ヘテロ凝固核添加による
レーザ式指向性エネルギー堆積法の高精度プロセッシング

名古屋工業大学　物理工学科
教授　渡辺　義見
（2022 年度 重点研究開発助成 課題研究 AF-2022202-A3）

キーワード：ヘテロ凝固核，レーザ式指向性エネルギー堆積(DED)，引張試験

１．研究の目的と背景

在宅にて作成した CAD データを元に，最小限のオペレータの出勤だけで製品製造が行える「遠隔操作 3D プリンティング」は，ポストコロナ禍社会における新しいものづくりのモデルとなるであろう．SDGs 目標 9 では，「強靭なインフラを整備し，包摂的で持続可能な産業化を推進するとともに，技術革新の拡大を図る」ことを目標としている．ここで，材料の性質は，材料の成分と材料の組織によって決まり，材料の組織は材料の成分と製造プロセスによって決まる．したがって，強靭で新たな製造プロセスを整備することにより，資源利用を最小にとどめながら，同一以上の性質を発現させることができる．これをヘテロ凝固核の添加により，3D プリンティングで実現するのが本研究の目的である．不良品の発生は，即，資源やエネルギーの無駄遣いに直結する．ヘテロ凝固核の添加により強度向上のみならず，欠陥抑制が可能となれば，SDGs 目標 12 のつくる責任を果たすことができる．

3D プリンティングは，製造業のあり方を変えうる画期的な製造方法である．主な金属 3 D プリンティングとして，粉末床溶融結合(PBF)方式と指向性エネルギー堆積(DED)方式があり，それぞれレーザや電子線ビームなどを熱源としたプロセッシングが開発されている．市場普及で先行する PBF 方式に対して DED 方式は導入期といえる．DED 方式では材料として粉末もしくはワイヤーが選択できるが，粉末は材料管理が重要で，高コストが課題である．ワイヤー式 DED としてはアークを熱源としたものもあるが，入熱制御が難しく，造形性に課題がある．レーザを熱源としたワイヤー式 DED は，造形速度が速く，素材が安価であるという利点を有する．しかし，レーザを熱源としたワイヤー式 DED は装置の制御の問題や造形精度が低い点などにより，ほとんど研究開発が進んでいない．最近，レーザ加工機や放電加工機，コンピュータ制御加工機(CNC)の製品製造を通し，高度なレーザ加工・制御技術を持つ企業によりレーザを熱源としたワイヤー式 DED 装置が開発された．そこで本研究では，同ワイヤー式 DED 装置を使用し，高精度な材料プロセッシングを実施することを目的とする．

ところで，PBF 方式や DED 方式による金属 3D プリンティングは，素過程的には局所的な溶融・凝固を繰り返すプロセスであり，これは鋳造や溶接と同一の物理現象である．したがって，これらの分野で培われた技術が転用できることも多い．一般的に，凝固組織の微細化と均一化を目的とし，金属の溶融・凝固過程において異質核（ヘテロ凝固核）粒子が内包した結晶粒微細化剤が添加（接種）されている [1]．凝固する相と界面マッチングの高いヘテロ凝固核が存在すると，それを足場として凝固が発生し，乗り越えるべき活性化エネルギーの山が低くなる．これにより，小さな過冷却で至る所に凝固が生じ，結晶粒が微細化される．その結果，機械的性質の向上が担保できる．このヘテロ凝固理論について，我々は研究を行っており，最近このヘテロ凝固理論が PBF 方式による金属 3D プリンティングにも適用できることを見いだした [2]．本研究では，原料形態，凝固速度や温度勾配など，凝固に係わる諸条件が異なるワイヤー式 DED でも適用できるかについて調査することを目的とする．

２．ヘテロ凝固機構

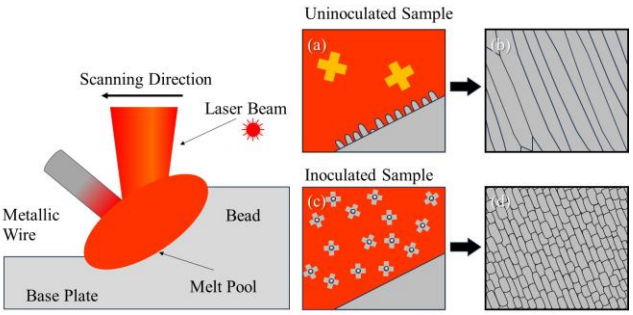


図 1　レーザを熱源としたワイヤー式 DED における微細組織形成の模式図．ヘテロ凝固核粒子を接種していないワイヤー（(a)および(b)）および接種したワイヤー（(c)および(d)）による積層造形．

