

純チタンワイヤアーク積層造形物の機械的特性に及ぼす 酸化・窒化影響に関する基礎検討

黒澤 瑛介* 陳 朱耀**

Fundamental Study on Influence of Oxidation and Nitridation on Mechanical Properties of Commercially Pure Titanium Fabricated by Wire-Arc Additive Manufacturing

by

Eisuke KUROSAWA* and Zhuyao CHEN**

Recently, additive manufacturing has been receiving considerable attention as a cost-effective technology compared to traditional manufacturing methods for its capability of fabricating complex parts directly from feedstock materials. In order to investigate possibilities of wire-arc additive manufacturing of commercially pure titanium by metal inert gas welding under atmospheric condition, fundamental experiments mainly focusing on contamination during welding process and its influence on mechanical properties of welded metal were conducted. From such experimental results, it was clarified that nitridation attributes largely to hardening and embrittlement of welded metal. Moreover, it was shown that promoting retention of shielding gas from welding torch or after shielding nozzle may be an effective solution to lower such risk of contamination or embrittlement problem.

Key words:

Wire-arc additive manufacturing, Commercially pure titanium, Metal inert gas welding, Mechanical Properties, Chemical composition

1 緒 言

チタンは比強度が高く耐食性に優れていることから、様々な分野で活用されている。一般にチタン製品はバルク素材に機械加工や成形加工を施すことで目的とする形状や寸法へと製造されるが、低い材料歩留、高い製造コストおよび長いリードタイムが大きな課題となっている。このような状況の下、金属粉末や溶接ワイヤを溶融・固化させながら層状に堆積して最終製品に近い形状を直接造形する各種積層造形技術が近年大きな注目を集めており、チタン製品についてもその実用化に向けた研究が数多くなされている^{1)~10)}。

また、チタンは極めて活性な金属であり、高温環境下では大気中の酸素、窒素および水素との親和力が強い。例えばチタンの溶接では、このようなコンタミネーションにより溶接金属部の硬化・ぜい化が発生し、延性の低下や割れの原因となることが一般に知られている¹¹⁾。チタンの積層造形においても造形物の機械的特性の劣化を回避するために、真空もしくは不活性ガス雰囲気チャンバー内で造形プロセスが行われる場合が多い^{9), 10)}。しかしながら、このような方式ではチャンバー容量の制約から造形できる部品のサイズに限りがあるため、大型の造形物

への適用には不向きである。一方、溶接部近傍のみを局部的に不活性ガスでシールドしながら大気雰囲気下で行われるMIG (Metal Inert Gas) 溶接やTIG (Tungsten Inert Gas) 溶接を応用することで、チタンのような活性金属で構成される造形物のサイズ自由度の拡大が期待できる^{4)~7)}。特に、同じアーク溶接でもMIG溶接はTIG溶接に比べて溶着量が多いことから、溶接効率の更なる改善が図れる溶接方式とされている^{12), 13)}。ただし、これらの手法によるチタン溶接部の健全性については、溶接ビード表面の発色の程度から経験的に良否判断を行っており¹⁴⁾、溶接条件やシールド状態の違いがコンタミネーションの度合や溶接金属の機械的特性に及ぼす影響を詳細に調査した報告事例が少ないのが現状である^{5)~7)}。

そこで、本研究では大気雰囲気下におけるMIG溶接によるチタンワイヤ積層造形プロセスに関して、溶接時のコンタミネーションの回避や造形物の機械的特性の確保といった観点からその実現性を見極めるための基礎検討を実施した。まずは溶接電流、電圧、溶接速度、シールドガス流量などの溶接条件を数水準変化させた単ビード溶接実験を実施し、溶接金属内部の硬度と酸素・窒素濃度の相関を中心に調査した。さらに、ガスシールド条件を変更

† 原稿受理 令和 4年 2月 9日 Received Feb. 9, 2022 ©2023 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 (株)神戸製鋼所 技術開発本部 機械研究所 構造強度研究室 〒651-2271 神戸市西区高塚台

* Strength & Structural Eng. Res. Sec., Mechanical Eng. Res. Lab., Technical Dev. Gr., Kobe Steel, LTD., Nishi-ku, Kobe 651-2271.

** (株)神戸製鋼所 技術開発本部 機械研究所 構造強度研究室 〒651-2271 神戸市西区高塚台

** Strength & Structural Eng. Res. Sec., Mechanical Eng. Res. Lab., Technical Dev. Gr., Kobe Steel, LTD., Nishi-ku, Kobe 651-2271.

