

チタンの Additive Manufacturing (付加製造)

Additive manufacturing for titanium and its alloys

中野 貴由*

Takayoshi NAKANO*

1. Additive Manufacturing (AM; 付加製造)

Additive Manufacturing は、かつては試作品を製造するための技術として Rapid Prototyping¹⁾ と呼ばれていたが、2009年に ASTM²⁾ により標準化された際に AM (Additive Manufacturing; 付加製造) と定義された。オバマ米前大統領が2013年に一般教書演説を行った際に「3Dプリンタがモノづくりを変える」と発言したことをきっかけに、Additive Manufacturing, 3Dプリンタ, 3Dプリンティングはほぼ同義語(本稿ではAMと記述する)として使われるようになり、それ以降、全世界的なブームを引き起こしている³⁾。

切削加工による材料の成形が引き算によるモノづくりであるとすれば、AMは材料を付加することによる足し算のモノづくりである。これまでの大量生産・大量消費(Mass Production)は製品のコモディティ化へとつながるため、新しいモノづくりのあり方が模索されるようになってきている。さらに、消費者の価値観の多様化が後押しし、少量・多品種生産によるオンリーワン製品の具現化、IoT(Internet of Things)やAI(Artificial Intelligence)によるスマートファクトリーの実現、サイバーフィジカルシステムの達成に向け、ドイツのIndustry 4.0や日本のSociety 5.0などが提唱されている⁴⁾。こうしたなか、IoTと極めて相性の良いAMは、多品種生産を効率的に行うマスカスタマイゼーションへと直結するモノづくりシステムとして、第4次産業革命の一端を担う重要技術として位置づけられている⁵⁾。

AMは、当初に普及した樹脂造形のための安価なローエンド装置の開発が先行した。その後、金属材料などの工業製品製造を行うハイエンドな装置が登場・普及するようになり、AMはこれまでの切削加工で不可能であった複雑形状・多重構造といった構造制御、さらには製品機能に直結するテーラーメイド組織制御を可能とする、多様なニーズに合わせた新たなモノづくりシステムとして社会的に認知されるようになってきた¹⁾。

一方で、AM技術の全世界的進化は、モノづくりをお家芸とする日本にとっては脅威でもある。なぜならAMは今後のモノづくり設計思想やモノづくり手法自体を根底から覆す可能性を秘め、日本の典型的モノづくりとしての匠の技やすり合わせ技術がデジタルモノづくりに置き変わる可能性さえ持

ち合わせるためである。

AMの根源は、1980年初頭に日本で初期原理が示されたが⁶⁾、今や欧米にその研究・技術開発で大きく水をあけられている。AMの特徴は3次元CAD(Computer Aided Design)データに基づき、3次元構造体を任意形状に、そして最終製品をニアネットシェイプで創製できることにあり、設計思想からAM技術による造形プロセス、さらには最先端加工までをも包括したシステムとして考えるべきである。したがって、AMによる造形体や製品群はこれまでにない新市場を生み出す可能性を持ち、新たなビジネスモデル構築にも関心が寄せられている。

2. AMの種類

AM技術は、2009年のASTM²⁾に準拠すると、その製造法は以下の7つの手法、(1)粉末床熔融結合(Powder Bed Fusion)、(2)結合材噴射(Binder Jetting)、(3)指向性エネルギー堆積(Directed Energy Deposition; DED(レーザー利用の場合は、Laser Metal Deposition; LMD))、(4)シート積層造形(Sheet Lamination)、(5)液槽光重合(Vat Photo-Polymerization)、(6)材料押出(Material Extrusion)、(7)材料噴射(Material Jetting)に分類される。さらに、使用材料別に分類した場合、(a)金属AM、(b)セラミックスAM、(c)樹脂AM、(d)ゲルAM、(e)複合材料AM、(f)バイオ3Dプリンタ(細胞3Dプリンタ)など多彩である。AMの特徴は必要な部分を必要に応じて選択的に配置・固化させることにある。その手法としては原料材料・粉末に対して、レーザーや電子ビームなどを熱源として熔融/凝固させるものから、紫外線を含む光を用いて光重合反応により光硬化樹脂で造形体を作製する手法、さらにはバインダ中にセラミックスや金属粉末を分散させ、任意形状を造形後、熱処理によってバインダを除去することでセラミックスや金属造形体を作製する手法もあり、切削加工と対比するモノづくりシステムである。

AMは手法ごとに利点と欠点を持ち合わせており、当初のRP(Rapid Prototyping)と呼ばれた時代には、比較的利用しやすい樹脂による模型の設計・製造にとどまっていた。現在では融点が高く、造形が困難である金属材料やセラミックスにまでその適用範囲が広がっている⁷⁾。金属材料やセ

*大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻(〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1) Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan) E-mail: nakano@mat.eng.osaka-u.ac.jp
 受付日:平成29年7月7日 受理日:平成29年8月7日

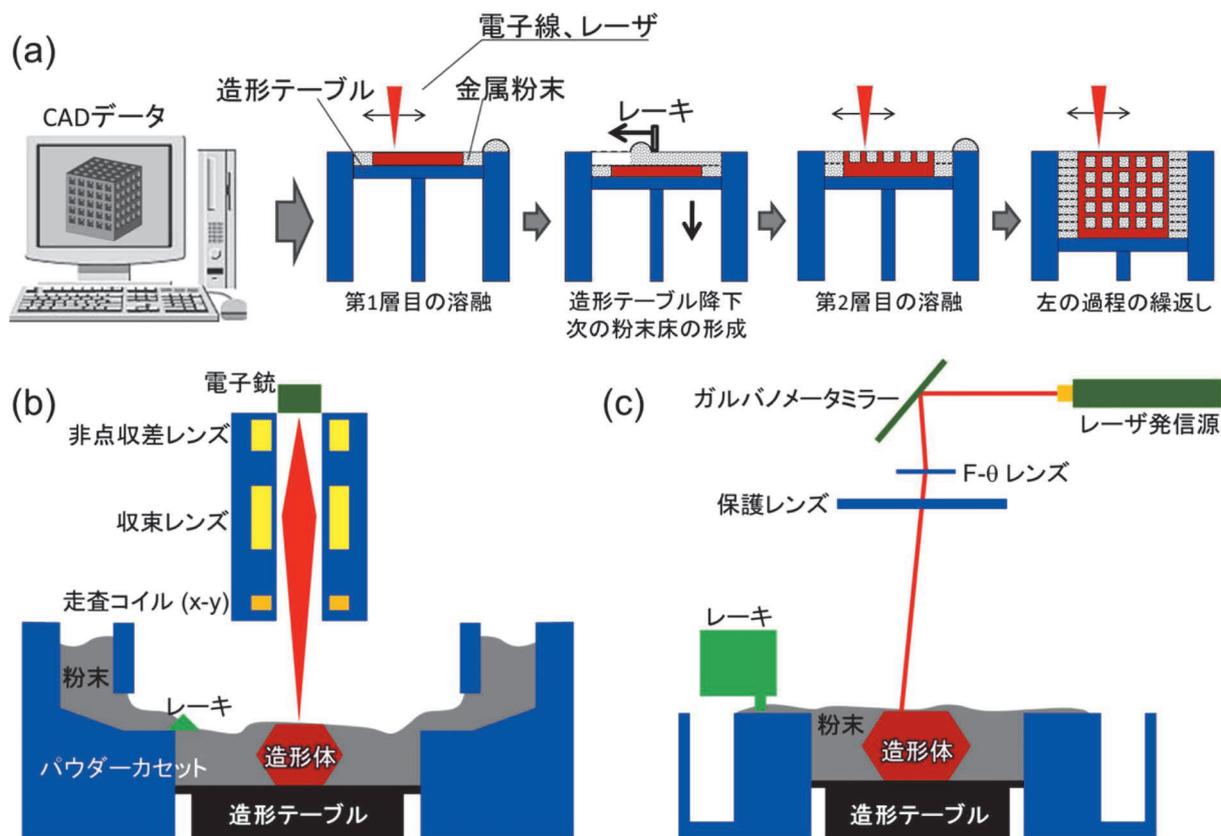


図1 金属AM (Additive Manufacturing) の代表例である粉末床溶融結合法の模式図。(a) 造形の流れの模式図, (b) 電子ビーム積層造形 (EBM) 装置の概略図, (c) レーザ積層造形 (SLM) 装置の概略図

