

超硬合金（WC-Co）の
レーザ積層造形に関する研究

Study on laser-powder-bed-fusion for cemented carbide material

2022年3月

名古屋大学 大学院工学研究科

物質プロセス工学専攻

先進プロセス工学講座

材料複合プロセス工学研究グループ

伊部 博之

目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景	1
1.2 超合金の特性と用途.....	5
1.2.1 超合金材料.....	5
1.2.2 超合金の組織構造と組成.....	5
1.2.3 粉末冶金法における超合金の製造工程.....	7
1.2.4 超合金の構造的な特徴と特性.....	13
1.3 レーザ積層造形の現状と課題.....	16
1.3.1 金型製造における積層造形.....	16
1.3.2 積層造形プロセスの特徴.....	16
1.3.3 レーザ積層造形による金型づくり.....	21
1.4 超合金のレーザ積層造形に関する課題.....	22
1.4.1 超合金のLPBF法に関する開発状況.....	22
1.4.2 造形用基材からの超硬積層造形体剥離の抑制.....	23
1.5 本研究の目的.....	24
1.6 本論文の構成.....	25
1.7 参考文献.....	27
第2章 超合金粉末を用いたLPBF積層造形材の微視組織の特徴とその形成過程.....	34
2.1 はじめに.....	34
2.2 実験方法.....	34
2.2.1 造形用粉末.....	34
2.2.2 造形装置および造形条件.....	35
2.2.3 造形物の評価方法.....	37
2.3 実験結果.....	38
2.3.1 レーザ照射条件と造形物の相対密度.....	38
2.3.2 積層造形体の外観および断面組織.....	40
2.3.3 超硬造形物の結晶構造.....	43
2.3.4 超合金のメルトプール観察および組成分析.....	46
2.4 考察.....	48
2.4.1 熱力学的解析.....	48
2.4.2 微視組織形成過程.....	52
2.5 まとめ.....	54
第3章 超合金積層造形体の微視組織と機械的特性に及ぼす熱処理の影響.....	57
3.1 はじめに.....	57

3.2 実験方法	58
3.2.1 超硬合金粉末と LPBF および熱処理条件	58
3.2.2 熱処理した積層造形体の評価	59
3.3 結果および考察	60
3.3.1 As-built と熱処理後の超硬積層造形体の微視組織	60
3.3.2 熱処理による積層造形体の結晶構造の変化	70
3.3.3 熱処理が積層造形体の機械的特性に及ぼす影響	76
3.4 まとめ	78
3.5 参考文献	79
第 4 章 超硬粉末の炭素量が造形物に及ぼす組織形態と硬度への影響	82
4.1 はじめに	82
4.2 実験方法	83
4.2.1 超硬合金粉末	83
4.2.2 LPBF 造形装置・条件および熱処理方法	84
4.2.3 As-built と熱処理後の積層造形体評価	85
4.3 結果および考察	86
4.3.1 As-built 材と熱処理材の超硬積層造形体の組織構造	86
4.3.2 As-built 材と熱処理材の超硬積層造形体のビッカース硬度	96
4.4 まとめ	100
4.5 参考文献	102
第 5 章 WC-17mass%Co 積層造形体の組織と機械的特性に及ぼすレーザー照射条件の影響	104
5.1 はじめに	104
5.2 実験方法	105
5.2.1 造形用粉末	105
5.2.2 LPBF 造形装置・造形条件および熱処理方法	105
5.2.3 造形物の評価方法	106
5.3 実験結果および考察	107
5.3.1 WC-17mass%Co のプロセスマップ: 造形性, 気孔率, および WC 分解領域	107
5.3.2 WC-17mass%Co 積層造形体の組織構造と WC 粒子径	112
5.3.3 WC-17mass%Co 熱処理材の WC 粒子径と機械的特性	115
5.4 まとめ	117
5.5 参考文献	118
第 6 章 積層造形法で作製された超硬金型の社会実装試験	120
6.1 3次元冷却構造を持つ超硬金型の開発	120
6.2 プレス用超硬金型に必要な機械的特性	122
6.3 LPBF 法で作製するプレス用超硬金型の製造工程と機械的特性	123

6.4 LPBF 法によって作製された超硬金型の実装試験結果	128
6.5 今後の課題.....	132
6.6 まとめ.....	134
6.7 参考文献.....	135
第7章 結論	136
本研究に関係した学術論文, 学会発表および特許出願.....	140
学術論文.....	140
国際会議発表.....	140
国内学会発表.....	140
特許出願.....	141
謝辞.....	142

第1章 序論

1.1 研究背景

現在, 金属加工の分野において金型あるいは切削工具は主に「超硬合金」と呼称されるセラミックスと金属の複合材料で製造されている. 超硬合金とは、周期律表第IVa, Va, VIa族に属する9種類の炭化物を対象とし、鉄 (Fe) , コバルト (Co) , ニッケル (Ni) などの鉄族金属を用いて焼結結合した合金の総称である. Table 1-1 に6種類の炭化物の特性を示す. 超硬合金には多くの組成の組み合わせが可能であるが、主にタングステン・カーバイド (WC)からなる硬質材料相の耐摩耗性と、コバルト (Co)からなる金属バインダーマトリックスの靱性を兼ね備えた組み合わせは高硬度, 高強度, 高剛性を兼ね揃えていることから、WC-Co 組成の複合材料を指して「超硬合金」と呼称している.

1927年に、タングステン・カーバイド (WC) を硬質材料に、コバルト (Co) を金属バインダーとして用いた材料をドイツのFriedrich Krupp社から「WIDIA (Wie Diamant)」として市販が開始されたことが超硬合金と呼ばれる複合材料の始まりである[1]. 日本においては、1930年に東芝製作所(現:タンガロイ)から、「タンガロイ (Tungaloy)」という名称で生産販売が開始された.

工具においては、それまでに使われていた高速度鋼とは対照的に、超硬合金は耐熱性が高いため、切削工具用途においては許容切削速度を大幅に向上させることができた. そのため、WC-Coは産業界の高い要求に対応可能で、かつ最も広く使用される高性能切削材料としての地位を確立した[2]. その後も製造プロセスと微細構造の最適化、合金元素の変化、超硬合金へのさらなる耐摩耗性付与を目的としたCVD, PVDやDLCなどの表面コーティングの組み合わせにより、超硬工具や金型の性能を着実に向上させてきた[1,3,4].

超硬合金の製造には、Fig. 1-1に示す粉末冶金法が用いられている[5]. このプロセスは、WCとCoの原料粉末を混合し、数百MPaの圧力で圧縮して仮成形体を形成し、真空炉にて焼結することで、緻密で均質な組織構造にする. WC-Coの組織構造の特徴は、Fig. 1-2に示すようなWC(セラミックス)とCo(金属バインダー)の相が別々に存在することで、微細なWC粒子がCoマトリックスに分散していることである.

Table 1-1 Various properties of carbide materials for cemented carbides [4].

	TiC	VC	NbC	TaC	Cr ₃ C ₂	WC
Molar mass [g/mol]	59.9	63.0	104.9	192.9	180.1	195.9
Carbon content [mass%]	20.05	19.06	11.45	6.23	13.34	6.13
Crystal structure	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	Orthorhombic	Hexagonal
Lattice constant [Å]	4.32	4.16	4.461~4.469	4.455~4.456	a=2.82 b=5.53 c=11.47	a=2.900 c=2.831
Melting point [°C]	3,250	2,830	3,500	3,880	1,895	2,600
Density [g/cm ³]	4.938	5.81	8.2	14.53	-	15.5~15.7
Resistivity [μΩ-cm]	59.5	156	74	30	564	53
Thermal conductivity [cal/cm · sec · °C]	0.058	0.01	0.034	0.053	-	0.07
Vickers hardness	3,200	2,100	2,050	1,550	1,300	1,780
Elastic modulus [kg/mm ²]	35,000	27,600	34,500	29,100	-	72,200

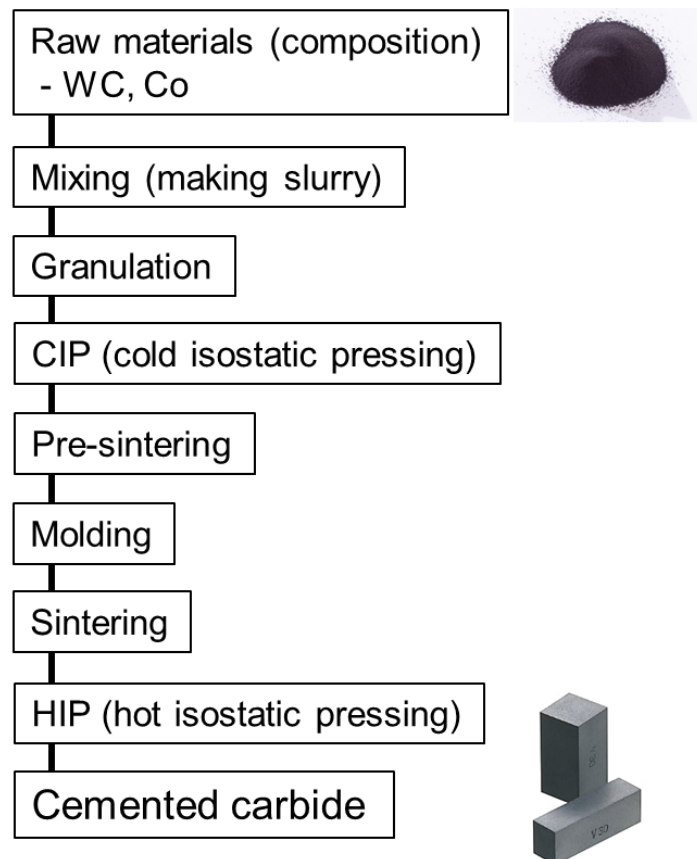


Fig. 1-1 Process for the production of cemented carbides in powder metallurgy

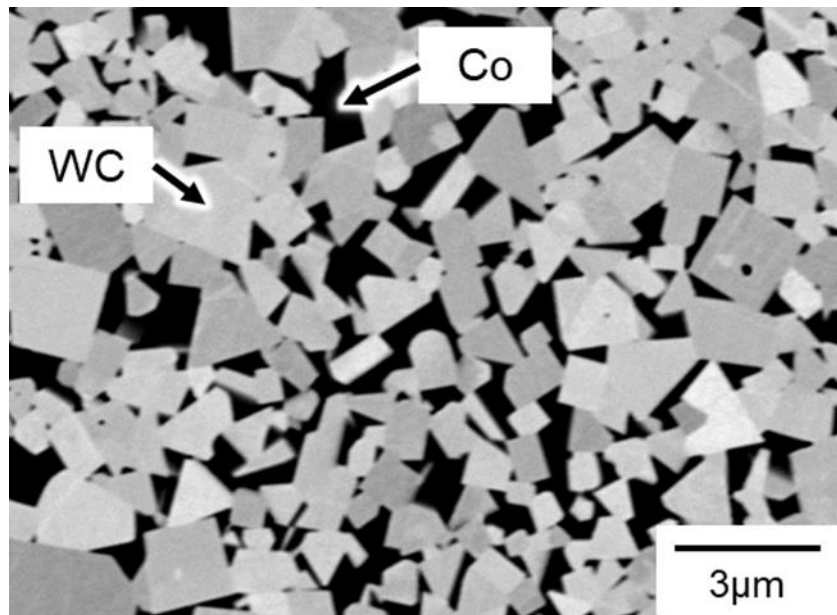


Fig. 1-2 Microstructure of a typical cemented carbide for molds and cutting tools (VM-30)

焼結プロセスにおける焼結時間，雰囲気，熱的な条件と，WC 原料粉末の粒子径を変化させることで，超合金の機械的特性（硬度，強度，剛性）を高めることができる．単純な形状の工具や金型は，焼結された仮成形体の形状からの切削・研磨で比較的短時間で製造することが可能であるが，特殊工具と呼ばれる複雑な形状の場合は，丸棒や立方体の超合金を研削加工して形状を作り出している [3]．製品の最終形状に応じて，研削・研磨などの加工プロセスは，時間とコストを要する [6]．例えば，金型や工具の内部構造で冷却用の潤滑油を供給するためには，時間とコストをかけて加工する必要がある，加工が容易なシンプルなデザインにすることが多い．

一方，近年積層造形プロセス技術が急速に発展しており，複雑な形状を持つ樹脂，金属，セラミックス製品の製造が可能になった．積層造形プロセスでは，トポロジー・幾何学的な自由度が拡大する [7] ため，特に，少量生産で複雑な形状を持つ特殊工具や金型の設計・製造において，大きなメリットを示す可能性を秘めている．

積層造形プロセスの中でも，レーザ粉末床溶融結合法 (Laser-Powder-Bed-Fusion: LPBF) は，現在，金属材料の積層造形に広く用いられている [8]．LPBF 法は 3D データに基づき，ベースプレートと呼ばれる金属製の板材に敷かれた粉末にレーザービームを選択的照射して溶融し，粉末床一層ごとに凝固させる．レーザ照射後，ベースプレートは指定された層の厚さだけ下げられ，次の粉体層が敷かれる．複雑な形状を粉体層から層ごとに作り上げることが可能な技術である．

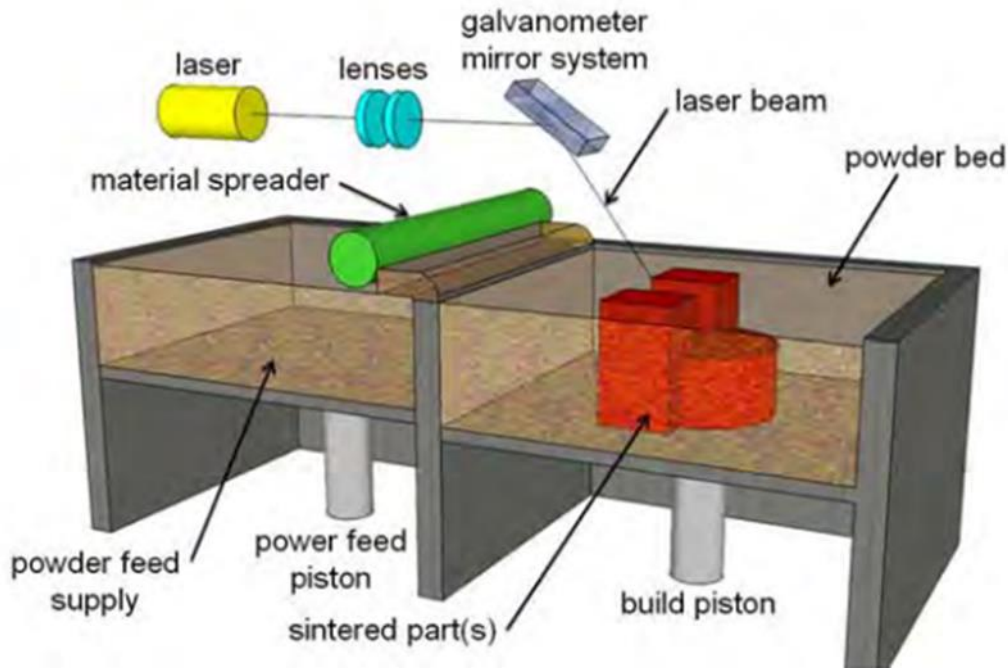


Fig. 1-3 Schematic of a typical LPBF process (Virginia Tech's Institute for Critical Technology and Applied Science) [8].

LPBF 法で生産された金型は、すでに各産業での適用が始まっているが[9-13]、適用可能な材料はマルエージング鋼など数少ない鋼合金に限られており、ツールホルダーやツールボディの製造に限られているため、より高硬度が求められる金属を加工するためのプレス金型などへは適用範囲外となっている。

LPBF 法による超硬合金の製造は、金型や切削工具の製造には様々な課題を抱えており、これまで工業的な適用はされておらず技術開発が求められている。従来の粉末冶金法では、焼結時に、WC と Co 間の相境界で、時間と温度を制御した拡散プロセスを行うことで、高密度化と微細構造の形成を実現している。しかし、従来の粉末冶金法とは根本的に異なる超硬合金の粉末組成や特性および、LPBF 法におけるプロセス制御が課題となる。

以上の背景から、本研究では、低欠陥の超硬合金積層造形体の微細構造を実現し、プレス用金型として使用するのに十分な機械的特性を得るために、超硬合金材料の LPBF 法における様々な課題を解決する方法を検討する。初めに超硬積層造形体の微視組織形成過程を検討する。その後、積層造形体に存在する欠陥を低減し微視組織の均質化を試みる。超硬積層造形体の機械的特性を向上させるため、粉末材料の組成、および熱処理条件や LPBF 法のプロセスパラメータの最適化を実施する。

1.2 超合金の特性と用途

1.2.1 超合金材料

本項では、金型や切削工具の製造に用いられる超合金 (WC-Co) に焦点を当て、超合金材料の材料科学的な構造、特徴、特性について述べる。LPBF 法における超合金の積層造形に関する課題の検討をするために、従来の粉末冶金法における金型や切削工具の製造プロセスと適用されている代表的な超合金の特性について説明する。

1.2.2 超合金の組織構造と組成

超合金の微視組織は、高い耐摩耗性を有する WC 粒子が高靱性を有する金属相の Co マトリックスに分散している。WC と Co の原料粉末は、焼結過程を経て超合金が製造される。また、一部は熱間静水圧プレス (Hot Isostatic Pressing: HIP) に供され、気孔をほとんど含まない緻密な焼結体を得ることができる [4]。Fig. 1-2 に示したように、焼結された超合金の微視組織は WC と Co の二つの材料で構成される [2]。

「硬質金属」という用語は、通常 50 体積%以上の硬質材料 (特に炭化物) と鉄 (Fe) , ニッケル (Ni) またはコバルト (Co) をベースとする金属バインダーを有する硬質複合材料に用いられる [4]。狭義では、炭化タングステン (WC) を硬質材料とし、コバルト (Co) を金属バインダーとする複合材料を「超合金」と呼ぶ。一方、炭化チタン (TiC) , 窒化チタン (TiN) , 炭窒化チタン (TiCN) などのセラミックス材料が使用される場合には、「サーメット」という用語が使用される [4]。

超合金は、金型や切削工具に最も広く使用されている材料であり [2]、特に、高い弾性率、破壊靱性値を有するのは、鉄 (Fe) , コバルト (Co) , ニッケル (Ni) などの金属との良好な濡れ性によるものである。金型や切削工具の製造に適した硬質材料はタングステンカーバイド (WC) であり、室温で安定状態の WC は六方晶で空間群は P6m2 である。Fig. 1-9 に示す W-C 系状態によると、WC は広い温度範囲で炭素が 50 at% (6.13 mass%) を中心に均質領域は極めて狭い [3,14,15]。化学量論からわずかに逸脱するだけで、Fig. 1-4 の赤矢印の方向に示すように、WC に加えてグラファイトや W_2C などが形成される。炭素が過剰になると、グラファイト (C) が形成され、タングステン (W) が過剰になると、温度に応じて W または W_2C が析出する。これらは WC より密度が高く、硬度が低いことが特徴である [16]。

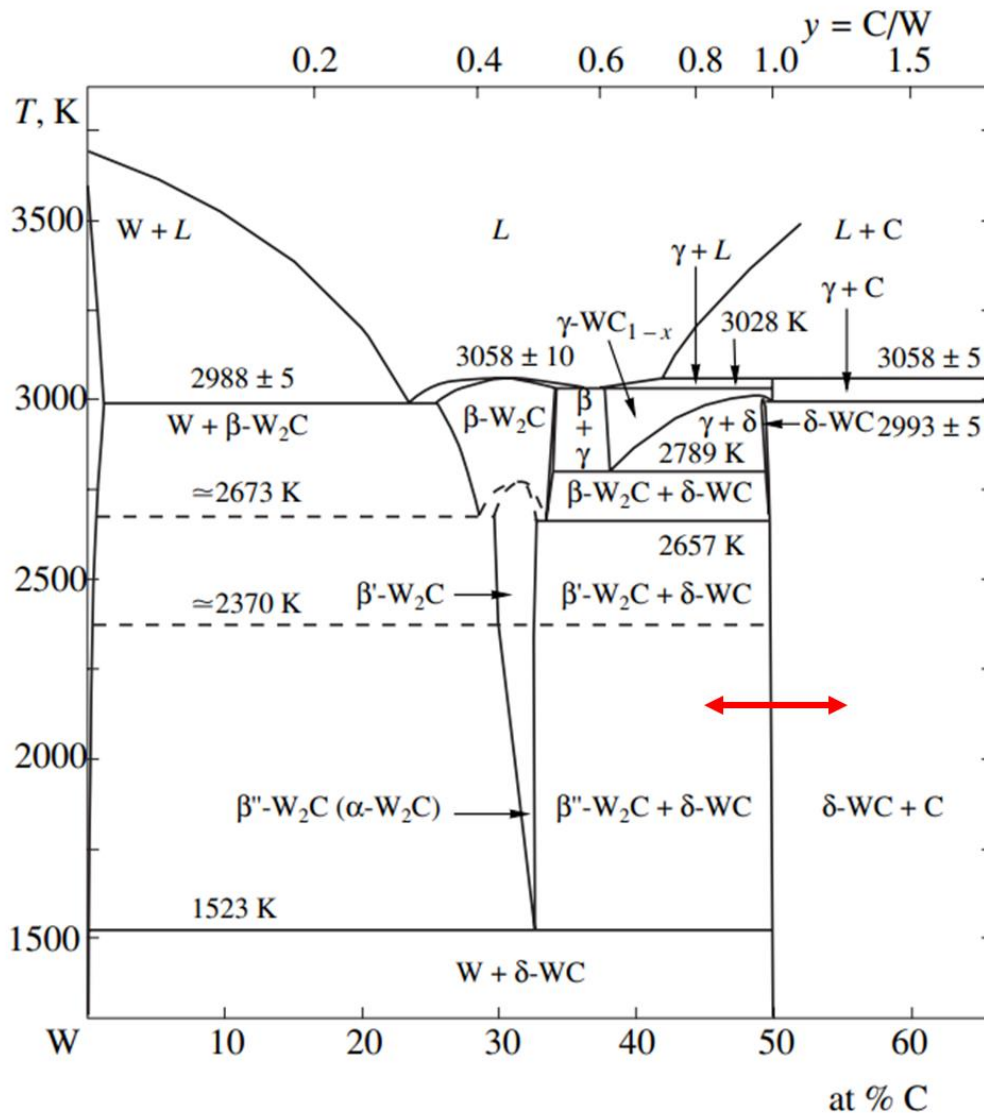


Fig. 1-4 Phase diagram of the W-C system [14].

共晶凝固した WC と W_2C の混合物は、微細なラメラ状の構造を形成することにより 3000HV 以上のビッカース硬度を有しており、耐摩耗用途に使用されている [17]。しかし、WC に比べて靱性が低いため、金型や切削工具には適用されていない。また、2516°C 以上では、面心立方構造の WC 相も検出されており、 WC_{1-x} [14] と呼称されている。 WC_{1-x} は、炭素が 37.1~50.0at% の幅広い均質性を持ち、2516°C 以下で分解して W_2C と WC の混合物になる。

WC と金属の結合状態が材料の機械的特性に大きな影響を与えるため、超硬合金の製造に適する金属は、1951 年に Norton によって定義された [18]。WC 粒子を完全に濡らすために、金属は液相が形成される温度で焼結することが必要とされる。

適用されるアプリケーションや材料特性だけでなく、環境影響や経済面の要求も高まり、WC に対応する様々な金属相が研究されている [19,20]。しかし、産業界からの高い機械的特性の要求のため、ほとんどの用途において WC に最適な金属相としては Co が適用されている [4]。室温において Co は六方晶の構造をしているが、約 422°C 以上になると、面心立方格子構造の β Co へ変化する [21]。 β Co は温度の上昇とともに WC 相の溶解度が増加し、Co に W が多く含まれると C の溶解度が低下し、W が少ないと C の溶解度が増加する [22]。各元素の溶解度は、C(T=1320°C)で 4.1at%、W(T=1471°C)で 21at%である [23,24]。焼結された超硬合金では、Co は溶解した W と C 原子によって安定化されているため、常に立方晶として存在し、長時間の熱処理においても六方晶に戻ることはないとされている [4]。

WC-Co 系に TiC, TaC, NbC などの炭化物を添加することで、六方晶の WC に加えて立方晶が形成される。特定の組成と焼結条件に応じて、WC 粒子は顕著なコアシェル構造を示す [25,26]。この構造は多くのサーメットにも存在する [26,27]。よって、WC-Co の微細構造は、WC と Co の量比、Co による WC の濡れ性、および Co の層の厚さに依存する。その他の影響要因としては、WC と Co の線膨張係数の違い、WC の Co 液相への溶解度の温度依存性、WC と Co の反応相が形成されることが挙げられる。また、WC 粒子サイズや粒度分布、形状も微細構造の特性に影響を与える [4,28]。よって、超硬合金の微細構造は後述する焼結プロセスに大きく影響を受けることとなる。

1.2.3 粉末冶金法における超硬合金の製造工程

現在、超硬合金の製造・加工は粉末冶金法で行われており、製造工程は Fig.1-1 の通りである [2,3,4]。超硬合金の用途や超硬メーカーの経験や設備によって、個々のプロセスにおける詳細は異なる場合があるが [26]、一般的に知られている超硬合金製造工程の概要を下記に示す。

初めに、出発原料となる WC 粉末は金属または金属酸化物の粉末 (W, WO_3 など) とカーボンブラックの混合物からの浸炭によって得られる。ここで、浸炭時のカーボン量は非常に重要であり、WC の均質性の範囲が非常に狭いため、カーボン量を 6.08~6.2mass%の範囲内で精密に制御する必要がある [4]。

その後、WC と Co の粉末とパラフィンなどの有機バインダーを混合・粉碎を行う。通常はボールミルにて湿式で数日間粉碎・混合をすることで、WC を所定の粒子径に粉碎すると同時に各成分を均一に混合する。溶媒は、原料粉末の混合性向上と酸化防止のため、アセトン、アルコール、ベンゼンなどの有機溶剤が使用される。原料粉末を粉碎し微細化すると、原料粉末に酸素が吸着し、焼結中に炭素量の低下を招き、焼結体に W_3Co_3C が発生して超硬合金の品質劣化につながる。よって、原料粉末の酸化には注意が必要である。粉碎・混合が完了した有機溶媒のスラリーは噴霧乾燥法などを用いて造粒を行う。代表例として、スプ

レードライヤーと呼ばれる乾燥と造粒が同時にできる装置が主に使用されている。スプレードライヤーの概略図を Fig. 1-5 に示す[29]。上部から 200°C程度に加熱された空気が導入される乾燥塔内へスラリーを噴霧して瞬間的に乾燥することにより、20~300 μm の範囲の粒度分布もつ球形度の高い顆粒状の粒子が得られる [3,4]。乾燥塔を通過した微粉は次のサイクロンで回収される。

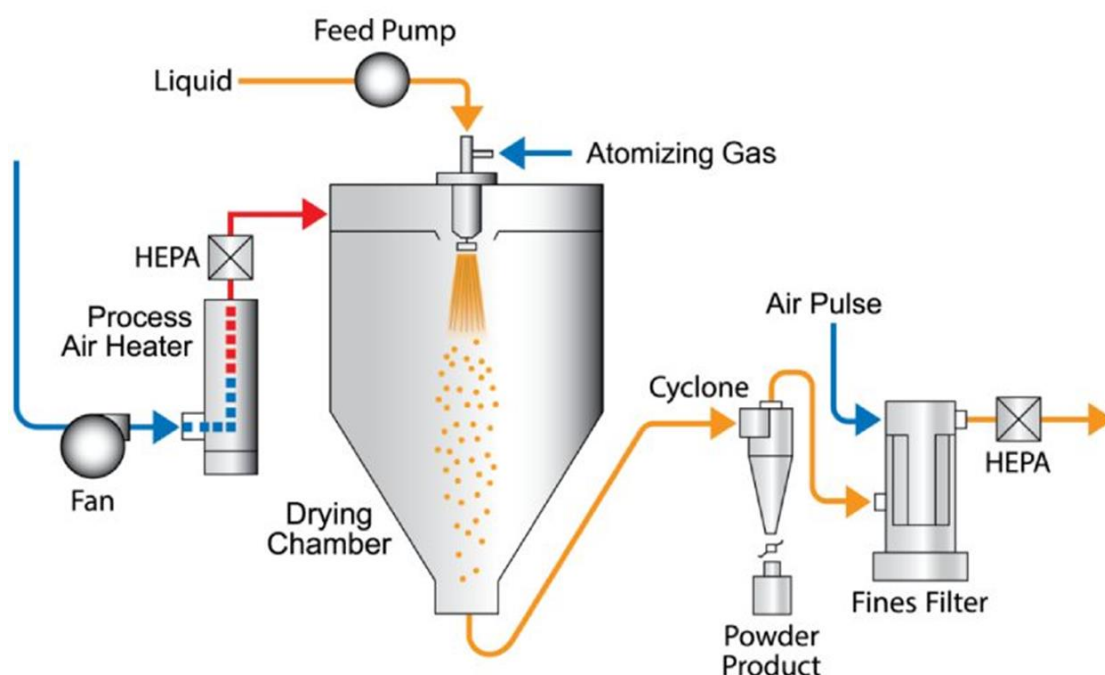


Fig. 1-5 Schematic of the Spray Dryer equipment. [29]

粉末の成型加工は、主に金型プレス法、冷間静水圧プレス法(cold isostatic pressing: CIP)、押出しプレス法にて行われる [4]。その後、焼結前に得られた圧粉体を機械加工により成形して所要の形状を得る場合が多いが、これは最終製品の複雑形状に仕上げることを目的としていなく、上述の CIP による圧粉体などを所要の形状に仕上げるために必要とされている。超硬合金の圧粉体は 600~1000°Cの予備焼結によって機械加工が可能な強度になる。加工設備は金属加工用の工作機械を用いてダイヤモンドのバイトやダイヤモンド砥石が一般的に用いられる。

焼結は、超硬合金の液相出現温度 (1298~1357°C) 以上で行われ、通常は 1350~1550°C の温度範囲で実施される [4]。Fig. 1-6 に示すように、焼結時の線収縮率は約 15~20%であり、これは 40~50%の体積減少に相当する。よって、成形加工は収縮率を考慮して実施す

る [4]. 単純な形状のものは、予備焼結後の加工で最終製品に近い形状まで仕上げることができるが、複雑形状の場合は、焼結プロセスが完了した後の研削仕上げによって行われる [4].

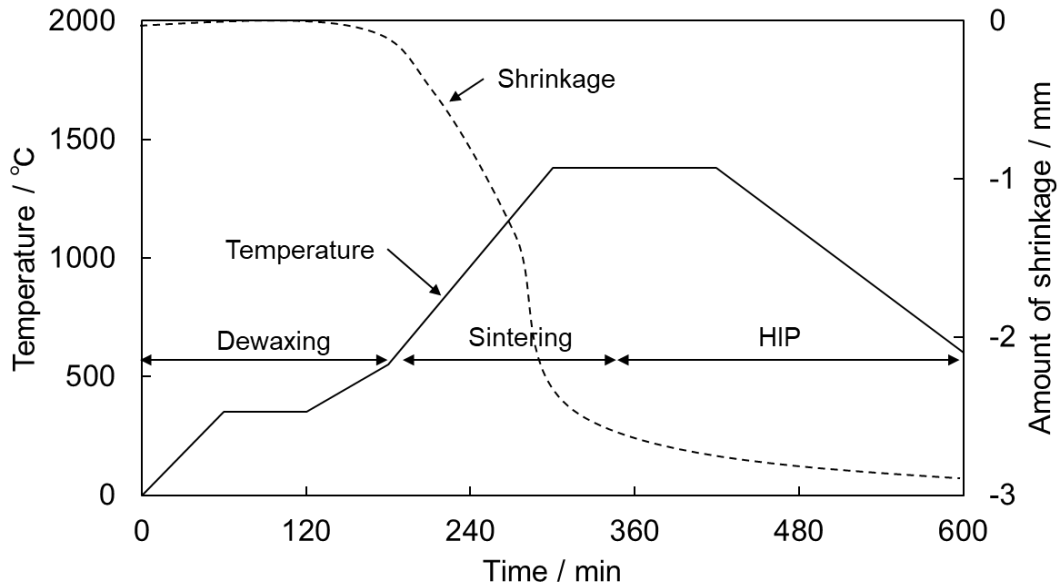


Fig. 1-6 Schematic representation of a typical temperature-time and amount of shrinkage-time curve during the sintering of cemented carbide with the different process steps [4].

焼結工程は、WC をできるだけ小さく、均一に Co マトリックスに分散し、気孔や欠陥のない微細構造に形成し、また、WC と Co 以外の脆性相の形成を防ぐ必要がある重要なプロセスである。以下で詳細を述べる。

Fig. 1-6 に示すように、最初に真空または水素雰囲気下の 600°C 以下の温度範囲で、有機バインダーを気化させて排出し（脱脂）、酸化物の還元を行う。脱脂工程後、本焼結に移行する。温度を上げていくと、約 700°C から固相焼結が始まる [4]. Fig. 1-7 に示す WC-Co の状態図 [22] から、WC から W と C 原子が β Co 固溶体の境界線に沿って溶解して拡散する。WC と Co の結合領域における組成は、 β Co 相領域と β Co + WC の間の青色で示された境界線に対応している [4,25]. β Co 相の液相線・固相線温度は、焼結過程での W や C の固溶量の増加に伴い低下する。焼結温度が結合相の共晶温度を超えると液相焼結が始まる [30]. 液相は WC 粒子の間に入ることで WC 粒子を濡らす。液相焼結は固相焼結に比べて拡散性が高いのが特徴で、Co が 83at% の共晶に達するまで WC の溶解は進行する。さらに $1350\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の範囲で通常の焼結温度まで温度を上げると WC の溶解が進み、未溶解の WC と液相の動的平衡状態に達する。液相焼結では WC 粒子の再配列が起こり、緻密化が促進される [2,3,4].

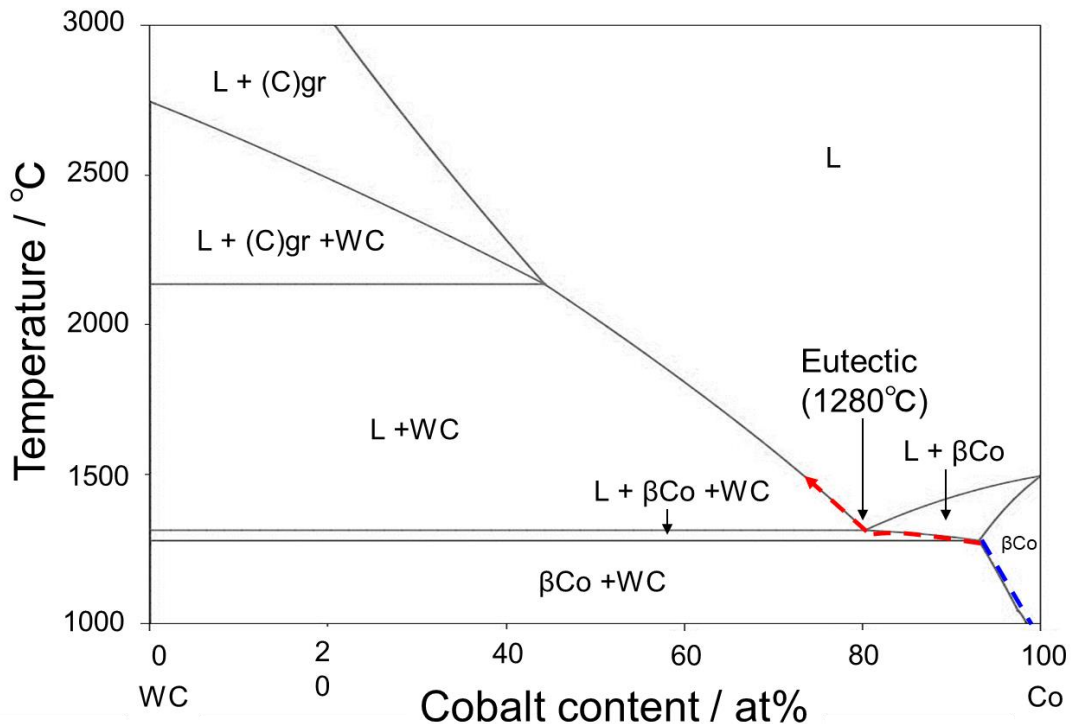


Fig. 1-7 Section Co-WC in the state diagram of the ternary system W-C-Co [22].

焼結時間が短すぎたり、焼結温度が低すぎたりすると、WC の分布が不均一になる [31]. 一方で、より高い焼結温度と長時間の保持は高密度化への影響は高いが、小さな WC 粒子の溶解と未溶解の大きな WC 粒子への再析出によるオストワルド成長により、WC 粒子が大きく成長する [26,32]. また、焼結プロセスにおける結晶粒の成長は、Co と炭素の含有量が増加し、原材料の WC 粒子のサイズが小さくなるにつれて増加することが知られている [33]. そのため、特に微粒の WC 原料粉末は、焼結工程による粒成長を避けるために、粒成長抑制剤 (V, Ti, Cr, Ta, Mo, Nb) を添加する [26,31]. 炭化物添加による WC 粒成長抑制については多くの研究が行われている [34]. 主な効果は WC と Co の相境界での混合炭化物の析出によって、WC 結晶粒の成長を抑制すると考えられている. さらに、炭化物 Co 相の飽和状態に影響を与えることに関連するメカニズムについても議論されている [35].

最高到達温度での保持が完了すると、冷却による液相の固化が始まる. WC の析出は、共晶温度に到達するまでの液相の冷却中に起こる. WC は結晶化傾向が高いため、W と Co が共晶的に凝固しなく、 β Co の完全な凝固が完了するまでの間、既存の WC 粒の上に Co 相からの WC が析出する. WC の β Co への溶解度は温度の低下に伴い低下するため、700°C以上の温度で凝固させても、拡散過程で WC が既存の結晶に蓄積されていくことになる. 冷却後に Co 相に溶解して残った W と C は、立方晶の β Co 相を安定させるため、Co の機械的特性に影響を与えている [2,4].

冷却工程は、アルゴン雰囲気中で圧力を上げて行うこともある。この工程は、熱間静水圧法（HIP）と呼ばれ、焼結で残存する気孔を除去することができる。冷却開始時には液相が残存しているため、圧縮には従来の熱間静水圧プレスよりもかなり低い圧力で効果を出すことができる[2,4,26]。

雰囲気のコントロールは、有機バインダーが気化した排ガス、WC や Co の酸化の度合い、Co の分布や表面の脱炭などに影響を与える。HIP 処理のコントロールパラメータは、特に焼結炉内の圧力、温度、ガス組成である[26]。炭素量の制御は、構成される結晶相の形成に決定的な影響を与えるため、焼結プロセスにおいて非常に重要となっている。焼結プロセスにおける元素バランスの変化の影響は、C-Co-W 系の三元系状態図を用いて説明することができる。これにより、W, C, Co の濃度と温度の関数として、それぞれの相の組成を予測することができる。3 つの成分の割合は、ギブスの位相の三角形を使って表される。温度依存性を第 4 の変数として描けるようにするために、圧力が一定であると仮定して、3 辺のプリズムの形の空間図が作成できる[36]。その複雑さゆえに、C-Co-W 三元系の状態図は、3 次元の図の中の 2 次元の部分を使って表現されることが多い (Fig. 1-7, Fig.1-8)。

Fig. 1-8(b) は、Fernández Guillermet による、コバルトの質量分率が $w_{Co} = 6 \text{ mass\%}$ の場合の C-Co-W 三元系状態図の断面図である[37]。この組成では、C の含有量が 5.76 mass% であるため、 βCo と WC のみで形成される（赤の破線）。この組成は化学量論的平衡と呼ばれる。また、灰色の塗られた箇所は W と C に対する Co の溶解性のために、炭素含有量が約 5.66 mass% から 5.77 mass% の偏った組成も許容されることを示している。この範囲内であれば、Co 液相の冷却中に WC と Co のみで形成することができる。前節で述べたように、Co への炭素の最大溶解度は W よりもかなり低いため、WC-Co の許容範囲は、化学量論的平衡（赤の破線）から出発して、炭素含有量が少ないか、W 含有量が多い方にシフトする[4,28]。炭素量が 5.77 mass% を超えると、遊離したグラファイトが析出する。炭素含有量が 5.66 mass% を下回ると、 W_3Co_3C (η_{33}) などの M_6C や W_6Co_6C (η_{66}) などの $M_{12}C$ が析出する。 M_6C や $M_{12}C$ を脆性相とする η 相は、W と Co の比率を変えて形成することができる ($W_{4-x}Co_{2+x}C$) [22]。また、 η 相は WC よりも硬度は低く[16]、金属バインダーである Co と結合するにより、超硬合金全体の脆性化を引き起こす[4]。グラファイトと η 相の析出物は、機械的特性（特に抗折力）の低下につながるため、 η 相の形成を防ぐことが重要となる[2,3,26]。C-Co-W 系では、 W_3CoC 型の準安定相 ($Co_3W_9C_4$ など) も確認されており、 κ 相、 χ 相と呼ばれている[39]が、これらの相の特性は未だ明らかにされていない[40]。

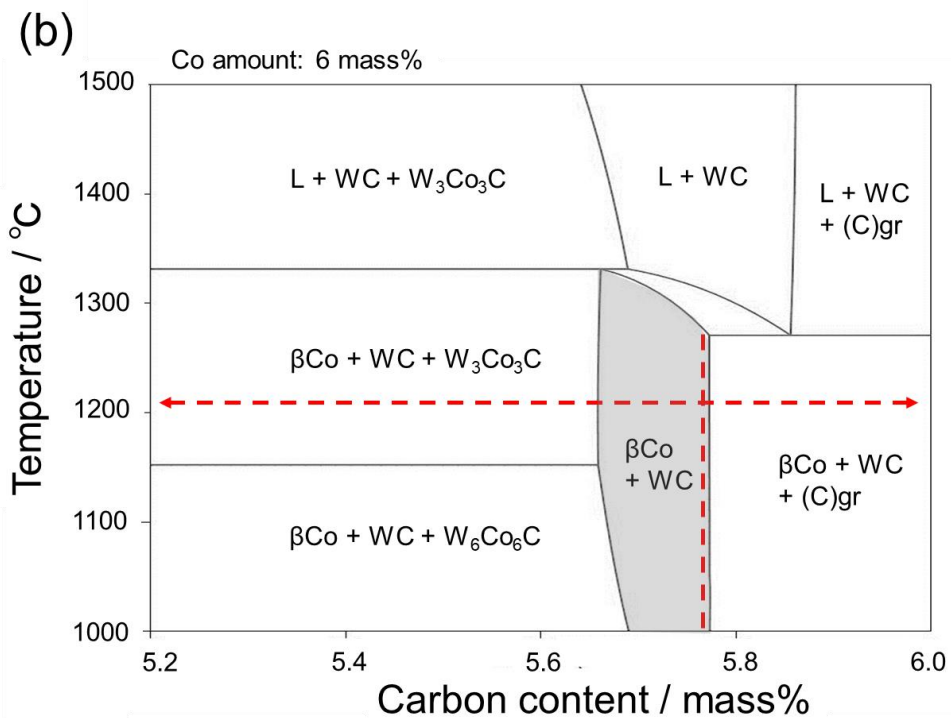
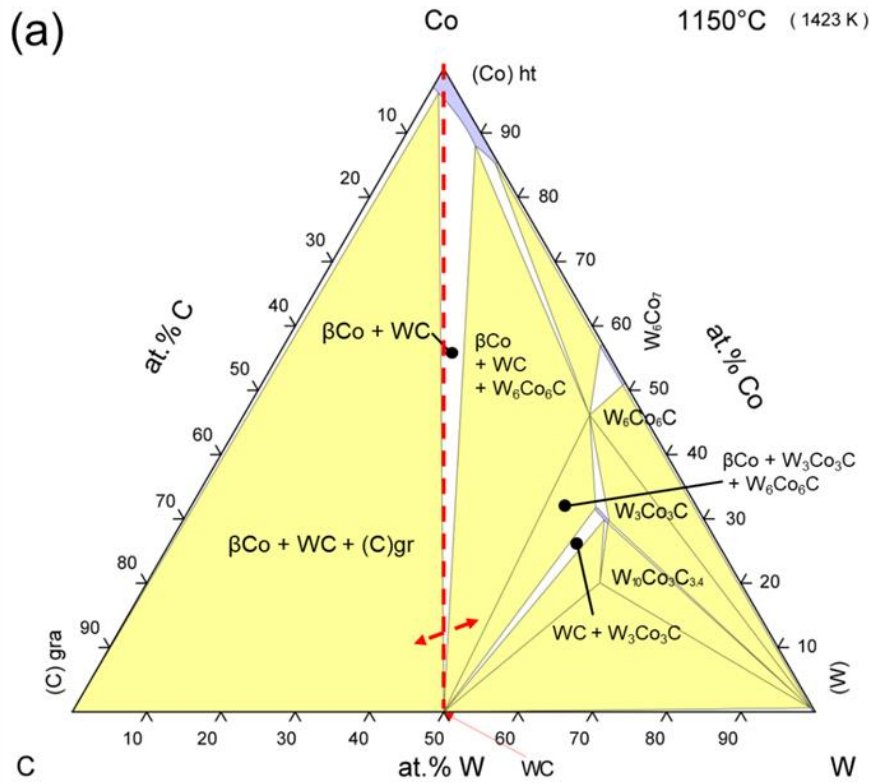


Fig. 1-8 (a) isothermal section through the ternary phase diagram at 1150°C [38], and (b) Section through the ternary phase diagram at 6mass%Co [37],

WC と Co を得るための炭素範囲は Co 含有量の減少とともに狭くなる。これは, Fig. 1-8(a) に示す C-Co-W の 3 元系状態図による等温区間で説明される [38]. WC と Co のみで形成される領域は Co に W と C が溶解していくが, Co 含有量が減るにつれて狭くなる. Co 含有量が増加した場合, 凝固温度範囲における炭素の許容範囲が広がることを意味している. しかし, Fig. 1-8(b) の温度低下に伴う相範囲の狭まりに見られるように, 固相に移行した後も $M_{12}C$ やグラファイトの析出が起こる可能性があるため, 炭素量は可能な限り化学量論的平衡に近い含有量にすべきである [37].

拡散プロセスは相平衡の設定に重要であり, 物質の組成と温度に加えて時間にも依存し, 冷却速度にも依存する. 従来実施されてきた研究では, 非常に急速な冷却中に化学量論的平衡状態においても η 相が形成されることが確認されている [4,33]. これは通常の焼結プロセスでは起こりえないが, LPBF 法では冷却速度が非常に速いため化学量論的に WC と Co が平衡に形成される含有量であっても, η 相が形成される可能性を示唆している. よって, 焼結工程では金型や切削工具に必要な特性を発現するような微細構造と結晶相を制御することが重要となることを示唆している.

1.2.4 超硬合金の構造的な特徴と特性

超硬合金の微細構造は, 機械的特性に大きな影響を与える [2,4,28]. WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co など炭化物や混合炭化物を含む超硬合金やサーメットは, 選択可能な元素や組成の組み合わせ数が多く, 複雑な微細構造を形成するため, 材料の特性について様々な形態で影響を及ぼす [26]. 対照的に, 本研究で焦点を当てている単純な WC-Co 超硬合金の特性は, 以下に示す微細構造の特性を介して理解することができる [2,4,28].

- 硬質相 (WC) と結合相 (Co) の体積分率 (ϕ_{WC} , ϕ_{Co}) [-]
- コバルト層間 (λ_{Co}) の平均自由行程距離 [μm]
- 硬質相の線形平均粒径 (d_{WC}) [μm]

WC-Co は X 線を透過しないため, X 線 CT などを用いて 3 次元的に微細構造を把握することは非常に難しく, 従来から光学顕微鏡あるいは SEM 画像に基づいた 2 次元的な評価が行われている [41]. WC-Co における 2 次元の微細構造は Fig. 1-4 に示した通りで, 多くの場合, 硬質材料の WC と結合相の Co の存在割合は, 体積分率 (ϕ_{WC} , ϕ_{Co}) あるいは, 質量分率 (w_{WC} , w_{Co}) またはモル分率 (x_{WC} , x_{Co}) が用いられる. さらに, 微細構造を検討するための項目としては, WC 粒子間の Co の厚さ, WC の平均粒子径である [28]. Fig. 1-9 は, Co の厚さ λ_{Co} を示しており, Co の自由行程長さと呼ばれる. λ_{Co} が増加すると超硬合金の延性と靱性も増加する. また, WC 粒子の線形平均粒径は d_{WC} で表される. Co の自由行程長さ λ_{Co} は Co 含有量 ϕ_{Co} の増加と WC 粒子径 d_{WC} が大きくなるに伴って増加する [2].

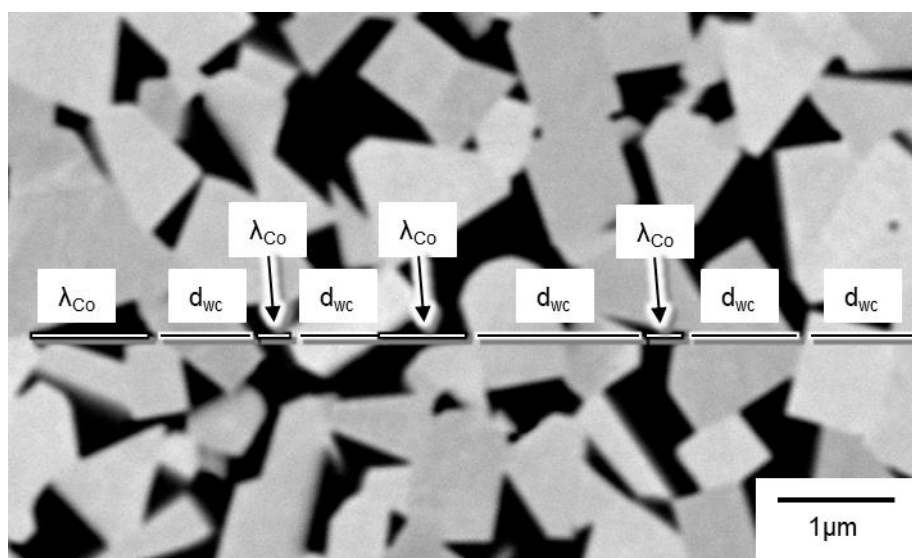


Fig. 1-9 Grain size of WC (d_{wc}) and free path of binder phase (λ_{Co}) [4].

硬度、靱性、強度は超硬合金の重要な機械的特性であり、超硬合金の微細構造に影響される [2]. 抗折力に影響を与える要因は、材料組織に存在する材料の欠陥や相の不完全性である。例えば、気孔、ガスインクルージョン、マイクロクラック、異物、フリーカーボンや η 相などの脆性相の存在、Co や WC の凝集による組織の不均一性である [2,4,28]. 硬質金属の微細構造の特性と特徴、および欠陥を金属組織学的に決定する方法は、ISO 4499 規格にて規定されている [42]. 以下では、硬い金属の本質的な機械的特性である硬さ、靱性、抗折力と組織特性の関係を述べる。

Fig. 1-10(a)に Co 含有量が硬度と抗折力に与える影響を示す [46]. Co 含有量の増加に伴う硬度の低下が見られ、抗折力は Co 含有量に比例して増加する [4]. また、抗折力は WC 粒子径などの他の因子からも影響を受ける [43-45]. Co 含有量が増加すると、平均自由行程 λ_{Co} も増加するため、硬度、抗折力、靱性は λ_{Co} の影響を受ける [28,43].

超硬合金の WC 粒子径がロックウェル硬度 (HRA) と抗折力 σ_m に与える影響を Fig. 1-10(b)に示す [47-49]. WC の平均粒径 d_{wc} が大きくなるに伴い、硬度が低下することを示しており、このことは多くの先行研究でも明らかにされている [50]. なお、WC 粒子径が破壊靱性 K_{IC} に及ぼす影響については、硬度とは逆の挙動があることが知られている。そのため、WC の粒径を大きくすると、硬度は低下するが、靱性は向上する傾向がある [4]. 抗折力 σ_m は、線形弾性的な材料の靱性と相関があり、また、破壊の起点となる微細構造内部の欠陥の大きさにも依存する [4]. 抗折力と破壊靱性および欠陥サイズ a_{def} との比例関係は、Schatt らによれば、 $\sigma_m \sim K_{IC} / \sqrt{a_{def}}$ の関係で表される [2]. 欠陥のない高硬度な超硬合金の場合、WC 粒子が破壊の起点となる。そのため、Fig. 1-10(b)に示すように、 d_{wc} の減少に伴い抗折力が低下する。しかし、WC 粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の、微細な粒径範囲において抗折力

の大幅な増加が見られることが知られており、微細な WC 粒子径は硬度と強度が同時に向上するため、炭化物の細粒化が進んできた。しかし、靱性が低いため、高強度であるにもかかわらずノッチ効果や衝撃応力に弱いという欠点を抱えている [2]。

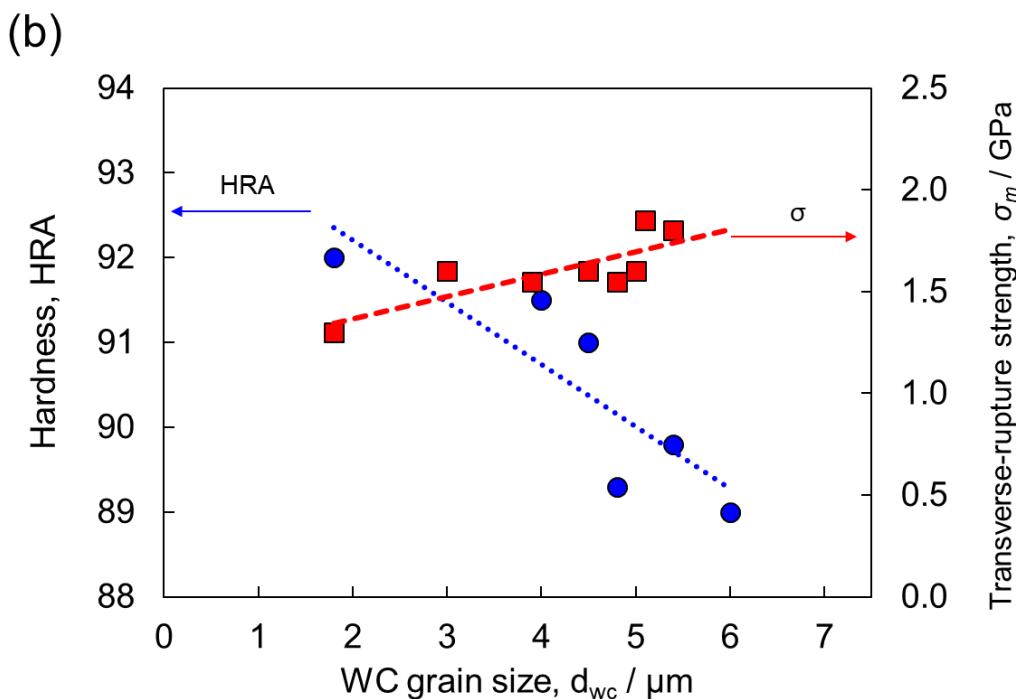
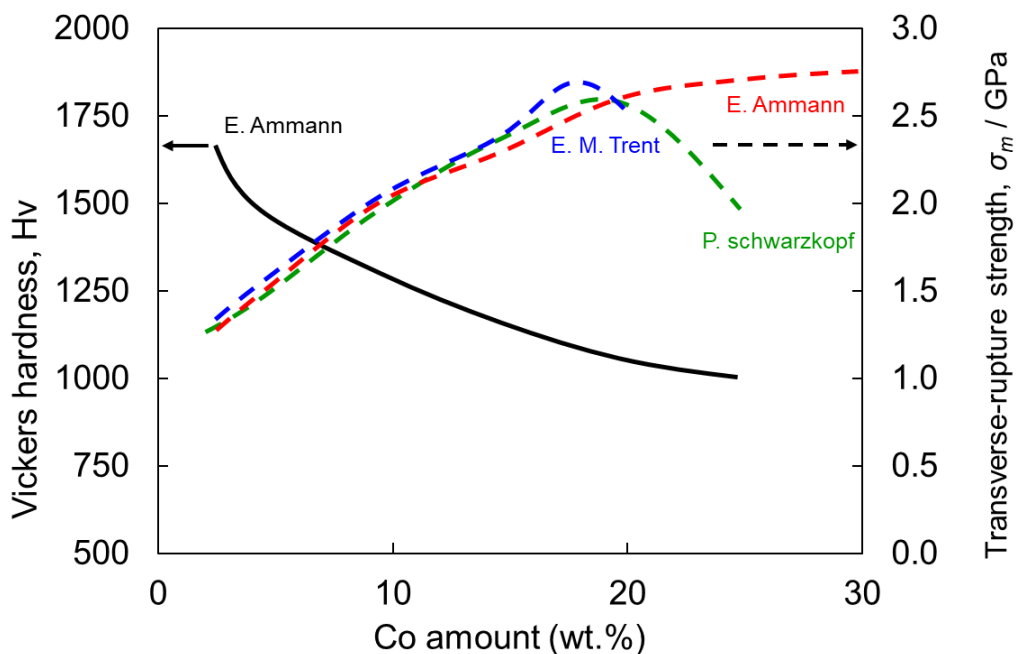


Fig. 1-10 (a) Flexural strength and hardness as a function of the cobalt content [46], (b) as a function of the dependence of the WC grain size [47-49].

