

耐熱合金の粉末製造とその付加製造技術

Challenges in Heat-Resistant Alloy Powder Fabrication and Laser Additive Manufacturing

東北大学大学院工学研究科
材料システム工学専攻
特任研究員

周 振興
Zhou Zhenxing

東北大学大学院工学研究科
材料システム工学専攻
教授

野村直之
Naoyuki Nomura

東北大学大学院工学研究科
材料システム工学専攻
助教

周 偉偉
Zhou Weiwei

1 はじめに

高温で優れた機械的性質と酸化性を有する耐熱合金は航空宇宙分野や発電プラントをはじめとして多くの産業において必要不可欠な構造材料である¹⁻³⁾。中でもMoSiBTiC合金は、優れた高温強度と室温破壊靱性を有することから、新しいジェットエンジン用材料として研究が精力的に行われている^{4,5)}。しかし従来の加工プロセスによりMoSiBTiC合金を始めとする高強度材料の製造を検討した場合、複雑構造部品の製造において、その優れた特性が故に高温における鍛造や切削加工が困難となる。そこで、高性能難加工性材料の加工方法として付加製造技術(Additive Manufacturing: AM)が新たな部材製造プロセスとして注目を集めている⁶⁾。

AM技術の一つであるレーザ粉末床溶融結合法(Laser Powder Bed Fusion: L-PBF)は、高エネルギーのレーザビームを利用して金属粉末を選択的に溶融し、3次元物体を層毎に構築する^{7,8)}。従来の加工技術と比較して、L-PBFは複雑な形状を直接製造できる、加工の自由度が高まる、部品数を低減できる、材料の歩留まりが向上する等の利点があり、複雑な形状の耐熱金属製品の加工に新しい技術的可能性をもたらしている⁹⁾。L-PBFを用いて作製する部品の品質には、AM装置において設定するプロセスパラメータ(レーザ出力、レーザ走査速度、ハッチ間隔、粉末積層厚さ)が影響を与えることが知られている。これらに加え、粉末の形状、粒度分布、表面形状、流動性、組成、レーザ吸収率などの粉末特性も付加製造において重要な役割を果たす。これらは粉末床における溶融池の安定性に直接影響を与え、最終的な造形体の品質に影響を与えるためである^{6,10-16)}。したがって、適切な粉末を調

製することは、付加製造技術によって耐熱合金を製造するためには避けて通れない重要な課題である。現在、L-PBFに使用されるTi合金^{17,18)}、Fe合金¹⁹⁾、Al合金^{20,21)}、Co合金²²⁾粉末は、主にガスアトマイズ法(Gas atomization: GA)、プラズマアトマイズ法(Plasma atomization: PA)、水アトマイズ法(Water atomization: WA)およびプラズマ回転電極法(Plasma Rotating Electrode Process: PREP)等によって製造されている。いずれの方法においても、金属および合金を溶融させ、飛散する溶湯を細分化し、表面張力により球状化する方法である。しかし、高い溶融温度及び複雑な組成に起因して、坩堝を利用したアトマイズ法による粉末製造プロセスから耐熱合金粉末を製造することは一般に困難である。PREP法では真球度の高い粉末が得られる反面、原料素材の電極材を準備することや、微粉末の収率を上げるために高速回転が必要であり^{23,24)}、製造する粉末の種類に制約が生じる。したがってMoSiBTiC合金などの超高温耐熱材料の積層造形のためには、適切な粉末製造技術の選定から検討することになる。さらにはL-PBFを用いた新合金の製造を促進するために、高い歩留りと低コストで球形状および安定した元素組成を達成するための新しい粉末調製方法を開発することも非常に重要である。本論文では、MoSiBTiC合金を例として、ボールミル法、プラズマ球状化法(Plasma Spheroidization: PS)、および、著者らが独自に開発した凍結乾燥パルス圧力付加オリフィス噴射法(Freeze-Dry Pulsated Orifice Ejection Method: FD-POEM)による粉末製造及びL-PBF造形における最近の研究を紹介する。

2 MoSiBTiC 合金粉末の製造とレーザ積層造形

ここでは、MoSiBTiC 合金粉末の調製に用いられた3つの粉末製造方法と、その積層造形の結果について紹介する。

2.1 高エネルギーボールミル粉砕

(High-Energy Ball Milling method: HEBM)

