



Title	純チタンの微細構造と機械的性質に対するユビキタス軽元素の機能解明
Author(s)	三本, 嵩哲
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55918
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

純チタンの微細構造と機械的性質に対する
ユビキタス軽元素の機能解明

三 本 嵩 哲

2016年 1月

大阪大学 大学院工学研究科

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的および本論文の構成	18
参考文献	20
第2章 実験方法	29
2.1 実験プロセスの概要	29
2.2 材料作製手法	31
2.2.1 原料粉末の形状特性と化学的性質	31
2.2.2 Ti-H系材料におけるTiH ₂ 粉末圧粉体の作製と脱水素・焼結処理	33
2.2.3 Ti-N系材料における窒素処理チタン粉末の作製と固化成形	34
2.2.4 固化成形体への熱間押出加工の適用	38
2.3 分析・評価試験方法	39
2.3.1 酸素・窒素・水素・炭素含有量分析方法	39
2.3.2 組織観察ならびに結晶粒径測定方法	40
2.3.3 SEM-EBSD/OIM解析およびその観察用試料作製方法	42
2.3.4 力学特性評価	44
参考文献	47

第 3 章 特異な組織構造形成による Ti-H 押出加工材の 高強度・高延性化とその機構解明	51
3.1 緒 言	51
3.2 圧粉焼結処理による TiH ₂ 粉末の圧密化および脱水素挙動の解明	53
3.2.1 TiH ₂ 粉末の熱分解による脱水素挙動	53
3.2.2 圧粉成形加工による TiH ₂ 粉末の圧密化と焼結固化挙動	56
3.3 水素を含有した押出加工材における特異な組織構造形成とその機構解明	60
3.3.1 水素含有量変化による特異な組織構造の形成	60
3.3.2 高濃度の水素を含有した押出加工材における 特異集合組織の形成機構	68
3.4 特異な組織構造を有する押出加工材の力学挙動	73
3.5 〈0001〉集合組織を有する 1073 K 焼結押出加工材の 高強度・高延性化機構および水素化物変形挙動の解明	79
3.6 結 言	93
参考文献	95
第 4 章 高濃度の窒素を導入した純チタンにおける組織構造変化と 完全均質固溶による高強度化挙動の解明	101
4.1 緒 言	101
4.2 高濃度窒素導入を実現する固気直接反応プロセス条件の決定と そのプロセス進行原理の解明	103
4.3 高濃度の窒素を含有した焼結体における組織構造変化の機構解明	111

目 次

4.4 窒素固溶組織の均質性向上による力学特性の改善	124
4.5 均質化熱処理と熱間押出加工からなる複合均質化プロセスによって形成した 窒素完全均質固溶体の高強度化	137
4.6 結 言	155
参考文献	157
第 5 章 高濃度窒素の完全均質固溶を実現した押出加工材における 塑性変形挙動とその支配因子の解明	161
5.1 緒 言	161
5.2 Ti-N 押出加工材の塑性変形挙動に関する理論的考察	162
5.3 結晶方位解析に基づく Ti-N 押出加工材の塑性変形機構の解明	166
5.4 結 言	176
参考文献	177
第 6 章 総 括	179
本研究に関する論文および学会発表	187
謝 辞	197

第1章 序 論

1.1 研究背景

チタンおよびチタン合金を取り巻く現状—近年、インドネシア、マレーシアなどの東南アジア諸国やブラジル、ロシア、インド、中国からなる BRICs に代表される新興各国が急激な産業および経済発展を遂げる中、Fig. 1.1(a)に示すように世界のエネルギー消費量は年々増加し続けており[1]、これに伴う環境破壊や資源枯渇、エネルギー不足といった問題も深刻化の一途をたどっている。特に、二酸化炭素(CO₂)を主とした温室効果ガス(greenhouse gases, Fig. 1.1(b))[2]による地球温暖化現象は、2005年に米国ニューオーリンズ市に甚大な被害をもたらした大型ハリケーン“カトリナ”や予測の困難な局地的集中豪雨等の異常気象を増加させる要因の一つと考えられており、環境問題の抜本的解決に向けた取り組みは今や地球規模で至急の課題となっている[3]。加えて我が国においては、国内市場の縮小をはじめとした経済面での難題が山積しており、新興国市場の急成長と円高の長期化に端を発した電機、自動車等の基幹産業の空洞化や関連技術の海外流出といった懸念はもはや現実のものとなっている。このような現状に歯止めをかけ、我が国が将来にわたり国際社会において経済的かつ技術的な成長、発展そして革新を続けるためには、先の地球規模での環境問題およびエネルギー問題を解決に導く次世代新産業とその核となる基盤技術の国内創出が不可欠である。

以上を踏まえた上で、その諸問題を解決し得る有効な方策の一つとして挙げられるのが、『CO₂排出量削減を目指した各種汎用輸送機器の軽量化とその開発を可能とする新素材の実用化』である。これにより、大幅な省エネルギー化やCO₂排出量の削減に加えて、その応用分野が広範囲に及ぶことから、広い裾野を持った持続可能な技術的発展が期待できる。このような潮流を反映した技術開発は着実に実用化されつつあり、例えば、機体軽量化による経済効果の大きい航空機産業[4]における、最新鋭機“ボーイング B787”や“エアバス A350 XWB”の

第 1 章 序 論

就航はその象徴的な事例であるといえる。前者は、Fig. 1.2(a)に示すように、機体構造の大部分が炭素繊維強化プラスチック(carbon fiber reinforced plastics, CFRP)等の低比重複合材料によって構成されており、その使用比率は重量ベースで 50%にも達する[5,6]。また、近年開発競争が激化しているハイブリッドカー(hybrid vehicle, HV)や電気自動車(electric vehicle, EV)、水素自動車等の低公害車(エコカー)分野においても燃費性能の向上は最重要課題である。そのため、各パーツの厳密な重量管理やより軽量な部素材を適材適所に使用するマルチマテリアル化による車体構造の軽量化に加えて[7,8]、最先端の試みとして構造全体に炭素繊維を用いることで従来型 EV と比較して車体重量を 2/3 程度にまで軽減した次世代型 EV コンセプトカー“TEEWAVE AR1 (Toray Eco Efficient Wave Advanced Roadster 1)” (Fig. 1.2(b))の開発も行われている[9]。このように、今後多くの汎用輸送機器の主要構成要素として、その利用拡大が予想される炭素系複合材料であるが、一方で、必要な構成要素の全てを一体成形により作製できるわけではないこと、および高い粘り強さ(高靱性)が求められる構造部材等への応用は信頼性の観点から困難であることなど、未だ解決すべき課題が多く残されていることも事実である。したがって、その使用に際しては、金属製締結・補強部材との併用が必須であり、最も現実的な方策として、炭素系複合材料と軽量金属材料によるハイブリッド構造化が提案できる。

他方、冒頭で述べた地球規模の環境およびエネルギー問題の他に、特に我が国において早急に対策を講じる必要がある問題として、超高齢社会における医療問題を挙げることができる。我が国では急速な高齢化の進行によって、2025 年には 65 歳以上の高齢者が人口の 30%を超え、寝たきり人口は 450 万人になると予想されている。この問題が医療の面に与える影響は極めて大きく、2025 年には医療費が現在の約 1.5 倍の 59 兆円[10]、さらに介護費まで含めた合計は 94 兆円にも上るといわれており、健康寿命や生活の質(quality of life, QOL)向上によって患者の満足度を確保しながらも、医療費の増大につながらないような革新的医療技術の

