



の円柱状圧粉成形体を作製した。成形体には横型雰囲気管状炉を用いて保持時間 10.8 ks, Ar ガス流量 3 L/min の条件下、脱水素化同時焼結熱処理を施した。熱処理温度は上述した熱分解特性の調査結果に基づき、 $TiH_2$  の分解が終了する付近の 1073 K, 1173 K, 1273 K の 3 水準とした<sup>18)</sup>。得られた焼結体に対して、予備加熱温度 1073 K, 押出比 27.9 の条件下で熱間押出加工を施した。得られた水素含有 Ti 焼結押出材（熱処理温度の違いにより試料名を H-1073/1173/1273 と記す）に対して、X 線回折による相同定、光学顕微鏡を用いた組織観察および SEM-EBSD/OIM による結晶方位解析をそれぞれ実施した。なお、EBSD 解析試料はチタン用電解研磨液 (95wt.% 酢酸 + 5wt.% 過塩素酸) を用いた電解研磨法 (直流電源電圧 20 V, 通電時間 90~180 s) によって作製した。力学特性に関しては、押出方向に沿って試験片 (平行部直径  $\phi$  3 mm, 同長さ 20 mm) を採取し、ひずみ速度  $5.0 \times 10^{-4}$  /s のもと常温にて引張試験を行った。また、各押出加工材における酸素、窒素、水素、炭素の各含有量を 3 回分析し、それらの平均値を用いた。

### 3. 研究成果 (実験結果および考察)

各試料の水素および酸素含有量を測定した結果、H-1073—0.33 wt.%[H], 0.34 wt.%[O], H-1173—0.15 wt.%[H], 0.32 wt.%[O], H-1273—0.067 wt.%[H], 0.32 wt.%[O]であった。また、窒素量<0.01wt%, 炭素量<0.01wt%と純チタン(JIS grade-4)の規格値を満足する結果であった。次に、各試料の光学顕微鏡による組織観察結果 (写真の左右方向が押出方向に一致) と SEM-EBSD/OIM による結晶方位解析結果を図 2 に示す。

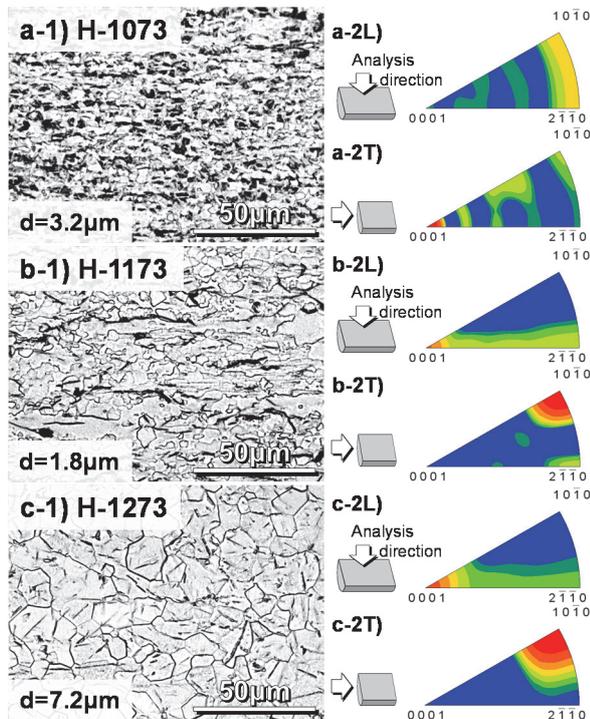


図 2 異なる水素量を有するチタン粉末焼結押出材の光学顕微鏡組織と EBSD による集合組織観察結果 (逆極点図)

