

〈一般研究課題〉 金属3Dプリント中の反応制御を通じた
幅広い熱伝導特性をもつ複合材料創製

助成研究者 東海国立大学機構名古屋大学 鈴木 飛鳥



金属3Dプリント中の反応制御を通じた 幅広い熱伝導特性をもつ複合材料創製

鈴木 飛鳥
(東海国立大学機構名古屋大学)

Creation of composites with various thermal conductivities through reaction control during metal 3D printing

Asuka Suzuki
(Nagoya University, Tokai National Higher Education and Research System)

Abstract :

Recently, heat needs to be freely transferred to target directions to efficiently utilize heat. Then, thermal conductivity should be locally controlled in one component. To establish the local control of thermal conductivity, we focused on laser powder bed fusion (L-PBF) of Al/CF composites. The L-PBF process is one of the 3D printing processes and enables local tailoring of the laser conditions during the build-up of three-dimensional components. Al/CF composites have a high thermal conductivity, whereas Al/Al₄C₃ composites created by the reactions between Al and CF have a low thermal conductivity. Therefore, if Al/CF and Al/Al₄C₃ composites can be fabricated locally by controlling the reactions through the local tailoring of the laser conditions, local control of thermal conductivity will be established. To control the reactions, we focused on the TiC coating on CF surface by the molten salt method. The TiC coating moderates a rapid reaction between Al and CF. In the present study, TiC coating thickness was controlled at first. It was revealed that the TiC coating thickness could be controlled by the molten salt temperature. Then, TiC-coated CF (CF-TiC) was mixed with Al powder and treated by single-laser scanning. Al/CF and Al/Al₄C₃ composites could be successfully fabricated from one Al/CF-TiC raw material. Finally, we tried to fabricate Al/CF and Al/Al₄C₃ composites through the L-PBF process. TiC coating contributed to not only the protection of CF but also the densification of the

sample. Although Al/Al₄C₃ composites could not be fabricated from Al/CF-TiC raw material by the L-PBF process, further optimization of TiC coating thickness and laser parameters would lead to successful fabrication.

1. はじめに

近年、エネルギーの有効利用の観点から、熱の輸送、貯蔵、再利用といった熱マネジメント技術が注目されており、輸送機器、住宅、エネルギー分野で重要視されている。電気自動車を例に挙げれば、電装部品から発生した熱の散逸を最小限に抑えながら効率的に輸送することで、車内の暖房へ再利用することが考えられている。こうした効率的な熱輸送を実現するためには、部材内で局所的に熱伝導率を制御したヘテロ構造部材を作製することが有効である。ヘテロ構造部材の創製に向けて、本研究ではAl/炭素繊維(CF)複合材料のレーザ粉末床溶融結合(L-PBF)に着目した。L-PBF法は金属3Dプリンティングの一つであり、原料粉末の敷設とレーザ走査による局所的な溶融・凝固を繰り返すことで3次元的な造形物を作製する^{1,2)}。このプロセスの特徴として、レーザの照射条件を局所的に調整することで、材料の組織や特性を局所的に制御可能な点がある³⁾。すなわち、レーザ条件に依存して熱伝導率が大きく変化する原料を用いれば、熱伝導率を局所的に制御したヘテロ構造部材の創製が可能となる。Al/CF複合材料は高熱伝導金属であるAl(230 W·m⁻¹·K⁻¹)とさらに高熱伝導のCF(900 W·m⁻¹·K⁻¹)を複合化した材料であり、高い熱伝導率を有する。また、AlとCFは反応性が高く、高温では熱伝導率の低いAl₄C₃を形成する。よって、この反応を制御すれば、高熱伝導率のAl/CF複合材料と低熱伝導率のAl/Al₄C₃複合材料を同一原料から作製できる。そして、この反応の制御がL-PBF法のレーザ条件によって可能となれば、3次元造形物内で局所的に熱伝導率が異なるヘテロ構造部材を自由に創製することが可能となる。