図 1 に，レーザを熱源としたワイヤー式 DED における微細組織形成の概略図を示す．ヘテロ凝固核粒子を接種していない従来の積層造形では，溶融池（メルトプール）での均質核生成には大きな過冷却が必要となるため，凝固は主にベースプレートおよび/またはビードからのエピタキシャル成長により生じる（図 1(a)）．ワイヤー式 DED プロセスによる大きな温度勾配と急速な冷却速度により，結晶は最大の温度勾配方向（走査方向に向かってやや傾いた

積層方向）に沿って急速に成長し，最終的に柱状晶構造が形成される（図 1(b)）．これに対し，ヘテロ凝固核粒子を接種した積層造形では，臨界核生成における過冷却が低減され，小さな過冷却で広範囲にわたって凝固が発生する（図 1(c)）．これにより，柱状晶の成長が抑制され，アスペクト比の小さい微細な等軸晶に近い結晶粒が形成される（図 1(d)）．

３．実験方法

３・１　素材

Al-5mass％Ti-1mass％B 結晶粒微細化剤を添加し，Ti 濃度を 0.5mass％としたヘテロ凝固核粒子接種 A7003 アルミニウム合金，また比較材として Ti 濃度を 0.01 質量％にまで減らした非接種合金を溶製した．半連続鋳造により製造した Φ 90 mm のビレットに 460℃で 8 時間の均質化処理を施した後，押出し温度 400℃，押出し速度 1 m/min にて Φ 25 mm まで加工した．この押出し加工材を長さ 130 mm の寸法に切断し，引抜き加工にて Φ 1.2 mm のワイヤーを製造した．製造したワイヤーの外観図を図 2 に示す．また，ビレットの組成を表 1 に示す．

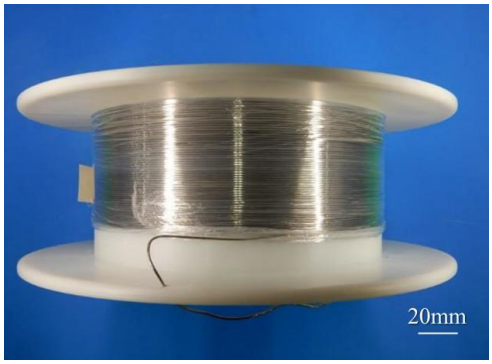


図 2　作製した A7003 合金ワイヤーの外観写真．

表 1　非接種および接種ビレットの化学組成(mass%).

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	V	Al
未接種材	0.06	0.09	0.14	<0.01	0.7	<0.01	5.7	0.01	0.15	<0.01	Bal.
接種材	0.14	0.24	<0.01	0.28	0.6	<0.01	5.5	0.23	0.13	<0.01	Bal.

３・２　ワイヤー式 DED による造形

図 3 に模式図を示す三菱電機製の試作型ワイヤー式 DED 装置 [3]を用い，試料の造形を実施した．この装置は，波長 1070 nm，最大出力 2000 W の連続波ファイバーレーザを装備している．金属ワイヤーはベースプレートに対して 45°の角度で供給され，アルゴン(Ar)シールドガスにより，酸化を防止している．造形中のワイヤー供給方向は造形物の品質に影響を与えることが知られており，本研究では図 3 に示すように，-x 方向に沿って前方から供給する方法を採用した．

この装置を用い，非接種および接種ワイヤーを素材とし，長さ 70 mm，高さ 50 mm および幅 3 mm の壁形状の試料を造形した．この時の製造条件は，レーザ出力 2000 W，走査速度 300 mm/min およびワイヤー送り速度 833 mm^3/min であり，この組み合わせは，接種の有無に関わらず，ビード全体で滑らかなシングルビードが形成可能な最適パラメータの 1 つである．なお，z ピッチは 0.65 mm，Ar ガス流量は 10 L/min とした．

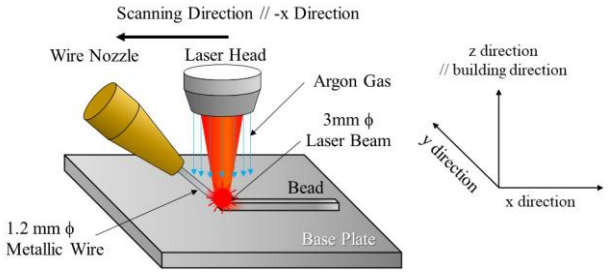


図 3　使用したワイヤー式 DED 装置の模式図と座標系．

３・３　造形体の評価

試料内部の欠陥をマイクロフォーカス X 線装置（島津製作所製 InspeXio SMX-225CT）を用いた X 線コンピュータ断層撮影（X 線 CT）により評価した．次に，ヘテロ凝固核粒子の接種が結晶粒構造に及ぼす影響を調べるため，走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL, JSM7100F)と EBSD カメラ(AMETEK，Orion)を用い，ステップサイズ 0.1μm で電子線後方散乱回折（EBSD）観察を行った．得られたデータに基づき，OIM Analysis Ver 9 の解析ソフトウェアを用い，結晶粒径を解析した．

