

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560099

研究課題名(和文) TiO₂の熱分解を利用した廉価TiH₂からの高強靱性レアメタルフリーチタンの創製研究課題名(英文) Fabrication of high performance pure titanium material via direct consolidation of TiH₂ powder with additions of TiO₂

研究代表者

梅田 純子 (UMEDA, JUNKO)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：50345162

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：レアメタルを一切含まずに粉末冶金法により廉価な高強靱性チタン焼結材の創製を目指した。水素化チタンTiH₂と酸化チタンTiO₂の混合粉末を焼結する過程において、TiH₂粉末の脱水素化反応によるTiの直接生成を実証すると共に、TiO₂の熱分解により解離する酸素原子がhcp-Tiの原子空孔に均質な固溶状態で存在し、高強度化に寄与することを明らかにした。TiO₂粒子無添加Ti材と比較すると、TiO₂粒子1.5 wt.%添加材は0.2%耐力：72%、最大引張強さ：51%と著しい増加率を示した。他方、破断伸びの低下：2%程度に抑えられ、優れた高強靱性を実証した。

研究成果の概要(英文)：Mixtures of titanium hydride (TiH₂) powders and titanium dioxide (TiO₂) particles were employed as starting materials. The mixtures were consolidated by using SPS process and hot extrusion. XRD analysis showed the additive TiO₂ particles were thermally decomposed and were completely dissolved into Ti matrix during SPS process at 1073K for 1.8 ks. The lattice constant in c-axis increased proportional to TiO₂ contents, while no remarkable changes were detected in the a-axis. Tensile testing showed that UTS and 0.2%YS increased in proportion to TiO₂ content, but elongation decreased slightly with increased TiO₂ content. In particular, extruded TiH₂ powder material with 1.5 wt.% TiO₂ particles produced 1158 MPa UTS, 946 MPa 0.2%YS and 24% elongation. Comparison to pure Ti with no additive TiO₂ particle, extruded TiH₂ powder material showed the decrease of ductility while improving tensile strength. These results were showed to be superior to those of the conventional Ti-6Al-4V alloy.

研究分野：粉末冶金

キーワード：レアメタルフリー 高強靱性チタン 酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

新型航空機 B-787 には、重量比率で約 50% の炭素繊維強化プラスチック (CFRP) が、胴体や翼などの主要部材に採用され、これらを構造的に支える部材 (例. ストリンガー) には、アルミ (Al) 合金の利用が検討された。しかし、CFRP と Al 合金の接触部では、両者の標準電極電位の差により局部電池が形成され、アノード側の Al 合金での腐食の問題を抱えている。これを解決する手法として、Al 合金に代わってチタン材の適用が有望視されている。Ti は炭素との電位差が小さく、Ti 自身が優れた耐腐食性を有する。しかしながら、同型機でも Ti 使用量は期待重量の 13% 程度に留まっている。これは、「素材の高コスト」と「高強度化による延性低下」が主な要因である。国内外でのチタンに関する研究開発の対象は今なお高強度化であり、次いで生体材料に関わる合金開発である。高強度化に関しては、バナジウムやニオブをはじめとするレアメタルの多量添加を前提とした合金設計であり、昨今の供給リスクを考えると、長期的かつ適切な材料開発方針とは言い難い。特に、日本では、元素戦略上、逆行する研究内容といっても過言ではない。これに対して研究代表者グループでは、従来の溶解法ではなく粉末冶金法を用いて、純チタン (Ti) 粉末と酸化チタン (TiO₂) 粒子の混合粉末を加圧・焼結することで、熱的に安定な TiO₂ の熱分解が生じること、その際に生成する酸素原子が hcp-Ti 結晶格子内に侵入固溶し、引張強さや耐力が TiO₂ 添加量に対して直線的に増加することを確認した。さらに、破断伸びの顕著な低下がなく、高強度を有しながらも高延性を維持できる特異現象を確認した。本結果が普遍性を有するものであれば、希少金属の供給に影響を受けない「レアメタルフリー」の新たな高強靱性チタン焼結材の創製の可能性が示唆されている。

2. 研究の目的

本研究では、レアメタルを含まずに、Ti 粉末に代わり安価な水素化チタン (TiH₂) 粉末を用い、TiO₂ 添加量の最適化を行った上で、Ti-6Al-4V 汎用チタン合金の強度・延性を十分に凌駕する廉価な高強靱性チタン材の創製に向けた基本製法を確立し、汎用チタン合金と同等以上の高強度 (最大引張強さ ≥ 1100 MPa) と同時に優れた延性 (破断伸び $\geq 20\%$) を有する廉価な高強靱性チタン材を粉末冶金法により創製する。コア技術として、放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いた TiH₂ + TiO₂ 混合粉末の焼結過程において、TiO₂ の熱分解により解離する酸素原子を用いて、安価な TiH₂ 粉末の脱水素化反応による Ti の直接生成法を確立し、酸素原子を Ti の特定結晶サイトへ選択的に侵入固溶する際の高強度・高延性化機構を解明する。

