

鍛造加工時の相変態によるチタンの高強度化

大阪大学接合科学研究所 梅田純子

1. はじめに

チタン材料は軽量かつ優れた耐食性を有することから、輸送機器分野やエネルギー分野などで利用が拡大しており、更なる高強度化を目指したチタン合金開発に関する研究が行われている。これまでのチタンに関する研究開発の対象は、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が主流である。しかし、レアメタルを含むチタン合金は、高価であることに加えて、その流通が産出国の情勢・政策に大きく左右されることから持続的・安定的な供給が不安視されている。今後もそのような制約が課せられた資源に依存し続けることは国家戦略としても現実的とはいえない。

これに対して本研究者は、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っている。これまでに、廉価な水素化チタン(TiH_2)粉末を出発原料とし、 TiO_2 粒子を混合した状態で焼結・押出加工する過程において、 TiH_2 からの水素分離によるTi母相形成と TiO_2 の熱分解による解離酸素原子の α -Ti母相への固溶強化に関する研究を行った。一般に、水素脆化による金属の強度・延性の低下は広く知られており、Ti合金では水素含有量の増加に伴い、脆性な TiH_2 針状化合物相として結晶粒内に存在するために強度や延性は低下する。しかしながら、約0.1~0.3 wt%の水素成分を含む場合でもTi焼結押出加工材の強度は低下せず、逆に増加するといった新奇な結果を得た。このような結果は、金属の水素脆化の研究成果を根底から覆す内容であり、同時に廉価な TiH_2 粉末の利用における特異性や有効性を示唆する結果でもある。言い換えると、微量の水素を含む純Ti材に対して熱間鍛造加工を施した際、組織学的観点から力学特性の向上に係る水素の振舞いを解明し、材料設計に反映することは、熱間鍛造加工による新たな材料指導原理の構築に資する研究課題となり得る。

2. 目的

金属内に存在すると、強度や延性の低下を誘発するネガティブ因子とされる水素がTiの β 相安定化元素であることに着目し、微量の水素成分を含むチタン焼結材を対象に、熱間鍛造加工を施した後の冷却過程で生じる $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態における α -Ti結晶(hcp結晶構造)のc軸方向に沿って強い $\langle 0001 \rangle \alpha$ 底面配向性を有する集合組織の形成

機構を解明する。そして、このような熱間鍛造加工により形成される $\langle 0001 \rangle \alpha$ 底面配向に基づくc軸方向での剛性(ヤング率)向上を活用した純Ti焼結鍛造材の高強度化を実証することで、既存のTi材料では必須とされてきた高価な希少金属・レアメタルを一切含まず、水素のみで高強度化を達成する新規な材料設計原理の構築を目指す。さらに、本結果を踏まえて β 相安定化元素として、Tiインゴット中の不純物成分である鉄(Fe)成分を含む純Ti材を対象に、熱間鍛造加工時の $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態を活用した加工温度の適正化により $\langle 0001 \rangle \alpha$ 結晶配向組織の形成とそれによる高強度化を検証し、本研究が提案する組織制御に資する熱間鍛造加工プロセスの普遍性・汎用性を明らかにする。

3. 実用的な価値、実用化の見込など

主に航空用部材として使用するチタン合金は、その大半が熱間塑性加工(鍛造・圧延)を施すため、熱間塑性加工後の組織や特性の均質化に関する研究は国内外で盛んに行われている。特にレアメタル成分の添加による高温変形抵抗の増加による鍛造性の低下と、高強度化の相反関係を解消するための製法開発に関する実用化研究が多い。他方、熱間塑性加工時の相変態を利用した集合組織制御による高強度化に関する既往研究、或いは、それに類似した内容は見られない。本成果の展開は、市場への廉価な高性能チタンの大量供給を可能とし、各輸送機器の軽量化による燃費性能は大幅に向上し、低環境負荷社会の実現に直結する。また、強度と生体親和性を有する高次機能材料の登場を待つ先進医療分野への実用化が期待される。

