総説

AM用金属粉末とその製法

仲館 創^{1*}, 武田 義信²

¹ヘガネスジャパン(株), 〒107-0052 東京都港区赤坂4丁目2-19.

²インターナショナルPMコンサルタント, 〒145-0072 東京都大田区田園調布43-17.

Metal Powder for AM (Additive Manufacturing) and Manufacturing Processes

Hajime NAKADATE^{1*} and Yoshinobu TAKEDA²

¹Höganäs Japan KK, 2-19 Akasaka 4-chome Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan.

²International PM Consultant, 43-17 Denenchofu, Ota-ku, Tokyo 145-0072, Japan.

Received August 8, 2019; Revised August 26, 2019; Accepted August 26, 2019

ABSTRACT

Recently AM became one of the most revolutionary metal forming technologies in certain market fields in the world. Powder makers focus on supplying powder suitable for this new market. Big users and AM machine makers tend to acquire powder makers in order to secure the performance, quality and economics of their products. Often times, users of AM machines and AM machine makers are not familiar with metal powder manufacturing technology, because metal powders are made primarily for PM (Powder Metallurgy) or surface coating.

This review intends to summarize the demands of metal powder for AM industry and various metal powder manufacturing technologies for it. AM methods require powder with different characteristics, as melting together and solidifying are totally different from solid state sintering and AM does not need conventional compactibility of powder at all. On top of it, handling of metal powder before printing or jetting is the new demands.

Various Metal powder manufacturing technologies have been developed and some of them are commercially used for PM and surface coating. Depending on AM method and material, the optimum metal powder manufacturing technology should be chosen. The authors show typical grades suitable to each printing method and material.

KEY WORDS

additive manufacturing, metal powder, powder manufacturing

1 緒 言

近年世界的にAM (Additive Manufacturing) が画期的な金属材料部品成形法として注目され、いくつかの市場分野において工業的実用化が進展している。既存だけでなく新規の粉末メーカーがこの市場に粉末を供給することに注力している。またAMを使う大ユーザーやAM装置メーカーが粉末メーカーを買収することで、製品の性能、品質、経済性を意図するようになった。しかしながらAM装置メーカーやAMのユーザーは、従来、主としてPM (Powder Metallurgy) 用や溶射用に製造されてきた金属粉末の製造技術に精通していないことが少なくない。

本総説は、PM用や溶射・肉盛り用金属粉末専門メーカー及びAMメーカーの両方の立場で、金属AM産業が必要とする

粉末特性と、AM用の様々な金属粉末製造法と、その原理をまとめて紹介する。AM法は多くの場合、PMのように加圧成形することがなく、また固相焼結とは全く異なり、粉末群を局所的に再溶融凝固する。また、プリンティングやジェッティングの前の粉末のリコーター等のハンドリングは全く新しい要求特性である。一方、様々な金属粉末製造法が開発され、PM用や溶射用に限られたいくつかの製造方法が商業的に使われている。AM手法や材料によって、最適の粉末製造方法を選択する必要がある。各方法と材料に適した粉末の例をその原理と限界とともに紹介する。

2 金属AMと必要粉末特性

各種金属AM手法については、すでに多くの報告があるので、その詳細を紹介すること最小限にし、要求される粉末特性の理由を明確にする。

* Corresponding author, E-mail: hajime.nakadate@hoganas.com

2.1 粉末床溶融 (PBF) 法

PBF は粉末を薄く敷いた状態 (粉末床) を対象とする部品形状のスライス面と見なして、必要箇所のみを高エネルギービームで溶融結合、もしくはバインダージェットで接着する方法である。従って、PBF では、いかに均一な厚みで粉末を全面にわたって繰り返し平滑に、且つ、高密度に敷き詰める (リコートする) ことができるかが必須条件となる。そのためには、粉末は球状で均一な粒径であるほうが、流動性に富み、また安息角も小さく、充填密度も高くなる。しかし、球状粉末といえども、狭い粒度分布の粉末を歩留まり良く製造することは容易ではなく、製造したままの粉末をそのまま使用するのではなく、何らかの粒度調整は必須となる。また、充填密度をより高くするには、大きな粒子間の隙間にちょうど入る粒径の粉末がある、いわゆるバイモダル分布を有する粉末が理想的であるが、通常、これも人為的に2種の異なる粒度分布を有する粉末をブレンドしないと得ることが困難である。一方で粉末にはパーコレーション偏析という特性があり (Fig. 1)、粒度分布を有する粉末に振動などを加えると、小さな粒子が大きな粒子の隙間から下に落ちて、下のほうに微粉が溜まり、上のほうには粗粉ばかりが残るといった現象が起こる。これはリコーターの動きのなかだけでなく、粉末ホッパー等のなかでも起こりうる現象である。粉末形状が球状で、ころがり摩擦抵抗の少ない粉末で起こりやすい。このような偏析が生じてしまうと、充填密度が損なわれ、またプリントされる製品の均一性も損なわれることになる。但し、微粒子化に伴い、球状粉であっても粒子間の転がり抵抗が大きくなるため、この傾向は抑制される。従って、どのような粒度分布の粉末を使い、またどのようなリコーターの動き、あるいはリコーターへの粉末移送をするのがPBF法AM装置の重要な鍵となっている。

