レーザ積層造形における in-situ alloying による レアメタルフリー高強度・高延性チタン合金の開発

大阪大学　接合科学研究所
教授　近藤　勝義
（2024 年度 一般研究開発助成 AF-2024210-B2）

キーワード：レーザ粉末床溶融結合法，in-situ alloying，α＋β 二相組織

１．研究の背景と目的

汎用チタン合金 Ti-6%Al-4%V(Ti64)を対象に，レーザ粉末床溶融結合(Laser Powder Bed Fusion, LPBF)法により作製した部材は，航空機用途や生体医療分野などで実用化されている．但し，高価なアトマイズ合金粉末を使用するため，LPBF チタン合金の更なる普及には原料粉末の低コスト化が重要な課題と考えられる．一方，主要合金である Ti64 組成を構成するバナジウム(V)に関して，バナジウム鉱石の世界産出量の約 85%を中国とロシアが占める現状において，V は地政学リスクが極めて高い元素であり，これに代わる β 相安定化・非レアメタル元素の探索・利用が研究されている．これまでに本申請者らは，冷却速度を適正化した熱間塑性加工法の開発を通じて，β 相安定化元素であり，Ti にとっては不純物成分の鉄(Fe)の均一固溶による β 相の強化機構を解明し，Ti64 合金の力学特性を凌駕する高強度と高延性の両立に成功した [1,2]．

そこで，上記の主旨と成果に基づいて LPBF 用原料粉末のコスト削減と安定供給を目的に，純 Ti 粉末と Fe 粒子から成る廉価な混合粉末を出発原料に用いて LPBF 法により Ti-1%Fe 合金を試作した．その結果，添加した Fe 粒子の濃化領域を含む溶融池が偏在する不均質組織が形成された．そこで，Fe 粒子の完全溶融と拡散現象を促すべく，微細 Fe 粒子を使用したところ，Fe 成分の偏在領域は僅かに減少したが，完全な均質組織の形成には至っていない [3]．また得られた試料について常温での引張試験を実施した結果，耐力値は 1100 MPa を超える反面，破断伸びは 3~7%と低い値を呈した．これは前述の Fe 濃化域の偏在に加えて，高温 β 相からの急速冷却過程で生じた脆い針状マルテンサイト相(α')の形成によるものであり，延性低下を引き起こす要因であることを明らかにした [3]．

既往研究では，LPBF Ti64 合金に後熱処理を施して α' マルテンサイト相を α+β 相へ分解し，延性が改善される一方，熱処理温度の上昇に伴う α 相の粗大化や β 相分率の増加により強度が低下することを報告している [4]．上記の Ti-Fe 合金についても熱処理を施した結果，同様の傾向を確認した．そこで，後熱処理なく LPBF プロセス工程内で β 相安定化元素の均一固溶化に加えて，α'相よりも熱的に安定な α+β 二相微細組織が形成できれば，高強度と高延性の両立を可能とする力学的に信頼性の高い廉価な LPBF-Ti 合金が創製できると考えた．

LPBF 過程において，α'相を分解して α+β 二相の微細結晶組織を直接形成するには，Ti 中の β 相安定化元素の拡散挙動を制御する必要がある [5]．そこで，拡散係数の温度依存性データ [6]（図 1）に基づき，相対的に拡散係数が大きいことで LPBF 過程にて α'相の分解を促し，かつ共析変態による脆い金属間化合物の生成を伴わない非希少金属として Fe と Mn[7]が有効な添加成分であると考えた．