4. 研究内容の詳細

既往研究成果に基づき、反応速度論から TiH_2 の熱分解挙動に及ぼす昇温速度の影響を調査し、脱水素化後の残留水素含有量の制御性を検討した。 TiH_2 は753~873 Kの範囲で2段階の吸熱反応により H_2 ガスを放出して分解するが、完全分解ではないため、Ti内に水素成分を100~3000ppmの範囲で残留させるには、分解過程を制御する必要がある。そこで、まずは示差熱・熱重量分析装置(DTG-60, 島津製作所製)を用いて脱水素化焼結条件を求めた。図1に水素化チタン粉末の熱分解特性に関する調査結果を示す。熱分解を示す吸熱反応は650 K付近から始まり、水素の放出に伴う重量減少が確認できる。その後、水素化チタンの熱分解を示す挙動は約1000 Kまで続き、それ以降では雰囲気制御の不完全性に起因した酸化現象によって重量増加が生じた。同図中の点線に示すように、

同様の酸化現象は、同じ条件の下で純チタン粉末を分析した場合にも確認できる。熱力学データによれば、水素化チタンは約 1050 K で標準自由エネルギー変化が 0 になり、それ以上の温度域ではエネルギー的に不安定になる[1]。これは、1050 K 以上であれば水素化チタンが完全に熱分解されることを意味しており、先の熱分解特性の調査結果とも概ね対応している。以上の結果から、水素化チタン粉末成形体の熱処理温度を 1073~1273 K とした。

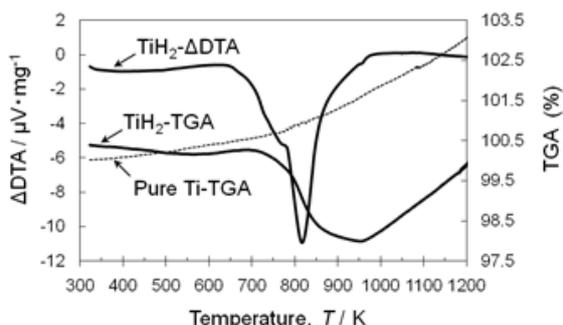


図 1. 水素化チタン粉末および純チタン粉末の示差熱・熱重量分析結果

次に、TiH₂ 粉末から作製した水素含有量が異なる純 Ti 焼結体を対象に、焼結加工時の加熱温度を変えて相変態過程での β / α 相比を制御・調整し、加工後の相変態と結晶配向性に及ぼす影響を検証した。まず、2000 kN 油圧駆動式成形機 (SHP-200-450, 柴山機械製) を用いて、水素化チタン粉末を室温で負荷圧力 600 MPa にて圧粉し、φ 41 mm, 質量約 160 g の圧粉成形体を作製した。各成形体は、横型雰囲気管状炉 (ARF-2-500, アサヒ理化製作所製) を用いて、保持時間 10.8 ksec, Ar ガス流量 3 L/min の条件の下、1073 K, 1173 K, 1273 K の温度域で脱水素処理を兼ねた焼結 (脱水素 / 焼結処理) 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、Ar 雰囲気にて 1073 K で予備加熱した後、熱間鍛造加工 (最大荷重 800 kN) を施した。得られた水素含有量の異なる Ti 焼結鍛造材に対して、各鍛造加工材における酸素、窒素、水素 (EMGA-830, 堀場製作所製) の各元素に関して含有量分析、光学顕微鏡 (BX-51P, OLYMPUS 製) による組織観察、SEM-EBSD/OIM システム (JSM-6500F, 日本電子製: OIM Data Collection 5.31, TSL ソリューションズ製) による集合組織観察および結晶方位解析を行った。力学特性に関しては鍛造方向に沿って試験片を採取し、引張試験 (AUTOGRAPH AG-X 50kN, 島津製作所製) を行った。