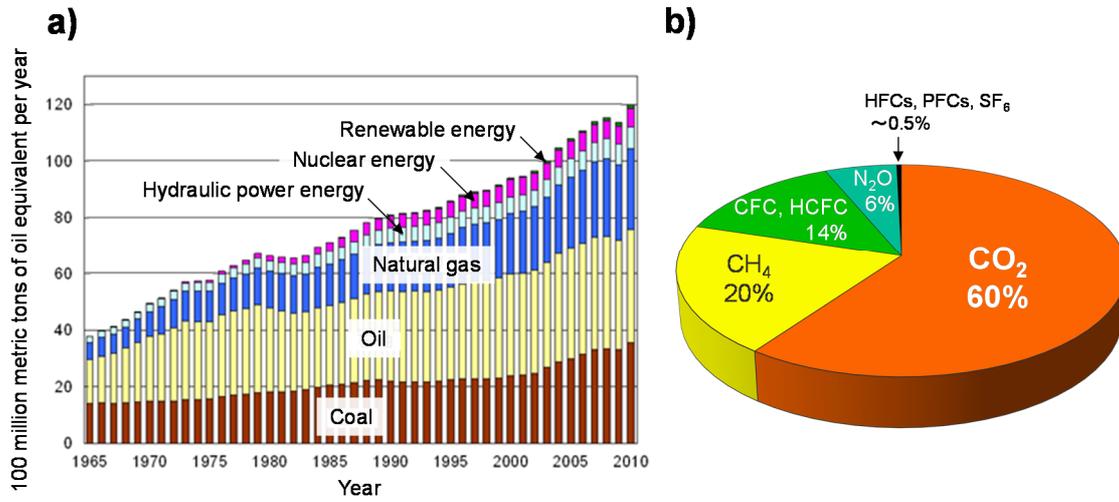


Fig. 1.1 Changes of primary energy consumption in the world from 1965 to 2010 (a), and breakdown of contribution of each greenhouse gas to global warming (b).

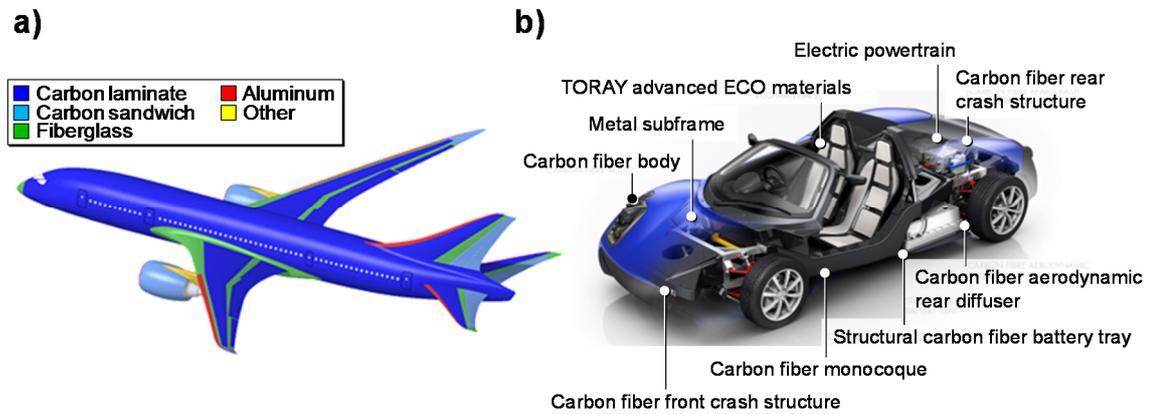


Fig. 1.2 Material systems used for advanced commercial aircraft "Boeing 787 Dreamliner" (a) and next-generation concept EV "TEEWAVE AR1" (b).

第1章 序 論

開発が熱望されている。そのような背景の中、注目を集めているのが内視鏡下手術や経皮的冠動脈形成術(percutaneous transluminal coronary angioplasty, PTCA)に代表される低侵襲医療である。本手法では、カテーテルやガイドワイヤー、ステント等の医療用デバイスを用い血管を通じて患部を直接治療するため、開心や開頭が必要な従来の手術法と比較して患者への身体的および精神的負担を大幅に軽減できる[11-13]。加えて、術後の回復も早く入院期間を短縮できることから、総合的な医療費の削減が可能となる。この分野では、デバイスの小型縮径化等による性能向上が、患者の QOL や医療費削減効果の改善に直結することから、生体適合性のみならず強度や耐腐食性にも優れる素材開発が強く求められている。

以上の背景を踏まえて、求められる次世代素材の特性を抽出する。まず、汎用輸送機器向けの軽量構造を実現するためには、中心となる炭素系複合材料とハイブリッド構造化することで信頼性を確保できる軽量金属製の締結・補強部材が必須となる。その金属素材には強度と靱性に加えて、接合部の熱応力を低減すべく複合材料と近い線膨張係数を有すること、および接合部において電気化学的な作用に起因した接触腐食を生じないことが求められる[14]。次に、高性能な低侵襲医療用デバイス向けの素材としては、毒性およびアレルギー性を示さない生体適合性に加えて、現行材を上回る強度や耐腐食性が必要となる。そこで、これらの物理的性質を有し、なおかつ強度や靱性といった力学特性に改善の余地のある軽量金属素材として、チタン(titanium, Ti)を挙げることができる。つまり、高強度や高靱性、優れた耐腐食性を有する新しい高性能チタン材料を創製することで、地球規模の環境・エネルギー問題のみならず我が国の深刻な医療問題にも同時に貢献し得る効果的な基盤技術を獲得できるのである。

チタンは、高比強度、高耐食性、生体適合性等の優れた特性を有することから、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様々な産業分野でその利用が拡大しつつ

第 1 章 序 論

ある金属素材である[15-19]. その発見は, 1790 年, イギリスの寺僧で鉱物学者でもあったウィリアム・グレゴア(William Gregor, 1761-1817)によるといわれ, メカナン海岸で採取した黒色の磁性を有する砂の中に新しい元素を予測し, 海岸名にちなんで「メカナイト」(今日のイルメナイト(ilmenite, FeTiO_3))と名付けた. その5年後に, ドイツの化学者マルティン・ハインリヒ・クラプロート(Martin Heinrich Klaproth, 1743-1817)が, ルチル鉱の分析からこれが特異な性質を持つ金属の酸化物であることを見出し, ギリシア神話における地球最初の子であるタイタンにちなんで「チタン」と命名した[14]. ただ, これらはいずれも化合物の状態であり, 金属チタンの抽出にまでは至らなかった. 金属チタンの初めての抽出は, 1910 年, 米国の科学者ハンター(Matthew Albert Hunter)により, 四塩化チタン(TiCl_4)の金属ナトリウムによる還元で得られ($\text{TiCl}_4 + 4\text{Na} \rightarrow \text{Ti} + 4\text{NaCl}$), その製法は「ナトリウム熱還元法」あるいは「ハンター法」として量産化にも成功した[20]. さらに, 1946 年, ルクセンブルグの冶金学者クロール(William J.Kroll, 1889-1973)は, 同じく TiCl_4 を用いて金属マグネシウムによる還元で($\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$), スポンジ状(多孔質)の金属チタン(スポンジチタン)製造に成功した[21]. この製法は「マグネシウム熱還元法」あるいは「クロール法」と呼ばれ, 今日まで世界中で商業生産方式として採用されている.

工業的に有用なチタン鉱石(天然ルチル(金紅石)およびイルメナイト(チタン鉄鉱))は地球上(地殻)に大量に存在し, オーストラリア, インド, カナダ, 中国など多くの国々に分布している. またチタンは, 元素の地殻中存在度を示す指標の一つであるクラーク数に基づけば 10 番目, さらに実用基盤金属に限れば, アルミニウム(aluminum, Al), 鉄(iron, Fe), マグネシウム(magnesium, Mg)に次いで 4 番目となることから, 他の金属元素と比較しても桁違いに豊富に存在する元素である[22].

