



金属 AM における雰囲気ガスの影響

The effect of atmospheric gas on metal Additive Manufacturing

大野 雄史*

ONO Yushi

1. 背景

金属 Additive manufacturing (金属 AM)は、金属 3D プリンターを使用した製造加工技術である。従来の加工法では不可能な三次元複雑形状品の加工が可能になるとともに、デジタル技術との親和性も高いため、将来最も有力な加工法の 1 つとして認識されている。現在、金属 AM の領域では造形パラメータの金属組織及び造形特性への影響調査、AM 用合金開発などが数多く報告されている一方で、雰囲気ガス種の影響や AM プロセス中に侵入する不純物、粉末劣化が造形物に及ぼす影響に関する報告例は少ない。しかし、図 1 の造形物の焼けや図 2 の吸湿した粉末の塊状化に伴うリコート性の低下から確認できるようにその影響は無視できないものである。



図 1 各種酸素濃度における造形物焼け具合 a)酸素濃度 5ppm b)酸素濃度 1500ppm



図 2 大気保管された Al 合金粉末(空調管理有)

ガス中の不純物が造形品に与える影響に関して調査した結果、及びその影響に対し開発したソリューションを紹介する。

2. AM プロセス中不純物がもたらす影響

2.1 造形物への雰囲気ガス純度(酸素/水分)の影響

AM での造形中は一般的に不活性ガスでシールされるが、不活性ガス中に微量に含まれる酸素および水分の及ぼす影響について調査した。一般的な PBF 方式のプリンターを使用し、造形雰囲気ガス中の酸素・水分濃度を変化させた Ti64 造形物の特性評価を行った結果を示す。図 3, 4 に示すように雰囲気ガス中の酸素・水分双方による Ti 造形物中含有酸素濃度の上昇が確認された。特に水分の影響が顕著である

ことが分かる。Al 造形物中の含有酸素・水素に関しても同様の結果が得られている。

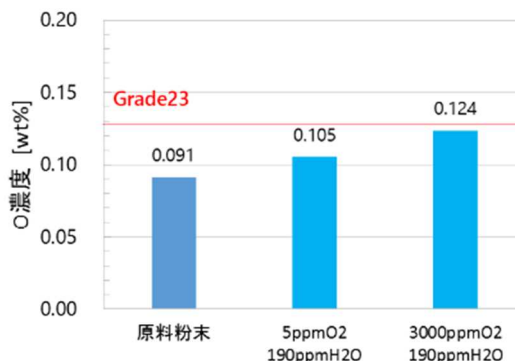


図 3 造形雰囲気中の各酸素濃度における造形物含有酸素濃度

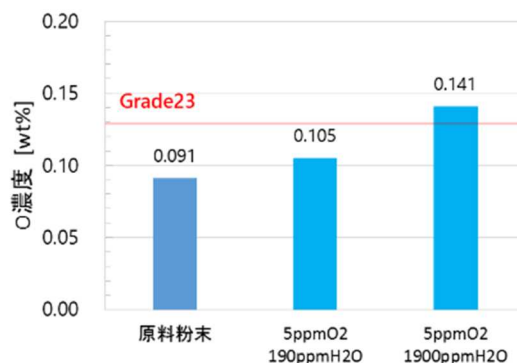


図 4 造形雰囲気中の各水分濃度における造形物含有酸素濃度

歯科及び医療用途などの厚肉の高応力部品には、優れた靱性、耐食性、強度が求められる。そのため侵入型元素(O,N,C)の量を減らし、応力腐食割れの改善を目的としたチタングレード 23 が存在しており厳しく材料中の酸素含有量が管理されている(酸素含有量 0.13wt%以下)。また侵入型元素である酸素は転移運動及び低温双晶変形を阻害するため、強度は増加するものの、延性・靱性等が低下するなど機械的特性にも大きく影響を及ぼすりとされており、同サンプルの強度試験でも同様の傾向が確認されている。

AM 原料粉末においては材料中の含有酸素濃度を厳密に管理している。一方で造形雰囲気中の不純物

* 開発本部 プロジェクト推進統括部 AM 先端技術プロジェクト

特に水分が最終造形物の酸素濃度にこれほど大きく寄与することは殆ど知られていない。上記の結果より製品品質の観点から造形物含有酸素濃度および機械的特性を管理するため、雰囲気ガス中の酸素、水分コントロールは不可欠である。