高温での脱水素化・焼結熱処理を施すことで水素含有量が最も低減した H-1273(c)は、一般的な純チタン押出加工材と同じ  $\alpha$  相等軸粒および  $\langle 10\cdot10 \rangle_{\alpha}$  集合組織を呈しており、機械的特性に関しても JIS 4 種純チタン材の要求性能を満足した値であった (0.2%YS : 523 MPa, UTS : 702 MPa, 破断伸び : 27.1%)。他方、低温での脱水素化・焼結熱処理によって、比較的少量の残留水素を含有した H-1173(b)および H-1073(a)は、それぞれ押出方向と平行に繊維状に配列した B(basal) / T(transverse)-texture, および六方晶格子の c 軸が押出方向と平行に配列した  $\langle 0001 \rangle_{\alpha}$  集合組織を有し、いずれも 2~3  $\mu\text{m}$  程度の微細な結晶粒組織を呈した。この結果、H-1173 では結晶粒微細化によって、H-1273 と比較すると 0.2%YS は 26 MPa 増加した。本材料の結晶粒微細化は、Ti-H 系状態図が示すように  $\beta$  相安定化元素である水素の影響によって、熱間押出加工時に一定量の  $\beta$  相が生成し、その  $\beta$  相と  $\alpha$  相が押出加工材内部で繊維状に配列することで、互いの結晶粒成長を抑制したものと考えられる。

次に、微量の水素含有による組織構造変化がチタン焼結押出材の機械的性質に及ぼす影響を定量的に解析すべく、ヤング率測定と常温引張試験による各種力学特性を評価した。まず、自由共振式弾性率測定装置による H-1073~1273 押出材のヤング率測定結果を図 3 に示す。

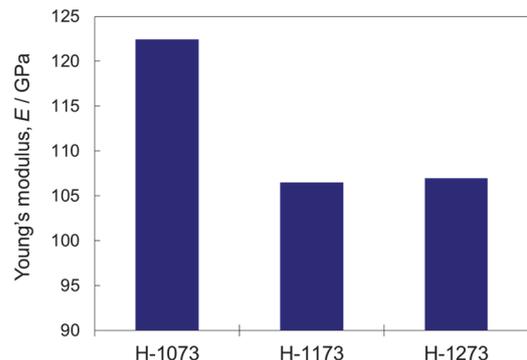


図 3 異なる水素量を有するチタン粉末焼結押出材におけるヤング率 (自由共振式弾性率測定法による)

H-1173 および H-1273 押出材においては、図 2 に示したように両試料ともに逆極点図の L 方向観察面における底面 {0001} 配向および T 方向観察面における柱面 {10-10} 配向を特徴とした  $\langle 10\cdot10 \rangle$  集合組織を呈した。その結果、ヤング率は基本的に等しく 106~107 GPa を有しており、一般に報告されている純 Ti 材 (JIS 1,3 種) の値 (105~107 GPa)<sup>10)</sup> と良く一致した。一方、これらと比較すると、H-1073 押出材は明らかな高弾性特性を示しており、ヤング率は 122 GPa となった。ここで、チタン等の六方晶格子においては、その結晶配列の異方性に起因してヤング率が変化し、具体的には、応力負荷方向と六方晶格子 c 軸との角度差が小さいほど、高いヤング率を示すことが知られている<sup>89)</sup>。したがって、H-1073 押出材(a)において、六方晶格子の c 軸が押出 (引張) 方向と平行に配列した  $\langle 0001 \rangle$  集合組織を形成することによりこの原子配列異方性が顕著に発現した結果、引張方向でのヤング率が向上したと考える。

なお、引張強度特性に関しては、水素含有量との相関性をより詳細に解析すべく、熱処理温度を低温側は 973K に、高温側は 1323K として試料を追加作製した。各押出材の引張強度特性と焼結温度の関係を図 4(a) に、H-1073/1173/1273 押出材の引張試験における応力-歪曲線を同図(b) にそれぞれ示す。まず、破断伸びに関して、最も多くのチタン水素化物 ( $\delta$ -TiH<sub>x</sub>) 相を含む H-973 押出材を除き、全ての試料で約 25%以上という構造材料として十分な延性が確認された。これは、純チタン粉末を原料として作製した一般的な純チタン粉末押出加工材と同等の性能である。次に、0.2%耐力 (0.2%YS) と最大引張強さ (UTS) に注目すると、焼結温度が 1073 K 以下と 1123 K 以上において特性が大きく変化しており、具体的には、前者の UTS は後者に比べて約 200 MPa 高くなっている。この傾向は、組織構造の観点からは前出の光学顕微鏡組織観察結果と、また力学的には上述のヤング率測定結果と対応している。

