金属堆積造形によるチタン合金の改質技術に関する調査研究

平石　誠*　須藤　貴裕*　永井　智裕**　樋口　智***　田辺　寛*

Modification Technique of Titanium Alloys Using Metal Deposition Additive Manufacturing

HIRAISHI Makoto*, SUTOH Takahiro*, NAGAI Tomohiro**, HIGUCHI Satoru*** and TANABE Hiroshi*

1. 緒　　言

金属 AM(Additive Manufacturing)は，従来の切削加工や塑性加工に次ぐ新しい加工技術として注目され，海外に比べ応用が遅れているとされる国内においても学協会が設立されるなど普及に向けた取組が活発化している。

金属 AM には様々な方式が提案されており，それぞれに特徴があるが，指向性エネルギー堆積(DED)方式による金属堆積造形は，既存の部材に異種材料を付加できることが一つの特徴であり，当所でもいくつかの製品への適用を試みてきた。異種材料の堆積造形においては堆積層が基材による希釈を受けないよう，基材の溶融を抑えた堆積条件とするのが一般的である。しかし，むしろ積極的に基材を溶融させ供給材料との合金化を図ることにより，局部的に材料特性を変化させたり，傾斜組成構造を持たせたりすることが可能となり，DED 方式金属堆積造形の適用範囲を拡げられる可能性がある。

そこで本研究では，Ti 合金の耐摩耗性の向上を課題として取り上げ，技術や研究の動向を調査するとともに，金属堆積造形による合金化層についての特性評価並びに造形に係る知見の蓄積を目的に実証試験を行った。

2. 現状技術の調査

Ti 合金の耐摩耗性の向上を目的として実施された研究について文献調査した。Ti 合金中に TiC 粒子を複合化することを意図した報告がいくつかあり[1),2),3)]，分散した TiC 粒子により凝着やアブレシブ摩耗が抑制されるとしている。また，生地を β-Ti 合金にすることにより，耐摩耗性はさらに向上するとされている[2),3)]。理由として，β-Ti 合金は α-Ti 合金よりも摺動性がよいため，あるいは，生地の延性や靭性が向上し粒子の保持力が高まるためとされている。また，生体用 β-Ti 合金の耐摩耗性を α+β 合金である Ti-6Al-4V と比較検討した研究では，大気中では β-Ti 合金の方が優れていることを報告している[4)]。

3. 改質実験

3.1 装置及び実験方法

実験には 2kW ファイバーレーザ DED 方式金属堆積造形装置（ニデックマシンツール(株)製 LAMDA 200）を用いた。本装置では，基材表面にレーザ光を照射してできた溶融池に粉末を投入し，レーザ光を走査することによりビードを形成する。改質層は，レーザの照射位置を一定間隔でずらしながらビードを面状に配置した後，投入した粉末の拡散を促すためレーザ加熱によりビードを再溶融して作製した。粉末送給ガスおよび高温部を大気から遮蔽するシールドガスには Ar を用いた。

3.2 供試材

投入添加する粉末には，炭化物粒子分散層の形成を企図して Cr_3C_2 粉末（粒径 45～90μm）お

* 研究開発センター
** 下越技術支援センター
*** (公財)にいがた産業創造機構

表 1　添加材料と基材の組合せ

基材	添加材料	本報での名称
64Ti	Cr_3C_2	Ti+Cr_3C_2
	WC	Ti+WC
cpTi	Mo	Ti+Mo

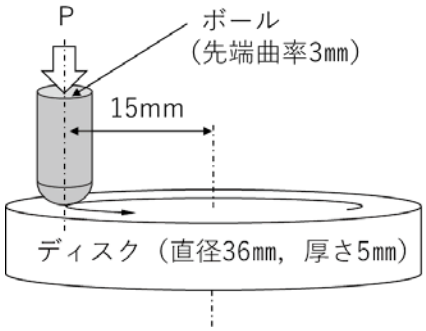


図 1　摩耗試験

よび WC 粉末（粒径 53～150μm）を用いた。また，β 合金化を目的に Mo 粉末（粒径 45～150 μm）を用いた。粒径分布は粉末供給装置の仕様に合わせたものである。基材は Ti-6Al-4V 合金（以下，64Ti）および工業用純 Ti（以下，cpTi）とした。粉末と基材の組合せおよび本報での名称を表 1 に示す。

3.3　摩耗試験

改質層の耐摩耗性を評価するため，図 1 に示すボールオンディスク式摩耗試験を行った。押付荷重 P：2N，摩擦速度：100mm/s，摩擦距離：100m とし，乾式で試験した。

