

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20488

研究課題名（和文）高濃度酸素固溶チタン積層造形材における高延性発現機構の解明

研究課題名（英文）Mechanism of high plastic deformability of Ti-0 L-PBF alloy

研究代表者

刈屋 翔太（Kariya, Shota）

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：10912727

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：高濃度の酸素が固溶したチタン積層造形材を対象に、従来脆化を招くとされてきた酸素が固溶してもUTS 1025 MPa、破断伸び15.3%と優れた強度と延性を両立するメカニズムの解明を達成した。従来のTi-0合金は α -Ti等軸粒からなるのに対して、積層造形合金は β -Ti針状粒からなる。引張変形過程についてSEM-EBSDによるその場観察を実施した結果、Ti-0合金では不活性とされている変形双晶の形成と従来報告されているすべり系とは異なる格子回転を確認した。以上により、従来不活性な塑性変形機構（底面すべり、双晶変形）が β -Tiの形成に伴って活性化することで高延性を発現することを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は従来脆性とされてきたTi-0合金の信頼性向上のために不可欠であり、その塑性変形能を検討するにあたって、積層造形合金では、その結晶組織や酸素の分布のみならず、結晶構造の評価が必要であることを明らかにした。また、積層造形Ti-0合金にて確認された塑性変形機構は、Ti-0系のみならず、積層造形チタン合金として最も使用量の多いTi-64合金を含むnear α チタン合金にも共通であると予測される。したがって、本知見は積層造形チタン合金の理解にも有用であると考えられ、これを発展させて結晶構造と塑性変形機構の観点に基づいた積層造形Ti-64合金の熱処理の最適化とその原理解明を計画している。

研究成果の概要（英文）：We have achieved an elucidation of the mechanism that enables both excellent strength and ductility in titanium L-PBF alloys with high oxygen in solid solution. Conventional Ti-0 alloys are composed of α -Ti equiaxed grains, whereas the L-PBF Ti-0 alloys are composed of β -Ti acicular grains. In-situ SEM-EBSD analysis of the tensile deformation process revealed the formation of deformation twins, which are considered inactive in Ti-0 alloys, and lattice rotation that is different from the slip system reported in the conventional Ti-0 alloys. These results indicate that the activation of plastic deformation system (basal slip and twin deformation), which are conventionally inactive, is accompanied by the formation of β -Ti, resulting in the high ductility.

研究分野：金属積層造形

キーワード：チタン 酸素 固溶強化 積層造形 塑性変形機構 その場観察

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタン鑄造体では、高濃度の酸素や窒素が結晶粒界近傍に濃化して延性低下を招くため、JIS や ASTM は両元素の含有量を厳密に規定している(O 0.4wt.% ,N 0.05%)。これに対して、本申請者らは高濃度酸素含有 Ti 焼結体において酸素固溶原子が八面体孔サイトに最安定状態で存在し、0.60wt.%の酸素を含む場合でも 20%を超える伸び値を示し、さらには 0.94wt.%酸素を含有した Ti 焼結体でも固溶酸素の再分配と脆化を招くとされていた acicular α/α' 相の微細形成によって高延性と高強度を両立できることを実証した。加えて、高濃度酸素含有 Ti 積層造形体においても、Ti 粉末の急速溶融・凝固過程で生成する acicular α/α' 相が存在するにも関わらず、上記の Ti 焼結体と同様に高強度と高延性の両立を確認した。そこで、高濃度酸素含有 Ti 積層造形体は、同一組成の Ti 固相焼結体と全く異なる微細結晶組織を有し、また組織形成過程で溶融・凝固現象を伴うにも関わらず、何故に高強度と高延性が両立するか?との問いの下、Ti-O 積層造形合金の塑性変形機構の観点からこれを解き明かす。