ラミックスは実際の工業製品部材としてその利用価値が高く、こうした材料への適用拡大がAM活用の可能性を大いに高めている。チタンおよびチタン合金を含む金属材料に適したAMとしては、電子ビームやレーザービームを熱源とし、金属粉末を出発材料とした粉末床溶融結合法 (Powder Bed Fusion: EBM (Electron Beam Melting) や SLM (Selective Laser Melting)) が注目され、金属材料の形状パラメータ、材質 (組織) パラメータの制御が盛んに研究されている。加えて、レーザービームなどを熱源に金属粉末を投入する指向性エネルギー堆積法 (DED) が欧州を中心に開発されている。いずれも金属材料を溶融/凝固させることで任意形状の造形を可能とする技術であるが、前者は金属粉末を積層し選択的に溶融凝固させる手法であるのに対し、後者は必要な部位に溶融金属を肉盛りの的に配置していく手法である。以下に、粉末床溶融結合法と指向性エネルギー堆積法の概略を解説する。

2.1 粉末床溶融結合 (Powder Bed Fusion) 法

図1(a)には、粉末床溶融結合法により格子形状の金属造形体を作製する手順を示した模式図を示す⁸⁾。本手法は、最終形状の3次元CADデータから作成した2次元スライスデータに基づいて、電子ビーム (図1(b)) やレーザービーム (図1(c)) を走査し、一層分の金属粉末を選択的に溶融/凝固させ、その繰り返しにより多層を積み上げることで、3次元構造体を作形する。粉末床溶融結合法による金属造形は、従来の鋳造法や切削加工法では困難であった複雑形状の構造体化

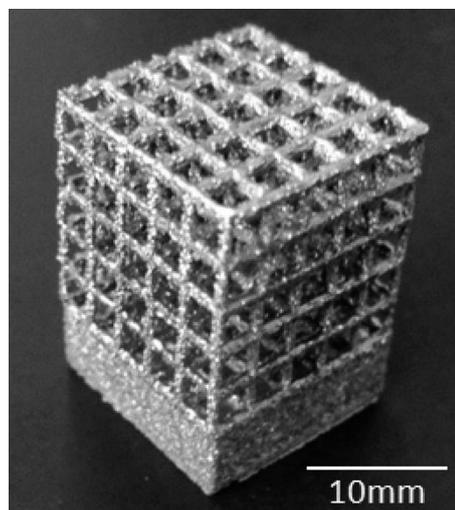


図2 EBM法で作製したTi-6Al-4V合金製のラティス構造造形体

や多孔質化、あるいは表面形状構築を高い精度で実現可能とする。図1(a)のプロセスで作製した電子ビームを熱源とした場合のTi-6Al-4V合金 (mass%) の造形体を図2に示す。CAD上にて1辺15mmとした設計であり、3mmの格子間隔が精密に造形されている。粉末床溶融結合法は、比較的精度が高く、材質 (組織) の制御をも可能とすることから、金属材料造形に対し幅広く利用され始めている。

電子ビームやレーザービームといった熱源の違いにより、そ

6

表1 電子ビームを熱源とする Arcam 社 (現 GE 社) Q10 と, レーザを熱源とする EOS 社 EOSINT M290 の装置性能比較

モデル	Arcam Q10	EOSINT M 290
造形サイズ (mm)	200×200×180	250×250×325
熱源	電子線 (単結晶 (CeB ₆))	Yb ファイバレーザ
パワー (W)	50-3000	0-400
走査速度 (m/s)	Max. 8000	Max. 7 (Min. 0.05)
造形速度 (cm ³ /h)	<80	5-20
ビーム径 (μm)	Min. 100	Min. 60-70
雰囲気	1×10 ⁻⁵ mbar (通常時) He 2×10 ⁻³ mbar (溶融中)	Nitrogen, Argon (O ₂ <0.1%)
スキャン幅 (μm)	>125	80 (標準)-300
粉末径 (μm)	45-105	10-45
積層厚み (μm)	>50	20-60
予加熱 (°C)	0-1100	0-200

それぞれ利点と欠点が存在するが, 両者を使い分けることで合金系や合金組成に合わせた3次元金属造形体の創製が可能となる。表1には, 電子ビームを熱源とするQ10 (Arcam社 (現GE社)) とレーザを熱源とするEOSINT M290 (EOS社) の装置性能の比較を示す。以下に, 熱源の違いに由来する両手法の特徴をまとめる。

(A) 電子ビームは荷電粒子であることから電磁コイルを用いた偏向によりビームを走査 (図1(b) 参照) するのに比べ, レーザはガルバノメータミラーによる走査 (図1(c) 参照) を行うことから, 最大ビーム走査速度は電子ビームでは3桁程度速い (表1参照)。高速度に走査可能な電子ビームの特長を活かすことで予加熱を実施することは, 原料粉末を再生利用可能な範囲でわずかにネッキングさせることで, 造形体のサポート数を削減できる。同時に予加熱により造形体の熱膨張・収縮を抑制できることから, 残留ひずみの低減が図られる。一方, 時効の影響を受けやすい合金では, 予加熱による組織形成に伴う機能変化を誘発する。例えば, 時効硬化性のアルミニウム合金の一部では, 過時効により降伏応力が低下する場合もある。

(B) 電子ビームは加速電圧に応じた波長の短い高速な電子の移動を伴うことから, 金属材料表面にて80%以上の高いエネルギー吸収率となる。一方で, レーザビームは金属材料に対する吸収率の波長依存性が強く (図3参照), 金属AMの登場初期に広く利用されていた炭酸ガスレーザ (波長: 9.4~10.6 μm) は, チタンや鉄, さらにはその合金に対しては比較的高い吸収率を示すものの, アルミニウムやアルミニウム合金では極めて低い吸収率を示し, 造形が困難であった。一方, 最近のイッテルビウム (Yb) ファイバレーザ (波長: 1.07 μm) のAM搭載は, ほとんどの金属材料の造形を可能とし, さらに金属材料粉末への照射では, レーザは多重散乱により複数回の吸収の機会を持つことから⁹⁾, 照射粉末のサイズ, 形状, 分布に依存して, 実際には図3で示す吸収率よりも効率的にエネルギー吸収される。

(C) (B) に関連して, 出発原料としての適正な粉末のサイズは, 電子ビームで大きく (φ45~105 μm), レーザビームで

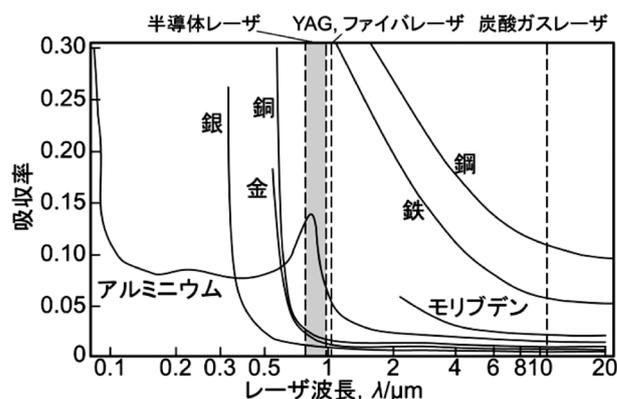


図3 各種金属材料に対するレーザー吸収率のレーザー波長依存性

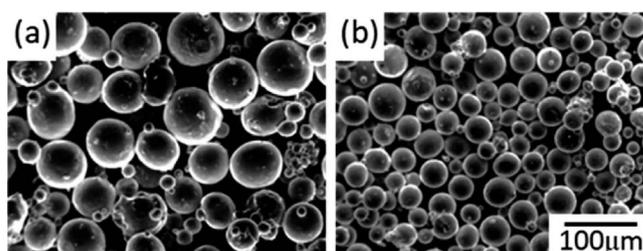


図4 (a) EBM法, (b) SLM法に用いられる適正な粉末サイズ (Ti-6Al-4V合金製)