改質層は，ディスクの外周から中心に向けて螺旋状にビードを引き，面状に形成した後，研磨により鏡面に仕上げた。相手材となるボールには 64Ti，Co-Cr（F1537 Alloy1）合金および SUS440C（硬さ：HRC62）を用いた。

3.4　実験結果と考察

3.4.1　改質層の組織

3.4.1.1　炭化物粒子分散層

炭化物粒子分散層 Ti+Cr_3C_2 の断面を図 2 に示す。図 3(a)は図 2 を拡大して観察した反射電子

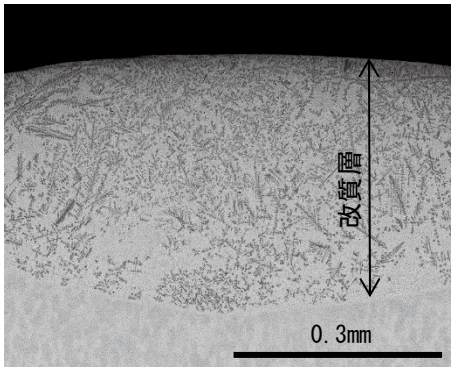
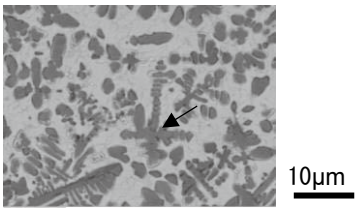
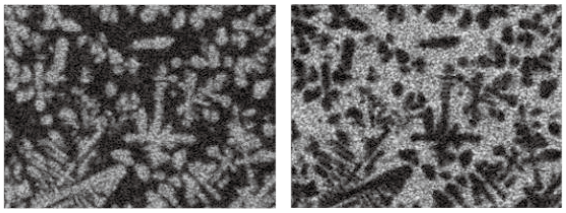


図 2　Ti+Cr_3C_2 の断面



(a) 反射電子像



(b) Ti の分布　　(c) Cr の分布

図 3 Ti+Cr_3C_2 の断面組織

像，図 3(b)，(c)は同じ視野について EDS により面分析した結果（白いほど濃度が高いことを示している）である。図 3(a)に矢印で示した濃いグレーの樹枝状晶には，Ti が多く検出され，その周囲の淡いグレーの領域には Cr が多く分布していた。また，樹枝状晶には，周囲に比べて炭素も多く分布していた。これらのことから，投入した炭化物は基材の Ti と反応したことが推察される。

改質層を X 線回折にて評価した結果を図 4 に示す。図の上段に改質層 Ti+WC，中段に改質層 Ti+Cr_3C_2 の回折パターン，下段には炭化物 TiC，Cr_3C_2，WC の回折ピーク位置を示している。いずれの改質層も β-Ti と TiC の回折パターンを示し，Cr_3C_2，WC のピークは認められなかった。これらの炭化物は，溶融 Ti と以下のように反応し，TiC を形成したと考えられる。

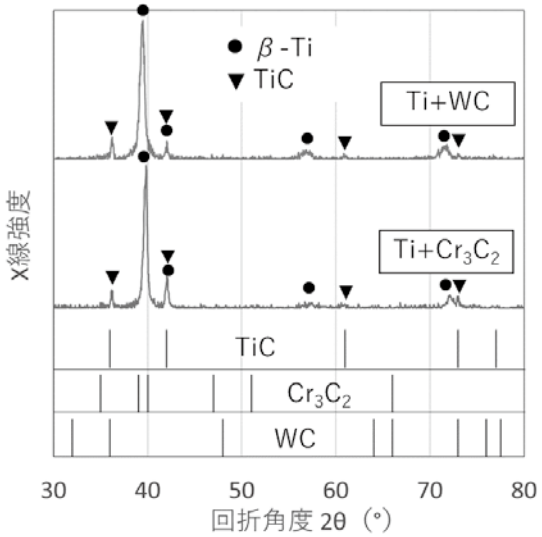


図 4　炭化物粒子分散層の X 線回折パターン

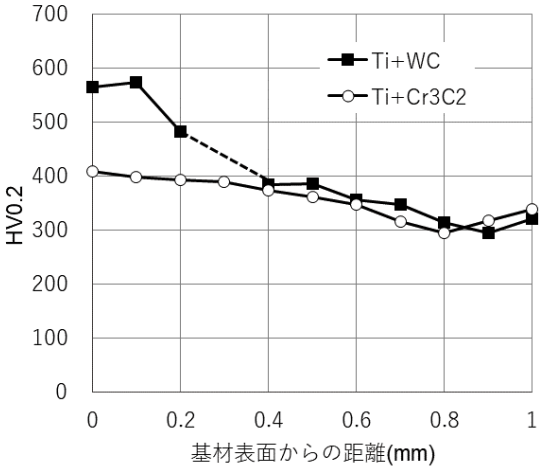


図 5　炭化物粒子分散層の硬さ分布

Cr_3C_2＋2Ti → 2TiC＋3Cr

WC＋Ti → TiC＋W

図 5 に改質層の硬さ試験結果を示す。グラフの横軸は基材表面からの深さである。Ti＋WC の破線は，残留した WC 粒子があったため測定できなかった個所である。表面付近では，Ti+Cr_3C_2 では 410HV，Ti＋WC では 570HV 程度の硬さが得られた。

