

放電プラズマ焼結と熱処理を利用した β 型 Ti-Nb 系合金の 強度-延性バランスの向上

長岡技術科学大学 機械系
准教授 本間 智之

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020024-B3)

キーワード：Ti 合金，放電プラズマ焼結，引張試験

1. 研究の目的と背景

Ti や Ti 合金は比強度に優れ，耐食性も兼ね備えることから，広く航空機材料として利用されている．エンジンおよび機体の軽量化は推力重量比を向上させるため，部材の軽量化が欠かせない．しかし，Ti 合金は casting の際に酸化の影響を極力抑える必要があり，また分塊鍛造を含めた多段鍛造が施され，加工プロセスのコストの増加が懸念される．そこで，分塊鍛造が不要で，熱処理により球状組織が得られる粉末焼結ルートでの Ti 合金の開発に注目している．

我々は Ti に Fe を合金化した Ti-Fe 合金の時効硬化特性に着目し，結晶粒微細化効果を有する Zr¹⁾を加えて，放電プラズマ焼結(SPS)を用いて合金開発を進めている²⁾．SPS 後に溶体化処理を施すことで球状組織が得られるが， α 相の Ti と異なり， β 相を母相とする β 型 Ti 合金では，Zr が還元剤として酸素を吸収するため，粉末周囲の酸化物が除去され結果的に β 母相の粒径の粗大化をもたらす．このため，Hall-Petch 則から期待される結晶粒微細化強化が失われる．同時に，SPS 焼結材ではこれまで得られている引張延性が 1.7%に留まっている³⁾．この原因として， β 安定化元素として添加している Fe が β 母相を大きくひずませていることが原因であると考えた⁴⁾．

そこで本研究では， β 安定化元素を Fe から Nb に変更し合金作製プロセスも見直すことで，強度-延性バランスに優れる新しい β 型 Ti 合金の作製を試みた．

2. 実験方法

2.1 合金組成

表 1 に開発合金の目標組成を示す．森永による第一原理計算結果によると，bcc の Ti 中に局所格子ひずみをもたらす元素は Fe>Mo>Nb の順に小さく，Fe が bcc 格子を大きくひずませる⁴⁾．そこで本研究では焼結体に引張応力を加えた際にその抵抗力が小さい Nb に着目し，かつ bcc 格子が室温でも維持される最小添加量 36mass%を Nb の添加量として設定した⁵⁾．つまり焼結時のポアの影響よりも， β 安定化元素の種類に依存したひずみが引張延性に影響を

及ぼすと考えた．

2.2 SPS 焼結

SPS 焼結はシンターランドの LABOX-1550i75S を用いた．粉末を秤量後 45mm のメッシュでふるいにかけて，グローブボックス内で Ar 雰囲気中 86.4ks(24h)粉末を混合，攪拌し，グラファイト製のパンチとダイを用いて直径 50mm，高さ 8mm の焼結体を得た．SPS 焼結は 1000℃，75MPa，1.2ks(20min)の条件で行った．

2.3 Processing map の見直し

当初の予定では processing map 構築のため焼結直後に SPS 装置内で圧縮を行う予定であったが，実質的に圧力変化が起きないことを確認した．このため，SPS と熱処理を組み合わせた組織制御を利用して，引張延性改善を試みた．

2.4 β 溶体化処理

β 相単相を得るため， β 溶体化処理を行った．溶体化処理温度は950℃とし，溶体化処理時間は 3.6ks(1h)とした．焼入れは空冷(AC)とした．

2.5 機械的性質の評価

Instron 3382 精密万能試験機を用いて引張試験を行った．引張試験片は ASTM E8 規格を用い，試験片はワイヤー放電加工機を用いて切り出した．引張試験の初期ひずみ速度は $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ とした．硬さはビッカース硬さ試験機（松沢精機 MICRO-SA）を用いて測定した．

2.6 組織観察

組織観察は走査型電子顕微鏡(Hitachi SU8230)およびそれに付随する後方散乱電子回折(EBSD : Oxford Instruments NordlysNano)を用いて加速電圧 15kV で逆極点図(IPF)マップおよび Schmid 因子(SF)マップを取得した．ナノ組織観察には，透過型電子顕微鏡(TEM : JEOL JEM-2100F)を用い，加速電圧 200kV で明視野(BF)像，暗視野(DF)像および制限視野電子回折(SAED)図形を取得した．

3. 研究成果

表 2 にアルキメデス法を用いて測定した焼結材の相対密度を示す．Ti-Fe-Zr-B 系合金の開発時に選定した SPS 条

表 1 開発合金の目標組成(mass%)

合金	Nb	Zr	B	Ti
0B	36	5	-	bal.
0.2B	36	5	0.2	bal.

