

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年8月6日(06.08.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/158945 A1**

(51) 国際特許分類:

*B22F 3/105* (2006.01) *C22C 1/04* (2006.01)  
*B22F 3/16* (2006.01) *B23K 26/34* (2014.01)  
*B23K 15/00* (2006.01) *B33Y 70/00* (2020.01)  
*C22C 14/00* (2006.01)

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003792

(22) 国際出願日: 2020年1月31日(31.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2019-017260 2019年2月1日(01.02.2019) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP). 日本積層造形株式会社 (JAMPT CORPORATION) [JP/JP]; 〒9850874 宮城県多賀城市八幡一本柳3-8 Miyagi (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 千葉 晶彦 (CHIBA Akihiko); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学金属材料研究所内 Miyagi (JP). 保田 憲孝 (YASUDA Noritaka); 〒9850874 宮城県多賀城市八幡一本柳3-8 日本積層造形株式会社内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: きさらぎ国際特許業務法人 (KISARAGI ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町5番地6 あいおいニッセイ同和損保二番町ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: TITANIUM ALLOY LAMINATION COMPACT AND METHOD OF MANUFACTURING THEREOF

(54) 発明の名称: チタン合金積層成形体およびその製造方法

(57) Abstract: This titanium alloy lamination compact contains 5.50-6.75wt% of aluminum, 3.50-4.50wt% of vanadium, 0.20wt% or less of oxygen, 0.40wt% or less of iron, 0.015wt% or less of hydrogen, 0.08wt% or less of carbon, 0.05wt% or less of nitrogen, and inevitable impurities. The titanium alloy lamination compact is characterized by having a pore content of 0.05/mm<sup>2</sup> or less and a tensile strength of 855MPa or more.

(57) 要約: 5.50~6.75重量%のAl、3.50~4.50重量%のV、0.20重量%以下のO、0.40重量%以下のFe、0.015重量%以下のH、0.08重量%以下のC、0.05重量%以下のN、及び不可避不純物を含むチタン合金積層成形体であって、ポア含有量が0.05個/mm<sup>2</sup>以下で、引張り強さが855MPa以上であることを特徴とするチタン合金積層成形体。



WO 2020/158945 A1

## 明 細 書

発明の名称：チタン合金積層成形体およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、高い疲労強度を有するチタン合金積層成形体およびその製造方法に関するものである。特に、本発明は、金属積層法によって成形されたままの成形体であって、HIP処理を施すことなく疲労強度を有するチタン合金積層成形体およびその製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] チタン合金は、軽量でありながら高い引張強さを有することから、従来から航空機部品などに広く使用されている。この場合、チタン合金は、鑄造した後、圧延などの加工が施されるのが通常である。

一方、原料として金属粉末を用い、それを一層ずつ敷き詰め、レーザーあるいは電子ビームを照射して、特定の部位のみ加熱・溶解・凝固することで、型を用いることなく、最終形状の製品を作る製法として金属積層法が最近注目されている。

[0003] チタン合金は、このような金属積層法に適した合金でもあり、金属積層法により得られた積層成形体は、圧延などすることなく、鑄造、圧延により得られた成形体と同等以上の高い引張強さを示す(非特許文献1参照)。

しかしながら、ガスアトマイズ法により得られた金属粉末(以下、ガスアトマイズ粉末と呼ぶ)を原料として用い、電子ビームを照射して金属積層体を成形した場合、処理を施さない積層のまま材(as built)について疲労試験をすると、金属積層体内部の欠陥の影響を受けて、多くの場合疲労強度が500MPa以下と低い。このような積層のまま材(as built)をHIP処理することで、疲労強度(10<sup>7</sup>回)が改善され、600MPaまで向上することが報告されている(非特許文献2参照)。

[0004] また、電子ビーム法及びレーザー法により積層成形された積層成形体の積層のまま材の疲労強度(10<sup>7</sup>回)は、それぞれ240MPa、300MPaと

低い、HIP処理することでいずれも580MPaまで向上することが報告されている(非特許文献3参照)。

更に、アルゴンガスを用いたガスアトマイズ法により得られた金属粉末においては、粉末粒子の粒径が大きいほどポア(空洞)体積率が高い粒子の割合が増加し、また、ポアの中にアルゴンガスが多く含まれることが知られている(非特許文献4、非特許文献5参照)。

[0005] 更にまた、回転電極法により生成された金属粉末では、ガスアトマイズ粉末に比較してポア(空洞)を含む粒子は著しく少なくなること、ただし、粉末粒径が大きいほどポア(空洞)体積率が大きいことが知られている(例えば、非特許文献6参照)。

これらの現象は、粉末製造時に飛散した液滴は粒径が大きいほどその形が変形しやすく、そのために粉末製造時の環境に存在する不活性ガスを包み込む可能性が高いことによるものと考えられる。

[0006] また、回転電極法(PREP法)を用いて製造された粒径 $271\mu\text{m}$ の金属粉末の焼結体をHIP処理して得たものが鍛造材よりも良好な疲労特性(耐久疲労限度比:疲労強度 $\sigma$ /引張強さ $\sigma_B$ が0.63)を示すことが報告されている(非特許文献7参照)。