は小さい (φ10~45 μm) (図4)。これはエネルギー吸収率が電子ビームでは80%以上とレーザビームに比べ高いためである。さらに, 粉末積層性は, ガスアトマイズや水アトマイズなどで作製した球状粉末が最適であるが, 脆性材料の場合には不定形状の破碎粉に対応する場合もある。造形体表面の造形精度は, 粉末サイズに依存し, 電子ビームよりもレーザビームで高くなる。(A) の走査速度差を考慮すると, 造形速度は電子ビームでやや速いが, 実際には粉末の積層速度が律速段階となることから, 必ずしも大きな造形速度差は存在しな

い (表1参照)。

(D) 電子ビームはビームの直線性を保つために高真空とし、その後アルゴン (Ar) ガスに比べて熱伝達率の高いヘリウム (He) ガスを利用することでチャージアップ、さらにはそれに伴うスモーク現象を防止する¹⁰⁾。結果として大気中の不純物ガスの混入が抑えられる。一方、レーザービームを用いる場合には、いったん真空にすることなく不活性ガス雰囲気下で造形することが多いが、最近ではレーザーにおいても、真空引きを行う、もしくはシールド性を高めることで、不純物が低減された高純度な造形体が得られるようになっている。

(E) AMは原則として熔融/凝固現象を利用するため、一度熔融した粉末の一部はヒュームとして蒸発し、超微細粉末として残存することになる。比表面積の大きい活性な超微細粉末は発火を伴いやすいことから、取り扱いには十分注意する必要がある。

以上のように、粉末床熔融結合法は電子ビームやレーザービームといった熱源に基づき選択的に原料金属粉末を熔融する手法であり、周囲の同組成の粉末を取り除くことで、造形体を創製する。取り除いた粉末は90%以上を再利用するため、現状では同一組成の粉末のみ利用する。そこで機能発現は組織制御に対応する。さらに取り除くことのできない内包された粉末を積極的に利用する Powder/Solid 複合体¹¹⁾も提案されているが、大きく組成の異なる複合材料や傾斜材料の造形には不向きであり、創製する部位ごとのプロセスパラメータを変化させることで場所により異なる組織を形成させる。

プロセスパラメータは、単位体積当たりのエネルギー密度 (E) で表現することが多く、出力 (P)、ビームの走査速度 (v)、走査間隔 (w)、積層厚さ (h) の関数として、式(1)で表される (単位は J/m^3)。

$$E = \frac{P}{v \cdot w \cdot h} \quad (1)$$

E は最適な造形体を作製するためのプロセスパラメータ選択の一つの手がかりになる。ただし、後述するように、 E はあくまでも単位体積に投入されるエネルギー量であり、周囲への放熱は考慮されていない。実際の造形物の形状・組織設計には熱伝導・熱伝達を考慮した熱分布を制御する必要があり、特に熱源の走査により形成される熔融池形状、さらには

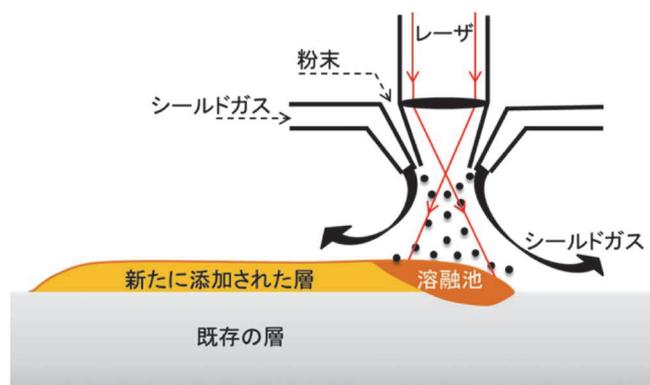


図5 指向性エネルギー堆積法の概略図

その周囲の熱勾配を含む温度分布の管理が特に重要となる。

2.2 指向性エネルギー堆積 (Directed Energy Deposition) 法

粉末床熔融結合法が原料粉末を一定厚さに敷いた後、造形部分の粉末粒子を熔融/凝固させる手法であるのに対し、指向性エネルギー堆積法は、レーザーを局所的に照射し、熔融池形成部分に、集中的に原料となる金属粉末 (もしくはワイヤなど) を投入し、造形部を熔融堆積させていく方法である (図5)。その結果、粉末床熔融結合法と同様にモールドレスで造形体を創製することが可能になり、余分な粉末を造形物周囲に残留させないため、粉末を回収する必要がない。したがって、供給する原料粉末の組成や供給量を変化させることで、組成傾斜した造形体や複合材料の造形を可能とする。本手法は表面コーティングや破損部分の補修 (例えばタービンブレードの補修) に対して開発されてきたため、最終仕上げとして切削加工を行うことを前提としている³⁾。したがって、造形精度は数mmオーダーと低く、さらに積層方向に大きく広がりを持たせるような形状 (オーバーハング) や内孔構造、多孔質構造といった複雑形状の造形には不向きである。一方で、出力を大きくすると同時に熔融池への原料粉末の投入量をほぼ比例的に増加させられるため、造形速度は速い。最新の造形機では、熔融堆積直後に加工ローラで形状を整えていくような複合機も開発され、今後の発展が期待される金属AM手法である。

3. チタンおよびチタン合金へのAMの適用

チタンおよびチタン合金は比強度、耐熱性、耐食性などに優れるものの、活性な金属として酸素を含む他元素との反応性が高く、切削加工性は必ずしも良好であるとは言えない。さらに、金属元素としては高価であることから、高機能・高付加価値部品への適用がチタンおよびチタン合金の普及へとつながる。こうした特徴から、チタンおよびその合金は、



図6 EBM法により作製した患者骨格に適合したTi-6Al-4V合金製カスタム人工股関節インプラント

6

AMに最も相性の良い金属材料と言え、以下にその利点を示す。

(A) AMはモールドレスであることから、チタンおよびその合金造形体への汚染が少なく、モールドを利用した場合の幅厚な切削加工が不要である。

(B) ニアネットシェイプもしくはネットシェイプでの造形が可能であるため、切削加工性の低いチタンおよびその合金において加工を最小限に留めることができる。

(C) 電子ビームでは高真空、レーザービームでは密閉性を高めた状態で不活性ガス(He, Arなど)を、流体解析をベースにフローするため、酸素をはじめとする不純物の影響を極めて小さくすることが可能となる。

(D) チタンおよびその合金は雰囲気依存性が高く、著しく溶接性が低下するため、AMによる一体造形により部品点数を低減できる。

(E) チタンおよびその合金は輸送機器や医療用デバイスといったテーラーメイド化が必要な少量・多品種生産が必要な場合が多く、AMとIoTの組み合わせはマスカスタマイゼーションに対応しやすい。

例えば、人工関節の大部分は生体親和性の高いチタン合金で創製されており、その形状は患者の平均骨格形状に合わせて設計されている。しかし将来的には個人の骨格形状に応じたテーラーメイド化が進むことが期待されている^{8),12)}。図6には患者のCT(Computed Tomography)画像に基づき設計され、EBMで造形されたTi-6Al-4V合金製のカスタムインプラントを示す。

