

# 熱間塑性加工による局所相変態を利用したヘテロ組織形成と チタン焼結体の高次機能化

大阪大学 接合科学研究所  
教授 近藤 勝義

(平成 28 年度 重点研究開発助成 B 課題研究 AF-2016003)

キーワード：チタン粉末，熱間押出加工，相変態

## 1. 研究の目的と背景

近年、航空宇宙機や化学発電プラント、介護・医療用デバイスといった幅広い産業分野において、高比強度、高耐食性、生体適合性等に優れたチタン(Titanium, Ti)およびその合金の利用が拡大している<sup>1)</sup>。各種製品で使用されている汎用チタン合金の多くは、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)といった高価な希少金属を強化合金元素として含む。これに対して、持続可能性と経済性の観点から後述するユビキタス元素を活用し、固溶強化を基軸とした材料設計により高延性と高強度の両立を可能とするTi焼結材料の研究が進められている<sup>2-5)</sup>。ユビキタス元素とは、クラーク数の大きなケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)の他、ほぼ無尽蔵に存在する酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)、水素(H)等の元素が規定されている<sup>6)</sup>。既往研究<sup>7)</sup>においても、実用 $\alpha + \beta$ 型チタン合金に添加されている希少金属であるVやMoなどの $\beta$ 相安定化元素の全て、或いは一部を廉価な元素であるFeで置き換え、汎用チタン合金を上回る高強度特性を有する各種チタン合金が報告されている。しかしながら、これらの研究は実用合金を対象に行われた結果であり、Fe以外の元素を含むためにTiにおけるFe原子の振舞いについての詳細な解析には至っていない。このような状況において、Ti-Fe合金に関する既往研究<sup>8)</sup>では、Ti-6 wt.%Fe焼結体に対して、 $\beta$ 単相温域から焼入れ熱処理に続いて、 $\alpha + \beta$ 2相温域での焼入れ処理を行う2段階の急冷処理を行うことで1130 MPaの引張強さと7%の破断伸びが得られており、 $\beta$ 単相域からの急冷処理のみを行った同組成の材料が有する引張強さ1400 MPa、伸び1.7%と比較して、延性は顕著に回復したものの、強度低下を伴うことが報告されている。一般の多結晶材料では、強度と延性の間には相反関係が成立するが<sup>9)</sup>、上記のTi-Fe系合金においても同様に、熱処理により延性が回復するが、強度低下が著しく、高強度と高延性の両立は困難といえる。また、2段階で焼入れ熱処理を行ったTi-Fe系合金において微細な針状 $\alpha$ -Ti結晶粒が観察されているが、その形成機構の他、Fe原子の固溶現象と $\beta$ 相の形成挙動および相変態過程での組織形成機構に関して詳述されていない<sup>8)</sup>。

Ti-Fe系状態図<sup>10)</sup>によれば、FeはTiに対する $\beta$ 相安定化元素であり、 $\beta$ 相内にFe原子は置換型固溶元素として存在すると考えられる。これまでの予備実験を通じて、

例えば、Ti-6 wt.%Fe焼結押出材が常温での引張試験において1000MPaを超える0.2%耐力(0.2%YS)といった、純Ti焼結押出材と比べて2倍以上の高い力学特性を有することを確認した。また、同材料は純Ti材が持つ35%程度の破断伸びと比較するとやや低下するものの、20%以上の高い伸び値が維持されることも確認した。このような引張試験結果は、上記の既往研究<sup>8)</sup>で示された同組成を有するTi-Fe系焼結合金の力学特性に比べて著しく優れており、既存合金における強度-延性の関係を超越した特性といえる。さらに、TEM-EDS解析の結果、Fe成分を含む帯状の第2相が $\alpha$ -Ti結晶粒を囲うように粒界に存在しており、また僅かではあるが、粒状第2相として粒界三重点にも存在することを確認した。またEDSによる点分析の結果、第2相に含まれるFe成分は11~12at.%であり、電子線回折結果からもTi-Fe系金属間化合物相(TiFeやTiFe<sub>2</sub>などいずれもFe組成は50at.%以上)は同定されず、Fe原子が固溶した $\beta$ -Ti結晶粒であることを明らかにした。このように粉末冶金法を用いて固相状態で作製したFe原子固溶純Ti焼結材に対して熱間押出加工を施し、相変態過程における粒界への第2相形成によるヘテロ構造化が高強度・高延性の同時発現に大きく寄与することは明確である。

そこで、Fe成分を含む純Ti焼結材を完全 $\beta$ 相温度域( $\alpha + \beta$ )混合温度域に2段階で加熱保持した後、熱間押出加工を施すことで従来の溶解製法では実現し得ない原子~ナノスケールでのヘテロ組織を形成し、延性低下なく強度が向上するといった特異な力学特性を発現するチタン材の創製を試みる。その際、 $\beta$ 相温度域で形成される旧 $\beta$ 結晶粒に由来する粗大な異形状 $\alpha$ 結晶粒の微細等軸粒形成機構の解明を行い、延性改善の可能性を実証する。