HEBMとは、ボールミル内に装填した粉末に対して高速回転したボールの衝突によるエネルギーを与え、混合と粉砕を繰り返すプロセスである。このとき、高エネルギーのシェーカーミル中で硬いボールを使って粉末同士の接合と破壊が起こり、機械的な混合と微細化が行われる。HEBMプロセスは、ナノサイズの粒子、金属-セラミック複合材料粉末の均質化にも使用され、トン単位 of 材料を生産するためのスケールアップも可能であることから、HEBMプロセスによるMoSiBTiC合金粉末の製造は有望な方法である²⁵⁻²⁸⁾。Zhouら^{6,29)}は、HEBMによってMoSiBTiC粉末の作製とその条件の最適化を行い、超高温材料 (MoSiBTiC 合金) のレーザ積層造形を試

みている。図1に、アーク溶解法により作製した Mo-5Si-10B-10TiC (at. %) 合金のX線回折パターンとBSE像を示す。铸造後の合金は主にMo固溶体 (Mo_{ss})、 Mo_5SiB_2 (T_2)、 Mo_2C およびTiC相から構成されていることが分かる。この铸造インゴットを粉砕し、10 mm以下の小片にした。この小片を遊星型ボールミルを用いてHEBMを実施した。HEBM中の形態および粒径変化を調べた結果、粉砕速度が200 rpmから500 rpmに増加するとMoSiBTiC粉末は不規則な形状から粒状へと変化した。それ以上ミリング時間を増加させると、MoSiBTiC粉末は粒状の形態を維持しながら粒径が減少する傾向にあった。

図2にHEBMにより作製したMoSiBTiC粉末のSEM写真と粒度分布を示す。500 rpm, 5 minのHEBM条件では、粒度分布の範囲は広く、平均粒径 (d_{50}) は18.8 μm となった。10 μm 以下の微細粉末は粉体の流動性を低下させることが知られており、これを除去する目的で篩分けを行ったところ、粒度分布の範囲は狭くなり、平均粒径 (d_{50}) は25.5 μm となった。MoSiBTiC粉末の平均崩落角は、篩い分けによる粒子除去の前後で50.5°から46.6°に低下したことから、流動性は改善されたことを示している。

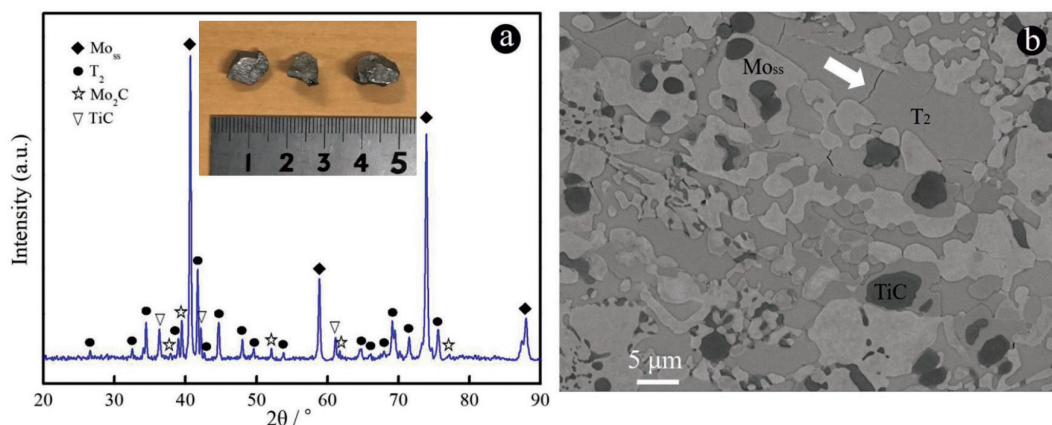


図1 (a) 铸造ままのMoSiBTiC合金のXRDパターンと(b) BSE画像。(a)の挿入図は、粉砕されたMoSiBTiCの小片の外観写真である。参考文献6)より許諾を得て転載 (Online version in color.)