3. 研究の方法

安価な TiH₂ 粉末を用いて酸素固溶強化による完全レアメタルフリーの高強靱性チタンを創製するため、(1) Ti-TiO₂ 混合粉末の加圧焼結時の TiO₂ の熱分解機構の解明、(2) 解離した酸素原子を利用した TiH₂ 粉末の脱水素化反応と Ti の特定サイトへの酸素固溶による強度向上、(3) TiH₂ 粉末への TiO₂ 添加量の最適化を行い、汎用チタン合金を超える高強靱性な廉価チタン材創製に向けた基本製法の確立に取り組む。

具体的には、(1) 加圧による活性化エネルギーの低下と、SPS 過程でのプラズマによる局所高温場の形成の影響を検証する。(2) X 線回折法を用いて酸素固溶位置を厳密に同定し、c 軸方向でのミスフィット効果による高強度化と a 軸方向での非固溶によるすべり変形の活性化による延性向上を検証する。

(3) TiO₂ 最適添加量を求め、TiH₂ 粉末による高靱性化チタン材創製を目指す。

4. 研究成果

SPS 装置を用いた Ti と TiO₂ 混合粉末の加圧・焼結時における TiO₂ の熱分解挙動解析と解離酸素原子の Ti 結晶内への固溶現象の検証を行った。まず、Ti 粉末 (平均粒子径 28 μ m, 純度 99.6%以上) と 5 mass% の TiO₂ 粒子 (平均粒子径 3.2 μ m, 純度 99.5%以上) の混合粉末の熱分解特性を調査するため、示差熱重量分析を行った。その結果、793 K から 1033 K にかけて吸熱反応を確認したことから、この温度領域で TiO₂ の分解が進行すると考えられる。

SPS 焼結時における焼結温度および負荷圧力における影響を調査した。焼結温度を 673 K から 1273 K の範囲とし、圧力 30 MPa・保持時間 1.8 Ks の一定条件で焼結を行った。X 線回折の結果 (図 1)、焼結温度が高温になるに従い Ti のピークが低角側へシフトし、さらに 873 K から 1073 K では、Ti の hcp 結晶における c 軸の格子定数が顕著に増加した。これは高温焼結を行うことで Ti 母相中に酸素の拡散・固溶がより進行し、格子間のひずみが増大することで c 軸の格子定数が増加したと考える。

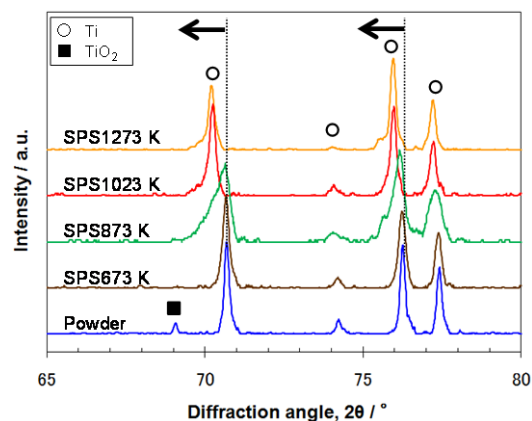


図 1. XRD results of sintered Ti-5.0wt%TiO₂ materials.

次に、焼結時の圧力を無加圧から 30 MPa の範囲とし、焼結温度 1073 K・保持時間 1.8 Ks の一定条件で実施した。無加圧では TiO₂ 粒子が分解しないが、加圧が増すにつれて TiO₂ 粒子の分解が進行したことから、加圧に伴い TiO₂ 粒子の活性化エネルギーが減少することで酸素の拡散が促進されたと考える。

添加した TiO₂ 粒子の熱分解に伴い酸素原子が母相中に固溶し、その固溶酸素がチタンの結晶格子を変形させることが明らかとなったことから、0, 0.5, 1.0, 1.5 mass% の TiO₂ 粒子を添加したチタン粉末押出材の引張試験を行い、強化機構を検証した。その結果、押出材の強度は固溶酸素量の増大に伴って著しく増大し、TiO₂ 粒子無添加材では 0.2% 耐力：438 MPa、最大引張強さ：609 MPa であったのに対して、TiO₂ 粒子 1.5 wt.% 添加材は 0.2% 耐力：902 MPa、最大引張強さ：1040 MPa まで増加した。他方、破断伸びに関しては、一般的に材料の強度が向上するにつれて材料の伸びは低下するが、本材料では、著しい強度増加にも関わらず伸びの低下はほとんど見られなかった。このように、TiO₂ 粒子添加に起因するチタン母相の強化発現がみられ、その強度増加量は、Labusch モデルに基づく固溶強化理論を用いて算出した固溶酸素による強化作用と良い一致を示した。ゆえに、TiO₂ 粒子添加純チタン焼結材の主たる強度機構は、TiO₂ 粒子由来の酸素原子による固溶強化である。

