

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18248

研究課題名(和文) 高圧ガスミリング法による高強度・高延性チタン材料の創製と変形挙動の解明

研究課題名(英文) Fabrication of high strength and high ductility titanium via high pressure gas jet milling and its deformation mechanism.

研究代表者

太田 美絵 (Ota, Mie)

立命館大学・理工学部・助教

研究者番号：30710587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：高圧ガスジェットミリング法を用いることにより、微小チタン粉末を使用した調和組織制御が可能となった。高圧ガスジェットミリングにより調和組織制御された純チタン焼結体は、未処理粉末焼結体と比較して、延性を損なうことなく強度が上昇した。調和組織は、微視的に見た微細結晶粒領域が巨視的には周期的に分布するというきわめて特異な形態を有する。このような形態に起因した選択的応力分散機構により変形時の加工硬化が継続した結果、強度延性バランスが向上するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The harmonic structure was successfully created by controlled milling of fine-sized pure Ti powder via jet milling followed by spark plasma sintering. Spark plasma sintering of milled powder resulted in the formation of a "harmonic" structure wherein the severely deformed shell regions of the milled powders transformed to a three dimensional network of equiaxed fine-sized grains, enclosing the coarse-grained "core" areas. The pure Ti compacts with a harmonic structure exhibited a significant enhancement in the strength without compromising the ductility. The improved mechanical properties of the harmonic structure compacts were attributed to the specific topological distribution of high strength fine-grained "shell" and ductile coarse-grained "core" regions; as such a microstructure promotes uniform distribution of strain during plastic deformation and avoids the localized plastic deformation in the early stages of deformation.

研究分野：材料工学

キーワード：組織制御 高強度高延性 超強加工 粉末冶金

### 1. 研究開始当初の背景

構造材料の高強度化は部材の小型化・軽量化につながり、省資源、省エネルギー等に大きく貢献する。中でも、結晶粒微細化は最も有効な高強度化方法である。しかしながら、金属材料における強度と延性は、一般的には二律背反の関係にあり、これらを両立することは困難であるとされている。この課題に対して、著者らの研究グループでは「調和組織制御法」を提案してきた。調和組織とは、微細結晶粒領域 (Shell) と粗大結晶粒領域 (Core) の二つの異なる粒径領域の結晶から構成されるヘテロバイモダル組織であり、粗大結晶粒領域を母相として微細結晶粒領域が母相内に3次元の連結したネットワーク構造を構築した組織である。

図1に調和組織の概念図を示す。調和組織材料は、高強度化を結晶粒微細化で実現し、その一方で、調和組織という3次元のマクロなネットワーク構造により、応力の局所的集中を回避させることができ、その結果として、変形時の塑性不安定開始を高ひずみ側へシフトさせ、高延性を得ることができる。この調和組織制御法を用いることにより、著者らはこれまでに種々の純金属、チタン合金、ステンレス鋼、Co-Cr-Mo合金など様々な材料の高強度高延性化に成功した。

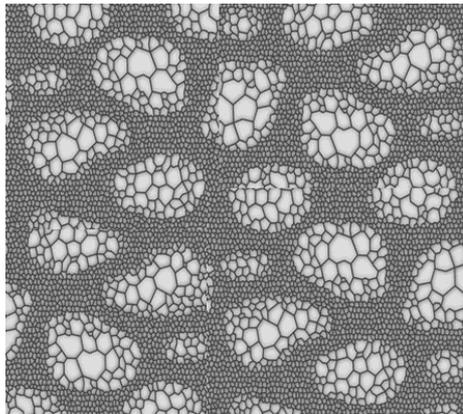


図1 調和組織の概念図

### 2. 研究の目的

調和組織制御は、粉末超強加工と粉末冶金を組み合わせた手法であり、原料粉末に、粉砕しない程度の加工条件の下でメカニカルミリング (Mechanical Milling; MM) を施し、粉末表面部だけに超強加工を行ったのちに焼結により固化して成形体を得る。従来の調和組織材の創製方法では、原料となる粉末の粒子径は  $150\mu\text{m}$  程度であり、なおかつ、MM加工にはボールミルを使用していた。

しかしながら、今後、調和組織制御方法を実用化するためには、成形後の表面粗さの低減や高密度化、寸法精度の向上等の観点から原料粉末の粒子径の微小化が重要な因子となることが予測され、またボールミルでは実現困難な加工の高効率化が必須である。さらに