## 2. 実験方法

出発原料として、純Ti粉末(TC-450、純度99.6%)と純Fe粒子(FEE12PB、純度99.9%)を用いた。レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置(LA-950)による粒度分布測定を行った結果、それぞれのメジアン径はTi粉末：29.26  $\mu\text{m}$ 、Fe粒子：4.47  $\mu\text{m}$ であった。両粉末の混合処理手順に関して、まず、純チタン粉末表面へのFe粒子の付着を促すため、純チタン粉末にナフテン系オイルを0.02 wt.%加えてプラスチック製ポットに封入し、卓上ボールミルを用いて回転速度90 rpm、処理時間3.6 ksとし

て第1次混合を行った。その後、所定の配合比(0~6wt.%)に秤量した純Fe粒子を添加し、ロッキングミル(RM-05)を用いて第2次混合処理を行った。その際の混合条件は振動数60 Hz、処理時間10.8 ksとした。なお、局所的に凝集した純Fe粒子の粉碎と均一分散を目的に、 $Y_2O_3$ 強化ジルコニア( $ZrO_2$ )製メディアボール(直径10mm)をポット内に投入したTi-Fe混合粉末に対して、重量比で0.1(粉末:メディア=10:1)の割合で加えた。次に、得られた混合粉末を放電プラズマ焼結(Spark plasma sintering, SPS)装置を用いて固化成形した。試料粉末を $\phi 42$  mmのカーボン製コンテナに充填し、真空排気後に上下のパンチを介して加圧および通電を行った。先ず15 MPaの圧力を負荷した後、20 K/minの昇温速度で1373 Kまで加熱を行い、目標温度に達すると同時に圧力を30 MPaとし、その状態で3.6 ksの加圧焼結を実施した。焼結体におけるFe成分の均一固溶を促すべく、真空熱処理を行った。熱処理には真空炉(FT-1200R-250)を用い、チャンパー内は100 Pa程度まで真空排気し、昇温速度20 K/minにて目標温度1273 Kまで加熱した後、10.8 ks保持した。なお、SPS焼結は純Tiの融点(1941 K)を下回る1373 Kの固相状態にて行うため、従来の溶解法に比べて焼結体の完全な緻密化は困難であり、旧粉末粒界付近に微細な空孔が存在する。そこで、上述の真空熱処理後のSPS焼結体に対して、熱間押出加工を施すことで試料の完全緻密化を試みた。具体的には、赤外線ゴールドイメージ炉(RHL-P610C)を用いてアルゴンガス(Ar)雰囲気中でSPS焼結体を1273 Kまで昇温速度2 K/sで加熱し、その温度にて300 s保持後、2000 kN油圧駆動式成型機(SHP-200-450)を用いて直ちに熱間押出加工を施した。押出用コンテナ、ダイスおよびパンチは熱間押出時の摩擦を軽減すべく、表面に潤滑油を塗布した後マッフル炉(F0810)で673 Kまで予備加熱して使用した。なお、押出比は18.5(コンテナ径:43 mm, ダイス穴径:10 mm), ラム速度はTi-0~4 wt.%Feでは3 mm/s, Ti-6 wt.%Feでは6 mm/sとした。

次に、各特性の解析方法およびその際の試料作製方法について詳説する。先ず、組織観察用試料は樹脂埋め後にエメリー研磨紙(#80~#4000)を用いた粗研磨、アルミナ研磨液を使用したバフ研磨を施すことで表面を鏡面状態に仕上げた。この試料に対して、走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope, SEM, JSM-7100F)による組織観察を、またエネルギー分散型X線分光器(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS, JED-2300)を用いて観察面の元素分布解析をそれぞれ行った。次に、結晶粒界等の微小面積における $\beta$ -Ti相へのFe原子の固溶状態を解析すべく、透過電子顕微鏡(Transmission electron microscope, TEM, JEM-2100F)を用いた。その際の観察試料は収束イオンビーム(Focused ion beam, FIB, FB-2000A)により作製した。一般に、金属素材に対して押出加工などの塑性加工を行った場合、試料を構成する結晶には回転が生じ、これにより固有の集合組織が形成されるために力学特性が

変化する。本試料は $\beta$ 安定化元素であるFeを含むことから比較的低温で $\beta$ 相が生成しやすく、また熱間押出加工過程で $\beta$ 相 $\rightarrow$  $\alpha$ 相への相変態も伴うことから本試料特有の集合組織が予測できる。そこで、SEM-EBSD(電子線後方散乱パターン, Electron backscatter diffraction, EBSD)により結晶配向性を解析した。EBSD解析では、観察面表層の結晶方位を観測するため、機械研磨による加工層が残存した場合鮮明な加工像を得ることが困難であることからバフ研磨後に加工層を除去すべく電解研磨処理を施した。また相の同定には、X線回折装置(X-ray diffraction, XRD, XRD-6100)を用いた。管電圧40.0 kV, 管電流を30.0 mAとし、走査ステップ $0.0200^\circ$ , 走査速度 $2.00^\circ/\text{min}$ の連続スキャンモードにて測定を行った。