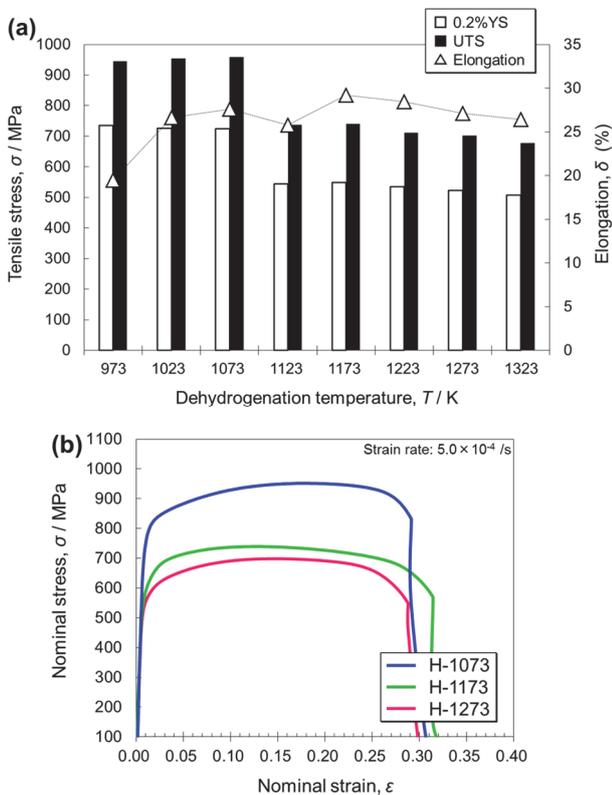


図4 脱水素化熱処理温度の違いによるチタン粉末押出材の引張強さ (UTS/0.2%YS) と破断伸びの関係(a)ならびに H-1073/1173/1273 押出材の応力-歪曲線

そこで、この力学挙動変化の要因を詳細に明らかにすべく、H-1073/1173/1273 押出材を対象に強化機構に関して考察を行う。図 4(b)中の H-1273 押出材に注目すると、その特性値は 0.2%YS : 523 MPa, UTS : 702 MPa, 破断伸び : 27.1% となり、JIS 4 種純 Ti 材の特性 (0.2%YS :  $\geq 485$  MPa, UTS : 550~750 MPa, 破断伸び :  $\geq 15\%$ ) を満足する。また、H-1173 押出材は 0.2%YS : 549 MPa, UTS : 740 MPa, 破断伸び : 29.2% なる特性を示し、先の H-1273 押出材と比較すると強度増加が認められた。ここで、

高強度化の主要因としては、①酸素による固溶強化、②結晶粒微細化、③集合組織強化 (高ヤング率化) の 3 つが挙げられるが、前述の通り、両者のヤング率はほぼ等しく、またその酸素含有量も同じ (0.32 mass%) であることから、上述の強度増加は、光学組織および SEM-EBSD/OIM 観察においても指摘された結晶粒微細化 (②) によるものであると結論付けられる。加えて、強化機構が結晶粒微細化であったことから、高強度化を達成しつつも、H-1273 押出材と同等以上の高い延性が維持された。最後に、H-1073 押出材に注目すると、応力-歪曲線から著しい高強度化が確認でき、純チタンでありながら、0.2%YS : 725 MPa, UTS : 959 MPa, 破断伸び : 27.6% といった優れた引張強度特性を示した。これには、結晶粒微細化 (②) に加えて、前述のヤング率測定結果から強い集合組織形成 (③) の大きな寄与が考えられる。さらに、本試料においては著しい強度増加にも関わらず、延性の低下が見られないことから、高強度・高延性・高弾性純チタン材における材料設計原理の一つであるチタン水素化物 ( $\delta$ -TiH<sub>x</sub>) 相を利用した変形双晶の抑制機構が発現し、それが有効に機能していると期待できる。そこで、高強度化と高延性化のそれぞれに対して、上記の寄与因子に基づく詳細な定量解析を行うことで、H-1073 押出材における高強度・高延性化機構を解明する。具体的には、高強度化 (強化機構) に関して、他の高強度化要因である酸素固溶強化および結晶粒微細化の影響を除去した上で、ヤング率の増大と強度 (0.2%YS) 増加との関係を調査し、その寄与率を明らかにする。次に、高延性化に関しては、押出加工材の破断伸びに及ぼす水素化物の析出量、すなわち水素含有量の影響を定量評価し、各試料の破断内部組織解析と併せて、水素化物相を利用した変形双晶の粗大化抑制機構、および水素化物そのものの変形挙動についても引張応力を負荷しながらのその場直接観察手法を用いて定量的に検証する。

