プロジェクト研究報告
「超温度場材料創成学：巨大ポテンシャル勾配による原子配列制御が拓くネオ 3DP プリント」

超温度場スーパーチタン創成科学：超温度場を利用した耐熱チタン合金の新組織設計と特性改善

戸田佳明* 小笹良輔1)** 周 偉偉*** 松永哲也****
中野貴由2)**,***** 御手洗容子******

* 物質・材料研究機構マテリアル基盤研究センター；主幹研究員（〒305-0047 つくば市千現 1-2-1）
** 大阪大学大学院工学研究科；1)助教 2)教授
*** 東北大学大学院工学研究科；准教授
**** 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所；准教授
***** 大阪大学異方性カスタム設計・AM 研究開発センター；センター長
****** 東京大学大学院新領域創成科学研究科；教授

Science for Super-Titanium Creation in Super-Thermal Field: New Microstructure Design of Heat-Resistant Titanium Alloys with Property Improvements using Super-Thermal Field; Yoshiaki Toda*, Ryosuke Ozasa**, Weiwei Zhou***, Tetsuya Matsunaga****, Takayoshi Nakano**,***** and Yoko Yamabe-Mitarai******(*Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Graduate School of Engineering, The University of Osaka, Suita. ***Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. ****Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Sagamihara. *****Anisotropic Design and Additive Manufacturing Research Center, Graduate School of Engineering, The University of Osaka, Suita. ******Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwa)

Keywords: *additive manufacturing, composite, creep strength, crystallographic analysis, heat-resistant alloy, high-entropy alloy, microstructure, precipitation, volumetric energy density*
2025年 6 月22日受理[doi:10.2320/materia.64.743]

1. はじめに

チタン合金は軽量で，比強度や約 870 K までの高温強度に優れているため，ジェットエンジンの圧縮機や発電タービン等の高温回転体に用いられている．これらの多くは，必要な製品形状や組織を得るために鍛造や熱処理が行われる．しかし，従来の鍛造や熱処理条件と高温特性の関係はこれまでに充分調べられ，プロセス条件の改良のみによる組織と特性の向上は限界に達している．一方，革新的な製造プロセスとして注目されている積層造形法では，10^7 K/m を超える温度勾配と 10^6 K/s を超える冷却速度を実現でき，これまでにない温度変化を与えることにより，耐熱チタン合金の新しい組織を創成し，高温特性を向上できる可能性がある．

本研究では，著者らが開発し優れた耐酸化性を示すニア α 型の Ti-6Al-4Nb-4Zr（mass%）合金と，実用耐熱チタン合金として実績のあるニア β 型の Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo（mass%）合金を，レーザービーム粉末床溶融結合型（L-PBF）法により様々な積層条件で造形した．それらの組織観察を行い，主にクリープ強度を測定することで，超温度場で形成された耐熱チタン合金の微細組織と高温特性の関連を調査した．また，2 つの新規チタン合金を提案した．

2. ニア α 型チタン合金[1)2)]

平均粉末粒径 30 μm の Ti-6Al-4Nb-4Zr 合金粉末から，L-PBF 積層造形装置を用い，**表 1** に示した造形条件で冷却速度の異なる積層造形体を作製した[1)2)]．体積エネルギー密度 VED は，レーザー出力 P，ビームの走査速度 v，走査間隔 d，積層厚さ t を用いて，$\mathrm{VED}=P/vdt$ で評価した．

図 1（a）と（b）は，それぞれ表 1 の B と D の条件で積層造形した試料の積層まま材の走査型電子顕微鏡（SEM）組織である．試料 B は α' マルテンサイト組織の微細な構造であり（図 1(a)），試料 D は α 相のウィドマンシュテッテン組織であった（図 1(b)）．低倍率像では，積層造形中の高温で形成されたと考えられるうろこ状パターンが観察され，その幅は，試料 B が 100 μm，試料 D が 300 μm であった．どちら