### 3. 実験成果

#### 3.1 Fe成分の固溶状態

先ず、Ti焼結体において添加したFe粒子の状態を確認するため、純Ti粉末に6wt.%Fe粒子を添加したTi-6wt.%Fe混合粉末の焼結体に対して、 $2\theta=41\sim 48^\circ$ の範囲でXRD解析を行った。その結果、混合粉末においては $2\theta=44.7^\circ$ 近傍にFeの回折ピークが確認できたが、焼結体では同ピークを同定できなかった。状態図からTiとFeの混合材料では冷却時に $\beta$ -Ti $\rightarrow$  $\alpha$ -Ti+TiFeの共析変態が考えられるが、上記の $1000^\circ\text{C}$ でSPS固化したTi-6wt.%Fe焼結体のXRD解析では $2\theta=42.9^\circ$ 近傍のTiFeの回折ピークも見られなかった。これはTiFeの共析変態が非常に緩慢に進行するため、本材料のSPS焼結時における比較的小さい冷却速度では共析変態が起きなかったことが考えられる。また、押出加工直後に素材が空冷されて冷却速度がより大きくなる押出加工材においても、TiFeは析出しないと考えられる。以上の結果より、本研究におけるTi-Fe材料では焼結の過程においてFeはTi結晶内へ固溶し、室温においても固溶状態が維持されたと考える。次に、Fe原子含有量が異なるTi-0~6wt.%Fe押出材に対して、 $2\theta=37\sim 42^\circ$ の範囲でXRD解析を行った。その結果を図1に示す。Fe含有量の増加に伴って $2\theta=38.4^\circ$ および $2\theta=40.2^\circ$ 近傍の $\alpha$ -Tiの回折ピーク強度が減少していることが確認できる。一方、それに伴って $2\theta=39.5^\circ$ 近傍の $\beta$ -Tiの回折ピーク強度が増加していることがわかる。よって、今回作製したTi-Fe焼結押出材では、Ti素地中にFe原子が固溶することで $\beta$ -Ti相が形成され、Fe添加量とともに $\beta$ 相の生成量が増大したと考えられる。

また、Fe原子のTi母相内への固溶状態を調査するため、Ti-4wt.%Fe押出材の $\alpha$ -Ti結晶界近傍を対象としたTEM-EDSによる元素分析解析を行った。その結果を図2に示す。いずれの材料においてもFeの固溶領域は明確に区別でき、固溶している部分は結晶粒界に位置していることが確認できた。電子回折像解析を実施したところ、Feが固溶していない点は $\alpha$ -Ti結晶構造であり、Feが固溶している点は $\beta$ -Ti相であると同定した。その他の試料につ

いても同様の電子回折像が得られ、 $\beta$  相にのみ、Fe 成分が固溶していることが示された。また、点分析の結果より、Fe は  $\beta$  相中のみに 9.0~13.0at.% の割合でほぼ均一に固溶していることが確認された。

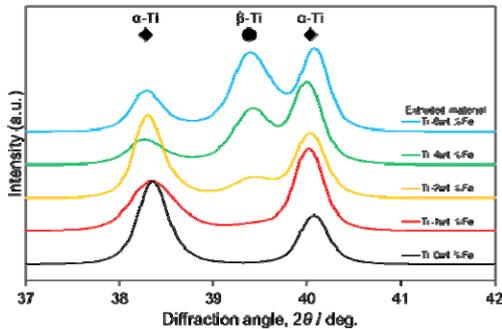


図1 Ti-Xwt.%Fe (X=0, 1, 2, 4, 6) 焼結押出材の XRD 結果

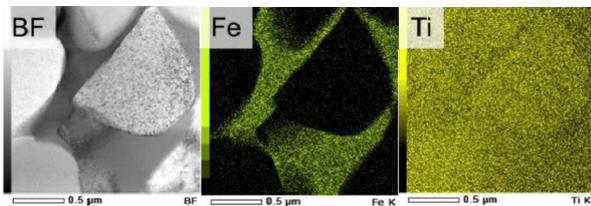


図2 Ti-4wt.%Fe 押出材の TEM-EDS 解析結果

### 3.2 Fe 成分添加による $\beta$ 相生成と結晶粒微細化

Ti-0~6wt.%Fe 押出材について、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の構成比率および  $\alpha$  相の平均結晶粒径を算出すべく SEM-EBSD 分析を行った。まず、IPF マップ、phase マップ、 $\alpha$  相の結晶粒径 ( $d_\alpha$ ) および  $\alpha$  相と  $\beta$  相の面積率 ( $f(\alpha)$ ,  $f(\beta)$ ) に関する分析結果を図3に示す。

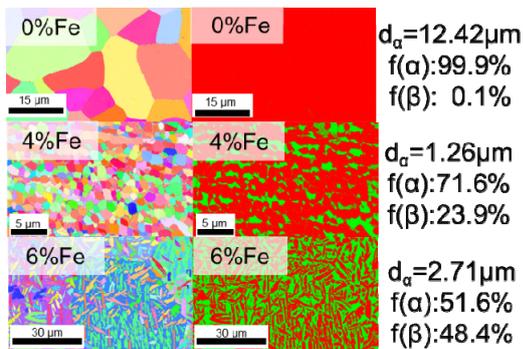


図3 EBSD 解析による Ti-0, 4, 6wt.%Fe 押出材の IPF map と  $\alpha/\beta$  相解析結果 (phase map)