上述した非特許文献に開示された原料粉末としてガスアトマイズ粉末を用いた電子ビームあるいはレーザーによる金属積層成形体は、一般的にはすぐれた特性を示す。

[0007] 例えば、非特許文献1に開示されたチタン合金の積層体は、従来製造法により得た圧延、鍛造材などに比較すれば、同等以上の高い引張特性及び高い伸びを示す。

また、非特許文献2及び非特許文献3に記載されたガスアトマイズ粉末を原料とした金属積層体の引張強さについて、積層のまま材とHIP処理材とを比較すると、引張強さ、耐力、及び伸びに関して大きな違いがある。即ち、HIP処理材は、積層のまま材に比較すると、伸びは向上しているが、引張強さ及び耐力が低い。また、HIP処理は、高温、高圧の下で行われるた

めに、積層体の処理費用が高く、それによって製品コストが高くなるという問題がある。

- [0008] 更に、非特許文献7に記載された回転電極法により得た金属粉末の焼結体のHIP処理材は、鍛造材に比較しても高い疲労強度を示すことが報告されているが、HIP処理しない限り粉末そのものが焼結しないために高い疲労強度を得ることはできない。しかも、HIP処理は高温、高圧をかけるために処理費用がかかり、製品コストが高くなるという問題がある。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

- [0009] 非特許文献1：安達充ほか：軽金属，66（2016），360-367  
非特許文献2：Xiaoli Shui etc:Materials Science &Engineering A 680(2017), 239-248  
非特許文献3：唐土庄太郎ほか：粉体および粉末冶金，61(2014), 250-254  
非特許文献4：R.Gering etc :Materials Science &Engineering A 252(1998), 239-247  
非特許文献5：G.Chen etc :Powder Technology 330(2018)425-430  
非特許文献6：G,Chen etc: Powder Technology 333(2018)38-46  
非特許文献7：磯西和夫、時実正治：鉄と鋼,(1990),2108-2115

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、以上のような背景からなされたものである。即ち、金属積層成形体は急凝固組織であるため、従来法では得られない微細組織を示すことから、引張強さは高い値を示す。しかし、ガスアトマイズ粉末を積層した場合、金属積層体中にポアがわずかではあるが存在するため、わずかな欠陥でも影響を受けやすい疲労特性が低い。上述したように、このような疲労特性を改善するため、HIP処理が行われることが報告されている。しかし、HIP処理はコストがかかるため、HIP処理を行わずに優れた疲労特性を得

ることが望まれる。

[0011] 以上のことから、本発明の目的は、引張強さが高いという積層成形体の特徴を最大限に生かしつつ、かつHIP処理を行うことなく疲労強度が優れたチタン合金積層成形体及びその製造方法を提供することにある。

より具体的には、本発明の目的は、ガスアトマイズ粉末を原料とする積層成形体の成形されたまま(as built)と同等以上の引張り強さを有するとともに、ガスアトマイズ粉末を原料とする積層成形体の成形されたまま(as built)よりも高く、HIP処理材の80%以上の疲労強度を示すチタン合金(Ti-6Al-4V)積層成形体及びその製造方法を提供することにある。

[0012] なお、ガスアトマイズ粉末を原料とする積層成形体の成形されたまま(as built)と同等以上の引張り強さとは、チタン合金(Ti-6Al-4V)積層成形体の引張強さの代表値900MPaの95%以上であることを意味する。

#### 課題を解決するための手段

[0013] 以上の課題を解決するため、本発明の第1の態様は、5.50~6.75重量%のAl、3.50~4.50重量%のV、0.20重量%以下のO、0.40重量%以下のFe、0.015重量%以下のH、0.08重量%以下のC、0.05重量%以下のN、及び不可避不純物を含むチタン合金積層成形体であって、ポア含有量が0.05個/mm<sup>2</sup>以下で、引張り強さが855MPa以上であることを特徴とするチタン合金積層成形体を提供する。

[0014] 上記本発明の第1の態様に係るチタン合金積層成形体において、引張強さがガスアトマイズ粉末を原料とする積層体の成形されたまま(as built)と同等以上であり、疲労強度がガスアトマイズ粉を原料とする積層体のHIP処理材の疲労強度の80%以上とすることができる。

また、10<sup>7</sup>回の疲労強度を500MPa以上とすることができる。

[0015] 本発明の第2の態様は、5.50~6.75重量%のAl、3.50~4.50重量%のV、0.20重量%以下のO、0.40重量%以下のFe、0.015重量%以下のH、0.08重量%以下のC、0.05重量%以下

のN、及び不可避不純物を含み、ポアを含む粉末粒子の割合が0.1%以下のチタン合金粉末を金属積層法により積層成形することを特徴とするチタン合金積層成形体の製造方法を提供する。

上記本発明の第2の態様に係るチタン合金積層成形体の製造方法において、前記チタン合金粉末の粒径を30~250 $\mu$ mとすることができる。

また、合金粉末を、回転電極法を用いて製造されたものとすることができる。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、引張強さが高いという積層成形体の特徴を最大限に生かしつつ、かつHIP処理を行うことなく疲労強度が優れたチタン合金積層成形体及びその製造方法が提供される。

特に、本発明によれば、ガスアトマイズ粉末を原料とする積層成形体の成形されたまま材(as built)と同等以上の引張り強さを有するとともに、ガスアトマイズ粉末を原料とする積層成形体の成形されたまま材(as built)よりも高く、HIP処理材と遜色の無い疲労強度を示すチタン合金積層成形体及びその製造方法が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]電子ビーム積層成形装置を示す図である。

[図2]ガスアトマイズ粉末中のポアを示す図である。

[図3]ガスアトマイズ粉末を用いた積層成形体と回転電極法により得た粉末を用いた積層成形体のポアを示す図である。

[図4]6Al-4Vチタン合金の疲労強度(10<sup>7</sup>回)を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

