

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14182

研究課題名(和文) 水素による純チタン焼結材の高延性機構解明とハイブリッド集合組織形成による高強度化

研究課題名(英文) Ductility improvement mechanism of pure titanium sintered materials with hydrogen and their strengthening behavior by hybrid texture formation

研究代表者

近藤 勝義 (KONDOH, KATSUYOSHI)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：50345138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ユビキタス軽元素である水素を活用した純チタン焼結材の高強度・高延性発現を目指し、TiH₂粉末の直接原料化、そこに含まれる水素を利用したチタンの相変態・インプロセス組織構造制御の構築、水素による α -Ti結晶粒微細化とハイブリッド集合組織形成による高強度化ならびに針状TiH₂分散相の変形双晶抑制効果による高延性化を試みた。その結果、0.33wt.%の水素を含む純Ti焼結材において0.2%YS：990MPa、UTS：1158MPa、破断伸び：23.9%といった強度・延性バランスに優れた力学特性を発現した。

研究成果の概要(英文)：To fabricate pure titanium (Ti) sintered materials with high strength and excellent ductility by using hydrogen element, which is one of the ubiquitous elements, the following processes were investigated; [1] direct use of TiH₂ powder as starting materials, [2] in-process microstructures control via phase transformation by hydrogen atoms (α -phase stabilizer), [3] strengthening effect by α -Ti grains refinement and hybrid texture formation, and improvement ductility by deformation (tensile/compression) twins control using TiH₂ needle-like compounds. For example, Ti-0.33 wt.%H sintered material showed a good balance between strength and ductility such as 0.2%YS of 990MPa, UTS of 1158 MPa and 23.9% elongation at room temperature.

研究分野：粉末冶金

キーワード：粉末冶金 純チタン 水素 集合組織 相変態 塑性加工

1. 研究開始当初の背景

本研究者は、レアメタルを強化用必須添加元素とする既往チタン合金の持続可能性を問題視し、その代替物質として酸素、窒素、水素などのコピキタス軽元素を用いた純チタン焼結材の高強靱化を目的に、微視的構造解析を通じてこれら元素の振舞いとチタン材の力学特性について詳細な調査・解析および考察を行ってきた (H25~H27 年度・科研費基盤 A「水素・酸素を利用した純チタン焼結材の高強靱化ダイナミクスの解明」)。現在の成果として、酸素・窒素は侵入型固溶元素として hcp-Ti の c 軸方向での結晶格子間拡張による歪み場形成に寄与し、純 Ti 材に対して 2 倍以上の引張強さを発現すると共に、固溶強化古典理論に基づく Labusch model による計算結果との定量的な一致を確認した。他方、水素に関しては、相安定化元素ゆえ、焼結工程に続く熱間押出加工後の冷却時の相変態過程にて Burgers の結晶方位関係に基づく強い $\langle 0001 \rangle$ 底面配向組織を形成し、これによる剛性と耐力の顕著な増加現象を明らかにした。上記の科研費研究では「超高強度化機構の解明」を目的とし、その効果を検証したが、いずれの元素を選択した場合でも「破断伸び (延性) は顕著に低下しない」という特異現象を確認した。一例として微量 (0.33wt%) 水素を含む純 Ti 焼結材の引張試験結果を図 1 に示す。

これは従来の多結晶材料における強度延性の Trade-off 関係を逸脱する結果であり、本申請者が進める原子配列・構造制御による金属の高次機能化研究における最終目標「高強度・高延性チタン材の創製」を実現し得る可能性を示唆するものである。特に、水素はチタン内で TiH_2 などの脆性化合相を形成し、材料全体の延性を低下させるネガティブ因子ゆえに JIS 規格はその最大含有量を 0.013~0.015mass% 以下と設定している。よって、上記の事前研究内容は、過去 40 年間余りに続く「金属の水素脆化」とは全く異なる視点からの水素利用に関する研究成果が得られる可能性がある。