しての多層盛溶接により製作した積層造形体に対しても同様の成分分析と機械的特性評価を実施した。本論文では、これらの要素実験で得られた基礎データを基に、検討中のプロセスの成立性を考察した内容に加え、その実用化に向けた課題についても併せて述べる。

2 単ビード溶接実験

実験装置構成は Fig. 1 に示す通りであり、MIG アーク溶接機にはダイヘンデジタルパルス DP350 を、溶接ワイヤには純チタン 2 種用の MIG 溶接ワイヤである WT2G (ワイヤ径 $\phi 1.2$ mm) を使用した。トーチシールドガスお

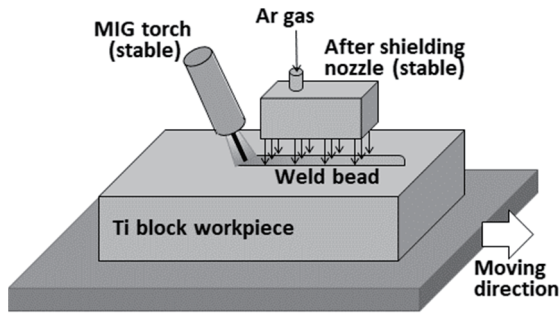


Fig. 1 Schematic diagram of setup for MIG titanium welding.

Table 1 Welding conditions.

Case	Current (A)	Voltage (V)	Welding speed (m/min)	After shield gas flow rate (L/min)
1	191	24.4	0.55	35
2	151	24.6	0.55	35
3	197	24.3	0.55	35
4	195	27.6	0.55	35
5	198	32.5	0.55	35
6	195	35.5	0.55	35
7	187	22.6	0.24	35
8	198	21.9	0.41	35
9	176	23.4	0.55	0
10	179	23.2	0.55	10
11	190	23.0	0.55	20
12	176	23.6	0.55	30

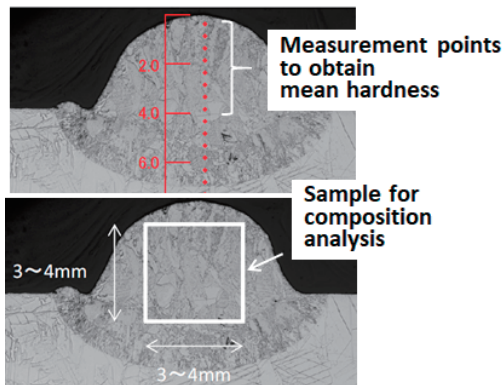


Fig. 2 Position of hardness testing and sample for inert gas fusion analysis.

よびアフターシールドガスにはいずれも純 Ar を用い、トーチシールドガスの流量は 35 L/min にて固定した。ワイヤ突き出し長さは 10~15 mm とし、大気雰囲気下において厚み 55 mm の純 Ti ブロック素材への単ビード溶接 (ビードオンプレート溶接) を Table 1 に示す種々の溶接条件にて実施した。ここで、電流と電圧は溶接時の平均値として溶接電源に表示された実績値を示す。いずれの条件もビード長さは約 100 mm とし、おおよそビード中央において切断後、Fig. 2 のように溶接金属部の断面ビッカース硬度をビード表層から 0.5 mm ピッチおよび測定荷重 1kgf にて計測した。さらに、溶接金属部から $3 \sim 4 \times 15$ mm の試料を採取し、不活性ガス融解法による酸素・窒素濃度分析に供した。

各条件にて製作した単ビード溶接試験体の断面硬度分布を Fig. 3 に、溶接金属部の平均硬度および酸素・窒素濃度の分析結果を Table 2 に示す。また、得られた結果を溶