表 1 Ti-6Al-4Nb-4Zr 合金の積層条件[1)2)]．

積層条件	A	B	D
レーザー出力，P/W	300	300	360
走査速度，v/mm·s^{-1}	1000	1200	1200
走査間隔，d/μm	100	100	30
積層厚さ，t/μm	60	60	60
体積エネルギー密度，VED/J·mm^{-3}	50	42	160

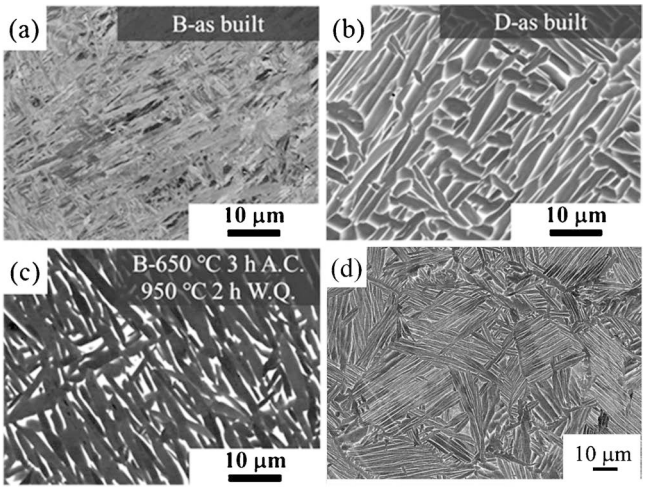


図 1　Ti–6Al–4Nb–4Zr 合金の，(a) 試料 B と (b) 試料 D の積層まま材と，(c) (α+β)二相領域で熱処理した試料 B，(d) β 相領域で熱処理した試料 A の SEM 組織[1][2].

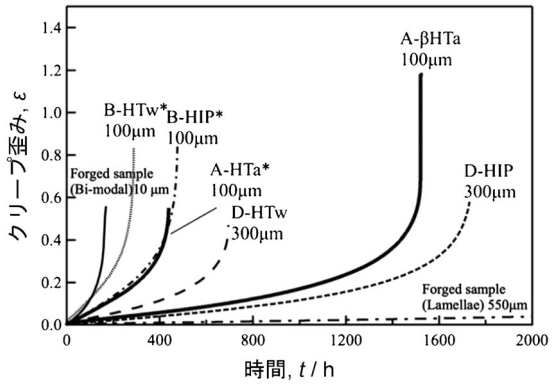


図 2　Ti–6Al–4Nb–4Zr 合金の，鍛造材(バイモーダル組織とラメラ組織)および様々な条件で積層し熱処理した積層造形材の，873 K–137 MPa のクリープ曲線[1][2].

の試料にも，従来の鍛造材で形成される等軸 α 相は観察されなかった．図 1(c)は，(α+β)二相領域の 1233 K で 2 h の熱処理後に水冷した試料 B の SEM 組織である．試料 B は α′マルテンサイト組織が粗大化してウィドマンシュテッテン組織に変化し，溶融池境界に等軸 α 相が生成した．図 1(d)は β 相領域の 1373 K で熱処理した試料 A の SEM 組織である．溶融池の幅は変化せず，その中で約 10 μm のブロック毎に α/β 層状組織が発達した．

積層まま材の組織は，積層条件の VED やそれに対応する冷却速度によって異なる．熱処理後の組織は，熱処理温度が α/β 変態点よりも高いか低いかに依存した．溶融池境界は熱処理後も確認でき，その幅はほとんど変化しなかった[1][2].

試料 B と D の積層まま材および熱処理材のひずみ速度 $3.0\times10^{-4}\ s^{-1}$ で測定した0.2%圧縮耐力の，室温と673～873 K における温度依存性を測定した．冷却速度や熱処理の有無，測定温度に関わらず積層造形材の圧縮耐力は，同組成のチタン鍛造材の1.5～2.0倍であった．冷却速度の速い積層造形体ほど，結晶粒径や層間隔が小さくなり，粒界や相境界が転位運動の抵抗になって圧縮強度が高くなった[1].