は、不純物混入を避けるために粉末をボールや容器の加工媒体と非接触にするなど、さまざまな課題がある。これらの課題を解決する新たな粉末超強加工プロセスとして、本研究では、微小粉末の粉末超強加工に適用可能な高圧ガスジェットミリング (High pressure gas jet milling: JM) 法の確立に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

供試粉末には、大阪チタニウム社製のガスアトマイズ粉末を使用した。供試粉末の化学組成は、酸素 (O): 0.128, 炭素 (C): 0.004, 窒素 (N): 0.007, 水素 (H): 0.0006, 鉄 (Fe): 0.029, チタン (Ti): Bal. mass% である。粉末粒子径の範囲は  $27\mu\text{m}$  から  $200\mu\text{m}$  と広く、粒度分布はほぼ正規分布であり、平均粒子径は  $74\mu\text{m}$  である。

粉末は、アイシンナノテクノロジー社製の高圧ガスジェットミリング装置を使用してミリング加工を行った。高圧ガスジェットミリングによる粉末加工の模式図を図2に示す。0.9MPaの高圧アルゴンガスを用いて粉末同士の間で衝突により加工を行う。加工室はジルコニア製であり、容積は10mlである。

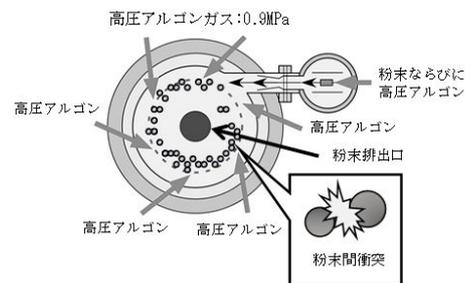


図2 高圧ガスジェットミリングによる粉末加工の模式図

ミリングボールなどの加工媒体を必要としないことから、コンタミネーションのリスクが極めて小さいことが大きな特徴である。

粉末は、供給量  $0.03\text{g/s}$  で高圧アルゴンガスとともに加工室内に供給され、一定時間加工後に回収ボックスへと搬送され、フィルターを通して回収される。これまでの工程を1パスとし、パス数を繰り返すことで加工度を任意に調整することができる。

粉末の固化成形には、住友重機械工業株式会社製の放電プラズマ焼結装置を用いた。直径  $15\text{mm}$  のグラファイト製ダイスに粉末を充填し、真空中で加圧力  $50\text{MPa}$  を印加し、焼結温度  $1073\text{K}$ 、保持時間  $1.8\text{ks}$ 、昇温速度  $0.83\text{K/s}$  の条件で焼結を行った。加工前の粉末 (以後、未加工粉末と呼ぶ)、高圧ガスジェットミリングを行った粉末 (以降、Jet Milling 粉末: JM 粉末と呼ぶ) いずれの粉末においても、焼結体の化学分析による酸素含有率は  $0.14\text{mass\%}$  であり、高圧ガスジェットミリングによる酸素のコンタミネーションはない。

ことが確認された。

初期粉末および JM 粉末，ならびにそれぞれの粉末の焼結体の微細組織観察は，走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて行なった．構造解析には，X線回折（XRD）ならびに後方散乱電子線回折（EBSD）を使用した．機械的特性の評価はビッカース硬さ試験ならびに引張試験により行なった．引張試験片の寸法は，ゲージ長さ 3mm，ゲージ幅 1mm，ゲージ厚み 1mm であり，引張試験の初期ひずみ速度は  $5.6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  である．

#### 4. 研究成果

##### (1) 高圧ガスジェットミリングによる粉末組織の変化

JM加工による粉末外観の変化を図3に示す．(a)は未加工粉末，(b)は JM 加工を 2 回繰り返した粉末（JM-2pass 粉末），(c)は JM 加工を 4 回繰り返した粉末（JM-4pass 粉末）それぞれの SEM 外観像である．未加工粉末は表面が滑らかな球状を呈しているのに対して，JM 加工粉末の表面は凹凸が生じ，いびつな形状に変化していることがわかる．また，JM 加工の pass 数の増加に伴い，表面の凹凸は顕著となっている．その一方で，いずれの粉末も粉末の形状は依然球状を保っており，粉末は粉碎や凝集といった大きな形態の変化はないことがわかる．