3.4.1.2　Mo 添加による β 合金化層

Mo の添加にあたっては，レーザ出力を増減することにより溶融池の大きさを変化させ，Mo の平均濃度が 17mass%と 32 mass%となる合金化層を作製した。

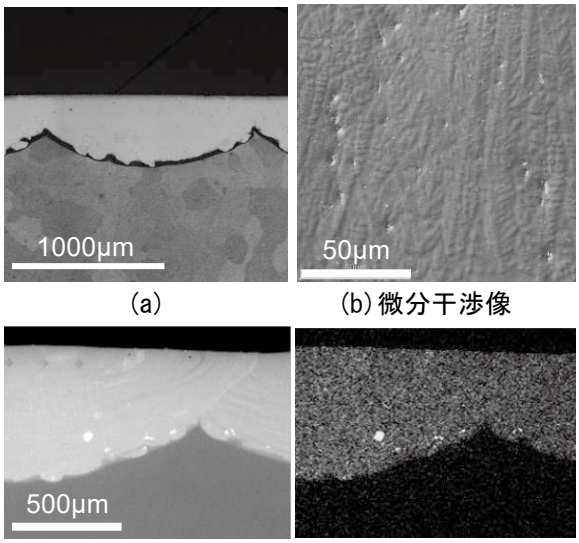


図 6　Ti+17Mo の断面

17mass%Mo の改質層（以下，Ti+17Mo）の断面の光学顕微鏡観察像を図 6(a)，(b)に示す。Ti-Mo 合金は塩酸，硫酸，フッ酸，リン酸等の還元性酸雰囲気での耐食性が高く [5]，クロル試薬（3%フッ酸＋5%硝酸水溶液）でもエッチングされなかったため，微分干渉フィルタを用いて観察した。図 6(b)から，微細な樹枝状晶が形成されていることがわかる。図 6(c)は断面の反射電子像，図 6(d)は EDS による面分析結果である。改質層の底部に未溶融の粒子が観察されるが，Mo は概ね均一に分散していた。

Mo 添加により β-Ti 合金になっていることを確かめるため，X 線回折による評価を行った。図 7 に示すように，Ti+17Mo，Ti+32Mo のいずれも β-Ti 合金の特徴的な回折パターンを示すことが分かった。

また，β-Ti 合金は，溶体化処理後のヤング率が α-Ti 合金に比べ低いこと，時効処理により硬さ，引張強さが高くなることが知られていることから，これらについて調べた。

ヤング率はナノインデンタを用いて評価した。ただし，ナノインデンタにより求めたヤング率 E_n と引張試験により求めたヤング率 E_t は異なる値を示すことが多い。そこで，E_t が既知の各種