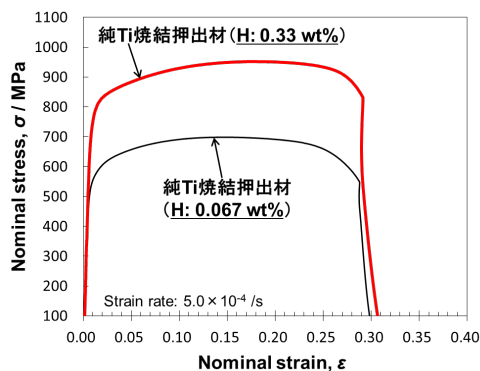


図 1. 水素含有量が異なる純 Ti 焼結押出材の引張試験結果

2. 研究の目的

微量水素を含む純チタン焼結材において、

高強度化に加えて高延性化挙動に資する水素原子の影響を解明すると共に、相変態時に熱間塑性加工による歪み場を付与し、 $\langle 0001 \rangle$ と $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ が層状に配列するハイブリッド集合組織の形成による強度改善効果を検証し、高強度化と強度異方性の解消を目指す。先ず、TiH 粉末成形体を対象に焼結温度を変化することで残留水素量を調整した純 Ti 焼結体を作製する。各 Ti 焼結体を変態温度域まで加熱し、熱間押出加工を施すことで局所的にヘテロな集合組織形成による高強度化を実証する。また相 (hcp-Ti) 内に析出する TiH_2 化合物が引張応力下で発生する変形双晶に対する振舞いを解明すべく、局所変形から一様変形に移行する挙動を EBSD 解析によるその場観察を行い、純 Ti 材の高延性化機構を明らかにする。

3. 研究の方法

供試原料粉末として純度 99.5%、メジアン径 18.8 μm の TiH_2 粉末 (TCH450: トーホーテック製) を用意した。供試粉末の SEM 観察結果を図 2 (a) に示す。なお、水素含有量は約 3~3.4mass% であった。供試粉末の熱分解特性は示差熱・熱重量分析装置を用いて調査した。その際、標準試料 Al_2O_3 、昇温速度 20 K/min として Ar 雰囲気中で TG-DTA 分析を行った。次に、材料作製工程について、供試粉末は 2000kN 油圧駆動式成形機を用いて室温で圧力 600 MPa、ラム下降速度 0.5 mm/s にて圧粉成形し、直径 $\phi 41$ mm、質量約 160 g の円柱状圧粉成形体とした。圧粉用コンテナの内壁には、成形体抜き出し時の壁面摩擦を軽減するため、黒鉛系離型潤滑剤を適量塗布した。作製した圧粉成形体の外観写真を図 2 (b) に示す。成形体の表面に粗大なクラックや欠け等の欠陥は見られず、本手法によって健全な TiH_2 粉末圧粉成形体を作製できることを確認した。

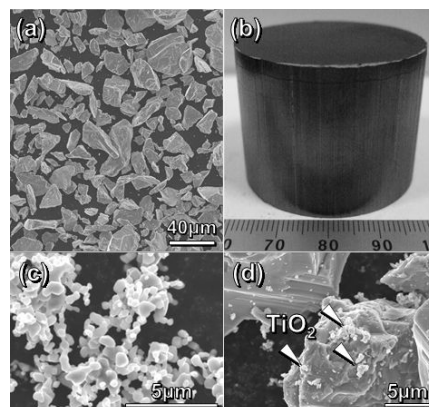


図 2. TiH_2 粉末とその成形固化体および TiO_2 粒子被覆状態の SEM 観察結果

成形体には横型雰囲気管状炉を用いて保持時間 10.8 ks、Ar ガス流量 3 L/min の条件下、脱水素・焼結処理を施した。処理温度は上述した熱分解特性の調査結果を基に、1073 K、1173 K、1273 K の 3 水準とした。

