マッピングを示す。高温での熱応力によって生じた一部の亀裂を除き、未熔融の金属粉末やマクロポアは観察されなかった。さらに、SEM によるエネルギー分散型 X 線分光(EDS)マッピングの結果から、Mo 元素はほとんど検出されず、造形体上面には酸素元素が豊富に存在していることが明らかとなった。

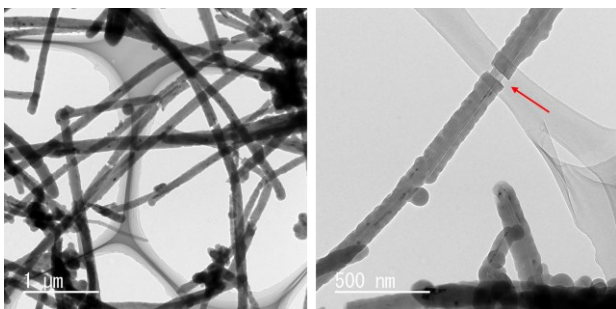


図 1 酸処理した CNTs の TEM 画像

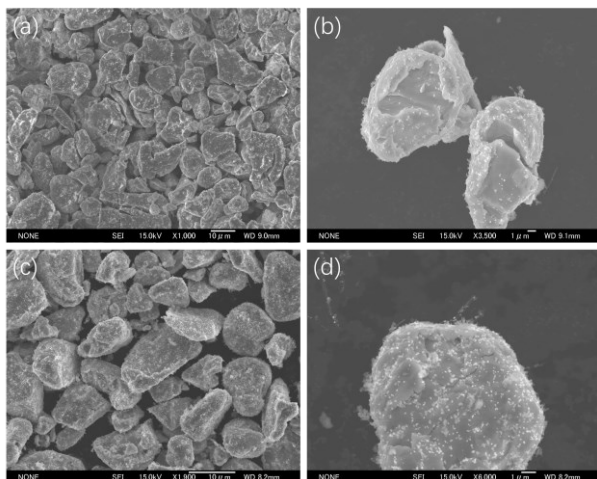


図 2 作製した複合粉末の SEM 画像：(a, b)5wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$ 、(c, d) 10 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$

この現象を明らかにするため、複合材料の縦断面を観察したところ、平均厚さ $2.6 \mu\text{m}$ の連続的な層が表面に形成されていることが確認された（図 4）。TEM-EDS マッピングおよび電子回折パターンにより、この表面層は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ マトリックスに TiC 粒子（矢印）が分散した構造であることが明らかとなった（図 5）。このセラミックス層は、微細な亀裂を伴うことなく、Mo 基複合材表面に緻密に被覆されていた。

L-PBF プロセス全体は酸素濃度が 0.1%未満の保護用 Ar 雰囲気下で実施されたため、Mo が酸化・昇華した可能性は低い。もし酸化が起きていれば、表面層は主に TiOx および Al_2O_3 相で構成されていたはずである。したがって、図 3 における Mo 元素の消失は、セラミックス保護層の形成によるものであると考えられる。