まず、本研究における高強度化の主要因としては前述の通り、①酸素による固溶強化、②結晶粒微細化、③集合組織強化 (高ヤング率化) の 3 つが挙げられる。そこで、H-1073 押出材における集合組織強化 (③) に着目した強化機構の定量解析に先立ち、他の高強度化要因である酸素固溶強化 (①) および結晶粒微細化<sup>19,20)</sup> (②) の影響を除去することを考える。まず、酸素固溶強化について、H-1273 押出材 (酸素含有量 : 0.32 mass%) を基準とすると、H-1073 押出材の酸素含有量は 0.34 mass% と微増した。これによる 0.2%YS 増加量 ( $\Delta\sigma_2(O)$ ) を、Labusch limit に基づく固溶強化理論<sup>21,22)</sup> を用いて算出し、 $\Delta\sigma_2(O) = 15$  MPa を得た。なお、H-1173 押出材の酸素含有量は 0.32 mass% であり、基準の H-1273 押出材に等しいことから、 $\Delta\sigma_2(O) = 0$  MPa となる。次に、結晶粒微細化について、先と同様に H-1273 押出材を基準とすると、H-1173 押出材における結晶粒微細化の寄与 ( $\Delta\sigma_2(G)$ ) は、前項での考察より  $\Delta\sigma_2(G) = 26$  MPa と算出できる。ここで、H-1173 押出材と H-1073 押出材の結晶粒径が、ともに 2~3  $\mu\text{m}$  程度と概ね等しいことから本研究では、H-1073 押出材の  $\Delta\sigma_2(G)$  を、H-1173 押出材と同じ 26

MPaと見積もることとした。以上の数値と0.2%YSの差を考慮することで、H-1073押出材における集合組織強化の寄与( $\Delta\sigma_2(T)$ )は、 $\Delta\sigma_2(T) = 161 \text{ MPa}$ と計算できる。この結果について高ヤング率化の観点から考察すべく、H-1073押出材とH-1173押出材の中間的位置付けの試料として、113 GPaのヤング率を有するH-1073-873押出材(TiH<sub>2</sub>粉末ベース1073 K焼結873 K押出加工材)を作製し、組織および力学特性を調査した。H-1073-873押出材は、H-1073押出材と同等の水素を含有するものの、押出加工温度を低く設定したことから、H-1073押出材と比較すると $\beta$ 相の安定化度合いが低く、結果的にヤング率もやや小さな値を示した。また、結晶粒径は約2  $\mu\text{m}$ でH-1073およびH-1173押出材とはほぼ同じであり、酸素量は0.34 mass%でH-1073押出材と等しく、引張強度特性は0.2%YS:619 MPa, UTS:847 MPa, 破断伸び:29.9%となった。ここで、本材に対しても先の減算処理を適用し、集合組織強化の寄与を計算したところ、 $\Delta\sigma_2(T) = 55 \text{ MPa}$ を得た。これらの結果からH-1073押出材とH-873押出材、H-1073とH-1173押出材における集合組織強化由来の強化量(耐力値の差 $\Delta\sigma_2(T)$ )と各試料のヤング率の関係を図5に整理した。両者の間には線形性が認められ、強い集合組織形成による強化量はヤング率の増加と強い正の相関を示した。このようにチタンの強度とヤング率が正の線形関係を示すことは既往研究でも報告されており<sup>23)</sup>、本研究のH-1073押出材においても〈0001〉集合組織の形成による高ヤング率化に基づいて強度増加が生じることを実証した。