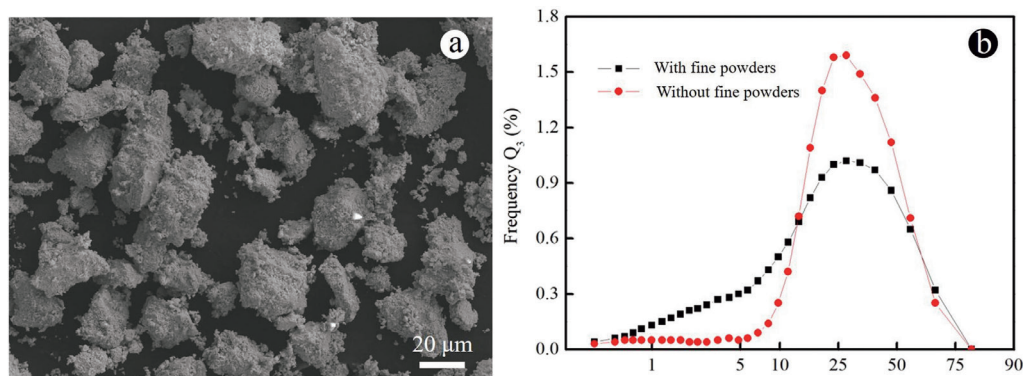


図2 (a) HEBMにより作製したMoSiBTiC合金粉末のSEM像と(b) 粒度分布。参考文献6)より許諾を得て転載 (Online version in color.)

得られたHEBM粉末を用いて、市販のレーザ積層造形装置 (Concept Laser MLabR, Germany) により MoSiBTiC 合金の積層造形を行った結果を図3に示す。レーザー出力 70 W、エネルギー密度 $156 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ の条件において、相対密度 99.8% の緻密な MoSiBTiC 合金が得られた。L-PBF により作製した MoSiBTiC 造形体は、鑄造合金と同様に Mo 固溶相、 T_2 相、 Mo_2C 相、TiC 相から構成されていたが、微細な組織が観察された。しかし、L-PBF 造形体には亀裂 (図3の黄色い矢印) や気泡 (図3の赤矢印) 等の欠陥も確認された。また、少量の ZrO_2 が造形体中に存在していたことから、HEBM に使用した ZrO_2 ボールまたはポットから混入した可能性がある。

2.2 プラズマ球状化法 (PS)

PS法では、高エネルギーのプラズマガス中に原料である角状の金属粒子粉末を通過させて溶融させることで、ガスアトマイズ粉末に見られるサテライト粒子の付着が少ない球状粒子を得ることが可能である。この手法は、耐熱合金やセラミックス分野で原料粉末を作製する際に使用される手法であり、MoSiBTiC 合金にも適用可能であると考えられる³⁰⁾。ここでは、Higashi ら^{30,31)} が PS 法を用いて球形 MoSiBTiC 合金粉末の作製とそのレーザ積層造形を行った研究を紹介する。母合金となる MoSiBTiC 合金を高周波誘導溶解により作製し、その鑄造塊を大気中にて機械的に粉砕した。得られた粉砕粉末を PS 法により球状化処理を行い、粒径が $53 \mu\text{m}$ となるように篩い分けを実施した。図4に示すように、PS 法により内部

ガス孔や亀裂の少ない球状 MoSiBTiC 合金粉末の作製に成功した。粒子内部の微細構造は粒子ごとに異なっており、大部分の粒子断面は、析出物がないものであったが (図4 (c) 黄色点線円)、一部の粒子内部には粗大な析出物 (赤色点線円) が形成していた。この微細構造の不均一性は粉砕原料粉末間の化学組成の差に起因すると考えられる。PS 粉末の酸素含有量は、処理前と比較して約 1/3 (2200 ppm) に減少すること、PS 合金粉末中の Ti 及び Si 量も減少した。高温のプラズマガス中を通過する際に揮発が起こることが要因として考えられ、PS 処理による粉末成分の変動について把握して調整する必要がある。PS 法により作製した粉末を用いて、L-PBF により MoSiBTiC 合金積層造形体を作製した結果、一部に亀裂が見られることや、熔融池 (MP) 内の組織と熔融池境界 (MPB) の組織が異なることが報告されている。MP 内部の組織は Mo_{ss} から構成されるデンドライトからなり、デンドライト間には T_2 相等が存在していた。一方、MPB では Mo_{ss} デンドライト周囲における (Ti, Mo) C 炭化物が粗大化すること等が報告されている。以上より、母合金の機械的粉砕と PS プロセスの組み合わせにより、L-PBF に適用できる球形 MoSiBTiC 粉末を作製できることを実証したが、PS 処理による組成の変動を予測し制御することが重要な課題である。

