

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05155

研究課題名（和文）高濃度酸素含有チタン積層造形体の高強度・高延性化に資する特異な組織形成機構の解明

研究課題名（英文）Microstructure formation in high-strength ductility high oxygen concentration additively manufactured Ti alloys

研究代表者

梅田 純子（Umeda, Junko）

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：50345162

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円

研究成果の概要（和文）：負の材料因子とされた 相安定化元素である「酸素」に着目し、積層造形過程での酸素原子の振舞いに関して、微視的な構造解析を通じて微量の酸素が特異な結晶組織形成に寄与することを明らかにした。酸素供給源となるTiO₂粒子の分解後に解離した酸素原子の α -Ti 結晶粒内への固溶現象を確認すると共に、酸素固溶に伴い粗大柱状粒から微細針状マルテンサイト相へと変化する結果、酸素固溶強化と粒界強化による引張耐力の著しい向上を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チタン材料では、酸素成分の粒界偏析に起因した脆化現象が報告されており、特に規格上限値を超える高濃度では、伸び値が激減する。しかし、酸素は本当に負の因子であるのか？と問い、レアメタルの代替物質として酸素に着目した。積層造形時の溶融・超急凝固過程での酸素原子の振舞いを理解し、チタン材の延性低下を招く結晶粒界近傍での酸素濃化による化合物相の形成を抑制し、酸素元素を α -Ti 内に均一固溶することで結晶粒径や集合組織を制御することで、高強度と高延性の同時発現が可能であることを明らかにした。その結果、チタン合金の高強度化に必須であるレアメタル使用撤廃の可能性を示したことは学術的な意義であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Focusing on oxygen as a stabilizing element of the α -phase, which was considered to be a negative material factor, it was clarified that a small amount of oxygen contributes to the formation of a specific crystal structure through microscopic structural analysis of the behavior of oxygen atoms during the layer fabrication process. The dissociated oxygen atoms after decomposition of TiO₂ particles, which are the source of oxygen, were found to solid-solubilize into α -Ti grains, and the transformation from coarse columnar grains to fine needle-like martensite phase was observed.

研究分野：粉末冶金

キーワード：チタン 積層造形体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタン(Ti) 鋳造材では、高濃度の酸素や水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 はそれらの含有量を厳密に規定している(酸素 0.4%、窒素 0.05%)。他方、これまでに本申請者は、科研費研究事業を通じてチタン焼結材において、酸素・窒素原子は八面体孔サイトに最安定状態として存在し、それらの均質固溶により強度向上と高延性の維持を可能とした。一方、金属材料の新たな製法である積層造形法に関する研究開発が世界中で競争段階にある中、Ti 積層造形体では粉末溶融後の急速凝固・冷却過程で生成する微細針状 / ' 相と残留応力の発生に起因した延性低下が課題である。加えて、チタン積層造形体も鋳造材と同様、酸素量の増加に伴ない、伸び値が著しく低下する(J.M Oh, Metals Mater. Inter., 17 (2011) 733)。しかしながら、本申請者は Ti-TiO₂ 混合粉末を出発原料とし、レーザ粉末床溶融結合(LPBF)法で作製した酸素固溶純 Ti 造形体の引張試験を通じて 1.5 wt.%TiO₂ 添加の範囲では、伸び値には顕著な低下が見られず、耐力値は純チタン材に対して最大 3 倍まで増加した。チタン固相焼結材に類似した特異な力学挙動を確認でき、チタン積層造形材に関する既往研究では例のない高強度・高延性の両立の可能性を見出した。

そこで、等軸粒からなるチタン固相焼結材に対して、積層造形体の結晶粒の形態や集合組織は全く異なり、また溶融工程を伴うにも関わらず、何故に高強度と高延性の同時発現が可能であるか? といった学術的問いを取上げ、塑性変形挙動(伸び値)を支配すると考えられる組織形態と結晶配向性の形成機構に対する酸素固溶原子の振舞いに関する包括的理解を通じて、上記の問いに対する解(新規な材料・プロセス設計原理)を導き出す。