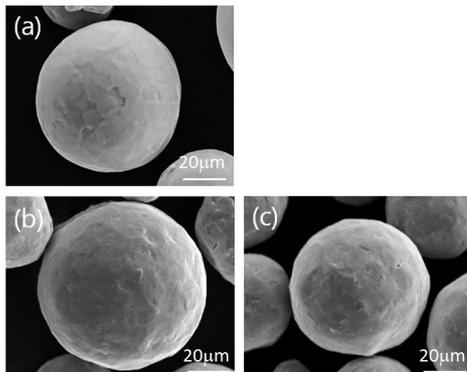


図3 高圧ガスジェットミリング加工による粉末外観の変化

(a) 未加工粉末，(b) JM-2pass 粉末，  
(c) JM-4pass 粉末

次に，図4は，JM-3pass 粉末断面の a) SEM 二次電子像，b) 表層近傍の TEM 明視野像ならびに制限視野回折像である．SEM 像から，直径およそ  $10 \mu\text{m}$  の領域を境に，粉末表層部と中心部で明らかに組織が異なることがわかる．中心部の組織は等軸粒組織であり，結晶粒径は  $10 \mu\text{m}$  程度である．未加工粉末の断面組織は，結晶粒径 10 から  $30 \mu\text{m}$  の等軸粒組織であったことから，JM 加工により中心部の結晶粒径は若干微細化していることがわかる．一方，表層領域は，目視で判別できないほどに組織が大きく変化している．b) の TEM 像より，粉末最表層部の結晶粒径は数十から  $100 \text{nm}$  であることが確認され，粉末表層部で

は，JM 加工によりナノ結晶粒組織が生成していることがわかる．また，表層から中心部に向かって結晶粒径はわずかに大きくなっていることもわかる．制限視野回折像は最密六方（HCP）構造を示しており，回折斑点はリング状になっていることから，この領域は大角粒界である．このような大角粒界を有するナノ結晶粒組織は，高圧ねじり加工（HPT）や繰り返し重ね接合圧延（ARB）などの巨大ひずみ加工で見られる Grain-Subdivision 機構により形成されたものであると考えられ，また粉末の深さ方向で結晶粒径に勾配が生じる理由は，加工度に勾配ができることに起因しているものと考えられる．

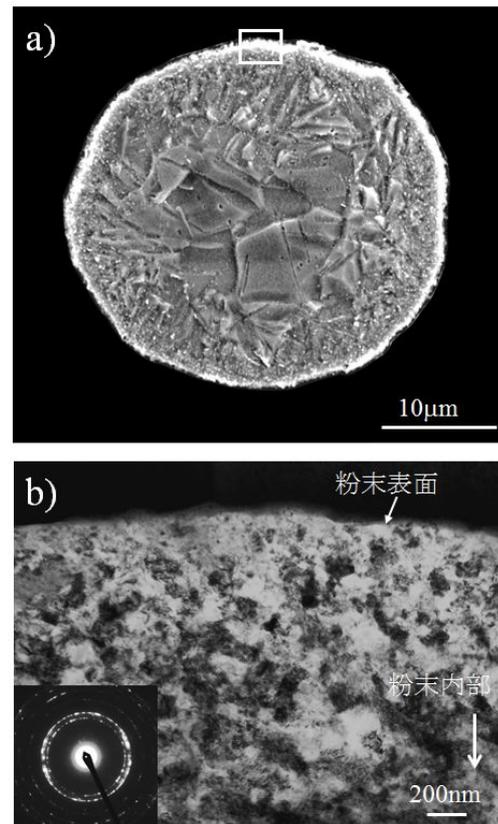


図4 JM-3pass 粉末の断面組織

a) SEM 二次電子像，b) 表層近傍の TEM 明視野像ならびに制限視野回折像

##### (2) JM 粉末焼結体の組織

図5に，JM 加工のパス数増加に伴う粒径分布の変化を示す．未加工粉末焼結体の粒径分布は，明瞭なピークを持たず，幅広い粒径の結晶粒がランダムに存在する分布であったが， $20 \mu\text{m}$  以下の微細結晶粒は非常に少ないことがわかる．一方の JM 粉末焼結体では，JM-1pass で  $20 \mu\text{m}$  以下の相対的に微細な結晶粒が大きく増加し，反対に  $50 \mu\text{m}$  以上の粗大結晶粒が減少している．この傾向はパス数の増加に伴って顕著となり，JM-2pass 粉末から JM-4pass 粉末の焼結体では，微細な結晶粒領域にメインピークを持ち，粗大な結晶粒領域に小さなサブピークがあるバイモ

