

# レーザー積層造形過程におけるチタン材中の酸素・窒素原子の振舞いに係る包括的理解

大阪大学 接合科学研究所  
教授 梅田 純子

(2018年度 一般研究開発助成 AF-2018215-B3)

キーワード：チタン，選択的レーザー溶融法，酸素・窒素固溶強化

## 1. 研究の目的と背景

チタン(Ti)は、高い比強度、優れた耐腐食性や生体適合性などの特徴を有しており、広い産業分野で利用されている。なかでも、航空機用部材や医療機器では、上記の特徴を活かしたTi合金の適用ニーズが大きい。一方で、汎用Ti合金では、その高強度化のためにバナジウム(V)やジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)といった高価なレア金属の添加を基本とした合金設計が確立している。但し、バナジウムとジルコニウムの需要・供給は年々増加しており、今後もその傾向が強くなることが予測されており、更なる価格高騰が懸念される。その結果、レア金属を含むチタン合金の価格上昇を誘発し、チタン製品の利用に限られる可能性がある。ゆえに、近年ではTi素材の低コスト化によるTi合金製部材の普及に向けて、添加元素としてレア金属を一切使用しない新たなTi合金の材料・プロセス設計の確立が求められている。

このような課題を解決する新たな合金設計として、酸素、窒素、炭素、シリコン、鉄などのように資源的に豊富で普遍に存在し、安定供給が可能で廉価なユビキタス元素の活用が考えられる。これら元素は $\alpha$ -Ti相や $\beta$ -Ti相の強化に寄与することが報告されているが、その一方で鍛造Ti材では、粒界偏析・濃化や金属間化合物相の析出などによりその延性低下を招く。そのため、各成分の含有量の上限値はJISやASTMにおいて厳密に管理されている。

上記の問題に対して、本研究ではこれまで粉末冶金法を基本とする固相焼結プロセスを用いて、比較的速い冷却速度条件下でTi焼結合金を作製し、各元素を $\alpha/\beta$ -Ti結晶内に均一に固溶する新たな製法を確立した。その結果、上述したJISやASTMの規格上限値を越える酸素や窒素を含む場合でも伸び値が20%を越え、かつ1000MPa以上の引張強さを有する純Ti焼結材の創製に成功しており<sup>1,2)</sup>、Ti-6%Al-4%V(Ti64)汎用合金の力学特性を凌駕する高強度と高延性を実現した。

近年、新たなものづくり技術としてレーザーや電子ビームを金属粉末に照射し、局所的な溶融とそれに続く急速な凝固・冷却現象を促して複雑形状部材を作製できる金属積層造形法(Additive Manufacturing, AM)が国内外で注目されている。本研究では金属AM法の特徴である超急速凝固冷却現象に着目し、上述した粉末冶金法によるTi結晶内への酸素・窒素原子の固溶現象をAM法に展開した。

本研究では、金属AM法の一つである選択的レーザー溶融(Selective Laser Melting, SLM)プロセスを用いて高濃度の酸素・窒素固溶Ti積層造形体を試作し、各元素の含有量とそれらの結晶集合組織と力学特性(引張強さ)を調査した上で強化機構に関する定量解析を実施した。本報告書では、紙面の関係上酸素固溶Ti造形材での解析結果について詳細に述べる。

## 2. 実験方法

酸素の供給源となるTiO<sub>2</sub>粒子(平均粒子径d<sub>0</sub>=1.8 μm)と母相を構成する球状Ti粉末(d<sub>0</sub>=23.8 μm, 純度99.5%)を所定の比率(TiO<sub>2</sub>: 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mass%)で配合した。各配合粉末についてボールミル装置を用いて乾式混合を施してTiO<sub>2</sub>/Ti混合粉末を準備した。これらを出発原料とし、SLM法を用いて高濃度の酸素含有Ti積層造形体を試作した。本製法では、図1に示すように原料粉末を造形ステージ上にリコータブレードで供給し、所定の厚さのもとで粉末をパウダーベッドに均一に敷き詰めた後、レーザーを照射する。SLM条件として、レーザー出力:160 W, 走査速度:535 mm/s, ハッチ幅:110 μm, 積層厚さ:20 μm, サポート高さ:1.5 mm, スポット径:30 μm, アルゴン(Ar)ガス流入による雰囲気酸素濃度:100 ppm以下を設定して各試料を作製した。