まず、各鍛造加工材の光学顕微鏡による組織観察結果を図 2 に示す。各試料の組織は、a) 1073 K 材は微細な針状粒組織、b) 1173 K 材は微細な等軸粒組織、c) 1273 K 材は粗大な等軸粒組織へと変化し、焼結処理温度の上昇と共に、d) 水素を含まない α-Ti 材の組織に近づいた。これは各試料の

鍛造加工温度 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。各鍛造加工材における水素含有量測定の結果は、a) 1073 K 材 : 0.44 mass%, b) 1173 K 材 : 0.33 mass%, c) 1273 K 材 : 0.15 mass%, d) Pure Ti 1273 K 材 : 0.07 mass% を示し、熱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明らかとなった。針状粒組織が観察された a) 1073 K 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て、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) 1073 K 材において針状粒組織が形成されたものと考えられる。一方で、α + β 共存温度域から鍛造加工を経た試料 b) 1173 K 材は、鍛造加工時に共存する 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 相単相温度域から鍛造加工処理を施した c) 1273 K 材は、TiH₂ 粉末圧粉体の脱水素化焼結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と推察される。

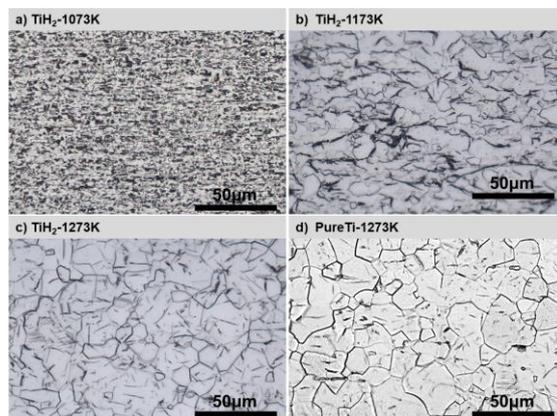


図 2. 異なる脱水素化焼結熱処理温度によるチタン焼結鍛造加工材の光学顕微鏡組織写真

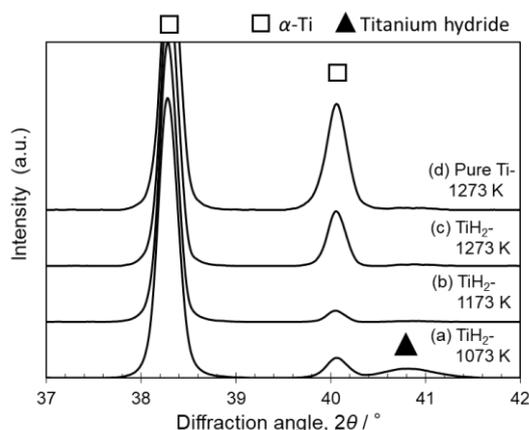


図 3. 異なる脱水素化焼結熱処理温度によるチタン焼結鍛造加工材および純 Ti 焼結鍛造加工材の XRD 測定結果

次に、これらの鍛造加工材に対する X 線回折分析の結果を図 3 に示す。40° 付近のチタンのピークにおいて、熱処理温度の上昇に伴いピーク強度が増大しており、1273 K 材が最も純 Ti 材に近い結果が得られている。また、41° 付近には、1073 K 材にのみ水素化チタンのピークが存在することが明らかとなった。これらの結果、先の組織観察結果と良い一致を示しており、1073 K 材の組織中、特に多く見られた黒色部分は、熱間鍛造加工後の冷却過程で析出した水素化チタンであると考えられる。また、各々の水素量分析結果を示すラインを描き加えた Ti-H 系状態図[2]にを図 4 に示す。1173 K 材および 1273 K 材は、状態図上で α 単相となる温度はそれぞれ約 973 K、約 1073 K であるが、水素を多く含有する 1073 K 材のライン上では α 単相となる領域は存在しないことが判る。このことから、1073 K 材は α 相の存在形態に関して、他の 2 つの焼結鍛造加工材と大きく異なる傾向を有すると考えられる。また、同図より、前述した 1073 K 材中の水素化チタンは δ 相であると考えられる。以上より、チタン中の水素含有量は α 相の存在形態に対して大きな影響を与えることが明らかになった。

