

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06503

研究課題名(和文) 熱間塑性加工による相変態を利用した純チタン材の集合組織制御と高強度化原理の構築

研究課題名(英文) Strengthening mechanism of pure titanium via powder metallurgy hot extruded process

研究代表者

梅田 純子 (UMEDA, JUNKO)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：50345162

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：微量水素含有チタン焼結材を対象に、熱間塑性加工を施した際の冷却過程での相変態における<0001> / <10-10> 集合組織の形成により、既存チタン材料での必須な合金成分を一切含まず、水素のみで高強度化を達成した。さらに汎用チタン材の不純物成分である鉄も、相安定化元素であることに着目し、微量鉄含有純チタン材を対象に検証した結果、水素と同様に、相安定化元素である鉄についても相変態を伴う熱間塑性加工によって<0001> 底面集合組織の形成による高強度化を実現した。これにより本研究で提案する相安定化元素を含む純チタン材を対象とした集合組織制御と高強度化原理の普遍性を実証した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen containing titanium (TiH₂) powder were employed via spark plasma sintering and hot extrusion process in solid-state. TiH₂ material was effective for a significant improvement of 0.2% yield strength and ultimate tensile strength. The formation of <0001> / <10-10> texture of the extruded TiH₂ material in the β phase transformation was fabricated during the cooling process. The phase transformation contributed to enhance the mechanical strength of hydrogen containing Ti materials. Based on these results, we focused on iron which is an impurity component of commercial titanium, also a β phase stabilizing element. Iron containing pure titanium material was also showed high strength by formation of <0001> texture by hot plastic working with phase transformation as well as hydrogen containing. The materials design for the texture control and high strength powder metallurgy pure titanium materials containing β phase stabilizing element was established.

研究分野：粉末冶金

キーワード：水素化チタン 純チタン 集合組織 固溶強化

1. 研究開始当初の背景

これまでに廉価な水素化チタン (TiH_2) 粉末を出発原料とし、酸化チタン (TiO_2) 粒子を混合した状態で加熱・焼結する過程で、① TiH_2 からの水素分離によるチタン (Ti) 母相形成と②酸素濃度勾配を駆動力とした TiO_2 の熱分解による解離酸素原子の Ti 母相への固溶強化に関する研究を行っている (基盤研究(C) 24560099)。上記の成果として Ti 焼結材において TiO_2 粒子由来の酸素原子の固溶量が増加した場合、X 線回折から hcp-Ti (α) における c 軸方向の格子定数のみが増加し、歪み場の形成による強度向上を示唆する結果を得た。実際、引張試験結果において引張強さ・耐力がほぼ直線的に増大することを確認した。この強化機構が酸素原子の固溶強化に起因することを実証すべく、古典強化理論に基づく Labusch model を用いて酸素固溶量と耐力増加量の関係を整理した結果、両者は良い一致を示したことから本研究が目的とする酸素固溶によるレアメタルを一切含まない純チタン焼結押出材において高強度・高延性発現の可能性を検証した。上記の通り、本研究では TiH_2 粉末を用いるため Ti 焼結体において 0.015~0.02wt% の微量水素が残留し、脆性な TiH_2 針状化合物相として結晶粒内に存在する。一般に、水素脆化による金属の強度・延性の低下は広く知られており、Ti-Al-V 系合金でも水素含有量の増加に伴い、強度・延性は低下する (H. Yoshimura, Mater. Trans., 35 (1994) 266)。しかしながら本申請者は約 0.1~0.3wt% の水素を含む場合でも強度は低下せず、逆に増加するといった結果を確認した。このような結果は、これまでの金属の水素脆化の研究成果を根底から覆す内容である。同時に、廉価な TiH_2 粉末の利用における特異性や有効性を示唆する結果でもある。言い換えると、上記のような純 Ti 焼結材における力学特性の向上に資する水素の挙動を解明し、材料設計に反映することは新たな材料指導原理の構築において高い新規性と独創性、また実用性のある重要な研究課題であると考えている。