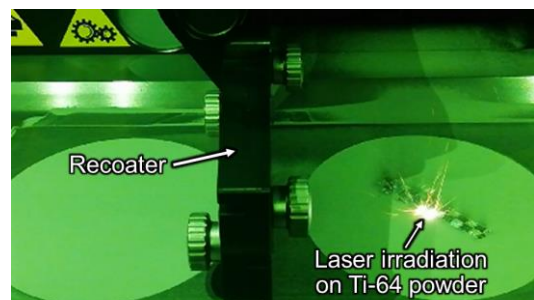


図1. 本実験で使用したSLM装置におけるチタン粉末の積層造形過程の一例(Ti64合金粉末を用いた実験例)

次に、造形体中の酸素含有量(EMGA830, (株)堀場製作所製)を測定した。積層造形体の密度はアルキメデスの原理により測定し、純Tiの密度(4.51 g/mm<sup>3</sup>)に対する相対密度を算出した。組織構造・結晶方位解析にはX線回折装置XRD, 走査型電子顕微鏡SEMとそれに併設する電子線後方散乱回折装置EBSDを用い、電子プロー

ブマイクロアナライザ EPMA による元素分析を行った。得られた X 線回折パターンについて Bragg の条件式に基づいて解析することで母相  $\alpha$ -Ti 結晶の格子定数を算出した。Ti 造形体から積層方向に対して垂直な方向に板状引張試験片（平行部幅 2 mm，平行部厚み 1 mm，平行部長さ 10 mm）を 3 本採取し，オートグラフを用いて常温にて歪速度  $5.0 \times 10^{-4}$  /s のもとで引張試験を行い，各 SLM 材の引張強さと破断伸び値を評価した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Ti 造形材における TiO<sub>2</sub> 粒子の分解と酸素固溶現象

Ti は活性で酸化し易く，SLM 過程での酸化反応が危惧されることから，原料粉末および造形材の酸素含有量を測定した。その分析結果を図 2 に示す。混合粉末および SLM 材の酸素含有量について，例えば，Ti-2.0 mass%TiO<sub>2</sub> ではそれぞれ 0.82 mass%O，0.89 mass%O であり，増分は 0.07 mass%O であった。これは SLM 過程で Ti が SLM チャンバー内の僅かな酸素を取り込んだことによるものと考えられるが，その増分は Ti に添加した TiO<sub>2</sub> 量よりも少なく，力学特性に大きな影響は与えないと考える。

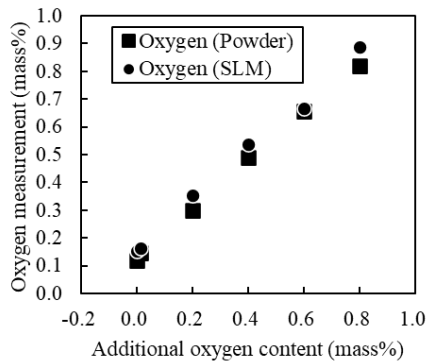


図 2. TiO<sub>2</sub> 粒子添加量が異なる Ti-TiO<sub>2</sub> 混合粉末およびそれを用いて作製した SLM 材の酸素量測定結果

表 1. 各積層造形体の密度測定結果

SLM material	Relative density / %
Pure Ti	99.3
Ti-0.5 mass%TiO <sub>2</sub>	99.3
Ti-1.0 mass%TiO <sub>2</sub>	99.2
Ti-1.5 mass%TiO <sub>2</sub>	98.7
Ti-2.0 mass%TiO <sub>2</sub>	98.2