ヘテロ凝固核粒子の接種が造形体の引張特性に及ぼす影響を調べるため，図 4(a)に示すように，6 つの引張試験片（ベースプレートに対して垂直方向が 3 つ，平行方向が 3 つ）を厚さ方向の中央部で切り出した．引張試験片の形状と寸法を図 4(b)に示す．V1，V2 および V3 はベースプレートに対して垂直な引張試験片であり，中心引張軸は造形した壁形状試料の側面からそれぞれ 10 mm，18 mm および 26 mm の位置である．一方，H1，H2 および H3 は，ベースプレートに対して平行な引張試験片であり，中心引張軸はベースプレートからそれぞれ 34mm，25mm および 16mm の位置である．これらの試験片を用い，クロスヘッド速度 6.6mm/min にて引張試験を実施した．

４．実験結果

４・１　造形性に及ぼすヘテロ凝固核粒子接種の効果

図 5(a)および(b)は，それぞれ非接種および接種ワイヤーを用いて造形した壁形状試料の X 線 CT の結果である．非接種試料では，図 5(a)の赤円で示されているように，レーザ走査の端に亀裂が見られた．一方，図 5(b)に示すように，接種試料では大きな亀裂は見られなかった．このように，ヘテロ凝固核粒子を接種することで，ワイヤー式 DED においても成形性を向上させ，欠陥の発生を抑制することができることを見出した．

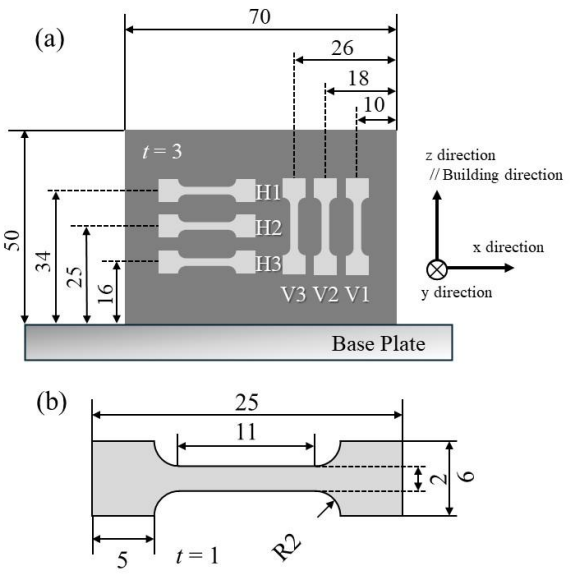


図 4　(a)引張試験片の切断位置．(b)引張試験片の形状と寸法．

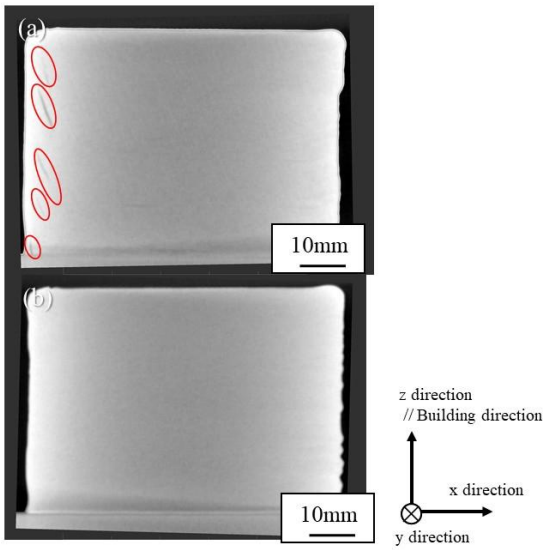


図 5　(a)非接種および(b)接種ワイヤーを用いて造形した壁形状試料の X 線 CT 像．

4・2　結晶粒組織に及ぼすヘテロ凝固核粒子接種の効果

壁形状試料の x-z 平面における逆極点図（IPF マップ）を図 6 に示す．図 6(a)，(b)，(c)および(d) は，それぞれベースプレートから 5 mm，9 mm，38 mm および 45 mm の位置で観察した非接種試料の，図 6 (e), (f), (g)および(h) は，それぞれベースプレートから 6 mm，11 mm，38 mm および 41 mm の位置で観察した接種試料の IPF マップを示す．非接種試料では，ベースプレートからの抜熱によって生じた積層方向に沿った大きな <001> 配向の結晶粒に加え，ベースプレートと試料表面からの抜熱の重畳によって生じた <110> 配向の結晶粒が観察された．一方，接種試料では，微細な柱形晶とやや細長い等軸晶の 2 種類の結晶粒が交互に観察された．

