



ガスアトマイズ(EIGA) vs プラズマアトマイズ(PA)

レーザ3Dプリンタ(L-PBF)用チタン合金粉末の品質比較



CarpenterAdditive.com

LPWテクノロジージャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川4-9-26 MK東品川ビル 2F

TEL 03-3450-2901 FAX 03-5715-6110

Japan : lpwj.co.jp

要約

積層造形における EIGA粉末 対 PA粉末

Ti-6Al-4V合金(Ti64)は積層造形(アディティブ・マニュファクチャリング:AM)で用いられる代表的な特殊合金である。しかし、大規模な導入にあたって球状のチタン粉末のコストは高いハードルとなっている。医療分野および航空宇宙分野における予測される需要の増加により、チタン粉末の価格や粉末特性、および製造方法への関心が新たに高まっている。

指向性エネルギー堆積方式(DED)、レーザ粉末床溶融方式(L-PBF)、および電子ビーム粉末床溶融方式(EB-PBF)などの多岐にわたる積層造形技術においては、様々な粒子径分布の粉末が使用されている。

従来のるつぼガスアトマイズ(GA)法である大気中または真空不活性ガスアトマイズ(VIGA)といった製法はチタン合金粉末の製造には適しておらず、電極誘導溶解ガスアトマイズ(EIGA)および、プラズマアトマイズ(PA)法がL-PBF造形機に適した粉末製造方法とされている。本研究は、EIGAおよびPA法によって製造されたTi64粉末の粉末特性を比較する。

本研究のデータは、EIGA及びPAの各製法で作られた積層造形用Ti64粉末が、以下の複数の定量的測定に沿って統計的には同等品質であるという重要な結論を裏付けている。

酸素含有量-EIGA製造におけるサブライゼーションは原料処理工程が少ないため、より低い酸素含有量となる。

コンタミネーション-EIGAプロセスには耐火物が含まれず、タングステンなどの高密度コンタミネーションのリスクが最小限に抑えられる。

密度-EIGAおよびPA粉末粒子の骨格密度¹は同等であり、内部空隙率に差がないことを示している。

流動性-本研究で実施した定量的流動性測定は、EIGA試料がより微細な粒子径分布を有するにもかかわらず、優れた流動性を有することを示している。

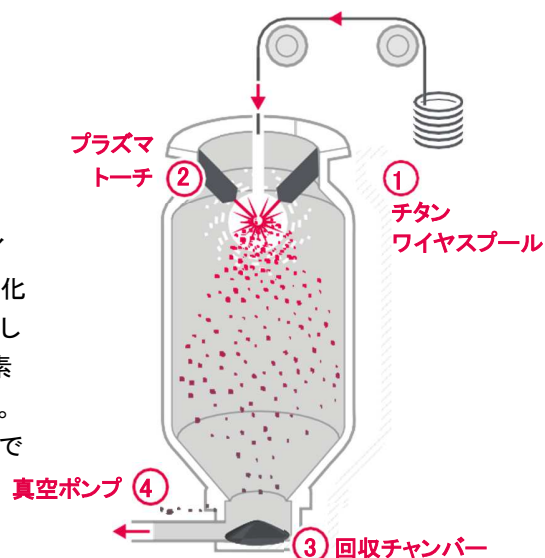
形状-EIGAおよびPA粉末の真球度および凝集性は、定量的および定性的技術を通して検討された結果、同等である。

¹ 骨格密度とは、計算上、粒子内部の空隙を体積に含めた粒子の密度である。

背景

プラズマアトマイズ法(PA)

積層造形用チタン合金粉末の製造法として業界を席巻しているのは、ワイヤ材を原料とするプラズマアトマイズ(PA)プロセスである。あらかじめ合金化したTi64ワイヤをプラズマトーチで加熱し溶滴化させることで、急速に冷却した溶滴が真球度の高い粉末になる。また、生成される粉末は、酸素や窒素のような侵入型元素の含有量がASTM規格以下のレベルに保たれている。このプロセスの主な欠点はワイヤ材が必要なことであり、ワイヤ材は高価であるため、規模の増大による価格優位性がほとんどないことである。