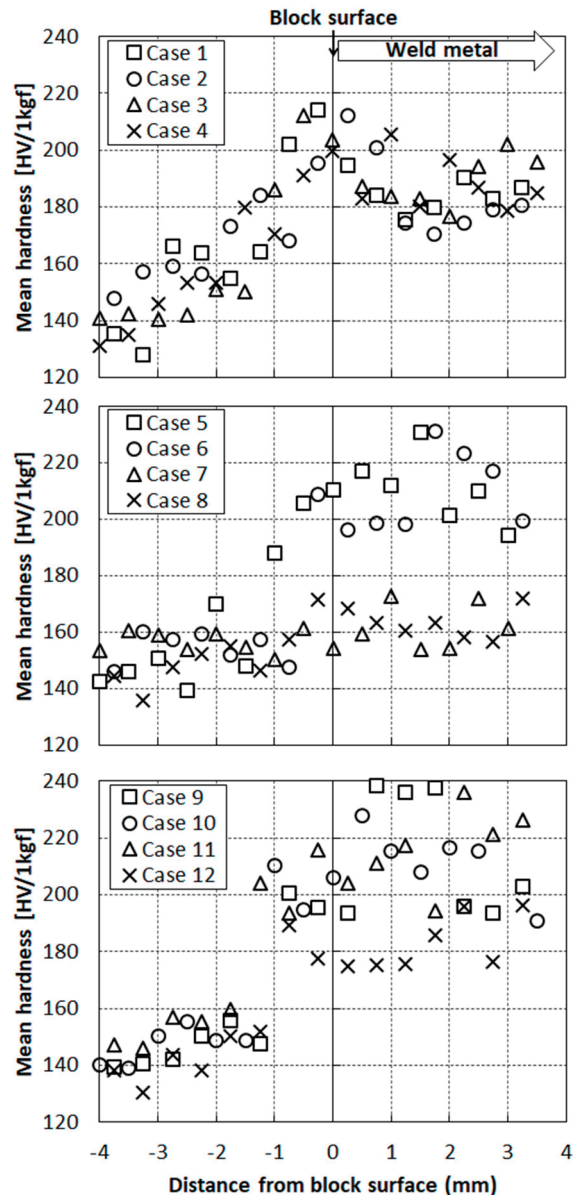


Fig. 3 Hardness distribution obtained by each welding condition.

Table 2 Hardness and oxygen or nitrogen content of weld metal.

Case	Mean hardness (HV/1kgf)	Oxygen content (wt %)	Nitrogen content (wt %)
1	188.5	0.13	0.033
2	185.9	0.13	0.031
3	190.8	0.14	0.061
4	189.5	0.13	0.040
5	210.2	0.15	0.076
6	209.1	0.15	0.095
7	161.2	0.12	0.007
8	164.2	0.12	0.005
9	211.7	0.14	0.065
10	216.3	0.15	0.083
11	215.7	0.15	0.076
12	182.2	0.14	0.045

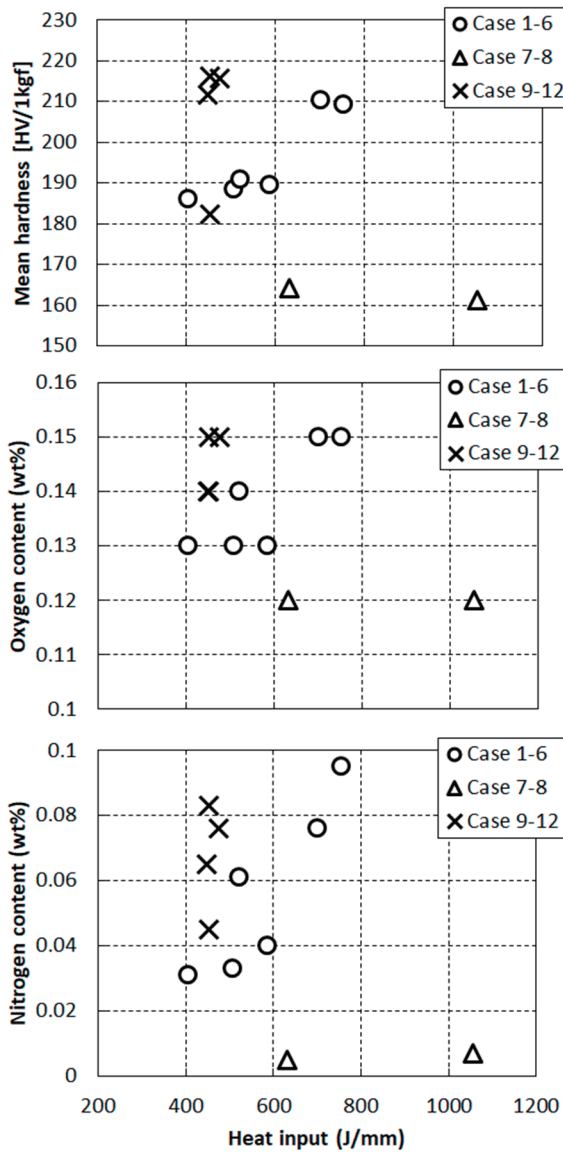


Fig. 4 Relationship between mean hardness, oxygen or nitrogen content of weld metal and heat input.