しかしながら、Al/CF間の反応をレーザ条件によって制御することは困難であることが報告されている⁴⁾。すなわち、Al/CF間の急速な反応によっていかなるレーザ条件によってもAl₄C₃が形成される。一方、L-PBF法ではないが、溶融Al中にTiを微量添加すると、AlとCF間に薄膜状のTiCが形成され、Al₄C₃の形成を抑制できることが明らかとなっている⁵⁾。加えて、溶融塩法という方法によって、CF表面にTiC皮膜を形成することが可能である⁶⁾。上述のTiC形成によるAl₄C₃形成抑制を考慮すれば、CF表面にTiC皮膜を形成することで、L-PBF造形中の反応を制御できることが期待される。以上の観点から、本研究では高熱伝導率のAl/CF複合材料と低熱伝導率のAl/Al₄C₃複合材料を同一原料からL-PBF法によって作製することを目的として、TiC皮膜厚さに及ぼす溶融塩温度の影響、TiC皮膜を施したCF(CF-TiC)とAl(-Ti)の混合粉末を用いたシングルレーザスキャン実験およびL-PBF造形を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 CF表面へのTiC皮膜形成

pitch系炭素短繊維(XN-100-05M, 繊維直径 10 μm, 繊維長 50 μm, 日本グラファイトファイバー株式会社)と純Ti粉末(粒径 <45 μm, 純度 99.9%, 高純度化学研究所)を物質量比で2:1となるよう秤量した。またCFとTiを合わせた1 gに対して、KCl(純度 99.5%, ナカライテスク株式会社), NaCl(純度 99.5%, ナカライテスク株式会社), CaCl₂(純度 99%, カナダ薬品工業株式会社)をそれぞれ8.5 g, 6.9 g, 0.6 gずつ秤量し、それらを混合した。混合粉末をマグネシアるつぼ(MG特殊耐火るつぼ, 内径 53 mm, 高さ 100 mm, ニッカトー製)に入れ、高周波溶解炉(VMF-I-11C, 大亜真空製)の加熱部に設置した。この際、加熱

部は外側から誘導コイル，アルミナるつぼ，黒鉛るつぼ，マグネシアるつぼの順に設置した．真空ポンプにより炉内を10 Pa以下に減圧後，アルゴン(Ar)ガスの流入により80 kPaのAr雰囲気とした．Ar雰囲気下で1時間加熱し，溶融した塩化物中でCFとTiを反応させることでTiC被覆をした．加熱温度を850℃から1050℃の範囲で変化させ，TiC膜厚の変化を調査した．加熱後は，室温まで冷却したのち，水で塩類を溶解し，溶液をろ過することによりTiCを被覆したCF(以下，CF-TiCと表記)を回収した．その後，100℃で2時間乾燥させた．また，CF-TiCをビスフェノールA型液状エポキシ樹脂に埋め，硬化させた後，表面を研磨することによりCF-TiCの断面を露出させた．走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope; SEM, JSM-IT500およびJSM-6610A, いずれも日本電子製)を用いてCF-TiCの断面観察を行った．そして，得られた断面SEM像から画像解析ソフト「Image J」によりTiC層の厚さを測定した．

2.2 AIとCFおよびCF-TiCの混合粉末へのシングルレーザスキャン

純Al粉末(粒径 <45 μm , 純度 99.99%, 高純度化学研究所)とCFおよび2.1節で作製したCF-TiCをAlと炭素繊維部分の体積比率が7:3になるように秤量し，約10分間混合した．混合粉末を円筒型黒鉛型(外径50 mm, 内径30 mm, 高さ50 mm)に充填し，放電プラズマ焼結装置を用いて，加圧力20 MPa, 焼結温度300℃で圧粉を行った．室温まで炉冷し，直径30 mm, 厚さ2 mm程度のAl/CFおよびAl/CF-TiC圧粉体を作製した．圧粉体の上に同じ組成の混合粉末を厚さ50 μm で敷設し，粉末の上からレーザ装置(K-MFSC型500 Wファイバーレーザ装置，輝創株式会社)を用いてレーザを一度だけ照射した．レーザ装置の写真をFig. 2-1に示す．走査速度を50 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ に固定し，レーザ出力を100～500 Wの範囲で変化させた．