上述したように、金属積層成形体は急凝固組織であり、従来法では得られない微細組織を示すことから、高い引張強さを示す一方、金属積層体中にポアが存在する場合には、疲労特性が低い。

ここで、積層体中のポアの発生時期は、以下の二つが考えられる。

一つのポアの発生時期は積層時であり、a) 積層条件が適正でないために発生する未熔融粉末に起因するポアが考えられる。この場合、単に1個の粒子の未熔融にとどまらず複雑、粗大なポアとなる。また、b) 装置内環境中に不活性ガスを使用することをメインとするレーザー法の場合の巻き込みガスによるポアの可能性もある。a) のポアは、積層時の成形条件を適正にすることで解決することができる。b) のポアは、真空雰囲気で行われるためガス巻き込みが防止される電子ビーム法を採用することにより解決することができる。

[0019] もう一つのポアの発生時期は積層成形する前であり、ガスアトマイズ法により得られた原料粉末の中にすでにポアが存在している。原料粉末の製造時の段階で飛散した液滴に包まれたガスが粉末内に巻き込まれ、一旦巻き込まれれば、積層成形の条件の有無に関係なく積層成形体中に入り込むのである。これを防止するには、ガスアトマイズ法によらず、回転電極法により得た金属粉末を用いればよい。

[0020] なお、回転電極法とは、材料金属をプラズマにより融解して、液滴として電極表面から遠心力により吹き飛ばし、金属粉末を得る方法である。

以上のことから、積層体中のポアは、積層条件を適正にすること、電子ビーム法により積層すること、及び回転電極法により得た原料粉末を用いること、のいずれか又はその組み合わせにより、低減することが出来る。

[0021] 本発明の一実施形態に係るチタン合金積層成形体は、チタン合金粉末を積層することにより得られたものである。積層方法としては、粉末床熔融結合法を用いることが出来る。粉末床熔融結合法は、原料金属粉末を一層ずつ敷き詰め、これにレーザーや電子ビームなどを照射して、特定の部位のみを溶解・固化して積層する方法である。

得られた積層成形体は、5.50~6.75重量%のAl、3.50~4.50重量%のV、0.20重量%以下のO、0.40重量%以下のFe、0.015重量%以下のH、0.08重量%以下のC、0.05重量%以下のN、及び不可避不純物を含む組成を有する。

[0022] このチタン合金積層成形体は、ポア含有量が0.05個/mm<sup>2</sup>以下、好ましくは0.03個/mm<sup>2</sup>以下である。ポア含有量は金属積層後の疲労強度に大きな影響を持つ因子である。0.05個/mm<sup>2</sup>を超えるポアが積層成形体中に存在すると、破壊の起点が多くなり、疲労破壊が進みやすくなる。このため、疲労強度を高くするために、積層成形体のポア含有量は0.05個/mm<sup>2</sup>以下である必要がある。

[0023] このように、上記合金組成を有し、ポア含有量が0.05個/mm<sup>2</sup>以下であるチタン合金積層成形体は、引張強さがガスアトマイズ粉を原料とする積層体の成形されたまま材(*as built*)と同等以上であり、また、その疲労強度はガスアトマイズ粉を原料とする積層体のHIP処理材のその80%以上である。

また、上記合金組成を有し、ポア含有量が0.05個/mm<sup>2</sup>以下であるチタン合金積層成形体は、10<sup>7</sup>回の疲労強度が500MPa以上である。

[0024] 本発明の第2の実施形態に係るチタン合金積層成形体の製造方法は、チタン合金粉末を金属積層法により積層成形することからなる。原料として用いるチタン合金粉末は、5.50~6.75重量%のAl、3.50~4.50重量%のV、0.20重量%以下のO、0.40重量%以下のFe、0.015重量%以下のH、0.08重量%以下のC、0.05重量%以下のN、及び不可避不純物を含む組成を有する。

[0025] また、チタン合金粉末におけるポアを含む粉末の割合は0.1%以下、好ましくは0.05%以下である。

チタン合金粉末中のポアの割合は金属積層後の疲労強度に大きな影響を持つ因子である。チタン合金粉末のポアは、チタン合金粉末を積層してなる積層成形体中においてもそのまま存在することになる。従って、チタン合金粉末中のポアの体積含有率が0.1を超えると、積層成形体中のポアが疲労破壊の起点となる。このため、高い疲労強度の積層成形体を得るためには、チタン合金粉末中のポアを含む粉末の割合が0.1%以下である必要がある。

[0026] 上述したように、チタン合金粉末の粒径は、積層成形体中のポアの存在に

影響を与える。チタン合金粉末の粒径は、 $30\sim 250\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $40\sim 150\ \mu\text{m}$ である。合金粉末粒子の粒径が $30\ \mu\text{m}$ 未満では、電子ビーム積層装置の場合、装置中の雰囲気は真空であるため、チタン合金粉末が装置内に吸引されて、装置の真空系の故障の原因となる。また、粉末の流動性も低下するため、チタン合金粉末の粒径は $30\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0027] 一方、粉末製造時に粉末が大きいほど粉末に巻き込まれるポアが多くなる。このため、 $250\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $150\ \mu\text{m}$ 以下である。また、チタン合金粉末粒子の粒径が大きいほど、積層成形体の表面粗度が粗くなり、積層成形体のまま使用する製品においては、その粗さが引張強さ、疲労強さの値を低下させるので、その意味でもチタン合金粉末粒子の粒径は $250\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $150\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0028] チタン合金粉末は、回転電極法により製造されることが好ましい。回転電極法により製造されたチタン合金粉末は、粉末粒子内のポアの少なさ、粒径、真球度、サテライト球の発生のお少なさ、酸化物のお少なさの観点から、積層成形法に用いるのに適したものであり、このチタン合金粉末を用いて得られた積層成形体は、HIP処理なしで高い疲労強度を示す。なお、回転電極法による粉末製造時の装置内環境は、不活性ガス雰囲気であるが、装置内環境への空気の侵入を防ぐために、たとえば $1\sim 2$ 気圧程度に保持することが好ましい。