2.3 凍結乾燥パルス圧力付加オリフィス噴射法 (FD-POEM)

溶融させることなく球状粒子を作製する新しい技術として、凍結乾燥パルス圧力付加オリフィス噴射法 (FD-POEM)

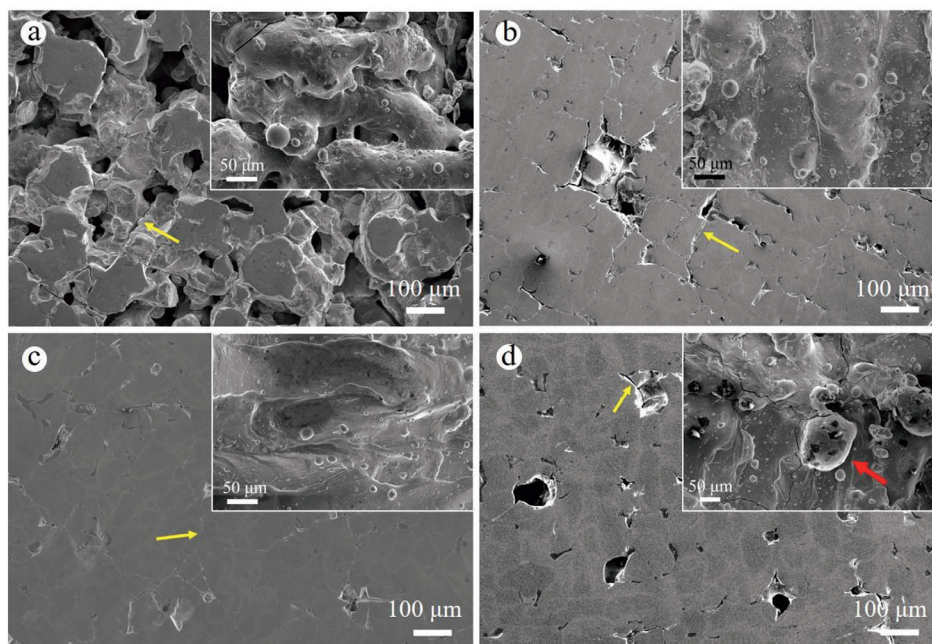


図3 MoSiBTiC 合金積層造形体の断面および表面写真。(a) $50 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$, 50 W、(b) $90 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$, 90 W、(c) $156 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$, 70 W、(d) $200 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$, 50 W。挿入図は、造形体の表面である。黄色い矢印はクラック、赤矢印は、ポーリング粒子を示す。参考文献6) より許諾を得て転載 (Online version in color.)

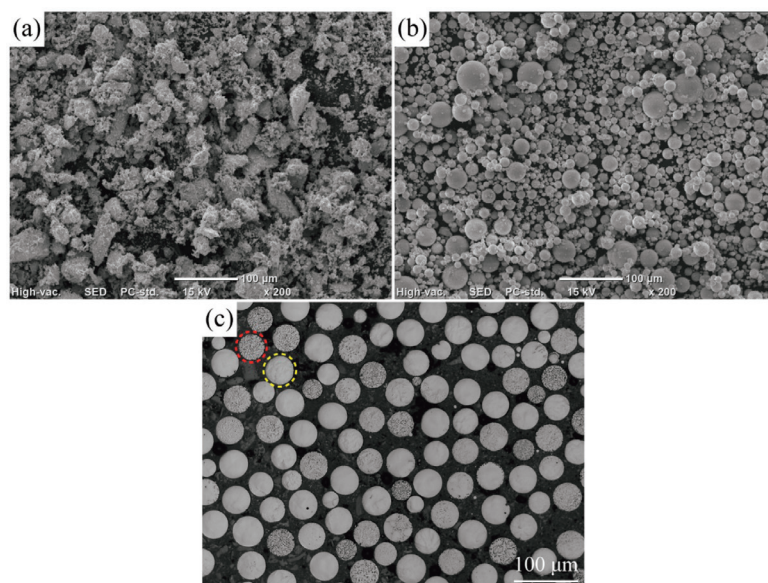


図4 (a) MoSiBTiC合金の破砕粒子および、(b) プラズマ球状化粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像、(c) プラズマ球状化粉末粒子の断面光学顕微鏡像。参考文献31) より許諾を得て転載 (Online version in color.)