$\beta$  相面積率は Fe 含有添加量が増えるに連れて増加し、Ti-6wt.%Fe 押出材では 48.4% に達することを確認した。また、 $\beta$  相の存在形態として、Ti-4wt.%Fe 押出材では  $\alpha$  相の粒界付近に沿うように存在し、 $\alpha$  相と同程度の大きさの  $\beta$  相が均一に分布している。さらに、Ti-6wt.%Fe 押出材については、0~4wt.% のものと分布状況が異なり、面積率は  $\alpha$  相が大きいものの、30~50  $\mu\text{m}$  の等軸  $\beta$  相粒内に 3~10  $\mu\text{m}$  の針状  $\alpha$  相の析出を確認できた。また Fe 添加により  $\alpha$  結晶粒の微細化が進行し、Fe を添加しない純 Ti

押出材の平均結晶粒径が 12.4  $\mu\text{m}$  であったのに対して、Ti-4wt.%Fe 押出材では 1.3  $\mu\text{m}$  と約 1/10 にまで減少した。

上述の通り、Fe 含有量の違いによって Ti 焼結材の結晶構造および集合組織 (結晶配向性) は大きく異なる。集合組織の変化は、滑り変形と強い関係を持つことから材料の力学特性に影響を及ぼすと考えられる<sup>11)</sup>。そこで、Fe 原子の固溶現象が Ti 母相の集合組織形成に与える影響について、熱間押出加工後の冷却過程での  $\beta \rightarrow \alpha$  相変態の観点から詳細に調査する。既往研究<sup>2)</sup>によると、 $\beta$  相安定化元素である水素を含む Ti 材の押出加工時に見られる結晶粒の微細化に代表される特異な組織形成機構は、押出加工時の Ti 素地の相構成による影響が大きく、具体的には、 $\alpha$  相単相、 $\alpha + \beta$  の 2 相、 $\beta$  相単相の 3 つのパターンによって最終素材の集合組織が異なることが報告されている。例えば、各構成相において押出加工を施した際の集合組織の形成過程<sup>2)</sup>を模式的に図4に示す。

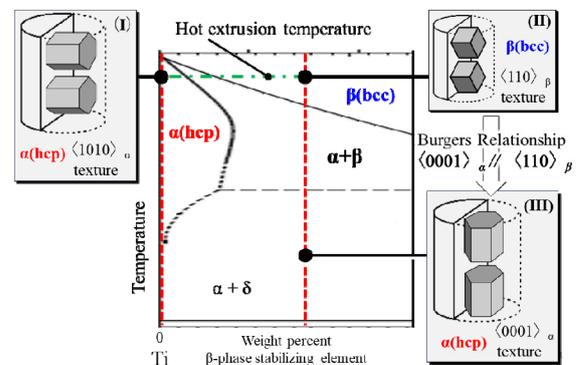


図4 Ti-H 系平衡状態図における熱間押出加工温度域と押出材における集合組織形成挙動および相変態の影響

hcp 構造を有する  $\alpha$  単相から押出加工を施した場合、同図の (I) に示すように hcp 構造の底面が押出方向と平行に配向する柱面配向を特徴とした  $\langle 10\text{-}10 \rangle$  集合組織が形成される<sup>12, 13)</sup>。他方、bcc 構造を有する  $\beta$  単相温度域において押出加工を施すと、結晶回転に起因して (II) に示すような  $\langle 110 \rangle$  集合組織が形成される<sup>12)</sup>。その後、試料の冷却に沿って  $\beta$  相から  $\alpha$  相への相変態が生じるが、この時の bcc から hcp への結晶構造変化は、原子配列の最も密な面と密な方向同士が平行となる Burgers の格子方位関係 ( $\langle 110 \rangle_\beta // \langle 0001 \rangle_\alpha$ ) に従うことが知られており<sup>12)</sup>、この結晶方位の拘束により押出加工材では、(III) に示すように  $\langle 0001 \rangle$  集合組織が形成される。なお、 $\alpha + \beta$  2 相温度域から押出加工を施した場合の結晶配向性は、先に示したように  $\alpha$  相と  $\beta$  相ではそれぞれ  $\langle 10\text{-}10 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  が形成されることから両者が混在した集合組織となる。以上のような Ti-H 系材料における各相構成の集合組織の特徴は、 $\beta$  相安定化元素の違いに依存しないとされているため、本研究において作製した Ti-Fe 押出材についても  $\beta$  相安定化元素である Fe 成分を含むことで同様の組織形成機構が働くものと考えられる。そこで、Ti-Fe 押出材での集合組織形

成機構について考察すべく、図3に示した Ti-0, 4, 6 wt.%Fe 押出材の観察領域を対象に SEM-EBSD 分析を行ない、押出方向と平行な縦断面および垂直な横断面で得られた逆極点図を図5に示す。なお、(b)Ti-4 wt.%および(c)6 wt.%Fe 材は  $\beta$  相を含むことから  $\alpha$  相と  $\beta$  相のそれぞれの逆極点図を併記した。