一方、超硬材料の欠陥も機械的特性に影響を与える。欠陥は破壊の起点となり、特に抗折力で大きな影響を受けるため、微細構造における気孔は抗折力に影響を与える最も重要な要因とされている。超硬合金における硬度に関しては、非常に微細な気孔の影響は大きくないとされている [28]。しかし多孔質な組織や、炭素量の不均衡による η 相の形成は、組織構造の典型的な欠陥につながる。欠陥が曲げ強度や硬さに与える影響については、炭素過剰の状態ではグラファイトが析出すると、硬度と抗折力が低下する。炭素が不足すると、 M_6C などの η 相が形成される。これは、WC から炭素が欠乏している W_2C や W_{1-x} と延性のある Co が反応することが脆化につながっているため [28,33]、硬度が上昇する一方で、抗折力は低下する。

以上より、本項で述べた超硬合金の構造的特徴と特性の相関関係は、後の LPBF 法で形成された超硬合金積層造形体の実験結果を考察するための基礎となる。

1.3 レーザ積層造形の現状と課題

1.3.1 金型製造における積層造形

近年、Additive Manufacturing (AM) の産業適用が進んでおり [51]、金属材料の積層造形は、産業的にも大きな関心を集めている [52]。2010 年以前までプロトタイプングと呼ばれていた試作対応にとどまらず、さまざまな業界の製造プロセスとして定着し、売上も伸びている [8,52,53]。2011 年に AM が注目を浴び始めた頃、金型製造は積層造形プロセスが適用可能な重要な産業の 1 つとされていた [54]。本研究では特に、内部冷却などを備えることが可能な複雑な内部構造を有する金型を 3D プリンタで製造する技術開発を目的にしている。また、金型の製造だけでなく、切削工具の分野での応用検討も進んでいる。この分野での可能性と技術開発による発展促進は、本研究を実施するにあたり大きな動機となっている。

1.3.2 積層造形プロセスの特徴

AM の各プロセス原理に応じて、積層するメカニズムやプロセスは異なる。既存のプロセスは多種多様であるため、以下では、硬質金属材料への適用が既に進んでいる造形方法に焦点を当てて説明する。すべての積層造形プロセスに共通する特徴は、3D CAD データを基に、粉末材料を層ごとに熔融して図面通りの造形物を連続的に構築することである [55]。Magics などのソフトウェアを用いて、3D モデルを粉末層毎に個々の 2 次元の図面に変換するスライスと呼ばれる処理を行う。

1 層の厚さは、造形速度と解像度によって決定される。さらに、装置に依存する造形時のパラメータは、通常、幾何学的なレイヤー情報に割り当てられる。データ全体が装置に転送され、実際に造形するためのコンポーネントを構築していく。

積層造形には様々な方式があり、基本的にはどれも 1 層 1 層積層していく仕組みである。造形方法によって、造形物の精度、扱える材料とその物性、造形可能なサイズ、スピード、メンテナンス性など、様々な特徴の差異がある。これらの違いは、加工された材料の機械的特性だけでなく、微細構造にも影響を与える。最大の造形サイズ、解像度や寸法精度、造形物の表面粗さ、幾何学的な制約など造形方法の選択によって影響を受ける。さらに特徴的なのは経済的な側面で、例えば、最大造形体積や造形速度や粉末材料のコストなどである [8]。標準規格である ISO/ASTM 52900 [56]には、さまざまな積層造形プロセスの概要が記載されている。金属材料やセラミック材料の加工には、直接造形と間接造形の 2 つのアプローチがある [57,58]。直接造形は、粉末床融合 (PBF) や指向性エネルギー堆積 (DED) などがある。PBF 方式では、粉末材料をベースプレートに層状に敷き、製造する造形物のそれぞれの輪郭領域内で熱エネルギーを選択的に入力することにより、下の層と融合させる。エネルギー源は、一般的に Fig. 1-3 に示したレーザーベース (LPBF) または、Fig. 1-11 に示す電子ビームベース (Electron-beam based powder bed fusion: EPBF) である [56]。LPBF 法は材料の酸化を防止するために不活性雰囲気中で積層造形が行われ、EPBF 法は電子ビームによる真空下で行われる [55]。EPBF 法は LPBF 法と比較して造形速度が高い [55,59]。一方で、造形精度や表面品質が低い [8] という違いがある。PBF 方式、特に LPBF 法を用いた WC-Co の積層造形に関しては、いくつかの研究結果が報告されている。

直接造形のもう一つの方式は、Fig. 1-12 に示す DED 方式である [60]。近年では、DED-LB 法 (Directed Energy Deposition, Laser-based) が最も広く普及している。この方法は、粉末材料が不活性雰囲気下のキャリアガス流で加速され、レーザービームの焦点でノズルを通過して可塑化または溶融され、ストリップ状の基板に塗布される [56]。PBF 方式とは異なり、DED 方式では 1 つの工程で異なる素材を手間なく加工することができる。さらに、ほとんどのシステムが多軸キネマティクスを採用しているため、造形物のサイズが限定されないことも特徴である。非常に高い造形率と相まって、DED 方式は既存のワークピースの修理や大規模なコンポーネントの構築のためのハイブリッドプロセスとして適している [8]。DED 方式による WC-Co の積層造形については、多くの研究結果が報告されている [61]。しかし、造形精度や表面品質は PBF 方式に比べて著しく低いため、DED 方式は複雑な内部形状を持つ金型や切削工具の製造を目的としたプロセスとしては適していない。

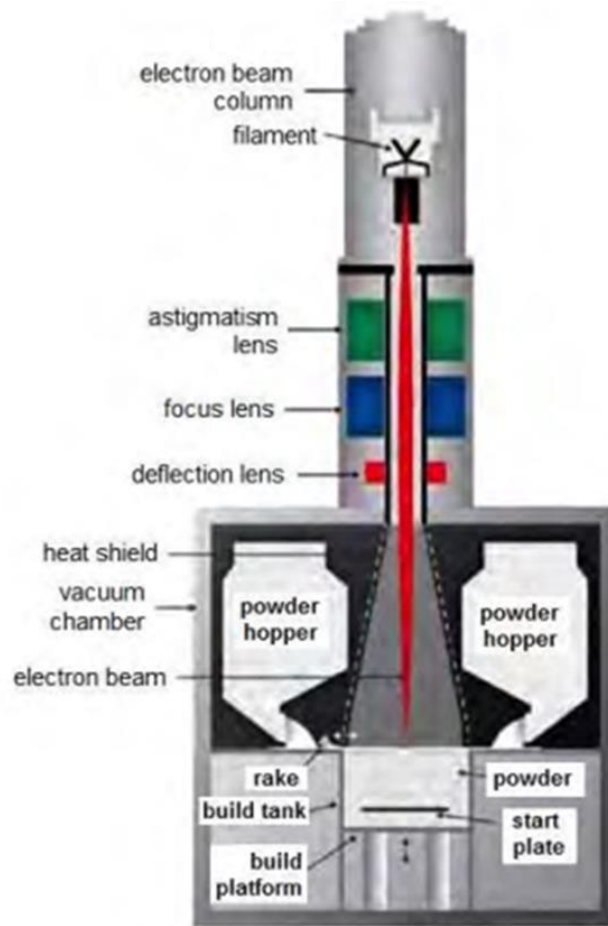


Fig. 1-11 Schematic of electron-beam based powder bed fusion (Arcam) [8].

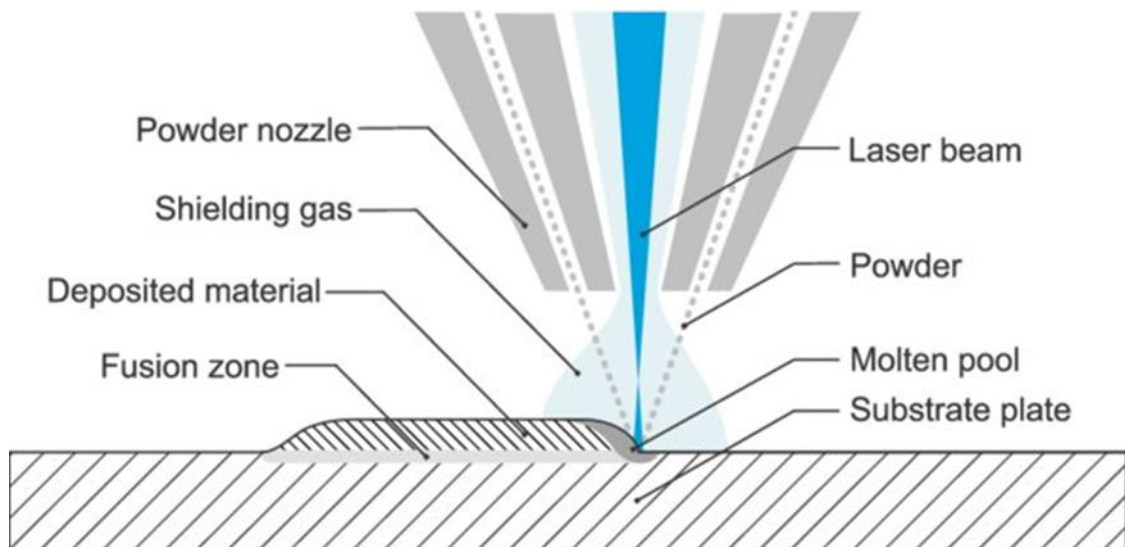


Fig. 1-12 Schematic of a directed energy deposition [59].

金属材料やセラミック材料を付加的に成形するための間接造形では、バインダージェットティング (BJ または BJT) , マテリアルジェットティング (MJ または MJT) , マテリアルエクストルージョン (MEX) がある [56]. Fig. 1-13 に示す BJ は粉末材料を使用しており, PBF 方式と同様に粉末層で定義された層として敷かれる. しかし, 材料を熱的に融合させるのではなく, BJ のノズルやプリントヘッドを介して粉体層にバインダーを噴射することで, 3次元構造の造形物を作製している [56]. 層の厚さにもよるが, BJ 法は金属材料で最大 $4,800\text{cm}^3/\text{h}$ の造形速度を達成できる [62]. 超合金の BJ 法に関する研究は, 例えば, Enneti ら [63-65] や Pötschke ら [66,67] が研究成果を報告しているが, LPBF 法と比べると造形精度や表面性状が低くなっている.

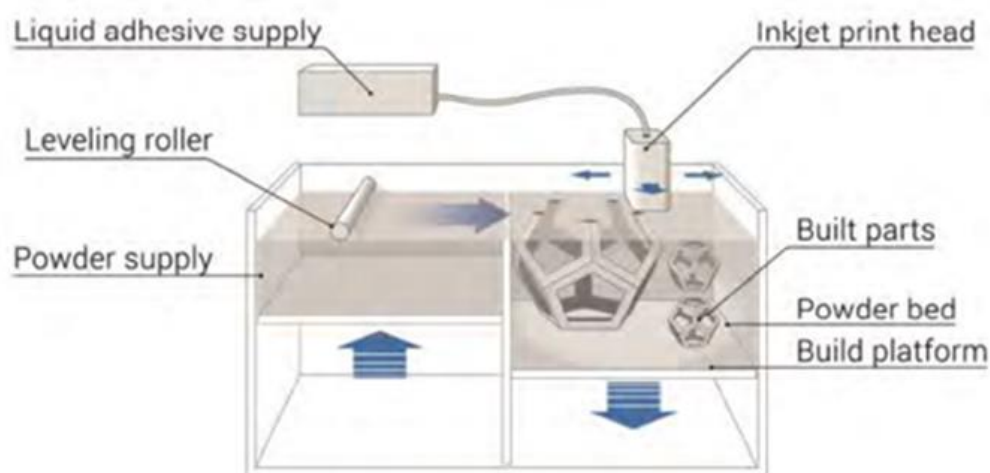


Fig. 1-13 Schematic of a binder jetting (Additively) [8].

Fig. 1-14 に示す MJ 法は, 光硬化性の樹脂を用いた造形方法である. その名の通り, 紙に印刷するプリンタに非常に近い方法とされている [56]. MJ 法は, ヘッド上のノズルで光硬化性樹脂を噴射して紫外線の照射にて硬化させながら造形する方式である. 造形速度, 溶解性, 表面品質は充填の度合いとサスペンションの粘度に影響受ける. 現在の課題は, 主に製造可能なコンポーネントのサイズと複雑さ, 低い造形速度と造形精度(液滴直径 $400\mu\text{m}$ 以上, 層の高さ $100\mu\text{m}$ 以上), LPBF 法と比較した場合の高い表面粗さにある. 現在のところ, 硬質金属材料を加工する場合, 造形精度と造形速度はまだ LPBF 法に比べて劣るとされている [68].

MEX (Material Extrusion) 方式は, 出発材料はノズルを介してビルドプラットフォームに噴射される [56]. 最もよく知られているのが Fig. 1-15 に示す Fused Deposition Modelling (FDM) で, 熱可塑性ポリマーの加工に広く使われている. 硬質金属材料を加工するためには, 粉末粒子を有機バインダーに埋め込み, 高温高压下で可塑化して押し出しを可能にする [69]. 硬質金属について, Berger らによって研究成果が報告されている [70]. 低い造形精

度（層の厚さ $>100\mu\text{m}$ 、ノズルの直径 $>300\mu\text{m}$ ）と高い表面粗さのために、金型や切削工具の製造に使用することはできないとされている。

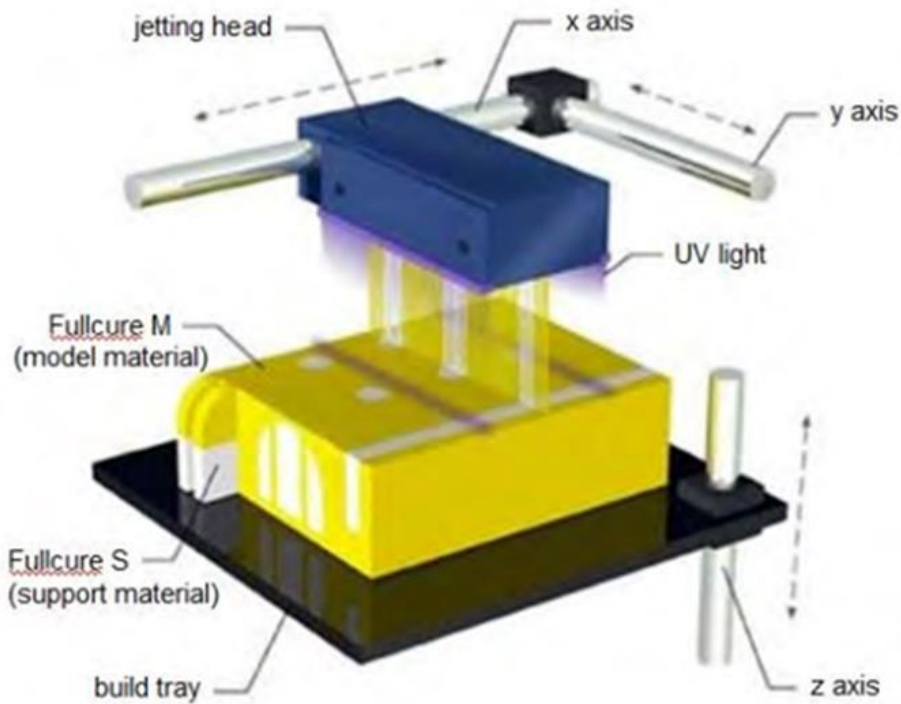


Fig. 1-14 Schematic of a PolyJet material jetting (Stratasys) [8].

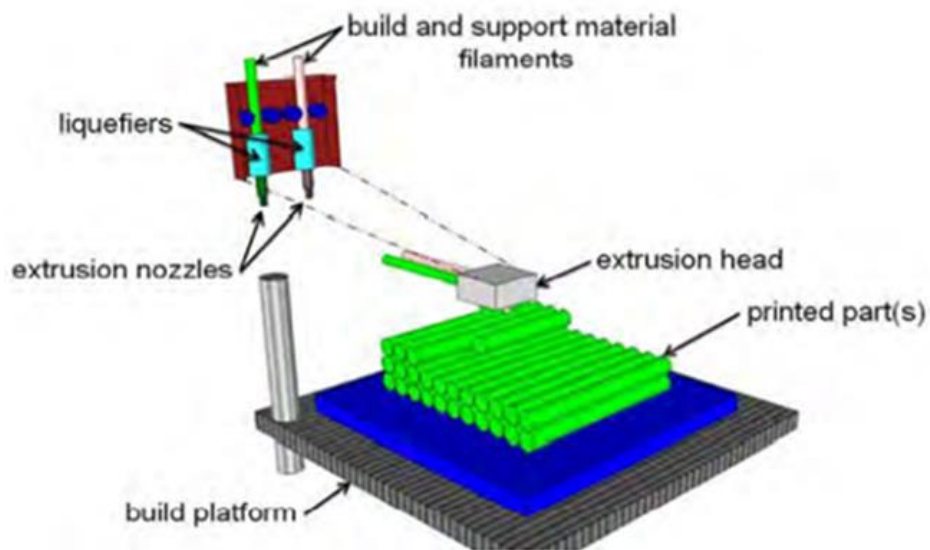


Fig. 1-15 Schematic of a material extrusion, Fused Deposition Modelling: FDM (Virginia Tech's Institute for Critical Technology and Applied Science) [8].

以下に、直接造形と間接造形の特徴について簡単にまとめる。直接造形では、粉末に対して熱源となるレーザーや電子ビームを照射することにより、粉末材料を溶融・固化を繰り返しながら造形するので、期待する材料特性が造形完了と同時に概ね達成される。間接造形では、部品が密度や強度などの材料特性を得るのは、造形後に熱処理などの工程を経なければならない。しかし、直接造形に比べて必要なエネルギー投入量が大幅に少ないため、積層造形で形作るまではそれほど難しくはないとされ、Ar 等の不活性ガス雰囲気も不要である [8]。しかし、金属材料やセラミック材料の場合、造形後の後処理として、従来の粉末冶金法と同等の脱バインダーや焼結技術が必要となる。また、造形物の形状を設計する際には、熱処理による体積収縮をあらかじめ考慮しておく必要がある [8]。

以上の背景から、LPBF 法はワンストップで部品などの造形体を直接製造できる可能性があること、達成可能な造形精度、表面品質、寸法精度、造形速度で他の造形装置/方法と比べても利点が多いことから、工業的に適用されている金属積層造形システムの大半は LPBF 法となっている。

1.3.3 レーザ積層造形による金型づくり

AM の利用は、製品の開発とライフサイクル全体を考慮すると、積層造形法は従来の製造方法に比べて多くのメリットや付加価値が多いという点で有利となっている。積層造形プロセスの一般的な利点は、幾何学的設計の自由度の向上、製品開発サイクルの短縮や生産の多様化による効率の向上にある [71,72]。金型における具体的な可能性を以下に述べる。

LPBF 法による金型作製への適用検討が始まったきっかけは、二つの技術革新と言われている。一つはマルエージング鋼の登場であり、時効処理で HRC45 以上の硬度を実現したこと [73]。二つ目はファイバーレーザーが適用されたことで、従来の CO₂ レーザと比較して、造形物の精度、品質、加工の自由度が高まったことである [74]。LPBF 法を用いて金型を製作するメリットは、自由に水管を通すことで高い冷却効果が得られることであり、成形サイクルや品質を向上することが可能となることである。課題は造形に時間を要することや高コストであることだが、現在では、冷却穴を通すことが難しかった樹脂やダイカスト型の小型の入れ子の検討が進んでいる [75]。しかし、水管の構造・配置や管内での冷却水の流量制御によって得られる冷却効果を向上させることができる。一方で、レーザー照射方法や時効処理等のモノづくりに関するノウハウは必要で、簡単な加工技術ではないのが現状である。特に、積層造形体の品質については、粉末を溶かして成形していくことから、レーザー照射条件や装置の特性によって造形後の品質に差が出る。同じ素材、装置、条件であっても、品質にバラツキがあることはたびたび報告されている [76]。

課題はあるものの、従来の加工技術では冷却できない部位などへの適用は進んでおり、金型メーカーが蓄積してきた知見やノウハウと、レーザー積層造形の技術を組み合わせるこ

とで、これまでになかった革新的な金型製造技術の開発の取り組みがされている。その一例を、以下に述べる。

近年、アルミダイカストでは、鑄造品質や生産性向上を目指した金型冷却技術が特に注目されている。知の拠点あいち重点研究プロジェクト II において、金型の高寿命化、生産性の向上、アルミ溶湯保持温度の低温化を目標に、LPBF 法を用いた金型製造の研究開発が実施された。金型内部にラティス構造の冷却管を配置することで金型を内部から強力に冷却することと、金型表面にカーボンコートを製膜することで鑄造時断熱 / 凝固時伝熱という相反する性能を有する画期的な金型が開発されている。従来は高い温度の金型で鑄造するのが常識である中、カーボンコート金型と新しい型冷却設計により低温で鑄造することが可能となった。これにより、低温で製造可能な歪の少ない金型が完成し、製品精度が大幅に改善されている [77]。

1.4 超硬合金のレーザ積層造形に関する課題

1.4.1 超硬合金の LPBF 法に関する開発状況

金型・切削工具の分野において、AM の適用は多様な応用分野で高い可能性を秘めており、特に、少量で複雑な幾何学的形状の生産で大きなメリットを示すと考えられる [78]。しかし、これまでに発表されたこのテーマに関する研究は、マルエージング鋼などの LPBF 法に適合した材料に焦点を当てている [79]。

金型や切削工具の製造に関する研究成果が発表されており、LPBF 法での高強度鋼の積層造形に関する研究が、良好な結果が得られている [80]。しかし、産業用途の金型・切削工具分野では、ほとんどが WC-Co ベースの超硬合金にて生産されているが [2]、実用的な工業化には至っていない。

WC-Co の AM 適用の検討は、主にレーザや電子ビームを使用する直接造形や間接造形と呼ばれるバインダージェットイングに焦点が当てられている。しかし、プロセスや材料に固有の課題があるため、いずれの造形方法も超硬合金を工業的に適用可能な技術水準にまだ達していない。

しかし、超硬合金材料を用いた積層造形法の生産技術確立は産業界の多方面から望まれている。超硬業界が近年抱えている課題は、構造物を作製する場合には小さなドリル等の工具でも焼結体から削り出すために数日を要することであり、複雑な形状になるほど切削や研磨の加工費は高くなる [81]。これらの課題を解決するために LPBF 法を適用することで、プロセス全体として構造物を短納期で作製でき、また、任意の構造物を作り出すことができ、従来の切削加工では困難であった超硬部材内部に自由な空間を形成することが可能になる。これにより、超硬部材工具や金型の軽量化や部材内部の自由な位置に冷却用配管を

設置することで、性能や寿命が向上することが期待される。

間接造形法と比較して、直接造形法では、最終的な材料特性の実現と成形を同時に行うために1つのプロセスで完了することができる。また、間接造形法は熱処理による収縮率が高いため、内部に機能的な空間を設置しても収縮によって図面通りの寸法や形状を維持することが難しい。そのため、LPBF法のようなレーザーを使用するパウダーベッド方式が、造形速度、造形精度、表面品質、寸法精度が他のプロセスと比較して良好なために広く使用されているため、超硬合金のLPBF技術の確立が期待されている。

LPBF法を適用することで、プロセス全体として構造物を短納期で作製でき、また、任意の構造物を作り出すことができるため、従来の切削加工では困難であった超硬部材内部に自由な空間を形成することが可能になる。これにより、超硬部材工具や金型の軽量化や部材内部の自由な位置に冷却用配管が設置できるため、性能や寿命が向上することが期待される。

しかし、LPBF法における超硬合金の積層造形は様々な課題に直面している。LPBF法の最大の特徴は、従来の粉末冶金法に比べて熱を加える時間が短く、その間に材料を圧縮しなければならないことである。これにより、LPBF法で製造されたWC-Coには特徴的な微細構造が見られる。従来の粉末冶金法で生産された超硬合金と比較して、一般的に高い気孔率と粗大化したWC粒子を含むより不均質な微細構造が存在する。得られる積層造形体の相対密度は40%程度と低く、造形後の熱処理（焼結、または熱間静水圧プレス）によって相対密度を高める必要があるとされている[82-85]。しかし、高密度な積層造形体であっても、内部に顕著な亀裂が依然存在するため、実用的な工業化には至っていない[82-86]。

さらに、局所的に高いエネルギーが投入されることで、Coが部分的に蒸発し、WCが分解して脆性相を形成する[87]。急熱急冷による局所的な温度勾配や冷却速度が大きいと、材料組織内部に熱応力によるクラックが発生する。LPBF法によって作製された超硬積層造形体は硬度や強度等の機械的特性が不十分であり、その要因として、積層造形体内部に含まれる気孔や W_2C や W_3Co_3C を代表とする脆性相が存在していることが報告されている[87]。

この課題を解決していくためには、WC-Coが持つ特性やLPBF法と材料の相互作用をより深く理解する必要がある。

1.4.2 造形用基材からの超硬積層造形体剥離の抑制

近年、超硬合金粉末を用いたLPBF法に関する研究開発は数多く報告されているが、積層造形によって作製された金型や切削工具等の産業への適用はされていない。また、実用化に向けては、学会・論文等でAM技術を使用した超硬合金の微視組織構造や機械的特性に関する研究報告において、金属製ベースプレートの近傍で超硬積層造形体にクラックが発

生し、造形中に積層造形体がベースプレートから剥離する問題が報告されている [88].

対策として、近年検討されているベースプレートに WC-Co の溶射皮膜を形成して造形する方法がある。この方法はベースプレートに WC-Co 粉末を HVOF 溶射して 600 μ m 以上の皮膜厚さを形成し、溶射皮膜上に超合金の積層造形体を作製することである。これにより、超硬積層造形体が造形中にベースプレートから剥離することなく、造形物を形成することが可能であることが明らかとされている

超硬材料が溶射されたベースプレートを用いることで、マルエージング鋼やチタン合金などと同様な積層造形体を形成できるため、本研究においては、この手法を参考にして実験・研究を進めることとする。

1.5 本研究の目的

以上に述べたように、金属や硬質複合材料のレーザー積層造形においては、造形装置・方法と粉末材料の両者が寄与することにより、積層造形体の特性や機能を高めてきた。従って、超合金材料においても、造形技術や新規技術の創出のためには造形装置・方法と粉末材料の双方の研究・開発に取り組むことが重要である。

Fig. 1-16 に超合金のレーザー積層造形における研究・開発の方向性と、本研究における各章の位置付けをまとめた。粉末材料と造形方法の双方の寄与が積層造形技術の進展に不可欠なのは、両者ともに造形現象に直接影響を与え、その程度が共に大きいため双方とも無視できないからである。積層造形装置が異なることにより作製される積層造形体の特性も変化する。

具体的には、造形物の微視組織、緻密性、ベースプレートとの密着性、組成、硬度、結晶性、表面性状、造形精度等で表される。この造形物の特性の変化は、耐摩耗性、耐久性、耐熱性、耐食性等の様々なアプリケーションにおいて造形物に要求される機能に影響を及ぼす。従って、本研究では造形方法は LPBF 法のみを適用し、造形（レーザー照射）条件と粉末材料がレーザー照射時の現象に与える影響、その現象が造形物の特性に与える影響、造形物の特性が要求される機能に与える影響の全ての相関を把握することに注力した。これにより、積層造形技術の進展や新たな知見の習得と更なる改良の方向性を見出すことが可能になる。このとき、造形条件/方法と粉末材料の両方に関して同時に新規のアイデアを取り入れることは、従来技術との比較が困難になり、仮に高機能な積層造形体を得ることができたとしても、その要因を明確に知ることは難しくなるために注意が必要である。

本研究では、積層造形、硬質複合材の金属学、金型・工具製造の分野から、異なる技術的・科学的な要素を組み合わせたものとなっており、レーザーを使った粉末床溶融結合法（LPBF 法）を用いて作製された超合金型の産業適用を目的に取り組んだ。

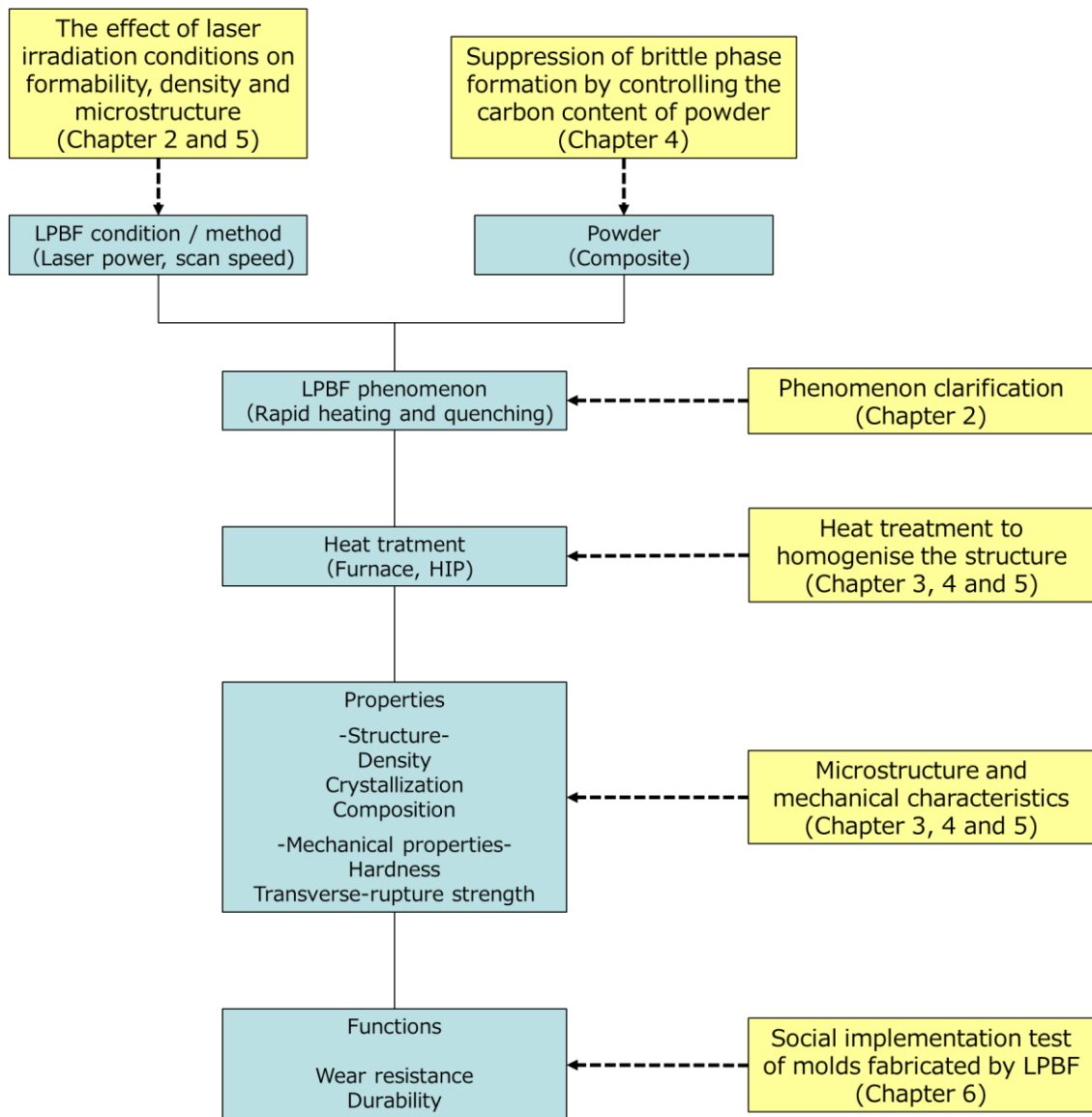


Fig. 1-16 The direction of LPBF technology with cemented carbide and the position of each chapter in this study.

1.6 本論文の構成

本論文の構成と各章の研究目的、内容を以下に示す。

第 1 章では、序論として、本研究の背景と現状概略として、超硬合金の特性と用途、レーザ積層造形の現状と課題、および従来研究から得られた超硬合金のレーザ積層造形に関する課題について説明し、本研究の目的と意義について述べた。

第 2 章では、「超硬合金粉末を用いた LPBF 積層造形材」の微視組織の特徴とその形成過

程」と題して、超硬合金粉末にレーザー照射され、積層造形体が作製されていく過程において発生する気孔や脆性相形成の解明に取り組む。WC-25mass%Co 粉末を用いて、レーザー照射条件と造形性（ひび割れ、剥離など）及び相対密度の関係を調査し、次に積層造形体の断面組織観察と化学組成および結晶構造の結果についてまとめ、超硬合金特有の不均質な組織形成過程について考察する。

第3章では、「超硬合金積層造形体の微視組織と機械的特性に及ぼす熱処理の影響」と題して、超硬合金の積層造形体の気孔などの欠陥低減と微視組織構造の均質化を試みた。具体的には As-built 材の熱処理（処理温度、保持時間）による微視組織構造や結晶構造の変化の過程を調査し、機械的特性の関連性をまとめる。また、従来法による超硬合金との比較を行い、相違点を明確にする。

第4章では、「超硬粉末の炭素量が造形物に及ぼす組織形態と硬度への影響」と題して、WC-17mass%Co 粉末の炭素量が積層造形体の組織構造、結晶構造、機械的特性に与える影響について調査する。粉末および As-built 材の化学成分が熱処理後の微視組織及び結晶構造に与える影響を明らかにして、これらがビッカース硬度に与える影響に関してまとめる。

第5章では、「WC-17mas%Co 積層造形体の組織と機械的特性に及ぼすレーザー照射条件の影響」と題して、積層造形体の機械的強度を向上させるために、WC の粗大化を防ぐことが可能なレーザー照射条件を検討する。特に、出発原料と同等の WC 粒子径で造形可能なレーザー照射条件を探索することが重要となる。LPBF 法におけるレーザー照射条件（レーザー出力 P と走査速度 v ）と造形性（造形可否）及び気孔率、WC 分解領域面積率の関係についてまとめる。また、As-built と HIP 処理後の積層造形体の微視組織観察と WC 粒子径と結晶構造の調査を行い、WC 粒子成長が抑制できる条件の探索と積層造形体の機械的特性の向上について検討する。

第6章では、「積層造形法で作製された超硬金型の社会実装試験」と題して、LPBF 法によって作製した WC-17mass%Co の超硬金型の機械的強度測定と、トランスファープレス機を用いた社会実装試験の結果を述べる。

第7章では、本研究で得られた成果をまとめ、本論文の結論とする。

1.7 参考文献

- [1] 木下 聡, 佐藤 学, 秦 誠一, "工具材料と形状の革新で加工の効率化, 精密化に貢献する," 精密工学会誌, Vol.79, No.4 2013.
- [2] W. Schatt: WIETERS, B. Kieback: Powder Metallurgy Technologies and Materials. Springer, 2007.
- [3] 石丸 安彦, "粉末冶金の基礎と応用" 技術書, (1993).
- [4] 鈴木 壽, "超硬合金と焼結硬質材料", 丸善, (1986).
- [5] "超硬合金・フジロイ," [オンライン]. Available:
https://www.fujidie.co.jp/Portals/0/images/seihin/FUJILLOY_J050-18-17.pdf.
[アクセス日: 7 12 2021].
- [6] T. Heymann: Grinding and polishing of helical flutes on solid carbide drilling tools, Technische Universität Dortmund, Institut für Spanende Fertigung. for Machining Production. Essen : Vulkan-Verl, 2015.
- [7] 竹澤 晃弘, "AM 技術を活かすトポロジー最適化" スマートプロセス学会誌, Vol.6, No.3 2017.
- [8] WOHLERS ASSOCIATES: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report, 2017.
- [9] GÜHRING KG: Smart Cap PCD face milling cutter from Gühring. Revolutionary cleanliness - Process reliability - Wear protection. Diamond Business. Vol. 63 (2017) 66-73.
- [10] GÜHRING KG: Werkzeuglösungen mit additiv gefertigtem Spanleitdeckel - Barrierefreie Konstruktion. Innovation in der spanenden Fertigung No. 7. (2018) 66-67.
- [11] Komet Group: Laser triggers productivity boost. Diamond Business. Vol. 58. No. 3. (2016) 7-11.
- [12] MAPAL: Additive manufacturing pushes the boundaries of hydro-stretching technology. IMPULSE - MAPAL Technology Magazine. No. 58. (2015) 28-31.
- [13] Mapal relies on additive manufacturing for insert drills
[オンライン] Available:
<https://3druck.com/pressemeldungen/mapal-setzt-auf-additive-fertigung-fuerschneidplattenbohrer-der-qtd-serie-3636310/>
[アクセス日: 7 12 2021].
- [14] A. S. Kurlov, A. I. Gusev. Tungsten carbides and W-C phase diagram. Inorganic

Materials Vol. 42 No. 2 (2006) 121–127

- [15] H. Okamoto. C-W (Carbon-Tungsten). Journal of Phase Equilibria and Diffusion. Vol. 29 No.6 (2008) 543–544.
- [16] J. Kim, Y. J. Suh, I. Kang. First-principles calculations of the phase stability and the elastic and mechanical properties of η -phases in the WC–Co system. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 656 (2016) 213–217.
- [17] F. Schreiber. Tungsten fused carbide in wear protection Special features of welding processing and quality assurance. welding processing and quality assurance. Proceedings 3. Verschleißschutz Tagung SLV. Halle (Saale), 2000
- [18] J. Norton. Some observations on role of binder in cemented refractory alloys. Powder Metallurgy Bulletin. Vol. 6. No. 2 (1951) 75-78.
- [19] H. Holleck, F. Thummler. Aufbau, Herstellung und Eigenschaften hochschmelzender Compounds and Systems (Hard Materials and Hard Metals) (Annual Report 1978). Karlsruhe : Institute for Materials and Solid State Research, Nuclear Research Centre Karlsruhe, 1978.
- [20] S. Takeda. A Metallographic Study of the Action of the Cementing Materials for Cemented Tungsten Carbide. Tohoku University - Science Reports. Anniversary Volume, Sendai (1936).
- [21] T. Nishizawa, K. Ishida. The Co (Cobalt) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. Vol. 4 No. 4 (1983) 387–390
- [22] A. Bondar, N. Bochvar, T. Dobatkina, N. Krendelsberger, G. Effenberg, S. Ilyenko. Carbon-Cobalt-Tungsten, Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 11E2 (Refractory metal systems) (2010).
- [23] K. Ishida, T. Nishizawa. The C-Co (carbon-cobalt) system. Journal of phase equilibria. Vol. 12. No. 4 (1991) 417–424.
- [24] H. Okamoto. Co-W (Cobalt-Tungsten). Journal of Phase Equilibria and Diffusion. Vol. 29. No. 1. (2008) 119–119.
- [25] H. E. Xner. Physical and chemical nature of cemented carbides. International Metals Reviews. Vol. 24. No. 1. (1979) 149-173.
- [26] J Garcia, V. Colladocipres, A. Blomqvist, B. Kaplan. Cemented carbide microstructures: a review. Int. J. Refract. Hard Met. Vol. 80 (2019) 40-68.
- [27] P Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, K. Dreyer. Ti(C,N) cermets - Metallurgy and properties. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Bd. 13 (1995), Nr. 6, S. 343-351

- [28] EXNER, H. E. ; GURLAND, J.: A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloys. *Powder Metallurgy*. Vol. 13. No. 25 (1970) 13-31.
- [29] What Are the Spray Dryer Parts And Function?
[オンライン] Available:
<https://www.hawachdryer.com/what-are-the-spray-dryer-parts-and-function/>
[アクセス日: 7 12 2021].
- [30] R. M. German, P. Suri, S. J. Park. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*. Vol. 44. No. 1. (2009) 1–39.
- [31] T. Sailer. Ultrafine-grained carbides with co-binder and alternative binder systems: Correlation of microstructure and mechanical behaviour under monotonically increasing and cyclically changing stress. Erlangen, Dissertation, University of ErlangenNuremberg, 2002.
- [32] 林宏爾, "微粒子工学ハンドブック", フジテクノシステム (1990).
- [33] A study of the effect of carbon content on the structure and properties of sintered WC-Co alloys. *Trans. AIME* Vol. 200. No. 3. (1954) 285–290.
- [34] Z. Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K. S. Hwang, H.Y. Sohn. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. *Int. J. Refract. Hard Met.* Vol. 27. No. 2 (2009) 288-299.
- [35] R. K. Sadangi, L. E. Mccandish, B. H. Kear, P. Seegopaul. Grain Growth Inhibition in Liquid Phase Sintered Nanophase WC/Co Alloys. *Advances in powder metallurgy and particulate materials*. Vol. 1. Las Vegas; NV : APMI International, 1998, 1-51-1–60.
- [36] F. C. Campbell. *Phase Diagrams: Understanding the Basics*. ASM International (2012).
- [37] A. Fernandez Guillermet. Thermodynamic properties of the Co-WC system. *Metallurgical transactions A*. Vol. 20 No. 5. (1989) 9.
- [38] T. Johansson, B. Uhrenius. Phase equilibria, isothermal reactions, and a thermodynamic study in the Co-W-C system at 1150 °C, *Met. Sci.* Vol. 12. (1978) 83-94.
- [39] L. Åkesson. An Experimental and Thermodynamic Study of the Co-W-C System in the Temperature Range 1470–1700 K. VISWANADHAM, R. K. ; ROWCLIFFE, D. J. ; GURLAND, J. (Hrsg.): *Science of Hard Materials*. Boston, MA : Springer US (1983).
- [40] W. Lengauer, R. Hochenauer. *Hard Metals: Status Today and Tomorrow*. *Powder Metallurgy in Science and Practice* Vol. 22. (2006).
- [41] R. M. German, P. Suri, S. J. Park. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science* Vol. 44. No. 1 (2009) 1–39.

- [42] ISO 4499 Hard metals - Metallographic determination of microstructure (2010).
- [43] J. Gurland, P. Bardzil. Relation of Strength, Composition, and Grain Size of Sintered WC-Co Alloys. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. Vol. 7. No. 2 (1955) 311–315.
- [44] V. Richer. On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials. *Int. J. Refract. Hard Met.* No.17 (1999) 141–152.
- [45] S. Sheikh, R. M'saoubi, P. Flasar, M. Schwind, T. Persson, J. Yang, L. Llanes. Fracture toughness of cemented carbides: Testing method and microstructural effects. *Int. J. Refract. Hard Met.* Vol. 49. (2015) 153–160
- [46] E. Ammann, N. B. Hinnuber. *S u. E.* Vol. 71 (1951) 1081.
- [47] J. Gurland, P. Bardzil. *J. Met. Trans. AIME.* Vol. 7 (1955) 311.
- [48] J. Gurland, J. T. Norton. *II Plansee Seminar.* (1956) 99.
- [49] J. Gurland. *Trans. Met. Soc. AIME.* Vol. 227 (1963) 1146.
- [50] H. C. Lee, J. Gurland. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Materials Science and Engineering.* Vol. 33. No. 1. (1978) 125–133.
- [51] A. Gebhardt, R. Dobischat. 3D-Drucken in Germany. state of development, potentials, challenges, impacts and perspectives. Aachen. Shaker (2015).
- [52] D. Lehmhus, M. Busse, A. Vonhehl, E. Jagle. State of the Art and Emerging Trends in Additive Manufacturing: From Multi-Material processes to 3D printed Electronics. *MATEC Web of Conferences.* 188 (2018).
- [53] S. Richter, S. Wischmann. Additive Manufacturing Methods - State of Development, Market prospects for industrial use and ICT-specific challenges in research and development. in research and development, Accompanying research AUTONOMICS for Industry 4.0, iitInstitut für Innovation und Technik in der VDI / VDE Innovation + Technik GmbH (2016)
- [54] J. Gausemeier, N. Echterhoff, M. Kokoschka, M. Wall. Thinking ahead the Future of Additive Manufacturing – Analysis of Promising Industries. Heinz Nixdorf Institute, University of Paderborn, Direct Manufacturing Research Center (2011)
- [55] A. Gebhardt. 3D Printing: Fundamentals and Applications of Additive Manufacturing. (AM). Munich. Hanser (2014)
- [56] ISO/ASTM 52900 Additive manufacturing - Basic concepts - Terminology (2018)
- [57] W. E. Frazier, Metal Additive Manufacturing: A Review, *J. Mater. Eng. Perform.*, Vol.23 (2014) 1917-1928.

- [58] N. Travitzky, et. al, Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials, *Adv Eng Mater*, Vol.16, No.6 (2014) 729-754.
- [59] C. Hauck, M. Heering: *VDMA Technology Scout - Working Group Additive Manufacturing*, VDMA Verlag GmbH (2018)
- [60] T. Petrat. Microstructure of Inconel 718 parts with constant mass energy input manufactured with direct energy deposition. *Procedia Manuf.* 36 (2019) 256-266.
- [61] V. K. Balla, S. Bose, A. Bandyopadhyay. Microstructure and wear properties of laser deposited WC-12%Co composites. *Mater. Sci. Eng. A*. Vol.527 (2010) 6677-6682
- [62] A. Mostafaei, et. al., Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges, *Prog. Mater.* Vol.119 (2021), 100707.
- [63] R. K. Enneti, K. C. Prough. Wear properties of sintered WC-12%Co processed via Binder Jet 3D Printing (BJ3DP). *Int. J. Refract. Hard Met.* Vol.78 (2019) 228-232.
- [64] R. K. Enneti, K. C. Prough, J. L. Trasorras, A. Klein, N. Studley, R. Useldinger, M. Droschel. Dimensional Capability of the Binder Jet 3D Printing (BJ3DP) Process Applied to the Manufacture of WC-12%Co Parts. *Euro PM2018 - Hard Metals AM*. Bilbao.
- [65] R. K. Enneti, K.C. Prough, T. A. Wolfe, A. Klein, N. Studley, J. L. Trasorras. Sintering of WC-12%Co processed by binder jet 3D printing (BJ3DP) technology. *Int. J. Refract. Hard Met.* Vol. 71 (2018) 28-35.
- [66] J. Potschke, C. Berger, H. J Richter, T. Moritz. 3D-Binder-Jetting von Hartmetallen - Additive Fertigung von Hartmetallwerkzeugen am Fraunhofer IKTS. *Werkstatttechnik online* Vol. 107. No. 6 (2017) 439-440.
- [67] J. Potschke, C. Berger, H. J. Richter, U. Scheithauer, S. Weingarten. Additive Manufacturing of Hardmetals. *Proceedings of Euro PM2017*. Mailand.
- [68] J. Potschke, S. Weingarten, U. Scheithauer, M. Mayer, T. Moritz. Thermoplastic 3D Printing of Hardmetals. *Euro PM2019 – HM & AM Indirect Methods*. Maastricht, NL.
- [69] C. Liu, Z. Cai, Y. Dai, N. Huang, F. Xu, C. Lao. Experimental comparison of the flow rate and cooling performance of internal cooling channels fabricated via selective laser melting and conventional drilling process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. Vol. 96 (2018) 2757-2767.
- [70] C. Berger, J. Abel, J. Potschke, T. Moritz. Properties of Additive Manufactured Hardmetal Components Produced by Fused Filament Fabrication (FFF). *Euro PM2018 - Hard Metals AM*. Bilbao.
- [71] A. Gebhardt. *3D Printing. Fundamentals and Applications of Additive Manufacturing*.

- (AM). Munich, Hanser (2014).
- [72] M. F. Zah, C. Seidle, D. Sellmer. Additive manufacturing. Mapal Technology Report. No. 08. 12.
- [73] S. A. R. Shamsdini, et. al., A trade-off between powder layer thickness and mechanical properties in additively manufactured maraging steels, Mater. Sci. Eng. A, Vol.776 (2020) 139041
- [74] 塚本雅裕, "産業用ファイバーレーザの現状と将来", 高温学会誌, Vol.35, No.4 (2009) 153-156.
- [75] "3D プリンタを用いた 3 次元冷却回路による高性能金型開発" 豊田自動織機技報 No.70
[オンライン] Available:
<https://www.toyota-shokki.co.jp/innovation/items/797452c689d34fd9f48a5c02e8a.pdf>
[アクセス日: 7 12 2021].
- [76] 遠山 毅, "次世代産業用 3D プリンタの開発と期待" 精密工学会誌, Vol.82, No.7 (2016) 613-618
- [77] "革新的金型製造技術の開発とその産業応用" あいち産業科学技術総合センター 研究報告 2019
[オンライン] Available:
<http://www.aichi-inst.jp/acist/research/report/08-p014-ks04.pdf>
[アクセス日: 7 12 2021].
- [78] 熊野谿 真帆, "構造最適化に基づいた工具経路生成による複雑形状加工に関する研究," 東京農工大学大学院 博士論文, 2021.
- [79] 杓掛 あすか, "粉末床選択的レーザー溶融法を用いたマルエージング鋼の積層造形における造形条件が未溶融欠陥生成に及ぼす影響," 塑性と加工, Vol.61 No.717 (2020) 211-216.
- [80] J. Sander, J. Hufenbach, L. Giebeler, H. Wendrock, U. Kuhn, J. Eckert. Microstructure and properties of FeCrMoVC tool steel produced by selective laser melting. Materials & Design. Vol. 89 (2016) 335–341.
- [81] T. Yamazaki: 18th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining (ISEM XVIII), CIRP 42 (2016) 81-86.
- [82] J. P. Kruth, X. Wang, T. Laoui, L. Froyen: Assembly Automation, 23 (2003) 4 357-371.
- [83] J. P. Kruth, P. Mercelis, J. V. Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts: Rapid Prototyping Journal 11 (2005) 1 26-36.

- [84] J. P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, T. H. C. Childs: CIRP Annals - Manufacturing Technology 56 (2007) 2 730-759.
- [85] X. C. Wang, T. Laoui, J. Bonse, J. P. Kruth, B. Lauwers, L. Froyen: The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 19 (2002) 351-357.
- [86] S. Kumar: Journal of Materials Processing Technology 209 (2009)8 3840-3848.
- [87] E. Uhlmann, A. Bergmann, W. Gridin. Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting. Procedia CIRP. Vol 35. (2015) 8–15
- [88] Y. Kato, et. al., Fabrication of WC Cemented Carbide Molding by Preparation of WC/Co HVOF coating on Base Plate, ITSC2019-Protective coatings- Wear II.

第 2 章 超硬合金粉末を用いた LPBF 積層造形材の微視組織の特徴と

その形成過程

2.1 はじめに

第 1 章では、超硬合金粉末を用いた LPBF 形を検討するにあたり、3D 積層造形技術の現状と課題、および本研究にて焦点を当てている超硬合金材料の材料科学的な構造、特徴、特性について述べた。多くの造形方法が開発され、適用が進んでいるが、LPBF 法は造形精度、表面品質など他の造形装置/方法と比べても利点が多いことから、工業的に適用されている大半は LPBF 法であること。また、従来の粉末冶金法で製造される超硬合金材料の構造的特徴と特性の相関関係は、2 章以降の実験結果を考察するための基礎となることを説明した。

過去、LPBF 法による超硬合金材料の造形は試みられているが、得られる積層造形体の相対密度は 40%程度と低く、造形後の熱処理（焼結、または HIP）によって相対密度を高める必要があるとされている [1-4]。積層造形体の相対密度を高めるため、開放気孔を有する微細構造を生成し、続いて低融点ブロンズによる浸透によって封孔することにより、相対密度を 96%まで高める試みもある [5]。しかし、高密度な積層造形体であっても、内部に顕著な気孔やクラックが存在し、不均質な組織形態であるため、実用的な工業化には至っていない [1-5]。未だ、LPBF 法によって作製された超硬積層造形体は硬度や強度等の機械的特性が不十分であり、その要因として、積層造形体内部に含まれる気孔や W_2C や W_3Co_3C を代表とする脆性相が存在していることが報告されている [6]。機械的特性を向上させるため、気孔や脆性相を抑制すること、すなわち積層造形体の組織制御が必要であることは明白だが、積層造形体の微視組織や結晶構造等の形成過程は明らかになっていない。

本章では、LPBF 法における超硬合金造形物の気孔や脆性相発生メカニズムを明らかにするため、超硬合金粉末（WC-25mass%Co）を用いてレーザー照射条件と造形性（ひび割れ、剥離）及び相対密度の関係を調査した。次に、積層造形体の断面組織観察と化学組成および結晶構造の調査を行い、レーザー照射時の微視組織形成過程について議論する。

2.2 実験方法

2.2.1 造形用粉末

造形用粉末は株式会社フジミインコーポレーテッド製の「DAM-W1」（FUJIMI INCORPORATED, Aichi, Japan）を使用した。粉末の作製方法は WC（粒径 1.5 μ m）と Co（粒径 1.3 μ m）の原料粉末を準備し、造粒焼結法を用いて WC-25mass%Co の顆粒状の造粒粉末をスプレードライヤーにて造粒し、真空脱脂焼結炉を用いて 1300 $^{\circ}$ Cにて焼結を行っ

た後に分級を行った[7].

粉末の平均粒子径 (Dv50%) は約 18 μm , 粒度分布の幅は 5~25 μm の範囲になるよう調整した. 造形用粉末のデータと粒子外観および断面SEM像をそれぞれ Table 2-1 および Fig. 2-1 に示す. Fig.2-1(b)の明るいコントラストで示されている領域は WC 相であり, やや暗い領域は Co 相に相当する. 最も暗い領域は気孔であり, ほとんどの粒子内部には気孔が含まれている.

Table 2-1 Powder data sheet of DAM-W1 provided by FUJIMI INCORPORATED.

Particle size Dv 10% [μm]	11.5
Particle size Dv 50% [μm]	17.9
Particle size Dv 90% [μm]	27.9
WC grain size [μm]	1.5
Apparent density [g/cm^3]	4.4
W [at%]	30.3
Co [at%]	36.7
C [at%]	33.0

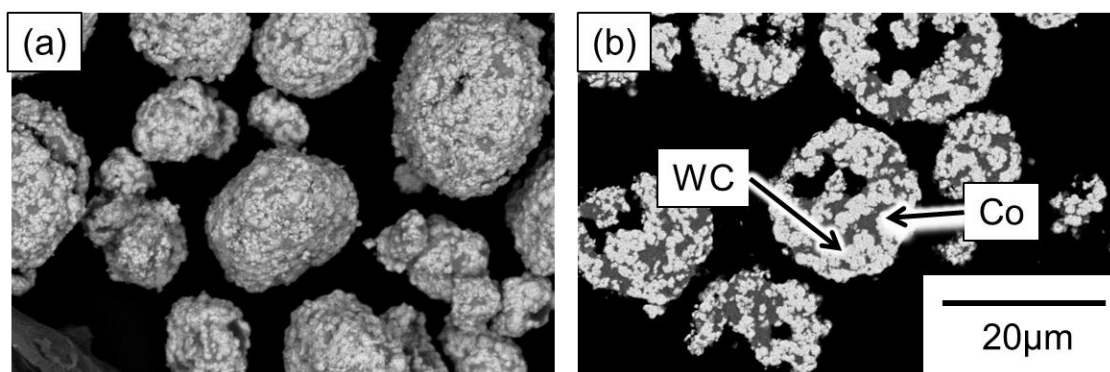


Fig. 2-1 SEM image (a) appearance of WC-25mass%Co particles, (b) cross section of WC-25mass%Co particles.

2.2.2 造形装置および造形条件

レーザ粉末積層造形装置は Yb ファイバーレーザを搭載した 3D Systems 社製のレーザ型パウダーベッド方式三次元造形用 3D プリンタ Prox200 (3D Systems, Rock Hill, SC, USA) を使用した. 装置の概要構成を Fig. 2-2 に示す. 造形室 (チャンバー)内に高純度の Ar ガスを流し, サンプル造形中の酸素濃度を 500ppm 以下に制御し, 常温にてサンプルの造形を実施した. なお, 本研究ではベースプレートの予熱は実施していない. 六角形の格子状のレー

ザースキャンパターンを適用して、本レーザーパターンに適用した正六角形の最長対角線は 10mm として、ベースプレート SUS410 上に 10mm 立方体のサンプルを作製した。造形パラメータは、ビームスポットサイズを 100 μm 、1 層毎の粉末層の厚さを 30 μm 、隣接するレーザーキャントラック間のハッチ距離を 100 μm 、Layer 毎のレーザ走査方向の回転角度は 90° とした。レーザ出力及び走査速度と積層造形体の相対密度の関係を調査するため、レーザ出力は 15~300 W、レーザ走査速度は 100~1200 mm/s に変化させた。Table 2-2 におよび Fig. 2-3 に今回の実験における造形条件を示す。

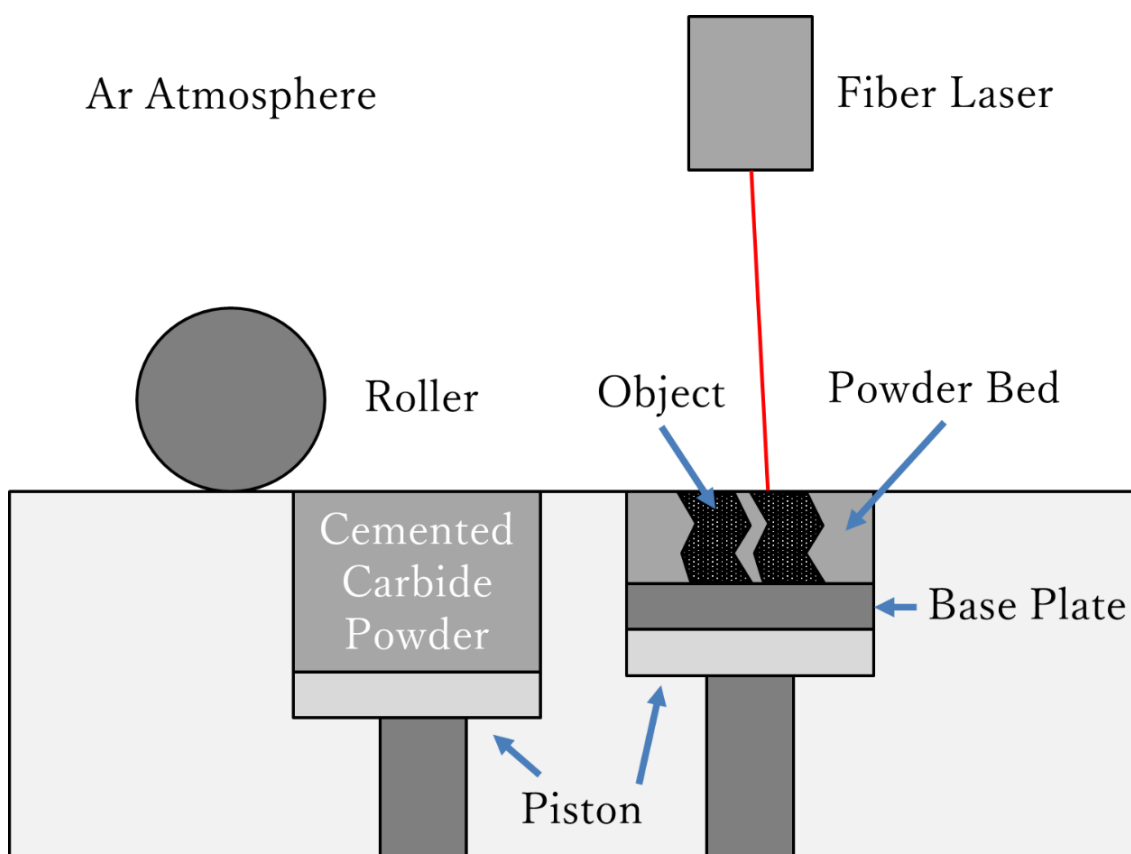


Fig. 2-2 Schematic illustration of the experimental equipment.

