



特集記事・2

積層造形最前線

電子ビームを用いた粉末床溶融結合方式の 金属積層造形技術

—金属粉末の“スモーク”とメルトプールの動的挙動と凝固形態

Powder Bed Fusion Type Metal Additive Manufacturing Technology
Using Electron Beam

— Metal Powder “Smoke” and Dynamic Behavior and Solidification Morphology of Melt Pool

千葉晶彦

Akihiko Chiba

東北大学

金属材料研究所

教授

1 はじめに

粉末床溶融結合方式 (Powder bed fusion type) の金属積層造形技術 (PBF-MAM) には、熱源に電子ビーム (EB) を使用するものとレーザー (LB) を使用するタイプがある。いずれのタイプも金属粉末の薄い層を溶かして一層一層積層し機械部品などを製造する。熱源の照射条件 (エネルギー密度、走査速度、走査間隔など) や走査パターンを最適化することで、メルトプールの固液界面に形成する温度勾配 (温度場)、凝固速度 (組成場)、熱流束 (温度場)、濃縮溶質分布 (組成場)、メルト流速 (温度場・組成場) などを広い範囲で変化させることが可能である。金属組織の単結晶化や多結晶化などの組織制御^{1,2)} の可能性について注目されているが、熱源の高速走査によって得られる超高速凝固による溶質トラッピング (固液界面が平滑界面となる絶対安定条件)³⁾ が発現することで“無偏析過飽和固溶体”を実現させ得る新規な凝固プロセスとしての可能性も注目に値する^{4,5)}。

PBF-MAM技術を凝固学的視点から俯瞰すると、一度に大量の溶湯を作り込む伝統的な鑄造技術とは異なり、メルトプールという局所領域で起こる溶融凝固プロセスを2次元から3次元に逐次的 (incremental) に積み重ねる逐次鑄造 (incremental casting) 技術として捉えることができる。これまでの金属加工プロセスにはない新規な金属加工プロセスであると言える。その意味からも、EBやLB照射による合金粉末の溶融凝固プロセス、特にメルトプールで生じる溶融凝固現象—“マイクロ鑄造凝固学”—についての理解を深めることが必要である。

そこで、本稿では、粉末床溶融結合方式の電子ビーム積層造形 (powder bed fusion electron beam melting; EBM) 技術の最も基本となる要素技術と考えられる金属粉末技術について、EB照射による金属粉末の“スモーク”について取り上げる。次に、パウダーベッドの溶融によって形成されるメルトプールの動的挙動に関して、レーザー積層造形 (powder bed fusion selective laser melting; SLM) との比較において解説を行う。最後に、EBとLBのメルトプールの動的挙動がそれらの凝固形態にどのような違いを及ぼすかについて解説を行い、EBMの特徴について浮き彫りにする。

2 金属粉末の“スモーク”

EBMではパウダーベッドの溶融プロセスの前にパウダーベッドの予備加熱を行なう。これは、EBを加熱されていないパウダーベッドに照射すると粉末が溶融する前に飛散して煙状に舞い上がり (これを“スモーク”と呼んでいる)、パウダーベッドが消失して正常な造形ができなくなるためである。EB照射により金属は溶融するものと思われているが、これは“バルク”金属の場合であり、金属粉末の場合は溶融せずに、飛散して“スモーク”となる。したがって、EBMの最も根源的な技術課題は、この“スモーク”発生を制御する材料技術を開発することであると言っても過言ではない。

本章では、このスモーク発生の原因である金属粉末粒子表面の電気的性質について調べた結果を紹介し、スモーク発生制御を可能とする材料技術開発の端緒を見出す。その前にスモーク現象について簡単に説明する。

2.1 スモーク発生

図1は予備加熱をしていないパウダーベッドに電子ビームを照射してスモークが発生する様子を撮影した動画のスナップショットである。スモークが発生する直前(図1(a))と直後(図1(b)および図1(c))のパウダーベッド表面を示している。SUS304製のベースプレートに敷かれた $100\mu\text{m}$ 厚さのパウダーベッドが煙上に飛散する(図1(b))。これは、EBを予備加熱していない室温のパウダーベッドに照射すると、

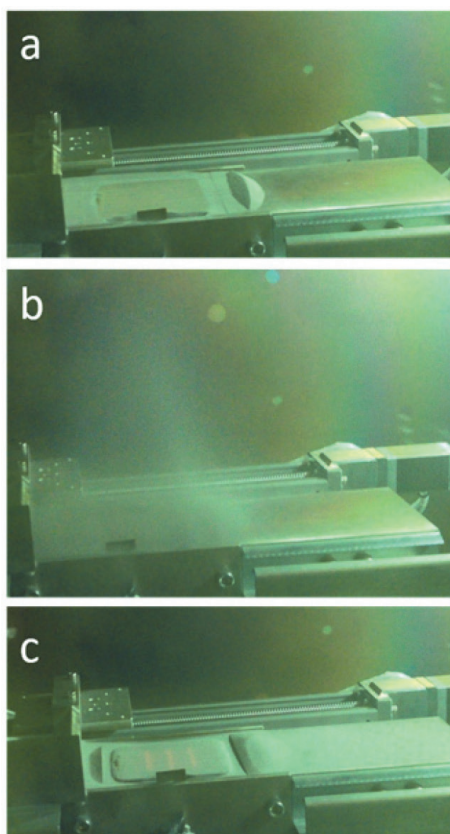


図1 EBM装置の予備加熱していないパウダーベッドにEB照射する(a)直前、(b)(c)直後の写真。(b)EB照射後にスモークが発生する様子が観察される(Online version in color.)

個々の粉末粒子は負に帯電し、粉末同士が静電気力(クーロン斥力)により煙状に“飛散”する現象であると考えられる。実用的には、このスモークを回避する方法としてパウダーベッドを加熱する手法が採用されている。金属合金種によるが、実用的なチタン合金で 700°C 以上、ニッケル基の耐熱合金で 1050°C 程度に予備加熱することでスモークを回避できることが経験的に知られており、現在のEBM装置ではこのようなパウダーベッドの予備加熱によるスモークの発生を回避する手法が一般的となっている。

2.2 金属粉末の電気的特性

EBMでは負の電荷を持つ電子ビームを金属合金のパウダーベッドに照射するプロセスであり、電荷を持たない電磁波であるレーザー照射とはこの点が根本的に異なる。電気的に中性であるパウダーベッドに負の電荷を照射することによりパウダーベッドに電荷が蓄積されて発生するのがスモークであると考えられるが、本節では電子ビーム照射による金属粉末にどのようにして電荷が蓄積され、スモークを発生させるかについて考える。そのために、金属粉末の電気的特性について知る必要がある。

2.2.1 合金粉末の直流電気抵抗の温度依存性⁶⁾

図2は、インコネル718合金のバージンおよびボールミル処理(10, 30, および60分)プラズマアトマイズ(PA)粉末の直流(DC)電気比抵抗が、室温と 800°C の間の加熱および冷却中にどのように変化するかを示している。室温では、バージン粉末の電気比抵抗は高く、絶縁体(誘電体)や半導体の電気比抵抗に匹敵する。この高い電気比抵抗は、 Cr_2O_3 から構成される表面酸化皮膜を介して隣接する粉末粒子間の間接的な接触に起因する。温度が上昇するにつれて、バージン粉末の電気比抵抗が低下し、 $10^{-4}\Omega\cdot\text{m}$ のオーダーに収束する。この比抵抗値は金属的な電気伝導に相当し、粉末の電