また，積層造形材の力学特性に影響を及ぼす密度について調査するため，各試料の密度を測定した結果を表 1 に示す。純 Ti 粉末 (TiO<sub>2</sub> 粒子無添加) および Ti-0.5 mass%TiO<sub>2</sub> 混合粉末を用いて作製した SLM 材は最大相対密度 99.3 % を有し，最小でも Ti-2.0 mass%TiO<sub>2</sub> 混合粉末の場合における相対密度は 98.2 % となり，十分な緻密化が確認された。なお，純 Ti 粉末表面に TiO<sub>2</sub> 粒子が附着することで積層過程における粉末充填状態に変化が生じ，TiO<sub>2</sub> 粒子を多く添加した SLM 材では空孔が増加したと考えられる。

次に，各作製工程における TiO<sub>2</sub> 添加粒子の挙動を確認するため，原料粉末の純 Ti 粉末，TiO<sub>2</sub> 粒子，組成 Ti-2.0 mass%TiO<sub>2</sub> で配合した混合粉末，およびそれを用いて作製した SLM 材の XRD 測定結果を図 3 に示す。(a) TiO<sub>2</sub> 粒子および (c) 混合粉末で検出された 27.4° 付近のルチル型構造 TiO<sub>2</sub> の回折ピークは (d) SLM 材では検出されず，SLM 過程において TiO<sub>2</sub> が還元したことを確認した。

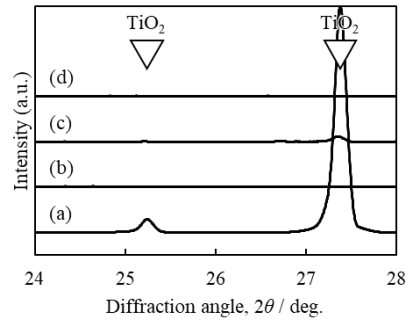


図 3. X 線回折結果: (a) 純 Ti 粉末, (b) TiO<sub>2</sub> 粒子, (c) Ti-2.0 mass%TiO<sub>2</sub> 混合粉末, (d) Ti-2.0 mass%TiO<sub>2</sub> 積層造形体

続いて，TiO<sub>2</sub> 粒子の添加量が異なる SLM Ti 材の XRD パターンを図 4 に示す。いずれの試料においても  $\alpha$ -Ti のピークのみを検出し，本試料は  $\alpha$ -Ti 単相であり  $\beta$ -Ti や他の化合物が生成していないことを確認した。また， $\alpha$ -Ti {0002} 底面に対応する 38.4° 付近のピークは TiO<sub>2</sub> 粒子添加量の増加に伴い低角度側にシフトし，35.1° 付近の {1010} 柱面ピーク位置は変化しなかった。これらの結果より，TiO<sub>2</sub> の添加に伴い  $\alpha$ -Ti 結晶は c 軸方向にのみ格子が伸長したと考えられる。

