

熱間押出加工過程での相変態を利用したハイブリッド集合組織形成による純チタン焼結材の高強靱性化

大阪大学 接合科学研究所

准教授 梅田 純子

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015028)

キーワード：チタン，水素化チタン粉末，熱間押出加工

1. 研究の目的と背景

軽量かつ耐腐食性に優れたチタンは、輸送機器分野やエネルギー分野における利用が広がっており、各国において更なる高強度化を目指したチタン合金開発やプロセス設計に関する研究が行われている。これまでの合金開発の主流では、レアメタルであるバナジウムやニオブの添加による高強度化に関する研究である。しかしながら、レアメタルを含むチタン合金は、高価であり難成形性を有しており、他方、国家の元素戦略の観点からも将来にわたり、長期的かつ広範囲での利用は期待できない。

これに対して本研究では、レアメタルを強化用必須添加元素とする既往チタン合金の持続可能性を問題視し、レアメタルの代替物質として酸素・窒素原子の侵入固溶現象に着目して粉末冶金法（完全固相製法）を利用した純チタン材の高強靱性化に関する研究を行い、チタン合金を凌駕する高強度・高延性と高耐腐食性を兼備する純チタン焼結材の創製に成功した¹⁾。

そこで、これまでの知見に基づき本研究では、微量の軽元素（水素・酸素）を含む純チタン焼結材において $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態時の 2 相 ($\alpha + \beta$) 混在状態に対して熱間押出加工による歪み場を付与し、 $\langle 0001 \rangle_\alpha$ 底面と $\langle 10\bar{1}0 \rangle_\alpha$ 非底面を押出方向に沿って層状に相互配列する特異なハイブリッド集合組織の形成による強度向上効果を検証し、酸素原子の侵入固溶による高強度化と強度異方性の解消を目指す。図 1 に、本研究で提案する塑性加工と相変態を利用した純チタン焼結材の高次機能化に向けたハイブリッド集合組織形成に基づく材料設計原理を示す。具体的には、微量の水素を含むチタン焼結材を対象に、 β 変態温度域まで加熱し、熱間押出加工を施すことで高温域での水素原子固溶による β 相安定化と、その後の冷却過程における $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態過程での α 相への酸素原子の固溶強化によって上記の

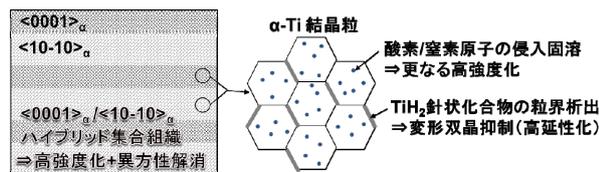


図1. 微量の軽元素を含む Ti 焼結材の高強度・高延性化に資するハイブリッド集合組織制御方法に関する模式図

ハイブリッド集合組織を形成し、純チタン焼結押出材の高強度化と強度異方性の低減・解消を実証する。また、 α 相内に析出する水素化チタン (TiH_2) 化合物が引張応力下で発生する変形双晶の発生・進展挙動に対する TiH_2 相のバリア機能解析を通じて、純 Ti 焼結材の高延性化機構を明らかにする。

