

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420733

研究課題名(和文) 元素偏析を利用した 型チタン合金のヘテロ構造制御と高靱性化

研究課題名(英文) Heterogeneous structure control and enhancement of fracture toughness in beta titanium alloys using elemental segregation

研究代表者

江村 聡 (EMURA, Satoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：00354184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では 型Ti-Mo系合金を対象に、渦状偏析組織(VGS組織)のようなMoの元素偏析に起因するヘテロ構造が材料の靱性に及ぼす影響を検討することを目的とし、合わせて延性や靱性といった機械的性質や変形機構に偏析組織が及ぼす影響を基礎的に理解する実験を行った。本研究期間内では偏析組織に沿って硬質第二相である 相を析出させることでシャルピー衝撃吸収エネルギーが上昇すること、引張延性とシャルピー衝撃吸収エネルギーとで偏析組織がより効果を発揮する温度が異なること、破壊靱性試験においても偏析組織による 相のヘテロ分散によって室温での破壊靱性値が向上すること、などの成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the effects of heterogeneous structure caused by elemental segregation of Mo such as swirly segregation (VGS structure) on fracture toughness of beta type Ti-Mo alloys were investigated. Basic studies on the effects of segregation structure on mechanical properties (ductility and fracture toughness) and deformation mechanism were also performed. Heterogeneous precipitation of omega phase (hard second phase) corresponding to segregation structure enhanced the Charpy absorbed energy. Enhancement of Charpy absorbed energy was remarkable at 473K, while tensile ductility enhanced especially at room temperature. Heterogeneous omega phase precipitation due to segregation structure also enhanced room temperature fracture toughness values.

研究分野：材料工学

キーワード：ベータ型チタン合金 偏析 ヘテロ構造 靱性 オメガ相 変形モード

1. 研究開始当初の背景

体心立方晶の β 相を主体相とする β 型チタン合金は高比強度、高耐食性、高生体適合性などの優れた特性に加え、近年低弾性率や形状記憶効果といった多様な機能性が見いだされており、構造・機能材料として再注目されている。こうした合金の多くは構造的・機能的特性の発現のため、あるいは加工性の向上のため β 相安定化元素である Mo, Nb といった重金属元素を含有している。こうした重金属元素は溶解・凝固後のインゴット中で偏って分布(偏析)しやすく、その解消・低減が製造上の課題である。

一方、このような偏析に起因して複雑な金属組織が出現することがある。Nakaらは耐熱材料として研究されている Ti-Al-Nb 系金属間化合物を高温で押出加工することで Nb の偏析による渦状の特異な金属組織が生じることを見出し、この組織をゴッホの描いた渦状の空の絵から Van Gogh's Sky (VGS) 組織と名付けた¹⁾。また彼らは VGS 組織の付与によって室温延性が大きく向上することも報告している。こうした VGS 組織はチタン合金だけでなく Mg 合金など他の合金系の押出材や線引き材等でも見出されているが、VGS 組織自体に着目した研究例は非常に少ない。

報告者らは高い耐すき間腐食性²⁾を有する Ti-Mo 系合金の研究過程において、本系合金に熱間溝ロール圧延を施すことで Mo の偏析に起因した VGS 組織が現出することを見出した。さらに、VGS 組織を有する Ti-12 mass% Mo 合金(図1, 以下 mass%省略)に硬化第2相である ω 相を析出させる時効処理を行ったところ、Mo 量が局所的に異なることによって ω 相の析出量、およびそれに伴い硬さが局所的に異なる一種のハイブリッド組織が形成され、VGS 組織を有しない材料と比較して室温破断伸びが向上することがわかった^{3), 4)}。報告者らはさらにこの VGS 組織を有する Ti-12Mo について時効条件の影響、変形挙動の観察等を行い延性向上の機構について検討すると共に、出発材料や組成を変化させて機械的性質に及ぼす影響について報告した⁵⁾。

本手法の実用化には延性だけでなく靱性の向上も重要な課題である。しかしながら一般的に β 型チタン合金では強度-延性バランスに比較して強度-靱性バランスの向上は困難とされている⁶⁾。