Table 2-2 Laser irradiation condition by ProX200 (3D Systems)

Laser power [W]	15~300
Scan speed [mm/s]	100~1200
Hatch distance [mm]	0.1
Layer Thickness [mm]	0.03
Laser spot diameter [mm]	0.1
Atmosphere	Ar
Oxygen concentration [ppm]	500

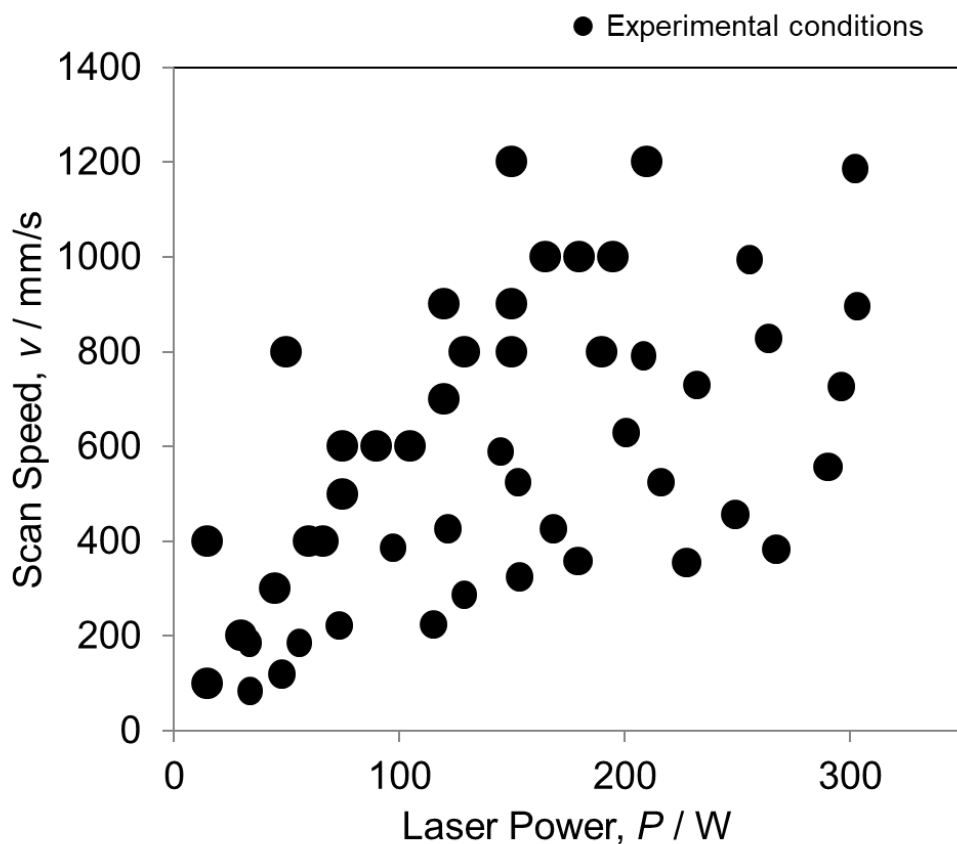


Fig. 2-3 Laser irradiation conditions: laser power P and scanning speed v .

2.2.3 造形物の評価方法

造形された積層造形体を放電加工機にてベースプレートから切り離して、導電性ベークライトにマウントした。マウントした試料は、ダイヤモンドスラリーで機械的に研磨した後、デジタルマイクロスコープ (VHX-5000, KEYENCE, Itasca, IL, USA) でその場観察を行った。積層造形体の相対密度はアルキメデス法を用いて算出した。積層造形体の SEM による微細構造観察とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による成分分析は、Phenom ProX (Phenom-World, Eindhoven, Netherlands) を用いた。積層造形体の結晶構造は UltimaIV (Rigaku, Tokyo, Japan) を用いて、入射 X 線として $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用い、Cu 管球の加速電圧は 20kV、電流は 10mA とし、発散スリット 1° 、発散縦制限スリット 10mm、散乱スリット 2° 、受光スリット 0.15mm の条件にて測定を実施し、MDI Jade ソフトウェアを用いて結晶学的特性を解析した。積層造形体の微細構造に関する結晶相の電子後方散乱回折 (EBSD) 法による解析、FE-SEM を JSM-7800F Prime (JEOL Ltd., Tokyo, Japan)、EBSD は DigiView V ((TSL Solutions, Kanagawa, Japan) を用いた。EBSD 観察用の試料 (x-z 方向) は、クロスセクションポリッシャー IB-19530CP (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) を用いて 6V でイオン

研磨した。粉末および積層造形体の化学組成は、蛍光 X 線分析装置 XRF-1800 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) を用いて分析した。また、炭素量は EMIA 321V2 (HORIBA, Kyoto, Japan) を用いた赤外吸収法で分析した。

本章では、メルトプール観察を行うため、造形用粉末を真空脱脂焼結炉にて 1200°C で焼結して得られる仮焼結体に、レーザー出力 195 W、走査速度 300 mm/s の条件にて 1 回のみレーザーを照射して得られるシングルビードの断面観察を行った。

2.3 実験結果

2.3.1 レーザ照射条件と造形物の相対密度

本章で実施したレーザー照射条件と積層造形体の相対密度の関係を Fig. 2-4 に示す。レーザー出力が 225 W 以上、かつ、レーザー走査速度が 500 mm/s 以下の領域において、積層造形体の相対密度は高い値を示しているが、ベースプレートと積層造形体の間に剥離が生じていたため、工具や金型等の製造には耐えられない。一方で、「Not melted or unformed」と示されている領域では、明らかな造形用粉末の熔融不足が確認され、積層造形体を形成することができなかった。「Not melted or unformed」の領域とベースプレートから積層造形体が剥離する領域の間において、良好な造形性を示すことが分かった。

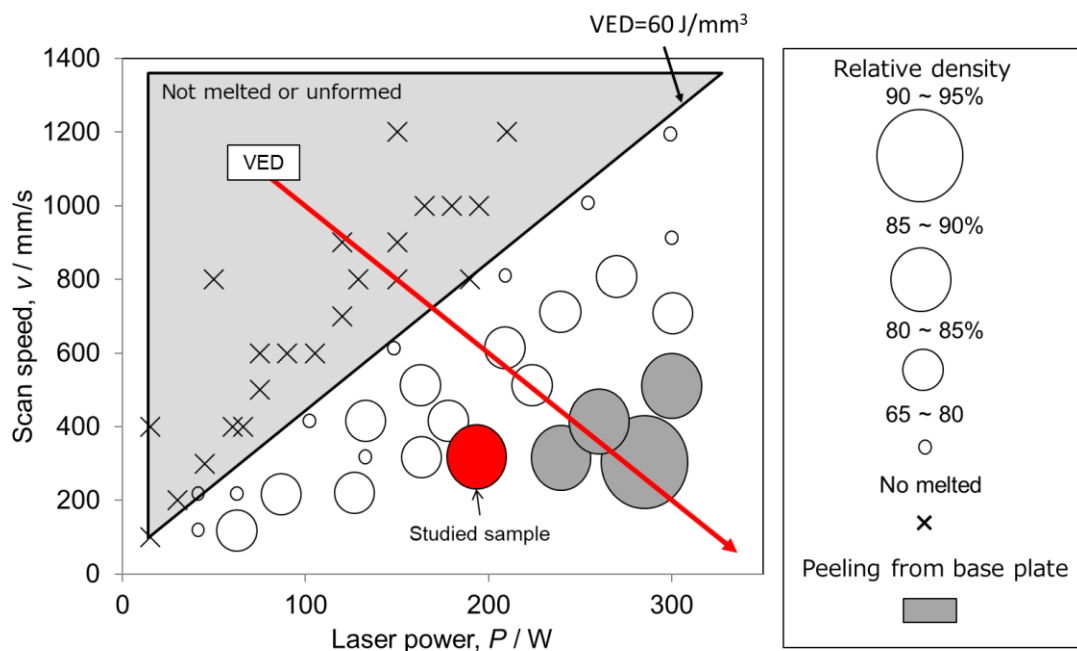


Fig. 2-4 Relative density of each specimen depending on laser power P and scan speed v .

積層造形プロセスでは、積層造形体は造形条件パラメータの影響を大きく受ける。不適切なパラメータで造形された積層造形体はLPBF法特有の欠陥が材料内部に多数生成され、

機械的性質が大きく損なわれる。このように LPBF 法では、種々の材料に合わせた造形条件最適化が非常に重要となる。しかしながら、多くのパラメータが造形物に及ぼす影響を一つ一つ調べることは多大な時間を要するため、従来の金属積層造形では体積エネルギー密度 (Volumetric energy density : VED) と呼ばれるレーザパラメータを一つの式に整理した投入エネルギー密度の物理モデル式 (1) が一般に広く用いられている [8-12].

$$\text{VED} = \frac{P}{v \cdot S \cdot t} \quad (1)$$

ここで、 P は出力、 v は走査速度、 S は走査ピッチ、 t は粉末積層厚さである。多くの先行研究で、適切なプロセスパラメータを定めるためにこの VED は使用されている。Fig. 2-5 に VED の概念図を示す。このモデルでは、単位時間当たりのレーザエネルギー P が投入される体積を走査速度 v 、走査ピッチ S 、粉末積層厚さ t の積と定義している。

レーザの体積エネルギー密度と積層造形体の相対密度の関係を Fig. 2-6 に示す。レーザ体積エネルギー密度が 65 ~ 200 J/mm³ の領域において、良好な造形性を示すことが明らかになった。積層造形体の微視組織観察、結晶構造の評価にはベースプレートからの剥離などの造形不良を示さず、高い相対密度を示したレーザ出力 195 W、走査速度 300 mm/s の条件で作製された積層造形体を選定した。

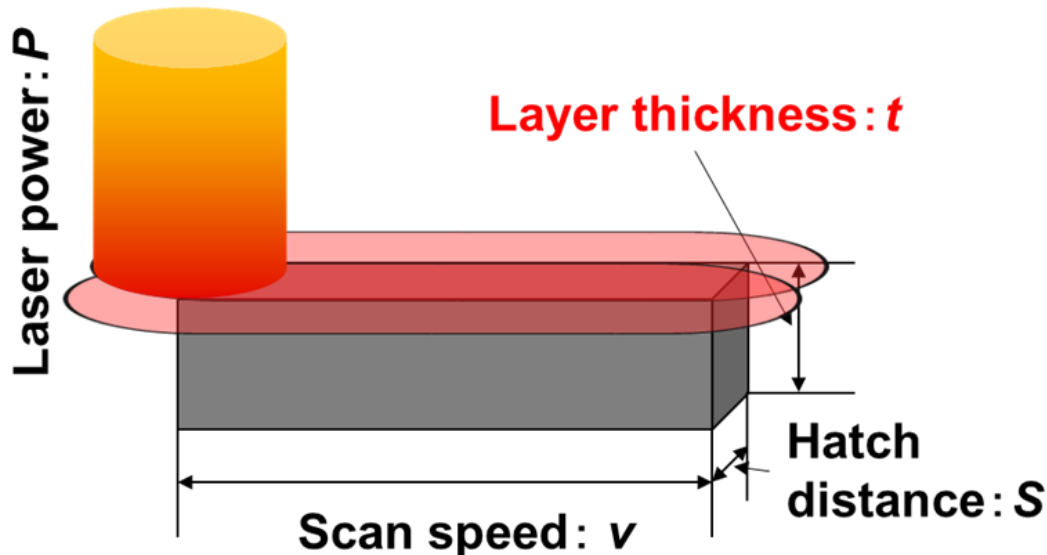


Fig. 2-5 Schematic illustration showing heat input model of volumetric energy density.

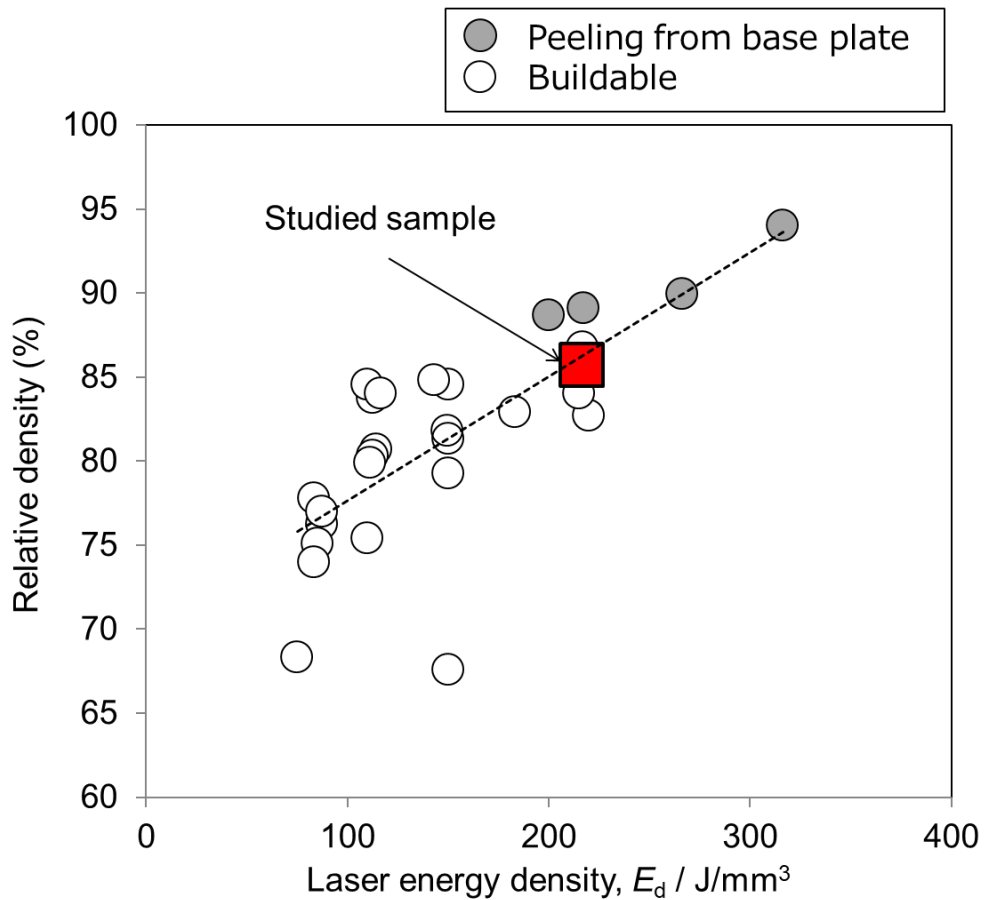


Fig. 2-6 Relationship between relative density and laser volumetric energy density (VED) E_d .

2.3.2 積層造形体の外観および断面組織

積層造形体の外観および切断面を Fig. 2-7(a), (b)に示す. 外観には目視で認識できる大きなクラックや欠けなどは確認されず, 全体的に均一な組織となっているが, 気孔とみられる黒色部が多数点在 (Fig. 2-7 (b)) している.

次に, 積層造形体の断面 SEM 像を Fig. 2-8 に示す. 多くの気孔と見られる黒色部が存在し, 微視組織の形態は不均質であることが分かる. 積層造形体の微視組織には二つの組織形態が観察された. Fig. 2-8(a)中の①で示した部分における同一視野 (Fig. 2-8(b)) から, 暗いコントラストで示される気孔が多い組織形態 (以降, WC 分解領域と呼称する) と, Fig. 2-8(a)中の②で示した部分における同一視野 (Fig. 2-8(c)) から, 明るいコントラストの粒子が多く確認される組織形態 (以降, WC-Co 領域と呼称する) が確認された.

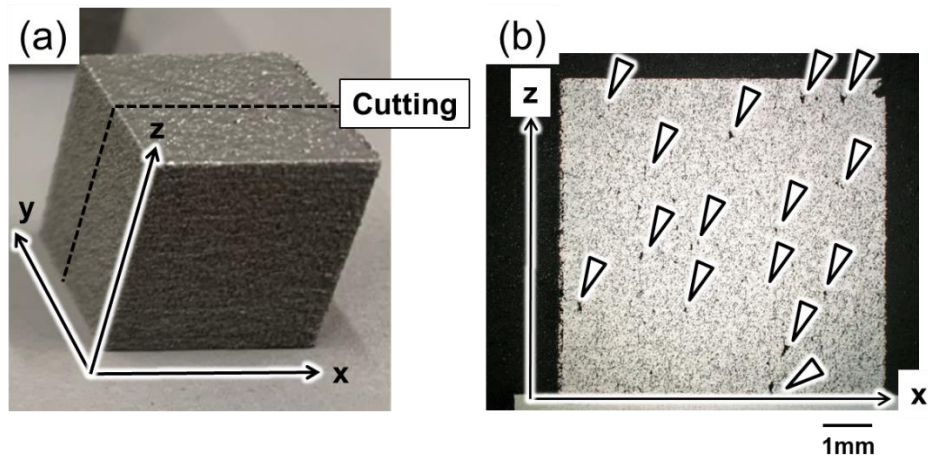


Fig.2-6 (a) Appearance and (b) optical micrograph of the cross-section of the LPBF as-built WC-25mass%Co sample.

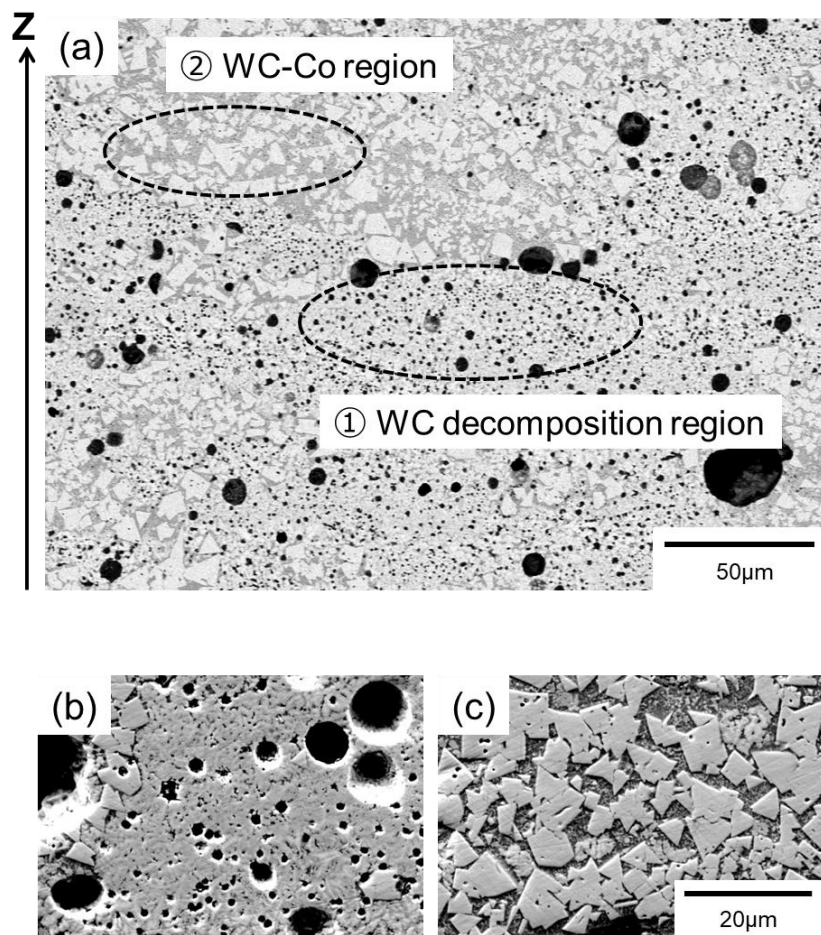


Fig. 2-8 (a) Cross section SEM image of the cemented carbide object. (b) High magnification SEM image of WC decomposition region and (c) WC-Co region.

WC 分解領域と WC-Co 領域の SEM 像およびその同一視野における EDS による元素マッピングを Fig. 2-9 に示す. WC 分解領域において, Fig. 2-9(b)の炭素元素のマッピングから, 気孔の周辺の炭素濃度が高いことが分かる. 気孔以外の組織からは W, Co が検出された. このように, WC 分解領域は従来の焼結法では見られない特異的な組織形態を示している. 一方, WC-Co 領域においては, Fig. 2-9(a)で示している明るいコントラストの粒子からは W が検出され, 暗部からは Co が検出された. これは従来の粉末冶金法で作製される超硬合金の組織と類似している [13].

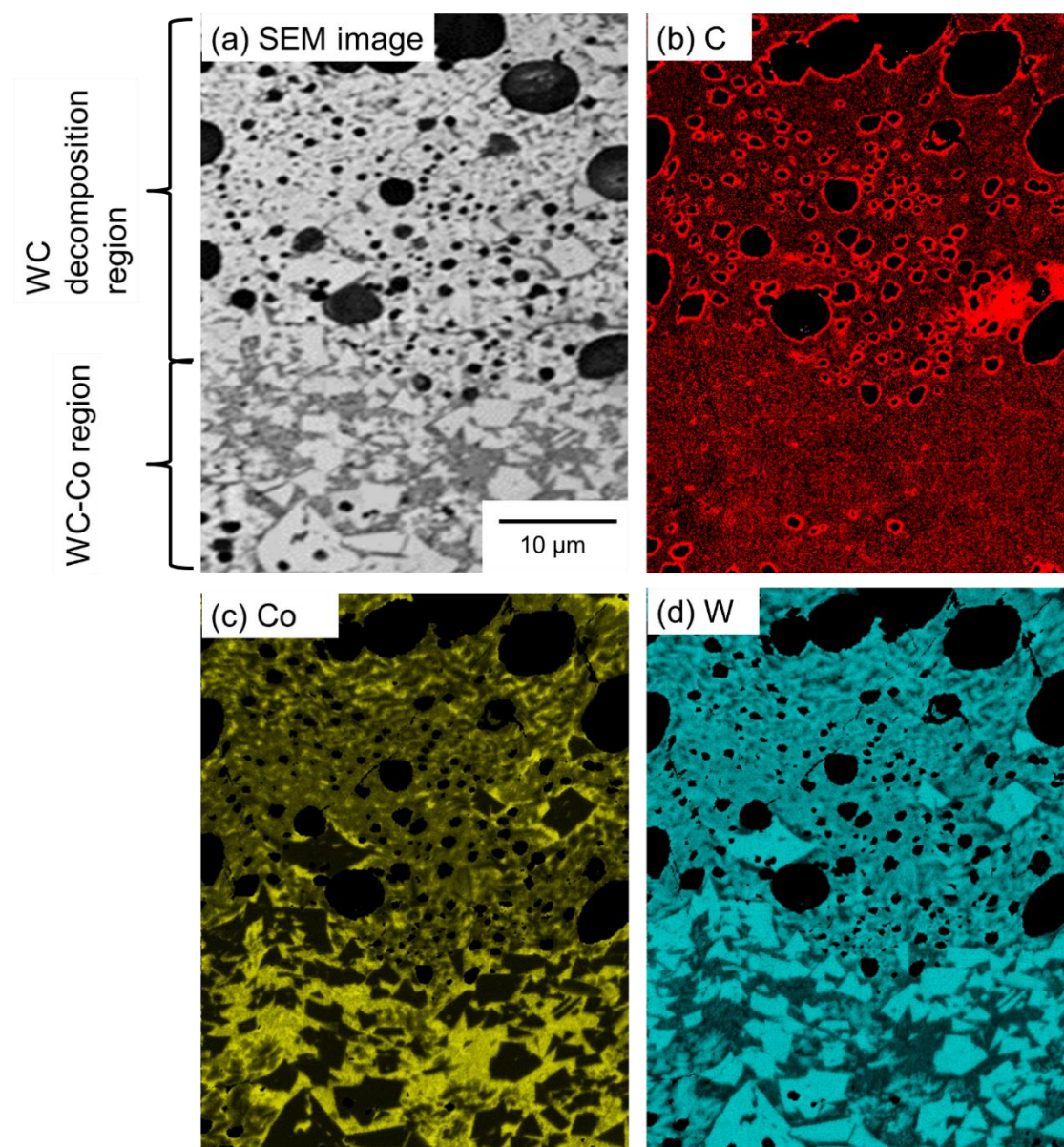


Fig. 2-9 (a) SEM image showing the interface between WC decomposition region and WC-Co region; (b–d) corresponding EDS element maps of C, Co, W in as-built the WC-25mass%Co sample.

2.3.3 超硬造形物の結晶構造

形態の異なる二つの組織を有する積層造形体の結晶構造を特定するため、XRD 測定を実施し、相同定した結果を Fig. 2-10 に示す。造形用超硬粉末は WC [14] と Co (fcc) [15] のみのピークが検出されたが、積層造形体からは WC と Co (fcc) に加えて、 W_2C [16], W_3Co_3C [17], グラファイト [18] に由来するピークが検出された。また、一部同定できないピークが確認されたが、これは特に炭素量が低い場合に形成される $Co_xW_yC_z$ に代表される $Co_3W_9C_4$ や Co_2W_4C の可能性が考えられる [19]。これらの相の同定に関しては今後の検討課題とする。

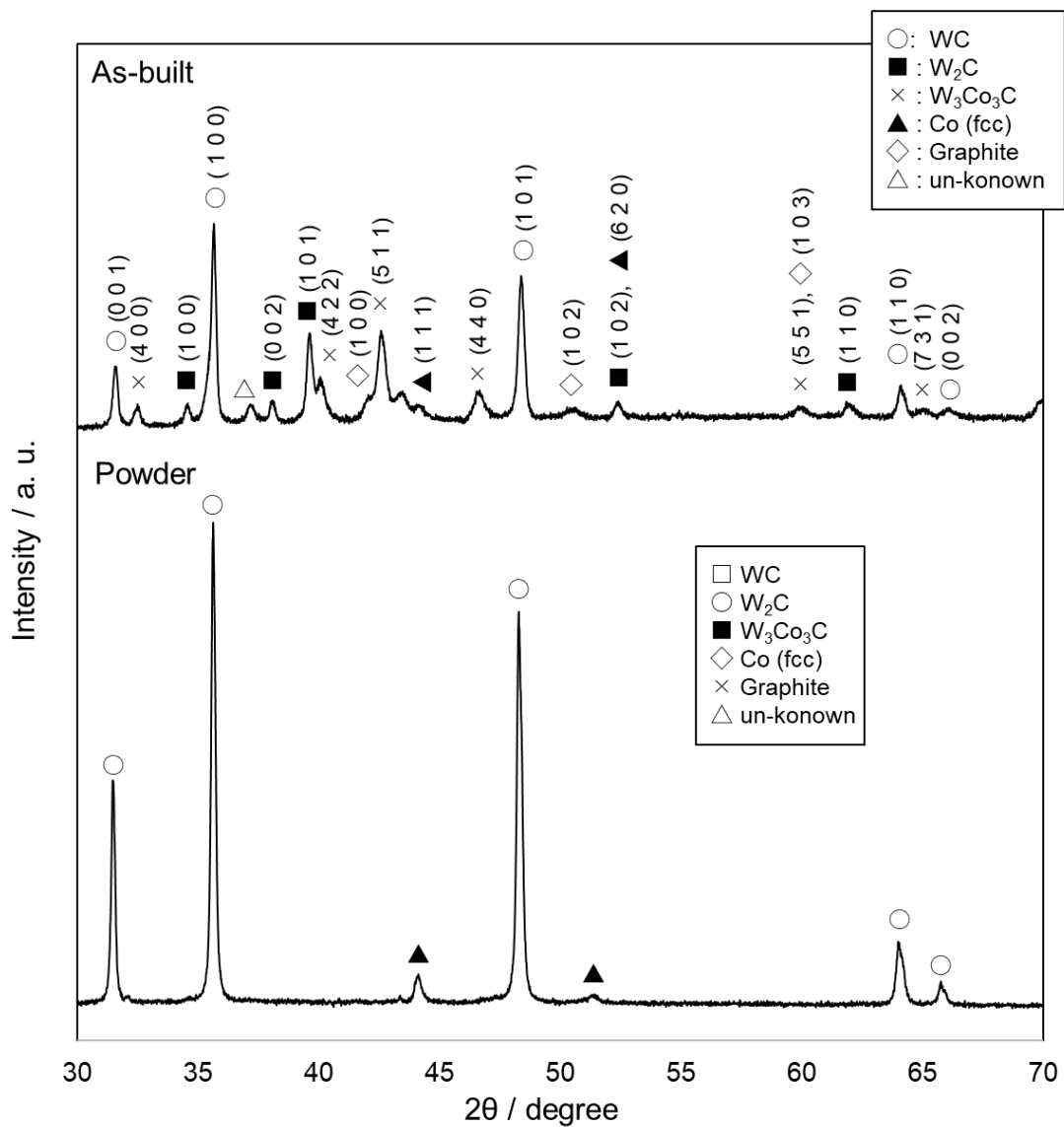


Fig. 2-10 XRD patterns of powder and cemented carbide object (As-built).

次に、WC 分解領域と WC-Co 領域の界面付近 (Fig. 2-11(a)) の EBSD による菊池パターンを解析することで相同定を行った結果を示す (Fig. 2-11(b))。また、EBSD による相同定を行った結果から、WC, Co(fcc), W_2C , W_3Co_3C 各相の結晶方位解析を行った結果を Fig. 2-11(c)-(f) に示す。Inverse Pole Figure (IPF) map は各測定点の結晶方位をカラーマップで示した像である。

WC-Co 領域は主に WC と Co のみで構成されている。WC-Co 領域で確認される多数の四角形の相 (Fig. 2-11(a) の明るいコントラストの粒子) は WC と同定された (Fig. 2-11(c))。WC は、結晶方位の異なる複数の粒から構成されており (Fig. 2-11(c))、レーザー照射による加熱によって WC が成長したことを示している。WC を囲む Co(fcc) は、結晶方位の異なる粒で構成されており (Fig. 2-11(d))、冷却凝固時に WC と液相の界面で Co が核となって形成されたことが示唆された。

一方で、WC 分解領域は、微細な W_2C と W_3Co_3C 結晶粒を有することが確認された (Fig. 2-11(e))。 W_2C と W_3Co_3C の周辺に微細な Co が存在している (Fig. 2-11(d))。このことから、WC 分解領域は微細な結晶粒で構成されていることが明らかとなった。 W_3Co_3C の IPF map にて結晶方位が不鮮明な領域が多く確認された。これは W_3Co_3C を構成する結晶粒子のサイズが小さいために、隣り合う結晶情報のオーバーラップが原因と思われる (Fig. 2-11(f))。

fcc 構造を有する Al, Ni, Co ベースの合金の LPBF 造形体では、造形方向に沿った $\langle 001 \rangle$ 配向が確認されているが [20-22]、このような結晶学的特徴は、As-built の超硬積層造形体の Co (fcc) 相には見られなかった。また、As-built の Co 相の結晶粒径は、従来の方法で製作した製品の結晶粒径よりも小さい [23]。この結晶粒径の小ささは、LPBF プロセスの急凝固に起因していると考えられる。

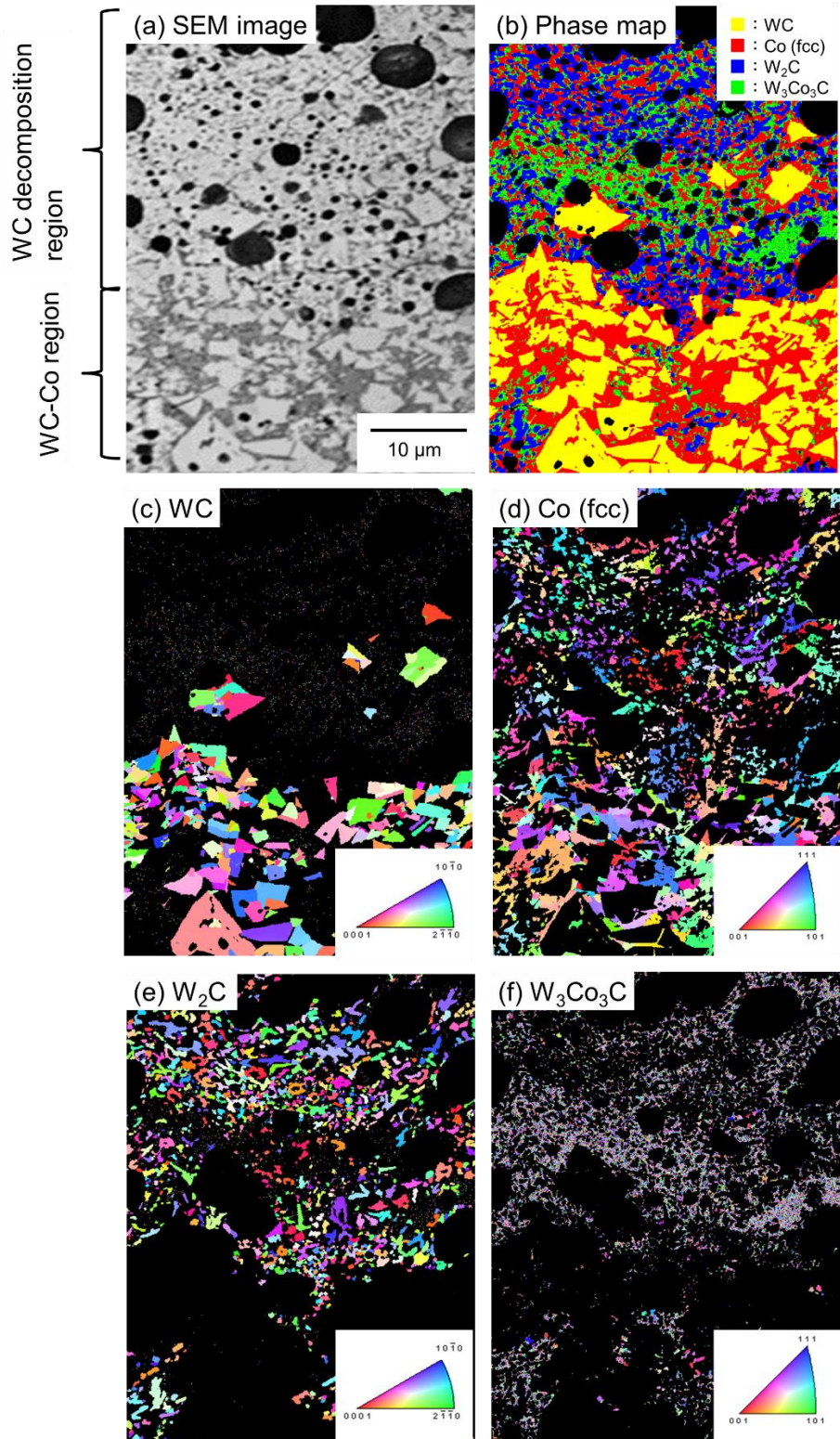


Fig. 2-11 (a) SEM image showing the interface between WC decomposition region and WC-Co region; (b) EBSD phase map; and (c-f) IPF maps of WC, Co (fcc), W₂C, and W₃Co₃C phases in as-built the WC-25mass%Co sample.

Fig. 2-12 に WC 分解領域の SEM 像を示す. 反射電子像は原子番号が大きいほどコントラストが明るくなるので, 本画像内の明部は W を相対的に多く含み, 暗部は C を相対的に多く含み, 黒色部は気孔である. Fig. 2-11 で示される EBSD の結果も踏まえると, Fig. 2-12 における明部が W_2C , 中程度のコントラストの領域が W_3Co_3C であり, 気孔の内壁にグラファイトが存在すると考えられる.

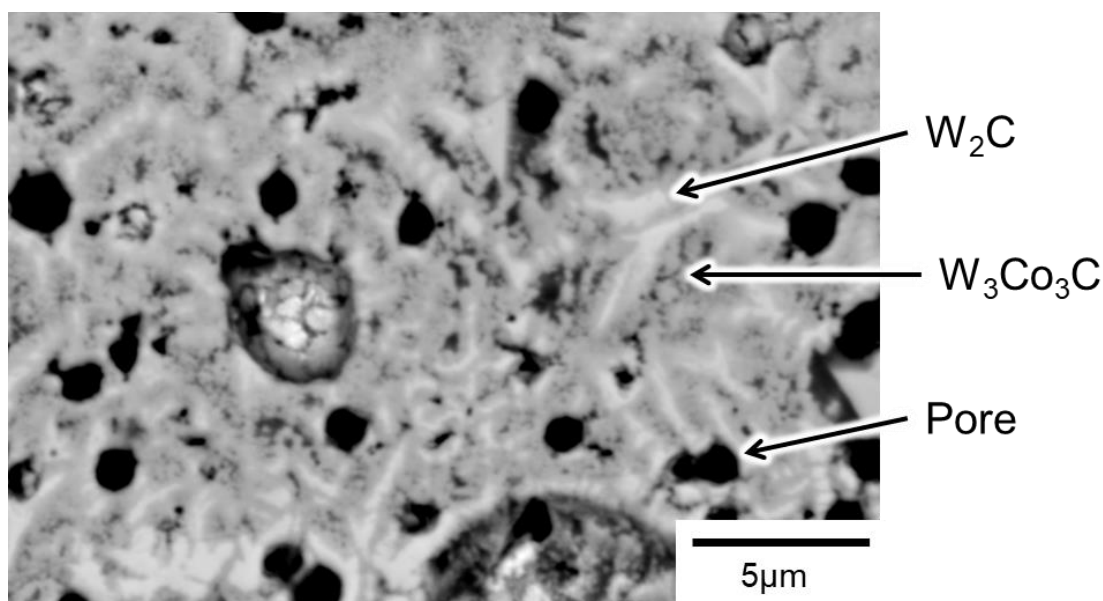


Fig. 2-12 High magnification SEM image of WC decomposition region.

2.3.4 超硬合金のメルトプール観察および組成分析

WC 分解領域および WC-Co 領域が形成される過程を検討するため, 造形に使用した粉末の仮焼結を作製し, レーザ出力 195 W, レーザ走査速度 300 mm/s で 1 回のみレーザを照射して得られたシングルビードの断面観察を行った画像を Fig. 2-13 (a) に示す. メルトプールは二層構造となっており, メルトプール中心から幅 100 μm の組織は, WC と Co が混合され, 気孔を含む組織形態となっており, Fig. 2-8 (b) で示される WC 分解領域と類似した組織形態となっている. WC 分解領域の幅 100 μm は本章におけるレーザスポット径とほぼ等しい. WC 分解領域の周囲幅 50 μm の組織構造は, Fig. 2-8 (c) で示される WC-Co 領域と同様な組織形態となっている. Fig. 2-13(b) に示す積層造形体の上端部の SEM 像から, 造形用粉末の仮焼結体にレーザが照射された際に形成される WC 分解領域と WC-Co 領域が確認でき, Fig. 2-13 (a) のメルトプール二層構造と一致することが確認された. 従って, レーザ照射部近傍に WC 分解領域が形成され, WC 分解領域周辺の位置に WC-Co 領域が形成されることが明らかとなった.

また, Fig. 2-13(b) の WC-Co 領域において, 図中で示している WC 粒子は, 出発原料とし

て使用した WC (1.5 μm) と比べて明らかに粗大化している。

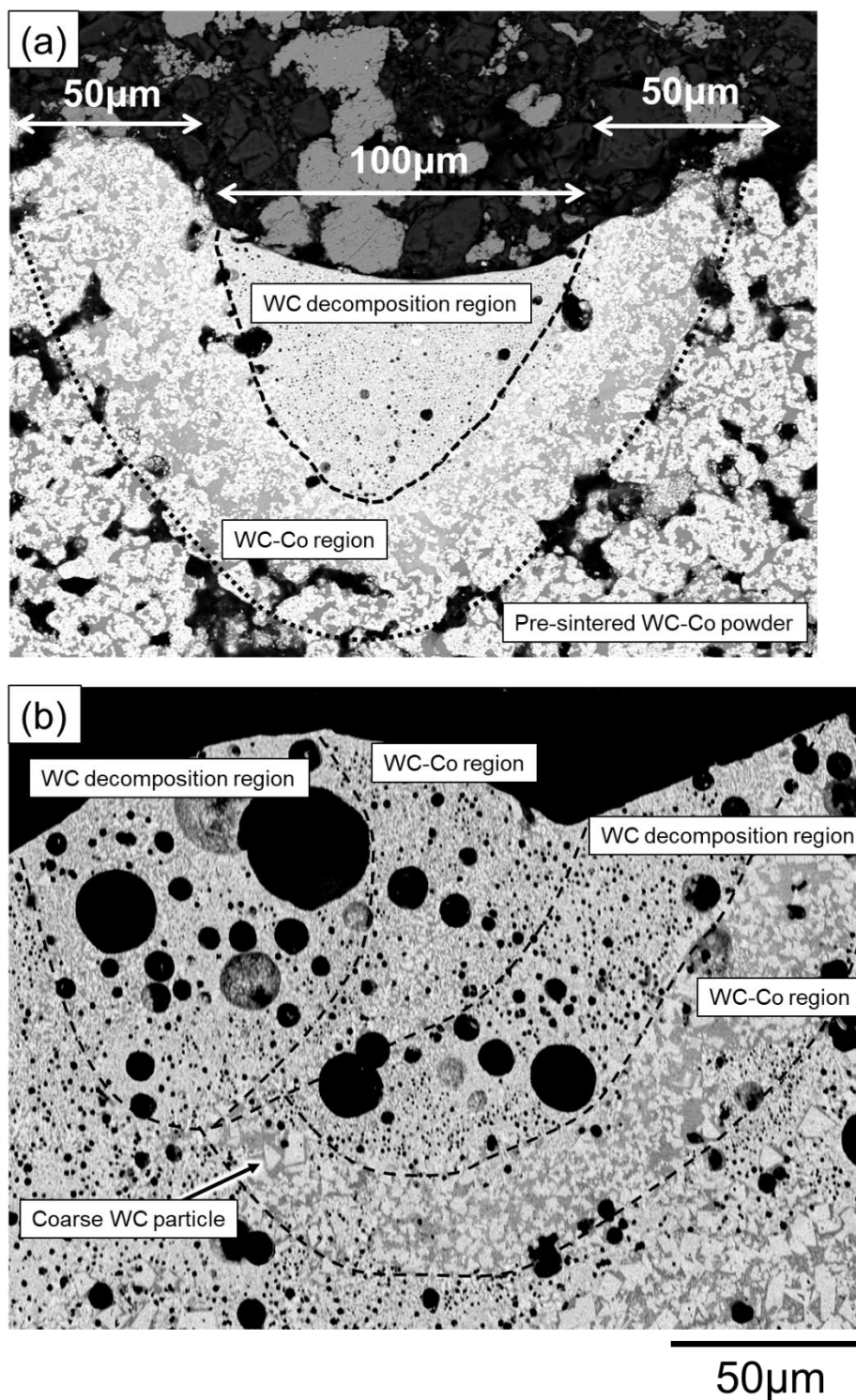


Fig. 2-13 SEM image of (a) cross section of the melt pool on pre-sintered powder. (b) cross section of the melt pool observed from as-built.

レーザー照射部直下の WC 分解領域は、WC が溶融するほどの高温に達しているため、Co の蒸発による化学成分の変化が予想される。そこで、WC 分解領域と WC-Co 領域の境界部分の SEM および EDS による Co 元素のマッピング画像を Fig. 2-14 に示す。

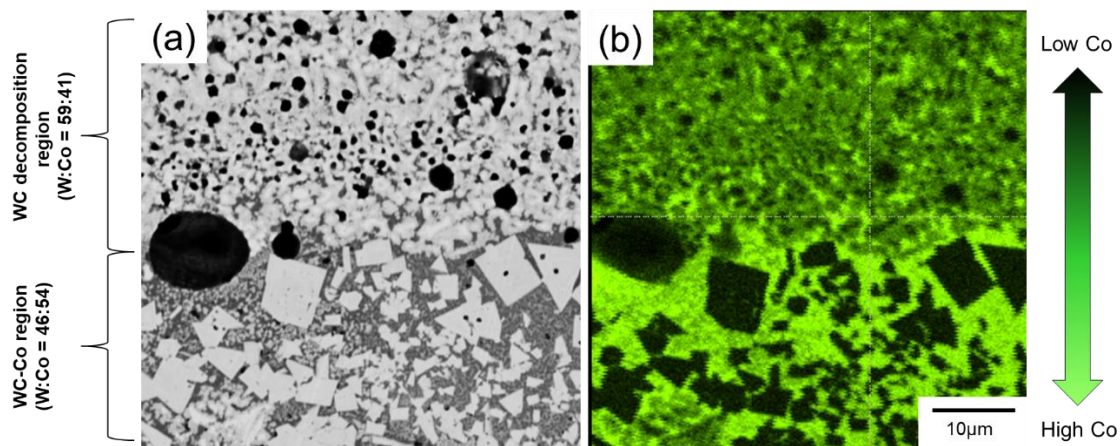


Fig. 2-14 (a) SEM image and (b) EDS Co element maps of the WC decomposition region and WC-Co region localized at boundaries observed in the WC-25mass%Co LPBF-built sample.

Co 元素のマッピング画像から WC 分解領域の Co は WC-Co 領域より低いことが示唆される。EDS 分析結果より W と Co の原子パーセント比を算出した結果、WC-Co 領域の W と Co の比は 46 : 54 であり、これは蛍光 X 線法による積層造形体の化学組成の分析結果から算出された W と Co の比 48 : 52 とほぼ一致するが、WC 分解領域の W と Co の比は 59 : 41 であり、Co 量の減少が確認された。

2.4 考察

2.4.1 熱力学的解析

積層造形体に形成されている異なる形態の WC 分解領域および WC-Co 領域の組織形成過程を明らかにするため、既報の熱力学データベース [24] を基に構成相および組織変化を予測する。本章で用いた材料組成を C-Co-W 三元系とみなして作成した三元系計算状態図の液相投影図を Fig. 2-15 に示す。積層造形体の化学成分は W-34.3at%Co-34.5at%C であり、造形用粉末の化学成分 W-36.7at%Co-33.0at%C から Co は 2.4at%減少し、C は 1.5at%の現象が見られた。これはレーザー照射によって Co と C が揮発したことによるものと考えられる。

次に、凝固に伴う結晶の形成過程を理解するため、100at% Co から 47.5 at% W - 52.5at% C (a) の垂直断面図を Fig. 2-16 に示す。

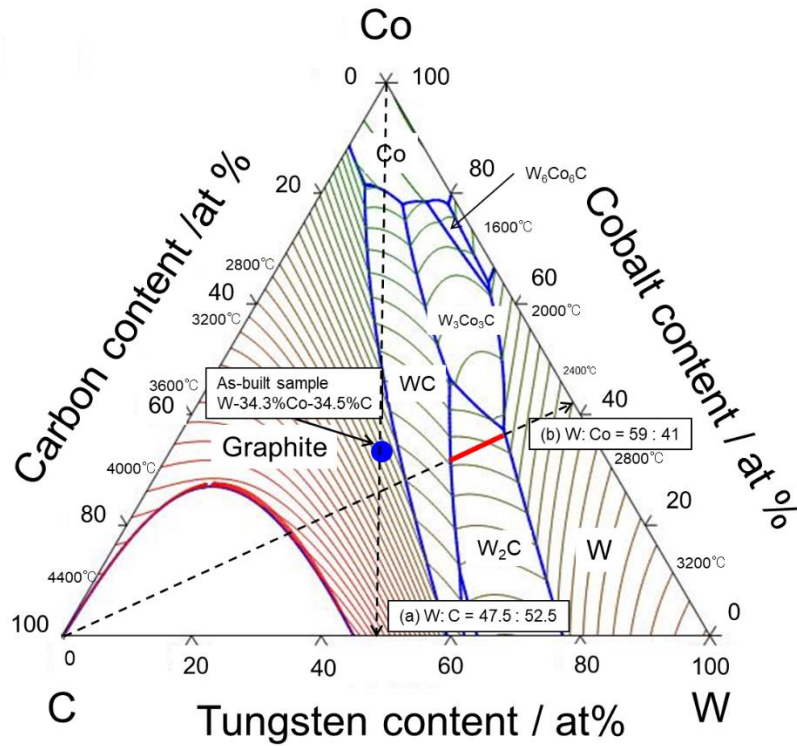


Fig. 2-15 Calculated liquidus projection of C-Co-W ternary system.

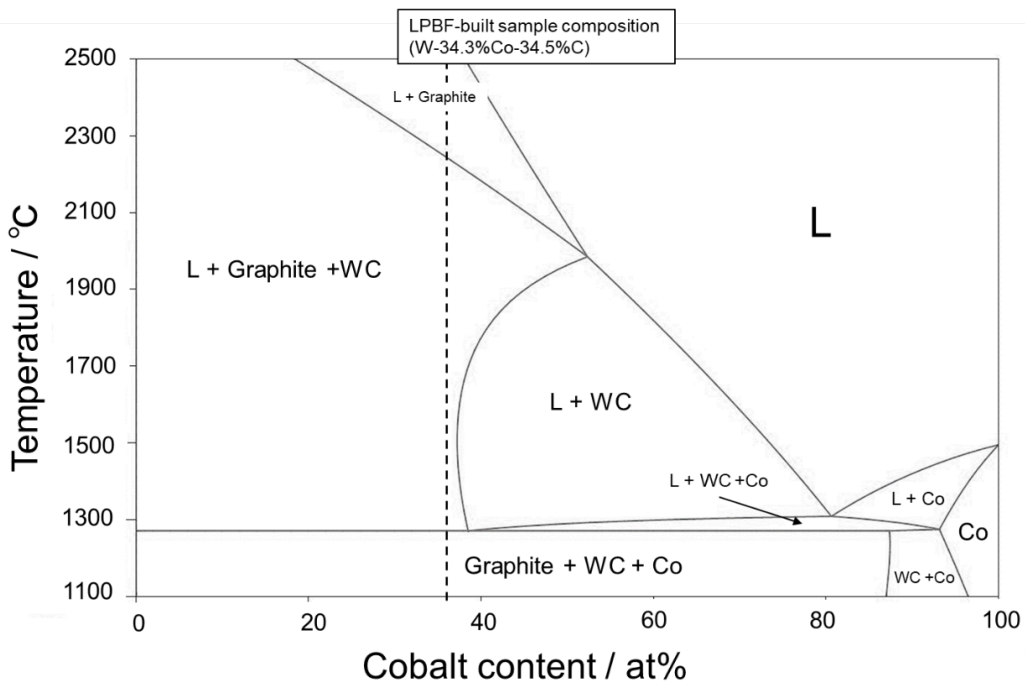


Fig. 2-16 Cemented carbide compositions presented in the vertical section along the composition of W : C = 47.5 : 52.5 (broken line (a) in Fig. 2-13).

Fig. 2-15 および Fig. 2-16 から積層造形体に初晶として晶出する結晶はグラファイトであり、この成分において冷却に伴う形成過程は、約 1250°C の固相線以下でグラファイト + WC + Co の三相域を呈するため、この相領域では W_2C や W_3Co_3C は形成されない。しかし、本章で得られた結果から WC 分解領域はレーザー照射に伴う炭素と Co 量の減少を考慮して、冷却に伴う構成相の形成過程を考える必要がある。そこで、EDS 分析の結果 (Fig. 2-14) をもとに、Fig. 2-15 に示される 100at% C から 59at% W-41at% Co (b) の垂直断面図を Fig. 2-17 に示す。

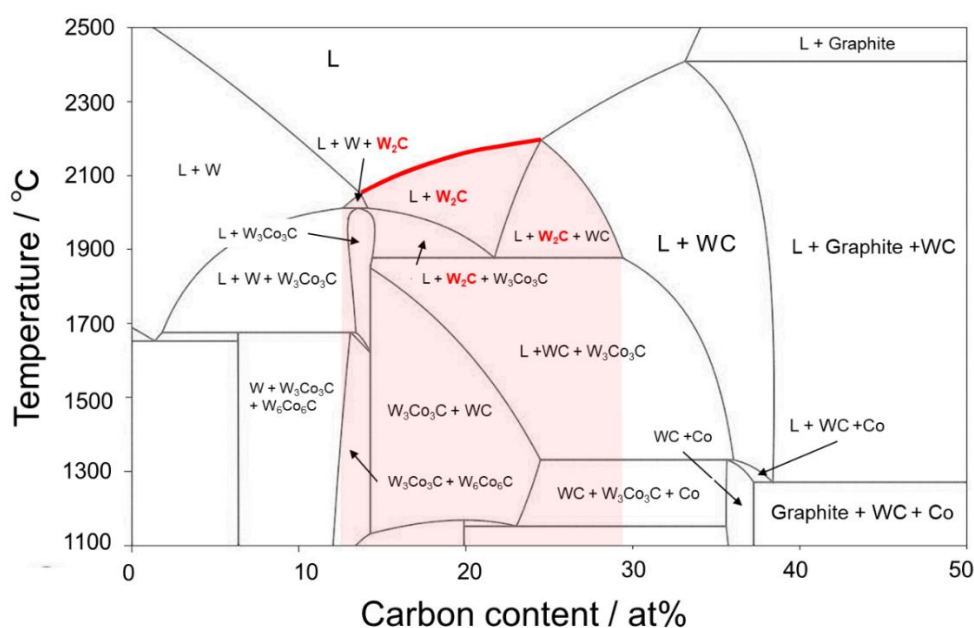


Fig. 2-17 Cemented carbide compositions presented in the vertical section along the composition of W : Co = 59 : 41 (broken line (b) in Fig. 2-13).