2. 実験方法

水素含有量を厳密に調整すべく、原料粉末には純チタン (Ti) 粉末を製造する際の間素材原料である市販の水素化チタン粉末 (TCH450, 平均粒子径 $21.9\mu\text{m}$) を使用し、脱水素化熱処理温度を変化することで TiH_2 相の熱分解を促し¹⁾、残留水素量を調整した純 Ti 焼結体を作製する。試料作製工程については、2000kN 油圧駆動式成形機（柴山機械：SHP-200-450）を用いて、水素化チタン粉末を室温・大気雰囲気中で負荷圧力 600 MPa、ラム下降速度 0.5 mm/s の条件にて圧粉し、圧粉成形体（直径 $\phi 41\text{ mm}$ 、質量約 160 g）を作製した。各成形体は、横型雰囲気管状炉（アサヒ理化製作所：ARF-2-500）を用いて、Ar ガス流量 3 L/min の条件の下、 $973\text{ K} \sim 1323\text{ K}$ の温度域で 1 時間熱処理を行い、異なる水素量を有する純 Ti 焼結体を作製した。その後、圧粉成形体の表面外削加工を行い、直径 $\phi 36\text{ mm}$ の押出加工用ビレットとした。このビレットを Ar 雰囲気にて 1073 K で予備加熱した後、押出比 27.9 ($\phi 37 \rightarrow \phi 7$)、押出ラム速度 3.0 mm/sec にて熱間押出加工を施した。得られた水素含有量の異なる Ti 焼結押出加工材に対して、光学顕微鏡 (OLYMPUS：BX-51P) による組織観察、X 線回折（島津製作所：XRD-6100）による相同定・組織構造解析、SEM-EBSD/OIM システム（日本電子：JSM-6500F, TSL ソリューションズ：OIM Data Collection 5.31）による集合組織観察および結晶方位解析を行った。各押出加工材における酸素、窒素、水素（堀場製作所：EMGA-830）、炭素（堀場製作所：EMIA-220V2）の各元素含有量を 3 回分析して平均値を用いた。また、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 $\phi 3\text{ mm}$ 、平行部長さ 20 mm ）を採取し、ひずみ速度 $5.0 \times 10^{-4}/\text{sec}$ で引張試験（島津製作所：AUTOGRAPH AG-X 50kN）を行った。

3. 研究成果

水素含有量を厳密に調整すべく、異なる脱水素化同時焼結熱処理温度条件（973 K、1073 K、1173 K、1273 K の4条件）にて作製した各押出加工材の光学顕微鏡による組織観察結果を図2に示す。また、各試料における水素含有量測定の結果も併せて記載した。酸素含有量は0.31~0.36 mass%であり、脱水素化焼結処理温度条件によらずおよそ一定値を示した。

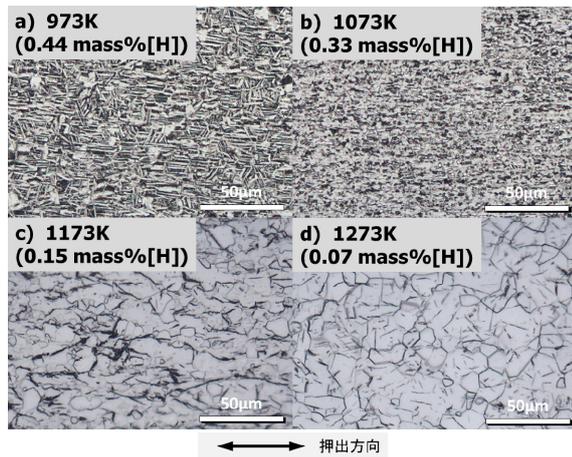


図2 脱水素化焼結熱処理温度の違いによるチタン焼結押出材の光学顕微鏡組織写真

他方、水素含有量は処理温度の上昇とともに著しく減少している。これは純チタン粉末（JIS grade4）の水素含有量0.04 mass%にほぼ等しく、高温での処理により脱水素反応が進行していることがわかる²⁾。各試料の組織は、a) 973 K焼結押出加工材は粗大な針状粒組織、b) 1073 K焼結押出加工材は微細な針状粒組織、c) 1173 K焼結押出加工材は微細な等軸粒組織、d) 1273 K焼結押出加工材は粗大な等軸粒組織へと変化した。これは各試料の押出加工温度1073 Kにおけるβ相安定化能が、水素含有量に応じて変化したことに起因している。針状粒組織が観察された a) 973 K焼結押出加工材および b) 1073 K焼結押出加工材は、β相単相域からβ→α相変態過程を経ることで形成され、多量の水素を含有するほどα相単相となるまでの時間が長くその間に針状粒が成長することから、より高い水素含有量の a) 973 K焼結押出加工材と b) 1073 K焼結押出加工材において針状粒組織が形成されたものと考えられる。一方、α+β共存温度域から押出加工を経た試料 c) 1173 K焼結押出加工材は、押出加工時に共存するα相とβ相が互いの粒成長を抑制し合うことで微細な結晶粒組織が形成されたものと推察する。さらに、α相単相温度域から押出加工処理を施した d) 1273 K焼結押出加工材は、TiH₂粉末圧粉体の脱水素化焼結処理時に粗大化した組織を引き継ぐことで、粗大な等軸粒組織が形成されたものと捉えられる。