レーザ照射後の試料をレーザ走査方向に対して垂直な面が観察面となるように切断した後，樹脂に埋め込み，SiCペーパー(#800, #1200, #2400)を用いて湿式機械研磨を行った．その後，ダイヤモンドスラリー(3 μm , 1 μm)にてバフ研磨を行い，最後にコロイダルシリカ(ケミカルリキッド HCL-XL, 0.05 mm, pH 9.8, ムサシノ電子製)を用いて鏡面仕上げを行った．研磨後，研磨面にOsを蒸着し，SEMを用いて微視組織観察を行った．微視組織内の生成物を同定するため，Al/CFにおけるレーザ出力200 Wの試料およびAl/CF-TiCにおけるレーザ出力200 W, 400 Wの試料に対してエネルギー分散型X線分光(energy dispersive X-ray spectrometry; EDS)分析を用いた元素分析を行った．またX線回折装置(X-ray diffraction; XRD, ULTIMA IV, Rigaku製)によるX線回折測定を行った．得られたX線回折ピークと既存のデータベースによる回折ピークを比較することで，構成相の同定を行った．

2.3 L-PBF法による試料の造形と評価

Al-2 mol%Ti合金粉末(粒径<25 μm , 純度99.9%, 高純度化学研究所製)とCFまたは2.6節で合成したCF-TiCを炭素短繊維部分の組成が10 mass%となるように秤量した後，ボールミルにより回転速度105 rpmで1時間の混合を行い，CF/Al-2 mol%Ti混合粉末およびCF-TiC/Al-2 mol%Ti混合粉末を作製した．

これらの原料を用いて，積層造形を行った．試料の作製には，3D systems社製・金属粉末レーザ積層造形装置(ProX DMP 200)を用いた．造形の条件として，ハッチ距離を100 μm , スポット径を100 μm , 粉末積層厚さを30 μm に固定し，レーザ出力を102 W～255 W, 走査速度を600 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ～3000 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲で変化させた．

作製した試料をリファインカッターで積層方向に垂直に切断し，樹脂に埋め込んだ後，SiCペーパー

(#800, #1200, #2400)を用いて湿式機械研磨を行った。その後、ダイヤモンドスラリー(3 μm , 1 μm)を用いてバフ研磨を行い、最後にコロイダルシリカ(ケミカルリキッド HCL-XL, 0.05 mm, pH 9.8, ムサシノ電子製)を用いて鏡面仕上げを行った。これらの手順で準備した試料に対して、走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope; SEM, JSM-IT500およびJSM-6610A, いずれも日本電子製)を用いた微視組織観察を行った。

3. 実験結果

3.1 TiC皮膜作製条件と皮膜厚さの関係

Fig. 1(a, b)に本研究で用いたCFおよび作製したCF-TiCの表面のSEM像を示す。SEM像を撮影する際、カーボンテープに固定したため、CFとその背景のコントラストが小さい(Fig. 1 (a))。一方、CF-TiCは背景とのコントラストが明瞭であり、表面に原子番号の大きな元素が存在することを示唆する(Fig. 1 (b))。EDS分析およびXRD分析の結果から、皮膜の構成相はTiCであることが確認された。TiC皮膜の厚さを定量化するために、CF-TiCの断面を観察した(Fig. 1 (c))。断面像から画像解析によってTiC皮膜の厚さを求め、作製時の熔融塩温度に対してプロットした図をFig. 1

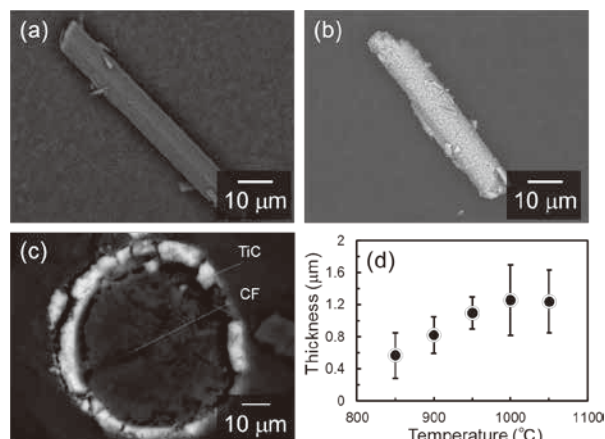


Fig. 1 (a–c) SEM images showing the (a, b) surface and (c) cross-section of (a, c) CF and (b) CF-TiC. (d) Change in TiC coating thickness as a function of temperature of molten salt.