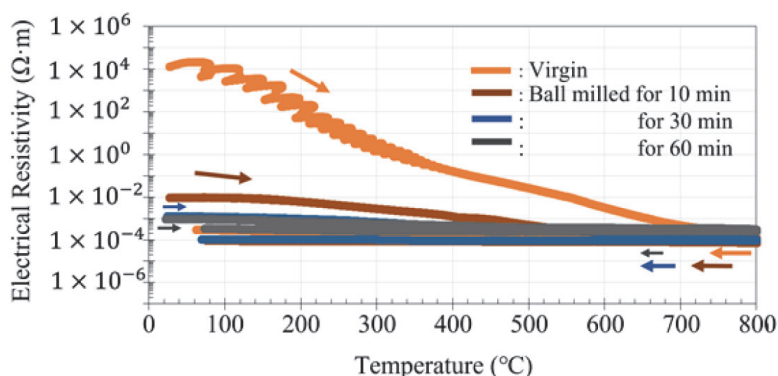


図2 室温(23°C)と 800°C の間の加熱(→)および冷却(←)中のバージンおよびボールミル(10, 30, および60分)インコネル718 PA粉末の直流(DC)電気比抵抗の変化⁶⁾(Online version in color.)

気伝導は、温度上昇に伴い絶縁体（半導体）から金属に転移することを示唆する。酸化物（絶縁体）の電気比抵抗は加熱すると減少するが、金属の電気比抵抗は反対に増加する。したがって、バージン粉末の電気比抵抗の低下は、主に、金属粉末粒子のバルク特性ではなく、 Cr_2O_3 から構成される表面酸化皮膜の特性に起因すると考えられる。しかし、 800°C で1時間保持した後、室温まで冷却すると、バージン粉末の比抵抗はわずかに増加するだけで、室温に戻った後も $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ のオーダーのままである。この値は、加熱されていないバージン粉末よりも8桁低い値であり、加熱曲線と冷却曲線は大きなヒステリシスを示す。これは、表面酸化皮膜の熱的安定性が弱いことを示している。表面酸化皮膜は加熱により不安定になり、絶縁体から金属的な電気特性に変化することを示唆する。

一方、ボールミル処理（10分）粉末の室温の直流電気比抵抗は、加熱前のバージン粉末のそれよりも6桁低く、30分および60分のボールミル処理粉末の場合は、室温の比抵抗はさらに7桁低下して $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ のオーダーになる。この大幅な比抵抗の低下は、モット絶縁体として知られる3d遷移金属元素のCrの酸化物（ Cr_2O_3 ）の金属-絶縁体転移を彷彿とさせる^{6,7)}。これらの実験結果から、粉末のボールミル処理は表面酸化皮膜の電気伝導率を高めると結論付けられる。これらの結果の詳細については、文献6)を参照していただきたい。

2.2.2 合金粉末の交流インピーダンスの温度依存性とパウダーベッドの等価回路

図3は、図2と同じインコネル718合金PA粉末の、室温（RT）、 50°C 、 100°C 、 200°C から 100°C 間隔で 800°C までの温度での交流インピーダンス測定結果（ナイキスト線図）を示したものである⁶⁾。室温から 200°C までは半円状のナイキスト線図が得られることが分かる。

半円状のナイキスト線図を以下の式（1）（Cole-Cole緩和型）にフィットさせることで、等価回路と各抵抗成分とキャパシタ成分の温度変化を求めることができる。

$$Z = R_{\text{metal}} + \frac{R_{\text{oxide}}}{(1 + (i\omega R_{\text{oxide}} C_{\text{oxide}}))^p} = Z' - iZ'' \dots\dots\dots (1)$$

図4に、例として、室温（図4（a））と 200°C （図4（b））でのナイキスト線図に式（1）をフィットさせた結果を示してい

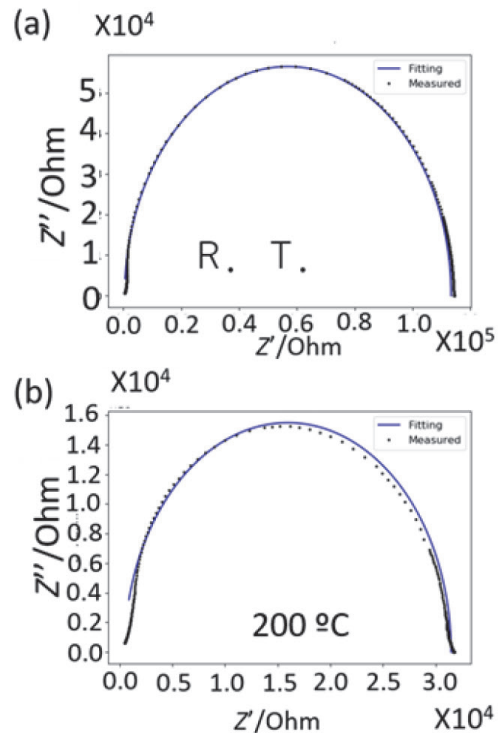


図4 インコネル718合金粉末の室温（RT）と 200°C でのナイキスト線図のCole-Cole フィット (Online version in color.)

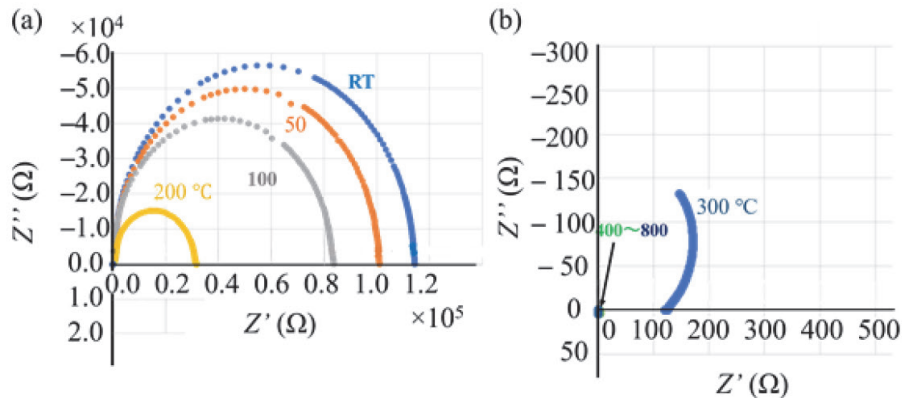


図3 インコネル718合金PA粉末の交流インピーダンスのナイキスト（Cole-Coleプロット）線図。(a) 室温（RT）、 50°C 、 100°C 、 200°C 。(b) 300°C 、 400°C から 100°C 間隔で 800°C ⁶⁾ (Online version in color.)