異なる条件の熱処理を施した積層造形体と同組成の鍛造材の，温度 873 K で負荷応力 137 MPa のクリープ曲線を**図 2** に示す．鍛造材のバイモーダル組織と β 相内で粒成長させたラメラ組織の粒径が，それぞれ 10 μm と 550 μm であった．熱処理をした積層造形体の結晶粒径は 100～300 μm であり，それらのクリープ寿命は，鍛造材のバイモーダル組織とラメラ組織のクリープ寿命の間の時間を示した．積層造形体の熱処理中に等軸 α 相が生成すると，等軸 α 相の粒界すべりによりクリープ寿命が短くなった(図 2 の * が付いた材料)．一方，積層造形体の中でも，結晶粒径(＝溶融池サイズ)が大きいと，粒界すべりが起きにくくなることで長いクリープ寿命を示した(D–HTw や D–HIP)．また，β 相領域中での熱処理やその後の冷却速度が遅いと，α/β 層状組織の相境界が転位運動を妨げ，α 相と β 相の間で組成分配が生じて β 相に高融点金属のニオブが濃縮すること(A–βHTa)や，熱間静水圧加工(HIP)処理を施し積層造形中に生成する欠陥を低減させること(D–HIP)でクリープ寿命を延長できた[1][2].

また，69～243 MPa の範囲で応力を段階的に増加させてクリープ試験を行い，各応力 σ におけるひずみ速度 $\dot{\gamma}$ を測定し，$\dot{\gamma}=A\sigma^n$(A は材料定数)の関係から応力指数 n を求めた．150 MPa より低応力では応力指数が2.4，高応力では6.1であり，低応力側では粒界すべり，高応力側では転位クリープにより律速していることが分かった．図 2 で示したクリープ試験は 137 MPa で行ったので，粒界すべりが主なクリープ変形機構であり，クリープ寿命に対する粒径依存性が明確に現れた[2].

3.　ニア β 型チタン合金[3][4]

耐熱チタン合金として実績のあるニア β 型チタン合金の Ti–6Al–2Sn–4Zr–6Mo 合金粉末から，L–PBF 積層造形装置を用いて，走査間隔 100 μm，積層厚さ 60 μm で，レーザー出力を 180 W から 360 W の 4 条件と，走査速度を 600 mm/s から 1400 mm/s の 5 条件を組み合わせた20条件で積層造形体を作製した[3][4].

SEM で組織観察をし，電子後方散乱回折法により結晶方位解析を行った結果，全ての条件において積層造形材に典型的な溶融池形態が観察された．溶融池内には，冷却中にマルテンサイト的に生成する α 相が観察され，しかも，VED が低いほど，α 相サイズが大きくなった．一般的に VED が低いと，材料に与えられる熱量が小さく冷却速度が早くなるため，組織が細かくなるが，本研究の Ti–6Al–2Sn–4Zr–6Mo 合金では，高い VED の条件で微細な α 相が生成した．高い VED では，積層造形特有の転位が多く導入され，α 相の核生成サイトが増加したためだと考えられる．また，いずれの積層条件においても顕著な集合組織は形成されなかったが，**図 3** の方位マップで示すように，レーザー出力/走査速度/

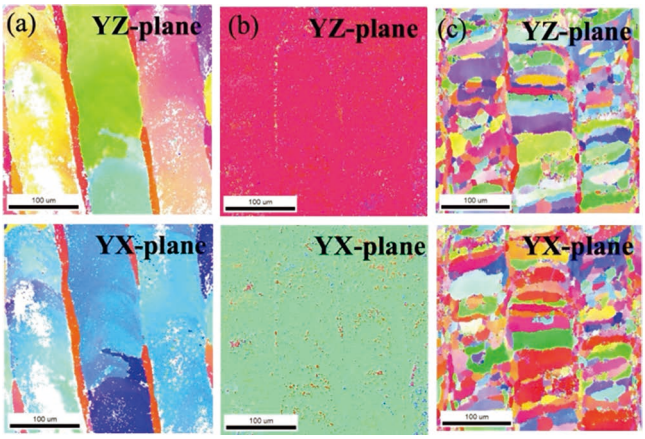


図 3　Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金の積層造形体で(a) 柱状晶のような組織，(b) 単結晶のような組織，(c) 多結晶組織の積層方向(上段)と積層面(下段)の方位マップ[3][4].