以上のようにチタンおよびチタン合金におけるAM利用の優位性から、多数のチタン、チタン合金に対する積層造形体の作製が試みられている(表2)^{13)~22)}。

表2 AMに関する研究開発が行われているチタンおよびチタン合金種

チタン, チタン合金	相	SLM/EBM	文献
チタン (1種, 2種)	α	SLM, EBM	13), 14)
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	SLM, EBM	15), 16)
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	SLM	17)
Ti-6Al-4V+10Mo	β	SLM	18)
Ti-13Mo	β	SLM	19)
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β	SLM	20)
Ti-26Nb	β	SLM	21)
Ti-24Nb-4Zr-8Sn	β	SLM	22)

3.1 チタン合金の積層造形性、ならびに組織と力学特性 (Ti-6Al-4V合金を例に挙げて)

表2に示すようにチタンもしくは様々な組成を有するチタン合金に対してAMが試みられているが、広範な用途で用いられるTi-6Al-4V合金に関する研究が多く、SLM(レーザーを熱源とする粉末床溶融法)、EBM(電子ビームを熱源とする粉末床溶融法)、LMD(レーザーを熱源とする指向性エネルギー堆積法)といった代表的な金属AMによる造形手法が研究開発されている。こうした種々の方式では、熱源のエネルギー効率、予加熱の有無、造形時に選択可能なプロセスパラメータ範囲に基づき冷却速度が異なることから、造形体中の組織が大きく異なる。700°Cを超える予加熱が可能でEBMでは比較的小さな冷却速度を示し、冷却過程で形成されるラス状 α 相もしくは α' マルテンサイト相は粗大化する傾向にある。一方、予加熱のないSLMにおける冷却速度は他の方式に比べて速くなり微細な α' 相の出現が特徴である²³⁾。その上、温度変化により熱収縮・膨張を繰り返すことで、残留ひずみの蓄積は大きくなる。

こうした異なるAM方式でTi-6Al-4V合金を造形した際の引張応力と伸びとの関係を図7に示す²⁴⁾。同時に鑄造材、展伸材を比較として示す。 α' 相の存在するSLMにて高い強度と7%程度の低い伸びを示し、LMDでもほぼ同程度の機械的性質を示す。一方でEBMでは強度は低下するが、10%を超える伸びを発現する。いずれの造形体も鑄造材や展伸材よりも高強度を示すことが理解される。

さらに、チタン合金のAMを行う場合には、出発原料の組成調整も非常に重要となる。表3にはASTMで規格化された外科用インプラントの組成²⁵⁾と出発原料粉末、さらにはAM(EBM)後の組成変動を示している。造形体の合金組成

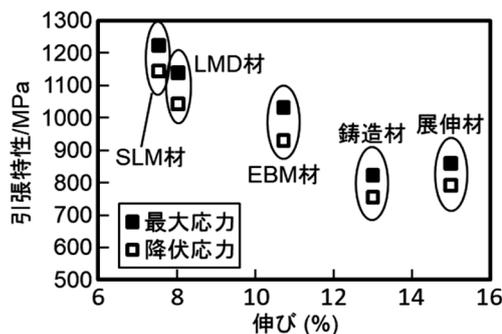


図7 各種金属AM法で作製したTi-6Al-4V合金材ならびに鑄造材、展伸材の引張特性と伸びの関係。文献24)より改変引用

表3 ASTM規格のインプラント用Ti-6Al-4V合金の組成²⁵⁾と、EBMの出発原料粉末(ガスアトマイズ粉末)、EBM造形体の合金組成

成分 (mass%)	Al	V	C	Fe	O	N	H	Ti
ASTM F1108 ²⁵⁾	5.5-6.75	3.5-4.5	≤0.1	≤0.3	≤0.2	≤0.05	≤0.015	Bal.
原料粉末	6.4	4.1	0.01	0.19	0.09	0.01	0.002	Bal.
EBM造形体	6.1	4.0	0.02	0.11	0.18	0.01	0.003	Bal.

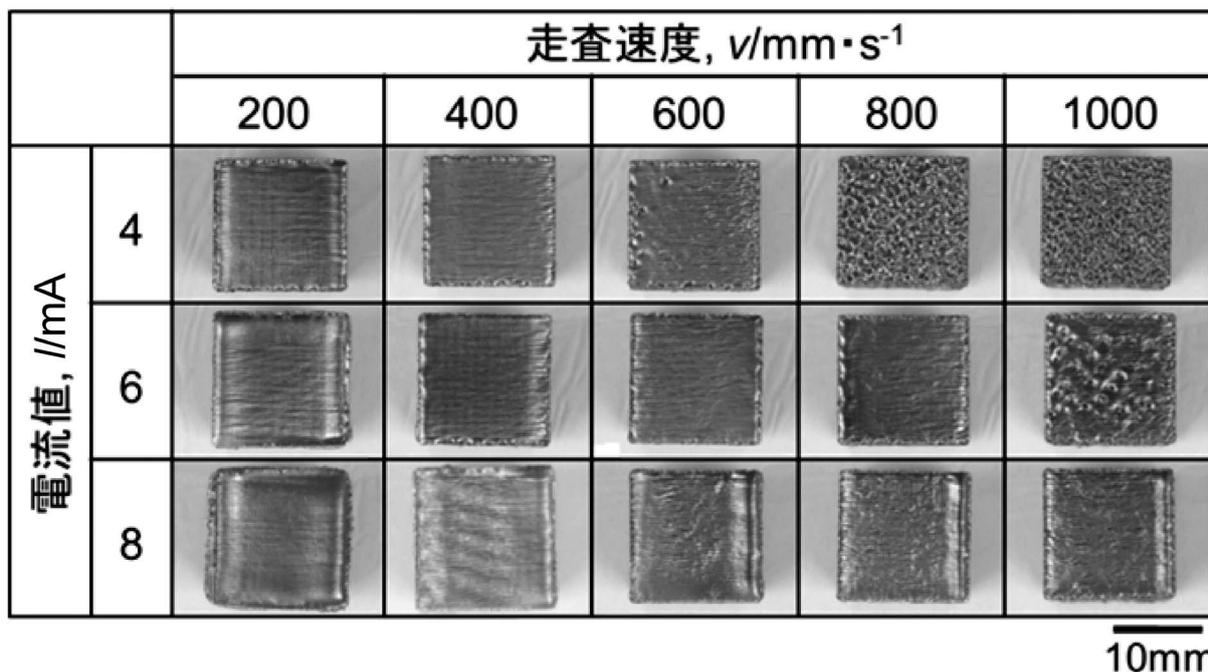


図8 EBMによるTi-6Al-4V合金造形体の外観に対する電子ビーム電流値と走査速度の影響

は溶融前後で変化し、特に低融点元素のアルミニウムとバナジウムの減少、さらには固溶酸素量の増加が認められる。他の積層造形体においても一般に合金中の各元素の平衡蒸気圧や関連する融点により組成変動が起こるとともに、チタン合金では酸素量の増加を抑制・制御する必要がある。一般に電子ビームはレーザービームを熱源にする場合よりも、固溶酸素濃度が低く抑えられるが、製品としての規格組成を満足するためには、十分な品質・工程管理が必要となる。AMでは、造形に至る過程で合金作製、粉末化、造形体の作製において少なくとも3度の溶融凝固を繰り返す必要があることから組成管理が重要となる。したがって、最終的な造形物の組成範囲を基準とし、初期の合金作製からの組成の変動を推算しつつ、組成決定を行う必要がある。さらに造形パラメータの変化による組成変動をも考慮したAM特有の粉末造形技術の確立が急務である。

さらに、合金粉末を利用せず、純粋粉末を混合して合金を直接造形する場合には、混合粉末の積層造形性や合金化する際の混合のエンタルピー変化による発熱・吸熱をも考慮する必要がある。