Fig. 2-17 に赤線で示した箇所は初晶として W_2C が晶出する領域で、Fig. 2-15 で示している赤線と対応している。この領域の形成過程は、2100°C 前後で W_2C が初晶として晶出し、続いて約 1900°C 以下で、 W_3Co_3C が形成する過程となっており、XRD にて同定された結晶相と一致する。Fig. 2-17 に示す薄赤色で塗られた箇所は高温域で W_2C が形成される領域を示しており、 W_2C と W_3Co_3C の形成が予測される炭素量が約 12~29 at% の範囲であるときに、本研究で得られた結果とよく一致する。しかしながら、WC 分解領域の微小領域における化学成分の正確な定量には至っておらず、今後さらなる検証が必要となる [25]。

次に、Scheil の条件 [26] における組成の凝固 (固相率の増加) に伴う (a) 各結晶相の割合と (b) 液相組成の予測を Fig. 2-18 に示す。Scheil の条件は、液相内の原子拡散は十分速く、原子は完全に混合され、固相拡散は起こらず、固/液界面に局所平衡が成り立つと仮定し、冷却速度が速い場合の凝固現象を比較的良好に近似できる。

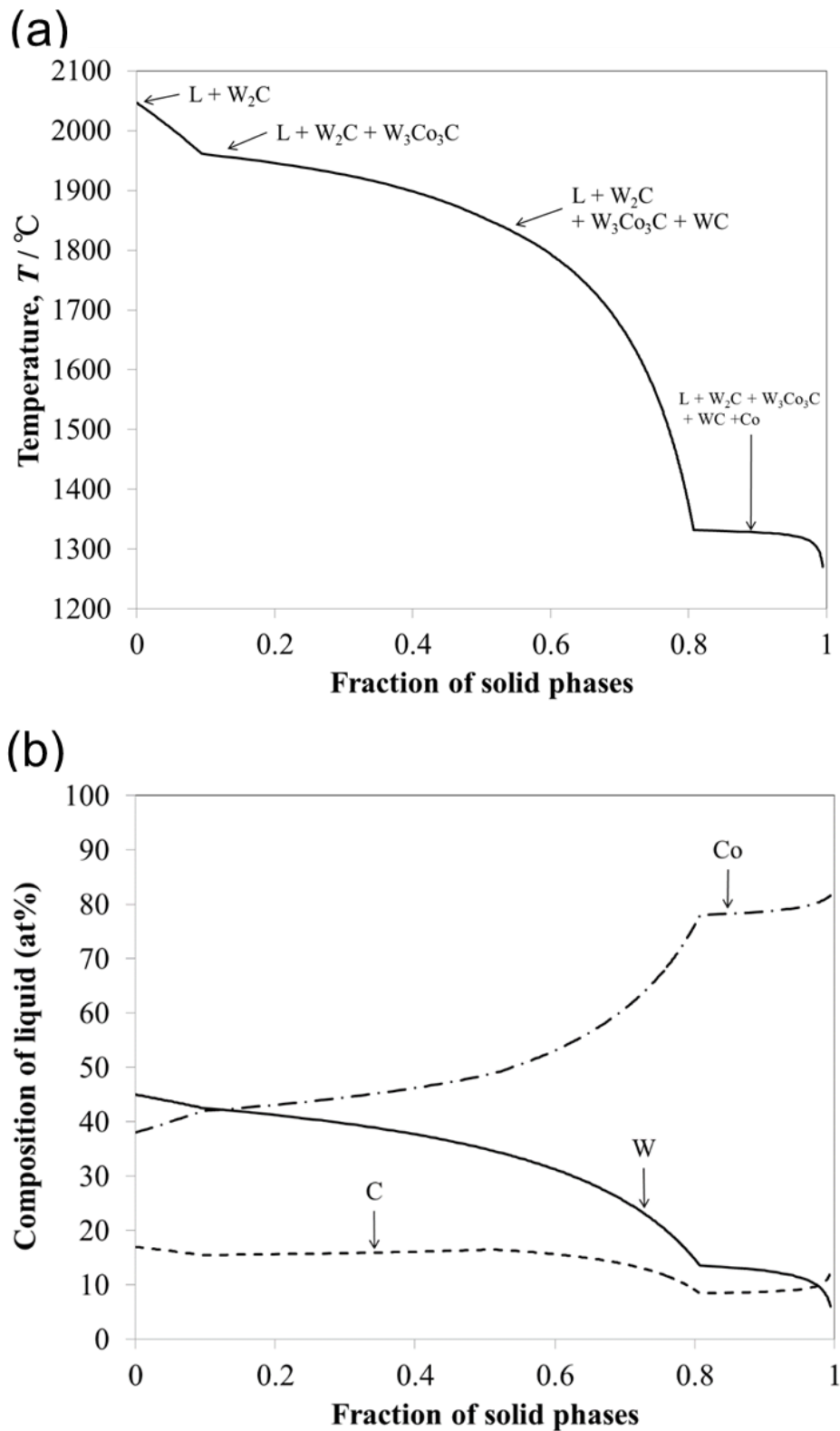


Fig. 2-18 Calculated Scheil solidification sequence for W-38at%Co-17at%C studied: (a) solid phases at various temperatures, (b) component partitioning in liquid phase.

2170°Cから 1270°Cまでの範囲において、液相から種々の固相の形成が予測される (Fig. 2-18(a)) . W_2C は冷却開始後、約 2170°Cから初晶として晶出され、その後、1900°Cから W_3Co_3C や WC の形成が始まる。固相率が 0.8 となる 1330°Cから Co 相が形成され 1270°C で凝固が完了する。 W_2C は固相に至るまで一定分率で存在することが確認され、XRD にて W_2C が検出されていることとの整合性が確認された。しかし、 WC 分解領域の微小領域における各相の完全な特定には至っておらず、今後さらなる検証が必要となる [25].

固相率の増加に伴う液相中の化学成分の変化 (Fig. 2-18(b)) は、固相率が 0 から 0.8 まででは W_2C , W_3Co_3C , WC の形成によって液相中の W の減少と Co の増加が見られ、炭素はほぼ一定となっている。固相率が 0.7 から 0.8 の間で液相中の Co の急激な上昇と W 及び炭素の減少が顕著となる。これは固相率が 0.7 に達するまでは W_3Co_3C の形成が支配的であり、固相率が 0.7 から 0.8 の間は WC の形成が支配的になるためである。固相率 0.8 以上では Co 相の形成が支配的となることが理解できる。

2.4.2 微視組織形成過程

超硬粉末の積層造形における微視組織形成過程の模式図を Fig. 2-19 に示す。レーザ照射直下の超硬粉末は瞬時に加熱され液相に到達するが、 WC が液相に到達する直前に WC は WC_{1-x} と炭素に分解することが知られている [27]。 WC の分解に伴って発生した炭素もレーザに照射されることで気化して [28] 雰囲気中に放出される。 Fig. 1-4 より、 WC が WC_{1-x} と炭素に分解する温度は約 2500°Cであり、 WC_{1-x} が液相となる温度は約 2800°Cである [27]。 グラファイトの約 2800°Cにおける蒸気圧は約 100Pa であることが知られており、本章における実験の圧力下 (1 気圧) ではグラファイトは液相とならず昇華する [29,30]。レーザ照射箇所の冷却速度は非常に速い [31] ため、気化した炭素の一部が積層造形体内部に気孔として残留することが主な要因と考えられる。積層造形体内部に存在する気孔の要因としては、 Fig. 2-1(b) で示される粒子内部に存在する気孔も一因として考えられる。よって、 WC 分解領域の特異的な組織は造形用粉末が融解した液相からの凝固過程で形成されていると考えられる。

超硬造形物が有する二つの組織は、レーザ直接照射部の液相から急冷されたことよって形成されたもの (WC 分解領域) と、 WC 分解領域からの熱移動で液相となった Co と固相の WC の二相共存状態で進行した液相焼結によって形成されたもの ($WC-Co$ 領域) と考えられる。

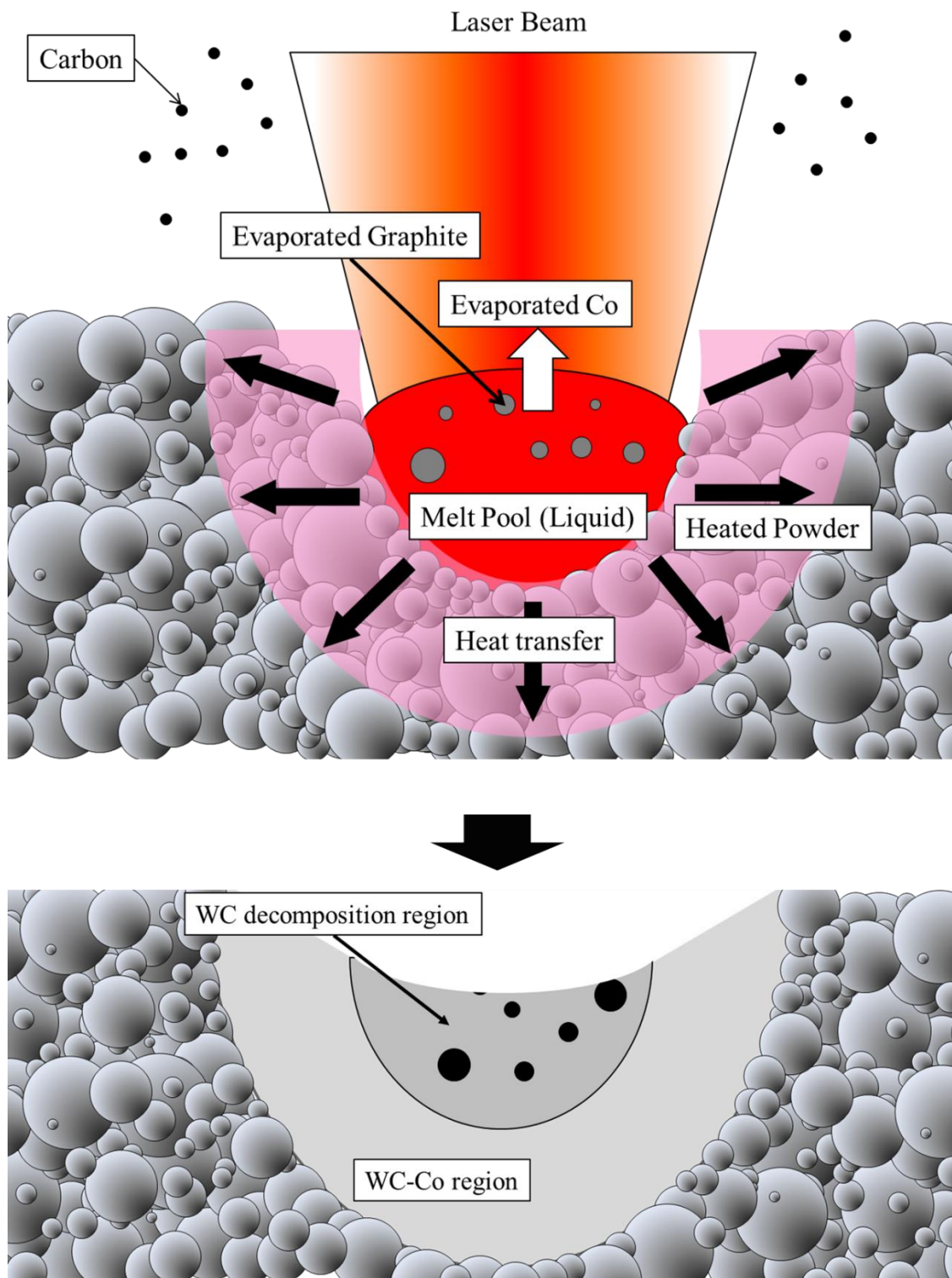


Fig. 2-18 Schematic illustration of WC decomposition region and WC-Co region formation process.

これまで得られた結果から、超硬合金積層造形体に含まれる気孔や脆性相を抑制し、機械的特性を向上させるためには、レーザー照射時の WC 分解領域の形成を防ぐことが有効であり、WC が溶融しない温度域での造形条件設定が必要となる。造形用粉末と積層造形体の化学成分は同等であったため、同一組成と見なした時に、Co が液相となり、WC は固相で存在する 2200°C以下の温度域 (Fig. 2-17) において WC 分解領域を形成することなく造形を実施できると考えられる。よって、レーザー照射部直下において WC 分解領域が形成されない温度域となるレーザー出力と走査速度を見出すことで、気孔や脆性相の形成を抑制可能であることが示唆された。

一方で、As-built サンプル全体の化学組成は粉末の化学成分と大きく変化していないことから、WC 分解領域は LPBF 法特有の急冷凝固によって非平衡状態で凝固が完了していると考えられる。これは As-built サンプルを熱処理することによって、組織が平衡状態に近づき、 W_2C や W_3Co_3C などの脆性相が消失することが期待できる。この検証については、第 3 章にて説明する。

2.5 まとめ

本章では LPBF 法における超硬積層造形体のポアや脆性相発生メカニズムを明らかにするため、微視組織形成過程を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 超硬合金 (WC-25mass%Co) における、レーザー照射条件と造形物の相対密度はレーザー体積エネルギー密度で整理され、65~200 J/mm³ の範囲でひび割れ、剥離が起きない造形性を示した。
- (2) 超硬造形物には W_2C , W_3Co_3C および気孔内壁に炭素が検出される領域 (WC 分解領域) と、WC 粒子と Co 相を主とする領域 (WC-Co 領域) が存在する。また、WC-Co 領域の WC 粒子の粗大化が確認された。
- (3) レーザが直接照射された局所領域の WC および Co は液相となり、WC が熱分解されて発生する炭素を含む気孔および脆性相 (W_2C , W_3Co_3C) によって WC 分解領域は形成される。
- (4) レーザが直接照射される WC 分解領域からの熱移動による造形用粉末中のコバルトの溶融によって焼結が進むことで、WC-Co 領域が形成される。

2.6 参考文献

- [1] J. P. Kruth, X. Wang, T. Laoui, L. Froyen: *Assembly Automation*, 23 (2003) 4 357-371.
- [2] J. P. Kruth, P. Mercelis, J. V. Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts: *Rapid Prototyping Journal* 11 (2005) 1 26-36.
- [3] J. P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, T. H. C. Childs: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 56 (2007) 2 730-759.
- [4] X. C. Wang, T. Laoui, J. Bonse, J. P. Kruth, B. Lauwers, L. Froyen: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 19 (2002) 351-357.
- [5] S. Kumar: *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 8 3840-3848.
- [6] E. Uhlmann, A. Bergmann, W. Gridin: *15th Machining Innovations Conference for Aerospace Industry* (2015) 8-15.
- [7] 沖 幸男, 上野 和夫, “溶射工学便覧 (改訂版)” p93-103. 日本溶射学会, (2017)
- [8] T. Kimura, T. Nakamoto, Thermal and mechanical properties of commercial-purity aluminum, *Materials Transactions*, 58 (2017) 5 799-805.
- [9] E. Liverani, S. Toschi, L. Ceschini, A. Fortunato: *Journal of Materials Processing Technology*, 249 (2017) 255-263.
- [10] H. Gong, K. Rafia, H. Gua, T. Starra, B. Stuckera: *Additive Manufacturing* 1-4 (2014) 87-98.
- [11] Y. Bai, Y. Yang, D. Wang, M. Zhang: *Materials Science & Engineering A703* (2017) 116-123.
- [12] G. Casalino, S. L. Campanelli, N. Contuzzi, A. D. Ludovico: *Optics & Laser Technology* 65 (2015) 151-158.
- [13] J.M. Sa ´ nchez, A. Ordo ´ n ez, R. Gonza ´ lez: *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 23 (2005) 193-198.
- [14] J. Schuster, E. Rudy, H. Nowotny. Die MoC-Phase mit WC-Struktur. *Monatshefte Fuer Chemie*. 107 (1976) 1167–1176.
- [15] M.H. Gerss, W. Jeitschko. The crystal structures of ternary actinoid iron (cobalt, nickel) carbide with composition 1:1:2. *Material Research Bulletin*. 21 (1986) 209–216.
- [16] L.N. Burtorina, Z.G. Pinsker. Electron-Diffraction Study of W₂C. *Soviet Physics-Crystallography*, Translated from *Kristallografiya*. 5 (1960) 560–563.
- [17] G.I. Kulesko, A.L. Seryugin. Geometrical shape of martensitic plates in cobalt. *Physics of Metals and Metallography*, Translated from *Fizika Metallov, Metallovedenie*. 26 (2)

(1968) 140–143.

- [18] F. B. Thompson. *Mem. Geol. Soc. Am.* 85 (1962) 23.
- [19] K. Kitamura, M. Kobayashi, K. Hayashi: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, 48 (2001)7 621-628.
- [20] N. Takata, H. Kodaira, K. Sekizawa, A. Suzuki, M. Kobashi. Change in microstructure of selectively laser melted AlSi10Mg alloy with heat treatments. *Mater. Sci. Eng. A* 704 (2017) 218–228.
- [21] S. Sun, K. Hagihara, T. Nakano. Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25 at.% Mo alloys fabricated by selective laser melting. *Mater. Des.* 140 (2108) 307–316.
- [22] K-S. Kim, J-W. Hwang, K-A. Lee. Effect of building direction on the mechanical anisotropy of biocompatible CoCrMo alloy manufactured by selective laser melting process. *J. Alloy Compd.* 834 (2020) 155055.
- [23] K. P. Mingard, B. Roebuck, J. Marshall, G. Sweetman. Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals. *Acta Mater.* 59 (2011) 2277–2290.
- [24] Armando Fernandez Guillermet: *METALLURGICAL TRANSACTIONS 20A* (1989) 935-956.
- [25] N.S. Lim, S. Das, S.Y. Park, M.C. Kim, C.G. Park: *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 430-435.
- [26] W.Kurz, D.J.Fisher, *Fundamentals of Solidification*, third ed., Trans Tech, Switzerland, 1989.
- [27] A. S. Kurlov, A. I. Gusev: *Inorganic Materials*, 42 (2006) 121-127.
- [28] F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima: *The Review of Laser Engineering Japan*, 28 (2000)6 342-347
- [29] Weathers, M. S. & Bassett, W. A. Melting of carbon at 50–300 kbar. *Phys. Chem. Minerals* 15, 105–112 (1987).
- [30] J.H. Eggert, et al. Melting temperature of diamond at ultrahigh pressure. *Nature Physics.* 6 (2009) 40–43
- [31] M. H. Farshidianfar, A. Khajepour, A. P. Gerlich: *Journal of Materials Processing Technology* 231 (2016) 468-478

第3章 超硬合金積層造形体の微視組織と機械的特性に及ぼす熱処理の影響

3.1 はじめに

第2章では、LPBF法で造形された超硬合金材の微視組織とその形成過程について述べた。超硬合金の積層造形体内部は組織の不均一性やクラックや気孔などの欠陥を多く含むため、機械的特性は不十分である。原因は超硬粉末のLPBFプロセスでの急熱急冷による熱衝撃や、不均一な加熱や冷却によってクラックや気孔が発生することである[1]。現在、これらの問題を解決するためLPBFプロセス中のレーザー照射条件の最適化、後処理の検討が報告されているが[1-4]、WC-Co積層造形体の特徴である欠陥や不安定な微細構造問題は解決されていない[5]。特に、金型や工具は高温領域での耐摩耗性が重要な特性となるため、産業適用に向けての大きな障害となっている。

第2章にて述べた通り、LPBF法で製造された超硬合金の積層造形体の組織構造は、レーザー照射の条件によらず、一定量の気孔、粗大化したWC粒子と W_3Co_3C 相(η 相)から構成される[6-14]。 η 相の形成は、レーザー照射時に液相となったWCとCoの溶融状態から冷却する過程における冷却速度に影響を受ける。LPBF法において、粉末材料がレーザー照射によって液相となっている時間は非常に短いため、原子、分子、イオンは短い距離しか移動できない。そのため、不均一な元素分布で凝固化が完了した結果、脆性相である W_3Co_3C (η 相)が形成される[15]。

このような不均質で多くの欠陥を有する積層造形体の組織構造を変えるには、熱間静水圧プレス(HIP)という方法が用いられる。HIPは、最大400MPaの静水圧と最大2000°Cの高温にて、As-builtの組織構造を大きく変化させることが可能となり、気孔率だけでなく、結晶構造も変化させることが可能とされているが、熱処理時の温度上昇に伴う相変化や、クラックや気孔などの欠陥が消失する過程は明らかになっていない[16-18]。また、従来の粉末冶金法とは違い、著しいWCの粗大化も確認されているが、そのメカニズムや粒成長抑制の対策は、超硬合金の機械的特性を向上させる上で、大きな課題となっている[19]。

本章では、WC-25mass%Co粉末を用いてLPBF法にて作製された超硬合金の積層造形体の熱処理による組織構造の変化の過程を調査し、マイクロビッカース硬度を測定することで、相構造と微小領域の機械的特性の関連性を明らかにする。

3.2 実験方法

3.2.1 超硬合金粉末と LPBF および熱処理条件

本章の実験では、75mass%の WC (1.5 μ m) と 25mass%の Co (1.0 μ m) で配合した、株式会社フジミインコーポレーテッド製の WC-Co 粉末「DAM-W1」(FUJIMI INCORPORATED, Aichi, Japan) を使用した。

第2章と同様に LPBF 造形装置として ProX 200 (3D Systems, Rock Hill, SC, USA) を用いて、常温で造形を実施し 10mm 立方体の積層造形体を作製した。本章で用いた造形条件は、LPBF プロセス中に損傷を受けることなく、良好な造形性と比較的高い相対密度の LPBF 造形物を得ることができる第2章の結果に基づいて選択した (Table 3-1)。

Table 3-1 Laser irradiation condition by ProX200 (3D Systems).

Laser power [W]	195
Scan speed [mm/sec]	300
Hatch distance [mm]	0.1
Layer Thickness [mm]	0.03
Laser spot diameter [mm]	0.1
Atmosphere	Ar
Oxygen concentration [ppm]	500

熱処理は真空脱脂焼結(SHIMADU, Kyoto, Japan)を用いて、加熱および冷却の過程で Ar ガスを流し、最高到達温度まで昇温速度は 200 $^{\circ}$ C / h にて統一し、炉内の圧力は 10 Pa に制御した。焼結完了後は炉内にて常温まで冷却した。従来の粉末冶金法における、WC-Co 系の焼結は液相が出現する 1298~1357 $^{\circ}$ C以上で行われ、通常は 1350~1550 $^{\circ}$ Cの温度範囲である [20]。

本研究では、熱処理による、積層造形体の WC 分解領域の組織の変化、気孔やクラックが減少する過程を確認するため、熱処理温度や保持時間を Table 3-2 に示す条件にて実施した WC-25mass%Co は 1320 $^{\circ}$ Cが共晶温度となるため[21]、この温度以上においては液相焼結現象が起こり、積層造形体の微細構造の均質化や気孔やクラックの欠陥が無くなることが期待される。以後、熱処理材は Table3-2 に示すように、熱処理温度 ($^{\circ}$ C) -保持時間 (h) の形式で表記する。

Table 3-2 Conditions of heat-treatment experiment.

No.	Temperature (°C)	Keeping time (h)
900-0	900	0
950-0	950	0
1000-0	1000	0
1050-0	1050	0
1100-0	1100	0
1200-0	1200	0
1300-0	1300	0
1320-0	1320	0
1320-4	1320	4
1320-12	1320	12
1350-0	1350	0
1350-4	1350	4
1350-12	1350	12
1380-0	1380	0
1380-4	1380	4
1380-12	1380	12

3.2.2 熱処理した積層造形体の評価

熱処理された積層造形体は、デジタルマイクロスコープ (VHX-5000, KEYENCE, Itasca, IL, USA) を用いてその場観察を行った。積層造形体の気孔率は得られた積層造形体の断面写真から画像解析にて求めた。積層造形体の SEM による微細構造観察とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による成分分析は、Phenom ProX (Phenom-World, Eindhoven, Netherlands) を用いた。熱処理された積層造形体の結晶構造と相変化の解析は UltimaIV (Rigaku, Tokyo, Japan) を用いて測定を実施し、結晶学的特性を解析した。

熱処理された積層造形体の微細構造に関する相構成の解析については、FE-SEM は JSM-7800F Prime (JEOL Ltd., Tokyo, Japan)、電子後方散乱回折 (EBSD) は DigiView V ((TSL Solutions, Kanagawa, Japan) を用いた。EBSD 観察用の試料 (x-z 方向) は、クロスセクションポリッシャー IB-19530CP (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) を用いて 6V でイオン研磨した。

積層造形体の As-built 組織に観察される「WC 分解領域」および、熱処理により WC 分解領域が相変化する微小領域の機械的特性を把握するため、微小硬さ試験機 FISCHERSCOPE HM2000 (Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Germany) を用いて、ビッカース硬度とヤング率を 1.98N の固定荷重にて常温で測定した。

3.3 結果および考察

3.3.1 As-built と熱処理後の超硬積層造形体の微視組織

Fig. 3-1 は, As-built 材および種々の温度（保持時間無し）で熱処理を施した試料の x-z 断面の低倍率のデジタルマイクロスコープ画像である. As-built サンプルには気孔（黒点）が多く存在しており, 900~1320°Cまでの熱処理後のサンプルからも同様に気孔とクラックが観察される. 1350°Cにおいて, クラックの減少が確認され, 1380°Cでは, クラックが消失し, 気孔が少なくなっている. 画像解析で測定した気孔率の値を Table 3-3 に示し, 熱処理温度と気孔率の関係を Fig. 3-2 示す. As-built から 950°Cまでは温度上昇に伴って気孔率が減少しているが, 1000~1320°Cまでは気孔率は一定の値を示しており, 気孔率は低減しなかった. 1350°Cから再び気孔率の減少が急激になり, 1380°Cで気孔率は約 2.0%まで減少した.

Fig. 3-3 は, 熱処理温度 1320°C, 1350°C, 1380°Cにて保持時間を 0~12h に変化させた積層造形体の x-z 断面の低倍率のデジタルマイクロスコープ画像である. 1320°Cにおいては, 保持時間が 0h および 4h ではクラックや気孔が残存しているが, 12h では一部のクラックや気孔が減少している. 1350°Cにおいては, 0~12h のいずれにおいても, 多くのクラックが消失しているが, 一部残存が確認されている. 気孔は 4, 12h の保持で低減していることが確認された. 1380°Cにおいては, クラックや気孔が多く消失しており, 12h 保持が本研究の実験において最も気孔率が低い結果となった. 画像解析で測定した気孔率の値を Table 3-3 に示し, 1320°C, 1350°C, 1380°Cの各熱処理温度での保持時間と熱処理された各積層造形体の気孔率の関係を Fig. 3-4 示す. 全ての熱処理温度で, 保持時間を長くすることで気孔率の低下が見られた. しかし, 12h 保持で 1320°Cでは気孔率が約 5%, 1350°Cでは約 2%, 1380°Cでは約 1.5%と気孔率に差が見られた.

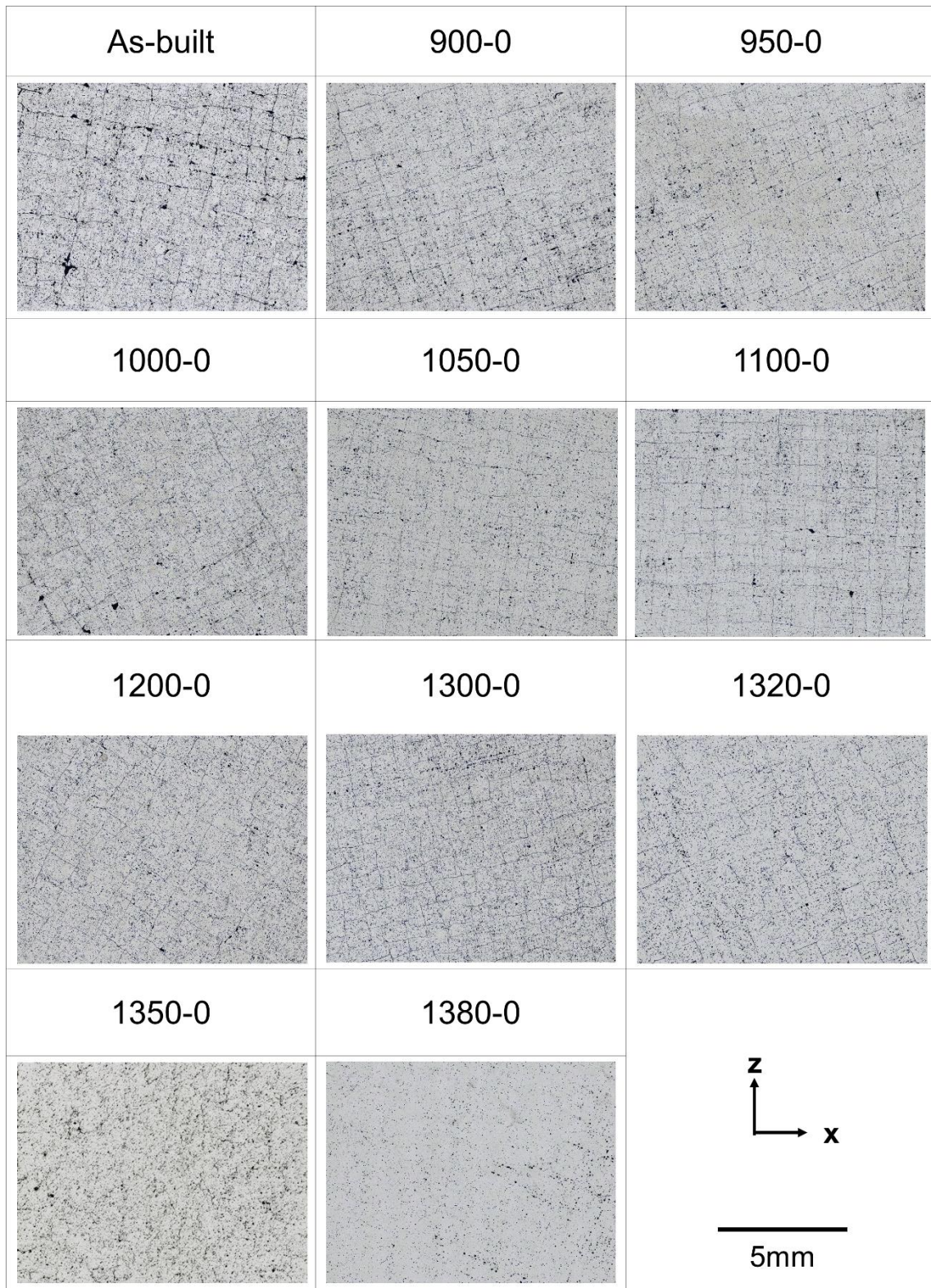


Fig. 3-1 Low-magnification optical micrographs showing pores on the x-z cross-sections of as-built and post heat-treated samples. The heat-treated samples were not kept at the heat treatment temperatures.

Table 3-3 The porosity measured by the image analysis of each heat-treated temperature samples with no keeping time.

No.	Porosity (%)
As-built	13.2
900-0	10.5
950-0	7.3
1000-0	6.4
1050-0	6.4
1100-0	8.5
1200-0	6.1
1300-0	8.1
1320-0	8.0
1350-0	7.2
1380-0	2.4

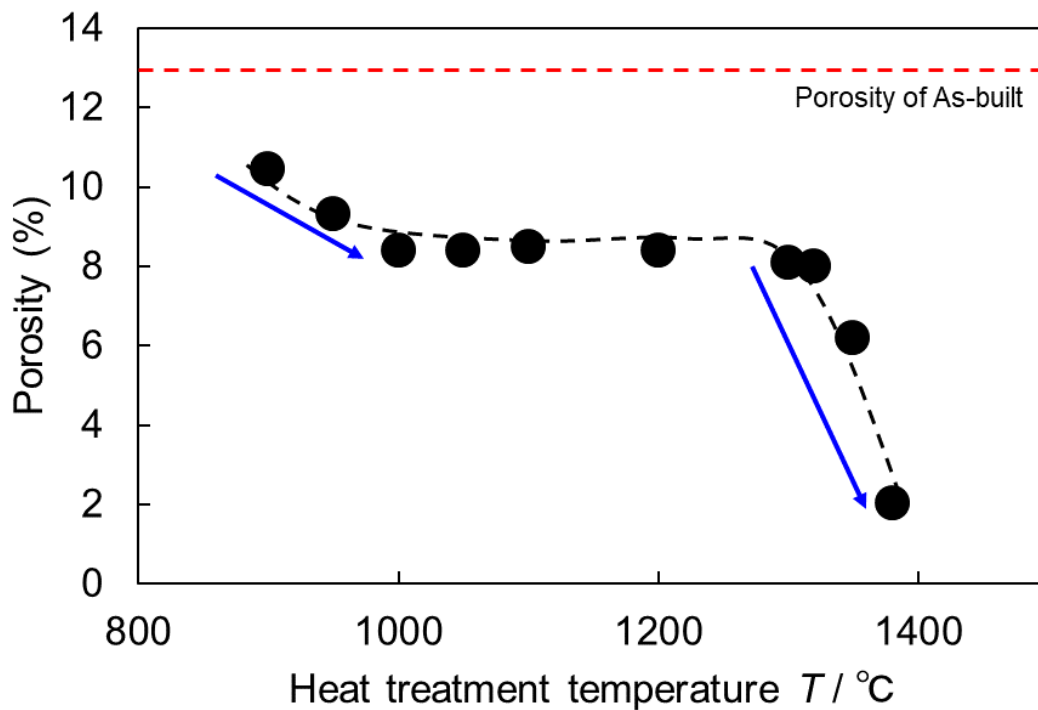


Fig. 3-2 The effect of heat treatment temperature on the porosity of WC-25mass%Co LPBF samples.

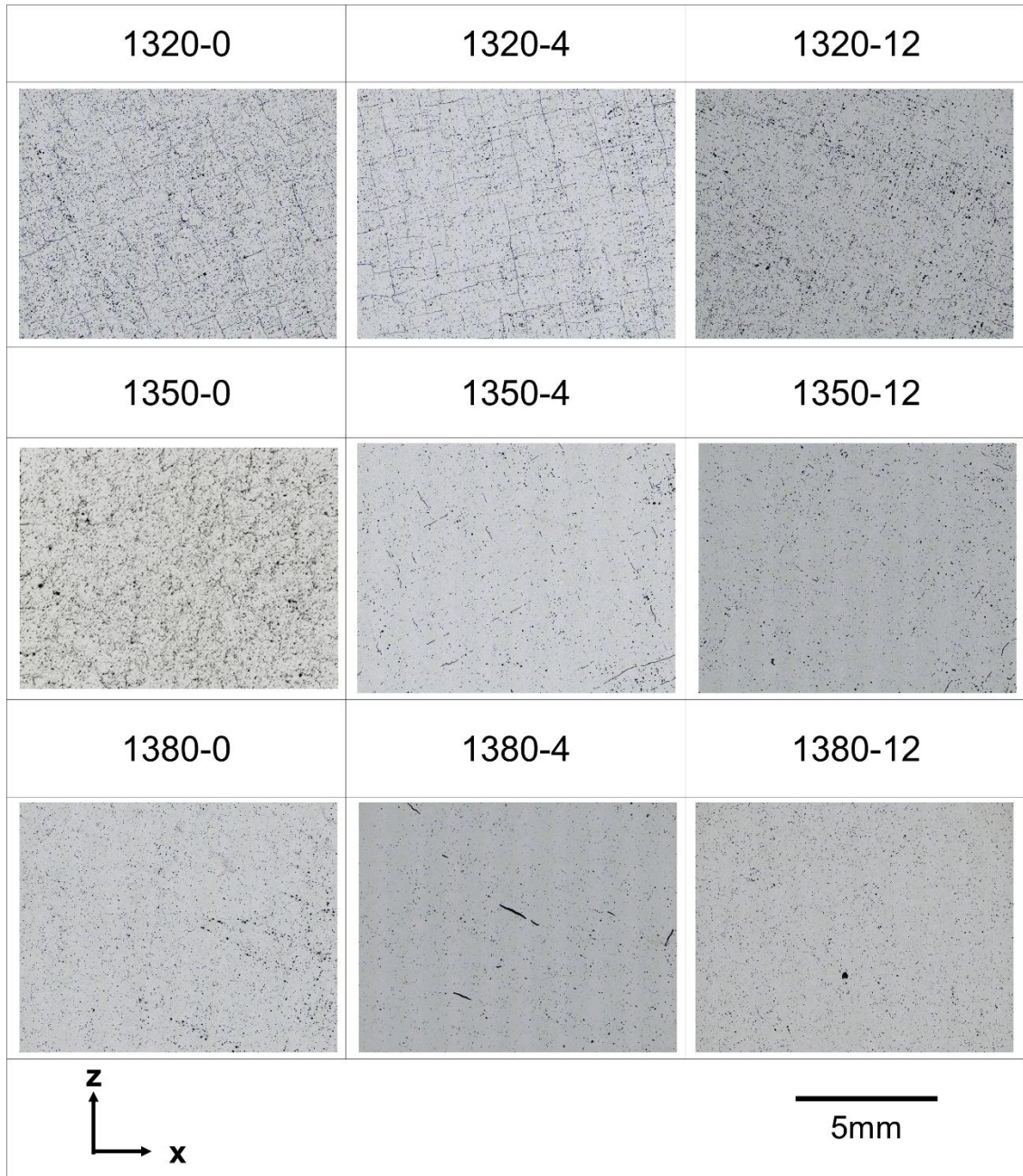


Fig. 3-3 Low-magnification optical micrographs showing pores on the x-z cross-sections of samples fabricated by LPBF process and subsequently heat-treated at 1320°C, 1350°C and 1380°C for 0, 4, and 12 h.

Table 3-4 The porosity measured by the image analysis of each keeping time samples with 1320°C, 1350°C and 1380°C.

No.	Porosity (%)
1320-0	8.0
1320-4	5.1
1320-12	5.5
1350-0	6.2
1350-4	2.0
1350-12	2.3
1380-0	2.4
1380-4	2.0
1380-12	1.5

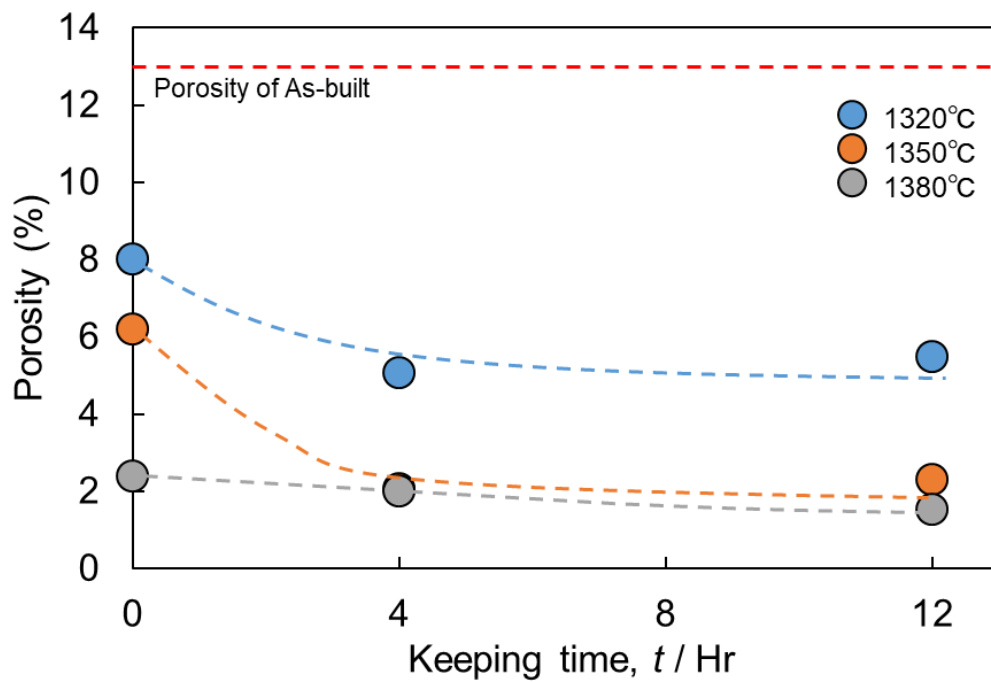


Fig. 3-4 Change in porosity of fabricated by LPBF process and subsequently heat treated at with 1320°C, 1350°C and 1380°C as a function of keeping time at the heat treatment temperatures.

Fig. 3-5 に 1350°Cにて熱処理した積層造形体の微細構造を示す. (a)は低倍率, (b)は高倍率断面 SEM 像である. 断面微細構造は WC 粒子と Co, 気孔, クラックが確認される. クラック中に Co (Fig. 3-5(b)) が存在していることが観察される. これは, 液相となった Co がクラック内部に流入することで, クラックを埋めていることを示唆している.

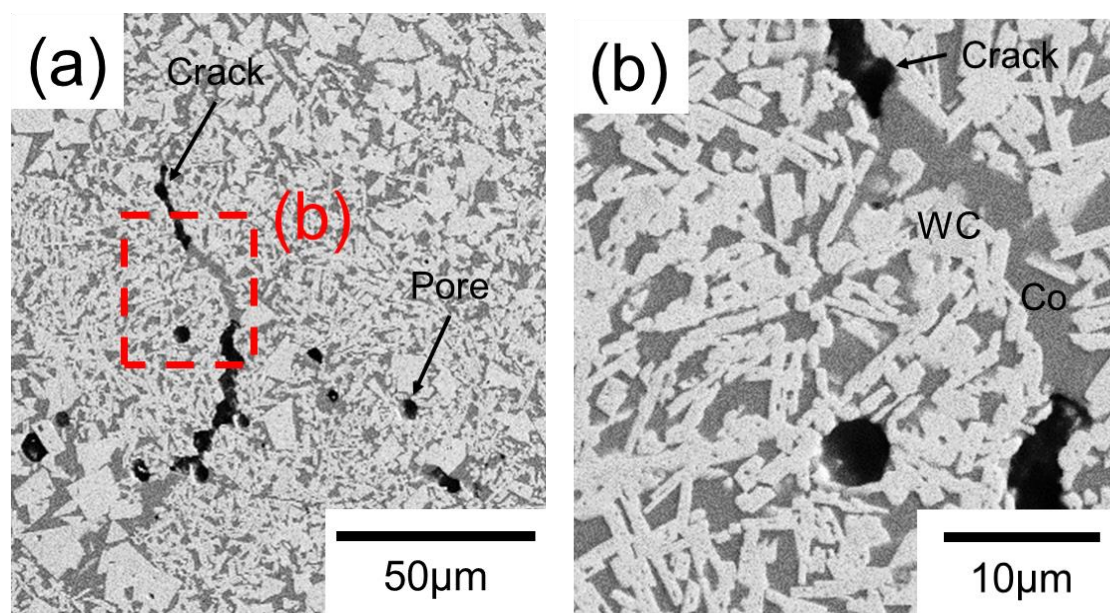


Fig. 3-5 Cross-sectional (a) low-magnification (b) high-magnification SEM images showing the microstructure of the 1350 °C, heat-treatment samples.

1320°Cの 12h 保持 (1320-12) では気孔率が約 5%, 1350°Cの 12h 保持 (1350-12) では約 2%, 1380°Cの 12h 保持 (1380-12) では約 1.5%と気孔率に差が見られた. これは, 各熱処理温度における Co の液相量に差があるためと考えられる[22].

Fig. 3-6 は, As-built と各熱処理温度における積層造形体の断面 SEM 像である. As-built では, 第 2 章で述べた WC-25mass%Co の特徴とよく一致しており, 同様に形態が異なる 2 種類の領域が観察される. 第 1 の領域 (WC 分解領域) には, 暗色のコントラストを持つ多くの気孔が含まれている. 第 2 の領域 (WC-Co 領域) には, 明るいコントラストの WC 粒子が含まれている. WC-Co 領域における WC 粒子のサイズは, 出発原料として用いた 1.5µm から大きく粗大化していることが確認された. この原因としては, 繰り返しのレーザー照射による液相焼結過程による粗大化によるものと考えられる.

1000°Cにおいては, WC 分解領域の残存と WC 分解領域の一部が WC-Co 領域に変化し, 微細な WC が確認される. 一方で, 1100°Cでは, WC 分解領域は消失し, 微細な WC が析出しており, 明るい WC 粒子と暗い Co マトリックス相から構成されている. これは従来の粉末冶金法で製造された超硬合金の微視組織に近いものである[23].

1300°C以下では、クラックや気孔は多く残存しており Fig. 3-2 に示す熱処理温度と気孔率の傾向と一致している。1320°Cでクラック中に Co が存在している様子が確認されるが、Co が完全に液相に達していないため、クラックを十分に埋めることが出来ていないと考えられる。しかし、1350°Cでは多くのクラックや気孔が Co で満たされており、このため気孔率が大きく低減していると考えられる。1380°Cでは、最も気孔率が低くなっており、クラックや気孔を Co 相で埋められた箇所も消失している。これは WC 粒子が移動することができる程度に Co 相の液相量が達したことで均質化が進んだと考えられる[24]。

Fig. 3-7 に、熱処理温度 1320°C, 1350°C, 1380°Cにて保持時間を 0~12h に変化させた積層造形体の x-z 断面の SEM 像を示す。1320°Cにおいては、1320-4 と 1320-12 は、1320-0 と比べると WC が大きくなっている様子が分かる。一方で、1350°C, 1380°Cにおいては、保持時間を長くすることによる WC 粒子の著しい成長は見られなかった。

ここで、WC は粗大化した粒子と非常に微細な粒子が混在し、WC 粒度分布の幅が広い様子が SEM 像から確認される。従来の粉末冶金法で得られる超硬合金の WC サイズは WC 原材料粉末からの著しい粒成長は見られず、WC 粒子径は微細なまま、粒子径の分布幅は狭く、均一に Co マトリックスに分散している[21]。積層造形体に確認される粗大化した WC 粒子は硬度や抗折力を低下させる要因[27]にもなるため、WC の粒子成長は従来製法の超硬合金同様に好ましくない。そこで、本研究にて得られた熱処理温度 1320°C, 1350°C, 1380°Cにて保持時間を 0~12h に変化させた積層造形体の WC 粒子の平均粒子径と粒度分布を把握するため、熱処理後の各積層造形体の WC 粒子径 (円相当径) の個数頻度を示すヒストグラムを Fig. 3-8 に示す。本章にて作製した全ての積層造形体の WC 粒子は、原料の WC 粒子径より大きくなっており、粒度分布幅も広がっている (WC の出発原料の平均粒子径は 1.5 μm)。しかし、1320-0 においては、WC の平均粒子径は 0.5 μm の増加に留まっており、最大粒径も 5 μm 以下となっている。しかし、最も気孔率が低い 1380-12 においては、平均粒子径は 3.8 μm と出発原料の約 2.5 倍、最大粒径も約 6.5 μm となっており、硬度や抗折力への影響が懸念される。

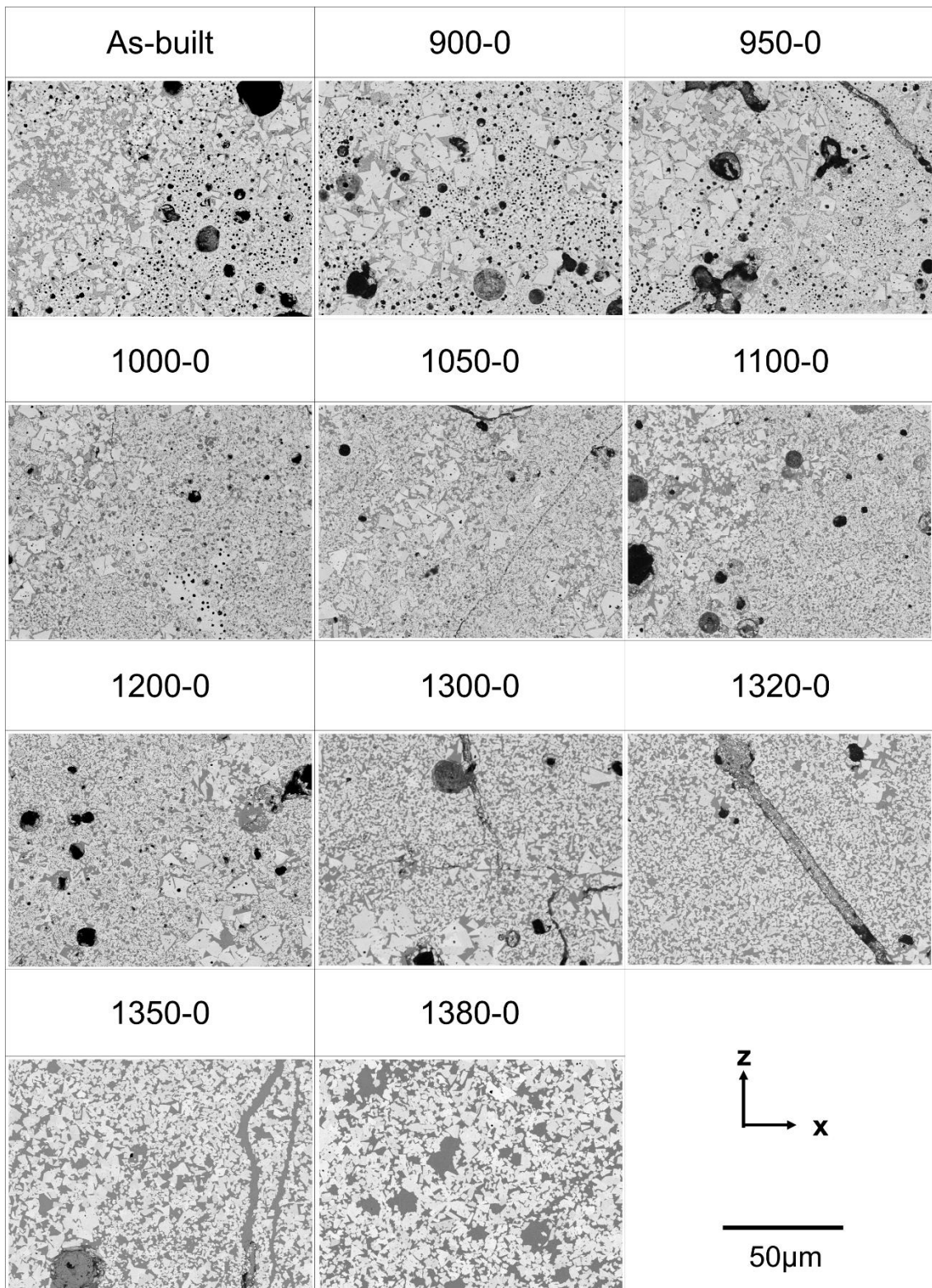


Fig. 3-6 Cross-sectional SEM images showing the microstructure in as-built and each heat-treated temperature samples with no keeping time.

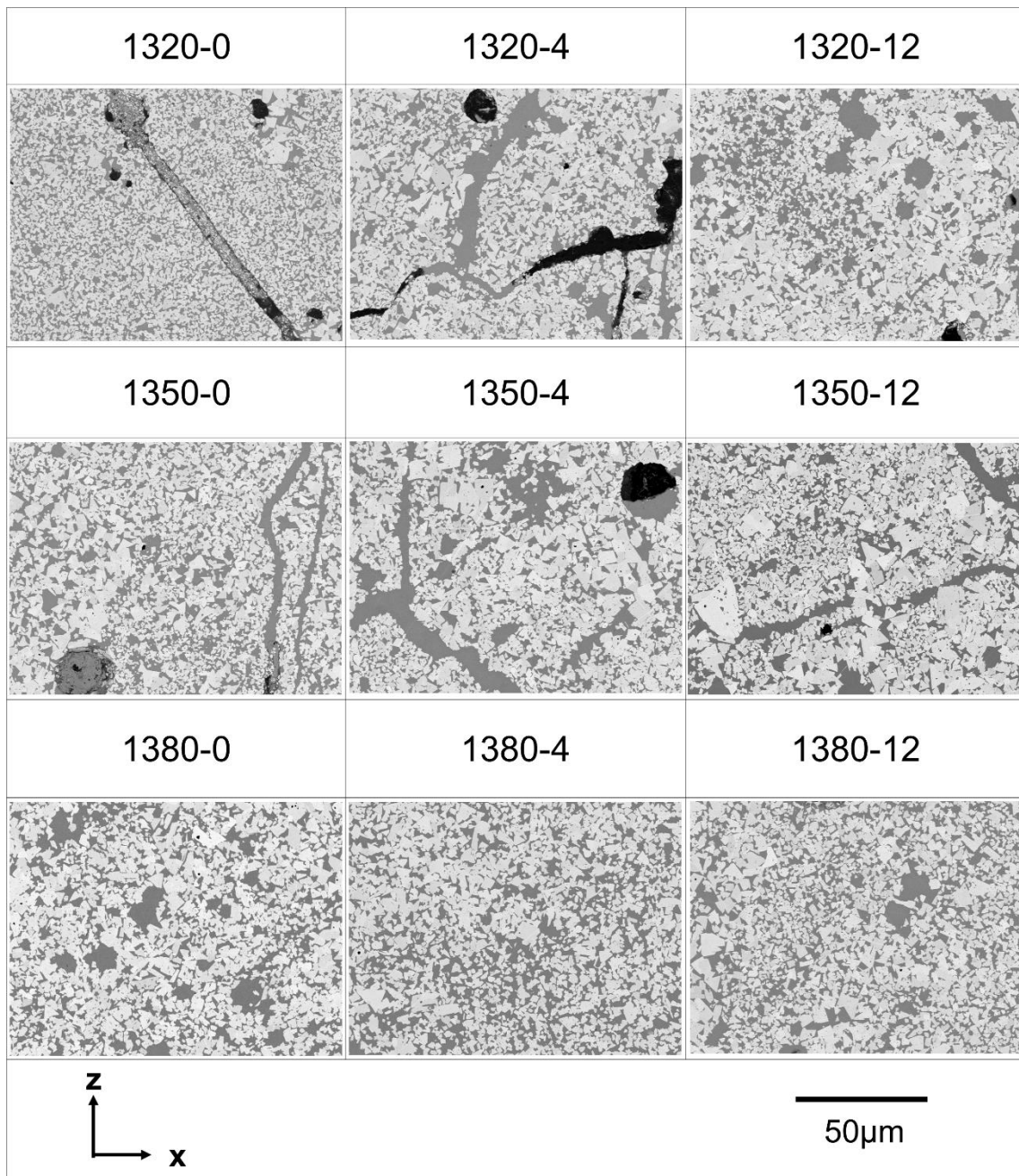


Fig. 3-7 Cross-sectional SEM images showing the microstructure in samples fabricated by LPBF process and subsequently heat-treated at 1320°C, 1350°C and 1380°C for 0, 4, 12 h.

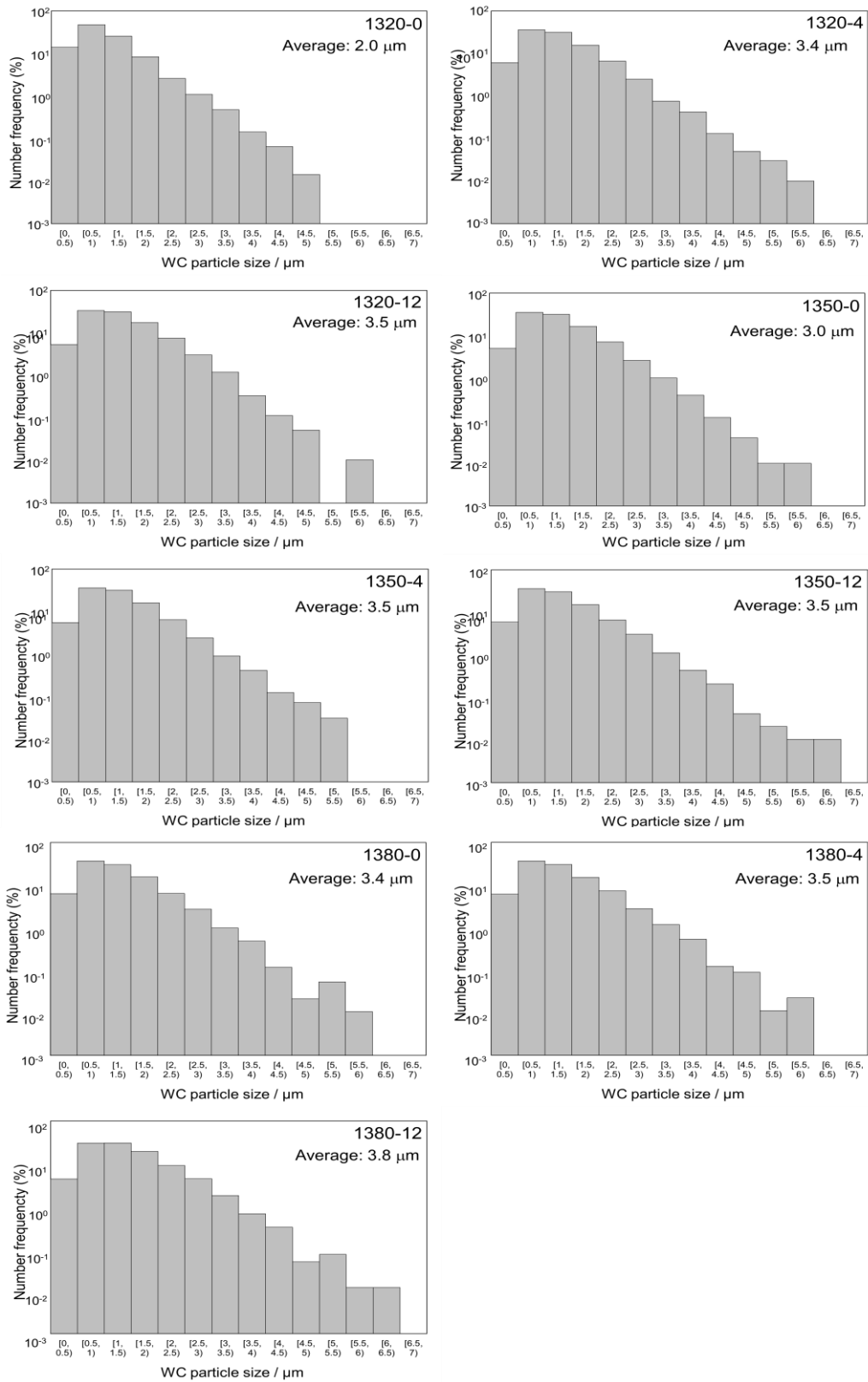


Fig. 3-8 Histograms showing the number frequency of WC particle size in each keeping time samples with 1320°C, 1350°C and 1380°C.

3.3.2 熱処理による積層造形体の結晶構造の変化

Fig. 3-9 に, As-built と各熱処理温度 (保持時間無し) における積層造形体の XRD プロファイルを示す. As-built は WC [28], W_2C [29], W_3Co_3C [30], Co (fcc) [31], Graphaite [32] の各相で構成されているが, 各熱処理温度における積層造形体では, 900~1050°Cまでは As-built と同じ相が検出された. 1100°C以上では WC と Co のみで構成される.