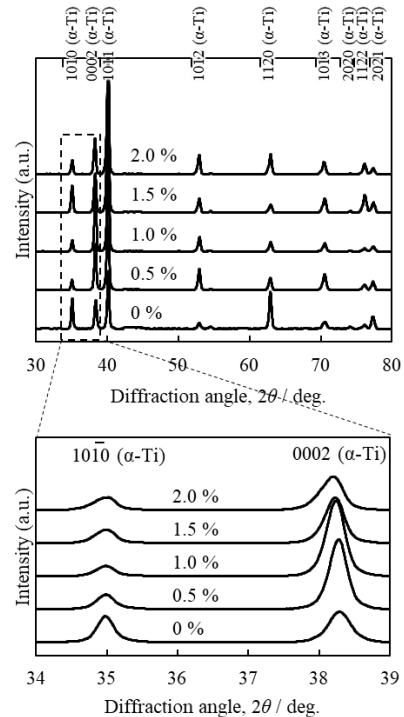


図 4. TiO<sub>2</sub> 粒子の添加量が異なる Ti-SLM 材の X 線回折結果

そこで、酸素原子が Ti 結晶中に固溶したことを検証すべく、XRD 解析結果を用いて  $\alpha$ -Ti 結晶の格子定数の酸素添加量依存性を調査した。両者の関係を図 5 に示す。a 軸長はほぼ一定だが、c 軸長は酸素添加量の増加に伴いほぼ線形に増大した。酸素原子が  $\alpha$ -Ti 結晶中に侵入型固溶すると c 軸方向に格子が伸長することから、添加した  $\text{TiO}_2$  粒子が SLM 過程で還元分解し、解離した酸素原子が  $\alpha$ -Ti 結晶中に固溶したと考える。

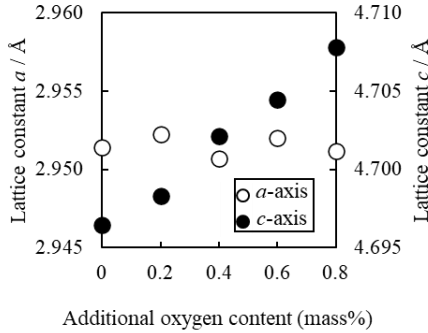


図 5. SLM 材における  $\alpha$ -Ti 結晶の a 軸, c 軸方向の格子定数の酸素添加量依存性

### 3.2 酸素含有 Ti 造形材の結晶集合組織

酸素固溶による SLM 材の結晶組織変化を明らかにすべく、SLM 材に対して EBSD 解析を行い、結晶組織とその配向性について調査した。TiO<sub>2</sub> 粒子添加量の異なる SLM 材 Ti-c mass%TiO<sub>2</sub> (c = 0, 0.03, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) について、積層方向に観察した  $\alpha$ -Ti の IPF (Inverse Pole Figure) マップ、IQ (Image Quality) マップおよび {0001} 面の極点図を図 6 に示す。全ての組成において、IPF マップ中の破線で示すように、積層方向に同一の結晶方位群を有する集合組織を確認した。この集合組織は、液相からの冷却過程で初相として析出する  $\beta$  相に対応し、これが Burgers の方位関係にしたがって  $\alpha$  相に相変態したものと考えられる。以後、この集合組織を旧  $\beta$  粒と称す。いずれの組成においても旧  $\beta$  粒は積層方向にエピタキシャル成長したことを確認した。次に、旧  $\beta$  粒内の結晶組織について調査した。(a) Ti-0 mass%TiO<sub>2</sub> および (b) 0.03 mass%TiO<sub>2</sub> の IPF マップおよび {0001} 面の極点図より、積層方向と平行に {0001} 面が向いた約 100  $\mu\text{m}$  の結晶粒径を有する柱状  $\alpha$  結晶粒の形成を確認した。一方、TiO<sub>2</sub> 粒子の添加量を増やした (c)~(f) では、エピタキシャル成長を伴った旧  $\beta$  粒内に 3.6 ~ 4.9  $\mu\text{m}$  の結晶粒径を有する微細な針状結晶粒が形成した。ここで結晶粒径とは、針状結晶粒の面積を用いて等軸結晶粒に変換した際の直径に近似した値である。このような TiO<sub>2</sub> 粒子添加による結晶粒の著しい微細化挙動は、 $\beta$  相からの冷却過程で  $\alpha+\beta$  二相共存領域を経由する際に生じるものと考えられる。酸素を多く含む Ti では、 $\beta$  単相域からの冷却過程で  $\alpha+\beta$  二相領域を経て初晶  $\alpha$  粒あるいは  $\alpha'$  粒 (マルテンサイト相) が生成する。さらに降温が進むと、残存した  $\beta$  相の相変態によって 2 次  $\alpha/\alpha'$  粒が析