次に、TiO₂ 粒子の熱分解により乖離・生成する酸素原子による水素化チタン (TiH₂) の脱水素化反応を実証するため、TiH₂ の分解とその後の Ti 結晶内への酸素原子の拡散に必要な焼結条件を調査した。まず、TiH₂ 粉末の示差熱重量分析を行った結果、1050 K 以上で完全に熱分解されて純チタンが形成されることから、常温圧粉した TiH₂ 粉末成形体を 1073 K~1273 K にて脱水素処理を兼ねた不活性ガス中焼結処理を施し、続いて熱間押出加工を行った。図 2 に各押出加工剤の組織観察の結果を示す。

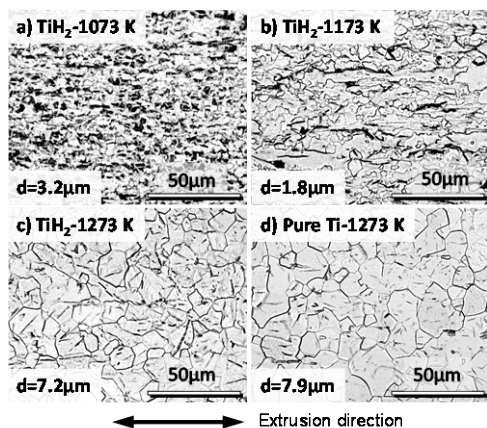


図 2. Optical microstructures and grain sizes of extruded TiH₂ powder materials.

焼結温度 1073 K では、 α - β 二相合金状の組織と結晶粒界に黒色を呈した水素化物が残存したが、焼結処理温度の上昇に伴い α 相の割合が増す共に水素化物の分散量は減少し、1273 K 焼結材では、純チタン粉末押出材と同じ等軸 α 相を呈した。他方、結晶粒径に注目すると、1073 K 材と 1173 K 材は、試料中の水素濃度の上昇に伴い結晶粒径が著しく微細化されており、2~3 μ m 程の結晶粒を呈した。強度特性を調査した結果、焼結温度の上昇に伴い強度・耐力は低下したが、いずれも純チタン粉末材よりも優れた特性を示した。この要因は、脱水素反応過程で粉末表面に活性な新生面が形成され、また、同時に焼結が進行することによって界面に酸化皮膜が存在せず、粉末間結合が強固になることで純チタン粉末に比べて強度が向上したと考える。

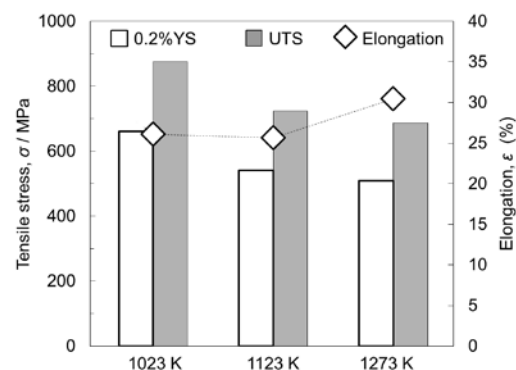


図 3. Tensile properties of extruded TiH₂ powder materials.

TiH₂ 粉末を原料として TiO₂ 由来の解離酸素原子の侵入固溶強化を利用した高強靱性チタン材の製法を確立するため、TiO₂ 添加量の適正範囲を検討した。TiO₂ 粒子添加量を 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt.% とし、常温圧粉した TiH₂ 粉末成形体に脱水素処理を兼ねた不活性ガス中にて焼結処理を施し、続いて熱間押出加工を行った。その結果、各押出材の酸素含有量は TiO₂ 添加量に比例して増加しており、TiO₂ 粒子無添加材 (酸素含有量 0.35 wt.%) と比較すると TiO₂ 粒子 1.5% 添加材 (酸素含有量 0.94 wt.%) は約 3 倍の酸素含有量を示した。

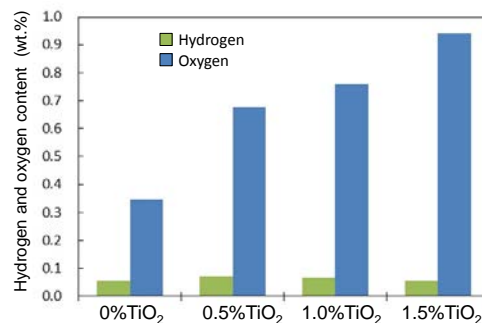


図 4. Chemical composition analysis on extruded TiH₂ powder materials mixed with 0-1.5 wt.% TiO₂.