その後、焼結体表面に外削加工を施して直径 $\phi 36$ mm の押出加工用ピレットとし、加工時のピレット温度 1073 K、押出比 27.9 ($\phi 37$ mm \rightarrow $\phi 7$ mm)、押出ラム速度 3.0 mm/s にて熱間押出加工を施した。その際、ピレットと押出工具間の摩擦を軽減するため、工具表面に潤滑油を適量塗布した。得られた押出加工材 (H-1073 ~ 1273) に対しては、光学顕微鏡、X 線回折装置および SEM-EBSD/OIM システムによる組織構造・結晶方位解析を行った。なお、EBSD 観察用試料はチタン用電解研磨液 (95wt.% 酢酸 + 5wt.% 過塩素酸) を用いた電解研磨法 (直流電源電圧 20 V、通電時間 90 ~ 180 s) によって作製した。力学特性に関しては、押出方向に沿って試験片 (平行部直径 3 mm、同長さ 20 mm) を採取し、ひずみ速度 5.0×10^{-4} /s のもと常温にて引張試験を行った。また各押出加工材における酸素、窒素、水素および炭素含有量を分析した。分析試料には、押出加工材を一片 50 mg 程度の小片に切断後、アセトンにて超音波洗浄したものをを用い、3 回以上の測定平均値をもって分析結果とした。次に、固溶強化のための酸素原子の導入に際しては、 TiH_2 原料粉末に加えて純度 99.5%、メジアン径 1.7 μm の TiO_2 粒子 (図 2 (c)) を用意した。両粉末の混合には、卓上ボールミルを使用し、配合比 1.5 wt.% TiO_2 に秤量した後、局部的に凝集した TiO_2 粒子を粉砕・分散すべく直径 $\phi 10$ mm のジルコニア (ZrO_2) 製メディアボール (YPZ ball: ニッカトー製) とともにプラスチックボトルに封入し (粉末:メディア = 1:3、ボトル内雰囲気:大気)、回転速度 90 rpm、混合時間 10.8 ks の条件のもと混合処理を行った。得られた混合粉末の SEM 観察結果を図 2 (d) に示す。 TiO_2 粒子は凝集することなく、一次粒子に近い状態で TiH_2 粉末の表面に分散していることを確認した。 TiH_2 - TiO_2 混合粉末は TiH_2 粉末のみの場合と同様に圧粉成形、脱水素・焼結 (1173, 1273 K) した後、押出加工材を作製し、組織構造ならびに力学特性評価を実施した。

4. 研究成果

TiH_2 粉末の熱分解特性に関する分析結果を図 3 に示す。熱量変化 (ΔDTA) に注目すると、 TiH_2 の熱分解を示す 2 つの吸熱ピーク、およびこれに呼応した水素の放出に伴う重量減少が確認できる。その後、約 1100 K にて全ての反応が終了していることから、 TiH_2 粉末成形体の脱水素・焼結処理温度は 1073 ~ 1273 K と決定した。圧粉成形後、各温度条件で脱水素・焼結処理を施した TiH_2 粉末成形体の相対密度を図 4 に示す。比較として、 TiH_2 粉末と同条件にて圧粉・焼結した純チタン粉末成形体の相対密度も同図中に併せて示す。 TiH_2 粉末から作製した圧粉成形体の相対密度は、純チタン粉末から作製した成形体を若干下回っているが、脱水素・焼結処理後においてその相対密度は大きく向上してお

り、1273 K にて処理を施した焼結体では相対密度 96.0% となった。これは、同様に作製した純チタン粉末焼結体 (相対密度 96.7%) とほぼ同程度であり、熱間押出加工に供する焼結体として十分な粉末結合状態と判断できる。以上の結果から、 TiH_2 粉末は純チタン粉末と同等の良好な圧粉・焼結特性を有しているといえる。

