

# 博士論文

レーザー粉末床溶融結合法で作製した  
タングステン系材料の高密度化挙動

2023 年

富山大学

理工学教育部

新エネルギー科学専攻

山本 貴文

## 目次

第1章 序論.....	1
1.1. 本研究の背景.....	1
1.2. AM技術.....	2
1.2.1 AMの概念と分類.....	2
1.2.2 AMの特徴と市場.....	3
1.2.3 レーザ粉末床溶融結合法.....	3
1.2.4 LPBFにおけるレーザ照射パラメータ.....	4
1.3. タングステン材料の特徴.....	8
1.3.1. 材料特性.....	8
1.3.2. 製造工程.....	8
1.3.3. 用途.....	9
1.4. 核融合炉材料としてのタングステン.....	10
1.5. LPBF技術によるW系材料造形の先行研究.....	13
1.5.1. レーザ照射条件と相対密度の関係.....	13
1.5.2. LPBFに使用されるW粉末.....	14
1.5.3. レーザ照射条件の最適化では回避困難な欠陥の抑制.....	16
1.6. 本研究の目的・構成.....	17
参考文献.....	19
第2章 レーザ照射条件の最適化に伴う純Wの高密度化挙動.....	25
2.1. 緒言.....	25
2.2. 実験方法.....	25
2.2.1. LPBF装置.....	25
2.2.2. レーザ照射条件の最適化実験.....	27
2.2.3. 実験に供した純W粉末.....	28
2.2.4. 造形体の密度評価.....	30
2.2.5. W板材へのシングルスキャン実験.....	30
2.3. 結果と考察.....	31
2.3.1. レーザ出力、走査速度と溶融領域の大きさの関係.....	31
2.3.2. W造形体の相対密度に及ぼすレーザ照射パラメータの影響.....	32
2.3.2.1. レーザ出力と走査速度の影響.....	32
2.3.2.2. 走査ピッチの影響.....	37
2.3.2.3. レーザエネルギー密度 $E_d$ と相対密度の関係.....	39
2.3.2.4. オーバーラップ率と相対密度の関係.....	41
2.3.3. レーザ照射条件に伴う欠陥形態の変化.....	44

2.4. まとめ.....	46
参考文献 .....	48
第3章 熱処理による純W造形体の緻密化.....	51
3.1. 緒言 .....	51
3.2. 実験方法.....	52
3.2.1. 試料調製.....	52
3.2.2. ガス分析.....	52
3.2.3. ナノポア観察および金属組織の解析 .....	53
3.2.4. 硬さ試験.....	55
3.3. 結果と考察 .....	55
3.3.1. 最適な $E_d$ 値となる条件で作製した造形体中のガス成分.....	55
3.3.2. マクロポア率が内在Ar量に及ぼす影響.....	57
3.3.3. 熱処理温度が内在Ar量とナノポア分布に与える影響.....	59
3.3.4. 金属組織に及ぼす熱処理温度の影響 .....	61
3.3.5. LPBFによる純Wの再結晶化挙動の考察.....	65
3.3.5.1. W圧延材の再結晶化挙動に関する先行研究.....	65
3.3.5.2. LPBFにより作製した純Wの再結晶化挙動と硬さの変化 .....	66
3.4. まとめ.....	68
参考文献 .....	69
第4章 Re合金化によるクラックの抑制と緻密化.....	72
4.1. 緒言 .....	72
4.2. 実験方法.....	73
4.2.1. 供試粉末とLPBF実験.....	73
4.2.2. 評価 .....	76
4.3. 結果と考察 .....	79
4.3.1. 造形体の化学組成、相対密度、相同定.....	79
4.3.2. Re濃度が欠陥形態(クラック、ナノポア)と組織形態に及ぼす影響 .....	84
4.3.2.1. Re濃度とクラックの発生量の関係.....	84
4.3.2.2. 造形体内部のRe濃度分布とクラック発生位置の関係.....	87
4.3.2.3. Re濃度に伴うナノポアの発生形態の変化 .....	88
4.3.2.4. Re添加に伴う組織形態の変化 .....	90
4.3.2.5. クラック及びナノポア発生挙動と組織形態の関係.....	94
4.3.3. 広範な温度帯の熱・機械的特性.....	95
4.3.3.1. マイクロビッカース硬さのRe濃度依存性および温度依存性.....	95

4.3.3.2 熱拡散率の $Re$ 濃度依存性および温度依存性 .....	98
4.4. まとめ .....	102
参考文献 .....	103
第 5 章 総括 .....	107
研究業績 .....	110
謝辞 .....	111

# 第 1 章 序論

## 1.1. 本研究の背景

昨今の地球温暖化や環境問題と深く関連したエネルギー問題の深刻化は、我々人類の重要課題である。2015 年の国連サミットでは、持続可能で多様性と包摂性のある社会の実現のために 2030 年を年限とする国際目標として、持続可能な開発目標(Sustainable Development Goals; SDGs)が採択された[1-3]。SDGs には、社会・経済・環境の様々な課題を解決するための具体的行動指針が含まれている。この国際動向を鑑み、日本政府は SDGs を効率的かつ総合的に推進するために SDGs 推進本部を設置し、国家的戦略として「SDGs アクションプラン」を定めた[4]。これに基づき、我が国の国内総生産(GDP)の約 20%を占め経済活動の基幹産業である製造業でも、SDGs に対する取り組みが加速している。クリーンエネルギーの積極的活用・エネルギー消費量の低減・二酸化炭素の排出抑制・省資源化対応は、代表的な SDGs に対する取り組みである。これらを実現するために、製造業では環境に配慮した革新的な科学技術の研究開発や生産システムの構築、いわゆる「グリーンイノベーション」が重要視されるとともに、社会的要請となり始めている[5,6]。

一方、高度経済成長期の躍進を経た日本の製造業を取り巻く環境は、自然災害や感染症の流行による世界的不況に伴う不確実性の影響を受け、極めて厳しい状況になっている。このような情勢を受けて、製造業が国際競争力を維持・強化し、かつ不安定なグローバルマーケットによる受注変動に柔軟に対応するために、生産モデルのイノベーションが強く求められている。新たな生産モデルの考え方の一つに、「マスカスタマイゼーション」という概念がある[7]。マスカスタマイゼーションとは、大量生産(マスプロダクション)と同等の生産性で消費者ニーズに合わせた個別生産(カスタマイゼーション)を両立して行うことを指している。この概念を実現できれば、個別に最適設計された高機能な製品を必要なタイミング・量において低コストで生産することができる。また、将来的には、IoT(Internet of Things) [8]や 5G 通信[9]などのデジタル技術を融合した自立型生産システムを構築できるポテンシャルも秘めている。

近年、マスカスタマイゼーションの実現を加速する生産手法として、アディティブマニュファクチャリング(Additive Manufacturing; AM)の普及が本格化した[10-13]。AM 技術は、一般には 3D プリンティングと称され、中/大規模生産と個別設計という 2 つの特徴を併せもつ。加えて、生産時の廃棄物やエネルギー消費量が少ないという利点からも環境負荷低減に適合した技術であることから、今後の生産システムの要となる革新的な生産技術として有望視されている[14-17]。

## 1.2. AM 技術

### 1.2.1. AM の概念と分類

AM の基本概念の創出は、1980 年の小玉による光造形法に関する特許出願が起源とされる[18]。AM の基本概念を図 1-1 に示す。AM は、3 次元形状データ(Standard Triangulated Language (STL)形式)の 2 次元スライス形状に基づき、材料を結合させた層を形成し、それを積み重ねる工程を経て、形状を直接造形する技術を指す。材料結合や積層の方式にはいくつ種類がある。2009 年に米国試験材料協会(American Society for Testing and Materials: ASTM International)の F42 委員会において、AM 技術は造形方式に応じて 7 つのカテゴリーに分類された[19]。図 1-2 に AM の造形方式の概略図を分類ごとに整理して示すとともに、以下にそれらの概要を示す。

- ① Powder bed fusion (粉末床溶融結合)：熱エネルギーによって粉末床の特定の領域を選択的に溶融・結合させ、積層させる。
- ② Material extrusion (材料押出)：フィラメント上の材料をノズルなどの開口部から選択的に押し出し堆積させる。
- ③ Directed energy deposition (指向性エネルギー堆積)：材料を供給しつつ、熱エネルギーを集中することによって材料を溶融固化させて、堆積させる。
- ④ Sheet lamination (シート積層)：材料のシートに選択的に熱エネルギーを投入し、接合することで対象物を造形する。
- ⑤ Material jetting (材料噴射)：インクジェットヘッドから材料の液滴を選択的に噴射し、紫外線により固化・堆積させる。
- ⑥ Vat photo-polymerization (液槽光重合)：槽内の液状紫外線硬化樹脂に紫外線を選択的に照射し、光重合により硬化・堆積させる。
- ⑦ Binder jetting (結合材噴射)：インクジェットヘッドから液状の結合材を選択的に噴射して粉末材料を結合・堆積させる。

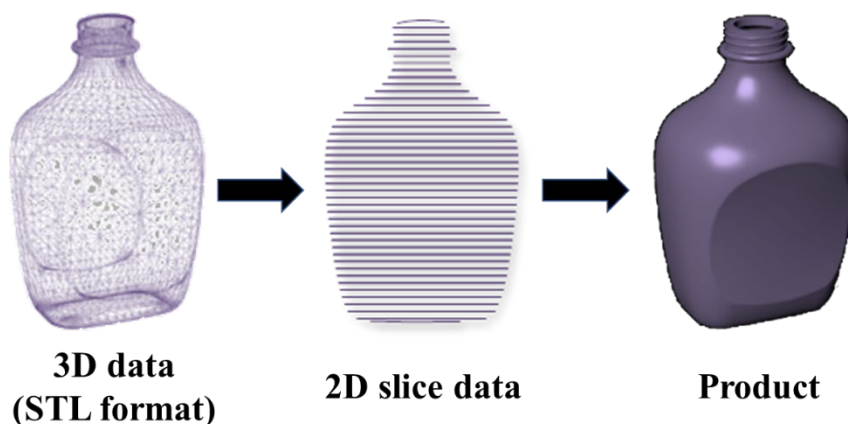


図 1-1 AM の基本概念

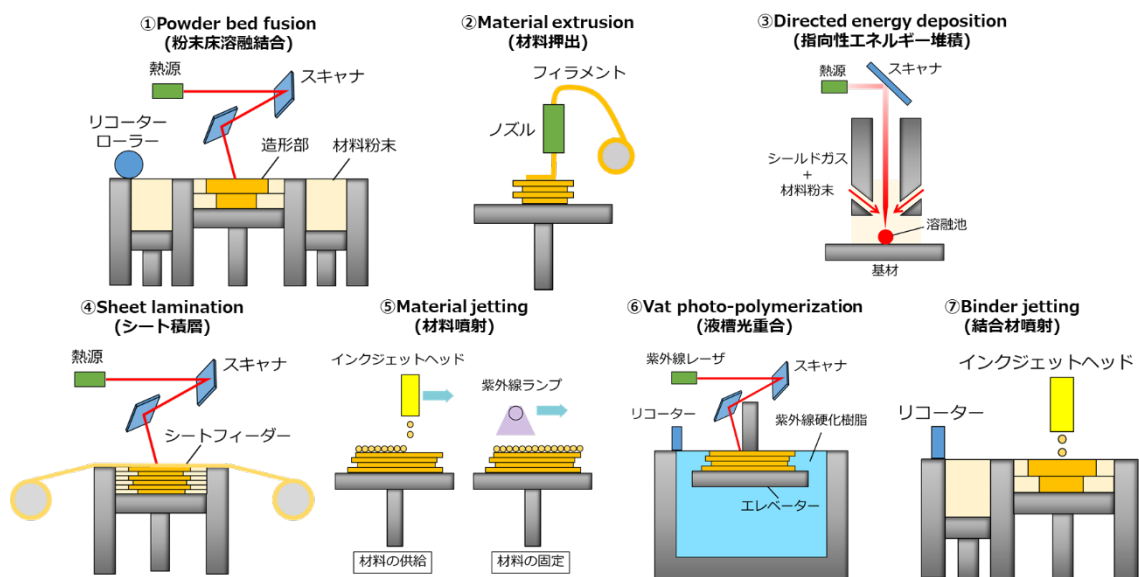


図 1-2 AM の造形方式の概略図[20]

### 1.2.2. AM の特徴と市場

AM 全般の主な特徴には、必要な量・タイミングで生産可能、材料消費の歩留まりに優れる等の環境・エネルギー面での優位性と、従来製法(鋳造、切削、変形加工など)では実現不可能な形状の加工が可能、さらに製造時間とコストが部材形状の複雑さに依存しないという加工技術の観点での優位性がある。近年は、上記の優位性とマスカスタマイゼーション化などの社会的需要の合致から、AM 技術は自動車、医療、航空宇宙などの産業分野で強い関心を集めている。IDC Japan による市場調査[20]によると、ハードウェア、造形材料、ソフトウェア、サービスを含む全世界の 3D プリンティング関連の支出額は 2018 年時点で約 120 億ドル(約 1 兆 3200 億円)であり、2017 年比で 19.9%増加、その後 5 年間の年間平均成長率は 20.5%、2021 年には全世界の支出額が約 200 億ドル(約 2 兆 2000 億円)に達すると予測されており、AM 関連の市場規模は飛躍的に成長すると考えられている。

### 1.2.3. レーザ粉末床溶融結合法

AM に適用可能な材料は、1990 年代は主に樹脂材料[22]とされていたが、光学系部品の発達や適用材料の研究開発により、現在では金属[13,23]、セラミック[24]、細胞[25,26]など飛躍的な拡張を果たしている。本研究の対象である金属材料の造形に対応した AM 手法は、上記の 7 つの手法のうち粉末床溶融結合方式、指向性エネルギー堆積方式、シート積層方式の 3 つに限定される。とりわけ、金属材料を対象とした最も汎用的な AM 手法は粉末床溶融結合方式である。金属粉末を用いた粉末床溶融結合方式では、高密度体を得るために金属粉末の溶融が必須であり、高密度の熱エネルギーを局所的に投入する。現在は、熱源として高出力のレーザーや電子ビームが一般的に用いられる。特に、熱源にレーザーを用いた

造形方式が金属造形の現在の主流であり、この方式はレーザー粉末床溶融結合法(Laser powder bed fusion; 以下、LPBF)と呼ばれる。図 1-3 に金属粉末を用いた LPBF プロセスの概略図を示す。LPBF 法は、以下①～④の順序で行われる。

- ① 数十  $\mu\text{m}$  程度の金属粉末の薄い層を形成する。
- ② 形成された粉末層にレーザービームを選択的に照射して、金属粉末を瞬間的に溶融および凝固させることで断面形状を描写する。
- ③ 再度、粉末層を形成し、目的形状の高さまで前記の工程を繰り返す。
- ④ 造形後に埋没した粉末層から造形体を取り出すことで、三次元の金属造形体を得る。

金属粉末を用いた LPBF は、AM 共通の特徴である「従来加工では製造できない構造」を高精度に再現できる点に特に優れる。同時に、熱・機械的特性の劣化に繋がるポロシティの量が少なく、理論密度に対する相対密度 99.5%以上の高密度体の製造が可能である[27-30]。このように高密度体が形成可能となった要因は、LPBF 装置に搭載されるレーザー発信器にある。従来の汎用的であった炭酸ガスレーザー(波長: 10.6  $\mu\text{m}$ )からファイバーレーザー(波長: 1070 nm)に変化したことで、金属粉末のレーザー吸収率が増加する短波長帯での造形が可能になったことに加え、ファイバーレーザーの高性能化(高出力化と小スポット径)により投入エネルギーの密度が向上した[31]。

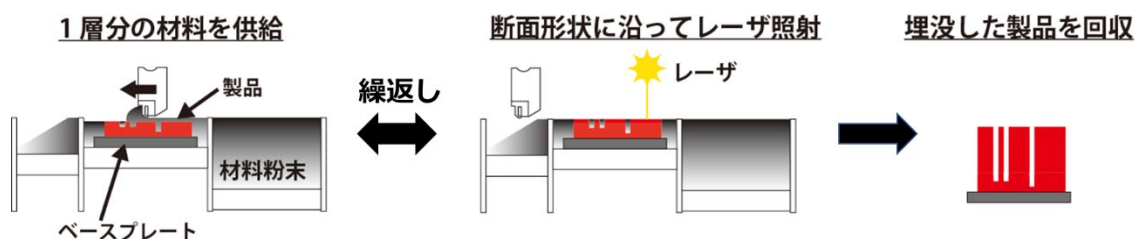


図 1-3 LPBF プロセスの概略図

#### 1.2.4. LPBF におけるレーザー照射パラメータ

各層の造形では、3次元形状データから作成された2次元スライスデータに基づき、レーザー照射による描写が行われる。図 1-4 に、一例として、LPBF で用いられるレーザー走査方法の概略図を示す。レーザー照射パラメータには、レーザー出力  $P$  (W)、走査速度  $v$  (mm/s)、走査ピッチ  $s$  (mm)、積層厚  $t$  (mm)がある。同一の積層面内では、隣接するレーザートラック同士が互いに対向する方向にレーザーの往復走査が繰り返される。この対向するレーザー走査の中心間隔は、走査ピッチと呼称される。積層面全域のレーザー走査が完了した後、次層となる (N+1)層ではレーザー走査方向が全体的に約  $67^\circ$ 回転して、積層面が形成・積層される。これ以降の層では、常に前層に対して約  $67^\circ$ 回転しながら積層が継続し、目的の高さに達するまで積層が行われて、最終的な造形体の完成に至る。Cheng 等[32]は、積層面毎のレーザー走査方向の回転角度が相対密度や残留応力に与える影響を評価し、上述した積層面毎に  $67^\circ$



回転するレーザー走査方法は、造形体の高密度化を促進し、凝固時に発生する残留応力を低減させる効果があると報告している。

図 1-5 にレーザー照射に伴う局所的な溶融現象の模式図を示す[33]。レーザー照射部では粉末層の溶融と同時に溶融池が形成される。溶融池は下層に跨り、既に凝固した下層を再溶融させることで、層間の結合が行われる。このとき、溶融池の周辺では凝固層が加熱されることで熱影響部が形成される。同時に、溶融池の上部には溶融金属の蒸気(ヒューム)やスパッタリング粒子が生じる場合がある。溶融池の大きさは LPBF の対象素材やレーザー照射条件に強く依存する。このため、レーザー照射条件の選択を誤ると造形体内部に欠陥を誘発する。例えば、金属粉末の溶融に至らないような低いレーザー出力を選択した場合には、溶融不足に起因する欠陥(ポロシティ)が形成されることになる。一般に、造形体内部の欠陥は、機械的特性や熱特性の劣化を招く [34]。故に、より欠陥形成が抑制された相対密度の高い造形体が望ましい。相対密度の要求値は用途によって異なるため明確に示すことはできないが、文献[35,36]によると、工業的に利用可能となる相対密度の目安は 99.5%以上である。造形体の高密度化を達成する上では、適切な金属粉末やレーザー照射条件の選択が極めて重要となる。

前述したように、レーザー照射パラメータには、レーザー出力  $P$  (W)、走査速度  $v$  (mm/s)、走査ピッチ  $s$  (mm)、積層厚  $t$  (mm)があり、これらのパラメータの組み合わせが、造形条件となる。しかしながら、実際には LPBF 装置の仕様は装置メーカーによって異なり、搭載される光学部品も様々である。このため、高密度な造形体が得られるレーザー照射条件として、レーザー出力等の個々のパラメータを提示しても、LPBF 装置側の制約により、他者が設定できないことが起こり得る。故に、レーザー照射条件と相対密度の関係を把握するために、粉末層 1 層分に投入されるエネルギー量を示す指標として体積エネルギー密度  $E_d$  (J/mm<sup>3</sup>) が用いられる。これは、上述した個々のレーザー照射パラメータから、次式により算出できる [37-40]。 $E_d$  は、造形体の相対密度とレーザー照射条件の関係を整理し、かつ最適なレーザー照射条件を検討する上で重要なパラメータとして理解されている。

$$E_d(\text{J/mm}^3) = \frac{P(\text{J/s})}{v(\text{mm/s}) \cdot s(\text{mm}) \cdot t(\text{mm})} \quad (1.2.1)$$

一方、隣接する溶融池の重複領域を表す指標として、オーバーラップ率が提案されている [41]。図 1-6 に、レーザー走査で形成される隣接する溶融池の模式図を示す。同図は、隣接する溶融池同士が重複している場合である。溶融池の重複領域の程度は溶融池の幅と走査ピッチに依存し、そのオーバーラップ率は次式により算出することができる。

$$OR(\%) = \frac{W(\text{mm}) - s(\text{mm})}{W(\text{mm})} \times 100 \quad (1.2.2)$$

ここで  $OR$  はオーバーラップ率、 $W$  は溶融池の幅、 $s$  は走査ピッチを表している。Chen 等 [41] は、溶融池の幅がレーザーのスポット径と同値と仮定して、マルエージング鋼の相対密度とオーバーラップ率の関係を調べ、 $OR$  が負の場合と 60% を超過した場合では著しく相対

密度が減少するのに対して、OR が 40%の時は最高密度(99.8%)が得られたことを報告している。この結果から、OR がレーザー照射条件と相対密度の関係を把握するのに有効なパラメータであることが分かる。

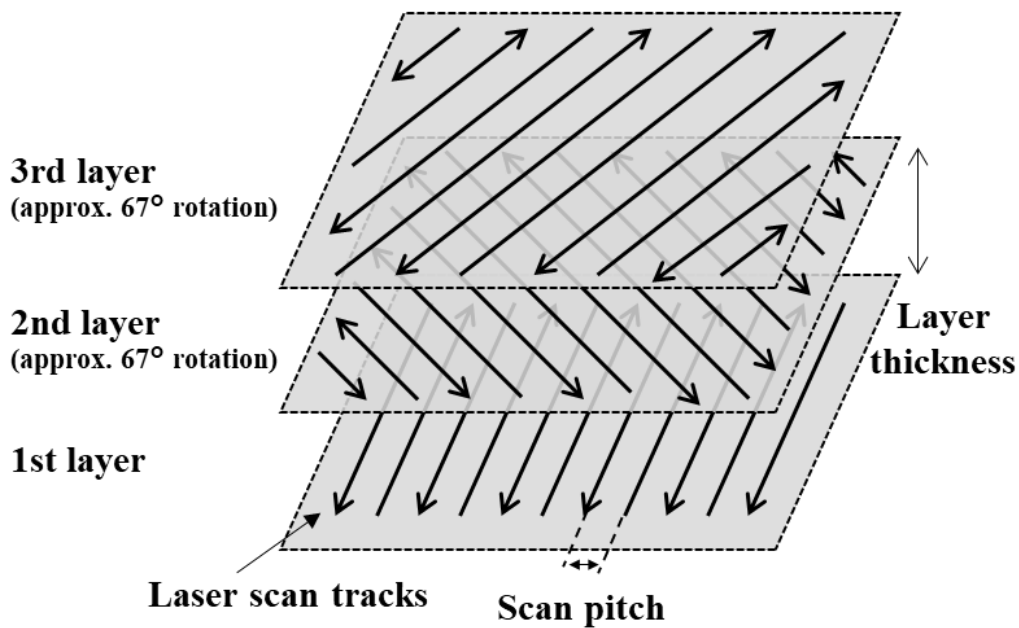


図 1-4 LPBF で用いられるレーザー走査方法の概略図[32]

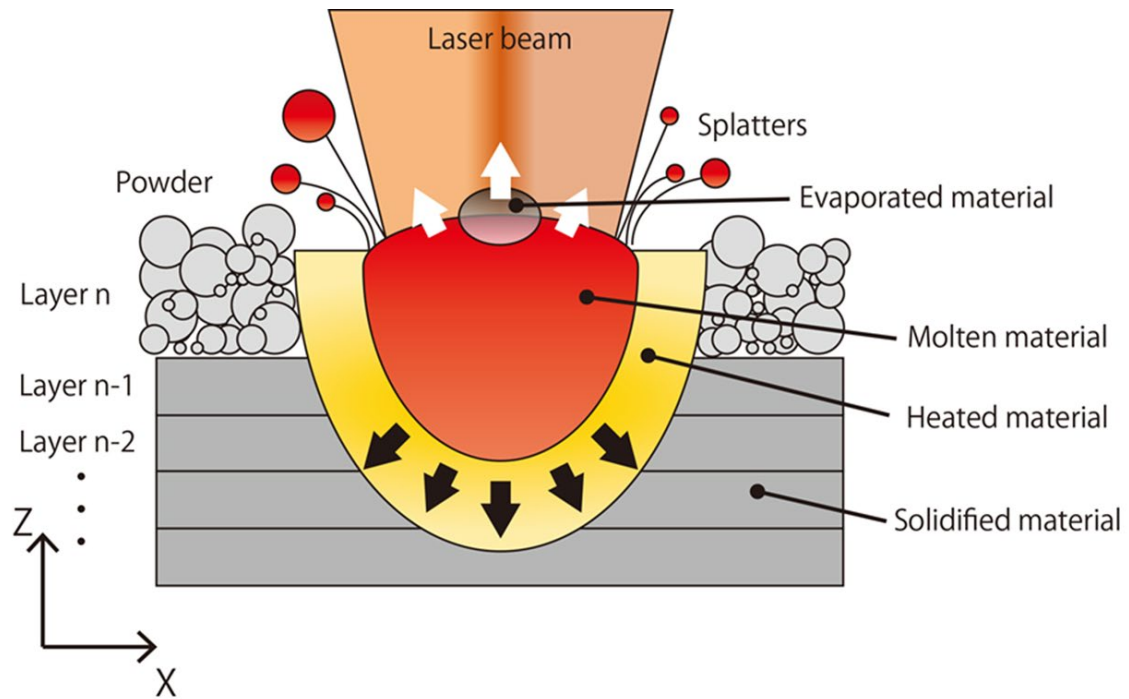


図 1-5 レーザ照射に伴う局所的な溶融現象の模式図[33]

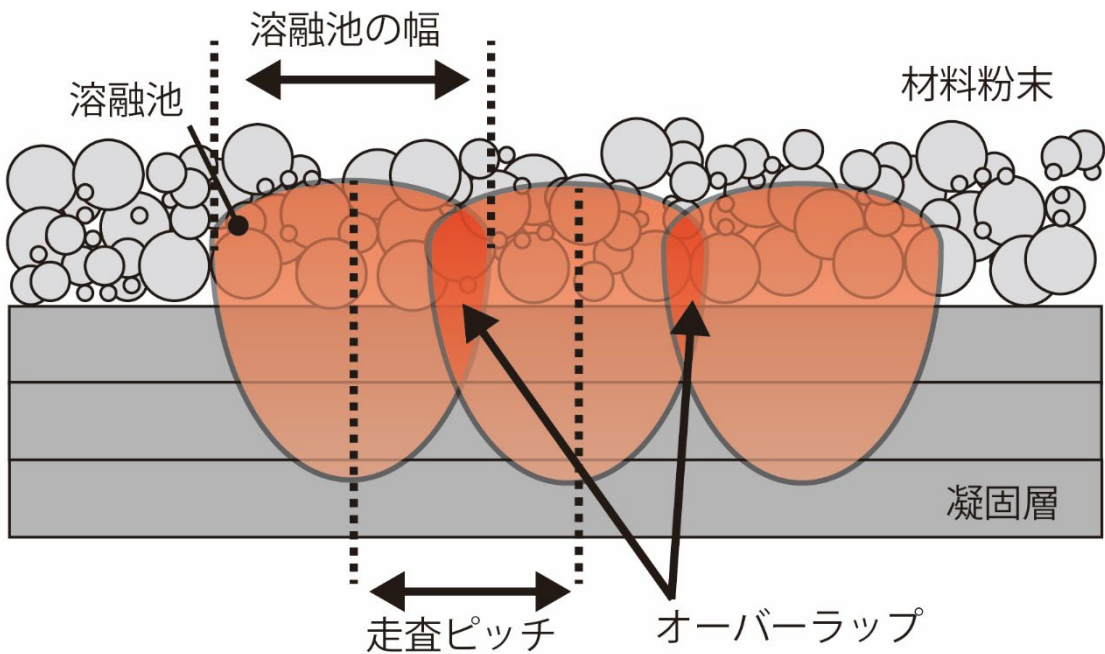


図 1-6 レーザ走査で形成される隣接する溶融池の模式図

### 1.3. タングステン材料の特徴

本研究では、高融点金属である W 系材料を用いた LPBF 技術を研究対象とした。本節では、工業的に生産されている W の材料特性、製造工程、用途について述べる。

#### 1.3.1. 材料特性

W は第 6 族遷移金属に属する金属元素であり、体心立方構造(Body-centered cubic, BCC)の結晶構造を有する。W の主な物理的特性を以下にまとめた[42]。

- 高融点 (3427 °C): 純金属の中では最も融点が高く、溶融が生じにくい。
- 高熱伝導率 (173 W/m°C at 27 °C): 除熱性能が高い。
- 高比重 (19.3 g/cm<sup>3</sup>): エックス線などの放射線に対する遮蔽能力が高い。
- 低熱膨張率 ( $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  at 27 °C): 高温環境でも部材の精度を維持できる。
- 高硬度(HV30 450): 純金属の中では最も硬く、炭素と結合することでさらに硬くなる。

上記のとおり、W は他の金属材料を凌駕する物理的特性を有する。しかし、W は低温域にて脆性的な挙動を示す。一般に、BCC 構造を持つ金属材料は温度上昇とともに延性を示し、延性と脆性の性質が切り替わる温度を延性－脆性遷移温度(Ductile-Brittle Transition Temperature; DBTT)という。Nogami 等は、純 W 圧延材の DBTT は 150～550 °Cであることを報告している[43]。DBTT の温度幅が大きいのは、DBTT が評価手法、結晶粒径、不純物濃度、加工履歴等に強く影響されるためである。工業的に生産される多結晶タングステンの DBTT は室温より高く、その理由は以下のように理解されている。

- 転位の応力場と W 原子周辺の応力場の相互作用から、低温では転位のすべり運動が阻害される。このため、転位が低温で小さな応力では動かず、延性が発現しない[44]。
- W の原子同士は金属結合により結びついており、同一結晶内ではその共有結合性は強い。しかし、原子配列の乱れを含む結晶粒界では原子間の結合が弱く、粒界強度が低い。
- 酸素、窒素、炭素などの不純物原子は、W 中で侵入型固溶原子として存在するが、その固溶度が極めて小さい。このため、固溶度を超える不純物原子は結晶粒界に偏析し、粒界強度の低下を助長する[45]。

上記の理由で、W は室温での製造が難しい難加工材料に位置付けられ、W の脆性は製造をはじめ利用・応用展開にも影響を与えている。

#### 1.3.2. 製造工程

W は室温での製造や加工が困難であるため、粉末冶金法による製造が一般的に適用される[42]。製造の出発材料は W 粉末である。この W 粉末は、W 鉱石である鉄マンガン重石((Fe, Mn)WO<sub>4</sub>)の精錬により得られる。原料の W 鉱石を粉砕し、アルカリ水溶液中でパラタングステン酸アンモニウム(5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O · 12WO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O; APT)を抽出する。抽出した APT を加熱分解して、酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)にする。これを還元して、純度の高い W 粉末を

得る。得られた W 粉末は、加工工程で使用される。まず、W 粉末を型に入れて、均一に圧力を付加して圧縮成型する。この状態の W 成型体は相対密度が低く、非常に脆いため、融点以下の温度で焼結される。この時、粉末の表面エネルギーを小さくするように粉末同士が結合して相対密度が増加、すなわち緻密化する。その後、目的の製品形状に応じて、加工方法が選択される。加工の際には、次の二つの点を考慮する必要がある。一つ目は、塑性加工が可能な温度、すなわち DBTT 以上で加工することであり、二つ目は、W は再結晶による脆化が生じることから、再結晶温度(およそ 1500 °C)以下で加工することである。これらを考慮すると、W の塑性加工に適する温度領域は 900~1500 °Cとなる。しかしながら、大きな塑性加工度が要求される場合には、再結晶温度以上の熱間加工が用いられ、微視組織より加工性が優先されることもある。一般に、W は以下に示す加工方法を経て、目的形状に成形される。

- 圧延加工: 圧延とは回転している二本の金属製ロールの間に金属材料を挿入し、長さ方向に材料を伸ばしながら所定の値まで断面積を減少させる加工法。
- スエージング加工: 棒材を周囲から鍛造圧縮して伸展する加工方法。スエージング加工により緻密化が進むと同時に、棒の軸方向に伸びた繊維状の結晶粒が形成される。
- 線引加工: 先細りのダイス(金型)に先づけた線を通し、その先端を引いて線径を減ずる加工方法。線材の直径を必要な外径まで細くし、長さを伸ばすことができる。

上記の加工により、最終製品としては板、棒、線などの比較的単純な形状の部材が製造される。複雑形状を製造するには切削加工の適用も想定されるが、前述のとおり、W は室温付近では脆く硬いため、加工の難易度は極めて高い。このように、材質と加工上の制約から、製造可能な W の形状は比較的に単純なものに限定されており、複雑形状の製造は困難とされている。

### 1.3.3. 用途

1.3.1.で述べたように W は他の金属では追従できない特性を有することから、特殊な用途で利用される。以下に、代表的な使用例と概要を整理した[42]。

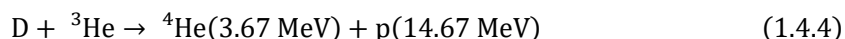
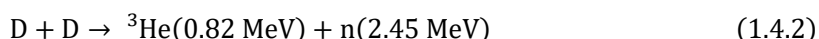
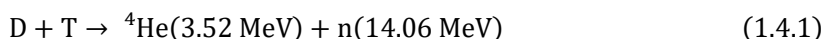
- 白熱電球のフィラメント：電流によるジュール熱とそれに伴う発光を生じさせるための抵抗体に W の線材が使用される。真空中で 2500 °C以上の高温となるため、低蒸気圧・高融点の材料特性が要求される。
- 溶解るつぼ：高融点の金属を溶解するためのカップ形状の容器。
- 医療用 CT のコリメーター部品：人体を透過したエックス線とシンチレータの間に設置されるエックス線遮蔽板。CT 画像のノイズの原因となる散乱線を除去するため高原子番号の W 製の板材が使用される。
- エックス線管の陰極、陽極：エックス線を発生させるための部品。陰極のフィラメントと陽極のターゲットには、ともに高融点の W が使用される。フィラメントは線材、ターゲットは板材である。

- 核融合炉のプラズマ対向材料：水素同位体の核反応を利用した次世代発電炉である核融合炉の内壁を構成する材料。過酷な熱・中性子照射環境に耐えるため、W のタイル状ブロックが使用される。詳細は 1.4. で述べる。

#### 1.4. 核融合炉材料としてのタングステン

核融合炉は、核融合反応を利用する発電炉を指す。燃料として水素同位体を用いた核融合炉は、①燃料資源が海水中に存在するためほぼ無尽蔵、②二酸化炭素を排出しない、③消費される燃料の質量に対する発生エネルギーが大きい（燃料 1g から生じる核融合エネルギーは、石油 8t の燃焼エネルギーに匹敵する）という特徴から、環境に配慮した大規模電力供給が可能な将来のエネルギー源として期待されている[46]。

核融合炉の反応として利用可能な水素同位体による核融合反応として、以下の 4 つが検討されている。



ここで、D は重水素、T は三重水素(トリチウム)、n は中性子、p はプロトン(水素原子から電子を取り除いたH<sup>+</sup>)を指す。

このうち、式(1.4.1)の DT 反応が、他の反応にくらべ低いエネルギーで高い核融合反応断面積を示す[46]。DT 反応では、高エネルギーの中性子(14.1 MeV)と He 粒子(3.5 MeV)が放出されるが、この反応の進行には超高温プラズマ環境(イオン温度: 10 keV 程度)が必要とされる。図 1-7 に、核融合発電の科学技術的実証を目的に建設が進められている実験炉 ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) のプラズマ対向機器 (Plasma facing components; PFCs)の構造図を示した[47]。ITER の中枢ではドーナツ型の超高温プラズマが磁場閉じ込め方式により制御され、このプラズマ中で核融合反応が起こる。このプラズマは、外径が約 12 m、高さが約 4 m という大規模なものである。プラズマと炉外の境界領域に相当する核融合炉内壁は、運転中に熱および粒子負荷を受けるプラズマ対向面となる。プラズマ対向機器は、ブランケットとダイバータの 2 つの領域に大別され、それぞれ異なる機能が要求される。

ブランケットは炉壁の大部分を占める内壁(第一壁)と、その外側に配置される遮蔽ブランケットから構成される。磁力線に対してほぼ平行になるように設置されるため、プラズマにより生じる第一壁への粒子負荷・熱負荷は比較的低いと考えられる。ブランケットには、以下の機能が要求される[48]。

- 核反応により生じる中性子を遮蔽する
- 中性子が持つエネルギーを熱媒体に与える。

一方、ダイバータは炉内の下部に設置され、磁力線に交差するように設置される。磁力

線に導かれたプラズマ粒子が集中的に入射されるため、高い熱負荷・粒子負荷に晒されることになる。このダイバータには、以下の機能が要求される[49]。

- プラズマの純度を保つために、磁力線に沿って入射する荷電粒子を不純物ガスとして排気ポートに導く(粒子制御機能)
- 通常運転時の最大設計熱負荷とされる  $10\sim 20\text{ MW/m}^2$  の高熱負荷に耐えて除熱を行う

このように、入射するプラズマ粒子にから受ける熱負荷に応じて、必要となる機能、その機能を満たすための構造設計の考え方は異なる。また、プラズマ対向機器に使用する材料(プラズマ対向材料)はこれらの要件を満たしつつ、長期的な運用に対応できる材料を選択する必要がある。

図 1-7(a)に示すように、ダイバータの表面保護材(アーマー材)であるプラズマ対向材料にはタングステンが使用される。これは、タングステンの高融点、高熱伝導率という材料物性に加えて、水素同位体イオンやヘリウムイオンに対する優れたスパッタリング耐性とトリチウム蓄積量が比較的小さいという核融合炉環境下特有の要請が、タングステンのプラズマ対向材料としての使用に極めて有利に働くためである。ダイバータは、約  $30 \times 30 \times 12\text{ mm}$  のタングステンモノブロックが大量に配列されることで受熱面が形成され、モノブロック内部には CuCrZr 合金製の冷却管が接合されており、受熱面からの熱が冷却管を經由して除去される構造となっている[48]。なお、ITER のダイバータ全体ではモノブロックが 20~40 万個(重さにして 35~70 ton に相当)使用される予定である[50]。この製造は、生産性・性能再現性・経済性を考慮して、粉末冶金法と熱・機械的加工(圧延)が適用されることが決定している[51]。

ITER 以降の核融合炉(原型炉(DEMO)、商用炉)では、ダイバータへの熱負荷低減措置を取らなければ  $100\text{ MW/m}^2$  以上の大きな熱流・プラズマ粒子束が主プラズマから排出されると想定されており[52]、ITER でのプラズマ対向機器以上の過酷な環境での使用に耐えうる工学設計概念が必要とされている。その一つに液体ダイバータの概念がある[53]。これは、ダイバータ表面を液体金属や熔融塩で覆い、その自由表面で高熱流束を受けとめて輸送するという設計概念である。例えば、Mirnov 等は毛細管現象によりタングステン、あるいはモリブデン製メッシュに液体リチウムを保持・透過する CPS (capillary porous system) 方式のプラズマ対向機器を用いた実験を T-3M, T-11M[54], FTU[55]などトカマク装置で行い、プラズマ性能の改善が観測されたことを報告した。また、Miyazawa 等はヘリカル型核融合炉 FFHR-d1 用の液体金属ダイバータとして、液体金属流をチェーン等に沿わせて減速・安定化しつつ鉛直落下させ、かつ適宜配列した液体金属カーテンによりプラズマ消滅を図る概念を提案した[56]。液体金属には、低融点、低蒸気圧のスズが有力候補とされている。このように、液体ダイバータにおいては熱流体を保持・制御するために高温環境下で化学的に安定な固体状の構造体が重要な役割を果たすが、この製造には形状自在性に優れ、かつ設計変更も容易な AM 技術が適している。図 1-8 に、LPBF 技術を適用した熱流体ダイバータの構造例を示す。この例では、ダイバータの内部構造に「ラティス構造」と呼ばれ

る三次元格子構造が配置されている。熱流体はラティス構造の隙間を流動することで、受熱面からの熱を輸送・除去する。LPBF 技術を用いれば、異なる単位セルの構造(デザイン)・サイズ・間隔のラティス構造体を容易に製造でき、要求される除熱性能に応じて流体挙動を制御することが可能となる。また、空間制約に応じて部材全体の形状も容易に変更できるため、周辺機器への適合性も高い。これらの利点から、LPBF 技術は将来の核融合炉ダイバータの新たな設計概念や機能制御を実現する上で重要な技術であり、特に核融合炉環境で優れた特性を示すタングステンの LPBF 技術の研究と開発は重要である。

(a)プラズマ対向機器の断面図

(b)ダイバータ構造の拡大図

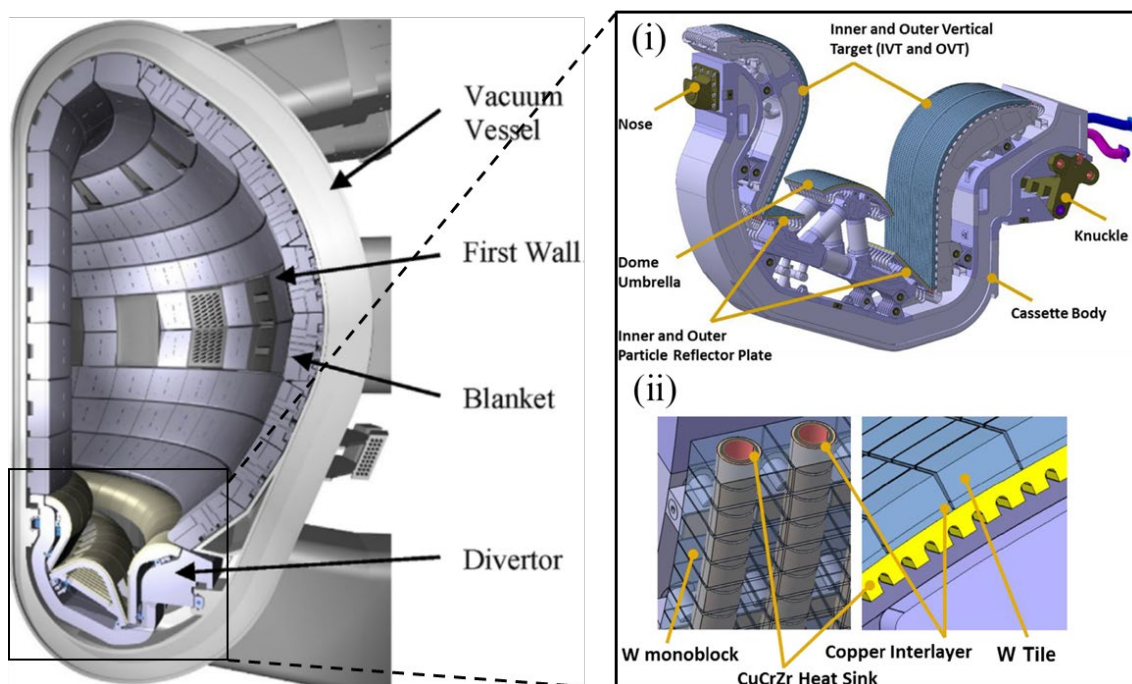


図 1-7 (a)プラズマ対向機器の断面図、(b)ダイバータ構造の拡大図[47]