2. 研究の目的

金属内に存在すると、強度や延性の低下を誘発するネガティブ因子とされる水素が Ti の β 相安定化元素であることに着目し、微量水素含有 Ti 焼結材を対象に熱間塑性加工を施した際の冷却過程での $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態における $\langle 0001 \rangle \alpha$ 底面集合組織の形成機構を解明すると共に、hcp-Ti (α 相) の c 軸方向での剛性向上を活用した $\langle 0001 \rangle \alpha$ 集合組織形成による純 Ti 焼結材の高強度化を実証することで、既存の Ti 材料では必須とされてきた合金成分 (特に希少金属) を一切含まず、水素のみで高強度化を達成する新規な高強度化設計原理の構築により完全レアメタルフリー純 Ti 焼結材の創製を目指す。その結果を踏まえ、 β 相安定化元素として Ti イン

ゴット中の不純物成分である鉄 (Fe) を含む JIS-1~4 種純 Ti 材を対象に、相変態を伴う熱間塑性加工温度の適正化によって $\langle 0001 \rangle \alpha$ 結晶配向の形成とそれによる高強度化を検証し、本プロセスの普遍性および汎用性を明らかにする。

3. 研究の方法

これまでの研究成果に基づき、 TiH_2 の熱分解挙動に及ぼす昇温速度の影響を調査し、目的とする水素含有量を有する Ti 焼結材を創製すべく、脱水素化後の残留水素量の制御性を検討する。その上で水素量が異なる純 Ti 焼結体を対象に、熱間押出加工過程での $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態後の $\langle 0001 \rangle \alpha$ 集合組織形成機構について EBSD 解析を通じて調査・解析を行い、純 Ti 焼結材の高強度化 (剛性・耐力増加) を実証する。なお、hcp-Ti への酸素原子固溶強化を併用する際、水素と酸素原子との相互作用を明らかにした上で両元素の効果を活かした材料設計指針を検討し、更なる高強度化を検証する。また、Ti 母相中での水素・酸素原子の振る舞いを詳細に調査・解明すると共に、 β 相安定化元素である不純物成分の Fe を含む JIS-純 Ti 材を対象に、相変態を伴う熱間塑性加工温度の適正化を通じて、 $\langle 0001 \rangle \alpha$ 結晶配向形成による高強度化を検証し、本プロセスの普遍性・汎用性を明らかにする。

4. 研究成果

先ず目的とする水素含有量を有する Ti 材を創製すべく、 TiH_2 粉末の直接原料化に向けて、示差熱・熱重量分析装置を用いた熱的挙動解析の結果、 TiH_2 粉末の熱量変化に注目すると、773 K および 873 K の吸熱ピークと、1173 K 付近にわずかな吸熱ピークが確認された。773 K および 873 K の鋭い吸熱ピークは、 TiH_2 粉末の重量減少と対応しており、その減少率が TiH_2 粉末の水素含有量に概ね等しいことから、 TiH_2 の脱水素反応であると考えられる。一方、1173 K の吸熱ピークに関しては、比較用の純チタン粉末にも同様の吸熱ピークが存在することから、チタンの $\alpha \rightarrow \beta$ 変態に起因した吸熱反応であると判断でき、一般に知られている α/β 同素変態温度 1158 K とほぼ一致している。したがって、 TiH_2 の脱水素反応は約 773~1073 K の範囲で生じていることが分かった。また、XRD による構成相分析の結果、チタン水素化物の回折ピーク強度が、脱水素処理温度の上昇とともに著しく減少している。一方で、 α チタンを示す回折ピークの強度比は、脱水素処理温度の上昇とともに比較用の純チタン粉末のプロファイル形状に近づいていることから、 TiH_2 粉末の熱分解および脱水素反応が生じて純チタンに近づいていることを意味している。以上の結果から、本研究における TiH_2 原料粉末の効率的な脱水素化温度は 1073 K 以上での処理が必要であることが分かった。