る。この図より、実測されたナイキスト線図は式 (1) に良くフィットする。この場合は、等価回路として、図6 (b) に示すように、合金粉末の表面酸化物の抵抗 (R_{oxide}) とキャパシタ (C_{oxide}) の並列回路が合金粉末のバルクの電気抵抗 (R_{metal}) と直列に結合した回路として表現することができる。

2.2.3 力学的刺激を受けた合金粉末の交流インピーダンス変化とその温度依存性

ボールミル処理 (10, 30, および60分) 粉末のナイキスト線図を図5に示す⁶⁾。すべてのボールミル処理粉末について、ナイキスト曲線は縦軸の原点の下に表示される。これは、容量性リアクタンス成分 (キャパシタンス) が消失し、誘導性リアクタンス (インダクタンス) 成分に変化したことを示している。これは、前項の直流電気抵抗測定の結果においても、3d遷移金属元素であるCrの表面酸化皮膜 (Cr_2O_3) が、ボールミル処理により力学的な刺激を受けることで絶縁体 (誘電体) から金属に転移するとことに対応している。さらに、10分間ボールミル処理した粉末 (図5 (a)) では、温度が室温から800℃に上昇するにつれて、ナイキスト曲線は水平方向に原点に向かって移動し (←)、温度が上昇するにつれて抵抗成分が小さくなる。30分と60分のボールミル処理粉末 (図5 (b), (c)) では、ナイキスト曲線の形状は、ボールミル処理時間が10分の粉末の場合とほぼ同じである。ただし、ナイキスト曲線の位置は測定温度によってほとんど変化しない。つまり、ボールミル処理時間が長くなると、抵抗成分の温度依存性がなくなることを示している。

2.3 EB照射によるパウダーベッドのスモーク発生とその抑制

スモーク発生を制御することにより、EBM技術のプロセスウインドウを飛躍的に拡大させる効果が期待できる。本節では、EB照射によるパウダーベッドの電荷の蓄積 (帯電) と放電のメカニズムについて考え、スモークを抑制するためのEBMのプロセス条件と粉末特性を含む材料技術の最適化の

指針について考える。

2.3.1 EBMシステムの等価回路の構築

図6に前節の電気抵抗とインピーダンス測定により得られた合金粉末の等価回路をパウダーベッドに適用して、EBMの基本システム (電子ビーム/パウダーベッド/ベースプレート) の等価回路を示した。図6 (b) の等価回路に基づいてEB照射によるスモーク発生と抑制について考えると、スモーク発生は合金粉末表面酸化皮膜の容量成分 (C_{oxide}) がEBの負電荷を蓄積する場合に起こると考えられる。しかし、容量成分 (C_{oxide}) が消失している場合はEBの負電荷は蓄積されず、図6 (a) に示すようにパウダーベッドにEBが照射されても、スモークが発生しないでパウダーベッドが加熱溶融される。

2.3.2 パウダーベッドに蓄積される電荷 Q とスモーク発生条件

図6 (b) に示す等価回路において、 $R_{oxide} \gg R_{metal}$ の条件が成り立つ場合は、粉末粒子のバルクの抵抗 (R_{metal}) とベースプレートの抵抗 (R_{BP}) がほぼ等しいと仮定してこれらに電極の

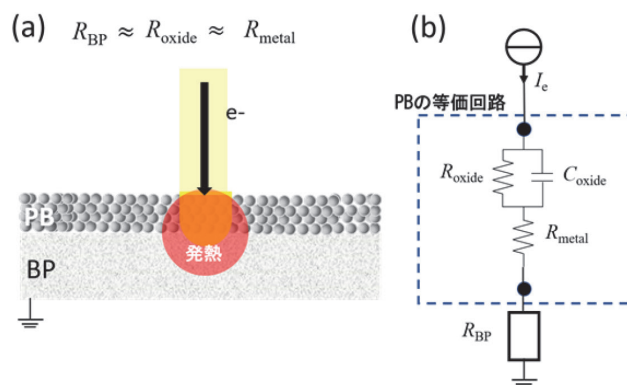


図6 ベースプレート上に積層した (a) パウダーベッド (PB)、および電子ビーム照射した際の、(b) 電子ビーム/パウダーベッド/ベースプレートシステムの等価回路。 R_{BP} はベースプレートの電気抵抗 (Online version in color.)

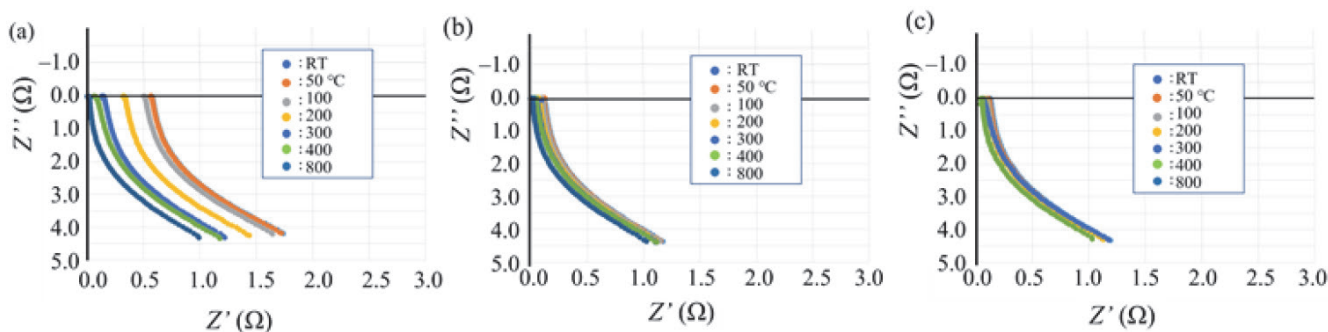


図5 室温 (23℃) および 50, 100, 200, 300, 400, 800℃でACインピーダンス法によって測定されたボールミル処理されたインコネル718 PA粉末のナイキスト線図: ボールミル処理時間 (a) 10分; (b) 30分; (c) 60分 (Online version in color.)

役割を担わせ、粉末表面の酸化皮膜が誘電体（コンデンサ）であると見做すと、時間 t におけるパウダーベッドに蓄積される電荷 Q は、以下の微分方程式の初期値問題を解くことによって求められる。

$$\frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{\tau} = I_e \quad \text{..... (2)}$$

$$Q(0) = Q_0 \quad \text{..... (3)}$$

ここで Q_0 は粉末粒子が初期に持っている電荷であり、 τ は時定数で、酸化皮膜からの電荷移動（放電）に要する時間であり、合金粉末の表面酸化皮膜の抵抗（ R_{oxide} ）とキャパシタンス C_{oxide} との積（ $\tau = R_{oxide} \cdot C_{oxide}$ ）で表される。 I_e はEB照射によってパウダーベッドに流れ込む電子の流れ（電流）である。Corderoらは、上記の初期値問題を解いて得られる $Q(t)$ より、予備加熱中にパウダーベッドの粉末に生じる最大電荷を求め、スモーク発生は以下の式が成り立つ場合であるとした⁸⁾。

$$\rho g \frac{4}{3} \pi R^3 < \frac{\pi R^2}{16 \epsilon_0} \left(J \eta \tau \left(\frac{1 - e^{-\frac{hD}{v\tau}}}{1 - e^{-\frac{T}{\tau}}} \right) \right)^2 f\left(\frac{h}{R}\right) \quad \text{..... (4)}$$