2. 研究の目的

Ti-O 合金が高延性を発現するための条件として、次の2つが提案されている。1つ目は、引張方向への柱面配向の形成である。酸素固溶チタン合金では、酸素の固溶に伴って双晶変形が抑制されるため、すべり変形がその変形を担う。中でも、特に柱面すべりおよび錐面すべりが活性であり、これが有利に働く配向を形成することで高延性化すると提案されている。2つ目は、結晶粒の微細化である。酸素の固溶に伴って、チタンの結晶粒界における亀裂の発生が活性化される。この粒界亀裂の大きさは結晶粒径と強い相関を有している。そのため、結晶粒径が大きい場合、粗大な粒界亀裂は応力集中のために容易に進展して早期に破断する。これに対して結晶粒径が小さい場合、亀裂長とともに応力集中が低減されるために亀裂の進展が抑制されて高延性を発現すると提案しており、Ti-0.77O では結晶粒径を 50 μm 以下とすることが高延性を発現するために必要とされている。これらの検討は、強配向を有する等軸粒の α -Ti からなる Ti-O 合金を基に得られたものである。これに対して、本論文で主題とする Ti-O L-PBF 合金は、 α/α' -Ti からなる針状粒組織を有しており、その平均結晶粒径は 4 μm 程度と微細であるものの、最大長は 50 μm に迫っている。また、引張方向への柱面配向の形成はなく、柱面すべりの活性度を示す Schmid factor も塑性加工材の 0.45 から 0.32 まで低下しており、少なくとも一方の条件は満たされていない。それにも関わらず、Ti-0.67O で破断伸び%、Ti-0.89O で破断伸び%と優れた強度と延性を示している。一方で、その強度特性について、統計的モデルである Labusch モデルを基に、酸素固溶チタン合金の Schmid factor, m と溶質原子の固溶量, c からなる $c^{2/3}m^{-1}$ を変数として、これと 0.2% YS の強化量の関係を整理した結果、Ti-O L-PBF 合金においても、両者が比例関係にあり、これらは Labusch の固溶 model と一致していることが明らかとなった。しかしながら、その比例定数は 3534 MPa と従来法で作製した酸素固溶チタン合金の材料定数 (4172 MPa) より 14%低下したことが明らかになった。この比例定数は、すべり系の影響を強く受けるため、Ti-O LPBF 合金では、その塑性変形機構が変化していることが疑われ、これが、Ti-O L-PBF 合金の延性にも関与していると考えられる。そこで、本研究では、LPBF 酸素固溶チタン合金の引張過程における組織変化について、in-situ SEM-EBSD 解析により調査した。

3. 研究の方法

純 Ti 粉末 ($-45\ \mu\text{m}$, TILOP-45, (株)大阪チタニウムテクノロジーズ製)と酸素供給源として TiO_2 粉末 ($1\text{-}2\ \mu\text{m}$, (株)キシダ化学社製)をロッキングミル (RM-05, (株)セイワ技研製)を用いて混合した. この混合粉末を用いて, LPBF 法により試料を作製した. 造形には, TruPrint 1000 (トルンプ (株), 製搭載レーザ: イッテルビウム (Yb) ファイバーレーザ, ビーム直径: $0.03\ \text{mm}$)を用いた. 造形中はチャンパー内にアルゴン (Ar) ガスを流入し, 雰囲気中の酸素濃度を $0.01\ \text{vol.}\%$ 以下に維持した. レーザの走査パターンとして, チェスボードパターンを採用し, レーザ出力 $160\ \text{W}$, 走査速度 $535\ \text{mm/s}$, ハッチ幅 $0.11\ \text{mm}$, 積層厚さ $0.02\ \text{mm}$ で造形した. この積層造形体から機械加工により板状引張試験片 (平行部幅 $2\ \text{mm}$, 平行部厚さ $1\ \text{mm}$, 平行部長さ $0.5\ \text{mm}$)を採取し, 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-6500F, 日本電子 (株)製)とそれに併設する電子線後方散乱回折装置 (Electron Backscatter Diffraction, EBSD/Orientation Imaging Microscopy, OIM, DigiView IV Detector, (株)TSL ソリューションズ製)システム内で引張試験ホルダー (TS-1500, TSL Solutions)を用いて歪速度 $5.0\times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ のもとで引張試験を行い, Stroke $50\ \mu\text{m}$ 毎に荷重が $200\ \text{MPa}$ 以下になるまで Stroke を戻して EBSD 解析を行った. 各積層造形材の引張強さと破断伸び値を評価した.