そこで、 TiH_2 粉末を用いて脱水素化熱処理後の残留水素含有量に関する制御性を検討した。1073 K~1273 K にて焼結処理温度を調整することで異なる水素量を有する Ti-H 系粉末焼結体を作製し、続いて 1073 K の熱間押出加工を施した後に組織構造解析を行った。その結果を図 1 に示す。焼結処理温度の上昇と共に、水素を含まない α -Ti 粉末焼結押出材の組織に近づいた。一方、1073 K 焼結押出材は、水素濃度が 0.33 mass% と高いことから水素化合物 (σ 相) の粒界分散により結晶粒成長を抑制し、1273 K 焼結押出材と比較して 56~75% の結晶粒微細化を呈した。加えて、微細な σ 相が均一分散した二相組織を形成し、他の材料とは大きく異なる組織を呈した。また、これらの押出材に対して引張試験を行った結果 (図 2)、1073 K 焼結押出材の引張強さ 956 MPa・破断伸び 29.5% という高強度と高延性の両立を達成した。この要因は、原料 TiH_2 粉末の残留水素の影響で安定化された β 相組織が、熱間押出加工時の冷却過程に起こる $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態における $\langle 0001 \rangle$ α 底面集合組織の形成に加

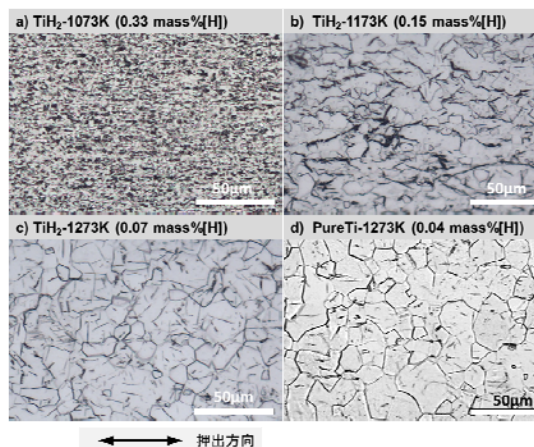


図 1. 脱水素化焼結熱処理温度の違いによるチタン焼結押出材と純チタン焼結押出材の光学顕微鏡組織写真

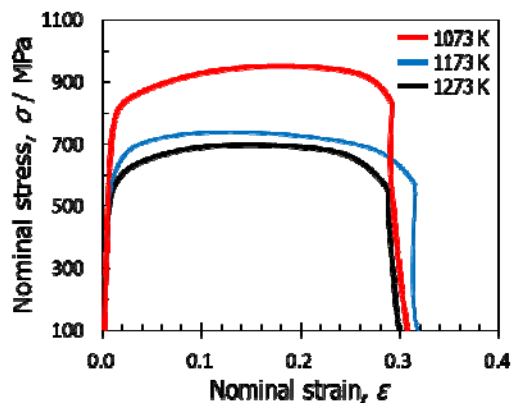


図 2. 脱水素化焼結熱処理温度の違いによるチタン焼結押出材の引張試験結果

え、結晶粒微細化およびチタン結晶粒中に析出した硬質な σ 相水素化チタンが変形双晶の進展を阻害することで局所変形を抑制し、材料の均一変形を促すことで高い延性を維持できるといった結果が得られ、微量水素のみで高強度化を実証したと考えられる。

次に、既往研究成果 (基盤研究 (C) 24560099) における酸素原子による hcp-Ti 結晶格子への固溶強化法を適用し、チタン基相における水素と酸素原子の振る舞いを詳細に解明するため、水素含有量が異なる TiH_2 粉末に 1.5 wt.% TiO_2 粉末を添加した混合粉末を対象に、適正な焼結条件を調査した。具体的には、前述の実験と同様に脱水素化焼結処理温度を 1073 K, 1173 K, 1273 K の 3 条件で温度管理の下、水素含有量が異なる純 Ti 焼結体を作製して、 β 相を安定化させた状態で熱間押出加工を施した。なお、添加した 1.5 wt.% TiO_2 粒子は、焼結過程で熱分解し、解離した酸素原子は素地を構成する α 相に侵入固溶することを確認している。図 3 に脱水素化処理を施した試料の内部組織観察の結果を示す。