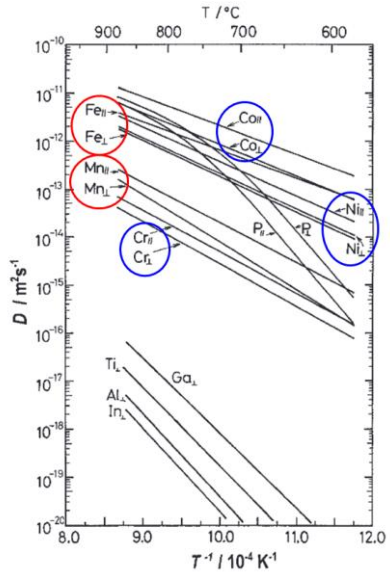


図 1.　各 β 相安定化元素の拡散係数の温度依存性データ

但し，前述の予備検討では，LPBF Ti-Fe 合金にて α' 相の生成を確認しており，本研究では Ti+Mn 系混合粉末を出発原料として選定した．そして，LPBF 工程での造形条件（入熱密度・ハッチ幅）と組織形成の関係を系統的に理解し，α'相を分解して目的の二相組織を形成できることを実証した上でその機構解明を試みた．その上で，Ti 粉末と添加 Mn 粒子の完全反応による Mn の均一固溶化と α+β 二相平衡組織の形成を実現する in-situ alloying プロセスを確立し，熱処理工程を施すことなく，レアメタルフリーチタン積層造形合金の高強度と高延性の両立を本研究の目的とした．

２．出発原料粉末と LPBF Ti-Mn 合金の作製方法

まず，計算平衡状態図 CALPHAD を用いて Ti64 を基準組成として，Ti-Mn 二元系合金における Mn の組成比

率を検討した[8]．Ti64 において α'相の α+β 相への分解温度は 423-682℃であり，Ti-Mn 系では 550℃以下において共析反応により α-Ti と α(Ti, Mn) が形成される．そこで，Ti-Mn 合金と Ti64 合金における α'→α+β 反応の有意な比較を行うには 550-682℃の温度範囲で両者が平衡時に同程度の β 相分率を有することが前提条件となる．図 2 に示すように CALPHAD により Ti-2wt.%Mn は 550-682℃において Ti64 と近い β 相分率曲線を示した（相分率差：0.01-0.05）．そこで，LPBF 過程で α'相のその場分解が進行する温度域において，Ti-2Mn を Ti64 合金と実質的に同程度の β 相分率を有する合金と位置づけた．

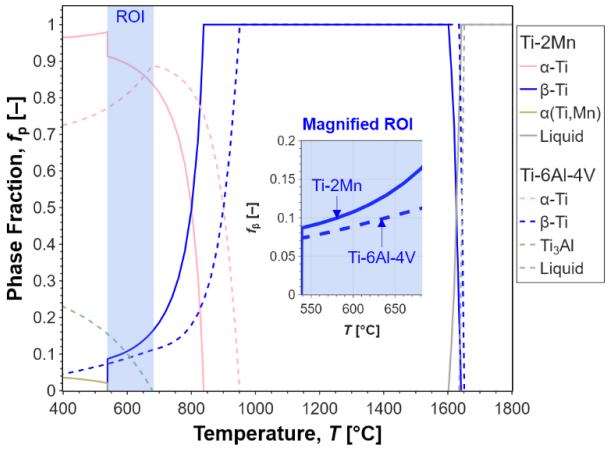


図 2.　CALPHAD を用いて推定した Ti-2Mn および Ti-6Al-4V(Ti64)の平衡相分率曲線

出発原料としてアトマイズ純 Ti 粉末（純度 99.89%，D_{10}=23.8 μm）と純 Mn 粉末（純度 99.9%，D_{50}=5.4 μm）からなる Ti-2Mn 混合粉末を準備した．上記の混合粉末をポリプロピレン容器に ZrO_2 ボールと共に封入し，内部の空気を Ar ガスに置換した．ロッキングミル装置にて 1 時間振動することで乾式混合処理を行った．得られた Ti-2Mn 混合粉末に関する SEM-EDS 分析結果を図 3 に示す．相対的に微細な Mn 粒子が純 Ti 粉末中に均一に分散しており，所定の出発原料の作製を確認した．