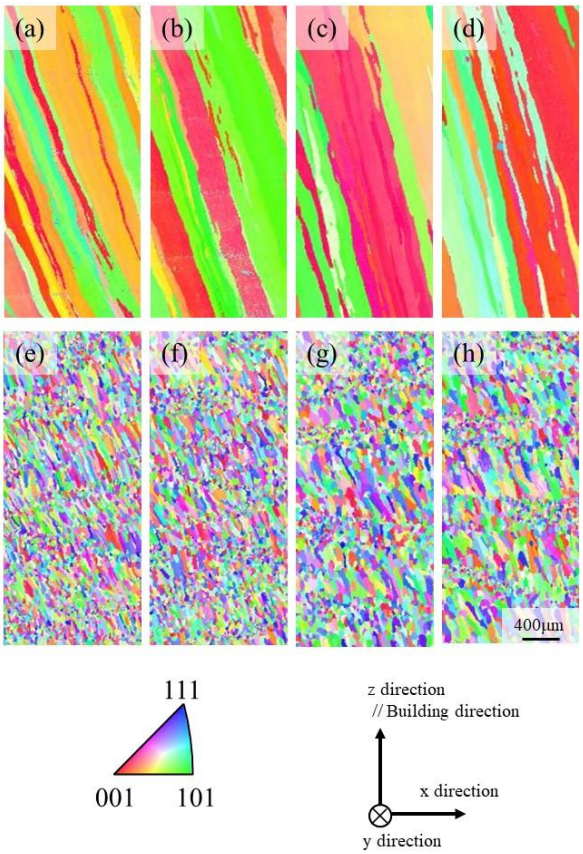


図 6　ベースプレートから(a)5 mm，(b)9 mm，(c)38 mm，(d)45 mm，(e)6 mm，(f)11 mm，(g)38 mm および(h)41 mm の位置で観察した(a-d)非接種試料および(e-h)接種試料の x-z 平面上の IPF マップ．

非接種試料および接種試料の各位置における結晶粒径分布を図 7(a)および(b)に示す．この図から，接種試料の結晶粒は，非接種試料の結晶粒よりも，はるかに微細であることが確認できる．さらに，非接種試料では，結晶粒径は位置によって変化するが，ヘテロ凝固核粒子を接種した接種試料では位置による変化が小さい．ベースプレートから 5 mm，9 mm，38 mm および 45 mm の位置における非接種試料の平均結晶粒径は，それぞれ 542 μm，654 μm，555 μm および 530 μm であり，高さによる系統的な変化は観察されなかった．一方，接種試料のベースプレートから 6 mm，11 mm，38 mm および 41 mm の位置における平均結晶粒径は，それぞれ 41.3 μm, 42.7 μm, 49.7 μm および 55.4 μm であり，結晶粒径は積層が進むにつれて（造形高さが増加するにつれて）増加することがわかった．このように，ヘテロ凝固核粒子の接種は，より均一な微細組織の実現に寄与できる．

4・3　機械的性質に及ぼすヘテロ凝固核粒子接種の効果

図 8(a)および(b)は，それぞれベースプレートに垂直（積層方向）に引張試験を行った垂直試験片(V1～V3)およびベースプレートに平行（走査方向）に引張試験を行った水

平試験片(H1～H3)の公称応力-公称ひずみ曲線を示す．図8(a)に示すように，積層方向に引張試験を行った場合，ヘテロ凝固核粒子の接種により，流動応力が増加することがわかった．ヘテロ凝固核粒子の接種によって微細な材料組織を有するアルミニウム合金が，より高い強度を示すことはよく知られており，本研究でも同様の傾向が観察された．また，ヘテロ凝固核粒子を接種した V1～V3 試験片の引張強度が非接種試料の引張強度よりもはるかに高くなっていた．さらに，図 8(b)に示すように，走査方向に沿って引張試験を実施した試験片では，非接種試料の破断伸びは試料の切断位置によって大きく変化した一方，接種試料においては，試料の切断位置に関わらず高い破断伸びを示した．