2.2 造形物への金属粉末付着水分の影響

AMの原料である金属粉末、特にAl粉末は吸湿により含有水分濃度が大きく変化するため、金属粉末の付着水分が造形物に及ぼす影響について調査した。一般的なPBF方式のプリンターを使用し、AlSi7Mg粉末に付着する水分量を変化させ造形評価した結果の一例として、アルミ合金の代表的な欠陥の1つであるThermal Induced Porosity(TIP)²⁾³⁾と呼ばれる熱処理後に発生するマイクロポアへの影響を示す。TIPは合金中に過飽和に固溶した水素が原因とされ、主にダイカスト材等で問題となりやすい欠陥であるが、図5に示すようにAM造形物でも同様の現象が確認されている⁴⁾。

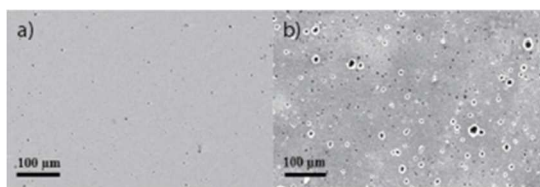
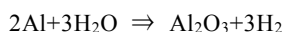


図5 AlSi10Mg造形物の熱処理後生じたTIP⁴⁾
a)熱処理前造形物 b)熱処理後造形物

まずTIPの原因とされる水素含有量への影響を述べる。図6に示すように付着水分が少ない乾燥粉末を使用した造形物中の含有水素濃度(6.97ppm)は、付着水分の多い非乾燥粉末を使用した造形物中の含有水素濃度(4.67ppm)と比較し2.3ppm(33%)も少ないことが確認された。AMプロセスでは熱源による水の分解反応により水素が発生するほか、



上記の反応式の通りアルミニウムは水と反応して水素が発生する。以上の2つの反応より、粉末付着水分が含有水素濃度に大きく影響したと考えられる。材料中の水素は、多くの金属において、TIPだけでなく遅れ破壊などの原因となるため、粉末付着水分の管理は非常に重要といえる。

続いて熱処理後の造形物内部に発生したマイクロポアの有無によりTIPの発生を評価した。図7の通り付着水分が少ない乾燥粉末を使用した造形物ではTIP発生が確認されなかったが、非乾燥粉末では多数の大きなTIPが確認された。これらの結果より造形物含有水素の原因であるAMプロセス中の水分がTIP発生に明確な影響を及ぼすことが分かった。

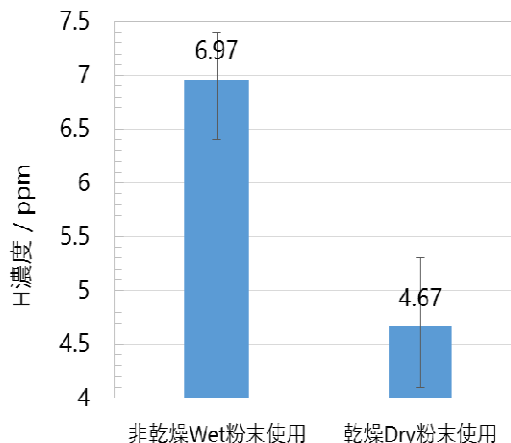


図6 粉末乾燥処理の有無における造形物含有水素濃度

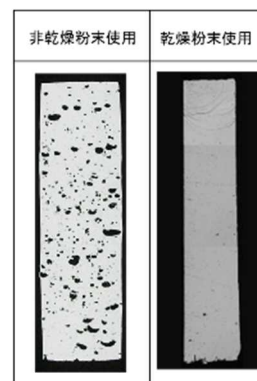


図7 粉末乾燥処理の有無における熱処理後造形物断面

3. ソリューション紹介

3.1 3DPro®Recirc Advanced System

AM造形物に影響を与えるガス純度に対し開発したソリューションに関して紹介する。図8はPBF式金属AM装置向けのアドオン型の雰囲気循環精製システムである。



図8 3DPro®Recirc Advanced System

プリンタ本体の雰囲気ガスを循環精製することで、循環精製後のガスは数ppmレベルまで酸素・水分を除去できる。図9に示す通り精製器稼働前の通常のページ時と比較し精製器稼働後は酸素濃度・露点の低下速度が大きく改善し、1時間で酸素濃度20ppm未満、露点-50°C Dp未満まで低減できる。対して一

一般的なプリンタの造形雰囲気には数千 ppm 以上の不純物(酸素・水分)が存在しており、これは前章の通り種々の造形特性を劣化させる程度の不純物含有量である。したがって当製品の使用により造形特性の向上及び安定化が期待される。

