

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月17日現在

機関番号：84415

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760570

研究課題名（和文）積層造形法による金属ガラス材の創製と大型複雑形状の造形

研究課題名（英文）Fabrication of large-sized and complex three-dimensional metallic glasses by Selective Laser Melting

研究代表者

中本 貴之（NAKAMOTO TAKAYUKI）

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：40393300

研究成果の概要（和文）：これまで大型化および二次加工が難しいとされている金属ガラス材料の新しい加工法として、金属ガラスを創製しながら同時に大型で複雑な形状を付与できる、金属粉末の積層造形法による加工技術確立することを目指した。金属ガラス形成能の高い多元系組成の素粉末混合粉に対し、照射するレーザーの条件を最適化することで、積層造形法により金属ガラスが得られやすい組成と造形条件を見出した。

研究成果の概要（英文）：It is known to be difficult to fabricate large-sized bulk metallic glasses by conventional method and also difficult of their machining and plastic working. The present study aims to fabricate large-sized and complex three-dimensional metallic glasses by the use of the method based on Selective Laser Melting (SLM). Optimum conditions for laser irradiation to fabricate metallic glasses SLM specimens have been investigated with the use of powder mixtures which consist of all the elements of multicomponent alloys with high glass-forming ability. The components of alloys and the building conditions in order to obtain metallic glasses SLM specimens easily were found.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：積層造形法，金属ガラス，選択的レーザー焼結（溶融）法

1. 研究開始当初の背景

アモルファス合金は一般に熔融金属を臨界冷却速度以上で急冷凝固して得られるが、金属ガラスの臨界冷却速度は10数K/s程度と比較的遅く、バルク化が可能な材料として工業的にも注目され、その製法が種々検討さ

れている。しかし、例えば、鋳造法では鋳物中心部で冷却速度が必然的に遅くなり結晶相が生じるため、鋳物サイズは高々30mm角程度に留まっており、大型化は困難である。また、金属ガラス粉末の放電プラズマ焼結法では、加熱による部分的結晶化は避けられず、

押し出し成形法では得られる形状は成形型で決まり、平板・丸棒などに限られてしまう。さらにこれらの製法では、最終製品形状を得るために塑性加工や機械加工のような二次加工が必要となるが、金属ガラスは塑性変形能に乏しく、二次加工は非常に困難である。従って、金属ガラスの材料特性はそのまま、二次加工無しに大型かつ複雑な形状を有するバルク金属ガラス体を得ることは現状ではほぼ不可能であり、新しい加工法が待ち望まれている。

積層造形法は、製品に関する CAD データや CT スキャンデータを基に、コンピューター制御により薄く敷き詰めた金属粉末にレーザーを照射して熔融凝固し、順次積層していく加工法であり、その特長は、複雑形状のバルク構造体(最終製品形状)を造形できる点である。この特長のため、積層造形法は炭素鋼を用いた金型プロトタイプ of 簡便作製法としての用途が見込まれている。このような中、我々の研究グループは、積層造形法で共析炭素鋼(C:0.76 mass%)粉末を造形した場合に、その表層が焼入れマルテンサイト組織を呈することを発見した。鋼の連続冷却変態(CCT)線図からその冷却速度を見積ると 10^2 K/s 以上と非常に高く、代表的な金属ガラスである Zr 基金属ガラス ($Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Cu_{25}$) のアモルファス化の臨界冷却速度 14 K/s よりはるかに高いことから、積層造形法が金属ガラス材料の新たな作製方法になり得るのではないかと着想した。また、金属ガラスでは、複雑な多元系組成からなる合金粉末はほとんど市販されていないが、合金の構成元素の素粉末を混合してレーザーを照射すれば金属ガラス材料が創製できるのではないかとと思われる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、最近注目されはじめた金属粉末の積層造形法を用いて、レーザー照射により粉末を瞬時に熔融急冷凝固しながら形状を付与できる特長を活かして、これまで大型化および二次加工が難しいとされている金属ガラス材料に対して、金属ガラスを創製しながら同時に大型で複雑な形状をも付与できる新しい造形技術を確立することである。

3. 研究の方法

研究対象とする金属粉末は、金属ガラス形成能の高い Zr 基、Ni 基、Fe 基金属ガラスの構成元素の素粉末からなる混合粉とした。粉末の混合は、不活性雰囲気下でのボールミリング法により行った。2次元および3次元で積層造形する際、レーザー(最大出力 240W、公称スポット径 0.4mm の炭酸ガスレーザー)の照射条件として、レーザー出力、スキャン速度、

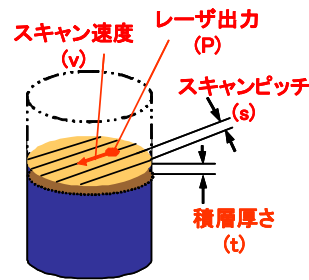


図 1 積層造形法におけるレーザーの照射条件.