ここで、 g は重力加速度、 ρ は粉末の理論密度、 R は粉末の半径、 ϵ_0 は真空の誘電率、 J は電子ビームの電流密度、 η はエネルギー吸収効率、 τ は電荷の放電時間（時定数）、 D はEB径、 T はラスタ走査されるEBが最初の粉末の位置に戻るまでの時間（周期）である。 $f\left(\frac{h}{R}\right)$ は幾何学因子であり、 h は半径 R の粉末表面の酸化皮膜の厚さである⁹⁾。式（4）において、左辺は粉末粒子の重さであり、右辺は静電気力（クーロン力）であり、粉末に作用する静電気力が粉末の重さ以上となる条件がスモークの発生する条件であることを示している。式（4）より、ビーム条件として電子ビームの電流密度 J が大きいほど、EBの走査速度 v が小さいほど、EB径 D が大きいほど、 T が小さいほどスモークが発生し易い条件であることが分る（式（4）の右辺が大きくなる）。また、粉末条件として、密度 ρ が大きいほど、粉末径 R が大きいほど、粉末の時定数 τ が小さいほど、スモークが発生し難い（式（4）の左辺が大きくなり、右辺が小さくなる）条件であることが分る。また、時定数 τ がゼロであればスモークは発生しないと考えられる。

Corderoら⁸⁾はTi6Al4V合金粉末のEBM条件でスモークを発生させずに造形可能となる実際のビーム条件を式（4）に代入して、スモークが発生しない造形条件としての τ の値を求め、およそ0.5ns以下となることを示した。インコネル718合金PA粉末では、室温（RT）と200℃での τ を求めると、それぞれ、21.7ns、および7.04nsとなり、温度上昇とともに τ

の値は低下するが、スモークを回避できる0.5nsよりも大きい値である。このことより、 τ の値を低下させるための予備加熱温度は200℃では低すぎるということが理解される。2.2.1項で述べたように合金粉末の電気比抵抗は温度上昇とともに急激に低下する。インコネル718合金の場合は、700℃以上の温度での電気抵抗は金属的となる（すなわち比抵抗の温度依存性が負から正になる）。また、インピーダンス測定からも温度上昇とともに C_{oxide} が消失する。この場合は $\tau = R_{oxide} \cdot C_{oxide} = 0$ となり、式（4）から静電気力が粉末に働かずスモークが発生しないと予測できる。EBM造形において、スモーク発生を抑制するために予備加熱をするが、これは金属粉末の時定数 τ をゼロにすることでスモークの発生を抑止していると理解される。実際にこのインコネル718合金粉末でのEBM条件では予備加熱温度を950℃以上に設定しない場合は予備加熱中にスモークが発生し易いため、通常1000℃程度に予備加熱温度を設定して造形する。しかし、1000℃を超える温度では、粉末が焼結固化したり、高温に保持されたパウダーベッドからの輻射熱に起因する造形プロセスに様々な支障をきたしたりする要因となっており、粉末の予備加熱によらない材料技術の開発が急務である。この意味からも、2.2.3項で述べたボールミル処理による粉末の時定数 τ を低下（あるいは消失）させる方法は、予備加熱なしでもスモークを抑制する材料技術として有望である。

2.3.3 スモークテスト

図7は、予備加熱せずにインコネル718PAバージンパウダーで実行されたスモークテストの一連のスナップショットを示している⁶⁾。ビーム照射パルス周波数と滞留時間は、それぞれ100Hzと0.1msである。照射開始後約72.8msで粉末層にへこみが形成され（図7（b））、さらに17ms後（89.6msで；図7（c））に粉末は完全に飛散した。スモークが最初に観察されてから30ms後に粉末は完全に飛散した。スモークは310ms間続き、その後、粉末はステンレス鋼板の溝から完全に除去された（図7（h））。

図8は、予熱せずにボールミル処理（30 min）粉末で実行されたスモークテストの一連のスナップショットを示している⁶⁾。ここでは示していないが800℃で予熱したバージンパウダーのスモークテストと同様に、照射開始後約100 msで粉末床が赤くなり始め（図8（c））、150 msでメルトプールが形成された（図8（d））。メルトプールは、スモークを発生させることなく、スモークテストが終了するまで大きく広がり続けた。これは、予備加熱しなくても、ボールミル粉末を使用することでスモークを回避できることを示している。ボールミル処理粉末は、2.2.3項で述べたように、表面酸化皮膜の電気的特性が誘電体から金属に転移することにより、時定数 $\tau =$

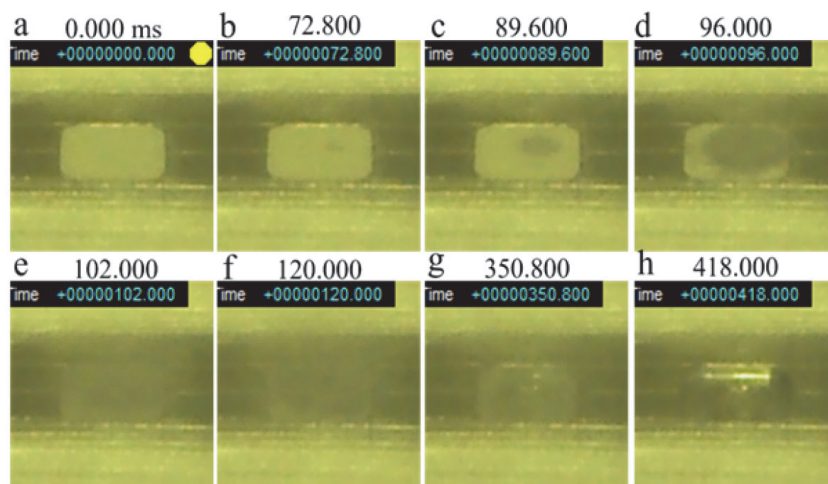


図7 22. 予熱なしで未使用のインコネル718合金PA粉末で実行されたスモークテストの一連のスナップショット：(a) 0 ms; (b) 72.8 ms; (c) 89.6 ms; (d) 96 ms; (e) 102ms; (f) 120ms; (g) 350.8ms; (h) 418ms。ビーム照射パルス周波数 (f_1) : 100 Hz; ビーム滞留時間 ($1/f_2$) : 0.1 ms; ビーム電流 (I) : 20 mA; ビーム径: 1.8mm (Online version in color.)

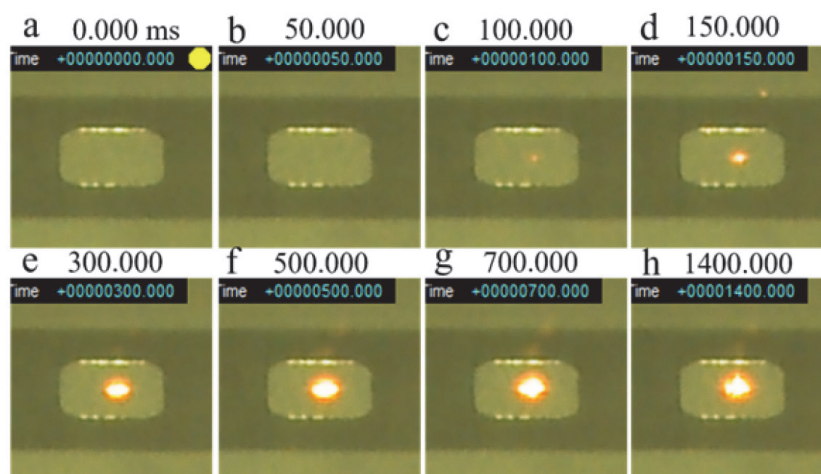


図8 23. 予熱なしでボールミル処理された (30 分) インコネル718合金PA粉末で実行されたスモークテストの一連のスナップショット：(a) 0 ms; (b) 50 ms; (c) 100 ms; (d) 150 ms; (e) 300 ms; (f) 500 ms; (g) 700 ms; (h) 1400 ms。ビーム照射パルス周波数 (f_1) : 100 Hz; ビーム滞留時間 ($1/f_2$) : 0.1 ms; ビーム電流 (I) : 20 mA; ビーム径 : 1.8mm (Online version in color.)