接入力 (電流と電圧の積を溶接速度で除した値) により整理したものを Fig. 4 に示す. 溶接速度およびアフターシールドガス流量を揃えた条件 (Case 1~6) の結果に着目すると, 入力熱量の増加に伴って硬度および酸素・窒素濃度が上昇する傾向にあることがわかる. これは, 入力熱量を増大させたことで溶接ビードが高温化し, 大気との反応が起こらない温度まで冷却される前にアフターシールド領域から外れてしまったことによるものと考えられる. 一方, 電流, 電圧およびアフターシールドガス流量は同等レベルとして溶接速度を低減させた条件 (Case 7,8) では, 溶接入力熱量が増加するものの, 硬度および酸素・窒素濃度は他の条件に比べて低い水準にあることが確認できる. これは, 溶接速度の低下により溶接ビードがアフターシールド治具の下部を通過する時間が長くなったことで, シールド性および冷却が強化された効果によるものと考えられる. さらに, 溶接入力熱量を同等レベルとしてアフターシールドガス流量を変化させた条件 (Case 1 および 9~12) では, Fig. 5 に示すようにガス流量の増加に伴う酸素濃度の変化は比較的小さいものの, 窒素濃度の低下が顕著であり, 20~30 L/min あたりを境に溶接金属の硬度上昇が抑制される結果となった. つまり, 今回調査した条件範囲では, ガス流量の増加が冷却速度の上昇や溶接金属の組織微細化・硬度上昇に及ぼす影響は小さく, 溶接部を酸素や窒素と反応しない温度域まで早急に冷却かつ大気から遮断することが重要と考えられる. その際, 溶接・ガスシールド (冷却) 条件の適正化を図るうえでは, 大気からの遮断を要す溶接部温度の上限を明確にする必要があるが, 現時点ではチタンと酸素・窒素の反応性に及ぼす溶接環境や温度の影響を定量的に議論するための実験データが不足しており, この点は今後の課題とする.

全溶接条件に対して, 得られた溶接金属の酸素濃度と窒素濃度の関係を Fig. 6 に示すが, 溶接条件に依らず溶接金属内のそれぞれの濃度の間には明瞭な相関が認められた. 一方, 酸素濃度に関しては 1200~1500 ppm 程度の範囲で推移しているのに対し, 窒素濃度が低い条件では 50

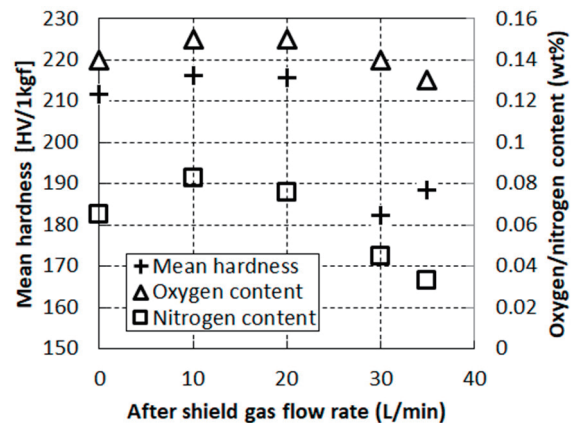


Fig. 5 Relationship between mean hardness, oxygen or nitrogen content of weld metal and after shield gas flow rate.

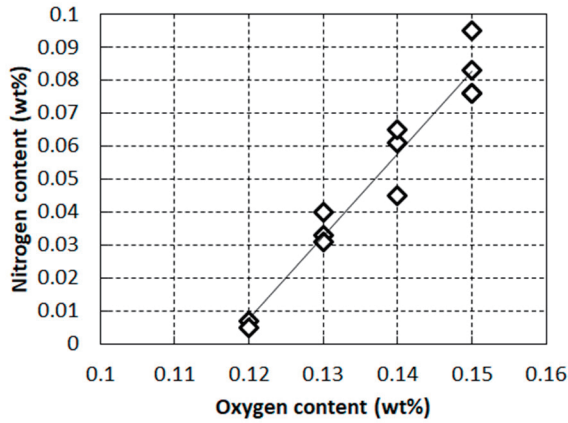


Fig. 6 Relationship between oxygen and nitrogen content of weld metal.