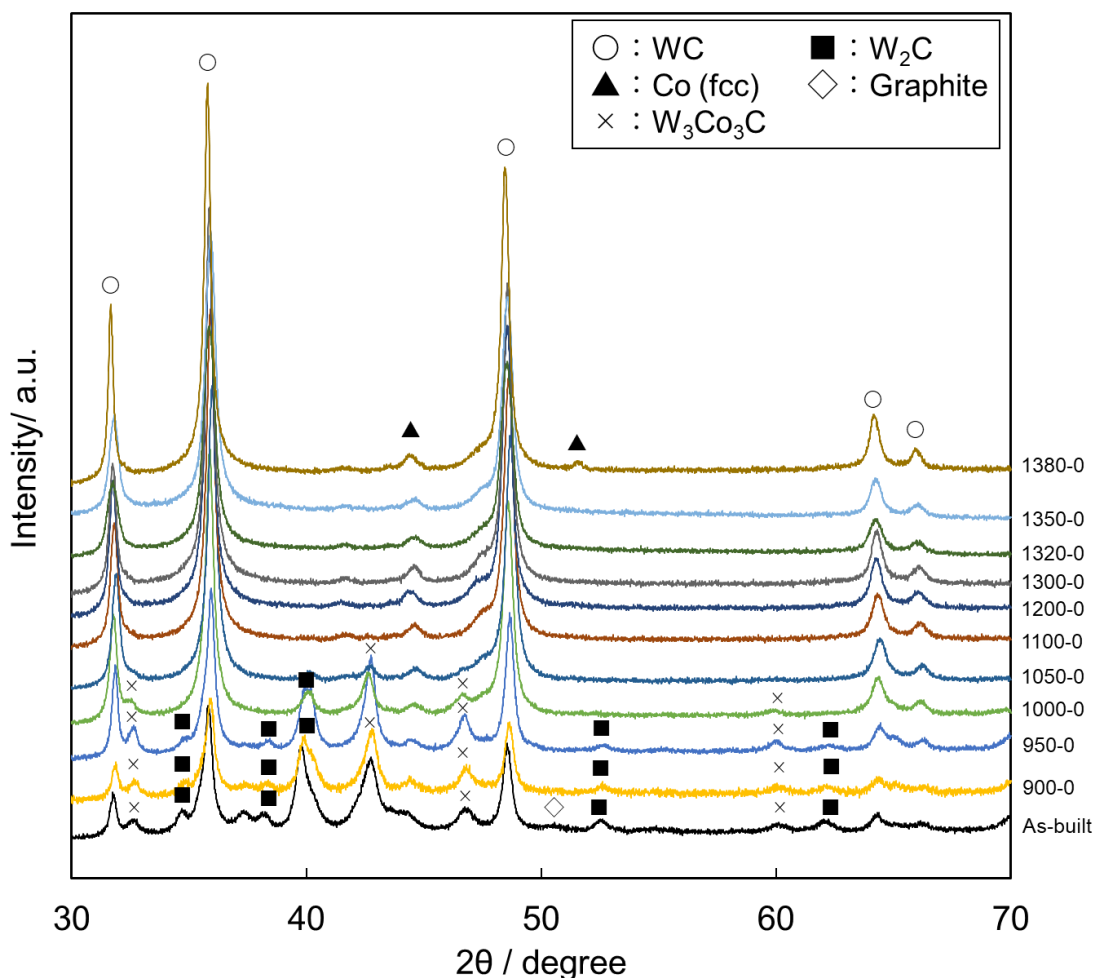


Fig. 3-9 XRD profiles of samples heated to different temperatures.

次に, 熱処理による積層造形体の微視組織の変化を考察する. Fig. 3-10 に 1000°C, 1100°C, 1320°C, 1380°Cの断面 SEM と組織変化のイラストを示す. 1000°Cにおいて, WC 分解領域の一部が WC と Co の二つの相に変化している. 1100°Cでは WC 分解領域は消失し, 微細な WC と Co の二相が形成されるが, WC 分解領域に確認されていた気孔は残存している. 1320°Cでは, WC の粒子成長が確認された. 1380°Cでは WC 粒子は他の熱処理条件と比較し最も大きくなっているが, 気孔の多くは Co 相によって埋められている様子が確認される. これは, 本章での熱処理温度が最も高い 1380°Cにおいて, Co 液相中に溶解した WC 量は最も多いと

考えられる。よって、温度保持完了後の冷却過程でWC粒子の再析出によるオストワルド成長によって、1380°CのWCが最も大きくなっていると考えられる[25,26].

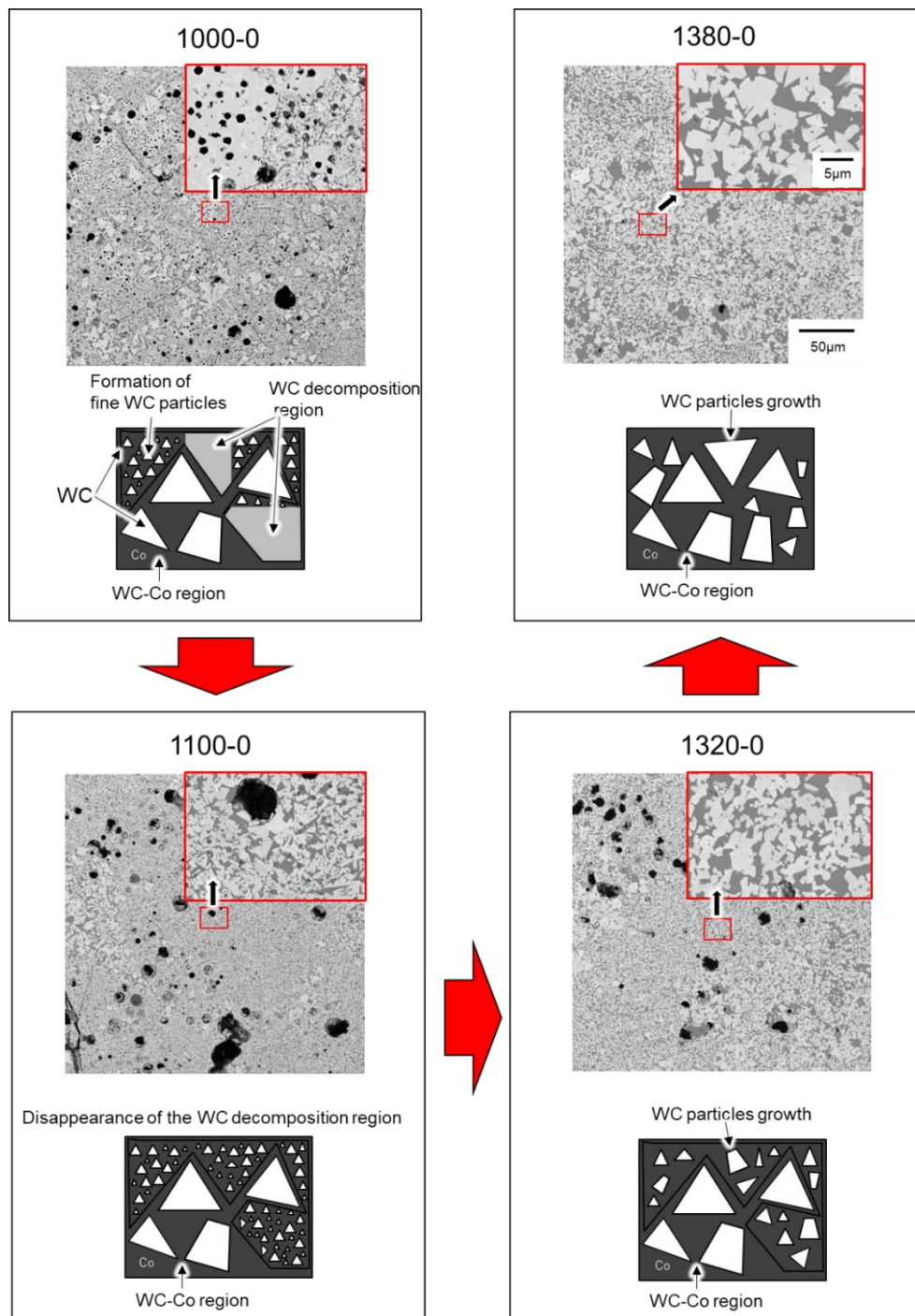


Fig. 3-10 Cross-sectional SEM images and illustrations showing the microstructure in samples fabricated by LPBF process and subsequently heat-treated at 1000°C, 1100°C, 1320°C and 1380°C.

Fig. 3-11 に 1000°Cで熱処理した積層造形体 (1000-0) の拡大 SEM 像と EDS マッピング画像を示す. 1000-0 では, WC 分解領域と WC 分解領域から WC と Co が形成されたとみられる領域 (Fig 3-11(a)の①付近) , および WC-Co 領域の 3 つが存在している. W, Co, C 元素の EDS によるマッピング画像を Fig. 3-11 (b), (c), (d) に示す. 赤線は As-built で確認される WC 分解領域と WC-Co 領域の境界である. 図中の①で示す領域は, WC 分解領域で確認される気孔が多く存在していることが確認される (赤矢印). このことから, ①周辺の領域は, As-built では WC 分解領域として存在していたが, 熱処理によって WC と Co に相変化したと予想される. また, この領域の WC は, WC-Co 領域の WC と比べて微細な粒子で構成されている.

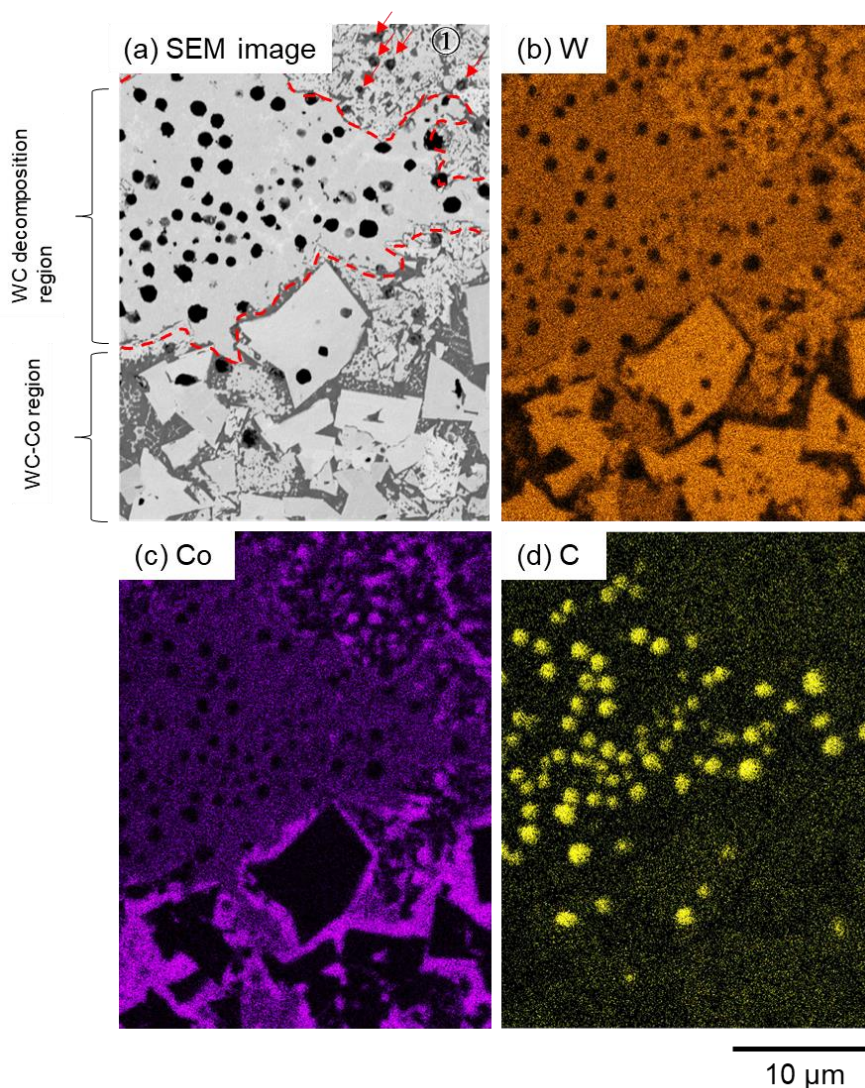


Fig. 3-11(a) SEM image showing the interface between WC decomposition region and WC-Co region; (b-d) corresponding EDS element maps of W, Co, C in 1000°C heat-treated sample.

Fig. 3-12 に、熱処理温度 1320°C, 1350°C, 1380°Cにて保持時間を 0~12h に変化させた積層造形体の XRD プロファイルを示す。全てのサンプルにおいて、WC 相と Co 相のみで形成されており、1320°C以上においては、保持時間に関係なく、構成相の変化は確認されなかった。

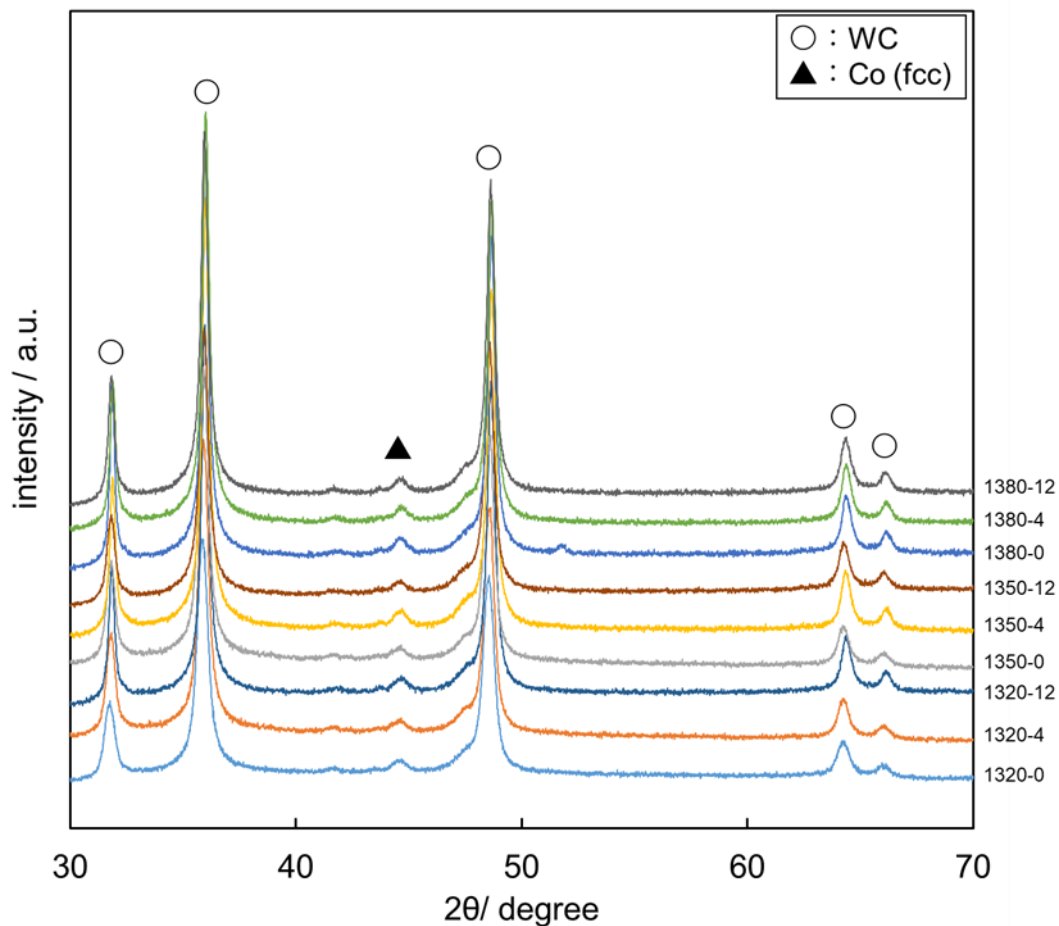


Fig. 3-12 XRD profiles of each keeping time samples with 1320°C, 1350°C and 1380°C.

Fig. 3-13 に 1380°Cで 12h 保持理した 1380-12 の微細構造の EBSD 解析結果を示す。熱処理された積層造形体は、WC-Co 二相組織が形成されていることがわかる (Fig. 3-12(b))。このことは、1380-12 における Fig. 3-8 の SEM 像および、Fig. 3-11 に示す XRD プロファイルの結果と一致する。

Fig. 3-14 に、従来の粉末冶金法で製造された市販されている WC-Co 超硬合金 (VU70, WC-20mass%Co, Silveralloy, Hyogo, Japan) の EBSD 解析結果を示す。Fig. 3-13 は Fig. 3-14 と比較して同等の組織が形成されている。四角形の WC は主に単結晶粒で構成されており (Fig. 3-13(c)) , WC は W_2C や W_3Co_3C が分解し、W, Co, C が組織内を拡散して WC を成長させ

ていると考えられる. なお, Co マトリックスでは, Co の結晶粒の粗大化が確認される (Fig.3-13(d)). Co の単結晶粒と思われる輪郭領域が確認され, 熱処理による Co 相の粒成長を示している. この熱処理を行った試料の Co の結晶粒径は, 粉末冶金法で作製された超硬合金の結晶粒径と同程度であった[33].

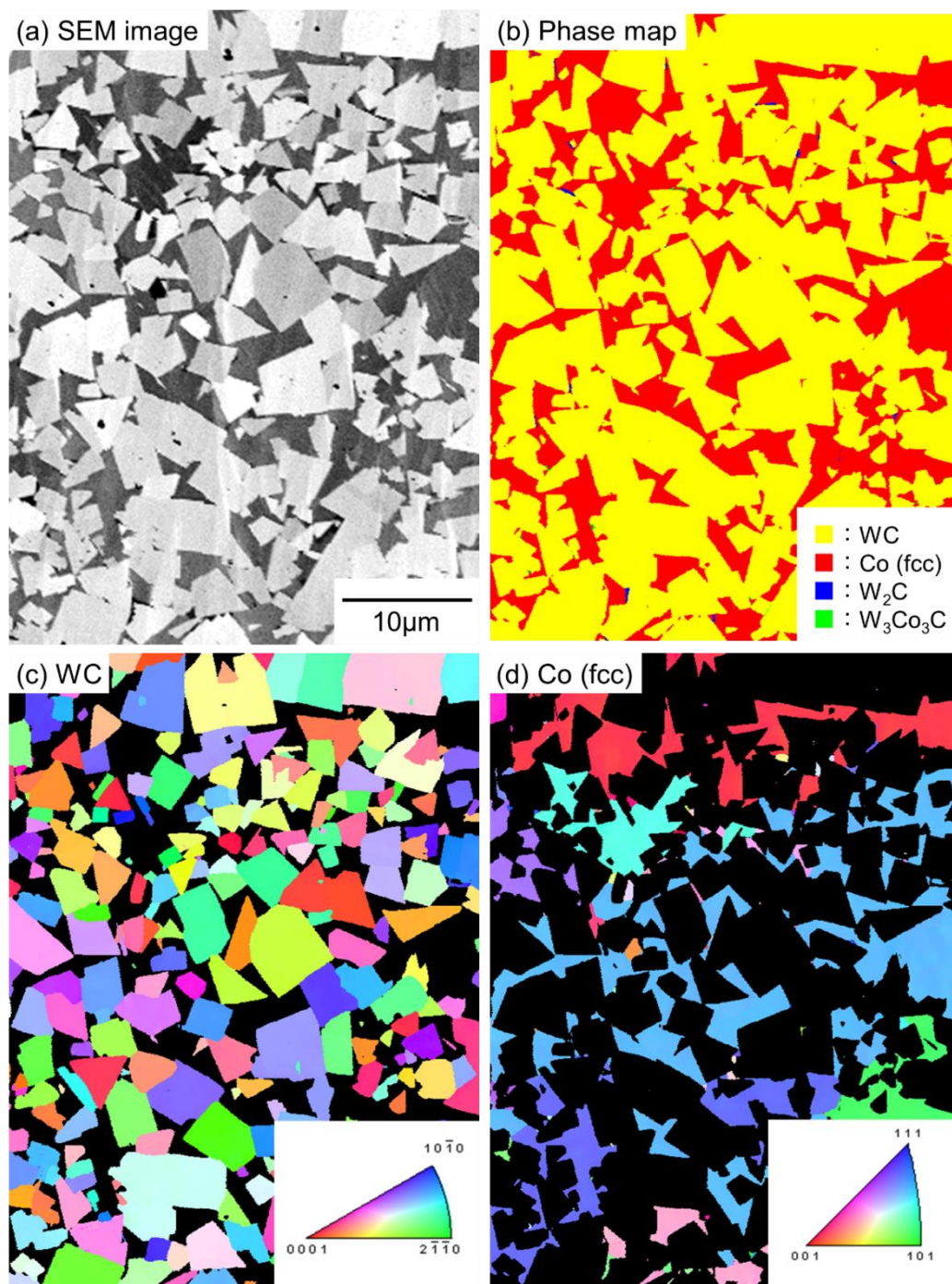


Fig. 3-13 (a) SEM image, (b) corresponding EBSD phase map, and inverse pole figure maps of (c) WC and (d) Co (fcc) phases of heat-treated (1380°C, 12hr) sample.

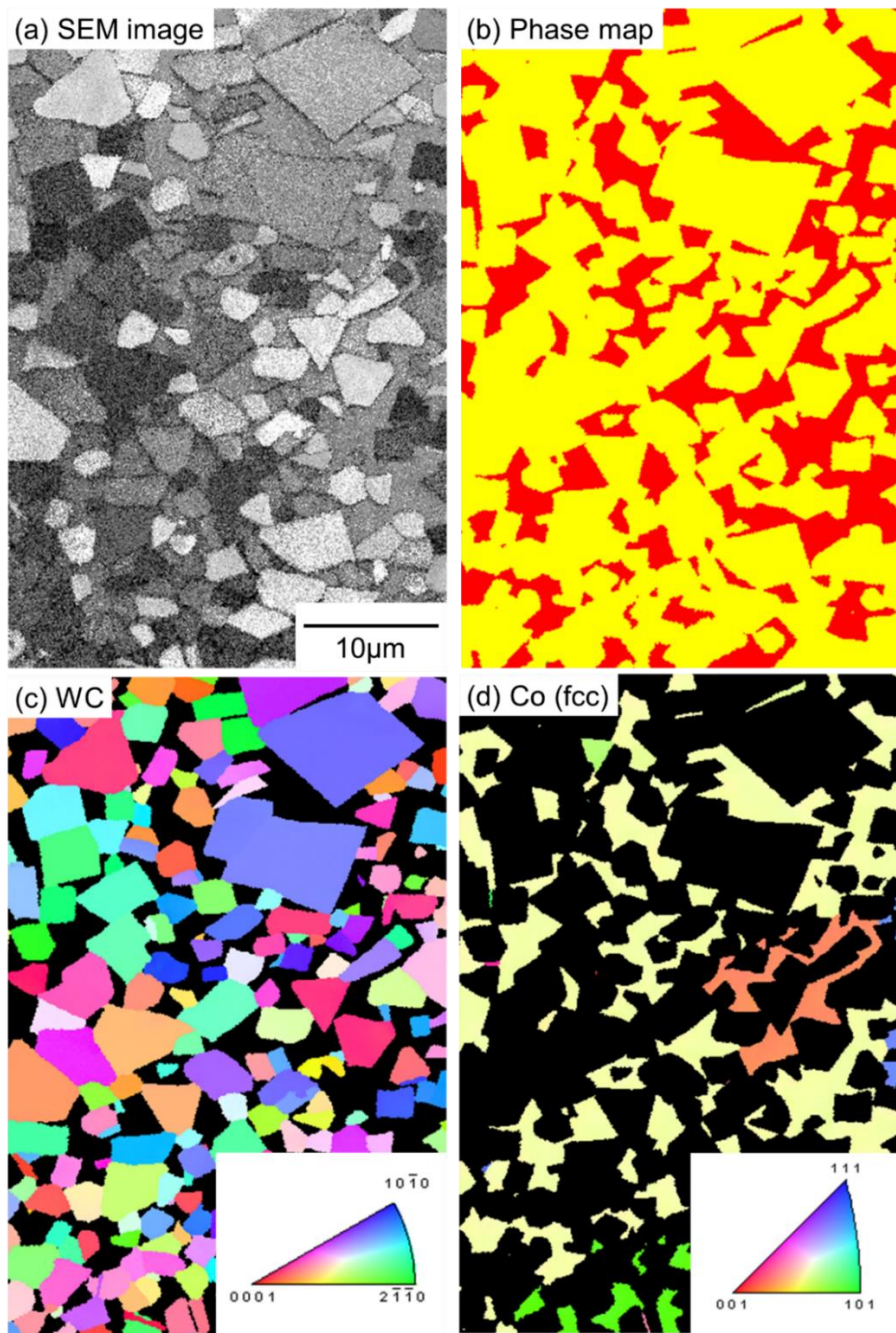


Fig. 3-14 (a) SEM image, (b) corresponding EBSD phase map, and inverse pole figure maps of (c) WC and (d) Co (fcc) phases of cemented carbide sample fabricated by powder metallurgy (VU70, WC-20mass%Co, Silveralloy, Hyogo, Japan).

3.3.3 熱処理が積層造形体の機械的特性に及ぼす影響

Fig. 3-15 は、熱処理温度に伴うマイクロビッカース硬度 (HV0.2) とヤング率の変化を示している。As-built の WC 分解領域における平均硬度は約 1100HV であった。熱処理温度の上昇に伴って、ビッカース硬度は減少傾向にあり、ヤング率は上昇傾向にある。また、従来の粉末冶金法で製造された同等組成の超硬合金の硬度 (VC-50, Hv900) となっており [34], 1380°C で熱処理された積層造形体は同等の硬度を有していることが分かった。

熱処理による第 2 章で示した Fig. 2-11 より、WC 分解領域は W_2C と Co および W_3Co_3C が主となる結晶化合物で形成されている。熱処理温度が 900~1050°C の範囲においては、WC 分解領域は WC と Co に変化する過程であるため、ビッカース硬度高く、ヤング率は低いと考えられる。1050~1300°C の範囲では WC と Co で形成されているが、Fig. 3-2 に示す通り、気孔率 (クラック, 気孔の面積率) は変化しないため、硬度とヤング率も一定となっていると考えられる。共晶温度である 1320°C を超えると Co が液相となり、気孔率が低くなることで、ビッカース硬度とヤング率が上昇に転じていると考えられる。

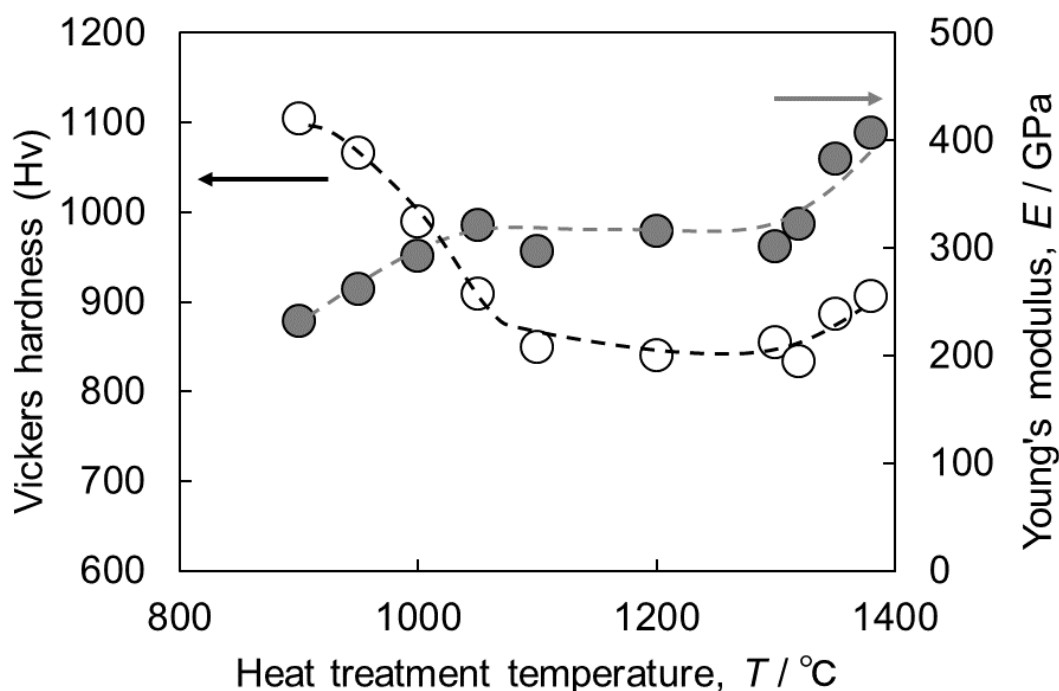


Fig. 3-15 Effect of heat treatment temperature on Vickers hardness and Young's modulus of WC-25mass%Co LPBF samples.

Fig. 3-16 は、熱処理温度 1320°C, 1350°C, 1380°C にて保持時間を 0~12h に変化させた積層造形体のマイクロビッカース硬度 (Hv0.2) とヤング率の変化を示している。保持時間 0h においては、熱処理温度が高いほどビッカース硬度とヤング率は高い値を示している。これ

は, Fig. 3-2 に示されている通り, 気孔率が低くなることで機械的特性が向上していると考えられる. 一方で, 1350°Cと 1380°Cにおいては, 保持時間による平均硬度とヤング率の変化は大きくない. しかし, 1380°Cの 4h と 12h の保持時間においては, ビッカース硬度の測定ばらつきが小さくなっている. これは, Fig. 3-7 に示す通り, WC が分散しない領域が消失したことによる微視組織の均質化によるものと考えられる.

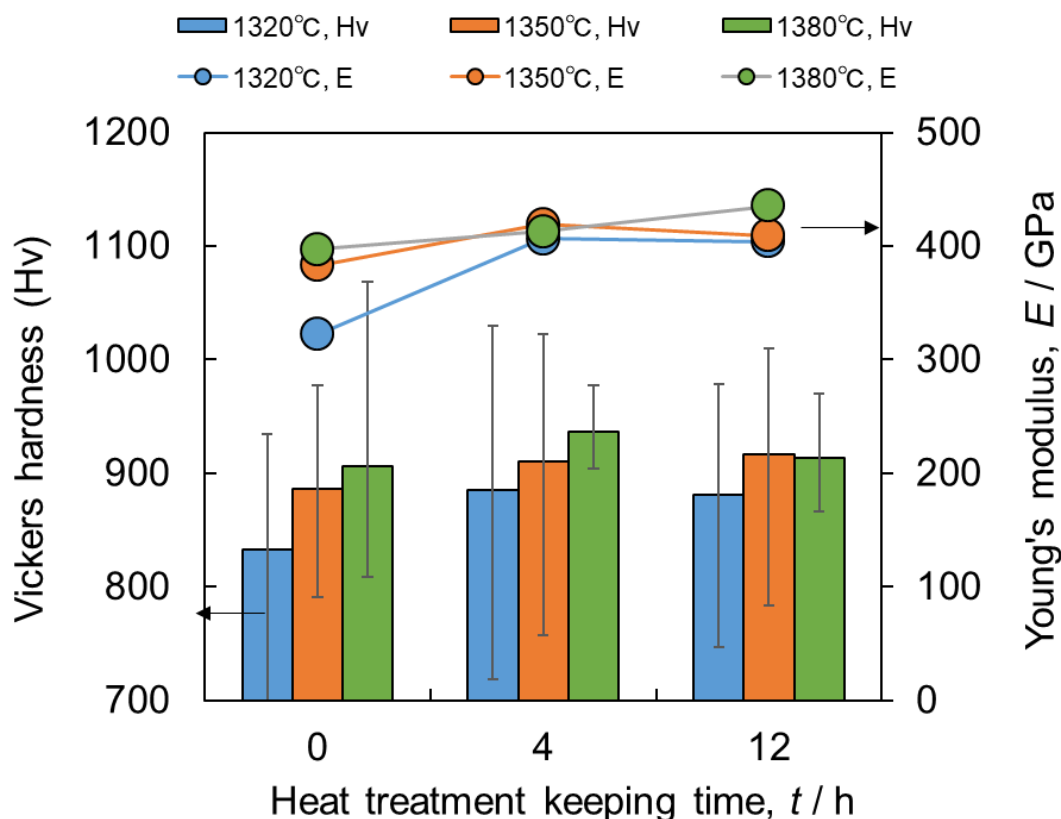


Fig. 3-16 Effect of heat treatment temperature and keeping time on Vickers hardness and Young's modulus of WC-25mass%Co LPBF samples.

熱処理温度 1380°C, 12h の積層造形体は従来の粉末冶金法で作製された超合金 (VC-50) と同等のビッカース硬度とヤング率を示しているため, 高い破壊靱性と耐欠損性を有していると予想される [35]. 構成相と靱性の関係については, 今後の研究で調査する予定である.

しかし, VC-50 グレード [36] の超合金は耐衝撃特性が要求される掘削用のビットや治具が主な使用用途になっており, 本研究の目的とする金型は VM-20 グレード [36] 相当が用いられているため, 更なる硬度の向上が必要とされている. 第 2 章と第 3 章では, 造形性が比較的良好な金属相が多い WC-25mass% を用いて, LPBF 法における微視組織形成過程の理解と, 熱処理による積層造形体の WC 分解領域となる非平衡組織の均質化, およびクラックや気

孔の低減による機械的特性の向上を検討してきた。第4章では、超硬粉末のCo量を減少させることで、機械的特性の向上を検討する。

3.4 まとめ

本章では、LPBF法で作製したWC-25mass%Co超硬合金からWC-Co二相組織を得るための熱処理に着目し、熱処理温度と保持時間による積層造形体の微視組織および結晶相の変化がもたらす機械的特性への影響を調査した。結論を以下にまとめる。

- (1) W_2C と Co および W_3Co_3C , 気孔で形成されている WC 分解領域は, $950^{\circ}C$ から WC と Co の形成が始まり, $1100^{\circ}C$ で微細な WC と Co マトリックスで構成される組織となる。
- (2) クラックや気孔は, $1320^{\circ}C$ の共晶温度以上にて減少する。特に, $1380^{\circ}C$ の 4h 以上の保持で微視組織はクラックや気孔を埋めた Co 相のみで形成されている領域も消失し, 微視組織はさらに均質化される。また, 熱処理による WC 粒子径の成長が確認されたが, 従来の粉末冶金法で製造される VC-50 超硬合金の微細構造と同等であることが確認された。
- (3) 熱処理による積層造形体の機械的特性は, $950\sim 1100^{\circ}C$ の範囲では WC 分解領域の減少と共にビッカース硬度は下がり, ヤング率は向上する。 $1320^{\circ}C$ の共晶温度以上においては, 気孔率の減少と共に硬度とヤング率は上昇する。 $1380^{\circ}C$ の 4h 以上の保持で, 積層造形体の硬度のバラツキは最小なり, 従来の粉末冶金法で製造される VC-50 超硬合金と同等の機械的特性を示した。

3.5 参考文献

- [1] E. Uhlmann, B. André, G. Witalij. Investigation on additive manufacturing of tungsten carbide-cobalt by selective laser melting. *Procedia CIRP*, 35 (2015), pp. 8-15.
- [2] K. Sanjay, A. Czekanski. Optimization of parameters for SLS of WC-Co. *Rapid Prototyp. J.*, 23 (2017), pp. 1202-1211.
- [3] X. Zhang, G. Zhimeng, C. Cunguang, Y. Weiwei. Additive manufacturing of WC-20Co components by 3D gel-printing. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 70 (2017), pp. 215-223
- [4] S. Kumar. Process chain development for additive manufacturing of cemented carbide. *J. Manuf. Process.*, 34 (2018), pp. 121-130.
- [5] C.M. Fernandes, A.M.R. Senos. Cemented carbide phase diagrams: a review. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, 29 (2011), pp. 405-418.
- [6] E. Uhlmann, A. Bergmann, W. Gridin. Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-Cobalt by Selective Laser Melting; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2015; Volume 35, pp. 8–15.
- [7] X, C. Wang, T. Laoui, J. Bonse, J. P. Kruth, B. Lauwers, L. Froyen. Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders. *Experimental Study and Simulation*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2002; Volume 19, pp. 351–357.
- [8] D. Gu, W. Meiners. Microstructure Characteristics and Formation Mechanisms of In Situ WC Cemented Carbide Based Hardmetals Prepared by Selective Laser Melting. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010; Volume 527, pp. 7585–7592.
- [9] A. Iveković, N. Omidvari, B. Vrancken, K. Lietaert, L. Thijs, K. Vanmeensel, J. Vleugels, J. P. Kruth. Selective laser Melting of Tungsten and Tungsten Alloys; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; Volume 72, pp. 27–32.
- [10] X. Zhou, X. Liu, D. Zhang, Z. Shen, W. Liu. Balling Phenomena in Selective Laser Melted Tungsten; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2015; Volume 222, pp. 33–42.
- [11] R. Khmyrov, V. Safronov, A. Gusarov. Obtaining Crack-Free WC-Co Alloys by Selective Laser Melting; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; Volume 83, pp. 874–881.
- [12] K. Maeda, T. Childs. Laser Sintering (SLS) of Hard Metal Powders for Abrasion Resistant Coatings; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2004; Volume 149, pp. 609–615.

- [13] S. Kumar. Manufacturing of WC–Co Moulds Using SLS Machine; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2009; Volume 209, pp. 3840–3848.
- [14] A. Domashenkov, A. Borbély. Smurov, I. Structural Modifications of WC/Co Nanophased and Conventional Powders Processed by Selective Laser Melting; Taylor & Francis: Oxford, UK, 2016; Volume 32, pp. 93–100.
- [15] J. Torralba. Improvement of Mechanical and Physical Properties in Powder Metallurgy; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; Volume 3, pp. 281–294.
- [16] D. Heaney, C. Binet. Hot Isostatic Pressing (HIP) of Metal Injection Molding (MIM); Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2019; pp. 195–202
- [17] A. Bhatti, P. Farries. Preparation of Long-Fiber-Reinforced Dense Glass and Ceramic Matrix Composites; Elsevier:Amsterdam, The Netherlands, 2000; Volume 4, pp. 645–667.
- [18] H. Ibe, Y. Kato, J. Yamada, M. Kato, A. Suzuki, N. Takata et al. Formation process of microstructure in laser powder bed fusion with WC cemented carbide powder. J Jpn Soc Powder Powder Metall. 67 (2020) 313–319.
- [19] S. Fries, S. Genilke, M. B. Wilms, M. Seimann, A. Weisheit, A. Kaletsch, T. Bergs, J. H. Schleifenbaum, C. Broeckmann. Laser-Based Additive Manufacturing of WC–Co with High-Temperature Powder Bed Preheating. steel research int. 2020, 91, 1900511.
- [20] P. Rautala and J. T. Norton: Journal of Metals, 10 (1952) 1045.
- [21] 鈴木 壽, "超硬合金と焼結硬質材料", 丸善, (1986).
- [22] F.W.Glaser: Met. Progr., 67(1955) 77-82.
- [23] J.M. Sánchez, A. Ordóñez, R. González. HIP after sintering of ultrafine WC–Co hard metals. Int. J. Refract. Hard Met. 23 (2005) 193–198.
- [24] T. Sailer. Ultrafine-grained carbides with co-binder and alternative binder systems: Correlation of microstructure and mechanical behaviour under monotonically increasing and cyclically changing stress. Erlangen, Dissertation, University of ErlangenNuremberg, 2002.
- [25] J Garcia, V. Colladocipres, A. Blomqvist, B. Kaplan. Cemented carbide microstructures: a review. Int. J. Refract. Hard Met. Vol. 80 (2019) 40-68.
- [26] 林宏爾, "微粒子工学ハンドブック", フジテクノシステム (1990)
- [27] EXNER, H. E. ; GURLAND, J.: A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloys. Powder Metallurgy. Vol. 13. No. 25 (1970) 13-31.

- [28] J. Schuster, E. Rudy, H. Nowotny. Die MoC-Phase mit WC-Struktur. Monatshefte Fuer Chemie. 107 (1976) 1167–1176.
- [29] L.N. Burtorina, Z.G. Pinsker. Electron-Diffraction Study of W₂C. Soviet Physics-Crystallography, Translated from Kristallografiya. 5 (1960) 560–563.
- [30] M.H. Gerss, W. Jeitschko. The crystal structures of ternary actinoid iron (cobalt, nickel) carbide with composition 1:1:2. Material Research Bulletin. 21 (1986) 209–216.
- [31] G.I. Kulesko, A.L. Seryugin. Geometrical shape of martensitic plates in cobalt. Physics of Metals and Metallography, Translated from Fizika Metallov, Metallovedenie. 26 (2) (1968) 140–143.
- [32] F. B. Thompson. Mem. Geol. Soc. Am. 85 (1962) 23.
- [33] K. P. Mingard, B. Roebuck, J. Marshall, G. Sweetman. Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals. Acta Mater. 59 (2011) 2277–2290.
- [34] W. D. Schubert, H. Neumeister, G. Kinger, B. Lux. Hardness to toughness relationship of fine-grained hard metals. Int. J. Refract. Hard Met. 16 (1998) 133–142.
- [35] Z. Li, W. Yuan-jie, C. Shu, X. Xiang-jun. Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC–Co cemented carbide. Int. J. Refract. Hard Met. 26 (2008) 295–300.
- [36] “耐摩耗工具用超硬合金の材種選択基準” JIS B 4054: 2020.

第4章 超硬粉末の炭素量が造形物に及ぼす組織形態と硬度への影響

4.1 はじめに

第2章では、LPBF法で作製したWC-25mass%Co超硬合金の微細構造の形成過程について述べた。LPBF法で作製された超硬合金には W_2C や W_3Co_3C などの脆性相とクラック、気孔が含まれており、これが機械的特性の低下の要因になっている。As-builtのWC-25mass%Co積層造形体には、主にWCとCoから形成される領域(WC-Co領域)と、多数の欠陥と脆性相(W_2C と W_3Co_3C)を含む領域(WC分解領域)の二つが存在する。WC分解領域は、従来の粉末冶金法で製造される超硬合金からは確認されない組織であり、これはレーザーによって照射されたWCが分解・溶融して形成されている。WCが分解・溶融する際に、Coや炭素が揮発して化学組成が変化し、 W_2C や W_3Co_3C が非平衡に組織形成されるためである。粉末を十分に溶融させて相対密度の高い超硬積層造形体を得るためには、WCとCoを完全に溶融し、レーザーエネルギー密度が高い条件で造形する必要がある。しかし、高エネルギー密度条件でレーザー照射をすると、WCの分解・溶融が促進され、 W_2C や W_3Co_3C が形成されることから、高密度で脆性相を含まないAs-built材を得ることは難しい。

第3章では、WC-25mass%CoのAs-built積層造形体に熱処理を行うことで、微視組織構造の均質化、 W_2C や W_3Co_3C からなる非平衡のWC分解領域がWC-Coの健全な組織へ変化すること。また、クラックや気孔も大きく減少し、硬度などの機械的特性が向上したことを述べた。しかし、本研究の目的とする金型に適用されるVM-30グレード相当に到達するためには、更なる硬度の向上が必要とされている。

WC-17mass%CoにおいてLPBF法を用いた積層造形体の微細構造と機械的特性に及ぼす400~1000°Cの高温での後熱処理の影響が検討されている[1]。熱処理によって積層造形体の構成相や微細構造が変化するが、1000°C以下での熱処理では、 W_3Co_3C 、 $W_9Co_3C_4$ 、 W_6Co_6C などの脆性相が含まれることが知られている。また、1390°CでのHIP処理でも、LPBF法を用いた超硬合金の組織の相対密度は向上するが、脆性相はHIP処理後も残存することが明らかになっている[2]。このように、熱処理による組織の均質化にはWC、Co、脆性相の熱処理温度における安定性を考慮する必要がある。よって、本章からは、超硬粉末のCo量を17mass%に減少させることで機械的特性の向上を検討する。

本章では、LPBF法によって作製されたWC-17mass%Co超硬積層造形体の熱処理と粉末のカーボン量を変化させることにより微細構造の均質化と脆性相形成の抑制を試みた。まず、LPBF法にて作製されたWC-17mass%CoのAs-built積層造形体の微細構造と結晶学的特徴を詳細に評価する。次に、積層造形体を熱処理し、得られた微細構造とビッカース硬度の変化を調べた。これらの実験結果をもとに、C-Co-W三元系の状態図に基づく相平衡の観点から、LPBF法で作製された超硬積層造形体の微細構造と熱処理による組織の均質化を検討し

た.

4.2 実験方法

4.2.1 超硬合金粉末

本章では, Co 含有量を 17mass%に設定し, 4 種類の超硬合金粉末を作製した (Table 4-1). 第 2 章と同じ WC と Co 原料を用い, 炭素量調整はグラファイト (平均粒子径 1 μ m) を使用して炭素量の異なる WC-17mass%Co-x mass%Gr.粉末 (x=0, 0.14, 0.28, 0.56 mass%) を作製した. 本研究に用いた超硬粉末のサンプル名は 17Co, 17Co-0.14Gr., 17Co-0.28Gr., 17Co-0.56Gr. とした (Table 4-1). 粉末の C/W モル比は 1 以上であり, 粒度分布は-20+5 μ m に調整し, 平均粒径 (Dv50%) は 16.1~18.0 μ m であった. 17Co-0.56Gr.粉末の形態を示す走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像と, 17Co および 17Co-0.56Gr.粉末の SEM による断面微細構造を Fig. 4-1 に示す. Fig. 4-1(c)の凝集した暗い領域はグラファイト相に相当する. 17Co にはグラファイトが含まれていないため, Fig. 4-1(b)で観察された暗い領域は気孔であると考えられる. したがって, Fig. 4-1(c)の小さなサイズの暗い領域も, 同様に気孔であると考えられる.

Table 4-1 The particle size, apparent density, and the compositions of studied powders.

Sample	Dv10% (μ m)	Dv50% (μ m)	Dv90% (μ m)	Apparent density (g/cm ³)	W (%)	Co (%)	C (%)	Added graphite powder (mass%)
17Co	11.3	16.9	25.8	5.04	Bal.	18.29	4.98	-
17Co- 0.14Gr.	11.7	18.0	28.1	5.00	Bal.	17.58	5.03	0.14
17Co- 0.28Gr.	10.4	16.1	24.7	4.90	Bal.	17.18	5.22	0.28
17Co- 0.56Gr.	11.5	17.7	27.1	4.79	Bal.	17.32	5.44	0.56

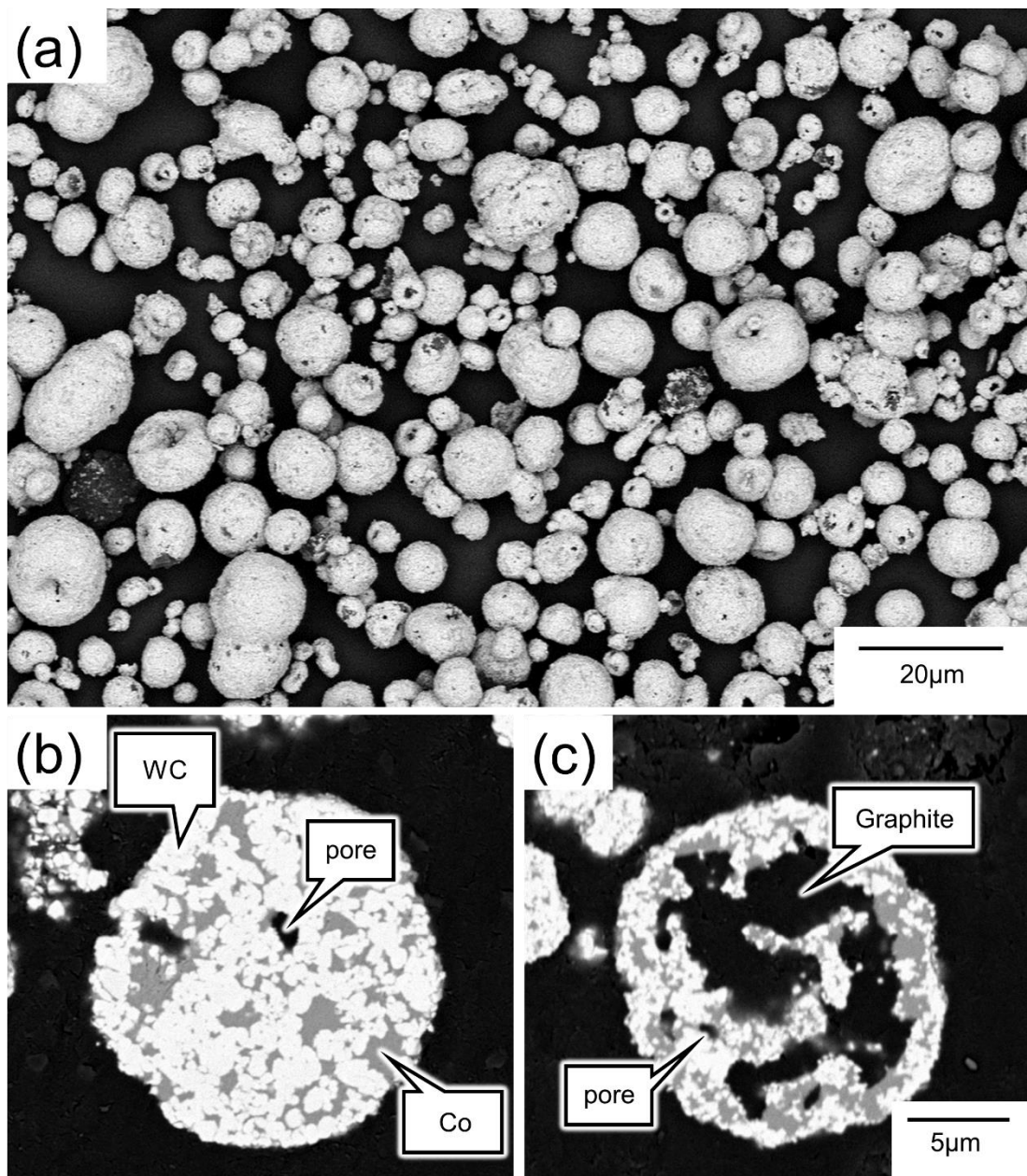


Fig. 4-1 SEM images showing (a) surface morphology of the 17Co-0.56Gr. powder particles, and (b) cross section of the 17Co powder, and (c) cross section of the 17Co-0.56Gr. powder.

4.2.2 LPBF 造形装置・条件および熱処理方法

第2章, 第3章と同様に LPBF 造形装置として ProX 200 (3D Systems, Rock Hill, SC, USA) を用いて, 常温で造形を実施し 10mm 立方体の積層造形体を作製した. 本章は WC-17mass%Co を使用することから, 第2章で用いた WC-25mass%Co より Co 量が少ないため, より高いエネルギー密度でのレーザー照射条件で造形を行う必要がある. 本章では, 従来研

究[3]を参考に Table 4-2 に示す造形条件にて実施した。

Table 4-2 Laser irradiation condition by ProX200 (3D Systems).

Laser power [W]	240
Scan speed [mm/sec]	300
Hatch distance [mm]	0.1
Layer Thickness [mm]	0.03
Laser spot diameter [mm]	0.1
Atmosphere	Ar
Oxygen concentration [ppm]	500

熱処理条件は、第3章で得られた結果から、200°C/hの昇温速度にて1380°Cで12時間保持する条件を採用した。熱処理後は15時間で常温まで降温した。この条件下では、Coの液相焼結現象が起り、非平衡状態となっているAs-builtの微細構造が均質化し、クラックと気孔が最大限減少する。

4.2.3 As-built と熱処理後の積層造形体評価

As-built と熱処理後の積層造形体を導電性ベークライトにマウントし、ダイヤモンドパウダーを含む数種類のスラリーで機械的に研磨した。デジタルマイクロスコープ (VHX-5000, KEYENCE, Itasca, IL, USA) で得られた断面画像から、画像解析ソフトを用いて積層造形体の気孔率を測定した。また、SEM およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) は Phenom ProX (Phenom-World, Eindhoven, Netherlands) を用いて、As-built と熱処理した試料の微細構造を 10kV にて観察および元素マッピングや化学組成を分析した。As-built および熱処理後の積層造形体の構成相は Ultima IV (Rigaku, Tokyo, Japan) を用いて分析した。ビッカース硬度 (HV) は、マイクロビッカース圧子を用いて、9.8N の固定荷重にて常温で測定した。粉末および積層造形体の化学組成は、蛍光 X 線分析装置 XRF-1800 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) を用い、炭素含有量は、EMIA 321V2 (HORIBA, Kyoto, Japan) を用いた赤外吸収法で分析した。

各粉末と積層造形体の化学成分分析結果を Table 4-3 に示す。As-built のサンプルは、4種類の全ての粉末に対して Co および炭素の含有量が少なかった。また、熱処理した積層造形体の化学成分は、As-built と比べて大きな変化は確認されなかった。超硬積層造形体が粉末と比較して Co と炭素が減少することは、レーザ照射部の温度が WC 相の溶融温度に達した際に WC が分解して生成されるグラファイトの気化と Co の蒸発に起因すると考えられる [4]。

Table 4-3 Analyzed compositions of studied powder, as-built and heat-treated samples.

Sample ID	Chemical composition as W is balance (mass%)											
	17Co			17Co-0.14Gr.			17Co-0.28Gr.			17Co-0.56Gr.		
	W	Co	C	W	Co	C	W	Co	C	W	Co	C
Powder	Bal.	18.39	4.98	Bal.	17.58	5.03	Bal.	17.18	5.22	Bal.	17.32	5.44
As-built sample	Bal.	14.78	4.92	Bal.	15.29	4.98	Bal.	15.28	5.06	Bal.	14.83	5.22
Heat-treatment sample	Bal.	14.70	4.94	Bal.	15.10	4.96	Bal.	15.02	5.01	Bal.	14.81	5.19
Heat-treatment / Powder	-	0.804	0.992	-	0.859	0.986	-	0.874	0.960	-	0.855	0.954

4.3 結果および考察

4.3.1 As-built 材と熱処理材の超硬積層造形体の組織構造

Fig. 4-2 は, 17Co, -0.14Gr., -0.28Gr., -0.57Gr.粉末を用いて造形した As-built と熱処理後の x-z 断面の低倍率のデジタルマイクロスコープ画像である。全ての As-built サンプルには気孔（黒点）が多く存在しているが, 熱処理後は As-built に比べて気孔が少なくなっていることがわかる。画像解析で測定した気孔率を Table 4-4 に示す。熱処理した積層造形体の気孔率は約 1.0~1.5%であり, 第 3 章で示した同条件で熱処理した WC-25mass%Co 積層造形体の気孔率よりも高くなっている。

As-built 材の気孔率は 17Co が最も高かったが, 熱処理後は最も低い気孔率となった。グラファイトを添加した 17Co-0.14Gr., 17Co-0.28Gr. と 17Co-0.56Gr. の As-built 材の気孔率は 5% 前後であり, 大きな差や炭素量による傾向は見られなかった。熱処理材においても気孔率に大きな差は見られなかったが, 17Co-0.56Gr. は気孔が大きくなっていることが確認された。

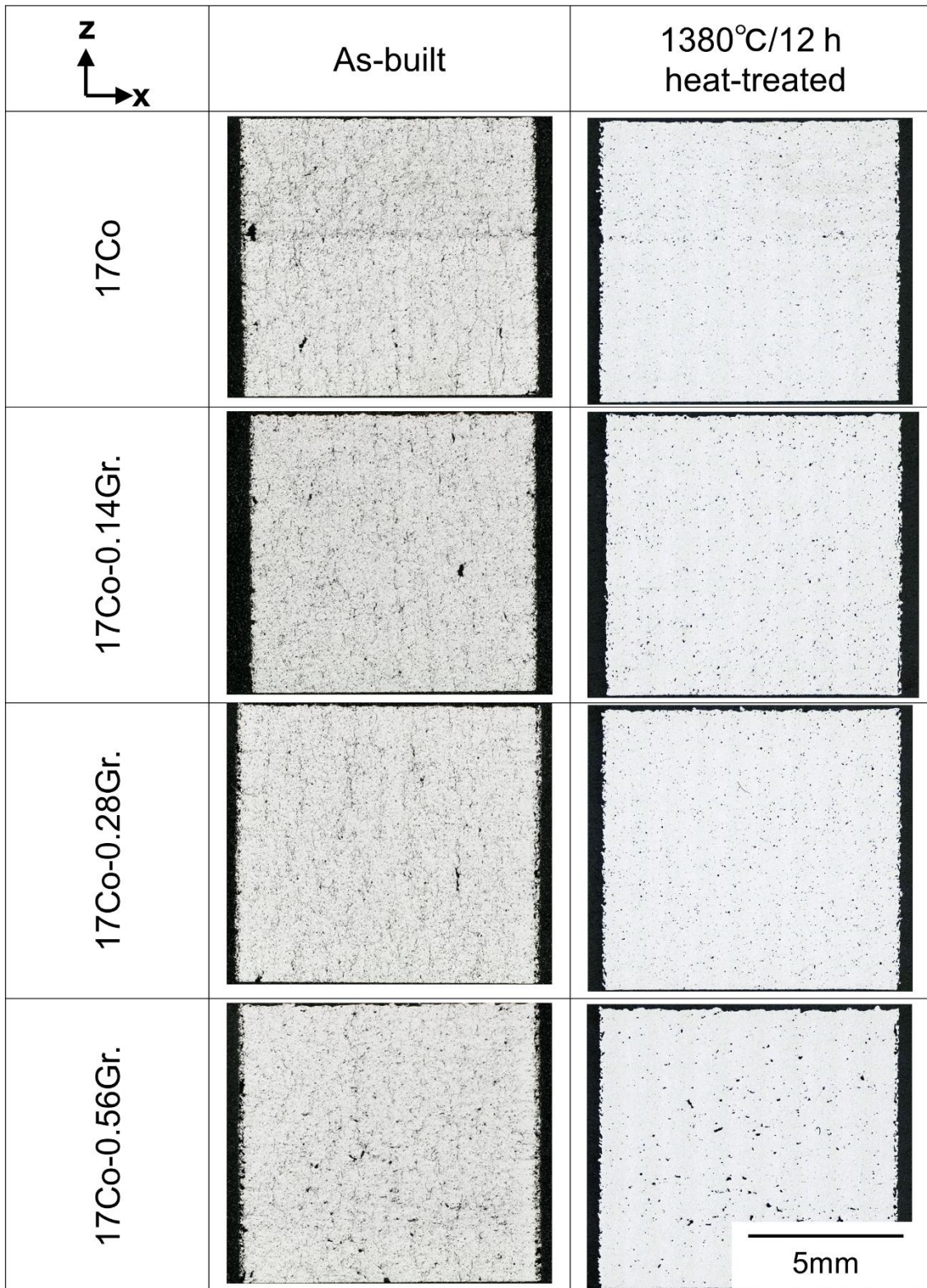


Fig. 4-2 Low-magnification optical micrographs showing pores on the x-z cross-sections of as-built and 1380 °C/12 h heat-treated samples.