0となるためと考えられる。

TiAl合金粉末においても、同様なボールミル処理により時定数 $\tau = 0$ となり、スモークが回避できることが示されている⁹⁾。

これらの実験では、空气中でボールミル処理を行っており、粉末表面の酸化皮膜は化学的に安定な酸化皮膜のまま機械的な歪を受けている。ボールミル処理は、EBMプロセスでパウダーベッドを予熱することなくスモークを抑制する効果的な方法であることを実証している。

3 金属粉末の溶融—メルトプールの動的挙動観察

3.1 EB照射によるメルトプールの動的挙動

電子ビーム照射によるパウダーベッドの溶融挙動は、メルトプールの観察により把握できる。図9は1000℃付近の温度に予熱を行った粒度分布40~100 μm のインコネル718合金のパウダーベッド上を走査速度0.5m/s, 走査間隔0.2mm、ビーム径350 μm のEBを左から右方向に距離10mmの走査を行った際の高速カメラのスナップショットである。メルトプールの形状は高速溶接の際に認められる涙滴 (tear

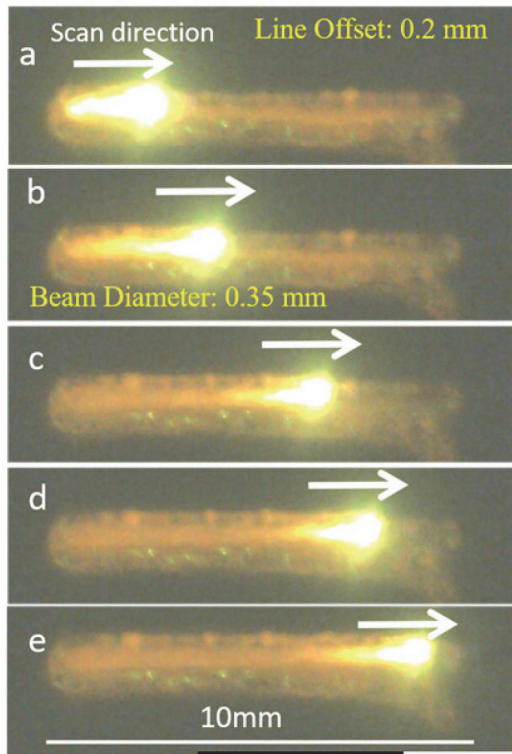


図9 EBMの移動するメルトプールの高速度カメラ像
(Online version in color.)

drop) 形状で、彗星のように進行方向に沿って反対向きに尾を引き、メルトプール中心部は長軸が進行方向に沿った涙滴形状を成したまま移動する。メルトプールに隣接するパウダーベッドからの粉末の巻き込みや、メルトプールからのスパッタ発生が無く、メルトプールの安定性は高いことが分る。一方、メルトプール中心部の温度を計測すると3000℃を超えており、数ミリ秒の間に予備加熱温度の1000℃から3000℃を超える温度に達して¹⁰⁾、予備加熱温度まで冷却される。この間、揮発性の高い低融点元素が合金粉末に含まれる場合は蒸発が問題となるが、数ミリ秒間の蒸発のため組成の変動は僅かである。

3.2 LB照射によるメルトプールの動的挙動

図10にSLMのメルトプールを観察した結果を示す。この図は、1気圧のアルゴンガス中でインコネル718合金粉末(粒度分布は10~50 μ m)のパウダーベッドを作りSLM造形した際に右からa, b, c, d, eの順に左側に移動するメルトプールを50,000コマ/秒の高速度カメラで撮影した際のスナップショット画像である。LBパワーは320Wで、走査速度700mm/sである。図10で高温部は白いコントラストであり、低温部ほど黒色コントラストになっている。LBが直接照射されている部分がメルトプールの芯部であり、最大温度に達している部分である。これを見ると、メルトプールの芯部は上

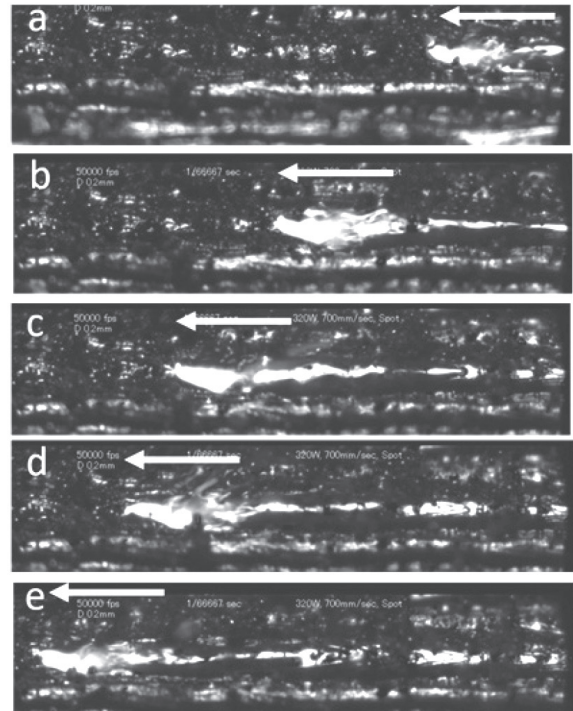


図10 SLMの移動するメルトプールの高速度カメラ像

表面に凹凸の窪みが生じて周辺に多数の液滴を跳ね上げ、スパッタとして飛散する。このスパッタには2つのタイプが観察される。一つはメルトプールからの溶融金属液滴が排出^{11,12)}されるタイプであり、二つ目はメルトプール周りの粉末粒子が排出^{10,13)}されるタイプである。メルトプールは移動に伴いながら形状を大きく変化させ、これらの二つのタイプのスパッタを排出飛散させながら移動する様子が観察される。

3.3 スパッタ発生機構

溶融金属液滴の排出によるスパッタは、メルトプールに働く蒸発反跳圧 (Vapor recoil pressure) がメルトプールの表面張力に打ち勝つことにより、メルトプール周縁 (rim) から発生する。蒸発反跳圧は、金属蒸気と大気 (雰囲気ガス) との間の相互作用によって引き起こされる通常の反作用力であり、以下の式で表される^{14,15)}。

$$p_{recoil}(T) = Ap_0 \exp \left[\frac{\Delta H_{LV}(T - T_V)}{RTT_V} \right] \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 p_0 、 ΔH_{LV} 、 T_V および R はそれぞれ雰囲気圧、気化潜熱、蒸気飽和温度 (沸騰温度)、ガス定数である。 A は一般に0.54とされる比係数であり、この意味するところは蒸発による反跳圧は液体表面上の平衡状態の蒸気圧 (飽和蒸気圧) の54%であると考えるところから来る。また p_0 は、真空プロセスであるEBMの場合は0.1Pa以下であり、SLMの場