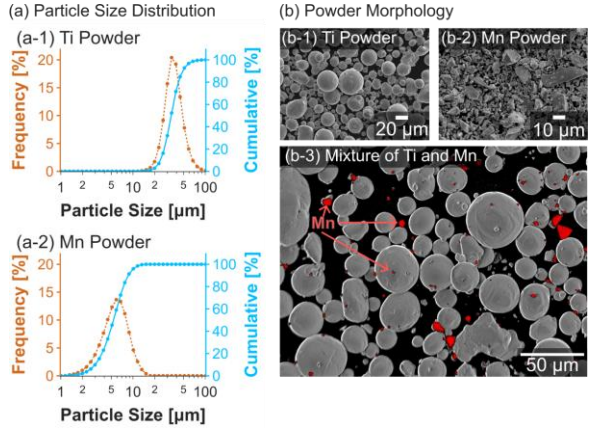


図 3.　LPBF Ti-2%Mn 用出発原料：(a)各粉末の粒度分布，(b)SEM-EDS 分析による混合粉末の外観と分散状態

前述の混合粉末を用いて LPBF 法により図 4 に模式的に示すような立方体試料(10×10×10 mm^3)を作製した．その際，チェス盤型走査パターン，レーザ出力(P = 200 W)，層厚さ(t = 20 μm)を一定とし，走査速度と走査間隔を変数として体積エネルギー密度 VED を 152-357 J/mm^3 の範囲で調整した．なお造形時の酸化を抑えるべく，造形チャンバーの空気をアルゴンガスによって酸素濃度が約 100 ppm になるまで置換した後に造形を実施した．

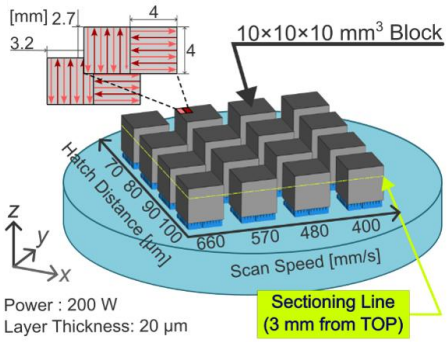


図 4.　本研究で作製した造形試料の模式図と走査条件

3．LPBF Ti-Mn 合金の結晶組織解析

3-1　Mn 成分の均質分布状態の定量評価

混合粉末を使用する際，添加成分の均一性の観点からも VED の妥当性評価が必要である．ここでは図 5(a)のように各試料に含まれる β 相安定化元素の分布を SEM-EDS で予備調査し，ZAF 法により定量化することで局所的な分布状態を評価した．分析値を統計学的に処理したところ，Ti-2Mn における Mn の分散状況は 152 J/mm^3 と 357 J/mm^3 の両条件下で Ti64 中の V の分散状況と同程度であった（同図(b)）．その際，各試料の Mn 濃度と V 濃度の最大値はいずれも約 11%であった．一方，既往研究では Ti-1%Fe 混合粉末から作製した試料の溶融・凝固前後で Fe 粒子の分散状態が保持され，特に VED が十分に高くはない条件では，局所濃度が最大 40%に達するほどの Fe

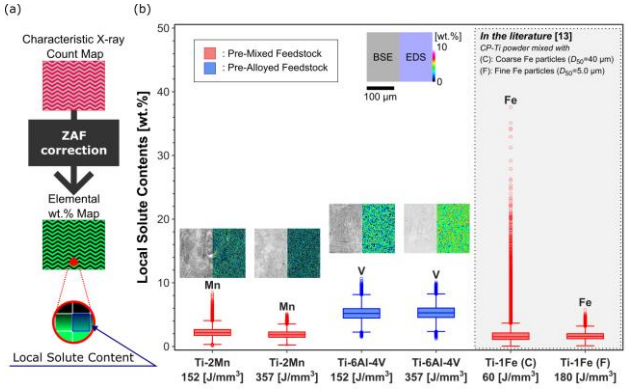


図 5.　β 安定化元素(Mn, V, Fe)の分布状態の解析結果 (a)ZAF 補正した局所溶質量の模式図 (b)局所溶質含有量の統計解析（各元素の BSE 画像と EDS カウントマップ）