出するが、これらが先に析出した初晶  $\alpha/\alpha'$  粒と接し、その粒成長が妨げられる結果、酸素含有量が増加することで結晶粒径が大幅に減少する。一方、TiO<sub>2</sub> 粒子無添加材では、酸素固溶量が 0.15 mass% と非常に少なく、 $\alpha+\beta$  二相領域となる温度範囲が極めて小さいため、初晶  $\alpha/\alpha'$  粒はほとんど存在しないと考えられる。 $\beta$  単相領域から急冷した Ti-0.94 mass%O の固相焼結材においても微細化した針状  $\alpha'$  粒が確認されている。また 0.5 mass%TiO<sub>2</sub> では {0001} 極点図から中心部、右斜め上から 90° 毎に 4 点の強いピークが確認できる。これらのピークは、視野内の旧  $\beta$  粒が互いに 90° の角度を保ちつつエピタキシャル成長したことに対応する。1.0 mass% 以上の TiO<sub>2</sub> 粒子添加材でも同様に、90° に近い間隔のピークが確認でき、それぞれの旧  $\beta$  粒は一定の方位関係を有してエピタキシャル成長したことが示唆される。また、{0001} 面の極点図中の最大集積強度 ( $I_{\text{max}}$  値) は、Ti-0 mass%TiO<sub>2</sub> では約 45 であるのに対して 0.03 mass%TiO<sub>2</sub> ではその約 4/5、0.5 mass%TiO<sub>2</sub> ではその約 1/3、さらに 1.0 ~ 2.0 mass%TiO<sub>2</sub> では 1/4 ~ 1/9 程度に減少し、酸素量の増加とともに結晶配向性は低下した。これらの結果より、SLM 材は旧  $\beta$  粒のエピタキシャル成長に起因する配向性を有し、また、酸素元素の添加により微細な針状  $\alpha/\alpha'$  結晶粒を形成することを示した。