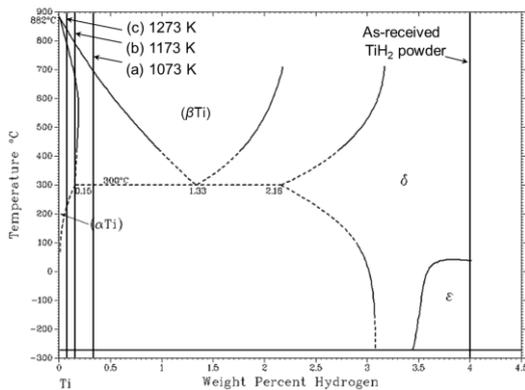


図 4. 水素含有量の異なる TiH_2 鍛造材および水素化チタン粉末の水素含有量を示す線を描き加えた Ti-H 系状態図

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、各焼結鍛造加工材に対して、SEM-EBSD/OIM 解析結果 (IPF マップ (赤: 底面 {0001}, 青: 柱面 {10 $\bar{1}$ 0}, 緑: {2 $\bar{1}\bar{1}$ 0} 面):1, 逆極点図 (赤: 高←(強度)→低: 青):2) を図 5 に示す。まず、水素含有量の影響が予想される a) TiH_2 -1073 K 材および b) TiH_2 -1173 K 材に注目すると、(b) TiH_2 -1173 K 材において、逆極点図は (c) TiH_2 -1273 K 材とほぼ同傾向を示したが、IPF マップからはチタン結晶粒の著しい微細化とともに、鍛造方向と平行に繊維状に配列した B(basal, 赤色)/T(transverse, 緑色)-texture に相当する強い配向組織の形成が認められた。また、最も多量の水素を含有した (a) TiH_2 -1073 K 材においては、他の 3 試料と全く異なる傾向が観察された。具体的に