Table 4-4 The porosity measured by the image analysis of heat-treated samples.

	Porosity (%)			
	17Co	17Co-0.14Gr.	17Co-0.28Gr.	17Co-0.56Gr.
As-built	6.1	5.4	4.8	4.9
Heat-treated	1.0	1.6	1.5	1.5

Fig. 4-3 は, As-built と熱処理後の断面 SEM 像である. As-built では, 第 2 章で述べた WC-25mass%Co とよく一致しており, 同様に形態が異なる WC 分解領域と WC-Co 領域が観察される. WC 粒子のサイズは, 出発原料として用いた $1.5\mu\text{m}$ から大きく成長している (Fig. 4-1). As-built の非 WC 分解領域における WC 粒子径の粗大化は全ての積層造形体で確認された. WC-Co 領域における WC 粒子径の成長は, 繰り返しのレーザー照射による液相焼結過程によって WC の粗大化が進んだものと考えられる. 熱処理後の積層造形体は, 明るい粒子と暗いマトリックスから構成されており, これは従来の粉末冶金法で製造された超硬合金の組織構造に近いものである[5]. 暗いマトリックスと明るい粒子の大部分は, 第 3 章にて WC-25mass%Co の EBSD の結果から, それぞれ Co と WC である. このように, $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$ での熱処理は, LPBF で造形された WC-17mass%Co においても, As-built で確認される積層造形体の不均質な微細構造を大幅に均質化することが可能であることが分かった.

熱処理後の各積層造形体の WC 粒子径 (円相当径) の個数頻度を示すヒストグラムを Fig. 4-4 に示す. Fig. 4-1 (b), (c)に示すように, WC の出発原料の粒子径は $1.5\mu\text{m}$ を用いているが, 熱処理した全ての積層造形体の WC 粒子は, 原料の WC 粒子径より大きくなっており, 粒度分布幅も広がっている. これは, LPBF とその後の熱処理によって WC 粒子が粗大化したことを示している. 特に, 17Co-0.56Gr.は他に比べて $14\sim 30\mu\text{m}$ の範囲に高い個数頻度で存在し, 平均粒径も約 $5\mu\text{m}$ と最も大きくなっていった.

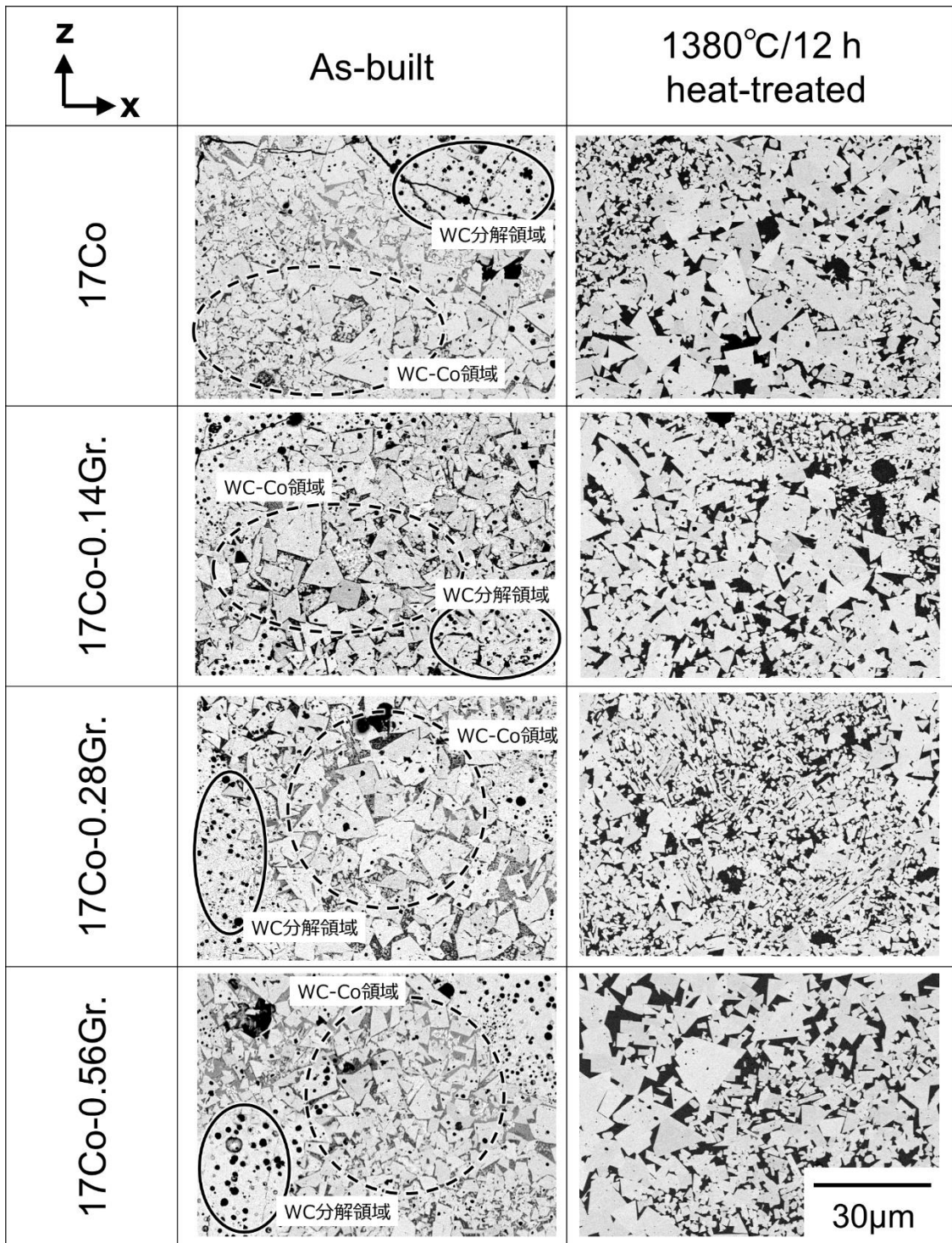


Fig. 4-3 Cross-sectional SEM images showing the microstructure in as-built and heat-treated samples.

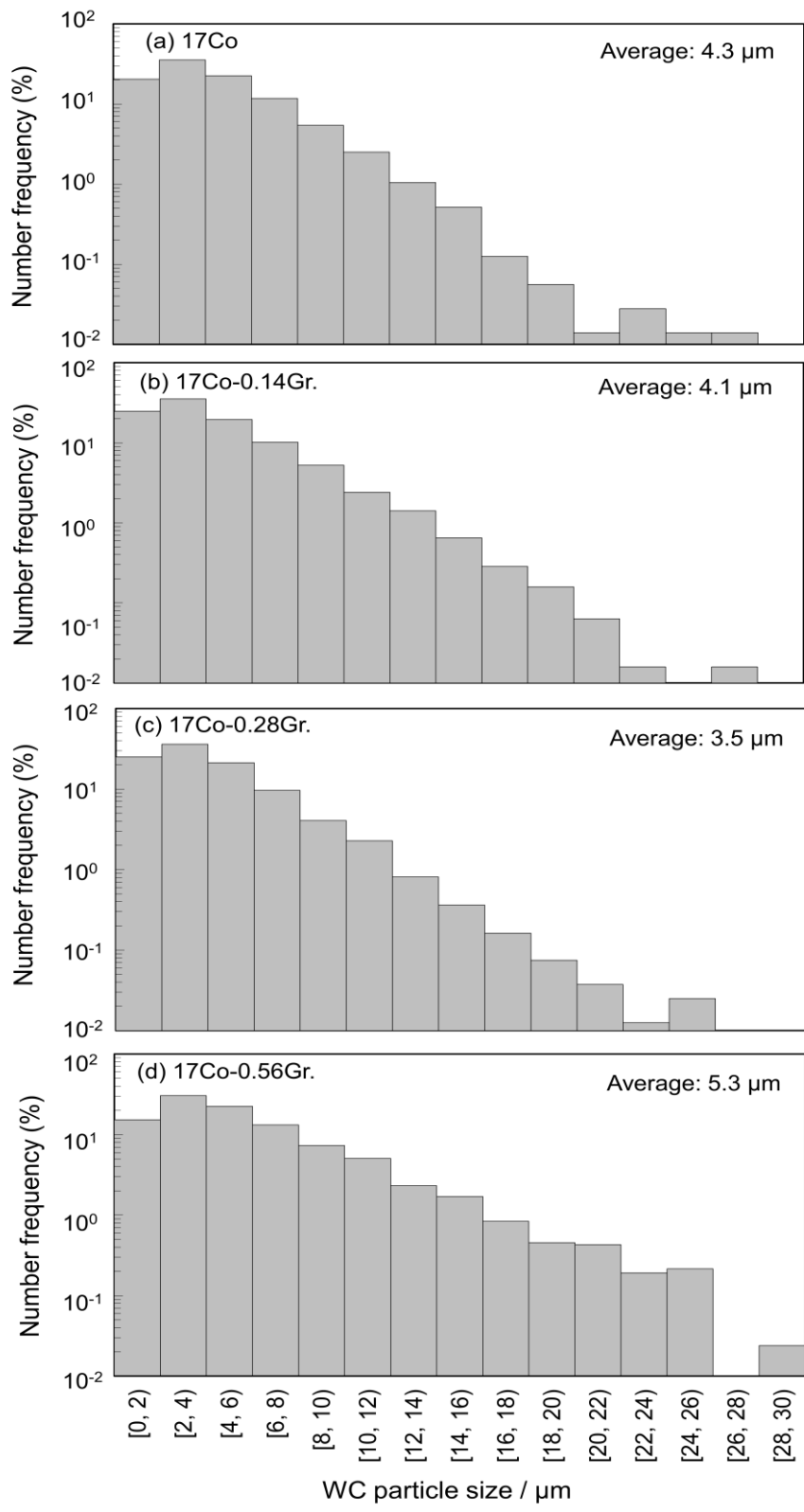


Fig. 4-4 Histograms showing the number frequency of WC particle size of heat-treated (a) 17Co, (b) 17Co-0.14Gr., (c) 17Co-0.28Gr., and (d) 17Co-0.56Gr. samples.

Fig. 4-5 に, As-built と熱処理後の XRD プロファイルを示す. これらの結果から, As-built 材はすべて WC [6], W_2C [7], W_3Co_3C [8], Co (fcc) [9], グラファイト [10] の各相で構成されていることがわかった (Fig. 4-5(a)). 熱処理後の各積層造形体では, 炭素量に応じて各ピークの相対強度が大きく変化していないことから, ベースとなる 17Co へのグラファイトの添加は As-built 材の各相の割合に影響は確認されなかった. 一方で, Fig. 4-5(b) に示すように, 熱処理した 17Co および 17Co-0.14Gr. では, W_3Co_3C 相のピークが検出され, 17Co-0.28Gr. と 17Co-0.56Gr. では, W_3Co_3C 相のピークは確認されなかった. よって, ベースとなる 17Co へのグラファイトの添加は, 熱処理後の構成相に影響を与えることが明らかになった.

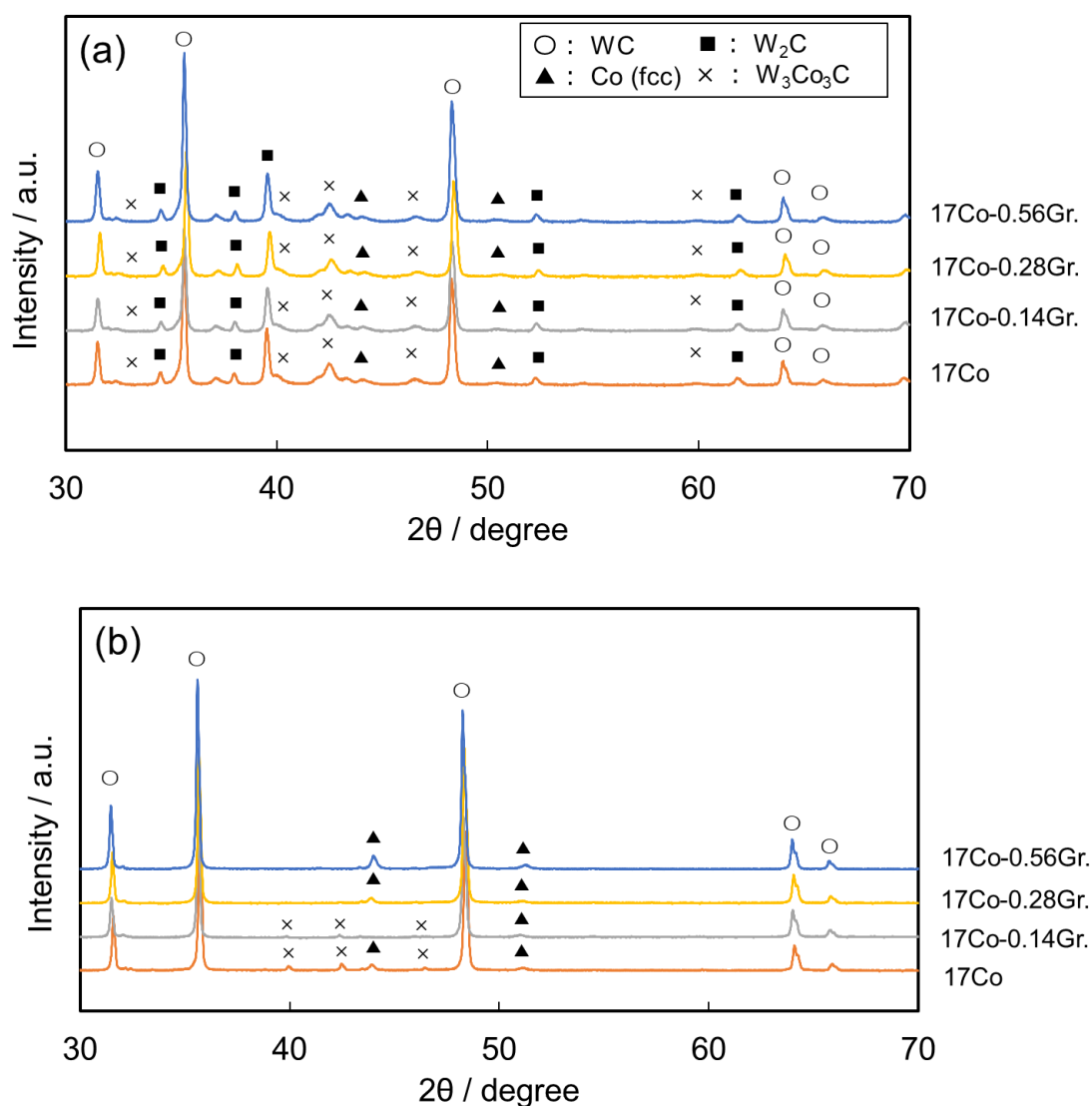


Fig.4-5 XRD profiles of (a) as-built and (b) heat-treated samples.

Fig. 4-6 は、熱処理した 17Co, 17Co-0.14Gr., 17Co-0.28Gr. と 17Co-0.56Gr. の SEM 像と W および Co の EDS 元素マップである。熱処理した 17Co-0.28Gr. と 17Co-0.56Gr. では、W と Co が分かれて分布しており、WC と Co から形成されていることが分かる。しかし、17Co と 17Co-0.14Gr. では、白抜きの矢印で示すように、W と Co の両方の元素を含む相が観察された。XRD プロファイルから、熱処理した 17Co と 17Co-0.14Gr. には W_3Co_3C が存在するため (Fig. 4-5), 1380 °C で熱処理を施しても、WC-17mass%Co の積層造形体は熱処理後も W_3Co_3C が残存する。一方、粉末にグラファイトを 0.28mass% 以上添加することで、 W_3Co_3C 相の形成を防ぐことが分かった (17Co-0.28Gr. 17Co-0.56Gr.)。

WC, Co, W_3Co_3C の面積率を EDS の元素マップから画像解析にて算出し、その結果を Table 4-5 に示す。熱処理後の 17Co では、約 12% の W_3Co_3C が含まれていた。グラファイトを添加することにより、 W_3Co_3C の面積率が減少し、WC と Co が増加した。なお、熱処理後の 17Co-0.28Gr. および 17Co-0.56Gr. からは W_3Co_3C は確認されなかった。本章の造形条件下においては、グラファイト添加量が 0.28mass% 以上で W_3Co_3C の脆性相形成が抑制されることが明らかになった。

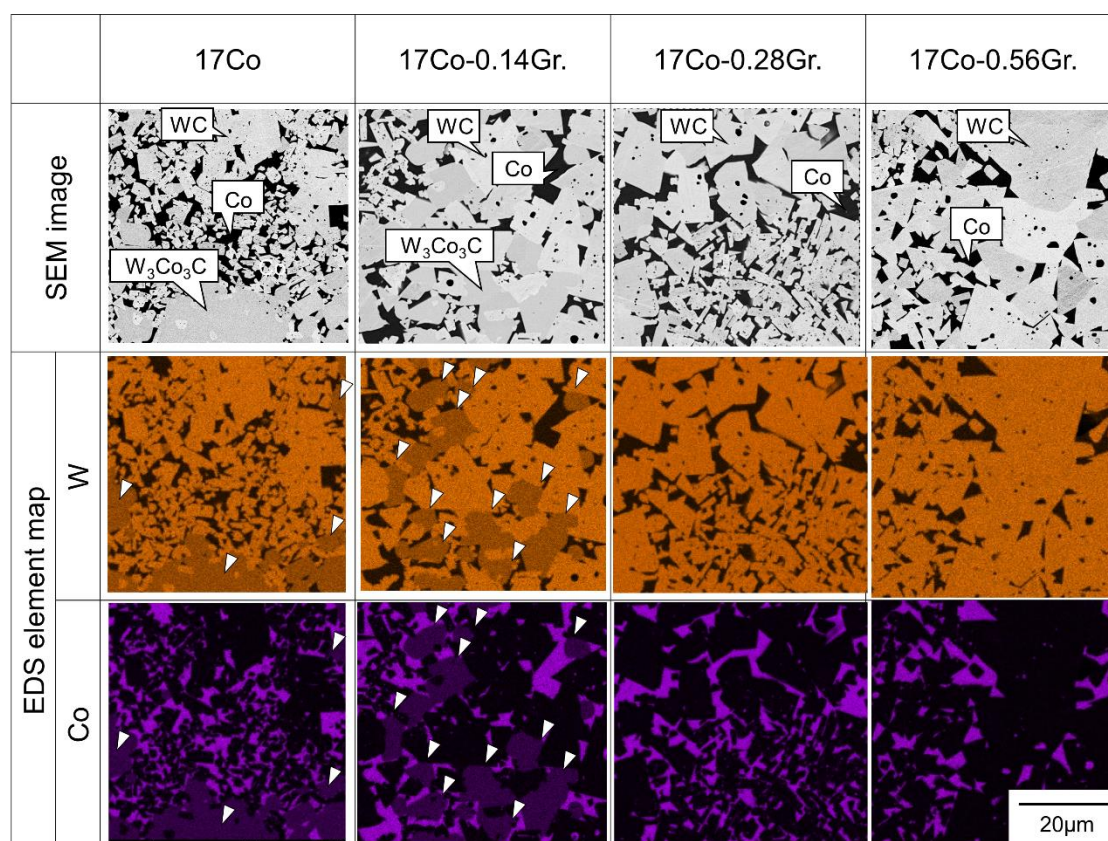


Fig. 4-6 SEM images and EDS element maps of Co and W for heat-treated 17Co, 17Co-0.14Gr., 17Co-0.26Gr. and 17Co-0.56Gr. samples.

Table 4-5 Measured area fractions of WC, W, Co, and W + Co detected regions in the EDS element maps in Fig. 4-6.

Sample	Area fraction (%)		
	WC phase	W ₃ Co ₃ C phase	Co phase
	(W-enriched region)	(W and Co-enriched region)	(Co-enriched region)
17Co	74.8	11.9	13.3
17Co-0.14Gr.	75.7	11.4	12.9
17Co-0.28Gr.	79.1	5.4	15.5
17Co-0.56Gr.	79.1	0.0	20.9

熱処理によって積層造形体の組織が均質化した理由と、熱処理後の 17Co に W₃Co₃C が残存した理由を明らかにするために、既報の熱力学データベース[11]を用い、Table 4-3 で示される粉末及び積層造形体の化学成分から、C-Co-W 三元系の熱力学的平衡計算を行った。Fig. 4-7(a)は、C-Co-W 三元系平衡状態図の 1380°Cにおける等温断面図を示したものである。Fig. 4-7(b)では、Fig. 4-7(a)の赤線で示した領域を拡大し、本章にて使用した粉末及び As-built の組成をプロットした。17Co, 17Co-0.14Gr.の粉末は灰色の破線に近く、これは C/W モル比が 1 であることを示している。一方で、17Co-0.28Gr.および 17Co-0.56Gr.の粉末組成は、C/W 比が 1 よりも大きい。

一方,As-built 材は、レーザ照射により Co と C が気化して減少することで、W リッチな方向に化学成分がシフトしている (Fig. 4-7(b)の矢印で示す) [13, 14]。17Co-0.28Gr., 17Co-0.56Gr は、1380°Cで液相の Co と固相の WC の二相領域に位置しており、As-built 材に存在する W₃Co₃C が熱処理温度において分解することを示唆する。熱処理で Co が融解して生じる液相は、As-built 材で確認されたクラックや気孔に流れて浸入することで密度が向上する。これは、第 3 章にて述べた熱処理時のクラックの消失と、クラック内に Co (1380°Cの液相に相当) が存在するという実験的証拠によって裏付けられている。一方で、17Co, 17Co-0.14Gr. は液相と固相の WC および W₃Co₃C の三相領域に位置している。すなわち、As-built 材に存在する W₃Co₃C は熱処理温度においても安定であることを示す。

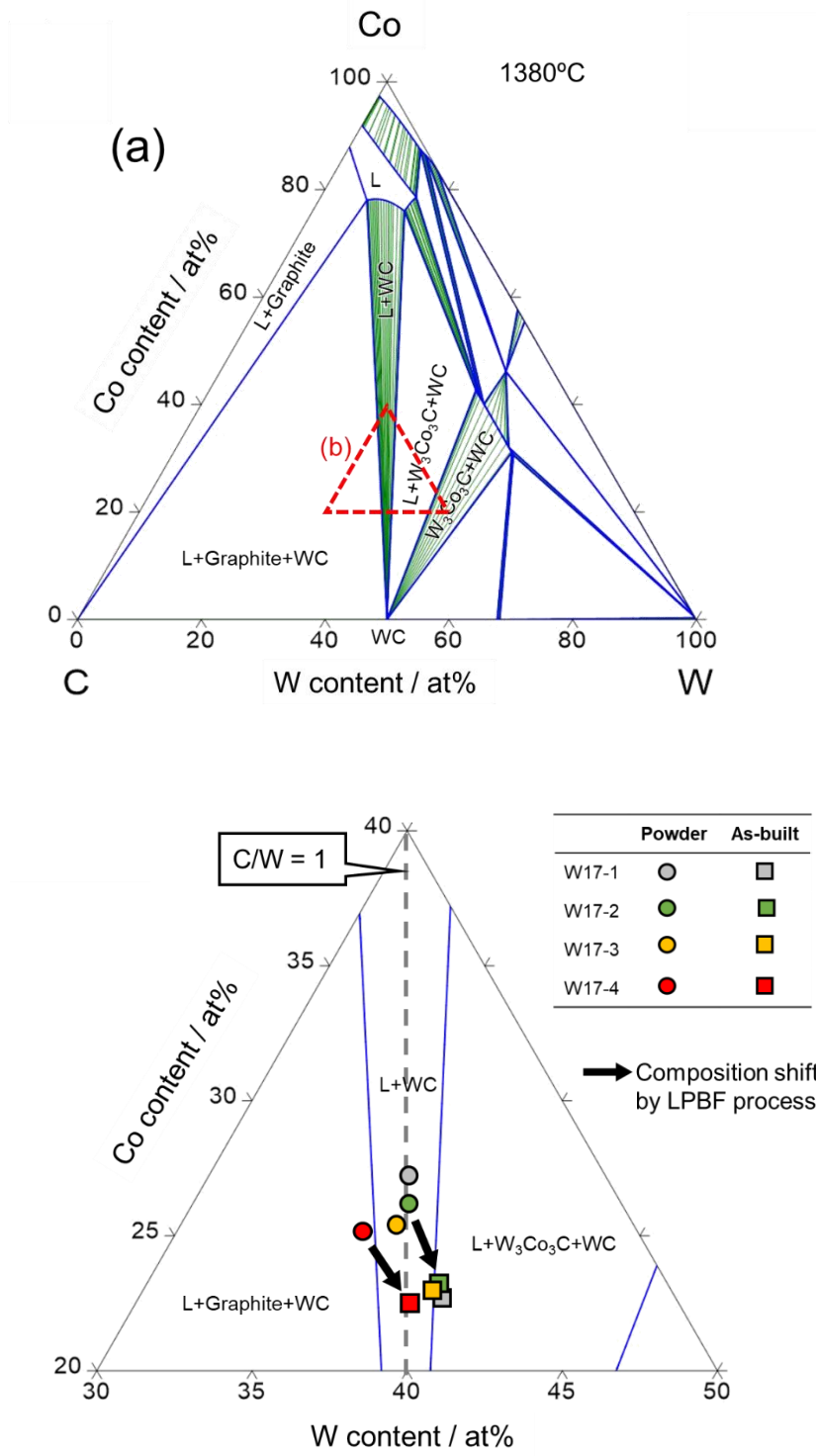


Fig. 4-7 The equilibrium phase diagrams of the C-Co-W ternary system. (a) Overall and (b) local isothermal sections at 1380 °C. Local isothermal sections show the (b) broken triangle region indicated in (a). The compositions of the raw powders and as-built samples are presented in (b). The broken line in (b) indicates the composition of C/W molar ratio = 1.

Fig.4-8 は、W-36.6Co(at%)の垂直断面図である。17Co の熱処理後の化学組成は、1380 °Cで液相+WC+W₃Co₃Cの三相領域に位置しており、W₃Co₃C, WC および液相が平衡として安定して存在していることがわかる。冷却後にコバルトが濃化した液相が凝固し、Co (fcc)相を形成することで、W₃Co₃C, WC, Co の三相組織となることが予測される。これは XRD プロファイルや EDS の元素マッピングの結果と一致している。冷却後の 17Co では、Fig. 4-5 及び Fig.4-6 に示すように、WC+Co+W₃Co₃C の 3 相の微細構造が形成される。また、17Co-0.56Gr.の As-built 材の化学組成は 1380 °Cで液相+WC の二相領域にシフトしている。これは実験結果とも対応する。

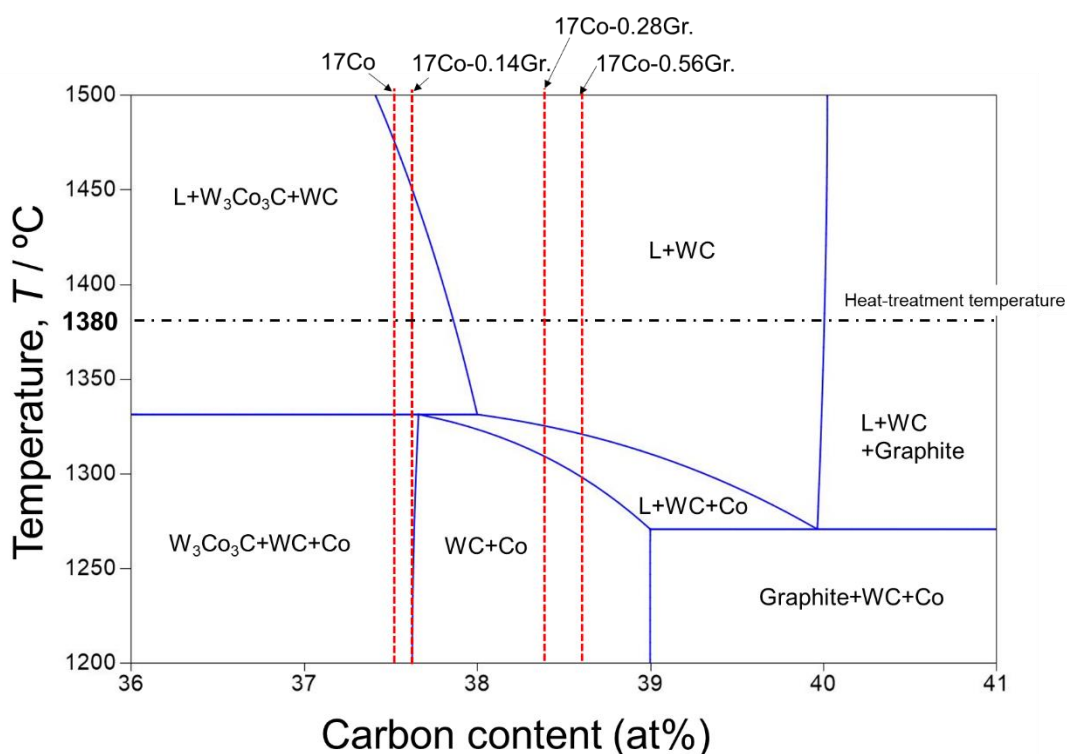


Fig. 4-8 Vertical sections at W-36.6Co (at%) in the equilibrium phase diagram for the C-Co-W ternary system. The compositions of the as-built 17Co, and 17Co-0.56Gr. samples are shown in the vertical dashed lines. The horizontal dashed line indicates the heat treatment temperature.

Fig. 4-7(b)より、WC の割合が高いほど、液相+WC の二相領域が小さくなることが示されている。これは Co リッチな液相が化学量論的組成の WC と平衡しているためである。このことは、WC の体積分率が高い (W と C の含有量が多い) 複合粉体では、化学組成の変化に敏感な相領域 (液相+WC および、液相+WC+W₃Co₃C) であることを示唆している。

As-built 材の化学成分は、レーザ照射により Co と C が蒸発することで変化している。こ

の成分変化から計算して粉末の化学組成を変更することにより、熱処理後に WC-Co 二相組織を得ることができることが明らかとなった。17Co-0.56Gr.粉末は、グラファイト粉末の添加により炭素量が過剰となったが、As-built 材の C/W モル比は約 1 であり (Fig. 4-7(b))、1380°Cの熱処理後に WC-Co 二相組織が得られた。これらの結果から、粉末の化学組成の最適化は、熱処理後の WC-17mass%Co 積層造形体の組織を制御するのに有効であることが明らかとなった。レーザ照射条件によって化学成分の変化量が異なることが考えられるため、LPBF 法で得られる超硬合金積層造形体の微細構造をさらに制御するためには、粉末の化学成分とレーザ照射条件の影響を系統的に調べる必要がある。

4.3.2 As-built 材と熱処理材の超硬積層造形体のビッカース硬度

Fig. 4-9(a)は、As-built 材と熱処理材のビッカース硬度を示している。As-built 材の平均硬度は約 1000HV であった。17Co, 17Co-0.14Gr., 17Co-0.28Gr., 17Co-0.56Gr.は、熱処理により平均硬度が若干向上した。熱処理後の 17Co の硬度は約 1200HV であり、17Co-0.56Gr.は約 1000HV であった。ベースとなる 17Co にグラファイトを添加すると、熱処理後の積層造形体の硬度は低下した。また、熱処理後の積層造形体の硬度は、従来の粉末冶金法で製造された超硬合金の硬度 (約 1600HV) よりも低かった[15]。また、熱処理した積層造形体の硬度のばらつきは、As-built 材よりも小さかった。これは、As-built 材には WC 分解領域と非 WC 分解領域の二つの異なる組織形態が含まれており、硬度のばらつきの原因になっていると考えられる。

Fig. 4-9(b)は、全ての As-built 積層造形体の WC 分解領域と非 WC 分解領域のビッカース硬度を示している。WC 分解領域の硬度は非 WC 分解領域よりも低く、その結果、Fig. 4-9(a)に示すように、ビッカース硬さのばらつきが大きくなっている。熱処理した試料では、組織が均質化しているため (Fig. 4-4)、ビッカース硬度のばらつきが小さくなっている。

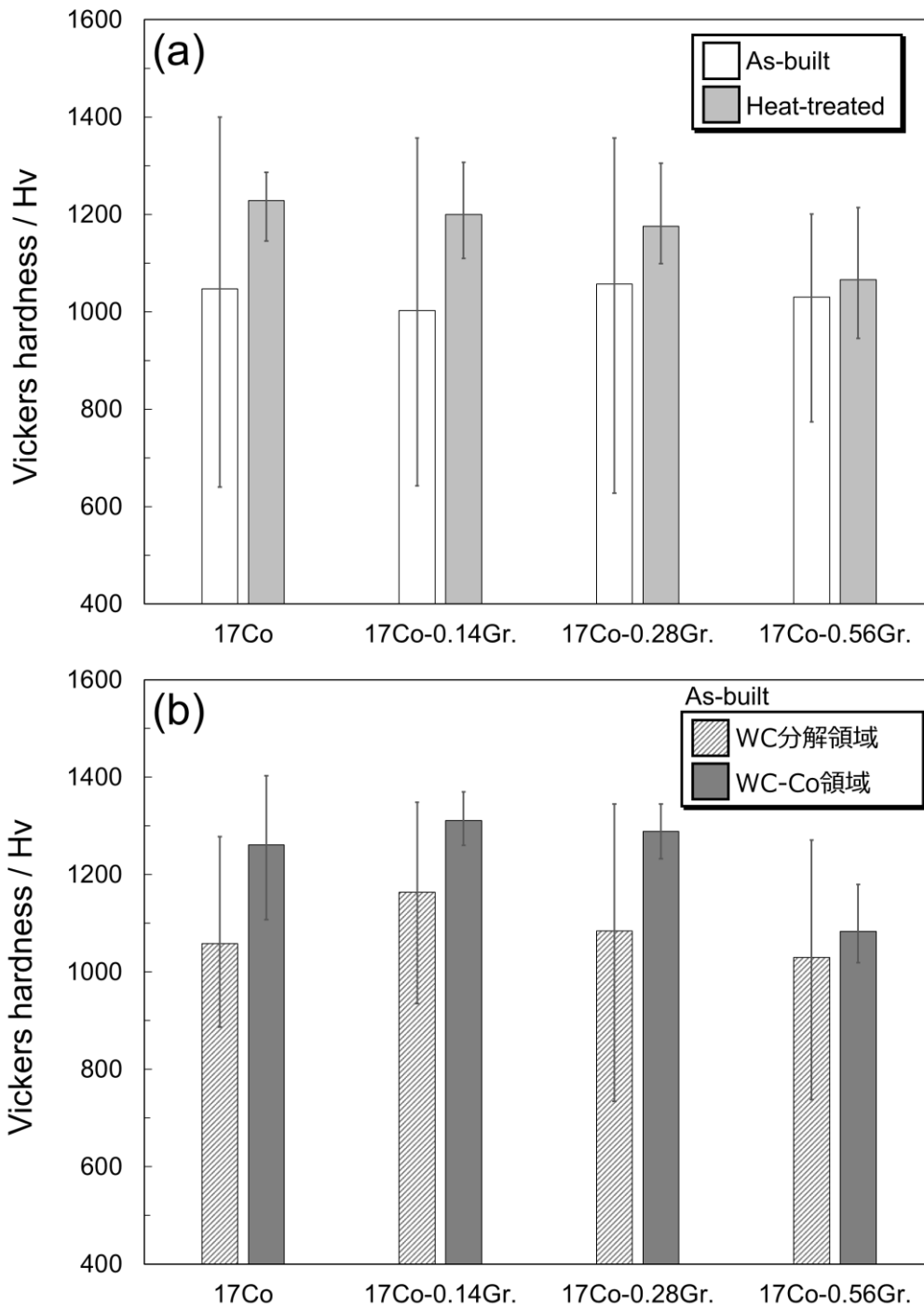


Fig. 4-9 (a) Vickers hardness of the as-built and heat-treated samples. (b) Vickers hardness measured in the WC decomposition region and WC-Co region in the as-built samples.

Fig. 4-10(a)~(c)は、熱処理後の 17Co の WC, Co, W₃Co₃C のビッカース圧痕の光学顕微鏡写真をそれぞれ示したものである。Fig. 4-9(d)は各相のビッカース硬さを示す。W₃Co₃C のビッカース硬度は WC よりも低い Co の約 3 倍であることが分かった。

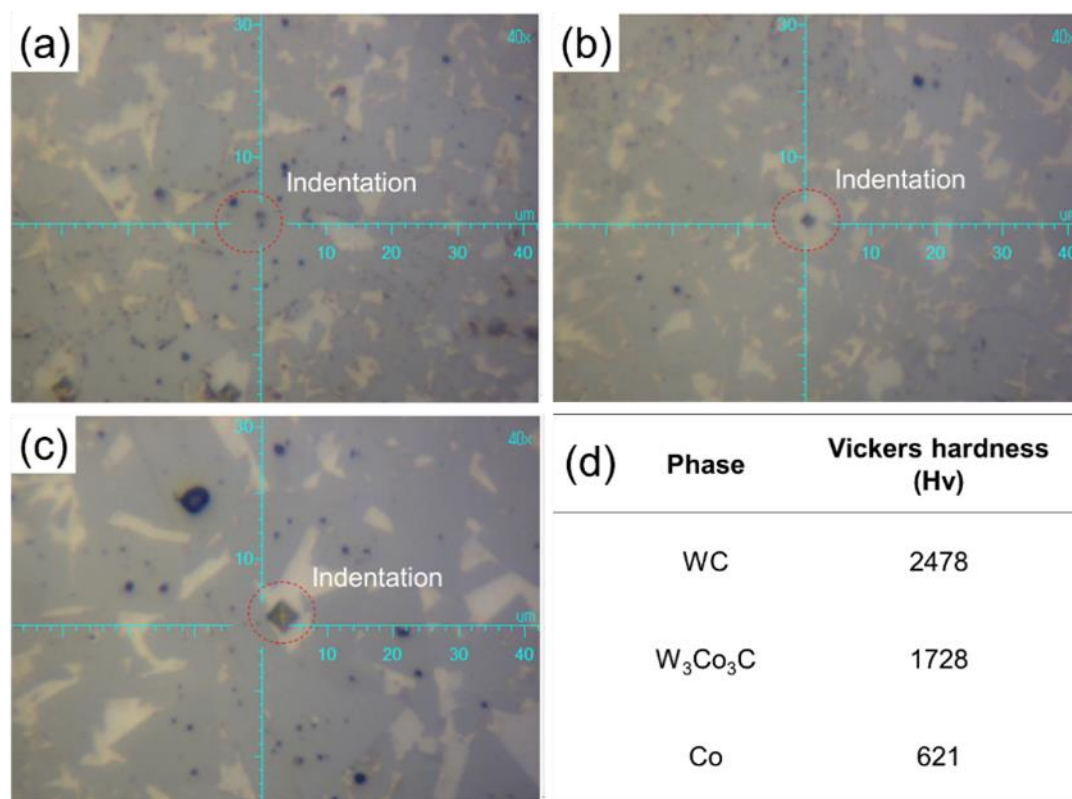


Fig. 4-10 Optical micrographs showing the indentation in (a) WC, (b) W₃Co₃C, and (c) Co phases; and (d) the Vickers hardness of each phase in the heat-treated 17Co sample.

以下に、熱処理後の積層造形体におけるビッカース硬度の変化について述べる。超硬合金の硬さは、WC の割合が増加するにつれて上昇することが知られている[16]。Fig.4-11(a)は、熱処理後のビッカース硬さを Table 4-4 に示される WC 面積率をプロットとして示したものである。ビッカース硬度と WC 面積率の間には明確な相関関係は見られない。ビッカース硬度の変化は、WC の面積率だけではなく、WC 粒子径が大きく影響することが知られている[16]。Fig. 4-4 に示すように、熱処理後の WC 粒径は原料 WC (直径=1.5 μ m) から大きく成長している。熱処理後の積層造形体の WC 粒度分布は、本章で使用した 4 組成の粉末間で大きな差は見られなかったが、ビッカース硬度は大きく変化している。したがって、今回の結果からは、ビッカース硬度に対する WC 粒径の影響を論じることは困難である。

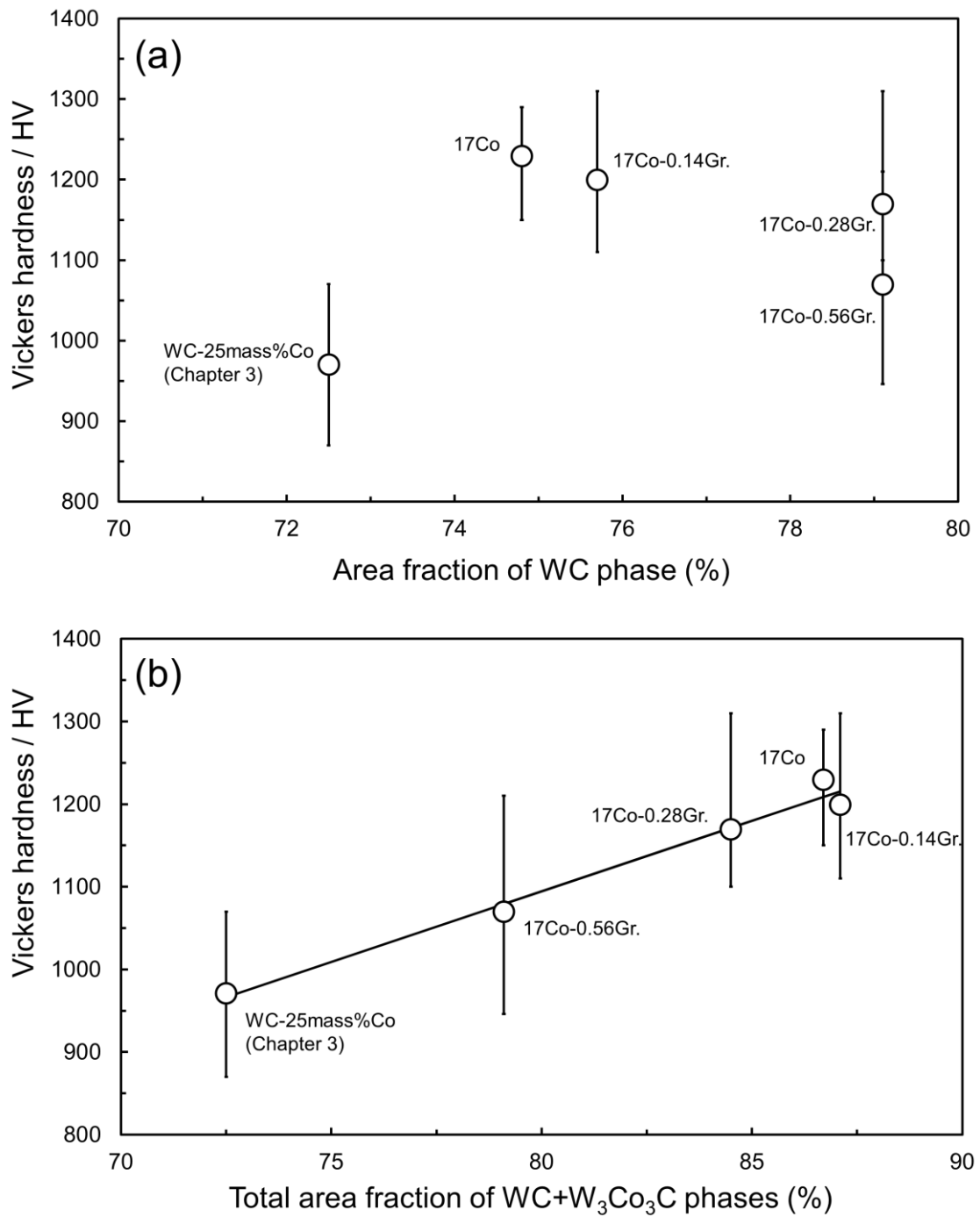


Fig. 4-11 Change in Vickers hardness of the heat-treated samples with the area fractions of the (a) WC phase and (b) WC + W₃Co₃C phases listed in Table 4-4.

ここで、熱処理した 17Co, 17Co-0.14Gr.には W₃Co₃C が含まれており (Fig. 4-5, Fig. 4-6, Table 4-4), Co よりも高い硬度を示している。そのため、W₃Co₃C も硬度の変化に寄与していると考えられる。Fig. 4-11(b)では、ビッカース硬度と WC+W₃Co₃C の総面積率をプロットし

た. ビッカース硬度は面積率の増加とともにほぼ直線的に増加した. WC+W₃Co₃C の総面積率の増加は, Co の面積率の減少に対応している. このように, ビッカース硬度は Co の面積率の減少および WC+W₃Co₃C の面積率の増加に伴って増加していることが明らかとなった.

ビッカース硬度が低く, Co の面積率が高い WC-Co 二相の微細構造を持つ熱処理後の 17Co-0.28Gr.と 17Co-0.56Gr.は, W₃Co₃C が超硬合金の靱性を劣化させるため, 17Co および 17Co-0.14Gr.よりも高い破壊靱性と耐欠損性を有していると予想される[17]. 構成相と靱性の関係については, 今後の研究で調査する予定である. ここで, 熱処理後の 17Co-0.56Gr.のビッカース硬度は, 従来の粉末冶金法で製造された超硬合金よりも低く, WC-17mass%Co のビッカース硬度は, 約 1600HV (KMS, Kennametal) と報告されている[18]. これは, WC 粒子が粗大化していることに起因すると考えられ, 従来製法で作製された均一な WC サイズ分布で, 平均 WC 粒子径は約 1 μ m と微細である[19]. LPBF を用いた超硬合金の機械的特性を向上させるためには, 微細構造を均質化するための熱処理だけでなく, WC 粒子の粗大化を防止する方法を検討する必要がある.

4.4 まとめ

本章では, LPBF 法で作製した WC-17mass%Co 超硬合金から WC-Co 二相組織を得るための熱処理に着目し, 炭素量が異なる粉末を用いて造形を行い, 1380°Cで熱処理を行った. SEM, EDS, XRD 分析に基づく組織解析を行い, その組織形成過程を C-Co-W 系計算状態図に基づき考察した. また, 熱処理や粉末組成によるビッカース硬度への影響についても調査した. 結論を以下にまとめる.

- (1) WC-25mass%Co の積層造形体同様に, As-built 材の組織には気孔やクラックが多く確認された. 全ての積層造形体には 2 種類の領域から構成されていた. WC 分解領域は, W₂C と W₃Co₃C を含み, 多くの球状の気孔が存在する. WC-Co 領域は WC と Co で形成されている.
- (2) As-built 材で確認される多くの気孔は熱処理によって減少した. 特に, 17Co の気孔率は 1.0%と最も低かった. WC-17Co にグラファイトを 0.28%以上添加した複合粉末にて得られた積層造形体は, 1380 °Cで液相+WC の領域に位置し, 冷却後に WC-Co 二相の微細構造が得られたが, 熱処理による WC 粒子径の成長が確認された.
- (3) As-built 材のビッカース硬度は, 粉末の炭素量によらず変化しなかった. 熱処理によって硬度は向上するが, 炭素量の増加に伴い硬度は低下した. 熱処理材のビッカース硬度は, 軟質な Co と硬質な WC と W₃Co₃C の割合に起因することが明らかになった.
- (4) 熱処理された積層造形体のビッカース硬度は, 従来の粉末冶金法で製造される超

硬合金よりも低く, WC 粒子径の粗大化が大きな要因であり, WC の粗大化を防止する方法を確立する必要がある.

4.5 参考文献

- [1] D.Bricín, M. Ackermann, Z. Jansa, D. Kubátová, A. Kříž, Z. Špirit, J. Šafka. Development of the Structure of Cemented Carbides during Their Processing by SLM and HIP. *Metals*.
- [2] J. Agyapong, A. Czekanski, S. B. Yiadom. Effect of heat treatment on microstructural evolution and properties of cemented carbides (WC-17Co) reinforced with 3% volume hexagonal-boron nitride (h-BN) and processed by selective laser sintering (SLS). *Mater Charact.* 174 (2021) 110968.
- [3] S. Fries, A. Kaletsch, M. B. Wilms, Ch. Broeckmann. Additive Manufacturing of WC-Co Hard Metals Using Laser Powder Bed Fusion. *Process Engineering, DKG 98* (2021) No. 5-6.
- [4] H. Ibe, Y. Kato, J. Yamada, M. Kato, A. Suzuki, N. Takata et al. Formation process of microstructure in laser powder bed fusion with WC cemented carbide powder. *J Jpn Soc Powder Powder Metall.* 67 (2020) 313–319.
- [5] J.M. Sánchez, A. Ordóñez, R. González. HIP after sintering of ultrafine WC–Co hard metals. *Int. J. Refract. Hard Met.* 23 (2005) 193–198.
- [6] J. Schuster, E. Rudy, H. Nowotny. Die MoC-Phase mit WC-Struktur. *Monatshefte Fuer Chemie.* 107 (1976) 1167–1176.
- [7] L.N. Burtorina, Z.G. Pinsker. Electron-Diffraction Study of W₂C. *Soviet Physics-Crystallography, Translated from Kristallografiya.* 5 (1960) 560–563.
- [8] M.H. Gerss, W. Jeitschko. The crystal structures of ternary actinoid iron (cobalt, nickel) carbide with composition 1:1:2. *Material Research Bulletin.* 21 (1986) 209–216.
- [9] G.I. Kulesko, A.L. Seryugin. Geometrical shape of martensitic plates in cobalt. *Physics of Metals and Metallography, Translated from Fizika Metallov, Metallovedenie.* 26 (2) (1968) 140–143.
- [10] F. B. Thompson. *Mem. Geol. Soc. Am.* 85 (1962) 23.
- [11] A.F. Guillermet. Thermodynamic Properties of the Co-W-C system. *Metall. Trans. A* 20A (1989) 935-956.
- [12] F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima. Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes by Laser Vaporization and Its Dynamic Process. *The Review of Laser Engineering Japan,* 28 (2000)6 342–347.
- [13] A. Domashenkov, A. Borbély, I. Smurov. Structural modifications of WC/Co nanophased and conventional powders processed by selective laser melting. *Mater.*

Manuf. Process 32 No. 1 (2017) 93–100.

- [14] W. D. Schubert, H. Neumeister, G. Kinger, B. Lux. Hardness to toughness relationship of fine-grained hard metals. *Int. J. Refract. Hard Met.* 16 (1998) 133–142.
- [15] Yu. V. Milam, S. Luyckx, IT Northrop. Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC-Co alloys. *Int. J. Refract. Hard Met.* 17 (1999) 39–44.
- [16] H. Saito, A. Iwabuchi, T. Shimizu. Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. *Wear* 261 (2006) 126–132.
- [17] Z. Li, W. Yuan-jie, C. Shu, X. Xiang-jun. Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC–Co cemented carbide. *Int. J. Refract. Hard Met.* 26 (2008) 295–300.
- [18] T. Kresse, D. Meinhard, T. Bernthaler, G. Schneider. Hardness of WC-Co hard metals: Preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling *Int. J. Refract. Hard Met.* 75 (2018) 287–293.
- [19] P. Fan, J. Guo, Z. Z. Fang, P. Prichard. Design of cobalt gradient via controlling carbon content and WC grainsize in liquid-phase-sintered WC-Co composite. *Int. J. Refract. Hard Met.* 27 (2009) 256–260.

第 5 章 WC-17mass%Co 積層造形体の組織と機械的特性に及ぼすレ

ーザ照射条件の影響

5.1 はじめに

第 2 章では, WC-25mass%Co は他の金属積層造形プロセスと同様, 積層造形体は造形条件パラメータの影響を大きく受ける結果が得られている. Fig. 2-4 から, レーザの出力と走査速度は積層造形体の相対密度に影響を与えることが明らかとなっており, 相対密度の低い積層造形体は LPBF プロセス特有の欠陥が材料内部に多数生成され, 機械的性質が大きく損なわれる.

第 3 章と 4 章の結果から, 熱処理によって As-built 材の気孔やクラックが減少し, 脆性相を多く含む WC 分解領域が WC-Co の健全相に変化することが分かり, 機械的特性の向上が確認された. さらに, 第 4 章では造形粉末の炭素量をあらかじめ添加して増加させることで, 熱処理後の W_3Co_3C の脆性相の形成が抑制されることが明らかになっている. しかし, ビッカース硬度は従来の粉末冶金法で製造された WC-17mass%Co と比べると劣っている. これは WC 粒子径が大きく成長しているためであり, 熱処理材の硬度や抗折力を高めるためには, WC 粒子径を小さくすることが重要となる.

第 2 章や第 4 章より, As-built 材において WC-Co 領域の WC は出発原料の WC 粒子径から大きく粗大化している. その後の熱処理においても, WC 分解領域が WC-Co の健全相へ移行する過程において WC 粒子は出発原料よりも大きく粗大化した. 従来の粉末冶金法においては, TiC, VC, NbC, Cr_3C_2 などの炭化物に代表される粒成長抑制剤を添加することが有効とされている [1-3]. しかし, LPBF 法では粒成長抑制剤が添加された WC-Co でも WC は大きく粒成長しており, 効果はほとんど確認されない. そのため, 依然, LPBF 法で作製された造形体の機械的強度は従来材と比べて劣っている. [4,5]

第 2 章から第 4 章にて得られた結果から, 積層造形体の機械的強度を向上させるためには, LPBF プロセスとその後の熱処理で WC を粗大化させないことを検討することが必要であると考えられる. 特に, LPBF プロセスでは, 出発原料と同等の WC 粒子径で造形可能なレーザー照射条件を探索することが重要となる. また, As-built 材の WC 分解領域は, その後の熱処理で粗大な WC が形成されることから, As-built 材に WC 分解領域が存在しない, あるいは少なくすることを検討する必要がある.

本章では, LPBF 法におけるレーザー照射条件 (レーザー出力 P と走査速度 v) と造形性 (造形可否) 及び気孔率, WC 分解領域面積率の関係を調査した. As-built と HIP 処理後の積層造形体の微視組織観察と WC 粒子径と結晶構造の調査を行い, WC 粒子成長が抑制できる条

件の探索と積層造形体の機械的特性の向上について検討する。

5.2 実験方法

5.2.1 造形用粉末

造形用粉末は、第4章で用いた「17Co-0.28Gr.」を使用した。積層造形体の熱処理後の気孔率が低く、 W_3Co_3C を形成しなかったことから、抗折力などの機械的強度の向上が期待される粉末である。粉末の特性を Table 5-1 に示す。

Table 5-1 Powder data sheet of “17Co-0.28Gr.” provided by FUJIMI INCORPORATED.

Particle size Dv 10% [μm]	10.4
Particle size Dv 50% [μm]	16.1
Particle size Dv 90% [μm]	24.7
WC grain size [μm]	1.5
Apparent density [g/cm^3]	4.9
W [mass%]	77.7
Co [mass%]	17.2
C [mass%]	5.22

5.2.2 LPBF 造形装置・造形条件および熱処理方法

レーザー粉末積層造形装置は、第2章で述べた造形装置を用いた。本章におけるレーザー照射条件を Table 5-2 および Fig. 5-1 に示す。造形条件は、第2章の WC-25mass%Co の造形性についての結果 (Fig. 2-4) から、良好な造形性を示した領域を中心にレーザー出力と走査速度を変化させた。尚、他の造形条件や造形環境は第2章と同様である。Fig. 5-1 に示している灰色に塗られた箇所は、第2章の WC-25mass%Co で造形物が得られなかった領域である。

熱処理は、第3章で得られた結果から、 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度にて 1380°C で12時間保持した後、15時間で常温まで降温した。この条件下では、Coの液相焼結現象が起こり、非平衡状態となっている As-built の微細構造が均質化し、クラックと気孔が減少するが、第4章の結果から熱処理後の積層造形体には1~2%の気孔が存在しているため、熱間静水圧プレス (hot isostatic pressing; HIP) 処理を実施することで、積層造形体のさらなる緻密化を試みた。HIP 処理装置は SYSTEM20J (Kobe Steel, Ltd., Hyogo, Japan)。HIP 処理の条件は気孔の

消滅に効果があるとされている 100MPa (Ar 雰囲気) の圧力にて, 1350°C の 4 時間保持にて処理を行った[6].

Table 5-2 Laser irradiation condition by ProX200 (3D Systems).

