

## (第17回) 2021年度・研究助成報告

研究題名	3Dプリンティング用セラミックス/金属複合粉末の開発
研究期間	2021年4月1日～2022年3月31日
研究機関・所属 研究者名	東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻野村研究室 周 偉偉

## 1. 2021年度研究成果の概要

レーザー3次元粉末積層造形法 (L-PBF) は、複雑な構造を持つ高性能金属基複合材料 (MMC) を製造するための技術的な機会を提供する。しかし、均一な分散、良好な流動性、適切な粒子サイズおよび分布を有する複合粉末の製造は、現在直面している主な課題である。本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) を使用して、ヘテロ凝集させナノセラミックス/金属粉末を製造する新しい手法を提案した。負に帯電した酸化処理CNTは、静電気力によって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変化させることなく複合粉末を得た。粉末の形態、流動性、レーザー吸収率、造形性などの特性を詳細に研究した。L-PBFパラメータを最適化した後、表面にセラミックス被膜、内部にセラミックスが分散したMo基複合材料を作製した。この研究では、粉末設計とL-PBFの組み合わせによって高性能MMCを製造するためのガイドラインを示す。

## 2. 助成期間内での研究成果の概要

## 1. はじめに

金属基複合材料 (MMC) は、主に自動車や航空宇宙の用途で金属とセラミックスの両方の優れた力学的特性を併せ持った高機能部品の実現が可能であると長きに渡り期待されている材料である。しかし、金属/セラミックス間の強力な界面結合を達成すること、および従来の複合材料製造技術による大規模で複雑な形状のMMC部品の作製は困難となっている。一方で、レーザー3次元粉末積層造形法 (L-PBF) は金型を使用せずに複雑構造を生産できること、切削等をほとんど要さないため歩留まりが高いこと、自由度の高い設計が可能なこと等の多くの利点があり、革新的な金属製品の製造法として注目を集めている。中でもL-PBFの非平衡・超高温特性の活用が実現できれば、強力な化学的または段階的なセラミックス-金属界面の形成が可能となる。したがって、L-PBFは複雑構造を持つ高性能MMC部品の製造するための新技術となる可能性を示している。

しかし、MMCの製造にL-PBFを適用するためには優れた流動性かつ適切な粒子サイズと粒度分布を備えた均一な金属/セラミックス複合粉末の調製が前提となる。一般的に、複合粉末は高エネルギーボールミル (HEBM) によって製造される。しかし、HEBMでは金属粉末の変形やサイズと分布の制御が困難で、さらに不純物が混入する可能性がある。L-PBFによるMMCに関する研究の多くは、組織と機械的性質に及ぼすフィラーの影響に焦点を当てているが、MMCのL-PBF加工性と最終部品品質に対する粉末調製の影響は無視されている。そこで本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) を用いたヘテロ凝集法によるナノセラミックス/金属粉末の製造を提案した。複合粉末の特性とL-PBF造形性を評価した。

## 2. 実験方法

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： $50^\circ\text{C}$ 、時間：4h)を行う。酸化処理CNTは、豊富な官能基 ( $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$  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を図1に示した。まず、適切な量のCNT、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および金属粉末を、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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ コロイドに加えて、3wt% CNT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /金属複合粉末が得られた。