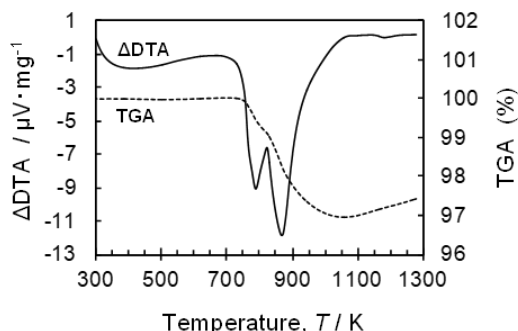


図 3. 水素化チタン粉末の熱分解挙動

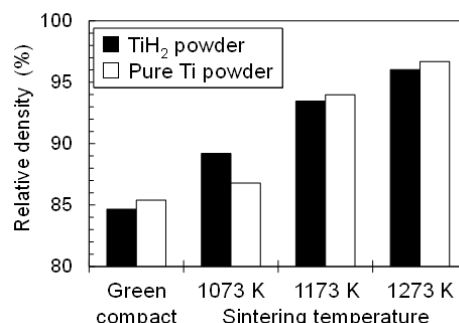


図 4. TiH_2 粉末と Ti 粉末の焼結性評価

TiH_2 粉末圧粉焼結体に熱間押出加工を施した H-1073 (水素量: 0.33 wt.% [H], 酸素量: 0.34 wt.% [O]), H-1173 (0.15% [H], 0.32% [O]), H-1273 (0.067% [H], 0.32% [O]) の SEM-EBSD/OIM システムによる組織構造・結晶方位解析結果を図 5、引張試験結果を図 6 に示す。高温での脱水素・焼結処理によって水素含有量を最も低減した H-1273 (0.2%YS: 523 MPa, UTS: 702 MPa, 破断伸び: 27.1%, ヤング率: 107 GPa) は、一般的な純チタン押出加工材と同じ α 相等軸粒および $\langle 10\cdot 10 \rangle_\alpha$ 集合組織を呈し、力学特性に関しても JIS 4 種純 Ti の強度要求を満足した。これによって、 TiH_2 粉末の直接原料化による純チタン素材の低コスト化が可能であることを明らかにした。他方、低温の脱水素・焼結処理によって、比較的少量の残留水素を含有した H-1173(b) および H-1073(a) は、それぞれ押出方向と平行に繊維状に配列した B(basal)/T(transverse)-texture、および六方晶格子の c 軸が押出方向と平行に配列した $\langle 0001 \rangle_\alpha$ 集合組織を有し、いずれも 2 ~ 3 μm 程度の微細な結晶粒組織を呈した。この結果、H-1173 では α -Ti 結晶粒の微細化による強化作用が作用し、H-1273 と比較すると 0.2%YS は 26 MPa 増加した。この結晶粒微細化は、

Ti-H 系状態図が示すように β 相安定化元素である水素の影響によって、熱間押出加工時に一定量の β 相が生成し、その β 相と α 相が押出加工材内部で繊維状に配列することで、互いの結晶粒成長を相互に抑制し合ったものと考えられる。また H-1073 では結晶粒微細化に加えて、集合組織強化によるヤング率の増加 (107 GPa \rightarrow 122 GPa) を伴い、187 MPa の 0.2%YS 向上が確認された。さらに、本材は顕著な強度増加にも関わらず破断伸び 27.6% となり、前述の H-1273 と同等の高延性を示した。このように従来は負の因子とされてきた水素を活用し、加工熱処理により純チタン材においてハイブリッド集合組織を形成することで高強度と高延性を同時に発現する新規な力学特性の発現に成功した。この高強靱化機構には、水素化物による変

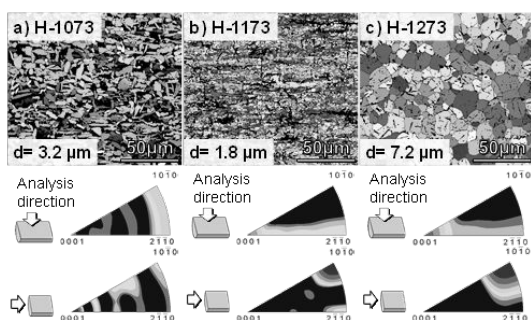


図 5. 異なる水素量を含む純 Ti 焼結押出材の集合組織解析結果と α -Ti 結晶の平均粒径

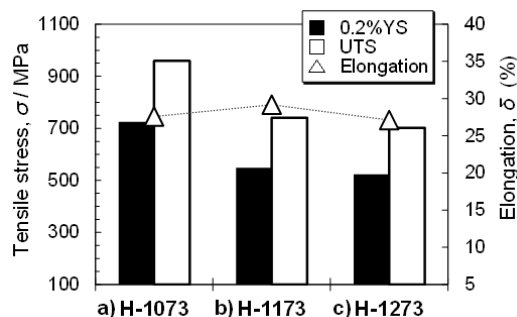


図 6. 異なる水素量を含む純 Ti 焼結押出材の引張強度特性 (引張強さ, 耐力, 破断伸び)

