平成 28 年度秋季大会〔講演特集：粉末積層 3D 造形技術における課題と最先端研究〕
テクニカルレポート

HDH 法で製造したチタン合金粉末の 3D プリンティング用原料粉末としての可能性

叶野 治^{1*}, 深田 伸男¹, 竹中 茂久²

¹東邦チタニウム株式会社, 〒253-8510 茅ヶ崎市茅ヶ崎 3-3-5.

²トーホーテック株式会社, 〒253-8510 茅ヶ崎市茅ヶ崎 3-3-5.

The Use of HDH Titanium Alloy Powder for Additive Manufacturing Application

Osamu KANOU^{1*}, Nobuo FUKADA¹ and Shigehisa TAKENAKA²

¹Toho Titanium Co., Ltd. 3-3-5, Chigasaki, Chigasaki 253-8510, Japan.

²Toho Technical Service Co., Ltd. 3-3-5, Chigasaki, Chigasaki 253-8510, Japan.

Received January 6, 2017; Revised February 20, 2017; Accepted February 23, 2017

ABSTRACT

Spherical powder with excellent fluidity is generally considered to be a suitable raw material powder for additive manufacturing (AM), as opposed to irregularly shaped powder produced by pulverization. The authors have investigated the possibility of obtaining a mixed powder comprising irregularly shaped Ti-6Al-4V alloy powder and spherical Ti-6Al-4V alloy powder. The powders were produced by the hydride-dehydride process and the plasma atomization process, respectively. The fluidity of the mixed powder was confirmed to be an acceptable level for AM and the chemical composition and tensile properties of the AM product using the mixed powder were same as those of the AM product using 100% spherical powder.

KEY WORDS

titanium alloy, fluidity, additive manufacturing, HDH powder, spherical powder

1 緒 言

積層造形 (Additive Manufacturing, 以下 AM と表記) は世界中で非常に高い注目をあびている技術であり, AM によるチタン合金の製造についても報告が多い¹⁻²⁾. 日本でも技術組合を構成して鋭意開発研究が進められている³⁻⁴⁾. AM に使用される原料粉末は流動性に優れている球状粉末に限定されているようである⁵⁻⁶⁾. Table 1 に Ti-6Al-4V 合金粉末の製造法として報告されている方法⁷⁾を一覧で示す. これらの方法のうち球状粉末を製造することができるのは, EIGA⁸⁻⁹⁾ (Electrode Induction-melt Inert Gas Atomization), PREP¹⁰⁻¹¹⁾ (Plasma Rotating Electrode Process), PA¹²⁾ (Plasma Atomization), CCLM-GA¹³⁾ (Cold Crucible Levicast Melting Gas Atomization), IPS¹⁴⁾ (Induction Plasma Spheroidization) 等である. しかし, CCLM-GA を除くこれらの方法では原料として Ti-6Al-4V の棒材やワイヤーのように, 一般的に高価とされる材料を原料とする必要がある.

これに対して水素化脱水素法¹⁵⁾ (Hydride-DeHydride 法, 以

下 HDH 法と表記) によって製造されるチタン合金粉末 (以下 HDH 粉末と表記) は粉碎粉であることに起因して異形状であるために, 流動性が悪く AM 原料としては使用されていない. しかし HDH 粉末は原料として Ti-6Al-4V 合金の切削切粉を使用できるという特徴がある. Ti-6Al-4V 合金の切削切粉は相当数発生しているが, 溶解用原料としてはあまり利用されておらず一般的にチタンスポンジや純チタンの切削切粉と比較して安価である. また Ti-6Al-4V 合金切削切粉の使用は, 合金元素である Al, V の母合金を必要としないという利点もある. このような理由により, 筆者らは Ti-6Al-4V 合金の HDH 粉末は安価に製造できる可能性が高いと考えている. AM によって製造されたチタン合金部材がより一層幅広く使用されるためには, 使用する合金粉末の低廉化も必須である. そこで球状粉よりも安価に製造できる可能性の高い HDH 粉末の AM への使用可能性について検討した.

2 実験方法

試験に用いた粉末はいずれも Ti-6Al-4V 合金粉末であり, HDH 粉末と AP&C 社から購入したプラズマアトマイズ粉

* Corresponding Author, E-mail: okano@toho-titanium.co.jp

Fig. 3 Dimensions of the tensile test specimen-immediately after additive manufacturing and machining.