成分の偏析が報告されている[3]．よって，Ti-2Mn 造形試料の作製に用いた VED の適用により混合粉末を原料とした場合でも顕著な元素偏析を抑制できることを確認した．ゆえに，本研究で実施する Ti-2Mn と Ti64 の比較において，混合粉末と合金粉末の違いによる元素分布状態への影響は限定的であると結論付けられる．

3･2　入熱量の増加による α’マルテンサイト分解の進行

VED の増加に伴う Ti-2Mn と Ti64 の造形まま試料における組織構造変化を理解すべく，図 6 に代表的な 4 水準の VED における各試料の反射電子組成像を示す．最小値(152 J/mm³)では，Ti-2Mn と Ti64 いずれも典型的なマルテンサイト α’相組織が観察された(a-1 と b-1)．特徴的なラス状結晶粒およびその粒界と双晶の存在によって識別される（マルテンサイト型組織と称する）．レーザ走査速度と走査間隔を 1 水準ずつ小さくし，VED 値を 195 J/mm³ まで上昇させた際，Ti-2Mn(a-2)では α’マルテンサイト組織の一部に β 粒が観察された．これは α’相から平衡 α+β 二相への分解の遷移過程を意味する（擬マルテンサイト型組織）[9]．一方の Ti64 には，擬マルテンサイト型組織は全く観察されず，195 J/mm³ (b-2)においてもマルテンサイト型組織が維持された．擬マルテンサイト型組織の発現には，より大きな VED が必要であり 260 J/mm³ の VED (b-3)を与えることで β 粒と双晶を含むラス状マルテンサイト α’粒が混在した組織の生成を確認した．最終的に最も高い VED(357 J/mm³)を付与することで Ti-2Mn と Ti64 の両者で平衡 α+β 二相組織を形成し，主に α 粒の間に β 粒がラメラ状に存在する分解型組織が得られた．

3･3　α’相のその場分解による β 相安定化元素の再分配

α’相のその場分解に起因する組織形態変化を示したが，無拡散変態生成物である α’マルテンサイトの平衡化を議論する上で，過飽和固溶状態にある β 相安定化元素がどのように α 相と β 相に分配されるかを理解する必要がある．そこで，TEM と APT によるナノスケール分析を活用して，β 相安定化元素の分布の可視化を試みた．図 7 に Ti-2Mn と Ti64 の TEM 分析結果を示す．いずれにおいても明視野像中に丸く図示した地点から複数の回折パターンが得られ，図示した制限視野内にて α 相と β 相の共存を確認した．そのうち，Ti-2Mn と Ti64 の β 相のそれぞれ 211 回折斑点と 002 回折斑点に着目すると，暗視野像において明るく示された幅 15-30 nm 程度の領域が β 相として同定された．同時に，β 相に隣接する幅 150-400 nm 程度の領域が α 相であることを確認した．そこで，より高精度で定量分析が可能な APT を用いて各試料(VED：357 J/mm³)における元素分布を詳細に調査した．図 8(a)の三次元再構築像には Mn 濃化領域が観察され，この領域は β 相とみなせる．また不純物元素である Fe も同様に濃化すると共に，僅かながら O や N の希薄化が認められた．これら元素分布の定量化にあたり，3 at.%Mn の等濃度面を作製し，これに対応するプロキシグラムを得た（同図 b, c）．Mn の濃度プロファイルが平坦になった地点に着目し，低