4. 研究成果

Fig. 1 に in-situ 試験時の Stress-Stroke curve と引張試験前, 降伏直後の Stroke $420\ \mu\text{m}$ から $720\ \mu\text{m}$ まで, every $100\ \mu\text{m}$, 破断後の SEM 観察結果および引張方向に色づけした IPF map を示す. Ti-O 合金では亀裂の発生が多く報告されているが, 本 L-PBF 材においては, Stroke $620\ \mu\text{m}$ にて一部に亀裂の発生が確認されるものの, その頻度は大きく低下していた. また, 亀裂の発生箇所と破断箇所は $100\ \mu\text{m}$ 離れており, 本観察領域においては, 亀裂の発生と破断に相関は確認できなかった. また, 外観の変化は Stroke $420\ \mu\text{m}$ からわずかに確認され始め, 表面にわずかではあるが起伏の形成が確認される. この起伏は Stroke の増加とともに激しくなった. これは, 塑性変形による結晶粒の変形に起因すると考えられる. 程度の差はあるが, 試料全面にて起伏の形成が確認されることから, 本観察領域全域で塑性変形が導入されていると判断できる. ここで, IPF map を確認すると, 酸素固溶チタン積層造形合金は幅 $2.6\ \mu\text{m}$, 長さ $8.5\ \mu\text{m}$ 針状の α/α' -Ti により構成されていた. これら α/α' -Ti は, β -Ti からの相変態により形成され, その配向性はパーガースの方位関係を満たすように選択されるため, 集合組織ごとに特定の配向性を示す. 本解析領域では引張方向に β -Ti での強い配向性の形成がなされなかったため, α/α' -Ti でも特定の配向への偏りが確認されなかったものと考えられる. ここで, 亀裂の導入部位を EBSD により得られた結晶粒情報と比較し, それぞれの導入部位を特定する. 亀裂は IPF map 左下部のノイズ部に対応しており, Stroke $420\ \mu\text{m}$ にて同一箇所を確認すると, 結晶粒界に相当することを確認した. したがって, これは粒界亀裂であると判断できる. その亀裂長は $30\ \mu\text{m}$ と十分に小さく, その亀裂端は他の結晶粒と直交する. そのため, 亀裂の進展が抑制されたものと考えられる. つづいて, IPF map にて塑性変形の導入に伴う組織変化を確認する. 表面起伏の形成からわかるように, 本組織では試料全面にて塑性変形が導入されている. 表面起伏の変化の小さい Stroke $0\ \text{mm}$ から $420\ \text{mm}$ にかけては, IPF map に顕著な変化は確認できないが, Stroke が $520\ \mu\text{m}$ となると複数の結晶粒において, 色の变化や粒内でのグラデーションの形成が確認される. これは, 結晶粒の方向が変化したことを意味している. 一般に, 金属結晶はすべり変形の際にすべり方向と引張方向が一致する方向に回転することが知られており, IPF map にて確認された方位

の変化は、すべり変形による格子回転に起因するものである。この格子回転を評価するため、その方位を Stroke ごとに逆極点図にプロットしたものを Fig. 1 に併記した。従来の Ti-O 合金にて活性と報告されているすべり系は柱面<a>すべりおよび錐面 I <a>すべりである。これらのすべり系では、すべり変形の進行に伴って<0001>と<10-10>を結ぶ直線に向かって回転することが報告されている。これに対して Ti-O 積層造形合金では、柱面<a>すべりおよび錐面 I <a>すべりに一致する格子回転も確認されるものの、同時に<0001>や<2-1-10>に向かう格子回転が確認された。ここで、初期の双晶変形に関する解析結果を Fig. 2 に示す。Ti-O 積層造形材は α' -Ti の形成に伴って双晶関係をもつ結晶粒界を一部に有するが、その針状粒の内部においては、双晶は確認できなかった。しかしながら、白の三角で示す箇所において、降伏直後の Stroke 420 μm では、針状粒の内部に幅数百 nm の双晶の形成が確認され、これらは{10-11}が双晶面となっていた。Ti-O 合金においては双晶は不活性であり、また、本{10-11}双晶はチタンにおいて報告されている{10-12}双晶および{2-1-12}双晶とも異なる。ここで、既往研究において、Ti-6Al-4V を急冷することで形成した α' -Ti は{10-11}双晶変形を示すことが報告されている。Ti-O 積層造形合金においてもプロセスに由来する超急冷により α/α' -Ti の結晶構造をもつため、同様に{10-11}双晶変形を発現したものと考えられる。さらに、 α' -Ti は α -Ti では不活性であった底面<a>すべりや錐面 II <a+c>すべりが活性となることが報告されている。Ti-O 積層造形合金で確認された<0001>や<2-1-10>に向かう格子回転はこれらのすべり変形に相当するものと考えられる。すべり変形の生じやすさを示す Schmid 因子は柱面<a>すべりおよび錐面 I <a>すべりでは 0.39 であったが、底面<a>すべりおよび錐面 II <a+c>すべりでは 0.45、これら 4 つのすべり系を複合すると 0.47 となる。Schmid 因子は 0 から 0.5 の値をとることから、この値は十分に高いことが分かる。このように Ti-O 積層造形合金では、柱面すべりに不利な配向を形成するが、プロセス特有の超急冷により α' -Ti の結晶構造をとることで、 α -Ti では不活性な塑性変形機構が活性化され、優れた塑性変形能を示したものと考えられる。

