

平成 30 年 8 月 24 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03892

研究課題名(和文) 三次元プリンター製チタン合金の先進型複合処理法の確立

研究課題名(英文) Establishment of advanced hybrid treatment for titanium alloy produced by three-dimensional printer

研究代表者

森田 辰郎 (Tatsuro, Morita)

京都工芸繊維大学・機械工学系・教授

研究者番号：90239658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、三次元プリンター製チタン合金(Ti-6Al-4V)を対象材料として、プラズマ窒化、短時間熱処理および微粒子衝突処理から構成される複合処理の効果について学術的知見を蓄積した。その結果、三次元プリンター製チタン合金の疲労強度を展伸材と同水準まで改善し、同時に耐摩耗性を顕著に改善することに成功した。また、短時間熱処理により三次元プリンター製チタン合金の延性および疲労強度を展伸材と同水準まで改善することに成功した。

研究成果の概要(英文)：This study was conducted to comprehensively accumulate scientific knowledge concerning the effect of the advanced hybrid treatment composed of plasma nitriding, short-time heat treatment and fine-particle bombarding on additive-manufactured titanium alloy. The results showed that the hybrid treatment improved the fatigue strength of the additive-manufactured titanium alloy to the same level of its wrought material. At the same time, the wear resistance was greatly improved. Moreover, it was shown that the short-time heat treatment was markedly effective to improve the fatigue strength of the additive-manufactured titanium alloy as well as its ductility.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：三次元プリンター 粒子衝突処理 チタン合金 SLM 複合表面処理 複合処理 プラズマ硬化処理 短時間熱処理 微

1. 研究開始当初の背景

近年、三次元プリンターによる金属造形技術が世界的に注目されている。この技術を用いれば、三次元データから金型なしで直接、製品を成形できるため、高付加価値単品製品や試作品の製造が容易になる。また、従来困難であった精緻な三次元造形が可能となることから、カスタマイズドインプラントの実用化や複雑形状を有する航空宇宙関連部品の高性能化および軽量化が期待されている。

一般に、三次元プリンター製チタン合金(以後 3D 材)は、従来材(展伸材)と同等の性能を有すると考えられている。しかし、実際には、3D 材には解決すべき重要な問題が2点ある。第1の問題は、3D 材の微視組織が不可避免的に針状組織となるため、延性が従来材を大幅に下回る点である。外科インプラント用チタン合金には、JIS 規格 T7401-2 により伸び 10 %が必要とされているが、3D 材はこの規格を十分に満足しておらず、現状ではインプラントへの応用は困難である。第2の問題は、3D 材の疲労強度が従来材よりも顕著に低い点である。すなわち、3D 材の疲労強度(430 MPa)は従来材の疲労強度(620 MPa)の69%に留まっており、長期耐久性に疑問が残る。その他、3D 材は従来材と同様、耐摩耗性に劣るというチタン固有の問題を有している。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究は三次元プリンター製チタン合金(Ti-6Al-4V 合金)を対象材料として、プラズマ窒化および微粒子衝突処理による表面改質と本申請者が開発した短時間熱処理の複合化について学術的知見を蓄積し、先進型複合処理の確立を目指した。これにより、医療用カスタマイズドインプラントの実用化や航空宇宙関連部品の高性能化、軽量化に寄与する基盤技術を社会へ提供しようと考えた。

上記の複合処理は、各処理をパーツと見なして複合化することにより、用途に応じて必要な強度、延性および機能性を付与する点に特徴がある。研究期間には、三次元プリンター製チタン合金の基本特性に及ぼす短時間熱処理の効果を系統的に調べた後、複合表面処理および複合処理により機械的性質、疲労強度および耐摩耗性の総合的改善を試みた。

3. 研究の方法

(1) 短時間熱処理

Ti-6Al-4V 合金製粉末(粒径 50 μm)を用いて、SLM(selective laser melting)法により直径 14 mm、長さ 90 mm の元材を作製した。この丸棒を各種試験片形状に機械加工後、表1に示す条件で短時間熱処理を施した。以降、供試材を同表に示す略称を用いて表記する。なお、試験前には試験部をエメリ研磨およびバフ研磨により鏡面に仕上げた。