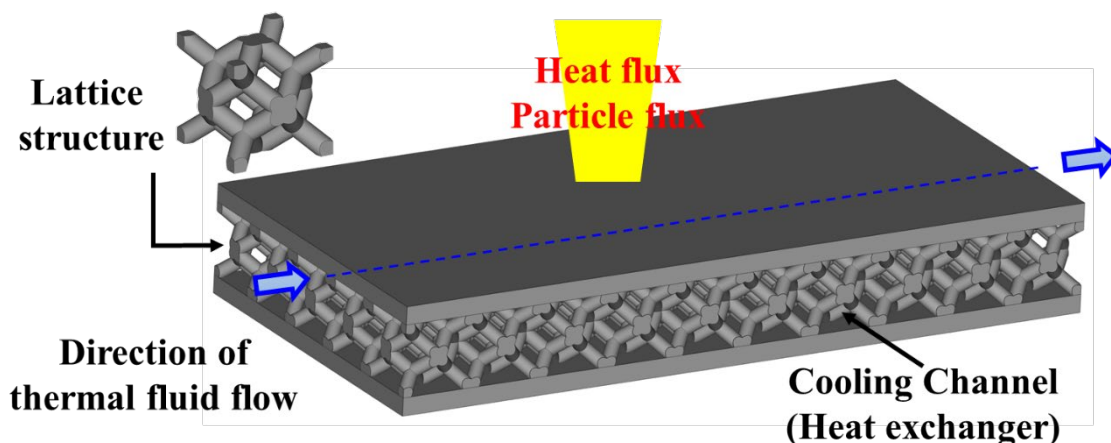


図 1-8 LPBF 技術によるラティス構造を搭載した熱流体ダイバータの構造例

## 1.5. LPBF 技術による W 系材料造形の先行研究

### 1.5.1. レーザ照射条件と相対密度の関係

W 粉末を用いた LPBF では、W の高い融点、高い熱伝導率のため溶融不良がおり、ポアやクラック等の欠陥が形成される事が考えられる。このため造形体の緻密化が阻害される懸念がある。これまで、純 W 造形体の高密度化を目的として、相対密度とレーザ照射条件の関係を調べる研究が行われてきた。図 1-9 に先行研究における純 W 造形体の最高相対密度とレーザ出力の関係を整理した[57-69]。レーザ出力 100 W では相対密度 75%の低密度体しか得られないが、200~400 Wの間では、いずれのレーザ出力においても相対密度が約 98.5%の造形体が得られている。ただし、同じレーザ出力の条件下でも、造形体の相対密度には文献によりばらつきが認められる。例えば、Zhou 等[58]と Tan 等[61]が報告した 200 W 条件下の相対密度は、それぞれ 82.9%と 98.5%であり、大きく異なる。レーザ出力が増加することで、低密度体が生じる傾向は小さくなり、相対密度のばらつきは減少する傾向が認められる。しかし、相対密度の上限値は、約 98.5%から増大していない。これらの結果は、W の溶融に必要なエネルギーを投入することは緻密化に不可欠であるが、レーザ出力の制御のみで密度が向上するわけではなく、他の因子の最適化も必要であることを示している LPBF によって高密度な W 造形体が得られるレーザ照射条件の最適化指針を得ることは、同法による高融点金属の造形を普及させるうえで不可欠である。そこで、本研究ではレーザトラック間の相互作用を考慮したレーザ照射条件の最適化指針を示すために、走査ピッチの制御に着目した。単に、走査ピッチの設定値を変えるだけでなく、W 板材へのシングルスキャン実験で溶融領域の幅を定量評価することで、溶融領域の幅と走査ピッチの設定値から算出されるオーバーラップ率(OR)を緻密化の一つの指針として検討した。

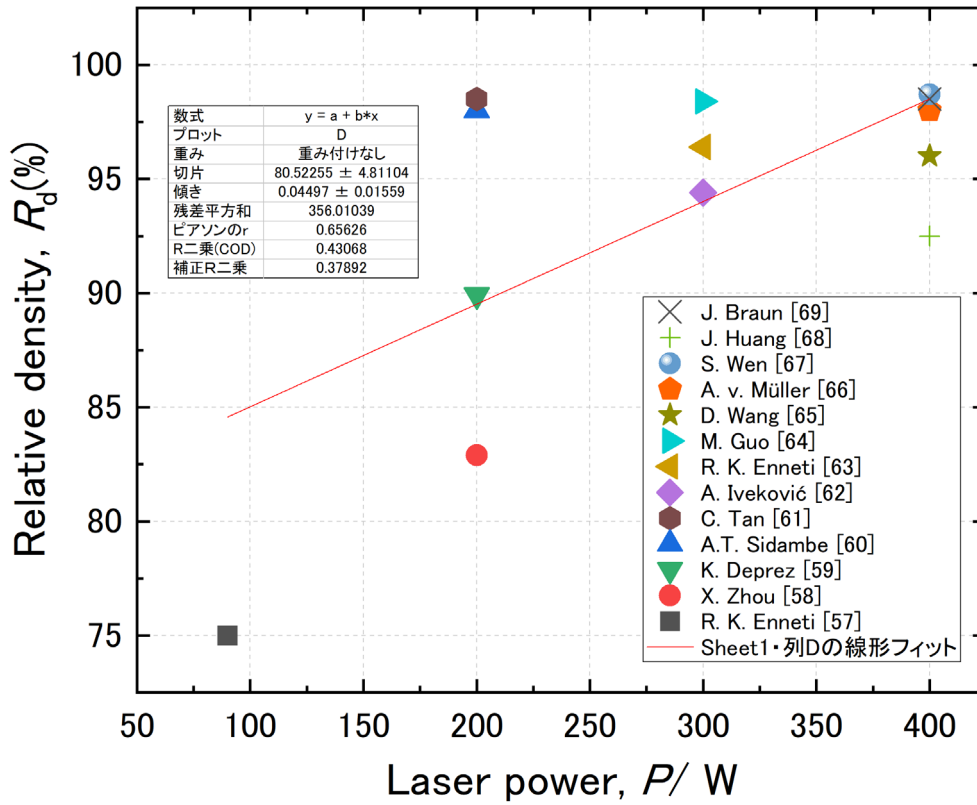


図 1-9 純 W 造形体の相対密度とレーザ出力の関係(文献[57-69]より結果を整理)

### 1.5.2. LPBF に使用される W 粉末

LPBF において高密度な造形体を得るには、原材料となる粉体の特性(粒度分布、粒子形状、かさ密度、化学組成(純度))を考慮する必要がある。先行研究[63-65,70]の報告を基に、純 W 粉末の粉体特性と造形体の最高密度の関係を表 1-1 に整理した。LPBF に供される純 W 粉末の形態は、球形状と多角形状の 2 種に大別できる。前者は主にプラズマアトマイズ法、後者は還元法あるいは破碎法で作製される粉末である(図 1-10)。Enneti 等[63]は、球形状と多角形状の W 粉末を用いて同一のレーザ照射条件で造形体を作製した結果、両粉末ともに同等の高密度体を得られたことを報告している。したがって、原材料の形状は球形状、多角形状ともに適用可能と考えられる。粒径分布(体積累積径:  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ )に着目すると、いずれの文献も単一の粒子径から構成される粉末ではなく、粒径の分布幅を適度に有する粉末が使用されている。また、相対密度 96%以上の造形体が作製可能なメディアン径  $D_{50}$  は 8.3~32  $\mu\text{m}$  の範囲にあることも分かる。一方、Gokcekaya 等[65]は粉末のかさ密度(タップ密度)と造形体の相対密度の関係を調べており、同一のレーザ照射条件下ではタップ密度が高いほど高密度化が達成できることを報告している。タップ密度が 4.8 g/ml と 9.1 g/ml の時の相対密度は、それぞれ 93.4%と 97.8%であり、タップ密度が低い場合はタップ密度が増

加した効果が強く現れる。タップ密度が 15 g/ml に達すると、相対密度はさらに増加し、98.7%に到達する。しかし、15 g/ml というタップ密度は、特殊なプラズマ球状化処理工程を経た球状 W 粉末でしか実現できない値と考えられる。将来の大規模な造形を見据える場合、工業的に大量生産可能で、比較的安価な W 粉末を用いて高密度体を製造できることが重要である。これらを考慮すると、レーザ照射条件の最適化指針の検討には、 $D_{50}$ が 8.3~32  $\mu\text{m}$  の範囲で、タップ密度が約 9 g/ml 以上の粉末が適していると言える。また、粉末の純度は、多くの文献で 99.9%以上であった。不純物濃度が相対密度に与える影響を定量的に示した報告例は無いが、より高純度な粉末が望ましいと予想される。

表 1-1 純 W 粉末の粉体特性と造形体の最高密度の関係(文献[63-65,70] から引用)

Ref.	Particle distribution ( $\mu\text{m}$ )			Tapped density (g/ml)	Shape	Purity (%)	Relative density (%)
	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$				
59	8.3	14.4	24.3	—	Spherical	>99.9	98.4
58	17	32	56	—	Polyhedron	>99.9	96.4
58	9	19	38	—	Spherical	>99.9	96.2
60	10	28	47	—	Spherical	>99.9	96
65	4.5	10.7	24.6	4.8	polyhedron	>99.9	93.4
65	4.1	8.3	16.5	9.1	Spherical	>99	97.8
65	17.7	27.4	41.8	15	Spherical	>99	98.7

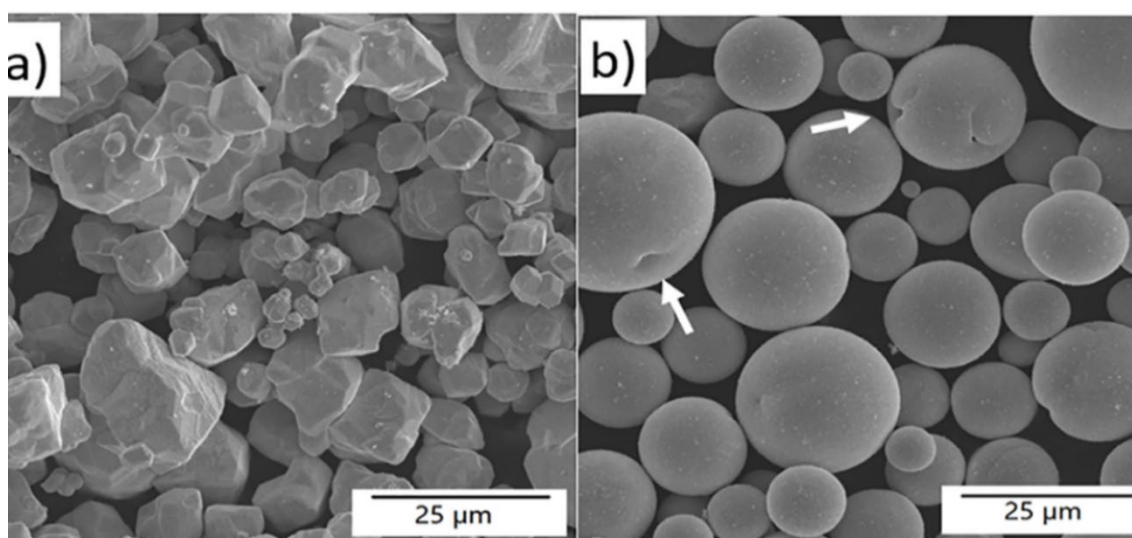


図 1-10 純 W 粉末の SEM 像; (a) 多角粉末、(b) 球状形状の粉末 (文献[65]から引用)

### 1.5.3. レーザ照射条件の最適化では回避困難な欠陥の抑制

前述のように、レーザ照射条件の最適化は造形体の高密度化に寄与するのは明らかだが、一方で相対密度の最高値は約 98.5%に留まっている。これは、レーザ照射条件の最適化のみでは 98.5%以上の高密度化は難しく、レーザ照射条件以外の要因(材料粉末や造形体の物理的・化学的性質、あるいは造形環境)に依存する欠陥が造形体に含まれることを示唆している。先行研究では、LPBF の W 造形体の高密度化を阻害する特有の欠陥として「ナノポア」[71]と「クラック」[58-75]が報告されている。

ナノポアはナノサイズの球状欠陥のことであり、Wang 等[71]によって W 造形体の内部にナノポアが存在することが初めて報告された。彼等が提唱したナノポアの発生メカニズムを図 1-11 に示す。ナノポアは、レーザ照射により生じた W 溶湯中に W 酸化物の蒸発による  $WO_x$  ガスが含まれることで生じると考えられている。これは、W の融点(3420°C)より W 酸化物の沸点( $WO_3$ : 1837°C、 $WO_2$ : 1730°C)が低いためである。酸素の供給源としては、原料 W 粉末の内在酸素と表面の酸化層、あるいは造形雰囲気ガス中の残留酸素が考えられる。したがって、ナノポアの低減には、原料 W 粉末中および造形雰囲気ガス中の酸素濃度を極力低く抑える必要がある。

Wang 等[71]は、走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察と元素分析によりナノポア内壁の酸素濃度が周辺よりもわずかに高いことを明らかにしたが、無数に存在するナノポアの一部しか分析対象としていない。LPBFでは、雰囲気ガス・レーザ・材料粉末の物理的性質や化学的純度が複雑に作用して凝固組織が形成されるため、ナノポア形成の要因は複合的と考えるのが妥当である。しかし、W 酸化物以外のナノポアの生成メカニズムを実証する実験データはなく、ナノポアの起源については更なる研究が必要である。さらに、ナノポアは凝固(結晶粒成長)とともに粒界に移動し、凝固組織中では粒界に凝集して微小クラックのように振る舞うと考えられている。粒界でのナノポア凝集は粒界強度を低下させ、これらの蓄積はバルク体の熱・機械的特性の劣化に繋がる。熱・機械的特性を向上させるために、ナノポアの抑制・除去手法が必要である。

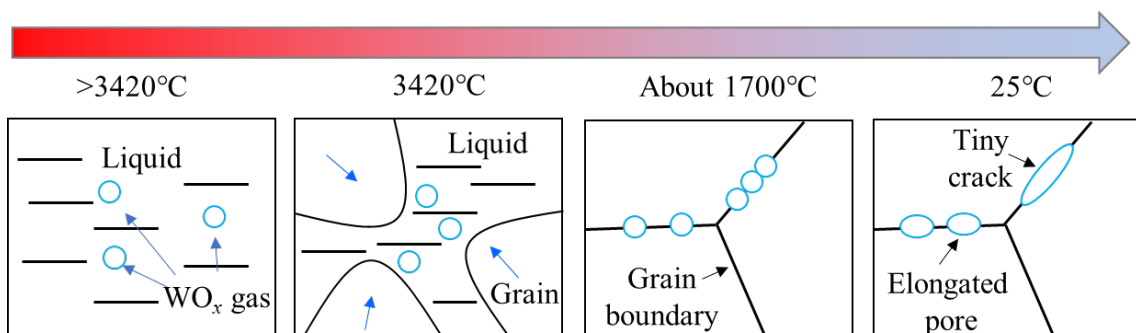


図 1-11 Wang 等[71]により提唱されたナノポア形成メカニズム

他方、LPBF による W 造形体では、クラックの発生が多く文献で報告されている[58-75]。クラックは、W の脆弱な結晶粒界にレーザー照射時の熱応力が作用するために生じると理解されている。熱・機械的特性の観点から、クラックの抑制手法は重要な研究課題となっており、種々の手法が模索されてきた。抑制手法を大別すると、加工プロセスの改善と材料設計の最適化に分類できる。

まず、加工プロセスの改善にはレーザー照射条件の制御が考えられるが、Sidambe 等[60]は LPBF による W ではクラックが広範なレーザー照射条件下で常に発生することを指摘している。他のクラック抑制手法として、ベースプレートの予熱温度の影響も調べられている。Vrancken 等[72]は、熱応力解析と高速度カメラを併用してクラック現象を調査しており、クラック発生温度は約 180~380 °Cであることを明らかにしている。しかし、Müller 等[66]はベースプレート予熱温度を 1000 °Cとしてもクラックの改善は達成されず、W の DBTT 以上の予熱温度の寄与は限定的であることを示した。これらの研究より、加工プロセスの改善のみではクラック抑制が困難であることが示唆されている。

一方、材料設計の最適化として、W 合金化によりクラック抑制を図る研究が行われている。例えば、Li 等[73]は、純 W にナノサイズの炭化ジルコニウム(ZrC)粒子を 0.5 mass%添加した W-ZrC のクラック密度は  $2050 \text{ m}^{-1}$  であり、純 W のクラック密度( $16690 \text{ m}^{-1}$ )を 88.7%低減できることを示した。これは、高温安定性が高い ZrC が分散強化相および結晶粒微細化材として機能したためとされている。また、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )の添加も同様に効果的であることが示されている[74]。W 中に比較的高濃度に固溶するタンタル(Ta)を 6 mass%添加することで、クラック密度を 30.7%低減できることも見出されている[75]。このように、W 合金化はクラック密度の低減に有効である手法とされている。しかし、未だ完全なクラック抑制には至っておらず、LPBF での製造に適した W 系合金の設計には、合金元素と濃度の最適化ならびに強化機構の解明が必要とされている。

## 1.6. 本研究の目的・構成

本研究の目的は、LPBF 技術を用いて熱・機械的特性の低下につながる各種の欠陥を抑制した高密度な W 系材料を創成するための指針を示すことである。この目的を達成するため、以下のことに取り組んだ。

- 純 W の高密度化挙動に及ぼすレーザー照射条件の影響を系統的に明らかにした。特に、レーザートラック間の相互作用を考慮したレーザー照射条件の最適化指針を示すために、溶融領域の幅と走査ピッチの設定値から算出されるオーバーラップ率(OR)が相対密度に与える影響を調査し、先行研究より高度にレーザー照射条件の最適化指針を検討した。
- ナノポアの形成機構を明らかにし、それらの抑制・除去手法を確立した。
- クラック抑制を図る手法として、粉末冶金による W で延性改善機能を果たすことが知られているレニウム (Re) の添加効果を系統的に調べ、材料設計の指針を得た。

本論文の構成は以下のとおりである。第 1 章は序論であり、本研究の背景、AM 技術の

特徴、W 材料の特徴、核融合分野における W 利用、LPBF 技術による W 系材料の造形に関する先行研究について述べたうえで、本研究の意義と目的を記した。第 2 章では、純 W 造形体を高密度化するためのレーザー照射条件の影響を詳細に調べた。個々のレーザー照射パラメータと相対密度の関係を系統的に調べて、 $E_d$ との関係を先行研究と比較した。そのうえで、溶融領域の定量評価と走査ピッチに基づく OR と相対密度の関係を評価し、レーザー照射条件の最適化指針を明らかにした。第 3 章では、ガス分析法を利用して W 造形体内部のガス蓄積挙動を調べ、熱処理による微視組織、ナノポア分布の変化について調査・考察した。第 4 章では、純 W 造形体の熱機械特性を改善しクラック抑制を図るために、純 W に対して固溶体を形成する Re の合金化効果について検討した。W-Re 混合粉末から W-xRe 合金 ( $x=1, 3, 10$  mass%) の高密度造形体を作製した。クラック挙動と結晶構造、微視組織、熱・機械的特性との関係性を詳細に調べ、材料設計の指針を考察した。第 5 章では、本研究で得られた結果の総括を述べた。

## 参考文献

1. 国際連合、「我々の世界を変革するー持続可能な開発のための 2030 アジェンダ」外務省仮訳
2. CSIS and JICA, Harnessing the Data Revolution to Achieve the Sustainable Development Goals – Enabling Frogs to Leap, 2017, <https://www.csis.org/analysis/harnessing-datarevolution-achieve-sustainable-development-goals>
3. 日本学術会議環境学委員会、持続可能な開発目標(SDGs)の達成に向けて日本の学術界が果たすべき役割、2017
4. SDGs 推進本部、SDGs アクションプラン 2018～2019年に日本の「SDGs モデル」の発信を目指して～、2018、<https://www.kantei.go.jp/jp/singi/sdgs/pdf/actionplan2018.pdf>
5. 松橋隆治、グリーンテクノロジーの開発と普及に向けて：グリーンイノベーション、グリーン成長を推進する事業体構想、環境情報科学 42(3), 2013, 31–36.
6. 公益財団法人アジア成長研究所、我が国グリーンテクノロジーの開発と国内外普及における新潮流、2017、<http://www.agi.or.jp/reports/report2016-04.pdf>
7. O. Diegel, A. Nordin, D. Motte, A Practical Guide to Design for Additive Manufacturing, Springer, New York, 2020, 13.
8. 東レ経営研究所、IoT等のデジタルツールを活用したマスカスタマイゼーションに係る省エネ可能性等に関する調査、2019.
9. S. Aheleroff, R.Y. Zhong, X. Xu, A Digital Twin Reference for Mass Personalization in Industry 4.0, Procedia CIRP 93 (2020) 228–233.
10. A.K. Kamrani, E.A. Nasr, Engineering Design and Rapid Prototyping, Springer, New York, 2010, 339–353.
11. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, Springer, New York, 2015, 19–41.
12. C.K. Chua, K.F. Leong, 3DP and Additive Manufacturing: Principle and Applications, World Scientific, Singapore, 2015, 1–17.
13. J.O. Milewski, Additive Manufacturing of Metals, Springer, New York, 2017, 1–32.
14. E. Fuenmayor, C. O'Donnell, N. Gately, P. Doran, D. M. Devine, J. G. Lyons, C. McConville, I. Major, Mass-customization of oral tablets via the combination of 3D printing and injection molding, Int. J. Pharm. 569 (2019) 118611.
15. Y. Qi, Z. Mao, M. Zhang, H. Guo, Manufacturing practices and servitization: The role of mass customization and product innovation capabilities, Int. J. Prod. Econ. 228 (2020) 107747.
16. S. Salta, N. Papavasileiou, K. Pyliotis, M. Katsaros, Adaptable emergency shelter: A case study in generative design and additive manufacturing in mass customization era, Procedia

- Manufacturing 44 (2020) 124–131.
17. E. Fuenmayor, C. O'Donnell, N. Gately, P. Doran, D. M. Devine, J. G. Lyons, C. McConville, I. Major, Mass-customization of oral tablets via the combination of 3D printing and injection molding, *Int. J. of Pharmaceutics* 569 (2019) 118611.
  18. 小玉秀男、特開昭 56-144478 号公報
  19. ASTM F2792-12a, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, (Withdrawn 2015), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, [www.astm.org](http://www.astm.org).
  20. 新野俊樹、付加製造(Additive Manufacturing)技術の概要、成形加工 (2014) 26 4 142–147.
  21. IDC Japan, Worldwide Semiannual 3D Printing Spending Guide, 2018.
  22. J.Y.H. Fuh, L. Lu, C.C. Tan, Z.X. Shen, S. Chew, Processing and characterising photo-sensitive polymer in the rapid prototyping process, *J. Mater. Process. Technol.* 89–90 (1999) 211–217.
  23. D. Gu, *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials*, Springer, Verlag London, 2015 30–48.
  24. Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, R. Goodridge, Additive manufacturing of advanced ceramic materials, *Prog. Mater. Sci.* 116 (2021) 100736.
  25. D. Taniguchi, K. Matsumoto, R. Machino, Y. Takeoka, A. Elgalad, Y. Taura, S. Oyama, T. Tetsuo, M. Moriyama, K. Takagi, M. Kunizaki, T. Tsuchiya, T. Miyazaki, G. Hatachi, N. Matsuo, K. Nakayama, T. Nagayasu, Human lung microvascular endothelial cells as potential alternatives to human umbilical vein endothelial cells in bio-3D-printed trachea-like structures, *Tissue and Cell* 63 (2020) 101321.
  26. F. Zhao, J. Cheng, J. Zhang, H. Yu, W. Dai, W. Yan, M. Sun, G. Ding, Q. Li, Q. Meng, Q. Liu, X. Duan, X. Hu, Y. Ao, Comparison of three different acidic solutions in tendon decellularized extracellular matrix bio-ink fabrication for 3D cell printing, *Acta Biomaterialia* 131 (2021) 262–275.
  27. D. Becker, W. Meiners, K. Wissenbach, Additive manufacturing of copper alloys by selective laser melting, *Lasers in manufacturing* (2009).
  28. E. Brandl, U. Heckenberger, V. Holzinger et al., Additive manufactured AlSi10Mg samples using selective laser melting (SLM); microstructure, high cycle fatigue, and fracture behavior, *Mater. Des.* 34 (2011) 159–169.
  29. R. Morgan, C.J. Sutcliffe, W. O'Neill, Density analysis of direct metal laser re-melted 316L stainless steel cubic primitives, *J. Mater. Sci.* 39(4) (2004) 1195–1205.
  30. K.A. Mumtaz, P. Erasenthiran, N. Hopkinson, High density selective laser melting of Waspaloy®, *J. Mater. Process Technol.* 195(1–3) (2008) 77–87.
  31. 酒井仁史、新たな製造法“アディティブマニュファクチャリング(AM)”その使い所と勘所、*素形材* 54 (2013) 47–53.



32. B. Cheng, S. Shrestha, K. Chou, Stress and deformation evaluations of scanning strategy effect in selective laser melting, *Addit. Manuf.* 12 (2016) 240–251.
33. E. Uhlmann, A. Bergmann, W. Gridin, Investigation on Additive Manufacturing of tungsten carbide-cobalt by Selective Laser Melting, *Procedia CIRP* 35 (2015) 8–15.
34. T. Hirata, T. Kimura, T. Nakamoto, Effect of internal pores on fatigue properties in selective laser melted AlSi10Mg alloy, *Journal of The Japan Institute of Light Metals*, 70-4 (2020) 128-135.
35. J. Boes, A. Röttger, W. Theisen, Microstructure and properties of high-strength C + N austenitic stainless steel processed by laser powder bed fusion, *Addit. Manuf.* 32 (2020) 101081.
36. H. E. Sabzi, S. Maeng, X. Liang, M. Simonelli, N. T. Aboulkhair, P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo, Controlling crack formation and porosity in laser powder bed fusion: Alloy design and process optimization, *Addit. Manuf.* 34 (2020) 101360.
37. A. Suzuki, R. Nishida, N. Takata, M. Kobashi, M. Kato, Design of laser parameters for selectively laser melted maraging steel based on deposited energy density, *Addit. Manuf.* 28 (2019) 160–168.
38. T. Kimura, T. Nakamoto. Microstructures and mechanical properties of A356 (AlSi7Mg0.3) aluminum alloy fabricated by selective laser melting. *Mater. Des.* 89 (2016) 1294–1301.
39. G.V. de L. Nope, L.I. P.-Andrade, J. C.-Castuera, D.G. E.-Arbelaez, J. M.-Saldaña, J.M. A.-Orozco, Study of volumetric energy density limitations on the IN718 mesostructure and microstructure in laser powder bed fusion process, *J. Manuf. Process.* 64 (2021) 1261–1272.
40. S. Pal, G. Lojen, V. Kokol, I. Drstvensek, Evolution of metallurgical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated in different energy densities in the Selective Laser Melting technique, *J. Manuf. Process.* 35 (2018) 538–546.
41. J. Mutua, S. Nakata, T. Onda, Z.-C. Chen, Optimization of selective laser melting parameters and influence of post heat treatment on microstructure and mechanical properties of maraging steel, *Mater. Des.* 139 (2018) 486–497.
42. E. Lassner, W. D. Schubert. *Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, KLUWER ACADEMIC/PLENUM PUBLISHERS, New York, 1999, 7–42, 208–242, 283–304.
43. S. Nogami, A. Hasegawa, M. Fukuda, M. Rieth, J. Reiser, G. Pintsuk, Mechanical properties of tungsten: Recent research on modified tungsten materials in Japan, *J. Nucl. Mater.* 543 (2021) 152506.
44. A. Hasegawa, Improvement of Brittleness of Tungsten by Alloying and Microstructure Controlling, *J. Plasma Fusion Res.* 96 2 (2020) 66–69 (in Japanese).
45. J.R. Stephens, Effects of interstitial impurities on the low-temperature tensile properties of tungsten, Lewis Research Center, National Aeronautics and Space Administration, Cleveland

- Ohio, 1964.
46. 上田良夫、井上多加志、栗原研一、核融合炉の概要—そもそも核融合炉とは、日本原子力学会誌 46 No. 12 (2004) 27–34.
  47. S. Entler, J. Horacek, T. Dlouhy, V. Dostal, Approximation of the economy of fusion energy, *Energy* 152 (2018) 489–497.
  48. A.R. Raffray, M. Merola, Contributors from the ITER Blanket Integrated Product Team, Overview of the design and R&D of the ITER blanket system, *Fusion Eng. Des.* 87 5–6 (2012) 769–776.
  49. T. Hirai, S. Panayotis, V. Barabash, C. Amzallag, F. Escourbiac, A. Durocher, M. Merola, J. Linke, Th. Loewenhoff, G. Pintsuk, M. Wirtz, I. Uytendhouwen. Use of tungsten material for the ITER divertor. *Nuclear Materials and Energy* 9 (2016) 616–622.
  50. 長谷川晃、谷川博康、野澤貴史、中道勝、星野毅、金宰煥、木村晃彦、長坂琢也、核融合炉開発における材料研究の現状、核融合フォーラム第12回全体会合、2019
  51. 角倉孝典、飯倉武志、耐熱衝撃タングステン材～核融合炉部材への適用～、住友電気テクニカルレビュー、第199号、2021年、38–42.
  52. 上田良夫、原型炉に向けてのダイバータの研究開発課題—現状と展望—、プラズマ核融合学会誌 92 No.12 (2016) 868–869.
  53. 嶋田道也、宮澤順一、液体ダイバータ、プラズマ核融合学会誌 92 No.2 (2016) 119–124.
  54. S.V. Mirnov, V.A. Evtikhin, The tests of liquid metals (Ga, Li) as plasma facing components in T-3M and T-11M tokamaks, *Fusion Eng. Des.* 81 1-7 (2006) 113–119.
  55. M.L. Apicella, V. Lazarev, I. Lyublinski, G. Mazzitelli, S. Mirnov, A. Vertkov, Lithium capillary porous system behavior as PFM in FTU tokamak experiments, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 821–823.
  56. J. Miyazawa, T. Goto, T. Murase, T. Ohgo, N. Yanagi, H. Tanaka, H. Tamura, T. Tanaka, S. Masuzaki, R. Sakamoto, J. Yagi, A. Sagara, the FFHR Design Group, Conceptual design of a liquid metal limiter/divertor system for the FFHR-d1, *Fusion Eng. Des.* 125 (2017) 227–238.
  57. R.K. Enneti, R. Morgan, S.V. Atre, Effect of process parameters on the Selective Laser Melting (SLM) of tungsten, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 71 (2018) 315–319.
  58. X. Zhou, X. Liu, D. Zhang, Z. Shen, W. Liu, Balling phenomena in selective laser melted tungsten, *J. Mater. Process. Technol.* 222 (2015) 33–42.
  59. K. Deprez, S. Vandenberghe, K. V. Audenhaege, J. V. Vaerenbergh, R. V. Holen, Rapid additive manufacturing of MR compatible multipinhole collimators with selective laser melting of tungsten powder, *Med. Phys.* 40 (2013) 012501.
  60. A.T. Sidambe, Y. Tian, P.B. Prangnell, P. Fox, Effect of processing parameters on the densification, microstructure and crystallographic texture during the laser powder bed fusion of pure tungsten, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 78 (2019) 254–263.

61. C. Tan, K. Zhou, W. Ma, B. Attard, P. Zhang, T. Kuang, Selective laser melting of high-performance pure tungsten: parameter design, densification behavior and mechanical properties, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 370–380.
62. 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, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 72 (2018) 27–32.
63. R.K. Enneti, R. Morgan, T. Wolfe, A. Harooni, S. Volk, Direct metal laser sintering/selective laser melting of tungsten powders, *Int. J. Powder Metall.* 53 (2017) 23–31.
64. M. Guo, D. Gu, L. Xi, H. Zhang, J. Zhang, J. Yang, R Wang, Selective laser melting additive manufacturing of pure tungsten: Role of volumetric energy density on densification, microstructure and mechanical properties, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 84 (2019) 105025.
65. D. Wang, C. Yu, X. Zhou, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, Dense pure tungsten fabricated by selective laser melting, *Appl. Sci.* (2017) 430.
66. A.v. Müller, G. Schlick, R. Neu, C. Anstatt, T. Klimkait, J. Lee, B. Pascher, M. Schmitt, C. Seidel, Additive manufacturing of pure tungsten by means of selective laser beam melting with substrate preheating temperatures up to 1000 °C, *Nucl. Mater. Energy* 19 (2019) 184–188.
67. S. Wen, C. Wang, Y. Zhou, L. Duan, Q. Wei, S. Yang, Y. Shi, High-density tungsten fabricated by selective laser melting: Densification, microstructure, mechanical and thermal performance, *Opt. Laser Technol.* 116 (2019) 128–138.
68. J. Huang, M. Li, J. Wang, Z. Pei, P. McIntyre, C. Ma, Selective laser melting of tungsten: Effects of hatch distance and point distance on pore formation, *J. Manuf. Process.* 61 (2021) 296–302.
69. J. Braun, L. Kaserer, J. Stajkovic, K.-H. Leitz, B. Tabernig, P. Singer, P. Leibenguth, C. Gspan, H. Kestler, G. Leichtfried, Molybdenum and tungsten manufactured by selective laser melting: analysis of defect structure and solidification mechanisms, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 84 (2019) 104999.
70. O. Gokcekaya, T. Ishimoto, T. Todo, P. Wang, T. Nakano, Influence of powder characteristics on densification via crystallographic texture formation: Pure tungsten prepared by laser powder bed fusion, *Addit. Manuf. Letters* 1 (2021) 100016.
71. D. Wang, Z. Wang, K. Li, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, Cracking in laser additively manufactured W: initiation mechanism and a suppression approach by alloying, *Mater. Des.* 162 (2019) 384–393.
72. B. Vrancken, R.K. Ganeriwala, M.J. Matthews, Analysis of laser-induced microcracking in tungsten under additive manufacturing conditions: experiment and simulation, *Acta Mater.* 194 (2020) 464–472.
73. K. Li, D. Wang, L. Xing, Y. Wang, C. Yu, J. Chen, T. Zhang, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, Crack suppression in additively manufactured tungsten by introducing secondary phase nanoparticles

- into the matrix, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 79 (2019) 158–163.
74. Z. Hu, Y. Zhao, K. Guan, Z. Wang, Z. Ma, Pure tungsten and oxide dispersion strengthened tungsten manufactured by selective laser melting: Microstructure and cracking mechanism, *Addit. Manuf.* 36 (2020) 101579.
  75. K. Li, G. Ma, L. Xing, Y. Wang, C. Yu, J. Chen, J. Ma, G. Wu, W. Liu, Z. Shen, X. Huang, Crack suppression via in-situ oxidation in additively manufactured W-Ta alloy, *Mater. Lett.* 263 (2020) 127212.

## 第 2 章 レーザ照射条件の最適化に伴う純 W の 高密度化挙動

### 2.1. 緒言

1.5.1.で述べたように、LPBF で造形した純 W の相対密度とレーザ照射条件の関係に関する研究[1-14]において造形体の相対密度の最大値として約 98%が報告されている。しかしながら、緻密体を得るためのレーザ照射条件の最適化指針は十分に確立されていない。LPBF によって高密度な W 造形体が得られるレーザ照射条件の最適化指針を得ることは、同法による高融点金属の造形を普及させるうえで不可欠である。本章では、純 W の高密度体を得るために個々のレーザ照射パラメータと相対密度の関係を詳細に調べて、レーザエネルギー密度( $E_d$ )と相対密度の関係を先行研究と比較した。ある  $E_d$ までは相対密度は  $E_d$ と比例関係にある事がわかった。しかし、高  $E_d$ の領域では、相対密度は  $E_d$ 以外の要因にも影響されることを明らかにした。そのうえで、溶融領域の幅と走査ピッチの設定値から算出されるオーバーラップ率( $OR$ )が相対密度に与える影響を調査し、先行研究より高度にレーザ照射条件の最適化指針を検討した結果をまとめた。

本章の構成は以下のようになる。2.2.で LPBF に用いた装置と造形実験、原料の純 W 粉末、造形体の密度評価法、シングルスキャン実験の実験方法を述べた。2.3.ではレーザ出力、走査速度と溶融領域の大きさの関係、W 造形体の相対密度に及ぼすレーザ照射パラメータ(レーザ出力、走査速度、走査ピッチ)の影響、レーザエネルギー密度( $E_d$ )および  $OR$  と相対密度の関係、2.4.ではレーザ照射条件に伴う欠陥形態の変化について結果と考察を述べた。最後に、2.5.にて得られた知見をまとめた。

### 2.2. 実験方法

#### 2.2.1. LPBF 装置

図 2-1 に、本研究で使用した LPBF 装置(ドイツ EOS 社製、EOSINT M280)の外観と内部構造を示す。図 2-1(b)に示すように、造形チャンバー内は右からディスプレイプラットフォーム(D.P.)、ビルディングプラットフォーム(B.P.)、コレクションプラットフォーム(C.P.)の 3 つのエリアに分割されている。各プラットフォームは上下駆動する機構が備わっており、これらの上部では、材料粉末を供給するためのリコーターが左右に駆動する。リコーター底部の材料粉末と接する個所には、カーボン繊維のブラシブレードが装着され、このブラシブレードが粉末を供給し、薄い粉末層を形成する役割を果たす。なお、材料粉末は D.P.に投入され、リコーターが D.P.に格納された材料粉末を B.P.に供給する。このとき、B.P.から溢れた粉末は C.P.に排出される構造となっている。また、B.P.の上部にはレーザ発振器が装着されており、B.P.上の粉末層に向かってレーザが照射される。本装置の主な仕様を以下

に示す。

- 熱源：Yb ファイバーレーザー(連続発振)
- レーザ出力：定格出力 400 W(実用最大出力: 370 W)
- レーザ波長：1070 nm
- スポット径：約 0.1 mm
- 走査速度：最大 7000 mm/s
- 積層厚：最小 0.02 mm
- 造形領域：縦 250 mm×横 250 mm×高さ 325 mm(最大エリア)
- 造形雰囲気：Ar ガス/窒素ガス雰囲気
- チャンバー内酸素濃度：0.1%以下(Ar ガス使用時)
- 予熱温度：最高 200 °C

造形は、以下①～⑥の手順により実施した。

- ① D.P.に目的の金属粉末材料を投入する。
- ② B.P.にベースプレートと呼ばれる金属製の基板を固定する。
- ③ リコーター駆動により、ベースプレート上に数十  $\mu\text{m}$  程度の薄い金属粉末層(第 1 層目)を形成する。
- ④ 不活性ガスを導入し、チャンバー内の酸素濃度を所定の値まで低減する。
- ⑤ 造形を開始する。なお、初めの一層目は造形材料とベースプレートがレーザー照射により溶融・接合される。
- ⑥ 造形終了後、大気開放を経て、粉末に埋もれた造形物/ベースプレートを回収する。

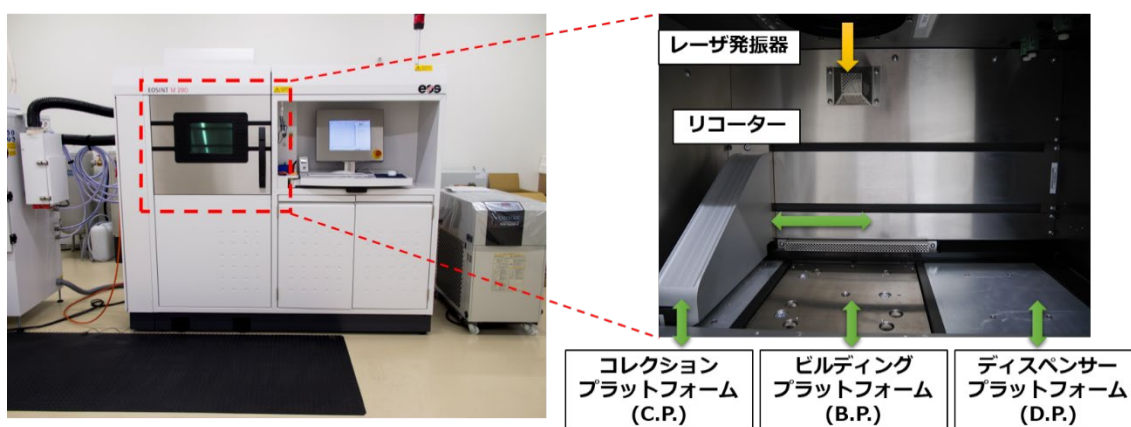


図 2-1 実験に使用した LPBF 装置の外観と内部構造

## 2.2.2. レーザ照射条件の最適化実験

緻密体を得るためのレーザ照射条件の最適化指針を確立することを目的に、各種のレーザ照射パラメータが純 W の相対密度に及ぼす影響を調査した。表 2-1 に、各種のレーザ照射パラメータの可変範囲を示す。可変したパラメータは、レーザ出力、走査速度、走査ピッチの 3 種類である。積層厚は、粉末層に投入されるレーザエネルギー密度が極力高くなるように、装置の下限値である 0.02 mm の固定値とした。レーザ照射パターンは、図 1-4 に示したように、各層毎に 67° 回転させた。図 2-2 に、実験の一例として、(a)レーザ照射時の様子、および(b)ベースプレート上に配列した W 造形体の写真を示す。図 2-2(a)のように、レーザ照射箇所では強い発光を伴いながら金属粉末の熔融凝固が生じ、積層が進行する。実験ではベースプレート上に円柱試験体の形状データを複数配置し、各々の造形体に異なるレーザ照射条件を割り当てることで、一度に複数の円柱試験体が作成可能である。レーザ照射条件の最適化実験は、以下①～③の流れで行った。

- ① 走査速度 500 mm/s、走査ピッチ 0.09 mm の条件下で、レーザ出力と相対密度の関係を評価
  - ② 実験①で最も高い相対密度が得られた条件下で、走査速度と相対密度の関係を評価
  - ③ 実験②で最も高い相対密度が得られた条件下で、走査ピッチと相対密度の関係を評価
- これにより、個々のレーザ照射パラメータが相対密度に及ぼす影響を評価した。さらに、個々のレーザ照射パラメータから算出できるエネルギー密度と相対密度の関係を整理した。

造形体の基本形状は、直径 10 mm×高さ 5 mm の円柱形状とした。ベースプレートのサイズは縦 120 mm×横 120 mm×高さ約 30 mm とし、材質には炭素鋼(S50C)を選択した。なお、ベースプレートの子熱温度は 35 °C とした。また、造形中の酸化の進行を極力抑制するため、Ar ガスの導入により造形チャンバー中の酸素濃度が、装置の標準仕様である 0.1%以下に維持されるように制御した。造形終了後、回収された造形体/ベースプレートをワイヤ放電加工機(タイナテック社、DKV7725)により切断することで、最終的な造形体を得た。

表 2-1 レーザ照射条件の可変範囲

Laser power (W)	250, 300, 370
Scan speed (mm/s)	300, 500, 700, 900
Scan distance (mm)	0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13
Layer thickness (mm)	0.02 (fixed parameter)

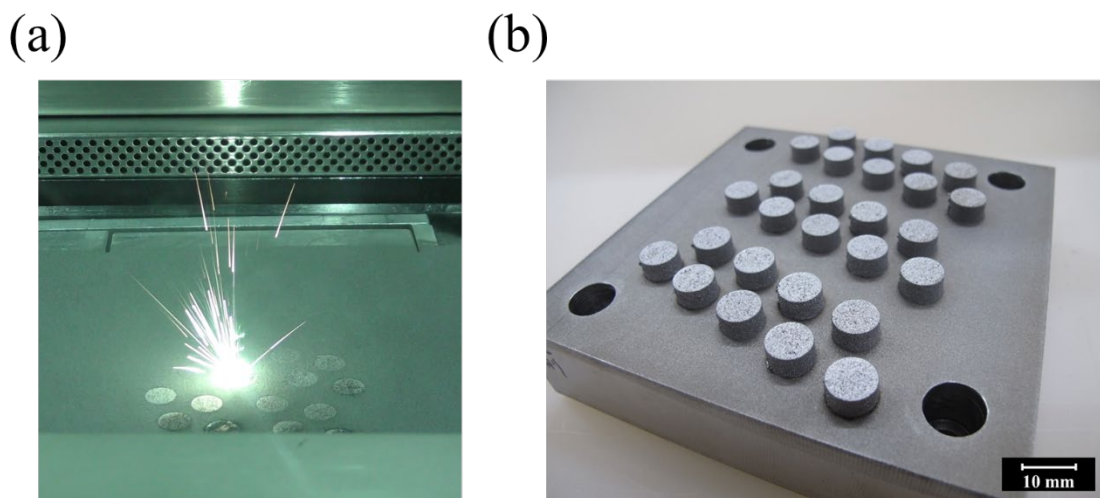


図 2-2 (a)レーザー照射時の様子, (b)ベースプレート上に配置された W 造形体の写真

### 2.2.3. 実験に供した純 W 粉末

1.5.2.で述べた先行研究[7-9,14]を考慮し、本研究では還元法により作製された市販の純 W 粉末(アライドマテリアル社製、製品名:D150)を使用することとした。同社ホームページ[15]によると、化学組成の規定値は  $W \geq 99.9\%$ (Bal.)、 $O \leq 0.10\%$ 、 $Fe \leq 0.02\%$ 、 $Mo \leq 0.02\%$ 、 $NVR \leq 0.01\%$ 、粒度範囲は  $12.1 \sim 17.0 \mu\text{m}$  である。なお、NVR は不揮発成分(Non-Volatile Residue)であり、Al、Ca、Mg、Si の各酸化物換算の合計量(mass%)を指す。