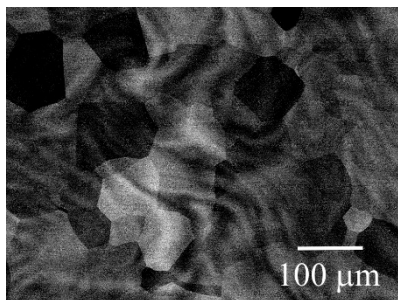


図1 Ti-12Mo 合金溝ロール圧延材の VGS 組織。

- 1) S. Naka, T. Khan: J. Phase Equilibria, 18(1997), p. 635.
- 2) T. Nishimura: Journal of Power and Energy Systems, 2(2008), p. 530.
- 3) S. Emura, X. H. Min, S. Ii, K. Tsuzaki, K. Tsuchiya: Proceedings of the 12th World Conference on Titanium, Science Press, Beijing, 2012, p. 536.
- 4) S. Emura, X. H. Min, S. Ii, K. Tsuchiya: Key Engineering Materials, 551(2013), p. 180.
- 5) 江村聡: 科研費基盤(C)研究成果報告書, 課題番号 23560851, 2014
- 6) 宗木政一、河部義邦、貝沼紀夫、高橋順次: 日本金属学会誌, 55 (1991), p. 158.

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では Ti-12Mo 合金を中心とした Ti-Mo 系合金を対象に、VGS 組織のような偏析組織が靱性(シャルピー衝撃吸収エネルギー、平面ひずみ破壊靱性等)に及ぼす影響を検討することを目的とし、合わせて延性や靱性といった機械的性質や変形機構に偏析組織が及ぼす影響を基礎的に理解する実験を行った。

3. 研究の方法

(1) 試料の製造方法および靱性の評価手法

Ti-Mo 系合金の溶製にはコールドクルーシブル浮揚溶解装置(CCLM)を使用した。所定の組成を有する CCLM インゴット(直径約 70mm、重量約 1.2kg)を β 単相となる 1273K での鍛造及び $\alpha+\beta$ 二相域である 923 K での溝ロール圧延によって 14.3mm 角の棒材まで加工し、VGS 組織を付与した(以下 VGS 材)。比較材として、 β 単相となる 1273K での鍛造及び $\alpha+\beta$ 二相域である 1073K での圧延によって 12mm 厚の板材まで加工し、層状の Mo 偏析組織を付与した材料(以下 PVGS 材)、鍛造・圧延をより高温の 1473K で行い、さらに途中で 1473K で 3 時間保持する熱処理を加え偏析を低減した材料(Normal 材)を作成した。加工後、 β 相単相域の 1073K で保持後急冷する溶体化処理(ST)及び ω 相が析出する 473K~723K で保持する時効処理(STA)を施した。

材料中の Mo の偏析状態(偏析組織の形成状態)や第 2 相の析出状態といった組織情報を走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線後方散乱回折装置(EBSD)、電子線マイクロアナライザー(EPMA)等を用いて取得した。

材料の靱性に及ぼす偏析組織の影響を調べる目的で、室温~473K でのシャルピー衝撃試験(JIS Z 2242 準拠、10x10x55mm ノッチ試験片)による衝撃吸収エネルギーの測定、室温での平面歪み破壊靱性試験(ASM E399-15 準拠、5x10x44mm 三点曲げ試験片)による破壊靱性値の測定を行った。また VGS 組織の局所力学応答の測定の目的でナノインデンテーション試験を行った。

(2) Al 添加合金に及ぼす VGS 組織の影響

β 型チタン合金の機械的性質に大きく影響する α 相の析出状態に及ぼす VGS 組織の影響を調べる目的で、 α 相を固溶強化する Al を添加した Ti-15Mo-3Al、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-10Mo-2Fe-3Al の三種類の Ti-Mo 系合金 CCLM インゴットを作製し、 β 単相となる 1273K での鍛造及び $\alpha + \beta$ 二相域である 1023K での溝ロール圧延によって 11.8mm 角もしくは 14.3mm 角の棒材まで加工し、VGS 組織を付与した。棒圧延材に溶体化 (1023K もしくは 1073K) 時効 (773K もしくは 923K) 処理を施し α 相を析出させ、析出組織の SEM 観察、室温での機械的性質 (引張特性、平面歪み破壊靱性) の測定を行った。

(3) 変形挙動に及ぼす偏析の影響

Ti-Mo 系合金の機械的性質や変形機構に偏析組織が及ぼす影響を基礎的に理解する目的で、(1) で述べた偏析を有する板圧延材 (PVGS 材) について溶体化ままの時効 ω 相が析出していない状態で板状引張試験片 (平行部 18x4x1mm) に加工し、室温で初期ひずみ速度毎秒 2.8×10^{-4} で引張変形を加え、変形中の組織変化を SEM、EBSD 等で詳細に観察した。