2.1.1 レーザー (LB) 法

レーザービーム法はレーザー光を必要箇所だけにスキャンして金属粉末を溶融一体化させるため、金属や波長次第では吸収率が低くて容易に溶融できない場合がある。よく知られている例が銅や銀などである。この場合には、吸収率を高めるような合金化あるいは、表面処理が必要とされる。粉末の粒度は、積層するピッチとの兼ね合いで決まり、数10 μm のものが好まれている。粉末を微細にし、積層ピッチも小さくすると、より微細な形状やシャープなコーナーまでプリントできることが予想できるが、粉末の流動性が低下する上、スキャン回数が増える分造形に時間がかかり生産性が低下する

Fig. 1 Schematic model of percolation segregation.

ため、目的に応じた最適な粒径とピッチが選択されている。

レーザー溶接の場合と同様に、レーザービームによって瞬時に溶融した金属は、レーザー出力によってはヒュームにもなって周囲に飛散し、落下して微細な粒子となって付着する。複数の粒子が融解してメルトプールを形成し、それが連続して繋がりながら凝固するため、周囲の粒子を固体のままに引き寄せる現象も発生することも知られている。

また粉末表面の吸着水分や結晶水がガス化し、あるいは粉末にトラップされていた、または固溶しているガス成分が溶融と同時にガス化して放出され、凝固時に欠陥を発生させる場合もある。従って、このような水分やガス成分は粉末の状態に極力抑制する必要がある。水分は、大気中の水蒸気と粉末が接触することで、まず物理吸着し、金属に化学吸着して結晶水化する。従って、粉末は大気や露点の高いガスとの接触を避けてハンドリング、あるいは保管する必要がある。

2.1.2 電子ビーム (EB) 法

本方法が、レーザービーム法と異なる点は、まず電子ビームが真空中でないと使用できないこと、次に電子ビームをアースされている金属に照射し、その運動エネルギーの70-80%が熱エネルギー化することで融解させるので、粉末を経て基板まで導電性が確保されなければならないことである。高エネルギーの電子ビームが半導体的酸化皮膜を有する粉末粒子に照射されると、負に帯電し、粒子同士のクーロン斥力によって動き始め、磁場中を動く荷電粒子にはローレンツ力が働いてPBFの大規模なスモーク現象を生じる。この現象を避けるため、PBFの700°C以上の加熱によって半導体的酸化皮膜の電気抵抗を下げるが行われる。また微粒子ほどこの現象が発生しやすいので、微粒子の使用を避ける必要がある。使用する粒径は45-150 μm とレーザー法よりも大きい。従って、粒径が大きく球状性に優れ、また粒度分布が狭くて微粉のない粉末が求められる。このように同じPBFでもEB法では溶融にいたる物理現象が全く異なるため、必要な粉末特性も異なる¹⁾。電子ビーム法が適用されるのは、主としてチタン合金とCo-Cr-Mo合金であるが、これらの合金粉末には特に表面酸化の少ないものが求められる。

2.1.3 バインダージェット (BJ) 法

バインダージェット法では、形状をプリントする工程は、有機物バインダーをインクジェットプリンターのように二次元的にプリントするだけで、金属結合は後工程の固相焼結で行うので、同じPBFであっても、上記のレーザーやEBによる溶解法とは全く異なるプリント成形法である。プリントされた状態はいわば無加圧成形された状態であるので、金属粉末射出成形 (MIM) と同様、密度は60-70%である。これを焼結でほぼ100%近くまで緻密化しなければならないので、通常の金型成形焼結用の粗い粉末では困難であり、MIM用に近い微粉が必要とされる。粒度分布は無加圧充填密度を高める観点からは、バイモダルが望ましいが、上述のとおり偏析や粉末生産性の観点からは容易ではない。PBFである以上、積層ピッチに対応する粒径が必要であることは同じである。溶融法ではない固相焼結であるため、焼結後得られる金