工業用純チタン(JIS grade 1)の物理的性質として, 密度は 4.50 g/cm^3 (293 K) で, 主要遷移金属(鉄, ニッケル(nickel, Ni), 銅(copper, Cu))の中では最も軽く, 鉄の約 60%の密度であ

第 1 章 序 論

る。ヤング率は 105-107 GPa で銅(128 GPa)とほぼ同じであるが、鉄(200 GPa)と比較すると約半分である。これは、同じ負荷応力であれば鉄の 2 倍たわむことを意味しており、チタンにおけるこの低ヤング率は利点にもなるが欠点ともなる。すなわち、自動車のサスペンションスプリングコイルのように低弾性率を要求されるような用途には最適であるが、一般の構造部材では剛性不足を補うために肉厚構造にする必要がある。線膨張係数は $8.4 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ で、アルミニウム($23.6 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$)の約 1/3, 鉄($11.7 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$)の約 1/1.4, 銅($16.5 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$)の約 1/2 と比較的小さく、CFRP 等の炭素系複合材料($2\sim 3 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$) [23] に概ね等しい。最後に、チタンの特筆すべき化学的性質として、白金(platinum, Pt)なみの優れた耐食性を有することが挙げられる。これは、チタン表面に緻密で密着性の良い安定な保護酸化皮膜(不動態皮膜)が形成されることに起因している。すなわち、チタンは酸素(oxygen, O)との親和性が極めて強いために、その新生面が大気あるいは湿潤雰囲気には曝されると、酸化皮膜が瞬時にかつ連続的に形成され、この皮膜が多種多様の腐食性環境に対して防護膜の役割を果たすのである。

我が国におけるチタンの最大の産業用途は、化学および発電プラント向けの装置や配管、耐食容器等(産業用途全体の約 70%)であり、特別な高強度特性を必要としないことから純チタンが採用され、その優れた耐食性のみに注目した利用が主となっている。一方、米国やロシアでは、高強度および高靱性が求められる航空機分野での用途が多いことから、純チタンのまま使用される量は 30%程度で、残る大部分は軽量かつ高比強度というチタン本来の特徴を十分に活用した高強度チタン合金として使用されている[24-26]。金属材料の高強度化に資する強化機構としては、①固溶強化(solid solution strengthening)、②転位強化(dislocation strengthening, 加工硬化)、③粒子分散強化(particle dispersion strengthening, 析出硬化)、④結晶粒微細化強化(grain refining strengthening)の 4 つが知られているが[27,28]、高強度

第1章 序 論

チタン合金においては、合金元素による固溶強化(①)、および結晶粒微細化強化(④)に寄与する加工・熱処理によるマイクロ組織の微細化制御が主に用いられている。このようにして強化されたチタン合金は、室温の平衡状態で稠密六方(hexagonal close-packed, hcp)構造の α 相からなる「 α 合金」、同じく室温の平衡状態で α 相と β 相の2相からなり β 単相域から焼き入れた際にマルテンサイト変態する、あるいは拡散変態により α 相が生成する「 $\alpha+\beta$ 合金」、 β 単相域から焼き入れた際にマルテンサイト変態せず高温相である体心立方(body-centered cubic, bcc)構造の β 相がほぼ100%残留する「 β 合金」の3つに大別される。ここで、既往研究にて開発された各分類における代表的なチタン合金について概説する。まず、代表的な高強度 α 合金として知られるのがTi-5Al-2.5Snである[29,30]。通常本合金にはAl, Snの他、熱間加工性の確保および組織制御の観点から0.2 mass%程度のFeが添加されており、僅かながら β 相も室温で存在している。また本合金は低温靱性にも優れており、特に不純物の侵入型元素を減じた(例えば、酸素含有量を0.12 mass%未満)Ti-5Al-2.5Sn ELI(extra low interstitial)は液体ヘリウム(4 K)や液体水素(20 K)中でも脆性破壊することなく優れた機械的性質を示す[31]。その他、時計や眼鏡、自動車部品等の民生品向けに開発された中程度の強度を有する α 合金として、純チタン並みの加工性を維持しながらも純チタンを上回る強度特性を得たTi-10Zr[32]や自動車マフラー用に室温での加工性と高温特性を制御したTi-0.5Al-0.45Si-0.2Nb[33]、Ti-1Cu-0.5Nb[34]、Ti-0.6Si-0.5Fe-0.15O[35]などが知られている。次に、 $\alpha+\beta$ 合金でかつチタン材料を代表する存在として知られるのがチタン合金中最汎用のTi-6Al-4Vである。本合金は、最大引張強さ(ultimate tensile strength, UTS)で約1000 MPaに達する高強度特性や耐熱性、熱処理性(熱処理により高強度化し易い性質)、塑性加工性(特に熱間加工性)といった種々の特性をバランス良く備えており、航空機部品や医療・福祉機器用途をはじめとしてその使用量は全チタン合金の約8割を占めている[36]。その他、Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Siは、航空機エンジンほど厳格な耐クリープ特性は要求されないが、より高温域での強度と高疲労特性の

第 1 章 序 論

要求される自動車用排気エンジンバルブに使用されている[37]. 最後に, β 合金は, 近年, 自動車用サスペンションスプリングや眼鏡フレーム, 生体用材料などの分野に多用され始めており, Ti-15Mo-5Zr[38]や Ti-4.3Fe-7.1Cr-3Al[39], Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al[40]といった合金が知られている. これらの合金の特徴は, 高温の β 相を室温にまで持ちきたすに十分な β 相安定化元素が添加され, さらに時効処理により α 相を析出させて強化するため, Al, Sn, Zr などの α 相強化元素も併せて添加している点である. また, 高比強度や高耐食性, 耐水素脆性, 損傷許容設計等の特性が要求される航空機の着陸装置構造部材に β 合金の Ti-10V-2Fe-3Al が採用されており, さらに本合金は高強度に加えて耐疲労性が要求されるヘリコプター用ローターにも採用される動向である[24].

このように, 複数の高性能チタン合金が既に開発されているが, 純チタンも含めてそれらチタン材料の生産量は世界全体でも年間 7 万 ton 程度(展伸材)と極めて少なく[12], 年間約 12 億 ton が生産される粗鋼と比べるとその利活用は限定的で, 広く普及しているとは言い難い. チタン材料の普及を阻害し続けている最大の要因は, 1 ton 当たり 100 万円以上(一般的なチタン板材)にもなる素材コストであり, その価格は鉄鋼の約 20 倍, アルミニウムやステンレス鋼の数倍となる[41]. このような高コストの理由としては,

- ①. Ti-O の結合が非常に強いいため, 鉱石からの還元が難しく製錬コストが高い
- ②. 一般に切削および塑性加工性に劣るため, 部品製造時の加工コストが高い
- ③. チタン合金においては, 希少で高価なレアメタル系合金添加元素を多用している

の 3 点が主に挙げられる. この内, 本研究では, 次項に述べる元素戦略の観点から, 特に③の問題点に着目し, レアメタルの代替元素としてユビキタス元素を有効活用した新規材料設計原理による高性能かつ廉価なチタン材料の創製可能性について検討を行う.

チタン材料開発における元素戦略とユビキタス元素活用の試み—前項より、地球規模の環境・エネルギー問題に加えて我が国の深刻な医療問題をも解決し得るポテンシャルを秘めた次世代素材としてチタンが挙げられ、その発見、物性、利活用および合金開発のあり方について論じてきたが、最終的には高価な素材コストに起因してチタン材料の普及が未だ十分には進んでいない現状が明らかとなった。そこで本項では、その主たる3つの要因の内、チタン合金が希少で高価なレアメタル系合金添加元素を多用している点(③)に着目し、元素戦略を踏まえた解決指針として、レアメタル元素に替わってユビキタス元素の有効活用を提案するとともに、その実現可能性について既往研究成果を踏まえながら検討を行う。