2. 研究の目的

本研究では、積層造形法で作製したチタン材における高強度と高延性の両立を図るべく、マクロ・ミクロスケールで共存する層状微細針状 / ' 相と集合組織の形成機構に及ぼす固溶酸素原子の影響を包括的に理解した上で、これらの特異な組織構造因子と変形挙動の関係を解き明かす。その結果、従前より報告されているチタン造形体における延性低下の問題を解決し、高強度と高延性の同時発現を可能とする新規な合金設計原理の構築を目指す。チタン材料では製法を問わず、酸素成分の粒界偏析に起因した脆化現象が報告されており、特に JIS/ASTM の上限値を超える高濃度では、伸び値が 1~2% にまで激減する。そこで本提案では、特異な組織構造形成により従前は負の材料因子とされた酸素を多量に含むチタン積層造形体の高強度・高延性の両立を実現し、素材革命を引き起こす新たなパラダイム創出に資する独創的な積層造形プロセスの構築を目指した未踏領域の課題に挑戦する。

3. 研究の方法

一般に、金属積層造形体の結晶配向性(集合組織)は、積層方向と入熱量に強く起因することが明らかとなっている。また事前検討の結果、造形時に溶融したチタン粉末が急速凝固・冷却する過程で形成する微細針状 / ' 結晶粒の大きさは、窒素固溶量の増加に伴って減少する傾向を確認した。そこで本研究では、下記の課題を実施した。

積層方向を調整することで異なる結晶配向性を有する純チタン積層造形体を試作し、引張試験および EBSD 解析を通じて微細針状 / ' 結晶粒の変形挙動の解析

酸素固溶量をパラメータとして異なる結晶サイズからなるチタン積層造形体を作製し、その引張変形挙動の解析

入熱量の適正化によって針状マルテンサイト形状を等軸粒化し変形挙動解析

post 熱処理により高濃度固溶酸素の再分配(濃淡領域の形成)を促し、塑性変形機構と試料全体の変形挙動との関係調査

これらの結晶配向性および / ' 粒の形状や大きさの影響をそれぞれ調査することで、高濃度酸素含有チタン積層造形体における高強度・高延性化に資する特異な組織形成機構の解明を試みた。

原料粉末として純チタン粉末(純度 99.7%, 平均粒径 26 μm, (株)大阪チタニウム製, TILOP-45), TiO₂ 粒子(純度 99.5%, 平均粒径 2 μm, (株)キダ化学製)を用いて酸素固溶積層造形チタン材を作製した。純チタン粉末と TiO₂ 粒子を Ti-c wt.% TiO₂ (c = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) の 5 組成で秤量し、ロッキングミル装置を用いた混合処理(振動数: 60 Hz, 混合時間: 3.6 ks)を行った。この混合粉末を用いて、LPBF 装置を用いて適正な条件(出力: 160 W, 走査速度: 535 mm/s, サポート高さ: 1.5 mm, スポット径: 30 μm, アルゴンガス流入による雰囲気酸素濃度: 100 ppm 以下)にて積層造形試料を作製した。得られた LPBF 材に対して XRD 解析による相同定を行った。X 線回折パターンを Bragg の条件式により解析することで、母相 -Ti 結晶の格子定数を算出した。SEM-EBSD 解析により微細組織構造を、EPMA 分析により酸素原子の分布状態を観

察した、また、各試料について常温にて引張試験を実施した。さらに、高延性挙動の解明に向けて、SEM 内引張その場観察における EBSD 解析を行った。

4. 研究成果

まず、粉末積層造形を行うアルゴンガス雰囲気チャンバ内にて入熱量を一定とし、積層方向を $=0^\circ$ (水平) 45° , 60° , 75° , 90° (垂直) に調整することで、異なる結晶配向性を有する純チタン積層造形体を製作して、 β 結晶粒の変形挙動を調査した。SEM-EBSD 解析の結果を図 1 に示す。 $=0^\circ$ の試料では引張方向と結晶粒の成長方向が直行し、 $=90^\circ$ では両方向が一致することを確認した。また、得られたチタン材の引張試験を行った結果を図 2 に示す。積層方向を $=90^\circ$ の試料は $=0^\circ$ の試料と比較して、引張強さは 469.1 MPa から 636.4 MPa、破断伸び値は 14.7% から 16.6% にそれぞれ向上した。さらに、LPBF 法固有の結晶組織形成挙動である造形方向に沿ったエピタキシャル結晶成長と強い結晶配向性を示し、それらに起因する力学特性の異方性を明らかにした。