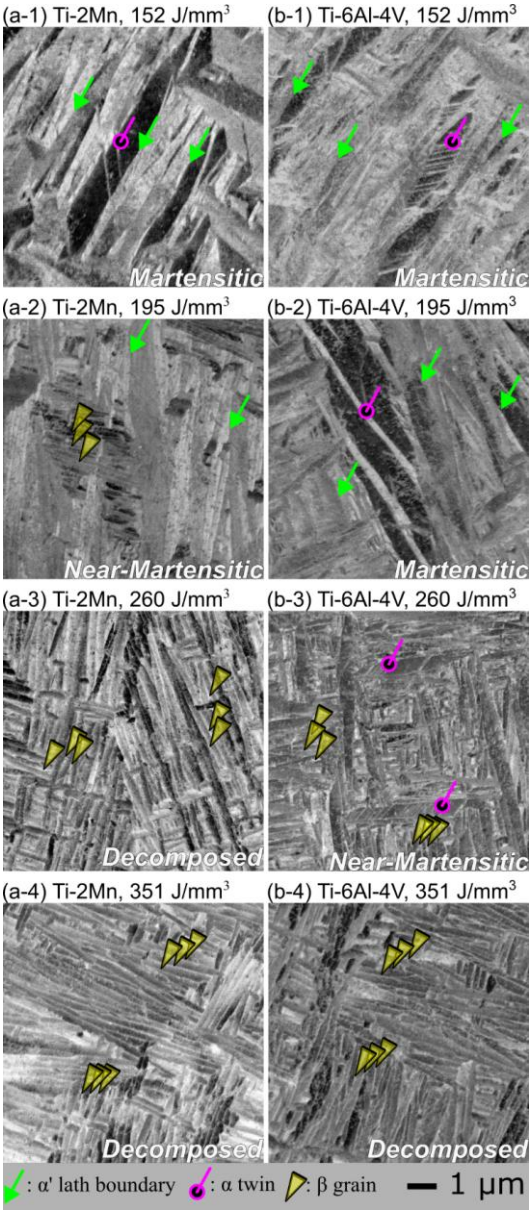


図 6.　各造形体試料の X-Y 断面での EBS 画像組織
(a) Ti-2Mn，(b) Ti64：(-1) 152 J/mm³(v = 660, h = 100), (-2) 195 J/mm³ (v = 570, h = 90), (-3) 260 J/mm³ (v = 480, h = 80), (-4) 357 J/mm³ (v = 400, h = 80)

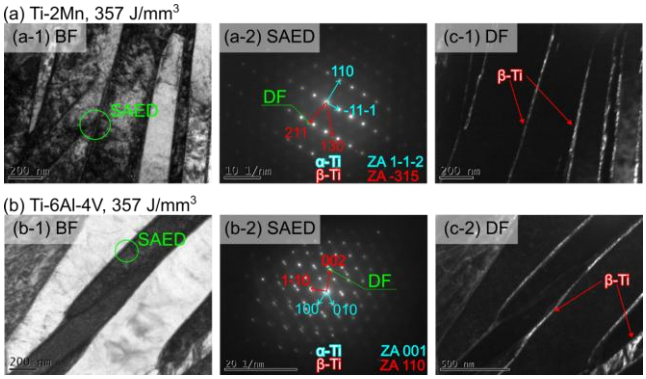


図 7.　VED=357 J/mm³で造形した(a)Ti-2Mn と(b)Ti64 試料の TEM 解析結果．(1)明視野(BF)像，(2)SAED パターン，(3)回折スポットに対応する同一領域の暗視野(DF)像

濃度と高濃度の場合をそれぞれ α 相と β 相と定義すると，α 相中の平均 Mn 濃度は 0.68 at%，β 相中の平均 Mn 濃度は 11.4 at.%であり，STEM-EDS によって得られた半定量分析結果にほぼ一致する結果となった．