まず元素戦略とは、2004年、中村ら[42-44]によって提唱された、資源枯渇時代にあつてレアメタル等希少な元素を、可能な限り制約の無いありふれた元素で代替するための元素機能解明に向けた包括的研究開発推進計画のことである。前述した通り、チタン合金の添加元素には、バナジウム(vanadium, V)やモリブデン(molybdenum, Mo)、ジルコニウム(zirconium, Zr)、ニオブ(niobium, Nb)といったレアメタルが多用される。しかしながら、それらは希少かつ高価であることに加えて、その供給状況が産出国の情勢・政策に大きく左右されるため、中長期的にわたる安定的な供給に対して潜在的な不安があり、今後もこのような特殊な資源に依存し続けていくことは国家戦略としても現実的とはいえない[45,46]。なお、製錬の難しさに起因してチタンそのものもレアメタルに分類されるが[47]、これに関しては現行のクロール法に替わる新製錬法の研究が国内外を問わず精力的に進められており将来的に克服される可能性が高い[48-56]。したがって、本論文ではその点を勘案した上で、「レアメタル」という用語も「チタンを除いた他の希少金属」の意で用いることとする。以上より、複数の問題を抱えるレアメタル系合金添加元素を、資源的制約の無いありふれた元素によって代替し、元の合金以上の特性を発現させることが、チタン材料開発における元素戦略となる。そこで、近年、その有力な指針の一つとして多く検討されるようになってきたのが、チタンおよびチタン合金に対して不純物とされてき

第 1 章 序 論

た水素 (hydrogen, H), 炭素 (carbon, C), 窒素 (nitrogen, N), 酸素 (oxygen, O), ケイ素 (silicon, Si), 鉄 (iron, Fe) などの元素の有効利用の可能性である[57-61]. これらの元素は, 資源的に豊富なユビキタス元素 (高クラーク数元素) であり, 価格もレアメタル系合金添加元素と比較して著しく安価であるという利点を有している. よって, 従来のようにこれらの不純物元素を分離・除去するのではなく, むしろそれらの元素機能を解明し, 積極的に材料設計へと応用・展開していくことが元素戦略上の得策といえる. このようなユビキタス元素の元素機能に着目した有効活用の試みは, 我が国において盛んになされている. 例えば, 藤井らは, β 相安定化元素としての鉄, α 相安定化元素としての酸素や窒素に着目した合金開発を以前から行っており, 彼らが開発した SuperTIX 800 合金 (Ti-1Fe-(0.3~0.35)O-(0.005~0.03)N) は, 高い室温引張強さと純チタンと同等の優れた熱間加工性を有している[62,63]. 大山らが開発した KS Ti-9 合金 (Ti-4.5Al-2Mo-1.6V-0.5Fe-0.3Si-0.03C) は, Ti-6Al-4V 合金では不可能な冷間圧延でのコイル製造が可能であり[60], 本合金によって加工コストの削減が期待できる. 安東らは, 純チタンや Ti-13Cr 合金の金属組織や引張変形特性に及ぼす窒素添加の影響について精力的に研究を進めており, 純チタンに窒素を添加することで降伏応力および加工硬化率が上昇する等の知見が得られている[64,65]. また, β 合金においてはモリブデンなどの高価な添加元素が多用されており, ユビキタス元素を活用した低コスト合金設計がより重要となることから, これまでも米国で開発された Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al 合金など, 安価な鉄を β 相安定化元素として利用しコストダウンを図った合金が開発されている[66]. 池田らは, この考え方をさらに推し進め, モリブデンやバナジウムといったレアメタル元素を用いずに, 鉄やクロムといった安価な元素を利用した合金の開発を進めている[67]. 他方, チタンの機能特性に及ぼすユビキタス元素の影響に関する研究も行われている. 殷らは, Ti-25mol%Nb 合金に酸素を添加することでスネーク緩和効果によって 373 K を超える温度域での制振性能が向上することを見出しており[68], 静粛性が求められる自動車のエンジン周りへの適用が期待されている.

これらユビキタス元素を有効活用した元素戦略適応型チタン合金[69-75], およびレアメタル元素を利用した従来型汎用チタン合金[27,76,77]の UTS と破断伸び(elongation)の関係を Fig. 1.3 に示す[78]. 従来型合金(△)は, 特に絶対的強度に優れており, UTS も 1000 MPa 以上が主であるものの, 破断伸びは 10%程度と延性に乏しく, その傾向は高強度のもの程顕著である. 一方で, 元素戦略適応型合金(■)は, 概ね 20%以上の破断伸びを示し実用構造材料として十分な延性を有しているが, 比較的低強度であり, 依然として従来型合金の強度レベルには到達していない. 以上をまとめれば, 力学特性において, 現行チタン材料の多くが UTS—破断伸び間のトレードオフ関係(図中の破線)上に存在しており, これを逸脱する革新的な高強度・高延性チタン材料の創製には未だ至っていないことが明らかとなった.

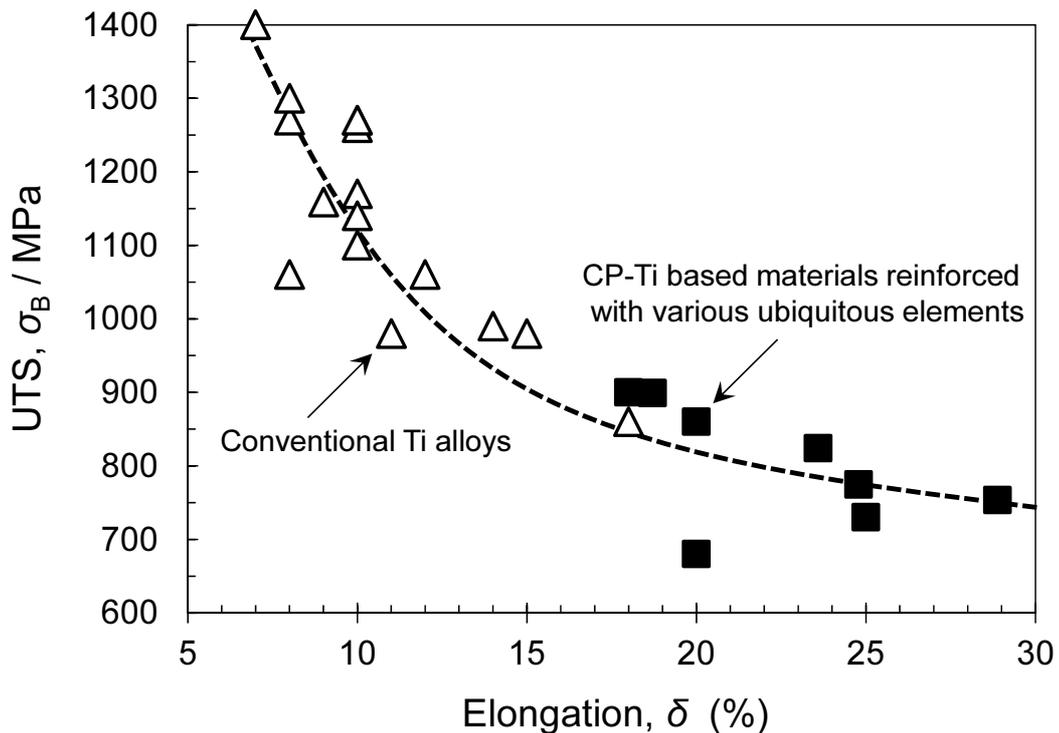


Fig. 1.3 Relationship between UTS and elongation of conventional Ti alloys with rare metal addition and CP(commercially pure)-Ti based materials reinforced with various ubiquitous elements. Broken line indicates trade-off curve in these Ti materials.