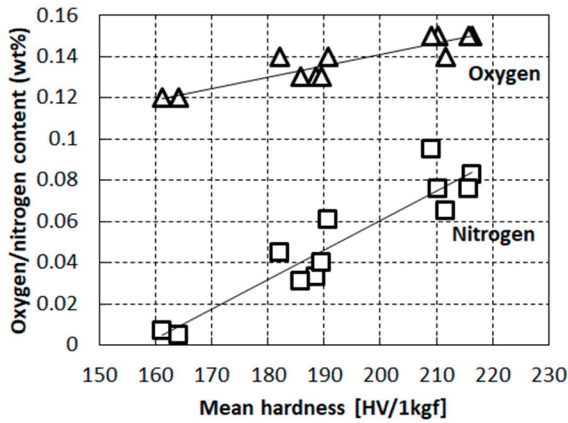


Fig. 7 Relationship between oxygen or nitrogen content and mean hardness of weld metal.

ppm から最大で 1000 ppm 程度までと大幅に上昇しており、溶接条件やガスシールド状態の影響を大きく受けることが確認された。また、溶接金属内の酸素・窒素濃度と平均硬度の関係を Fig. 7 に示すが、硬度の上昇に対しても酸素濃度に比べて窒素濃度の増加に起因するところが大きいことが見て取れる。ここで、本研究で対象としている純チタン 2 種の化学成分について、JIS H 4600 2 種では酸素および窒素濃度の上限はそれぞれ 2000 ppm および 300 ppm と規定されている。機械的特性に関しては焼きなまし材を前提に 0.2%耐力 (215 MPa 以上)、引張強度 (340~510 MPa) および伸び (23%以上) が規定されている。大気雰囲気下での MIG 溶接によるチタンワイヤ積層造形において一般的な展伸材レベルの機械的特性を実現するには、特に造形物内部の窒素濃度の上昇を抑制することが課題であると言える。

3 多層盛溶接実験

前章と同様の実験装置および供試材により、各ビードの長さは約 250 mm として、1 層目に 4 パス、2 層目に 3 パスおよび 3 層目に 3 パスの計 3 層・10 パスの MIG 多層盛溶接によるブロック造形実験を大気雰囲気下で実施し

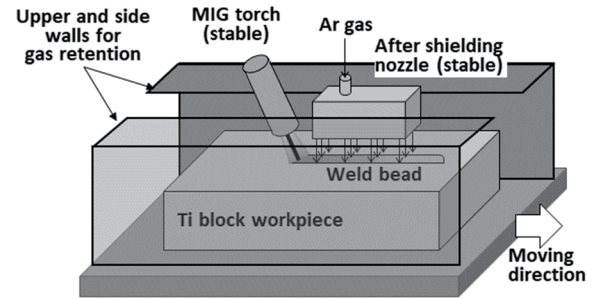


Fig. 8 Schematic diagram of additional setup for multi-pass MIG titanium welding.

Table 3 Gas shielding conditions.

Case	After shield gas flow rate (L/min)	Additional wall for gas retention
A	0	Without
B	35	Without
C	35	With

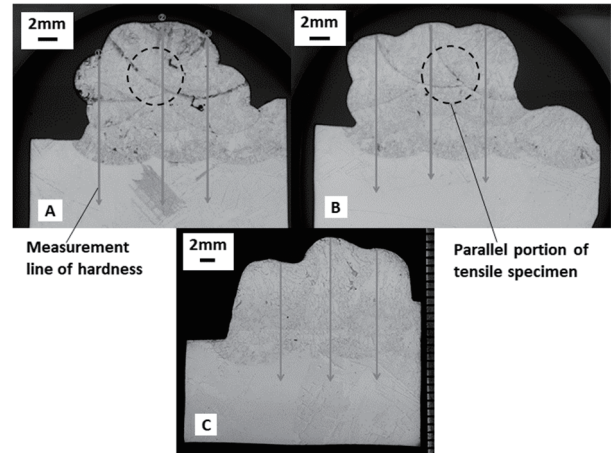


Fig. 9 Cross sections of multi-pass welding samples.