属組織は均質でMIMとほぼ同じであり、多少の微細な気孔は残存する。

2.2 指向性エネルギー堆積 (DED) 法

本法は、溶射・肉盛りあるいはレーザークラッディングの延長線上にある手法と言えるので、粉末に要求される特性は、原理的にこれらと同じで、粉末供給タンクからノズルを経てスムーズに詰まることなく粉末がガスとともに流れることが必須である。そのためには、粉末はなるべく球状粒子で、サテライトがないことが望まれる。一方、粒子サイズが粗大過ぎるとレーザ融解が難しくなり、微細形状成形には、粉末粒度も微細である必要があるので両方を考慮した最適粒度範囲がある。

2.3 熱溶解積層 (FDM) 法

最近米国で発表されたMIMのフィードストックを使うとされるFDM法は、MIM用粉末で原理的には問題がないと考えられる。MIM用の原料粉には、ガスアトマイズの低酸素粉、高圧水アトマイズ粉、カーボニル粉などがあり、それぞれ得失があるが、扱う金属や合金によって適不適がある。

3 代表的粉末製法

金属粉末の製法は、機械的な粉碎法（搗碎法、ボールミル法）、化学的還元法、電解法、気相合成法（カーボニル法）などとアトマイズ法が知られている。そのなかで、AM用に用いられるのはほぼアトマイズ法に限られると言ってよい。その最大の理由は球状粉が作れるのがアトマイズ法に限られるからである。また元素粉よりも実用合金を必要とする場合が多いため、合金を溶解して作りやすいことや、比較的製造装置が単純であるなど経済性に富むことも理由であると言える。

3.1 溶解プロセス

溶解プロセスは目的とする合金を調整し、不純物を除去し、アトマイズするための必須工程であるが、るつぽや雰囲気と合金との反応から望ましくない元素で汚染されることもあるため、次に述べるように様々な溶解プロセスが合金の種類に応じて使い分けされている。(Fig. 2) 通常溶解のための加熱の熱源は、電気であり、誘導加熱あるいは炭素電極によるアーク溶解が使われるが、その他にも電子ビーム加熱やプラズマアーク加熱も使われる。

3.1.1 大気溶解

大気溶解はるつぽを使用する溶解法で、溶湯が酸化するのを防止する必要がある場合には、フラックスや、不活性ガスあるいは、導電性スラグを利用する。溶解のエネルギーは、通常誘導加熱か炭素電極によるアーク溶解が使われる。酸化しやすい元素を多く含む合金の場合には必ずしも適していないが、経済性と生産性に優れているため必要に応じて広く使われる。

3.1.2 真空溶解

真空溶解はるつぽを真空容器のなかに設置し、真空状態で溶解するので、大気溶解には適さない合金の場合に使用される。加熱方法として、通常の誘導加熱のほか、電子ビームや後述するプラズマアーク加熱も使用されることがある。溶解

Fig. 2 Various Inert Gas Atomizing (GA) Systems. (Courtesy of ALD Vacuum Technologies GmbH)
VIGA (Vacuum Induction Melting), Tilting Crucible (left) and Bottom Pouring Crucible (right), EIGA (Electrode Induction Melting), PIGA (Plasma melting Induction Guiding), ESR-CIG (Electro Slag Remelting Coldwall Induction Guiding), VIGA-CC (Vacuum Induction melting based on Cold Crucible melting technology).