第1章 序 論

このような背景を踏まえ、当研究室で粉末冶金 (powder metallurgy, PM) プロセス[79]を基調に開発されたのが、ユビキタス軽元素の酸素に着目した酸素固溶強化チタン材である。1.5 mass%の酸化チタン (TiO_2) 粒子添加によってチタン母相内に酸素を固溶させた本材 (酸素含有量: 0.80 mass%) は、Fig. 1.4 の引張試験結果に示すように、0.2%耐力 (0.2% yield strength, 0.2%YS) : 902 MPa, UTS: 1040 MPa という既存の高強度チタン合金に比肩する力学特性を示した。また、材料作製プロセスのベースとした粉末冶金法に加えて熱間押出加工を併用し、高酸素濃度でありながらその濃度分布に偏析を含まない均質な固溶体を実現することで、一般的な純チタン粉末押出加工材 (酸素含有量: 0.22 mass%, 破断伸び: 26.9%) と同等の高延性 (25.1%) を維持した。この研究事例によって、前述した現行チタン材料におけるトレードオフ関係を逸脱する高強度・高延性純チタン基材料創製の可能性が示唆された。

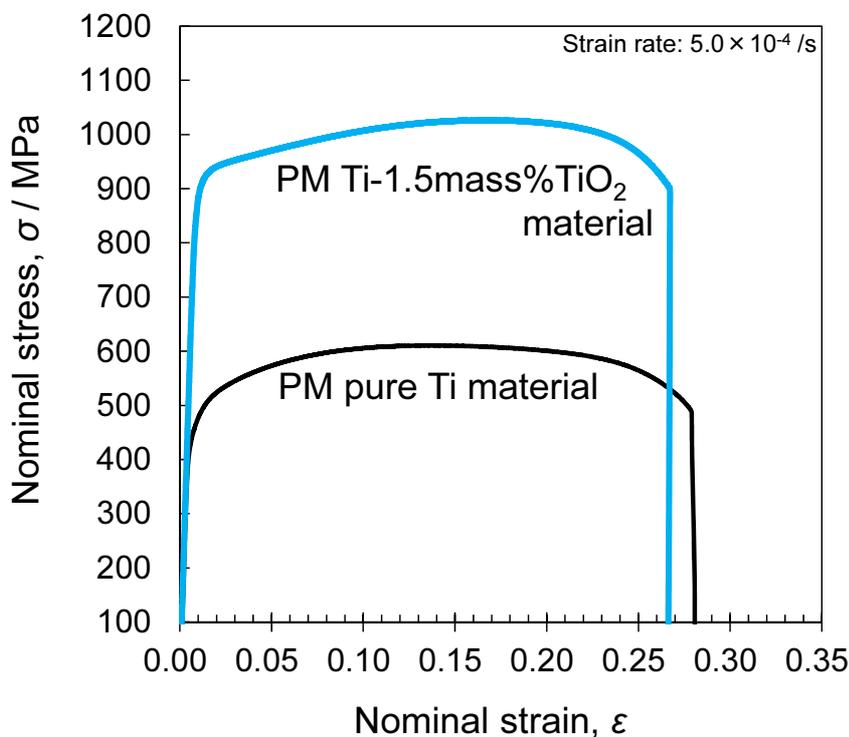


Fig. 1.4 Stress-strain (S-S) curves of extruded pure Ti powder materials mixed with 1.5 mass%TiO₂ (blue line) and no TiO₂ addition (black line).

ユビキタス軽元素を活用した高強度・高延性・低コストチタンの材料設計—前項での議論より、元素戦略に適応した高性能チタン材料の開発においては、従来のレアメタル系合金添加元素に代わって、資源的に豊富で安価なユビキタス元素の有効活用が精力的に検討されていることがわかった。また、中でも既存のチタン合金を凌駕する高強度・高延性の発現には、侵入型軽元素でチタンへの固溶限も大きな酸素原子による固溶強化が有効であることが示唆された。しかしながら、酸素は α 相安定化元素であり、実際の材料作製工程中、すなわちインプロセスでのさらなる高強度・高延性化を実現するには、酸素とは逆機能の β 相安定化元素を添加することで、加工・熱処理工程を利用した結晶粒微細化など高い自由度を有する組織構造制御法を構築する必要がある。さらに、酸素導入時に用いた粒子添加による酸素固溶プロセスでは、使用する粒子の添加量や粒子径によっては原料粒子の凝集や残存(不完全固溶)といった固溶体組織の均質性を阻害する問題を生じる可能性があり、特に高濃度の粒子添加は困難であると考えられる。これは、本手法による強化元素の導入量にはある限界値が存在し、それを超えて材料を強化することはできないということを意味している。したがって、固溶強化によるさらなる高強度化を達成するためには、多量の固溶元素を導入した際の固溶体組織の均質化を可能とする新しい材料創製プロセスの確立が必須といえる。

そこで、本研究では、チタンの高強度・高延性化に資するインプロセスでの組織構造制御を可能とする添加元素として、 β 相安定化機能を有するユビキタス軽元素の「水素」を提案する。一般に、水素は α 相への固溶限が約 0.002 mass%以下と極めて小さいため、チタンに水素を添加すると水素化物が形成され脆化する(Fig. 1.5(a)) [80-82]。しかしながら、Fig. 1.5(b)の状態図[83,84]に示すように、水素は共析型の β 相安定化元素であり、例えば、水素吸蔵を促して β -Ti とした状態で加工を加え、その後脱水素化することで、チタンの加工を容易に行うことができる[85]。加えて、本プロセスの中で、脱水素後のチタン合金の組織が微細化されることが見出され、これを応用した水素吸蔵処理による組織制御の可能性が示唆されている[86-88]。また、

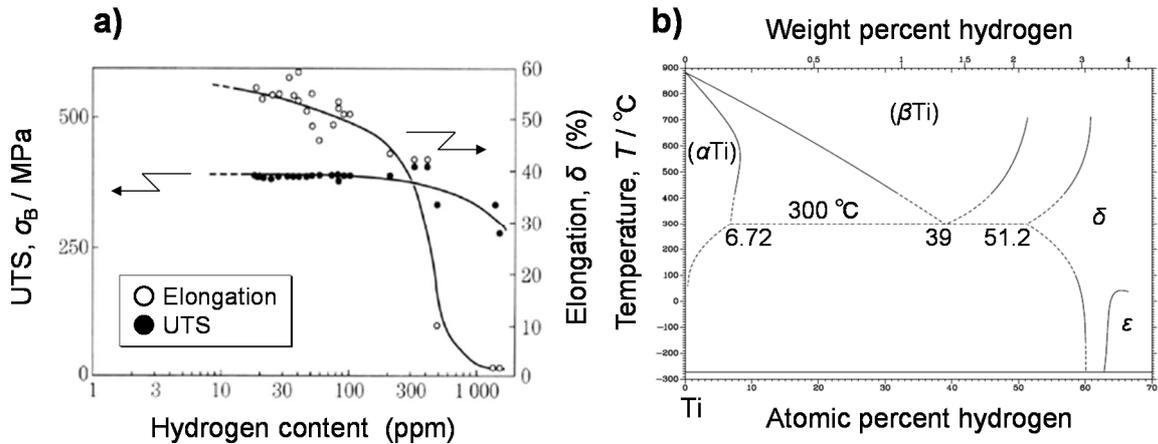


Fig. 1.5 Dependence of tensile properties (UTS and elongation) on hydrogen content of JIS grade 2 CP-Ti specimen (O: 0.105, N: 0.02, Fe: 0.04, in mass%) (a), and binary phase diagram of Ti-H system (b).

チタンへの水素添加を前提とすることで、純チタン粉末と比較して 30%以上安価な水素化チタン(TiH_2)粉末を出発原料として利用できることから、水素の添加は原料粉末の低コスト化に対しても有効な指針である。さらに、出発原料を TiH_2 粉末とした場合、粉末の脱水素化同時焼結処理条件の変更という簡便な操作によって、組織制御因子である水素含有量を容易かつ自在に調整可能なことから、例えば結晶粒径が大きく異なるチタン材料を同一の原料粉末およびプロセスから作製することなどが期待できる。以上を踏まえ、本研究では、 β 相安定化機能を有するユビキタス軽元素の水素を活用した材料設計として Fig. 1.7(a)を提案する。本材料設計では、 TiH_2 粉末を出発原料とすることで素材コストの低減を図りつつ、 TiH_2 粉末中の水素を利用したインプロセスでの結晶粒微細化と後述する結晶配向性制御によって、既存チタン合金を上回る高強度・高延性特性の発現を狙う。具体的には、脱水素化同時焼結処理条件を制御して水素を残留させた TiH_2 粉末焼結体に熱間押出加工を施すことで、一定量の β 相生成を利用したチ

タン結晶粒の微細化を試みる[89]. また, β 単相域から押出加工を施すことで, 一般的な押出加工材に見られる $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織とは異なり, $\langle 0001 \rangle$ 集合組織の形成が予測できる[17,90,91]. 本集合組織は, hcp 構造特有の原子配列異方性に起因した高弾性特性(高ヤング率)および高耐力(高 0.2%YS)の発現が期待される特異な集合組織である[92-94]. 一方で, この $\langle 0001 \rangle$ 集合組織は引張荷重の負荷によって変形双晶を生じ易いことでも知られており[95]. その集中的発生による局所変形の進行が引き起こす延性低下を回避するため, 材料中に析出する水素化物相(TiH_x)を利用した変形双晶の局所的発生ならびに粗大化の抑制を試みる. このように, 従来は水素脆化を引き起こすネガティブ要因とされてきた水素化物相を, 逆にチタンの高延性化に用いた研究例は過去に類を見ず, 本研究によって全く新しい材料設計に基づく特異な組織構造創製の可能性が提起されたといえる.