ーダルな粒径分布に変化した。

図 6 に、JM のパス数増加に伴う焼結体組織の変化を示す。a)は未加工粉末焼結体、b)は JM-2pass 粉末焼結体、c)は JM-4pass 粉末焼結体の EBSD 粒界像である。各組織の平均粒径は、未加工粉末焼結体が  $45.2\mu\text{m}$ 、JM-2pass 粉末焼結体が  $25.2\mu\text{m}$ 、JM-4pass 粉末焼結体が  $21.9\mu\text{m}$  である。いずれの組織も等軸粒組織であり、JM の pass 数の増加に

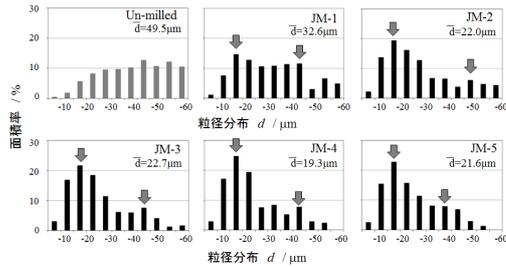


図 5 JM 加工のパス数増加に伴う粒径分布の変化

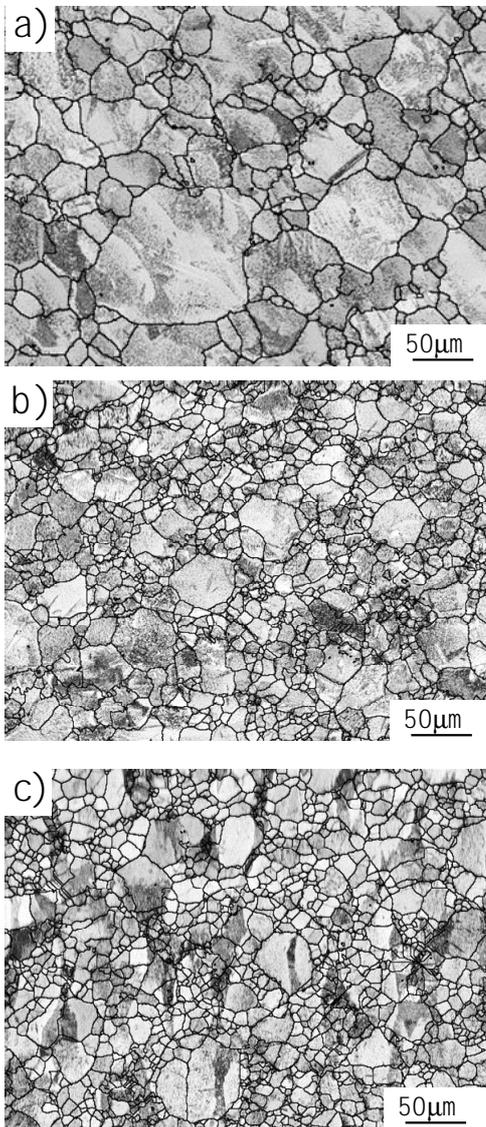


図 6 JM 粉末焼結体の組織

a)未処理粉末焼結体、b)JM-2pass 粉末焼結体、  
c)JM-4pass 粉末焼結体

伴って粒径は微細化していることがわかる。一方で、これらの組織からは、図 1 に示したような明瞭な微細結晶粒のネットワーク構造は確認できなかった。

今回使用した粉末の平均粒子径は  $74\mu\text{m}$  であり、従来のボールミル法で使用していた粉末の平均粒子径  $150\mu\text{m}$  程度比較して微小である。このような微小粉末へのミリング加工では、JM 加工のパス数の増加に伴って、加工が粉末の表層部のみにとどまらず粉末中心部にも波及していると推測される。その結果、粉末中心部にも多くの転位が堆積し、焼結の昇温の際に再結晶したと考えられる。同時に、粉末表層付近のナノ結晶粒は粒成長により粗大化が進行した結果、図 7 のような組織が形成されたと考えられる。視覚的には明瞭なネットワーク構造は確認できないが、図 6 に示した JM-2pass 粉末焼結体ならびに JM-4pass 粉末焼結体のバイモーダルな粒径分布は、調和組織の特徴を明確に示している。

### (3) JM 粉末焼結体の力学特性

未処理粉末ならびに JM 粉末焼結体の応力-ひずみ線図を図 7 に示す。図から明らかなように、JM 加工により調和組織制御された焼結体は、降伏強度、引張強さともに未処理粉末と比較して増加した。さらに、JM 加工の pass 数の増加にともない降伏強度、引張強さは上昇した。前述のとおり、微細結晶粒の明瞭なネットワーク構造は確認できなかったが、粒径分布をバイモーダルにすることで、調和組織制御の特性が発現することがわかる。