図 2-3 に、純 W 粉末の SEM 像と粒度分布曲線を示す。SEM には、日立製作所製の電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission – Scanning Electron Microscope, SU5000)を使用した。粒度分布測定には、レーザー回折式粒子径分布測定装置(スペクトリス社、マスターサイザー3000)を使用した。図 2-3 より、W の各粒子は明瞭に角が観測される多面形状を呈しており、これは還元法により製造された粒子であることを示している。粒度分布測定から得られた平均粒径  $D_{Ave}$  は  $26.5 \mu\text{m}$  であり、体積累積径  $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$  (累積体積割合が 10%、50%、90%の時の粒径) はそれぞれ  $10.9 \mu\text{m}$ 、 $24.4 \mu\text{m}$ 、 $45.6 \mu\text{m}$  であった。粉末のタップ密度は、ASTM B527-22 「Standard Test Method for Tap Density of Metal Powders and Compounds」に基づき測定した[16]。粉末を入れたステンレス容器(100ml)に機械的なタップを複数与えた後の粉末の体積と重量からタップ密度を評価したところ、5 回の測定の平均値は  $9.1(\text{g/ml})$  であった。1.5.2.で述べたように、レーザー照射条件の最適化指針を検討するためには、 $D_{50}$  が  $8.3 \sim 32 \mu\text{m}$  の範囲で、タップ密度が約  $9(\text{g/ml})$  以上を有する粉末が望ましい[7-9,14]。実験で使用する粉末の粒径とタップ密度はともに上述の範囲内であり、レーザー照射条件の最適化指針の検討に適する粉末であることが確認できた。

粉末及び造形体の含有化学成分の定量分析は、JIS H1402 「タングステン粉及びタングステンカーバイド粉分析方法」に基づき実施した。W 中に含まれる金属元素(Fe, Mo, NVR)の



定量分析は、誘導結合プラズマ発光分光法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)により評価した。なお、ICP-AES は、粉末供給メーカーであるアライドマテリアル社により実施された。また、W 中の侵入型不純物元素である C,O,N の定量分析は、高周波誘導加熱炉燃焼-赤外線吸収法/熱伝導度法により実施した。C 成分の定量分析には堀場製作所製の炭素硫黄分析装置(EMIA-820)を用いた。空焼きされたアルミナ坩堝に、固体試料約 1.0 g と助燃剤(スズ: 約 0.3 g、タングステン: 約 1.5 g)を入れ、C 成分の定量を行った。定量には標準試料を用いて作成した検量線を使用した。一方、N,O 成分の定量分析は、LECO 社製の酸素窒素分析装置(TCH600)を用いた。固体試料約 0.1 g をニッケルカプセルに封入して測定試料とし、黒鉛坩堝に測定試料を投入して分析した。この時、O 成分は赤外線検出器、N 成分は熱伝導度検出器により計測された。C 成分と同様に、定量には標準試料を用いて作成した検量線を利用した。

表 2-2 に原料純 W 粉末の化学組成を示す。アライドマテリアル社の規定値よりも不純物金属成分の濃度は約一桁低く、W 粉末の純度は 99.9%以上であった。この純度は、高密度体の作製を報告した先行文献[7-9]で使用された粉末の純度と同等である。侵入型不純物である C, O, N の濃度は、それぞれ 10 ppm, 120 ppm, <10 ppm であった。これらは、いずれも先行研究[7-9]よりも低い数値である。以上より、アライドマテリアル社製の W 粉末は高純度な W 粉末として LPBF に使用できることを確認した。

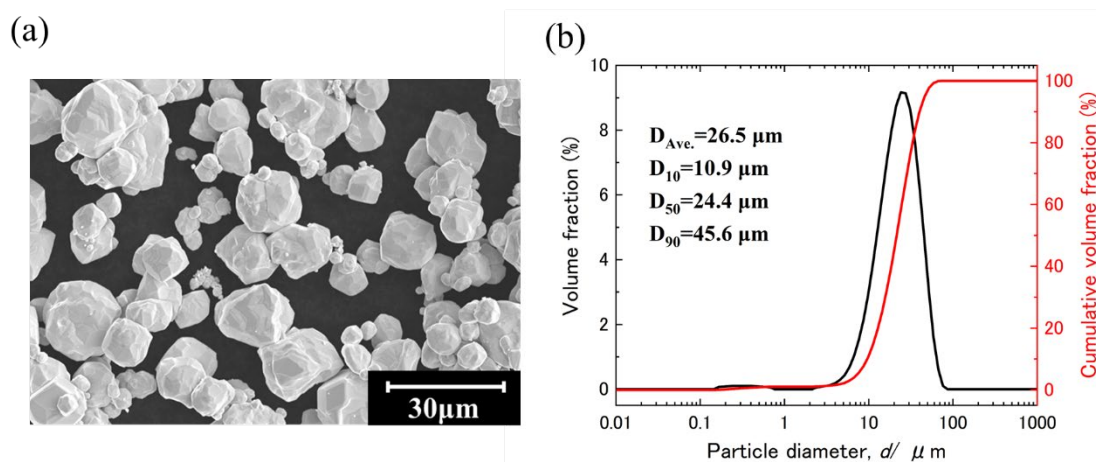


図 2-3 原料純 W 粉末の(a)SEM 像と(b)粒度分布曲線

表 2-2 原料純 W 粉末の化学組成

	W	Fe	Mo	NVR	C	O	N
	(mass %)	(mass %)	(mass %)	(mass %)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Powder	Bal. (>99.9)	0.001	<0.001	0.002	10	120	<10

#### 2.2.4. 造形体の密度評価

密度測定には、アルキメデス法と画像分析法の2種の手法を併用した。両者の測定原理は異なっており、それぞれ利点と欠点を持つ。

アルキメデス法とは、大気中と置換液中における固体試料の重量差分、すなわち固体試料が押しつけた置換液の重量に応じて発生する浮力から密度を計測する手法である。測定は、ASTM B962-17[17]に準拠して行い、次式により試料の密度  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) を計算した。

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_l} \rho_l \quad (2.2.1)$$

ここで、 $\rho$  は固体試料の密度、 $W_a$  は大気中の固体試料の重量、 $W_l$  は置換液中の固体試料の重量、 $\rho_l$  は置換液の密度を示している。なお、置換液には水を用い、水温に応じた水の密度を上式に用いた。試料の相対密度  $R_d(\%)$  は、計測した造形体の密度  $\rho$  を  $W$  の真密度(19.30 g/cm<sup>3</sup>) で除することで求めた。アルキメデス法による密度測定は1試料につき10回行い、平均値と標準偏差(1 $\sigma$ )を算出した。アルキメデス法による密度評価は、固体試料全体の密度を計測することができる反面、測定精度は固体試料の表面状態に影響される。前述のとおり、 $W$  造形体ではクラックの発生が報告されており、表面張力により水のクラックへの浸透具合が不安定となることから、高精度な測定が困難であると予想される。

一方、画像分析法とは、造形体の断面試料の光学顕微鏡(Optical microscopy: OM)写真から金属部と欠陥部の面積をそれぞれ計測することで相対密度を評価する手法を指す。密度評価には円柱試験体の積層面に対して平行な断面を評価対象とした。SiC 耐水研磨紙により #2400 まで研磨後、バフ研磨盤によりダイヤモンド砥粒 1  $\mu\text{m}$  まで最終研磨を行い、鏡面の断面試料に仕上げて観察試料とした。なお、断面内の5視野 (2200 $\times$ 1600  $\mu\text{m}^2$ ) にて面積率を計測し、相対密度の平均値と標準偏差(1 $\sigma$ )を算出した。画像分析法では、表面状態の影響を受けることなく、相対密度を評価することができる。ただし、任意断面での測定であるため、固体試料全体のうちごく一部の密度情報しか得られない。また、光学顕微鏡では観察できない微小な欠陥の寄与を評価することも不可能である。

これらの評価手法の特徴を考慮し、より正確な密度評価を行うためにアルキメデス法と画像分析法を併用した。

#### 2.2.5. W 板材へのシングルスキャン実験

レーザー走査に伴う溶融領域の大きさを評価するために、純  $W$  板材上に  $W$  粉末を敷き詰めた状態でレーザーを1回走査(シングルスキャン)して、形成される溶融部を詳細に調べた。純  $W$  板材には、アライドマテリアル社製の圧延板材(厚み 1mm)を使用した。実験は前述の LPBF 装置で行い、ビルディングプラットフォーム(B.P.)に圧延板材を固定し、リコーター駆動により約 20  $\mu\text{m}$  の厚さの粉体層(積層1層分に相当)を形成した。その後、Ar ガス雰囲気下(酸素濃度 0.1%以下)で、レーザー照射を行った。レーザー出力は 250, 300, 370 W、走査速度は 300, 500, 700, 900 mm/s とした。FESEM(日立製作所製、SU5000)でレーザー走査部を直上から観察

し、溶融部の幅をランダムに 10 か所計測することで、平均値と標準偏差( $1\sigma$ )を評価した。次いで、走査方向に対して垂直面となる断面試料を切り出し、機械研磨により鏡面試料とした。その後、村上試薬(水酸化カリウム：フェリシアン化カリウム：水=1:1:20)を用いて腐食を行い、金属組織に対応した凹凸をつけることで観察試料を作製した。この観察には、FE-SEM を用い、SEM 像から溶融領域の深さを評価した。

## 2.3. 結果と考察

### 2.3.1. レーザ出力、走査速度と溶融領域の大きさの関係

本項では、溶融領域に及ぼすレーザー出力と走査速度の影響を検討した。純 W の LPBF を想定したシングルスキャン実験による溶融領域の評価は、既に報告例がある[8,18]。しかし、文献[8]では SUS304 を基板に用い、その上に純 W 粉末を敷いて実験を行っている。純 W と SUS304 では物理的性質(融点、比熱、熱伝導率)が異なるため、SUS304 を基材とした場合に形成される溶融領域は純 W の場合と異なる。また、文献[18]では W 板材を基板に用いたシングルスキャン実験の結果を報告しているが、この実験では基板上に W 粉末が敷かれていない。故に、上述の報告では、純 W の LPBF で起こり得る溶融現象を十分に再現できていない。そこで、本研究では基板に純 W の板材を用いて、ここに W 粉末を 20  $\mu\text{m}$  の厚さで敷き、様々なレーザー出力と走査速度で W 粉末の溶融を行った。図 2-4 に、一例として、レーザー出力 370 W、走査速度 500 mm/s に設定した場合のレーザー走査面と垂直断面の SEM 像を示す。レーザー走査部には走査方向に沿って U 形状の走査痕が連続的に形成されている(図 2-4(a))。走査部周辺には未溶融の付着粉末は観測されない。図 2-4(b)の断面 SEM 像から走査部に堆積部の形成が認められることから、粉末層は板材とともに溶融されたと考えられる。レーザー走査面と垂直断面の SEM 像より、溶融幅と溶融深さを決め、レーザー照射条件(出力、走査速度)と溶融幅、溶融深さの関係を求めた。その結果を図 2-5 に示す。縦軸に溶融幅、または溶融深さをとり、横軸はレーザー出力とした。レーザー出力の増加とともに溶融幅は大きくなり、また走査速度に対する依存性も強くなった。即ち、走査速度が大きくなるに従い、レーザー出力の増加に伴う溶融幅の増大の程度は小さくなった。また、いずれのレーザー照射条件下でも溶融部の幅に対する標準偏差は小さく、溶融部の幅のバラつきは小さいことが確認できた。一方、溶融深さもレーザー出力の増加とともに深くなる傾向がみられた。さらに、走査速度が遅いほど、溶融深さは大きくなった。つまり、レーザー照射で溶融する部分の大きさは、単位体積へのレーザーからの入熱量で決まることが分かった。また、本研究で用いた LPBF 装置のレーザーのスポット径は約 0.1 mm であるが、必ずしもスポット径に対応する領域のみが溶融されるのではなく、溶融領域の大きさはレーザー出力と走査速度の組み合わせによって決まる溶融能力に強く依存することが定量的に示された。今回測定した条件範囲において、溶融領域の深さは造形実験で設定した積層厚(20  $\mu\text{m}$ )よりも大きい。これは、先に積層させた部分も含めて溶融が起こることを示しており、層間の結合に十分な深さまで溶融していることを意味する。溶融領域の幅は走査ピッチを決定する上で重要なデータで

あるが、これについては後述するオーバーラップ率の算出の際に詳細に述べる。

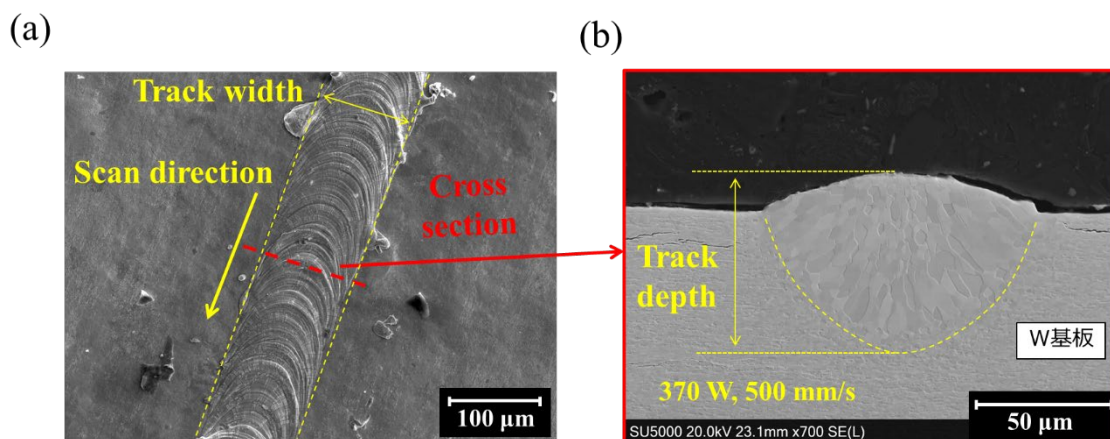


図 2-4 レーザ走査痕の SEM 像(レーザ出力 370 W、走査速度 500 mm/s)((a) レーザ走査面、(b)垂直方向断面)

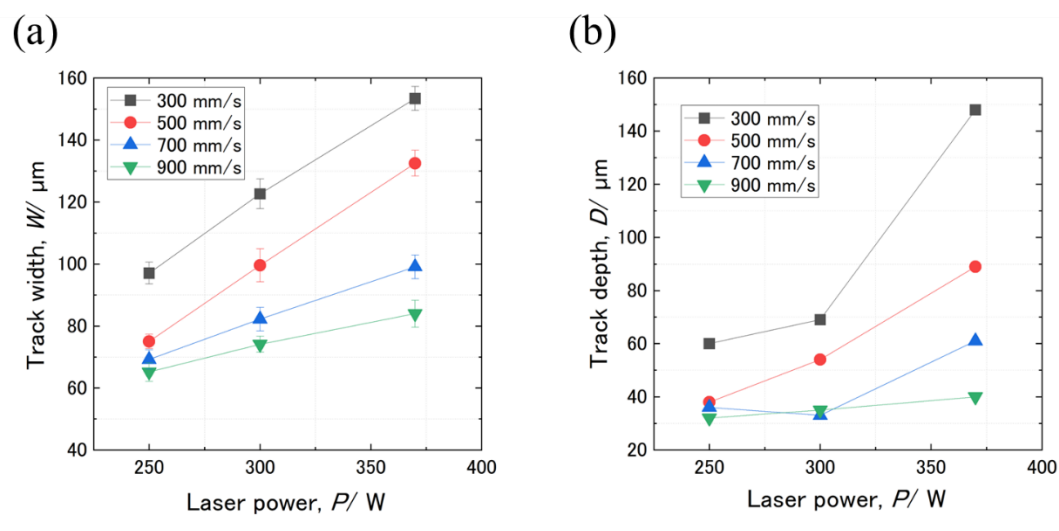


図 2-5 レーザ照射条件と溶融領域の(a)幅および(b)深さとの関係

## 2.3.2. W 造形体の相対密度に及ぼすレーザ照射パラメータの影響

### 2.3.2.1. レーザ出力と走査速度の影響

図 2-6 に、アルキメデス法と画像分析法で測定した W 造形体の相対密度を(a)レーザ出力、(b)走査速度に対してプロットしたグラフを示す。併せて、図 2-7 には造形面に対して平行な断面の OM 写真をレーザ出力と走査速度ごとに整理した。この OM 写真は、画像分析法で密度評価した際に用いたものに対応する。OM 写真の黒色部は欠陥(ポロシティ)である(以降、OM 観察で認識可能なポロシティをマクロポアと呼称する)。

図 2-6(a)は、走査速度を 500 mm/s、走査ピッチを 0.09 mm に固定して、レーザ出力を変化させた時の相対密度を示す。アルキメデス法と画像分析法のいずれにおいても、相対密度はレーザ出力の増加によって増加する傾向を示した。この変化に対応する OM 写真(図 2-7 (a)~(c))によると、250 W では断面中に不規則形状のマクロポアが多数認められるが、370 W までレーザ出力が増加させると、ほとんどマクロポアは抑制されている。前述した溶融幅、溶融深さの結果(図 2-5)からも分かるように、レーザ出力の増加は溶融能力の増加ともたらず。故に、250W 時のマクロポアは溶融不足により誘発された欠陥であり、それが溶融能力の向上により抑制されたことで高密度体が得られたと考えられる。相対密度とレーザ出力の関係についての先行研究[1-13]のデータを整理した結果(図 1-8)から、約 98%の相対密度を達成するには少なくとも 200 W 以上のレーザ出力が必要であることを述べた。本研究では、300 W と 370 W の条件下で、相対密度が 98%以上の造形体が得られたが、250 W では相対密度が 98%を下回った。これは、レーザ出力以外のパラメータが相対密度に影響したためである。故に、250 W の条件下でも他のパラメータを適切に制御すれば高密度化は可能と予想される。なお、本実験では 370 W 時にアルキメデス法で  $98.6\pm 0.3\%$ 、画像分析法で  $99.94\pm 0.03\%$ の相対密度を達した。この相対密度は、先行研究[5,11,13,14]で報告された相対密度の最高値に匹敵する。

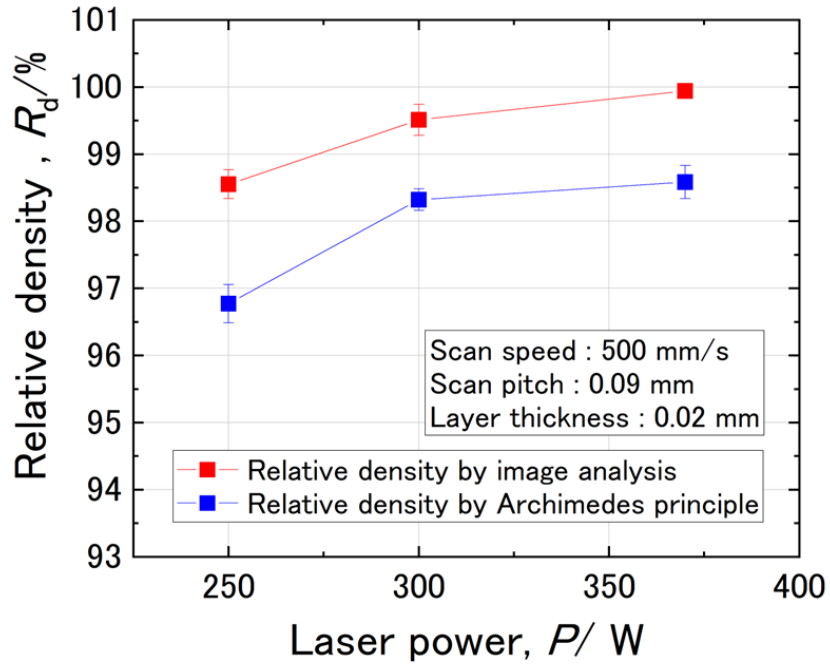
他方、図 2-6 に見られるように、画像分析法とアルキメデス法の相対密度は概ね同じ変化傾向を示すものの、画像分析法の相対密度が約 1~2 %程度高くなり、評価手法による値の差が表れた。Tan 等[5]も、アルキメデス法よりも画像分析法の相対密度の方が 0.5~1%程度高くなることを指摘している。両手法の密度差が生じた原因として、画像分析法では検出困難な微小な欠陥によって相対密度が過大評価された可能性が考えられるが、今後の検証が必要である。

次に、走査速度の影響について述べる。図 2-6(b)は、上述の結果を基にレーザ出力を 370 W、走査ピッチを 0.09 mm に固定した場合の走査速度と相対密度の関係である。アルキメデス法による相対密度は、走査速度 500 mm/s の時に最高値  $98.6\pm 0.3\%$ を示した。走査速度を 500 mm/s より大きくした場合、相対密度は走査速度の向上とともに減少する傾向が認められた。700 mm/s 時と 900 mm/s 時のアルキメデス法による相対密度は、それぞれ  $98.34\pm 0.3\%$ と  $97.6\pm 0.3\%$ であり、より高速でレーザを走査するほど、相対密度は減少していることが分かる。これに対応する図 2-7(e)と(f)からも、断面中のマクロポアの増加による相対密度の減少が確認できる。この相対密度の減少は、走査速度が高まりレーザ走査に伴う入熱時間が短くなることで、溶融不足に伴う欠陥が形成されたために生じたと考えられる。一方、走査速度が 300 mm/s の場合、アルキメデス法による相対密度は  $98.4\pm 0.4\%$ となり、500 mm/s 時よりも遅くレーザ走査した場合も、相対密度は減少する傾向があった。300 mm/s および 500mm/s における OM 写真(図 2-7(d)と(c))を比較すると、断面中のマクロポアの面積率は前者の方が明らかに高い。この結果は、走査速度の減少は溶融能力の増加に寄与するものの、過度な溶融は高密度化を阻害することを示唆している。この原因は、後述の SEM 観察結果

を踏まえて、2.4.で詳細に議論する。以上より、走査ピッチを 0.09 mm に固定した場合は、レーザ出力は 370 W、走査速度は 500 mm/s が最も高い相対密度が得られる条件であることが明らかになった。

ここで、得られた結果が 1.5.1.で述べた先行研究の結果と矛盾しないかを検討した。図 2-8 は、96.0%以上の相対密度を報告している文献[4,5,7-9]に限定して、横軸をレーザ出力、縦軸を走査速度として、文献値を整理したグラフである。レーザ出力の増加に伴い、高密度化に必要な走査速度は単調に増加する傾向が認められる。例えば 200 W では、高密度な造形体が得られる走査速度は 100 mm/s [4]あるいは 300 mm/s [5]であり、比較的遅いレーザ走査が適する。しかし 400 W では、700 mm/s [9]の高速なレーザ走査が適している。これは、高密度体が得られる投入エネルギー量には最適値が存在し、最適値を満たすにはレーザ出力と走査速度のバランスが重要であることを示唆している。これらのプロット点から一次回帰直線の評価した。その結果、相関係数  $R$  は 0.87 と算出され、強い相関関係が得られた。さらに、この回帰直線からレーザ出力 370 W 時に高密度化に必要な走査速度は、546 mm/s と見積もることができた。この結果は、本研究で最適値として得られた走査速度 500 mm/s と良い一致を示す。したがって、先行研究[4,5,7-9]と本研究から得られたレーザ出力と走査速度の最適値を総合的に整理することで、高密度化に必要なレーザ出力と走査速度の組み合わせを予測できることが明らかとなった。ただし、図 2-8 では他の因子(走査ピッチ、積層厚)を考慮していないため、予測の精度を高めるには他の因子が上述の関係に与える影響を評価する必要がある。

(a)



(b)

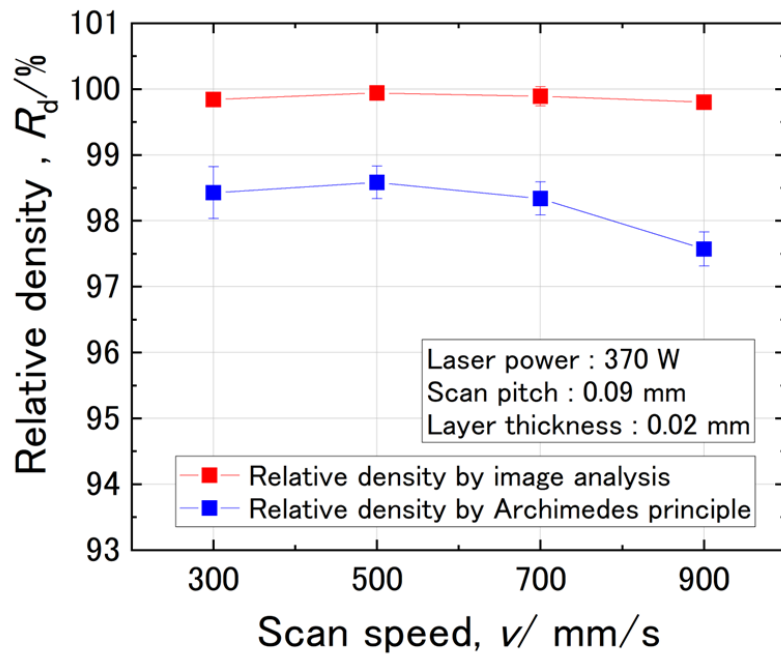


図 2-6 W 造形体の相対密度と(a)レーザー出力および(b)走査速度の関係

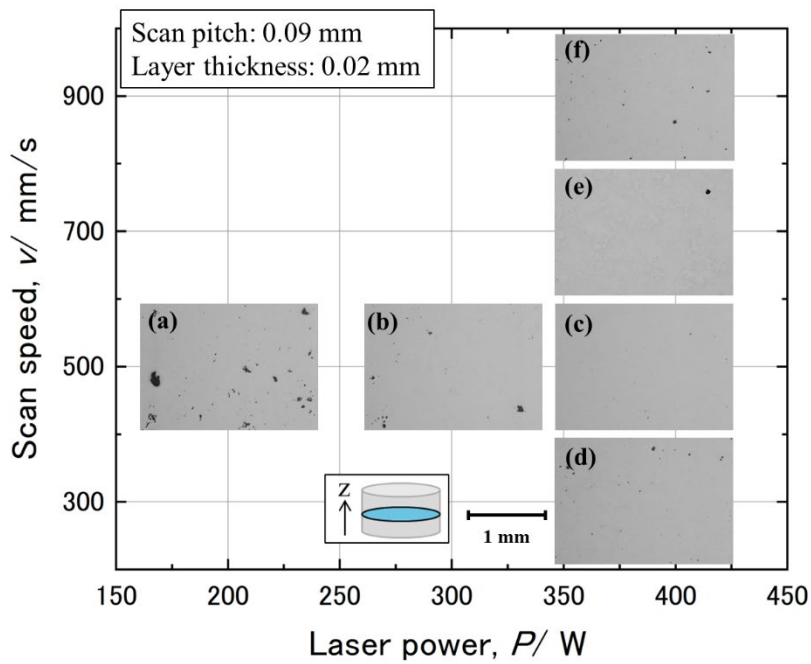


図 2-7 造形面に対して平行な断面の OM 写真

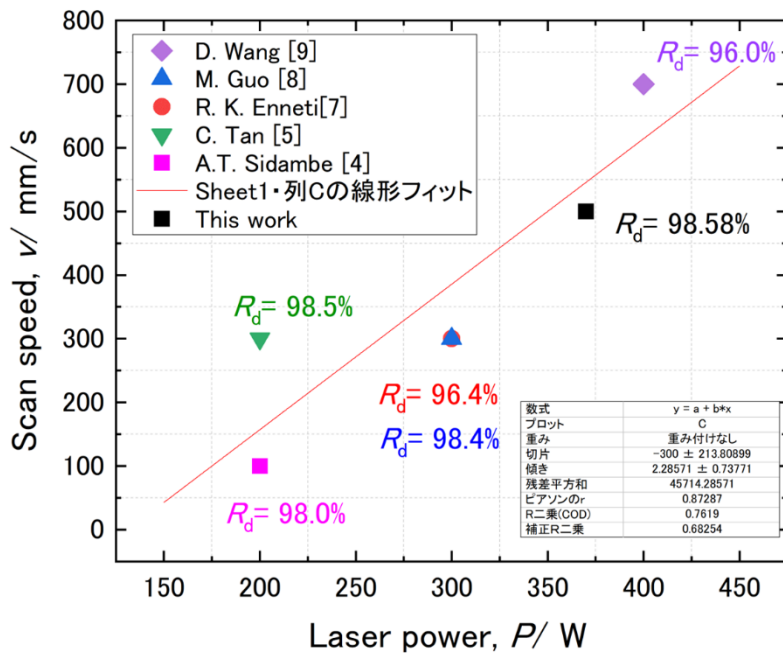


図 2-8 レーザ出力と走査速度の関係(引用データは相対密度 96%以上のもの[4,5,7-9]に限る)



### 2.3.2.2. 走査ピッチの影響

以上の結果をもとに、レーザ出力を 370 W、走査速度を 500 mm/s に固定して、走査ピッチが相対密度に及ぼす影響を調査した。図 2-9 に、造形体の相対密度を走査ピッチに対してプロットしたグラフ(図 2-9(a))と、対応する OM 写真(図 2-9(b)~(f))を示す。図 2-9(a)より、走査ピッチが 0.09 mm で相対密度の最高値を示し、それ以外の場合では相対密度の減少が認められた。走査ピッチが 0.13 mm 時のアルキメデス法による相対密度は  $98.2\pm 0.1\%$  であり、相対密度は最高値に対して 0.4%減少している。この時の OM 写真が図 2-9(f)であるが、最高密度を示した図 2-9(d)に対して、比較的微小なマクロポアが微増している様相が確認できる。これは、レーザ走査の間隔が広がることで、隣接するレーザトラックの間での溶融が促進されなくなり、溶融不良に伴うマクロポアが形成されたためである。反対に、走査ピッチが小さく、即ち隣接するトラック同士が十分に重なり合う状況下においても相対密度の減少が認められた。例えば、走査ピッチが 0.05 mm 時のアルキメデス法による相対密度は  $96.6\pm 0.7\%$  であり、相対密度は最高値に対して 2.0%もの大きな減少を示し、同時に標準偏差も増大している。図 2-9(b) の OM 写真に着目すると、この相対密度の減少は、200~500  $\mu\text{m}$  程度の比較的大きなマクロポアの形成に起因している。以上のことから、小さな走査ピッチによる過度な熱エネルギーの投入は高密度体を得るうえでは不適切であり、巨大なマクロポアを誘発することが明らかとなった。Wang 等[9]は、レーザ出力 400 W、走査速度 700 mm/s、積層厚 0.03 mm の条件下で、走査ピッチを 0.10 mm から 0.075mm に減少させると、相対密度が 96.0%から 92.4%に減少することを報告したが、その原因については言及していない。この密度変化は本研究の傾向と良く一致しており、Wang 等[9]の場合も巨大なマクロポアの発生が密度低下の原因であると考えられる。

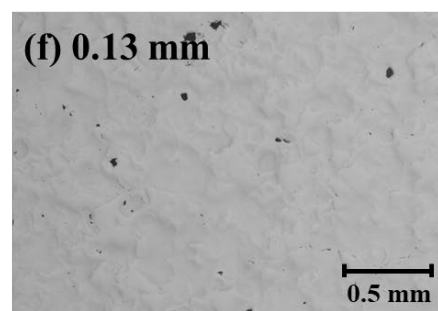
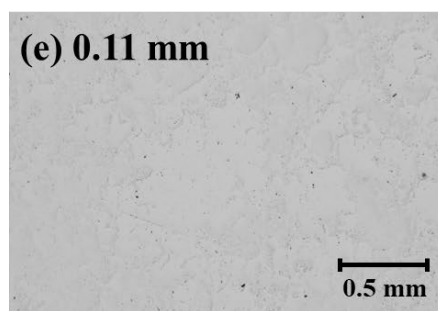
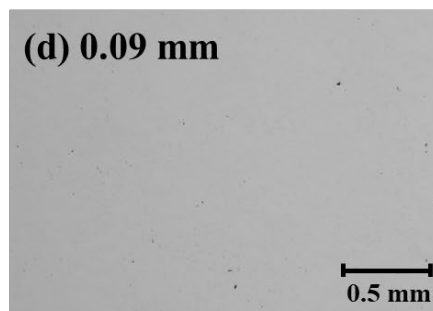
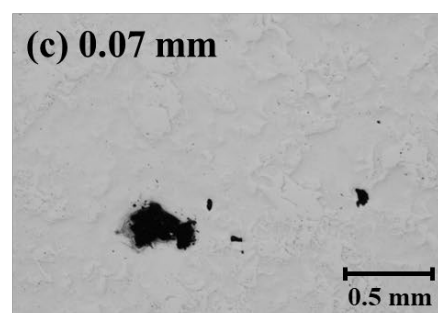
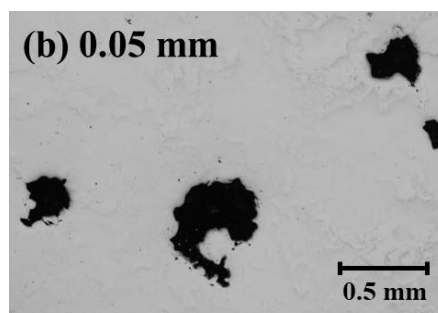
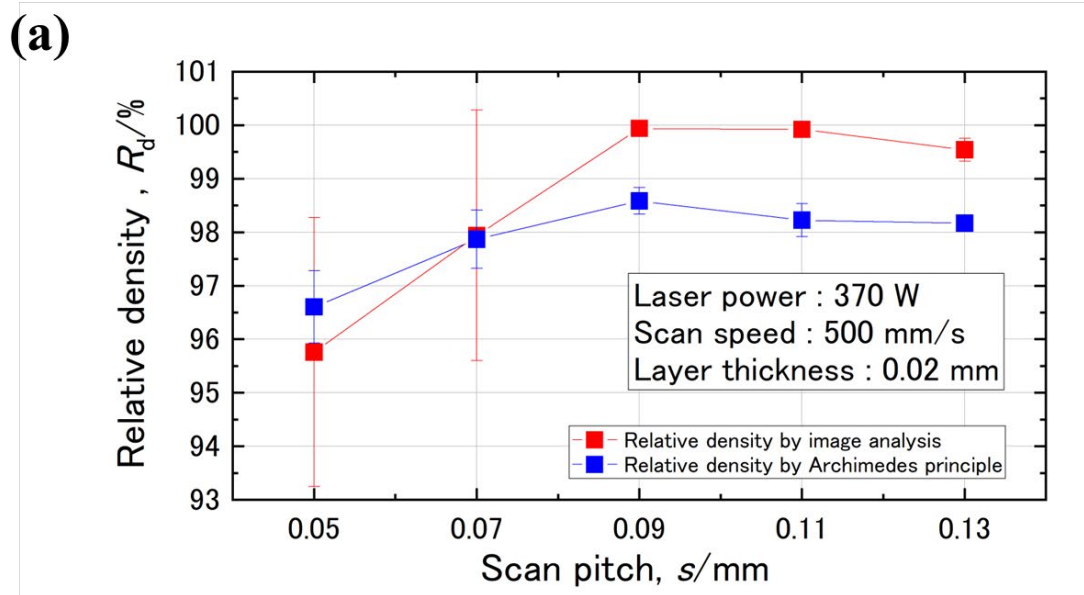


図 2-9 (a) 走査ピッチと相対密度の関係, (b)~(f) 対応する OM 写真

### 2.3.2.3. レーザエネルギー密度 $E_d$ と相対密度の関係

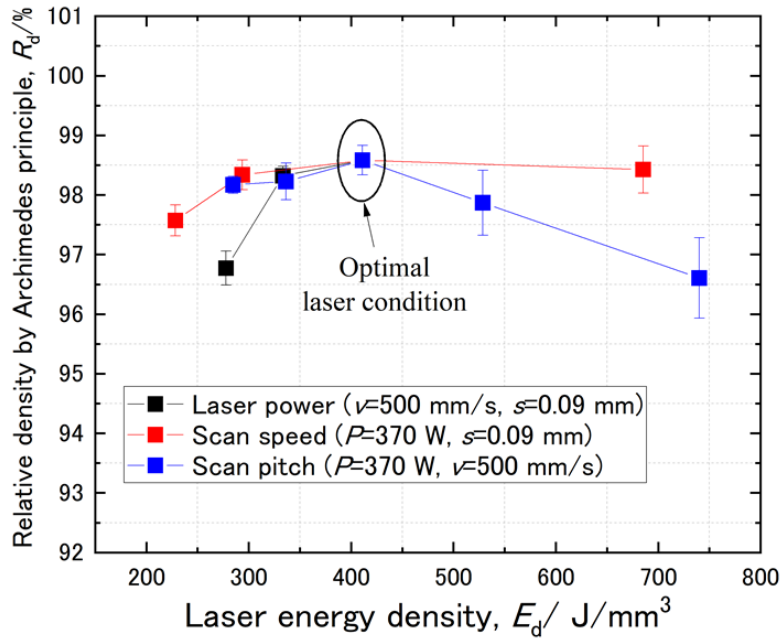
個々のレーザ照射パラメータから、1.2.4 で述べた式(1.2.1)に基づき体積エネルギー密度  $E_d$  ( $\text{J}/\text{mm}^3$ ) を算出し、相対密度との関係を整理した[19–21]。ここでの議論において重要なため式(1.2.1)を式(2.2.1)として再度記載する。

$$E_d(\text{J}/\text{mm}^3) = \frac{P(\text{J}/\text{s})}{v(\text{mm}/\text{s}) \cdot s(\text{mm}) \cdot t(\text{mm})} \quad (2.2.1)$$

$E_d$  はエネルギー密度、 $P$  はレーザ出力、 $v$  は走査速度、 $s$  は走査ピッチ、 $t$  は積層厚である。ここまでに、相対密度はレーザ出力と走査速度、走査ピッチの関数であることを示した。造形体の相対密度が  $E_d$  で整理できれば、 $E_d$  を LPBF で純 W を造形する際の条件最適化の目安とすることができる。これは LPBF 装置に依存しないパラメータで統一的に議論ができることを意味している。

図 2-10 は、造形体の相対密度と  $E_d$  の関係を、変化させたパラメータごとにプロットしたグラフである ((a) : アルキメデス法、(b) : 画像分析法)。低  $E_d$  領域 ( $E_d < 275 \text{ J}/\text{mm}^3$ ) から中  $E_d$  領域 ( $275 < E_d < 450 \text{ J}/\text{mm}^3$ ) にかけては、 $E_d$  の増加(レーザ出力の増加、走査速度の減少、走査ピッチの減少)に伴い相対密度は増加している。これは、溶融能力の増加が高密度化に寄与したためである。中  $E_d$  領域では相対密度が高くなり、 $E_d$  が  $411 \text{ J}/\text{mm}^3$  の時に相対密度の最高値(アルキメデス法で  $98.6 \pm 0.3\%$ 、画像分析法で  $99.94 \pm 0.03\%$ ) が得られた。一方、高  $E_d$  領域 ( $450 \text{ J}/\text{mm}^3 < E_d$ ) では、走査速度を変化させた場合 ( $E_d$ :  $685 \text{ J}/\text{mm}^3$ ) では  $98.0\%$  以上の相対密度であるのに対して、レーザ出力 ( $E_d$ :  $529 \text{ J}/\text{mm}^3$ ) や走査ピッチ ( $E_d$ :  $740 \text{ J}/\text{mm}^3$ ) を変化させた場合には相対密度の顕著な減少が認められた。これは、高  $E_d$  領域では相対密度の個々のレーザ照射パラメータへの依存性が異なることを示唆しており、 $E_d$  と相対密度は 1 対 1 の対応関係では表せないことを示唆している。同時に、 $E_d$  では粉体に投入される熱エネルギーを正確に評価できていない可能性もある。これを検証するために、文献[7–10,14]のうち  $E_d$  値の提示があるものを抽出して、 $E_d$  と相対密度の関係を整理した。その結果を、本研究の結果も併せて図 2-11 に示す。広い  $E_d$  の範囲で相対密度は  $96 \sim 99\%$  の間でばらついており、同図からは  $E_d$  と相対密度の関係や  $E_d$  の最適値は判断できない。したがって、単純なレーザ照射パラメータの組み合わせから算出される  $E_d$  では相対密度の整理は難しく、レーザ照射条件の設定の指針としては不十分であると結論した。

(a)



(b)

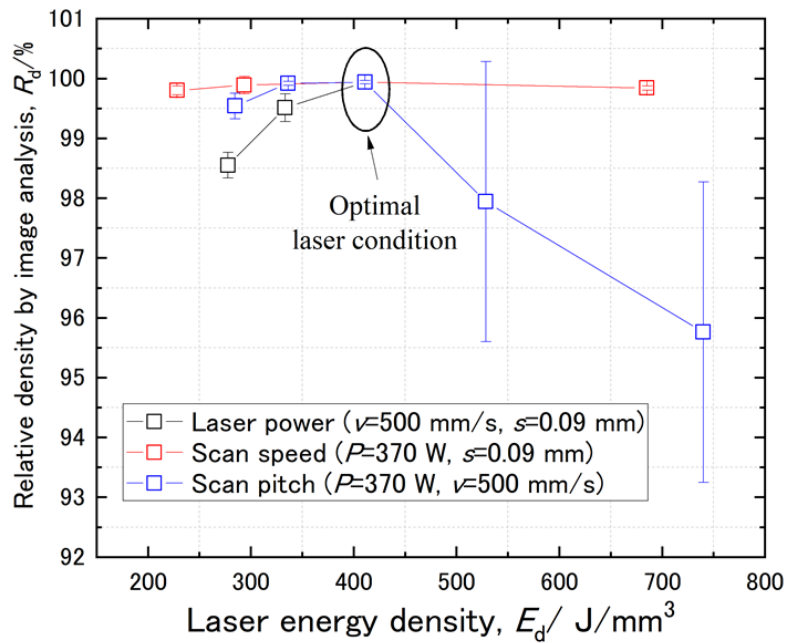


図 2-10  $E_d$ と造形体の相対密度の関係; (a) アルキメデス法、(b) 画像分析法

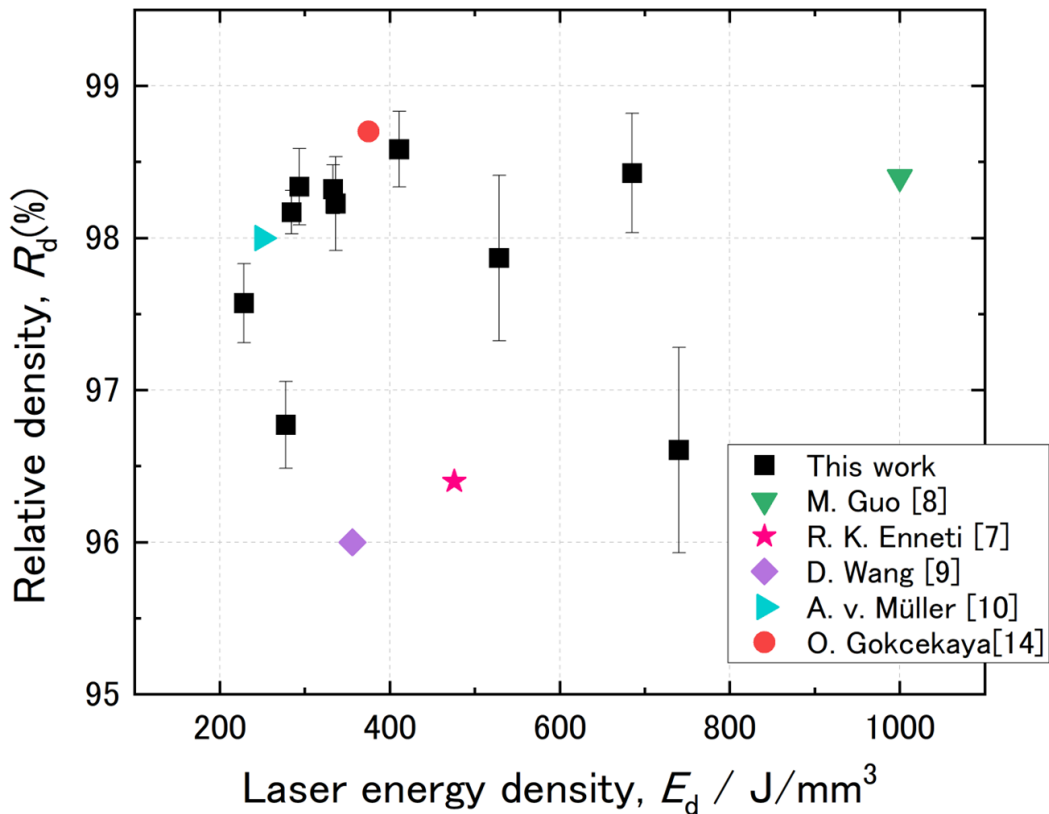


図 2-11  $E_d$ と造形体の相対密度の関係(先行文献[7-10,14]との比較)