スキャンピッチ、積層厚さをパラメータとした(図 1)。2次元の造形では、ベースプレート上に積層厚さ 1 層分の粉末を敷き詰め、レーザーの照射条件を変えて、 $8\text{mm} \times 8\text{mm}$ の 2次元平板を造形した。得られた平板の構造解析には、X線回折(XRD)、示差走査熱量計(DSC)、走査電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた。3次元の造形では、1辺 5mm の四角錐形状を造形した。

4. 研究成果

(1) Zr 基金属ガラス ($Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Cu_{30}$) の構成元素の素粉末(Zr, Al, Ni, Cu)からなる混合粉を供試材として、種々のレーザー照射条件にて 2次元平板を造形し、金属ガラス体の作製が可能な造形条件を探索した。レーザー照射条件は、出力および走査ピッチを一定にして、走査速度を変化させた。平板表層の XRD 測定の結果、各素粉末のピークは消滅し、微結晶相のピークと非晶質相に特有のハローパターンが認められた(図 2)。レーザーの走査速度が増加するにつれて、微結晶相のピーク強度は減少した。また、DSC による熱分析の結果、ガラス転移温度と結晶化開始温度が認められ(図 3)、これらはいずれも同組成の金属ガラス粉末の測定値とほぼ一致していた。さらに TEM 観察から、マトリックス中に微結晶相は認められるが、制限視野回折図形は全体としてハローパターンを示し、マトリックスは非晶質相であることを確認した。以上の結果

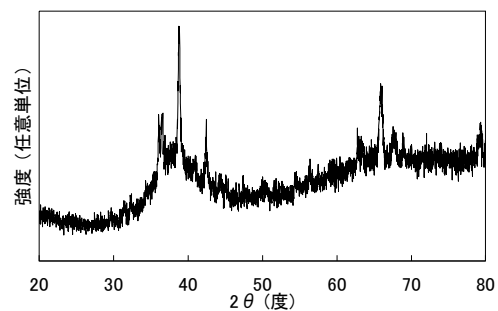


図 2 素粉末(Zr, Al, Ni, Cu)からなる混合粉を供試材として作製した平板の X 線回折図形.

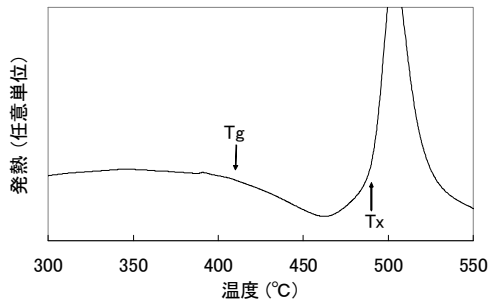


図3 素粉末(Zr, Al, Ni, Cu)からなる混合粉を供試材として作製した平板の熱分析曲線。

から、微結晶相は残存するものの、平板内に金属ガラス相が生成していることを確認し、2次元平板の造形で金属ガラスを創製しやすい条件を見出した。次に、上記 Zr 基金属ガラス組成の2次元平板の造形において、金属ガラス相が比較的生成しやすいレーザ照射条件にて、1辺 5mm の四角錐状の3次元形状を積層造形し、断面の観察、および造形物の高さ方向の断面硬さ分布の測定を行った。SEM 観察および EDS 分析から、造形物内に空隙は認められるものの、マクロ的には均一な組成分布を示した。また、造形物の高さ方向の断面硬さ分布に多少のばらつきはあるものの、その値は全体的に鋳造法で得られる同組成の金属ガラスと比較してほぼ同等あるいはやや高い傾向を示した。これは微結晶相の生成によるものと考えられる。

(2) Zr 基以外の金属ガラス材として、Ni 基 (Ni-Nb-Ti-Zr)、Fe 基 (Fe-Cr-Mo-C-B) を候補材料として選択した。構成元素の素粉末からなる混合粉を供試材として2次元平板を造形し、構造解析を行った。その結果、比較的融点の高い元素を含む系では、造形物内に素粉末のまま結晶相が残りやすく、Zr 基に比べて金属ガラス相は生成しにくいことがわかった。