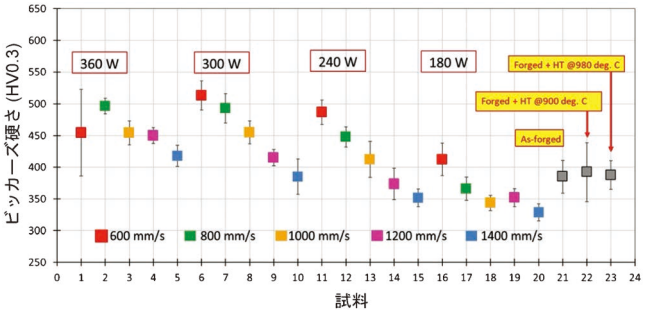


図 4　Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金の様々なプロセス条件で積層した試料と鍛造材の硬さ[3].

VED の条件が，(a) 300 W/600 mm·s^{-1}/75 J·mm^{-3} では柱状晶のような組織，(b) 360 W/1000 mm·s^{-1}/50 J·mm^{-3} では単結晶のような組織，(c) 180 W/1200 mm·s^{-1}/25 J·mm^{-3} では結晶粒サイズが数 10 μm の多結晶組織が形成した[3][4].

20の異なるプロセス条件で積層した試験片の硬さ試験を行った結果を**図 4** に示す．レーザー出力ごとにプロットし，シンボルの色は走査速度を表している．いずれのレーザー出力条件においても，走査速度が遅いほど硬さが上昇した．また，同じ走査速度で比較すると，レーザー出力が高いほど硬さが上昇した．これは，レーザー出力が高く走査速度が遅くなるほど VED が高くなり，微細な α 相が生成して硬度が高くなると考えられる[3].

図 3 で示した 3 種類の特徴的な組織を有する積層造形体の圧縮試験を行った．多結晶組織の造形体には粗大な α 相が，柱状晶や単結晶のような組織には微細な α 相が生成した．積層ままでは，573 K 以上で単結晶組織の強度が低く，柱状晶と多結晶組織で強度が高かった．これは α 相の生成よりも粒界の圧縮強度に及ぼす影響が大きかったことを示す．しかし，823 K では積層条件による差は小さくなり，β 相粒形態や α 相生成の圧縮強度に及ぼす効果は小さくなった．積層造形体に熱処理を施して，マルテンサイト的に生成した α 相を拡散による元素分配と粗大化させた材料の圧縮試験も行った．この場合は，積層条件や組織による差は顕著ではなかったが，単結晶組織と多結晶組織が柱状晶組織よりも幾分高い強度を示した[4].

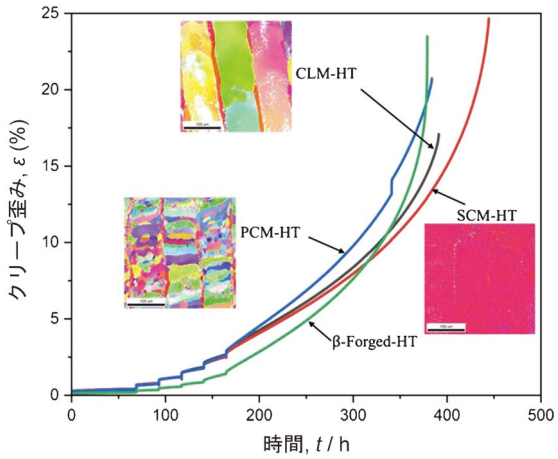


図 5　Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金の特徴的な組織を有する積層造形体と鍛造材の 773 K におけるクリープ曲線[4].