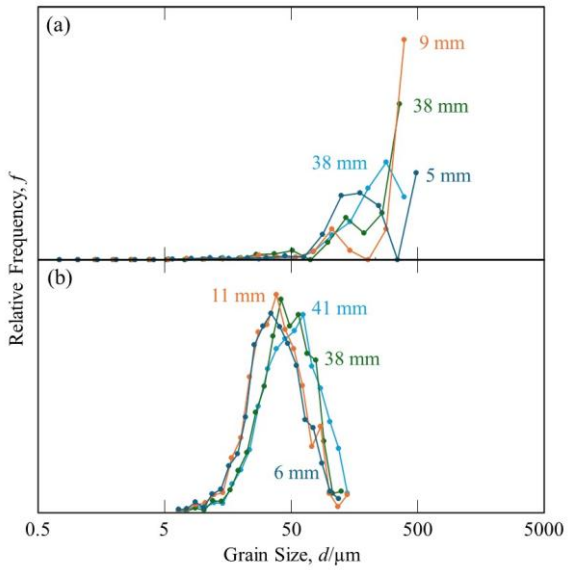


図 7　(a)非接種試料および(b)接種試料の各位置における結晶粒径分布．

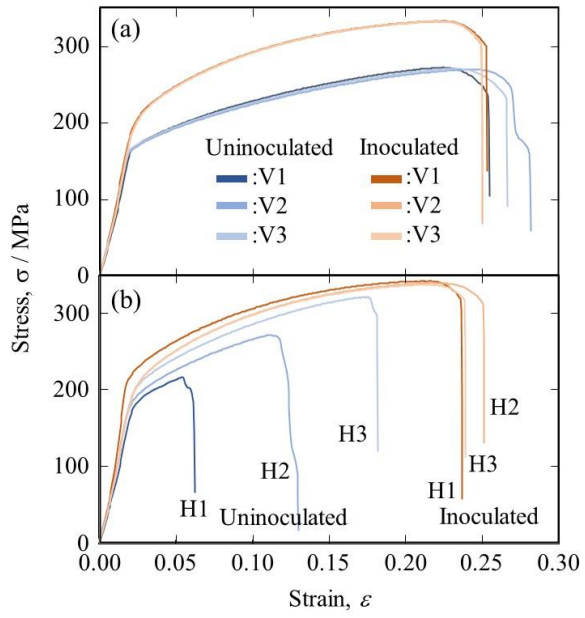


図 8　(a)造形方向(V)および(b)走査方向(H)に沿って実施した引張試験片の公称応力-公称ひずみ曲線．

図 8 に示した公称応力-公称ひずみ曲線から引張強度，0.2%耐力および破断ひずみを評価し，その結果をそれぞれ図 9(a)，(b)および(c)に示す．図 9(a)に示すように，非接種試料の引張強度は，引張方向と切断位置の両方によって変化した．一方，接種試料では試験方向と切断位置に関係なく，一貫して高い引張強度を示した．これは，ヘテロ凝固核粒子の接種により，積層方向と積層位置に関係なく，高い引張強度を持つ アルミニウム部品の造形が可能になることを示している．

図 9(b) に示すように，非接種試料の 0.2%耐力は，試験方向と切断位置によって変化するものの，接種試料では，全ての条件でほぼ一定の 0.2%耐力を示している．このように，ヘテロ凝固核粒子を接種することで，積層方向や積層位置に関係なく，一貫して高い 0.2%耐力を持つ部品の製造が可能になる．

図 9(c)に示すように，非接種試料の破断ひずみは試験方向に大きく依存した．特に，走査方向に沿って引張試験を実施した試料（H1，H2 および H3）では，切断位置によって破断ひずみに大きな差があり，最終造形位置に近い上部領域に向かって伸びが減少した．一方，接種試料では，試験方向や切断位置に関係なく，高い伸びを示した．これらの結果は，ヘテロ凝固核粒子を接種することで，造形全体にわたって安定した機械的性質が得られることを示している．