後不活性ガスなどで大気圧に戻してからガスアトマイズする。

3.1.3 水冷銅るつぽ溶解（浮遊溶解）

るつぽは通常セラミックやカーボンでできているが、合金元素によってはるつぽとの反応が起こり、清浄な溶湯が得られない場合に用いる方法である。不活性ガス中で電磁浮上の原理により溶湯を無接触状態で浮遊させる。名目上銅るつぽとなっているが、熱伝導の良い銅を使い、それを水冷することで、溶けた合金そのものがるつぽ表面と接触しても凝固して層を作る。それが常に冷却されて、いわば第二のるつぽを形成することで銅が合金中に侵入することを防止して、清浄な溶湯を得る方法である。チタン合金の casting 時にも使用される溶解法である。

3.1.4 プラズマ溶解

超高温のプラズマアークで線材や棒材の先端部分、あるいは粉末粒子を溶解し、その溶湯を遠心力等でアトマイズするときに使用するるつぽなし溶解法である。プラズマアークの温度が極めて高いので、高融点金属や金属間化合物、炭化物なども瞬時に溶解できるメリットがある。またプラズマジェットそのもので融解と同時にジェットでアトマイズする方法もある。

3.2 アトマイズプロセス

3.2.1 水アトマイズ

溶湯を粉化するとき10-20 MPaに加圧した水を使う方法で、PM用としては鉄、銅、ステンレス、銅、Ni合金など極めて広範囲に使われているほか、溶射用の一部としても使われている。水を使用するため、冷却速度は速く急冷

凝固組織が得られるが、複雑形状で表面酸化した粉末になるのでPBF-AM用には一般的に適していない。また水压を60-200 MPaにした高压水アトマイズ法は、実質的には高压水の噴射に伴う負圧が容器内の急速ガス流による一次液滴化と、その液滴の水による冷却凝固により、球状で10 μm以下の微細な粉末を得る方法である。MIM用として広く使われているが、レーザーや電子ビーム溶解によるAM用としては、ガスアトマイズと比較して酸素量が多いため²⁾ (SUS316で3200-5000 PPM) に今のところ適していないと考えられる。一方MIMと類似の焼結プロセスをつかうバインダージェットやFDM法では、他のMIM用粉末製法よりも優位性があると考えられる。

3.2.2 ガスアトマイズ

高压ガスで溶湯を液滴化する (Fig. 3) ため、冷却速度は水アトマイズよりも遅いが、酸化膜が極めて薄く、球状の粉末を得やすい。その点はPBF法に適している。しかし、微細な粉末を得るには高压ガスを大量に必要とし、なおかつ粒度分布を狭くすることが容易でないため、PBFで必要とする粒度分布にするためには、歩留まりが低くならざるを得ない。通常は下方にアトマイズする方法がとられるが、水平方向下に吹くことで、後述するサテライトを抑制する方法も溶射用粉末製造等では使用されている。その中間的な斜め下方向に吹く方法がUddeholm社によって粉末高速度鋼用ガスアトマイズで使用されている³⁾。

このほか、1) 溶湯に水素ガスなどを過飽和に溶解しておき、それを真空容器中に上向きに噴出させるいわゆる真空アトマイズ法⁴⁾ も一種のガスアトマイズ法である。2) プラズマジェットで溶解すると同時に、プラズマジェットで直接液滴化する方法であり、プラズマジェットが液滴化に十分な圧力、流量、流速があることが条件になる。3) 溶射法の一つである、HVAF (High Velocity Air Fueled) 法の音速の軽油燃

焼ガスジェットで溶湯を微細液滴化する方法も国内で開発されている⁵⁾ が、燃焼ガスを利用するため、炭素と酸素の含有量の制御が課題とされている。4) 冷却速度を高くするなど目的で液体窒素をあたかも水のように使ってアトマイズする方法も、Osprey Metals社によって'93年に提案されているが⁶⁾ 経済性に乏しく実用化はされていないとみられる。

3.2.3 遠心アトマイズ

溶湯を遠心力で表面張力に打ち勝って液滴化し、飛翔中に雰囲気ガスによって冷却凝固して粉末にする方法である。理想状態では液滴化メカニズムが単純であるため、粒度分布はガスアトマイズよりも狭くなる。

遠心力は $F = m r \omega^2$ (m : 質量 r : 回転半径 ω : 角速度)、粒滴の直径を d として、密度を ρ 、電極径を D とすると下記の通りである。

$$F = 4/3 r^3 \rho r \omega^2 = \pi/(12) d^3 \rho D \omega^2$$

表面張力は $\pi d \gamma$ (γ : 表面張力) であるので、表面張力と遠心力が釣り合いを崩すとき

$$D = \sqrt{\frac{12 \gamma}{\rho D \omega}}$$

となり、これが粒滴径に相当する。

液滴化のメカニズムについては、粒滴径を小さくするには、遠心力を大きくしなければならないので、角速度 ω (回転数) を大きくするか、回転径 D を大きくする必要がある。実際にはこの理想状態は限定された条件下でしか存在しないが詳細は後述する。