Laser power [W]	35~300
Scan speed [mm/sec]	50~1500
Scan pitch [mm]	0.1
Layer Thickness [mm]	0.03
Laser spot diameter [mm]	0.1
Atmosphere	Ar
Oxygen concentration [ppm]	500

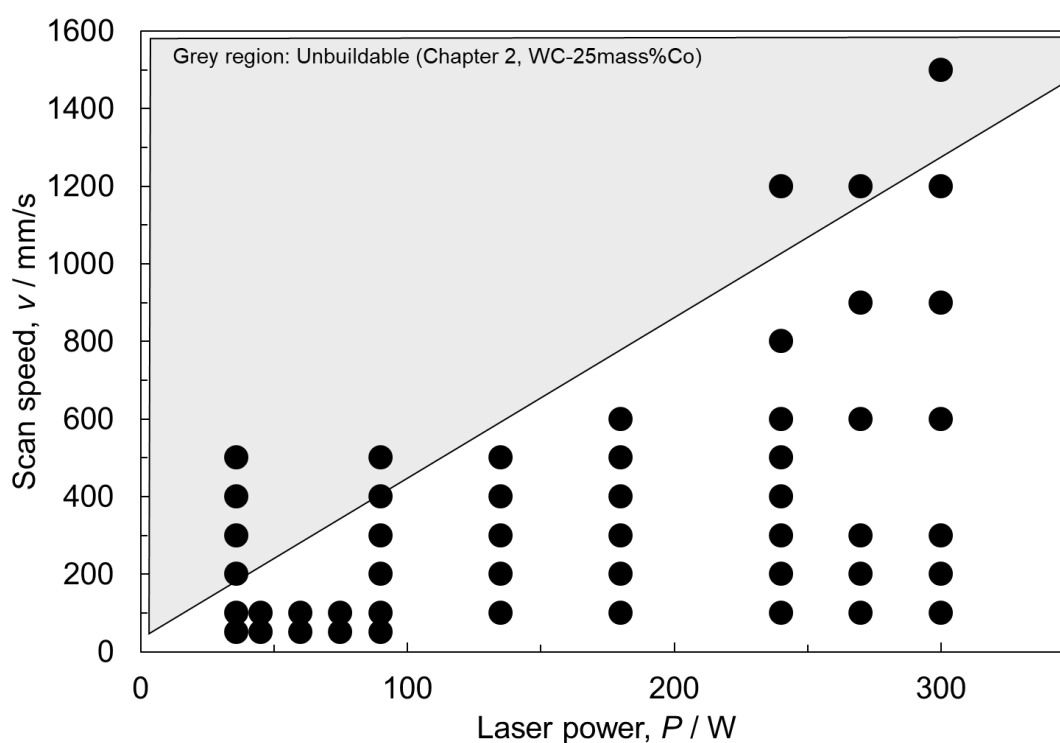


Fig. 5-1 Laser irradiation conditions: laser power P and scanning speed v .

5.2.3 造形物の評価方法

造形された積層造形体を放電加工機にてベースプレートから切り離して, 導電性ベークライトにマウントした. マウントした試料は, ダイヤモンドスラリーで機械的に研磨した後, デジタルマイクロスコープ (VHX-5000, KEYENCE, Itasca, IL, USA) で得られた断面

画像から、画像解析ソフトを用いて積層造形体の気孔率と WC 分解領域の面積率を測定した。SEM は Phenom ProX (Phenom-World, Eindhoven, Netherlands) を用いて、As-built と熱処理した試料の微細構造を 10kV にて観察した。積層造形体の構成相は XRD により解析した。

WC 粒子径 \bar{d}_{WC} は第 1 章で述べた Fullman の式(1)[7] を用いて測定した。f を Co 相の体積率, λ を Co 相の平均自由行程 から求めることができる。

$$\lambda = \left(\frac{2}{3}\right)\{f/(1-f)\} \cdot \bar{d}_{WC} \quad (1)$$

この手法は超硬合金の従来研究において、WC 粒子径の計測に使用されている方法であり、本章では同様の手法で WC 粒子径を測定した。

HIP 処理後の積層造形体の機械的特性を把握するため、ロックウェル硬度 (HRA) と抗折力の測定を実施した。測定は超硬工具協会規格 (CIS) に従って実施した [8,9]。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 WC-17mass%Co のプロセスマップ: 造形性, 気孔率, および WC 分

解領域

Fig. 5-2 に各測定条件において、造形可否の結果をプロットする。造形物が問題無く完了したプロットを「●」で示す。また、造形物が溶融不足で崩壊するなどによって、造形を中止した条件は「-」で示す。造形可否は図中の矢印で示している VED が高くなるに伴って造形性が良い傾向となった。この傾向は第 2 章の WC-25mass%Co の結果と概ね一致するが、WC-17mass%Co の方が造形可能な領域が少なくなっている。

次に、気孔率に対するレーザー出力および走査速度の影響を Fig. 5-3 に示し、WC 分解領域の面積率についての結果を Fig. 5-4 に示す。

Fig. 5-3 から、レーザー出力が高く、走査速度が低い、VED が高くなるに伴って気孔率が低い積層造形体を得られる傾向が得られた。一方、Fig. 5-4 よりレーザー出力 36W の時に走査速度に関係なく WC 分解領域は出現しない条件 (青丸プロット) があることが分かった。レーザー出力が 36W においては、走査速度が 200mm/s 以上では積層造形体を得ることは出来なかったため、実質的に走査速度は 100 mm/s 以下で造形した場合に、WC 分解領域を含まない積層造形体を得ることができる。しかし、気孔率は 40%以上のポーラスな積層造形体になってしまう結果となった。

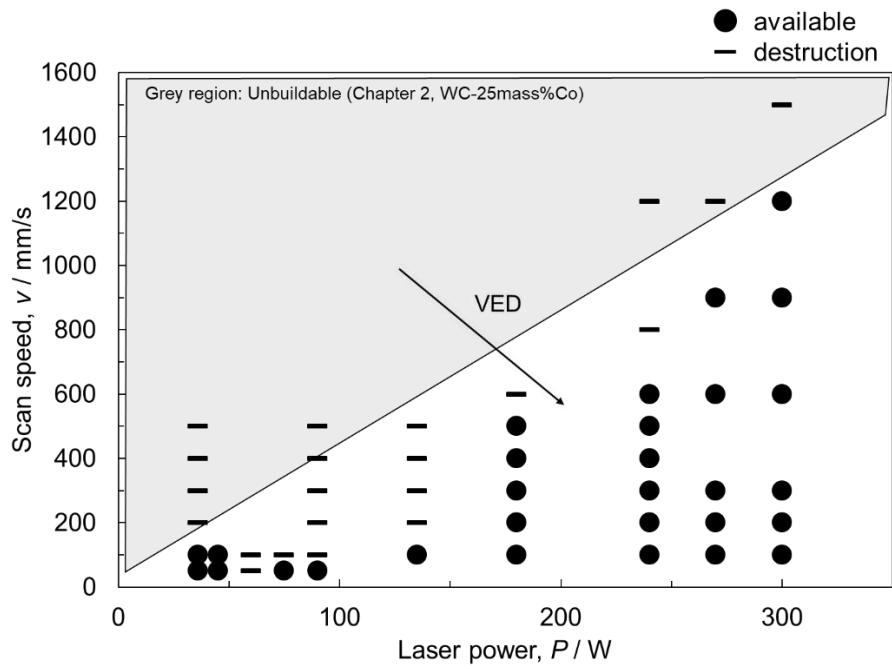


Fig. 5-2 Availability of each condition for LPBF molding depending on laser power P and scan speed v .

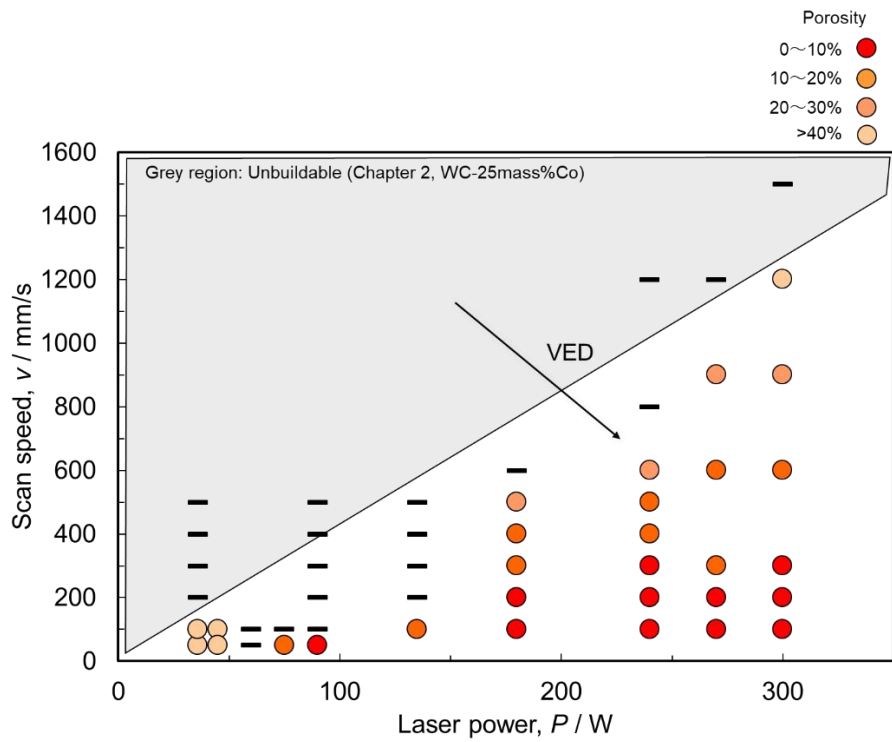


Fig. 5-3 Porosity of each condition for LPBF molding depending on laser power P and scan speed v .

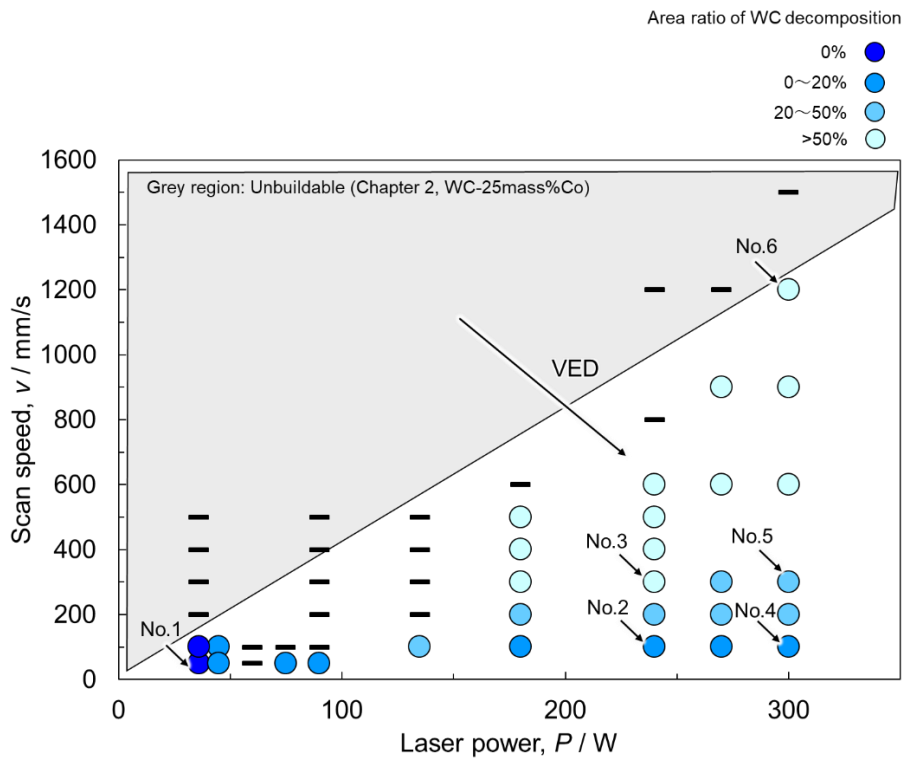


Fig. 5-4 Area ratio of WC decomposition of each condition for LPBF molding depending on laser power P and scan speed v .

Fig. 5-3 から、出力が 100W 以上では気孔率 10%以下の結果が得られる条件 (赤丸プロット) が存在する。一方で、Fig. 5-4 から、WC 分解領域は 20%以下の比較的少ない積層造形体 (水色印) が得られている。Fig. 5-5 に Fig. 5-4 で示されている No.1 から No.6 の条件にて作製した As-built 材のマイクロSCOPE画像を示し、Fig. 5-6 に断面 SEM 像を示す。No.1 では、大きな気孔が確認されるが、WC 分解領域は存在していない。WC 粒子は出発原料の大きさ ($1.5\mu\text{m}$) を維持しており、WC 粒成長は確認されなかった。No.2 および No.4 は気孔率が 0~10%と緻密で、WC 分解領域の面積率が 0~20%と低い積層造形体を得ることができた。しかし、SEM 像からは、粗大化した WC が多く確認され、WC 出発原料の粒子径から大きくなっている。これは、レーザ走査速度が低いことに伴って、気孔率が低くなって緻密な積層造形体が形成されていることが影響していると考えられる。レーザ照射部からの熱移動によって、レーザ照射下部の WC 分解領域に熱が入ることによって WC-Co 相に変化すると予想される。一方で、No.2 と No.3 および、No.4 から No.6 の SEM 像から、レーザの走査速度が高くなることに伴って、積層造形体の気孔率と WC 分解領域の面積率は増加した。レーザ走査速度が高くなると気孔率が高くなることから、レーザ照射部からの熱移動が気孔によって妨げられる。よって、下層に形成された WC 分解領域が加熱されていないため WC-Co 相に変化し難いと予想される。

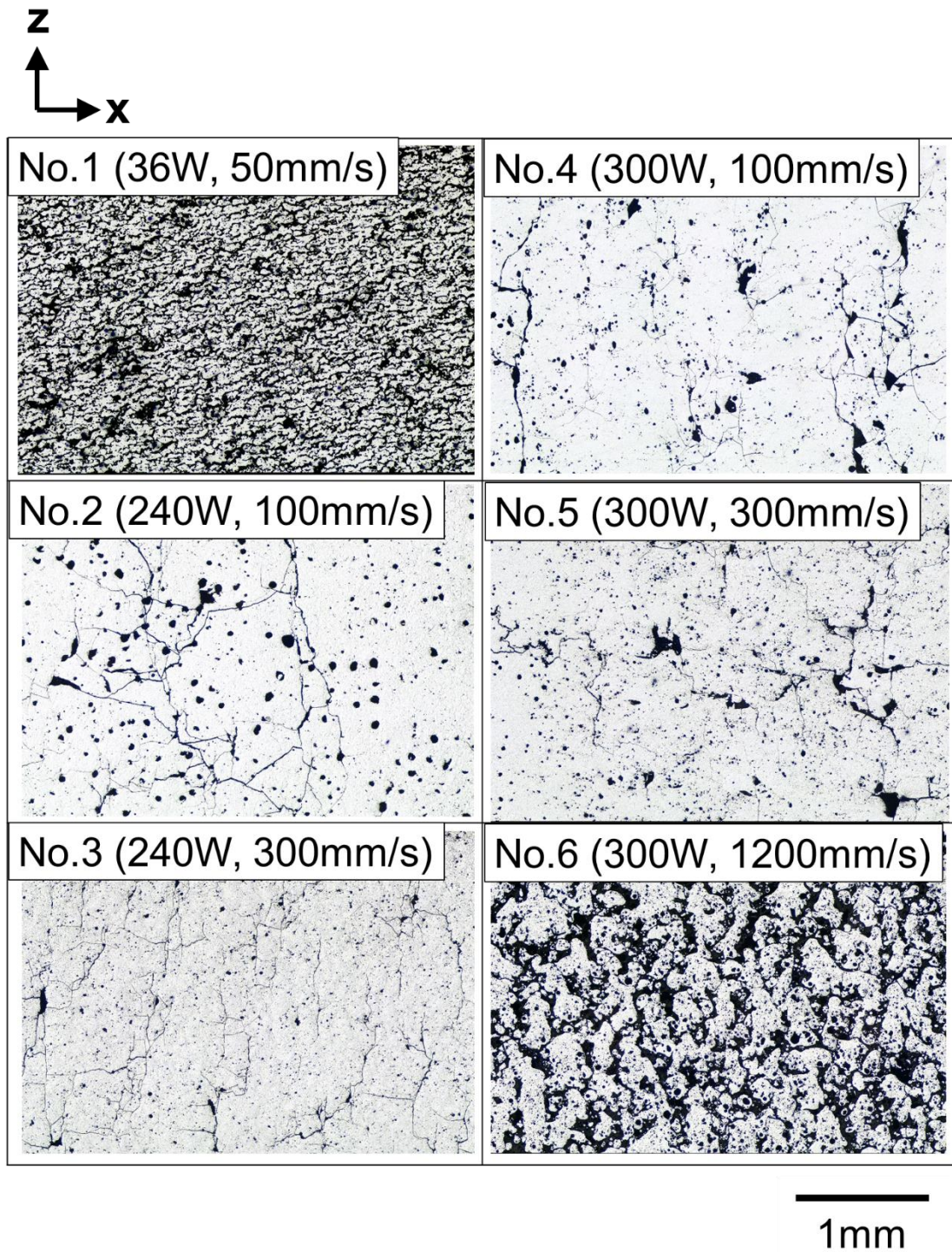


Fig. 5-5 Optical micrographs showing As-built samples microstructure from No.1 to No.6 in Fig. 5-4.

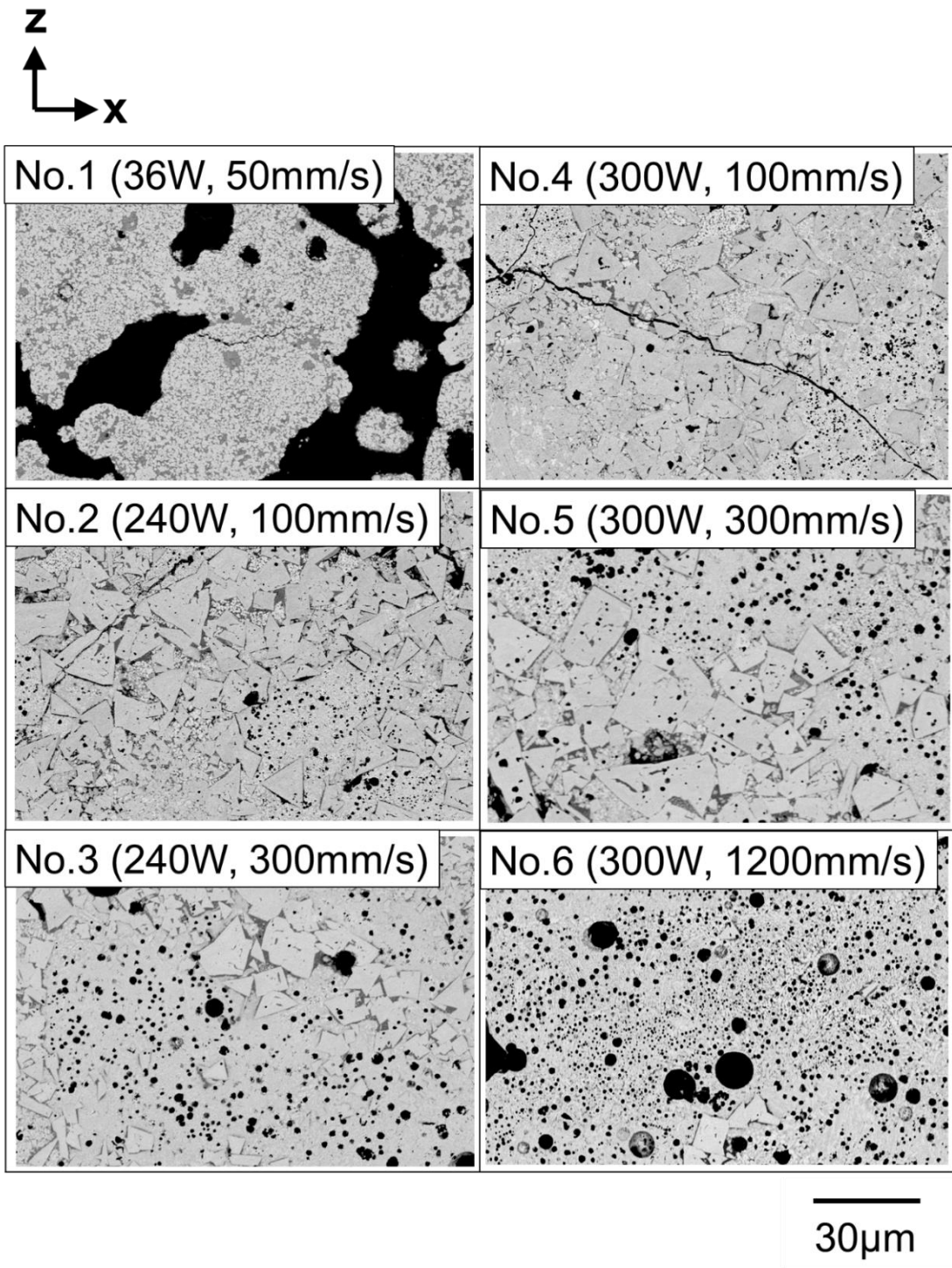


Fig. 5-6 Cross-sectional SEM images showing As-built samples microstructure from No.1 to No.6 in Fig. 5-4.

以下の 3 条件を選定し, As-built および HIP 後の微視組織観察, 結晶構造解析, 機械的特性の評価を実施する.

No.1 : レーザ出力 36W, 走査速度 50mm/s, VED = 240 J/mm³

No.2 : レーザ出力 240W, 走査速度 100mm/s, VED = 800 J/mm³

No.3 : レーザ出力 240W, 走査速度 300mm/s, VED = 267 J/mm³

ここで, No.1 は WC 分解領域が形成されなかったサンプル, No.2 は気孔率が 10%以下かつ, WC 分解領域が 20%以下の領域で作製されたサンプル, No.3 は No.1 と同等の VED であるが, WC 分解領域が形成されたサンプルである. 次項にて, それぞれを比較した結果と考察を述べる.

5.3.2 WC-17mass%Co 積層造形体の組織構造と WC 粒子径

Fig. 5-6 に, As-built と HIP 後の x-z 断面のデジタルマイクロスコープ画像を示し, Table 5-3 に各サンプルの As-built と HIP 処理後の気孔率と HIP 処理による積層造形体の収縮率を示す. 全ての As-built サンプルには気孔 (黒点) が存在しており, 36W, 50mm/s のサンプルが最も気孔率が高い結果となっている. 240W, 300mm/s と 240W, 100mm/s の気孔率はほぼ同等であった. HIP 後は As-built に比べて気孔が少なくなっており, 特に 36W, 50mm/s は最も気孔率が低く, 収縮していることがわかる.

Fig. 5-7 に As-built 材と HIP 処理材の断面 SEM 像を示し, Table 5-4 に WC 粒子径 d_{WC} の測定値を示す. As-built 材における 240W, 300mm/s と 240W, 100mm/s のサンプルは, 第 4 章で述べた WC-17mass%Co の結果とよく一致しており, WC 分解領域と WC-Co 領域の 2 種類の領域が観察される. 一方で, 36W, 50mm/s のサンプルでは WC 分解領域は確認されなかった.

HIP 処理材は 36W, 50mm/s のサンプルにおいて, WC の粒成長は発生しておらず, 出発原料として使用した WC 粒子径 (1.5 μ m) と同等であることが確認された. 一方で, 他の 2 つの試料では WC 粒子は出発原料から大きく成長していることが確認された. 特に, 240W, 100mm/s のサンプルではレーザーの走査速度が遅く, レーザ光で加熱される時間が長いため, WC の粗大化が最も進んだと考えられる. また, WC の粗大化の進行に伴って, WC 分解領域の面積率が減少していると考えられる. 加えて, WC とみられる明るいコントラストの粒子と, 赤丸で示す暗いコントラストの粒子が確認された. 36W, 50mm/s においては, レーザ照射で WC が固相のまま, Co だけが液相となって造形が進んだため, 積層造形体の気孔率が高いと考えられる. しかし, WC が融解しなかったため, WC の粒成長が抑制できたと考えられる.

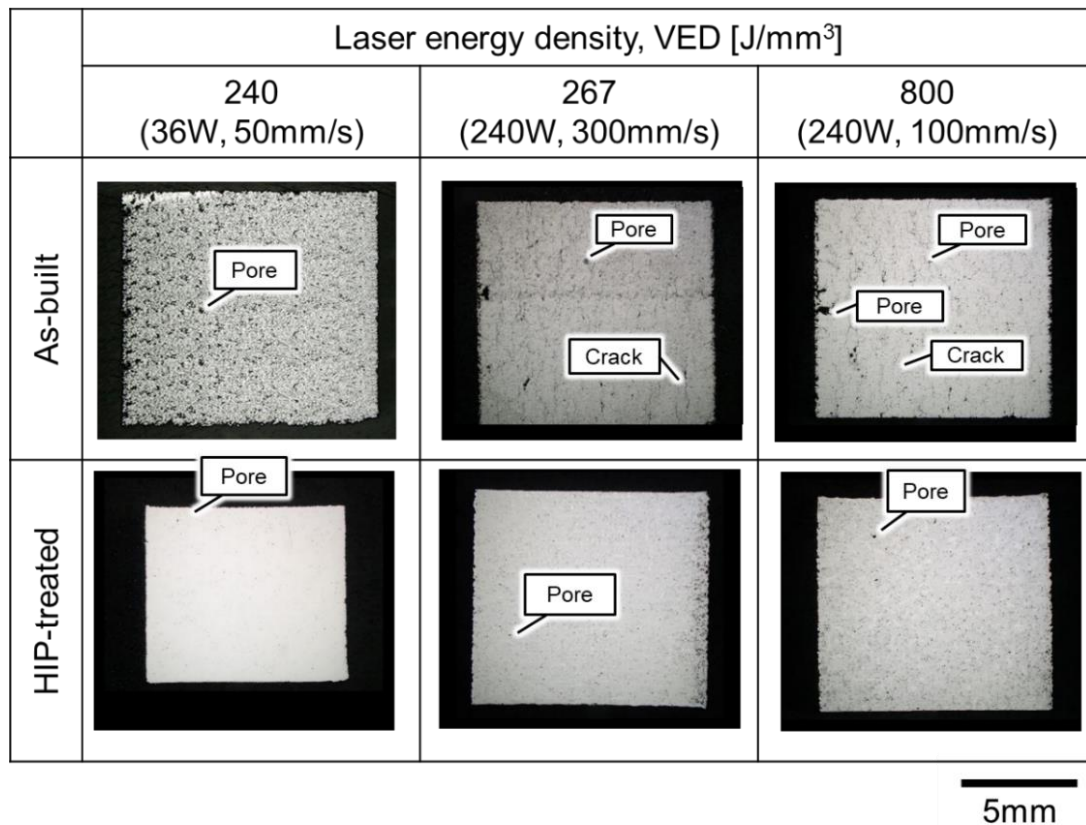


Fig. 5-6 Optical micrographs showing pores and cracks on the x-z cross-sections of As-built and HIP-treated samples.

Table 5-3 The porosity measured by the image analysis of As-built and HIP-treated samples and shrinkage factor.

Laser power [W]	36	240	240
Scan speed [mm/s]	50	300	100
Laser energy density [J/mm^3]	240	267	800
As-built porosity [%]	46.2	2.5	2.0
After HIP porosity [%]	0.01	0.06	0.10
Shrinkage factor	20	2.4	2.1

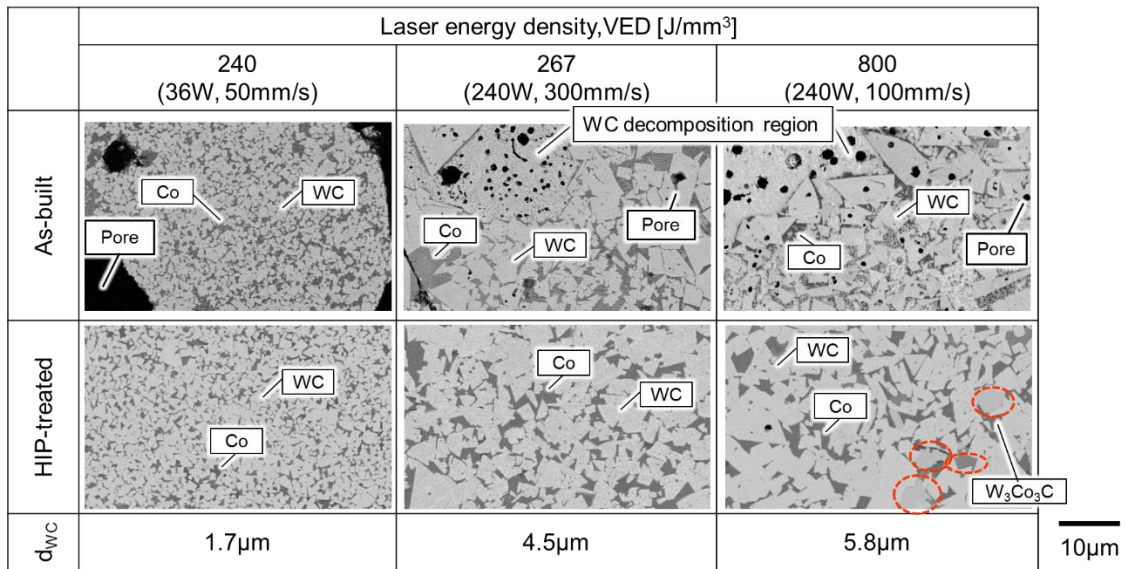


Fig. 5-7 Cross-sectional SEM images showing the microstructure in As-built and HIP-treated samples.

Table 5-4 WC size d_{WC} measured by Fullman's formula [7] and the image analysis of as-built and HIP-treated samples.

Laser power [W]	36	240	240
Scan speed [mm/s]	50	300	100
Laser energy density [J/mm ³]	240	267	800
As-built WC size, \bar{d}_{WC} [μm]	1.6	4.1	5.3
HIP-treated WC size \bar{d}_{WC} [μm%]	1.7	4.5	5.8

Fig. 5-8 に、As-built と熱処理後の XRD プロファイルを示す。As-built 材の 240W, 300mm/s と 240W, 100mm/s では、第 4 章と同様に WC [10], W₂C [11], W₃Co₃C [12], Co (fcc) [13], グラファイト [14] の各相で構成されている。この XRD の相同定の結果から、Fig. 5-7 に確認された暗い粒子は W₃Co₃C であると考えられる。一方で、36W, 50mm/s は WC と Co のみが検出され、W₃Co₃C などの脆性相は検出されなかった。

HIP 後の 240W, 100mm/s のサンプルから W₃Co₃C が形成された理由は、240 W, 100 mm/s の条件下では、レーザ走査速度が低いため、レーザ照射による炭素の揮発量が他の 2

条件より多くなることで、積層造形体の化学成分が WC+Co+W₃Co₃C 相で形成される領域に変化したと考えられる。

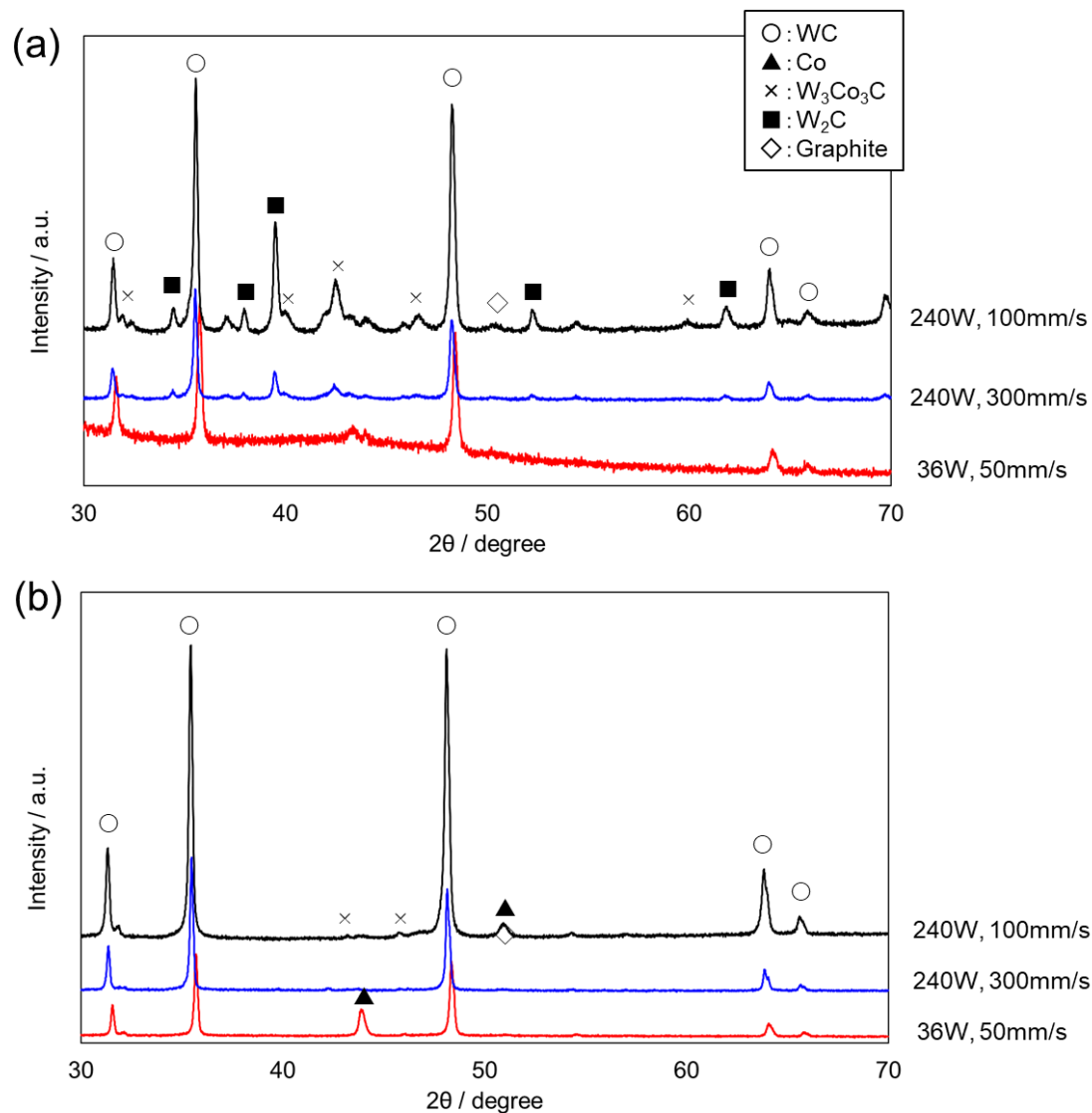


Fig. 5-8 XRD profiles of (a) as-built and (b) HIP-treated samples.

5.3.3 WC-17mass%Co 熱処理材の WC 粒子径と機械的特性

Fig. 5-9 に各積層造形体のロックウェル硬度 (HRA), 抗折力 σ_m と WC 粒子径 \bar{d}_{WC} の関係を示す。HRA および抗折力は \bar{d}_{WC} の増加に伴い低下する傾向にある。これは、従来の粉末冶金法で作製された超硬合金と同様の傾向を示しており [15-17], 機械的特性を向上させるためには、積層造形体の WC 粒子径を小さくすることが有効である

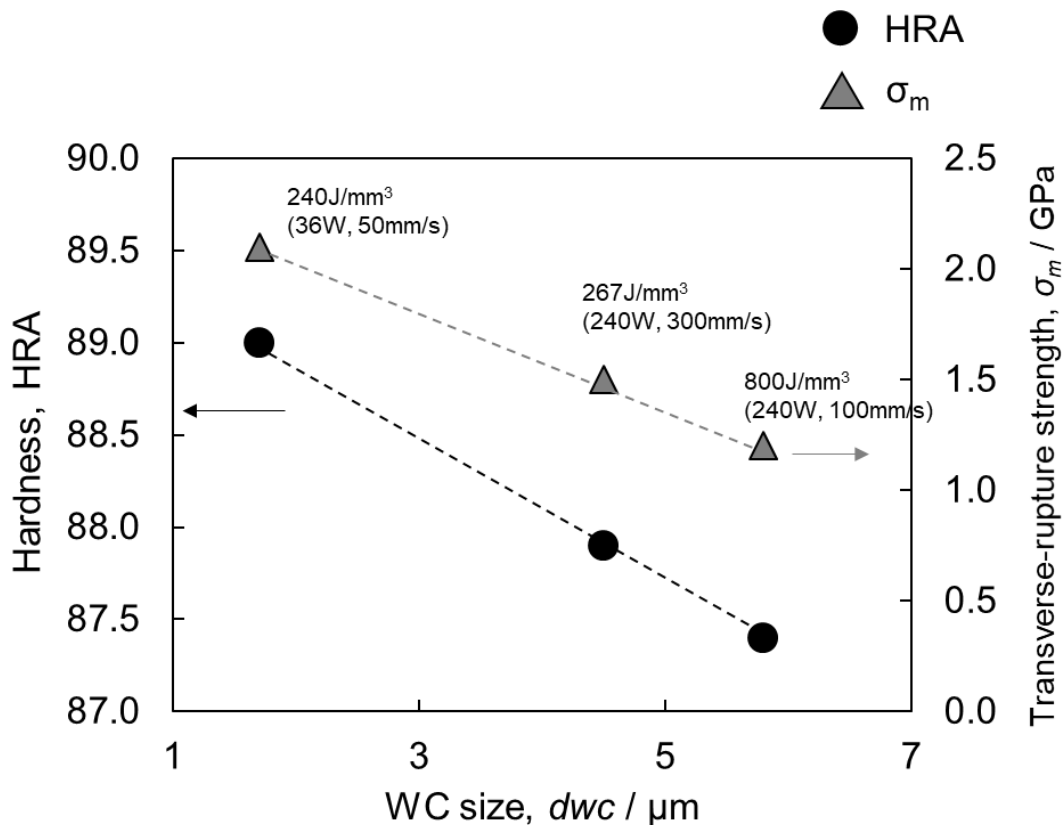


Fig. 5-9 Effect of d_{wc} on σ_m and HRA of HIP treated samples (WC-17mass%Co).

以上より, Fig. 5-3 および Fig. 5-4 で示された気孔率と WC 分解領域面積率の結果から選定した条件で作製した積層造形体の微視組織観察と結晶構造を確認した結果を述べる.

レーザー出力が 240W, 走査速度が 100mm/s で作製した積層造形体は, 気孔率が 10%以下, WC 分解領域も 20%以下となっているが, 高いエネルギー密度のレーザーが照射されることによる, WC 粒子径の粗大化と W_3Co_3C 相の形成が確認された. よって, HRA および σ_m が低い結果となった.

レーザー出力が 240W, 走査速度が 300mm/s で作製した積層造形体は, 気孔率が 10%以下, WC 分解領域面積率が 20~50%の間で作製することができる. この WC 分解領域面積率は, 熱処理と HIP による組織が平衡状態へ変化する際の WC の晶出とその後の粒成長は避けられない. しかし, レーザ照射によるカーボンの揮発は少ないため, 機械的強度を低下させる W_3Co_3C の形成は抑制できている.

レーザー出力 36W, 走査速度 100mm/s 以下の条件下においては, WC は固相のまま Co 相が液相となることで積層造形体を作製することが可能であり, WC 粒成長も見られなかった. しかし, 気孔率が 46%であるため, 熱処理と HIP 処理にて気孔率を十分に低減させることが機械的強度を高めるために重要となる. HRA と σ_m は最も高い結果を得ることができ, 従

来の粉末冶金法で作製された WC-18mass%Co の WC 粒子径 $1\sim 3\mu\text{m}$ である CQ-8 グレード (Buick Motor Div., General Motor, USA) の 87.5HRA, $\sigma_m = 2.4\text{GPa}$ と同等の機械的特性を示した[18]. 本章においては, HIP 後の気孔率を 0.01% まで低減することができたが, 積層造形体の収縮率が約 20% となった. このためニアネットシェイプで 3D CAD の図面通りに積層造形体の作製が難しい. よって, 第 6 章では, レーザ出力が 240W, 走査速度が 300mm/s の条件で作製した超硬金型の評価結果を述べる.

As-built の気孔率を低減させて熱処理による収縮率を低くするには, 粉末床を敷いた時の粉末密度を最大限高めることが有効であると考えられるが, これは今後の検討課題とする.

5.4 まとめ

本章では, LPBF 法におけるレーザ照射条件と造形性 (造形物の割れ, 崩壊) 及び積層造形体の気孔率, WC 分解領域面積率の関係を調査した. また, As-built と HIP 処理後の積層造形体の微視組織観察と結晶構造の調査を行い, LPBF における WC 粒子成長が抑制できる条件の探索と積層造形体の機械的特性の向上について検討した結果を以下にまとめる.

- (1) 気孔率は VED の増加に伴って減少する傾向が見られた. 一方で, WC 分解領域はレーザ出力が 36W の時のみに走査速度に関係なく出現しない結果となった. WC 分解領域が出現する 36W 以上のレーザ照射条件の範囲では, レーザ走査速度が低くなることに伴って WC 分解領域が少なくなる結果となった.
- (2) レーザ出力が 240W, 走査速度が 100mm/s の条件下において, 気孔率が 10% と以下, WC 分解領域も 20% 以下の積層造形体が形成可能であるが, 顕著な WC 粒子径の粗大化と $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$ 相の形成が確認され, 硬度 (HRA) と抗折力が低い結果となった.
- (3) レーザ出力が 240W, 走査速度が 300mm/s の条件下において, 気孔率が 10% 以下, WC 分解領域面積率が 20~50% の積層造形体を得られた. HIP 後の WC 粒子成長は確認されたが, $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$ の形成は抑制できた.
- (4) レーザ出力 36W, 走査速度 50mm/s の条件下において, WC 分解領域を含まない積層造形体が作製でき, As-built や HIP 後の顕著な WC 粒成長も見られなかった. 硬度 (HRA) と抗折力は本研究内で最も高い結果を得ることができ, 従来の粉末冶金法で作製された超硬合金と同等の機械的特性を示した. しかし, As-built の気孔率が 40% 以上であり, 熱処理による収縮率が 20% であるため, 収縮率を下げるのが今後の課題である.

5.5 参考文献

- [1] J Garcia, V. Colladocipres, A. Blomqvist, B. Kaplan. Cemented carbide microstructures: a review. *Int. J. Refract. Hard Met.* Vol. 80 (2019) 40-68.
- [2] T. Sailer. Ultrafine-grained carbides with co-binder and alternative binder systems: Correlation of microstructure and mechanical behaviour under monotonically increasing and cyclically changing stress. Erlangen, Dissertation, University of ErlangenNuremberg, 2002.
- [3] Z. Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K. S. Hwang, H.Y. Sohn. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. *Int. J. Refract. Hard Met.* Vol. 27. No. 2 (2009) 288-299.
- [4] T. Schwanekamp. Parameter study on laser beam melting of WC-Co at 800°C pre-heating temperatur. *Proceedings of 7th International Conference on Additive Technologies* (2018) p 78-84.
- [5] S. Fries, A. Kaletsch, M. B. Wilms, Ch. Broeckmann. Additive Manufacturing of WC-Co Hard Metals Using Laser Powder Bed Fusion. *Process Engineering, DKG 98* (2021) No. 5-6.
- [6] N. Ingelstron. *The European Symposium on Powder Metallurgy, Stockholm* (1978)
- [7] R.L. Fullman: *Trans. AIME*, 197 (1953), 447.
- [8] “超硬質合金のロックウェル A 硬さ試験方法” CIS027B: 2007
- [9] “超硬質合金の曲げ強さ（抗折力）試験方法” CIS026B: 2007
- [10] J. Schuster, E. Rudy, H. Nowotny. Die MoC-Phase mit WC-Struktur. *Monatshefte Fuer Chemie.* 107 (1976) 1167–1176.
- [11] L.N. Burtorina, Z.G. Pinsker. Electron-Diffraction Study of W₂C. *Soviet Physics-Crystallography, Translated from Kristallografiya.* 5 (1960) 560–563.
- [12] G.I. Kulesko, A.L. Seryugin. Geometrical shape of martensitic plates in cobalt. *Physics of Metals and Metallography, Translated from Fizika Metallov, Metallovedenie.* 26 (2) (1968) 140–143.
- [13] M.H. Gerss, W. Jeitschko. The crystal structures of ternary actinoid iron (cobalt, nickel) carbide with composition 1:1:2. *Material Research Bulletin.* 21 (1986) 209–216.
- [14] F. B. Thompson. *Mem. Geol. Soc. Am.* 85 (1962) 23.
- [15] J. Gurland, P. Bardzil. *J. Met. Trans. AIME.* Vol. 7 (1955) 311.
- [16] J. Gurland, J. T. Norton. *II Plansee Seminar.* (1956) 99.

[17] J. Gurland. Trans. Met. Soc. AIME. Vol. 227 (1963) 1146.

[18] 鈴木 壽, "超硬合金と焼結硬質材料", 丸善, (1986).

第6章 積層造形法で作製された超硬金型の社会実装試験

6.1 3次元冷却構造を持つ超硬金型の開発

LPBF法は、金型内部にコンフォーマルな冷却水管を埋め込み、配置し、画期的な金型の冷却ができるなど、産業技術に革新をもたらすことが期待されている。しかしながら、実用技術としては発展段階にあり、試行錯誤的な要素も多い。科学的アプローチを踏まえた、造形技術の確立が必要である。また、目標とする部材のデザインにおいても、近年トポロジー最適化法などの適用により、大いなる進歩が認められ、最新の進歩を踏まえたデザイン力の向上も課題となっている。

深絞り用の超硬プレス金型は Fig. 6-1 に示すように、1台のプレス機内で十数工程の加工を繰り返して板材から製品を成形している[1]。プレス加工機の一例を Fig. 6-2 に示す[1]。多工程トランスファープレス機は自動車センサー部品や2次電池金属ケースの加工に利用されている。ここで、トランスファープレス生産において、超硬金型のインライン計測は大きな課題となっており、Fig. 6-3 に示す通り、超硬のプレス金型は加工熱によって高温になるため、金型の熱膨張による製品精度が下がり、熱による金型の酸化等で金型の寿命が短くなっている。従来の粉末冶金法による手法では、超硬金型内部に冷却水を循環させることは可能であるが、温度センサーを埋設することはできず、金型を冷却しながら使用した際の温度計測を実施することは難しかった。そこで、Fig. 6-4 に示すストリッパーシンブルを粉末積層造形法で作製することで冷却水管を埋設することが可能となり、ストリッパーシンブルを冷却することで、超硬パンチの冷却能力不足を補うことや、超硬パンチの温度計測をしつつ超硬パンチを冷却することが可能となる。

本章では、LPBF法によって作製した WC-17mass%Co の超硬金型の機械的強度測定と、トランスファープレス機を用いた実装試験を実施した結果を述べる。

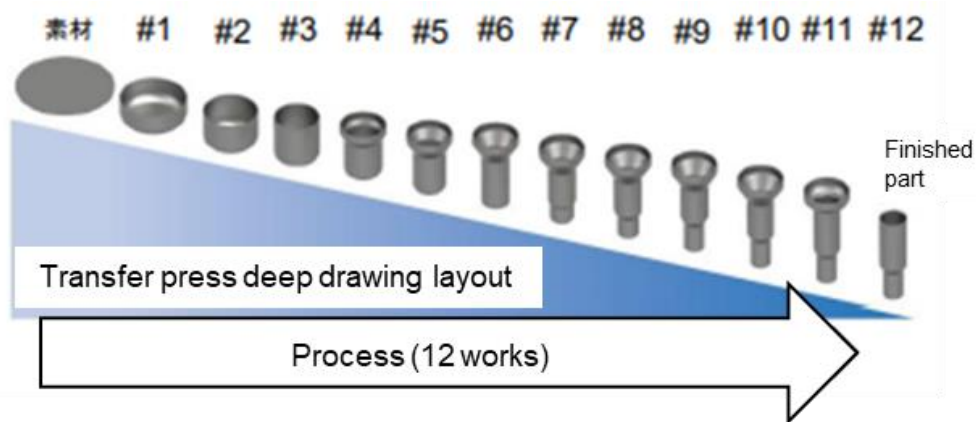


Fig. 6-1 Processing of metal sheet materials with press dies [1].



Transfer press machine
(Asahi-Seiki Manufacturing Co., Ltd.)

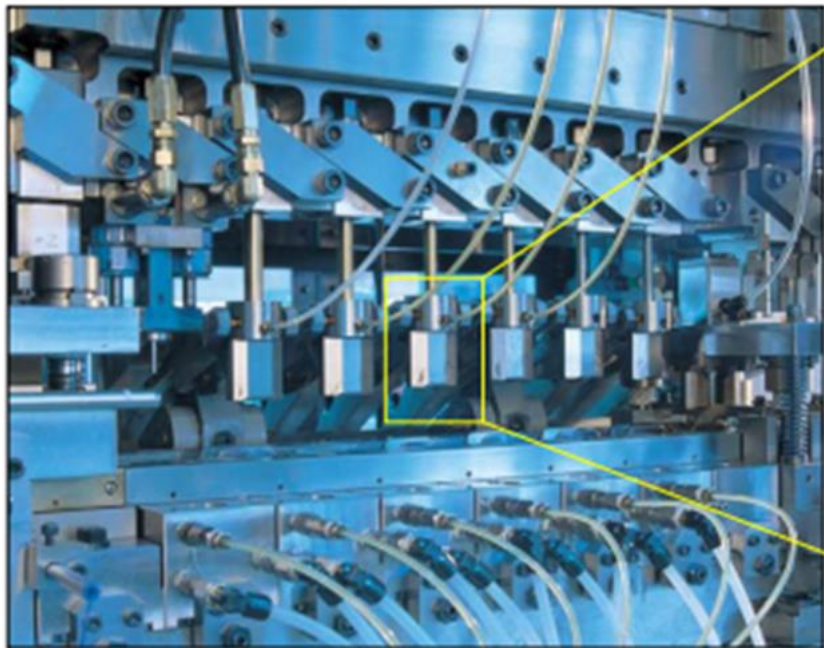


Fig. 6-2 Multi-process transfer mold machine (Asahi-Seiki Manufacturing Co., Ltd.) [1].

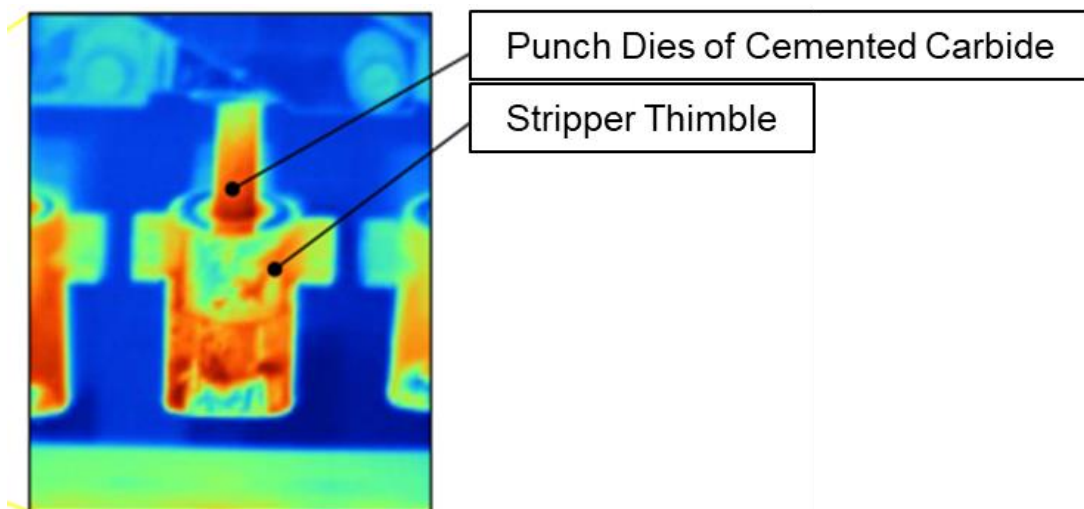


Fig. 6-3 Thermography of cemented carbide punch die and stripper thimbles.

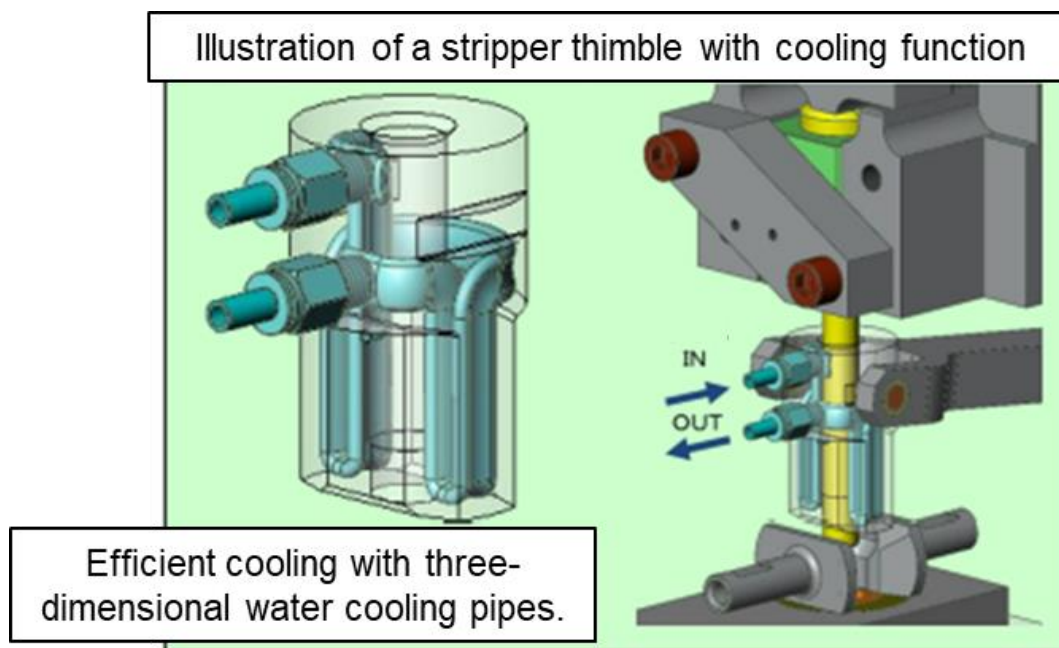


Fig. 6-4 Illustration of stripper thimble with cooling function.

6.2 プレス用超硬金型に必要な機械的特性

現在、超硬パンチ金型としては主に JIS B 4054[2]にて規定される VM-30 グレードが使用されている。同部材は、硬度 91HRA 以上、抗折力 2.5GPa 以上の物性値を有しており、トランスファープレスによる加工に対しては数百万ショットが寿命である。超硬積層造形体の適用を実現するには、VM30 グレードと同等の機械的特性がベンチマークとなるが、金属のプレス加工に対して超硬部材に必要な機械的特性は明確化されていなく、経験的な知見か

ら超硬部材のグレードを選定していることが実情である。

Fig. 6-5 に深絞り用プレス金型に求められる基本的な機械的特性を示す。深絞りプレスに加工は、Fig. 6-1 に示すように金属板に金型を繰り返し押し込むことで、目的とする製品形状を作り上げる工程である。本章にて述べる実装試験で金型にかかる押し込み荷重は 1.6 トンとなるため、金属板との接触による金型の摩耗と、金属板への金型押し込み時にかかる圧縮応力と、金型を引き抜く際の引張応力で破壊されないための靱性が必要となる。数百万ショットの加工に耐えるために、耐摩耗特性は硬度[3]、靱性は抗折力[4]が主に必要な機械的特性として評価される[5]。

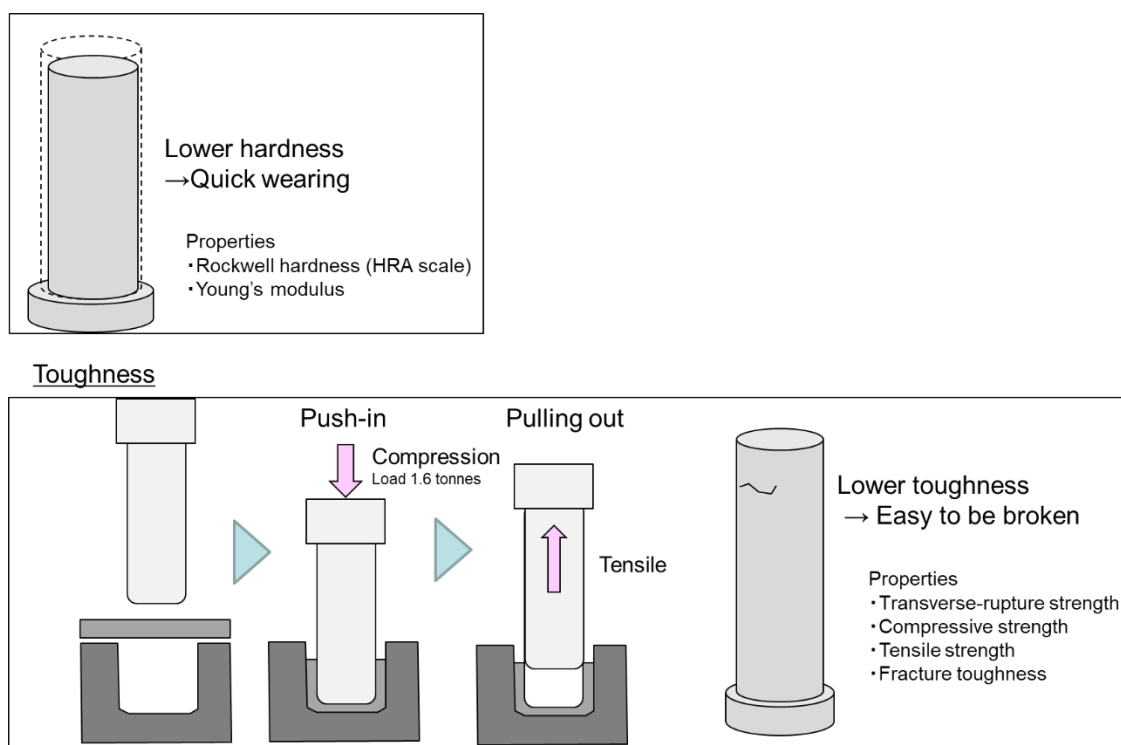


Fig. 6-5 Basic mechanical properties required for press dies for deep drawing.