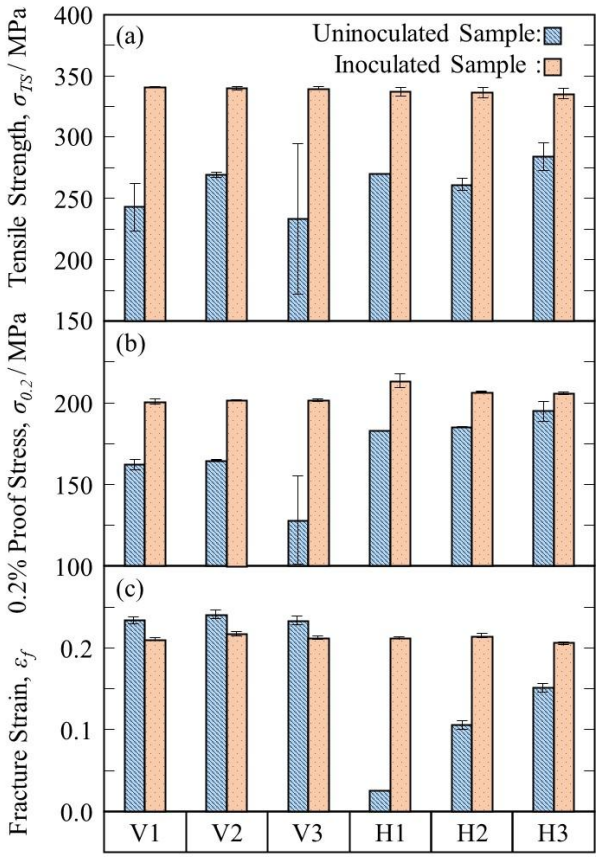


図 9　公称応力-公称ひずみ曲線から評価した(a)引張強度，(b)0.2%耐力および(c)破壊ひずみ．

これらの結果から，ヘテロ凝固核粒子を接種することによって，ワイヤー式 DED における成形性が向上し，微細な等軸粒の形成が促進されることが明らかになった．その結果，積層造形体の機械的性質が向上するとともに，造形方向や造形位置に影響されない安定した強度が得られることが見いだされた．

５．考察

上記，造形性，結晶組織および機械的性質の改善は，接種試料に存在するヘテロ凝固核粒子に起因すると考えられる．そこで，以下ではヘテロ凝固能について考察する．

造形試料におけるヘテロ凝固核粒子を SEM により観察した．結果を図 10(a)に示す．図 10(b)に示すように，造形後の試料にて観察されたヘテロ凝固核粒子中にアルミニウム，チタンおよびジルコニウムが検出された．図 10(c)～(f)は，それぞれ Al，Ti，Zr および B 像である．20 個の粒子に対して定量分析したところ，Ti:Zr のモル比は 90:10 から 72:28 の範囲であり，平均は 8:2 であった．このように，ヘテロ凝固核粒子は，$Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$なる組成を持ち，Zr 置換量 x がおよそ 0.2 の金属間化合物であることが見いだされた．

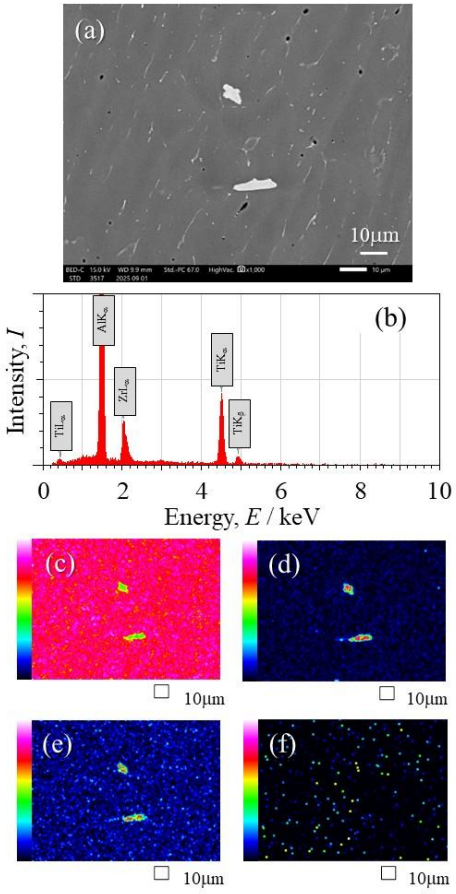


図 10　(a)造形体中のヘテロ凝固核粒子の SEM 像．(b)EDS 分析の結果．EDS 分析によって得られた(c)Al，(d) Ti，(e)Zr および(f)B 像．