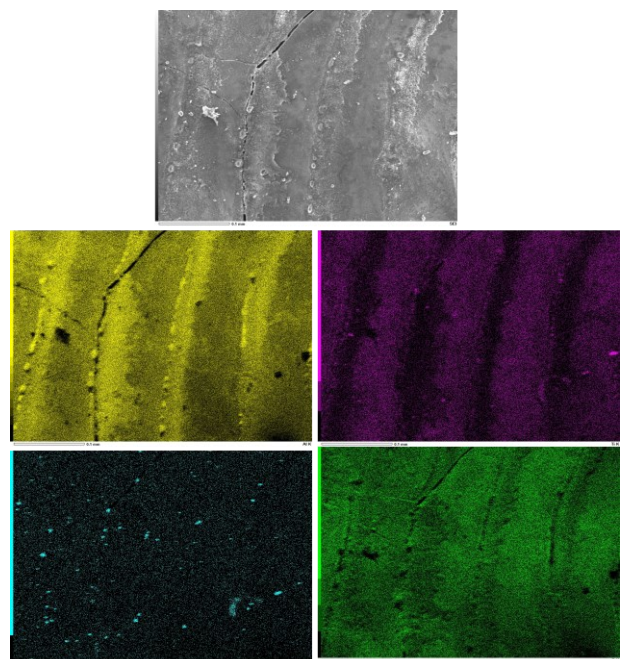


図 3 L-PBF で作製した 10 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$ 複合材料の表面 SEM 画像および EDS マッピング

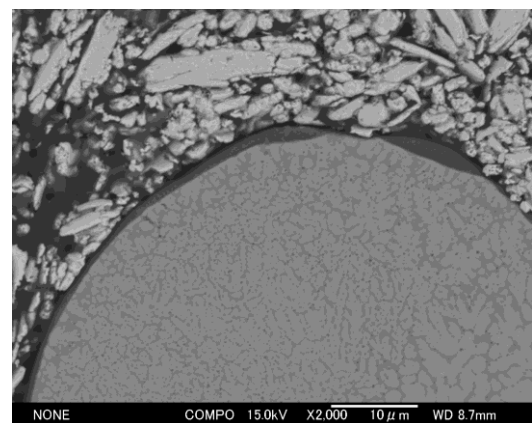


図 4 積層方向に沿って作製した複合材料の断面 SEM 画像

図6に複合材料の微細構造を示す。多数の暗点および白点は析出物を示している。化学組成を明確にするため、図7に示すようにEPMA分析を実施した。その結果、これらの析出物は炭素および酸素に富むことが明らかとなった。

図8に示すように、複合材内部にはナノ粒子が均一に分散していることが確認された。これらは、それぞれ球状の Al_2O_3 および棒状のTiC相であり、対応するEDS分析および電子回折パターンにより同定された。 Al_2O_3 粒子のサイズは約200 nmで、初期状態の粒径とほぼ同等である点が注目される。 Al_2O_3 とMoTiAlマトリックスとの界面には、界面化合物やナノクラックは確認されなかった。また、すべてのTiC構造は単結晶であり、ストライプ状の形態を示していた。 $\text{C} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiC}$ 反応は、生成エンタルピーが -184.5 kJ/mol と大きく負であることから、発熱的かつ自己持続的、迅速に進行する反応であり、TiCの生成は欠陥を有するCNTとTi原子との反応によって誘起されたと考えられる(Akhtar, 2008)。なお、L-PBF後の複合材中にはCNTは保持されていなかった。