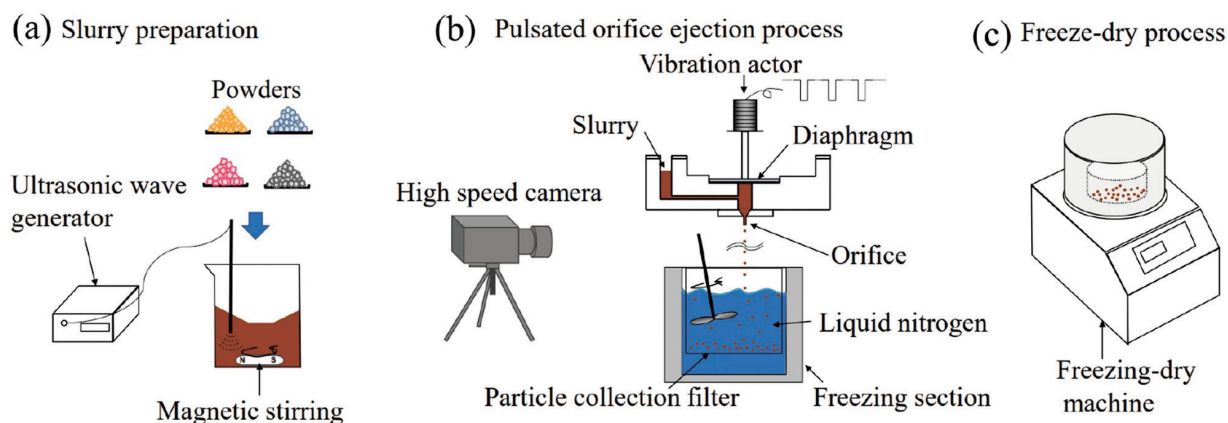


図5 FD-POEM法の概略図。(a) スラリーの製造プロセス、(b) パルスオリフィス噴射による複合粒子の滴下と凍結、(c) 凍結乾燥プロセス。参考文献32) より転載。(Online version in color.)

が提案されている^{32,33)}。本法では、以下 (a) から (c) の過程を経て球状粒子を作製する。(a) スラリーの調製 (図5 (a)) : 原料として Mo、Si、MoB、TiC などのサブミクロン粉末を選択し、公称原子組成にしたがって秤量する。これらの粉末を一定量の水と混合し攪拌することで均一なスラリーを調整する。(b) パルスオリフィスによる噴射 (図5 (b)) : 調整したスラリーをパルス式オリフィス射出装置を用いて液体窒素中に滴下する。液滴は落下中に表面張力により球状となり、液体窒素中で瞬時に凍結する。(c) 凍結乾燥 (図5 (c)) : 凍結乾燥を行うことにより粒子から水分を取り除き、粉末が混合・凝集した球状粒子を得る。安定したスラリーを得るためには、原料粒子のブラウン運動距離が大きい事、沈降速度が遅い事、水中での表面静電反発力が強いことが必要となる。これらの粉末の表面は同じ負電荷を示すために互いに反発し、

Mo-Si スラリーや Mo-Si-MoB-TiC スラリー等の多成分スラリーが安定するものと考えられる。

FD-POEM 法により作製した MoSiBTiC 球形粒子の表面には、網目状構造が存在していることが分かる (図6 (a))。この構造は凍結乾燥の過程で水が揮発する際に形成したものである。図6 (a) の赤枠で拡大した部分の SEM 像 (図6 (b)) と各元素マッピング ((図6 (c) (d) (e)) の結果から、粒子表面には Mo、Si、Ti が均一に分布していたことから、スラリー内で原料粉末が均一に分散していたことを示唆している。また粒度分布は狭く、粒径 d_{50} は $745 \mu\text{m}$ であった (図6 (f))。FD-POEM で作製した MoSiBTiC 粉末の平均崩落角 ($42.6 \pm 3^\circ$) は HEBM 合金粉末の平均崩落角 (50.5°) よりも低い値を示した。流動性が向上した要因には、FD-POEM 粒子が高い真球度 (約 0.94) を有していた事が主な理由として考えられる。FD-