[0029] なお、回転電極法以外の方法であっても、積層体中のポアが少ないものであれば本発明と同様の疲労特性を示す可能性はある。たとえば、高速回転する円盤状のディスクに液滴を落下させディスクの縁で球状粉末を生成する「遠心力回転円盤法」や、低速回転する棒状原料をその外側に配置された誘導コイルにより溶融させた液体にアルゴンガスを衝突させて粉末にする「電磁誘導加熱式ガスアトマイズ法」なども適用の可能性はある。

[0030] 以上説明したチタン合金粉末は、金属積層法により成形されるが、金属積

層法としては、電子ビーム積層方法とレーザー積層方法がある。

一般に、電子ビーム積層方法は、図1に示す電子ビーム積層装置を用いて、以下の工程により行われる。

(1) 一定厚みの金属粉末層を一層敷きつめる。

(2) 金属粉末層の固化予定箇所に局部的に電子ビームを照射して粉末層を加熱し、粉末を瞬間溶融するとともに瞬間固化する。この場合、電子ビームは、3Dデータ・スライスデータに基づき走査される。

(3) 製造テーブルを降下させ、更に金属粉末層を敷きつめる。

(4) 以上の工程を繰返し、金属を順次積層し、最終形状の積層成形体を得た後、未固化の粉末を取り除いて、積層成形体を得る。

チタン合金粉末を以上の工程に供することにより、所定の形状のチタン合金積層成形体を得ることができる。

[0031] 電子ビーム積層装置は、図1に示す構造を有し、電子銃1、フォーカスコイル6、偏向コイル7、及び真空チャンバ9により構成され、装置内は真空に維持されている。電子銃1は、電子を放出するフィラメント2、電子を引き出すグリップカップ3、及び電子を加速するアノード4を備えている。

電子銃1において、2500℃以上に加熱されたフィラメント2から電子がグリップカップ3により引き出され、アノード4を通して光速の半分のスピードに加速され、電子ビーム8として一層の金属粉末11に照射される。金属粉末11は、例えば粒径65μmのチタン粉末であり、真空チャンバ9内に配置された製造テーブルに収容されている。この際、電子ビーム8はフォーカスコイル6により金属粉末11に焦点が合わされ、偏向コイル7により3Dデータ・スライスデータに基づき所定の形状に走査される。

[0032] 電子ビーム8が層状の金属粉末11に照射されると、その運動エネルギーが熱に変換され、その熱によって金属粉末が加熱され、溶融され、その後急速凝固される。その上に更に層状の金属粉末11が敷きつめられ、同様の工程が繰り返されることにより、金属が積層され、所定の形状の最終製品が成形される。

金属積層は、レーザー積層装置を用いたレーザー積層方法によっても行うことができる。レーザー積層方法は、レーザー積層装置、例えばYbレーザー装置により生成された発光レーザーをガルバノメーターミラーにより照射位置を制御して金属粉末に照射するものである。その操作手順は、敷きつめた層状の金属粉末に、ガルバノメーターミラーを通してレーザーを照射し、照射部分のみを溶融し、固化し、この操作を繰り返して積層することにより、所定の形状の金属成形体を得るものである。

## 実施例

[0033] 以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

実施例 1、2、4

回転電極法により製造された、下記表 1 に示す粒径（50%累積粒径及び粒径範囲）のチタン合金粉末（Ti-6Al-4V）を用い、電子ビーム積層法により、直径 10 mm、高さ 100 mm の積層成形体を作成し、この積層成形体から標点間距離 30 mm、標点直径 6 mm の引張試験片を切り出した。

なお、回転電極法による製造環境は 1.5 気圧のアルゴン雰囲気とした。

同様に、電子ビーム積層法により、直径 18 mm、長さ 160 mm の積層成形体を作成し、この積層成形体から標点間距離 15 mm、標点直径 6 mm の疲労試験片を切り出した。

[0034] 実施例 3

回転電極法により製造された、下記表 1 に示す粒径（50%累積粒径及び粒径範囲）のチタン合金粉末（Ti-6Al-4V）を用い、レーザー法により、実施例 1、2、4 と同様にして積層成形体を作成し、この積層成形体から、実施例 1、2、4 と同様にして引張試験片及び疲労試験片を切り出した。

[0035] 比較例 1

ガスアトマイズ法により製造された、下記表 1 に示す粒径（50%累積粒径及び粒径範囲）のチタン合金粉末（Ti-6Al-4V）を用い、電子ビ

ーム積層法により、実施例 1、2、4 と同様にして積層成形体を作成し、この積層成形体から、実施例 1、2、4 と同様にして引張試験片及び疲労試験片を切り出した。

[0036] 比較例 2

ガスアトマイズ法により製造された、下記表 1 に示す粒径（50%累積粒径及び粒径範囲）のチタン合金粉末（Ti-6Al-4V）を用い、電子ビーム積層法により、実施例 1、2、4 と同様にして積層成形体を作成し、この積層成形体をHIP処理した。HIP処理された積層成形体から、実施例 1、2、4 と同様にして引張試験片及び疲労試験片を切り出した。