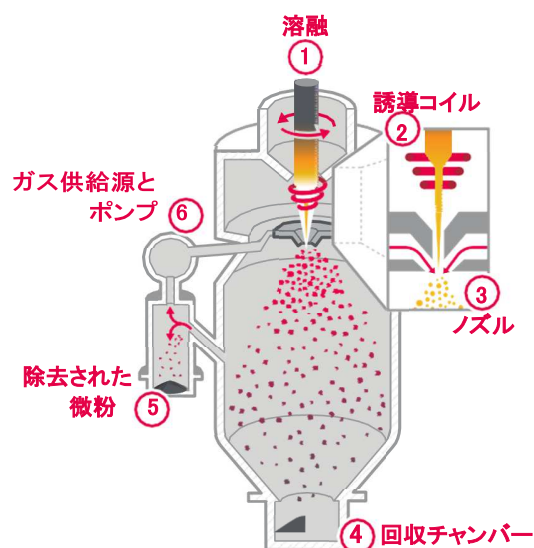


電極誘導溶解ガスアトマイズ法(EIGA)

電極誘導溶解ガスアトマイズ法(EIGA)は、あらかじめ合金化したTi64ロッドを回転させながら円錐型の誘導コイル内で連続的に溶融させ、ガスノズル内に直接流し込むことで、高度に球形化された粉末粒子を生成する。この方法は、ワイヤとは対照的に原料としてバー材を使用するなど、PAプロセスと比較し多くの利点があり、サプライチェーンの選択自由度と柔軟性を可能にする。

EIGAによって製造された粉末は、粉末粒子径にもよるが、原料(バー材)の酸素含有量と比較しわずかに100ppmほど酸素含有量が増える。しかし原料(バー材)のバルク状態での酸素含有量は、材料の単位体積あたりの表面酸化物が少なく、より少ない処理工程を経ているため、通常、ワイヤ材よりも低い。これにより、EIGA粉末中の酸素含有量は、同等の合金では、PA法の粉末より200~300ppm低くなる。

EIGA法の装置は耐火物を一切使用しないため、高密度物質のコンタミネーションが起こる危険性がない。



粉末の特性と仕様

PAおよびEIGAアトマイズ技術を用いて製造したTi64 Gd23粉末試料について比較研究を行った。両試料は市販されている粉末を調達したものであり、L-PBF方式の造形機に一般的に用いられる $-45/+15\ \mu\text{m}$ サイズである。チタン粉末の重要な特性として、化学組成、粒子径分布(PSD)、骨格密度、流動性、および粒子形状を試験・評価を実施した。

エンドユーザは想定通りの流動性を有する安定した品質の粉末を使用することで、造形機上のパラメータの最適化が可能になり、最終製品に期待する特性を達成することができる。

化学組成

2つの試料の組成を、L-PBF用Ti64 Gd23のASTM規格である“ASTM F3001-14 Standard Specification for Additive Manufacturing Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitials) with Powder Bed Fusion requirements”に規定される成分仕様と比較した。両試料とも、Ti64 Gd 23に対して仕様範囲内の結果を示した。

成 分	ASTM F3001 Rev14		EIGA サンプル	PA サンプル	試験 方法	ICP = 誘導結合プラズマ発光分光分析法 GF = ガス融解法 (Gas Fusion) Comb=燃焼 (Combustion)
	最小	最大				
アルミニウム	5.50	6.50	6.21	6.37	ICP	
バナジウム	3.50	4.50	4.00	3.83	ICP	
鉄	...	0.25	0.05	0.17	ICP	
酸素	...	0.13	0.10	0.13	GF	
炭素	...	0.08	0.01	0.02	Comb	
窒素	...	0.05	0.02	0.01	GF	
水素	...	0.012	0.001	0.002	GF	
イットリウム	...	0.005	<.001	<.001	ICP	
その他の元素、 特定の元素	...	0.10	0.02 (Si)	0.02 (Si)	ICP	
その他の元素、 合計	...	0.40	0.05	0.05		
チタン	残 部		残部	残部		