集合組織に及ぼす水素の影響をさらに詳細に解析すべく、1073 K / 1173 K / 1273 K 焼結押出加工材を対象に、

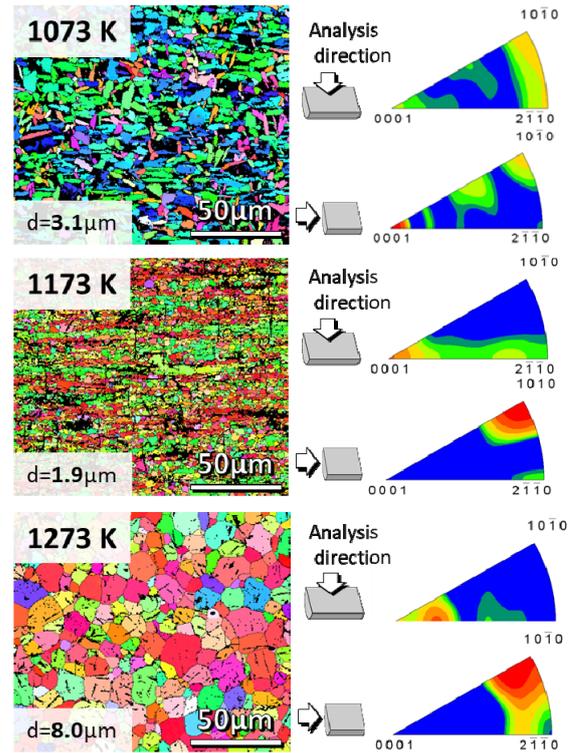


図3 脱水素化焼結熱処理温度の違いによるチタン焼結押出材のSEM-EBSD/OIM解析結果

SEM-EBSD/OIM解析を行った結果を図3に示す（逆極点図（赤：高←（強度）→低：青）。まず、最も水素含有量の高い1073 K材焼結押出加工材においては、押出方向と平行に繊維状に配列したB (basal, 底面 {0001} 配向：赤色) / T (transverse, {2110} 面配向：緑色) に相当する強い配向組織の形成が認められた。β相安定化元素である水素がβ相に固溶し、加工時に<110>_β集合組織が形成される。その後の冷却過程にてβ→α相変態が生じ、β相粒内にhcp-α相が析出する際、Burgersの結晶方位関係に基づく結晶方位の幾何学的拘束によって³⁾、α相内では強い配向性を伴う<0001>_α集合組織が確認された。またα+β共存域からの押出加工が施された1173 K焼結押出加工材においても、1073 K焼結押出加工材における解析結果と同傾向を示した。1173 K焼結押出加工材の結晶粒微細化は、β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β相が生成し、そのβ相とα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。一方、熱処理加工温度が最も高い1273 K焼結押出加工材は、水素含有量に起因したチタン水素化物 δ-TiH_x (図中の黒色) の析出が認められるが、<1010>集合組織を有していることがわかる。この脱水素化処理の温度を制御することによって水素含有量を0.067 mass%程度に減らすことができ、一般的な純チタン粉末押出加工材と同等の純チタン材を作製できることが明らかとなった。

次に、各試料の力学特性を図 4 に示す。まず破断伸びに関しては、全ての試料で約 25%以上の十分な延性が確認され、この値は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、脱水素化焼結熱処理温度が上がるにつれて UTS の値は減少しており、1073 K 焼結押出加工材は 1273 K 焼結押出加工材に比べ約 250 MPa 高くなっている。1073 K 焼結押出加工材に注目すると、応力-ひずみ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優れた引張強度特性を示した。これは、結晶粒微細化と集合組織形成が主要因として考えられる。〈0001〉集合組織は引張荷重の負荷によって {10 $\bar{1}$ 2} 変形双晶を発生しやすいことが知られており⁴⁾、延性低下を引き起こす可能性があるが、本材料においては、〈0001〉集合組織形成により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、チタン水素化物相による変形双晶の抑制機構が発現し、微量水素含有 Ti 焼結材での高強度・高延性化を実証することができたと推察される。