微視組織はEBSD(electron back-scattered

diffraction)分析により調べた。機械的性質は、引張試験を室温、大気中で行うことにより調べた(試験片 JIS Z 2241, No. 14)。硬さはマイクロビッカース硬さ計を用いて、試験力 2.94 N の下で測定した。

疲労試験は応力比 R = -1、繰返し速度 25 Hz、室温、大気中の条件で行い(試験片 JIS Z 2274, No. 2)、疲労き裂の発生部を破面上で走査型電子顕微鏡により観察した。その際、適切な熱処理条件を見出すため、表1に示す全材料について同一応力水準で疲労寿命の比較を行い、有意差が認められた2条件で短時間熱処理を施した材料の S-N 曲線を、UN 材および W 材の S-N 曲線とともに取得した。また、試験部表面において X 線残留応力測定を行った。

表1 短時間熱処理の条件と略称

	1st step treatment	2nd step treatment
UN	-	-
ST900	900°C, 60 s, WQ	-
ST950	950°C, 60 s, WQ	-
ST1025	1025°C, 60 s, WQ	-
UNA	-	550°C, 40 s, AC
STA900	900°C, 60 s, WQ	550°C, 40 s, AC
STA950	950°C, 60 s, WQ	550°C, 40 s, AC
STA1025	1025°C, 60 s, WQ	550°C, 40 s, AC

WQ: water quenching, AC: air cooling

(2) 複合表面処理および複合処理

上記の UN 材を各種試験片形状に機械加工し、試験部をエメリ研磨およびバフ研磨により鏡面に仕上げた。その後、プラズマ窒化、短時間熱処理および微粒子衝突処理(FPB, fine-particle bombarding)を施した。図1に、各処理の組合せおよび略称を示す。

プラズマ窒化は 750°C、14.4 ks の条件で施した。短時間熱処理は、疲労強度の改善率が高かった STA1025 の条件(表1)で施した。FPB 処理は3段階から構成され、各段階は(a) SiC 微粒子による化合物層の除去、(b) ハイス鋼微粒子による本処理、(c) SiO₂ 微粒子による表面粗さの低減、を目的としてそれぞれ施された。

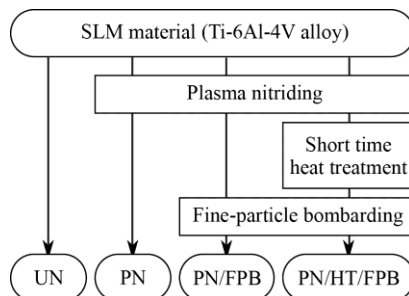


図1 各処理の組合せおよび略称

各材の EBSD 分析, 引張試験, 疲労試験, 破面観察および残留応力測定は, 前記 (1) で説明した方法により実施した. 硬さ分布は, マイクロピッカース硬さ計を用いて試験片の断面上で測定した. X線回折は, CuK α 線を使用して回折角 30~45° の範囲で行った. 耐摩耗性はボールオンディスク型試験機を用いて調べた. その際, 相手材にはアルミナ球 (直径 4.8 mm) を用いた. 試験条件は試験力 2.94 N, 回転直径 3 mm, しゅう動速度 40 mm/s, 無潤滑, 室温, 大気中とした. 試験はしゅう動距離 100 m で終了し, その後, 摩耗痕を観察した.

4. 研究成果

(1) 短時間熱処理

①微視組織 図 2 に, UN 材および第 1 段階処理材 (ST 材) と, それらに第 2 段階処理を施した材料 (UNA 材, STA 材) について, EBSD 分析により調べた微視組織をまとめて示す. 同図には, 比較材である W 材の結果を併せて示してある.