次に、添加した TiO_2 粒子の存在状態を解析すべく、 TiO_2 粒子、純チタン粉末、それらの混合粉末とその LPBF 材について XRD 解析を行った。混合粉末では TiO_2 の回折ピークが明確に確認できるが、LPBF 材ではそのピークが検出されないことから LPBF 過程において TiO_2 粒子は熱分解したと考えられる。また、各試料の X 線回折パターンにおいて、 $-Ti(0002)$ 底面に対応する 38° 付近の回折ピークは、酸素添加量が増加するにつれて低角度側に移行していることを確認した。これは TiO_2 粒子を含むチタン材において、 TiO_2 粒子から解離した酸素原子が $-Ti$ 結晶内に固溶し、 c 軸の格子定数が增大することを示唆している。そこで、XRD 解析結果から a 軸および c 軸の格子定数を算出した。その結果、 a 軸の格子定数はほぼ一定であったが、 c 軸の格子定数は酸素含有量の増加に伴い、直線的に増加していることを確認した。以上の結果より、LPBF 過程に TiO_2 粒子が分解し、酸素原子が $-Ti$ 結晶内に固溶することで c 軸方向に伸長したと考える。

酸素固溶による積層造形材の組織構造変化を明らかにするため、LPBF 材に対して EBSD 解析を行い結晶組織について調査した。酸素固溶量をパラメータとして異なる結晶サイズからなる Ti-0 系造形試料を作製し、EBSD を用いてその結晶組織解析を行った結果を図 3 に示す。Ti-0 および 0.5 wt.% TiO_2 の 2 組成に対して積層方向に観察した。 $-Ti$ の IPF (Inverse Pole Figure) マップにおいて、Ti-0 wt.% TiO_2 造形材ではエピタキシャル結晶成長に起因する約 $100 \mu m$ の粗大柱状結晶粒の形成を確認した。一方、Ti-0.5 wt.% TiO_2 造形材では、 β 相の相変態過程で初析 β 相の成長を抑制することで約 $4 \mu m$ の微細な針状結晶粒を形成した。 TiO_2 添加量が 1.0 ~ 2.0 wt.% 材においても、Ti-0.5 wt.% TiO_2 造形材と同様の微細な針状粒組織の形成を確認した。次に Ti-2.0 wt.% TiO_2 積層造形材の酸素分布状態を EPMA により分析した結果、 $1 \sim 4 \mu m$ 程度の微細結晶粒の間には僅かな酸素濃度差が見られた。他方、酸素含有量 0.96 wt.% の溶解鋳造 Ti 材で確認された酸素偏析は数 $100 \mu m$ のスケールであり、LPBF 材ではこのような大きなスケールでの酸素の偏析・濃化は確認されなかった。つまり、Ti-0 系積層造形材では、延性低下を招くような広範囲での酸素成分の濃化・偏析組織はなく、巨視的に均一な酸素固溶状態を形成していると考えられる。

続いて、酸素固溶量をパラメータとして異なる結晶サイズからなる Ti-0 造形材を作製して引張試験を実施し、その力学特性評価を行った。その結果、 TiO_2 添加量が 1.5 wt.% まで増加した場合でも、20 % 近い破断伸び値を維持しつつ、引張強さは純 Ti 材と比較して約 600 MPa 増大した。このような強度向上要因の一つとして酸素固溶強化が考えられる。また、酸素成分の均一固溶によって延性低下を抑制したと考えられる。そこで、Labusch モデルに基づく固溶強化理論と Hall-Petch の経験則より、酸素固溶強化量と結晶粒微細化強化量をそれぞれ算出した結果を図 4 に示す。0.2 % YS 増加量の理論値は、引張試験による実験値と非常に近い値を示した。また、結晶粒微細化強化量は基準材に対してほぼ一定であるが、酸素原子による固溶強化量は酸素含