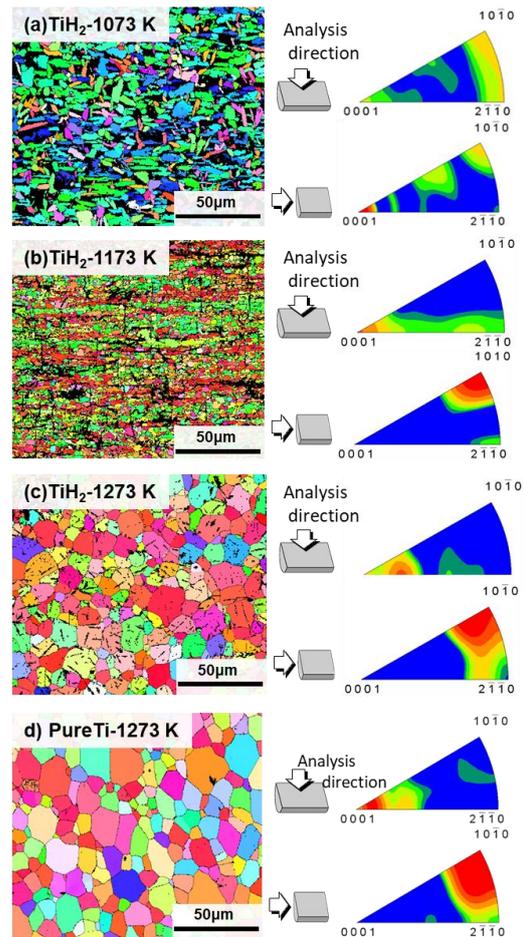


図 5. 異なる脱水素焼結熱処理温度によるチタン焼結鍛造加工材の SEM-EBSD/OIM 解析結果

IPF マップからは {2 $\bar{1}\bar{1}$ 0} 面配向 (緑色) および柱面 {10 $\bar{1}$ 0} 配向 (青色) を主とした微細な針状粒組織、逆極点図からは T 方向観察面における底面 {0001} 配向を有する (0001) 集合組織の形成がそれぞれ確認された。他方、c) TiH_2 -1273 K 材と d) Pure Ti-1273 K 材を比較すると、IPF マップにおいて、水素含有量に起因したチタン水素化物 δ -TiHx (図中の黒色領域) の析出量の違いが認められるものの、赤色、即ち観察面における底面 {0001} 配向を主とした集合組織は共通であり、逆極点図から、両試料は 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 $\bar{1}$ 0} 配向を特徴とした {10 $\bar{1}$ 0} 集合組織を有していることがわかる[3]。この結果は、両試料の集合組織 (結晶配向性) が本質的に等しいことを意味しており、脱水素・焼結処理によって水素含有量を 0.067 wt.% (TiH_2 -1273 K 材) 程度に減ずることで、光学組織および組織構造に加えて集合組織においても、一般的な純チタン粉末鍛造加工材 (Pure Ti-1273 K 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。

これらの鍛造材に対して引張試験を行った結果を図 6 に示す。a) TiH_2 -1073 K 材は、引張強さ 956 MPa・破断伸び 29.5% という高強度と高延性の両立

を達成した。b) TiH₂-1173 K 材および c) TiH₂-1273 材との違いは顕著である。このように前述した組織構造解析との強い相関が確認された。原料 TiH₂ 粉末の残留水素の影響で安定化された β 相組織が、β → α 相変態における <0001> α 集合組織の形成に加え、結晶粒微細化およびチタン結晶粒中に析出した硬質な σ 相水素化チタンが変形双晶の進展を阻害することで局所変形を抑制し、材料の均一変形を促すことで高い延性を維持できるといった結果が得られ、微量水素のみで高強度化を実証した。

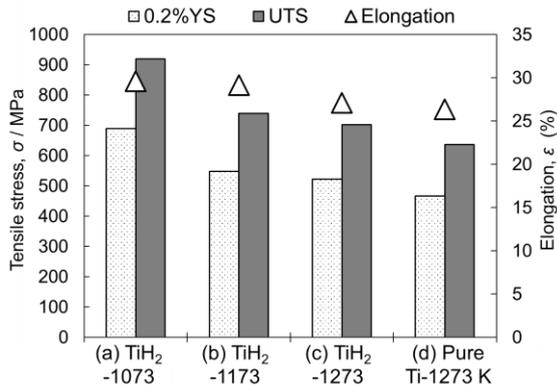


図 6. 異なる脱水素化焼結熱処理温度によるチタン焼結鍛造加工材および純 Ti 焼結鍛造加工材の引張試験測定結果

続いて、本原理の普遍性を検証するために、汎用 Ti 溶製材の不純物成分である鉄(Fe)が β 相安定化元素であることに着目し、微量 Fe 含有純 Ti 材を対象に Fe 含有量の違い高強度化を実証する。まず、Ti-Fe(Fe 0~6 wt%)粉末を 1373 K で焼結し、1273K (β 単相域)の予備加熱を行い、直ちに熱間鍛造加工を施した。Fe 含有量が異なる Ti-0~6 wt.%Fe 焼結鍛造加工材に対して、2θ = 37~42° の範囲で XRD 解析を行った結果を図 7 に示す。Fe 含有量の増加に伴い 2θ = 38.4° および 2θ = 40.2° 近傍の α-Ti の回折ピーク強度が相対的に減少した。一方、2θ = 39.5° 近傍の回折ピーク強度が増加していることがわかる。このピークは、他の β 相安定化元素を含む Ti 合金において報告されている β-Ti に相当する回折ピークである[4]。したがって、本研究で作製した Ti-Fe 材では、Ti 素地中に Fe 原子が固溶することで β-Ti 相が形成され、その固溶量とともに β 相の生成量が増大したことが明らかとなった。図 8 に Ti-Fe 系焼結鍛造材の引張強度特性を示す。Fe 添加量の増加に伴い、引張強さおよび 0.2%耐力値は増大しており、特に Ti-6%Fe 材では引張強さ 1200MPa、破断伸び値 22%といった高強度と高延性を同時に有している。