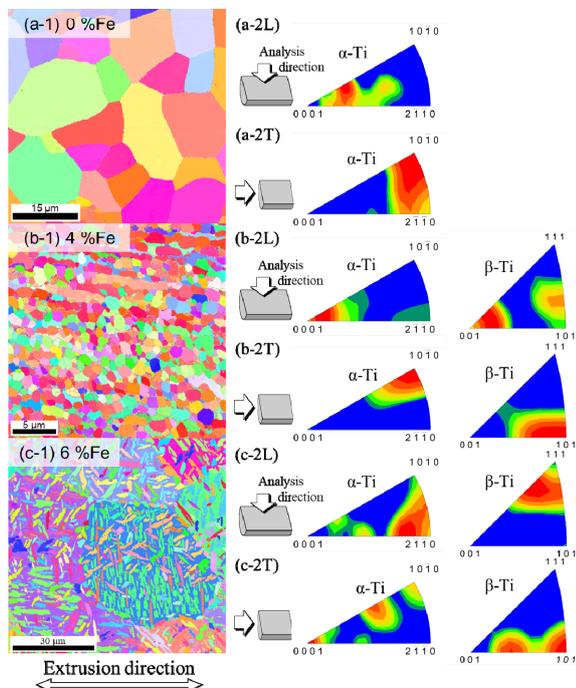


図5 Ti-0, 4, 6wt.%Fe 押出材の断面方向および押出方向での IPF map と逆極点図

押出方向に対して垂直な面において、まず、 $\alpha$  相に関して (a) と (b) に示す Ti-0, 4 wt.%Fe 押出材において  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  結晶配向が明瞭に見られたが、(c) の Ti-6 wt.%Fe 押出材は  $\langle 0001 \rangle$  結晶配向を示した。他方、 $\beta$  相については、(b) と (c) に示す Ti-4, 6 wt.%Fe 押出材にて押出方向と垂直な面に  $\langle 101 \rangle$  結晶配向が見られた。これらの結果を踏まえると、(a)Ti-0 wt.%Fe 押出材において、(a-2T) では  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  配向を示しており、かつ  $\beta$  相も含まれていないことから Ti-0 wt.%Fe 押出材は  $\alpha$  単相温度域にて熱間押出加工が施されたと考えられる。次に、Ti-4 wt.%Fe 押出材に関して、(b-2T)において  $\alpha$ -Ti が  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  集合組織、 $\beta$ -Ti が  $\langle 101 \rangle$  集合組織をそれぞれ呈しており、各相での押出加工によって生じる結晶配向性の違いが見られることから  $\alpha + \beta$  2相温度域において押出加工が行われたといえる。さらに、(c)Ti-6 wt.%Fe 押出材においては、(c-2T) に示すように  $\alpha$ -Ti に  $\langle 0001 \rangle$  集合組織、 $\beta$ -Ti に  $\langle 101 \rangle$  集合組織が見られ、かつ  $\beta$  相における同一の配向性を示す結晶粒が大きく成長した。ゆえに、Ti-6 wt.%Fe 押出材は、 $\beta$  単相温度域において押出加工が施されたと考えられる。本研究では、押出加工時の試料の予備加熱温度を  $\beta$  単相領域である 1273 K と設定したが、試料が小さく比表面積が大きいため、試料の作製過程での抜熱現象が著しく、実際の押出加工に至るまでの間に試料温度が低下したと

推察される。その結果、押出加工時の相構成は、Ti-0 wt.%Fe 押出材では  $\alpha$  相単相であるが、Fe 含有量の増加により変態温度が低下するために Ti-1~4 wt.%Fe 焼結材については、押出加工前の時点で一部の  $\beta$  相が  $\alpha$  相に変態した  $\alpha + \beta$  2相の状態、また Ti-6 wt.%Fe 材では  $\beta$  単相の状態となり、それぞれに対して熱間押出加工が行われたと考えられる。なお、 $\alpha + \beta$  2相温度域での押出加工となった Ti-1~4 wt.%Fe 材について、Fe 含有量は異なるものの、結晶配向性に明瞭な差異は見られなかった。

押出加工による集合組織形成過程において発現する結晶粒微細化挙動について考察する。前述の通り、Ti-1~4 wt.%Fe 押出材については、 $\alpha + \beta$  2相から押出加工が施されたことが確認された。既往研究<sup>2)</sup>によれば、 $\alpha + \beta$  2相から押出加工を施した際、結晶構造の異なる2つの領域が同時に形成される過程において、それぞれの相が押出方向と平行に配列し、互いの結晶粒成長を抑制し合うことで微細な結晶粒を有する組織が構成されることが報告されている。この考えに基づくと、本研究で作製した Ti-1~4 wt.%Fe 材においても  $\alpha + \beta$  2相の状態で行うと、 $\alpha$  相と  $\beta$  相が互いに結晶粒成長を抑制することで  $\alpha$ -Ti の結晶粒微細化が生じたと考えられる。その際、押出加工時において  $\alpha$  相の結晶粒成長を抑制する  $\beta$  相の割合が多いほど  $\alpha$ -Ti 結晶の粒成長が抑制され、 $\alpha$ -Ti の結晶粒微細化が進行することで Ti-4 wt.%Fe 押出材の結晶粒径が最も小さくなったと推察される。一方、Ti-6 wt.%Fe 押出材の組織構造は、他の Ti-Fe 系押出材と大きく異なり、針状  $\alpha$ -Ti 結晶粒を含む組織を有する。そこで、このような特異な組織形成機構についても考察すべく、Ti-6 wt.%Fe 押出材の反射電子組成像、SEM-EDS 分析、EBSD 分析による IPF マップおよび phase マップを図6に示す。