UN 材には, 積層方向へ伸びる幅数十 μm の柱状組織が観察された. SLM 法により造形された Ti-6Al-4V 合金では, レーザ照射時に液相となった領域に向かって, すでに凝固した下部の結晶からエピタキシャル成長が生じるため, このような柱状組織が形成されることが知られている. UN 材の柱状組織の内部は, 針状 α' マルテンサイト相と, その隙間を埋めるように存在する黒色の領域から構成されていた. この黒色領域は EBSD 分析データが得られなかった領域であり, 造形時に残存した準安定な残留 β 相であると考えられる.

ST 材の組織形態は, 処理温度によって異なっていた. β 変態点 (998°C) 未満の温度で熱処理を行った ST900 材および ST950 材では柱状組織は維持されたが, α' 相は安定な α 相へ変化した. 加熱時の β 相の体積率は加熱温度が上昇すると増加し, 同相内の組織は急冷時に α' 相と残留 β 相となる. そのため, 加熱時に β 相であった領域 (黒色領域) は ST900 材よりも ST950 材で大であり, また同領域内には極微細な α' 相が認められた.

一方, β 変態点を超える温度で熱処理を行った ST1025 材では, 加熱時に組織が全て β 相となるため, UN 材で認められた柱状組織は等軸状に近づいた. ただし, その内部組織は UN 材と同様, 針状 α' 相および残留 β 相から構成されていた.

UN 材および ST 材に第 2 段階処理を施した材料 (UNA 材, STA 材) では, 処理前よりも α 相の体積率が増加した. このことは, 第 2 段階処理にともない, 残留 β 相内に微細な α 相が析出したためである.

②機械的性質 表 2 に, 各材の機械的性質および硬さをまとめて示す. この表から理解されるように, 微細な α' 相の形成に起因して, UN 材の静的強度 (降伏強度, 引張強度) および硬さは高く, W 材の値を大きく上回った.

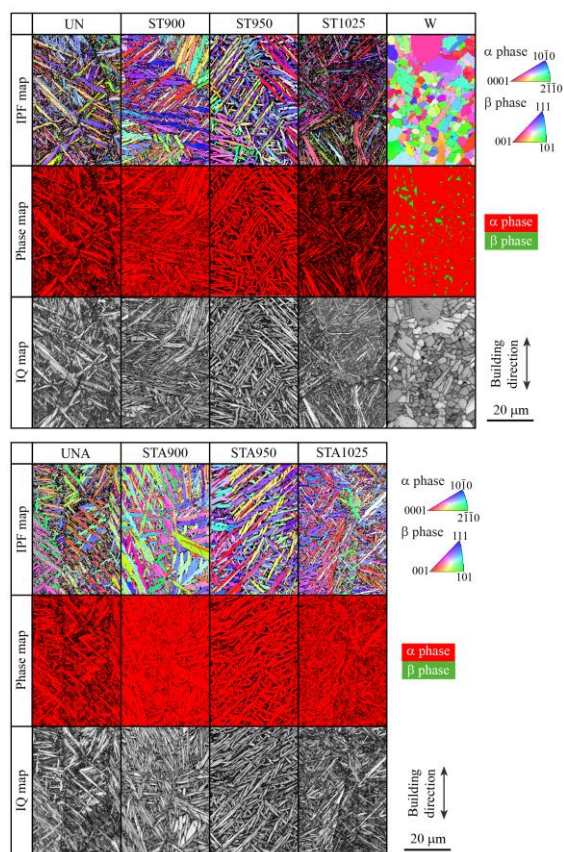


図 2 短時間熱処理材, UN 材および W 材の微視組織

表 2 機械的性質および硬さ (熱処理材関連)

	Young's modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Micro-Vickers hardness (Hv)
UN	114	1010	1270	9.1	46	390
ST900	90	794	1115	13.2	55	333
ST950	96	823	1148	10.6	43	368
ST1025	110	949	1258	7.8	43	375
UNA	116	1217	1349	7.7	29	393
STA900	122	1102	1228	10.5	47	370
STA950	130	1069	1225	7.9	34	380
STA1025	121	1139	1318	7.7	29	397
W	105	981	1032	12.0	47	322

その一方で, UN 材の伸びは W 材よりも低い値となった.