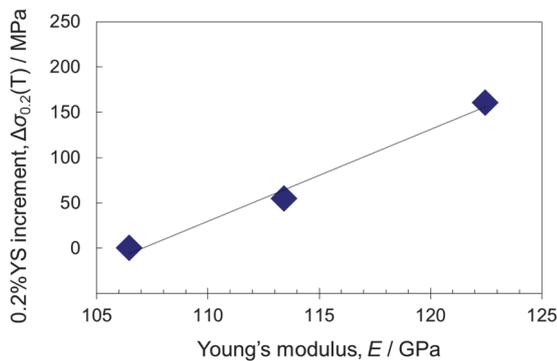


図5 水素の微量含有により異なる集合組織を有するチタン焼結押出材のヤング率と0.2%耐力値の相関

他方、比較的低温で熱処理を施した試料においては、10~15vol%程度のチタン水素化物( $\delta\text{-TiH}_x$ )が分散しており、チタン焼結押出材の引張変形挙動を議論する際、その脆性なる特性がチタン焼結材全体の延性に対する影響を解明する必要がある。同時に水素化物そのものの変形能の影響についても考察する必要がある。一般に、チタン水素化物は脆弱であり、これが要因となって「水素化物脆化」を誘発することが知られているが、一方で、水素化物は最大9~16%程度の歪みを伴うような塑性変形挙動を示すとの報告もある<sup>24)</sup>。本研究にて作製した試料においてもチタン水素化物が多量に含まれており、仮にそれらが脆弱であれば、H-1073押出材も低い破断伸びを示す。従って、チタン水素化物の変形挙動を理解することは、前述の高延性発現

機構に関する考察を補完する上で必須であるといえる。

まず、上述したH-1073押出材(水素量:0.33 wt.%, 酸素量:0.34 wt.%)を対象に、本試料から採取した板状引張試験片を用いてSEM内で実施した引張試験を行い、その過程での同一観察箇所における組織構造変化についてSEMによるその場観察を行った。得られた応力-歪曲線と組織変化を図6に示す。なお、両図のA~Eは対応しており、各点毎に試験機を一時停止させてSEM観察を行った。また、SEM観察結果に白く見える領域が水素化物相 $\delta\text{-TiH}_x$ 、黒色領域が $\alpha\text{-Ti}$ 母相である。

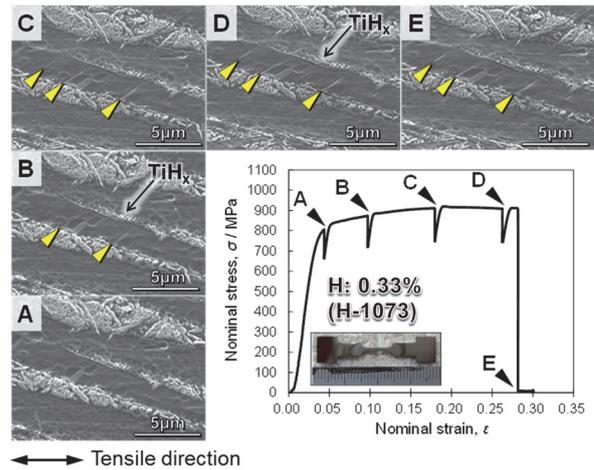


図6 水素化合物を有するチタン焼結押出材のSEM内引張試験過程での針状化合物相での変形双晶の進展抑制

まず、降伏点近傍のBでは、弾性変形が主であることから、組織は基本的に変形前のAと同一であり、 $\{10\text{-}12\}_\alpha$ 変形双晶は見られなかった。続いて、変形が進み塑性変形領域に入ったCにおいては、三角印で示した2箇所に変形双晶の発生が確認できた。さらに、塑性変形が進んだD~Eにおいては、これら2つの変形双晶が成長してその筋状の凹凸がより鮮明になると同時に、新たな変形双晶の発生も確認された。しかしながら、試験片が破断するEまで変形させても、水素化物で挟まれた母相領域を超えて変形双晶が進展することは無く、その粗大化が水素化物の障害によって抑制されている様子が明瞭に観察された。他方、H-1073焼結押出材を1073K×10.8ksの追加熱処理することで水素含有量を0.0039wt.%[H]に低減した後、同様に引張試験を行った際の $\{10\text{-}12\}_\alpha$ 変形双晶の進展状況を図7に示す。本追加熱処理によって $\langle 0001 \rangle_\alpha$ 集合組織は維持されており、変形双晶は2つ以上の $\alpha\text{-Ti}$ 結晶粒を分断・貫通している様子が判る。また、その際の破断伸びは10.8%に低下しており、これらの変形双晶が多数発生し、曲種的な変形を誘発したことが要因と考えられる。以上の結果を踏まえると、H-1073焼結押出材の高延性発現機構に関しては、これまで引張試験前後での組織比較から $\alpha\text{-Ti}$ 結晶粒を分断するように析出した水素化物相 $\delta\text{-TiH}_x$ が $\langle 0001 \rangle_\alpha$ 集合組織において発生し易くなった $\{10\text{-}12\}_\alpha$ 変形双晶の進展を抑制し、双晶の高密度化による局所的な変形を分散・回避することで試料全体において均一な様変形が生じ、その結果、高い伸び値を示したと結論付けられる。