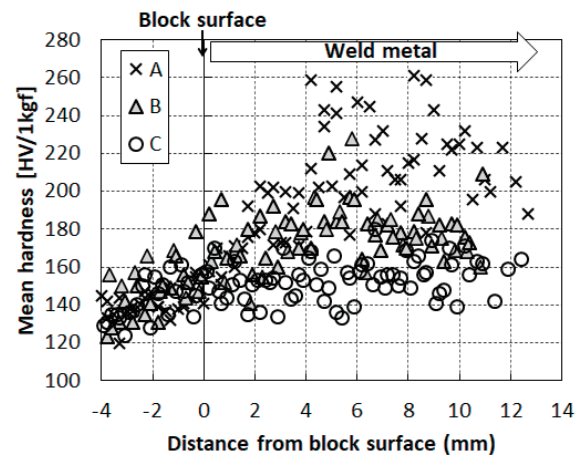


Fig. 10 Hardness distribution of each cross section.

た。溶接条件については、Table 1 の Case 1 と同様の設定とし、トーチシールドガス流量は同じく 35 L/min に固定した。また、溶接部近傍におけるトーチやアフターシールド治具からの不活性ガスの滞留を促進すべく、Fig. 8 に示

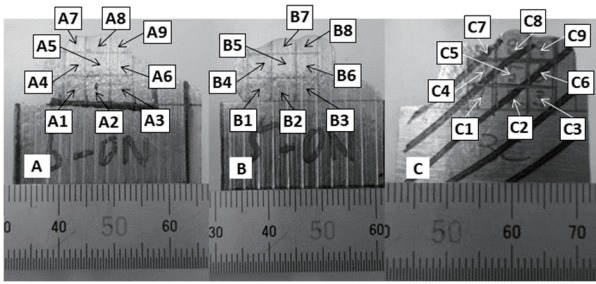


Fig. 11 Sampling location for inert gas fusion analysis.

Table 4 Oxygen and nitrogen content of each sample.

Case	Sampling location	Oxygen content (wt %)	Nitrogen content (wt %)
A	A1	0.19	0.037
	A2	0.19	0.027
	A3	0.28	0.045
	A4	0.27	0.055
	A5	0.24	0.043
	A6	0.25	0.058
	A7	0.42	0.090
	A8	0.39	0.087
	A9	0.50	0.120
B	B1	0.15	0.030
	B2	0.14	0.019
	B3	0.14	0.020
	B4	0.15	0.040
	B5	0.17	0.041
	B6	0.22	0.055
	B7	0.16	0.040
	B8	0.16	0.052
C	C1	0.12	0.005
	C2	0.11	0.005
	C3	0.11	0.008
	C4	0.13	0.009
	C5	0.13	0.008
	C6	0.12	0.014
	C7	0.15	0.012
	C8	0.15	0.018
	C9	0.16	0.029

すように上部は開口状態とした囲いを追加で設け、Table 3 に示すようにガスシールド条件を変化させた際に、積層試験体の成分および硬度に及ぼす影響を調査した。

各ガスシールド条件にて製作した積層試験体の断面マクロの観察結果を Fig. 9 に示す。なお、試料は観察面を研磨後に硝酸とフッ酸の混合液により腐食させて、断面マクロ試験に供した。また、各サンプルに対し同図に示す灰色線上を 3 ラインずつ、表層から 0.5 mm ピッチおよび測定荷重 1 kgf にて実施したピッカース硬さ試験結果は Fig. 10 のとおりであった。さらに、各試験体から Fig. 11 のように、最表層の黒皮も含む形で 3~4×t15 mm の試料を

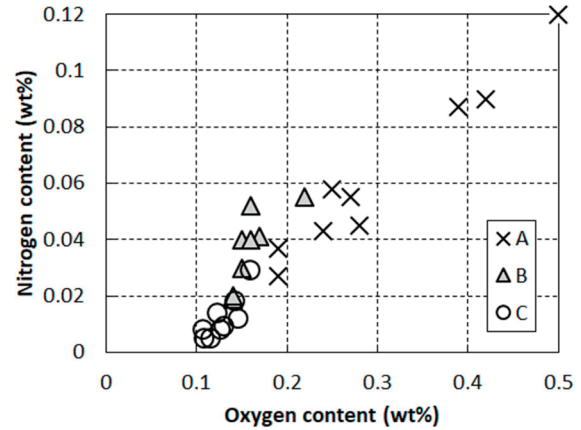


Fig. 12 Relationship between oxygen and nitrogen content of multi-pass welding sample.