(3) Zr-Al-Ni-Cu 系金属ガラス組成の素粉末からなる混合粉を供試材とした上記(1)の実験結果と比較するため、あらかじめ $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 組成の金属ガラス単体粉末を作製し、それを供試材として種々のレーザ照射条件にて3次元形状の積層造形実験を行った。その結果、レーザ走査速度の増加につれて結晶相の析出は抑制できるが、完全には結晶化は避けられず、しかも緻密化は困難であった。一方、緻密体が得られるようなレーザ走査速度の遅い条件では、結晶相が多く析出した。

(4) 造形中の結晶化を回避するために、TTT 曲線においてノーズ時間の長い系である

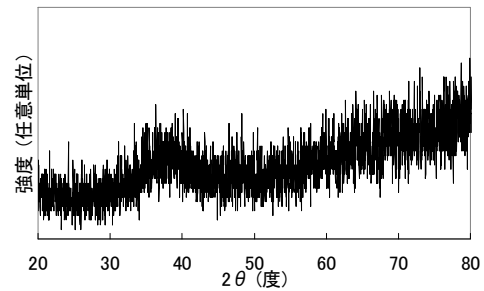


図4 素粉末(Zr, Be, Ti, Ni, Cu)からなる混合粉を供試材として作製した平板のX線回折図形。

Zr-Be-Ti-Ni-Cu 系を Zr 基金属ガラス材の第2の候補材料として選択した。構成元素の素粉末からなる混合粉を供試材として、種々の条件にてレーザを走査させて2次元平板を作製した。XRD 測定の結果、各素粉末および化合物などの明確な結晶相のピークはほとんど認められず、非晶質に特有のハローパターンのみが認められた(図4)。このように、積層造形法により金属ガラスが得られやすい組成と造形条件を見出せたので、今後、大型複雑形状の金属ガラスが造形可能になると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

① T. Nakamoto, N. Shirakawa, K. Kishida, K. Tanaka and H. Inui, Synthesis of porous titanium with directional pores by selective laser melting, International Journal of Automation Technology, 査読有, Vol. 6, No. 5 (2012), 597-603.

② 中本貴之, 白川信彦, 四宮徳章, 乾 晴行, 高出力レーザーによる生体材料(純チタン)のレーザー積層造形, 日本レーザー医学会誌, 査読有, Vol. 33, No. 2 (2012), 166-174.

③ 中本貴之, 白川信彦, 炭素鋼粉末を用いた金属粉末ラピッドプロトタイプング, 科学と工業, 査読有, Vol. 85 (2011), 426-432.

④ 中本貴之, 炭素鋼粉末の選択的レーザー焼結に及ぼす炭素量の影響, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 査読有, No. 24 (2010), 73-78.

[学会発表] (計4件)

① 中本貴之, 白川信彦, 乾 晴行, 鋼系粉末の積層造形法における造形物の高性能化, 粉体粉末冶金協会 平成25年度春季大会(第111回講演大会), 2013年5月28日, 早稲田大学

国際会議場.

②中本貴之, チタン粉末のレーザ積層造形, 一般社団法人日本チタン協会賛助会員部会 西日本支部 平成 24 年度総会・講演会・展示会・交流会・見学会, 2012 年 9 月 6 日, 尼崎商工会議所.

③中本貴之, 炭素鋼粉末の選択的レーザ焼結に及ぼす炭素量の影響, 社団法人日本鉄鋼協会・社団法人日本金属学会 関西支部 第 2 回支部総会・支部講演会, 2012 年 2 月 1 日, 大阪府立産業技術総合研究所.

④中本貴之, 炭素鋼粉末の選択的レーザ焼結に及ぼす炭素量の影響, 社団法人溶接学会, 2011 年 5 月 17 日, 大阪大学 接合科学研究所.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 金属ガラス成形体の製造方法

発明者: 中本貴之, 白川信彦, 四宮徳章, 乾晴行

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2011-79158

出願年月日: 2011 年 3 月 31 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中本 貴之 (NAKAMOTO TAKAYUKI)

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・研究員

研究者番号: 40393300

(2) 研究分担者

該当者無し

(3) 研究協力者

白川 信彦 (SHIRAKAWA NOBUHIKO)

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・研究員

研究者番号: 30359393