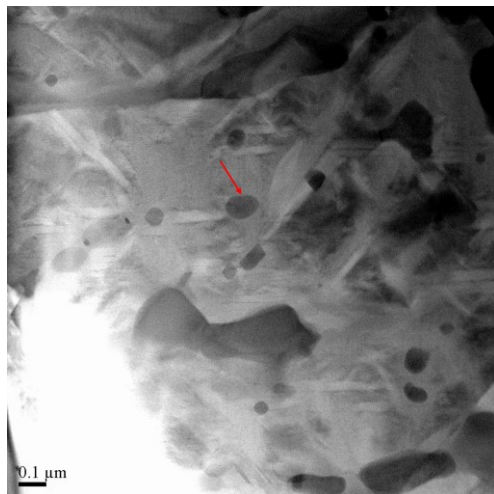


図5 表面セラミックス膜のTEM画像

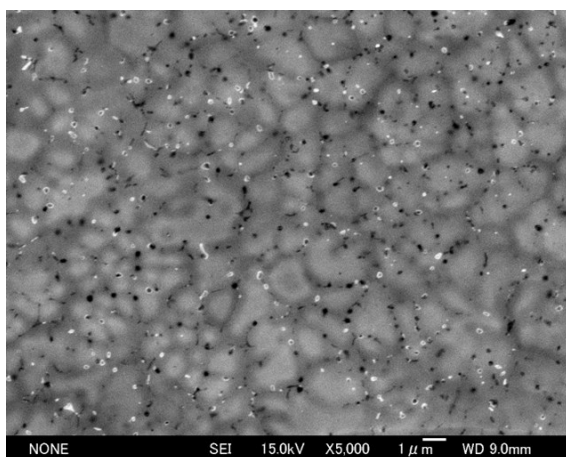


図6 複合材料のSEM画像

金属基複合材料の溶融池内におけるナノフィラーの移動および平衡状態は、密度差や高い熱勾配に起因する浮力やマランゴニ力といった諸力によって支配される。L-PBFプロセス中、 Al_2O_3 粒子の大部分は溶融池内に個別に分散したと考えられるが、一部の粒子は浮上傾向を示し、最終的にMo基複合材造形体の表面に薄いセラミックコーティング層を形成したと推察される。その可能なメカニズムを図9に示す。

純MoTiAlのビッカース硬さは487.2 HVであったのに対し、10% Al_2O_3 /MoTiAl複合材料は611.7 HVのビッカース硬さを示した。この硬さの向上は、 Al_2O_3 ナノ粒子がマトリックス中に均一に分散していたことに起因すると考えられる。これらのナノ粒子は荷重支持能を有しており、MoTiAlマトリックス内での転位の移動および塑性変形を効果的に抑制した。