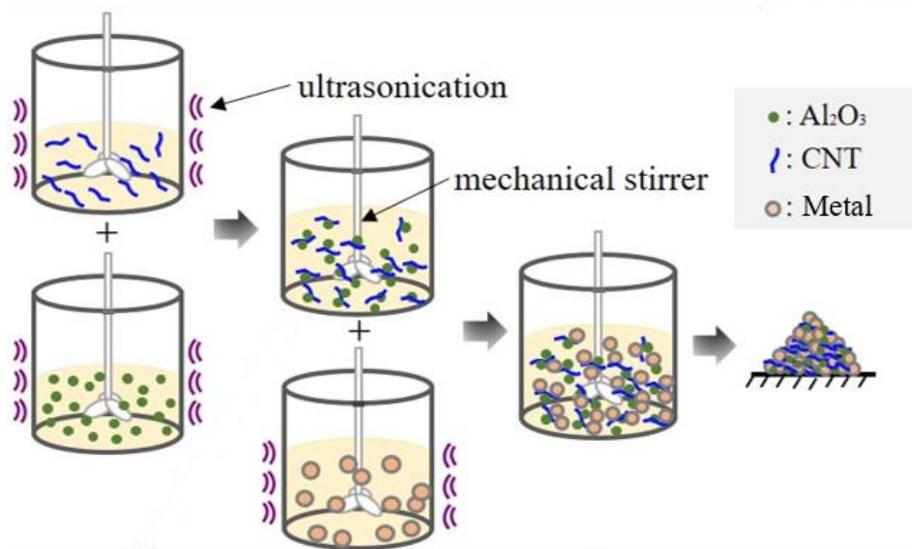


Fig. 1 Schematic illustration for powder fabrication.

複合粉末は、Yb : YAG ファイバーレーザー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 (レーザー出力：20.6 W、スキャン速度：10 mm s<sup>-1</sup>、ハッチ距離：100  $\mu\text{m}$ 、層の厚さ：25  $\mu\text{m}$ ) 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。幅、長さ、および高さが 4、4、および 1.4 mm の長方形のサンプルが、微細構造および機械的特性評価に使用された。

## 3. 実験結果

図2にSEMによる複合粉末の形態を示す。5wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ /MoTiAl 粉末では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の均一な分散が観察された (図 2a)。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、HEBM) 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の凝集は見られなかった (図 2c)。10wt%を超える  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。

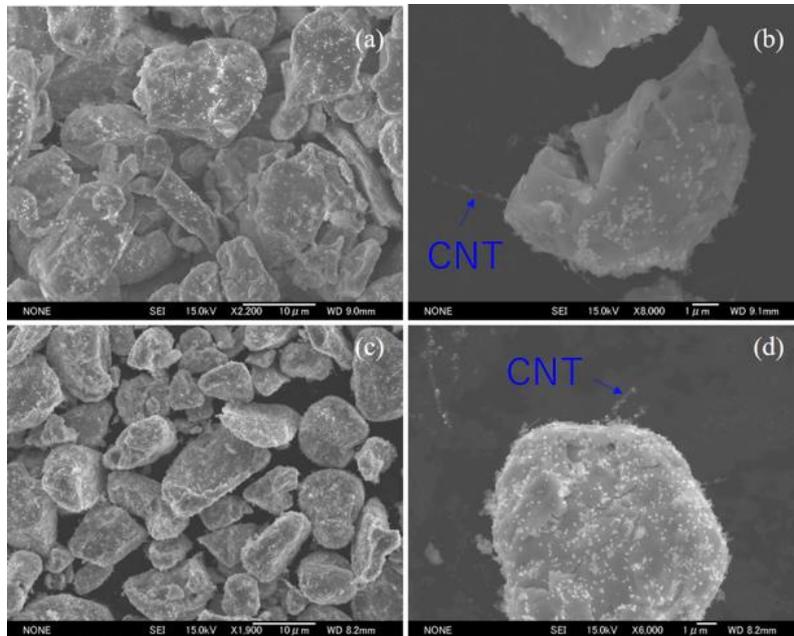


Fig. 2 SEM images of (a-b) 5wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /MoTiAl and (c-d) 10wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /MoTiAl composite powders fabricated using acid-treated CNTs.

同様の結果を図3に示す。CNTの架橋効果のおかげで、個々の $\text{Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子がNiAlCrMo合金粉末の表面に密着して包まれた。したがって、ヘテロ凝集中にエージェントとしてCNTを使用することは、3Dプリンティング用の均一なナノセラミック/金属複合粉末を製造するための簡単で効果的な方法である。