Fig. 4 Powder fluidity change on adding HDH powder to PA powder.

3 試験結果

Fig. 4 に PA 粉末と HDH 粉末の混合粉末の流動性測定結果を示す。横軸の 0% が PA 粉末単体、100% が HDH 粉末 100% に相当する。流動性は PA 粉末に HDH 粉末を混合すると悪くなるが、HDH 粉末の混合比率 70% で 42 s/50 g の値を示した。これは PA 粉末単体の流動性と比較して 45% の悪化である。混合比率が 70% を超えると、粉末は測定装置であるロータから落下せず測定できなかった。これは流動性が極端に悪化したことを意味している。ロータから落下する程度の流動性が確保されれば混合粉末で AM 可能ではないかと考え、流動性が 36 s/50 g である混合比率 50% の混合粉末で AM 試験を行うこととした。Fig. 5 に混合粉末の SEM 写真を示す。球状粉末が PA 粉末、異形状粉末が HDH 粉末である。AM 後の造形品取り出し時の写真を Fig. 6 に示す。

Arcam 社指定粉末と混合粉末、これらの粉末を原料として

Fig. 5 SEM image of the mixed powder.

Fig. 6 Appearance of specimen after additive manufacturing.

作製した AM 材の化学分析結果を Table 3 に示す。Table 3 には Ti-6Al-4V 合金の ASTM 規格も合わせて示す。2 つの粉末で化学成分に大きな差はなく、どちらも ASTM 規格を満足している。混合粉末の酸素がやや高いのは HDH 粉末の酸素含有量が高いことに起因している。AM 材では混合粉末を使用の方が酸素と窒素がやや高い結果となった。窒素が高くなったのは AM 中に何らかの汚染があったと思われるが詳細は不明である。密度測定結果を Table 4 に示す。粉末の違いによる密度差はないと判断される。Ti-6Al-4V 合金の真密度とされる 4.43 g/cm^3 と比較すると両者とも相対密度はほぼ 100% であるが、組織観察によると一部にボイドも観察されることから完全緻密化とはなっていないようである。Fig. 7 に金属組織を示す。両者に違いはないと判断される。ところどころに観察されている $5 \mu\text{m}$ 前後の大きさの黒い点はボイドである。

Table 3 Chemical compositions of used powders and AM products. ASTM standard is described for reference purpose.

(mass %)	Al	V	Fe	O	N	C	H	Ti
Powder (50%/50%)	6.31	4.15	0.18	0.170	0.008	0.01	0.008	Bal.
AM Product	5.79	3.97	0.18	0.181	0.016	0.01	0.0009	Bal.
(Reference) max.	6.75	4.50	0.4	0.2	0.05	0.08	0.015	Bal.
ASTM B348 Gr.5 min.	5.50	3.50	-	-	-	-	-	-

Table 4 Densities of AM products.

Used Powder	Specimen No.	Density
Powder designated by Arcam (100% spherical powder)	A-1	4.43 g/cm ³
	A-2	4.42 g/cm ³
	A-3	4.44 g/cm ³
	A-4	4.45 g/cm ³
Mixed powder (50% spherical powder and 50% HDH powder)	B-1	4.47 g/cm ³
	B-2	4.45 g/cm ³
	B-3	4.45 g/cm ³
	B-4	4.46 g/cm ³

Fig. 7 Optical micrographs of the AM products. Each symbol shows a) horizontal cross-section of the AM product using Arcam specified powder, b) vertical cross-section using Arcam specified powder, c) horizontal cross-section of the AM product using mixed powder, and d) vertical-cross section using mixed powder.

Table 5 Tensile properties of AM products.

Powder used for AM	AM direction	Tensile strength (MPa)	0.2% proof stress (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
Designated powder by Arcam	Transverse	924	831	15.4	49.1
	Horizontal	997	905	13.1	26.3
Mixed powder (50% spherical and 50% HDH)	Transverse	997	906	14.4	38.7
	Horizontal	1072	990	12.0	20.9
(Reference) Technical Data of Arcam		1020	950	14	-