[0037] 比較例 3

回転電極法により製造された、下記表 1 に示す粒径（50%累積粒径及び粒径範囲）のチタン合金粉末（Ti-6Al-4V）を用い、電子ビーム法により、実施例 1、2、4 と同様にして積層成形体を作成し、この積層成形体から、実施例 1、2、4 と同様にして引張試験片及び疲労試験片を切り出した。

[0038] 以上の実施例 1-4 及び比較例 1-3 の引張試験片及び疲労試験片について、引張試験及び疲労試験を行い、下記表 1 に示す結果を得た。

[0039]

[表1]

単位	粉末1000個に 対するポアを 含む粉末の含有率 (%)	チタン合金組成	金属粉末の累積 割合が50%とな る粒径 μm	金属粉末範囲 μm	金属粉末の製造 方法	金属製造法	金属成形体中 のポア含有割合 (個/mm <sup>2</sup> )	HIP処理	10 <sup>7</sup> 疲労強度 MPa	引張強さ
									MPa	MPa
1	0.03	Ti-6Al-4V	102	45-150	回転電極法	電子ビーム	0.02	なし	605	1050
2	0.07	Ti-6Al-4V	115	40-220	回転電極法	電子ビーム	0.03	なし	590	1030
3	0.03	Ti-6Al-4V	60	30-150	回転電極法	レーザー	0.02	なし	592	1020
4	0.09	Ti-6Al-4V	127	55-230	回転電極法	電子ビーム	0.05	なし	550	1000
1	0.18	Ti-6Al-4V	60	40-120	ガスアトマイズ	電子ビーム	0.12	なし	400	900
2	0.18	Ti-6Al-4V	60	40-120	ガスアトマイズ	電子ビーム	0.02	有	600	800
3	0.12	Ti-6Al-4V	140	70-250	回転電極法	電子ビーム	0.07	なし	470	950

[0040] なお、実施例1～4及び比較例3で使用した粉末を生成する回転電極法は、不活性雰囲気中で原料となる電極棒を回転させつつプラズマアークにて溶かし、飛散させて球形粉末を作成する方法である。

実施例1～4及び比較例3で使用した回転電極法により製造されたチタン合金粉末 (Ti-6Al-4V) の組成は、5.9重量%のAl、4.1重

量%のV、0.3重量%のFe、0.10重量%のO、0.007重量%のN、0.007重量%のH、残部Tiであった。

また、比較例1及び2で使用したガスアトマイズ法により製造されたチタン合金粉末(Ti-6Al-4V)の組成は、6.1重量%のAl、4.0重量%のV、0.22重量%のFe、0.075重量%のO、0.004重量%のN、0.004重量%のH、残部Tiであった。

[0041] 実施例1、2、4及び比較例1～3で行った電子ビーム積層法は、電子ビーム装置として、Arcam社製A2Xを使用し、予熱温度730℃、出力240～1260W、スキャン速度350～3800mm/sの積層条件で行った。

実施例3で行ったレーザー積層法は、レーザー装置として、CONCEPT LASER社製M2を使用し、予熱無し、出力400W、スキャン速度600～1300mm/sの積層条件で行った。

比較例2のHIP処理は、100MPaのアルゴンガス雰囲気中で920℃×2時間保持の条件で行った。

[0042] 粉末粒度分布測定は、マイクロトラック社のレーザー回折装置により行なった。

積層体中のポアの数測定は、実体顕微鏡(5-20倍)を用いて積層体断面を観察することにより行なった。すなわち、上述した直径18mm、長さ160mmの積層成形体を、長さ方向と直交する任意の3つの位置で切断し、それぞれの断面を、倍率を適宜変えて観察した。観察面積は、半径9mm×半径9mm×3.14×3面=763mm<sup>2</sup>とした。

粉末1000個中のポア含む粉末の割合は、粉末を樹脂に埋め込み、光学顕微鏡にて観察することにより行なった。すなわち、平板に筒状枠を設け、筒状枠の中に粉末を散布して、その上から樹脂を流し込み固める。そして、金属粉末が埋め込まれた樹脂を研磨し、その断面を任意に光学顕微鏡にて撮影し、得られた写真又は画像データから1000個相当の粉末の中で観察される欠陥のある粉末の数を求めた。

[0043] 疲労強度の試験は、油圧サーボ式疲労試験機(モデル8801)を使用し、試験時周波数が10Hz、応力比Rが0.1の一軸(引張/引張)条件で、積層丸棒から切り出した疲労試験片(サイズ:平行部が $6\phi \times 15\text{mm}$ 、全長150mm)に対して実施した。

[0044] 引張試験は、島津製作所製オートグラフAG-Plusを使用し、歪み速度が1.5/(10000S)の条件で、積層丸棒から切り出した引張試験片(サイズ:平行部が幅2mm×厚み1mm×長さ10mm)に対して実施した。

[0045] 上記表1に示す結果から、以下のことが明らかである。

実施例1-4では、金属成形体中のポア含有量が0.05個/ $\text{mm}^2$ 以下であるため、 $10^7$ 回疲労強度がいずれも550MPa以上と高く、また引張強さが1000MPa以上と高い。

実施例1-4において、金属成形体中のポア含有量が0.05個/ $\text{mm}^2$ 以下と低いのは、原料として用いたチタン合金粉末が、回転電極法により製造されたものであり、ポアを含む粉末の割合が0.1%以下と少ないためである。この場合、電子ビーム法(実施例1、2、4)、レーザー法(実施例3)のいずれの積層法によっても、ポア含有量が0.05個/ $\text{mm}^2$ 以下の積層体が得られている。