図8にはEBMにより電子ビーム電流値と走査速度を変化させつつ造形した際の、Ti-6Al-4V合金造形体の外観を示す。式(1)の P は、加速電圧 (V) と電流値 (I) で以下のように表される。

$$P=V \cdot I \tag{2}$$

したがって、エネルギー密度 (E) は、図8において右上に向かうほど低くなり、左下に向かうほど高くなる。エネルギー密度の低い領域では不定形状ポアからなる多孔質化が認められ、液相焼結もしくは固相焼結の状態を呈する。一方、エネルギー密度が高くなると、明瞭な溶融池跡が認められるようになる。さらに左下に向かうほど形状精度は低下し、過



図9 EBM造形材 (HIP処理後)、鑄造材、展伸材の微細組織

溶融の状況となり、 $(\alpha+\beta)$ のラス組織は粗大化し、対流によるガスの巻き込みにより球形のポアが多く認められるようになる²⁶⁾。ポアはエネルギー密度が高い場合でも低い場合でも発生することから、相対密度はエネルギー密度に対して中間部で最適値を示すとともに、ほぼ100%に近い相対密度を示すようになる。こうした最適エネルギー条件ではラス状組織の粗大化や多孔質化が進行せず、硬度が最大となる。Ti-6Al-4V合金造形体では、展伸材に比べてラス組織の緻密化が起こる。さらに、結晶粒そのもののサイズも鑄造材に比べて、HIP (Hot Isostatic Pressing) 造形材は小さいため(図9)、室温付近では高強度化の方向へ進む。

図10の詳細な組織観察に示す通り、EBM造形体は、高温 β 相のマルテンサイト変態、さらにはそれに続く予加熱による焼鈍により、残留 β 相とラス状の α 相 (hcp構造) からなる複合組織となる。ラス状 α 相は β 母相に対し、以下のようなバーガースの方位関係を示し、等価な12種類のバリエーションが形成される。

$$\{1\bar{1}0\}_\beta // \{0001\}_\alpha, \langle 111 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \tag{3}$$

この際、液相から固相への変態時に形成される β 相は、造形面に平行な断面におけるFE-SEM-EBSD組織観察(図10)から、積層方向に対して平行方向に柱状晶組織として伸長して

6

いる様子が観察される²⁷⁾。

こうして形成されたTi-6Al-4V合金造形体組織は、図9に示すように微細であるため、鋳造材よりも高強度を示す。

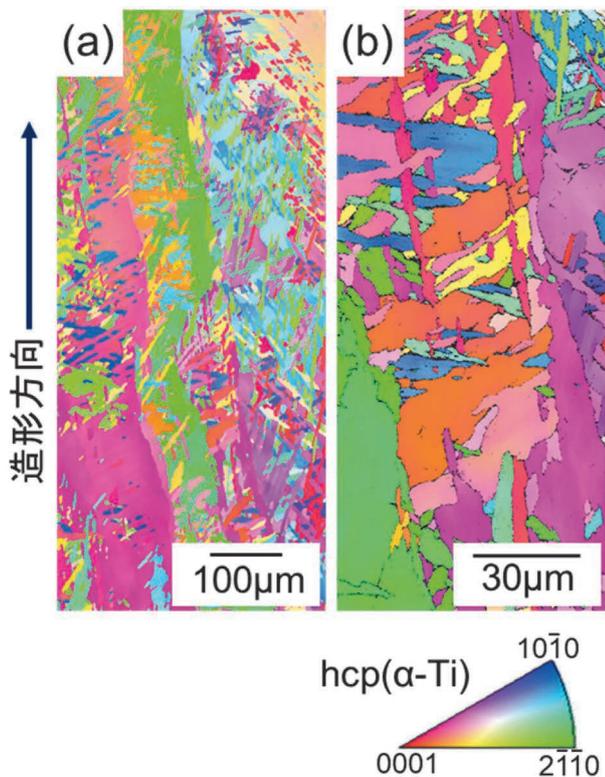


図10 Ti-6Al-4V合金造形体の α 相 (hcp構造) のIPFマップ

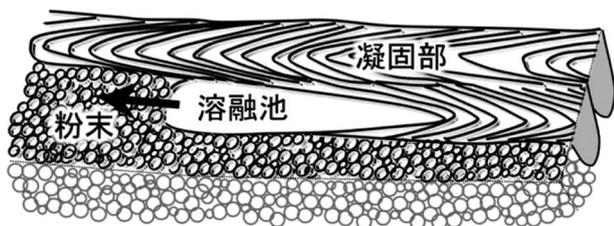


図11 熱源となるビームが移動する際に形成される熔融池と凝固部の模式図

しかしながら、ガス（EBMの場合でも真空中に引いた後に、チャージアップに起因するスモーク現象を抑制するためHeガス等をわずかに導入する）を内包する残留ポアが完全には消滅しないことから、適切な条件でのHIP処理を行うことで内部ポアを消滅させることが可能となる。一方で、HIP処理後に高温まで上昇させた場合には、再び内部ポアが形成されることが報告されているため、耐熱材料のような高温使用では、HIP処理を過信することはできない²⁸⁾。

HIP処理によりポアを消滅させた後のTi-6Al-4V合金造形体の疲労強度は、鋳造材と展伸材の間に位置する。つまりTi-6Al-4V合金造形体は、ポアの消滅によるクラック形成確率の低減により、造形体の室温での疲労特性は医療用ステムや輸送機器部品などでの使用にも耐えられるものであり、もはや試作品の域を越え、工業製品化が急速に進んでいる。

3.2 チタン合金造形体の最適条件探索のための計算機シミュレーション

チタンおよびチタン合金における造形体の作製には前節に示すプロセスパラメータの最適化が重要となる。しかしながら最近の計算機シミュレーション技術の発達や計算速度の高速化により、機能発揮する組織の構築までを包含した、パラメータ予測・設計が必要とされている。レーザービームや電子ビームを熱源として考えた場合においても、レーザーでは粉

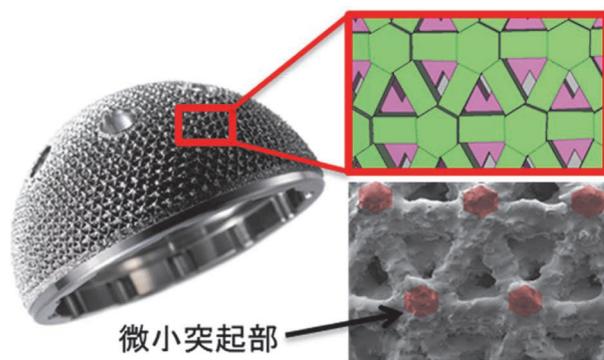


図13 EBWにて製造したTi-6Al-4V合金製の白蓋カップ (帝人ナカシマメディカル株式会社の好意による)