次に、各試料における相構成の比率および α / β-Ti 結晶粒の形状と大きさに関する IPF マップと phase マップ結果を図 9 に示す。(-1)に示す Compo 像において、黒色部が α 相、グレー領域が β 相に

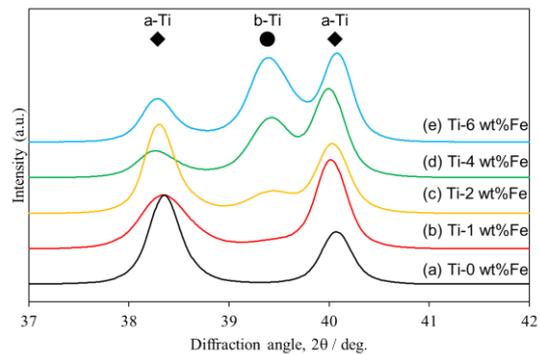


図 7. Fe 含有量の異なる Ti-Fe 焼結鍛造加工材の XRD 結果

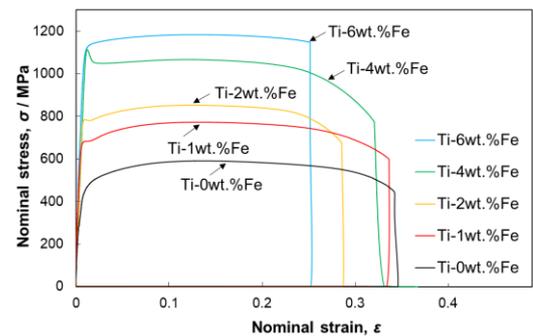


図 8. Fe 含有量の異なる Ti-Fe 焼結鍛造加工材の引張試験結果

相当する。Fe 成分が固溶する相は、室温においても β 相として残存しており、その面積比は Ti-1 wt.%Fe 材で 4.0%となり、Fe 含有添加量の増加に伴い β 相面積比は増大し、Ti-6 wt.%Fe 材では 48.4% に達することを確認した。また、β 相の存在形態として、Ti-1 wt.%および 2 wt.%Fe 材では α 相の粒界付近に沿うように存在し、Fe 原子の添加量に伴って β 相域の拡大が確認された。Ti-4 wt.%Fe 材では、それらが連結した状態となって α 相と同程度の大きさの β 相が均一に分布している。Ti-6 wt.%Fe 材については、上述した試料中の α 相の分布状況と顕著に異なり、面積率は α 相が大きいものの、30~50 μm の等軸 Ti-β 相粒内に 3~10 μm の針状 α 相が析出した組織構造を呈した。平均結晶粒径の変化に着目すると、純 Ti 材では 12.4 μm であるのに対して、Ti-4 wt.%Fe 材では 1.3 μm と約 1/10 に減少しており、Fe 成分の添加により顕著に α-Ti 結晶粒の微細化が進行することを確認した。

さらに、Ti 母相内での Fe 原子の固溶状態を調査すべく、Ti-1~6 wt.%Fe 焼結鍛造加工材の α 相粒界近傍を対象とした TEM-EDS による元素分析解析を行った。図 10 に示すように、いずれの材料においても Fe が固溶する β 相は明確に区別でき、その連結状態の形成が観察された。また、集合組織形成機構を考察すべく、Ti-0, 4, 6 wt.%Fe 材に対して SEM-EBSD 分析を行った結果を図 11 に示す。まず、α 相に関して a) Ti-0 wt.%Fe 材と b) Ti-4 wt.%Fe 材において <1010> 結晶配向が明瞭に見ら