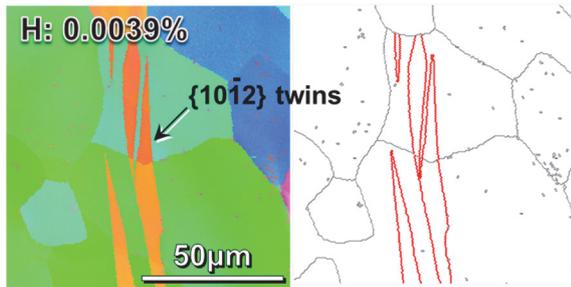


図7 水素量 0.0039wt.%を含むチタン焼結材の引張試験における $\{10-12\}_a$ 変形双晶の $\alpha$ -Ti粒内での進展状況

次に、チタン水素化物の塑性変形能に関して、引張応力負荷時中のチタン焼結材内に分散する水素化物の変形挙動の直接観察および変形量の定量解析を行うべく、上記と同様に H-1073 押出材を対象に SEM 内引張試験機でのその場観察を実施した。得られた応力-歪曲線および試験中の SEM 組織観察結果を図 8 に示す。なお、同曲線と組織観察結果に示す記号 A~E はそれぞれ対応しており、各点毎に試験機を一時停止して観察を行った。また、引張方向は SEM 画像の水平方向と一致しており、組織中に白く見えている部分が水素化物、黒く見えている領域がチタン素地にそれぞれ対応している。

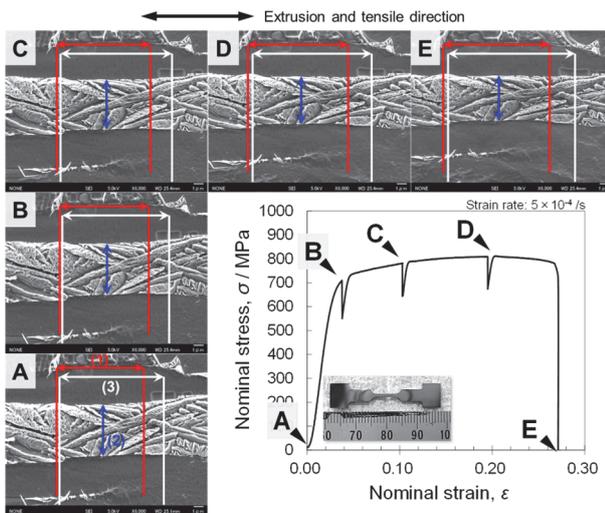
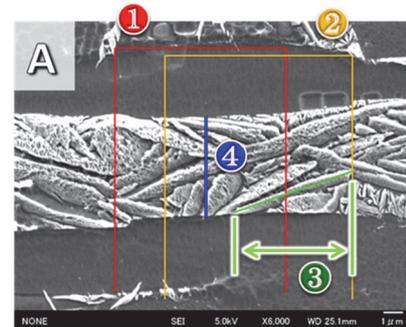
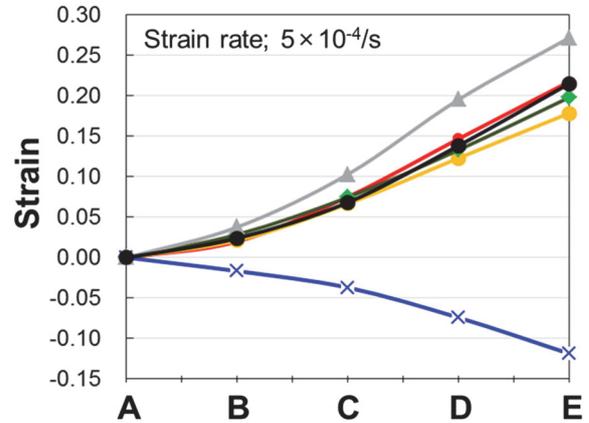