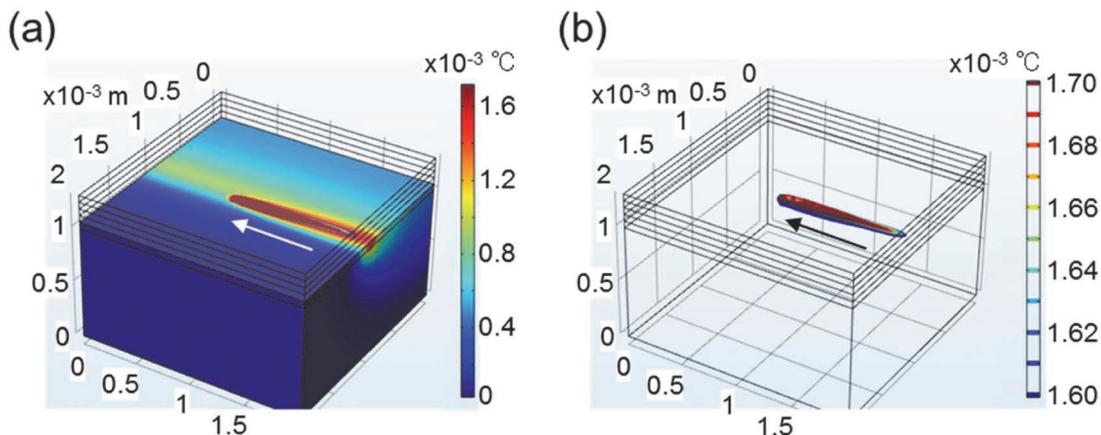


図12 有限要素計算により解析した、熱源ビームをスキャンした際の (a) 温度分布と (b) 熔融池形状

末と液相の熔融池部分でエネルギー吸収率は異なり²⁹⁾、電子ビームでは80%を超える高い吸収率を示すため計算は複雑になる。

図11には、熱源となるビームが移動する際に形成される熔融池形状を示す。例えば、走査速度が速い場合には、熔融池は長いテールを引きつつ凝固が進行する。こうした熔融池形状は後述するチタン材料の組織形成や結晶方位制御とも深く関わっており、正確なシミュレーションは組織予測をも可能とする。さらに、造形形状が不均一な場合には、プロセスパラメータを制御することで最適な造形を可能とする。この際、最も注目し制御すべき物理量は温度分布であり、温度分布の制御が熔融池形状や最終的な金属組織を決定する。式(1)で示したエネルギー密度は入熱のみを考慮しており、熱伝導や熱伝達による抜熱は考慮されていない。したがって、プロセスパラメータを決定するための一つの目安にはなるが、決して十分であるとはいえない。そこで、熔融/凝固解析による熔融池近傍の温度分布や熱勾配、さらには固相/液相界面の移動速度等を見積もると同時に、フェーズフィールドシミュレーション等により組織の形成過程を予測する。加えて、計算時に必要とされる未知の物性値については、第一原理計算等を用いることで、最終的にはプロセスパラメータを実験的手法だけでなく計算機を用いたシミュレーション設計によりあらかじめ計算することが、AMにおいて必要とされている。

例えば、熔融池周囲の温度分布を計算するための支配方程式は、固相/液相変化に伴う潜熱の発生を考慮した固体の熱伝導方程式を用いて式(4)で表すことができる。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - k \nabla^2 T = Q_{in} + Q_{lat} \quad (4)$$

ここで、 ρ は密度、 C_p は比熱、 T は温度、 k は熱伝導率、 Q_{in} はレーザー入熱量、 Q_{lat} は潜熱を表す。ここで、 Q_{lat} は凝固速度 V に比例するものとし、式(5)となる。

$$Q_{lat} = CV = C \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (5)$$

ただし、 C は比例定数であり、 ϕ は熔融パラメータ(0:液相, 1:固相)を示す。

$$\phi = f(T) \quad (6)$$

熔融パラメータ ϕ は、融点 T_m よりも小さい場合は1, 大きい場合は0を取るものとし、融点近傍でこれらを滑らかにつなぐステップ関数 $f(T)$ で表されるものとする。

図12には詳細を割愛するが、熱源ビームをスキャンした際の温度分布を示す。繰り返シスキャンされるため、過熔融の場合には同一箇所が繰り返シ熔融を受けることになる。一方でエネルギー密度が低い場合には、熔融温度まで粉末温度

が到達しない。こうした計算機シミュレーション結果を用いることで、造形体の形状と組織制御の同時制御が可能になる。

さらに、計算機シミュレーションから得られた固相/液相界面の移動速度(R)と温度勾配(G)を用いることで凝固時に形成される組織が等軸晶から柱状晶、そして単結晶へと変化する境界をマップとして示すことができる。これはAMが熱拡散をある程度まで制御できることに起因する。合金の凝固マップではそれぞれの軸を R と G で描き、组成的過冷条件を考慮することで、平滑な固相/液相界面が維持される、もしくは液相中にて固相核が発生するかを判別でき、 G/R は式(7)で表される。

$$\frac{G}{R} = m_L C_0 \frac{k_0 - 1}{k_0} \frac{1}{D_L} \quad (7)$$

m_L は状態図の液相線勾配、 C_0 は溶質の初期濃度、 k_0 は平衡分配係数、 D_L は液相中の溶質元素の拡散係数である。 G/R が大きいほど、さらに左辺より右辺が小さいほど组成的過冷は発生しにくい。つまり、組織形成は平衡分配係数や液相中の溶質元素の拡散係数からも影響を受けることから、AM時の完全な平衡状態ではない急冷状態においてはシミュレーションには注意が必要となる。ただし、こうした計算機シミュレーションによる組織予測はあらかじめプロセスパラメータを設定する基準を示唆するため、計算機シミュレーション技術の進歩は設計段階からの組織形成・機能発現をも可能とし、AM装置と相補的にAM技術を発展させることが期待される。

4. 形状と材質(組織)の同時制御

AMは3次元形状を制御するための手段としてみなされがちであるが、金属材料に対するAMは、材質(組織)パラメータと形状パラメータを同時に制御することができる画期的な手法である。これは選択的熔融/凝固を行う際の走査パラメータ(スキャンストラテジー(層ごとのレーザー走査方向の組合せ)など)を制御できることに由来する。材質と形状はいずれも金属材料の機能を決定するための最重要因子であり、特に両者の異方性・等方性を考慮しつつ機能制御することは、特定の方向に高機能性を発揮できる可能性を秘めている。

4.1 チタン合金における形状パラメータ制御

粉末を出発原料とするAMでは、構造体の形状は3次元CADによる設計に基づくことから、任意の3次元形状制御が可能である。これにより、外形状のカスタム化のみならず、内部形状を最適化することで要求される機能特性を発現させることができる。



図14 座屈強度上昇のためにトポロジー最適化された構造の例。文献30)より引用

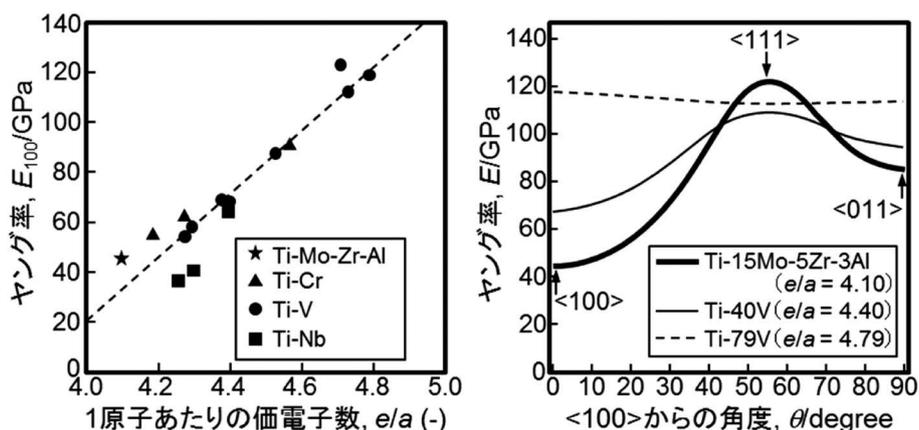


図15 $\langle 100 \rangle$ に沿ったヤング率値 E_{100} とその異方性 E_{111}/E_{100} の、価電子濃度 e/a 依存性。文献37) より改変引用