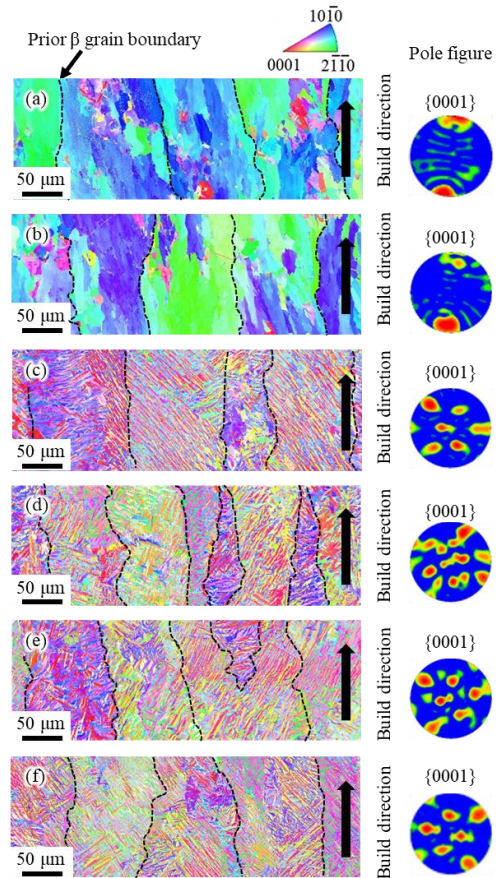


図 6. TiO<sub>2</sub> 粒子添加量の異なる Ti-SLM 材における結晶組織および配向性の解析結果 (a) 0 mass%TiO<sub>2</sub>, (b) 0.03 mass%TiO<sub>2</sub>, (c) 0.5 mass%TiO<sub>2</sub>, (d) 1.0 mass%TiO<sub>2</sub>, (e) 1.5 mass%TiO<sub>2</sub>, (f) 2.0 mass%TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> 由来の酸素成分の固溶状態を調査すべく、最も酸素含有量が多い Ti-2.0 mass%TiO<sub>2</sub> (0.89 mass%O)混合粉末を用いた SLM 材の EPMA を実施した。その結果を図 7 (a)に示す。(a-3)の酸素分布から確認できるように、SLM 材の酸素原子は均一に分散していることを観察した。比較として、既往研究<sup>1)</sup>における 0.96 mass%O の高濃度酸素固溶 Ti 铸造まま材の EPMA 結果を図 7 (b)に示す。(b-1, 3)より、铸造材は数 100 μm の大きさの板状結晶粒から構成され、結晶粒内に酸素原子が濃化していることが報告されている。SLM 材と铸造材が同程度の酸素濃度であるにも関わらず結晶組織が大きく異なるのは、製造過程における凝固速度差に起因すると考える。铸造法では凝固速度が遅く、結晶粒が成長し酸素原子の偏析が生じる。一方、SLM 法では超急冷凝固 (10<sup>3</sup>~10<sup>8</sup> K/s<sup>3)</sup>) により酸素原子の濃化が抑えられ、図 7 (a-3)に示すように酸素原子が均一に分散する。これらの結果より SLM 材では、铸造材のような数 100 μm のスケールでの酸素の偏析・濃化領域は確認されず、酸素は素地全体に均一に固溶していると考えられる。

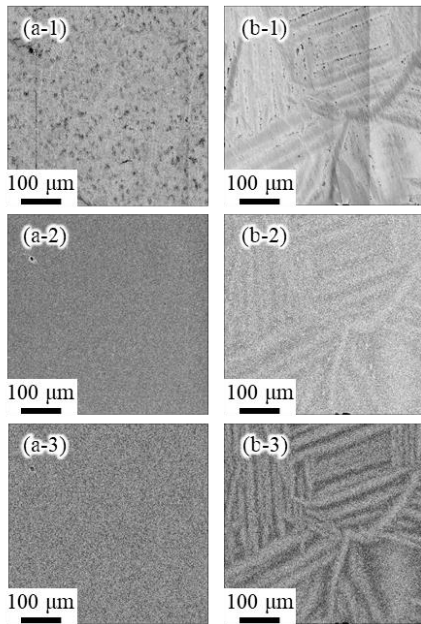


図 7. EPMA 結果比較(a)Ti-2.0 mass%TiO<sub>2</sub> 混合粉末を用いた SLM 材と(b) 0.96 mass%O Ti 铸造まま材

### 3.3 酸素含有 Ti 造形材の力学特性と強化機構の解析

Ti 造形材の酸素固溶量の変化が引張特性に与える影響を調査するため、SLM Ti-*c* mass%TiO<sub>2</sub> (*c* = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) に対して常温で引張試験を行った。得られた応力-歪み線図を図 8 (a)に、0.2%YS 値、UTS 値、破断伸び値の酸素含有量依存性を(b)にそれぞれ示す。TiO<sub>2</sub> 粒子無添加材の 0.2%YS は 343 MPa、UTS は 381 MPa であったが、TiO<sub>2</sub> 添加量の増大に伴い引張強度は増加し、2.0 mass%TiO<sub>2</sub> (0.89 mass%O)では、それぞれ 1075 MPa、1145 MPa と著しい強化を示した。また、破断伸び値に関して、1.0 mass%TiO<sub>2</sub> (0.54 mass%O)までは約 20 %と高

い値を示したが、2.0 mass% TiO<sub>2</sub> (0.89 mass%O)では 5.6 %まで低下した。既往研究<sup>4)</sup>によると、酸素含有量が 0.7 mass% O 以上の铸造材は塑性変形を示すことなく、脆弱破壊を生じることが報告されている。他方、酸素固溶 Ti 焼結押出材では、酸素含有量が 0.93 mass%であっても固相焼結法により酸素が均一に分布したことで弾性域で破断することなく 7.5 %の破断伸びが報告されている<sup>5)</sup>。本研究で最も酸素含有量が多い Ti-0.89 mass%O SLM 材 (TiO<sub>2</sub> 添加量: 2.0 mass%) でも破断伸び値は 5.6 %であり、応力-歪み線図において塑性変形挙動を示した。これは、図 7 (a-3)に示したような巨視的領域での固溶酸素原子の均一分布によるものと考えられる。