[0046] これに対し、比較例1では、引張強さが900MPaと比較的高いが、金属成形体中のポア含有量が0.12個/ $\text{mm}^2$ と高いため、 $10^7$ 回疲労強度が400MPaと低い。金属成形体中のポア含有量が0.12個/ $\text{mm}^2$ と高いのは、用いたチタン合金粉末が、ガスアトマイズ法により製造されたものであり、ポアを含む粉末の割合が0.18%と多いためである。

[0047] 比較例3は、比較例1、2と異なり、回転電極法により製造されたものであるが、粉末粒径大きくしてその影響を明らかにするために分級により粒径調整を行った。その結果、ポアを含む粉末の割合が0.1%を超えることになり、その結果、金属成形体中のポア含有量が0.12個/ $\text{mm}^2$ と高くなった。このために、 $10^7$ 回疲労強度が500MPaに達しなかった。

[0048] なお、比較例2では、用いたチタン合金粉末が、ガスアトマイズ法により製造されたものであり、ポアを含む粉末の割合が0.18%と多いが、金属成形体中のポア含有量が0.02個/mm<sup>2</sup>と低く、そのため10<sup>7</sup>回疲労強度が600MPaと高い。これは、金属成形体にHIP処理を施しているためである。ただし、HIP処理を施しているため、引張強さは800MPaであり、HIP処理を施さない比較例1よりも100MPa低下している。

[0049] 図2は、ガスアトマイズ粉末中のポアを示す図である。図2から粉末の中にガスを含むポアが存在することが観察される。

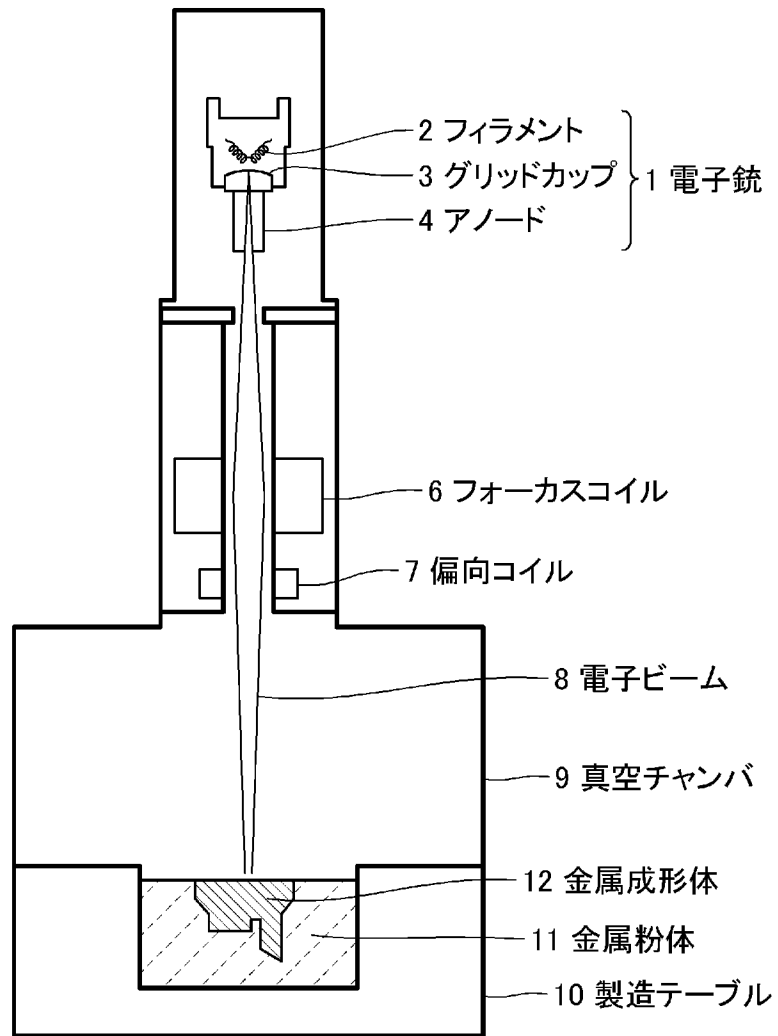
図3は、ガスアトマイズ法により得たチタン合金粉末を用いた積層成形体(A)と回転電極法により得たチタン合金粉末を用いた積層成形体(B)のポアを示す図である。図3に示すように、回転電極法により得たチタン合金粉末を用いた積層成形体(A)には、一例ではあるが、1個しかポアは観察されない。これに対し、ガスアトマイズ法により得たチタン合金粉末を用いた積層成形体(B)には多数のポア(Φ17.2mm中に22個)が認められる。この積層体中のポアは、図2に示す粉末中のポアが巻き込まれたものと考えられる。

[0050] 図4にチタン合金(Ti-6Al-4V)の疲労強度(10<sup>7</sup>回)を示す。図4から、回転電極粉末を用いた積層成形体(実施例1-4、HIPなし)が、アトマイズ粉末を用いた積層成形体(比較例1、HIPなし)より高い疲労強度(10<sup>7</sup>回)を示しており、アトマイズ粉末を用いた積層成形体(比較例2、HIPあり)と同等の疲労強度(10<sup>7</sup>回)を示していることがわかる。