形双晶の局所的発生と進展の抑制機構の寄与が考えられる。そこで、 $\langle 0001 \rangle_{\alpha}$ 集合組織を有する押出加工材の破断伸びに及ぼす水素含有量の影響を評価するため、H-1073 に種々の保持時間で脱水素熱処理 (温度: 1173 K, 雰囲気: 真空, 保持時間: 1.8~10.8 ks) を施した。各試料の破断伸びと水素含有量の関係 (a), H-1073 (b) および 10.8 ks 処理材 (c) の破断試験片に対する内部組織観察結果を図 7 に示す。水素含有量、即ち水素化物 (組織中の黒色領域) の析出量の減少とともに、処理材の破断伸びは低下しており、水素化物がほぼ見られなくなった 10.8 ks 処理材の破断伸びは、H-1073 と比較すると約 1/3 (10.9%) にまで低下した。両材の破断内部組織には、 $\langle 0001 \rangle_{\alpha}$ 集合組織の特徴である

$\{10\cdot12\}_{\alpha}$ 変形 (引張) 双晶 (図中の太線) が見られ、10.8 ks 処理材では結晶粒間に障害物が存在しないことから複数の結晶粒を横断して進展した粗大な双晶が確認された。一方、H-1073 においては結晶粒間に析出した水素化物が双晶の進展を阻害している様子が観察され、先の 10.8 ks 処理材と比較すると、その双晶サイズは著しく微細であった。さらに、10.8 ks 処理材が双晶の集中発生と粗大化によって破断部近傍で局所変形したのに対し、H-1073 では結晶粒間に析出した水素化物によって双晶の進展・粗大化が抑制され、同時に変形も分散されることで試料全体が均一な一様変形を呈した。これによって、H-1073 は $\langle 0001 \rangle_{\alpha}$ 集合組織でありながら一般的な $\langle 10\cdot10 \rangle_{\alpha}$ 集合組織を有する純チタン押出加工材と同等の高延性を発現したと結論付けられる。上記の特異集合組織の形成機構は、熱間押出加工時に水素が β 相安定化因子として作用することで、チタンの α/β 同素変態 (β -transus) 温度が低下し、結果として β 単相域からの加工が安定化することに起因している。以上により、原料 TiH_2 粉末中の水素を活用したチタンの相変態・インプロセス組織構造制御を提案・実証し、実際の材料作製工程におけるその利用方法を確立した。

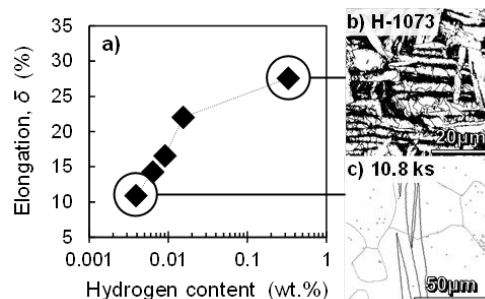


図 7. Ti-0.33%H-0.34%O 焼結押出材の熱処理後の水素含有量と破断伸び値の相関および α -Ti 結晶内の変形双晶の導入状況

脱水素・焼結処理温度を 1173 K (b) および 1273 K (c) として作製した 1.5 wt.% TiO_2 粒子添加押出加工材 (1.5 TiO_2 -1173/1273) の SEM-EBSD/OIM システムによる結晶粒分布解析結果を、それぞれの応力-歪曲線 (a) とともに図 8 に示す。酸素供給源として添加した TiO_2 粒子は、脱水素・焼結処理工程を中心とした材料作製過程において、 TiO_2 粒子 / チタン母相間の局所的濃度勾配を駆動力とした固相拡散によって完全に分解・消失し、 TiO_2 を構成していた酸素原子は押出加工材内部に均質固溶した。これに伴って押出加工材には著しい強度増加が生じ、1.5 TiO_2 -1273 (水素含有量: 0.056 wt.% [H], 酸素含有量: 0.94 wt.% [O]) においては 0.2%YS: 947 MPa, UTS: 1093 MPa, 破断伸び: 24.2% なる引張特性が確認された。得られた 0.2%YS 増加量: $\Delta\sigma_{0.2}$ は、Labusch limit を適用した固溶強化理論 ($\Delta\sigma_{0.2} \propto c^{2/3}$, c : 溶質原子濃度) による数値計算結果と極めて良い一致を示