遠心アトマイズは、溶湯をどの方法で得るかによって、いくつかのタイプがあり、代表的な方法が'80代にNuclear Metals社によって商業化されたPREPと呼ばれるプラズマ回転電極法である (Fig. 4)。円柱状にした動的バランスのとれた鑄造素材電極を高速回転し、その端面をプラズマアークで溶解し、溶けた部分を遠心力で液滴化し、粉化する方法である⁷⁾。粒子内にガスホールがなく、極めて清浄な粉末が得られることから、HIP用スーパーアロイやHIP用チタン合金粉末製造等で使われてきたが、経済性ではガスアトマイズに劣るとされている⁸⁾。近年、上述のプラズマアークで線材など

Fig. 3 Example gas atomizing system with atmospheric melting.

Fig. 4 Schematic drawing of PREP system.

Fig. 5 Plasma melt centrifugal atomize system.

を溶解して、その溶湯を高速回転するつばやディスクに落とし、微細液滴化する方法がMetashpere社によって開発され、高融点の炭化タングステンなど炭化物や金属間化合物までアトマイズできることで注目されている (Fig. 5)。類似の方法が '80年代には Pratt and Whitney 社や大同特殊鋼 (株) によって開発されていたが⁹⁾、当時は急冷凝固スーパーアロイ粉末を得るのが目的であったので、真空誘導加熱溶解した溶湯を落下させ He ガスで急冷凝固した。その他ガスアトマイズとのハイブリッドタイプとして、同じくディスク上に落とした液滴を遠心力で微細液滴化する方法¹⁰⁾などがある。

3.2.4 振動アトマイズ

振動アトマイズは、溶湯の液滴化を振動エネルギーによって行う方法で、振動は超音波を使う場合もある。上下振動するディスクなどに溶湯を落とし、振動によって、波動し、加速度を得た溶湯が表面張力を超える力で液滴化することを利用する。現在まだ商業生産に使われていないと見られる。

4 課 題

4.1 粒度分布制御

溶湯を分断して、液滴微粒化する工程は液体の微粒化プロセスとして流体力学分野で研究されている。その微粒液滴が凝固して、固体粒子である金属粉末になる。液体微粒化の素過程は鈴木によると¹¹⁾、1) 表面張力、2) 液滴の自由振動、3) 液柱の不安定性 (プラトー・レイリー不安定性)、4) 相対速度にもとづく不安定性 (ケルビン・ヘルムホルツ不安定性)、5) 液体噴流の内在不安定性と乱れ、6) 加速度にもとづく不安定性 (レイリー・テイラー不安定性) である。これらを支配する要因として Table 1 の様な無次元化数が挙げられている¹²⁾。金属溶湯のアトマイズは液体噴流の微粒化と、液体噴流へのガスジェットによる微粒化の2つの微粒化プロセスが存在し得る。水アトマイズ以外のアトマイズ金属粉の粒度は、凝固収縮とサテライトを除外すると、微粒化した液滴のサイズにほぼ相当するので、粒度分布は液滴サイズの分布にほぼ相当すると考えられる。このように液滴微粒化は極

Table 1 Non Dimensional Parameters of Atomization.

Name	Symbol	Definition	Meaning
Stability Number	$\frac{sb}{Oh}$	$\frac{\mu}{\sqrt{\rho\sigma dn}}$	none dimensional number to describe stability of jet
Weber Number	We	$\frac{\rho V^2 L}{\sigma}$	ratio of inertial force to surface tension
Eotvos Number	Eo	$\frac{gd^2\Delta\rho}{\sigma}$	ratio of buoyant force to surface tension
Capillary Number	Ca	$\frac{\mu V}{\sigma}$	ration of viscous force to surface tension
Jet Number	Je	$\frac{\rho\Delta V^2 dn}{\sigma} \left(\frac{\rho_{gas}}{\rho_{liquid}} \right)^a$	Weber number based on relative speed of liquid and gas
Reynolds Number	Re	$\frac{VL}{\gamma}$	ratio of inertial force to viscous force

めて複雑な流体力学的現象であるため、理論的に単純化することは困難とされ、後述のように経験式が使われている。

一方、理想的な条件下で得られる液滴の量、あるいは直径がほぼガウス分布 (正規分布) をすることはよく知られている。平均値 μ で標準偏差が σ の正規分布は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