ST900 材および ST950 材では, 第 1 段階処理により α' 相が安定な α 相に変化したため, 静的強度は UN 材よりも低くなったが, 延性 (伸び, 断面収縮率) は高くなった. 特に, ST900 材の延性値は W 材のそれを上回った. ST1025 材の静的強度は, 急冷時に旧 β 相中に針状の α' 相が形成されたため, ST900 材および ST950 材よりも高くなった一方で, 延性値は低い値となった. ST 材で特徴的な点は, 引張強度に対する降伏強度の比が W 材に比べて低いことである. これは, 引張試験時に低い応力水準から ST 材中の残留 β 相にひずみ誘

起変態が発生するためである。

UN 材および ST 材の破面には、ディンプルが観察され、延性的な様相が認められた一方で、造形欠陥に由来する多数の穴が認められた。前述のように、UN 材および ST 材の延性値は組織に依存するが、上記の観察結果は造形欠陥の存在もまた、延性値を低下させる原因であることを示唆した。

UN 材と UNA 材あるいは ST 材と STA 材との間で比較すれば、第 2 段階処理にともない静的強度および硬さは顕著に改善されるものの、延性値は低下することがわかる。このような静的強度や硬さの上昇および延性値の低下は、残留 β 相内に微細な α 相が析出し、すべり抵抗が上昇したためである。したがって、静的強度の上昇幅は残留 β 相の体積率が高い UN 材や STA1025 材で大きくなった。

③疲労特性 予備実験に基づいて、疲労寿命の改善が顕著であった ST1025 および STA1025 を適切な処理条件として選択し、両処理を施した材料の S-N 曲線を取得した。図 3 に、それらの S-N 曲線を、UN 材および W 材の S-N 曲線とともに示す。図 4 には、各材の疲労破面を示す。

UN 材は高い静的強度を有するにもかかわらず、その疲労強度は W 材よりも著しく低かった (図 3)。UN 材における疲労き裂の発生起点が造形欠陥であったことから (図 4)、UN 材の疲労強度が低い主な原因は、造形欠陥の形成にあると言える。一方、ST1025 材および STA1025 材では、疲労き裂は UN 材と同じく造形欠陥から発生していたが、疲労寿命が大幅に改善され、それらの疲労強度は W 材の水準以上となった。

ST1025 材および STA1025 材の静的強度は、UN 材の値に近いにもかかわらず、上述のように疲労強度は顕著に高くなった。この原因を明らかにするため、未試験の試験片表面で残留応力を測定した。表 3 に、残留応力の測定結果を疲労強度とともにまとめて示す。

4 種類の材料中で最も高い圧縮残留応力は、ST1025 材で認められた。このような高い圧縮残留応力は、第 1 段階処理時の急冷にともない付与されたと考えられる。STA1025 材では、第 2 段階処理時の昇温により圧縮残留応力が開放されたため、ST1025 材よりも値は低下したが、UN 材よりも高かった。

以上のことから、ST1025 材および STA1025 材における疲労強度の顕著な改善は、短時間熱処理により導入された圧縮残留応力が、表面近傍の造形欠陥からのき裂の発生および進展を抑制したことが原因の一つであると考えられた。

(2) 複合表面処理および複合処理

①微視組織 図 5 に、各種処理材の表面近傍で観察した微視組織を、UN 材および W 材の組織とともにまとめて示す。プラズマ窒化材 (PN 材) の組織は、窒化時の熱履歴により比較的大きな α 相と微細な β 相に変化した。同

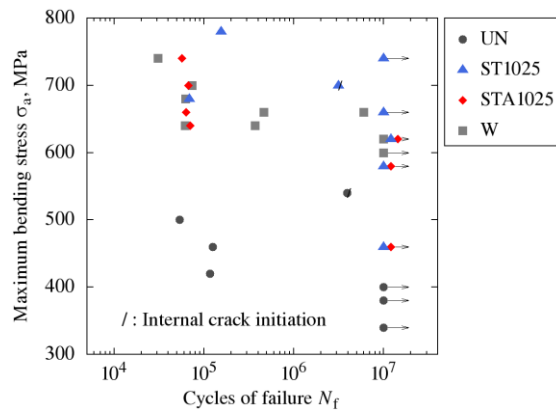


図 3 S-N 曲線 (熱処理材関連)