(d)に示す。この図より、皮膜厚さは熔融塩温度の増加とともに増加し、1000°C以上の温度で概ね一定となった。したがって、TiC皮膜の厚さを制御するプロセス条件の一つとして、熔融塩温度が有用であることが明らかとなった。また、本研究で調査した範囲内では、熔融塩温度を850°C~1050°Cに変化させることで、TiC皮膜の厚さを約0.5 μm ~1.2 μm の間で制御できた。

3.2 AlとCFおよびCF-TiCの混合粉末へのシングルレーザスキャン

Al/CF混合粉末へのシングルレーザスキャン実験後の断面のSEM像をFig. 2に示す。レーザ出力(P)が100 Wのとき、粉末および基板は熔融しなかった(Fig. 2 (a))。一方、 $P = 200$ Wで粉末および基板が熔融し、基板に盛り上がった層が形成された。一方、この肉盛り層内部にはAlおよびCFと異なる針状の層の形成が認められる(Fig. 2 (b, c))。EDSの結果、この箇所ではAlとCが同時に検出された(Fig. 2 (d, e))。XRD解析の結果と合わせて、この針状の相を Al_4C_3 と同定した。以上の結果から、Al/CF混合粉末を原料とした場合、レーザ出力が不足すると粉末および基板が熔融せず、レーザ出力を増加させると粉末および基板は熔融するものの同時に Al_4C_3 が形成される。

すなわち、原料を熔融させた上でAl/CFの複合材料を作製するためのプロセスウィンドウがほとんど存在しないことが分かった。

Al/CF-TiC混合粉末へのシングルレーザスキャン実験後の断面のSEM像をFig. 3に示す。 $P = 200$ Wのとき、Al粉末が熔融した(Fig. 3 (a))。さらにレーザ照射中心部においてもCFが残存していた。CFの周囲にはTiC皮膜が認められた(Fig. 3 (b))。したがって、レーザ照射中においてもTiC皮膜が安定に存在し、 Al_4C_3

の形成を抑制したと考えられる。一方、 $P = 400$ Wにおいて、レーザ照射中心部にはCFはほとんど認められなかった(Fig. 3 (c)). また、より詳細な観察から、粒子状に分布したTiCおよび針状の Al_4C_3 が認められた。したがって、高いレーザ出力の条件において、CFとAlの反応が促進され、 Al_4C_3 が形成したと考えられる。以上から、TiC皮膜を施すことで、同一原料からレーザ条件のみの調整

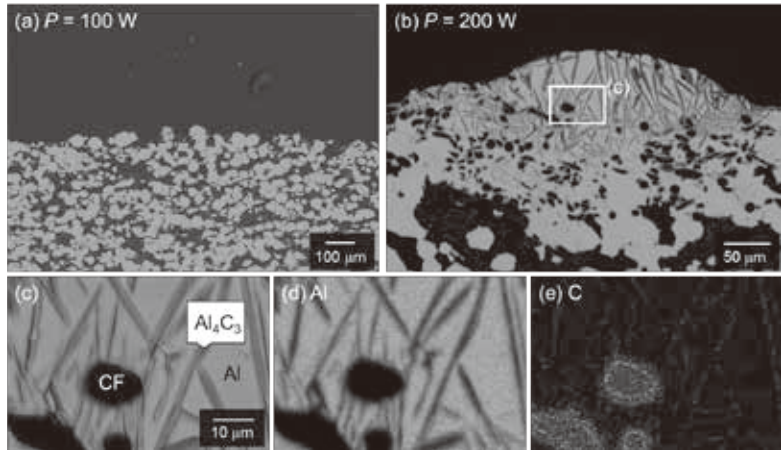


Fig. 2 (a, b) Low- and (c) high-magnification SEM images showing the microstructure of single-laser-scanned Al/CF samples fabricated under $P =$ (a)100 W and (b, c) 200 W. (d, e) EDS element maps of (d) Al and (e) C corresponding to (c).