図8 水素化合物相を含むチタン焼結押出材を用いた SEM 内引張試験過程でのその場観察における化合物相の塑性変形挙動の観察結果

引張荷重負荷前の A から試験片破断後の E までを連続的に見ると、引張変形の進行に伴って水素化物の幅が徐々に減少して引き絞られていく様子が確認できる。またこの間、水素化物および水素化物とチタン素地の界面において、亀裂や剥離などが生じていないこともわかる。これらの結果は、本試料中の水素化物がチタン素地と同程度の塑性変形能を有することを示唆する。

そこで、上記の変形挙動を定量化すべく、図 9 に示すように試験片の引張方向に対して平行 (1, 2) および垂直 (4) 方向での針状水素化合物相の長さおよび厚みの変化率、1つの針状化合物に着目した際の長さの変化率 (3)、さらに Ti 素地の変形

量に関しては、引張試験過程で計測した歪み量 ( $\Delta$ ) と化合物近傍での素地の変化率 ( $\blacktriangle$ ) をそれぞれ算出し、引張試験過程での時間変化 (A~E) に対応してプロットした。その際、上記 1 と 2 の平均値を水素化合物相の変形率とし、チタン素地の変形率との相関データとして図 10 に併せて示す。



- Interval 1
- Interval 2
- ◆ Needle-like  $\text{TiH}_x$  compound 3
- × Perpendicular 4
- ▲ Macro (normal) strain in tensile test
- ▲ Micro strain of Ti matrix beside  $\text{TiH}_x$

図9 SEM内引張試験過程における水素化合物相の変形率とTi素地の変形率の時間変化に関する測定結果

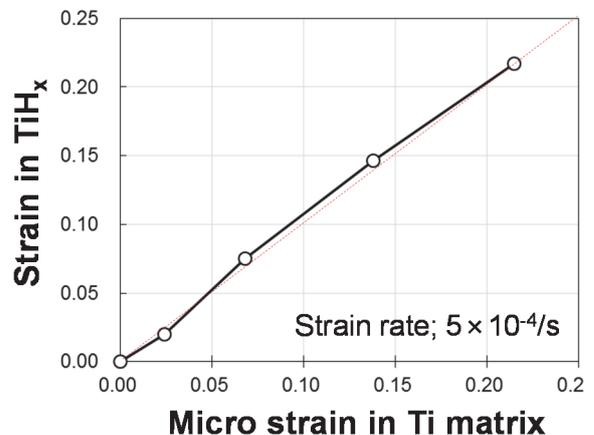


図10 引張試験過程での針状水素化合物相の変形歪量とチタン素地全体の歪み量の相関データ

引張試験過程での層状の水素化合物相全体の变形率 (①, ②) とそれを構成する1つの針状化合物の变形率 (③) はほぼ一致していることから化合物間でのすべり現象が生じていないといえる。また、引張試験でのマクロな变形歪量と化合物近傍のTi素地の歪量はほぼ同等の値を有しており、局所的な塑性変形は生じていないと考えられる。他方、水素化合物とTi素地の变形歪量を比較したところ、図10に見るように直線関係を有しており、絶対値も一致していることから水素化合物相はTi素地の変形に伴って20%程度の範囲では亀裂や破壊を生じることなく、十分な塑性変形能を有するといえる。このように従前より脆性と考えられていた水素化チタン化合物は、純チタンが塑性変形する範囲内において、局所変形に耐え得る十分な塑性変形能を有しており、延性的に振る舞うことが明らかとなった。よって、H-1073 押出材中に分散する水素化合物相は、この延性的振舞いにより素材全体の延性に影響を及ぼすことはないと考ええる。