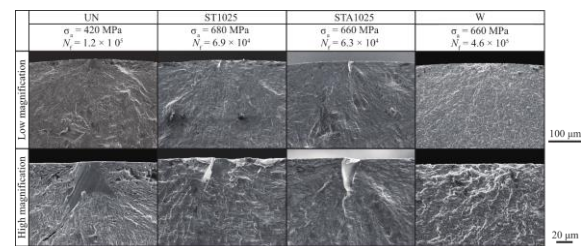


図 4 疲労き裂発生部の様相 (熱処理材関連)

表 3 残留応力および疲労強度

	Residual stress (MPa)	Fatigue strength (MPa)
UN	-184 ± 47	400
ST1025	-387 ± 48	660
STA1025	-267 ± 90	620
W	-29 ± 24	620

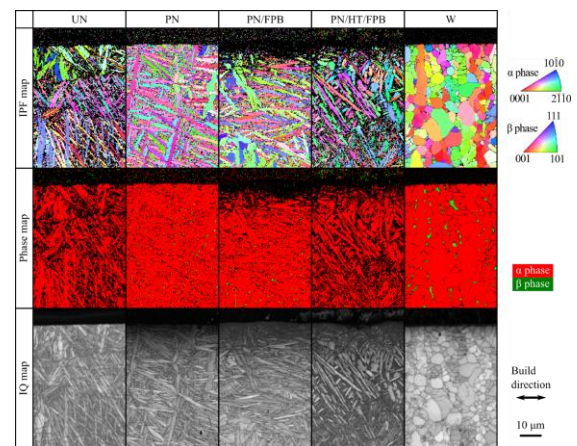


図 5 表面近傍の微視組織

時に α 相の割合は増加し、残留 β 相に対応する黒色領域は減少した。PN 材表面で実施した X 線回折の結果によれば、 α 相と β 相の回折ピークに加え、 Ti_2N の回折ピークが認められたことから、最表面には化合物層が形成されたことが理解された。

複合表面処理材 (PN/FPB 材) の微視組織は PN 材と同様であったが、表面近傍では有効な EBSD 分析データが得られなかった。このことは、FPB 処理により表面近傍に顕著な塑性変

形が生じ、結晶性が損なわれたことを意味していた。同材の X 線回折の結果では、Ti₂N のピークが消失しており、FPB 処理によって化合物層が除去されたことが示された。

複合処理材 (PN/HT/FPB 材) では、母材部に微細な針状 α' 相および残留 β 相が観察され、UN 材と同様の組織を有していた。その一方で、表面から深さ 60 μm までの領域には、若干大きな針状あるいは等軸状の組織が観察された。この組織は、プラズマ窒化時に拡散した窒素が α 安定化元素であるため、第 1 段階処理時に全ての組織が β 相へ変態せず、 α 相が一部残存して第 2 段階処理時に成長したことに起因すると考えられた。

③硬さ分布および耐摩耗性 図 6 に、各材の硬さ分布をまとめて示す。UN 材の微視組織が主として微細な α' 相から構成されていたことから、UN 材の硬さ (400 Hv) は W 材 (330 Hv) よりも高かった。

PN 材では、プラズマ窒化により深さ 60 μm まで硬さの上昇が認められたが、窒化時の熱履歴のため、母材部の硬さは 350 Hv まで低下した。PN/FPB 材の硬さ分布は PN 材と同じであり、FPB 処理が硬さ分布に影響を及ぼさなかったことが理解される。PN/HT/FPB 材では、母材部の硬さは UN 材と同程度であったが、表面近傍の硬さは PN 材および PN/FPB 材の値を上回った。このことは、短時間熱処理により α' 相が再度、生成されたことに起因すると考えられる。

図 7 に、試験後に観察した摩耗痕の様相を摩耗痕幅とともにまとめて示す。UN 材と W 材では微視組織および硬さが異なっていたが、摩耗痕幅は同程度であった。PN 材では、化合物層および硬化層の形成により耐摩耗性が改善され、同材の摩耗痕幅は UN 材よりも顕著に小さかった。