Table 5に引っ張り試験結果を示す。2つの原料粉末から作製したAM品について、縦置き材、横置き材、それぞれ10本での引っ張り試験を行いTable 5にはその平均値を示した。Arcam社指定粉末を使用したAM材、混合粉末を使用したAM材とも、縦置き材は横置き材と比べて引っ張り強さ、0.2%耐力（強度データ）とも7~9%低い値であるが、伸びと絞り値（延性データ）は高い値を示した。縦置き材と横置き材の違いについては特に知見を持ち合わせていないので考察は控える。Arcam社指定粉末と混合粉末とを比較すると、混合粉末は強度データが高く延性データが低い結果となった。これは、混合粉末のほうが酸素、窒素が高いことによる影響と考えられる。ただしいずれの粉末のAM材においても、強度データ、延性データともArcam社の技術データ¹⁷⁻¹⁸⁾と比較して大きな差はなく、AM処理は正常に行われたと考えられる。

4 考 察

本研究では、HDH粉末がAM用原料粉末として使用可能かどうか絞って試験を行った。100%のHDH粉末についてはAM試験を行っていないが、流動性が悪いことから使用には適さないと考えられる。しかし球状粉末とHDH粉末の混合粉末では、100%球状粉末と比べると流動性は悪化するものの、その悪化の程度は限定的であることが分かった。

AM操業においては粉末の供給と掃引に流動性が関係するが、例えば混合比率50%の混合粉末の流動性はこれらに支障ないレベルであると考えられる。緒言で述べたように、HDH粉末は原料が安価なことを反映して安価に製造できる可能性が高い。50%だけでも球状粉末と混合して使用することが可能となれば、AMの一層の普及に貢献する可能性が高いと考えられる。

5 結 言

PA粉末にHDH粉末を50%混合した混合粉末を原料としてAM材を製造したところ、装置メーカーの指定粉末と特に変わらない特性を有するAM材を得ることができた。これはHDH粉末をAM用原料として使用できることを示しており、AM用原料粉のコスト削減の可能性を示している。

謝 辞

本研究のAM試験は、(株)コイワイ殿のご協力で実施した。(株)コイワイ殿に感謝いたします。

文 献

- 1) E. D. Herderick: JOM, **68** (2016) 721-723.
- 2) B. Dutta, F. H. Froes: Titanium Powder Metallurgy, Science, Technology and Applications, Elsevier Inc. (2015) 447-468.

- 3) M. Ohgoda: Sokeizai, **54** (2013) 32-36.
- 4) H. Kyogoku: Proceedings of 19th Workshop of CISTEC (2015). <http://www.cistec.or.jp/jaist/event/kenkyuutaiikai/kenkyu19/1-Kyogoku.pdf>
- 5) A. M. Beese, B. E. Carroll: JOM, **68** (2016) 724-734.
- 6) H. Kyogoku: Kino Zairyo, **36** (2016) No.12, 4-10.
- 7) C. F. Yolton, H. Froes: Titanium Powder Metallurgy, Science, Technology and Applications, Elsevier Inc. (2015) 21-32.
- 8) H. Franz, L. Plochl, F. P. Schimansky: Proceedings of Titanium 2008.
- 9) L. Plochl: Proceedings of Titanium Europe 2014.
- 10) James W Sears: Proceedings of Titanium 2010.
- 11) H. Mizukami, K. Mori, N. Yoshihara, H. Nakamura: The Iron and Steel Institute of Japan, **81** (1995) 31-36.
- 12) B. Beauchamp, J. H. Kroeger: Powder Injection Moulding International, **5** (2011) 55-57. <https://www.researchgate.net/publication/224863276>
- 13) T. Okumura, T. Shibata, N. Okochi: Denki-seikou, **77** (2006) 261-268.
- 14) R. Vert, R. Pontone, R. Dolbec, L. Dionne, M. I. Boulos: Proceedings of 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, (2015). <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc22/P-II-7-32.pdf>
- 15) D. P. barbis, R. M. Gasior, G. P. Walker, J. A., Capone, T. S. Schaeffer: Titanium Powder Metallurgy, Science, Technology and Applications, Elsevier Inc. (2015) 101-116.
- 16) O. Kanou, N. Fukada, M. Hayakawa: Materials Transactions, **57** (2016) 681-685.
- 17) M. Tsutsui: Proceedings of ESD21 Open Forum (2014). <http://slideshowjp.com/doc/2136118/20140528>
- 18) Arcam AB: Technical Report of Arcam AB. <http://www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-Ti6Al4V-Titanium-Alloy.pdf>