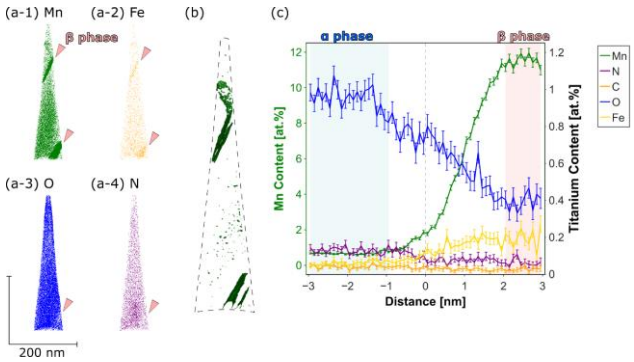


図 8.　Ti-2Mn(VED=357 J/mm³)試料の APT 解析．(a)解析対象の先端領域での(-1) Mn, (-2) Fe, (-3) O, (-4) N の 3D 再構成，(b) 3at.%Mn の等濃度面，(c)近接ヒストグラム

4．In-situ alloying による Ti-2Mn 合金の力学特性

α'相のその場分解が Ti-Mn 合金の力学特性に及ぼす影響を理解すべく，VED 値を 152 J/mm³ と 357 J/mm³ の 2 水準に設定して常温での引張強度特性を調査・比較した．図 9(a)に示す各試料の代表的な公称応力ひずみ線図から Ti-2Mn は Ti64 に比べて低強度ながら優れた延性を有することがわかった．

具体的には 152 J/mm³ で作製した Ti-2Mn の最大引張強さ UTS は平均で 928 MPa であり，これは同条件の Ti64 の同値よりも約 280 MPa 低い．VED=357 J/mm³ を用いた試料でも同様に Ti-2Mn の UTS が約 340 MPa 低い．Ti64 合金が高強度を示した要因の一つは Al 成分による α 相の固溶強化が考えられる．既往研究では LPBF-Ti64 における Al の固溶強化量を約 300 MPa と推定しており [8]，これは上述した Ti-2Mn と Ti64 の UTS の差分(280～340 Mpa)と同等の結果といえる．Ti-2Mn 合金は α 相の強化因子を欠いたことで Ti64 よりも強度が劣るため，構造用途の高強度 Ti 合金として位置付けることは難しいと捉えられる．しかしながら，LPBF 造形まま状態の CP-Ti 材と比較すると，Ti-2Mn の UTS は CP-Ti(UTS: 381 Mpa)の約 2.5 倍に達したことは注目に値する [10]．また，このような強度向上の反面，152 J/mm³ と 357 J/mm³ で作製した Ti-2Mn において破断伸びの平均値がそれぞれ 13.3%，14.3%に達しており 10%以上の高水準を維持した．10%という破断伸び値は AM プロセスにより作製した Ti64 の工業規格の下限値であり，LPBF-Ti 合金の延性評価において最も一般的な指標のひとつである [11]．したがって，この指標に従えば，Ti-2Mn の延性は高い信頼性を示す結果と評価できる．以上の調査結果により，混合粉末を出発原料とする LPBF Ti-2Mn 合金の強度は同条件で作製した Ti64 に及ばなかったものの，CP-Ti の約 2.5 倍の水準にあり，同時に十分な延性を有した．よって Ti-2Mn 組成は LPBF 法による構造部材の作製において有用な選択肢になり得るといえる．