正規分布では、平均値と標準偏差で分布が決まるので、粒度分布 (標準偏差) を狭くし、平均値 (狙い値) を任意に変えることが AM 用粉末では望まれる。粒度分布は累積粒度分布で示されることも多いが、これは上記式を積分することで得られる。

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] d\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)$$

レーザー回折・散乱法で粒度分布を測定した場合には、累積粒度分布を微分することで、各粒子径の頻度 (確率密度関数) を得ることができる。通常の篩による粒度分布測定の場合には、篩上の量を測定することで、篩間の量を示すことが行われる。この場合、そのデーターを使って、もとの粒度分布を推測することもこのガウス関数とその逆関数を使うことで可能である。

しかし、この分布はある一つのメカニズムによっておこる現象の記述であり、平均値 (またはメディアン値) がどのようなになるのかは、上述の液滴化のメカニズムとそれを支配する要因によって変わる。ガスアトマイズで古典的によく知られているのが Lubanska の経験式である。(本式は溶湯自由落下型に限定され、Close-Coupled 型には適合しない)

$$\frac{dm}{dMet Str} = K \left[\frac{vm}{vg} \frac{1}{W} \left(1 + \frac{M}{A} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

d_m はガスアトマイズ粉のメディアン粒径、 $d_{Met Str}$ は金属溶湯の径、 v_m は金属溶湯の動粘度、 v_g はアトマイズガスの動粘度、 W はウェバー数 (下式)、次式で与えられる。 M は金属

溶湯の流量, A はアトマイズガスの流量である.

$$W = \rho V^2 d \text{Met} \text{Str} / \sigma \quad (\sigma \text{ は金属溶湯の表面張力})$$

アトマイズ粒径の経験式については, Lubanska 以降様々な式が提案され¹³⁾, 改善されているが, 影響を及ぼす要因は, ほぼすべてこの式で取り上げられていると考えられる. 実際のガスアトマイズでは, それぞれの要因が時々刻々変化するため, また半径方向および軸方向での各要因の分布は避けられないため, 粒子径は必ず分布をもつことになる. Fig. 6 に示すようにガス流の焦点と金属溶湯噴流の分解点がずれた場合には, 液体噴流の微粒化と, 液体噴流へのガスジェットによる微粒化という異なるアトマイズ条件が共存することになる結果, 粒度分布はピークが2つ存在するいわゆるバイモーダル分布になる¹⁴⁾.

遠心アトマイズの場合には, ガス流の運動エネルギーによるのではなく, 上述のように遠心力と表面張力とのバランスで粒径が決まり, メカニズムについて詳しく検討されている¹⁵⁾. それには主に3つのメカニズムがあり, DDF (Direct Droplet Formation), LD (Ligament Disintegration) 及び FD (Film Disintegration) である. Fig. 7 にその模式図を示した. 粒度分布の観点で見た場合, この3つのメカニズムは, 遠心力に関わる回転数 (角速度), 回転径, 金属溶湯流量 (単位時間あたりの融解量) で決まる. DDF では非常に狭い粒度分布の大粒子と小粒子の2つのピークからなるバイモーダル分布 (Fig. 8) となる¹⁵⁾. 回転数を上げ, 回転径を小さくし, 金属溶湯流量を大きくすると, メカニズムは次第に DDF から LD に共存しながら変わり, 粒度分布は広い分布をもつ単一ピークとなる (Fig. 9)¹⁶⁾. LD ではリガメントの分断によって粒径が決まるが, それが安定しないため, 分布はガスアトマイズに似たやや広い分布となる. FD の場合には, フィルム状に広がった溶湯が分断されるため, やはりガスアトマイズと似た広い粒度分布を持つ. 従って, 遠心アトマイズ法は, 適切な操業条件範囲内であれば, DDF によって極めて狭い粒度分布の粉末を得ることができるが, それ以外ではガスアトマイズ粉とあまり変わらない粒度分布になる可能性が高い. また粒径を小さくするには, 回転数を上げる必要があるが, 上記の理由で狭い粒度分布と微細化の両立には限界がある.

遠心アトマイズにおける理論式あるいは経験式は多くの研究があり¹⁷⁻¹⁹⁾, ディスクを使用する場合, PREP の場合など

Fig. 6 Collision of gas and melt flows.