合は0.1MPa (1気圧) の不活性ガス雰囲気下である。そのためEBMのメルトプールに働く蒸発反跳圧は、SLMに比べて桁違いに小さな値となり、EBMのメルトプールは蒸発反跳圧の影響はほとんど受けない¹⁵⁾。一方、表面張力は、メルトプール表面の法線方向 $\vec{n}$ に沿って作用する毛細管力 $\gamma c \vec{n}$ の起源であり、液体の限られた体積を減少させ、表面を最小化する効果を有するものであり、EBMとSLMの両方に同様に働く効果である。ここで、 γ は表面張力、 c はメルトプール表面の局所的な曲率である。表面張力の温度依存性は、以下の式により表される^{14, 15)}。

$$\gamma(T) = \gamma_L + \frac{d\gamma}{dT}(T - T_L), \dots\dots\dots (6)$$

ここで T_L は液相線温度、 γ_L は液相線温度での表面張力であり、 $d\gamma/dT$ は表面張力の温度係数である。スパッタは、以下に示す力のバランスが成り立つときに発生する。すなわち、溶融した微小液滴 (スパッタ) がメルトプール周縁から逃げるためには、溶融物の運動エネルギー が毛細管力を超えている必要がる。これは次のように表すことができる¹⁶⁾。

$$\rho_L v^2 > \gamma c, \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 ρ_L はスパッタ金属粒子の質量密度、 v はスパッタ金属粒子の飛散速度である。熱源の出力密度が高い場合、蒸発反跳圧が、メルトプール内に液体金属を封じ込めようとする表面張力に打ち克つことにより^{17, 18)}、金属液滴がスパッタとしてメルトプールから排出される。EBMの場合は、上述したように、蒸発反跳圧がほとんど働かないために、金属液滴をメルトプールから押し出す力が働かず、原理的にスパッタは発生しない。レーザー溶接の場合では、より低いエネルギー密度のレーザー照射では、スパッタは発生しない¹⁹⁾ ことが示されている。また、単一パルスレーザー照射の場合においてもスパッタ発生を抑制できるとされているが、SLMの場合では、欠陥のない造形条件を得るためのレーザーのエネルギー密度の範囲ではスパッタを発生させない造形は難しく²⁰⁾、SLM造形には、本質的に図10で示されるような二つのタイプのスパッタを発生させながらメルトプールは不安定に移動して造形が行われると考えられる。上述したEBMのメルトプールの安定性は、微細組織制御を行いながら無欠陥造形を行う上で極めて好都合な特徴であると考えられる。また、このEBMのメルトプールの優れた安定性により、造形物トップ表面の表面粗さ指標 (表面性状パラメーター、SdrおよびSa) と内部欠陥形成との関係性を紐づけることが可能になる。すなわち、EBMにおいて、インプロセスでの表面性状のモニタリングにより造形欠陥形成予測が可能になる^{21, 22)} のは、このようなメルトプールの安定性によるもの

である。

以上の様に、EBMのメルトプールの特徴を知るために、SLMとの比較を通してその本質的な安定性における相違が理解される。メルトプールの安定性の違いは、EBMでのプロセスが真空中で行われ、熱源は負電荷を持った粒子であること。一方、SLMでは熱源の本質は光であることに加え、造形プロセスが1気圧のガス中で行われることから来ると考えられる。この様なメルトプールの動的挙動の相違によって、メルトプールの凝固過程、即ち造形欠陥の形成過程にも大きく影響を及ぼすと考えられる。

4 メルトプールの凝固挙動

4.1 シングルビードの凝固形態

EBMとSLMのメルトプールの動的挙動には大きな違いがあることが分かったが、そのようなメルトプールの動的挙動が、メルトプールの凝固形態にどのような違いをもたらすのか。それを確認するために実施したシングルビード試験の結果を図11に示す¹⁵⁾。シングルビード実験は粉末を敷き詰めていないベースプレート表面にEBとLBを照射することで行ったものである。これは、パウダーベッドの粉末特性 (粉末形状、粒径、粒度分布) の違いによるメルトプール形成過程に違いが生じることを排除するためである²³⁾。用いた合金プレートの材質は医療用として使用されるCo-28Cr-6Mo合金 (熱間鍛造材) である。図11は、EBとLB照射によるメルトプールの移動後 (シングルビード) の凝固横断面を示す。EBMおよびSLM実験には、ArcamA2X (Arcam, GE Additive, スウェーデン) およびConceptLaserM2Cusing (Concept Laser, GE Additive, ドイツ) をそれぞれ使用した。何れの装置 (方式) においても、熱源のエネルギー強度分布はガウシアン (Gaussian) 分布である。溶融領域の幅、深さ、および幅/深さの比率は、光学顕微鏡画像から測定した (図3 (a), (b), (d), (e), (g), (h))。電子ビームのエネルギー吸収効率 (最大90%²⁴⁾) は、レーザービームのエネルギー吸収効率 (最大60%²⁵⁾) よりも高い。また、EBMでは予熱を行っている。EBMで予熱を適用すると、材料の熱伝導率が増加し²⁶⁾、メルトプールの拡張にプラスの効果が働く。したがって、EBMによって処理される溶融領域 (またはメルトプールの体積) は、名目上同一の線エネルギー密度 (E-line) の下でSLMによって処理される領域よりもはるかに大きい。これは、EBMの造形速度 (deposition rate) が高いことも示している。E-lineの増加に伴い、EBMとSLMの両方で処理される溶融領域の幅と深さが増加する。特に、EBMと比較して、SLMは幅/深さの比率がかなり小さい溶融領域となっている。これは、SLMが高エネルギー条件下ではキーホール形状の狭く深い溶融プー