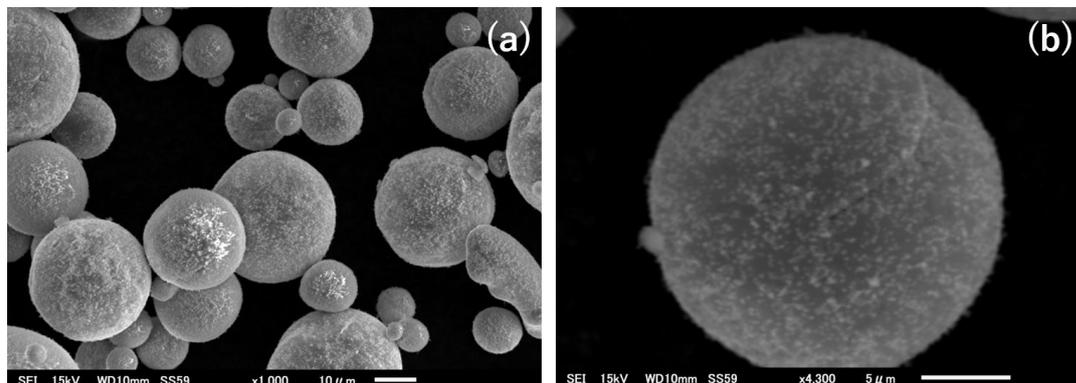


Fig. 3 SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAlCrMo composite powders.

L-PBFの後、Moベースの複合材料バルクが製造された。しかし、高い熱応力とMo合金の脆弱性のために、いくつかの亀裂が検出された。図4aから、セラミックス層は、クラックや

気孔のない緻密な層であり、その膜厚は2  $\mu\text{m}$  程度であることが確認された。またその一方で、一部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノセラミックス粒子がマトリックスに分散していることが確認された (図 4b)。セラミックス粒子は通常、金属よりも密度が低く、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た。同時に、レーザー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た。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 MMC の作製が可能であると考えられる。

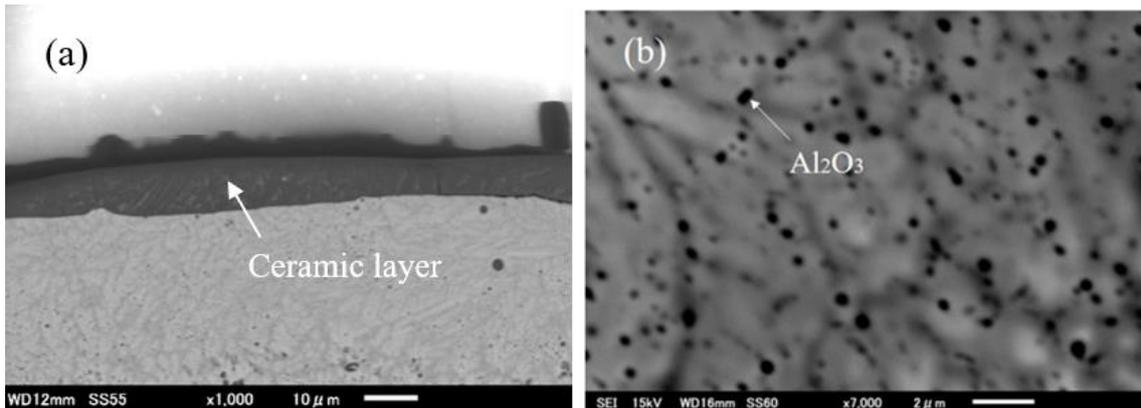


Fig. 4 SEM images of a cross-sectional  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoTiAl}$  composite produced by L-PBF.

#### 4. まとめ

本研究において、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/金属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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および金属粉末を効果的に架橋した。これにより、個々の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノ粒子が、最大 10% の凝集なしに  $\text{MoTiAl}$  の表面を均一にコーティングした。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 MMC が製造された。これは、3D 造形された MMC の多機能性を実現するための重要な指針を明らかにする。

最後に、本研究に対し助成を頂きました、粉体工学情報センターの関係各位に心より感謝申し上げます。

#### 3. 研究発表

##### 学会発表

1. Zhenxing ZHOU, Yuta SEINO, Suxia GUO, Weiwei ZHOU, Naoyuki NOMURA: Formation Mechanism of Powder Particles Fabricated by Freeze-dry Pulsated Orifice Ejection Method, 日本粉体粉末冶金協会春季大会 (第 127 回), 2021/6/1-3, オンライン開催

2. ZHOU Weiwei, NOMURA Naoyuki: Effect of severe oxidation on the powder properties and melting behaviors of stainless steels for laser powder bed fusion, 日本金属学会春期講演大会 (第 170 回), 2022/3/15-17, オンライン開催