POEM粒子のレーザ吸収率(波長 $\lambda = 1070$ nm)は87.3%と高い値を示すことも判明した。

このFD-POEM粒子を用いてL-PBFによる積層造形を実施した。得られたMoSiBTiC合金積層造形体には気泡やクラックが含まれ、造形条件の最適化に関する検討を別途進める必要があるが、ここでは造形体中に観察される組織について説明する。本積層造形体は、 Mo_{ss} 、 T_2 、TiCから構成され

ていた。この造形体は casting 合金と比較して均一で微細な結晶組織を有し、 T_2 相やTiC相の量が少ないことがわかった。図7にMoSiBTiC積層造形体のTEM観察像を示す。a~bの制限視野電子線回折(SAED)パターンより、デンドライトおよび分散粒子は、それぞれ Mo_{ss} およびTiCと同定された。TiCの粒径は約50~200 nmであり、原料TiC粉末の粒径(0.67 μm)よりも小さく、またTiCの体積率(~1.1vol%)はFD-POEM粒子(~15.2vol%)よりも遥かに低い値となった。これは、レーザの溶融過程でTiCが溶融し、凝固の際にMo中へTiやC等の合金元素が過飽和に固溶したためであると考えられる。また図7(c)~(e)のHAADF-STEM像と元素マッピングとSAEDパターンより、共晶ナノ組織はナノMo相および T_2 相から構成されていた。さらに、造形体には Mo_3Si と Mo_2C 相も存在することがわかった(図7(f)~(h))。MoSiBTiC合金のMo相のナノインデンテーション試験を実施したところ、 Mo_{ss} のビッカース硬度は $974.6 \pm 48\text{HV}$ であった。これはMoSiBTiC casting 合金の Mo_{ss} 相の値($448.2 \pm 52\text{HV}$)よりも高い値であり、 Mo_{ss} の固溶強化が関与しているものと推測される。

本研究では、FD-POEM法により、L-PBFに適した高流動性、均一な原料粉末の分布、および高いレーザ吸収性を有するMoSiBTiC球形粒子を作製できることを実証した。現時点では、平均粒径が111 μm の粒子を作製することに成功している。より小さなFD-POEM粒子を得るためには、スラリー濃度やノズルの細径化や、液体を押し出すための装置パラメータを最適化していく必要があるだろう。

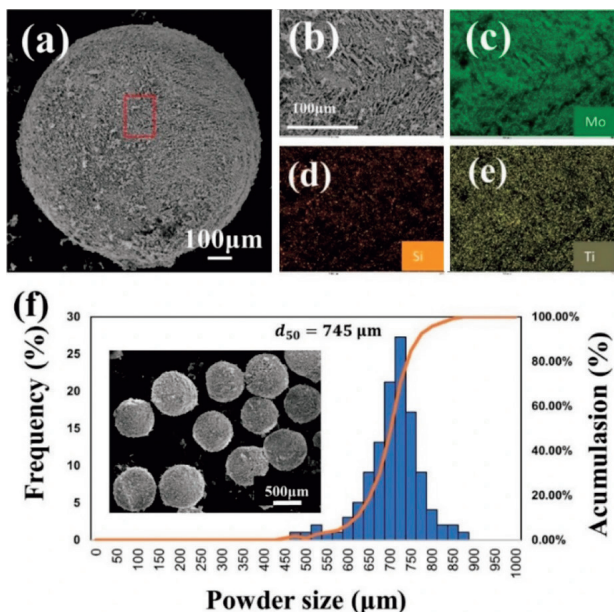


図6 (a) FD-POEM法により作製したMo-Si-MoB-TiC粒子のSEM像、(b, c, d, e)は(a)の赤枠で拡大した部分のSEM像と各元素マッピング、(f) Mo-Si-MoB-TiC粒子の粒度分布とSEM像。参考文献32)より転載(Online version in color.)