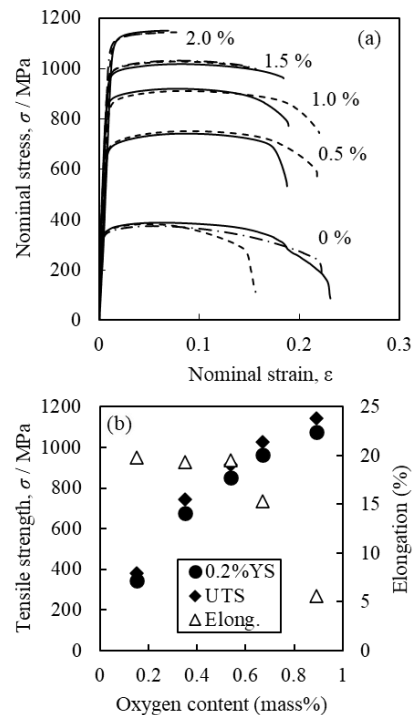


図 8. (a) 酸素固溶 Ti-SLM 材の引張試験結果、(b) 引張試験結果における酸素含有量の関係

次に引張特性と組織学的知見を踏まえて、本試料における強化機構について考察する。金属の強化機構として、固溶強化、結晶粒微細化強化、析出強化、分散強化およびこれらの複合的強化が挙げられる。本研究で使用する Ti 造形材はすべて α 単相合金であり、酸素も均一に分布していることから、酸素原子による固溶強化が作用すると考え、第二相や析出物および元素の不均一分布による影響は考慮しないこととする。加えて、酸素含有量の違いによって結晶組織が変化することから、結晶粒径の違いが強度に及ぼす影響についても考慮する必要がある。以上を踏まえて、本節では固溶強化理論の一つである Labusch モデル<sup>6)</sup>による酸素固溶強化量と Hall-Petch の経験則<sup>7,8)</sup>に基づく結晶粒微細化強化量を算出し、引張試験結果と比較することで酸素固溶 SLM Ti 材の強化機構を定量的に考察する。まず、SEM-EBSD 解析結果より Ti-*c* mass%TiO<sub>2</sub> (*c* = 0, 0.5,

1.0, 1.5, 2.0) SLM 材の結晶粒径を測定した。その結果、平均結晶粒径はそれぞれ、97.4  $\mu\text{m}$ , 4.9  $\mu\text{m}$ , 4.5  $\mu\text{m}$ , 4.3  $\mu\text{m}$ , 3.6  $\mu\text{m}$  であった。基準となる純 Ti 材 ( $\text{TiO}_2$  粒子無添加) と比べて  $\text{TiO}_2$  添加材の平均結晶粒径は大幅に減少した。この要因として、上述したように 0.5 mass% 以上の  $\text{TiO}_2$  粒子の添加による初晶  $\alpha/\alpha'$  粒の粗大化が抑制された結果と考える。そこで、Hall-Petch の経験則 (HP 係数として純 Ti と同じ 15.7 MPa  $\text{mm}^{1/2}$  を採用した) に対して得られた結晶粒径の値を用いて結晶粒微細化による強化量  $\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}}$  を算出した。Labusch モデルの適用に際して、シュミット因子は EBSD 解析により得られた計測値を利用し、他の材料定数は既往研究<sup>5)</sup>での値を採用した。但し、侵入型固溶原子と刃状転位の間に働く相互作用力の最大値  $F_m$  については、既往研究<sup>5)</sup>と同様に実験データに基づいて  $4.99 \times 10^{-10}$  N を算出した。