酸素、窒素、および炭素は、Ti64合金内のいわゆる不純物であり、粉末の比表面積の関係から粒子径分布に伴い変化するものである。

これらの微量の不純物は最終製品の機械的特性に大きく影響するため、制御が不適切であった場合、期待している特性に至らない結果をもたらす可能性がある。

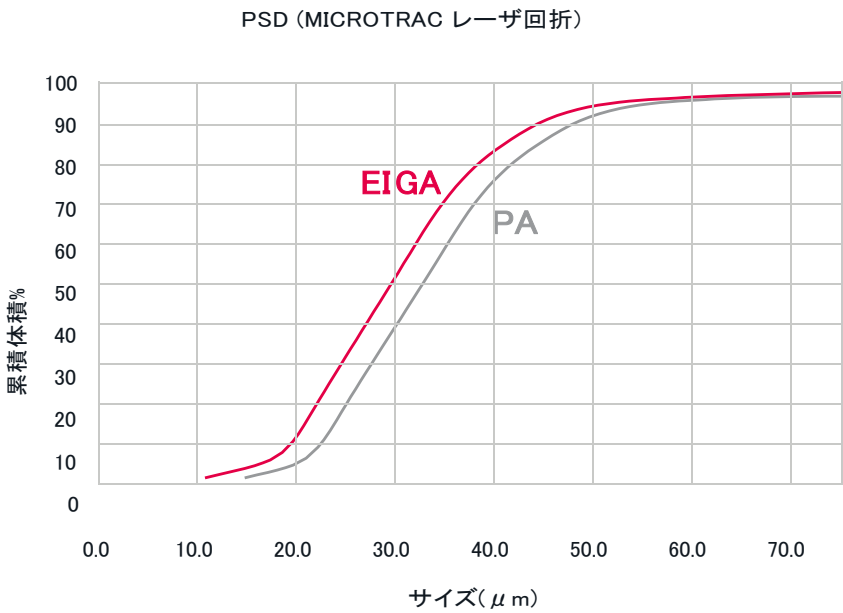
これらの試料では、次に論じるように、EIGA材料はより微細な粒子径分布を有するにもかかわらず、より低い酸素含有量・炭素含有量を示した。

粒子径分布 (PSD)

粒子径分布(Particle Size Distribution) 試験は受け取ったままの試料に対し、公称値の $-45/+15\mu\text{m}$ を再確認するために実施された。これは粒子径分布が流動性に直接的に影響する要因のためである。2機のレーザ回折ユニットと1機のデジタル画像解析ユニットを使用して確認したところ、全ての場合において、EIGA粉末はPA粉末よりもわずかに微細な分布を有していた。両試料とも単一ピークの正規粒子径分布を有する。

Microtrac S3500測定

% under	PA	EIGA
D10(μm)	22.8	19.6
D50(μm)	32.9	29.7
D90(μm)	48.9	45.3

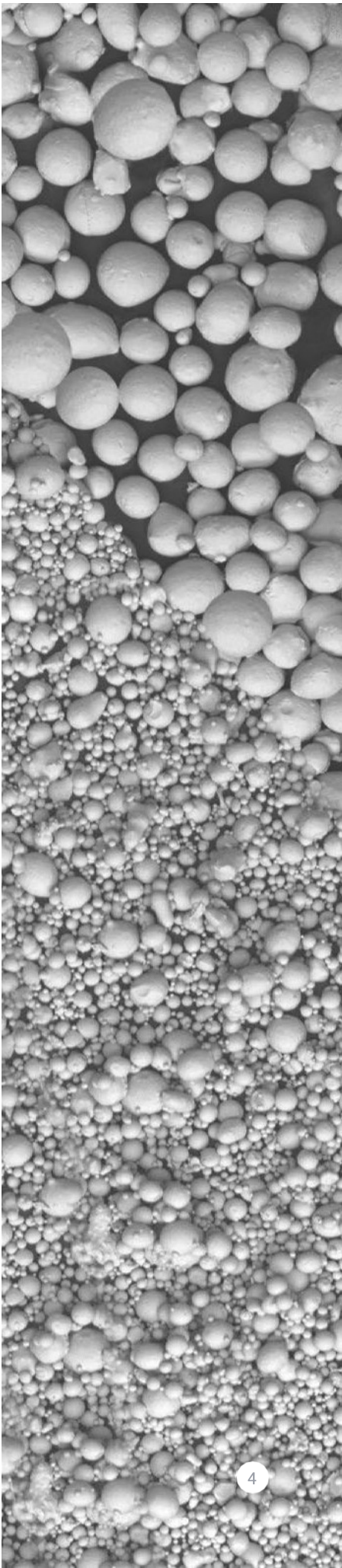


密度

粒子の骨格密度をヘリウムピクノメトリーにより測定した。

試料名	製法	密度 g/cm^3	標準偏差
A1	EIGA	4.404	0.0001
A2	EIGA	4.405	0.0008
B1	PA	4.400	0.0003
B2	PA	4.401	0.0004