また，これら 3 種類の組織を有する積層造形体を，773 K において 100～500 MPa の範囲で負荷応力を段階的に増加させて，定常クリープ速度の応力依存性を計測した後，580 MPa でクリープ破断試験を行った．**図 5** に同組成の鍛造材の試験結果と合わせてクリープ曲線を示す．応力が低い条件では，積層条件や組織によって大きな違いは見られず，鍛造材は積層材よりも低いクリープ速度を示した．580 MPa では，鍛造材は加速的に変形を開始し，多結晶組織の積層造形体と同程度の寿命であった．柱状晶や単結晶のような組織の積層造形体はやや長い寿命を示した[4].

Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金の積層造形体のクリープ変形機構を解析した結果，低応力側では拡散，高応力側では転位すべりで変形していることが分かった．これは，同組成の鍛造材や，ニア α チタン合金の積層材や鍛造材と同じであった．転位クリープが開始すると，粒内に生成した α 相のサイズや体積率が変形速度に影響を及ぼす．柱状晶や単結晶のような組織の造形体では，微細な α 相が分散して生成することで，転位の動きが α 相界面で抑制され変形速度が遅くなる[4].

4.　その他の新規チタン合金

(1)　チタン含有ハイエントロピー合金[5]-[7]

優れた高温特性をもつことが期待される Ti-Nb-Mo-Ta-W 系ハイエントロピー合金は，元素偏析に伴う特性の低下が懸念されていた．そこで，原子半径差が最も小さくなる 4～6 族元素の組み合わせ，かつ固相線と液相線の温度差が最小となる組み合わせから，偏析が生じにくく体心立方構造の固溶体が形成しやすい合金として，非等量 TiNbMoTaW

合金を設計した[5]．鋳造法により作製したこの開発合金は，既報の等量 TiNbMoTaW 合金よりも元素偏析の抑制に成功し，走査型透過電子顕微鏡観察により，B2 型金属間化合物が析出せずに体心立方構造の単相であることを明らかにした．また本開発合金は，室温で約 1200 MPa，1073 K で 700 MPa 以上の降伏応力を示し，優れた高温強度を有することが示された．さらにこの開発合金の鋳造材は，デンドライト–インターデンドライト組織を形成した一方，レーザーを用いた超温度場の急冷凝固により作製された開発合金は，微細なセル組織を形成した．加えて L–PBF 法により合金粉末を用いた造形，および純金属の混合粉末を用いた *in–situ* 合金化により，積層造形条件に応じて異なる結晶集合組織を得た．これより，積層造形で作製された本ハイエントロピー合金は優れた特性を発揮することが期待される[6][7]．

(2) 炭素強制固溶によるチタン基複合材料[8]

新規チタン合金の開発に加え，高温安定性の優れたセラミックス系強化材を導入したチタン基複合材料の研究開発も進められた．負に帯電した酸化グラフェン(GO)を静電気力によって正に帯電した Ti−15Mo−5Zr−3Al（mass％）合金(Ti1553)粉末の表面に均一に付着させ，流動性や粉末サイズおよび粒度分布を変化させることなく GO/Ti1553 複合粉末を得た．さらに L–PBF プロセスの最適化を経て，緻密な GO/Ti1553 積層造形体の製造に成功した．微細構造の観察から GO/Ti1553 の造形体は完全に β 相で構成されており，GO シートの残留や炭化物の析出は確認されなかった．0.2 mass％ GO の添加により，Ti1553 合金の引張強度が 992 MPa から 1166 MPa に増加した．これは，炭素または酸素原子の固溶強化と結晶粒微細化に起因していると考えられる．さらに 1123 K での熱処理により，TiC 粒子がチタン母相に析出した．これらの結果から，L–PBF 法を活用して超温度場での炭素強制固溶により高機能チタン基材料の開発が可能であることを明らかにした[8]．