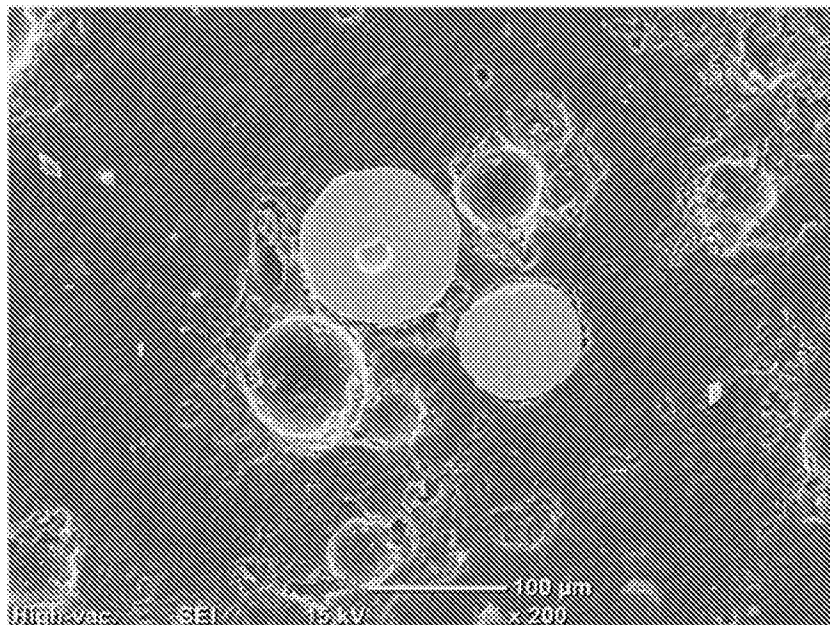
## 請求の範囲

- [請求項1] 5.50～6.75重量%のAl、3.50～4.50重量%のV、0.20重量%以下のO、0.40重量%以下のFe、0.015重量%以下のH、0.08重量%以下のC、0.05重量%以下のN、及び不可避不純物を含むチタン合金積層成形体であって、ポア含有量が0.05個/mm<sup>2</sup>以下で、引張り強さが855MPa以上であることを特徴とするチタン合金積層成形体。
- [請求項2] 10<sup>7</sup>回の疲労強度が500MPa以上であることを特徴とする請求項1に記載のチタン合金積層成形体。
- [請求項3] 5.50～6.75重量%のAl、3.50～4.50重量%のV、0.20重量%以下のO、0.40重量%以下のFe、0.015重量%以下のH、0.08重量%以下のC、0.05重量%以下のN、及び不可避不純物を含み、ポアを含む粉末の割合が0.1%以下のチタン合金粉末を金属積層法により積層成形することを特徴とするチタン合金積層成形体の製造方法。
- [請求項4] 前記チタン合金粉末の粒径が30～250μmであることを特徴とする請求項3に記載のチタン合金積層成形体の製造方法。
- [請求項5] 前記チタン合金粉末が回転電極法を用いて製造されたことを特徴とする請求項3又は4に記載のチタン合金積層成形体の製造方法。

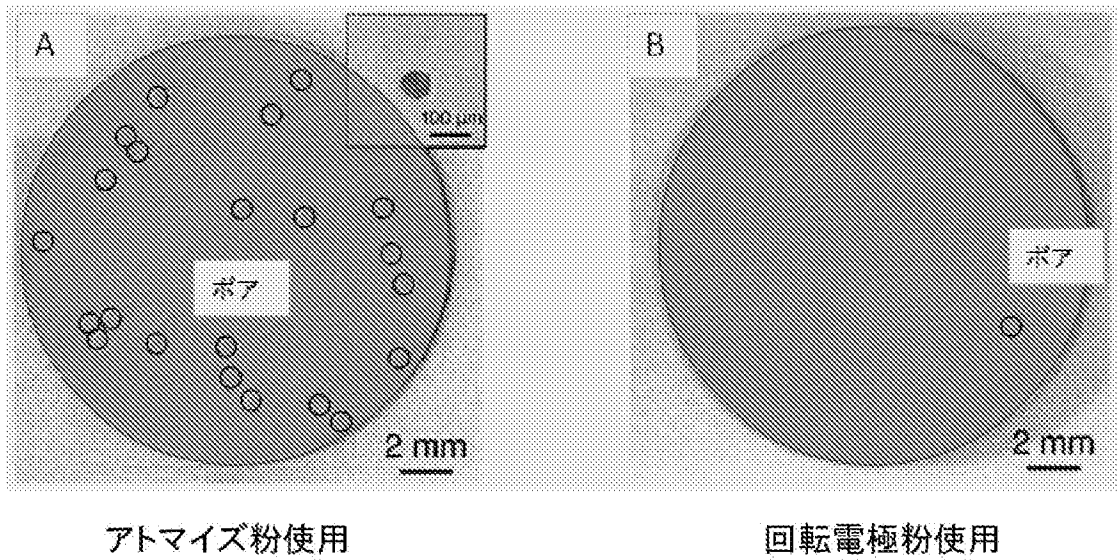
[図1]