Ti64合金の理論上の100%密度、すなわち空隙率が存在しないときの密度は $4.43\text{g}/\text{cm}^3$ である。ピクノメトリー試験の結果は、2つの製法による粉末が内部空隙率に関して同等であることを実証した。



流動性

流動性試験は粉末挙動の定量的測定を提供し、造形中の材料の挙動を予測するために利用可能な最も確実な方法である。
流動性は、粒子径分布や粒子形状などの内部要因と、湿度などの外部要因に影響される。

流動性測定は、粉末がどの程度容易に供給容器から造形機の供給機構に移動し、粉末層上にどれだけ容易に広がるかを示唆する。粉末の特性評価が完了し、造形部品の最適なパラメータが設計されると、粉末の挙動のあらゆる変化が最終部品の機械的特性に影響を与える可能性がある。以下に示す試験結果はすべて、3回の試験の平均値である。

ホールフロー／カーニーフローテスト

Hall Flow / Carney Flow試験は、ASTM B213-13 – Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the HallFlowmeter Funnel に従って実施した。

テスト	PA	EIGA
ホールフロー(秒)	WNF	29.73
カーニーフロー(秒)	18.69	16.7

WNF は Will Not Flowの略。粉末試料が流れないことを指す。

安息角

安息角は、低い値が流れの制限が少ないことを示す流動性のもう1つの尺度である。

製 法	安息角 (deg)
EIGA	21.5
PA	32.9

回転／転動流試験

Mercury Scientific Revolution社製の回転ドラム式装置を用いて回転／転動による流動性試験を行った。

試験内容	PA	EIGA	レンジ	説明
なだれ角度 (deg)	40.5	36.2	0-25	優れた流動性。粉末は $\leq 25^{\circ}$ の角度でなだれる
			25-35	良好な流動性
			35-45	許容範囲
			>45	流れ不良
表面 フラクタル	3.32	2.60		なだれていく際の粉末表面の滑らかさの尺度。各なだれ後に測定。スケールは1～11で、より低い数値はより滑らかな表面を示し、より良い流動性を示す。
SL比	0.41	0.36		材料が固体(Solid)もしくは液体(Liquid)に近いかの表現。スケールは0 から1 で、真の液体は0 値を持ち、固体は1 値を持つ。

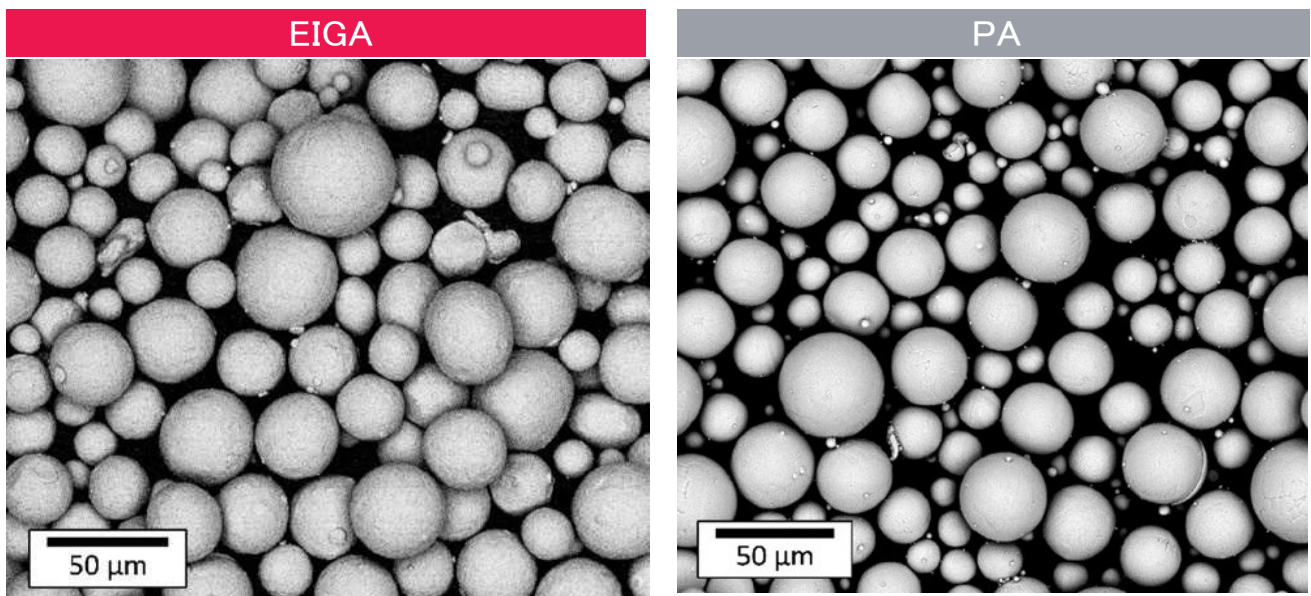
流動性試験結果は、EIGA製粉末がより微細な粒子径分布(PSD)を有するにもかかわらず、L-PBF方式の造形機に類似した試験環境ではより優れた流動性を有することを実証した。