また, 粒子添加による酸素固溶プロセスにおいて生じた強化元素の導入量およびそれに伴う固溶強化量の限界値問題を解決するため, 化合物粒子ではなくガスを利用して金属内に直接導入可能なユビキタス軽元素として「窒素」を提案する. ガスを用いる場合, 出発原料を粉末とすることで両者の反応に関与する表面積が増えるため, 対象元素を高濃度にかつ粒子添加法のような凝集を伴うことなく導入できると考えられる. 導入対象元素として提案した窒素は, Fig. 1.6に示す通り, チタンに対して約 19 at.%の固溶限を有しており[96], 著しい硬度増加が生じることが知られているが[97], 一方でチタンの脆化を引き起こす. したがって, 例えば, 工業用純チタンの JIS 規格においては, 最大窒素含有量は 0.03~0.05 mass%という極低レベルに管理するよう定められている[14]. さらに, 純チタンに対する窒素添加の影響については既往研究が存在するものの, 検討された最大窒素含有量は 0.4 mass%程度であり, この値を超える高濃度領域における Ti-N 系材料の組織構造変化や力学挙動については未だ明らかにされていない[98]. よって本研究では, Fig. 1.7(b)の材料設計に示すように, 既往研究の 2 倍以上となる約 1 mass%を目標として純チタンに窒素原子を高濃度に導入して著しい固溶強化を発現する

ことで、既往研究での知見を逸脱する全く新しい高強度・高延性 Ti-N 系材料を創製する。その具体的な目標としては、Fig. 1.3 に示した従来型汎用チタン合金の力学特性を凌駕することを狙い、UTS \geq 1200 MPa, 破断伸び \geq 20%を設定する。

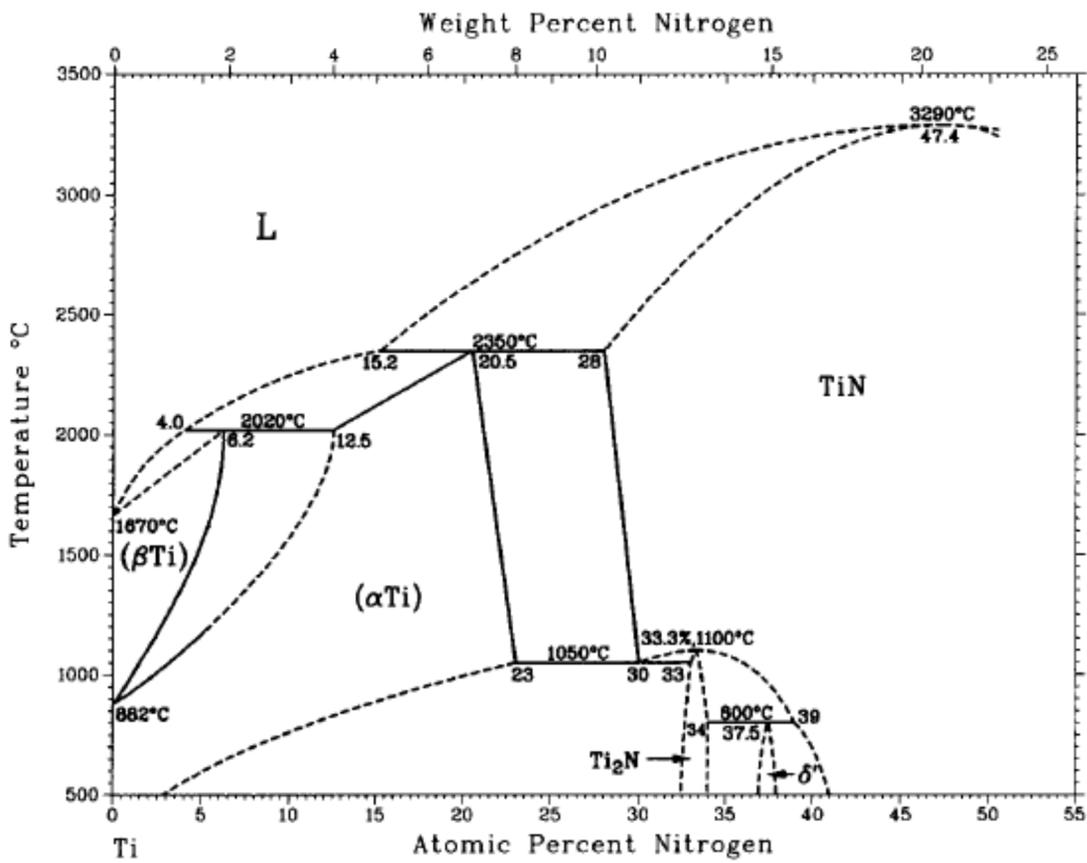


Fig. 1.6 Binary phase diagram of Ti-N system.