5. ま と め

ニア α 型の Ti–6Al–4Nb–4Zr 合金とニア β 型の Ti–6Al–2Sn–4Zr–6Mo 合金を L–PBF 法により様々な積層条件で造形し，微細組織と高温特性の関連を調査した．

ニア α 型チタン合金の積層造形体は，溶融池サイズ，熱処理温度とその後の冷却速度，HIP 処理の有無，等軸 α 相の生成がクリープ寿命に影響を及ぼすことを明らかにした．鍛造材に生成するラメラ組織は，結晶粒サイズが非常に大きいため，クリープ寿命は長いが疲労特性が悪い．一方，積層造形により生成する層状組織は，結晶粒径を抑制したまま高温強度の向上が図れるため，クリープ強度と疲労強度のバランスが取れた材料創成が可能であることを明らかにした．

ニア β 型チタン合金の積層造形体は，積層条件により β 相が柱状晶や単結晶のような組織，および多結晶の特徴的な組織を創成した．また，他の一般的な積層造形体と異なり，VED の高い条件でより微細な α 相が生成した．柱状晶や単結晶のような組織を有する積層造形体のクリープ強度は，鍛造材のそれと同等以上に向上できた．

また，TiNbMoTaW 系ハイエントロピー合金や酸化グラフェンを用いた炭素強制固溶によるチタン基複合材料を提案し，優れた特性を有する新規材料開発の可能性を明らかにした．

本研究は JSPS 科学研究費補助金 学術変革領域（A）21H05198，同公募研究 22H05288，22H05273 の助成により遂行された．

文 献

（1）T. Kuroda, H. Masuyama, Y. Toda, T. Matsunaga, T. Ito, M. Watanabe, R. Ozasa, T. Ishimoto, T. Nakano, M. Shimojo and Y. Y.–Mitarai: Mater. Trans., **64**(2023), 95–103.
（2）Y. Y.–Mitarai, T. Inoue, T. Kuroda, S. Matsunaga, Y. Toda, T. Matsunaga, T. Ito, R. Ozasa, T. Ishimoto and T. Nakano: Mater. Trans., **64**(2023), 1175–1182.
（3）P. V. Cobbinah, S. Matsunaga, Y. Toda, R. Ozasa, M. Okugawa, T. Ishimoto, Y. Liu, Y. Koizumi, P. Wang, T. Nakano and Y. Y.–Mitarai: Smart Mater. Manuf., **2**(2024), 100050.
（4）P. V. Cobbinah, S. Matsunaga, Y. Toda, R. Ozasa, T. Ishimoto, T. Nakano, T. Ito and Y. Y.–Mitarai: Metall. Mater. Trans. A, **56**(2025) 2057–2073.
（5）Y. S. Kim, R. Ozasa, K. Sato, O. Gokcekaya and T. Nakano: Scr. Mater., **252**(2024), 116260.
（6）Y. S. Kim, O. Gokcekaya, A. Matsugaki, R. Ozasa and T. Nakano: Materialia, **38**(2024), 102241.
（7）Y. S. Kim, O. Gokcekaya, K. Sato, R. Ozasa, A. Matsugaki and T. Nakano: Mater. Des., **252**(2025), 113824.
（8）M. Dong, Y. Zhang, W. Zhou, P. Chen, Z. Zhou, H. Kanetaka, T. Ishimoto, Y. Koizumi, T. Nakano and N. Nomura: Addit. Manuf. Lett., **11**(2024), 100233.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
戸田佳明
2000年　名古屋工業大学大学院工学研究科博士後期課程修了
2000年　科学技術庁金属材料技術研究所 任期付研究員
2003年　独立行政法人物質・材料研究機構 研究員
2007年　独立行政法人物質・材料研究機構 主任研究員
2017年　現職
専門分野：高温材料設計
◎析出強化を利用した耐熱鋼や耐熱チタン合金の開発とクリープ強度向上に従事．近年は超臨界水酸化・腐食現象の解明を始めた．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★


戸田佳明

小笹良輔

周　偉偉

松永哲也

中野貴由

御手洗容子