表 2 相対密度

合金	理論値	実験値	相対密度
0B	5.57	5.55	99.2
0.2B	5.55	5.55	100

件を用いることで、99%を越える相対密度が得られた。

図1に溶体化処理後に引張試験を行い得られた公称応力-公称ひずみ曲線を示す。比較として、これまでSPSを用いて焼結したTi-3.6Fe-5Zr-0.2B(mass%)の結果も示す。引張試験の結果から、 β 安定化元素としてFeを選択した場合、降伏強さが1100MPaを越えることがわかる。しかし、Feの添加は母相 β 相に大きな圧縮ひずみ場を与えるため、引張延性が著しく低い³⁾。一方、FeをNbで置換した開発合金においては、降伏強さは下がるが、破断伸びが著しく改善することがわかった。表3に引張試験結果の定量評価結果をまとめている。Bの添加は0.2%耐力が0B合金よりも33MPa大きくなるが、破断伸びが3%低下している。どちらの合金もTi-3.6Fe-5Zr-0.2B合金に比べ著しい引張延性の改善を実現した。

図1を見て大変ユニークなことは、開発合金はともに弾性変形領域を過ぎてから塑性変形領域に入り、加工硬化をほとんど示さないことである。このような公称応力-公称ひずみ曲線はゴム金属のそれに類似している⁶⁾。一般的にゴム金属の組成はTi-12Ta-12Nb-3V-6Zr-1.5O(mol%)と報告され、mass%ではTi-28.9Ta-11.1Nb-2V-7.3Zr-0.3Oに相当する。 β 安定化元素であるTa, Nb, Vの合計組成は42mass%で、本開発合金の36mass%Nbに近接する。どち

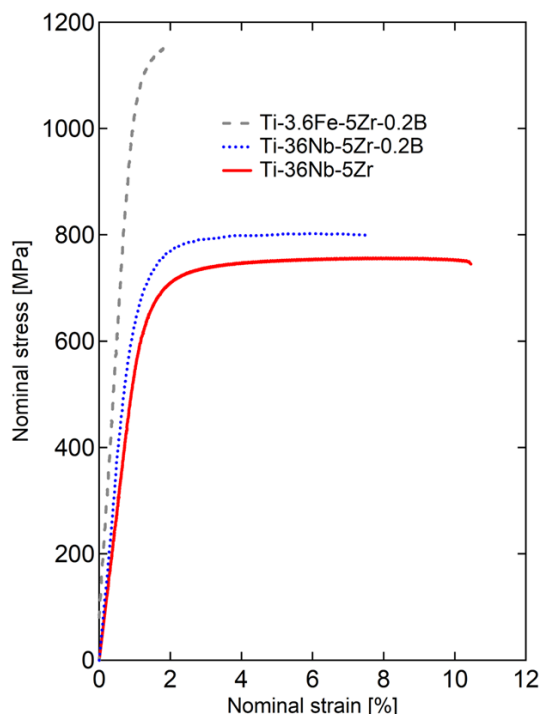


図1 公称応力-公称ひずみ曲線

表3 引張特性. n数3で評価.

合金	引張強さ	0.2%耐力	破断伸び
0B	749±2.3	660±0.7	9.0±0.4
0.2B	803±0.9	693±4.0	6.0±0.3

らの合金にもZrが含まれ、粉末を出発材料としたSPS焼結では、普通合金中に多くの酸素も含有されることになる。ゴム金属は通常冷間加工により得られるのに対し、本開発合金はSPS焼結と溶体化処理を組み合わせるだけで、ゴム金属と同様な機械的性質が得られることが特徴である。

引張特性に影響を及ぼす組織因子を把握するためEBSDを用いてIPFマップを取得した。図2にSPS焼結時の圧縮方向に平行で引張試験の引張方向に垂直な断面で観察したIPFマップを示す。マップ中の値は平均結晶粒径(直径)を示す。B添加は粒径を微細化するが、この効果は既に以前の研究で明らかにしており、TiB(空間群Pnma, 格子定数 $a=0.612\text{nm}$, $b=0.306\text{nm}$, $c=0.456\text{nm}$)が β 相粒界に偏析してZenerドラッグが発現し、結晶粒が微細化する⁷⁾。図2から明らかなように、SPS焼結後に溶体化処理を施すと、 β 相の球状組織も得られる。強調すべき点は、ゴム金属ではマープル組織が得られ、非転位型塑性変形機構が発現すると考えられていることである⁹⁾。