によって、Al/CF複合材料およびAl/ Al_4C_3 複合材料を作り分けることが可能であることが明らかとなった。

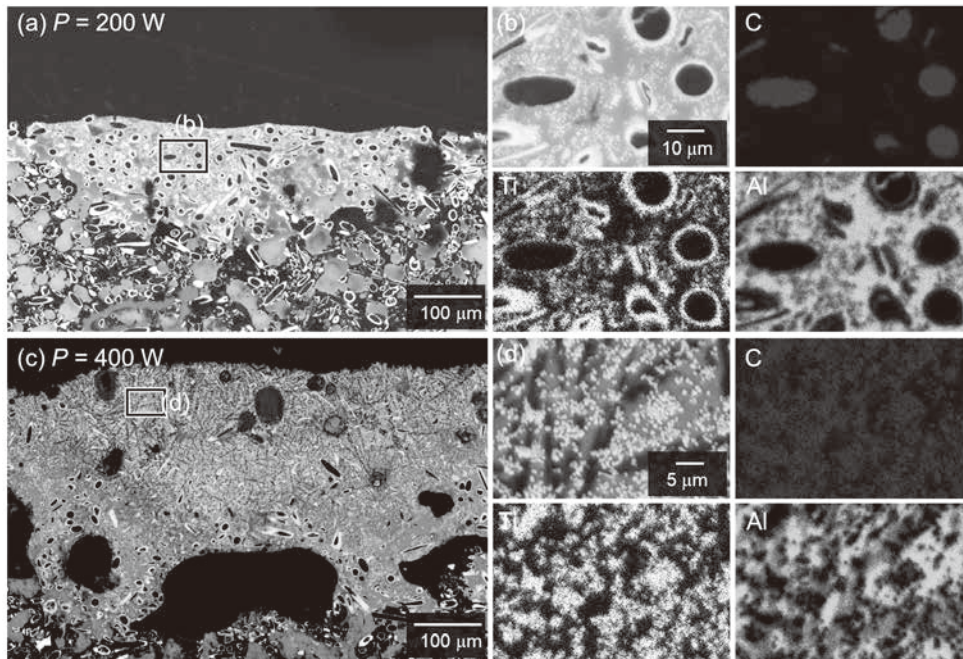


Fig. 3 (a, c) Low- and (b, d) high-magnification SEM images showing the microstructure of single-laser-scanned Al/CF-TiC samples fabricated under $P =$ (a)200 W and (b, c) 400 W together with EDS element maps of C, Ti, and Al corresponding to (b, d).

3.3 AlとCFおよびCF-TiCの混合粉末を用いたL-PBF造形

Fig. 4にAl-2Ti/CF混合粉末およびAl-2Ti/混合粉末をそれぞれL-PBF法によって造形した試料の低倍率SEM像を示す。上述の通り、L-PBF法ではレーザ出力(P)と走査速度(v)を広く変化させて造形を行った。レーザ条件については、以下に示す体積エネルギー密度(Volumetric energy density, E_d)を用いて整理した。