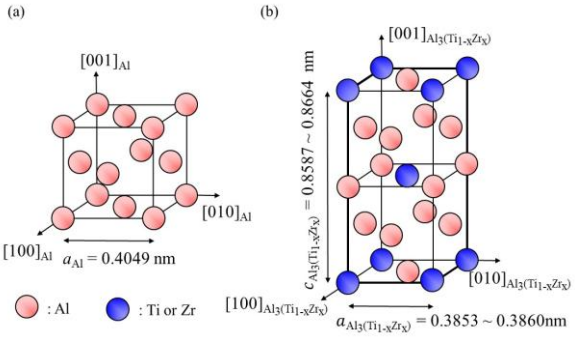


図 11　(a)Al および(b)$Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$の結晶構造．

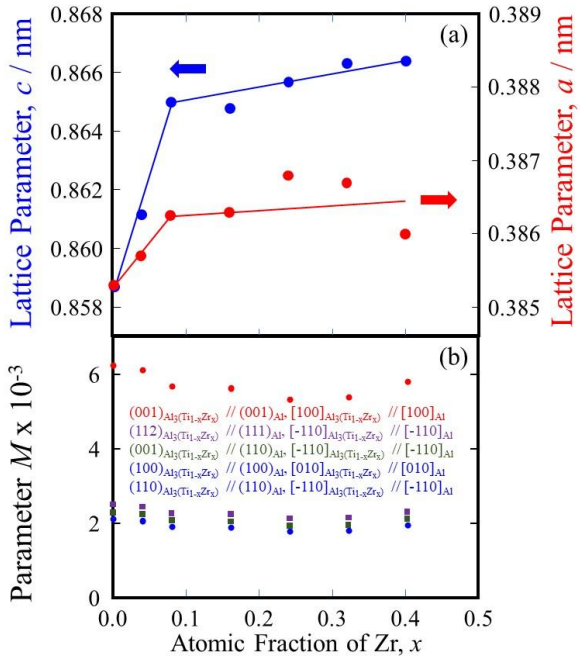


図 12　(a) $D0_{22}$ 構造を持つ $Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$相の格子定数 *a* と *c* の Zr 置換量 x 依存性．文献 4 に掲載された値を元に作図．(b) 種々の結晶学的方位関係における $Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$相と Al の融点での *M* 値．

そこで，$Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$ と Al の格子マッチングを検討する．図 11(a)に fcc 構造を有する Al の，図 11(b)に $D0_{22}$ 構造を有する $Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$の結晶の模式図と格子定数を示す．$Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$の格子定数 *a* および *c* は，Zr 置換量 x に依存し，Karpets ら [4]の報告した値を図示したものが図 12(a)である．格子定数 *a* と *c* は Zr の置換によって急激に増加するが，Zr 置換量 x が 0.08 を超えると増加は緩やかになる．

$Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$の格子定数は Al_3Ti のそれに近いため，Al_3Ti と Al との間で報告されている結晶学的方位関係が，$Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$と Al との間でも形成すると考えられる．それらを図に示したものが図 13 である．$(001)_{Al3(Ti1-xZrx)}$ 面の原子配列と $(001)_{Al}$ 面の原子配列，$(100)_{Al3(Ti1-xZrx)}$ 面の原子配列と $(100)_{Al}$ 面の原子配列，$(110)_{Al3(Ti1-xZrx)}$ 面の原子配列と $(110)_{Al}$ 面の原子配列，$(001)_{Al3(Ti1-xZrx)}$ 面の原子配列と $(110)_{Al}$ 面の原子配列および $(112)_{Al3(Ti1-xZrx)}$ 面の原子配列と $(111)_{Al}$ 面の原子配列を重ね合わせた図を，それぞれ．図

13(a)～(e)に示す．これらの結晶学的方位関係における格子マッチングを検討してみよう．この格子マッチングを評価する指標の一つに，

$$M = \varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + \frac{2}{3}\varepsilon_x\varepsilon_y \qquad (1)$$

により求められるパラメータ M がある [5]．ここで，ε_x および ε_y は主軸ひずみである．パラメータ M は，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しており，パラメータ M の値が小さい界面ほど，その方位関係が出現しやすい．したがって，パラメータ M の値が小さい物質ほどヘテロ凝固核として有効に働くと判断する．

$D0_{22}$ 構造の $Al_3(Ti_{0.84}Zr_{0.16})$ 相の 20 ℃，600 ℃および 700 ℃ での格子定数は，それぞれ a = 0.3863 nm，c = 0.8648 nm，a = 0.3893 nm，c = 0.8714 nm および a = 0.3898 nm，c = 0.8726 nm であると報告されている [4]．これらの値を図 14 に示す．この図に Al の格子定数および Al_3Ti の 格子定数 a と c の温度依存性も示す．ここで重要なことは，$Al_3(Ti_{0.84}Zr_{0.16})$の格子定数 a が Al_3Ti のそれよりも Al の格子定数に近いということである．これは，Ti よりも原子半径の大きい Zr によって Al_3Ti の Ti が置換されることで，格子が膨張するためである．図 12(a)に示すように，$Al_3(Ti_{0.8}Zr_{0.2})$相の格子定数は $Al_3(Ti_{0.84}Zr_{0.16})$相の格子定数とほぼ同じなので，$Al_3(Ti_{0.84}Zr_{0.16})$のデータを使用して，凝固温度でのヘテロ凝固核サイト粒子と初晶との格子マッチングが評価できる．