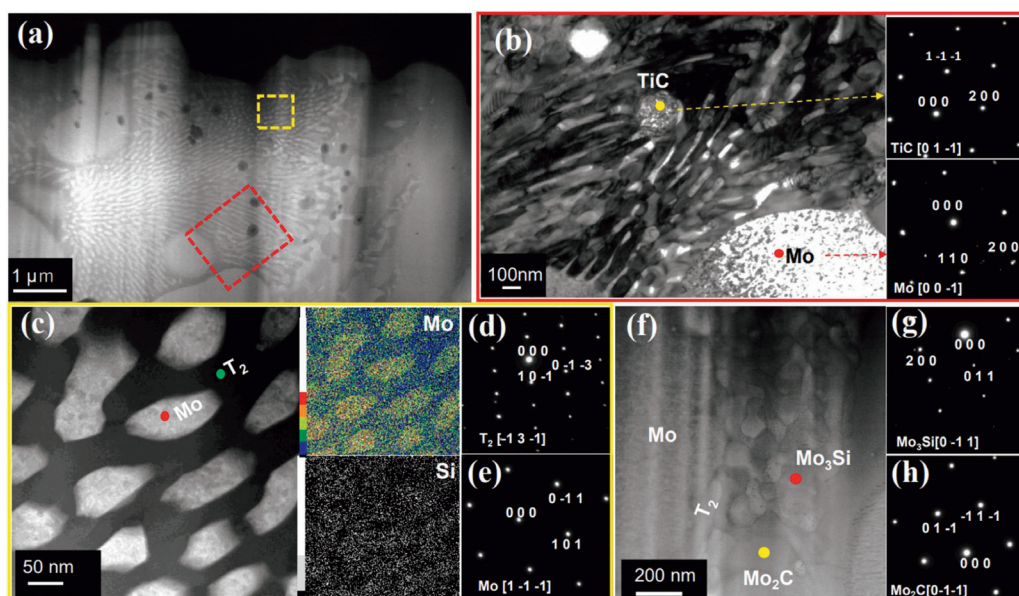


図7 (a) MoSiBTiC合金積層造形体のHAADF-STEM像、(b) (a)の赤色破線枠におけるABF-STEM像。挿入図は、黄色と赤色のスポットにおけるSAEDパターン、(c) (a)の黄色破線枠におけるHAADF-STEM像と元素マッピング、(d), (e)はそれぞれ(c)の緑色と赤色のスポットにおけるSAEDパターン、(f) MoSiBTiC合金積層造形体のABF-STEM像。(g)と(h)は Mo_3Si および Mo_2C のSAEDパターン。参考文献33)より許諾を得て転載(Online version in color.)