上述した粒界強化量と固溶強化量に関して、 $\text{TiO}_2$  粒子無添加材を基準とした結晶粒微細化強化量  $\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}}$ 、上記の  $F_m$  値を用いて算出した酸素固溶強化量  $\Delta\sigma_{\text{YS[SS-O]}}$  および実際の引張特性を併記した結果を図 9 に示す。理論計算により導出した  $\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}}$  と  $\Delta\sigma_{\text{YS[SS-O]}}$  の合計は、引張試験で得られた実験値と良い一致を示した。酸素固溶強化量  $\Delta\sigma_{\text{YS[SS-O]}}$  は  $\text{TiO}_2$  粒子の添加量に伴い増大したが、結晶粒微細化強化量  $\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}}$  は  $\text{TiO}_2$  添加材の  $\alpha\text{-Ti}$  結晶粒径がほぼ等しく、ほぼ一定の値を示した。結晶粒微細化強化量に対して酸素固溶強化量が最大で約 2.6 倍であり、酸素固溶 SLM Ti 材 Ti- $c$  mass%  $\text{TiO}_2$  ( $c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) では、酸素固溶強化が支配的であることを明らかにした。

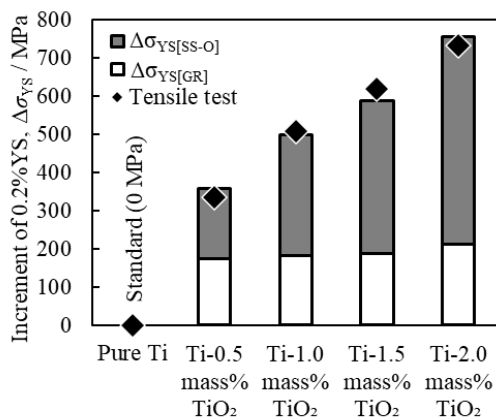


図 9. 酸素固溶 Ti-SLM 材における強化量に関する計算結果と実験値の比較

#### 4. 結論

本研究では、選択的レーザー溶融法を用いて酸素原子の均一固溶により高強度・高延性を両立した Ti 積層造形材の作製と、その強化機構の解明を行った。各試料の結晶集合組織および酸素元素の固溶状態を解析し、酸素原子が Ti 結晶格子内に固溶していることを示した。また、引張試験から得られた最大引張強さおよび 0.2%耐力の増加に対する主たる因子として、酸素固溶強化と結晶粒微細化強化を取り挙げ、固溶強化理論 (Labusch モデル) と Hall-Petch 経験則に基づいて各強化因子を定量的に解明した。その結果、計算結果と実験値は良い一致を示すと共に、酸素固溶強化が最も支配的であることを明らかにした。

#### 謝 辞

本研究の遂行に際して、公益財団法人天田財団より 2018 年度一般研究開発助成 (AF-2018215-B3) を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) S. Kariya, M. Fukuo, J. Umeda, K. Kondoh: Mater. Trans., **60-2** (2019) 263-268.
- 2) K. Kondoh, B. Sun, S. Li, H. Imai and J. Umeda: Inter. J Powder Metal., **50-3** (2014) 35-40.
- 3) B. Wysocki, P. Maj, A. Krawczyńska, K. Roźniatowski, J. Zdunek, K. J. Kurzydłowski, W. Świążkowski: J. Mater. Process. Technol., **241** (2017) 13-23.
- 4) R. I. Jaffee: Prog. Met. Phys., **7** (1958) 65-163.
- 5) S. Kariya, M. Fukuo, J. Umeda, K. Kondoh: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **65** (2018) 407-413.
- 6) R. Labusch: Phys. Status Solidi., **41** (1970) 659-669.
- 7) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc. Sect. B, **64** (1951) 742-747.
- 8) N. J. Petch: J. Iron & Steel Int., **173** (1953) 25-28.