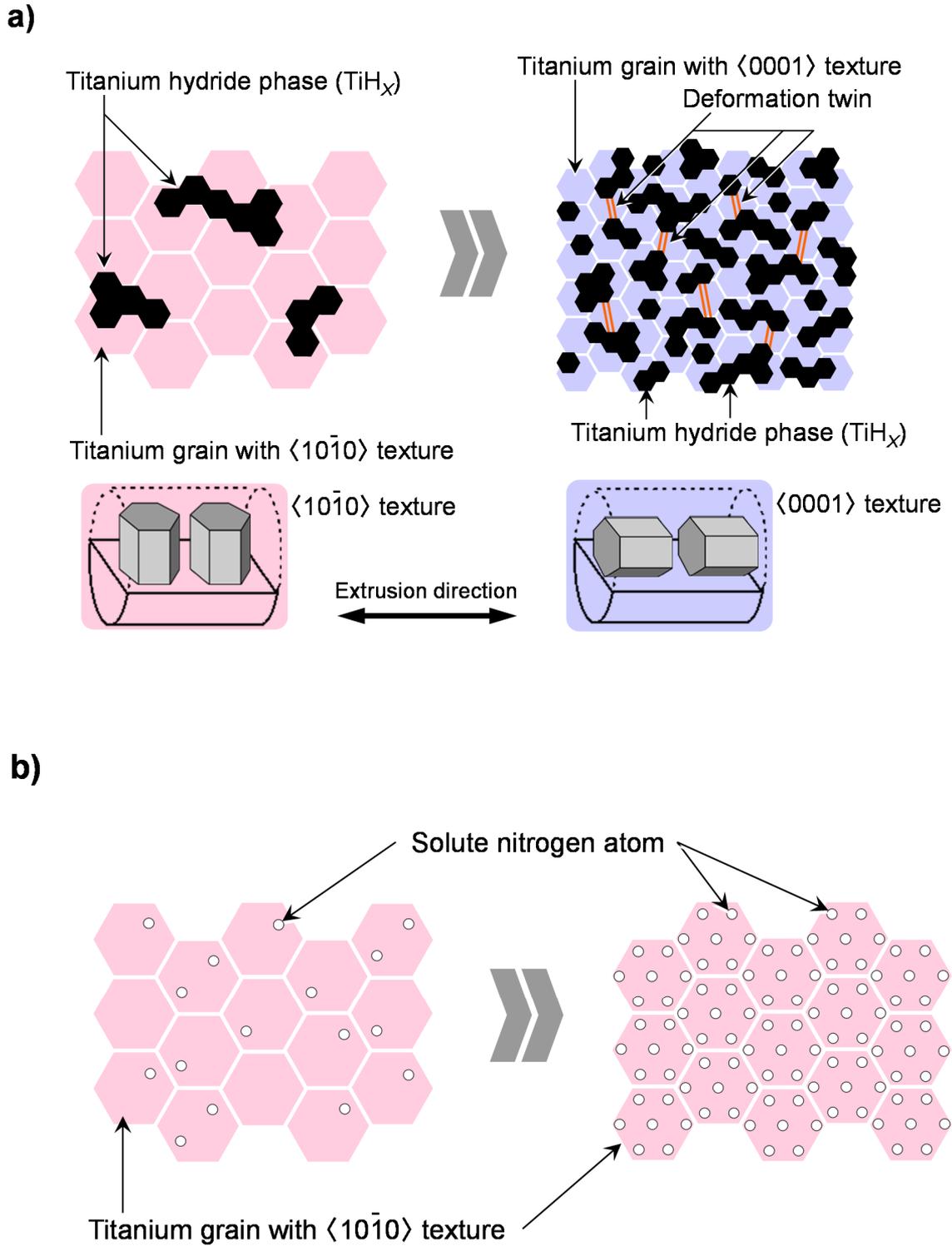


Fig. 1.7 Schematic illustration of novel materials design for high strength-ductility pure Ti based powder materials reinforced with additive hydrogen (a) and nitrogen (b) in this study.

1.2 研究目的および本論文の構成

従来型汎用チタン合金におけるレアメタル添加依存から脱却すべく、本研究では、資源的に豊富なユビキタス元素の中でも、特にチタンの高強度・高延性化と低コスト化への潜在能力に優れる「水素」および「窒素」に注目した。そして、チタンの機械的性質向上に資する水素、窒素の元素機能およびチタン中での振舞いを材料組織学的知見から明らかにすることで、両ユビキタス軽元素を活用した新たな材料設計指針を構築する。これによって、 $UTS \geq 1200$ MPa、破断伸び $\geq 20\%$ を満足する高強度・高延性に加えて、高弾性といった高次機能を有する純チタン基材料の創製を目指す。

本論文では、 TiH_2 粉末を直接原料化して導入する水素の元素機能解明を第 3 章、ガスとの直接反応法を用いて導入する窒素の元素機能解明を第 4 章および第 5 章にてそれぞれ行い、本章(第 1 章)と実験方法(第 2 章)、総括(第 6 章)を含む全 6 章構成とした。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、チタン材料を取り巻く現状を概観して、地球規模の環境・資源・エネルギー問題および我が国の医療問題の解決指針におけるチタンの重要性を確認した。そして、普及への最大の課題として高い素材コストの問題を取り上げ、Ti-6Al-4V 合金に代表される従来型汎用チタン合金においては、希少かつ高価なレアメタル系合金添加元素の多用が、その要因の一つとなっていることを論じた。その上で、本課題を解決する方策として、資源的に豊富で安価なユビキタス元素の有効活用に着目し、チタン材料の高強度・高延性化および低コスト化に効果的な、「水素」および「窒素」の 2 種類のユビキタス軽元素を活用した材料設計を提案した。以上を踏まえ、本研究の目的、および最終開発目標を具体的に示した。

第 2 章では、本研究の流れを、フローチャートを用いて説明した上で、原料粉末の諸特性と強化元素の導入手法および固化成形(圧粉、脱水素化同時焼結処理、熱間押出加工)工程、な

第 1 章 序 論

らびに作製した材料の分析・評価試験を含む各種実験方法について述べる。

第 3 章では、 TiH_2 粉末を出発原料として直接利用することで水素を導入した高強度・高延性・高弾性純チタン材の創製、およびその組織構造解析と力学特性調査を通じて、チタンの高機能化に寄与する水素の元素機能を解明することを目的とする。また、水素がチタンの相変態挙動を支配する β 相安定化元素であることを利用して、熱間押出加工工程における結晶粒微細化や集合組織形成といったインプロセスでの組織構造制御法を提案する。そして、実際の材料作製工程におけるその運用方法を構築すると同時に、それらの組織構造変化を引き起こすメカニズムを明らかにする。

第 4 章では、高濃度の窒素を含有した Ti-N 系材料の組織構造解析と力学特性調査を通じて、チタンの機械的性質に対する固溶窒素原子の元素機能を明らかにする。まず、ガスを用いた直接反応プロセスの進行原理の解明を通じて、窒素原子の高濃度導入手法を確立する。続いて、Ti-N 系材料における高強度・高延性特性発現の前提条件となる完全均質固溶状態を実現するため、放電プラズマ焼結、熱間押出加工および均質化熱処理の各工程から得られた試料を、窒素固溶組織の均質性の観点から評価し、有効なプロセス設計を行うと同時に、その微細組織と力学挙動の関係を体系的に理解する。さらに、力学特性調査より得られた強度特性に関しては、古典強化理論に基づく数値計算結果との比較を行い、高強度を発現する強化機構と高濃度窒素領域におけるその妥当性を検証する。

第 5 章では、窒素原子の均質固溶によって高濃度ながらも理想的な固溶強化を実現した Ti-N 系材料における延性維持機構、ならびにその発現に関係する窒素原子の振舞いを明らかにすべく、引張応力負荷状態での *in situ* EBSD (electron backscatter diffraction, 電子線後方散乱回折) 観察手法を用いて、本チタン材の塑性変形挙動を結晶学的知見から解析する。

第 6 章では、本研究にて得られた結果および知見を総括する。

参考文献

- 1) BP p.l.c. HP: bp.com/statisticalreview, (2013.01.18).
- 2) 全国地球温暖化防止活動推進センターHP: <http://www.jccca.org/>, IPCC 第 3 次評価報告書第 1 作業部資料より作成(2001), (2013.01.18).
- 3) 宮本和明: CO₂ 地中貯留技術を中心とした温暖化対策技術の開発動向, 科学技術動向, 015 (2002) 27-34.
- 4) 日本チタン協会: 現場で生かす金属材料シリーズ チタン, 工業調査会(2007).
- 5) S. Georgiadis, A.J. Gunnion, R.S. Thomson, and B.K. Cartwright: Bird-Strike Simulation for Certification of the Boeing 787 Composite Moveable Trailing Edge, *Composite Structures*, 86 (2008) 258-268.
- 6) 藤井美穂: 研究が進む体心立方系チタン合金, ふえらむ, 15 (11) (2010) 654-658.
- 7) 日刊工業新聞: 神戸製鋼、16 年にも車体向けマルチマテリアル化技術提案を開始—材料を複合化, (2014.12.30).
- 8) 福田佳之: 軽量化への取り組み進む欧米自動車メーカー —日本の材料メーカーは欧米企業や異業種との連携強化を—, 経営センサー, 12 (2014) 10-15.
- 9) 東レ株式会社 HP: <http://www.toray.co.jp/news/pla/nr110909.html>, (2013.01.18).
- 10) 厚生労働省: 平成 25 年度 医療費の動向 —概算医療費の年度集計結果— (Press Release), (2014.08.26).
- 11) 大方一三: 形状記憶合金の医療への応用, 日本機械学会誌, 107 (1028) (2004) 532-535.
- 12) 山内清: 血管内治療デバイスの現状と材料への展望, まてりあ, 49 (4) (2010) 153-156.
- 13) 米澤隆行, 今井久志, 梅田純子, 近藤勝義, 早場亮一: Ni-rich TiNi 形状記憶粉末合金