#### 2.3.2.4. オーバーラップ率と相対密度の関係

レーザトラック間の相互作用を考慮したレーザ照射条件の最適化指針を示すために、隣接するレーザトラック同士のオーバーラップ率( $OR$ )を用いてレーザ照射条件を最適化する手法について検討した。1.2.4.で述べたように、 $OR$ は式(1.2.2)を用いて算出できるが、ここでの議論において重要な式のため、式(1.2.2)を式(2.2.2)として再度記載する[22,23]。

$$OR(\%) = \frac{W(mm) - s(mm)}{W(mm)} \times 100 \quad (2.2.2)$$

ここで、 $W$ は溶融領域の幅、 $s$ はレーザ照射条件の最適化実験で設定した走査ピッチである。Pal等[22]とChen等[23]は、高密度体を得るためのレーザ照射条件の最適化指針に $OR$ を提案し、Ti-6Al-4V合金とマルエージング鋼(Fe-Ni合金)を対象素材とした場合には密度と $OR$ は良い相関関係にあることを報告した。しかしながら、両者は、溶融領域の幅をレーザのスポット径のサイズと同じと仮定して、 $OR$ を算出している。2.3.1で述べたシングルスキャン実験で明らかにしたように、溶融部の幅はレーザ出力と走査速度に依存して変化する。このため、先行研究[22,23]では実際の溶融現象を考慮した $OR$ が評価できていないと考えられる。そこで本研究では、レーザ出力と走査速度の設定値に応じた溶融領域の幅を、シングルス

キャン実験の結果(図 2-5(a))から読み取り、この溶融領域の幅の実測値と走査ピッチの設定値から  $OR$  を算出し、相対密度との相関を調査した。また、その結果を、従来のようにレーザースポット径と溶融部の幅が等しいと仮定した場合の結果と比較した。

図 2-12 に、レーザーのスポット径(直径 0.1 mm)と走査ピッチから算出した  $OR^*$  と相対密度の関係を示した。後述するシングルスキャン実験の結果を反映した  $OR$  と区別するために、ここでの  $OR$  は  $OR^*$  と表記する。 $OR^*$  が 10% の場合では多数のプロット点が存在し、同一の  $OR^*$  であっても造形体の相対密度はばらつくことが分かる( $OR^* = 10\%$  は、 $s = 0.09$  mm に対応する)。これは、造形体の相対密度はスポット径と走査ピッチのみで決定できるのではなく、レーザー出力と走査速度にも依存することを示している。同時に、レーザーのスポット径(直径 0.1 mm)と走査ピッチから算出した  $OR^*$  では相対密度との関係を整理することはできず、レーザー照射条件の最適化指針として不十分であることが確認できた。

図 2-13 にシングルスキャン実験の結果を反映した  $OR$  と造形体の相対密度の関係を示す。シングルスキャン実験で溶融領域の幅のバラつきは小さいことが確認できたため、幅の平均値を用いて  $OR$  を評価した。アルキメデス法と画像分析法による相対密度の変化は、 $OR$  の導入により広範囲にわたって整合性良く整理できていることが分かる。 $OR$  が 0% 以下の場合、すなわち走査ピッチが溶融領域の幅より大きい場合には、 $OR$  の減少に伴い(すなわち走査ピッチの増大に伴い)相対密度が減少した。 $OR$  が 10~40% の範囲では高い相対密度が得られ(アルキメデス法で 98.0% 以上、画像分析法で 99.5% 以上)、 $OR = 22.8\%$  のとき相対密度が最高値を示した。 $OR$  が 40% を超えると相対密度は大幅に減少した。以上より、LPBF の基本となるシングルスキャンで生じる溶融領域の大きさと、レーザートラック間の相互作用を考慮するための  $OR$  が、LPBF で  $W$  を造形する際のレーザー照射条件の最適化指針として有効であることが明らかになった。先行研究ではレーザー照射時の溶融領域の大きさが評価されておらず  $OR$  の把握が困難であるが、他の文献も含めて上述の相関が総合的に整理できれば、より確度の高い最適化指針を確立することができるはずである。

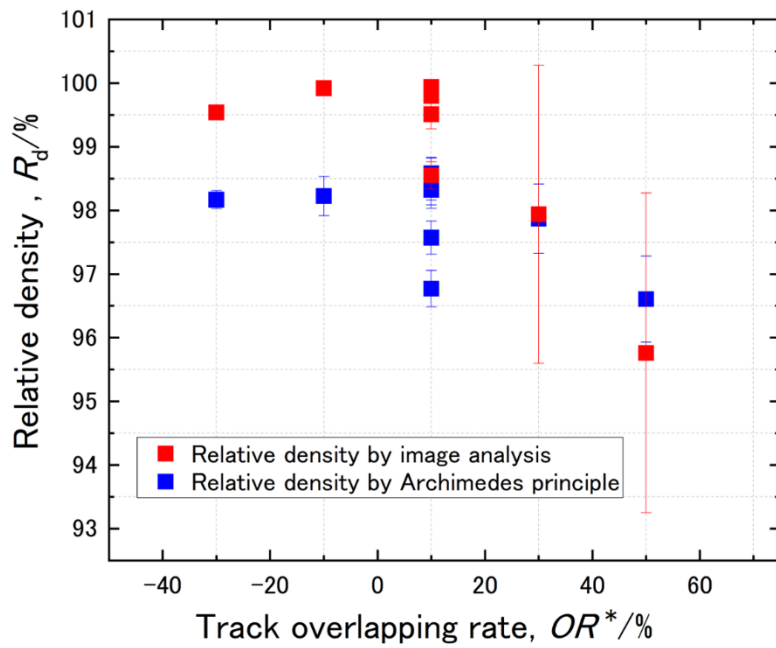


図 2-12  $OR^*$ と造形体の相対密度の関係( $OR^*$ はスポット径と走査ピッチから算出)

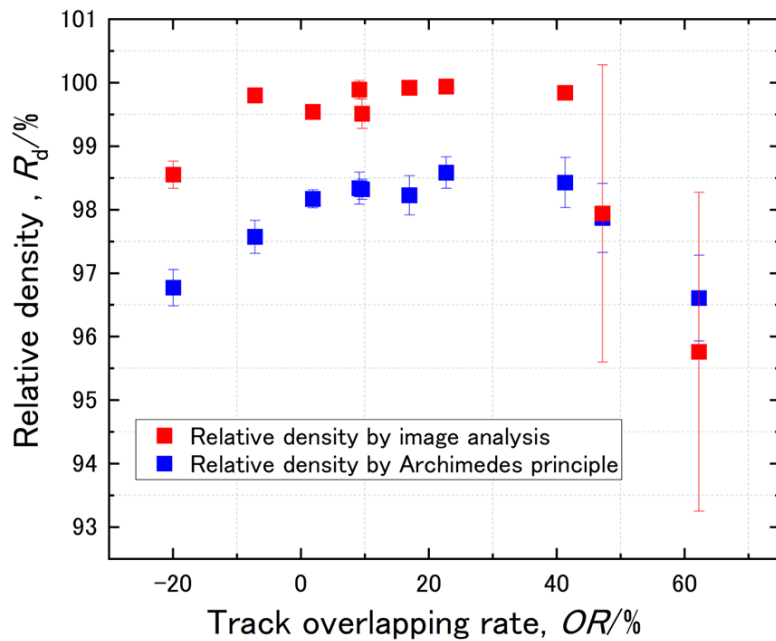


図 2-13  $OR$ と造形体の相対密度の関係( $OR$ は溶融領域の幅と走査ピッチから算出)

### 2.3.3. レーザ照射条件に伴う欠陥形態の変化

図 2-14 に、W 造形体の最表層および内部欠陥の SEM 像を  $OR$  毎に整理した。 $OR$  が低い場合( $OR = -20.0\%$ )は、最表層にてレーザトラック同士の間にはマクロポアが集中して発生していた(図 2-14(a))。造形体断面の不規則形状を呈するマクロポアの一部には、原料の W 粒子がその形状を維持したまま未熔融粉末として残留していた(図 2-14(b))。一方、 $OR$  が高い場合( $OR = 62.3\%$ )は、最表面には直径  $100\sim 300\mu\text{m}$  程度の比較的大きな球状マクロ欠陥が多数発生しており(図 2-14(e))、形状の乱れは目視でも確認できた。また、造形体内部にも直径  $300\mu\text{m}$  程度のマクロポアが生じており、その内部には熔融過程を経たと推察される球状の W 粒子が含まれていた(図 2-14(f))。対照的に、 $OR$  が最適な場合( $OR = 22.8\%$ )は、最表層は凹凸が抑制された滑らかな形態を呈しており、ポアはほとんど発生していなかった(図 2-14(c))。

図 2-15 に  $OR$  に伴う熔融領域とレーザトラックの位置関係を示す。図 2-15(a)に示すように、 $OR$  が  $0\%$ 以下の場合には、隣接する熔融領域間の重複が無い場合、レーザトラックの隙間に未熔融領域が形成される。したがって、図 2-14(b)でマクロポア内部に粉末が観察されたのは、レーザトラック間の未熔融領域の存在に起因する。 $OR$  が  $0\sim 50\%$ の場合(図 2-15(b))は、 $N^{\text{th}}$ の熔融領域は $(N-1)^{\text{th}}$ および $(N+1)^{\text{th}}$ のものと重複するものの、離れたレーザトラック間、すなわち $(N-1)^{\text{th}}$ と $(N+1)^{\text{th}}$ の重複には至らない。しかし、 $OR$  が  $50\%$ より大きい場合(図 2-15(c))には、 $N^{\text{th}}$ の熔融領域が $(N-1)^{\text{th}}$ と $(N+1)^{\text{th}}$ のものと重複するだけでなく、 $(N-1)^{\text{th}}$ と $(N+1)^{\text{th}}$ 同士の重複も生じる。したがって、中央部の赤い領域は短時間に 3 回のレーザ照射を受ける。過剰なレーザエネルギーの投入は、キーホールポアと呼ばれる金属の蒸発に由来するガス欠陥を誘発することが知られる[24–26]。Leung 等[27]や Bayat 等[28]は蒸発と同時に熔融池の対流と蒸気反力が生じ、熔融池表面では金属粒の飛散(スパッタリング)が生じることを指摘している。さらに、Vrancken 等[18]の W 基板上でのシングルスキュン実験によると、熔融池にキーホールポアが生じるレーザ照射条件の閾値は、レーザ出力  $400\text{ W}$ 、走査速度  $400\sim 500\text{ mm/s}$  であると報告している。マルチスキュンによる造形において  $OR$  が大きい場合には、キーホールポアが生じるレーザ出力の閾値が低出力側に遷移すると予想される。従って、本研究における  $OR = 62.3\%$ に相当するレーザ照射条件(レーザ出力  $370\text{ W}$ 、走査速度  $500\text{ mm/s}$ 、走査ピッチ  $0.05\text{ mm}$ )においても、キーホールポアが生じたものと推察される。以上を考慮すると、図 2-15(d)のように、過熱状態にある領域では W 蒸発に起因するポア形成、蒸気反力と熔融池の作用によるスパッタリング粒子の飛散が生じると考えられる。この機構に基づくと、図 2-14(f)のマクロポア内の球状粒子は、キーホールポア内部に残留したスパッタリング粒子であると理解できる。

なお、図 2-14 では  $OR$  と  $E_d$  の値に関わらずクラックの発生が確認され、図 2-14(d)の最適条件での造形体にはナノサイズのポア(ナノポア)が観察された。これらの欠陥の抑制には、レーザ照射条件の最適化とは別のアプローチが必要である。これについては、次章以降で詳細を述べる。



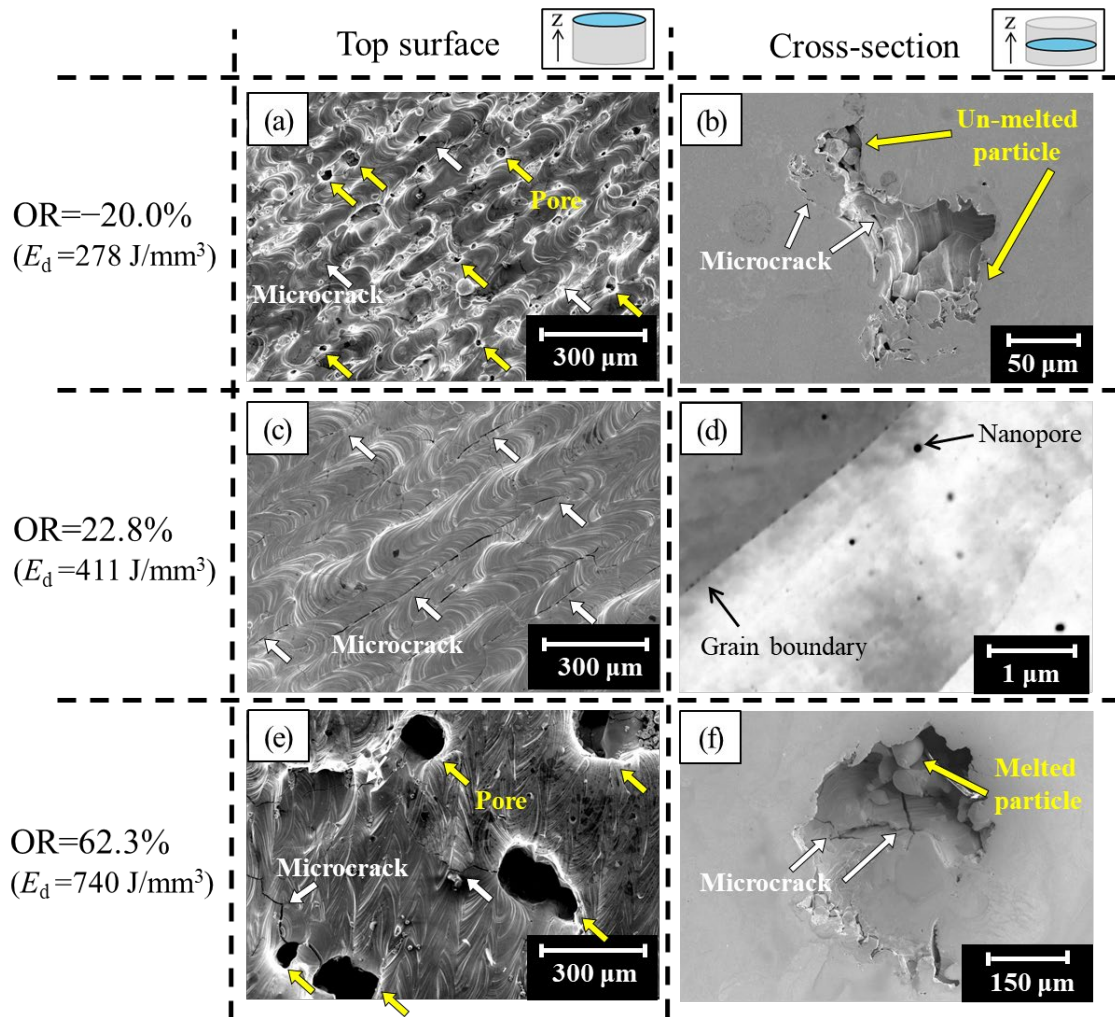


図 2-14 W 造形体の最表面および内部欠陥の SEM 像

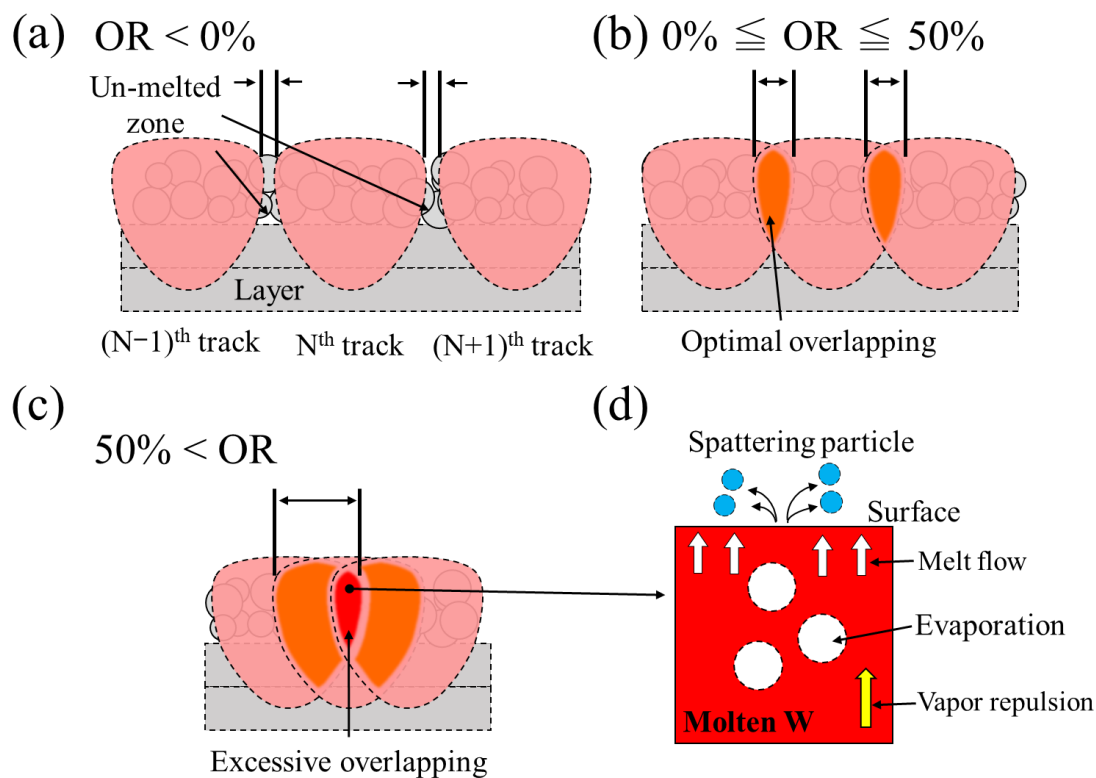


図 2-15 OR に伴う溶融領域とレーザートラックの位置関係

#### 2.4. まとめ

LPBF の造形材料として純 W 粉末を用い、緻密体を得るためのレーザー照射条件の最適化指針を検討した。レーザー照射条件の最適化実験から得られた結果を下記に記す。

- (1) 走査ピッチを 0.09 mm、積層厚を 0.02 mm に固定した条件下では、レーザー出力は 370 W、走査速度は 500 mm/s が高密度体を得るための最適なパラメータであることを見出した。この結果は、先行研究[4,5,7-9]を基に整理したレーザー出力と走査速度の関係図から予測される結果と良い一致を示した。
- (2) 個々のレーザー照射パラメータから算出される  $E_d$  と相対密度の関係を調べた結果、高  $E_d$  領域では相対密度の個々のレーザー照射パラメータへの依存性が異なるために、同一の  $E_d$  値であっても相対密度には差異が認められた。故に、レーザー照射条件を統括するパラメータとして汎用的に使用される  $E_d$  のみでは、レーザー照射条件の設定の指針としては不十分であることが分かった。
- (3) シングルスキャンで生じる溶融領域の大きさを定量評価した上で、レーザートラック間

の相互作用を考慮するための  $OR$  により相対密度を整理した。その結果、相対密度との相関を広範囲にわたって整合性良く整理できることを見出し、 $OR$  がレーザー照射条件の最適化指針として有効であることが明らかになった。

- (4) 最終的に、レーザー出力が 370 W、走査速度が 500 mm/s、走査ピッチが 0.09 mm、積層厚が 0.02 mm ( $E_d$ : 411 J/mm<sup>3</sup>、 $OR$ : 22.8%)の時に、相対密度の最高値が得られた。この時の相対密度は、アルキメデス法で 98.6±0.3%(19.03±0.1 g/cm<sup>3</sup>)、画像分析法で 99.94±0.03%であった。この相対密度は、先行研究で報告された相対密度の最高値に匹敵する [5,11,13,14]。

## 参考文献

1. R.K. Enneti, R. Morgan, S.V. Atre, Effect of process parameters on the Selective Laser Melting (SLM) of tungsten, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 71 (2018) 315–319.
2. X. Zhou, X. Liu, D. Zhang, Z. Shen, W. Liu, Balling phenomena in selective laser melted tungsten, *J. Mater. Process. Technol.* 222 (2015) 33–42.
3. K. Deprez, S. Vandenberghe, K. V. Audenhaege, J. V. Vaerenbergh, R. V. Holen, Rapid additive manufacturing of MR compatible multipinhole collimators with selective laser melting of tungsten powder, *Med. Phys.* 40 (2013) 012501.
4. A.T. Sidambe, Y. Tian, P.B. Prangnell, P. Fox, Effect of processing parameters on the densification, microstructure and crystallographic texture during the laser powder bed fusion of pure tungsten, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 78 (2019) 254–263.
5. C. Tan, K. Zhou, W. Ma, B. Attard, P. Zhang, T. Kuang, Selective laser melting of high-performance pure tungsten: parameter design, densification behavior and mechanical properties, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 370–380.
6. 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, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 72 (2018) 27–32.
7. R.K. Enneti, R. Morgan, T. Wolfe, A. Harooni, S. Volk, Direct metal laser sintering/selective laser melting of tungsten powders, *Int. J. Powder Metall.* 53 (2017) 23–31.
8. M. Guo, D. Gu, L. Xi, H. Zhang, J. Zhang, J. Yang, R Wang, Selective laser melting additive manufacturing of pure tungsten: Role of volumetric energy density on densification, microstructure and mechanical properties, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 84 (2019) 105025.
9. D. Wang, C. Yu, X. Zhou, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, Dense pure tungsten fabricated by selective laser melting, *Appl. Sci.* (2017) 430.
10. A.v. Müller, G. Schlick, R. Neu, C. Anstätt, T. Klimkait, J. Lee, B. Pascher, M. Schmitt, C. Seidel, Additive manufacturing of pure tungsten by means of selective laser beam melting with substrate preheating temperatures up to 1000 °C, *Nucl. Mater. Energy* 19 (2019) 184–188.
11. S. Wen, C. Wang, Y. Zhou, L. Duan, Q. Wei, S. Yang, Y. Shi, High-density tungsten fabricated by selective laser melting: Densification, microstructure, mechanical and thermal performance, *Opt. Laser Technol.* 116 (2019) 128–138.
12. J. Huang, M. Li, J. Wang, Z. Pei, P. McIntyre, C. Ma, Selective laser melting of tungsten: Effects of hatch distance and point distance on pore formation, *J. Manuf. Process.* 61 (2021) 296–302.
13. J. Braun, L. Kaserer, J. Stajkovic, K.-H. Leitz, B. Tabernig, P. Singer, P. Leibenguth, C. Gspan,

- H. Kestler, G. Leichtfried, Molybdenum and tungsten manufactured by selective laser melting: analysis of defect structure and solidification mechanisms, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 84 (2019) 104999.
14. O. Gokcekaya, T. Ishimoto, T. Todo, P. Wang, T. Nakano, Influence of powder characteristics on densification via crystallographic texture formation: Pure tungsten prepared by laser powder bed fusion, *Addit. Manuf. Letters* 1 (2021) 100016.
  15. アライドマテリアル社 HP : <https://www.allied-material.co.jp/products/high-melting-point-hard-material-powder/tungsten-powder.html>
  16. ASTM B527-22, Standard Test Method for Tap Density of Metal Powders and Compounds, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org).
  17. ASTM B962-17, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org).
  18. B. Vrancken, R.K. Ganeriwala, M.J. Matthews, Analysis of laser-induced microcracking in tungsten under additive manufacturing conditions: experiment and simulation, *Acta Mater.* 194 (2020) 464–472.
  19. A. Suzuki, R. Nishida, N. Takata, M. Kobashi, M. Kato, Design of laser parameters for selectively laser melted maraging steel based on deposited energy density, *Addit. Manuf.* 28 (2019) 160–168.
  20. T. Kimura, T. Nakamoto. Microstructures and mechanical properties of A356 (AlSi7Mg0.3) aluminum alloy fabricated by selective laser melting. *Mater. Des.* 89 (2016) 1294–1301.
  21. G.V. de L. Nope, L.I. P.-Andrade, J. C.-Castuera, D.G. E.-Arbelaez, J. M.-Saldaña, J.M. A.-Orozco, Study of volumetric energy density limitations on the IN718 mesostructure and microstructure in laser powder bed fusion process, *J. Manuf. Process.* 64 (2021) 1261–1272.
  22. S. Pal, G. Lojen, V. Kokol, I. Drstvensek, Evolution of metallurgical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated in different energy densities in the Selective Laser Melting technique, *J. Manuf. Process.* 35 (2018) 538–546.
  23. J. Mutua, S. Nakata, T. Onda, Z.-C. Chen, Optimization of selective laser melting parameters and influence of post heat treatment on microstructure and mechanical properties of maraging steel, *Mater. Des.* 139 (2018) 486–497.
  24. N. Sanaei, A. Fatemi, N. Phan, Defect characteristics and analysis of their variability in metal L-PBF additive manufacturing, *Mater. Des.* 182 (2019) 108091.
  25. V.-P. Matilainen, H. Piili, A. Salminen, O. Nyrhilä, Preliminary investigation of keyhole phenomena during single layer fabrication in laser additive manufacturing of stainless steel, *Physics Procedia* 78 (2015) 377–387.
  26. J.P. Oliveira, A.D. LaLonde, J. Ma, Processing parameters in laser powder bed fusion metal

additive manufacturing *Mater. Des.* 193 (2020) 108762.

27. C.L.A. Leung, S. Marussi, M. Towrie, R.C. Atwood, P.J. Withers, P.D. Lee, The effect of powder oxidation on defect formation in laser additive manufacturing, *Acta Mater.* 166 (2019) 294–305.
28. M. Bayat, A. Thanki, S. Mohanty, A. Witvrouw, S. Yang, J. Thorborg, N. S. Tiedje, J. H. Hattel, Keyhole-induced porosities in Laser-based Powder Bed Fusion (L-PBF) of Ti6Al4V: High-fidelity modelling and experimental validation, *Addit. Manuf.* 30 (2019) 100835.

## 第3章 熱処理による純W造形体の緻密化

### 3.1. 緒言

第2章では、高密度化を目的としたレーザ照射条件の最適化を行った結果を述べた。最終的に、相対密度が $98.6 \pm 0.3\%$ (アルキメデス法)を示すW造形体を得ることができた。しかしながら、この造形体の内部には、Wang等[1]により指摘されたナノポアが多数生じていた(第2章、図2-14(d))。1.5.3.で述べたとおり、このナノポアはW酸化物の沸点がWの融点よりも低いことに起因して、レーザ照射下のW溶湯中にW酸化物の揮発に伴うガスが含まれるために生じるとされる[1]。そして、溶湯が凝固に転じる際、粒成長に伴いナノポアは結晶粒界に移動し、粒界でナノポアが凝集することで、微小なクラックを形成すると理解されている[1]。この現象は、LPBF後の造形体の密度低下と熱・機械的特性を劣化される原因になり得る。しかし、ナノポアの起源の実験的根拠は、ナノポア内壁の酸素成分が周辺よりもわずかに高いというSTEM観察の元素分析を示した先行研究[1]しか存在せず、ナノポアの形成メカニズムは十分に解明されていない。

ところで、Sanaei等[2]はLPBF時のポア形成には造形雰囲気ガスのトラップが関与することを指摘している。一般に、LPBFでは、酸素親和性の高い金属(例えば、Al合金[3-5]やTi合金[6])を造形粉末に用いる場合、酸化抑制を目的に不活性ガスであるArを導入するが、Arは金属に対する固溶度が極めて小さい[7]。このため、例えば、Ti合金では、造形過程における急冷凝固時にArがトラップされ、これがミクロンからナノメートルオーダの球状ポアとして造形体内部に残存する[2]。Wの場合、高熱伝導率と高融点という物理的性質に起因して、レーザ照射後の冷却速度(約 $5 \times 10^6$  K/s[8])が極めて大きいため、凝固時に脱ガスが生じるための時間的猶予が無く、ガストラップに伴うポア形成が助長される懸念がある。また、溶湯中のナノポアは凝固中の粒成長によって粒界に移動することを上述した。このことから、凝固後でも粒成長が生じればナノポアの移動が起こり得ると推論できる。故に、LPBF後の造形体に対して粒成長を伴う熱処理を施すことで、ナノポアの放出とそれに伴う緻密化が可能であると着想した。

本章では、W中のナノポア形成が酸化物の揮発によるものだけではなく、複合的な要因によると想定して、これまで考慮されてこなかった造形雰囲気ガスのArがナノポア形成に与える影響を調査した。この検証のために、造形体内部のポロシティから放出されるガス成分の評価に特化したガス分析装置を作製して、純Wの造形体に内在するガス成分を詳細に調べた。さらに、熱処理に伴う内在ガス量の変化とナノポア分布の変化を調べることで、ナノポア形成要因を検討すると同時に、熱処理がナノポア除去と緻密化に有効であることを見出した。本章の構成は次のとおりである。3.2.で試料調製、ガス分析、組織観察、硬さ試験について実験方法を述べる。3.3.で種々の条件で作製した造形体中の内在ガス量、熱処理に伴うガス放出挙動とナノポア分布の変化、金属組織と硬さに与える熱処理温度の

影響について結果と考察を述べる。最後に、3.4.節で本章をまとめる。

## 3.2. 実験方法

### 3.2.1. 試料調製

ガス分析に供した試料の調製条件と相対密度を表 3-1 にまとめた(ガス分析法の詳細は後述する)。試料は、造形まま材(As-fabricated)と熱処理材(Annealed)の 2 種とした。造形まま材を用いたガス分析では、相対密度とガス発生量の関係を調べるために、 $E_d$ が 278 J/mm<sup>3</sup>、411 J/mm<sup>3</sup>、740 J/mm<sup>3</sup>の三種類の試料を用意した。これらは、2.3.3.で調査対象とした試料である。即ち、上述の試料はそれぞれ、溶融不足に起因する欠陥の形成、マクロポアの抑制、溶融過剰に起因する欠陥の形成という特徴を有しており、それぞれ相対密度が異なる。次いで、熱処理温度とガス放出量の関係を調べるために、第 2 章で見出した高密度化に最適な  $E_d$ 値(411 J/mm<sup>3</sup>)となる条件で作製した造形まま材に対して熱処理を行った。すなわち、真空雰囲気中にて所定の温度で 2 時間保持し、その後の炉内で徐冷した。熱処理温度は、1100 °C、1300 °C、1900 °Cである。また、これらの試料に対しては、金属組織の解析と硬さ測定を行った。以下に、それぞれの評価手法とその手順について述べる。

表 3-1 ガス分析試料の調製条件と相対密度

Condition	$E_d$ (J/mm <sup>3</sup> )	Annealing temperature (°C)	$R_d$ (%)	
			Archimedes principle	Image analysis
As- fabricated	278	—	96.8±0.3	98.55±0.20
	411		98.6±0.3	99.94±0.03
	740		96.6±0.7	95.76±2.50
Annealed	411	1100	98.6±0.3	
		1300	98.6±0.2	—
		1900	98.7±0.1	

### 3.2.2. ガス分析

造形体内部に含まれるガス成分と量を評価するために、図 3-1 に示すガス分析装置を作製した。この装置の真空チャンバー内には、ガス分析試料の固定部と試料に対してドリル加工を施す構造が備わっており、ドリル加工により試料内部のポアからガスを放出させることができる。排気系にはロータリーポンプ(RP)とターボ分子ポンプ(TMP)を搭載し、チャンバー内の圧力は約  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa に到達する。この到達真空度により、四重極質量分析計(QMS)の使用が可能であり、微量の放出ガスを検出できる構造である。QMS には、



Inficon 社製 Transpector2 を使用した。検出対象としたガス成分(mass)は、 $H_2$ (mass 2)、 $H_2O$ (mass 18)、 $N_2$ あるいは  $CO$ (mass 28)、 $O_2$ (mass 32)、 $Ar$ (mass 40)とした(以降、mass 28は  $N_2/CO$  と記す)。ガス分析試料の形状は直径 10 mm、高さ 5 mm の円柱形状であり、表 3-1 に示した条件下で試験片を調製した。

分析手順は以下のとおりである。まず、試料をサンプル固定部に取り付け、チャンバーを閉じて、真空排気を開始した。所定の真空度に到達後、分析試料の平面部(直径 10 mm の平面)に直径 3 mm の粉末ハイス鋼製ドリル(NACHI, SGEISS, LIST7572P)を用いて深さ 5 mm まで孔開け加工を施した。加工時のドリル回転速度は 400 rpm (revolutions per minute)、深さ方向の移動速度は約 5 mm/min (ガス放出時間にして約 60 秒)とした。放出されたガス量は、QMS のそれぞれの質量数ごとの検出シグナルの時間積分により求めた。

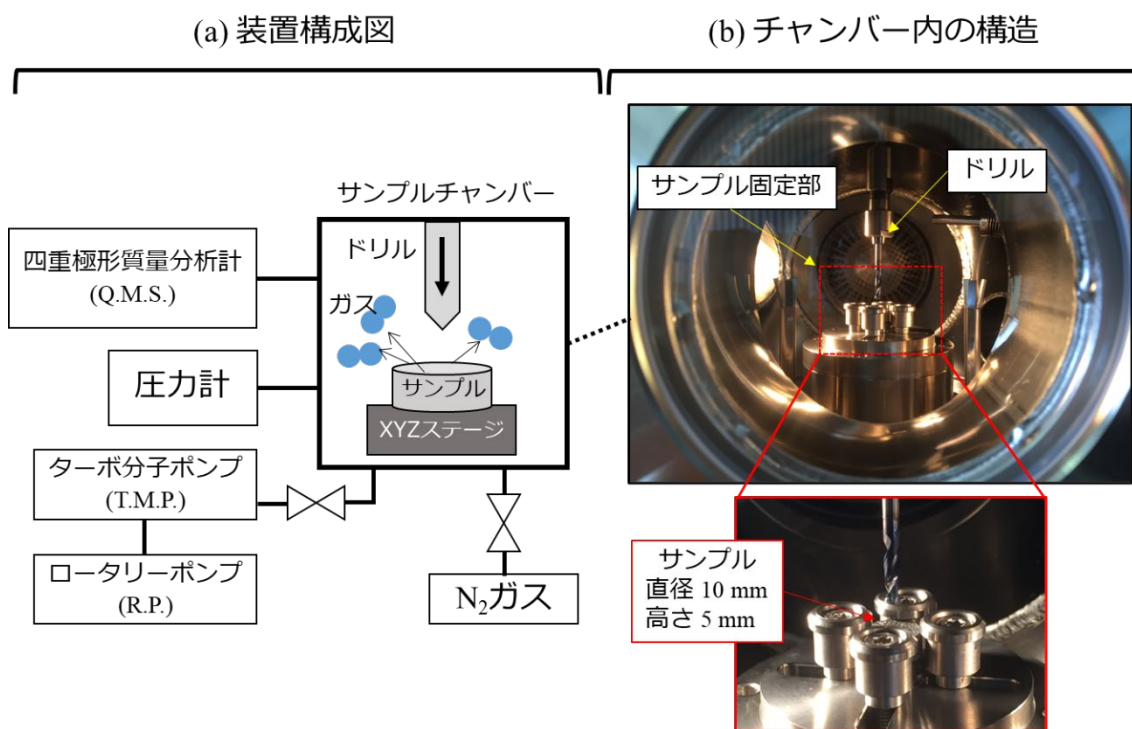


図 3-1 ガス分析装置の構造模式図

### 3.2.3. ナノポア観察および金属組織の解析

ナノポアを観察するための試料調製は、画像分析法の試料調製と同じ機械研磨による手法を用いた(詳細は 2.2.4.を参照)。ナノポアの観察には、前述の FE-SEM に搭載された反射電子(BSE: Back Scattered Electron)検出器を使用した。BSE モードでは、ナノポアを鮮明に観察することができる。

金属組織の解析には、電子線後方散乱回折法(Electron backscattering diffraction; EBSD)を用いた。EBSD 法の原理については、後述する。EBSD 分析は、FE-SEM に付属する EBSD 検

出器(EDAX社製; OIM DigView 5)により実施した。分析範囲は  $500 \times 500 \mu\text{m}$  で、ステップサイズは  $1.25 \mu\text{m}$  とした。データ解析ソフトウェアには、OIM Data Analysis ver. 8 を用いた。なお、EBSD では測定試料の表層に残留する歪が解析の精度低下の原因となり得る。このため、 $1 \mu\text{m}$  バフまでの機械研磨後の断面試料に水酸化ナトリウム水溶液による電解研磨 (10 V, 60~90 秒) を施すことで、表層の歪を除去した。

EBSD 法では、数 10 nm オーダの微小領域の結晶方位を高速かつ連続的に高精度で解析することで、ミクロな材料組織の情報(結晶粒の形態、方位、集合組織、結晶相の分布等)を定量的・統計的に得ることができる。図 3-2 に EBSD 法の概念図を示した。SEM 装置内で傾斜した結晶性試料のある 1 点に電子線が照射されると、その電子の一部はあらゆる方向に非弾性散乱される。この非弾性散乱電子が Bragg 条件を満たす場合には結晶格子面で回折され、試料表面から放出される。放出された反射電子は、菊池パターン (EBSD パターン) と呼ばれる回折図形を形成する。EBSD 検出器に取り込まれた菊池パターンから、Hough 変換処理を経て各菊池バンドに対応する結晶面のミラー指数を決定し、指数付けされた各菊池バンドのスクリーン上の位置情報を基に結晶方位が算出される。なお、検出したバンドの指数付けを行うには、あらかじめ試料の結晶構造と回折面に関する情報を与え、この情報を基に各結晶面間の角度関係を計算しておく必要がある。EBSD 法では、数 10 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  ステップで電子線を移動しながら方位測定を行うことで、結晶粒の方位マッピングをはじめ、結晶粒形態、粒径、粒界傾斜角等の情報に関するデータを得ることができる。

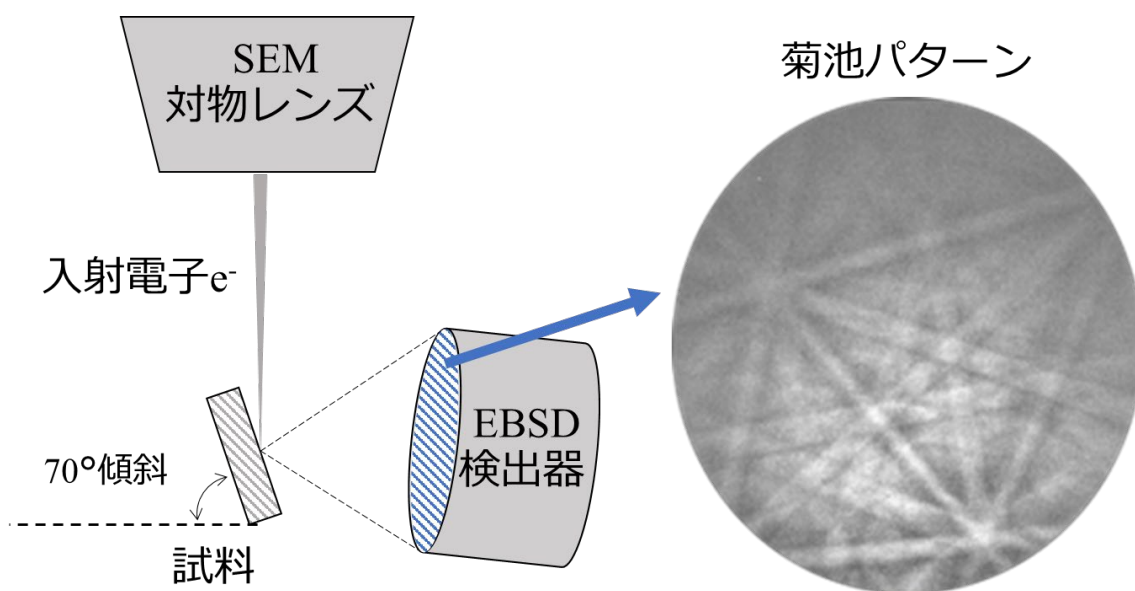


図 3-2 EBSD 法の概念図

### 3.2.4. 硬さ試験

硬さ試験は、マイクロビッカース硬さ試験機(ミットヨ社製、HM220D)により実施した。造形体の断面を、粒径  $1\ \mu\text{m}$  のダイヤモンド砥粒を用いたバフ研磨により仕上げ、試料とした。ダイヤモンド製の圧子を断面試料の表面に押し付け、形成されたくぼみの対角線長さから、ビッカース硬さを評価した。測定時の圧子の試験力は  $0.981\ \text{N}$ 、保持時間は  $10\ \text{秒}$  とした。なお、硬さ試験は、同一試料にて  $10$  回行い、その平均値と標準偏差( $1\sigma$ )を求めた。

### 3.3. 結果と考察

#### 3.3.1. 最適な $E_d$ 値となる条件で作製した造形体中のガス成分

図 3-3 に最適な  $E_d$  値( $E_d=411\ \text{J/mm}^3$ )となる条件で作製した高密度な純 W 造形体(相対密度:  $98.6\pm 0.3\%$ )のガス分析結果を示す。グラフは縦軸を検出強度、横軸を計測時間とし、計測した質量数ごとに結果を示した。試料表面にドリル先端が接触し、ガス放出が開始したのは、計測開始から  $36\ \text{秒}$  後である。ガス放出開始と同時に  $\text{H}_2$ (mass 2)、 $\text{H}_2\text{O}$ (mass 18)、 $\text{N}_2/\text{CO}$ (mass 28)の検出強度は一時的に上昇したが、その後緩やかな減少に転じた。これらのガス種の放出は、ドリル加工に伴う試料の温度上昇に起因する試料表面からの吸着ガスの脱離によると考えられる。このため、試料内部からのガス放出によるものではないと判断した。また、 $\text{O}_2$ (mass 32)の検出強度は測定中ほとんど変化しなかったため、試料由来ではなく、測定装置由来のシグナルと考えられる。一方で、 $\text{Ar}$ (mass 40)の放出の挙動は他のガス種のものとは異なり、ドリル加工とともに  $\text{Ar}$  のシグナル強度は増大し、測定終了まで放出が続いた。加えて、強いシグナル(鋭いピーク)が断続的に観測された。これは、 $\text{Ar}$  が造形体全域に存在することを示している。第 2 章で明らかにしたように、最適な  $E_d$  値となる条件下では造形体の断面には光学顕微鏡で観察可能なマクロポアは確認されず、SEM で観察可能なナノポアのみが認められた。この結果と上述のガス分析結果を考慮すると、 $\text{Ar}$  の放出はマクロポアによるものではなく、ナノポア内部に含まれる  $\text{Ar}$ 、あるいは粒界等にトラップされた  $\text{Ar}$  の放出によって生じたと推察される。マクロポアの完全な抑制を実証するには X 線 CT による三次元的な欠陥解析が有効であるが、対象となる欠陥が極めて微小であることに加えて、重金属に分類される W は X 線遮蔽性能が高いため、CT 撮像が困難である。それ故、上述の結果だけでは、造形体内部にわずかに存在したマクロポアに  $\text{Ar}$  がトラップされていた可能性を完全には否定できない。このため、製造時の  $E_d$  を変化させて意図的にマクロポアを含む、つまり相対密度が低い造形体を作製し、各試料の内在  $\text{Ar}$  量を比較した。