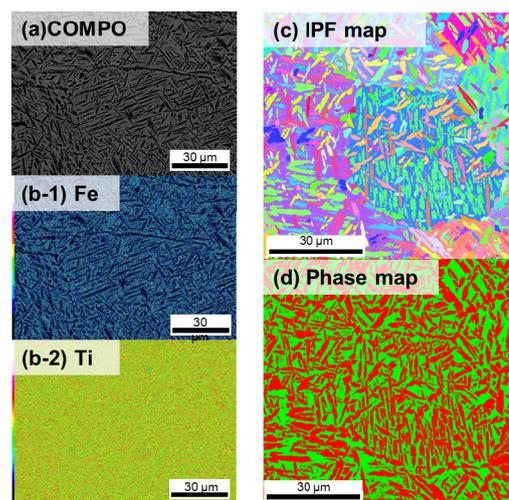


図6 Ti-6 wt.%Fe 押出材の反射電子組成 (COMPO) 像、SEM-EDS 分析、EBSD による IPF map と phase map

IPF マップおよび phase マップより 30~50  $\mu\text{m}$  程度の旧  $\beta$  相中に針状  $\alpha$  粒のランダムな分布が観察され、EDS 分析結果では  $\alpha$ -Ti 粒内に Fe 原子がほとんど存在しないことを確認した。このようなランダムな配置を持つ組織は  $\alpha$

+  $\beta$  2相合金を  $\beta$  相単相温域から空冷などの比較的大きい速度で冷却した際に確認されている<sup>14)</sup>。前述の通り、Ti-6 wt.%Fe 材は  $\beta$  相単相の温度域において熱間押出加工が行われており、加工後に  $\beta$  相粒内で  $\alpha$  相への変態が生じる。その際、 $\beta$ -Ti 結晶粒内の複数の場所から  $\beta \rightarrow \alpha$  相変態を生じ、Fe 原子を吐き出しながら  $\alpha$ -Ti 粒の成長が進行した結果、ランダムな方向に針状組織が生成され、その成長過程において  $\alpha$ -Ti 結晶同士との接触により粒成長が抑制されたと考える。

以上のように巨視的には均一な  $\alpha + \beta$  2相組織を有するが、 $\beta$  相の分散形態は Fe 含有量によって大きく異なり、微視的には不均一（ヘテロ）組織を形成する。特に、熱間押出加工時の試料温度が  $\beta - \alpha$  相変態の境に変化することでヘテロ組織構造は著しく異なることが明らかとなった。

### 3.3 Ti-Fe 押出材の強化機構

次に、Ti-Fe 押出材における強化機構を解明するため、組織解析結果を踏まえて Ti-Fe 押出材に作用する強化因子について検討を行った。Ti-Fe 押出材の組織構造は、先に示した IPF マップおよび phase マップより、等軸粒の  $\alpha$  相の粒界に  $\beta$  相が押出方向と平行に配列している Ti-1 ~ 4wt.%Fe 押出材と、 $\beta$  相の粒内に針状の  $\alpha$  相がランダムに析出している Ti-6wt.%Fe 押出材に区別され、Fe 含有量の増加に対して両者の組織構造に連続性がなく、4wt.%の Fe 量を境に組織は大きく異なることが確認できる。そこで、本研究では、前者の Ti-0 ~ 4wt.%Fe 押出材に焦点を当てて、これらの試料における強化機構の解明を試みる。これまでの組織解析結果を踏まえると、Ti-0 ~ 4wt.%Fe 押出材における強化因子としては、①素地を構成する  $\alpha$ -Ti 結晶粒微細化による強化、②Fe 原子固溶によって生成される硬質  $\beta$  相の複合強化、③Fe 原子による固溶強化、④集合組織強化の4つが挙げられる。ここで、添加した Fe 成分は  $\beta$  相内だけに固溶原子として存在し、また  $\beta$  相内での Fe の含有率がすべての試料においてほぼ一定であること、および Ti-0 ~ 4wt.%Fe 押出材の全てにおいて、 $\alpha$  相と  $\beta$  相が同配向を形成することを確認しており、集合組織の違いは限定的といえる。ゆえに、各試料間において要因③と④の影響はわずかであると考えられる。よって本研究では、要因①の  $\alpha$ -Ti 結晶粒微細化および要因②の Fe 原子固溶による硬質  $\beta$  相の複合強化に着目し、強化機構について考察を行う。

まず、 $\alpha$ -Ti の結晶粒微細化による強化量について定量的に考察を行う。前述の通り、本 Ti-Fe 押出材においては Fe 成分の添加に伴い  $\alpha$ -Ti 相を構成する結晶粒の著しい微細化が見られた。そこで、結晶粒微細化による強化量の算出のために次式に示す Hall-Petch の経験式を適用した。

$$\sigma_y[\text{GR}] = \sigma_{y0} + Kd^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $K$  は Hall-Petch 係数、 $d$  は平均結晶粒径である。Hall-Petch 係数は実験的に算出される材料固有の値であり、 $K=18.6 \text{ MPa}/\text{mm}^{-1/2}$  とした。 $\Delta \sigma_y[\text{GR}]$  値は  $\alpha$  相の結晶粒径が  $1.3 \mu\text{m}$  と最も小さくなる Ti-4wt.%Fe 押出材におい