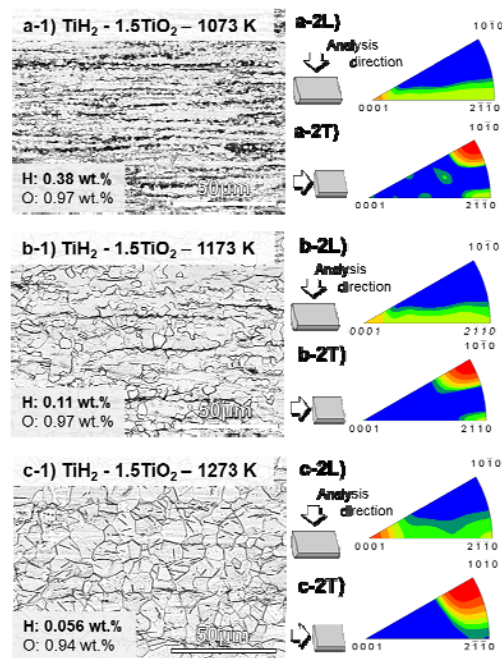


図 3. 異なる水素量を有する 1.5 wt.% TiO_2 粉末添加チタン粉末焼結押出材の光学顕微鏡組織と EBSD による集合組織観察結果 (逆極点図)

各試料の組織は、水素含有量の増大に伴い、微細化する傾向を示した。また各試料の水素含有量は、前述の TiH_2 粉末のみの試料の水素含有量とほぼ一致しており、 TiO_2 粒子添加の有無によらず、同様の脱水素化焼結処理条件によって水素含有量を制御できることが明らかとなった。他方、酸素含有量には脱水素化焼結処理温度を変化させた場合においてもその値に変化は見られないことから、両

元素の含有量を自在に制御し得ることが示めされた。引張強度は水素含有量の増加、即ち結晶粒径の減少とともに増大しており、最も微細な組織を有する(a) 1.5TiO₂-1073 K 焼結押出加工材の UTSは 1203 MPaに達した。また、破断伸びに注目すると、(b) 1.5TiO₂-1173 K 焼結押出加工材と(c) 1.5TiO₂-1273 K 焼結押出加工材の間で顕著な差異は見られず、いずれも十分な延性を示した。一方、(a) 1.5TiO₂-1073 K 焼結押出加工材においては、延性の著しい低下が確認された。この原因を解明すべく、(a) 1.5TiO₂-1073 K 焼結押出加工材に対して FE-SEM による破断面解析を実施した。破断起点部には凝集した微粒子が見られ、EDS 分析から酸素供給源として添加した TiO₂ 粒子の局部凝集体であることが確認された。これは、本材の脱水素・焼結処理温度が 1073 K と低く、焼結過程で相対密度が増大しなかったため、TiO₂ 粒子とチタン素地の接触領域が減少し、酸素の固相拡散が不十分となることで完全分解せずに残存したものと推察される。以上のことから、(b) 1.5TiO₂-1173 K 焼結押出加工材 (0.2%YS: 990 MPa, UTS: 1160 MPa, 破断伸び: 24%) において、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が最も高レベルでバランスすることを明らかにした。