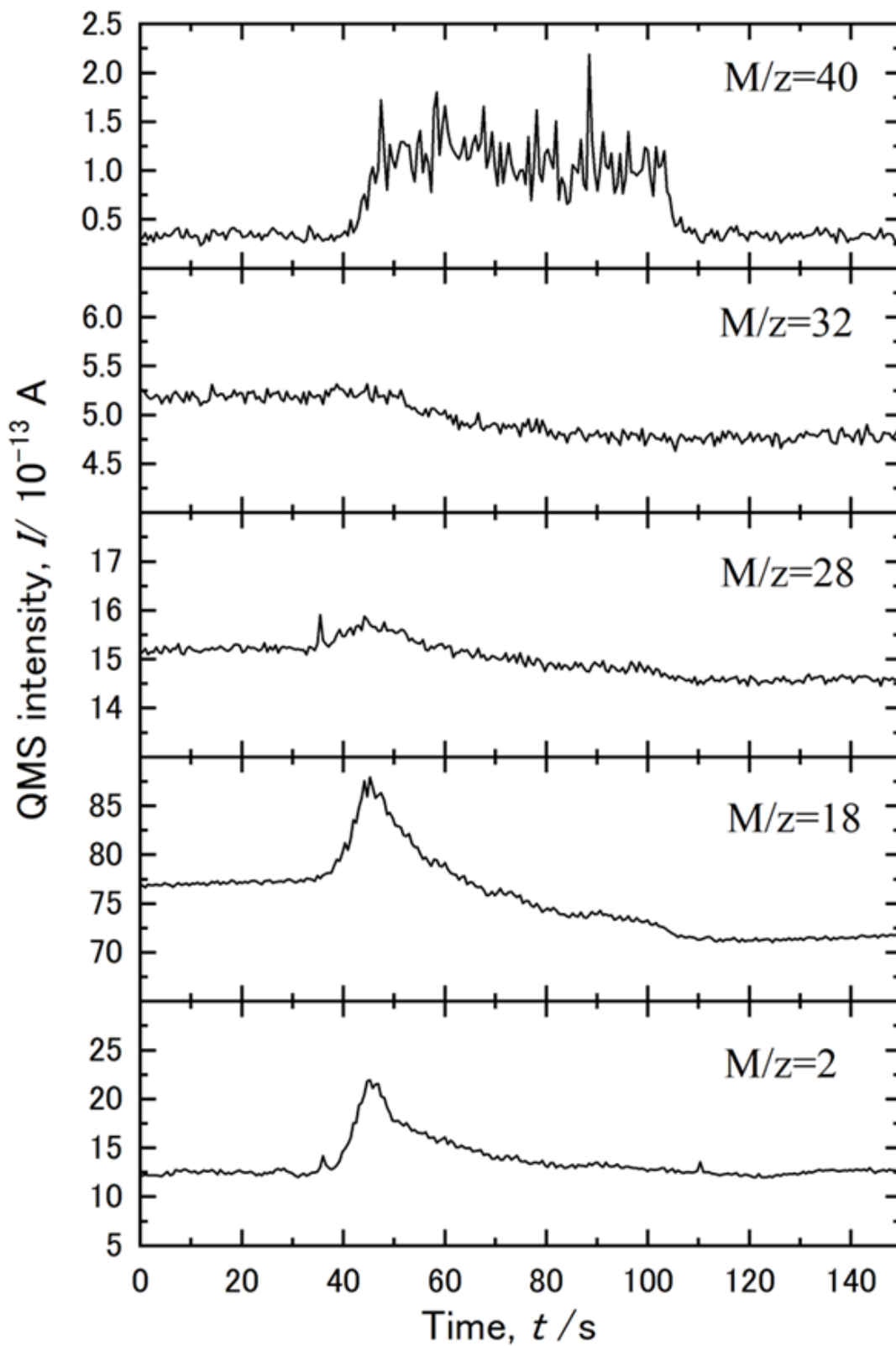


図 3-3 最適な  $E_0$  値となる条件で作製した純 W 造形体のガス分析結果

### 3.3.2. マクロポア率が内在 Ar 量に及ぼす影響

図 3-4 は、造形時の  $E_d$  値とガス分析時の内在 Ar 量の関係を示す。ここで、内在 Ar 量とは Ar 検出強度を時間積分した値を指す。図 3-4(a) は各試料の Ar 検出強度の時間変化、図 3-4(b) の上段は内在 Ar 量の  $E_d$  に対する依存性を示している。なお、図 3-4(b) の下段には画像分析法から評価したマクロポア率(理論密度と試料の相対密度の差)を併記した。図 3-4(a) に示すように、マクロポアを含む条件下( $E_d=278 \text{ J/mm}^3$  および  $E_d=740 \text{ J/mm}^3$ ) で作製された造形体の Ar 検出強度は、最適  $E_d$  条件( $E_d=411 \text{ J/mm}^3$ ) の場合と同様に、測定中常に高い値を示し、断続的に鋭いピークも認められた。ただし、それらの検出強度は、最適  $E_d$  条件での値を顕著に上回ることはなかった。むしろ、高  $E_d$  条件下で作製された試料では、Ar 検出強度は最適  $E_d$  条件の場合よりも低く推移していた。図 3-4(b) は、図 3-4(a) の Ar 検出強度を時間積分した結果であるが、 $E_d$  が  $740 \text{ J/mm}^3$  の場合の内在 Ar 量は他と比較して明らかに低く、高  $E_d$  条件では内在 Ar 量が減少する傾向が確認できる。対照的に、マクロポア率は高  $E_d$  条件下で大きくなっており、内在 Ar 量とマクロポア率では逆の関係であった。マクロポア内部に Ar がトラップされているのであれば、マクロポア率の増加とともに内在 Ar 量は増加するはずである。しかし、得られた結果は逆の傾向を示しており、マクロポア内部には Ar が含まれないと結論できる。ここで、図 2-14 に示した断面試料の SEM 像よりわかるように、マクロポア周辺には大量のクラックが形成されていた。文献[9,10]では、LPBF による純 W の断面には粒界に対応する位置でクラックが形成され、それらが広範囲でネットワーク状に伝播した様子が観察されている。つまり、造形体内部のマクロポアはクラックを経由して外部と繋がっていると推察される。即ち、Ar はマクロポア内部に一時的にトラップされるが、造形終了後の大気開放あるいはガス分析時の真空排気の過程で、マクロポア内の Ar はクラック(粒界)を経由して外部へ放出された可能性がある。マクロポアとそれに付随するクラックを含む造形体では、Ar を閉じ込めるマクロな空間が孤立しておらず、外部とつながっており Ar を内部に保持することはできない。少なくとも、この考察は真空排気を伴うガス分析時にはマクロポア内に Ar が存在しないという実験結果と矛盾しない。この観点からは、ガス分析時に放出された Ar は、ナノポアに内在する Ar、あるいは一部の粒界に捕捉された Ar に由来すると考えられる。さらに、高  $E_d$  条件下で内在 Ar 量が減少したのは、過剰な熱エネルギーの投入によって粒成長が生じて、ナノポアあるいは粒界に存在する Ar が外部へ放出されたためと推察される。それ故、上述の結果は、内在 Ar 量の減少とそれと同時に起こり得るナノポア量と粒界面積の減少には投入される熱エネルギー量が重要な要素であることを示唆する。これを実証するために、最適  $E_d$  条件で作製した造形体に対して熱処理を施して、熱処理温度に伴う内在 Ar 量の変化を調べた。さらに、熱処理材に含まれるナノポアの観察と組織解析により、内在 Ar 量に及ぼすナノポア量と金属組織の影響を検討した。

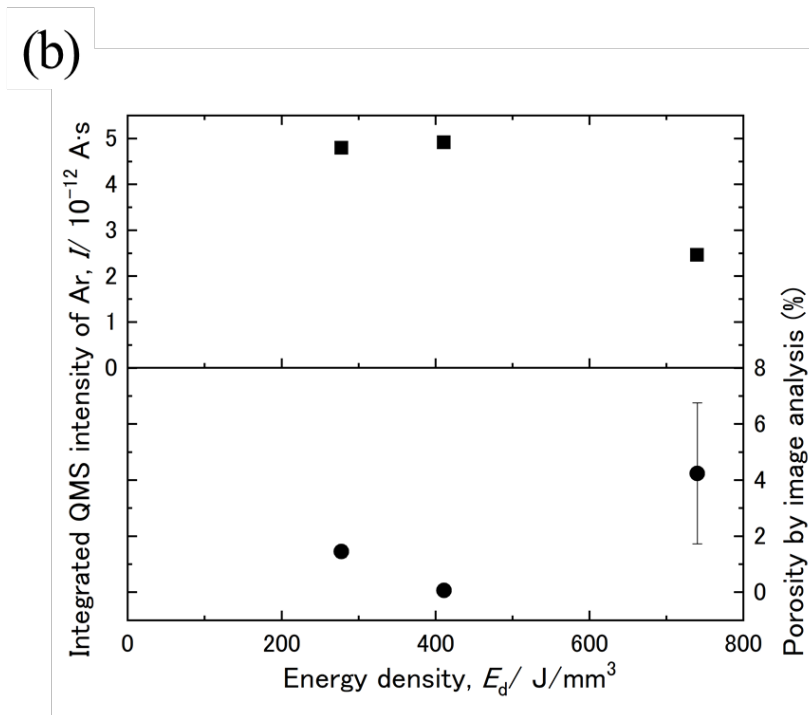
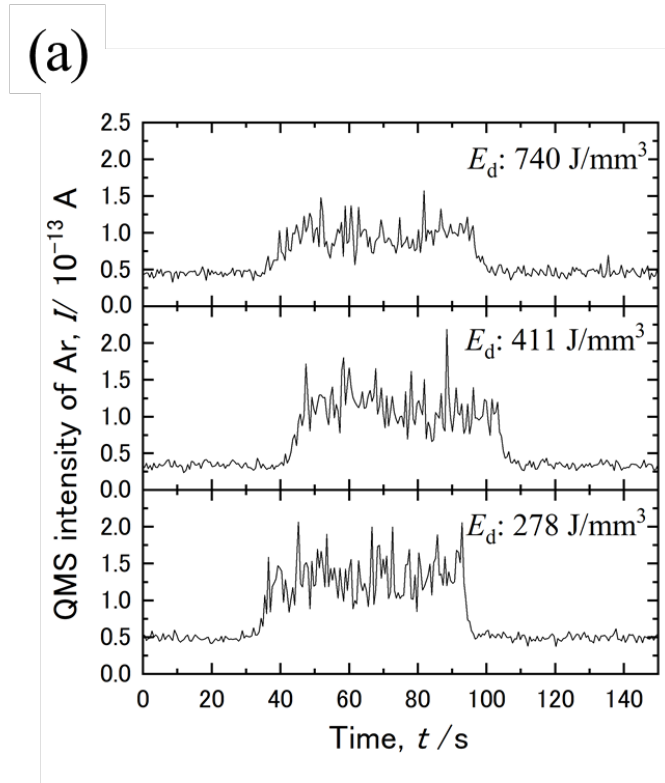


図 3-4 内在 Ar 量と  $E_d$  (マクロポア率) の関係; (a) Ar 検出強度の時間変化, (b)  $E_d$  と内在 Ar 量およびマクロポア率の関係

### 3.3.3. 熱処理温度が内在 Ar 量とナノポア分布に与える影響

図 3-5 に、ガス分析時の内在 Ar 量と熱処理温度の関係を示す。図 3-5(a)は、熱処理材の Ar 検出強度の時間変化であり、図 3-5(b)は熱処理温度に伴う内在 Ar 量の変化を示す。図 3-5(a)に示すように、熱処理温度に関わらず、ガス放出に伴う連続的な Ar 検出強度の増加が認められたが、その強度は熱処理温度が高いほど低くなる傾向が見られた。図 3-5(b)の内在 Ar 量に着目すると、熱処理温度が 1300 °C までは造形まま材に対しては僅かな減少を示すのみであったが、1900 °C に達すると内在 Ar 量は造形まま材の半分程度にまで急激に減少した。この結果は、高温での熱処理が Ar 放出を促す効果があることを示している。図 3-6 は、造形まま材と熱処理材の断面試料の高倍率 SEM 像である。造形まま材の SEM 像(図 3-6(a))は図 2-14(d)でも示したが、ここでは重要なデータとなるため再掲した。図 3-6(b)からわかるように、1300 °C 熱処理材の内部には、結晶粒内にナノポアが点在していた。造形まま材と比較すると、その数密度は概ね同程度であることが分かる。これは、1300 °C までの熱処理では内在 Ar 量がわずかにしか減少しなかったガス分析結果と良く整合する。これに対して、内在 Ar 量の減少が確認された 1900 °C の熱処理材(図 3-6(c))には、結晶粒界、粒内ともにナノポアの形成は認められなかった。この結果は、ナノポア内部には Ar がトラップされており、高温での熱処理によって、ナノポアの移動とそれに伴う Ar の外部放出が誘発されたことを示唆している。したがって、ナノポアの形成には従来から提唱されてきたレーザ照射による W 酸化物の揮発だけでなく[1]、造形雰囲気ガスである Ar のトラップも寄与していた可能性が高い。一方で、粒界のわずかな隙間も、Ar の捕捉に関与している可能性がある。そこで、次項では熱処理材の組織解析を実施した。

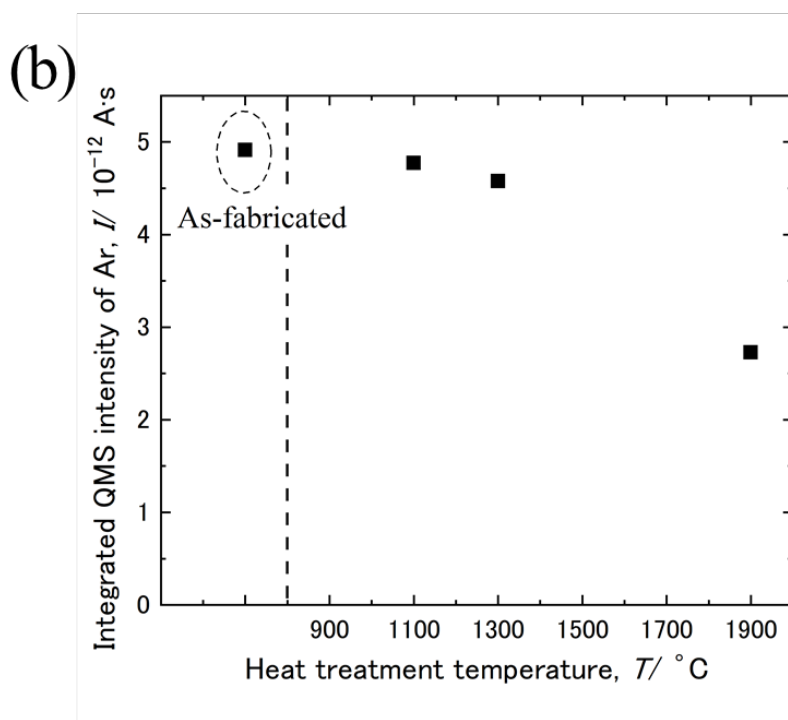
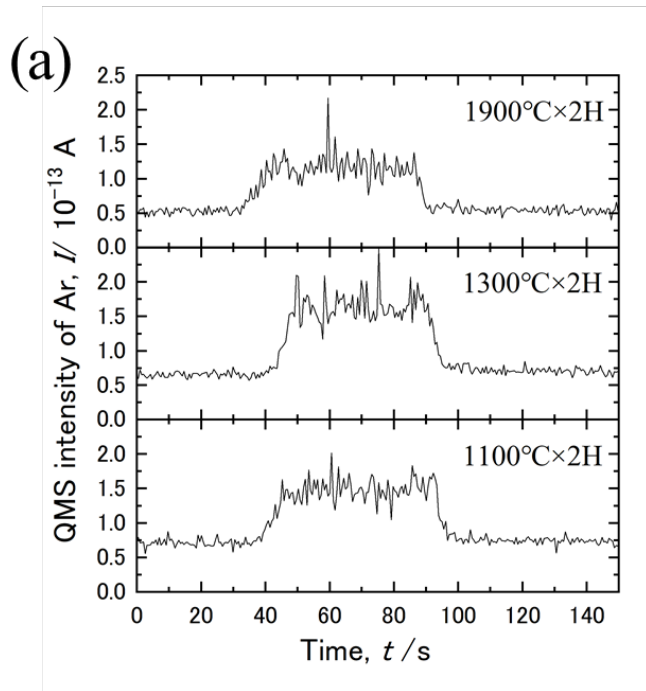


図 3-5 内在 Ar 量と熱処理温度の関係; (a) Ar 検出強度の時間変化, (b) 熱処理温度に伴う内在 Ar 量の変化



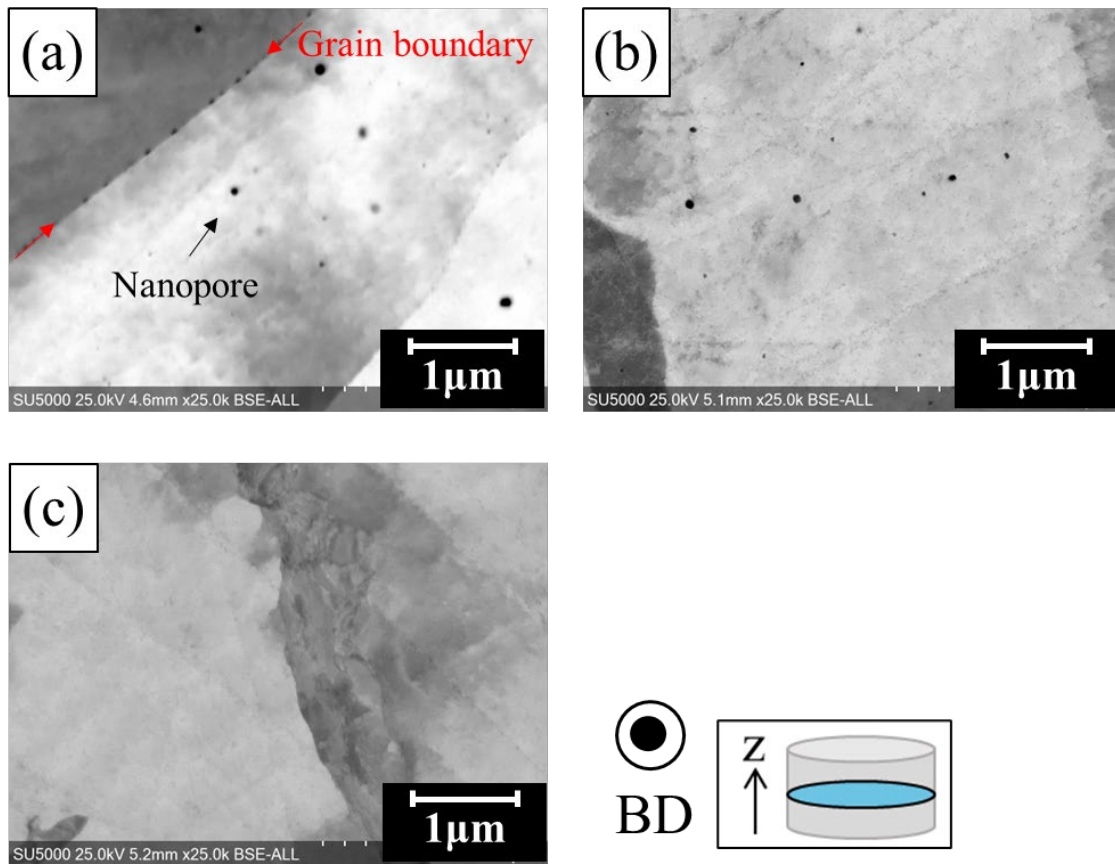


図 3-6 各断面試料のナノポアの BSE 像; (a) 造形まま, (b) 1300 °C, (c) 1900 °C

### 3.3.4. 金属組織に及ぼす熱処理温度の影響

図 3-7 に、最適  $E_d$  条件で作製した造形体(造形まま材)の EBSD により取得した逆極点図結晶方位 (inverse pole figure, IPF) マップを示した。IPF マップでは、隣接する結晶方位差が  $5^\circ$  以上有する粒界を結晶粒界と定義した。水平断面(図 3-7(a))と垂直断面(図 3-7(b))の IPF マップによると、全体的に結晶方位に規則性は無く、特定の結晶方位に配向した集合組織は形成されていなかった。結晶粒の形状は、水平断面では多様な形状を呈し、垂直断面では造形方向に伸長した細長い形状が認められた。したがって、三次元的には造形方向にエピタキシャル成長した柱状組織が形成されていることになる。この組織は、レーザー照射による熱流が造形方向の反対側(下部の凝固層側)に向かって流れたことによって形成される、LPBF 特有のものである。上述の組織形態は、文献[10-14]で報告されている LPBF による純 W の組織の特徴とも良く一致する。また、LPBF で作製された造形体の結晶方位はレーザー走査パターン、即ち凝固方向に強く依存することが知られる[15,16]。例えば、レーザー走査時の積層面間の回転角度を  $90^\circ$  や  $0^\circ$  (無回転) とすることで、純 W の結晶方位の制御が可能であることが報告されている[17,18]。したがって、レーザー走査方向が組織形態に与える影響を理解することが重要である。図 3-7(a)中の白点線で示したように、結晶粒が幅

100  $\mu\text{m}$  程度の帯状に整列した組織形態が複数の箇所で見られた。帯状の組織形態の幅は、直径 100  $\mu\text{m}$  のレーザースポット径に対応すると推察される。また、同図の右側では、図の下側から右上方向に伸展した帯状の組織、図の左上側では左右方向に伸展した帯状の組織が形成されており、それぞれの結晶粒の配列から、それらのなす角を計測すると約  $67^\circ$  となることが分かった。これは、造形実験で用いたレーザー照射パターンの積層面毎の回転角度に対応している。つまり、同図の右側と左上側は前後の層の位置関係にあり、断面に現出した積層面が 1 層分ずれている。この結果から、各層ではレーザー走査パターンの履歴が組織形態に反映されることが分かった。また、 $67^\circ$  回転するレーザー照射パターンは、残留応力を抑えるために、各層のレーザー走査方向がいずれも同一方向にはならないという特徴を有する。つまり、直下の層とは異なる方向への不連続なレーザー走査によって、凝固方向は不連続に変化する。これを踏まえると、本研究で作製した造形体の組織が全体的に特定の結晶方位に配向しなかったのは、凝固方向が一律とならないレーザー走査パターンを適用したためと推察される。

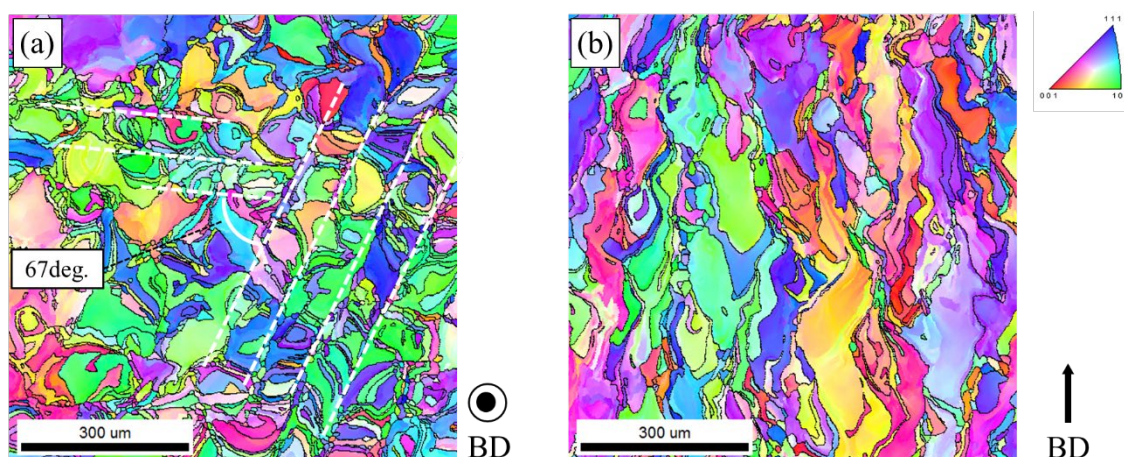


図 3-7 最適  $E_d$  条件で作製した造形体(造形まま材)の IPF マップ; (a) 水平断面, (b) 垂直断面

図 3-8 は、熱処理材の水平断面における IPF マップを示す。図 3-8(a)は  $1100^\circ\text{C}$ 、(b)は  $1300^\circ\text{C}$ 、(c)は  $1900^\circ\text{C}$ での熱処理後の結果である。図 3-9(a)と(b)の IPF マップは、造形まま材(図 3-7(a)参照)とほとんど同じであり、熱処理温度が  $1300^\circ\text{C}$ までは組織形態は変化しないことが分かった。純 W の代表的な製造手法である圧延で調製された素材では、熱処理温度が  $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲で、一次再結晶に伴う粒成長が報告されている[19,20]。しかし、LPBF による純 W では、圧延材の再結晶化温度でも粒成長は確認されなかった。この理由については、3.3.5.で詳細を述べる。対して、 $1900^\circ\text{C}$ 熱処理材では明確な結晶粒成長が観察された(図 3-8(c))。図 3-9 は、熱処理温度に伴う結晶粒径の変化を示している。様々なサイズの結晶粒から構成されているが、造形まま材と  $1300^\circ\text{C}$ 熱処理材の結晶粒サイズは、 $120\ \mu\text{m}$  以下に留まっている。また、造形まま材と  $1300^\circ\text{C}$ 熱処理材の平均粒径は、それぞれ

れ  $57 \pm 36 \mu\text{m}$  と  $49 \pm 31 \mu\text{m}$  であり、同程度であった。対して、 $1900^\circ\text{C}$  熱処理材では、結晶粒径は最大で  $265 \mu\text{m}$  であり、他の試料と比較して小さな結晶粒の割合が減少し、全体的に高粒径側にシフトした粒径分布となっている。平均粒径は  $144 \pm 94 \mu\text{m}$  であり、これは造形まま材の 2.5 倍に相当する。Chen 等は、LPBF による純 W のポストプロセスとして熱間等方圧プレス(Hot isostatic pressing, HIP)を用いて造形体の緻密化を検討した中で、保持温度が  $1800^\circ\text{C}$ 、保持時間が 4 時間、圧力が  $180 \text{ MPa}$  の HIP 条件下で粒成長を観測している。本研究とは圧力環境は異なるが、熱処理条件は類似しており、本研究の結果は先行研究とも良く一致することが分かった。

内在 Ar 量の低減が観測された  $1900^\circ\text{C}$  熱処理材では、同時に結晶粒の成長に伴う粒界面積の減少が生じていた。Ar が結晶粒界にも存在する場合、粒界面積の減少は内在 Ar 量の低減に寄与する。一方、3.3.3.で見出したように、 $1900^\circ\text{C}$  熱処理材ではナノポアの消滅も生じていた。即ち、内在 Ar 量の減少は、ナノポアの消滅と粒界面積の減少の両方と同時に進行していたことになる。従って、どちらが内在 Ar 量の減少に支配的な寄与をなしていたかを判断することは、現時点では困難である。造形時に取り込まれた Ar の捕捉サイトがナノポアと粒界のどちらに支配されるかを明らかにすることは、緻密化の方策を検討するうえ重要である。これを検証するには、試料中の元素情報と 3 次元構造を原子レベルで解析できる手法(例えば、三次元アトムプローブ[20])を用いて、極微小なナノポアや粒界の位置と Ar の分布の関係を調べることが有効と考えられるが、これは今後の課題である。

組織解析の結果に基づき、図 3-10 に熱処理に伴う Ar の放出過程の模式図を示す。造形ままの状態(図 3-10(a))では、粒界と粒内に多数のナノポアが残留しており、クラックが結晶粒の間を分断して物理的な空間が内在している。 $1900^\circ\text{C}$  の熱処理(図 3-10(b))により、結晶粒が成長し、粒界面積が減少するとともに、粒界に捕捉されたナノポアも粒界移動に同調して移動する。このとき、粒成長が生じても、クラックの形態は変化しないと予想される。Chen 等は、 $1800^\circ\text{C}$  での HIP 処理により純 W のクラックの閉塞(ヒーリング)を観測しているが、これは HIP 特有の高圧環境下で生じる効能であり、本研究のような真空雰囲気下での熱処理では起こらないと考えられる。粒界移動に伴い移動したナノポアはクラックに達すると消滅し、内部に蓄積されていた Ar ガスがクラックを通過して外部へ放出されたと推察される。この模式図では、ナノポア内部に Ar が含まれることを前提としたが、実際には W 酸化物に起因するナノポアも共存しているはずであり、これらの両タイプのナノポアが上述の機構によって除去可能である。

従来工法より製造された W では、脆化を誘発するため再結晶は好ましい現象ではない[22]。LPBF においても、造形ままの状態でもナノポアが抑制された緻密体を得ることも重要である。この方策として、造形雰囲気を真空にすることが効果的と考える。これにより、レーザー照射時の不活性ガスの捕捉を無くすだけでなく、残留酸素に起因する W 酸化物の形成の抑制も期待できる。また、基本的な方策として、原料粉末中の酸素濃度をさらに低減することも必須である。これまでの研究で、高温での熱処理がナノポアの除去と緻密化に

効果的なポストプロセスであることを実証した。今後は、造形ままの状態でナノポアを抑制する方策の妥当性を検証する予定である。

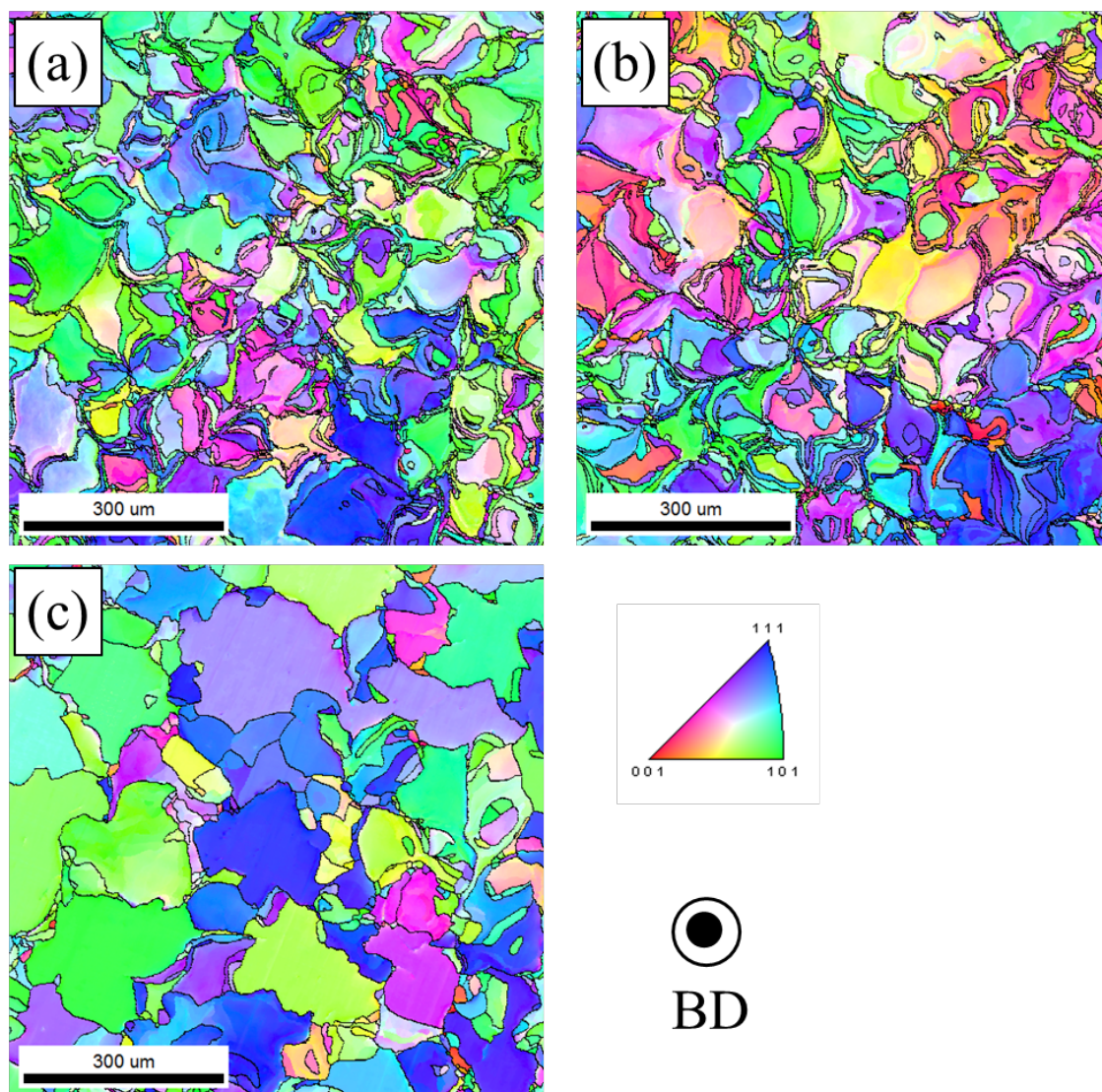


図 3-8 熱処理材の水平断面における IPF マップ; (a) 1100 °C, (b) 1300 °C, (c) 1900 °C

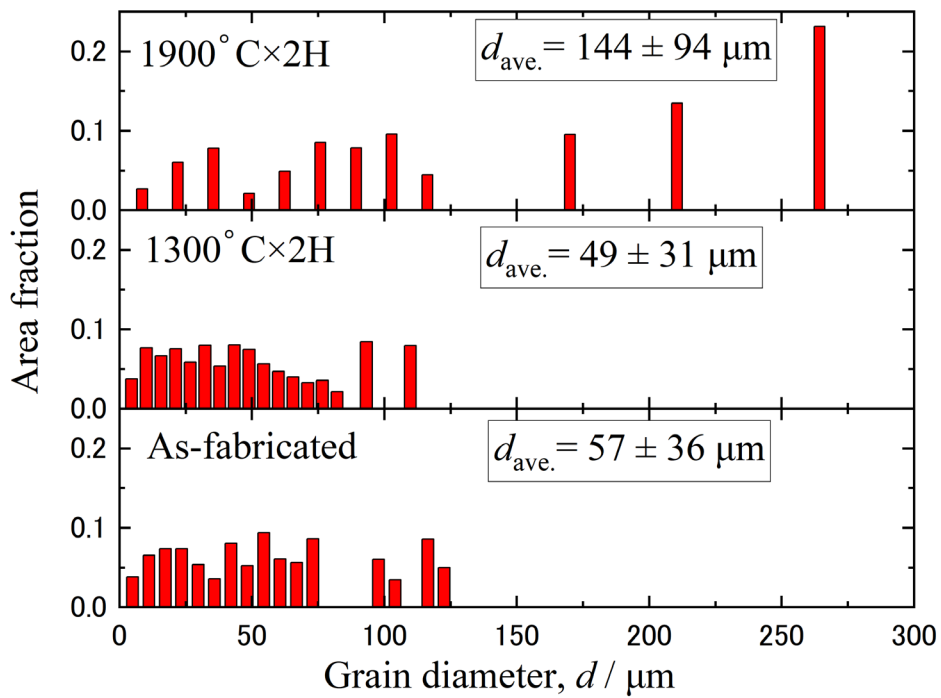


図 3-9 熱処理温度に伴う結晶粒径の変化

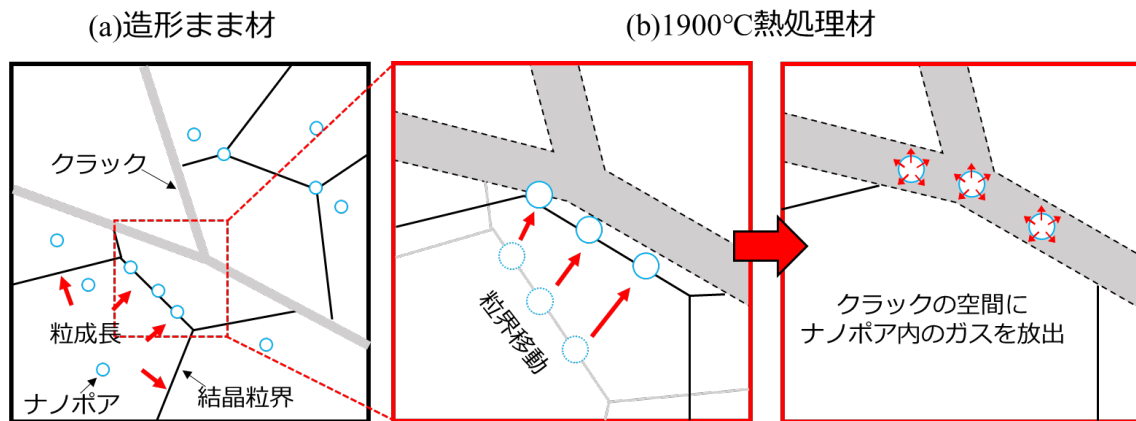


図 3-10 熱処理温度に伴うナノポア(Ar)放出過程の模式図

### 3.3.5. LPBF による純 W の再結晶化挙動の考察

#### 3.3.5.1. W 圧延材の再結晶化挙動に関する先行研究

ここでは、W の代表的な工法である圧延により製造された素材の再結晶化について述べる。第 1 章で述べたように、W は高温領域での優れた熱・機械的特性から、核融合炉部材(プラズマ対向材料)に適合する素材とされるが、核融合炉環境では再結晶化とそれに伴う

脆化によって熱・機械的特性の劣化が生じる懸念から、W の再結晶化挙動の把握が重要である。Tsuchida 等[21]は、粉末焼結と温間圧延により作製された純 W 板材の再結晶化挙動を詳細に調べており、熱処理の保持時間が1時間の条件下では1200 °Cから一次再結晶が開始し、1100 °Cでも時間保持が長時間(3115時間)の場合は、一次再結晶による粒成長を観測している。さらに、Wang 等[23]は1250 °C環境下における純 W 圧延材の圧延率と再結晶化率の関係を調べており、組織解析から圧延材の圧延率が高いほど再結晶化率は高くなることを見出している。これらの実験結果は、一次再結晶の駆動力である材料中の格子欠陥や転位の密度、すなわち歪エネルギー量の差異により説明できる。圧延では、素材に圧縮応力を負荷する強加工プロセスを経るため、素材には歪エネルギーが蓄積され、結晶粒内では転位密度が増大する。再結晶に伴う核生成と粒成長は、転位密度の高い箇所から選択的に生じる[24]。故に、歪エネルギーが大きい、つまり製造時の圧延率が高いほど再結晶は生じやすくなる。したがって、再結晶の駆動力が大きい(即ち、圧延率が高い)素材であるほど、再結晶化温度は低くなり、低い温度環境下でも長時間の保持によって、再結晶化は徐々に進行する。他方、Tsuchida 等[21]は熱処理の保持時間が1時間の条件下で、1500～2300 °Cの温度帯にて二次再結晶(粗大粒成長)が生じることを報告している。二次再結晶の駆動力は、結晶粒間の粒界エネルギーである。つまり、エネルギーが高い粒界の面積を減少させるために、結晶粒の粗大化が進行する。故に、圧延率のような製造パラメータに対する依存度は低く、一次再結晶化後の結晶粒径に依存するものと理解できる。

### 3.3.5.2. LPBF により作製した純 W の再結晶化挙動と硬さの変化

3.3.4.で明らかにしたように、LPBF により作製した純 W では熱処理温度が1300 °Cまででは、組織形態に変化は認められず、再結晶化は認められなかった。圧延材の一次再結晶化温度に相当する1300 °Cで再結晶化が生じなかったのは、一次再結晶化の駆動力である歪エネルギーが不足していたためと考えられる。LPBF では、溶融および凝固収縮に伴う熱応力が造形体に負荷されることで、残留応力という形で歪エネルギーが蓄積される[25–27]。しかし、W の場合は熱応力により導入された歪エネルギーはクラック生成に伴い解放されるため、結晶粒内の転位密度の増大につながらないと推察される。実際、Wang 等[1]は、LPBF による純 W の結晶粒には転位がほとんど存在しなかったことを、TEM 観察で見出している。上述の推察は、彼らの結果と矛盾しない。

一方、1900 °C熱処理材では、明らかな粒成長が認められた。Tsuchida 等[21]の報告を考慮すると、この粒成長は二次再結晶に対応すると考えられる。上述のとおり、二次再結晶は粒界エネルギーが駆動力となり、その大きさは製造方法に依存せず、結晶粒のサイズによって決まる。LPBF と圧延材では組織形態が大きく異なるため、結晶粒のサイズだけでは一概に比較できないが、3.3.4.で示したように、LPBF では急冷凝固によって微細な結晶粒の形成が認められた。これは、粒界面積が大きい状態を示すことから、二次再結晶によって粒界面積を減少させるために、結晶粒の粗大化が生じたと考えられる。

再結晶化と硬さの関係を調べるために、熱処理温度によるビッカース硬さの変化を調べた。その結果を、図 3-11 に示す。造形まま材の硬さは  $450 \pm 25$  HV0.1 であった。この硬さは、Tan 等[11]と Guo 等[28]の報告値と良く一致した。1100 °C熱処理材、1300 °C熱処理材の硬さは、造形まま材と比較して、平均値はわずかに上昇傾向にあるが、測定時のバラつきを考慮すると有意な差は認められなかった。この結果は、1300 °Cまでの熱処理では組織形態が変化しない、即ち一次再結晶化が生じないという結果と矛盾していない。一方、1900 °C熱処理材の硬さは  $411 \pm 28$  HV0.1 となり、他の試料と比較して 10%程度減少した。結晶粒径と強度(硬さ)の相関は Hall-Petch 則[29-31]によって表されることから、硬さの減少は結晶粒径の増大に伴うものと理解できる。したがって、高温での熱処理はナノポアの除去と緻密化を図ることができるが、その代償として硬さの低下を伴うことが分かった。今後、高温熱処理の効能を総合的に理解するために、熱特性や機械的特性(引張強度、衝撃値等)のデータ取得を行う必要がある。

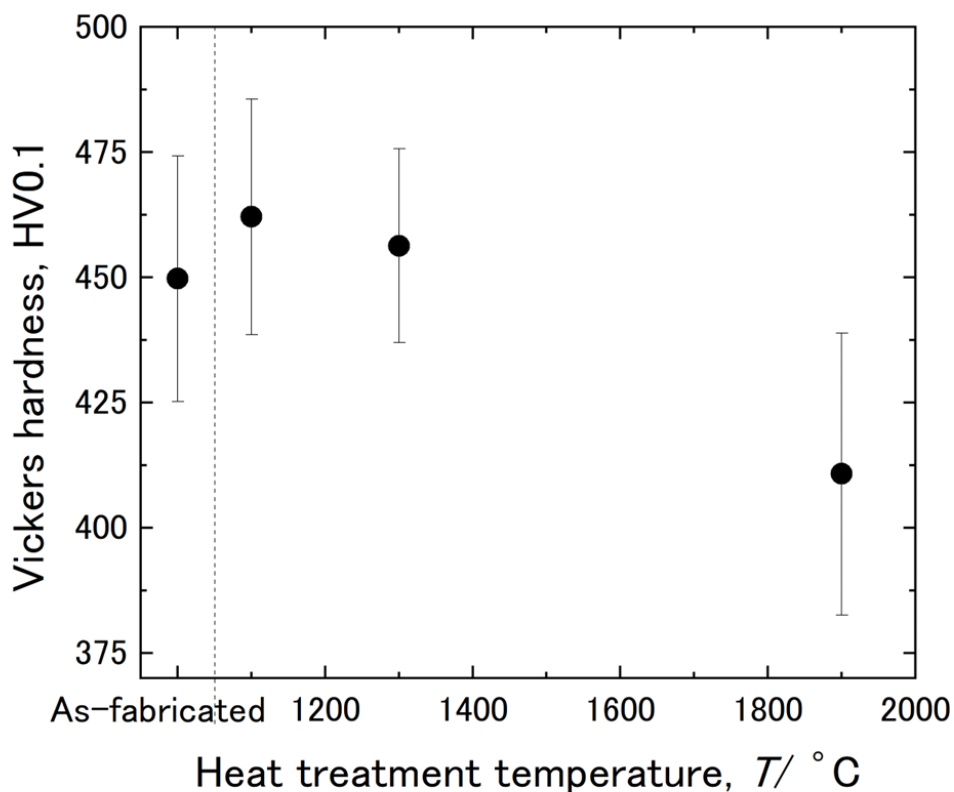


図 3-11 熱処理温度による硬さの変化

### 3.4. まとめ

本章では、造形雰囲気ガスとして用いた Ar の捕捉に着目し、造形体内部から放出されるガス成分の評価に特化したガス分析装置を作製して、純 W の造形体に内在するガスの成分と量を詳細に調べた。また、ナノポア除去と緻密化を目的として、高温での熱処理を行い、SEM, EBSD 分析に基づく組織解析を併用して、ナノポア分布と内在 Ar 量の関係を考察した。さらに、熱処理が組織や硬さに与える影響についても調査した。これらの測定により、以下の結果を得た。