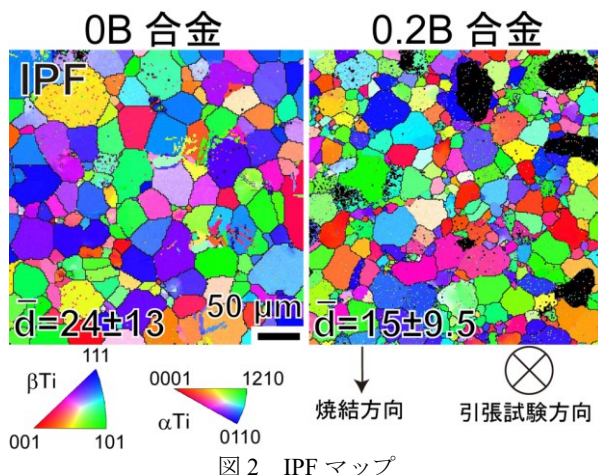


図2 IPFマップ

Hall-Petch 則を考えた場合、降伏強さの増分は適当なHall-Petch 係数 k_y を選択して計算することができる。 β 型Ti-Nb系合金の場合、 $400\text{MPa}\cdot\mu\text{m}^{1/2}$ が報告されており⁸⁾、0Bと0.2Bの降伏強さの増分をそれぞれ $\Delta\sigma_y^{0B}$, $\Delta\sigma_y^{0.2B}$ とすると $\Delta\sigma_y^{0B}=81.6\text{MPa}$, $\Delta\sigma_y^{0.2B}=103\text{MPa}$ となり、B添加により降伏強さが21.4MPaが増加する。

図3にEBSDにより取得したSFマップを示す。引張試験方向に垂直な断面を引張方向に荷重をかけた際に得られる β 相の $\{110\}<111>$ すべりに関して算出した平均SFを図中に示している。ほぼランダム化した結晶配向を示すことがわかっており、B添加に関わらず平均SFも0.45程度で大きい。つまり、SPS焼結後に β 溶体化処理を施すと、結晶配向はほぼランダム化しており、結晶配向(集合組織)の影響は無視できる。

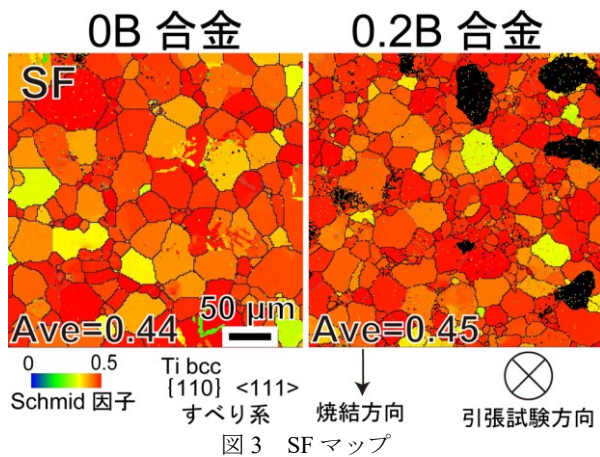


図4に、開発合金の時効硬化曲線を示す。試料をAr雰囲気中で満たした石英管内に封入し、時効処理を500℃で行った。AC直後、0.2B添加により硬さが増加している。これはHall-Petch則の計算結果からも明らかである。0B、0.2Bどちらの合金でも時効時間の上昇とともに硬さが増加し、特に0B合金で顕著な硬さの増加が認められる。他方、0.2B合金では硬さは緩やかに増加している。0B、0.2B合金それぞれピーク硬さは10.8、3.6ksで得られた。Bの添加によりピーク硬さが得られる時間が短縮化するが、ピーク硬さはBを添加していない0B合金の方が大きい。

AC材とピーク硬さに及ぼすナノ組織の影響を明らかにするためにTEMを用いて組織解析を行った。図5に母相の[110]に平行に電子を入射して撮影したDF像、BF像およびSAED図形を示す。AC材ではBの有無によらずDF像に細く伸びたコントラストが確認できる。長さは数十nm程度で数密度も多い。SAED図形から、これまで報告してきたTi-3.6Fe-5Zr-0.2B合金の焼入れ材で見られた α'' 相が生成していると考えられる³⁾。詳細な解析が必要ではあるが、ここでは空間群Cmcm、格子定数 $a=0.310\text{nm}$ 、 $b=0.488\text{nm}$ 、 $c=0.470\text{nm}$ の α'' マルテンサイト相が生成していると予想している。MoffatとLarbaletstierの研究によると、Nb添加量が20mol%以上で β 変態温度以上からの冷却