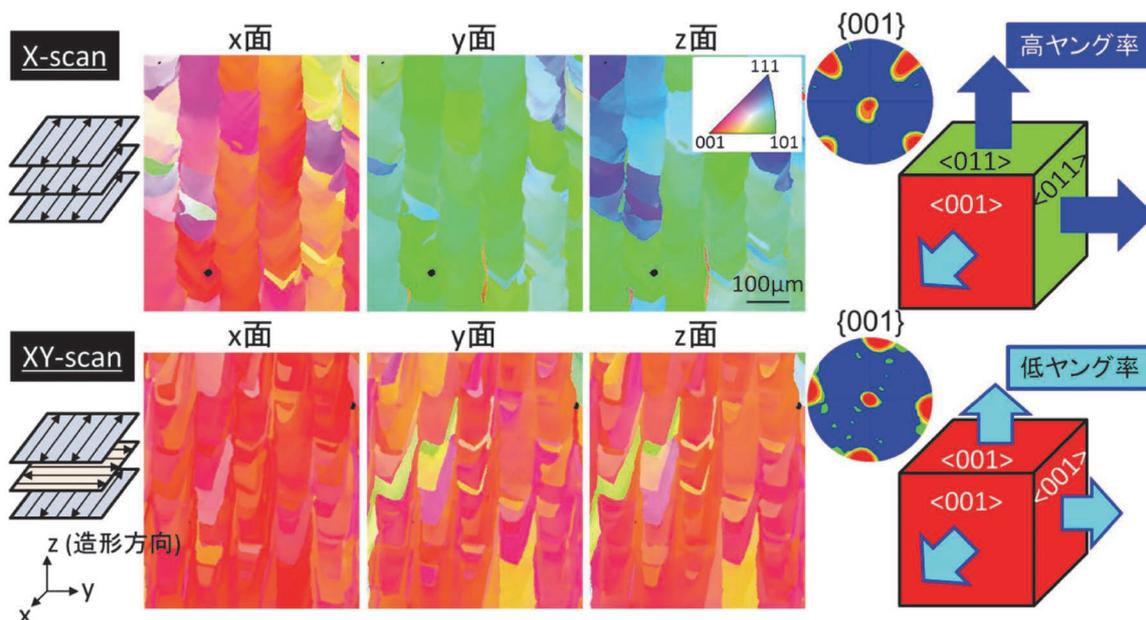


図16 SLMによるTi-15Mo-5Zr-3Al合金における2種のスキャンストラテジーを用いた集合組織制御。文献20) より引用

その一例として、図13には、医療機器承認を受けている、EBMにて製造したTi-6Al-4V合金製の白蓋カップを示す。本白蓋カップにおける形状の特徴は、連通孔と微小突起（スパイク）を有するポラス構造であり、本来骨親和性の高いチタン合金に対しての形状パラメータ制御によりカップ深部までの新生骨進入と進入した骨のアンカー効果により骨-カップ間の結合力を高めている。

近年では、こうした形状パラメータ制御は、トポロジー最適化により任意のモデル入力変数から最適解を算出することを可能とし、特定の制約条件下にて最適形状をシミュレーションにより生成できる。例えば、特定の荷重負荷下で寸法や体積の制限を設け、剛性が最大化するような形状が得られる。図14は、荷重に対して座屈耐性を向上させるための最適形状の計算例を示す³⁰⁾。トポロジー最適化は、航空宇宙・輸送機産業³¹⁾、医療機器産業³²⁾等での活用が期待されている。AMでは、微細な形状を有する構造体の作製が可能

であるため、計算機シミュレーションの際の要素数が非常に多くなる場合には、トポロジー最適化と均質化法を相補的に用いて計算負荷を低減しつつ形状パラメータ制御を行うことも試みられている³³⁾。

4.2 チタン合金における材質（組織）パラメータ制御

金属AMは自由自在な形状制御を得意とする一方で、溶融池単位での熱流束の特異な方向性や、layer-by-layerでの造形ならではの繰返し溶融/凝固と熱履歴による材質（組織）パラメータの制御をも可能とする。とりわけ、単結晶化を含む集合組織制御は、近年の金属AMでの注目すべきトピックの一つである²⁰⁾。単結晶化によりヤング率をはじめとする力学特性の方位依存性を生じ、同一素材であるにも関わらず用途に応じた物性値を選択することが可能となる。単結晶は従来法では作製に長時間を必要とするが、十分な形状・サイズが得られず、製品化には限界があったが、金属AMの出現により単結晶製品実現への期待が高まってきた。

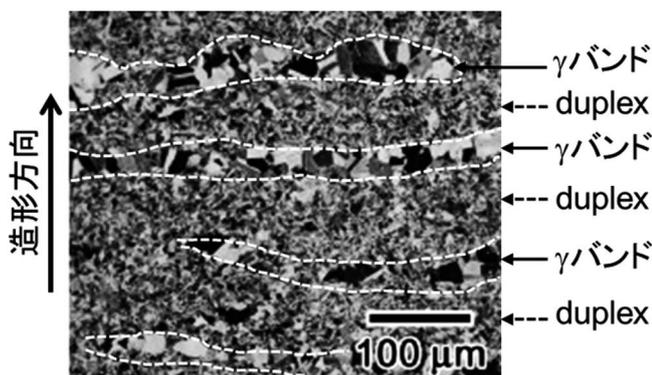


図17 EBM法にて造形したTi-48Al-2Cr-2Nb合金造形体中に形成される特異な層状構造。duplex（等軸γ粒とα₂/γラメラ組織）とγバンドで構成される。文献38）より引用

例えば、単結晶化の実現は、応力遮蔽を抑制可能な骨インプラントを創製できる。bcc構造を有するβ型チタン合金は、多結晶体においても比較的低いヤング率を示すが、単結晶化により結晶方位に依存したヤング率の異方性を発現し、図15に示すように、〈100〉にて最小のヤング率値となる³⁴⁾。さらに、ヤング率値E₁₀₀とその異方性E₁₁₁/E₁₀₀は1原子あたりの価電子数e/aに依存し、次式のように算出される。e/aが減少し、4に近づくにつれてE₁₁₁/E₁₀₀は大きくなり、E₁₀₀は小さくなる（図15）。

$$E_{100} = \frac{9}{(1/B) + (3/c')} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \quad (8)$$

$$\frac{E_{111}}{E_{100}} = \left\{ 1 + \frac{3}{(1/B) + (3/c')} \left(\frac{1}{c_{44}} - \frac{1}{c'} \right) \right\}^{-1} \quad (9)$$

$$c' = 1.391 \times (e/a - 2)^{3.34} / \text{GPa} \quad (10)$$

e/aが4.10と小さく、ISOにより薬事認可（ISO 5832-14）³⁶⁾されたTi-15Mo-5Zr-3Al（mass%）合金は多結晶体にて約85 GPaと低ヤング率を示す。さらに単結晶化によりE₁₀₀は44.4 GPaまで低下する³⁷⁾。これは皮質骨のヤング率（～30 GPa）に匹敵する低値であり、〈100〉を長管骨長軸と平行方向に設置する場合において最も応力遮蔽の抑制効果が期待される。

SLMを用いた、スキャンストラテジーによる結晶成長方位の選択性制御により、図16に示すように、造形体中での結晶方位制御を実現し、造形体の特定方向に低ヤング率の〈100〉を優先配向させることを可能とする²⁰⁾。この場合、〈100〉が優先結晶配向した方位においては、約69 GPaの低ヤング率を示している。一方、〈011〉優先結晶配向方向でのヤング率は約100 GPaであり、金属AMによる材質異方性を有する部材の造形が可能になる。さらなる結晶配向性の高集積化と軽元素の蒸発を考慮した最適組成制御により、ヤング率は単結晶の理論値に近づき、骨に類似したヤング率が達成できるものと期待される。

さらに、金属AM特有の凝固後の熔融池直下での熱影響は、局所的な繰返し熱処理効果を生じ、これを巧みに利

用することで casting などでは得られない特異な金属組織を形成する。図17には、EBM法にて造形したTi-48Al-2Cr-2Nb（at%）金属間化合物の光学顕微鏡写真を示す。造形体中では、等軸γ粒とα₂/γラメラ組織からなるduplex組織とバンド状のニアγ組織（γバンド）からなる層状構造が発達し、その周期性は造形時の積層厚さと一致する。さらに、特異層状組織形成の結果、力学特性は異方性化し、duplex/γバンド界面に対して荷重軸が45°の角度を有するとき、γバンド部分がせん断変形を担うことで550 MPa以上の高い引張降伏応力と、 casting 材では困難な2%を超える大きな室温伸びの両立が達成される³⁸⁾。