また、Mo基部材の酸化挙動について、1173 Kで1時間の酸化処理を施した後に評価を行った。MoTiAl合金造形

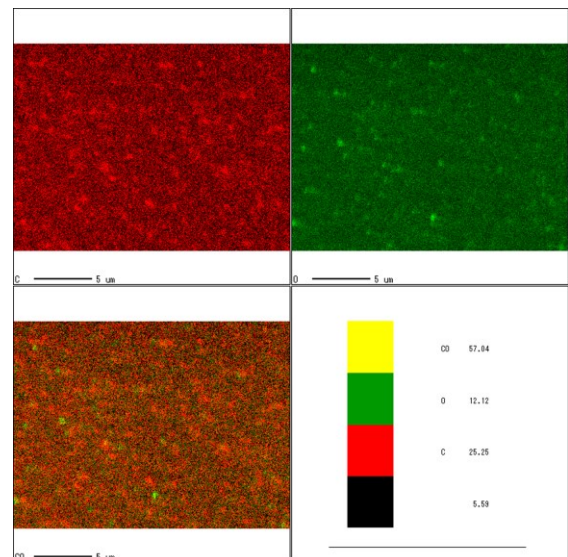


図7 複合材料のEPMAマッピング

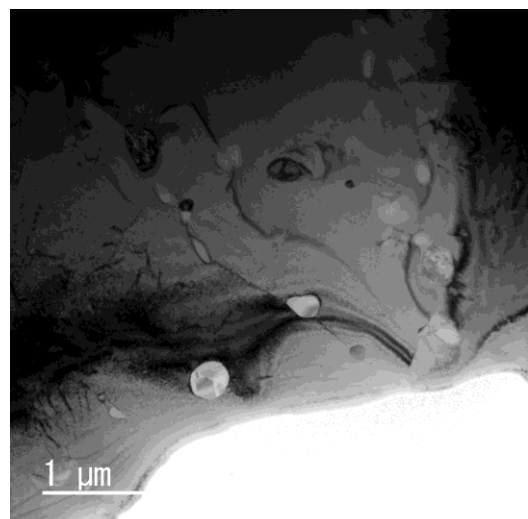


図8 複合材料のTEM画像

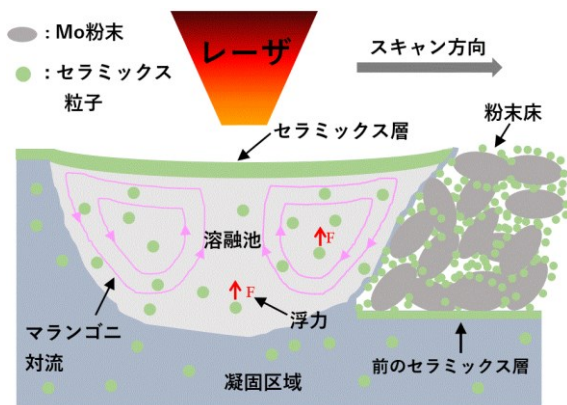


図9 L-PBFによるスーパーMo基複合材料の作製の模式図

体では、主に Al および Ti の酸化物からなる厚さ約 20 μm の酸化層が表面に形成された。モリブデンは 923 K 以上で酸化されて MoO_3 となり、昇華しやすいため、酸化層中の Mo 元素の検出量はごくわずかであった。一方、複合材料造形体では、セラミックスコーティング層と基材との界面に酸化層は確認されなかった。この結果は、セラミックスコーティングが酸素原子の侵入および拡散を効果的に抑制し、酸化耐性の向上に寄与していることを示している。したがって、本 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$ 複合材料は、優れた機械特性と酸化耐性を同時に備えていることが明らかとなった。

4. 結論

本研究において、酸化した CNT を用いたヘテロ凝集法により、L-PBF 用のナノセラミックス/MoTiAl 複合粉末を製造する新しい方法を開発した。負に帯電した酸処理 CNT は、静電引力を利用して正に帯電した Al_2O_3 および MoTiAl 金属粉末を効果的に架橋した。これにより、個々の Al_2O_3 ナノ粒子が、最大 10% の凝集なしに MoTiAl の表面を均一にコーティングした。 Al_2O_3 でコーティングされた複合粉末は、原料金属粉末と同様の形状、粒子サイズ、および分布を維持し、L-PBF プロセスに適している。L-PBF プロセスの後、表面のセラミックコーティングと内部のセラミック粒子の分散の両方を実現する Mo 基複合材料が

製造された。この $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$ 複合材料は、優れた機械特性と酸化耐性を同時に備えており、耐熱材料としての応用が期待される。これにより、レーザ積層造形による金属基複合材料における多機能性の実現に向けた重要な設計指針が示された。

謝 辞

本研究に対し、ご助成を賜りました天田財団の関係各位に、心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) J.H. Perepezko, The Hotter the Engine, the Better, Science (1979) 326 (2009) 1068–1069.
- 2) D.M. Dimiduk, J.H. Perepezko, Mo-Si-B alloys: Developing a revolutionary turbine-engine material, MRS Bull 28 (2003) 639–645.
- 3) W. Zhou, M. Dong, Z. Zhou, X. Sun, K. Kikuchi, N. Nomura, A. Kawasaki, In situ formation of uniformly dispersed Al₄C₃ nanorods during additive manufacturing of graphene oxide/Al mixed powders, Carbon N Y 141 (2019) 67–75.
- 4) W. Zhou, N. Takase, M. Dong, N. Watanabe, S. Guo, Z. Zhou, N. Nomura, Elucidating the impact of severe oxidation on the powder properties and laser melting behaviors, Mater Des 221 (2022) 110959.
- 5) W. Zhou, T. Kousaka, S. ichi Moriya, T. Kimura, T. Nakamoto, N. Nomura, Fabrication of a strong and ductile CuCrZr alloy using laser powder bed fusion, Additive Manufacturing Letters 5 (2023) 100121.
- 6) M. Dong, W. Zhou, K. Kamata, N. Nomura, Microstructure and mechanical property of graphene oxide/AlSi10Mg composites fabricated by laser additive manufacturing, Mater Charact 170 (2020) 110678.
- 7) F. Akhtar, Microstructure evolution and wear properties of in situ synthesized TiB₂ and TiC reinforced steel matrix composites. Journal of Alloys and Compounds, 459(1–2) (2008), 491–497.