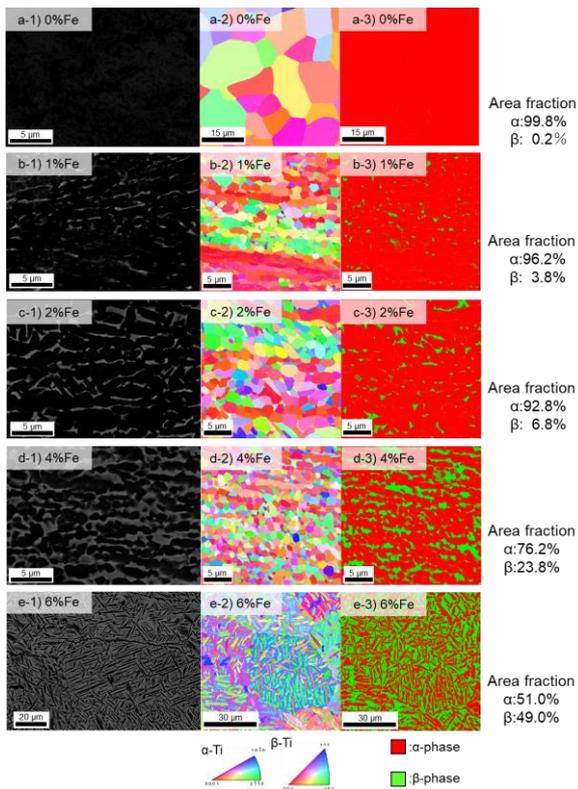


図 9. SEM-EBSD 解析による Ti-Fe 0~6 wt.% 焼結鍛造加工材の Compo 像, IPF マップ, Phase マップ結果

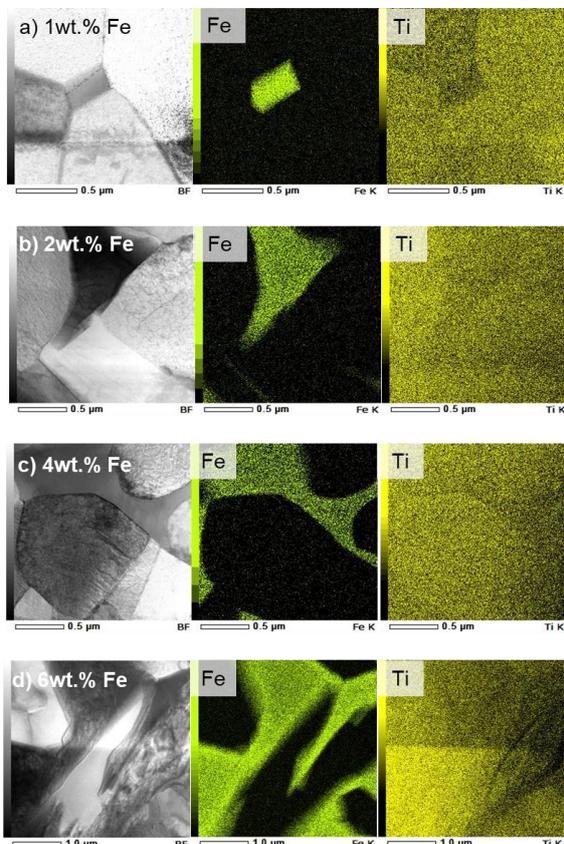


図 10. TEM-EDS 分析による Ti-Fe 1~6 wt.% 焼結鍛造加工材の元素分析結果

れたが, c) の Ti-6 wt.%Fe 材は$\langle 0001 \rangle$結晶配向を示した. 他方, β 相については, b) Ti-4 wt.%Fe 材と c) Ti-6 wt.%Fe 材において, 鍛造方向と垂直な面に$\langle 101 \rangle$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 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 β 相も含まれていないことから, Ti-0 wt.%Fe 材は α 単相温度域にて熱間鍛造加工が施されたと考えられる. 次に, Ti-4 wt.%Fe 材は, (b-2T)において α -Ti が$\langle 10\bar{1}0 \rangle$集合組織, β -Ti が$\langle 101 \rangle$集合組織をそれぞれ呈しており, 各相での結晶配向性の違いが見られることから $\alpha + \beta$ の 2 相温度域において鍛造加工が行われたといえる. c) Ti-6 wt.%Fe 材においては, (c-2T) に示すように α -Ti に$\langle 0001 \rangle$集合組織, β -Ti に$\langle 101 \rangle$集合組織が見られ, かつ β 相における同一の配向性を示す結晶粒が大きく成長している. ゆえに, Ti-6 wt.%Fe 材においては, 高温の β 単相温度域にて鍛造加工が施されたと考えられる.