ケースによって異なる式が存在する.

単一粒子として極限的に精度の高い球状金属粒子をつくる技術は, 低熔点合金などで福田金属箔粉工業 (株) や (株) 日立金属ネオマテリアルで実用化されている. 原理は, 一定量の溶湯をノズルから粒滴1個分ずつ, パルス圧力をかけてオリフィスから不活性ガス中に吐出して冷却凝固させる方法

(a) Direct drop formation (DDF)

(b) Ligament disintegration (LD)

(c) Film disintegration (FD)

Fig. 7 3 Types of Centrifugal atomizing model.

Fig. 8 Bimodal particle size distribution.

Fig. 9 Single mode particle distribution of commercial PREP powder.

Fig. 10 Example of particle with satellite.

である。自然落下する溶湯流が液柱からリガメント分解するのとは異なり、本方法では不確定要因が極めて少ないため、精度の高い球状粒子が得られる。しかし、本方法は通常のアトマイズと比較すると時間あたりの生産量が限られること、及び、製造可能な粒径が大きなものに限られる、また低融点合金以外では実用化例はない。

4.2 サテライト制御

サテライトは、球状粒子に付着した微粒子であり (Fig. 10)、その存在は粉末の流動性を損なうため、サテライトのない粉末がAMの場合にも求められている。サテライトの生成原因は、ガスアトマイズの場合、チャンバー内に浮遊する微細なアトマイズ粒子が未凝固の液滴に衝突することで発生する。ガスアトマイズのチャンバー内をアトマイズ直後に観察すると、雲のようなものが立ちこめてよく中が見えない状態であり²⁰⁾、これがサテライトを形成する原因であると報告されている。このような微粒子は、量的には僅かであっても、微小サイズ故に個数としては膨大であり、また粒径が小さいた

めに比表面積が大きく、ガス中での沈降速度が遅いために浮遊状態が継続し、チャンバー内のガス流に乗って運動エネルギーを得て、アトマイズ直後の液滴に衝突する。この現象は、チャンバーサイズが小さくなる程顕著になるとされている。従って、サテライトの抑制には、安定したアトマイズ条件で粒度分布を狭くするとともに、チャンバーのサイズやチャンバー内のガス流の工夫が必要である。例えば、Höganäs社のHOGAP (Horizontal Gas Atomized Powder) と呼ばれる横吹きガスアトマイズ粉は、アトマイズガスを水平方向に噴出させることでサテライトの抑制に成功している。遠心アトマイズでは、DDFメカニズムにおいて、粒度分布が極めて狭く、微細粒子の発生がないため、サテライトの発生が殆ど無い球状粉が得られる。

4.3 リサイクル

AMでは、プリント後に製品にならなかった粉末を回収して、再使用することが一般に行われている。どのAM手法であっても、一旦使用された粉末は、なんらかの汚染や形状変化を受けていて、未使用の粉末とはプリント時の挙動が異なることが知られている。レーザーを使う場合には、スパッタリング現象で火花状に飛散する微粒子が周囲の粉末に付着することがある。このような粉末の表面状態はHryhaらが高分解能SEM-EDXやXPSで詳細に調べている²¹⁾。一方、リサイクル粉として、再溶解アトマイズする方法によって未使用粉末と同じ状態の粉末にすることが検討されていて、プラズマ再溶解の場合には、その高温反応で、元の粉末よりも純度が高められる効果があることも報告されている²²⁾。

5 ま と め

欧米²³⁾及び日本において公表されている情報を元にした各種粉末製法と合金粉の一覧表をTable 2に示した。また

Table 2 Powder Suppliers for AM.

Company	Melting Process	Atomizing Process				AM Process				Alloys						
		Water	Gas	Plasma	Centrifugal	LB	EB	DED	BJ	Fe	Ni	Ti	Co	Cu	Al	Others
AP & C (GE Additive)	Plasma (Crucible free)			X			X				X	X			X	
PyroGenesis Canada Inc.	Plasma (Crucible free)			X												
Carpenter Technology Corp			X							X	X	X	X		X	
GKN Hoeganaes Corp			X			X	X									
Höganäs AB	Atmospheric, VIGA, X* Plasma (Metashpere)	X	X		X*	X	X	X	X	X	X	X	X			WC
Sandvik Materials Technology		X	X							X	X		X	X		
TLS Technik GmbH & Co Spezialpulver KG	EIGA (Crucible free)			X								X				
TEKNA	Plasma			X		X	X		X		X	X			X	W Mo
TIMET	PREP			X	X							X				
Sanyo Special Steel	VIGA, X" Disk		X		X	X	X			X	X	X"	X	X		X
Fukuda Metal Foil and Powder	Atmospheric	X	X		X									X		
Daido Steel	Atmospheric, Levitation (Crucible Free)	X	X			X				X	X	X				
Toyo Aluminum	Atmospheric		X			X									X	
Toho Titanium	HDH sponge, X' mix with Plasma Atomized Powder					X	X'					X				
Osaka Titanium Technology	Induction (Crucible Free)		X			X	X					X				