#### 4. 結論

本研究では、 $\beta$ 相安定化元素を含むチタン焼結材において、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態過程での特異な集合組織の形成による優れた力学特性の発現機構の解明を目的に、 $\beta$ 相安定化に寄与する水素を含む $TiH_2$ 粉末を出発原料とし、相変態挙動の解明とヤング率および引張強さへの影響を調査した。また水素化チタン化合物相の存在によるチタン焼結材の延性に及ぼす影響を解明すべく、SEM内引張試験による変形挙動解析を実施した。そして、これらの組織構造・力学特性調査を通じて、微量水素を含むチタン焼結材の高強韌化機構を解明した。まず、1173 Kおよび1073 Kでの低温脱水素化・焼結熱処理により、比較的多量の残留水素を含有したH-1173およびH-1073焼結押出材は、熱間押出加工時に相構成が変化し、結晶方位の幾何学的拘束(Burgersの格子方位関係)を受けることで、それぞれ押出方向と平行に繊維状に配列したB/T-texture、つまり六方晶格子のc軸が押出方向と平行に配列した高ヤング率を有する $\langle 0001 \rangle_\alpha$ 集合組織を有し、いずれも2~3  $\mu m$ 程度の微細な結晶粒組織を呈した。このような特異な集合組織は $\beta$ 相安定化因子である水素がチタンの $\beta$ -transus 温度を低下させ、 $\beta$ 単相域(H-1073)もしくは $\alpha + \beta$ 共存域(H-1173)状態が熱間押出加工過程でも安定的に保持されることで形成されることを明らかにした。他方、引張荷重が付与された際、 $\alpha$ -Ti結晶粒を分断するように析出・分散する水素化合物相が $\{10\cdot12\}_\alpha$ 変形双晶の進展を抑制し、双晶の高密度化による局所的な変形を分散することで試料全体において一様変形が生じることを検証した。さらに、脆性と考えられてきた水素化チタン化合物相は局所変形に耐え得る十分な塑性変形能を有しており、延性的に振る舞うことを明らかにした。

#### 謝辞

本研究の一部は、財団法人天田財団の平成25年度一般研究開発助成によるものであり、ここに付記して深く謝意を表します。

#### 参考文献

1. 孫斌・李樹豊・今井久志・三本嵩哲・梅田純子・近藤勝義：スマートプロセス学会誌，1 (2012) 283-287.
2. B. Sun, S. Li, H. Imai, T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Materials Sci Eng A, 563 (2013) 95-100.
3. K. Kondoh, B. Sun, S. Li, H. Imai, J. Umeda, Inter J Powder Metall. 50 (2014) 35-40.
4. T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh, Materials Trans, 56 (2015) 1153-1158.
5. S. Sunada, A. Takagi, M. Hatakeyama, J. Umeda, S. Li, K. Kondoh, Chiang Mai J Sci, 43 (2016) 381-392.
6. A. San-Martin, F.D. Manchester, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8 (1987) 30-42.
7. H. Okamoto, J Phase Equilibria and Diffusion, 32 (2011) 174-175.
8. J.C.M. Li, Microstructure and Properties of Materials Vol 2, (2000) World Scientific.
9. C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys, (2006) Wiley.
10. 日本塑性加工学会：チタンの基礎と加工, (2008) コロナ社
11. Y.N. Wang, J.C. Huang, Mater Chem Phys, 81 (2003) 11-26.
12. M.R. Bache, W.J. Evans, Mater Sci Eng A, 319-321 (2001) 409-414.
13. M.E. Nixon, O. Cazacu, R.A. Lebensohn, Inter J Plasticity, 26 (2010) 516-532.
14. C. Mapelli, R. Venturini, Scripta Mater, 54 (2006) 1169-1173.
15. S. Hu, J. Zhou, S. Zhang, L. Wang, S. Dong, Y. Wang, H. Liu, Mater Sci Eng A, 577 (2013) 105-113.
16. T.E. García, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, I.I. Cuesta, Mater Sci Eng A, 664 (2016) 165-176.
17. C.J. Beevers, M.R. Warren, D.V. Edmonds, J Less-Common Metals, 14 (1968) 387-396.
18. 三本嵩哲・中西望・梅田純子・近藤勝義：高温学会誌, 37 (2011) 300-305.
19. E.O. Hall, Proc Phys Soc Sec B, 64 (1951) 747-753.
20. N.J. Petch, J Iron Steel Inst, 174 (1953) 25-28.
21. R. Labusch, Phys Status Sol B, 41 (1970) 659-669.
22. H. Conrad, Progress in Mater Sci, 26 (1981) 123-403.
23. T. Mimoto, N. Nakanishi, J. Umeda, K. Kondoh, Trans JWRI, 40 (2011) 63-68.
24. 織瀬英之・谷山嘉啓・米津明生・長秀雄・小川武史・竹本幹男・中山元：材料と環境, 55 (2006) 205-211.