し、本材における強度増加が転位 - 固溶酸素原子間の弾性的相互作用（溶質原子による転位の固着）に起因することが明らかとなった。他方、 $1.5\text{TiO}_2\text{-1173}$ (0.11 wt.%[H], 0.97 wt.%[O]) では、 $1.5\text{TiO}_2\text{-1273}$ と比較して約 2 倍の水素を含有するとともに、前節で述べた H-1173 と同じ原理によって約 43% ($6.3\ \mu\text{m}\rightarrow 3.6\ \mu\text{m}$) という著しい結晶粒の微細化が生じた。なお、両試料の集合組織はほぼ等しく、稠密六方晶 (hcp) 構造金属の押出加工材における典型的な $\langle 10\text{-}10\rangle_a$ 集合組織を呈した。 $1.5\text{TiO}_2\text{-1173}$ は TiO_2 粒子から供給された酸素原子による固溶強化とこの結晶粒微細化効果を複合化することで 0.2%YS : 990 MPa, UTS : 1158 MPa, 破断伸び : 23.9% という優れた力学特性を発現した (図 8 (a))。本材 ($1.5\text{TiO}_2\text{-1173}$) は図 9 に示すように、既存のチタン合金群 () に見られる UTS と破断伸びのトレードオフ関係 (図中の破線) を逸脱した新たな高強靱性領域に存在しており、汎用チタン合金 Ti-6Al-4V (適用規格 : ASTM B348-00-GR5, 0.2%YS : 918 MPa, UTS : 1047 MPa, 破断伸び : 16.6%) と比較すると UTS で約 1 割、破断伸びでは 4 割以上の特性向上を確認した。以上の結果よりユビキタス軽元素である水素を活用したハイブリッド組織構造制御による純チタン材の高強靱化の有用性が実証された。

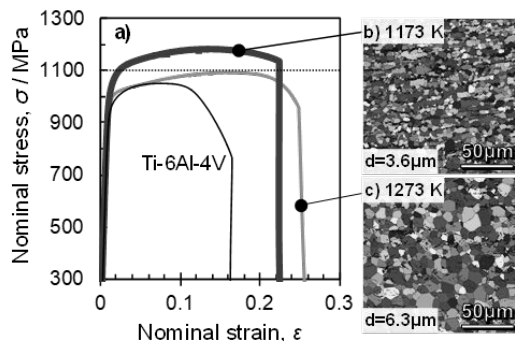


図 8. 水素・酸素含有純 Ti 焼結押出材の引張試験における応力-歪み線図 (Ti-6Al-4V 材と比較)

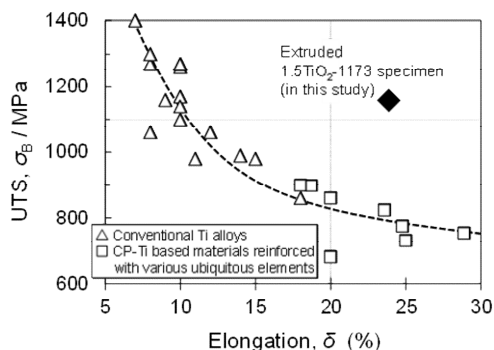


図 9. 本研究で確立した水素含有によるハイブリッド組織構造を有する純 Ti 焼結材と既存 Ti 材の引張強さ・破断伸びバランスの比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

J. Umeda, T. Mimoto, H. Imai, K. Kondoh: Powder Forming Process from Machined Titanium Chips via Heat Treatment in Hydrogen Atmosphere, Mater. Trans., 58 (2017) 1702-1707, 査読有, DOI: 10.2320/matertrans.Y-M2017833.

〔学会発表〕(計 3 件)

1. K. Kondoh: PM Titanium Alloys with High Strength and Ductility by Using Ubiquitous Elements and Phase Transformation, APMA 2017, (2017), Taipei, 招待講演.
2. K. Kondoh, J. Umeda, S. Kariya, M. Fukuo: State of The Art Materials Science in "Novel Light Metals", 10th Thailand-International Metallurgy Conference, Bangkok, (2017), 招待講演.
3. Y. Yamabe, H. Imai, J. Umeda, K. Kondoh: Tribology property of α -pure titanium strengthened by nitrogen solid-solution, PRICM9, Kyoto, (2016).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/~dpt6/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 勝義 (KONDOH KATSUYOSHI)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号 : 50345138