- (1) 最適な  $E_d$  値となる条件(アルキメデス法での相対密度:  $98.6 \pm 0.3\%$ )で作製した造形体のガス分析において、造形雰囲気ガスである Ar の連続的な放出を検出し、試料全域に Ar が存在することを明らかにした。
- (2) 1900 °C の熱処理により、内在 Ar 量の顕著な減少とナノポアの消失が生じることを実験的に示し、ナノポア除去と緻密化を図る手法として高温熱処理が効果的であることを見出した。
- (3) 1900 °C の熱処理に伴う Ar 放出時には、ナノポアの消滅と粒界面積の減少が同時に進行することを明らかにした。この結果は、造形時に取り込まれた Ar がナノポア内部あるいは粒界のわずかな隙間に存在することを示唆している。
- (4) 高温(1900 °C)での熱処理はナノポアの除去と緻密化を図ることができるが、その代償として再結晶化に伴う粒成長に起因する硬さの低下を伴うことが分かった。



## 参考文献

1. D. Wang, Z. Wang, K. Li, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, Cracking in laser additively manufactured W: initiation mechanism and a suppression approach by alloying, *Mater. Des.* 162 (2019) 384–393.
2. N. Sanaei, A. Fatemi, N. Phan, Defect characteristics and analysis of their variability in metal L-PBF additive manufacturing, *Mater. Des.* 182 (2019) 108091.
3. N.T. Aboulkhair, N.M. Everitt, I. Ashcroft, C. Tuck, Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting, *Addit. Manuf.* 1–4 (2014) 77–86.
4. T. Kimura, T. Nakamoto, Microstructures and mechanical properties of A356 (AlSi7Mg0.3) aluminum alloy fabricated by selective laser melting, *Mater. Des.* 89 (2016) 1294–1301.
5. E.O. Olakanmi, Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al–Mg, and Al–Si powders: Effect of processing conditions and powder properties, *J. Mater. Process Technol.* 213 8 (2013) 1387–1405.
6. H. Shipley, D. McDonnell, M. Culleton, R. Coull, R. Lupoi, G. O'Donnell, D. Trimble, Optimisation of process parameters to address fundamental challenges during selective laser melting of Ti-6Al-4V: A review, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 128 (2018) 1–20.
7. R. Boom, O. Dankert, A.V. Veen, A.A. Kamperman, Argon solubility in liquid steel, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 31 (2000) 913–919.
8. B. Vrancken, R.K. Ganeriwala, M.J. Matthews, Analysis of laser-induced microcracking in tungsten under additive manufacturing conditions: experiment and simulation, *Acta Mater.* 194 (2020) 464–472.
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, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 72 (2018) 27–32.
10. J. Braun, L. Kaserer, J. Stajkovic, K.-H. Leitz, B. Tabernig, P. Singer, P. Leibenguth, C. Gspan, H. Kestler, G. Leichtfried, Molybdenum and tungsten manufactured by selective laser melting: analysis of defect structure and solidification mechanisms, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 84 (2019) 104999.
11. C. Tan, K. Zhou, W. Ma, B. Attard, P. Zhang, T. Kuang, Selective laser melting of high-performance pure tungsten: parameter design, densification behavior and mechanical properties, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 370–380.
12. D. Wang, C. Yu, X. Zhou, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, Dense pure tungsten fabricated by selective laser melting, *Appl. Sci.* (2017) 430.
13. K. Li, D. Wang, L. Xing, Y. Wang, C. Yu, J. Chen, T. Zhang, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, Crack suppression in additively manufactured tungsten by introducing secondary phase nanoparticles

- into the matrix, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 79 (2019) 158–163.
14. K. Li, G. Ma, L. Xing, Y. Wang, C. Yu, J. Chen, J. Ma, G. Wu, W. Liu, Z. Shen, X. Huang, Crack suppression via in-situ oxidation in additively manufactured W-Ta alloy, *Mater. Lett.* 263 (2020) 127212.
  15. O. Gokcekaya, T. Ishimoto, T. Todo, R. Suganuma, R. Fukushima, T. Narushima, T. Nakano, Effect of Scan Length on Densification and Crystallographic Texture Formation of Pure Chromium Fabricated by Laser Powder Bed Fusion, *crystals* 11 (2021) 9.
  16. O. Gokcekaya, N. Hayashi, T. Ishimoto, K. Ueda, T. Narushima, T. Nakano, Crystallographic orientation control of pure chromium via laser powder bed fusion and improved high temperature oxidation resistance, *Addit. Manuf.* 36 (2020) 101624.
  17. O. Gokcekaya, T. Ishimoto, T. Todo, P. Wang, T. Nakano, Influence of powder characteristics on densification via crystallographic texture formation: Pure tungsten prepared by laser powder bed fusion, *Addit. Manuf. Lett.* 1 (2021) 100016.
  18. T. Todo, T. Ishimoto, O. Gokcekaya, J. Oh, T. Nakano, Single crystalline-like crystallographic texture formation of pure tungsten through laser powder bed fusion, *Scri. Mater.* 206 (2022) 114252.
  19. A. Alfonso, D. Juul Jensen, G.-N. Luo, W. Pantleon, Thermal stability of a highly-deformed warm-rolled tungsten plate in the temperature range 1100–1250 °C, *Fusion Eng. Des.* 98-99 (2015) 1924–1928.
  20. K. Tsuchida, T. Miyazawa, A. Hasegawa, S. Nogami, M. Fukuda, Recrystallization behavior of hot-rolled pure tungsten and its alloy plates during high-temperature annealing, *Nucl. Mater. Energy* 15 (2018) 158–163.
  21. C. Trummer, F. M.-Martin, G. Kothleitner, G. Haberfehlner, 3D nanoscale elemental mapping of precipitates in steel: Evaluation of analytical electron tomography and comparison to atom probe tomography, *Micron* 156 (2022) 103233.
  22. A. Hasegawa, Improvement of Brittleness of Tungsten by Alloying and Microstructure Controlling, *J. Plasma Fusion Res.* 96 2 (2020) 66–69 (in Japanese).
  23. K. Wang, Y. Xi, X. Zan, L. Luo, Y. Wu, Microstructure and annealing behavior of three rolled pure tungsten plates with different thickness reduction, *Fusion Eng. Des.* 172 (2021) 112863.
  24. T. Takaki, A. Yamanaka, Y. Higa, Y. Tomita, Phase-field model during static recrystallization based on crystal-plasticity theory, *J. Comp.-Aid. Mater. Des.*, 14 (2007) 75–84.
  25. E. Mirkoohi, D. Li, H. Garmestan, S. Y. Liang, Residual stress modeling considering microstructure evolution in metal additive manufacturing, *J. Manuf. Proc.*, 68 (2021) 383–397.
  26. Z. Yan, W. Liu, Z. Tang, X. Liu, N. Zhang, M. Li, H. Zhang, Review on thermal analysis in laser-based additive manufacturing, *Optics and Laser Technology* 106 (2018) 427–441.
  27. E. Mirkoohia, D. E. Sievers, H. Garmestani, S. Y. Liang, Thermo-mechanical modeling of

- thermal stress in metal additive manufacturing considering elastoplastic hardening, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* 28 (2020) 52–67.
28. M. Guo, D. Gu, L. Xi, H. Zhang, J. Zhang, J. Yang, R Wang, Selective laser melting additive manufacturing of pure tungsten: Role of volumetric energy density on densification, microstructure and mechanical properties, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 84 (2019) 105025.
  29. S. Watanabe, S. Nogami, J. Reiser, M. Rieth, S. Sickinger, S. Baumgärtner, T. Miyazawa, A. Hasegawa, Tensile and impact properties of tungsten-rhenium alloy for plasma-facing components in fusion reactor, *Fusion Eng. Des.* 148 (2019) 111323.
  30. S. Nogami, A. Hasegawa, M. Fukuda, S. Watanabe, J. Reiser, M. Rieth, Tungsten modified by potassium doping and rhenium addition for fusion reactor applications. *Fusion Eng. Des.* 152 (2020) 111445.
  31. S. Nogami, S. Watanabe, J. Reiser, M. Rieth, S. Sickinger, A. Hasegawa, A review of impact properties of tungsten materials, *Fusion Eng. Des.* 135 (2018) 196–203.

## 第4章 Re との合金化によるクラックの抑制と 緻密化

### 4.1. 緒言

前章では、LPBFによる純W造形体の緻密化を阻害する一因として、造形雰囲気中のArガスの捕捉があることを見出し、1900℃以上の熱処理によりナノポア除去とそれに伴う緻密化が可能であることを実験的に示した。結晶粒界に集合したナノポアは微視的なクラックに成長する懸念があるが[1]、上述の熱処理は粒界のナノポア除去にも効果的であった。一方で、LPBFによる純Wの造形を対象とした多くの研究[1–12]から、レーザ加熱に伴う熱応力に起因するクラックの形成がおこる問題が指摘されている。本研究でも同様に、純Wの造形体には大量のクラックが生じていることを確認した(図 2-11)。LPBFにおけるクラックは、緻密化の阻害のみならず熱・機械的特性の顕著な劣化を引き起こすため、工学的な信頼性を担保する観点からもクラックを抑制する手法の確立が必要である。

LPBFでは造形中に微小な溶融池を単位とする急速な溶融と凝固が繰り返される。これに伴う熱膨張・収縮が造形体中で発生する。溶融金属の凝固過程では、熱収縮により周辺に応力場が形成され、素材には局所的に引張応力が作用する。クラックは発生した引張応力が素材の破壊強度を超過した時に生じる。中でも、純Wの造形では、Wの特徴である室温より高いDBTTと脆弱な粒界間の結合力が原因となり、クラックが結晶粒界で優先的に伝播し発展する[12]。引張応力の大きさは、レーザ照射に伴う加熱後の温度と冷却後の保持温度の差、熱膨張係数および弾性定数の積によって求まる[13,14]。ゆえに、造形時のベースプレートの予熱温度を高く保ち、上述の温度差を小さくすることで、熱応力を緩和することが可能である。J. Braun等[7]は、ベースプレートを純WのDBTTより遥かに高い1000℃に予熱して熱応力を緩和を行った。これにより単位面積当たりのクラック長さが減少することを確認し、予熱にはクラックを抑制する効果があることを報告した。しかし、この結果は、LPBFとしては極めて高い1000℃の予熱温度を行っても、クラックの完全な抑制は難しいことも示唆している。

本研究では、クラック抑制に対する別のアプローチとして第2元素の添加によるWの合金化に着目した。Wの圧延材や鍛造材についての先行研究によると、Wの強度や延性は他の元素の添加(合金化)で改善できる[15–20]。このような合金化効果は、添加元素に応じた強化機構(固溶強化[15–17]、分散強化[16–19]、結晶粒微細化[20])の発現に起因している。LPBFによるWにおいては、これまでに添加元素(組成)としてタンタル(W–5%Ta [6]、W–6%Ta [21]、W–10%Ta [6])、ニオブ(W–5%Nb [22])、炭化ジルコニウム(W–0.5%ZrC [23])、酸化イットリウム(W–1.0%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24])の報告例がある。従来工法(圧延、鍛造等)と比較して、研究対象とされた合金系は極めて限定的であるが、これらの合金化によってもなお、W中

のクラックの抑制は未だ十分ではない。故に、LPBF時に生じるクラックを抑制するための合金化の知見は必要である。本研究では、LPBFによるWの合金化元素として、従来工法においてWの延性を改善する機能を発現することが知られているレニウム(Re)に着目した。Reは核融合炉環境でWと中性子の核反応により生成される元素のひとつであるため、W-Re合金系の熱・機械的特性が核融合炉材料の分野で盛んに研究されている[25-29]。特に、少量のRe添加により生じる室温付近での軟化現象は「Re効果」として知られている。例えば、室温では、10 mass%以上の高Re濃度の場合には固溶硬化が生じるのに対して、3 mass%程度の低Re濃度の場合には固溶軟化が生じる[30]。このようなWの軟化を引き起こす特異的な固溶効果が発現する添加元素には、イリジウム(Ir)やロジウム(Rh)等がある[31,32]。これらはReと同様に高価な元素である[31,32]。

以上を踏まえ、本章では、これまでに報告例のないLPBFによるW-Re合金の造形を行った。種々のRe濃度を有するW-Re造形体の密度、組織、クラックおよびクラックを誘発するナノポアの量と分布を評価するとともに、核融合炉環境下で重要となる高温環境下を含む広範な温度帯での熱・機械的特性を調査した。

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. 供試粉末とLPBF実験

供試粉末には、W-Re圧延材の原料粉末として工業利用されているアライドマテリアル(ALMT)社製のWとReの粉末を利用した。図4-1に、ALMT社より提供された純W粉末と純Re粉末の粒度分布の測定データを示す。ここで使用している純W粉末は、第2章にて純W造形体の相対密度 $98.5 \pm 0.2\%$ を達成した際に用いた粉末と同一である。純Re粉末は、純W粉末と比較して平均粒径が小さく、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の微細粒子が多く含まれている。

所定の目標組成となるように、W粉末とRe粉末を秤量し混合した。その後、W粉末とRe粉末を均一に分散させるために回転式ミキサーによる混合を行った。この混合粉末を用いて、LPBFの工程を経て、積層造形体を得た。実験で調製したW-Re混合粉末の目標組成は、W-1mass%Re、W-3mass%Re、W-10mass%Reとした(以降、これらはW-1Re、W-3Re、W-10Reと表記する)。表4-1に、原料粉末と混合粉末の化学組成分析の結果を示す。なお、組成分析はALMT社に依頼して行った。混合粉末中のRe濃度はいずれも目標組成と良く一致し、目的のRe濃度を含有する混合粉末が調製されたことを確認した。図4-2に、一例として、電子線マイクロアナライザー(EPMA; Electron probe micro analyzer)により取得したW-10Re混合粉末の元素マッピング像を示す。W粒子間に約 $10 \mu\text{m}$ 以下の微細なRe粒子が点在しており、粉末の攪拌工程によってRe粒子が均一に分散されていた。一方、表4-1に示すように、混合粉末中のO濃度は、Re添加量の増加に伴い高くなる傾向を示した。これは、出発原料である純Re粉末中のO濃度(2800 ppm)が純W粉末中のO濃度(120 ppm)と比較して極めて高いことに起因する。実際、混合粉末中の酸素濃度は、出発原料であるWとRe粉末中の酸素量から計算した値とおおむね一致した。

造形体中の酸素濃度を低減する方策として、Re 粉末を真空中で加熱した後に、混合粉末の原料として使用する方法が考えられる。これは Re 酸化物の蒸気圧が高いためである。一方、大規模な LPBF による W-Re 合金の造形を見据えた場合には、W-Re 合金粉末を使用する場合に比べ、流通する W、Re の単体をそのまま原料として使用する利点は大きい。併せて、粉末の混合は、合金組成の調整が簡便である。これらを考慮し、本実験では W と Re 混合粉末（以下、W-Re 混合粉末）を LPBF に使用することとした。

上述の W-Re 混合粉末を用いた造形実験には、第 2 章でその詳細を述べたレーザ積層造形装置(ドイツ EOS 社製、EOSINT M280)を用いた。作製した造形体の形状は、直径 10 mm 高さ 5 mm の円柱である。W-Re 混合粉末に対しても、純 W 粉末にて最高密度の造形体が得られた条件(レーザ出力: 370 W、走査速度: 500 mm/s、走査ピッチ: 0.09 mm、積層厚: 0.02 mm、エネルギー密度: 411 J/mm<sup>3</sup>)を適用した。なお、純 W の場合と同様に、造形は酸素濃度が 0.1%以下となるように制御した Ar 雰囲気下で行い、残留酸素による酸化の影響を低減した。また、造形体のベースプレートには炭素鋼を使用し、ベースプレートの予熱は行わなかった。造形終了後、ベースプレートを造形装置から取り出し、ワイヤ放電加工機(タynaテック社、DKV7725)を用いてベースプレートと造形体の境界を切断することで、円柱形状の W-Re 造形体を得た。

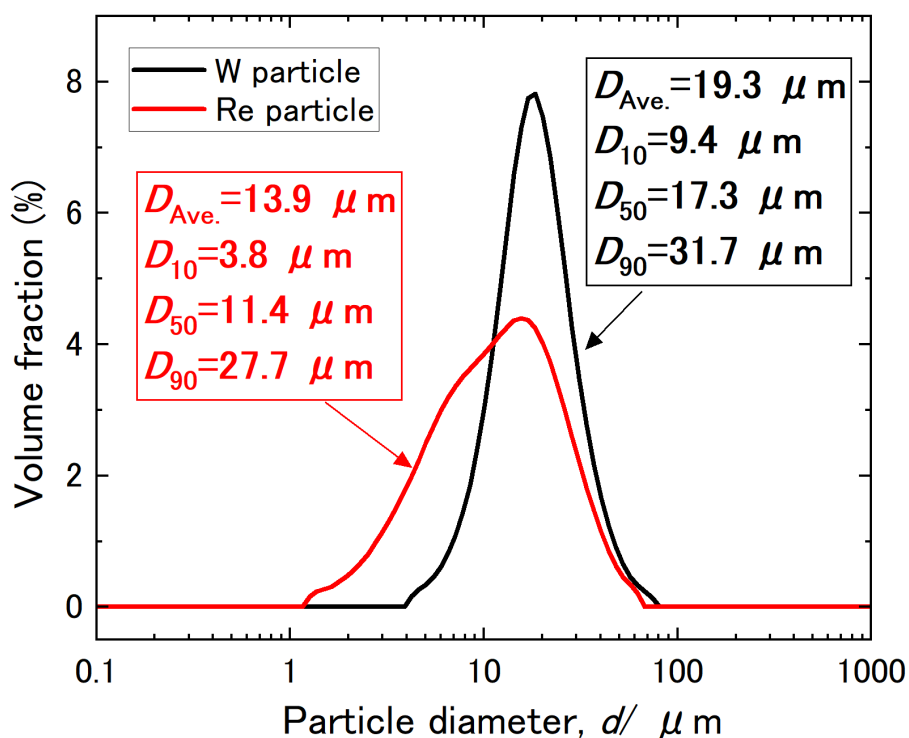


図 4-1 純 W 粉末と純 Re 粉末の粒度分布

表 4-1 出発原料と混合粉末の化学組成

Powder	W (mass %)	Re (mass %)	O (mass ppm)	N (mass ppm)	C (mass ppm)
Pure W	Bal.	-	120	<10	10
Pure Re	-	Bal.	2800	20	30
W-1Re	Bal.	0.9	155	<10	10
W-3Re	Bal.	2.7	211	<10	10
W-10Re	Bal.	10.5	245	10	10

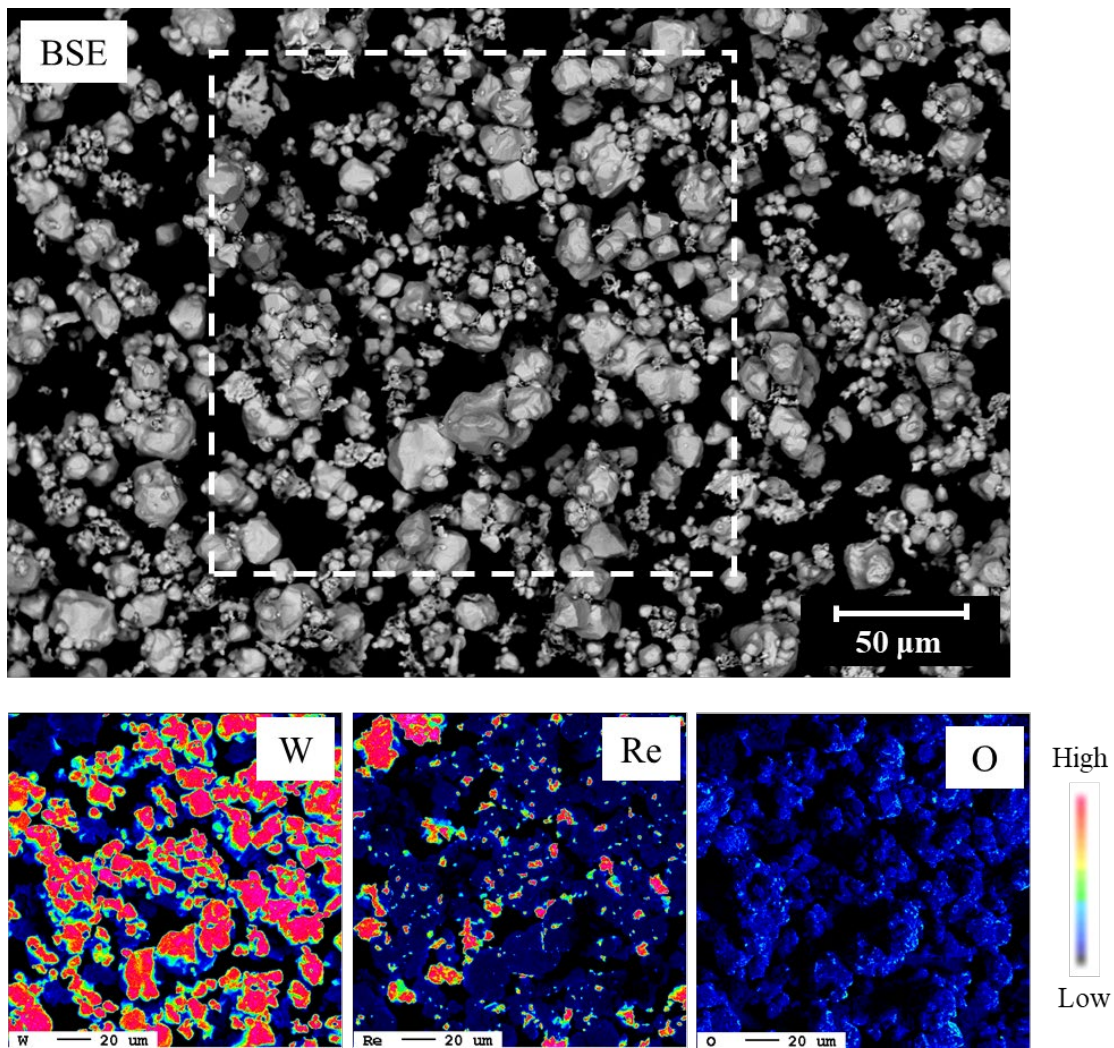


図 4-2 EPMA により取得した W-10Re 混合粉末の元素マッピング像

#### 4.2.2. 評価

図 4-3 に造形方向と試料断面の位置関係((a) 水平断面, (b) 垂直断面)、ならびに硬さ試験と熱拡散率測定のための試験片形状(図 4-3 (c),(d))を示す。直径 10 mm、高さ 5 mm の円柱形状の造形体を用いて、密度を計測した。密度は ASTM B962-08 [34] に基づきアルキメデス法を用いて計測し、密度の計測値を W-Re 合金の真密度で除すことで相対密度を算出した。アルキメデス法による密度測定の際のばらつきを考慮し、一試料につき 10 回の密度計測から平均値と標準偏差を求めた。次いで、造形体の化学組成を定量評価し、造形前後の化学組成を比較した。化学組成分析の試料は、造形体を機械的に破碎した粉末である。化学組成分析の対象元素は、添加した Re と代表的な不純物元素である C, N, O である。Re 濃度は、ALMT 社が所有する ICP-AES 装置を用いて定量評価した。C 濃度は、高周波誘導加熱炉燃焼-赤外線吸収方式の炭素硫黄分析装置 (堀場製作所、EMIA-820) により評価した。上述の破碎粉末を約 1.0 g 秤量し、助燃剤のスズおよび純 W とともにアルミナ坩堝に入れて、分析測定を行っ



た。一方、N濃度とO濃度は、酸素/窒素/水素分析装置(LECO社、TCH600)を用いて評価した。破碎粉末を約1.0g秤量し、これをニッケルカプセルに封入した。封入したカプセル試料を黒鉛坩堝に入れ測定を行った。

造形により形成された相を同定するために、エックス線回折(XRD)装置(リガク、Smart Lab 9kW)を用いてCu-K $\alpha$ 線( $\lambda=0.15418$  nm)の回折パターンを測定した。この際の測定試料は、供試粉末(W-Re混合粉末)および上述の破碎粉末である。X線管の電圧と電流は45 kV、200 mAに設定した。2 $\theta$ の測定範囲は30~90 $^\circ$ 、ステップサイズは0.02 $^\circ$ とした。なお、格子定数の決定にはWPPD法(whole-powder-pattern decomposition method) [34]を用い、Re濃度に伴う格子定数の変化を調べた。造形体中のReの分布の評価には、EPMA装置(日本電子、JXA-8200)を用いた。観察面は水平断面とし、SiC耐水ペーパーを用いて2000番まで研磨した後分析試料とした。分析はマッピング分析と点分析の2種を行った。電子の加速電圧は20 kVとし、照射電流は $2.0 \times 10^{-8}$  A(マッピング分析)と $1.0 \times 10^{-7}$  A(点分析)に設定した。点分析時のスポット径は50  $\mu$ mであり、各元素濃度は半定量法により決定した。

断面観察試料の観察面は、Arイオンビームミリング装置(日立製作所、IM4000PLUS)を用い、断面ミリング法 [35]により調製した。この手法を選択したのは、試料調製法として一般的な機械研磨では研磨面への応力負荷によりクラックが導入される懸念があることに加え、手動の研磨では押付け圧の制御が難しく、試料間で研磨条件を揃えることが困難であるためである。断面ミリング法であれば、観察面への応力負荷を最小限にでき、加工条件も制御可能であるため、試料調製条件の差異による影響を無視して断面試料を評価できる。試料は、一片が約4 mmの直方体であり、イオンビーム照射面となる断面が露出するように造形体よりワイヤ放電加工機で切り出した。次いで、イオンビーム照射面をSiC耐水ペーパーで#1000番まで仕上げた。イオンビーム照射時の加速電圧は6 kV、スパッタリング時間は3.5 Hに設定した。Arスパッタリングに伴う熱負荷による試料へのダメージを抑制するために、イオンビーム照射中はクライオ冷却により試料温度を-20  $^\circ$ Cに保持した。イオンミリングにより調製した試料の観察には、FESEM(日立製作所、SU5000)を用いた。反射電子(BSE)モードを用いて、クラックとナノポアを観察した。また、同装置に付属するEBSD検出器(EDAX、OIM DigView 5)により、金属組織の結晶方位を解析した。EBSD測定時の加速電圧は20 kVであり、ステップサイズは0.5  $\mu$ mである。また、断面中のクラック発生位置とRe元素の分布の関係を把握するために、W-3Reの断面試料のみEPMA分析を実施した。分析条件は、上述したマッピング分析時の条件と同一である。

機械的特性の評価には、高温マイクロビッカース硬度計(インテスコ、HTM-1200II)を使用した。約10 mm角ブロックの造形体から、ワイヤ放電加工により5 mm $\times$ 10 mm $\times$ 5 mmの試験片(図4-3(c))を切り出した後、圧子負荷面となる水平断面を2400番までのSiC耐水ペーパーを用いて機械研磨して、供試体とした。試験温度は室温(24 $^\circ$ C)、200  $^\circ$ C、400  $^\circ$ C、600  $^\circ$ C、800  $^\circ$ C、1000  $^\circ$ C、1200  $^\circ$ Cの7つの試験条件である。室温側から昇温し、目標温度に達してから試料の温度が安定しているかを確認するために約5分間継続して観察した。

その後、試験片に圧子を押し付けた。圧子を除去した後、温度を保持したまま、圧痕の対角線の長さを光学顕微鏡で計測した。同一温度での 5 回の計測から、硬さの平均値と標準偏差を求めた。試験雰囲気は真空であり、使用した圧子の材質はサファイヤである。圧子による負荷圧は 0.981 N に設定し、保持時間は 30 秒とした。

造形体の熱性能を評価するために、熱拡散率測定を実施した。測定には、卓上型キセノンフラッシュアナライザー(Netzsch、LFA467HT HyperFlash)を使用した。高温域を含む範囲で熱拡散率の温度依存性を評価するため、測定温度は室温(24 °C)、50 °C、100 °C、300 °C、500 °C、800 °C、1100 °C の 7 つの試験条件とし、室温側から昇温させながら熱拡散率を測定した。測定は、酸化による熱拡散率の変化を抑制するために Ar 雰囲気中で行った。また、熱拡散率の算出に用いた解析モデルは、Cowan モデルと改良有限パルス幅補正である[36]。供試試料には、約 10 mm 角のブロック状造形体からワイヤ放電加工により切り出した直径 5 mm、厚み 1 mm の円板を用いた。なお、図 4-3 (d) に示すように、熱拡散率の異方性を評価するために、造形方向と熱流束の方向が平行関係にある試料と垂直関係にある試料の 2 種類を作製した。各試料の両面は、SiC 耐水ペーパーによる機械研磨後、バフを用いた精密研磨(ダイヤモンド砥粒径 $\sim 3 \mu\text{m}$ )で鏡面に仕上げた。また、測定前の表面処理として、試料両面にグラファイトスプレーで黒化処理を施した。

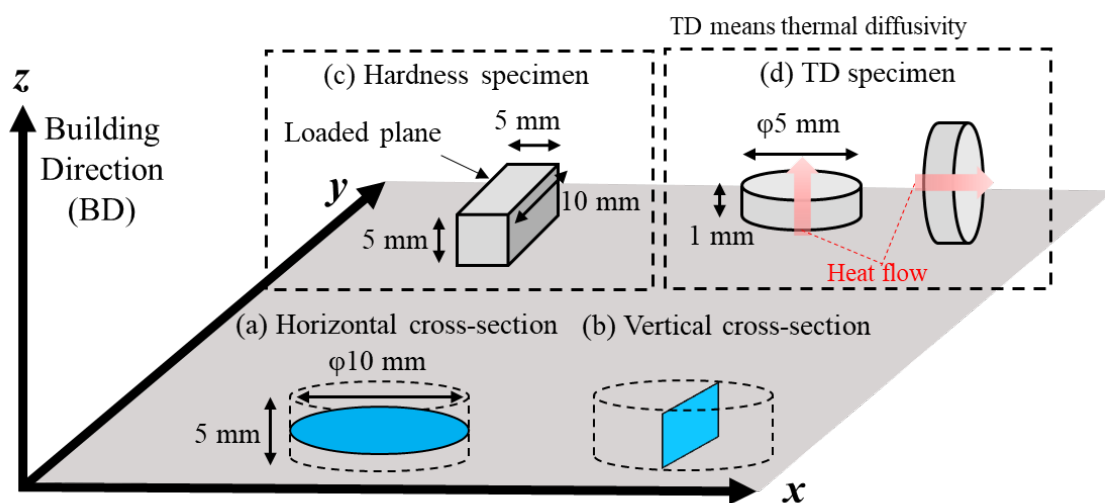


図 4-3 造形方向と試料断面の位置関係((a) 水平断面, (b) 垂直断面)、ならびに(c) 硬さ試験と(d) 熱拡散率測定用の試験片形状

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1. 造形体の化学組成、相対密度、相同定

W-Re 造形体の密度評価と化学組成分析の結果を表 4-2 に示す。ICP-AES より評価された W-Re 造形体中の Re 濃度は、W-1Re で 0.9 mass%、W-3Re で 2.7 mass%、W-10Re で 10.4 mass%であった。これら値は表 4-1 に示した造形の原材料である W-Re 混合粉末中の Re 濃度と極めて良く一致した。混合粉末中の W 粒子と Re 粒子の流動性の差異により、造形前後で Re 濃度が目標値に対して増減することが懸念されたが、この結果よりその影響は軽微であり、混合粉末から目標の Re 濃度を有する造形体を製造可能であることが示された。不純物元素に着目すると、O 濃度は純 W と比較して W-1Re では低くなるものの、W-3Re と W-10Re では増加しており、Re 濃度の増加に伴い高くなる傾向が確認された。N 濃度は、Re 濃度が 3%までは検出限界以下(< 10 ppm)であり、W-10Re では 15 ppm を示した。C 濃度は Re 濃度が 3%までは 10 ppm であり、Re 濃度が 10%ではわずかに増加し 30 ppm となった。以上のように、Re 濃度が高くなると、O、N、C の濃度が高くなる傾向がみられた。これは、不純物を含む Re 粉末を添加した影響が、添加量に応じて造形体の不純物濃度に現れたためである。一方、混合粉末(表 4-1)と造形後(表 4-2)の O 濃度を比較すると、純 W では造形後に O 濃度の増加が認められたが、W-Re の場合は造形前後で O 濃度は概ね一致していた。この結果は、粉末時に含有される不純物が、レーザー加熱による溶融を経てもそのまま残留されることを示唆している。すなわち、W-Re 造形体中の不純物の低減を図るには、造形雰囲気酸素濃度の低減化と同様に、添加粉末である Re の高純度化も重要であるといえる。

表 4-2 造形体の化学組成

Sample	W (mass %)	Re (mass %)	O (mass ppm)	N (mass ppm)	C (mass ppm)
Pure W	Bal.	-	180	<10	10
W-1Re	Bal.	0.9	148	<10	10
W-3Re	Bal.	2.7	192	<10	10
W-10Re	Bal.	10.4	247	15	30

図 4-4 は、W-Re 造形体の相対密度を Re 濃度に対してプロットしたグラフである。第 2 章で明らかにしたように、純 W の相対密度は  $98.6 \pm 0.3\%$  である。Re を添加した場合の相対密度は、W-1Re で  $98.6 \pm 0.2\%$ 、W-3Re で  $98.6 \pm 0.2\%$ 、W-10Re で  $98.8 \pm 0.2\%$  を示した。相対密度の平均値のみに着目すると、W-10Re では相対密度の向上が認められた。しかし、

密度測定時の標準偏差は0.2%から0.3%であり、各試料間の相対密度の差を考慮すると、アルキメデス法に起因する測定の不確かさは相対的に大きい。故に、アルキメデス法による密度評価のみでは、Reの添加が相対密度の向上に寄与するかどうかを判断できなかった。そこで、造形体の断面観察により相対密度の評価を行った。この結果は、4.3.2で述べる。

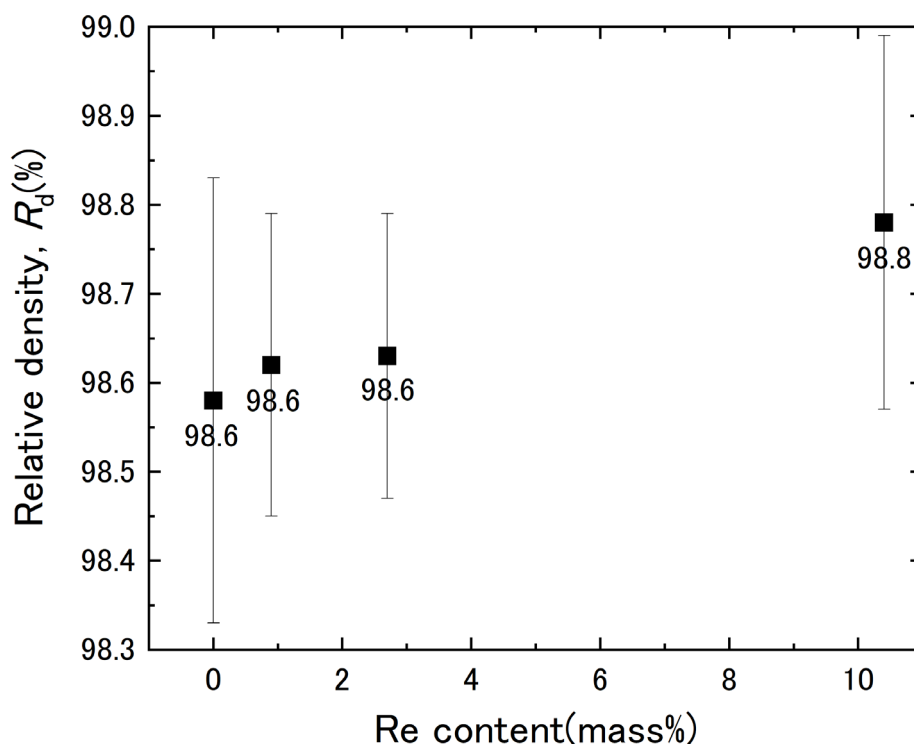


図4-4 Re濃度に対するW-Re造形体の相対密度の変化(アルキメデス法)

次に、粉末と造形体のXRD測定を行い、造形前後の構成相を比較した。図4-5に純WとW-Reの造形体および粉末のXRDパターンを示す。W-Re混合粉末のXRDパターン(図4-5(b))には、単相Wと単相Reに帰属できる回折ピークのみが観測された。他の回折ピークは観測されておらず不純物相は検出されなかった。また、Re添加量の増加に伴い、Re回折ピークの強度は増加した。一方、これらの粉末から作製された造形体のXRDパターン(図4-5(a))には、単相Wのピークのみが観測され、粉末時に見られた単相Reのピークは消失した。この造形前後のXRDパターンの変化は、レーザー加熱よりRe粉末がW粉末とともに溶解され、凝固後に単相のW-Re固溶体が形成されたことを示唆している。同時に、単相Wピーク以外は認められないことから、冷却過程で金属間化合物を形成することなく凝固し

たと推察できる。

造形体の XRD パターンから WPPD 法により格子定数を算出した。図 4-6 に、格子定数を Re 濃度に対してプロットしたグラフを示す。格子定数は、Re 濃度が増加するとともに直線的に減少しており、最小二乗法による回帰直線の相関係数は 0.99 以上であった。この Re 濃度と格子定数の負の相関は、Re の原子半径が W よりも小さいことに起因する[37]。また、Re 濃度に対する格子定数の変化率に対応する回帰直線の傾きは  $-5.33 \times 10^{-5}$  (nm/mass%Re) と求まった。Fujitsuka ら[27]は、Re 濃度が 25.0 mass%までの組成範囲において、従来工法で作製した W-Re 板材の格子定数と Re 濃度の関係を調べ、これらが負の相関関係にあることを報告した。この実験データ[27]から、上記と同様に、最小二乗法により回帰直線を求めた。その結果、回帰直線の傾きは  $-6.00 \times 10^{-5}$  (nm/mass%Re) と求まり、この時の相関係数は 0.98 であった。LPBF で作製した W-Re 合金の格子定数の変化率は、従来工法で作製した板材と良い一致を示した。

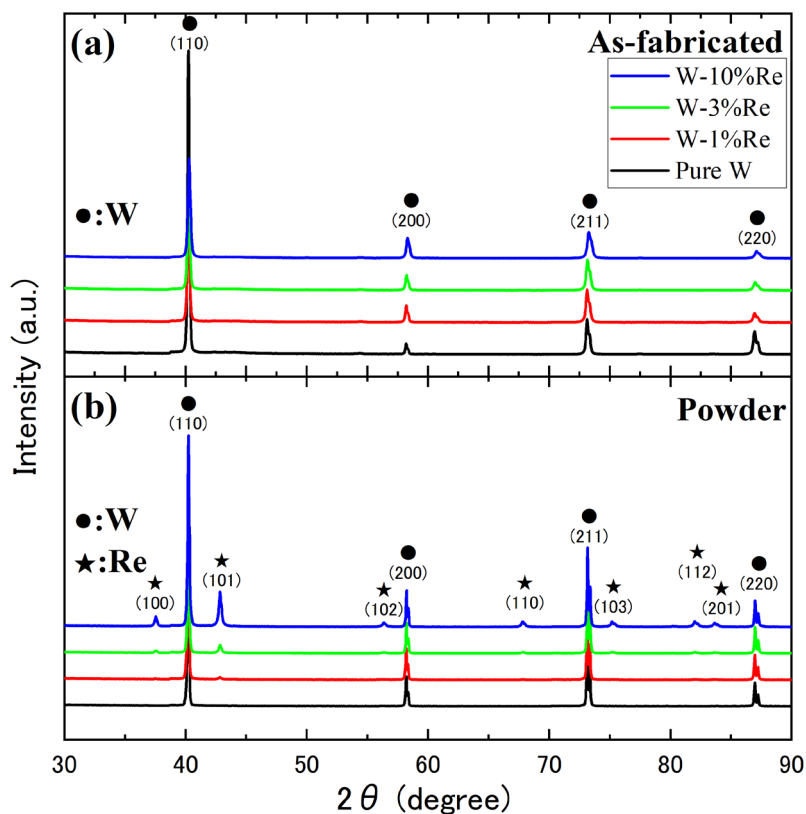


図 4-5 純 W と W-xRe の XRD パターン; (a) 造形体、(b)粉末

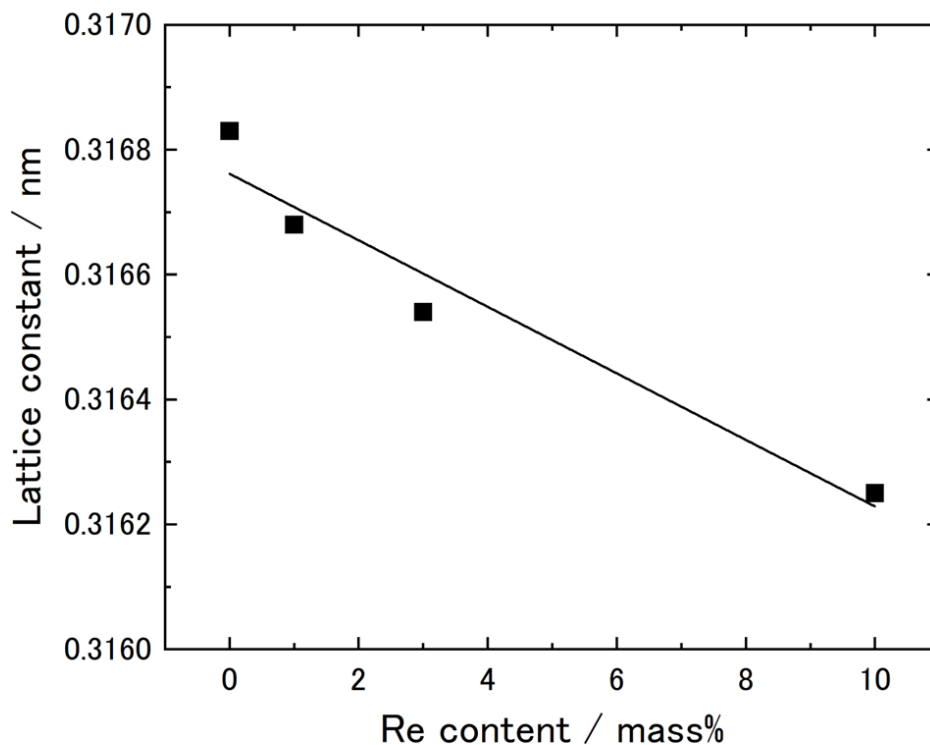


図 4-6 格子定数と Re 濃度の関係

上述の XRD 測定の結果より、造形後の W-Re 固溶体の形成は確認できた。しかし、LPBF の急速な溶融と凝固の過程で Re 濃度が融液中で均一となるのに必要な拡散時間が凝固までに確保できず、室温での固溶限である 26 mass% までの範囲で Re の不均一な分布が生じる懸念がある。Re の濃度の不均一性は XRD パターンの回折ピークの半値幅に反映されると考えられる。各造形体の XRD から得られた W(110)面の  $2\theta$  値と半値幅を表 4-3 に示す。Re 濃度が増加するにつれて、対応する  $2\theta$  値における半値幅は増加する傾向にあることが分かる。半値幅の広がりには格子面間隔が広い結晶と狭い結晶が混在した構造を呈していると考えられ、この場合は W と Re が均一に混ざり合っていない結晶構造に相当する。そこで、EPMA 分析により、造形体中の Re の分布を調べた。図 4-7 は、断面試料の反射電子像と各元素(W, Re, O)のマッピング像、ならびに図中の円で示したエリアの組成分析の結果である。観察断面は積層方向に対して水平な面であり、元素マッピングの範囲は反射電子像中央部の  $600 \times 600 \mu\text{m}$  の領域である。W-Re 合金のマッピング像では、Re 濃度の不均一が観測された。この不均一の程度は、Re 添加量が多いほど顕著であった。表 4-2 の定量結果では Re 濃度が高くなるほど O 濃度も増加したが、マッピング像ではその傾向はみられなかった。これは、Re に比べ O は融液中での拡散が速く、造形体の中で均一な分布となり

O 濃度が EPMA の検出限界以下となったためと考えられる。Re 濃度が高い箇所を Re 富化部、低い箇所を Re 枯渇部、それ以外の箇所を正常部と呼称することとし、図 4-7 において Area 1 (正常部) と Area 2 (Re 富化部) と定めた領域に対して組成分析を行った。Area 1 (正常部) の Re 濃度は、W-1Re で 0.9%、W-3Re で 3.6%、W-10Re で 10.0% であった。これらの濃度は、ICP-AES による Re 濃度(表 4-2) と極めて良く一致した。対して、Area 2 (Re 富化部) の Re 濃度は、W-1Re で 4.3%、W-3Re で 15.1%、W-10Re で 14.2% であり、Area 1 よりも明らかに高く、特に W-3Re と W-10Re で目標組成より大きく乖離していた。しかし、Re 富化部においても Re 濃度は室温の固溶限である 26 mass% 以下であった。このことは、図 4-5 の XRD パターンにおいて W-Re 金属間化合物の回折ピークが観測されないこと、表 4-3 に示した半値幅が Re 濃度の増加に伴い大きくなったこととも矛盾しない。