6.3 LPBF 法で作製するプレス用超硬金型の製造工程と機械的特性

実装試験用に作製したプレス用超硬金型の製造工程を Fig. 6-6 に示す。造形用粉末は、第 4 章の結果から η 相などの脆性相が形成されない化学組成である「17Co-0.28Gr. (品名：DAM-W29, FUJIMI INCORPORATED)」を使用した。LPBF 造形装置は、これまでと同様に ProX 200 (3D Systems, Rock Hill, SC, USA) を用いた。造形条件は第 5 章の結果から、レーザー出力 240W, 走査速度 300mm/s の条件を選定した。他の造形条件は第 5 章と同様である (Table 6-1)。造形に要した時間は 8 時間であった。熱処理は真空脱脂焼結 (SHIMADU, Kyoto,

Japan)を用いて、加熱および冷却の過程で Ar ガスを流し、最高到達温度まで昇温速度は 200°C/hr にて統一し、炉内の圧力は 10 Pa に制御した。焼結温度は 1500°Cにて 12 時間保持し、焼結完了後は炉内にて常温まで冷却した。HIP 処理は、真空脱脂焼結(SHIMADU, Kyoto, Japan)を用いて、加熱および冷却の過程で Ar ガスを流し、最高到達温度まで昇温速度は 200°C/hr, 炉内圧力は 100MPa, 焼結温度は 1350°Cにて 4 時間保持し、焼結完了後は炉内にて常温まで冷却した。なお、造形後の熱処理と HIP 処理における焼結条件は従来の粉末冶金法にて同程度のサイズの金型を作製する際の条件を参考にした[6]。HIP 後の超硬金型はダイヤモンドホイールにて鏡面になるまで研磨加工を行った。

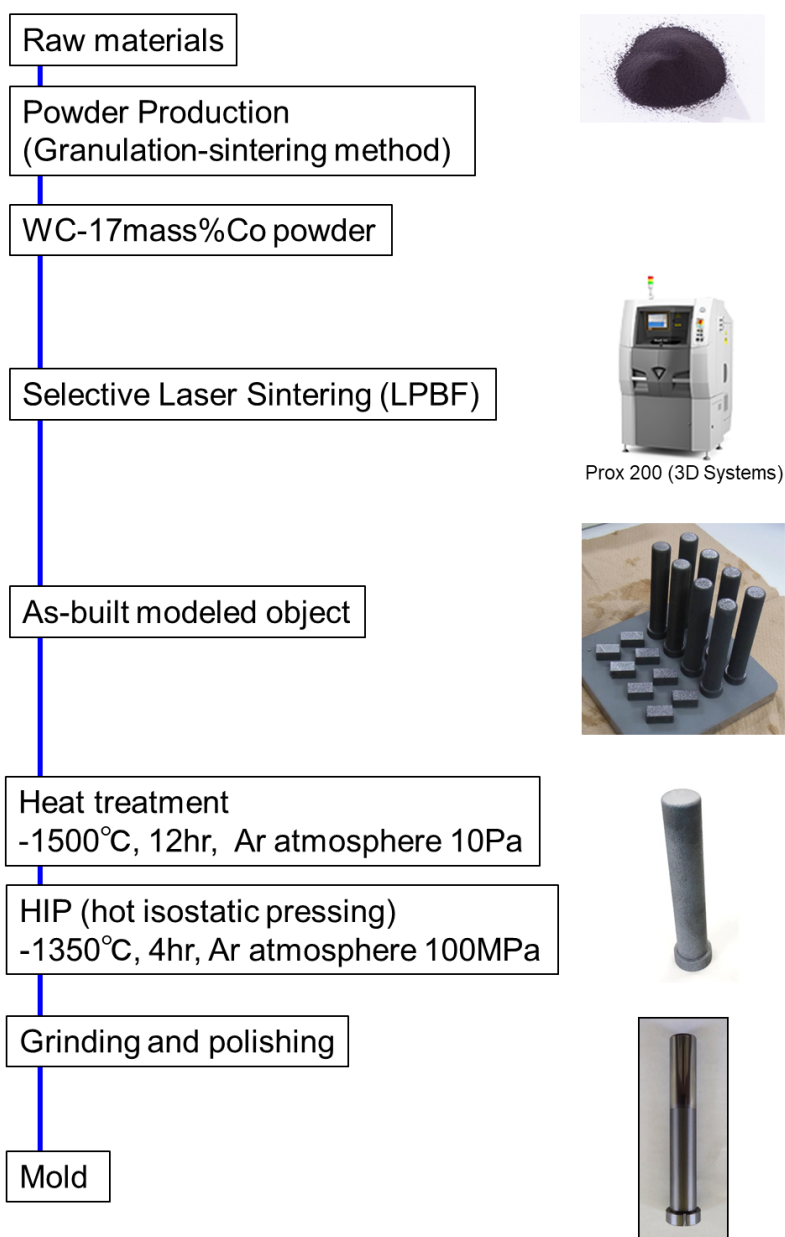


Fig. 6-6 Manufacturing process of cemented carbide molds with LPBF method.

Table 6-1 Laser irradiation condition for the manufacture of cemented carbide moulds using ProX200 (3D Systems).

Laser power [W]	240
Scan speed [mm/sec]	300
Scan pitch [mm]	0.1
Layer Thickness [mm]	0.03
Laser spot diameter [mm]	0.1
Atmosphere	Ar
Oxygen concentration [ppm]	500

Fig. 6-7 に LPBF 法にて作製した金型の図面と研削加工前後の金型の外観写真を示す。金型は高さ 93 mm, $\phi 18$ にて設計された丸棒に近い比較的単純な形状である。HIP 処理後の研削前の金型外観は図面通りのサイズとなっているが, WC-Co 特有の灰色の表面となっている。研削後は金属光沢が発現しており, クラックや気孔などの欠陥は確認されなかった。

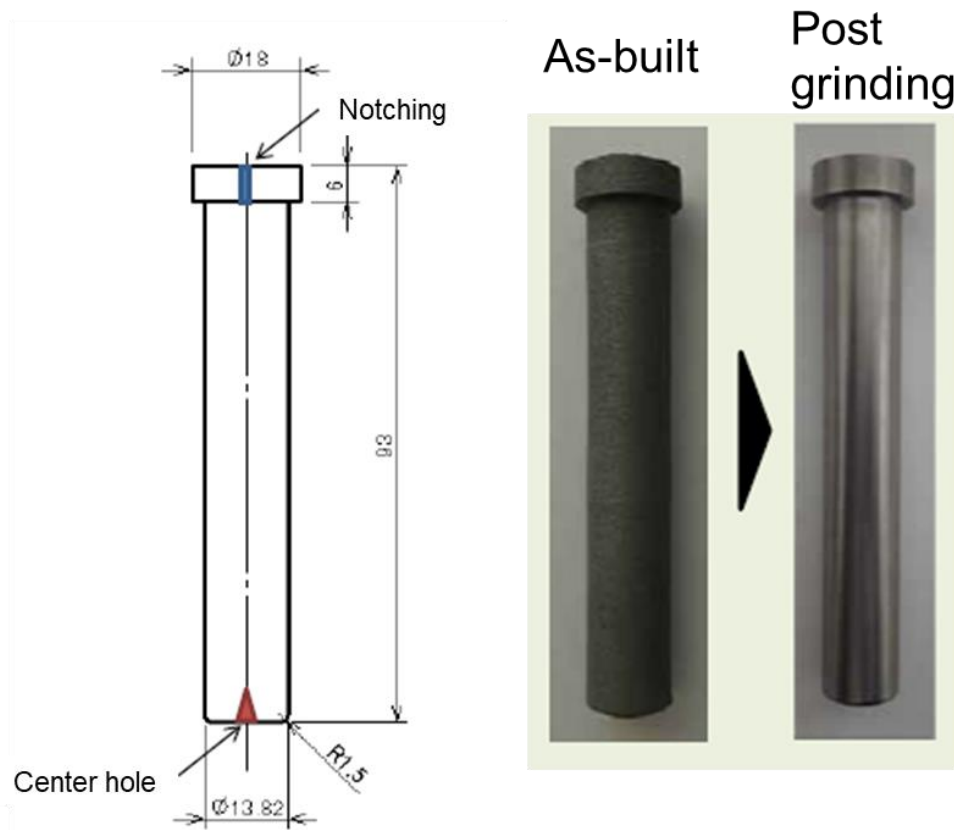


Fig. 6-7 Appearance and drawing of the mold fabricated by the LPBF method.

Fig. 6-8 に LPBF 法にて作製した金型の研磨加工後の表面の拡大写真と、金型断面のマイクロスコープ画像を示す。(a)は金型先端部、(b)は中央部、(c)はつば部分の外観写真である。拡大した写真からもクラックや気孔などの表面欠陥は確認されなかった。特に、(a)の金型先端部は金属板と初めに接触する負荷の高い箇所になるが、エッジ部分にはひび割れや欠けなどは確認されず、良好な表面形状であった。(d)の金型断面マイクロスコープ画像からもクラックや気孔は確認されず、緻密な断面組織構造であることが確認された。

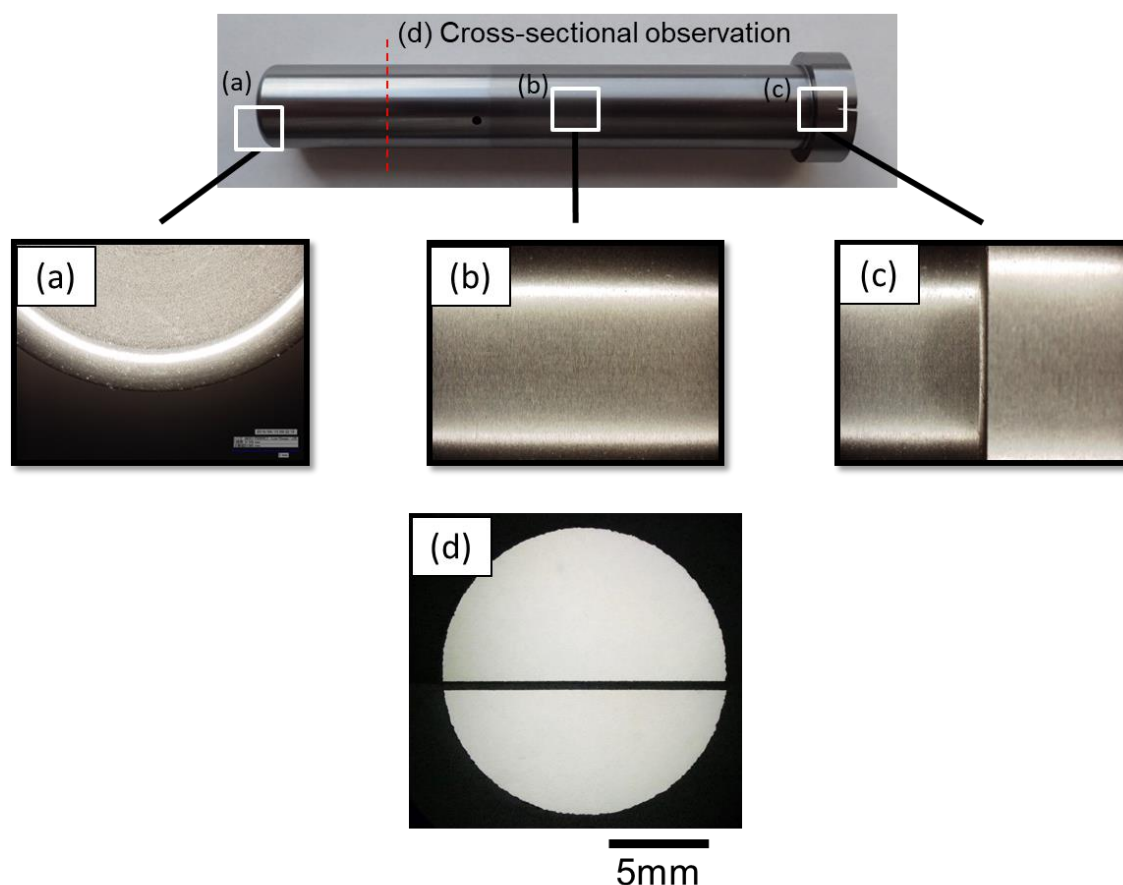


Fig. 6-8 (a, b, c) Optical microscopy appearance images of the mold surface fabricated by the LPBF method, and (d) cross sectional image.

Table 6-2 に LPBF 法で作製した WC-17mass%Co の積層造形体の HIP 処理後 (Fig. 6-7) の各機械的特性の測定結果を示す。参考として、現行のプレス用超硬金型の部材として用いられる VM-30 グレードの超硬部材の測定結果も併せて示す。全ての機械的特性の項目において、LPBF 法で作製した超硬積層造形体は VM-30 グレードの超硬部材より低い値を示した。

Table 6-2 Mechanical properties of WC-17mass%Co by the LPBF method with HIP treated.

Evaluation items	WC-17mass%Co LPBF mold (after HIP)	VM-30 [6]
Hardness, HRA	87.4	91.0
Transverse-rupture strength [GPa]	1.2	2.5
Compressive strength [GPa]	3.3	5.6
Tensile strength [GPa]	0.9	1.6
Fracture toughness [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]	4.9	6.7
Young's modulus [GPa]	524	620

Fig. 6-9 に LPBF 法で作製した WC-17mass%Co の積層造形体の HIP 処理後と VM-30 グレードの超硬部材のデジタルマイクロスコープ画像と断面 SEM 像を示す。LPBF WC-17%Co HIP 処理後のデジタルマイクロスコープ画像から微細な気孔が確認された。一方で VM-30 超硬部材からも気孔は確認されたが、気孔率では約 50 倍 LPBF の方が高い結果となった。また、断面 SEM 像からは、HIP 後の積層造形体における WC 粒子径は $7.0\mu\text{m}$ である。出発原料の WC 平均粒子は $1.5\mu\text{m}$ であるため、第 4 章で述べたレーザー照射と熱処理による WC の粗大化が生じ、粒子径が増加したと考えられる。一方で、VM-30 グレードの WC 粒子径は $1.8\mu\text{m}$ であり、LPBF で作製した HIP 処理後の積層造形体の WC 粒子径は約 4 倍の大きさとなっている。機械的特性が低下する要因としては、過去の研究にて数多く報告されており、主に、WC 粒子径の成長、気孔、 η 相 (脆性相)、組成 (Co 量) となっている [7]。よって、LPBF-HIP 処理後の積層造形体の機械的特性の向上には、WC 粒子成長の抑制と気孔率の低減が課題となる。

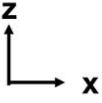
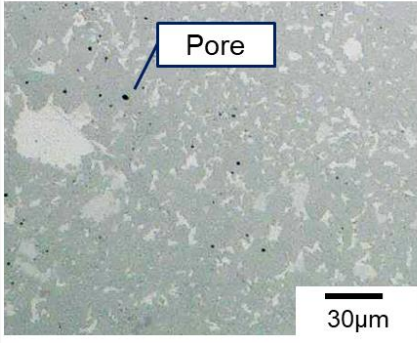
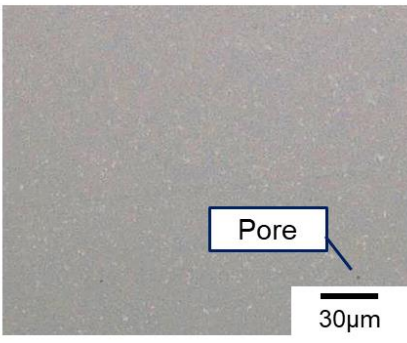
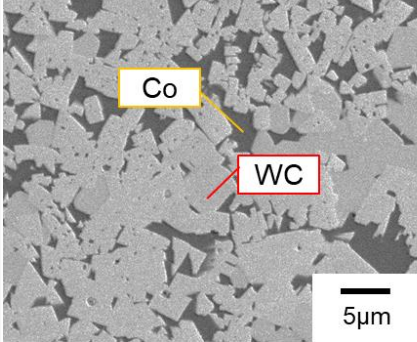
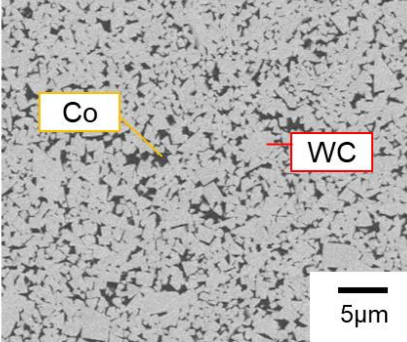
	LPBF WC-17%Co after HIP	VM-30 grade Bulk
Optical micrograph		
Porosity [%]	0.5	0.01
SEM image		
WC grain size [µm]	7.0	1.8

Fig. 6-9 Optical micrographs and SEM images of the x-z cross-sections for LPBF WC-17%Co with HIP treated and VM-30 grade sintered bulk.

6.4 LPBF 法によって作製された超硬金型の実装試験結果

LPBF 法によって作製された超硬金型の機械的特性は VM-30 と比較して低い結果となったが、金型の表面性状は良好であること、金型の表面と断面に顕著な欠陥（クラック，気孔）は存在していないことから，トランスファープレス機による実装試験を実行した。Fig.6-10 に示す位置に LPBF で作製した超硬金型を設置し，寸動運転にて 200 ショットの成形試験を実施した。問題無く金属板材の加工成形ができることを確認し，金型の損傷も見られなかった。

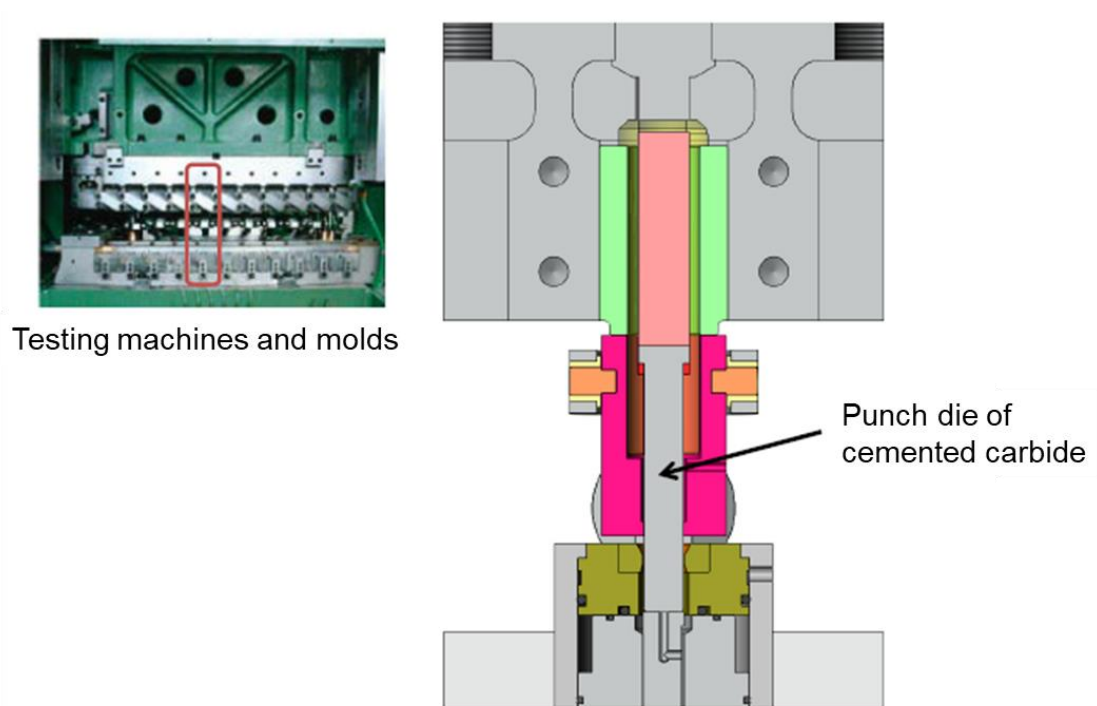


Fig. 6-10 Mounting test of cemented carbide molds fabricated by the LPBF method.

次に、Fig.6-11 に示す断面形状を持つ超硬金型を Fig. 6-6 と同様の製造工程で作製した。金型内部には圧力と温度をモニタリングするためのセンサーを埋設できるように金型内部に空間を創設した。プレス加工時の金型にかかる圧力や温度変化をモニターしながら 1 万ショットの成形試験を実施し、問題無く金属板材の加工成形ができることを確認し、金型の損傷も見られなかった。Fig. 6-12 (a)は 1 ショットにおける金型の荷重曲線であり、Fig. 6-12 (b)は、1 万ショット連続運転時の超硬金型先端部分の温度曲線である。圧力も温度も計測が可能な結果を得ることができた。また、製造された製品品質に関しては、従来の金型で作製した製品と同等の品質であることが確認された。その後、12 万ショットまで連続運転を実施したが、金型の摩耗や損傷は発生していないため、100 万ショットまで試験を継続する計画となっている。

LPBF 法で作製した深絞りプレス用の超硬金型において、正常なプレス加工が実施でき、加工中の金型の圧力と温度が計測できたことは世界でも報告例をほとんど見ない、画期的な実績となった。

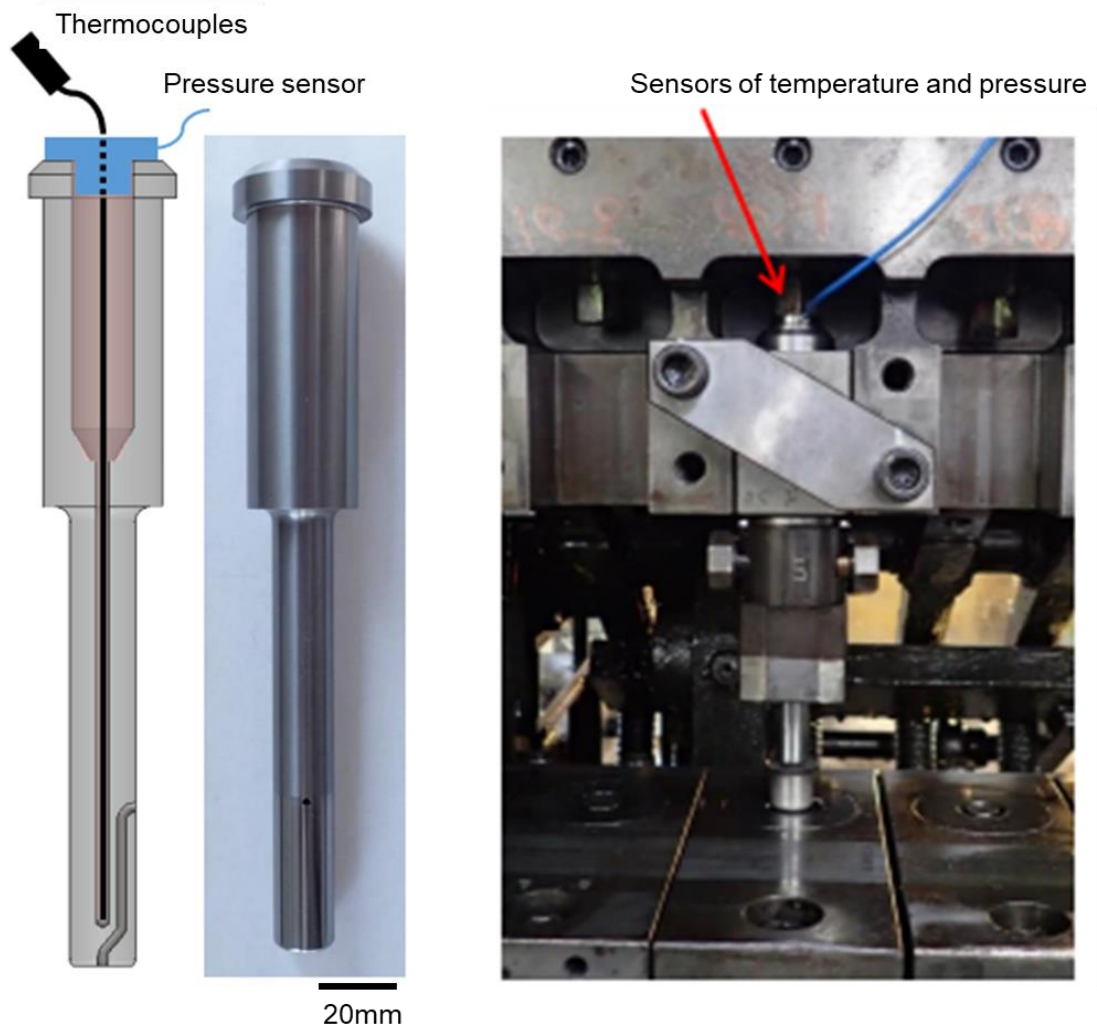


Fig. 6-11 LPBF cemented carbide mold with pressure sensor and temperature sensor.

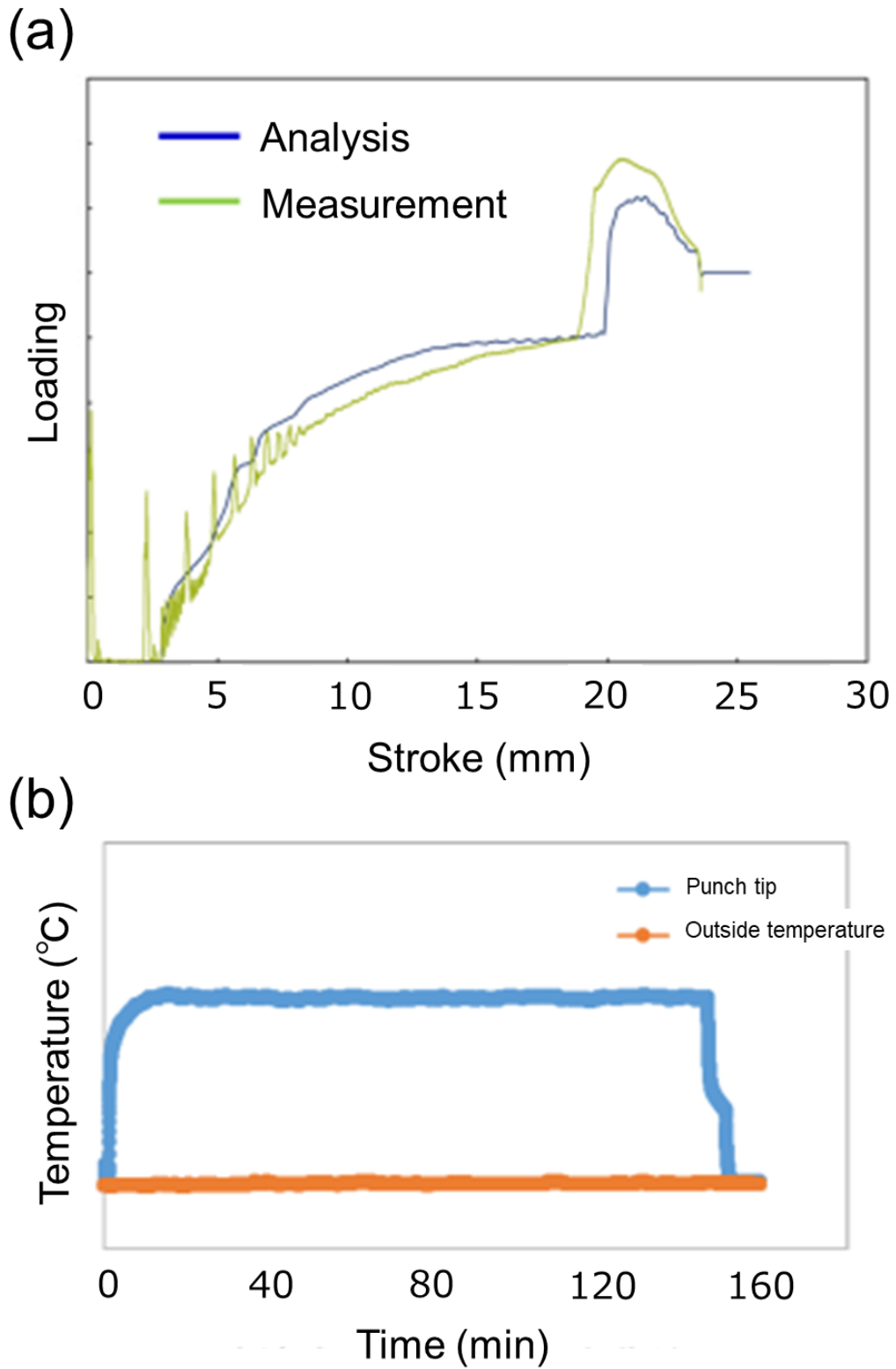


Fig. 6-12 Pressure and temperature measurement results on mold fabricated by the LPBF method.

6.5 今後の課題

Fig.6-13 に過去の粉末冶金法における超硬合金に関する研究論文等で報告されているロックウェル硬度 (HRA) と抗折力の数値データをプロットした. 赤丸は本章にて実装試験を実施した金型の測定結果である. 青丸は第5章にて述べた, レーザ出力を低くして WC 粒子の成長を抑制した積層造形体の HRA と抗折力の測定結果であり 黄色は目標としている VM-30 グレードのプロットである.

実装試験を実施した金型の硬度と抗折力は, 従来の超硬部材と比較すると抗折力が低いことが分かる. 第5章にて実施したレーザー照射によって WC 分解領域を形成せず, 非 WC 分解領域においても WC の粒子成長がほとんど見られなかった積層造形体(レーザー出力 36W, 走査速度 100mm/s) の HIP 後の硬度と抗折力は, 従来の粉末冶金法における超硬合金と同等の値を示すことが分かった.

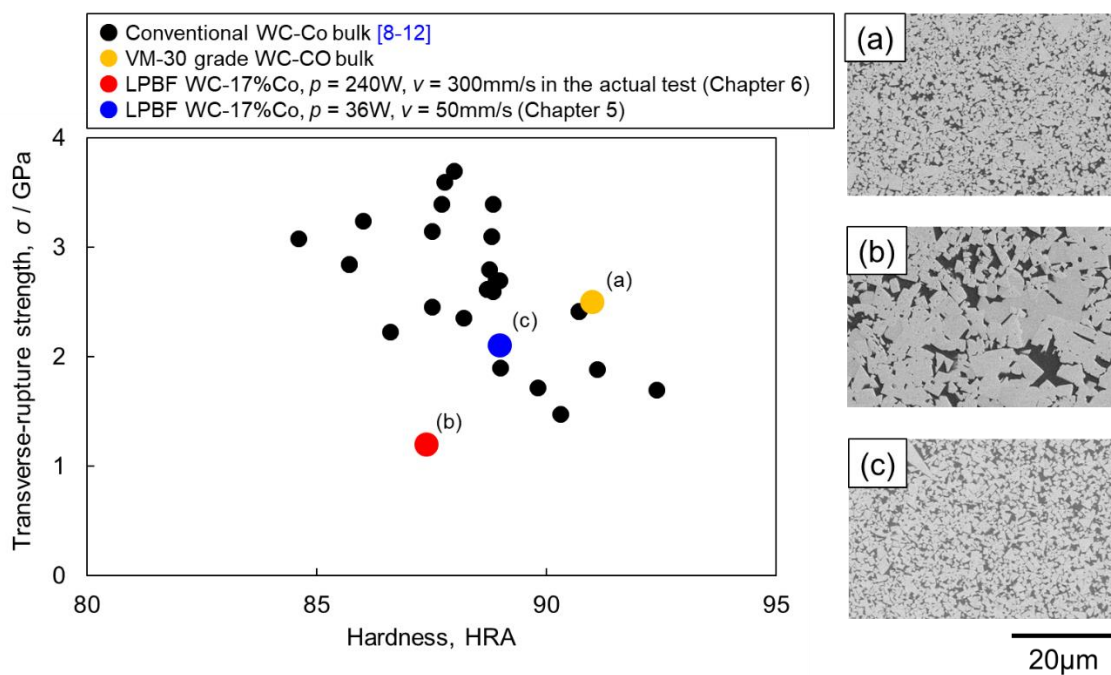


Fig. 6-13 Relation between hardness (HRA) and transverse-rupture strength compared with conventional WC-Co bulk [8-12], (a) VM-30 grade of WC-Co bulk, LPBF WC-17%Co sample with HIP treated, (b) $p = 240\text{W}$, $v = 300\text{mm/s}$, molds used in the actual test and (c) $p = 36\text{W}$, $v = 50\text{mm/s}$, and cross sectional SEM images.

Fig. 6-14 と Table 6-3 に示すように、レーザ出力 36W, 走査速度 100mm/s で作製した積層造形体 As-built の気孔率は 40% となっていて、熱処理による体積収縮率が約 20% となる。ニアネットシェイプで 3D 構造物が作製でき、内部空間を図面通りに再現するためには、熱処理による収縮率を低くする必要がある。従来の粉末冶金法においても、超硬合金は液相焼結による体積収縮率は一般的には約 50% にも及ぶとされていて、焼結前の圧粉体と焼結体との線収縮率は 1% 以下が望ましいとされている [13].

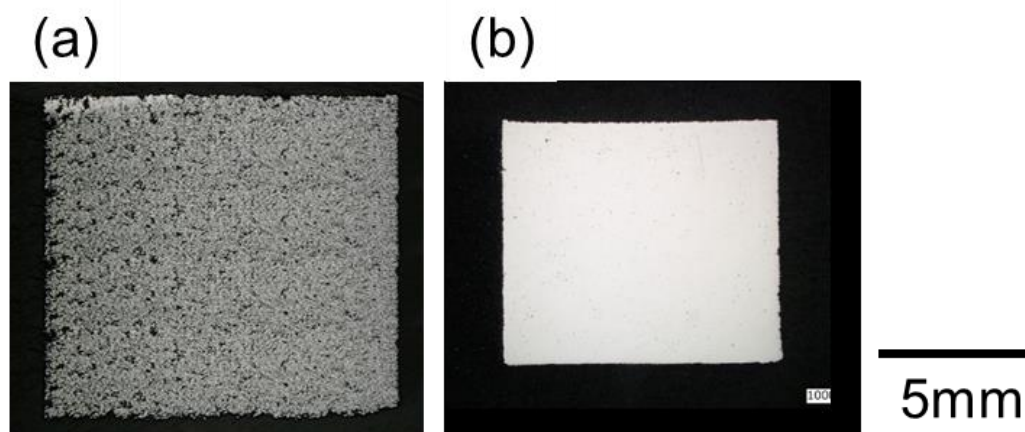


Fig. 6-14 Cross sectional microscopy images of WC-17mass%Co sample with laser power = 36W, scan speed = 100mm/s (a) as-built, (b) HIP treated.

Table 6-3 The porosity and shrinkage factor of WC-17mass%Co sample with as-built and HIP treated.

Laser conditions power, W scan speed, s	As-built porosity [%]	HIP treated porosity [%]	Shrinkage factor [%]
240W 300mm/s	13	0.5	5%
36W 100mm/s	40	0.5	20%

よって、WC 分解領域の形成と WC 粒子成長を併せて抑制できる低レーザ出力領域での造形において、熱処理による収縮を小さくすること、熱処理後の気孔率を従来の超硬合金と同等以下 (0.01% 以下) にすることが、産業適用を加速するための課題となる。

6.6 まとめ

粉末床溶融積層造形（LPBF 法）法と超硬合金粉末を用いた深絞りプレス成型金型の実証実験を実施した結果を以下にまとめる。

- (1) LPBF 法によって作製した WC-17mass%Co の超硬金型の機械的強度は、従来の粉末冶金法にて製造された VM-30 グレードと比べて低い結果となった。気孔率が高いことと WC 粒子径が大きいことが要因である。
- (2) トランスファープレス機での実機評価において、12 万ショットの成型加工を問題無く実施できた。試験後の超硬金型には目立った摩耗や損傷は確認されず、加工された製品の品質も従来の超硬金型と同等であった。
- (3) 機械的強度の向上には、気孔率の低減と WC 粒子成長の抑制が必要となる。レーザー出力を下げることにより、WC 粒子成長は抑制されるが、As-built の気孔率が高いことが、熱処理時の収縮率に影響を与えているため、産業適用への加速に向けて解決すべき課題となっている。

6.7 参考文献

- [1] “プレス機械 旭精機工業株式会社” [オンライン]. Available:
<https://www.asahiseiki-mfg.co.jp/product/page01.html>
[アクセス日: 7 12 2021].
- [2] “耐摩耗工具用超硬合金の材種選択基準” JIS B 4054: 2020.
- [3] “超硬質合金のロックウェル A 硬さ試験方法” CIS027B: 2007
- [4] “超硬質合金の曲げ強さ（抗折力）試験方法” CIS026B: 2007
- [5] Y. Fujiwara, F. Ueda, T. Itaba. Mechanical Properties of Cemented Carbides Prepared by Hot Isostatic Pressing. J Jpn Soc Powder Powder Metall. Vol. 25, No. 8 (1978) p 35-38.
- [6] 鈴木 壽, "超硬合金と焼結硬質材料", 丸善, (1986).
- [7] W. Schatt: WIETERS, B. Kieback: Powder Metallurgy Technologies and Materials. Springer, 2007.
- [8] H. Suzuki, K. Tokumoto. The Structure and Strength of Micro-grained WC-Co Hard Metals. J Jpn Soc Powder Powder Metall. Vol. 32, No. 4 (1984) 24-29.
- [9] T. Sadahiro, K. Sobata. Relationship between Rupture Strength and Fracture Toughness of WC-Co alloys. J Jpn Soc Powder Powder Metall. Vol. 35, No. 6 (1984) 82-85.
- [10] T. Sadahiro. Transverse Rupture Strength and Fracture Toughness of WC-Co Alloys. J. Japan Inst Metals. Vol. 45 No. 3 (1981) p 291-295.
- [11] H. Suzuki, K. Hayashi. High Strength WC-10%Co Sintered Alloy. J Jpn Soc Powder Powder Metall. Vol. 15, No. 7 (1968) 369-371.
- [12] H. Suzuki, K. Hayashi, T. Yamamoto, K. Miyake. Strengthening Phenomena of WC-Co Cemented Carbide Prepared by Hot Isostatic Pressin. J Jpn Soc Powder Powder Metall. Vol. 21, No. 4 (1974) 20-23.
- [13] “超硬合金製造上の二, 三の新技术” 三宅 一男. J Jpn Soc Powder Powder Metall. Vol. 23, No. 5 (1976) 157-162.

第7章 結論

本研究では、低欠陥の超硬合金積層造形体の微細構造を実現し、プレス用金型として使用するのに十分な機械的特性を実現するために、超硬合金材料のLPBF法における様々な課題を解決する方法について検討を行った。はじめに、超硬積層造形体の微視組織形成過程の解明に取り組み、LPBF法による超硬合金の挙動を明らかにした。次に、超硬積層造形体の組織の均質化、クラックや気孔を低減するため、熱処理の温度や保持時間による微細構造への影響を明らかにした。また、レーザー照射が引き起こす超硬合金の化学組成および結晶構造変化による脆性相の形成を抑制するため、粉末の炭素量が積層造形体の構造に与える影響を調査した。好ましい積層造形体を得るための推奨レーザー照射条件の探索と、機械的特性の評価を実施し、LPBF法によって作製された超硬深絞り用金型の社会実装試験を行い、機能性評価を実施した。

第2章では、LPBF法における超硬積層造形体のポアや脆性相発生メカニズムを明らかにするために、微視組織の特徴とその形成過程を述べた。WC-25mass%Coにおける、レーザー照射条件と造形物の相対密度はVEDとの関係性が強く、65~200 J/mm³の範囲で良好な造形性を示した。超硬積層造形体にはW₂C、W₃Co₃Cの脆性相と気孔が多く含まれる領域(WC分解領域)と、WC粒子とCo相を主とする領域(非WC分解領域)が存在する。そのメカニズムは、レーザーが粉末に照射される局所領域のWCおよびCoは液相となり、WCが熱分解されることでWC分解領域は形成される。また、レーザーが直接照射されるWC分解領域からの熱移動によって、粉末のコバルトが溶融によって焼結が進み、非WC分解領域が形成されることが明らかとなった。

第3章では、LPBF法で作製したWC-25mass%Co超硬合金からWC-Co二相組織を得るための熱処理に着目し、熱処理温度と保持時間による積層造形体の微視組織および結晶相の変化をもたらす機械的特性への影響を述べた。As-builtで確認されるWC分解領域は、950°Cから構成される結晶相の変化が始まり、1100°Cで微細なWC粒子とCo相となる。その後、1320°Cの共晶温度以上にてクラックや気孔が減少することが明らかになった。特に、1380°Cの4hr以上の保持で、微視組織はクラックや気孔を埋めたCo相のみで形成されている領域も消失し、微視組織はさらに均質化された。また、1100°C以降は熱処理温度の上昇に伴ってWC粒子径の成長が確認された。熱処理による積層造形体において、WC分解領域の微小視野における機械的特性は、950~1100°Cの範囲ではWC分解領域の減少と共にビッカース硬度は下がり、ヤング率は向上した。1320°Cの共晶温度以上においては、気孔率の減少と共に硬度とヤング率は上昇した。1380°Cの4hr以上の保持で、積層造形体の硬度のバラツキは最小なり、従来の粉末冶金法で製造されるVC-50超硬合金と同等の機械的特性を示した。

第4章では、WC-17mass%Coの炭素量が異なる粉末を用いて作製された積層造形体の微細

構造の形成について C-Co-W 系計算状態図によって結晶学的に検討し、粉末の炭素量や熱処理によるビッカース硬度への影響について述べた。粉末炭素量の違いによらず As-built の組織には気孔やクラック、WC 分解領域が多く確認された。熱処理によつて気孔率は減少するが、炭素量の増加に伴い気孔率は高くなる傾向を示した。WC-17mass%Co にグラファイトを 0.28%以上添加して複合した粉末で作製された積層造形体は、1380℃で液体 + WC 相の領域に位置し、熱処理後に WC-Co 二相の微細構造が得られることが明らかになった。ビッカース硬度は熱処理によって向上するが、炭素量の増加に伴い硬度は低下した。これは軟質な Co 相、硬質な WC 相と W_3Co_3C 相の割合に起因するためである。熱処理された積層造形体の硬度は、従来の粉末冶金法で製造された超硬合金よりも低い結果となった。WC 粒子径の粗大化が大きな要因であり、WC の粗大化を防止することが重要な課題であることが明らかとなった。

第 5 章では、LPBF 法におけるレーザー照射条件と造形性と気孔率、WC 分解領域面積率についての関係についてまとめた。As-built と HIP 処理後の積層造形体の微視組織観察と結晶構造の調査を行い、WC 粒子成長が抑制できる条件の探索と積層造形体の機械的特性の向上について述べた。気孔率は VED の増加に伴って減少する傾向が見られた一方で、WC 分解領域はレーザー出力が 36W の時のみに走査速度に関係なく出現しない結果が得られ、レーザー出力依存が強いことを示した。レーザー出力が 240W、走査速度が 100mm/s の条件下において、気孔率が 10%と以下、WC 分解領域も 20%以下の積層造形体が形成可能であるが、顕著な WC 粒子径の粗大化と W_3Co_3C 相の形成が確認され、硬度 (HRA) と抗折力が低い結果となった。レーザー出力が 240W、走査速度が 300mm/s の条件下において、気孔率が 10%以下、WC 分解領域面積率が 20~50%の積層造形体を得られた。HIP 後の WC 粒子成長は確認されたが、 W_3Co_3C の形成は抑制できた。レーザー出力 36W、走査速度 100mm/s 以下の条件下において、WC 分解領域を含まない積層造形体が作製でき、As-built や HIP 後の顕著な WC 粒成長も見られなかった。硬度 (HRA) と抗折力は従来の粉末冶金法で作製された超硬合金と同等の機械的特性を示した。

第 6 章では、産業界で活用できる金型ほか高機能部材の造形技術の構築を目指し、金型冷却と金型の機械的強度を両立させるコンフォーマル冷却金型を LPBF 法によって作製した WC-17mass%Co の超硬深絞りプレス金型の機械的強度測定と、トランスファープレス機を用いた社会実装試験を実施した結果を述べた。LPBF 法によって作製した WC-17mass%Co の超硬金型の機械的強度は、従来の粉末冶金法にて製造された VM-30 グレードと比べて低い結果となった。これは、気孔率が高いことと WC 粒子径が大きいことが要因である。しかし、トランスファープレス機での実機評価において、12 万ショットの成型加工を問題無く実施できた。試験後の超硬金型には目立った摩耗や損傷は確認されず、加工された製品の品質も従来の超硬金型と同等であった。機械的強度の向上には、気孔率の低減と WC 粒子成長の抑制が必要となる。レーザー出力を下げることにより、WC 粒子成長は抑制されるが、As-built

の気孔率が高いことが、熱処理時の収縮率に影響を与えているため、産業適用への加速に向けて解決すべき課題となっている。

本研究では、LPBF法における超硬合金の積層造形体の微視組織制御と機械的特性向上を図るため、種々の実験を行ってきた。項目（各章）と本研究の目的と具体的に達成したことを Table 7-1 にまとめた。

Table 7-1 Summary of goals and objectives for this study.

項目	目的	達成したこと
第1章	超硬合金の特性と用途、レーザ積層造形の現状と課題をまとめ、LPBF法による超硬合金の積層造形に関する課題の抽出する。	LPBF法による超硬合金の積層造形に関する課題を把握した。
第2章 LPBF法における超硬積層造形現象の理解	WC-25mass%Coの積層造形体に確認される欠陥（気孔やクラック）と不均質な微視組織の形成過程を考察し、欠陥を含まない均質な組織を得るための指針を得る。	超硬積層造形体は、超硬粉末床にレーザが直接照射による溶融と急冷凝固によって非平衡な W_2C 、 W_3Co_3C と気孔内壁に炭素が多く含まれる領域（WC分解領域）が形成される、さらに、WC分解領域からの熱移動によって粉末が焼結されるWC粒子とCo相を主とする領域（WC-Co領域）によって形成され、WC粒子の粗大化も確認された。これにより、レーザ照射条件の影響が明らかになり、後処理（熱処理）による不均質な組織形態の改善が期待できることが分かった。
第3章 熱処理による組織制御	WC-25mass%CoのAs-built材を熱処理することで、不均質な組織と気孔などの欠陥減少を試みる。熱処理温度と保持時間を変化させて微視組織観察と結晶構造を調べる。また、微視組織および結晶相の変化がもたらすピッカース硬度およびヤング率への影響を明らかにする。	WC分解領域は、1100℃で消失して微細なWCとCoマトリックスで構成される組織となった。1380℃の4hr以上の保持で微視組織はクラックや気孔も大きく減少し、微視組織はさらに均質化された。また、WC分解領域から形成されるWCの熱処理による粒成長が確認された。 熱処理による積層造形体の機械的特性は、950～1100℃の範囲ではWC分解領域の減少と共にピッカース硬度は下がり、ヤング率は向上する。1320℃の共晶温度以上においては、気孔率の減少と共に硬度とヤング率は上昇した。1380℃の4hr以上の保持で、従来の粉末冶金法で製造されるVC-50超硬合金と同等の機械的特性を示したが、金型に用いられるVM-30には及んでいないことが明らかとなった。
第4章 粉末組成及び組織制御	硬度などの機械的特性向上を目的にCo含有量を17mass%に下げ、粉末の炭素量を変化させたときの組織と結晶相の変化および、ピッカース硬度への影響を明らかにする。	As-built材で確認される多くの気孔は、熱処理によって減少した。WC-17Coにグラファイトを0.28%以上添加した複合粉末にて得られた積層造形体は、1380℃で液相 + WCの領域に位置し、冷却後にWC-Co二相の微細構造が得られたが、熱処理によるWC粒子径の成長が確認された。 As-built材のピッカース硬度は、粉末の炭素量によらず変化しなかった。熱処理によって硬度は向上するが、炭素量の増加に伴い硬度は低下する。熱処理材のピッカース硬度は、軟質なCo、硬質なWCと W_3Co_3C の割合に起因することが明らかになった。 熱処理された積層造形体のピッカース硬度は、従来の粉末冶金法で製造される超硬合金よりも低く、これはWC粒子径の粗大化が大きな要因であり、WCの粗大化を防止することが課題である。
第5章 レーザ条件最適化と基本的な材料特性の評価	WCの粗大化を可能な限り防ぐためにレーザ照射条件とWCの粗大化の傾向を詳細に調査する。得られた積層造形体のロックウェル硬度（HRA）と抗折力を測定し、従来研究との比較を行う。	レーザ出力36W、走査速度100mm/s以下の条件下において、WC分解領域を含まない積層造形体が作製でき、As-builtやHIP後の顕著なWC粒成長も見られなかった。硬度（HRA）と抗折力は本研究内で最も高い結果を得ることができ、従来の粉末冶金法で作製された超硬合金と同等の機械的特性を示した。しかし、As-builtの気孔率が40%以上であり、熱処理による収縮率が20%であるため、収縮率を下げるのが今後の課題である。
第6章 社会実装評価	LPBF法によって作製したWC-17mass%Coの超硬金型の機械的強度測定と、トランスファプレス機を用いた実装試験を実施	LPBF法によって作製したWC-17mass%Coの超硬金型の機械的強度は、従来の粉末冶金法にて製造されたVM-30グレードと比べて低い結果となったが、トランスファプレス機での実機評価において、12万ショットの成型加工を問題無く実施できた。試験後の超硬金型には目立った摩耗や損傷は確認されず、加工された製品の品質も従来の超硬金型と同等であり、使用可能であることが実証された。 機械的強度の向上には、気孔率の低減とWC粒子成長の抑制と熱処理による収縮率の低減が今後の課題となる。

最後に、本研究の成果を以下にまとめる。

1. 超硬合金粉末を用いたレーザー積層造形

一般的に、超硬合金粉末の LPBF 法による積層造形は、造形性や積層造形体の欠陥によって実用化は困難な技術であったが、レーザー積層造形向けの超硬合金粉末として最適な組成、粉末特性に調整をし、造形条件や造形後の熱処理方法を見出すことで、実用可能な積層造形による超硬金型を作製することができた。

2. 今後の展開

LPBF 法にて作製された超硬合金の金型は、トランスファープレス機を用いた実製造ラインでの社会実証試験において破損等は見られず、通常通り使用可能であることが確認された。加工された製品の品質にも問題無く、通常品として合格を得ることができた。

これは、世界でも報告例が非常に少ない画期的な成果である。これにより、超硬合金の金型内部に機能的な空間を構築することが可能となるため、内部冷却管の設置による金型の効率的冷却や、インラインでの金型の圧力・温度計測による生産効率や製品精度の向上が期待できる。また、超硬合金が多く適用されているドリルやエンドミルなどの工具、耐摩耗性が求められる治具においてもこの技術の展開が期待される。

本研究に関係した学術論文, 学会発表および特許出願

学術論文

1. 伊部 博之, 加藤 雄太, 山田 純也, 加藤 正樹, 鈴木 飛鳥, 高田 尚紀, 小橋 眞:
「超硬合金粉末を用いたレーザー積層造形の微視組織形成過程」, 粉体粉末冶金協会誌
粉体および粉末冶金, 67 (2020) 313-319.
2. Hiroyuki Ibe, Yuta Kato, Junya Yamada, Masaki Kato, Asuka Suzuki, Naoki Takata,
Makoto Kobashi: “Controlling WC/Co two-phase microstructure of cemented carbide
additive-manufactured by laser powder bed fusion: Effect of powder composition and
post heat-treatment” Mater. Des. 210 (2021) 110034, 13pages.

国際会議発表

1. Yuta Kato, Junya Yamada, Hiroyuki Ibe, Nobuaki Kato, Masaki kato, Makoto Kobashi:
“Fabrication of WC Cemented Carbide Molding by Preparation of WC/Co HVOF
coating on Base Plate”, International Thermal Spray Conference 2019, 29 May 2019.,
Yokohama (Japan).

国内学会発表

1. 柴 勇輔, 伊部 博之, 鈴木 飛鳥, 高田 尚紀, 小橋 眞: 「PBF 積層造形の適用に向け
た WC/Co 焼結体へのレーザー照射による組織変化の評価」, 粉体粉末冶金協会 2020
年度秋季大会 (第 126 回講演大会) 1-31A, 2020. 10.
2. 伊部 博之, 山田 純也, 加藤 雄太, 加藤 正樹, 鈴木 飛鳥, 高田 尚紀, 小橋 眞: 「炭
素含有量の異なる LPBF 造形 WC-Co の η 相形成と硬度に及ぼす熱処理の影響」, 粉
体粉末冶金協会 2021 年度春季大会 (第 127 回講演大会) 2-21A, 2021.6.

3. 柴 勇輔, 伊部 博之, 鈴木 飛鳥, 高田 尚紀, 小橋 眞: 「機械学習を援用した WC/Co 超硬合金のレーザ積層造形プロセスパラメータ最適化」, 粉体粉末冶金協会 2021 年度秋季大会 (第 128 回講演大会) 7-23A, 2021. 11.

特許出願

1. 山田純也, 伊部 博之, 加藤 伸映
「造形物の製造方法」 特開 2021-055160
2. 山田純也, 伊部 博之, 加藤 伸映
「粉末材料及び造形物の製造方法」 特開 2021-055156
3. 山田 純也, 伊部 博之, 加藤 雄太
「積層造形用粉末材料および該粉末材料を用いた造形物の製造方法」 特願 2021-059464

謝辞

本論文の審査にあたり、名古屋大学大学院 工学研究科 物質プロセス工学専攻 小橋 眞教授には、終始懇切なご指導、ご助言、ご指示を賜りました。また、私は修士号を取得していないのにも関わらず、博士号を目指す志を汲んで頂き、同大学大学院 博士後期課程に入学するために多大なるご助言、ご指導、ご尽力を頂きました。入学後も、本論文に関する研究の方向性についての議論など多大なるご指導、ご助言を頂きました。心より深く感謝致します。

同工学研究科同専攻の高田 尚紀准教授には、本研究における実験・解析の遂行、論文執筆の折の指導やアドバイスなど様々な場面で数多くお世話になりました。

同工学研究科同専攻の鈴木助教にはご多忙の中でも先生の方から研究指針の提示や実験結果の相談など気にかけていただいた事など、3年間に亘りお世話になりました事厚く御礼申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、貴重なご指導とご討論を頂きました、名古屋大学大学院 工学研究科 化学システム工学専攻 伊藤孝至准教授、産業技術総合研究所 松本章宏博士に深く感謝の意を表します。

そして、これまでの研究室生活を共に過ごしました名古屋大学工学研究科 小橋・高田・鈴木研究室の皆さまに心よりの感謝を申し上げます。特に、柴 勇輔君とは3年間共に超合金のレーザ積層造形の研究テーマに取り組み、数多くの議論を交わしてきました。卒業後のご活躍をお祈りしています。

本研究の第6章は、愛知県より公益財団法人科学技術交流財団が委託を受け実施している知の拠点あいち重点研究プロジェクトIII 革新的モノづくり技術開発プロジェクト内の「積層造形技術の高度化と先進デザインの融合による高機能部材の創製」の研究結果をもとにまとめたものです。あいち産業科学技術総合センターの加藤 正樹博士には長年に渡り、本研究を開始する以前から相談に乗って頂き、研究を遂行するにあたっては必要な環境を提供下さりました。同センターの野田 正治博士、岩堀 弘昭博士には、終始適切なご指導、ご助言を頂きました。また、日頃より本研究を共に遂行して頂き、リスクを伴う社会実装評価にもご尽力を頂戴しました旭精機工業株式会社 鈴木 裕睦様、松原 幸弘様に深謝致します。

本研究を遂行するにあたり、ご理解とご支持を頂いただけでなく、多方面に渡りご協力頂いた株式会社フジミインコーポレーテッド 常務取締役 大脇 寿樹氏に謝意を表します。特に、3D プリンタを導入検討する際には、真摯に向き合って議論を交わして頂き、その後の開発活動においても、時には厳しく、また暖かく様々な助言を頂戴致しました。在学中も常に気にかけて頂き、励ましのお言葉を頂戴しました。

生産本部 枇杷島工場 工場長 杉山 嘉一氏（当時、機能材事業本部 溶射材事業部 部長）並びに機能材事業本部 溶射材事業部 次長 加藤 伸映氏は、私が名古屋大学への入学を検討している際に相談に乗って頂き、私の決断を後押しして頂きました。入学後も私の業務が過負荷にならないように常に見守って頂き、ご配慮を頂きました。

同事業部 溶射材開発課の山田 純也氏、加藤 雄太氏には研究内容の相談と議論、粉末設計、評価用試験片の作製・加工と機械的特性評価の実施について協力頂きました。

また、同事業部の皆様には多方面に渡り諸事お世話になりました。深く感謝いたします。

最後に、社会人であり、夫であり、3児の父でもある私が大学へ入学し、本研究の遂行にあたることに対して全面的な理解を示し、私と家族を支えてくれた妻の春香に深く感謝の意を表します。大学在籍中にコロナ禍となり、生活面への影響が非常に大きかったにも関わらず、絶え間ないサポートを頂きました。そして晴れやかな性格と無限の忍耐力を持つ彼女は、常に私を元気づけてくれました。私が名古屋大学に在籍した3年間、心瞳、翔紀、紗也佳の3人の子供たちと常に一緒に私と共にあり、この論文を執筆するために必要な時間を与えてくれました。ここに心から厚く御礼申し上げます。