形状

粉末の粒子形状は、AM造形機の性能を発揮する上で流動性と充填密度に影響するため重要となる。球形粒子を有する粉末は、一般に、不規則に形成され、かつサテライトが多く含まれた(すなわち、凝集された)粒子を有する粉末よりも、より良好な流動性とより大きな充填密度を有する傾向にある。

非球形粒子は互いの引っかかりを起こしやすく、装置内の「ブリッジング(架橋)」または粉末の閉塞を引き起こし、AM造形機の供給機構内の粉末の流れを阻害することで、粒末層の均等な広がりを損なってしまう。

PAおよびEIGA粉末のSEM画像は、両方の粉末試料が類似する形状を有し、主に球形であることを示している。両試料のSEM画像を下に示す。



EIGAとPA Ti64のそれぞれ1000x画像。

加えて、Camsizer XTデジタルユニットからの形状分析により、各サンプルの平均的な真球度と周囲長包絡度の測定を実施した。これらのパラメータは0 から1.0 までの値を持ち、1.0 は完全な球体を表す。

	EIGA	PA
真球度	0.923	0.929
周囲長包絡度	0.985	0.984

それぞれのアトマイズ法からくる粒子の形状分析の結果から、SEM画像での目視検査の結果が確かであることを示している。

平均的な真球度と周囲長包絡度の測定値の差は0.01以内であり、極めて類似した形状を有する粉末であることを示している。

結論

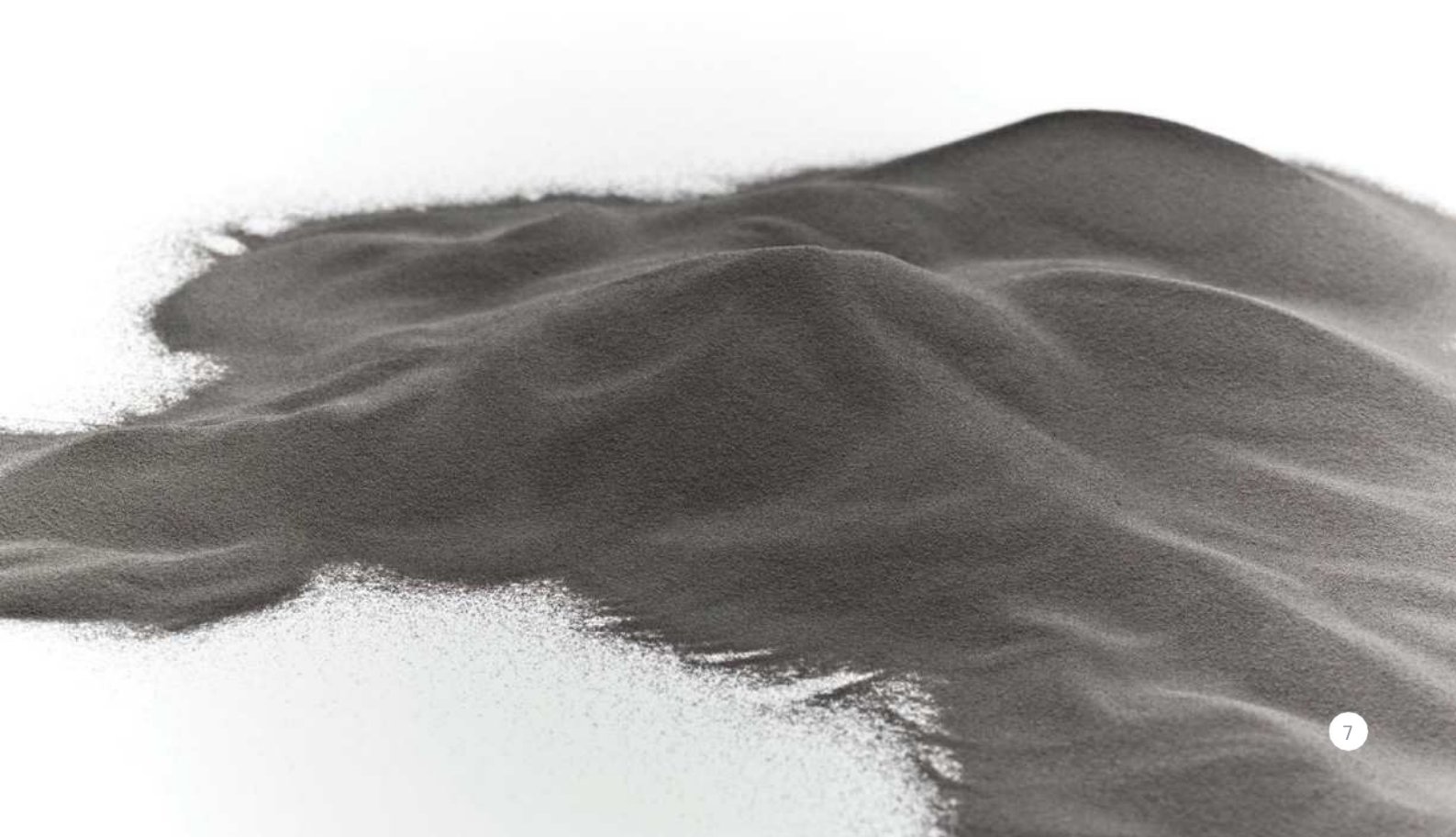
L-PBF方式用EIGA粉末

積層造形用のチタン粉末の使用はその高機能な性質から様々な産業部門にわたって世界的に成長を続けている。また、企業が実証済みのソリューションを探すにつれサプライチェーンへの評価も厳しくなっている。2つの製法のTi64粉末の特性評価の結果、EIGAによって製造された粉末試料はPA粉末と比較して、化学組成と流動性に関して優れていることが証明された。形状または密度においては、PA粉末と対比して統計的に有意な差を示さなかった。本研究の結果は、これまでの粉末特性評価研究結果と一致している。

**EIGA粉末は、コンタミフリーであり、
かつチタンのコストと酸素含有量を低減する
経済的なサプライチェーンの選択肢である。**

本資料は、造形部品の製造業者様の参考となるものである。

EIGA粉末は、昔からあるPA粉末と比較しても材料品質や性能を犠牲にすることなく、L-PBF方式向けチタン粉末の新たな供給プロセスであることを検証した。





*Today's Performance,
Tomorrow's Breakthroughs™*

Carpenter Additive Japan
LPW テクノロジージャパン株式会社
03-3450-2901
info@lpwj.co.jp

免責事項:本書および本書に記載されているすべての情報は、Carpenter Technology Corporation (「CTC」) の所有権である。本文書の提出またはその内容の開示により、いかなる知的財産権も付与されない。本明細書に記載されている材料に特に示唆されている用途は、読者が自分自身の評価を行うことができるようにするための図示の目的のみのために作成されたものであり、これらまたは他の目的のための適応性についての明示的または暗示的な保証として意図されたものではない。

特に指定がない限り、登録商標は
Carpenter Technology Corporation の関連
会社であるCRS Holdings Inc.の所有である
Copyright 2020 CRS Holdings Inc.
All rights reserved.