このように、金属AMはチタン合金の材質制御においても極めて有効な手法であることが示されつつあり、形状の自在造形能力と合わせて、形状・材質同時制御による高機能製品の創製に大きく貢献する可能性を秘めている。

5. おわりに

本稿では、金属AM技術の一般論、とりわけチタンおよびチタン合金のAM技術について紹介した。金属材料におけるAMは、単に形状の制御に留まらず、材質（組織）の制御をも可能とし、金属材料製品の特性を最大限にまで引き上げることが期待される。こうした新しいプロセスの一つとしてのAMは反応性が高く、カスタムメイド化が要求されるチタン材料にとっては極めて相性の良い技術であり、今後のチタン分野の牽引的プロセスとして期待される。同時に、チタン材料のみならず、アルミニウムおよびアルミニウム合金³⁹⁾、マグネシウムおよびマグネシウム合金⁴⁰⁾などの軽金属、さらにはチタンアルミナイドのような金属間化合物にまでその適用範囲は広がっている。工業製品における多品種・大量生産（マスカスタマイゼーション）が今後の消費者のニーズに対応したモノづくりであるとすれば、AM技術の利用は不可避であり、チタン材料をはじめとする軽金属の新しい機能発現の可能性を広げると同時に、AMは計算機設計、情報科学、IoT、AIなどのSociety 5.0の重点項目と深く連携しつつ、第4次産業革命へとつながるような今後の研究・開発が大きく進む学際領域であるといえる。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、内閣府が主導するSIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「革新的設計生産技術」[三次元異方性カスタマイズ化設計・付加製造拠点の構築と地域実証]（管理人：NEDO）ならびに、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究（S）「骨配向化誘導のためのマテリアルポーンバイオロジー（研究代表者：中野貴由）」（平成25年度～29年度）（No. 25220912）の支援によって実施された。

参考文献

- 1) 「新たなものづくり」3Dプリンタ活用最前線、監修 桐原慎也、エヌ・ティー・エス、(2015)。
- 2) ASTM Standard F2792-12a, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, (2009)。
- 3) I. Gibson, D. Rosen and B. Stucker: 3D Printing, Additive Manufacturing Technologies—Rapid Prototyping, and Direct Digital

- 6
- Manufacturing (2nd ed.), Springer, (2015).
- 4) H. Koizumi: Hitachi Rev., Special Edition, (2006), 32–40.
 - 5) J. Hagel III, J. S. Brown, D. Kulasooriya, C. Giffi and M. Chen: The Future of Manufacturing: Making Things in a Changing World, Deloitte University Press, (2015).
 - 6) H. Kodama: Rev. Sci. Instrum., **52** (1981), 1770–1773.
 - 7) J. Deckers, J. Vleugels and J.-P. Kruth: J. Ceram. Sci. Tech., **5** (2014), 245–260.
 - 8) T. Nakano and T. Ishimoto: KONA Powder Particle J., **32** (2015), 75–84.
 - 9) C. D. Boley, S. A. Khairallah and A. M. Rubenchik: Appl. Opt., **54** (2015), 2477–2482.
 - 10) C. Körner: Int. Mater. Rev., **61** (2016), 361–377.
 - 11) N. Ikeo, T. Ishimoto and T. Nakano: J. Alloys Compd., **639** (2015), 336–340.
 - 12) 野村直之：レーザ積層造形による医療用金属の成形，バイオマテリアル， **31** (2013), 220–227.
 - 13) R. Wauthle, S. M. Ahmadi, S. A. Yavari, M. Mulier, A. A. Zadpoor, H. Weinans, J. V. Humbeeck, J.-P. Kruth and J. Schrooten: Mater. Sci. Eng. C, **54** (2015), 94–100.
 - 14) D. Gu, Y.-C. Hagedorn, W. Meiners, G. Meng, R. J. S. Batista, K. Wissenbach and R. Poprawe: Acta Mater., **60** (2012), 3849–3860.
 - 15) Y.-L. Hao, S.-J. Li and R. Yang: Rare Met., **35** (2016), 661–671.
 - 16) S. Leuders, M. Thöne, A. Riemer, T. Niendorf, T. Tröster, H. A. Richard and H. J. Maier: Int. J. Fatigue, **48** (2013), 300–307.
 - 17) E. Chlebus, B. Kuźnicka, T. Kurzynowski and B. Dybała: Mater. Charact., **62** (2011), 488–495.
 - 18) B. Vrancken, L. Thijs, J.-P. Kruth and J. Van Humbeeck: Acta Mater., **68** (2014), 150–158.
 - 19) A. Almeida, D. Gupta, C. Loable and R. Vilar: Mater. Sci. Eng. C, **32** (2012), 1190–1195.
 - 20) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.-H. Sun and T. Nakano: Scr. Mater., **132** (2017), 34–38.
 - 21) M. Fischer, D. Joguet, G. Robin, L. Peltier and P. Laheurte: Mater. Sci. Eng. C, **62** (2016), 852–859.
 - 22) L. C. Zhang, D. Klemm, J. Eckert, Y. L. Hao and T. B. Sercombe: Scr. Mater., **65** (2011), 21–24.
 - 23) D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk and C. Emmelmann: Acta Mater., **117** (2016), 371–392.
 - 24) B. Dutta and F. H. Froes: Met. Powder Rep., **72** (2017), 96–106.
 - 25) ASTM F1108-04, Standard Specification for Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy Castings for Surgical Implants (2004).
 - 26) L. Wang, P. Pratt, S. D. Felicelli, H. E. Kadiri, J. T. Berry, P. T. Wang and M. F. Horstemeyer: J. Manuf. Sci. Eng., **131** (2009), 051008.
 - 27) X. Tan, Y. Kok, Y. J. Tan, M. Descoins, D. Mangelinck, S. B. Tor, K. F. Leong and C. K. Chu: Acta Mater., **97** (2015), 1–16.
 - 28) S. Tammas-Williams, P. J. Withers, I. Todd and P. B. Prangnell: Scr. Mater., **122** (2016), 72–76.
 - 29) 池庄司敏孝：スマートプロセス学会誌， **6** (2017), 109–114.
 - 30) A. Clausen, N. Aage and O. Sigmund: Engineering, **2** (2016), 250–257.
 - 31) J. H. Zhu, W.-H. Zhang and L. Xia: Arch. Comput. Methods Eng., **23** (2016), 595–622.
 - 32) X. Wang, S. Xu, S. Zhou, W. Xu, M. Leary, P. Choong, M. Qian, M. Brandt and Y. M. Xie: Biomaterials, **83** (2016), 127–141.
 - 33) J. Schwerdtfeger, F. Wein, G. Leugering, R. F. Singer, C. Körner, M. Stingl and F. Schury: Adv. Mater., **23** (2011), 2650–2654.
 - 34) M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi and H. Nakajima: Acta Mater., **56** (2008), 2856–2863.
 - 35) E. S. Fisher and D. Dever: Acta Metall., **18** (1970), 265–269.
 - 36) ISO 5832-14: 2007, Implants for surgery—Metallic materials—Part 14: Wrought titanium 15-molybdenum 5-zirconium 3-aluminium alloy (2007).
 - 37) S.-H. Lee, M. Todai, M. Tane, K. Hagihara, H. Nakajima and T. Nakano: J. Mech. Behav. Biomed. Mater., **14** (2012), 48–54.
 - 38) M. Todai, T. Nakano, T. Liu, H. Y. Yasuda, K. Hagihara, K. Cho, M. Ueda and M. Takayama: Addit. Manufact., **13C** (2017), 61–70.
 - 39) F. Trevisan, F. Calignano, M. Lorusso, J. Pakkanen, A. Aversa, E. P. Ambrosio, M. Lombardi, P. Fino and D. Manfredi: Materials (Basel), **10** (2017), 76.
 - 40) V. Manakari, G. Parande and M. Gupta: Metals, **7** (2017), 2.