複数個ずつ採取し、不活性ガス融解法による酸素・窒素濃度分析を実施した結果は Table 4 および Fig. 12 に示す。Fig. 9 および Fig. 10 を見ると、ガスシールド条件 A のようにアフターシールドも実施せずに積層を進めた場合には、ビード境界や表層部を中心に酸化・窒化層と推察される黒く変色した領域が多く観察され、断面硬度も極めて高い値(最大 261 HV1、表層から 10 mm までの平均が 206 HV1)を示していた。一方、条件 B および C へとガスシールド性を高めるにしたがい、当該黒色部が減少している様相が確認された。断面硬度についても条件 B では最大が 228 HV1 および表層から 10 mm までの平均が 179 HV1 であったのに対し、条件 C では最大でも 180 HV1、表層から 10 mm までの平均が 154 HV1 であった。さらに、Table 4 を見ると条件 A~C のいずれの場合においても、上層側に行くにしたがって酸素・窒素濃度は増加する傾向は一致していることがわかる。しかしながら、Fig. 12 に示すようにガスシールド性を高めることで酸素・窒素濃度は低い水準に抑えられ、特に条件 C では分析したいずれの試料も純チタン 2 種の JIS 規格範囲内(酸素が 2000 ppm 以下および窒素が 300 ppm 以下)に収まっていることが確認できる。以上より、金属溶接部近傍におけるシールドガスの滞留の促進を目的とした囲いを追加で設けたことは、溶接金属の酸化・窒化およびそれに伴う急激な硬度上昇の抑制に大きく寄与していることが確認された。

最後に、静的強度特性に及ぼす影響を見極めるために、ガスシールド条件 A および B により製作した積層試験体の溶接金属部 (Fig. 9 に示す破線円の位置) より JIS14A 号試験片に準拠した平行部直径 6 mm、平行部長さ 33 mm および肩部半径 R27 mm の丸棒試験片を 1 本ずつ採取し、クロスヘッド変位速度 1 mm/min とした室温環境下における引張試験に供した。なお、応力-ひずみ線図の取得には非接触式ビデオ伸び計による変位計測結果を、縦弾性係数と 0.2%耐力の算出にはひずみゲージによる計測結果を用いた。以上の引張試験結果を Table 5 に、得られた応力-ひずみ線図を Fig. 13 に示す。トーチガスによるシール

Table 5 Results of tensile test.

Case	Young's modulus (GPa)	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
A	111.64	534	607	8.0
B	112.70	435	502	24.4
JIS Gr. 2	—	≥215	340-510	≥23

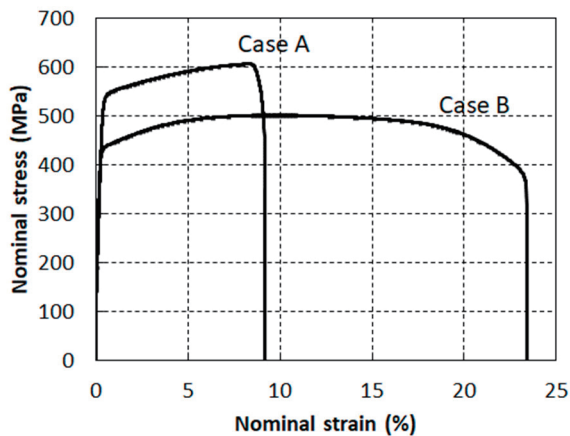


Fig. 13 Nominal stress versus nominal strain curves.

ドのみとした条件 A では、耐力および引張強度が高く、延性が低い結果であった。これは、前述のように、溶接時のシールド性不足により溶接金属内部の酸素および窒素濃度が大幅に上昇したことで硬化していた傾向と合致している。一方、アフターシールドも実施した条件 B では、耐力および引張強度の上昇が抑えられており、延性についても改善していることが確認できる。また、純チタン 2 種の展伸材に対する機械的特性の JIS 規格と比較しても、引張強度および伸びがそれぞれ許容上下限には近いものの、耐力も含めて規定の範囲内に収まっていることがわかる。さらに、溶接部周辺におけるシールドガスの滞留を強化した条件 C の場合については引張試験による評価を実施していないものの、Fig. 10 および Fig. 12 に示すように硬度および酸素・窒素濃度が条件 B に比べて低い水準に抑えられていたことから、より安定した静的強度特性が得られるものと推察される。

以上の要素実験結果から、MIG 溶接方式のチタンワイヤーク積層造形については、大気雰囲気下でも溶接部近傍のガスシールド性に注意を払うことで、溶接時のコンタミネーションの回避および造形物の機械的特性の確保は可能であることが示唆された。しかしながら、より複雑な形状の積層造形を当該方式で実現するには、マニピュレータやポジショナーによる制御との組合せを考慮したガスシールド手法や装置構成の具体化が必要である。さらに、本プロセスを実用化する上では、造形物の内部品質の安定化に加えて、形状精度の確保や生産性との両立も課題