$$E_d = \frac{P}{vSt} \quad (1)$$

ここで、 S はハッチ距離、 t は粉末積層厚さである。Al-2Ti/CF混合粉末を低いエネルギー密度で造形した場合、多数の気孔が認められる(Fig. 4 (a)). こうした気孔は熔融不足により形成されるもので、Lack-of-Fusion(LoF)と呼ばれる。中間的なエネルギー密度において、LoFは減少するものの依然として存在が認められる(Fig. 4 (b)). さらにエネルギー密度を増加させることでLoFはほぼ見られず緻密な造形体が得られた(Fig. 4 (c)). 一方、Al-2Ti/CF-TiC混合粉末を低いエネルギー密度で造形した場合、LoFは認められるものの、Al-2Ti/CF混合粉末を用いた場合に比べて画像内にLoFが占める割合は極めて小さい(Fig. 4(d)). さらに中間的なエネルギー密度以上で緻密な造形体を得ることができた(Fig. 4 (e, f)). これらの結果より、TiC皮膜には試料の緻密化を促進する効果があると考えられる。CFはレーザーの吸収率が高い材料であり、Al-2Ti/CFの混合粉末にレーザーを照射した場合、そのエネルギーはCFの温度上昇のために優先的に消費される。結果として、Al-2Ti粉末があまり融解せずLoFを形成すると考えられる。一方、TiCはCFに比べてレーザー吸収率が小さい。その結果、CF-TiCはCF単体よりもレーザー吸収率が低いと考えられる。よって、Al-2Ti/CF-TiC混合粉末を用いた場合に、レーザーのエネルギーがAl-2Ti粉末の融解により多く消費され、LoFの低減に寄与したと考えられる。

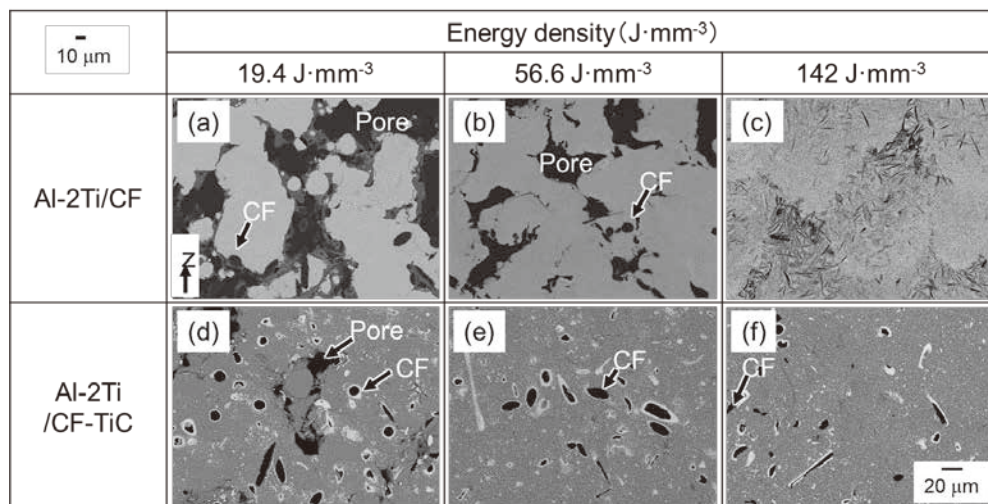


Fig. 4 Low-magnification SEM images of L-PBF-built (a-c) Al-2Ti/CF and (d-f) Al-2Ti/CF-TiC composites fabricated under laser energy densities of (a, d) 19.4 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$, (b, e) 56.6 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$, and (c, f) 142 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$.

Fig. 5にAl-2Ti/CF混合粉末およびAl-2Ti/CF-TiC混合粉末をそれぞれL-PBF法によって造形した試料の高倍率SEM像を示す。Al-2Ti/CF混合粉末を低～中間のエネルギー密度で造形した場合、CFが認められる(Fig. 5 (a, b)). 一方、低エネルギー密度においてTiCはCF周囲ではなく、CFから離れた箇所に分散していた(Fig. 5 (a)). すなわち、L-PBF造形中にCFとAl-2Ti合金粉末間で生じる界面反応ではTiCをCF周囲に形成させることは困難である。また、中間的なエネルギー密度において、CF周囲には Al_4C_3 の形成が認められた(Fig. 5 (b)). さらに、高エネルギー密度において、CFは観察されず、 Al_4C_3 のみが認められた(Fig. 5 (c)). Fig. 4の結果と合わせると、Al-2Ti/CF混合粉末において緻密なAl/ Al_4C_3 複合材料は作製できるものの、緻密なAl/CF複合材料を作製することは困難である。一方、Al-2Ti/CF-TiC混合粉末を原料として用いた場合には、すべての条件でCFが観察された。また、CFの周囲にはTiCが観察されており、本研究で調査した範囲内ではすべての条件でTiCが安定的に存在してCFを保護したと考えられる(Fig. 5 (d-f)). Fig. 4の結果と合わせると、Al-2Ti/CF-TiC混合粉末において緻密なAl/CF複合材料が作製可能とな