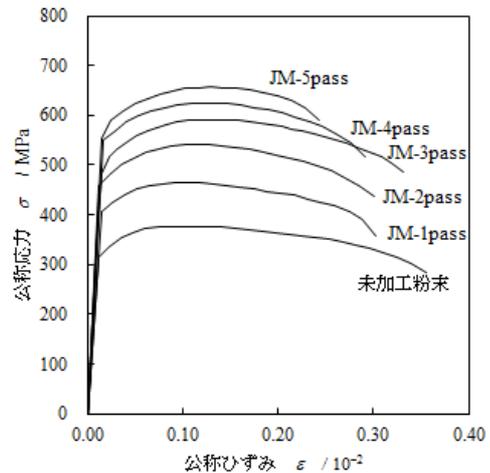


図 7 未処理粉末焼結体ならびに JM 粉末焼結体の応力-ひずみ線図

ホール・ペッチ則からもわかるとおり、微細結晶粒は相対的に強度が高いことから、微細結晶粒領域には応力集中が起こる。調和組織においては、応力集中箇所である微細結晶粒領域が材料中のいたるところに連続的あるいは周期的に存在する。すなわち、応力集中が材料全体でおきることになり、結果的に

応力は分散される。このような選択的応力分散機構により、調和組織材料では加工硬化がより高ひずみ側まで継続し、ネッキングの開始が遅延すると考えられる。その結果、高い強度を示しながら、延性を損なわない特異な変形挙動が発現するものと考えられる。

#### (4) 総括

高圧ガスジェットミリング法を用いることにより、微小チタン粉末を使用した調和組織制御が可能となった。高圧ガスジェットミリングの超強加工により、粉末表面にはナノ結晶層が生成される一方で、粉末内部は比較的粗大な結晶粒組織が残存し、粉末の半径方向に粒径勾配を有するバイモーダル粉末が作製された。

このようなバイモーダル粉末を焼結することにより、微細結晶領域が粗大結晶組織中に均等分散した調和組織が形成される。粉末粒子径が小さく、粉末中心部にも加工が及ぶことから、焼結後の組織は高圧ガスジェットミリングにより調和組織制御された純チタン焼結体は、未処理粉末焼結体と比較して、延性を損なうことなく強度が上昇した。調和組織は、微視的に見た微細結晶粒領域が巨視的には周期的に分布するというきわめて特異な形態を有する。このような形態に起因した選択的応力分散機構により変形時の加工硬化が継続した結果、強度延性バランスが向上するものと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 21 件)

太田美絵、澤井貴一、南谷大樹、飴山恵、ミリングプロセスによる二相ステンレス鋼の調和組織形成過程、日本金属学会誌、査読あり、Vol.80、No.6、2016、pp.379-385

Mie Ota、Daiki Nanya、Sanjay Kumar Vajpai、Kei Ameyama、Kaveh Edalati、Zenji Horita、Microstructure formation of high pressure torsion processed ( $\alpha+\gamma$ ) two phase stainless steel、Materials Science Forum、査読あり Vol.879、2016、pp.1365-1368、DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1365

太田美絵、飴山恵、-粉末冶金の新しい可能性-調和組織制御法による高強度・高延性材料の創製、粉体および粉末冶金協会誌、査読なし、vo.62、No.6、2015、pp.297-301

[学会発表](計 49 件)

Mie Ota、High Temperature Deformation Behavior of Harmonic Structured Pure

Nickel、9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9)、2016.8.4、京都国際会議場(京都府・京都市)

太田美絵、遊星型ボールミリングならびに高圧ガスジェットミリングにおける粉末加工エネルギーの推定とその比較、平成 28 年塑性加工春季講演会、2016 年 5 月 22 日、京都工芸繊維大学(京都府・京都市)

Mie Ota、Innovative Materials Design for High Performance Pure Titanium、The 13th World Conference on Titanium 2015 (Ti-2015)、2015.8.20、San Diego, USA

[その他]

ホームページ:

<http://www.amelab.se.ritsumei.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

川畑 美絵 (KAWABATA Ota, Mie)

立命館大学・理工学部・助教

研究者番号: 30710587

##### (2) 連携研究者

飴山 恵 (AMEYAMA, Kei)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号: 10184243