さらに、本プロセスの普遍性を検証すべく、汎用 Ti 材の不純物成分である Fe も β 相安定化元素であることに着目し、微量 Fe 含有 JIS-純 Ti 材を対象に、相変態を伴う熱間塑性加工温度の適正化により相変態過程で形成される特異な集合組織の制御と、それによる高強度化を検証した。具体的には、Ti-Fe 混合粉末 (Fe : 0, 2, 4 wt.%) を 1273 K で焼結固化し、1273 K の熱間押出加工を施した。なお、熱間押出加工温度の適正化に関しては、上記の TiH₂ 焼結材と同様に Ti-Fe 状態図に基づき β 相での加工による bcc 配列からの hcp-Ti の<0001>底面集合組織形成が可能となる温度域を設定した。常温での引張試験を行った結果、Ti-4 wt.%Fe 押出材では 0.2%耐力値が 1000MPa を超え、純 Ti 材の 2 倍以上の高強度を発現した。同時に破断伸び値は 20%以上を示し、十分な延性を有することを確認した。また、本焼結押出材に対して SEM-EBSD による結晶配向性を解析した結果 (図 4)、Fe 含有量の増加に伴い β 相の生成とその面積比の増大が確認でき、表 1 に示すように、素地を構成する α 相における Ti 結晶粒の微細化も併せて進行することを確認した。この要因として、Fe 添加量の増加に伴い β → α 相変態温度が低下することで押出加工温度である 1273 K において、結晶構造が異なる α 相と β 相の二つの領域が形成され、この状態で押出加工が施されることにより、α 相と β 相がその方向と平行に配列し、互いの結晶粒の成長を抑制した。そして、Fe 固溶量が増加することで β 相比率が増大し

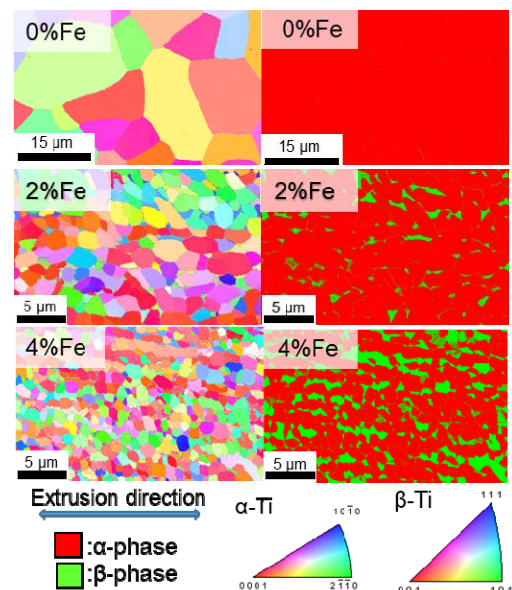


図 4. Fe 粉末添加純チタン粉末焼結押出材の EBSD による集合組織観察結果 (逆極点図)

表 1. Fe 粉末添加純チタン粉末焼結押出材の α-Ti の結晶粒径, α 相 β 相の面積率

	α-Ti grain size (μm)	α-Ti area fraction (%)	β-Ti area fraction (%)
Ti-0%Fe	12.4	99.9	0.1%
Ti-2%Fe	2.1	93.0	7.0
Ti-4%Fe	1.3	71.6	23.9

相変態後の α 相の生成がさらに抑制されて、α-Ti 微細結晶粒組織の形成が促進したと考えられる。

以上の結果から、上述したように水素が β 相安定化因子として β → α 相変態における特異な集合組織の形成により微量水素含有 Ti 焼結材の高強度化を達成したが、水素と同様に β 相安定化元素である Fe についても相変態を伴う熱間塑性加工によって<0001> α 結晶配向の形成とそれによる高強度化を実証した。これによって本研究で提案する「β 相安定化元素を含む純 Ti 材を対象とした集合組織制御と高強度化機構」の普遍性を実証した。

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, Materials Transactions, 58, (2017), 1702-1707, 査読有, DOI: 10.2320/matertrans.Y-M2017833.

〔学会発表〕（計1件）

田中貴之，刈屋翔太，梅田純子，近藤勝義：
鉄固溶チタン焼結材における相変態挙動と
力学特性，日本金属学会 2018 年春期講演大
会，千葉，（2017）.

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・准教授

研究者番号：50345162