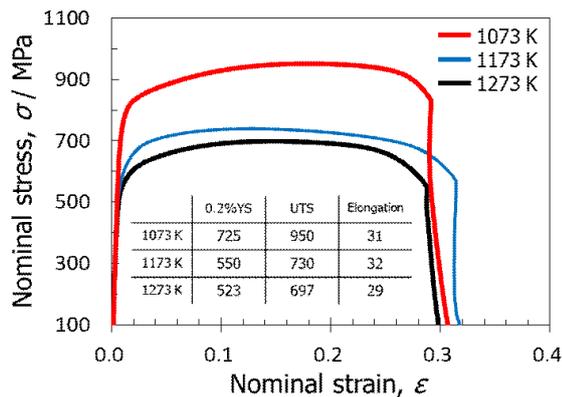


図 4 脱水素化熱処理温度の違いによるチタン焼結押出材の引張強さと破断伸びの測定結果

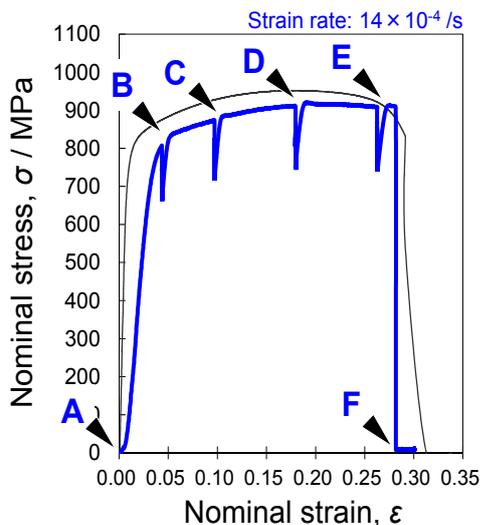


図 5 1073 K 焼結押出材を用いた SEM 内引張試験結果 (応力-ひずみ曲線)

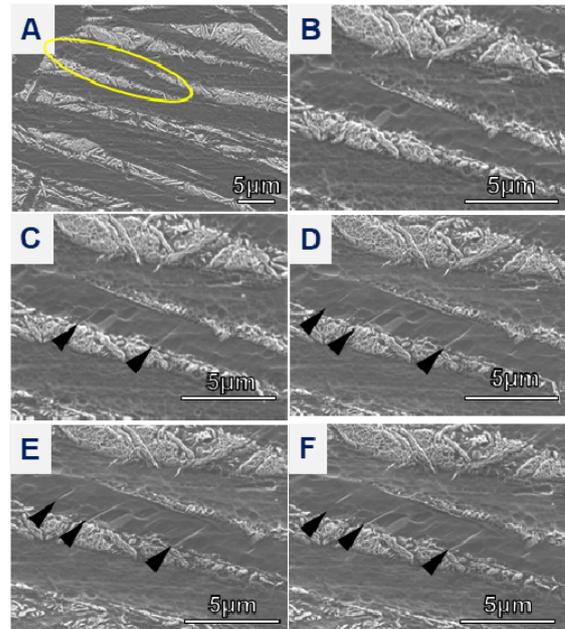


図 6 微量水素含有チタン粉末焼結押出材を用いた SEM 内引張試験過程での変形双晶の発生と水素化物相による双晶進展の抑制状況に関する観察結果

この 1073 K 焼結押出加工材における水素化物相による双晶の粗大化抑制機構の存在を実証すべく、SEM 内引張試験を用い引張変形時における組織の直接観察を実施した。SEM 内引張試験片 (青線) および通常の丸棒試験片 (黒線) の S-S カーブを図 5 に示す。SEM 内引張試験片においては、その強度および延性は通常の丸棒試験片とほぼ同等の特性を示しており、試験片形状の違いによらず 1073 K 試料固有の特異な変形挙動を発現していることが確認できる。

同図上の A~F に対応する時点での SEM 組織観察結果を図 6 に示す。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領域が TiH₂ 相、黒く見えている領域がチタン母相である。降伏点近傍の B では弾性変形が主であることから変形双晶は確認されないが、変形が進み塑性変形域に入った C においては黒三角印で示した 2 箇所に変形双晶が発生したことがわかる。これらの双晶に注目すると、さらに塑性変形が進んだ D~F においても、TiH₂ 針状化合物で挟まれて母相領域を超えて双晶が進展することは無く、微細な TiH₂ 針状化合物相によりその粗大化が抑制されている様子が明瞭に観察できる。その際、粒界近傍では局所的な相変態挙動の遅れによって水素濃度が変動するため、通常、TiH₂ 化合物は結晶粒界を越えて連続的に析出しない。以上の結果から、結晶粒間に析出した水素化物に変形双晶の進展を抑制する効果があることを示された。これにより 1073 K 焼結押出加工材は、高ヤング率を示す〈0001〉集合組織を有しながらも、結晶粒間に析出した針状 TiH₂ 化合物相の存在により双晶の局所的発生と粗大化を抑制することで、試料全体を大きく均一変形させ、JIS 規格を満たす純チタン押出加工材