以上の結果より、Re 濃度の均一性には課題が残るものの、LPBF により金属間化合物を含まない W-Re 固溶体を形成できることが明らかとなった。これは、LPBF による W 造形体の熱機械特性を Re 添加により制御できることを示している。

表 4-3 各試料の XRD パターンにおける W(110)回折ピークの  $2\theta$  値と半値幅

Specimen	(110)	
	$2\theta / \text{deg.}$	Full width at half maximum/ deg.
Pure W	40.23	0.14
W-1Re	40.24	0.17
W-3Re	40.25	0.18
W-10Re	40.29	0.20

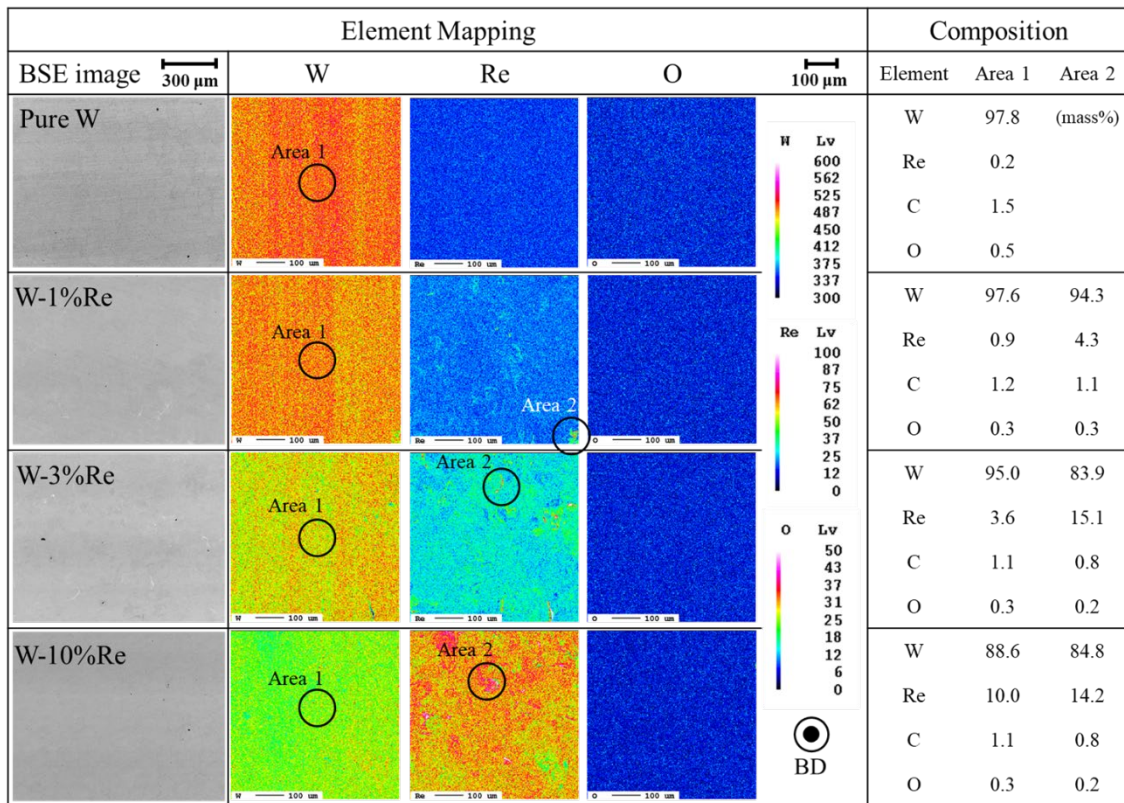


図 4-7 各試料の反射電子像と各元素のマッピング像、および円で示したエリアの組成

#### 4.3.2. Re 濃度が欠陥形態(クラック、ナノポア)と組織形態に及ぼす影響

##### 4.3.2.1. Re 濃度とクラックの発生量の関係

W 中の Re によるクラック発生の抑制の効果を調べるために、FESEM を用いて、イオンミリングにより作製した断面試料を観察した。図 4-8 は、純 W と W-Re 合金の断面試料から取得した反射電子(BSE)像である。いずれの試料においても、積層方向に優先的に伝播したクラックが生じており、10mass%の Re 添加をした W-10Re であってもクラックを完全には抑制できなかった。しかし、Re 濃度の増加に伴いクラックの開口幅は小さくなり、その進展距離も短くなる傾向が見受けられた。これは、Re 添加がクラックの進展を抑制する効果を発揮したことを示す重要な結果である。Re 添加によるクラックの抑制効果を定量的に評価するために、BSE 像から画像処理ソフト(Adobe, Photoshop CS6)を用いてクラックの定量化を試みた。定量化には、クラック面積率(%)とクラック密度( $m^{-1}$ )の 2 つの指標を用いることとした。クラック面積率とは観察視野の面積に対するクラックの占有面積の割合、クラック密度とはクラックの進展距離を観察視野の面積で除した値である。表 4-4 に、クラック面積率とクラック密度の計測結果を示す。なお、表中には、両指標に対して、純 W に対する減少率を算出した値を括弧内に併記した。減少率なので、大きな数字ほど抑制の効果が強いことを示す。表 4-4 より、クラック面積率は Re 濃度の増加に伴い減少すること



が明らかとなった。例えば、純 W のクラック面積率は 2.45%であるのに対して、W-10Re では 1.01%であり、Re 濃度が 10%の試料ではクラック面積率の減少率は 58.8%に達することが分かる。一方、クラック密度は純 W で  $25,924 \text{ m}^{-1}$ であるのに対して、W-1Re では  $18,998 \text{ m}^{-1}$ 、W-3Re では  $18,730 \text{ m}^{-1}$ 、W-10Re では  $16,463 \text{ m}^{-1}$ と評価され、Re 濃度 10%でのクラック密度の減少率は 36.5%と求まった。レーザ積層造形体ではクラックの抑制が相対密度の向上に寄与することが知られている[38]。上述したクラック量の低減とアルキメデス法による密度の評価結果(4.3.1 節)を考慮すると、W-Re 合金系においても Re 濃度の増加に伴うクラック量の低減が、相対密度を向上させた要因である可能性が高い。

図 4-9 に、クラック密度の減少率を Re 濃度に対してプロットした。図中には、クラック密度の減少率が Re 濃度に対して直線的に増加すると仮定した場合の回帰直線を示した。この回帰直線の相関係数  $R$  は 0.986 であり、良好な相関関係が確認できる。Re と同じ W へ固溶する元素である Ta を添加した場合のクラック密度の変化を調べた文献[21]では、純 W と W-6%Ta のレーザ積層造形体のクラック密度は、それぞれ  $11,486 \text{ m}^{-1}$ と  $7955 \text{ m}^{-1}$ であり、Ta を 6%添加した際のクラック密度の減少率は 30.7%であると報告されている。図 4-9 には、比較データとして W-6%Ta のクラック密度の減少率も併記した。回帰直線から、W-6%Ta[21]と同様に 6 mass%の Re を添加した際の減少率を試算すると、31.8%と見積もられた。この値は、同濃度の Ta を添加した際のクラック密度の減少率よりもわずかに大きい。つまり、固溶体元素を添加した際のクラック抑制効果としては、Re の方が Ta に比べ強い可能性がある。但し、本研究で作製した W-Re 造形体のクラック密度は、W-6%Ta のそれと比較して著しく大きな値を示した。純 W のクラック密度にも同様の傾向が認められた。この原因として、W の粒界強度に対して重要な因子と考えられる造形体中の不純物濃度に差が生じていた可能性が挙げられる。Li 等[21]は、純 W と W-Ta 合金の粉末および造形体に含まれる不純物濃度を定量評価していないものの、造形雰囲気中の酸素濃度を本研究の 1/10 に相当する 100 ppm まで低減しており、より酸化の進行が抑制された環境下で造形している。また、添加された Ta がナノサイズの Ta 酸化物を形成し、酸素原子を捕捉することで W 母相中の酸素濃度が相対的に低減したとも述べており、酸素に起因したクラック導発の影響が軽微であったと予想される。対して、本研究では不純物濃度が高い Re 粒子を用いたことで、高い Re 濃度の造形体では酸素濃度が増加する傾向が認められた。つまり、Re 添加に伴う酸素の導入によりクラック密度が増大し、Li 等が提示したクラック密度との差が生じたと推察される。他方、Re 粒子中の酸素濃度を十分に低減できた場合、Re 合金化によるクラック密度の低減効果はさらに強く発現することが期待でき、その効果は Ta に優る可能性がある。クラック抑制に対する合金化効果を正確に評価するためにも、各種の不純物濃度がクラック密度に与える影響を系統的に明らかにする必要がある。

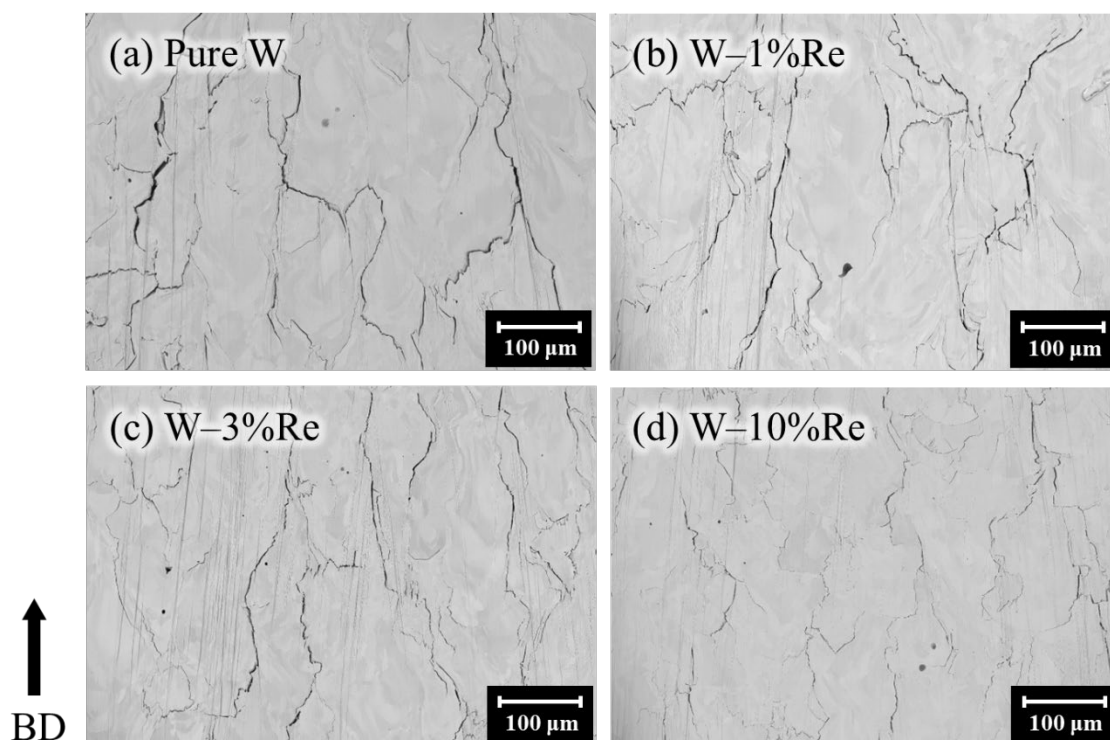


図 4-8 純 W、W-Re 合金中の垂直断面(イオンミリング断面)における BSE 像  
(図中の BD の矢印方向は造形体の積層方向を示し、積層されている面は矢印に垂直な面となる)

表 4-4 BSE 像から計測したクラック面積率およびクラック密度

Specimen	Crack area ratio	Crack density
	%	$\text{m}^{-1}$
Pure W	2.45	25,924
W-1Re	1.86 (24.1%)	18,998 (26.7%)
W-3Re	1.52 (38.0%)	18,730 (27.8%)
W-10Re	1.01 (58.8%)	16,463 (36.5%)

(表中の括弧内の値は、純 W に対する減少率を示している)

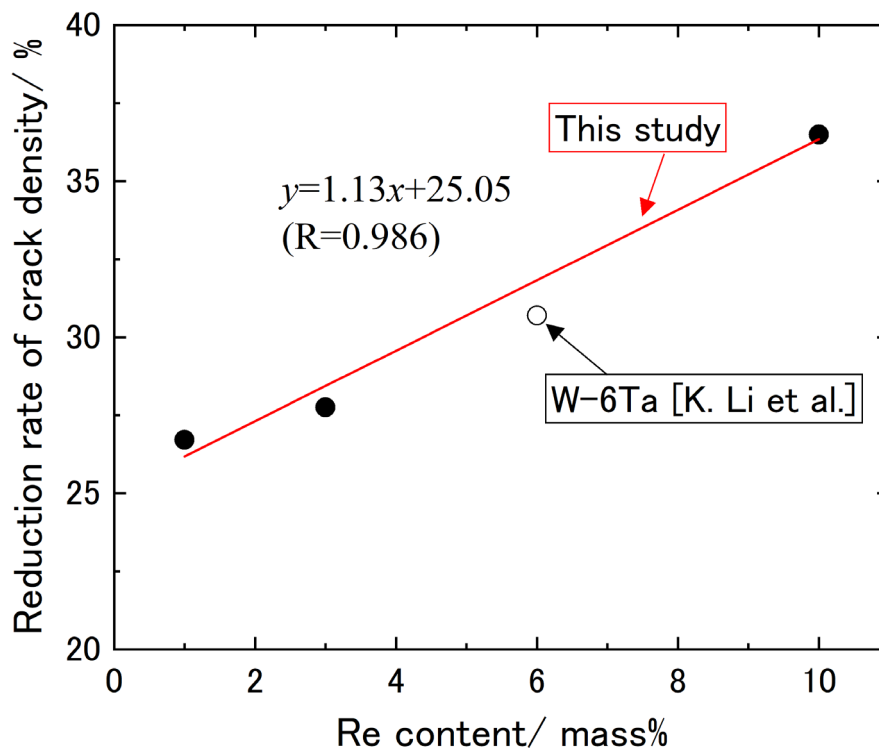


図 4-9 Re 濃度に伴うクラック密度の減少率の変化

#### 4.3.2.2. 造形体内部の Re 濃度分布とクラック発生位置の関係

W-Re 造形体で生じた Re 濃度の不均一性がクラック発生位置に与える影響を、イオンミリングで得た断面試料を EPMA で測定することにより調べた。Re 富化部と正常部の Re 濃度の差が比較的大きかった W-3Re を測定試料とした。図 4-10 に、W-3Re のイオンミリング断面における BSE 像(図 4-10 (a))と元素マッピング像(図 4-10 (b),(c))を示す。元素マッピング像の W と Re の濃度分布から、Re の富化部と枯渇部を明確に判別することができる。これらに対応する領域とクラック部の関係を示すために、図 4-10 (a)において富化部と枯渇部をそれぞれ赤色と青色の楕円で示した。図 4-10 (a)より、一部のクラックは Re 富化部あるいは枯渇部でも生じているものの、大半のクラックはそれら以外の正常部で生じていることが分かった。すなわち、Re 濃度とクラック分布の明瞭な相関関係は認められず、不均一な Re 濃度の分布がクラック伝播を助長した要因ではないことが確認できた。

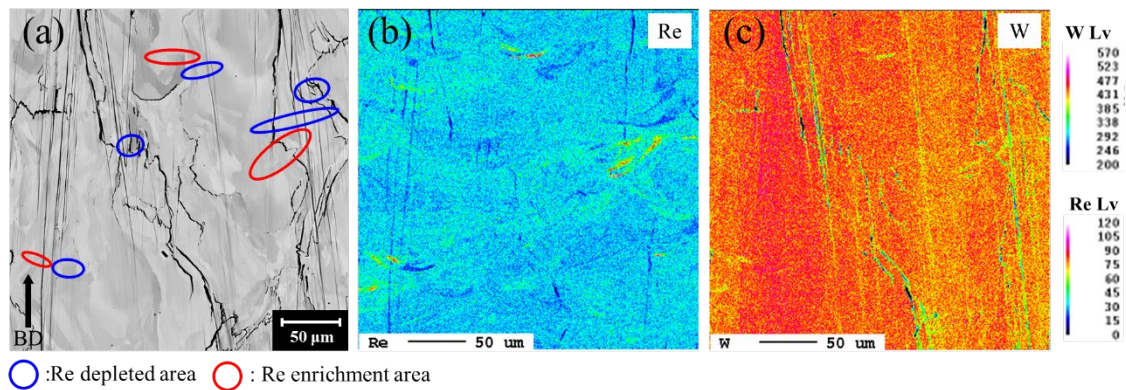


図 4-10 W-3Re のイオンミリング断面における(a) BSE 像と(b),(c)元素マッピング像

#### 4.3.2.3. Re 濃度に伴うナノポアの発生形態の変化

イオンミリングによる断面の FESEM 観察により、Re 添加がナノポアの発生形態に及ぼす影響を評価した。図 4-11 に、各試料の結晶粒界近傍の BSE 像を示す。図中では、結晶粒界の位置を青矢印、ナノポアの凝集部を赤枠で示してある。図 4-11 (a)~(d)より、ナノポアは Re 添加量に関わらず結晶粒内と粒界の両方に存在しており、粒界の一部ではナノポアの凝集が進行した様相が認められた。ナノポアの占有面積は、Re 添加量の増加に伴い徐々に大きくなる傾向がみられた。しかし、最もナノポア量が増加した W-10Re においても、ナノポアの凝集部の著しい増加はみられなかった。この理由は、4.3.2.5.で後述する。各 BSE 像からナノポアの面積率、総面積、総数、平均面積(ナノポアの総面積を総数で除した値)を画像処理ソフトで計測した結果を、表 4-5 に整理した。この表からも、ナノポア的面積率と総面積が Re 添加量の増加に伴い増大していることが分かる。例えば、純 W と W-10Re のナノポア面積率は、それぞれ 0.17% と 0.33% であり、ナノポア面積率は 10 mass% の Re を添加することによって約 2 倍になっている。一方、ナノポアの総数は、W-1Re と W-3Re では純 W よりも減少したものの、W-10Re では明らかな増加を示した。さらに、W-Re 合金のナノポアの平均面積は、いずれの Re 濃度でも純 W より大きい。以上から、Re 添加は、ナノポアの発生量を増大させる要因となることが分かった。また、Re 添加によりナノポアの発生量が増加したにも関わらず高密度化が進行したのは、相対密度に対する影響がより大きいクラックの発生を抑制できた効果が現れたためと考えられる。

ナノポアの形成には、造形雰囲気ガスとして用いた Ar の捕捉が関与していることを第 3 章で明らかにした。しかし、Re に造形雰囲気ガスの捕捉を助長する作用があるとは考えづらく、Re 添加に伴うナノポアの形成機構は Ar に由来する機構とは異なると推察される。文献[39]によると、Re 酸化物の一種である  $\text{Re}_2\text{O}_7$  は昇華性があり、その相転移温度は  $362^\circ\text{C}$  であると報告されている。この相転移温度は、W-Re 合金の融点(約  $3400^\circ\text{C}$ )に対して極めて低い。したがって、W と Re の混合粉末層にレーザーが照射された際、W-Re 溶融金属内では従来から提唱[1]されてきた W 酸化物( $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ )の昇華に加えて、Re 酸化物の昇華

が生じたと考えられる。これが W 単体の場合よりもナノポアの発生量が増加した原因と推察される。さらに、本実験で用いた Re 粉末に含まれる酸素 (濃度: 2800 ppm) が Re 酸化物の形成を助け、ナノポアの発生量を増加させた一因となったとも考えられる。以上より、酸素濃度が低い Re 粉末を用いれば、ナノポアの発生量が減少する可能性があり、さらなる高密度化が期待できる。今後、高純度な Re 粉末を用いた場合のナノポアの発生形態を明らかにする必要がある。

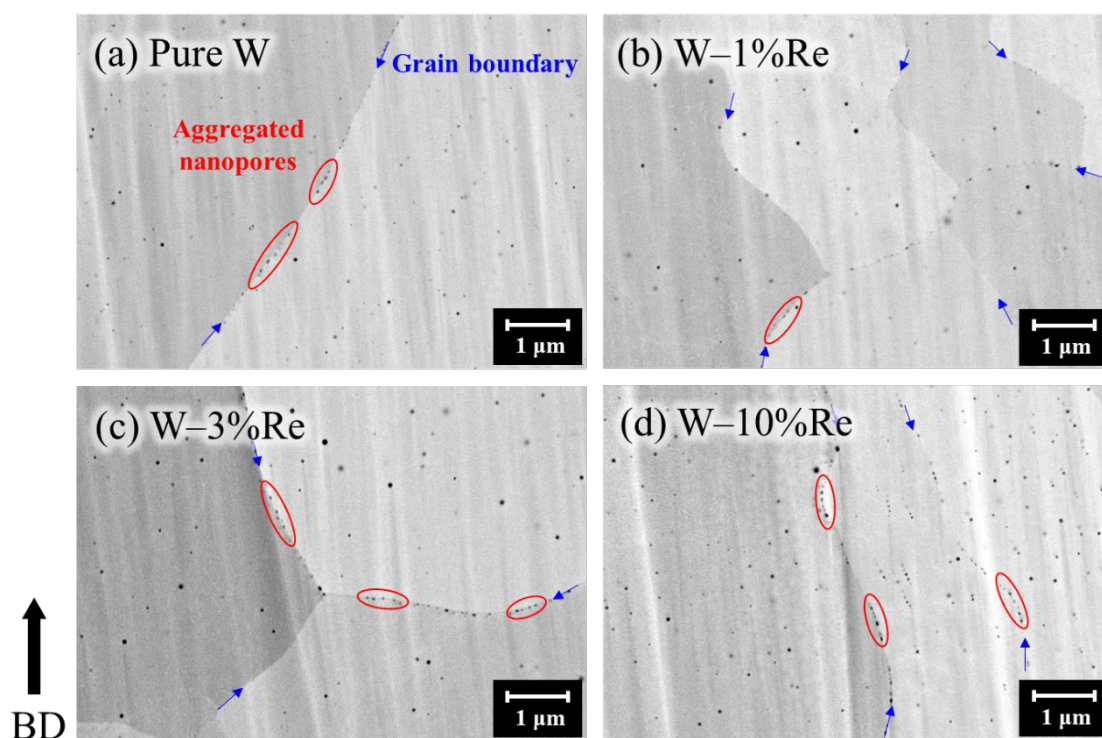


図 4-11 イオンミリング断面の FESEM 観察から取得した結晶粒界近傍の BSE 像(倍率: 15,000 倍)

表 4-5 純 W、W-Re 合金中のナノポア分布(面積比、総面積、個数、平均面積)

Specimen	Area ratio %	Total area $\text{m}^2 (\times 10^{-10})$	Total number -	Average area $\text{m}^2 (\times 10^{-12})$
Pure W	0.17	1.74	153	1.13
W-1Re	0.19	1.94	120	1.62
W-3Re	0.24	2.45	113	2.17
W-10Re	0.33	3.37	220	1.53

#### 4.3.2.4. Re 添加に伴う組織形態の変化

純 W と W-Re 合金のイオンリング断面の EBSD 測定で取得した逆格子点マップ(IPF マップ)を図 4-12 に示す。造形方向に対して水平断面((a)~(d))と垂直断面((e)~(h))の EBSD 測定を行い、IPF マップでは隣接する結晶粒の結晶方位差が  $5^\circ$  以上ある場合を結晶粒界と定義した。純 W では、造形方向に強く伸長した柱状組織が形成されていた。これは、3.3.2 のコロイダルシリカを用いた研磨試料で観察された組織形態と同じである。純 W と W-Re 合金の IPF マップを比較すると、柱状組織の結晶方位にはほとんど違いはなく、共にランダムな方位を示しているが、結晶粒のサイズは Re 濃度の増加に伴い減少する傾向を示した。つまり、Re 添加によって結晶粒微細化の発現が認められた。このような結晶粒の微細化は、従来工法(圧延、鍛造)では既に報告例[40,41]があるが、LPBF による W 材料では初めて見出された現象である。実際に、EBSD データからエリアフラクション法を用いて算出した平均粒径と、純 W に対する平均粒径の減少率を評価した結果を表 4-6 に示す。垂直断面、水平断面ともに、Re 濃度の増加に伴い平均粒径が徐々に小さくなる傾向がみられ、Re 添加量に応じて結晶粒微細化が進行していることが確認できた。

ここで、Re 添加によって結晶粒微細化が生じた要因について考察する。古典的核生成理論[42]によると、固溶体が液相から固相へ凝固する過程で均一核生成が生じる場合、核生成における析出核の臨界半径  $r^*$  と活性化エネルギー  $\Delta G^*$  は次式で表すことができる。

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v + \Delta G_s} \quad (4.1)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_s)^2} \quad (4.2)$$

ここで、 $\sigma$  は単位面積当たりの界面エネルギー、 $\Delta G_v$  は核生成に伴う単位体積当たりの自由エネルギー変化、 $\Delta G_s$  は単位体積当たりの弾性ひずみエネルギーを示す。臨界半径  $r^*$  以上の場合に安定した析出核として成長する。液相から固相への凝固の場合、ひずみエネルギーは発生しないので  $\Delta G_s = 0$  と取り扱うことができる。また、 $\sigma$  の温度依存性は小さい。核生成の駆動力は  $\Delta G_v$  に支配されるが、 $\Delta G_v$  は液相と固相の平衡変態温度からの温度差が大きくなるほど、即ち過冷度が大きくなるほど増加する。故に、 $r^*$  と  $\Delta G^*$  はともに過冷度が増すほど小さくなり、核生成が容易となる。結果として、核生成数は増加することになる。W の過冷却液体の安定性に与える固溶濃度の影響は文献[43]で調べられており、Ta 濃度が高いほど W-Ta 合金の過冷却液体の安定性は増加することが明らかにされている。実際に、アーク溶解により作製された W-Ta 合金にて、Ta 濃度の増加に伴う結晶粒径の減少、即ち結晶粒微細化が観測されており、この微細化の発現は上述の古典的核生成理論[44]に基づき説明がなされている。LPBF で得られた W-Re 合金で結晶粒微細化が生じたのは、Ta と同様に Re の添加によって過冷却液体の安定性が増加し、それに伴い凝固過程での核生成数が増大し、結晶粒数が増加したためと考えられる。一方、W 圧延材の組織と再結晶化温度に与える Re 濃度の影響を調べた先行研究[41]において、加工率が同等の純 W と W-3Re

の圧延材の結晶粒径を評価した結果、3%の Re 添加により、粒径が圧延方向( $d_L$ )で 47%、直角方向( $d_T$ )で 34%減少していた。さらに文献 [41]では、W に微量のカリウム(K)を添加した粉末から成形した K-doped W と K-doped W-3%Re の圧延材を熱処理炉で 1 時間保持した際、再結晶化温度は K-doped W で 1300 °C であるのに対し、K-doped W-3%Re ではより高温の 1500 °C となることが明らかにされている。上述のような挙動が生じたのは、固溶した Re が結晶粒成長に伴う粒界移動を抑制したためと説明されている。故に、LPBF でも繰り返しのレーザ照射に伴う結晶成長の過程で上述の現象が生じたと予想され、これも結晶粒微細化の一因となったと考えられる。

次に、EBSD データから各試料の粒界方位差(ミスオリエンテーション角度:  $\phi$ )を評価し、図 4-13 に結果を整理した。図 4-13(a)~(d)は、EBSD データから作成した IQ (Image quality) マップ上に  $\phi$  の分布情報を重ねたマップであり、純 W と W-10Re の水平及び垂直断面のものを示した。ここで、 $2 < \phi < 15$  を満たす粒界を小傾角粒界 (low angle grain boundary: LAGB)、 $15 \leq \phi < 180$  を満たす粒界を大傾角粒界 (high angle grain boundary: HAGB)と定義し、図中ではそれぞれ赤線と青線で記した。なお、 $\phi \leq 2$  を満たす LAGB はノイズデータとして除外した。図 4-13(e)は、図 4-13 (c)の挿入図の AB 間における  $\phi$  のプロファイルである。図 4-13(f)は LAGB と HAGB の各割合を Re 濃度に対してプロットしたグラフである。

図 4-13(f)より、Re 濃度が増加するほど LAGB の割合は減少し、反対に HAGB の割合は増加する傾向が認められた。純 W の LAGB と HAGB の割合は水平断面で 39%と 34%、垂直断面で 40%と 32%であり、図 4-13(a)と(c)からも LAGB と HAGB が概ね同量であることが確認できる。Re 濃度が高くなると HAGB の割合が増加し、水平断面では Re 濃度が 1%、垂直断面では Re 濃度が 3%の時に、HAGB の割合が LAGB のそれを上回った。さらに、Re 濃度が 10%に達した時には、LAGB と HAGB の割合は水平断面で 17%と 53%、垂直断面では 19%と 57%となった。図 4-13(b)と(d)からも、HAGB が支配的であることが確認できる。このことから、Re 添加は HAGB の増加を招くことが明らかとなった。他方、クラック発生位置と  $\phi$  の関係(図 4-13(e))に着目すると、 $\phi$  が 45° の HAGB でクラックが生じており、これは AB 間における  $\phi$  の最大値であった。

W や Mo 等の遷移金属の粒界構造は  $\phi$  に依存することが知られる。粒界破壊強度は、規則的な安定構造を有する HAGB である対応粒界を除いて、一般に LAGB の方が高いとされる[45]。また、LPBF による W-6Ta 中のクラックは 30° 以上の HAGB で頻繁に観測されたという研究結果[21]を考慮すると、LPBF 時に粒界破壊強度の低い HAGB で優先的にクラックが発生、伝播すると推察できる。なお、この傾向は図 4-13(e)の結果とも良い一致が認められた。すなわち、Re 添加で誘起される HAGB は、粒界強度の低下を引き起こし、ここを起点に発生するクラックを発生させる恐れがある。

4.3.2.1.で述べたように、Re 添加によりクラック発生量は減少するが、さらなるクラックの抑制に向けては、より小さな  $\phi$  を有する LAGB の割合を大きくすることが望ましい。そのためには、Re の添加量が多くなるに従い HAGB の割合が増加するメカニズムを明らかに

する必要がある。EBSD では隣接する結晶粒の方位関係に基づき  $\phi$  が決定されるため、本研究で観測した HAGB の増加は不純物元素の粒界偏析などの外的要因ではなく、Re 添加に伴う本質的要因によって誘発されたと考えられる。今後、メカニズムの解明に向け、透過電子顕微鏡法による粒界構造の直接観察や、粒界構造の数値計算等を実施する必要がある。一方、LPBF による純 Mo では、HAGB に観測された厚さ 6~7 nm の酸素偏析層が、粒界破壊強度の低下と DBTT の上昇によりクラックを助長させたという報告がある[7]。これは、HAGB が固溶量を超えた不純物の偏析サイトとなり得ることを示している。故に、不純物元素の導入を最小限に留めることができれば、粒界破壊強度の低下に伴うクラックの助長を抑止できる可能性があり、不純物濃度低減技術の確立が重要である。

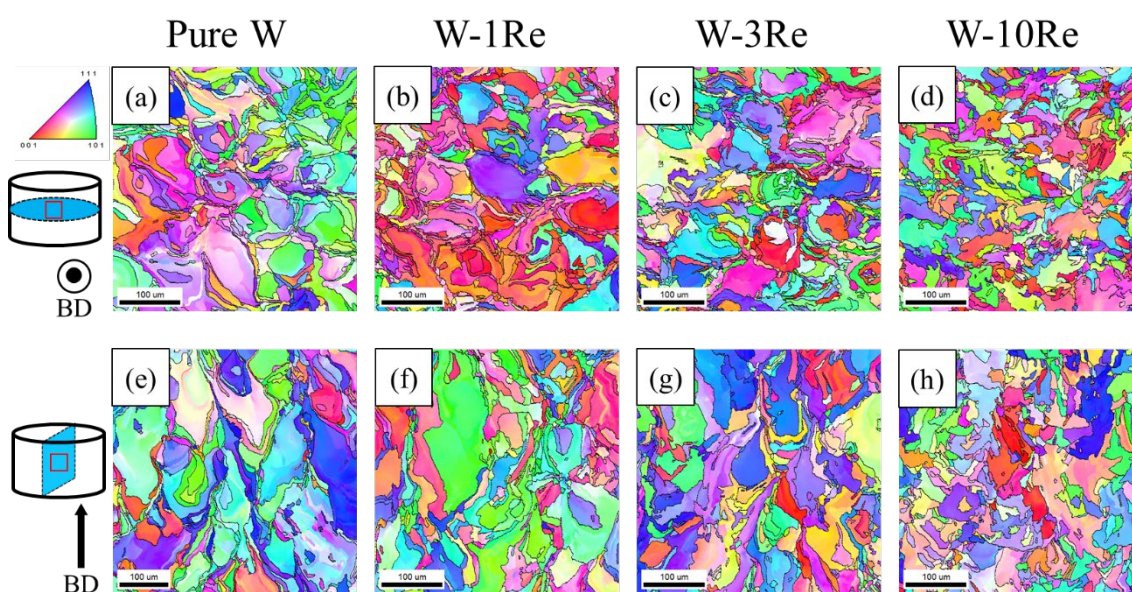


図 4-12 純 W と W-Re 合金の造形体の EBSD 測定から取得した IPF マップ; (a)~(d) 水平断面、(e)~(f) 垂直断面

表 4-6 純 W、W-Re 合金における結晶粒の平均粒径と純 W に対する平均粒径の減少率

Re content (mass%)	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )		Reduction rate (%)	
	Horizontal	Vertical	Horizontal	Vertical
0	$47 \pm 39$	$67 \pm 37$	—	—
1	$40 \pm 23$	$57 \pm 42$	14	16
3	$38 \pm 25$	$52 \pm 27$	18	23
10	$32 \pm 18$	$45 \pm 33$	32	33



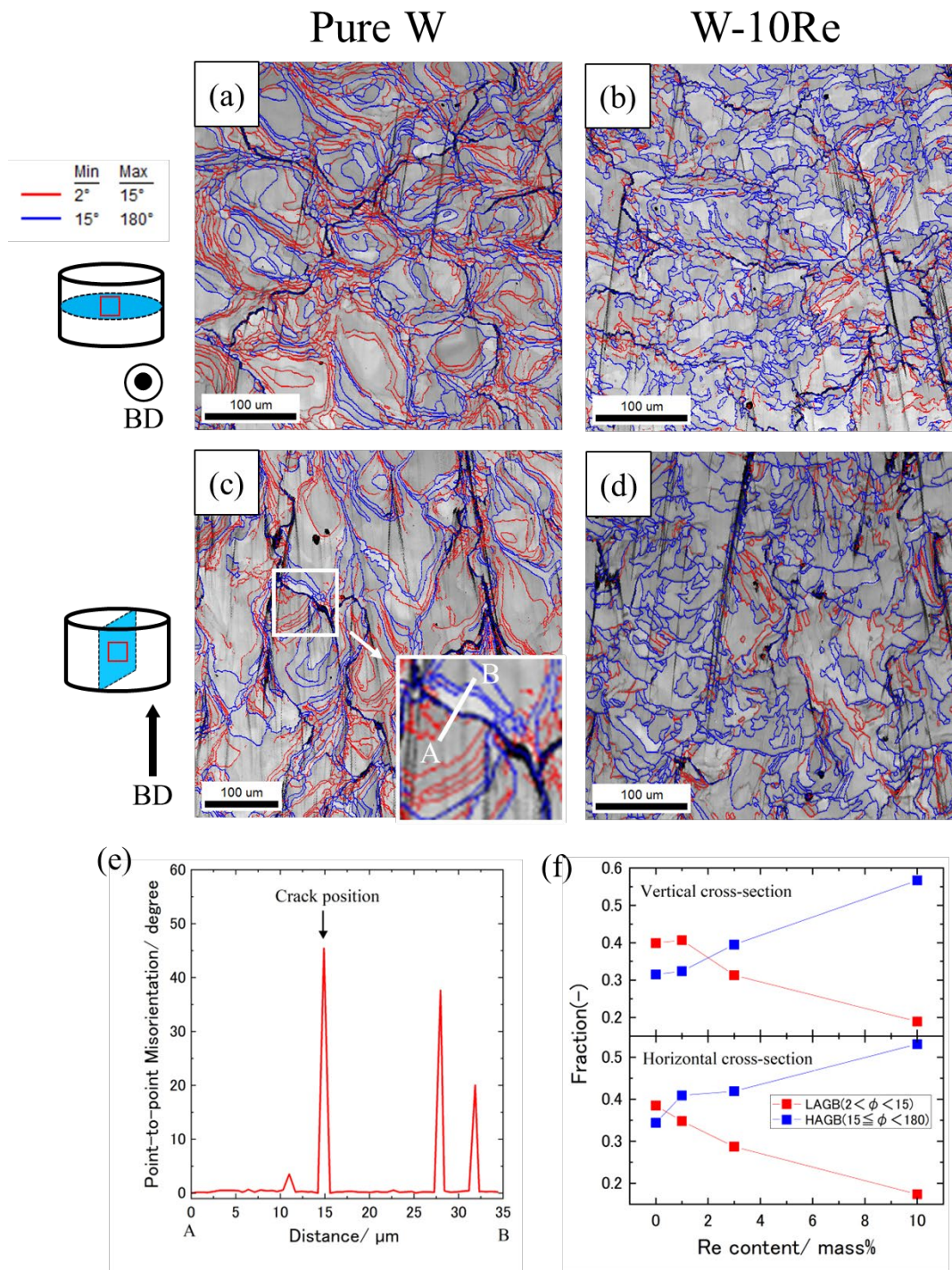


図 4-13 純 W と W-Re の造形体の EBSD 測定から取得した粒界のミスオリエンテーション角度の分布; (a)~(d) 純 W と W-10Re の水平及び垂直断面の  $\phi$  分布を示したマップ、(e) (c) の挿入図中の AB 間における  $\phi$  のプロファイル、(f): LAGB と HAGB の割合を Re 濃度に対してプロットしたグラフ

#### 4.3.2.5. クラック及びナノポア発生挙動と組織形態の関係

前述のように、LPBFによるWへのRe添加により①クラック量の減少、②ナノポア数の増加、③結晶粒の微細化が生じることを明らかにした。図4-14は純WおよびW-Re中におけるクラックとナノポアの形成機構の模式図であり、上述①～③の現象の相関関係を示している。純Wの場合(図4-14(a))、熔融前の室温雰囲気下では、粉末表面にW酸化物( $W_xO_y$ )を含む純Wの粒子が存在している。この状態では、ナノポア形成の要因の一つとなる酸素は、純W粒子の固溶酸素と表面付着の酸素、そして造形雰囲気中の残留酸素として存在する。レーザー照射により融点の3420°C以上に急速に加熱され、Wが液相に相変化する際、上述の酸素成分とWの反応によって形成された $W_xO_y$ あるいは粉末表面の $W_xO_y$ の相変化(沸点:約1730°C)が進行し、気化した $W_xO_y$ が発生する。同時に、造形雰囲気ガスのArの捕捉も進行する。このとき、液相のWからの気体の放出も同時に進行するものの、すべての気相が外部に放出されるまでの時間的猶予は無く、 $W_xO_y$ とArが捕捉されたまま急速な凝固に転じる。凝固過程では、結晶の核生成・成長が進行して液相量が減少するが、捕捉された気体は液相に残留したままである。故に、凝固完了時には気体を内部に保持するナノポアが粒界に単体あるいは凝集体として集積する。冷却過程において、このナノポアの単体あるいは凝集体を含む強度の低い粒界に局所的な熱応力(引張方向)が作用することでクラックが生じる。この機構は、従来から提唱されているナノポア及びクラックの形成機構[1]に、第3章で明らかにしたAr捕捉によるナノポアの形成機構を追加した概念である。

一方、Reを添加した場合(図4-14(b))には、熔融前の室温雰囲気下では粉末表面にW酸化物( $W_xO_y$ )を含む純W粉末とRe酸化物( $Re_xO_y$ )を含む純Re粒子が共存する。レーザー照射による加熱でW-Reの液相が生じる時、液相中のAr捕捉量が純Wの場合と同等であっても、昇華しやすい $Re_xO_y$ の量に対応して液相中で発生する気体の量は増加する。気体発生量の増加に伴い、純Wよりも多くのナノポアを含んだまま凝固が進行する。凝固過程ではRe添加により核形成が促進されるため、W-Re合金の結晶粒は純Wよりも小さくなる。そのため、W-Re合金中の粒界面積は純Wよりも大きくなる。粒界はナノポアの捕捉サイトとして機能するため、粒界面積が増加したことで単位面積当たりのナノポア数が減少し、 $Re_xO_y$ の寄与があるにもかかわらず、W-Re合金では粒界でのナノポアの凝集が観測されなかったと考えられる。また、このナノポア凝集の回避は、強度が極端に減少する粒界の数を減らすため、クラック密度の低減にも効果的である。なお、類似の現象はWang等によるW-6Taでも確認されており[1]、本研究の結果は先行研究との良い一致が認められる。他方、Re添加により、結晶粒が造形方向に伸長したエピタキシャルな結晶の形態から、アスペクト比の小さい等軸的な形態への変化が生じた。これにより、クラック伝播経路上の物理的な障壁の数が増加し、直線的な粒界に沿ってのクラック伝播と比較して、相対的に伝播に必要なエネルギーが増大したと推察される。同時に、粒界面積の増加によって熱応力の分散効果も生じ、単位粒界面積当たりのクラック伝播の力学的作用が抑制された可能性がある。これらの効果が複合的に作用し、クラック発生量が減少したと考えられる。

韌性の指標の一つである DBTT と結晶粒径の間には、式(4.3)のホールペッチの経験則が成り立つ [40]。

$$DBTT = A_{DBTT} - K_{DBTT} \cdot d^{-1/2} \quad (4.3)$$

ここで、 $d$ は結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )であり、 $A_{DBTT}$  ( $^{\circ}\text{C}$ )と  $K_{DBTT}$  ( $^{\circ}\text{C} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ )は結晶粒径に依存しない定数である。式(4.3)によると、結晶粒径の減少に伴い DBTT は低下する。この関係は、圧延工法による純 W および W 合金の結晶粒径とシャルピー衝撃試験から求めた DBTT の間で成り立つことが既に確認されている[40]。LPBF により作製された W-Re 合金においても、結晶粒微細化によって、式(4.3)の関係に従い DBTT が低温度側にシフトしたと考えられ、これもクラック発生の抑制に対しては有利に作用する。以上より、Re 添加に伴うクラック抑制の機構は、(1)粒界へのナノポア凝集の抑制による粒界強度の減少の緩和、(2)微細化に伴うクラック伝播の力学的作用の抑制、(3)DBTT の低下の相乗効果によって生じたと考えられる。

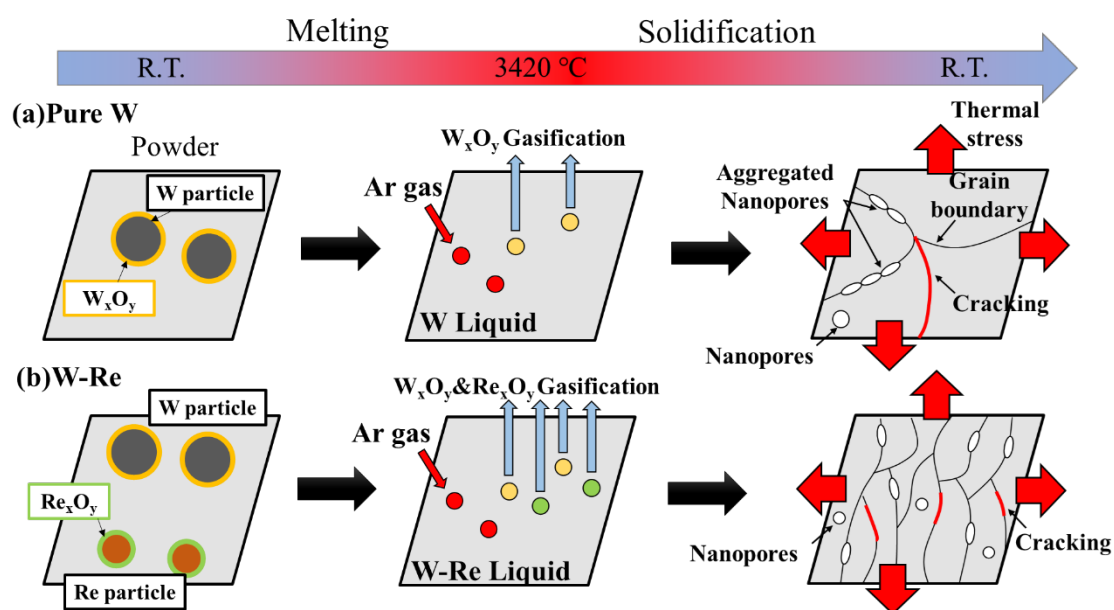


図 4-14 クラックとナノポア形成の模式図: (a) 純 W, (b) W-Re

#### 4.3.3. 広範な温度域における熱・機械的特性

##### 4.3.3.1. マイクロビッカース硬さの Re 濃度依存性および温度依存性

広範な温度域における機械的特性に与える Re 添加の影響を明らかにするために、LPBF により得た純 W と W-Re 合金の高温マイクロビッカース試験を行った。図 4-15(a)は、マイクロビッカース硬さを試験温度に対してプロットしたグラフであり、図 4-15(b)は室温、400 °C、1000 °Cにおける試験後の圧痕の光学顕微鏡(OM)写真である。図 4-15(a)から明らか