図 12(a)と図 14 のデータを組み合わせることで，$Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$の融点における M 値の Zr 置換量 x 依存性が計算でき，その結果を図 12(b)に示す．予想通り，M 値は Zr 置換量 x によって変化する．詳細は省くが，接種ワイヤー中の $Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$の Zr 置換量 x は 0.2 であった．M 値はこの点付近で最小値となっており，ワイヤー中に存在する $Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$は高いヘテロ凝固能を有することがわかった．

６．結び

ヘテロ凝固核粒子を接種した A7003 合金ワイヤーを製造し，レーザを熱源としたワイヤー式 DED による造形に供した．ワイヤー中に存在する $Al_3(Ti_{1-x}Zr_x)$ ヘテロ凝固核粒子は高いヘテロ凝固能を有し，クラック発生の抑制，組織の微細化と等軸晶化が実現できることを見出した．さらに，ヘテロ凝固核粒子の接種により，機械的性質は大幅に改善され，造形方向や造形位置に影響されず，安定して高い強度が得られることが見いだされた．

謝　辞

本研究は，公益財団法人天田財団の 2022 年度 重点研究開発助成の支援を受けて実施されたものです．また，研究実施にあたり，株式会社 UACJ，ヤマハ発動機株式会社および三菱電機株式会社のご協力を得ました．ここに謝意を表します．

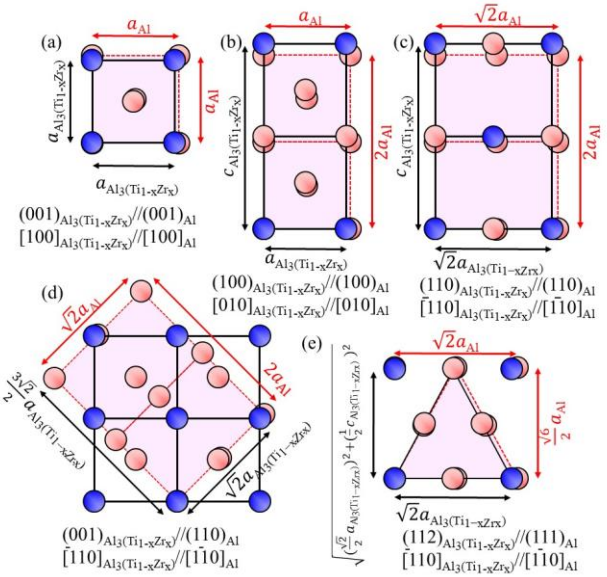


図 13　(a)$(001)_{Al3(Ti1-xZrx)}$面の原子配列と$(001)_{Al}$面の原子配列，(b)$(100)_{Al3(Ti1-xZrx)}$面と$(100)_{Al}$面，(c)$(110)_{Al3(Ti1-xZrx)}$面と$(110)_{Al}$面，(d)$(001)_{Al3(Ti1-xZrx)}$面と$(110)_{Al}$面および(e)$(112)_{Al3(Ti1-xZrx)}$面と$(111)_{Al}$面を重ね合わせた図．

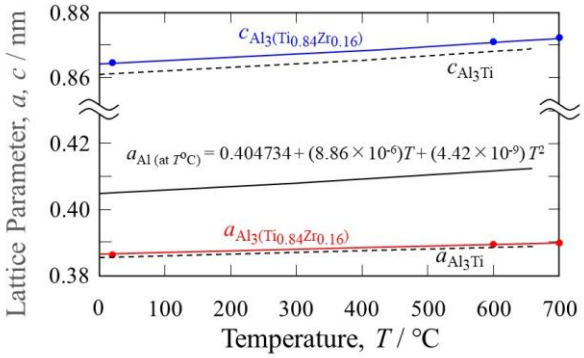


図 14　Al，$Al_3(Ti_{0.84}Zr_{0.16})$および Al_3Ti の格子定数 a と c の温度依存性．$Al_3(Ti_{0.84}Zr_{0.16})$相のデータ点は，Karpets らの文献 4 から引用．

参考文献

1）神尾彰彦: 鋳造工学, 68-12 (1996), 1075.
2）渡辺義見・佐藤雅史・知場三周・佐藤尚・佐藤直子・中野禅・鈴木進補: レーザ加工学会誌, 26-1 (2019), 46.
3）D. Morita・N. Sumi・T. Sakata・S. Takushima・T. Matozaki・T. Yuzawa・R. Morita: The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 137 (2025), 5983.
4）M.V. Karpets・Y.V. Milman・O.M. Barabash・N.P. Korzhova・O.N. Senkov・D.B. Miracle・T.N. Legkaya・I.V. Voskoboynik, Intermetallics, 11 (2003), 241.
5）加藤雅治: 鉄と鋼, 78-2 (1992), 209.