3 おわりに

本論文では、耐熱合金材料の粉末製法について概説し、MoSiB₂TiC 合金粉末の製造方法とその付加製造について紹介した。HEBM 法では適切な粒度を持つ粒状粉末を得ることができ、PS 法ではサテライトの無い球状粉末を作製できることが明らかになった。しかし、不純物の混入や組成変動等の課題もある。FD-POEM は溶融を経ずに球形複合粒子を得る方法であり、造形時のレーザ照射により合金化を狙う方法である。組成の選択が容易であるが、小粒径粒子を製造することが今後の課題であり、FD-POEM 法により作製した粒子に対する PS 法の適用も進めている。L-PBF 用途の耐熱材料粉末を製造するためには、プロセス特有の問題に対処しなければならない。本研究で示した耐熱合金粉末の製造方法が有益な知見となり、耐熱合金を始めとする難加工性材料の付加製造技術に関する研究を実施する上での一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) J.H.Perepezko : Science., 326 (2009), 1068.
- 2) O.Senkov, J.Scott, S.Senkova, F.Meisenkothen and D.Miracle, C : J. Mater. Sci., 47 (2012), 4062.
- 3) S.Y.Kamata, D.Kanekon, Y.Lu, N.Sekido, K.Maruyama, G.Eggeler and K.Yoshimi : Sci. Rep., 8 (2018), 10487.
- 4) J.Lemberg and R.Ritchie : Adv. Mater., 24 (2012), 3445.
- 5) D.M.Dimiduk and J.H.Perepezko : MRS Bull., 28 (2003), 639.
- 6) W.Zhou, X.Sun, K.Tsunoda, K.Kikuchi, N.Nomura and K.Yoshimi : Intermetallics., 104 (2019), 33.
- 7) F.Abe, K.Osakada, M.Shiomi, K.Uematsu and M.Matsumoto : J. Mater. Proc. Technol., 111 (2001), 210.
- 8) J.-P.Kruth, L.Froyen, J.Van Vaerenbergh, P.Mercelis, M.Rombouts and B.Lauwers : J. Mater. Process. Technol., 149 (2004), 616.
- 9) L.Thijs, F.Verhaeghe, T.Craeghs, J.Van Humbeeck and J.-P.Kruth : Acta Mater., 58 (2010), 3303.
- 10) J.Karlsson, A.Snis, H.Engqvist and J.Lausmaa : J. Mater. Process. Technol., 213 (2013), 2109.
- 11) X.Zhao, J.Chen, X.Lin and W.Huang : Mater. Sci. Eng. A, 478 (2008), 119.
- 12) U.Ali, Y.Mahmoodkhani, S.I.Shahabad, R.Esmaeilzadeh, F.Liravi, E.Sheydaei, K.Y.Huang, E.Marzbani, M.Vlasea and E.Toyserkani : Mater. Des., 155 (2018), 495.
- 13) A.T.Sutton, C.S.Kriewall, M.C.Leu and J.W.Newkirk : Virtual and Physical Prototyping., 12 (2017), 3.
- 14) S.S.Sayedain, A.Ekrami and M.Badrossamay : Powder Technol., 386 (2021), 319.
- 15) E.O.Olakanmi, R.Cochrane and K.Dalgarno : Progress in Materials Science, 74 (2015), 401.
- 16) W.Zhou, X.Sun, K.Kikuchi, N.Nomura, K.Yoshimi and A.Kawasaki : Mater. Des., 137 (2018), 276.
- 17) C.Liu, X.Lu, L.Zhang, W.Song, J.Tong, S.Yang and X.Qu : Powder Metall., 59 (2016), 229.
- 18) L.Thijs, F.Verhaeghe, T.Craeghs, J.V.Humbeeck and J.-P.Kruth : Acta Mater., 58 (2010), 3303.
- 19) B.Song, S.Dong, S.Deng, H.Liao and C.Coddet : Optics & Laser Technology., 56 (2014), 451.
- 20) W.Zhou, P.Mikulova, Y.Fan, K.Kikuchi, N.Nomura and A.Kawasaki : Composites Part B : Engineering., 167 (2019), 93.
- 21) Y.Li and D.Gu : Mater. Des., 63 (2014), 856.
- 22) A.Takaichi, T.Nakamoto, N.Joko, N.Nomura, Y.Tsutsumi, S.Migita, H.Doi, S.Kurosu, A.Chiba and N.Wakabayashi : J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 21 (2013), 67.
- 23) G.Chen, S.Zhao, P.Tan, J.Wang, C.Xiang and H.Tang : Powder Technol., 333 (2018), 38.
- 24) Y.Nie, J.Tang, J.Teng, X.Ye, B.Yang, J.Huang, S.Yu and Y.Li : Adv. Powder Technol., 31 (2020), 2912.
- 25) H.Attar, M.Bönisch, M.Calin, L.-C.Zhang, S.Scudino and J.Eckert : Acta Mater., 76 (2014), 13.
- 26) B.AlMangour, D.Grzesiak and J.-M.Yang : Powder Technol., 309 (2017), 37.
- 27) Q.Han, R.Setchi and S.L.Evans : Powder Technol., 297 (2016), 183.
- 28) P.Niu, R.Li, T.Yuan, S.Zhu, C.Chen, M.Wang and L.Huang : Intermetallics., 104 (2019), 24.
- 29) W.Zhou, K.Tsunoda, N.Nomura and K.Yoshimi : Materials & Design., 196 (2020), 109132.
- 30) M.Higashi and T.Ozaki : Mater. Des., 198 (2021), 109351.
- 31) M.Higashi and T.Ozaki : Mater. Charact., 172 (2021), 110888.
- 32) Z.Zhou, S.Guo, W.Zhou and N.Nomura : Sci. Rep., 11 (2021), 16576.
- 33) Z.Zhou, S.Guo, S.Kato, W.Zhou and N.Nomura : J. Alloys Compd., 921 (2022), 165997.

(2022年10月7日受付)