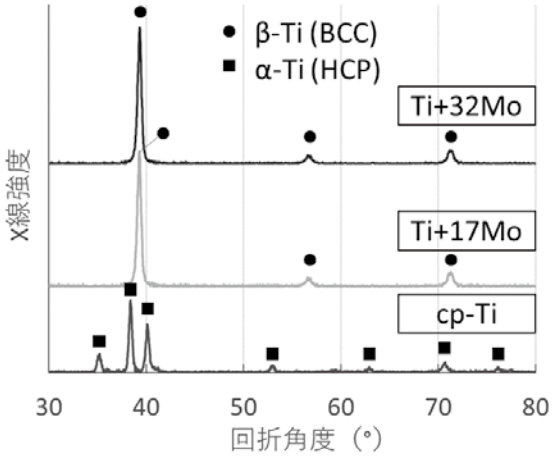


図 7　Ti+17Mo の X 線回折パターン

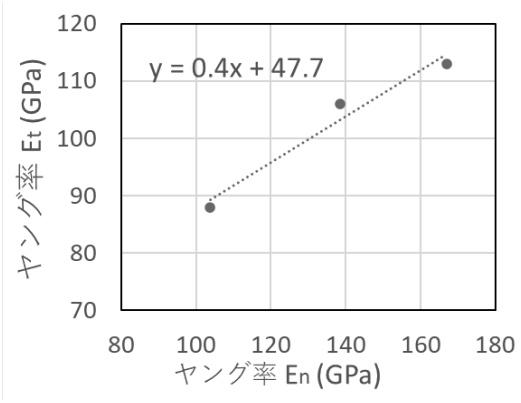


図 8　ヤング率 Et と En の関係

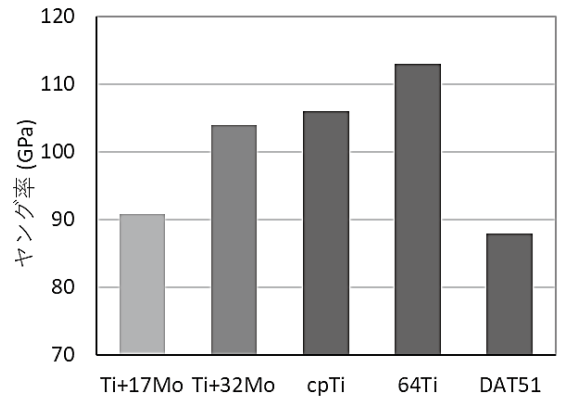


図 9　Ti+Mo 改質層のヤング率

Ti 合金の E_n を測定した結果のグラフ（図 8）から直線補完して得られた関係式

$E_t = 0.4\,E_n + 47.7$

を用いて換算した。結果を図 9 に示す。Ti+Mo 改質層は Mo を添加したままの状態（熱処理はしていない）である。Ti+17Mo のヤング率は市販の β-Ti 合金 DAT51 と同等の低いヤング率を示した。一方，Ti+32Mo の場合は cpTi と同程度であった。

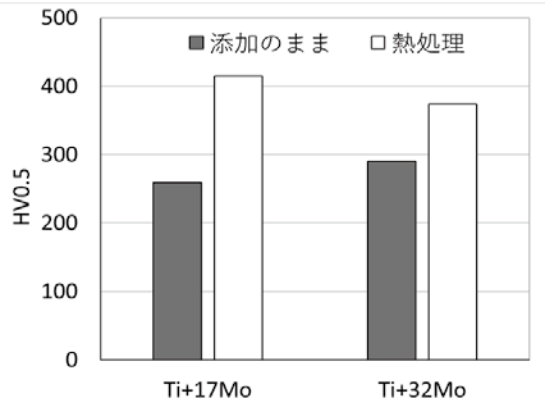


図 10　Ti+Mo 改質層の硬さ

熱処理が硬さに及ぼす影響を調べた結果を図 10 に示す。熱処理条件は以下のとおりである。

・溶体化処理：735℃×60min

・時効処理：300℃×500min + 425℃×200min

Mo を添加することにより固溶強化され，硬さは上昇した（cpTi 基材の硬さは 139 HV）。そして，熱処理によりさらに硬さは高くなり，Ti+17Mo は 414HV，Ti+32Mo では 373HV が得られた。熱処理による硬さの増加幅は Ti+17Mo の方が大きかった。

以上のように，Ti+Mo 改質層は機械的特性の面からも β-Ti 合金の特徴を有していることがわかった。

3.4.2　改質層の耐摩耗性

摩耗試験結果として改質層の摩耗量を評価した結果を図 11 に示す。比較のため 64Ti ディスクの耐摩耗性も評価した。64Ti ディスクと比較して，改質層 Ti+WC，Ti+17Mo では 64Ti ボール，Co-Cr ボールに対しての耐摩耗性の改善が認められた。一方，Ti+Cr_3C_2 では全てのボール材に対して多くの摩耗を生じた。

摩耗の様子を調べるため摩耗痕を白色干渉計で観察した。例として Co-Cr ボールを用いたときの摩耗痕を図 12 に示す。突起状の部分は凝着を生じたことを示しており，Ti+Cr_3C_2 では激しい凝着（シビア摩耗）を生じたために摩耗量が