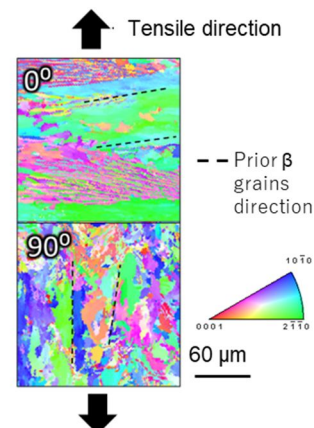


図 1. 積層方向の異なる純チタン積層造形体の SEM-EBSD 解析の結果

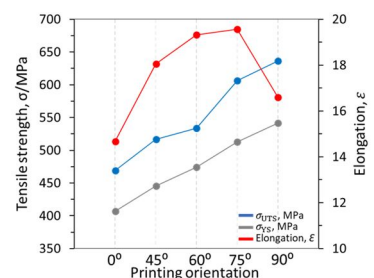


図 2. 積層方向の異なる純チタン積層造形体の引張試験結果

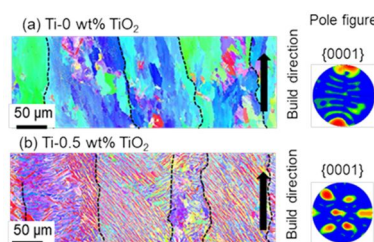


図 3. Ti-0 および 0.5 wt.% TiO_2 材の IPF マップおよび $\{0001\}$ 面の極点図

有量の増加に伴い増大した。したがって、酸素固溶積層造形チタン材では酸素固溶強化が支配的な強化因子であることを明らかにした。

さらに、高酸素濃度域による高強度化機構と変形挙動を SEM 内引張変形過程での結晶回転に係る in-situ 解析を行った。その結果、LPBF 法の特徴である超急凝固現象により微細針状マルテンサイト(β')相を形成することで、従来材とは異なる塑性変形機構を発現した。具体的には、高濃度酸素成分が固溶する針状 β' 粒が変形時において{10-11}変形双晶を伴うといった特有の塑性変形機構を明らかにした。

以上のように、負の材料因子とされた β 相安定化元素である「酸素」に着目し、積層造形過程での酸素原子の振舞いに関して、微視的な構造解析を通じて微量の酸素が特異な結晶組織形成に寄与することを明らかにした。酸素供給源となる TiO_2 粒子の分解後に解離した酸素原子の β -Ti 結晶粒内への固溶現象を確認すると共に、酸素固溶に伴い粗大柱状粒から微細針状マルテンサイト相へと変化する結果、酸素固溶強化と粒界強化による引張耐力の著しい向上を実証した。今後は、これらの結果に関して包括的な理解を通じて、高濃度酸素含有チタン積層造形体における固溶酸素成分の濃淡による機能分担を促し、更なる高強度・高延性化に資する特異な組織形成機構の解明を目指す。

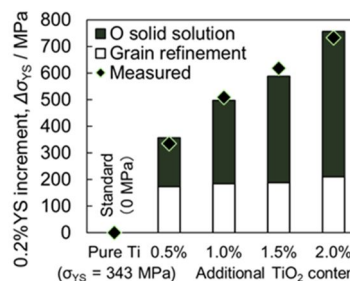


図 4. Ti-O 系積層造形材における酸素固溶強化量と結晶粒微細化強化量の関係

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 J. Umeda, H. Fujii, R. Takizawa, T. Teramae, A. Issariyapat, S. Kariya, Y. Yang, S. Li, K. Kondoh	4. 巻 10
2. 論文標題 Tribological Behavior of Titanium-Sintered Composites with Ring-Shaped TiN Dispersoids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Lubricants	6. 最初と最後の頁 254
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/lubricants10100254	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 K. Kondoh, A. Issariyapat, S. Kariya, S. Li, A. Alhazaa, J. Umeda
2. 発表標題 High Strength Ti-Zr Alloys With Balanced Ductility Fabricated By Powder Metallurgy And Additive Manufacturing Routes
3. 学会等名 PM2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. E. Peterson, E. Ichikawa, J. Umeda, K. Kondoh
2. 発表標題 SLM Induced Carbon Solid Solution in Titanium Alloys
3. 学会等名 粉末冶金協会2021年度秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Issariyapat, J. Umeda, K. Kondoh
2. 発表標題 Additively Manufactured High - Performance Commercially Pure Titanium Strengthened with Ubiquitous Light Elements
3. 学会等名 LightMAT 2021（国際学会）
4. 発表年 2021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		
中国	Chinese Academy of Sciences	Xi'an University of Technology	