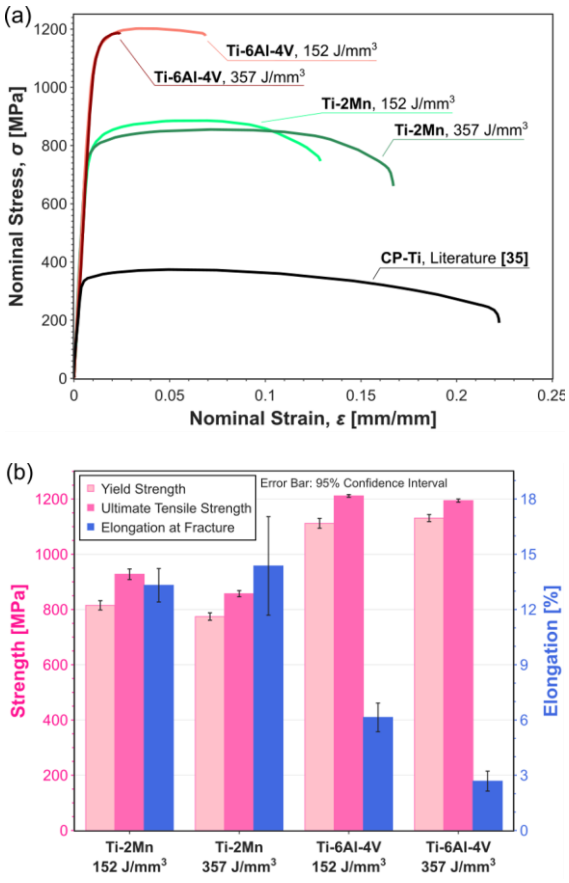


図 9.　Ti-2Mn と Ti64 の引張特性．(a)応力-ひずみ曲線(比較 CP-Ti)，(b)平均降伏強度，引張強さ，破断伸びの比較．

次に，図 9(b)により Ti-2Mn と Ti64 について VED 値と引張特性の相関性を考察した．いずれの合金においても強度(YS，UTS)は VED 値の変化に対して顕著な差異は確認できなかった．例えば，Ti-2Mn において VED 値が 152 J/mm³ と 357 J/mm³ に設定した際の UTS の差（約 8%）が最大であった．したがって，LPBF Ti-2Mn 合金の強度に対する α'相のその場分解挙動の影響は極めて限定的であり，これは Ti64 に関して行われた既往研究の結果と一致する結果である [9),12)]．一方，延性に着目すると，前述の通り Ti-2Mn の破断伸び値の平均は 13.3%(152 J/mm³)と 14.3%(357 J/mm³)であった．それぞれの試料はマルテンサイト型組織と分解型組織を呈したにもかかわらず，伸び値に顕著な差異がなく，ともに優れた延性を示した．他方，Ti64 の平均伸び値は 6.1%(152 J/mm³)と 2.7%(357 J/mm³)であり，VED の増加に伴う延性低下が認められた．前述の通り Ti64 における支配的な組織形態がそれぞれマルテンサイト型と擬マルテンサイト型であり，Ti-2Mn と比較して α'相の分解挙動の進行度合いが異なる．擬マルテンサイト型組織の発現によって顕著に延性が低下した点，

そしてマルテンサイト型組織と分解型組織が同程度の延性を示した点は，Zafari らの報告に一致する[9]．この報告では，完全な α’相組織と完全な α+β 二相組織を有する 2 種類の LPBF-Ti64 の引張試験における破断伸びがそれぞれ約 15%と約 12%であり同等かつ十分な延性を呈した．しかし, 部分的に α’相が分解した擬マルテンサイト型組織では伸び値は 6%以下まで減少した．Zafari らは擬マルテンサイト型組織におけるこの顕著な延性低下の要因として，部分的な分解によって疎らに析出した薄いラス状 β 粒周辺において, ひずみの局在化が生じた可能性を提唱している．本研究で低い延性を呈した Ti64(357 J/mm^3)も Zafari らの結果と同様, α’相が部分的に分解して β 相が僅かに形成したことから, 上述した Ti64(357 J/mm^3)における延性低下にも同様の局所応力集中機構が関与したと考えられる．