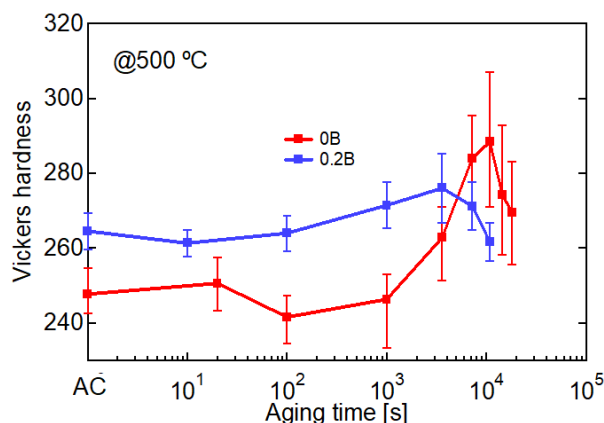


図4 500℃における時効硬化曲線

速度が速い場合、六方晶の ω 相が生成するとしている¹⁰⁾。一方、冷却速度を遅くした場合 α'' 相が生成する。今回 β 溶体化処理後に引張延性を向上させるため、冷却をACで行った³⁾。このため冷却速度がこれまで用いていた水冷に比べ遅く、 α'' 相がAC時に生成したと考えられる。現状での解析は困難ではあるが、 α'' 相の数密度が0.2BAC材で増加することが予想され、これもACにおける0.2Bの硬さの増加に影響を及ぼす可能性がある。

図5にピーク時効条件で観察したTEM BF像と対応するSAED図形も示している。AC材と異なり、BF像に明瞭な形状を持つ析出物の存在が確認できる。SAED図形から、 α 相(空間群P63/mmc、格子定数 $a=0.29503\text{nm}$ 、 $b=0.46810\text{nm}$ 、 $c=0.46810\text{nm}$ ¹¹⁾)が母相 β 相に析出していることがわかる。