なように、いずれの試料においても、温度上昇に伴い硬さが減少する傾向が認められた。この温度上昇に伴う硬さの減少は、材料強度の支配因子である転位の運動が容易となり、塑性変形に対する抵抗が減少したために生じたと考えられる。一方で、Re 濃度が高いほど高温環境下での硬さの減少が抑制される傾向があった。この傾向は、図 4-15(b)に示した圧痕のサイズの変化からも確認できる。例えば、純 W では室温、400 °C、1000 °C の順に圧痕は大きくなったが、W-10Re ではその変化が軽微であった。このように Re 濃度が高い場合に高温での硬さが向上したのは、Re の導入が転位の運動を阻害する作用をもたらし、かつその作用が高温環境下では相対的に強く現れたためである。また、OM 写真の一部では、圧痕の周辺にクラックの発生が認められた(例えば、W-1Re/1000 °C や W-10Re/R.T.)。これは試験時の応力負荷により結晶粒界で形成されたものであり、温度と Re 濃度に関係なく生じていた。これは、結晶粒界の強度が粒内に比べ低いことを示している。

前述のように、高温では Re 固溶による硬化(固溶硬化)が明瞭に現れたのに対し、室温では純 W、W-1Re、W-10Re の硬さにはほとんど差は無く、むしろ W-3Re では反対に軟化(固溶軟化)する傾向が認められた。このような固溶軟化と固溶硬化の程度を明瞭にするために、W-Re 合金と純 W の硬さの差分( $\Delta$ HV)を温度に対してプロットしたグラフを図 4-16 に示す。W-1Re は室温から 400 °C の温度域で固溶軟化を示したが、その程度は極めて小さかった。600 °C 以上では  $\Delta$ HV はほぼゼロであり、固溶による硬さの変化は認められなかった。W-3Re は、室温でのみ大きな固溶軟化(純 W と比較して 55 HV の減少)を示した。200 °C で固溶硬化に転じ、それ以上の温度域では常に固溶硬化を示した。この時の固溶硬化の程度は、約 20~50 HV であった。W-10Re は、室温では純 W と同等の硬さであったが、200 °C 以上の温度領域では約 90~120 HV の強い固溶硬化を示した。

W の汎用的な製造法である圧延により作製された W 板材の硬さを調べた文献[41,46,47]によれば、硬さは圧延条件にも依存するが、室温では概ね 410~475HV を示すとされている。本研究の LPBF による純 W の硬さは、室温にて  $432 \pm 7$ HV であることから、圧延材と同等の硬さを有することになる。また、鍛造工法による W-Re 合金の硬さに対する温度と Re 濃度の影響を系統的に調べた文献[30]によれば、室温では Re 濃度が 2.8% の時に顕著な固溶軟化が生じる(純 W: 357 HV1, W-1.0%Re: 348HV1, W-2.8%Re: 331HV1, W-9.1%Re: 348HV1)。また、457 °C の高温領域では、Re 濃度の増加に伴い固溶硬化がより強く発現し、Re 濃度が 9.1% の時に最も顕著な固溶硬化が観測されている(純 W: 93 HV1, W-1.0%Re: 115 HV1, W-2.8%Re: 145 HV1, W-9.1%Re: 230 HV1)。本研究では、室温での明確な固溶軟化は Re 濃度が 3% の時に観測され、400 °C では W-1Re においては顕著ではなかったものの、W-3Re と W-10Re で明確な固溶硬化を観測しており、文献[30]の傾向と良い一致が見られた。ただし、本研究と比較して文献[30]の硬さは全体的に低く、大きな乖離が生じている。文献[46]では、硬さ試験時の試験圧と硬さの計測値には相関があり、試験圧が小さいほど硬さの計測値は高くなる傾向があることが ITER グレードの純 W 材について報告されている。硬さの程度が異なったのは試験圧の影響によるものと考えられる。

以上、LPBFにより作製した W-Re 合金について、広範な温度域で硬さを評価した。その結果、従来工法に類似した Re 添加に伴う硬さの変化が生じることを確認し、LPBF 材においても機械的特性に対する Re 添加効果が発現することを明らかにした。今後、機械的特性の劣化を招くクラックをさらに抑制したうえで、各種特性(引張特性、耐衝撃性等)のデータを取得することが望まれる。

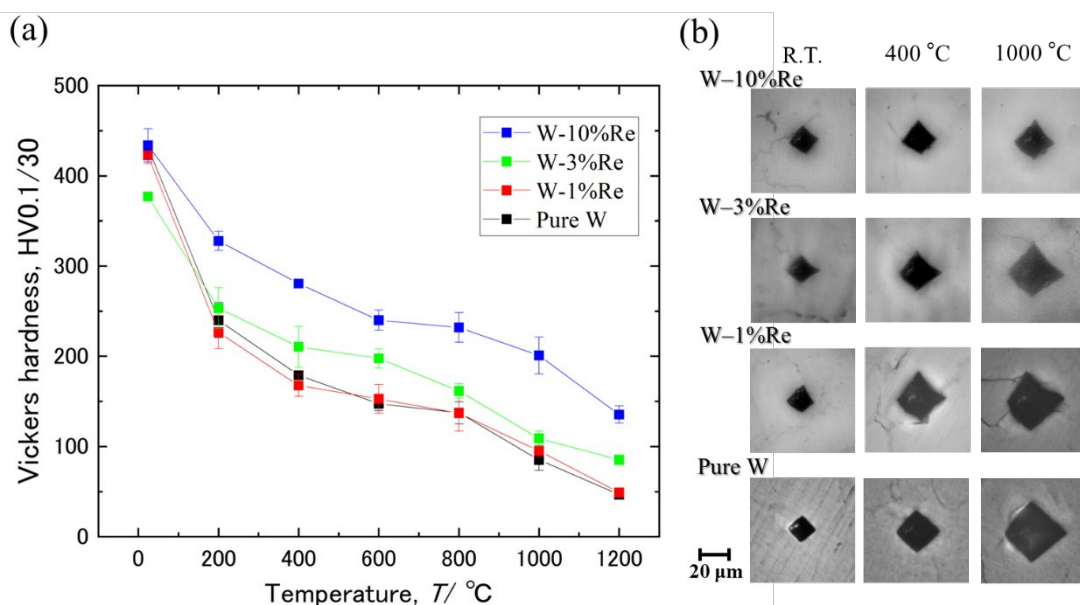


図 4-15 (a)マイクロビッカース硬さの温度依存性および Re 濃度依存性、(b)各温度における圧痕の光学顕微鏡写真

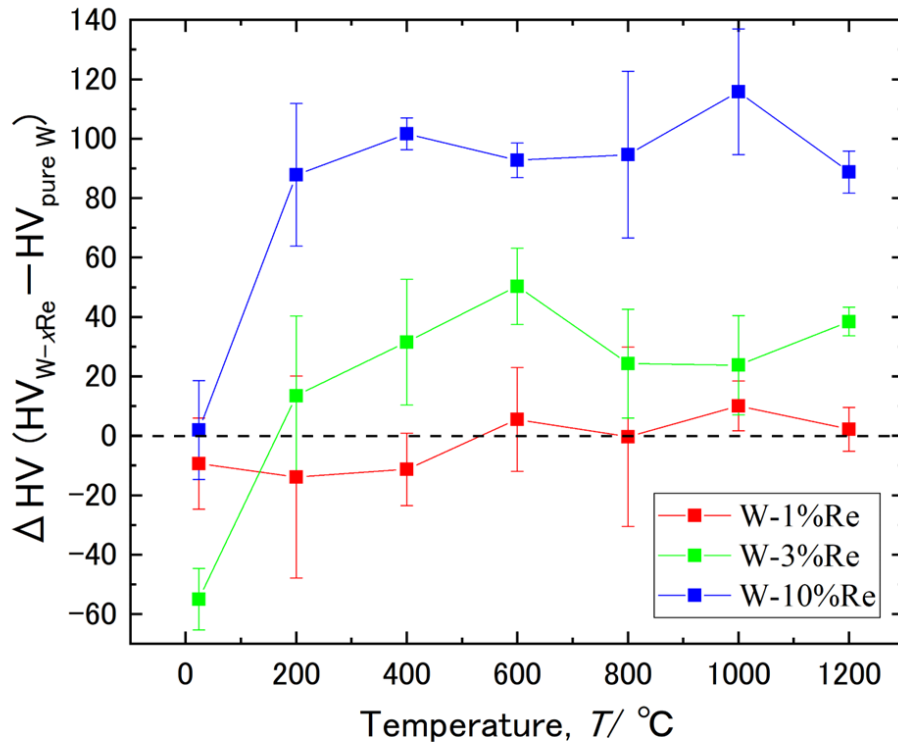


図 4-16 W-Re 合金と純Wの硬さの差分( $\Delta HV$ )を温度に対してプロットしたグラフ

#### 4.3.3.2. 熱拡散率の Re 濃度依存性および温度依存性

1.4.で述べたように、核融合炉の主要部材で除熱性能が要求されるダイバータでは、良好な熱伝導率を示す W の使用が想定されている。故に、種々の W 材に対する熱性能の把握は重要である。そこで、LPBF により作製した純 W と W-Re 合金について、室温から 1100 °C までの広範な温度域で熱拡散率を評価した。図 4-17 は熱拡散率の温度依存性を示したグラフである。図 4-17 (a) は造形方向と熱流束方向の方向関係が平行の場合の熱拡散率  $D_z$  を示し、図 4-17 (b) は垂直の場合の熱拡散率  $D_{xy}$  を示している。図 4-17 (a) には、比較試料として、Fujitsuka ら[27]により報告された純 W と W-10%Re の板材の熱拡散率を併記した。これらの板材は、応力除去を目的に、1100 °C で 15 分の熱処理が施されている。図 4-17 (a) において、各温度の熱拡散率は Re 濃度の増加に伴い減少する傾向が認められた。例えば、室温において純 W と W-10Re の  $D_z$  は、それぞれ 57.6 mm<sup>2</sup>/s と 18.4 mm<sup>2</sup>/s であり、10%の Re 添加により熱拡散率は大きく減少している。また、純 W、W-1Re、W-3Re の  $D_z$  は温度上昇に伴い減少したが、W-10Re では反対に増加するという逆の傾向が認められた。その結果、温度の上昇と共に純 W と W-10Re の  $D_z$  の差が徐々に小さくなった。この逆の温度依存性は、比較試料の純 W と W-10Re の板材でも同様に確認できる。このような Re

濃度と熱拡散率の温度依存性の関係は、W の熱輸送を担う電子伝導とフォノン伝導の挙動の変化によって説明できる。W-Re 合金における熱輸送能力の Re 濃度依存性については、Wang と Zhao[48]が物理モデルに基づいた計算機シミュレーションの結果を報告している。彼らによると、熱伝導率は電子伝導とフォノン伝導の寄与の総量によって決まり、同一温度の場合には Re 濃度が高くなるほど電子伝導とフォノン伝導の寄与は減少し、結果として熱伝導率は減少する。これは、W 格子中への Re 原子の導入によって電子とフォノンの散乱現象が生じ、Re 濃度の増加によって散乱の程度が増加するためである[28]。したがって、図 4-17 (a)にて観測された Re 濃度の増加に伴う熱拡散率の減少は、電子とフォノンの散乱の増加に起因すると考えられ、Re 添加によって生じる intrinsic な熱拡散率の低下が LPBF でも同様に生じることが分かった。一方、文献[48]では、全熱伝導率に対する電子とフォノンの伝導の寄与は、電子伝導の方が支配的であり、その寄与度は温度に応じて変化することも指摘されている。具体的には、電子伝導の寄与度は、低 Re 濃度(~3%Re)では温度上昇とともに減少するが、高 Re 濃度(10%Re 以上)ではその傾向は反転し、その寄与度は温度上昇とともに増加する[48]。つまり、W-10Re で熱拡散率の温度依存性が逆転したのは、Re 濃度の増加により電子伝導の温度依存性が逆転したために起こったと考えられる。なお、電子伝導の温度依存性が逆転する臨界 Re 濃度は約 5%と報告されており[48]、本実験の結果は既報の予測結果と良い一致を示した。

次に、LPBF により作製した試料と板材の熱拡散率を比較する。図 4-17 (a)より、いずれの温度においても、純 W、W-10Re とともに、LPBF 材の熱拡散率は板材のそれよりも低いことが分かった。この主要因は、LPBF 時に生じたクラックが熱抵抗として作用したためと考えられる。Re 添加によるクラック抑制の効果と熱拡散率の関係を把握するために、板材に対する LPBF 材の熱拡散率の減少率を算出した。その結果、純 W と W-10Re の熱拡散率の減少率は室温にて 19%と 12%、300 °Cで 27%と 19%、500 °Cで 20%と 17%という結果が得られた。いずれの温度でも、W-10Re の方が熱拡散率の減少率が低くなった。これは、Re 添加に伴うクラック抑制によって熱拡散率の低下が緩和された効果であると考えられる。

一方、図 4-17(b)に着目すると、熱流束と造形方向が垂直関係にある場合の熱拡散率  $D_{xy}$  は、 $D_z$ と比較して全体的に顕著に低い値を示し、熱特性の異方性が確認された。この異方性の発現には、熱抵抗として作用するクラックの方向性が関係している。図 4-18 は、熱流束とクラックの方向関係を表す模式図である。4.3.2.1.にてクラックは造形方向に沿って優先的に伝播する傾向が見られたことから、図 4-18 ではクラックが造形方向と同方向に生じていると仮定した。図 4-18(a)は熱流束と造形方向が平行関係の場合を示しており、これは上述した図 4-17(a)での測定条件に対応する。この場合は、クラックと熱流束の位置関係が平行であり、クラックによる熱流束の遮断の程度は比較的軽微である。しかし、図 4-17(b)の測定条件に対応する図 4-18(b)の場合には、クラックと熱流束の位置関係が垂直となる。この場合、熱流束の進行方向にクラックの開口面が存在することから、熱はクラックを回避するように迂回しながら複雑な経路で伝わることになる。その結果、クラックによる熱

流束の遮断の程度が平行の場合よりも極めて大きくなり、熱拡散率の顕著な低下に至ったと推察される。他方、300 °C以上の高温域での  $D_{xy}$  は、純 W よりもむしろ W-Re 合金の方が大きいことが確認できる。特に、500 °C以上では、W-10Re の  $D_{xy}$  が最も大きくなり、他を上回る熱性能が得られている。これは、高 Re 濃度で発現する熱拡散率の逆の温度依存性の寄与が考えられるが、図 4-17(a)の平行方向の結果からわかるように、逆の温度依存性の寄与のみでは、他を上回る熱拡散率には至らない。また、前述のように、クラックと熱流束の位置関係が垂直な場合には、熱拡散率に与えるクラックの影響が相対的に強く現れる。つまり、500 °C以上で W-10Re の熱拡散率が最も高くなった主要因は、Re 添加に伴うクラックの抑制効果と考えるのが妥当である。

以上、LPBF による純 W と W-Re 合金の熱拡散率の温度依存性を評価した。Re 添加に伴う intrinsic な熱拡散率の低下は認められたものの、高温域ではその影響は小さく、クラックによる熱拡散率の低下の寄与を含む extrinsic な熱拡散率は、Re 添加によるクラック抑制効果によって改善される場合があることを見出した。



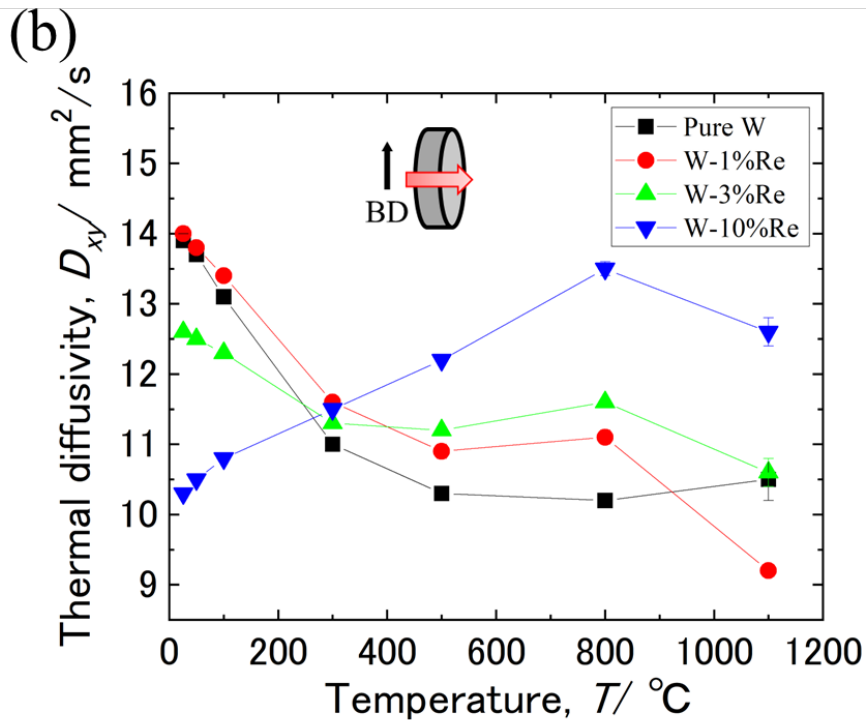
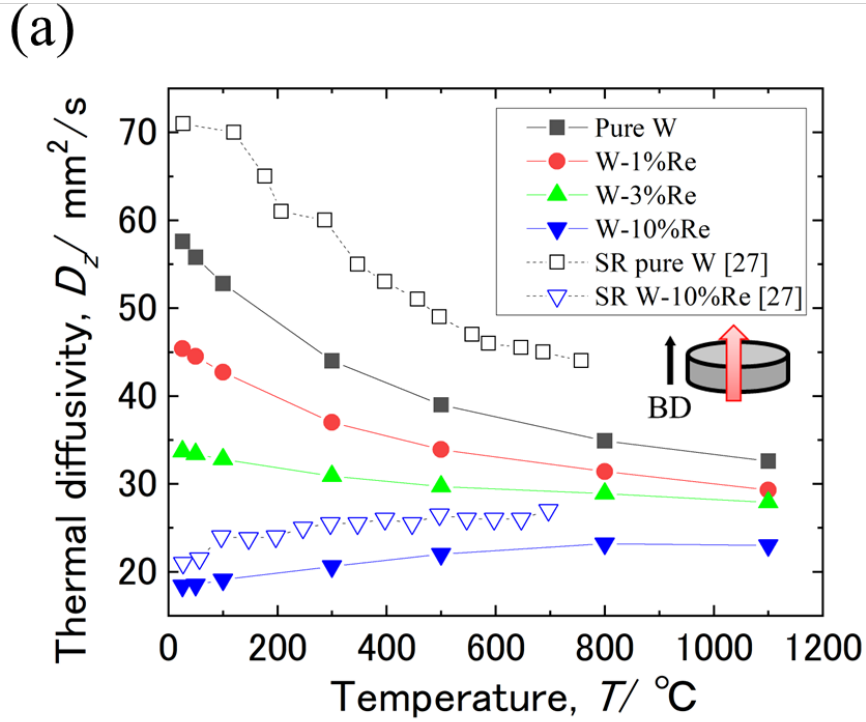


図 4-17 熱拡散率の温度依存性; (a) 熱流束と造形方向が平行関係の場合、(b) 熱流束と造形方向が垂直関係の場合 (SR は歪取り焼鈍を施した板材を示す)

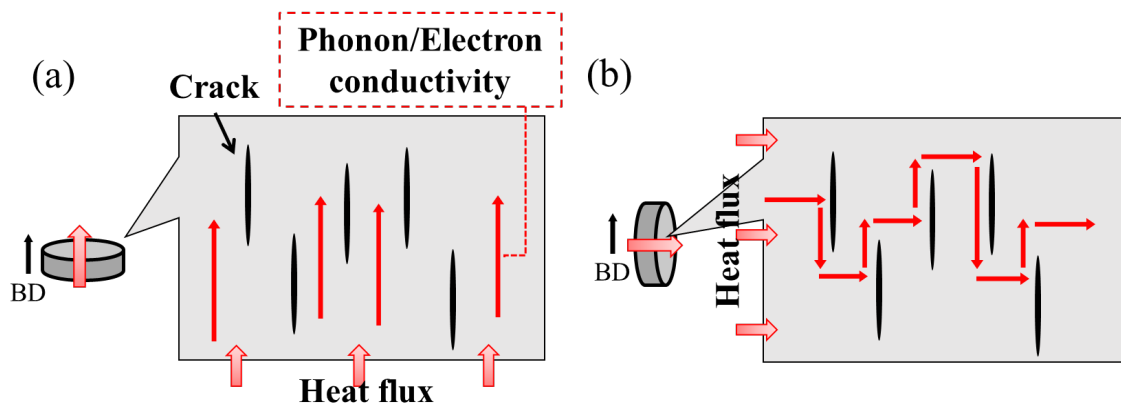


図 4-18 熱流束とクラックの方向関係を表す模式図; (a) 熱流束と造形方向が平行関係の場合、(b) 熱流束と造形方向が垂直関係の場合

#### 4.4. まとめ

本章では、W 成型の従来工法において W の延性を改善させる機能を発現する元素として知られる Re を添加した W-Re 合金を LPBF により作製した。種々の濃度の Re が固溶した W-Re 造形体の密度、組織、クラック量、ナノポア分布を評価すると共に、核融合炉環境下で重要となる高温領域を含む広範な温度域での熱・機械的特性を調査し、以下の結果を得た。

- (1) Re 添加はクラック抑制効果を発現し、高密度化に寄与することを明らかにした。Re を 10% 添加した W-10Re の相対密度は  $98.8 \pm 0.2\%$  に達した。
- (2) Re 濃度の増加に伴い、造形方向に伸長した結晶粒が微細化することを見出した。W-10Re では顕著な微細化が生じ、結晶粒径が純 W と比べ水平断面で 32%、垂直断面で 33% 小さくなることを明らかにした。
- (3) Re 添加によって Re 酸化物に起因するナノポアの増加は認められたものの、結晶粒微細化に伴う粒界面積の増加により、粒界でのナノポア凝集が抑制されることを明らかにした。
- (4) Re 添加によって intrinsic な熱拡散率は低下するものの、クラックによる熱遮断効果を含む extrinsic な熱拡散率は、Re 添加によるクラック抑制効果によって改善される場合もあることを見出した。

## 参考文献

1. D. Wang, Z. Wang, K. Li, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, Cracking in laser additively manufactured W: initiation mechanism and a suppression approach by alloying, *Mater. Des.* 162 (2019) 384–393.
2. X. Zhou, X. Liu, D. Zhang, Z. Shen, W. Liu. Balling phenomena in selective laser melted tungsten. *Journal of Materials Processing Technology* 222 (2015) 33–42.
3. D. Wang, C. Yu, X. Zhou, J. Ma, W. Liu, Z. Shen. Dense Pure Tungsten Fabricated by Selective Laser Melting, *Applied Sciences* 430 (2017) 430.
4. R.K. Enneti, R. Morgan, T. Wolfe, A. Harooni, S. Volk, Direct metal laser sintering/selective laser melting of tungsten powders, *International Journal of Powder Metallurgy* 53 (2017) 23–31.
5. C. Tan, K. Zhou, W. Ma, B. Attard, P. Zhang, T. Kuang. Selective laser melting of high-performance pure tungsten: parameter design, densification behavior and mechanical properties, *Science and Technology of Advanced Materials* 19 (2018) 370–380.
6. 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, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 72 (2018) 27–32.
7. J. Braun, L. Kaserer, J. Stajkovic, K.-H. Leitz, B. Tabernig, P. Singer, P. Leibenguth, C. Gspan, H. Kestler, G. Leichtfried, Molybdenum and tungsten manufactured by selective laser melting: Analysis of defect structure and solidification mechanisms, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 84 (2019) 104999.
8. A.v. Müllera, G. Schlick, R. Neu, C. Anstätt, T. Klimkait, J. Lee, B. Pascher, M. Schmitt, C. Seidel, Additive manufacturing of pure tungsten by means of selective laser beam melting with substrate preheating temperatures up to 1000 °C, *Nuclear Materials and Energy* 19 (2019) 184–188.
9. S. Wen, C. Wang, Y. Zhou, L. Duan, Q. Wei, S. Yang, Y. Shi, High-density tungsten fabricated by selective laser melting: Densification, microstructure, mechanical and thermal performance, *Optics and Laser Technology* 116 (2019) 128–138.
10. J. Chen, K. Li, Y. Wang, L. Xing, C. Yu, H. Lia, J. Ma, W. Liu, Z. Shen. The effect of hot isostatic pressing on thermal conductivity of additively manufactured pure tungsten. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 87 (2020) 105135.
11. J. Huang, M. Li, J. Wang, Z. Pei, P. McIntyre, C. Ma, Selective laser melting of tungsten: Effects of hatch distance and point distance on pore formation, *Journal of Manufacturing Processes* 61 (2021) 296–302.
12. B. Vrancken, R. K. Ganeriwala, M. J. Matthews, Analysis of laser-induced microcracking in tungsten under additive manufacturing conditions: Experiment and simulation, *Acta Materialia*

- 194 (2020) 464–472.
13. M. Yakout, M.A. Elbestawi, S.C. Veldhuis and S. N.-Smith, Influence of thermal properties on residual stresses in SLM of aerospace alloys, Article in *Rapid Prototyping Journal* 26/1 (2020) 213–222.
  14. T. Furumoto, T. Ueda, M.R. Alkahari, A. Hosokawa, Investigation of laser consolidation process for metal powder by two-color pyrometer and high-speed video camera, *CIRP Annals*, 62-1 (2013) 223–226.
  15. A. Luo, K. S. Shin, D. L. Jacobson, Ultrahigh temperature tensile properties of arc-melted tungsten and tungsten-iridium alloys, *Scripta Metallurgica et Materialia* 25 (1991) 2411–2414.
  16. P. Makarov, K. Povarova, Development of tungsten-based vacuum melted and powder structural alloys, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 20 (2002) 277–285.
  17. S. Nogami, A. Hasegawa, M. Fukuda, S. Watanabe, J. Reiser, M. Rieth, Tungsten modified by potassium doping and rhenium addition for fusion reactor applications, *Fusion Engineering and Design* 152 (2020) 111445.
  18. S. Nogami, S. Watanabe, J. Reiser, M. Rieth, S. Sickinger, A. Hasegawa, Improvement of impact properties of tungsten by potassium doping, *Fusion Engineering and Design* 140 (2019) 48–61.
  19. P. Schade, 100 years of doped tungsten wire, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28 (2010) 648–660.
  20. K. Farrell, A.C. Schaffhauser, J.O. Stiegler, Recrystallization, grain growth and the ductile-brittle transition in tungsten sheet, *Journal of the Less Common Metals* 13 (1967) 141–155.
  21. K. Li, G. Ma, L. Xing, Y. Wang, C. Yu, J. Chen, J. Ma, G. Wu, W. Liu, Z. Shen, X. Huang, Crack suppression via in-situ oxidation in additively manufactured W-Ta alloy, *Materials Letters* 263 (2020) 127212.
  22. J. Xue, Z. Feng, J. Tang, C. Tang, Z. Zhao, Selective laser melting additive manufacturing of tungsten with niobium alloying: Microstructure and suppression mechanism of microcracks, *Journal of Alloys and Compounds* 874 (2021) 159879.
  23. K. Li, D. Wang, L. Xing, Y. Wang, C. Yu, J. Chen, T. Zhang, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, Crack suppression in additively manufactured tungsten by introducing secondary-phase nanoparticles into the matrix, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 79 (2019) 158–163.
  24. Z. Hu, Y. Zhao, K. Guan, Z. Wang, Z. Ma, Pure tungsten and oxide dispersion strengthened tungsten manufactured by selective laser melting: Microstructure and cracking mechanism, *Additive Manufacturing* 36 (2020) 101579.
  25. M. Fukuda, T. Tanno, S. Nogami, A. Hasegawa, Effects of Re Content and Fabrication Process on Microstructural Changes and Hardening in Neutron Irradiated Tungsten, *Materials Transactions* 53 (2012) 2145–2150.
  26. M. Fukuda, S. Nogami, A. Hasegawa, H. Usami, K. Yabuuchi, T. Muroga, Tensile properties of

- K-doped W-3%Re, *Fusion Engineering and Design* 89 (2014) 1033–1036.
27. M. Fujitsuka, B. Tsuchiya, I. Mutoh, T. Tanabe, T. Shikama, Effect of neutron irradiation on thermal diffusivity of tungsten-rhenium alloys, *Journal of Nuclear Materials* 283–287 (2000) 1148–1151.
  28. T. Tanabe, C. Eamchotchawalit, C. Busabok, S. Taweethavorn, M. Fujitsuka, T. Shikama, Temperature dependence of thermal conductivity in W and W–Re alloys from 300 to 1000 K, *Materials Letters* 57 (2003) 2950–2953.
  29. M. Akiyoshi, L.M. Garrison, J.W. Geringer, H. Wang, A. Hasegawa, S. Nogami, Y. Katoh, Thermal diffusivity of irradiated tungsten and tungsten-rhenium alloys, *Journal of Nuclear Materials* 543 (2021) 152594.
  30. J.R. Stephens, W.R. Witzke, Alloy softening in group via metals alloyed with rhenium, *Journal of the Less Common Metals* 23 (1971) 325–342.
  31. C. Ren, Z. Z. Fang, M. Koopman, B. Butler, J. Paramore, S. Middlemas, Methods for improving ductility of tungsten - A review, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 75 (2018) 170–183.
  32. M. Rieth et al., Recent progress in research on tungsten materials for nuclear fusion applications in Europe, *Journal of Nuclear Materials* 432 (2013) 482–500.
  33. ASTM B962-08, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, [www.astm.org](http://www.astm.org).
  34. H. Toraya, *Journal of the Crystallographic Society of Japan*. 30 (1988) 253–258.
  35. 田中丸天兵、三谷幸寛、イオンミリング仕上げ試料の SEM 観察と EBSD 分析、*IIC REVIEW* 63 (2020) 45–49.
  36. NETZSCH homepage: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ja/products/lfa-ghp-hfm/lfa-467-ht-hyper-flash>.
  37. E. Clementi, D. L. Raimondi and W. P. Reinhardt, Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons, *Journal of Chemical Physics*, 47-4 (1967) 1300-1307.
  38. J. Xu, Y. Ding, Y. Gao, H. Wang, Y. Hu, D. Zhang, Grain refinement and crack inhibition of hard-to-weld Inconel 738 alloy by altering the scanning strategy during selective laser melting, *Materials & Design* 209 (2021) 109940.
  39. 八木良平、岡部徹、レニウムのリサイクルの現状とプロセス技術、*Journal of The Mining and Materials Processing Institute of Japan* 132–7 (2016) 114–122.
  40. S. Nogami, A. Hasegawa, M. Fukuda, M. Rieth, J. Reiser, G. Pintsuk, Mechanical properties of tungsten: Recent research on modified tungsten materials in Japan, *Journal of Nuclear Materials* 543 (2021) 152506.

41. K. Tsuchida, T. Miyazawa, A. Hasegawa, S. Nogami, M. Fukuda, Recrystallization behavior of hot-rolled pure tungsten and its alloy plates during high-temperature annealing, *Nuclear Materials and Energy* 15 (2018) 158–163.
42. 杉本孝一、長村光造、山根壽己、牧正志、菊池潮美、落合庄治朗、村上陽太郎、材料組織学、朝倉書店、103-105.
43. X. Duan, Y. Huang, W. Liu, Q. Cai, W. Liu, Y. Ma, Effect of Ta on the microstructure and mechanical properties of W–Ta alloys prepared by arc melting, *Mater. Charact.* 188 (2022) 111823.
44. Jörn W. Schmelzer, *Nucleation Theory and Applications (SCHMELZER: NUCLEATION O-BK), A New Method of Determination of the Coefficients of Emission in Nucleation Theory* (2005) 39–73.
45. 池田賢一、森田孝治、中島英治、阿部弘、モリブデン<001>対称傾角粒界の粒界破壊強度と粒界エネルギーの傾角依存性、*日本金属学会誌* 63 No.2 (1999)179-186.
46. L. Tanure, A. Bakaev, A. Dubinko, D. Terentyev, K. Verbeken, Effect of annealing on microstructure, texture and hardness of ITER specification tungsten analyzed by EBSD, vickers micro-hardness and nano-indentation techniques, *Journal of Nuclear Materials* 524 (2019) 191–199.
47. J. Yu, H. Tanigawa, D. Hamaguchi, T. Nozawa, Mechanical properties of three kinds of ITER-Grade pure tungsten with different manufacturing processes, *Fusion Engineering and Design* 157 (2020) 111679.
48. Y. Wang, J. Zhao, Understanding the thermal conductivity of pristine W and W-Re alloys from a physics-based model, *Journal of Nuclear Materials* 529 (2020) 151931.

## 第5章 総括

本研究では、形状自在性に優れる製造技術であるレーザー粉末床溶融結合法(LPBF)を、核融合炉プラズマ対向材料として有望なW材の製造に適用した。第1章で述べたように、LPBFにより製造されるW造形体に発生する欠陥の種類はマクロポア、ナノポア、クラックに大別され、これらは造形体の緻密化を阻害し、熱・機械的特性を劣化させる。そこで本研究では、LPBFにより緻密体を得るための指針を確立することを目的とした。緻密化に向けた方策として、製造時のレーザー照射条件の最適化によるマクロポア形成の抑制、製造後の熱処理によるナノポアの除去、Re合金化によるクラック発生の抑制に取り組んだ。以下に結果を、章ごとに総括する。

第2章では、純W造形体の緻密化に向けたレーザー照射条件の最適化指針を得ることを目的として、純W造形体の相対密度に及ぼすレーザー照射条件(レーザー出力  $P$ 、走査速度  $v$ 、走査ピッチ  $s$ )の影響を積層厚  $t=0.02$  mm のもとで調べた。その結果、レーザー出力 370 W、走査速度 500 mm/s、走査距離 0.09 mm の条件下(最適条件)において、アルキメデス法で  $98.6\pm 0.3\%$ 、画像分析法で  $99.94\pm 0.03\%$  という世界最高レベルの相対密度を示す緻密体を形成できた。この緻密化は、マクロポア抑制によるものである。従来からレーザー照射条件の最適化指針として用いられている体積レーザーエネルギー密度  $E_d (= P / (vst))$  (J/mm<sup>3</sup>)を上述した個々のレーザー照射条件から算出し、相対密度との関係を整理した。最適条件に対応する  $E_d$  は 411 J/mm<sup>3</sup> と一応見積もられたが、上述の条件の組み合わせによっては(例えば  $v$  を 1/2 にして  $s$  を 2 倍にした場合には)、同程度の  $E_d$  の値においても相対密度は大きく減少した。すなわち、 $E_d$  だけではレーザー照射条件の最適化は不可能であった。そこで、1回のレーザー照射で形成される溶融領域の幅と走査距離から算出される溶融領域のオーバーラップ率  $OR(\%)$  を、レーザートラック間の相互作用を表すパラメータとして新たに導入した。その結果、多様なレーザー照射条件の組み合わせの下でも  $OR$  により相対密度を概ね整理できることを見出すと共に、 $OR$  の最適値が 22.8%であることを明らかにした。これらの結果より、粉体を溶融させるのに十分な密度で熱エネルギーを投入すると共に( $E_d = 411$  J/mm<sup>3</sup>)、レーザートラック間の走査距離を最適化( $OR=22.8\%$ )することで、マクロポアを抑制した純Wの緻密体を得ることができると結論した。

第3章では、純W造形体中のナノポア形成機構とその除去方法について検討した。真空中でドリル加工をしながら放出されるガスを四重極形質量分析計(QMS)で計測するという新たな手法を開発し、造形体中に造形雰囲気ガスとして用いた Ar が捕捉されていることを W については世界で初めて確認した。内在 Ar 量とマクロポア率の間には明確な相関はなく、第2章で見出したマクロポアを抑制できる最適条件で作製した造形体においても Ar が内在

していた。一方で、内在 Ar 量は  $E_d$  が増加すると減少する傾向を示した。これらの結果は、少なくとも造形直後にはマクロポア内部に Ar は存在しないことを示唆している。このことから、Ar はナノポア内部あるいは粒界のわずかな隙間に捕捉されており、Ar 除去には大量の熱エネルギーを投入する必要があると考えた。そこで、最適条件で作製した緻密造形体を真空雰囲気下で熱処理し、熱処理温度と内在 Ar 量および微細組織の関係を調べた。その結果、内在 Ar 量は 1300 °C 以下の熱処理温度ではほとんど変化しないが、1900 °C での熱処理により半減することを見出した。このとき、造形体内部の結晶粒界および粒内に存在していたナノポアの数密度が顕著に減少し、同時に結晶粒成長に伴う粒界面積の減少が認められた。特に、粒界の連なるナノポアが凝集すると微小クラックの形成と、それに伴う熱・機械的特性の劣化につながるため、高温熱処理はそれらの抑制に対して効果的である。1900 °C での熱処理後の相対密度は、熱処理前と比較して 0.1% 向上した (1900 °C 熱処理後: 98.7±0.1%、熱処理前: 98.6±0.3%)。これらの結果より、ナノポア形成には、従来から提唱されてきた W 酸化物の蒸発に加えて、造形雰囲気ガスの捕捉も寄与し、後者により形成されたナノポアの除去には 1900 °C 程度の高温での熱処理が有効であると結論した。

第 4 章では、クラック発生の抑制を目的に、W の延性を改善する固溶元素として従来から知られる Re に着目し、LPBF では過去に例がない W-Re 合金の作製を試みた。材料粉末として純 W と純 Re の混合粉末を用い、第 2 章で見出した最適条件を適用することで、W-xRe 合金 (x=1,3,10 mass%) の固溶体を得ることに成功した。純 W および W-xRe 造形体では積層方向に沿ったクラックが形成されるが、Re 添加量を増やすことでクラック密度を減少させ、純 W より高い相対密度 (98.8±0.2%) を持つ W-Re 合金の緻密体を得ることができた。クラック密度が低減した要因を調べるために金属組織を分析し、Re 添加によって結晶粒微細化が発現することを見出した。故に、クラック密度の低減は粒界面積の増加による熱応力の分散効果によって生じたと考えた。W-xRe 造形体の核融合炉環境下での性能を把握するために熱・機械的特性を調べたところ、従来工法 (圧延や鍛造) で製造した W-Re 合金と同様に、Re による電子・フォノン散乱に伴う intrinsic な熱拡散率の低下、ならびに Re 濃度と温度に依存した固溶軟化 (室温付近) と固溶硬化 ( $\geq 200$  °C) が発現することを見出した。上述の intrinsic な熱拡散率の低下は、核融合炉プラズマ対向材料として用いる場合には望ましい現象ではない。しかし、より工学的に重要なのはクラックによる熱拡散率の低下の寄与を含む extrinsic な熱特性である。Re 添加に伴うクラック密度の低減により、造形方向と垂直な方向においては extrinsic な熱拡散率はかえって増大した。また、造形方向と平行な方向においても、特に高温ではほとんど差が見られなかった。一方、Re 添加による結晶粒微細化は粒界でのナノポア凝集も抑制した。本研究で用いた Re 粉末は W 粉末と比べて高濃度に酸素を含有しており、Re の添加により Re 酸化物の昇華に伴うナノポア密度の増加が起こったが、粒界での凝集は見られなかった。高 Re 濃度ではナノポア密度が増加したにもかかわらず相対密度が純 W よりも高い値を示したのは、クラック密度の減少の寄与が相対的に強



く現れたためである。

以上のことから、LPBF でマクロポア、ナノポア、クラックを抑制した W 系材料の緻密体を得るための指針を確立できたと結論した。

## 研究業績

### 【原著論文(筆頭著者、査読あり)】

- [1] Takafumi Yamamoto, Masanori Hara, Yuji Hatano, Effects of fabrication conditions on the microstructure, pore characteristics and gas retention of pure tungsten prepared by laser powder bed fusion, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 95, 105410, February 2021.
- [2] Takafumi Yamamoto, Masanori Hara, Yuji Hatano, Cracking behavior and microstructural, mechanical and thermal characteristics of tungsten–rhenium binary alloys fabricated by laser powder bed fusion, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 100, 105651, August 2021.

### 【国際学会発表(筆頭発表者)】

- [1] Takafumi Yamamoto, Masanori Hara, Yuji Hatano, Crack suppression and improved thermal characteristics by rhenium addition in tungsten fabricated by laser powder bed fusion, The Nuclear Materials Conference (NuMat) 2020, 26–30 October 2020, Online.

### 【参考論文(筆頭著者、査読あり)】

- [1] 山本貴文, 湯田稜也, 長柄毅一, レーザ積層造形により作製した Cu–Sn 系合金造形体の金属組織と機械的特性に及ぼす熱処理の影響, 銅と銅合金, vol. 57, 137-147, 2018 年 8 月.

## 謝辞

本論文は、著者が富山大学大学院理工学教育部博士課程在学中に、富山大学 水素同位体科学研究センター 波多野雄治 教授の指導のもと行った一連の研究成果をまとめたものである。本論文の作成並びに本研究の遂行に当たって、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りましたこと、心から厚く御礼申し上げます。また、本論文をまとめるにあたり、貴重なご意見とご教授を賜りました、富山大学 都市デザイン学系 西村克彦 教授、富山大学 水素同位体科学研究センター 阿部孝之 教授、原正憲 准教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行に当たり、LPBFの原料に用いたタングステン粉末を株式会社アライドマテリアルよりご提供いただき、同社には成分分析も実施していただきました。ご協力ならびに有益なご意見を賜りました株式会社アライドマテリアル 熱マネジメント事業部 部長 瀧田朋広 博士、マネージャー 山崎繁一 博士、松田直也 氏、三浦径 氏、渡辺祐里 氏にお礼を申し上げます。

本論文で報告した高温領域を含む熱拡散率の評価は、ネッチ・ジャパン株式会社にて実施していただきました。ご協力ならびに有益なご意見を賜りました、ネッチ・ジャパン株式会社 アプリケーショングループ マネージャー 塚本修氏、高木順子氏、セールスグループ サブマネージャー 石子貴与晃氏にお礼を申し上げます。

本論文で報告した高温マイクロビッカース試験は、石川県工業試験場が所有する高温マイクロビッカース硬度計を拝借して実施いたしました。取扱いに際して懇切丁寧にご指導を賜りました、石川県工業試験場 機械金属部 主任研究員 藤井要 博士、主任技師 宮本勘史 氏に深くお礼を申し上げます。

博士課程進学のお機会を与えていただき、多岐にわたって激励を賜りました、富山県産業技術研究開発センター 所長 高林外広 博士、機械電子研究所 所長 林千歳 博士、機械電子研究所 機械情報システム課 課長 鍋澤浩文 博士に深く感謝の意を表します。また、実験やデータ取得に際して、多大なご協力をいただきました富山県産業技術研究開発センターの職員の皆様に深く感謝の意を表します。

なお、本研究の遂行に当たり、上記の方々以外にも、数多くの方々のご指導、ご協力をいただきました。富山大学 水素同位体科学研究センターの先生方、並びに職員、学生の皆様にお礼を申し上げます。

最後に、共働きでありながら家事に育児に家庭を支え続けてくれた妻 美穂、いつも元気を与えてくれる子供たち、遠くから見守り、応援してくれた母 益子に心から深く感謝いたします。

尚、本研究は日本学術振興会科学研究費補助金(若手研究: JP20K14451)の助成を受けて行われたものである。ここに感謝の意を表する。