PN/FPB 材では、硬化層が摩耗を抑制した結果、UN 材よりも耐摩耗性は改善された。しかしながら、この材料では FPB 処理により化合物層が除去されたため、耐摩耗性の改善程度は PN 材の場合よりも低くなった。一方、PN/HT/FPB 材では PN/FPB 材を超える顕著な耐摩耗性の改善が認められ、摩耗痕幅は PN 材と同程度となった。このような顕著な改善は、表面近傍における大幅な硬さの上昇によると考えられた。

④機械的性質 表 4 に、各材の機械的性質をまとめて示す。PN 材および PN/FPB 材では、プラズマ窒化時の熱履歴による組織変化のため、引張強度は UN 材よりも大きく低下した。その一方で、延性は改善され、伸び値は W 材と同水準以上に達した。このことから、プラズマ窒化は、SLM 材の耐摩耗性を改善するのみならず、延性の改善をももたらすことが示された。

PN 材および PN/FPB 材では、破断した引張試験片の側面に硬化層の割れにより発生した多数のき裂が観察された。このようなき裂は、表面に化合物層が存在する PN 材におい

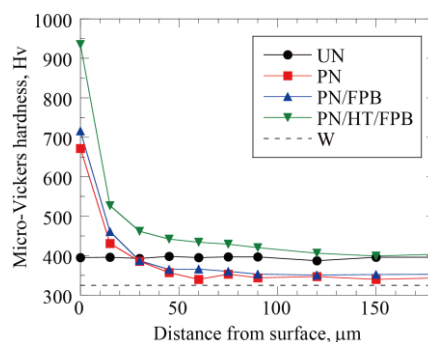


図 6 硬さ分布

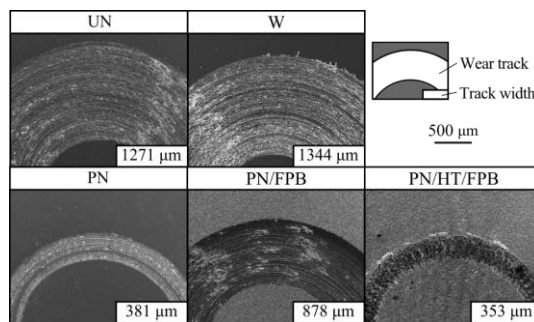


図 7 摩耗痕の様相

表 4 機械的性質 (表面処理材関連)

	Young's modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
UN	114	1010	1270	9.1	46
PN	115	1032	1106	14	13
PN/FPB	115	1019	1107	12	34
PN/HT/FPB	115	1193	1380	4.3	7.3
W	105	981	1032	12	47

てより多く発生したため、PN 材の断面収縮率は PN/FPB 材よりも低くなった。PN/HT/FPB 材では、短時間熱処理の効果により、引張強度が非常に高い値となった。その一方で、断面収縮率および伸びは、本研究で調べた材料中で最も低くなった。

⑤疲労特性 図 8 に、各材の S-N 曲線をまとめて示す。PN 材では、硬化層の形成にも関わらず、疲労強度は UN 材の場合よりも低下した。PN 材の疲労き裂は UN 材と同様、材料表面に接する造形欠陥から発生し、表面近傍を優先的に進展した後、内部へ向かって進展した。き裂が表面近傍を優先的に進展する点で、PN 材におけるき裂の進展形態は、プラズマ窒化を施した展伸材の場合と同様であり、脆弱な化合物層の形成が疲労寿命の低下原因であることが理解される。

PN/FPB 材では、疲労き裂の進展を助長する化合物層が FPB 処理により除去されるとともに、表面には圧縮残留応力が導入された。その結果、表面に接する造形欠陥からのき裂発生が抑制されて内部起点型の疲労破壊となった。このような疲労き裂の発生形態の変化と符合して、PN/FPB 材の疲労強度は UN 材よ