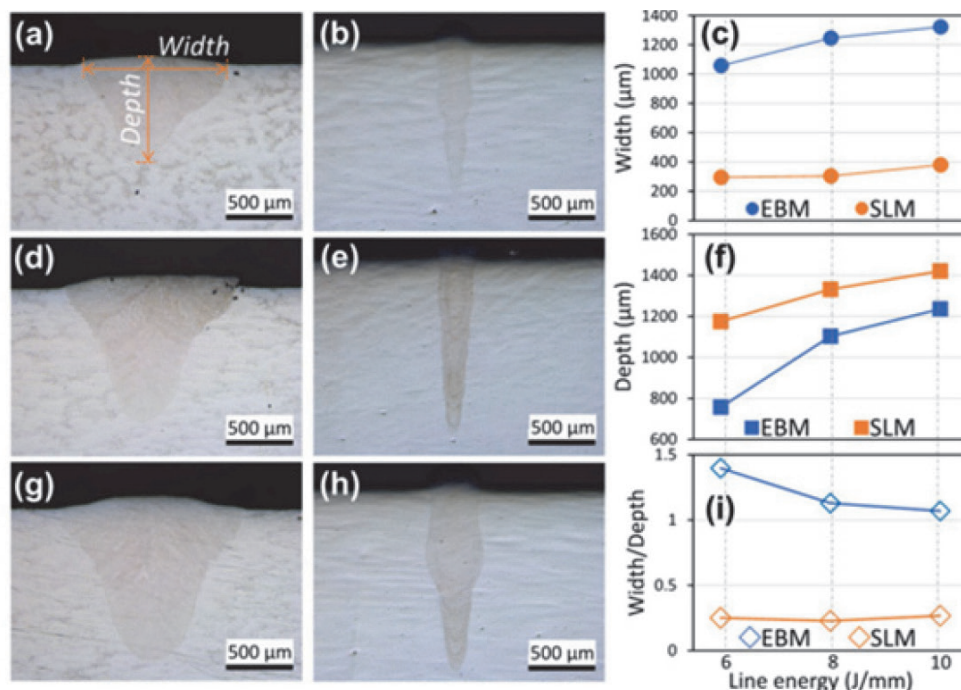


図11 線エネルギー密度 (a) (b) 8J/mm、(d) (e) 10J/mm、および (g) (h) 12J/mm で (a) (d) (g) EBM および (b) (e) (h) SLM によって処理されたシングルビード横断面の光学顕微鏡像。溶融領域の (c) 幅、(f) 深さ、(i) 幅/深さの比 (Online version in color.)

ルを生成する傾向があることを示している²⁷⁾。以上のようにEBMとSLMの溶融領域形状の違いは、EBの材料によるエネルギー吸収率がLBのエネルギー吸収率よりも高く、高E-lineの場合でも、EBMは熱伝導モードで溶融を維持する傾向があるのに対し、SLMは高エネルギー条件下ではキーホールモードで熱伝達を行い溶融するためと考えられる。

4.2 メルトプールの凝固後の欠陥形成ーキーホール由来の欠陥¹⁵⁾

図12に示すシングルビード試験後の各試験片の溶融領域内の内部欠陥を、X-CTによって調べた結果¹⁵⁾を示す。20 μmを超えるポアを検出できるX-CTにより測定した3D画像である。3つのエネルギー入力条件下では、EBMサンプルでポアは検出されない。一方、E-lineが8および10 J/mmのSLMサンプルでは、いくつかの小さなポアが散発的に認められる。特に、12 J/mmのE-lineの場合 (図4. (f))、著しく大きく不規則な球形状のポアが走査方向に沿って溶融領域に連続的に形成されている。

以上のEBMとSLMでのシングルビード試験片は同じE-lineで処理されているため、EBMとSLMに認められるシングルビード横断面形状、および内部欠陥形成の違いは、EBMとSLMでのメルトプールの動的挙動の違いが反映していると考えられる。EBはLBよりも高いエネルギー吸収率を有しているため、過度に高いエネルギー入力によりEBM

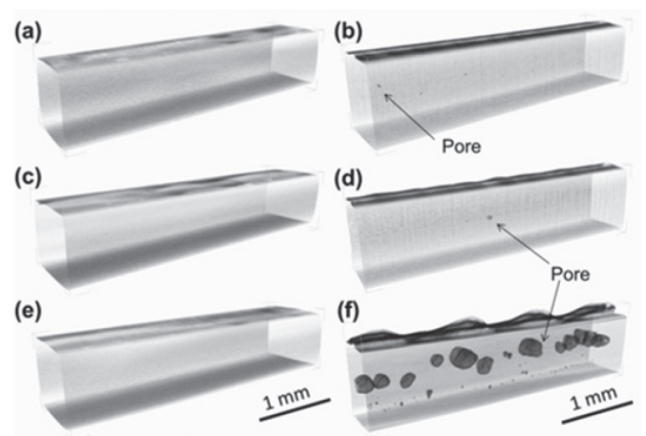


図12 (a) (b) 8、(c) (d) 10、および (e) (f) 12 J/mm の E-line の下で (a) (c) (e) EBM および (b) (d) (f) SLM によって処理されたシングルビード試料の X-CT による 3D 画像

のメルトプールは、SLMのメルトプールよりも不安定性を増すと考えられるが、実際は入熱過多となってもメルトプールはSLMのようにキーホール型とはならず熱伝導型 (conduction mode) を維持する。EBMのメルトプールではスパッタ発生が無く、熱伝導型を維持することがメルトプールの高い安定性を有する要因であると考えられる。EBMによって造形されたサンプルには、SLM造形材に形成されるポアが形成されない。これは、本質的にEBのメルトプールが安定性に優れることに関係するものであると考えられる。

4.3 メルトプールのシミュレーション：EBMとSLMにおけるメルトプールの動的挙動と欠陥形成¹⁵⁾

前述したシングルビード試験の結果を再現すべく、計算流体力学 (CtFD) でシミュレートしたシングルビードの縦断面図を図13に示す。シミュレーションでは、EBMとSLMの両方に浮力/マランゴニ対流 (Marangoni convection) と蒸発反跳圧の効果を考慮し、SLMの場合に特有に存在するメルトプール表面での反射と吸収を繰り返す (Fresnel Reflection) 行いながら侵入する複数のレーザー反射を含むマルチフィジックス効果を取り入れてシミュレーションを行っている。実験では実証困難なメルトプールの挙動を熱流体解析CtFDによって解析した結果について紹介する¹⁵⁾。

本研究のEBMで得られた結果をSLMの場合と比較して、EBMとSLMのメルトプールの特徴を比較検討し、造形物に形成される欠陥発生機構について考察する。

図13 (a) は、予熱温度1123K, $P=1200\text{W}$, $V=100\text{mm/s}$, E-line : 12J/mm の条件でEBを照射した際のメルトプールの中央縦断面を示している。一方、図13 (b) は、 $P=360\text{W}$, $V=30\text{mm/s}$, E-line : 12J/mm の条件でLB照射した際のメルトプールの中央縦断面を示している。これを見て分かるように、EBMプロセスにおいても、キーホール形のメルトプールが形成されるが、熱源が経過すると表面に凹凸が形成されずに、内部にもキーホール由来の欠陥は形成されない。SLMプロセスの場合は、表面に凹凸が形成されて、窪みと盛り上がりが周期的に形成される。LBがメルトプール表面で反射と吸収を繰り返す (Fresnel Reflection) 行いながら侵入するため、深いキーホール形のメルトプールが形成されやすく、内部にはキーホール由来の欠陥が多数形成される。これらのシミュレーション結果は同条件で行った造形実験の結果 (図12 (f)) と一致する。

以上のメルトプールの動的挙動における相違は、EBMプ

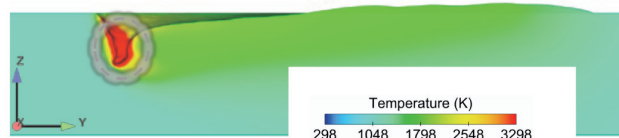
ロセスは真空中で行われるため、メルトプールから発生する金属蒸気の圧力に対する反跳圧 (vapor recoil pressure) が働かないことに加えて、LBのメルトプール表面で起きる反射と吸収の繰り返しにより形成されるキーホール型の熱伝達ではなく、熱伝導型のメルトプールを形成することから熱源としての本質的特徴から生じるものと考えられる。