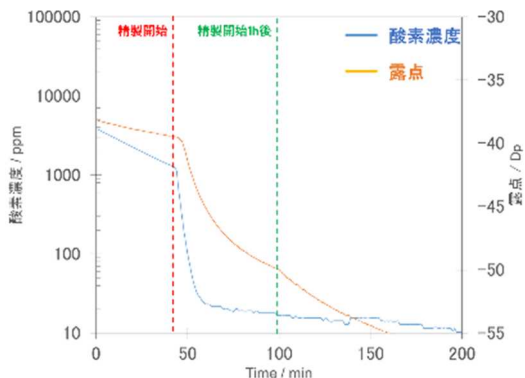


図 9 3DPro®Recirc Advanced System による造形雰囲気中酸素・水分の精製

3.2 3DPro®パウダードライキャビネット

図 10 は AM 用金属パウダーの専用キャビネットである。庫内の酸素濃度・露点を管理することで、酸化や水分吸着を防止してアルミニウム粉末等の劣化が防止できる。当キャビネットは庫内雰囲気の不活性ガス置換及びヒーターでの昇温により低酸素濃度・低露点環境を実現している。図 11 の通り酸素濃度は保管後 1 時間で 1% 未満、最終的に 20ppm 程度まで低減できる。水分濃度に関しては保管後 1 時間で -30°C Dp, 最終的に -70°C Dp 程度まで低減できる。



図 10 3DPro®パウダードライキャビネット

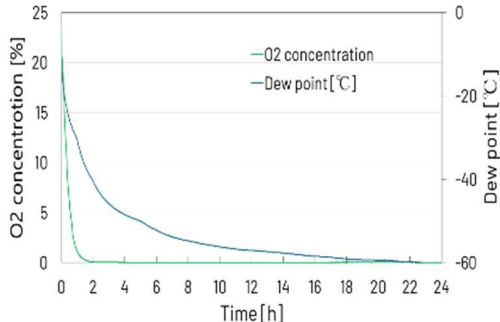


図 11 パウダードライキャビネット庫内の酸素濃度・露点

また図 12 は異なる露点雰囲気において、一般的な PE 製の粉末容器にて金属粉末を 2 週間保管した際の粉末含有水分濃度を示す。20°C Dp 雰囲気保管では

粉末含有水分が 2 週間で 180% 増加したが、当キャビネットにて保管した場合 22% の減少が確認された。粉末容器の蓋がされていても当キャビネットでの保管は容器内部の露点を低下させ、粉末特性劣化防止に効果的であること、また露点が高い雰囲気中で保管した場合蓋をしても容器に透湿が起き粉末特性の劣化が生じることを示唆している。上記の結果から当キャビネットの到達露点が高いこと及び露点の低下が速いことが粉末への吸着防止に非常に効果的であり、有効なソリューションである。

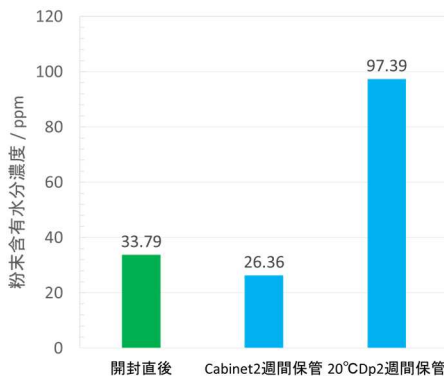


図 12 各粉末保管環境における 2 週間での含有水分濃度変化

4. まとめ

AM における造形雰囲気ガスの純度(酸素・水分), 原料金属粉末に付着する水分が造形物に対し与える影響を調査し、対応するソリューションを開発した。

- (1) 造形雰囲気ガス純度(酸素・水分)が造形物中の不純物含有濃度、機械的特性に影響を及ぼすことを確認することが出来た。これに対して不純物影響のない造形雰囲気を実現できる 3DPro® Recirc Advanced System を開発した。
- (2) 金属粉末の付着水分が造形物中の不純物含有濃度、Al 造形物に生じる TIP 欠陥を増加させることを確認することが出来た。これに対して金属粉末の吸湿・酸化防止を実現できる 3DPro® パウダードライキャビネットを開発した。

参考文献

- 1) M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Tsutsumi and M. Ogawa: Mater. Trans. 50(2009)2716-2720.
- 2) H. Toda, H. Oogo, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, M. Nakazawa, Y. Aoki and M. Kobayashi: Metall. Mater. Trans. A, 45A (2014), 765-776.
- 3) H. Su, T. Yoshimura, H. Toda, M. S. Bhuiyan, K. Uesugi, A. Takeuchi, N. Sakaguchi and Y. Watanabe: Metall. Mater. Trans. A, 47A (2016), 6077-6089.
- 4) Strumza, Einat & Hayun, S. & Barzilay, S. & Finkelstein, Yacov & David, Roey & Yeheskel, Ori. (2019). In situ detection of thermally induced porosity in additively manufactured and sintered objects. Journal of Materials Science. 54. 1-10.1007/s10853-019-03452-5.