て  $350 \text{ MPa}$  以上の大きな強化量を示していた。

次に、要因②の Fe 原子固溶により生成する硬質  $\beta$  相の体積率増加による強化機構について考える。素地における  $\beta$  相の生成率の増大による分散強化の影響を評価すべく、全体の  $0.2\% \text{YS}$  から  $\alpha$  相の結晶粒微細化による強化量を取り除くことを考える。ここでは、以下に示す仮定のもとで簡易的に  $\alpha$  相の結晶粒微細化強化量を算出し、全体の  $0.2\% \text{YS}$  から除去することを試みた。まず、試料が全て  $\alpha$  相から構成されると考え、(2)式に示すように  $\alpha$  相の結晶粒微細化による強化のみが発現した際の  $0.2\% \text{YS} [\sigma_y[\text{GR}]]$  を求める。そこに、各試料の  $\alpha$  相の面積率  $f(\alpha)$  を掛けたものを、Ti-Fe 押出材において  $\alpha$  相の結晶粒微細化による強化のみが発現したと仮定した理論  $0.2\% \text{YS}$  値  $[\sigma_y(\alpha)]$  とした。そして、(3)式に示すようにこの値を全体の  $0.2\% \text{YS}$  値  $[\sigma_y]$  から差し引いた結果を  $0.2\% \text{YS}$  値の修正増加量 (modified  $0.2\% \text{YS}$ )  $[\Delta \sigma_y(\beta)]$  として扱う。

$$\sigma_y(\alpha) = \sigma_y[\text{GR}] \times f(\alpha) \quad (2)$$

$$\Delta \sigma_y(\beta) = \sigma_y - \sigma_y(\alpha) \quad (3)$$

ここで、 $\alpha$  相と  $\beta$  相が引張方向に並列に位置しているモデルを用いた複合則を考える。 $\alpha$  相と  $\beta$  相のヤング率をそれぞれ  $E_\alpha$ 、 $E_\beta$  ( $E_\alpha < E_\beta$ ) とし、引張方向の長さを 1、引張方向と垂直な方向の長さを  $\alpha$  相と  $\beta$  相においてそれぞれ  $a$  ( $0 < a < 1$ )、 $1-a$  とすると、長さ全体における  $\beta$  相の面積率は  $a$ 、 $\alpha$  の面積率は  $1-a$  と表される。このモデルにおいて  $\beta$  相率拡大におけるヤング率の変化について考える。 $\alpha$  相と  $\beta$  相の 2相合金におけるヤング率は、 $E_\alpha$ 、 $E_\beta$ 、 $a$  を用いて次のように表される。

$$E = (E_\beta - E_\alpha)a + E_\alpha \quad (4)$$

ナノインデント試験の測定結果より  $E_\alpha$  を  $146.2 \text{ MPa}$ 、 $E_\beta$  を  $169.2 \text{ MPa}$  とすると、先に示した  $\beta$  相面積率を用いて各押出材のヤング率が導出できる。本モデルで弾性歪みが一定であると仮定すると、押出材においてヤング率と  $0.2\% \text{YS}$  の増加量の間には線形関係の成立が考えられる。先に示した  $0.2\% \text{YS}$  の修正増加量について複合則を用いて算出した各押出材のヤング率で整理した結果を図 7 に示す。

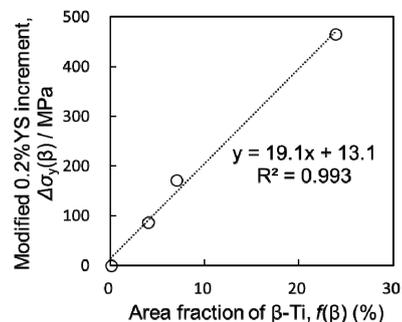


図 7 Ti-Fe 系焼結押出材における  $0.2\% \text{YS}$  の修正増加量と  $\beta$  相面積率の相関

両者の間において線形関係が成立しており、複合則に基づく硬質  $\beta$  相による分散強化機構が作用することは明らかである。特に、前述したように  $\beta$  相の不均一な分散により強化に作用すると同時に、残部の  $\alpha$  相領域も等軸粒化す

ることで延性向上に寄与したと考えられる。

そこで、 $\alpha$ 相安定化元素である酸素原子の固溶強化を加えた Ti-4%Fe-0.45%O 焼結材を準備し、これを  $\beta$ 相温度域と  $\alpha+\beta$  相温度域でそれぞれ押出加工を施した試料の引張試験結果および EBSD による IPF map を図 8 に示す。参考までに汎用チタン合金 Ti-64 および純 Ti 焼結押出材の力学特性も併記する。 $\beta$ 相温度域で押出加工を施した場合、粗大な  $\beta$ 粒からの相変態に伴う針状  $\alpha$ 粒に形成に対して、上記の結果を踏まえて  $\alpha+\beta$  相域での押出加工を行うと、結晶粒径は約 1/10 に減少し、等軸粒の形成を伴うことで 0.2%YS 値の増加と共に、破断伸び値 (延性) が著しく増大することを実証した。