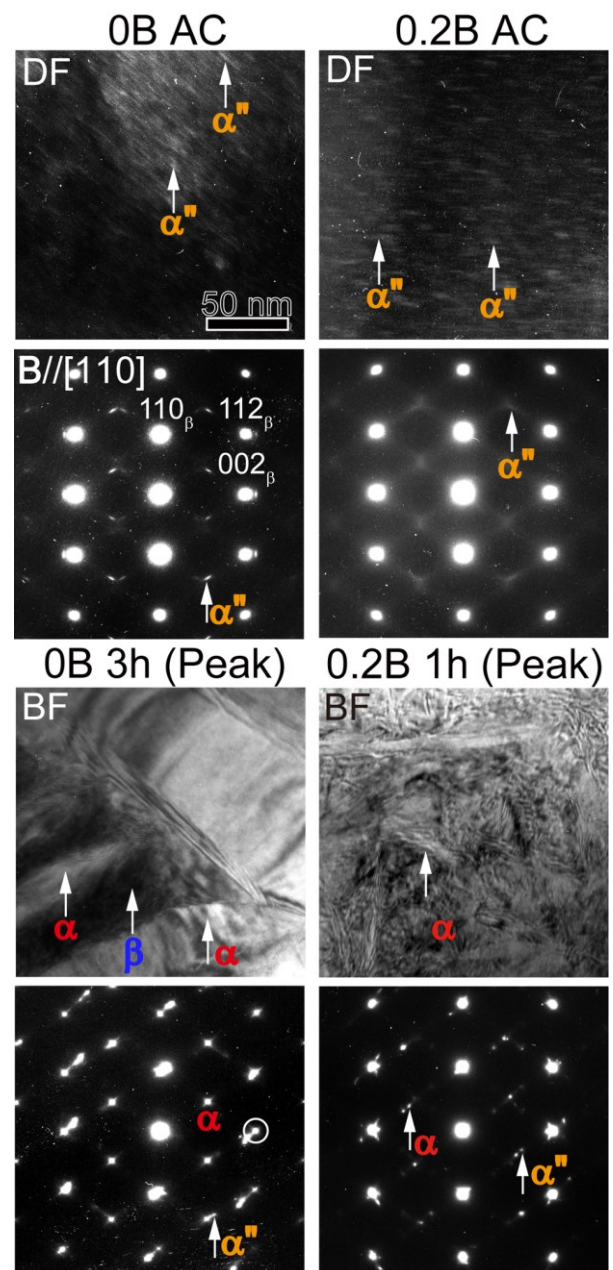


図5 ACおよび500℃時効処理材のピーク硬さ条件で撮影したTEM DF像、BF像およびSAED図形。

ただし, SAED を細かく見ていくと B 添加の有無によらず α 相の回折スポットに加え, α'' 相の回折スポットも生じていることに気づく³⁾. すなわち, 開発合金の最高硬さは α'' と α 相の競合析出状態で得られることが明らかとなった. ただし, SAED の α'' 相の回折スポットの強度は α 相のそれに比べ弱いことから, α'' 相の数密度が少ないことも予想される.

既報の Ti-3.6Fe-5Zr-0.2B 合金の引張延性改善の研究においても, 冷却速度を制御することで引張延性の向上に成功した³⁾. 本研究では, β 安定化元素を Fe から Nb に置換することで β 相内部での元素周りの圧縮応力場を緩和し, 引張延性の改善を試み成功した. Ti-36Nb-5Zr 合金への 0.2mass% B の添加は, 0.2% 耐力を上昇させるが, 強度-延性のトレードオフの関係により破断伸びがわずかに低下した. 一方, B を含まない 0B 合金では破断伸びが 9% を越えて良好な引張延性の発現に成功した. 材料強度は AC 材では α'' 相が高密度に生成して強度を担い, 0.2B 合金で最大 693MPa の 0.2% 耐力が得られた. 公称応力-公称ひずみ曲線の挙動はゴム金属のそれに類似し, SPS と溶体化処理のみで非常にユニークな引張特性の発現を実現した. 更に開発合金には時効硬化能も認められ, 破断伸びは犠牲にしつつ, 0.2% 耐力の更なる向上の可能性も見出すことができた.

4. 結び

β 安定化元素として β 母相中の圧縮応力場が小さい Nb を用い, 放電プラズマ焼結 (SPS) と β 溶体化処理を組み合わせることで, 強度-延性バランスに優れる新しい β 型 Ti-36Nb-5Zr(-0.2B) 合金の作製に成功した. 得られた焼結体の相対密度は 99% を越え, ポアを極力除去した緻密な焼結体を得た. β 溶体化処理後に空冷 (AC) を施すことで等軸粒が得られ, 660MPa を越える 0.2% 耐力が得られる.

0.2mass% の B 添加は降伏強さを増加させ, 破断伸びは低下させる. B 無添加合金では, 9% の引張破断伸びが得られた. 500°C の時効処理を施すことで B 添加によらず時効硬化能が発現し, α'' と α 相の競合析出により強度が上昇することを明らかにした.

謝 辞

公益財団法人天田財団の助成金により本研究を遂行した. 厚く御礼申し上げます. 本研究では長岡技術科学大学の SPS 装置を使用した. 焼結実験にご協力頂いた南口誠教授に謝意を表する.

参考文献

- 1) T. Homma • Y. Matayoshi • R. Voskoboinikov : Phil. Mag. Lett., 95 (2015), 564.
- 2) T. Homma • H. Takano : Phil. Mag., 98 (2018), 2296.
- 3) T. Homma • T. Washizu : Crystals, 13 (2023), 1184.
- 4) 森永正彦 : 豊田研究報告, 72 (2019), 115.
- 5) 木村啓造 : 日本金属学会会報, 9 (1970), 620.
- 6) T. Saito • T. Furuta • J.W. Hwang • S. Kuramoto • K. Nishino • N. Suzuki • R. Chen • A. Yamada • K. Ito • Y. Seno • T. Nonaka • H. Ikehara • N. Nagasako • C. Iwamoto • Y. Ikuhara • T. Sakuma : Science, 300 (2003), 464.
- 7) 本間智之 : チタン, 68 (2020), 70.
- 8) J.I. Kim • H.Y. Kim • T. Inamura • H. Hosoda • S. Miyazaki : Mater. Trans., 47 (2006), 505.
- 9) 倉本繁 • 古田忠彦 • 黄晷煥 • 陳榮 • 西野和安彰 • 斉藤卓 : まてりあ, 43 (2004), 840.
- 10) D.L. Moffat • D.C. Larbalestier : Met. Trans. A, 19A (1988), 1677.
- 11) T. Homma • H. Takano • T. Ozaki : Materialia, 5 (2019), 100174.