4. 研究成果

(1) 靱性に及ぼす偏析組織の影響

図 2 に 523K、1 時間時効処理を行い時効 ω 相を析出させた材料の室温~473K でのシャルピー衝撃試験の結果を示す。室温では偏析組織を有する VGS 材、PVGS 材が偏析組織を有さない Normal 材より若干高いシャルピー衝撃吸収エネルギーを示し、渦状偏析材 (VGS 材) が層状偏析材 (PVGS 材) より高いシャルピー衝撃吸収エネルギーを示したが、どの材料も 20 J 以下という低い値であった。試験温度が高くなるにつれてシャルピー衝撃吸収エネルギーの差は大きくなり、473 K では Normal 材が 15J 以下と室温と同様の低い値であったのに対し、VGS 材で 150 J 以上、PVGS 材でも 120J 以上という高い値を示した。

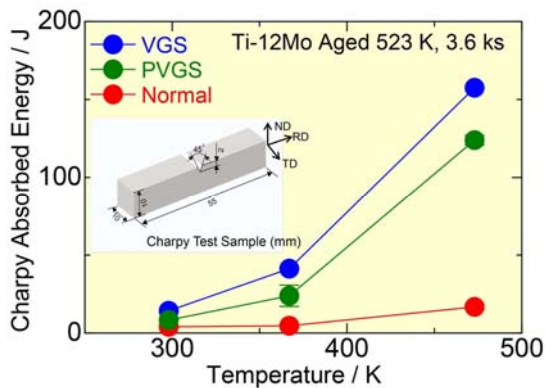


図 2 Ti-12Mo 523K, 1 時間 STA 材の室温~473K でのシャルピー衝撃吸収エネルギーに及ぼす偏析組織の影響。

試験温度によって偏析組織の影響の程度が異なることがわかったので、473K で引張試験を行い、結果を既報の室温での結果と比較した (図 3)。室温ではっきり差が生じた破断伸びが 473K では余り差が見られなくなり、シャルピー衝撃試験結果とは逆の傾向を示した。シャルピー衝撃試験によって試験片に加えられる変形速度は今回の引張試験でのひずみ速度 (毎秒 3×10^{-4}) と比較してかなり速いこと、試験温度の上昇は変形速度の低下と同様の効果があることから、偏析組織およびそれによって生じる ω 相のヘテロ分散が効果を発揮する温度領域が引張試験とシャルピー衝撃試験とで異なっていることが考えられ、現在詳細を検討中である。

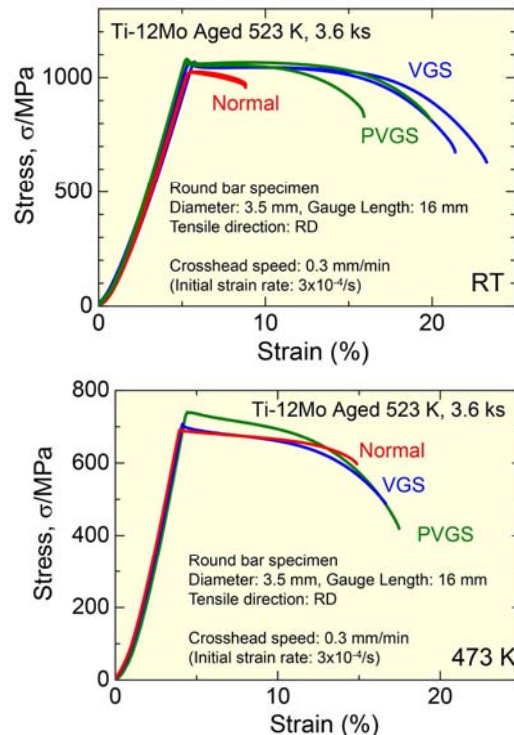


図 3 Ti-12Mo 523K, 1 時間 STA 材の室温(上)および 473K(下)での引張特性に及ぼす偏析組織の影響。

表 1 に 523K、1 時間時効処理の室温での破壊靱性試験の結果を示す。試料サイズの関係で小さな試験片しか準備できなかったため、特に偏析組織を有する VGS 材において平面歪み破壊靱性値 (K_{IC} 値) の条件を満たすことができず、破壊靱性値 (K_Q 値) としての測定となったが、VGS 材の方が Normal 材より高い破壊靱性値を示した。本材料は β 相と時効 ω 相の二相組織であるが、 ω 相は α 相と比べて破壊靱性値を左右するき裂発生や進展に対する影響が小さく、むしろ悪影響を及ぼすのではないかと予測していたため、今回の試験結果は新たな知見となった。

ナノインデンテーション試験による局所力学応答の測定は現在も継続中であるが、 ω 相の不均一析出によって硬さに加えヤング率も局所的に増加していることが確認されている。

表 1 室温での破壊靱性値に及ぼす偏析組織の影響 (Ti-12Mo 523K, 1 時間 STA 材).