ることが明らかとなった。一方、本研究の範囲内では同一原料からAl/Al₄C₃複合材料のL-PBF造形には至っていない。今後、3.1節で示したTiC皮膜の厚さ制御の結果とさらなるレーザ条件の最適化によってAl/CF複合材料とAl₄C₃複合材料を同一原料から作り分けるプロセスを検討する。

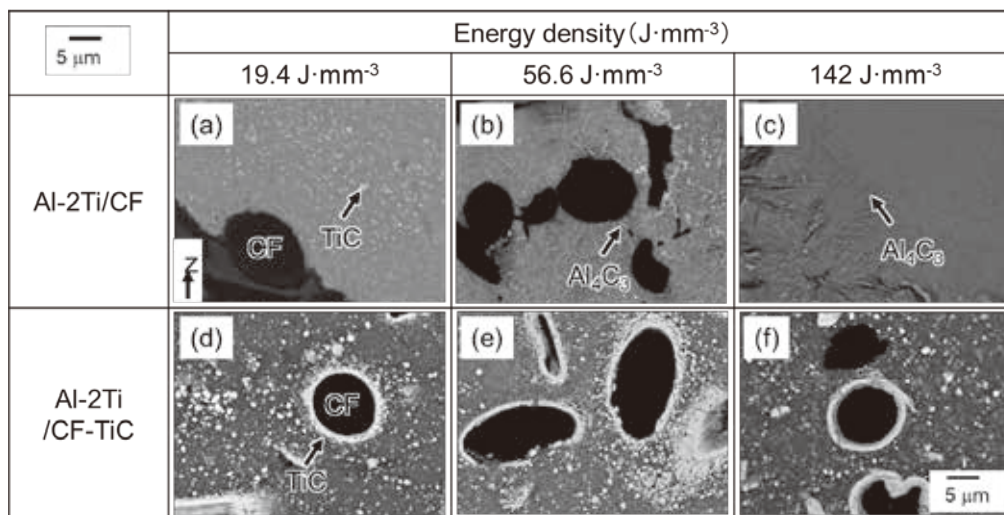


Fig. 5 High-magnification SEM images of L-PBF-built (a-c) Al-2Ti/CF and (d-f) Al-2Ti/CF-TiC composites fabricated under laser energy densities of (a, d) 19.4 J·mm⁻³, (b, e) 56.6 J·mm⁻³, and (c, f) 142 J·mm⁻³.

参考文献

- 1) 京極秀樹, 池庄司敏孝, 図解 金属3D積層造形のきそ, 日刊工業新聞社, (2017).
- 2) 小泉雄一郎, 千葉晶彦, 野村直之, 中野貴由, 金属系材料の3次元積層造形技術の基礎, まてりあ, 56(2017), 686-690.
- 3) K. Hagihara, T. Nakano, Control of Anisotropic Crystallographic Texture in Powder Bed Fusion Additive Manufacturing of Metals and Ceramics – A Review, JOM, 74(4)(2022), 1760-1773.
- 4) T. Kimura, T. Nakamoto, T. Suyama, T. Miki, In-Process Fabrication of Carbon-Dispersed Aluminum Matrix Composites Using Selective Laser Melting, metals, 10 (2020) 619.
- 5) A. Suzuki, R. Ishiguro, T. Miwa, N. Takata, M. Kobashi, Y. Furukawa, Evaluation of reactive wetting kinetics of carbon fibers by molten Al-Ti alloy and its application to the fabrication of Al/carbon fiber composites, J. Alloys Compd. 968 (2023) 172168.
- 6) X. Li, Z. Dong, A. Westwood, A. Brown, S. Zhang, R. Brydson, N. Li, B. Rand, Preparation of a titanium carbide coating on carbon fibre using a molten salt method, Carbon, 46 (2008) 305-309.