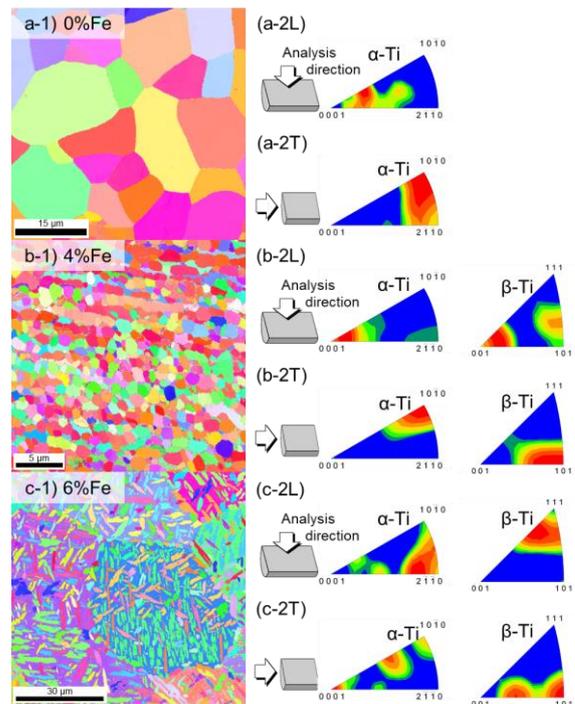


図 11. SEM-EBSD 解析による Ti-0, 4, 6%Fe 鍛造加工材の IPF マップと α / β 相の逆極点図

5. まとめ (結言)

本研究では, 強度や延性の低下を誘発するネガティブ因子とされる水素を含む純 Ti 材に対して熱間鍛造加工を施した際, 組織学的観点から力学特性調査を通じて水素の元素機能を明らかにし, 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 材) もしくは $\alpha + \beta$ 共存域 (1173 K 材) からの熱間鍛造加工が安定化することに起因することを示した. さらに, 本結果を踏まえて β 相安定化元素として, Ti インゴット中の不純物成分である鉄を含む純 Ti 材を対象に既存チタン合金を遥かに凌駕する超高強靱化を

実証したことで、本研究が提案する組織制御に資する熱間鍛造加工プロセスの普遍性を明らかにした。これにより、既存の Ti 材料では必須とされてきた高価な希少金属・レアメタルを一切含まず、 β 相安定化元素のみで高強度化を達成する新規な材料設計を提案した。

6. 参考文献等

[1] I. Barin: Thermochemical Data of Pure

Substances, VCH Verlagsgesellschaft, (1989) 1538.

[2] A. San-Martin and F.D. Manchester: Bull. Alloy Phase Diagram, 8 (1987) 30-42.

[3] U.F. Kocks, C.N. Tomé, and H.-R. Wenk: Texture and Anisotropy, Cambridge University Press (2001).

[4] JCPDS: 44-1288, International Centre for Diffraction Data, (1999) β -Ti.