	VGS	Normal
破壊靱性値 MPa·m ^{1/2}	44.6	33.3
試験片本数	3	5
条件を満たす 試験片本数	0	2

(2) Al 添加合金に及ぼす VGS 組織の影響

図 4 に溝ロール圧延によって VGS 組織を付与した Ti-15Mo-3Al (上)、Ti-15Mo-5Zr-3Al (中)、Ti-10Mo-2Fe-3Al (下) に 1073K での溶体化処理および 923K, 10 時間の時効処理を施した後の圧延垂直方向の SEM 組織を示す。図 4 からわかるように Ti-15Mo-3Al 材、Ti-15Mo-5Zr-3Al 材では Mo の渦状偏析に起因して α 相の析出している部分と析出していない部分が観察された。また Ti-15Mo-3Al 材では析出した α 相の形態も等軸 α 相と針状 α 相の混在した組織となった。この等軸 α 相と針状 α 相の混在組織は Ti-10Mo-2Fe-3Al 材でも観察された。上記 3 つの合金では添加元素量の違いから β 相の安定度や Mo の偏析の程度が異なっており、それが組織形成に影響していると考えられる。現時点では熱処理条件等の最適化ができておらず、引張特性や破壊靱性値に格段の向上は見られていないが、今後の検討により偏析組織による新たな組織制御を追求していきたいと考えている。

(3) 変形挙動に及ぼす偏析の影響

Mo の層状偏析を有する Ti-12Mo 溶体化処理まま材に約 4.7 % の引張組成変形を加えた試料の SEM の反射電子像 (BEI)、EBSD による相構成マッピング、EPMA による Mo 分布マッピングを図 5 に示す。BEI 像 (上) では本合金の主たる変形モードである変形双晶が結晶粒全面に生じているように観察されるが、EBSD の相構成マッピング (中) から中央の点線で囲んだ部分が変形双晶ではなく変形誘起マルテンサイト相であることがわかった。この変形組織の違いを EPMA による Mo 分布マッピング (下) と比較すると、Mo 量がより低い部分で変形組織が変形双晶からマルテンサイトに連続的に変化していることが確認できた。本 Ti-Mo 系合金では β 相の安定度が高くなるにつれて変形誘起マルテンサイト相 \rightarrow 変形双晶 \rightarrow すべり変形と変形モードが変化すること、変形中に誘起されるマルテンサイト相や双晶が材料の加工硬化に寄与することで延性、特にくびれが生じる前の均一伸びの向上が可能であることなどがわかっており、偏析組織を制御することで本 Ti-Mo 系合金の変形挙動を制御し、機械的性質の向上につながる可能性が示された。