5 おわりに

本稿の前半では、EBMの基本となる金属粉末について、スモーク発生の問題に焦点を当て、最近の筆者らの研究成果に基づいて論じた。EBは負の電荷を有するため、EB照射によるパウダーベッドの電気的中性を維持するための必要条件はパウダーベッドの個々の粉末間での物理的接触が十分に図られていることである。しかし、金属粉末の表面酸化皮膜の電気的特性がキャパシタ (誘電体) として振舞う場合にはスモークが発生すると結論付けられる。ニッケル基超合金やチタン合金などの実用合金の粉末表面酸化皮膜はキャパシタであるため、本稿で論じたボールミル処理による力学的刺激を与えることで、キャパシタから金属に転移する (時定数 τ がゼロになる)。この処理により、パウダーベッドは予熱をしなくてもスモークが発生しないことが明らかにされた。今後の研究により、ボールミル処理による力学的刺激の他に、電気的刺激、光学的刺激などの他の物理的刺激によりスモーク発生を抑制することが可能になると期待される。本稿の後半部では、EBMのメルトプールの高い安定性は、無欠陥の造形を可能にする上で重要な特徴であることを示した。特に急速凝固による非平衡凝固効果を利用した組織制御については、固液界面における局所平衡が成り立たない非平衡・非定常凝固 (溶質トラッピング) 組織が見出されており^{2,4)}、今後、EBMプロセスの超急速凝固を最大限に活用した微細組織制御による新材料開発にも期待が大きい。

EBMは、金属粉末のスモークという難問を抱えてはいるが、本質的にスパッタの発生が無く、安定したメルトプールにより、熱対流が少なく、単結晶化などの組織制御を行う場合でも他の熱源に比べて有利であり、また無欠陥造形が可能となる金属積層造形技術として有望である。本稿で紹介したように、今後の研究により、様々なスモークを回避する材料処理技術が開発されることにより、EBMの金属積層造形技術の可能性は大きく拡大して行くものと期待される。

(a)EBM



(b)SLM



図13 EBM (a) と SLM (b) のキーホール形メルトプールの移動 (右から左)。SLMではポア (欠陥) が多数形成される (Online version in color.)

謝辞

本稿は、筆者の研究室でこれまで実施してきたEBMに関する研究成果の一部を基礎としてまとめたものである。共同研究者の、青柳健大、趙宇凡、山中謙太、崔玉傑の各氏に感謝の意を表する。

本稿で紹介した研究結果の一部は、経済産業省「三次元造形技術を核としたものづくり革命プログラム（次世代型産業用3Dプリンタ技術開発）」プロジェクトならびにNEDO「次世代型産業用3Dプリンタの造形技術開発・実用化事業」による研究成果である。ここに、経済産業省、NEDO、ならびに技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構（TRAFAM）の皆様感謝の意を表する。

参考文献

- 1) Y.Lei, K.Aoyagi and A.Chiba : *Acta Mater.*, 227 (2022), 117717.
- 2) Y.Zhao, K.Aoyagi, K.Yamanaka and A.Chiba : *Mater. Des.*, 221 (2022), 110927.
- 3) M.J.Aziz : *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 2, 1158.
- 4) Y.Zhao, K.Aoyagi, Y.Daino, K.Yamanaka and A.Chiba : *Additive Manufacturing*, 34 (2020), 101277.
- 5) Y.Zhao, H.Bian, H.Wang, K.Aoyagi, K.Yamanaka and A.Chiba : *Mater. Des.*, 221 (2022), 110915.
- 6) A.Chiba, Y.Daino, K.Aoyagi and K.Yamanaka : *Materials*, 14 (2021), 4662.
- 7) P.Homm, M.Menghini, J.W.Seo and S.Peters : *APL Mater.*, 9 (2021), 021116.
- 8) Z.C.Cordero, H.M.Meyer III, P.Nandwana and R.R.Dehoff : *Acta Mater.*, 124 (2017), 437e445.
- 9) S.Yim, H.Bian, K.Aoyagi, K.Yanagihara, S.Kitamura, H.Manabe, Y.Daino, Y.Hayasaka, K.Yamanaka and A.Chiba : *Additive Manufacturing*, 51 (2022), 102634.
- 10) Y.Zhao, Y.Koizumi, K.Aoyagi, K.Yamanaka, D.Wei and A.Chiba : *Additive Manufacturing*, 26 (2019), 202.
- 11) P.Bidare, I.Bitharas, R.M.Ward, M.M.Attallah and A.J.Moore : *Acta Mater.*, 142 (2018), 107.
- 12) S.Ly, A.M.Rubenchik, S.A.Khairallah, G.Guss and M.J.Matthews : *Sci. Rep.*, 7 (2017), 4085.
- 13) C.L.A.Leung, S.Marussi, R.C.Atwood, M.Towrie, P.J.Withers and P.D.Lee : *Nat. Commun.*, 9 (2018), 1355.
- 14) Y.Zhao, Y.Koizumi, K.Aoyagi, K.Yamanaka, D.Wei and A.Chiba : *Additive Manufacturing*, 26 (2019), 202.
- 15) Y.Zhao, K.Aoyagi, K.Yamanaka and A.Chiba : *Additive Manufacturing*, 36 (2020), 101559.
- 16) A.F.H.Kaplan and J.Powell : *J. Laser Appl.*, 23 (2011), 032005.
- 17) Y.Kawahito, N.Matsumoto, Y.Abe and S.Katayama : *J. Mater Process Tech.*, 211 (2011), 1563.
- 18) R.Rai, J.W.Elmer, T.A.Palmer and T.DebRoy : *J. Phys. D Appl. Phys.*, 40 (2007), 5753.
- 19) M.Chun and K.Rose : *J. Appl. Phys.*, 41 (1970), 614.
- 20) X.He, J.T.Norris, P.W.Fuerschbach and T.DebRoy : *J. Phys D. Appl. Phys.*, 39 (2006), 525.
- 21) K.Aoyagia, H.Wang, H.Sudo and A.Chiba : *Additive Manufacturing*, 27 (2019), 353.
- 22) Y.Gui, K.Aoyagi, H.Bian and A.Chiba : *Additive Manufacturing*, 54 (2022), 102736.
- 23) Y.Zhao, Y.Koizumi, K.Aoyagi, K.Yamanaka and A.Chiba : *Powder Thechnology*, 381 (2021), 44.
- 24) M.F.Zah and S.Lutzmann : *Prod. Eng.*, 4 (2010), 15.
- 25) C.D.Boley, S.A.Khairallah and A.M.Rubenchik : *Appl. Opt.*, 54 (2015), 2477.
- 26) C.L.A.Leung, R.Tosi, E.Muzangaza, S.Nonni, P.J.Withers and P.D.Lee : *Mater. Des.*, 174 (2019), 107792.
- 27) A.M.Kiss, A.Y.Fong, N.P.Calta, V.Thampy, A.A.Martin, P.J.Depond, J.Wang, M.J.Matthews, R.T.Ott, C.J.Tassone, K.H.Stone, M.J.Kramer, A.van Buuren, M.F.Toney and J.N.Weker : *Adv. Eng. Mater.*, 21 (2019), 1900455.

(2022年10月7日受付)