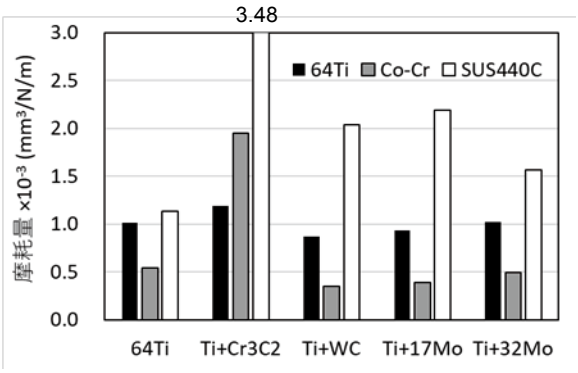


図 11　改質層の摩耗量

多くなったと考えられる。

図 13 にはボール側の摩耗量を評価した結果を示す。64Ti ディスクと比較すると，いずれの改質層もボールを多く摩耗させた。ボール材の中で最も硬さの低い 64Ti ボールの摩耗が多くなるのは理解しやすいが，Ti+Mo 改質層に対して特に摩耗量が増えるのは今後の検討を要する。Co-Cr ボールの摩耗も多く，図 11 において改質層の耐摩耗性に改善が見られたは，相手材への攻撃性を増したことによるものと考えられる。

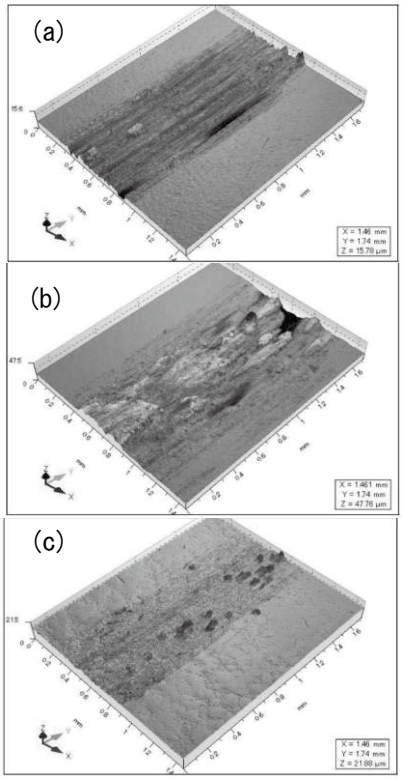
4. 結　　言

(1) Ti 合金の耐摩耗性向上に関する現状技術を調査した結果，炭化物粒子の分散や生地の β 合金化に効果があるとする報告がなされていた。

(2) Ti 合金への炭化物粒子の分散を試みた。炭化物 Cr_3C_2 および WC は溶融 Ti 中で微細に分散した。一部は Ti と反応して TiC になったと考えられる。

(3) Ti 合金に Mo を添加し β-Ti 合金を得た。純 Ti に比べヤング率が低いこと，熱処理により硬化することを確認した。また，フッ酸に対し耐食性を示した。

(4) 乾式のボールオンディスク摩耗試験において，WC および Mo を添加した層は 64Ti 合金や Co-Cr 合金との摩擦において耐摩耗性が改善された。一方，摩擦相手材の摩耗量は大きくなった。



(a) 64Ti ディスク，(b) Ti+Cr_3C_2，(c) Ti+WC

図 12　Co-Cr ボールによる摩耗痕の様子

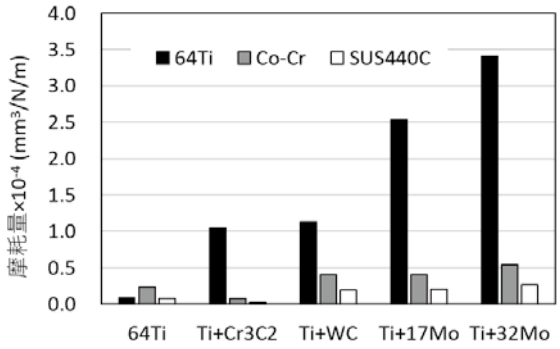


図 13　ボール材の摩耗量

参考文献

1) 戸円和博, 小宮良樹, 出井裕, “Ti 基複合材の耐摩耗性に及ぼす強化材と母材の影響”, 平成 28 年度 日本大学理工学部 学術講演会予稿集, 2016, pp.768-769.

2) 渡部直也, 輪嶋善彦, 徳根敏生, 他, “レーザー表面改質によるチタン合金の耐摩耗性表面の研究”, HONDA R&D Technical Review, vol.3, 1991, pp.208-216.

3) 高橋渉, 岡田稔, 志田善明, 他, “炭化物分散耐摩

耗チタン合金の開発”, まてりあ, vol.34, no.5, 1995, pp.620-622.
4) 赤堀俊和, 新家光雄, 渡邉学, “生体用 β 型 Ti-Nb-Ta-Zr 系合金の大気および疑似生体内環境中における摩擦摩耗特性に及ぼす熱処理および荷重の影響”, 日本金属学会誌, vol.71, no.4, 2007, pp.407-414.
5) 石井満男, 金子道郎, 小田高士, “防食材料としてのチタン及びその合金”, 新日鉄技報, no.377, 2002, pp.45-50.