と同等の高延性発現を可能にしたと言える。このような特異な集合組織の形成は、熱間押出加工時に水素がβ相安定化因子として作用することで、チタンのβ相変態温度が低下し、結果としてβ単相域(1073 K焼結押出加工材)もしくはα+β相共存域(1173 K焼結押出加工材)からの加工が安定化することに起因することを明らかにした。

そこで、β→α相変態過程での熱間塑性加工により形成される<0001>α/<10-10>αハイブリッド集合組織の形成による強度向上効果を検証するため、水素とα相安定化元素の酸素を活用し、酸素原子の侵入固溶による高強度化と上記のハイブリッド集合組織形成による強度向上効果を試みた。具体的には、異なる水素量の純Ti焼結材に対して酸素(1.5 wt.%TiO₂粒子)を添加して、熱間押出加工による歪み場を付与し、その後の冷却過程でのβ→α相変態過程でのα相の原子空孔内に酸素を固溶させ⁹⁾、2種類の軽元素を利用したインプロセス組織構造制御による純チタン材の高強靱化を調査した。

まず、脱水素化焼結処理温度を前述の実験と同様に、1073/1173/1273 Kの3水準で温度管理することにより水素含有量を制御することで、β相を安定化させた状態で熱間押出加工を施した。添加した1.5 wt.%TiO₂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7に光学顕微鏡による組織観察結果および水素・酸素含有量の定量分析結果を示す。前述のTiH₂粉末焼結押出加工材(TiO₂無添加)と同様に、水素含有量の増大に伴って、各試料の組織は微細化する傾向を示した。水素含有量の値は、脱水素化焼結処理温度変化させることで、前述のTiH₂粉末焼結押出加工材の水素含有量とほぼ一致していることから、TiO₂粒子添加の影響を受けずに試料中の水素含有量を制御できることが明らかとなった。他方、酸素含有量は脱水素化焼結処理温度を変化させた場合においても、酸素量には変化は見られないことから、両元素の含有量を自在に制