５．結論

本研究では，Ti 粉末と Mn 粒子からなる混合原料を準備し, LPBF 法を用いて Ti-Mn 合金を作製する際, in-situ alloying により脆性な α’マルテンサイト相の生成を抑制できることを実証した．具体的には，α’相のその場分解による α+β 二相組織形成に関して，Ti-2Mn 合金では VED の増加に伴う LPBF 過程での α’相のその場分解現象の進行が明瞭に観察され, その支配的な組織形態はマルテンサイト型から擬マルテンサイト型を経て分解型へと遷移した．つまり，VED 値を適正範囲に管理することで目標とする α+β 平衡二相組織が得られることを明らかにした．他方，Ti64 はほぼ全ての条件において，支配的な組織としてマルテンサイト型を呈しており，最も高い VED 値を適用した場合でも擬マルテンサイト型が優位となった. 力学特性を調査した結果，Ti-2Mn と Ti64 のいずれにおいても α’マルテンサイト分解の進行はその引張強度にほとんど影響を与えなかった．Ti-2Mn ではマルテンサイト型と分解型が支配的な組織形態であった場合, それらの破断伸び値の平均が 13.3%(152 J/mm^3)と 14.3%(357 J/mm^3)と，いずれも同等に優れた延性を示した．他方，Ti64 の伸び値の平均は 6.1%(152 J/mm^3)および 2.7%(357 J/mm^3)であり，支配的な組織形態がマルテンサイト型から擬マルテンサイト型へと遷移したことによる延性低下を示した．なお，Ti-2Mn は Ti64 よりも低強度であったものの, 造形まま状態の CP-Ti と比較して約 2.5 倍の強度を示しており, 構造材料として有望な力学特性を有することが確認された．これらの成果を総括すると，α’ マルテンサイト分解過程を, 無拡散変態生成物である α’マルテンサイトから平衡 α+β 相への β 相安定化元素の再分配プロセスとして捉えたとき，Ti-2Mn は Ti64 よりも小さい VED 値によって元素分布の平衡化が達成され，α’相のその場分解が促進され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 2024 年度一般研究開発助成(AF-2024210-B2)を賜わりました．ここに深く感謝申し上げます．

参考文献

1) J. Umeda, T. Tanaka, T. Teramae, S. Kariya, J. Fujita, H. Nishikawa, Y. Shibutani, J. Shen, K. Kondoh, Mater. Sci. Eng. A 803 (2021) 140708.
2) T. Teramae, A. Issariyapat, A. Bahador, J. Umeda, K. Kondoh, Mater. Design 256 (2025) 114278.
3) J. Huang, A. Issariyapat, S. Kariya, J. Umeda, K. Kondoh, Addit. Manuf. 105 (2025) 104788.
4) S. Usha Rani, D. Kesavan, M. Kamaraj, J Alloys Compds 960 (2023) 170575.
5) J. Haubrich, J. Gussone, P. Barriobero-Vila, P. Kürnsteiner, E.A. Jägle, D. Raabe, N. Schell, G. Requena, Acta Mater. 167 (2019) 136-148.
6) H. Nakajima, M. Koiwa, S. Ono, Scripta Metall. 17 (1983) 1431-1434.
7) Y. Nakamura, H. Nakajima, S. Ishioka, M. Koiwa, Acta Metall. 36 (1988) 2787-2795.
8) A.U. Khan, P. Brož, M. Premović, J. Pavlů, J. Vřeštál, X. Yan, D. Maccio, G. Giester, P. Rogl, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 23326-23339.
9) A. Zafari, M.R. Barati, K. Xia, Mater. Sci. Eng. A 744 (2019) 445-455.
10) E. Ichikawa, K. Shitara, J. Umeda, S. Li, B. Chen, K. Kondoh, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 68 (2021) 67-75.
11) W. Xu, E.W. Lui, A. Pateras, M. Qian, M. Brandt, Acta Materialia 125 (2017) 390-400.
12) J. Zhang, Y. Liu, G. Sha, S. Jin, Z. Hou, M. Bayat, N. Yang, Q. Tan, Y. Yin, S. Liu, J.H. Hattel, M. Dargusch, X. Huang, M.-X. Zhang, Nat. Commun 13 (2022) 4660.