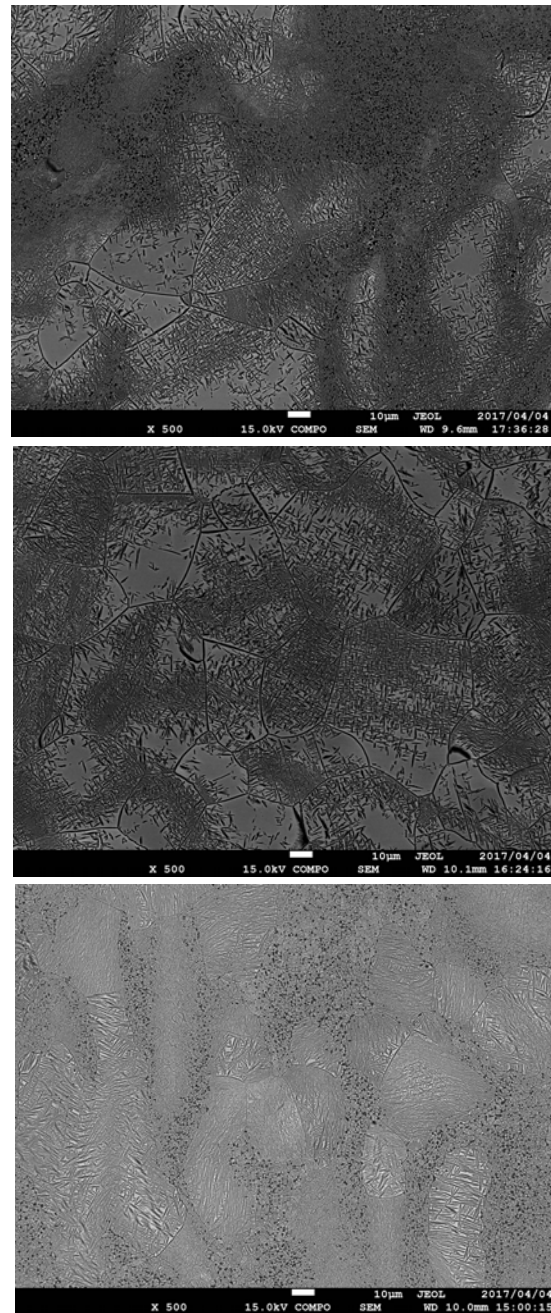


図 4 溝ロール圧延によって VGS 組織を付与した後 α 相を析出させた Al 添加 Ti-Mo 系合金 (Ti-15Mo-3Al (上)、Ti-15Mo-5Zr-3Al (中)、Ti-10Mo-2Fe-3Al (下)).

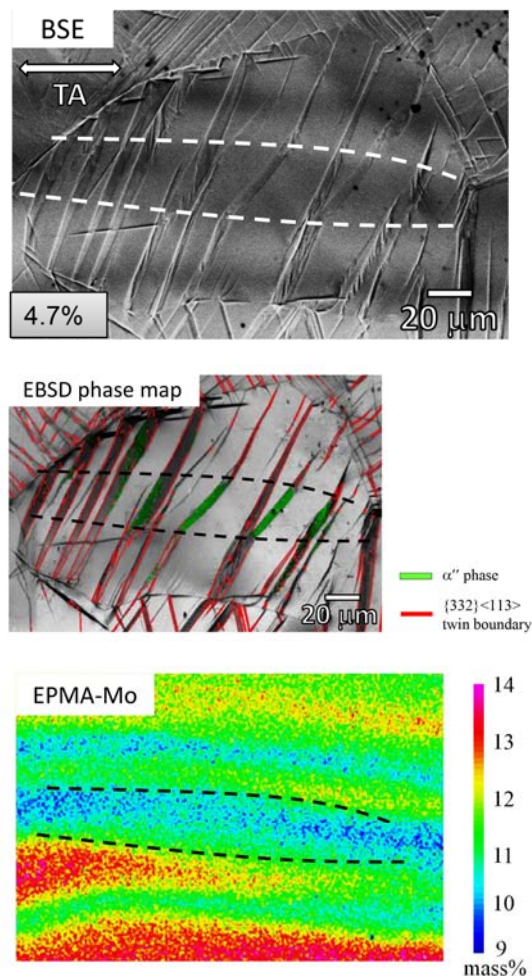


図5 4.7%の塑性変形を加えた Ti-12Mo 溶体化まま材の変形組織、SEM-BEI 像 (上)、EBSD 相構成マッピング (中)、Mo 分布マッピング (EPAM) (下)。

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0件)

〔学会発表〕 (計4件)

① 江村聡, Ji Xin, 井誠一郎, 土谷浩一、
ミクロ偏析を利用したチタン合金の機械的
性質の向上、日本鉄鋼協会第172回秋季講演
大会、2016年9月21~23日、大阪大学豊中
キャンパス (大阪府大阪市)

② Satoshi Emura, Xin Ji, Seichiro Ii, K.
Tsuchiya, Improvement of Mechanical
Properties in Ti alloys using
Heterogeneous Elemental Segregation, 16th
KIM/JIM Symposium (日本金属学会2015年秋
期講演大会内), 2015年9月16日, 九州大
学伊都キャンパス (福岡県福岡市)

③ Xin Ji, Satoshi Emura, Ivan Gutierrez-
Urrutia, Koichi Tsuchiya, Effect of
elemental segregation on deformation

behaviors in Ti-Mo alloys, The 13th World
Conference on Titanium (Ti-2015), 2015年
8月16日~20日, Manchester Grand Hyatt
(San Diego, USA)

④ Xin Ji, Satoshi Emura, Ivan Gutierrez-
Urrutia, Koichi Tsuchiya, Effect of
elemental segregation on deformation
behaviors in Ti-Mo alloys, 日本金属学会
2015年春季講演大会, 2015年3月18日~20
日, 東京大学駒場キャンパス (東京都目黒
区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江村 聡 (EMURA, Satoshi)

物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・
主幹研究員

(研究開始時: 物質・材料研究機構・元素
戦略材料センター・主任研究員)

研究者番号: 00354184

(3) 連携研究者

土谷 浩一 (TSUCHIYA, Koichi)

物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・
拠点長

(研究開始時: 物質・材料研究機構・元素
戦略材料センター・センター長)

研究者番号: 50236907