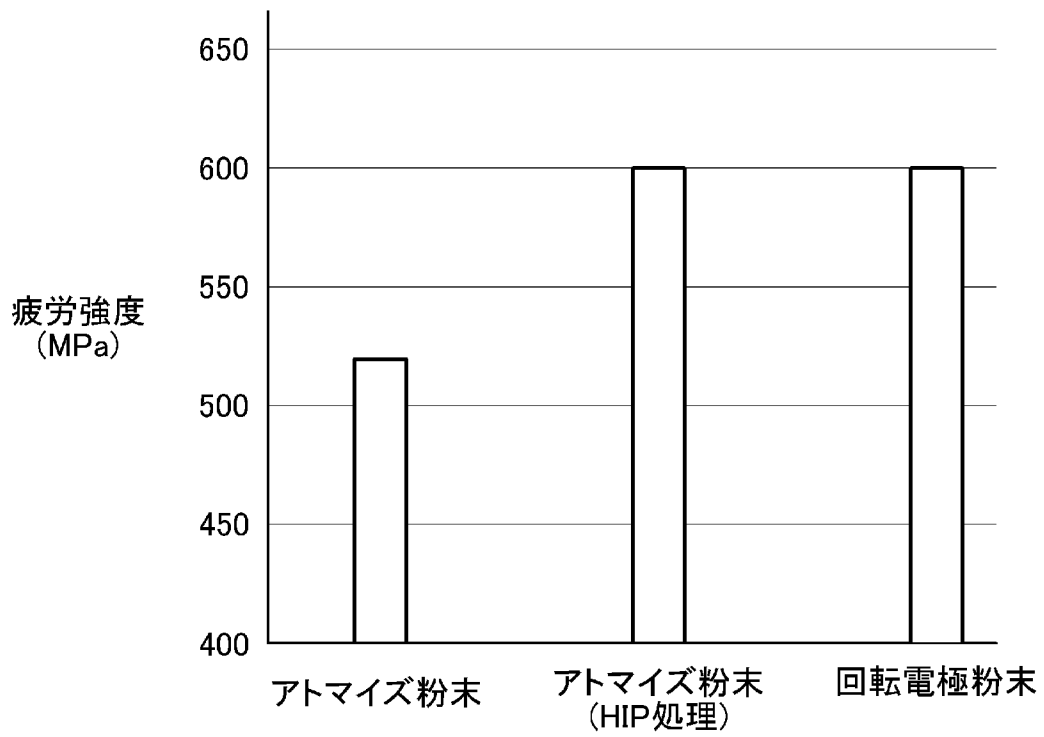
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/003792

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  B22F 3/105(2006.01)i; B22F 3/16(2006.01)i; B23K 15/00(2006.01)i; C22C 14/00(2006.01)i; C22C 1/04(2006.01)i; B23K 26/34(2014.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i                  FI: C22C14/00 Z; B22F3/16; B22F3/105; B23K15/00 502; B23K26/34; B33Y70/00; C22C1/04 E                  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b>                  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  B22F3/105; B22F3/16; B23K15/00; C22C14/00; C22C1/04; B23K26/34; B33Y70/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="width:20%;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td>1971-2020</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td>1996-2020</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td>1994-2020</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020	Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	Published registered utility model applications of Japan	1994-2020							
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996																
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020																
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020																
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020																
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2016-53198 A (KOIWAI CO., LTD.) 14.04.2016 (2016-04-14)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2017-48410 A (NETUREN CO., LTD.) 09.03.2017 (2017-03-09)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 10-251778 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE) 22.09.1998 (1998-09-22)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">P, A</td> <td>WO 2019/124047 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 27.06.2019 (2019-06-27)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2016-53198 A (KOIWAI CO., LTD.) 14.04.2016 (2016-04-14)	1-5	A	JP 2017-48410 A (NETUREN CO., LTD.) 09.03.2017 (2017-03-09)	1-5	A	JP 10-251778 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE) 22.09.1998 (1998-09-22)	1-5	P, A	WO 2019/124047 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 27.06.2019 (2019-06-27)	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	JP 2016-53198 A (KOIWAI CO., LTD.) 14.04.2016 (2016-04-14)	1-5															
A	JP 2017-48410 A (NETUREN CO., LTD.) 09.03.2017 (2017-03-09)	1-5															
A	JP 10-251778 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE) 22.09.1998 (1998-09-22)	1-5															
P, A	WO 2019/124047 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 27.06.2019 (2019-06-27)	1-5															
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>													
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>																
<p>Date of the actual completion of the international search 08 April 2020 (08.04.2020)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 21 April 2020 (21.04.2020)</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>															

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/003792

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-53198 A	14 Apr. 2016	(Family: none)	
JP 2017-48410 A	09 Mar. 2017	(Family: none)	
JP 10-251778 A	22 Sep. 1998	(Family: none)	
WO 2019/124047 A1	27 Jun. 2019	TW 201928071 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B22F 3/105(2006.01)i; B22F 3/16(2006.01)i; B23K 15/00(2006.01)i; C22C 14/00(2006.01)i; C22C 1/04(2006.01)i; B23K 26/34(2014.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i FI: C22C14/00 Z; B22F3/16; B22F3/105; B23K15/00 502; B23K26/34; B33Y70/00; C22C1/04 E		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B22F3/105; B22F3/16; B23K15/00; C22C14/00; C22C1/04; B23K26/34; B33Y70/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-53198 A (株式会社コイワイ) 14.04.2016 (2016 - 04 - 14)	1-5
A	JP 2017-48410 A (高周波熟練株式会社) 09.03.2017 (2017 - 03 - 09)	1-5
A	JP 10-251778 A (日本原子力研究所) 22.09.1998 (1998 - 09 - 22)	1-5
P, A	WO 2019/124047 A1 (日立金属株式会社) 27.06.2019 (2019 - 06 - 27)	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 08.04.2020	国際調査報告の発送日 21.04.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川口 由紀子 4K 5798 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003792

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2016-53198 A	14.04.2016	(ファミリーなし)	
JP 2017-48410 A	09.03.2017	(ファミリーなし)	
JP 10-251778 A	22.09.1998	(ファミリーなし)	
WO 2019/124047 A1	27.06.2019	TW 201928071 A	