Table 3 Alloys and Atomizing Methods of Powder for AM by Höganäs AB.

Alloys					Atomizing Process			
Fe	Ni	Ti	Co	Others	Water	Gas Open air	Gas Vacuum	Plasma Centrifugal
SS316L					X	X		
SS410L					X	X		
SS420S					X	X		
SS630						X		
15-5PH						X		
Maraging Steel						X		
SKD6						X		
SKD61						X		
	282						X	
	230						X	
	247LC						X	
	625						X	
	718						X	
	738LC						X	
	939						X	
	HX						X	
			CoCrMo				X	
		Ti Alloy		WC/W2C				X

Table 3 には当社が展開する AM 用粉末を示した。欧米ではアトマイズ装置の有力企業（例えば ALD Vacuum Technologies GmbH 社や Atomizing Systems Limited 社）があるだけでなく、AM 用粉末の研究開発が活発に継続しており、EuroPM2018 では Powder for AM というセッションで 15 件の口頭発表があった。また AM という新規な市場ニーズに応える新しい製法での起業もある。一方、日本国内では世界的に高い技術力を有する金属粉末メーカーはあるものの、特にアカデミアでのアトマイズの研究が低調化してしまっていることが懸念される。

文 献

- 1) A. Chiba: Keisoku-to-Seigyo, **54** (2015) 399-404.
- 2) Y. Kato: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **61** (2014) 465-472.
- 3) C. Tornberg, A. Fölzer: 6th International Tooling Conference, (2002) 363-376.
- 4) J. M. Wentzell: Journal of Vacuum Science and Technology, **11** (1974) 1035-1037.
- 5) Iwate University, Tohoku University and Hard Kogyo: Press release (2013).
- 6) J. S. Coombs et al.: United State Patent 5, 196, 049 (1993).
- 7) T. Tokizane et al.: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **39** (1992) 1137-1144.
- 8) <https://www.carpenteradditive.com/technical-library/powder-production/> (Retrieved 2019 July 29).
- 9) T. Kato et al.: Denki Seiko, **54** (1983) 174-180.
- 10) K. Minagawa et al.: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53** (2006) 341-345.
- 11) http://www.iclass-japan.gr.jp/activity/other/12th_suzuki.pdf (Retrieved 2019 July 29).
- 12) K. Suzuki: www.iclass-japan.gr.jp/activity/other/12th_suzuki.pdf (Retrieved 2019 July 29).
- 13) Huimin Liu: Science and Engineering of Droplets, Noyes Publications (2000) 280.
- 14) A. J. Yule, J. Dunkley: Atomization of melts for powder production and spray deposition, Oxford Clarendon Press (1994) 159.
- 15) K. Halada et al.: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **37** (1990) 492-497.
- 16) T. Tokizane et al.: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **39** (1992) 1137-1144.
- 17) R. Kumagae: Development of high performance rapidly solidified powder by Plasma Rotating Electrode Method, Kumamoto University Repository System, PhD Thesis (2003).
- 18) T. Fukuda: Study of Ni base and Fe base High Alloy Powder Manufacturing and Powder Consolidation, Osaka University Knowledge Archive, PhD Thesis (2000).
- 19) K. Halada, H. Suga: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **37** (1990) 492-497.
- 20) J. Dunkley: AntiSatelliting for Powders Produced Inert Gas Atomisation, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1541> (retrieved 2019 July 29).
- 21) E. Hryha et al.: La Metallurgia Italiana - n. **3** (2018) 34-39.
- 22) <https://www.carpenteradditive.com/technical-library/powder-production/#six> (Retrieved 2019 July 29).
- 23) J. Dawes et al.: Johnson Matthey Technology Review, **59** (2015) 243-256.