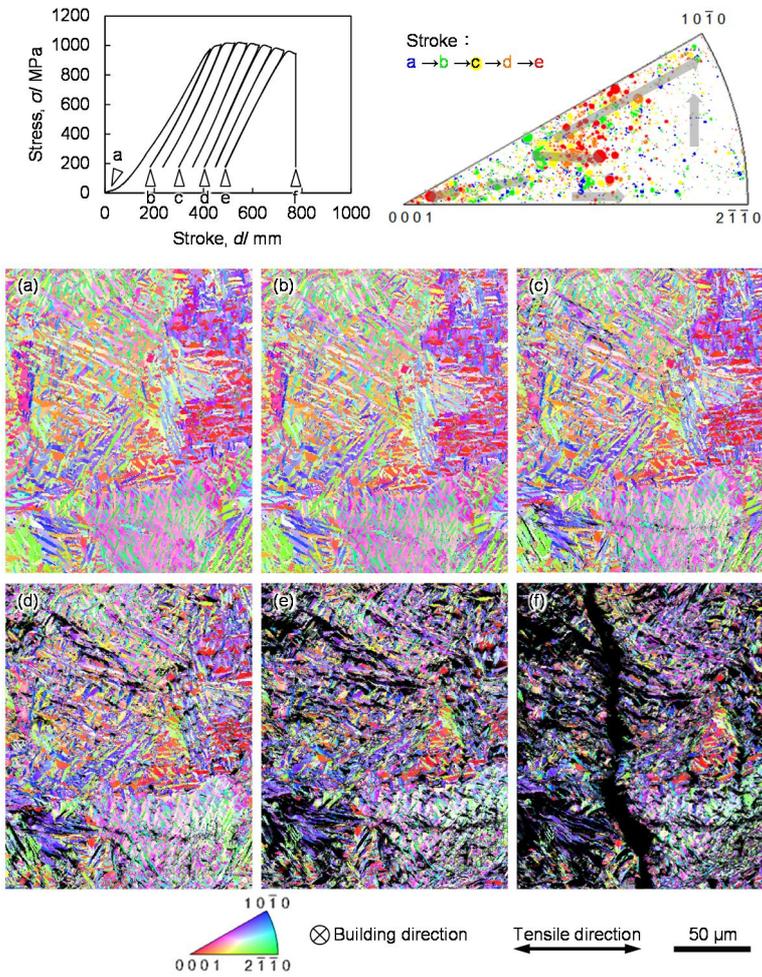


Fig. 1 引張過程における組織および配向性の変化 .

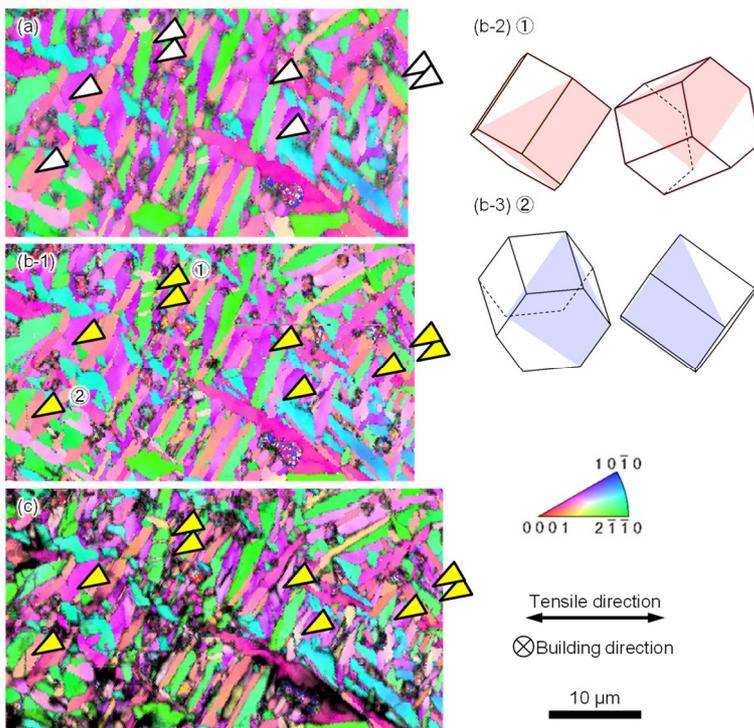


Fig. 2 引張変形初期に確認された{10-11}双晶 .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kariya Shota, Issariyapat Ammarueda, Bahador Abdollah, Umeda Junko, Shen Jianghua, Kondoh Katsuyoshi	4. 巻 874
2. 論文標題 Effect of grain size on the tensile ductility and fracture mechanism of Ti ₂ O alloys	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 145068 ~ 145068
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.msea.2023.145068	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 刈屋 翔太、瀧沢 良太、梅田 純子、近藤 勝義
2. 発表標題 酸素固溶チタン合金焼結材およびL-PBF材の引張破壊挙動
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------