次に、押出材中における酸素の存在形態を解明すべく X 線回折を行った結果、c 軸格子定数は線形に増加し、一方で a 軸格子定数はほとんど変化せず、TiO₂ 粒子から固相拡散した酸素原子が押出材中に均質な固溶状態で存在することを示した。

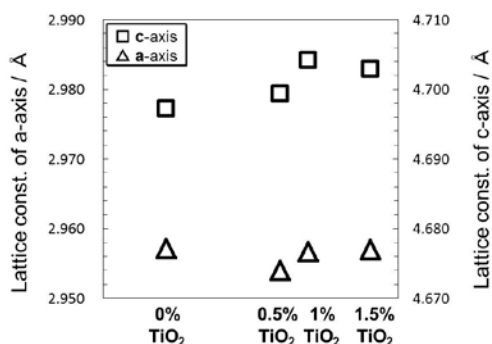


図 5. Relationship between lattice constant of a/c-axis and oxygen content of extruded TiH₂ powder materials mixed with 0-1.5 wt.%TiO₂.

得られた押出材の強度特性を調査した結果、0.2%耐力および最大引張強さでは、TiO₂ 粒子無添加材と比較すると、TiO₂ 粒子 1.5 wt.% 添加材は 0.2%耐力：72%、最大引張強さ：51%と著しい増加率を示した。加えて、顕著な強度増加に伴う破断伸びの低下は 2%程度に抑えられており、優れた高強靱性を確認した。さらに、引張強度は結晶粒径の減少とともに増大しており、最も微細な結晶粒径を呈する TiO₂ 粒子 1.5 wt.% 添加材は、酸素原子による固溶強化と水素による結晶粒微細化の効果により、最大引張強さ：1158 MPa、破断伸び：24%を示し、開発目標（最大引張強さ \geq 1100 MPa、破断伸び \geq 20%）を十分に満足した。

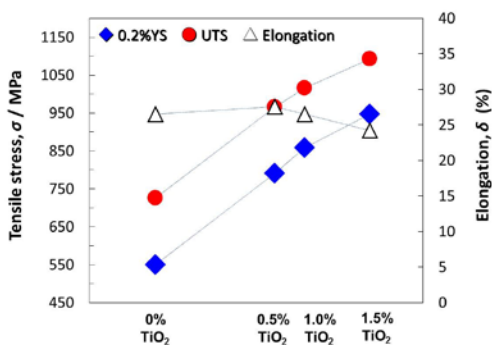


図 6. Dependence of tensile properties of extruded TiH₂ powder materials mixed with 0-1.5 wt.%TiO₂ particles.

この結果は、汎用チタン合金と比較すると最大引張強さ約 1 割、破断伸び約 4 割以上の特性向上が確認され、本研究で提案するプロセスは、純チタン材の高次機能化に極めて有効であることを実証した。また、チタン粉末の中間原料である TiH₂ 粉末の有用性を示し、本材料設計法の適用により、既存チタン合金を遥かに凌駕する超高強靱性純チタン基材

料の創製が可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- (1) Bin Sun, Shufeng Li, Hisashi Imai, Takanori Mimoto, Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh: Fabrication of high-strength Ti materials by in-process solid solution strengthening of oxygen via P/M methods, Materials Science and Engineering A, 査読有, 563, (2013), 95-100
- (2) Bin Sun, Shufeng Li, Hisashi Imai, Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh: Oxygen Solid Solution Strengthened Pure Titanium Powder Materials, Transaction of JWRI, 査読無, 41 (2012), 59-64.
- (3) 孫斌, 李樹豊, 今井久志, 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: 酸素固溶強化による高強度チタン粉末焼結材の創製, スマートプロセス学会誌, 査読有, 1, 6, (2012), 283-287.

〔学会発表〕(計 2 件)

- (1) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: 水素・酸素同時添加によって高強靱化した純チタン粉末押出材の組織構造と力学特性, 平成 26 年度塑性加工春季講演会, 2014 年 6 月, つくば国際会議場(茨城県つくば市)
- (2) 孫斌, 李樹豊, 今井久志, 梅田純子, 近藤勝義: チタン粉末押出材の力学特性に及ぼす焼結条件の影響, スマートプロセス学会平成 24 年春季総合学術講演会, 2012 年 5 月, 大阪大学(大阪府茨木市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅田 純子 (UMEDA JUNKO)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：50345162