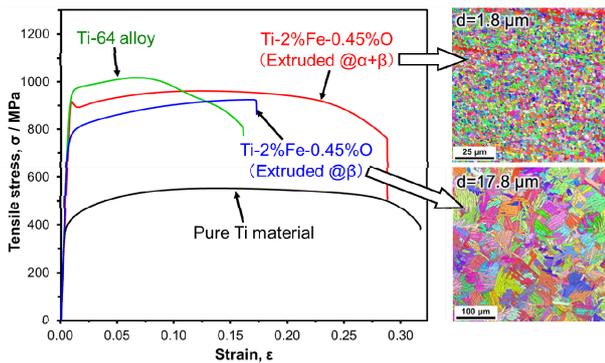


図 8 Ti-4%Fe-0.45%O 焼結押出材の加工温度の違いによる引張強度特性および集合組織 (IPF map) への影響

#### 4. 結論

本研究では、純 Ti 粉末と Fe 粒子の混合粉末を用いて作製した Ti-Fe 系焼結押出材について、XRD 分析および SEM-EDS 観察を通じて、焼結時に Fe 原子が Ti 結晶内で固溶し、 $\beta$ 相を生成することを、また TEM-EDS 分析により  $\beta$ 相内での Fe 原子の固溶状態を明らかにした。さらに、熱間押出加工を施した Ti-Fe 押出材を対象とした EBSD 解析を通じて、Fe の含有量によって差異が生じる  $\beta$ -Ti 相の分布形態やその面積率および  $\alpha$ 相の平均結晶粒径を詳細に調査すると共に、これらのヘテロ組織構造の形成因子と押出加工時の相変態による微細等軸粒形成機構の関係、ならびに力学特性に及ぼす組織形態の影響を解析・考察した。本研究で得られた知見を以下に示す。

(1) Ti-Fe 焼結材では、Ti-Fe 系金属間化合物の形成は見られず、Fe 原子が素地を構成する Ti 中に固溶することを確認した。Fe 原子が固溶している領域では  $\beta$ 相が生成し、Fe 原子含有量の増加に伴ってその面積率は増大し、具体的には Ti-1 wt%Fe 押出材の 4.0%から Ti-6 wt%Fe 押出材では 48.4%まで拡大した。Fe 原子は  $\beta$ 相のみに約 10 at.%と高い比率で固溶することを確認した。また Fe 原子の添加により  $\alpha$ 相の結晶粒微細化が確認され、その平均結晶粒径は Ti-0 wt%Fe 押出材では 12.4  $\mu\text{m}$ であったが、Ti-4%Fe 押出材では最小値 1.3  $\mu\text{m}$ となり、1/10 程度に結晶粒の微細化が進行した。

(2) Ti 焼結材における Fe 固容量の増加により  $\beta$ 相変態

点が低下し、押出加工時における試料の相構成が変化することで押出材において結晶配向性に顕著な差異が生じた。また  $\alpha$ -Ti の結晶粒微細化も押出加工時の相構成に起因することが明らかになった。 $\alpha+\beta$  2相温度域での押出加工となる Ti-1~4 wt%Fe 押出材では、各相が互いの粒成長を抑制することで  $\alpha$ 相の結晶粒微細化が生じ、他方、 $\beta$ 相単相温度での押出加工を施した Ti-6 wt%Fe 材は  $\beta$ 相中にランダムに針状  $\alpha$ 結晶粒が析出し、それぞれの接触によって粒成長が抑制されることでヘテロ微細組織が生成することを解明した。

(3) Ti-Fe 系押出材における主たる強化機構は、①Fe 成分の添加による  $\alpha$ -Ti 相の結晶粒微細化強化、②Fe 固溶による硬質  $\beta$ 相の複合強化の 2点であることを明らかにした。また  $\alpha+\beta$  2相温度域での熱間押出加工による  $\alpha$ 相の等軸粒形成の結果、Ti-Fe 焼結合金の延性向上を実証した。さらに、酸素による固溶強化を付与した Ti-Fe-O 系焼結合金においても同様に、2相温度での押出加工により微細等軸粒を形成することで 0.2%YS 値の向上のみならず、破断伸び値が著しく増大することを検証した。

#### 謝辞

本研究の遂行に際して、公益財団法人天田財団より平成 28 年度重点研究開発助成 B (AF-2016003) を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) M. Niinomi: Basic Materials Science, Manufacturing and Newly Advanced Technologies of Titanium and Its Alloys, CMC Publishing. (2009).
- 2) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Powder Metallurgy, **59** (2016) 223.
- 3) X. X. Ye, J. H. Shen, B. Chen, G. Q. Han, J. Umeda, K. Kondoh: Mater. Sci. Eng A, **679** (2017) 543
- 4) S. Kariya, M. Fukuo, J. Umeda, K. Kondoh: Mater. Trans, **60** (2019) 263.
- 5) M. Niinomi et al.: J. Jpn Inst. Met. Mater. **72** (2008) 915.
- 6) H. Fujii, T. Maeda: Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report, **106** (2014) 16.
- 7) K. Majima, T. Isono, K. Shoji: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal, **34** (1987) 349.
- 8) M. J. Donachie: Titanium: A Technical Guide, 2nd Edition, ASM International (1988).
- 9) K. Kimura: J. Jpn Inst. Light Met. **19** (1969) 112.
- 10) S. Kamado: J. Jpn Soc. Tech. Plast. **48** (2007) 358.
- 11) K. Sekine: J. Jpn Inst. Light Met. **52** (2002) 500.
- 12) G. Lutjering, J. C. Williams: Titanium, Springer (2007).
- 13) H. Fujii, H. Zuzuki: 鉄と鋼, **77** (1991) 1481.