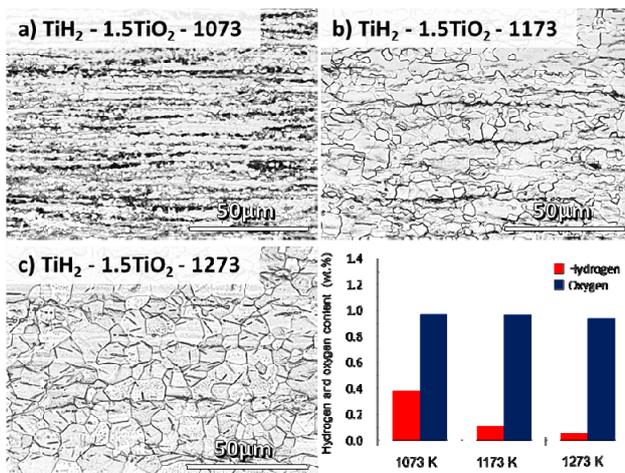


図7 脱水素化焼結熱処理温度の違いによる1.5 wt.%TiO₂粒子添加チタン焼結押出材の組織観察写真および水素・酸素含有量の定量分析結果

御し得ることが示唆された。

この変化を定量的に評価するとともに、その形成機構を明らかにするため、SEM-EBSD/OIMによる結晶配向性および結晶粒径を解析した。図8に示すように、水素含有量の増加に伴って結晶粒の微細化が進行する様子が明瞭に観察された。各試料とも配向性は基本的に等しく、hcp金属押出加工材の典型的な集合組織である<1010>集合組織の形成が確認された。特にこのうち(a)1.5TiO₂-1073焼結押出加工材および(b)1.5TiO₂-1173焼結押出加工材は、{0001}面配向と{2110}面配向の領域が押出方向と平行に繊維状に配列した組織形態を呈しており、前述したB/T-textureの形成が確認された。水素によってα/β同素変態温度が低下することを考慮すると、水素含有量の増大とともに顕在化したT-texture領域は、押出加工時のβ相に対応しており、両材の押出加工はα+β領域で施されたものと考えられる。このような特異集合組織の形成は、熱間押出加工時に室温までの冷却過程でβ→α相変態が局部的に遅れて進行し、新規に生成するα結晶粒はその成長が抑えられて微細粒したと考える。これにより、本材の結晶粒微細化は、異なる結晶構造を有する2相(α+β)の同時押出とその繊維状配列による結晶粒成長の相互抑制

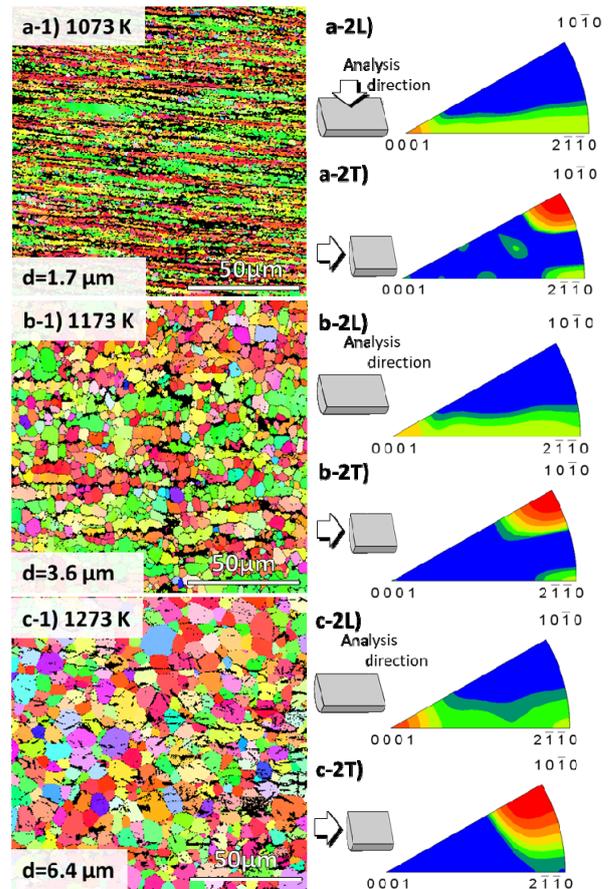


図8 脱水素化焼結熱処理温度の違いによる1.5 wt.%TiO₂粒子添加チタン焼結押出材のSEM-EBSD/OIM解析結果

機構によるものであると言える。なお、(a)1.5TiO₂-1073 K 焼結押出加工材が、前述の 1073 K 焼結押出加工材と同程度の水素含有量を示しながら〈0001〉集合組織を形成しなかった理由として、水素とは逆作用の α 相安定化元素である酸素を多量に含有していたことで β 相安定化効果が得られなかったためと推察される。