りも高くなった。

PN/HT/FPB 材の場合にも、PN/FPB 材同様、FPB 処理による化合物層の除去および高い圧縮残留応力の導入に起因して、内部起点型の疲労破壊となった。さらに、短時間熱処理によりき裂発生部である材料内部の硬さが上昇したため、PN/FPB 材の場合よりも疲労強度の改善率は高くなり、W 材と同水準に達した。

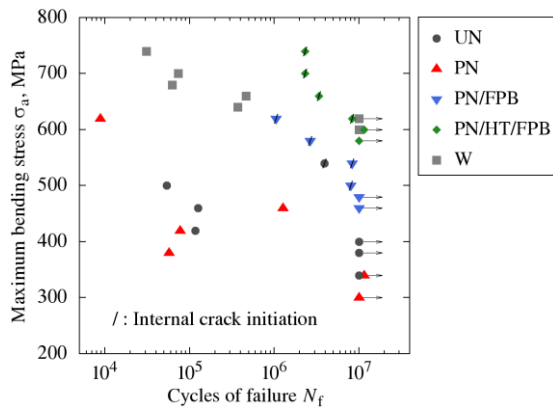


図 8 S-N 曲線 (表面処理材関連)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① T. Morita, C. Tsuda, H. Sakai, N. Higuchi, Fundamental properties of Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting method, Materials Transactions, 査読有, Vol. 58, 2017, pp. 1397-1403.
DOI: 10.2320/matertrans.M2017103
- ② T. Morita, C. Tsuda, T. Nakano, Influences of scanning speed and short-time heat treatment on fundamental properties of Ti-6Al-4V alloy produced by EBM method, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol. 704, 2017, pp. 246-251.
DOI: 10.1016/j.msea.2017.08.020

[学会発表] (計 7 件)

- ① Y. Oka, T. Morita, C. Tsuda, H. Sakai, N. Higuchi, Effect of short-time heat treatment on properties of Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting, the 17th International Conference on Experimental Mechanics, ICEM17, 2016, Greece.
- ② 岡 要平, 森田 辰郎, 酒井 仁史, 樋口 官夫, 複合処理による 3 次元プリンター製 Ti-6Al-4V 合金の疲労特性および耐摩耗性の改善, 日本金属学会 2016 年 (第 159 回) 秋期講演大会, 2016, 大阪大学 (豊

中市).

- ③ 岡 要平, 森田 辰郎, 酒井 仁史, 樋口 官夫, 短時間熱処理を施した 3 次元プリンター製 Ti-6Al-4V 合金の機械的性質, 日本材料学会第 65 期学術講演会, 2016, 富山大学 (富山市).
- ④ 古川 敬太, 森田 辰郎, 岡 要平, 酒井 仁史, 樋口 官夫, 3 次元プリンター製 Ti-6Al-4V 合金の基本特性に及ぼすプラズマ窒化処理の影響, 日本材料学会第 65 期学術講演会, 2016, 富山大学 (富山市).
- ⑤ 安達 祐斗, 森田 辰郎, 津田 千嘉, 酒井 仁史, 樋口 官夫, 3 次元プリンター製 Ti-6Al-4V 合金の基本特性, 日本材料学会第 65 期学術講演会, 2016, 富山大学 (富山市).
- ⑥ 岡 要平, 森田 辰郎, 津田 千佳, 酒井 仁史, 樋口 官夫, 短時間熱処理による 3 次元プリンター製 Ti-6Al-4V 合金の疲労強度の改善, 日本金属学会 2016 年 (第 158 回) 春期講演大会, 2016, 東京理科大学 (東京都).
- ⑦ 森田 辰郎, 津田 千佳, 中野 貴由, EBM 法により作製した Ti-6Al-4V 合金の諸特性に及ぼす短時間熱処理の効果, 日本金属学会 2015 年 (第 157 回) 秋期講演大会, 2015, 九州大学 (福岡市).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他] ホームページ

<http://www.cis.kit.ac.jp/~morita/jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 辰郎 (MORITA, Tatsuro)
京都工芸繊維大学・機械工学系・教授
研究者番号: 90239658

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

(なし)

(4) 研究協力者

(なし)