になると想定される。特に、各種溶接割れのリスク、後加工時に発生する変形および造形物自身の疲労強度といった観点まで考慮すると、残留応力分布を正確に把握、さらには適切に制御できるようになることも重要と考えられる。これらの点については継続して検討を進めていく予定である。

4 結 言

大気雰囲気下の MIG 溶接によるチタンワイヤーク積層造形プロセスの実現性を検討するために、ガスシールド性の状態が溶接時のコンタミネーションの度合や溶接金属の機械的特性に及ぼす影響に関する基礎検討を実施した結果、以下の結言を得た。

- (1) 各種溶接条件での単ビード溶接に対して、溶接金属内部の硬度と酸素・窒素濃度の相関を調査し、一般的な展伸材レベルの機械的特性を確保するには、特に窒素濃度の上昇の抑制が課題であることが明らかとなった。
- (2) ガスシールド方法を変更しての多層盛溶接により製作した積層試験体に対しても同様の調査を実施した。その結果、大気雰囲気下であってもアフターシールドに加え、溶接部近傍に限定した形でシールドガスの滞留を促進する機構を追加で設けることで、溶接時のコンタミネーションおよび造形体の機械的特性の劣化のリスクを大幅に低減できることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) F. Wang, S. Williams, P. Colegrove and A.A. Antonysamy, "Microstructure and mechanical properties of wire and arc additive manufactured Ti-6Al-4V", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44, pp.968-977 (2013).
- 2) T. Nakano, "Additive manufacturing for titanium and its alloys", *Journal of Japan Institute of Light Metals*, Vol. 67, No.9, pp.470-480 (2017).
- 3) B. Dutta and F.H. Froes, "The additive manufacturing (AM) of titanium alloys", *Metal Powder Report*, Vol. 72, No. 2, pp.96-106 (2017).
- 4) B. Wu, D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri, H. Li, J. Han and Z. Fei, "Effects of heat accumulation on the arc characteristics and metal transfer behavior in Wire Arc Additive Manufacturing of Ti6Al4V", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 250, pp.304-312 (2017).
- 5) M.J. Bermingham, J. Thomson-Larkins, D.H. St John and M.S. Dargusch, "Sensitivity of Ti-6Al-4V components to oxidation during out of chamber Wire + Arc Additive Manufacturing", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 258, pp.29-37 (2018).
- 6) B. Wu, D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri, H. Li, J. Han and Z. Fei, "The effects of forced interpass cooling on the material properties of wire arc additively manufactured Ti6Al4V", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 258, pp.97-105 (2018).

- 7) B. Wu, Z. Pan, D. Ding, D. Cuiuri and H. Li, "Effects of heat accumulation on microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy deposited by wire arc additive manufacturing", *Additive Manufacturing*, Vol. 23, pp.151-160 (2018).
- 8) T. Nakano and T. Ishimoto, "Additive manufacturing of titanium and titanium-based alloys", *Materia Japan*, Vol. 58, No. 4, pp.181-187 (2019).
- 9) S. Liu and Y.C. Shin, "Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review", *Materials and Design*, Vol. 164, 107552 (2019).
- 10) T. Artaza, A. Suarez, F. Veiga, I. Braceras, I. Tabernero, O. Lannanaga and A. Lamikiz, "Wire arc additive manufacturing Ti6Al4V aeronautical parts using plasma arc welding: Analysis of heat-treatment processes in different atmospheres", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, No. 6, pp.15454-15466 (2020).
- 11) H. Suzuki, T. Hashimoto and H. Matsuda, "Effect of welding atmosphere on commercial pure titanium welds", *Journal of the Japan Welding Society*, Vol. 31, No.4, pp.308-319 (1962).
- 12) T. Otani, "Titanium welding technology", *Shinnittetsu Giho*, Vol. 385, pp. 81-85 (2006).
- 13) N. Yamamoto, J. Liao, T. Murakami and K. Nakata, "Fundamental study on fiber laser-MIG arc hybrid weldability of pure titanium", *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, Vol. 77, No.2, pp.39-43 (2013).
- 14) J. Kotaki, "Characteristics and fabrication-welding technologies of titanium & its alloys", *Journal of the Vacuum Society of Japan*, Vol. 50, No. 1, pp.36-40 (2007).