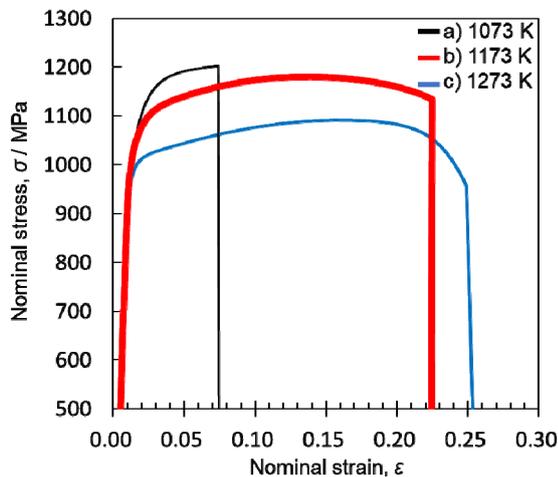


図 9 脱水素化焼結熱処理温度の違いによる 1.5 wt.%TiO₂ 粒子添加チタン焼結押出材の引張試験結果

次に、このような結晶粒の微細化による高強度化への影響を検証すべく、引張試験によって各試料の力学特性を評価した(図 9)。1173 K 焼結押出加工材(酸素含有量: 0.97 wt.%[O])は、添加 TiO₂ 粒子から供給された酸素原子による固溶強化と、この結晶粒微細化効果を複合化することで、0.2%YS: 990 MPa, UTS: 1158 MPa, 破断伸び: 23.9%なる優れた力学特性を発現した。本特性を汎用チタン合金と比較すると、UTS で約 10%、破断伸びで約 40%以上の特性向上が確認され、著しい高強靱化を実証した。試料温度と水素量により α/β 相の生成比率を調整した状態で加工することで各層間隔を制御でき、また先に形成される<10-10>_α 結晶層による<0001>_α 結晶の粗大粒成長を抑制し、更なる高強度化と高延性の両立が期待できる。

4. 結論

TiH₂ 粉末を直接原料とした純チタン材創製の可能性を検討するとともに、高濃度の水素を含んだ純チタン押出加工材に対する組織構造・力学特性調査を通じて水素の元素機能を明らかにし、TiH₂ 粉末を直接原料として用いた場合であっても、JIS 4 種相当純チタン材を作製できることを実証した。さらに、脱水素化焼結処理温度を制御して、比較的多量の水素を含有した押出加工材(1173 K 材(0.15 wt.%[H]), 1073 K 材(0.33 wt.%[H]))は、それぞれ押出方向と平行に繊維状に配列した B/T-texture, 六方晶格子の c 軸が押出方向と平行に配列した〈0001〉集合組織

を有し、微細な結晶粒組織を呈した。1173 K 焼結押出加工材では結晶粒微細化によって 1273 K 焼結押出加工材の 0.2%YS に対して 26 MPa の増加、1073 K 焼結押出加工材では結晶粒微細化に加えて集合組織変化による高ヤング率化によって同 187 MPa の 0.2%YS 向上が確認された。一方、破断伸びは顕著な差異は認められなかった。なお、変形双晶が生じ易いことから低延性化傾向を示す〈0001〉集合組織を有していたにも関わらず、1073 K 焼結押出加工材が大きな破断伸びを示した要因は、高濃度水素の影響によってチタン結晶粒を分断するように析出した水素化物相が変形双晶の局所的発生とその進展・粗大化を抑制することで、試料全体に大きな均一変形が生じるためであることがわかった。また、このような特異な集合組織の形成は、熱間押出加工時に水素が β 相安定化因子として作用することで、チタンの β 変態温度が低下し、β 単相域(1073 K 焼結押出加工材)もしくは α+β 共存域(1173 K 焼結押出加工材)からの加工が安定化することに起因することを明らかにした。次に水素と酸素の 2 種類の軽元素を用いて、水素を活用したチタン結晶粒微細化および酸素固溶強化を施すことで、高強靱性純チタン材料の創製を試みた。脱水素化焼結処理温度の制御により水素を導入した 1.5TiO₂ 焼結押出加工材において、その結晶粒は水素含有量の増大とともに微細化し、1.5TiO₂-1173 K 焼結押出加工材(0.11 wt.%[H])では平均結晶粒径 3.6 μm、1.5TiO₂-1073 K 焼結押出加工材(0.38 wt.%[H])では同 1.8 μm の結晶粒からなる微細組織が得られた。この結晶粒微細化に伴って押出加工材の強度はさらに増し、水素による結晶粒微細化と酸素固溶強化の複合化効果を実現して、汎用チタン合金の特性を凌駕する超高強靱性純チタン材料の創製に成功した。したがって、本研究で提案した軽元素を利用したインプロセス組織構造制御による純チタン材の高強靱化の有用性が実証された。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団の平成 27 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) 三本嵩哲・中西望・梅田純子・近藤勝義: 高温学会誌, 37 (2011) 300-305.
- 2) 保母誠・芝田智樹・森広司: 電気製鋼, 72 (1) (2001) 5-12.
- 3) C. Leyens and M. Peters: Titanium and Titanium Alloys, Wiley (2006).
- 4) 日本塑性加工学会: チタンの基礎と加工, コロナ社 (2008) .
- 5) H. Conrad: Progress in Materials Science, 26 (1981) 123-403.
- 6) 鎌土重晴: 塑性と加工, 48 (556) (2007) 358-366.