第 1 章 序 論

- の組成・組織制御と高強度発現機構の解明, 日本機械学会論文集(A 編), 79 (808) (2013) 1695-1704.
- 14) 日本塑性加工学会: チタンの基礎と加工, コロナ社(2008).
- 15) ASM International Handbook Committee: *ASM Handbook Volume 2*, ASM International (1992).
- 16) R. Boyer, E.W. Collings, and G. Welsch: *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International (1994).
- 17) C. Leyens and M. Peters: *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley (2006).
- 18) 新家光雄: チタンの基礎・加工と最新応用技術, シーエムシー出版(2009).
- 19) J.C. Williams and E.A. Starke, Jr.: Progress in Structural Materials for Aerospace Systems, *Acta Materialia*, 51 (2003) 5775-5799.
- 20) 伊藤喜昌: チタン製造技術の系統化調査, 国立科学博物館 技術の系統化調査報告, 13 (2009) 211-263.
- 21) W. Kroll: The Production of Ductile Titanium, *Transactions of the Electrochemical Society*, 78 (1940) 35-47.
- 22) Michael A. Tarselli: Titanium tales, *NATURE CHEMISTRY*, 5 (2013) 546.
- 23) 日本化学繊維協会 炭素繊維協会委員会 HP: <http://www.carbonfiber.gr.jp/index.html>, (2015.11.06).
- 24) 新家光雄: チタンおよびチタン合金の最近の応用と研究・開発動向, 鉄と鋼, 90 (7) (2004) 462-471.
- 25) 木村啓造: 最近のチタンおよびチタン合金, 日本金属学会会報, 9 (10) (1970) 620-638.
- 26) 木村啓造: チタン, 軽金属, 18 (6) (1968) 347-359.

第 1 章 序 論

- 27) 日本材料学会：改訂 機械材料学, 日本材料学会(2009).
- 28) 高木節雄：金属材料の強化機構, 塑性と加工, 54 (633) (2013) 868-872.
- 29) Q.Y. Sun and H.C. Gu: Tensile and Low-Cycle Fatigue Behavior of Commercially Pure Titanium and Ti-5Al-2.5Sn Alloy at 293 and 77 K, *Materials Science and Engineering: A*, 316 (1-2) (2001) 80-86.
- 30) R.H. Van Stone, J.R. Low, and J.L. Shannon: Investigation of the Fracture Mechanism of Ti-5Al-2.5Sn at Cryogenic Temperatures, *Metallurgical Transactions A*, 9 (4) (1978) 539-552.
- 31) D.R. Salmon: *Low Temperature Data Handbook, Titanium and Titanium Alloys*, National Physical Laboratory (1979).
- 32) 黒田篤彦：Ti-10Zr 合金の開発と用途, チタン, 43 (1) (1995) 21-24.
- 33) 屋敷貴司, 山本兼司：四輪車マフラー用チタン合金の開発, 軽金属, 55 (11) (2005) 592-598.
- 34) 藤井秀樹, 大塚広明, 高橋一浩, 川上哲, 相澤雅仁：高加工性高温用チタン合金の開発, CAMP ISIJ, 18 (2005) 1718.
- 35) Y. Kosaka, S.P. Fox, K. Faller, and S.H. Reichman: Development of Low Cost Titanium Alloy Sheets for Automotive Exhaust Applications, *Cost-Affordable Titanium (TMS)*, (2004) 69.
- 36) 岸輝雄(監修), 鈴木洋夫, 原田健一郎(訳), M.J. Donachie, Jr.(編)：チタンテクニカルガイド -基礎から実務まで-, 内田老鶴圃(1993).
- 37) 藤井秀樹：軽量・小型化に寄与する材料の現状(チタン), 自動車技術, 59 (11) (2005) 36-41.
- 38) T. Nishimura: Titanium Alloy Development in Japan, *Metallurgy and Technology of*

Practical Titanium Alloys (TMS), (1994) 3.

- 39) 池田勝彦: 介護・福祉用低コスト β チタン合金の開発, *チタン*, 53 (1) (2005) 3-7.
- 40) R. Boyer: Titanium Airframe Applications: Brief History, Present Applications and Future Trends, *Materials Science Forum*, 426-432 (2003) 643-648.
- 41) 岡部徹: チタンの新製錬法, *軽金属*, 55 (11) (2005) 537-543.
- 42) 朝日新聞 社説: 元素戦略—資源の制約に知恵で挑む—, (2011.02.10).
- 43) E. Nakamura and K. Sato: Managing the Scarcity of Chemical Elements, *nature materials*, 10 (2011) 158-161.
- 44) U.S. Department of Energy: *Critical Materials Strategy*, (2010.12).
- 45) 八田善明: レアメタル／レアアースの戦略性と安全保障—資源の偏在性と確保政策の観点から—, *外務省調査月報*, 3 (2010) 1-28.
- 46) 田端祥久: 経済産業省の「希少金属代替材料開発プロジェクト」について, *元素戦略／希少金属代替材料開発 第 3 回シンポジウム*, (2009.01.27).
- 47) 産業技術総合研究所: レアメタル, (2008.06).
- 48) T. Kaya: Recent Developments in the Research, Production and Application of Titanium in Japan, *Ti-2007 Science and Technology*, 1 (2007) 49-56.
- 49) Z. Chen, D.J. Fray, and T.W. Farthing: Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride, *Nature*, 407 (2000) 361-364.
- 50) R.O. Suzuki: Calciothermic Reduction of TiO_2 with ZrO_2 Anode in Molten CaCl_2 , *Ti-2007 Science and Technology*, 1 (2007) 99-102.
- 51) T.H. Okabe, T. Oda, and Y. Mitsuda: Titanium Powder Production by Preform Reduction Process (PRP), *Journal of Alloys and Compounds*, 364 (2004) 156-163.
- 52) M. Yamaguchi, Y. Ono, S. Kosemura, W. Kagohashi, and T. Takenaka: Development

第 1 章 序 論

- of New Titanium Production Process, *Ti-2007 Science and Technology*, 1 (2007) 143-146.
- 53) K.O. Yu and M.A. Iman: Development of Titanium Processing Technologies in the USA, *Ti-2007 Science and Technology*, 1 (2007) 9-16.
- 54) O. Takeda and T.H. Okabe: Fundamental Study on Magnesiothermic Reduction of Titanium Dichloride, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 37B (2006) 823-830.
- 55) D. Eylon, W.A. Ernst, D.P. Kramer, and L.E. Jacobsen: Development of Ultra-fine Microstructure by Rapid Hot-compaction of Armstrong-process Titanium Powder, *Ti-2007 Science and Technology*, 2 (2007) 1145-1148.
- 56) T. Takenaka, T. Suzuki, M. Ishikawa, E. Fukasawa, and M. Kawakami: The New Concept for Electrowinning Process of Liquid Titanium Metal Molten Salt, *Electrochemistry*, 67 (6) (1999) 661-668.
- 57) H. Fujii, S. Soeda, M. Hanaki, and H. Okano: The Possibility of Developing the Cost Reduction Metallurgy on Titanium Materials, *ISIJ*, (1997) 41-44.
- 58) T. Ando, K. Nakashima, T. Tsuchiyama, and S. Takaki: Precipitation of Fine Beta-phase in High Nitrogen Titanium Alloy, *Ti-2007 Science and Technology*, 1 (2007) 447-450.
- 59) T. Furuhashi, S. Annaka, and T. Maki: Superelasticity in β Titanium Alloys with Nitrogen Addition, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14 (6) (2005) 761-764.
- 60) 大山英人, 小島壮一郎, 木田貴之: コイル製造可能な高強度 α - β 合金(KS Ti-9), R&D 神戸製鋼技報, 49 (3) (1999) 53-56.
- 61) 仲井正昭, 新家光雄, 赤堀俊和, 石川浩史, 小川道治: 生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合

第 1 章 序 論

- 金のミクロ組織および機械的性質に及ぼす酸素含有量の影響, 日本金属学会誌, 72 (12) (2008) 960-964.
- 62) 藤井秀樹, 藤澤和郎, 石井満男, 山下義人: Ti-Fe-O-N 系高強度チタン合金シリーズの開発, 新日鉄技報, 375 (2001) 94-98.
- 63) 藤井秀樹, 高橋一浩: Ti-Fe-Al 系高強度チタン合金の開発, 新日鉄技報, 375 (2001) 99-103.
- 64) 安東知洋, 土山聡宏, 高木節雄: チタンの引張変形挙動および変形組織発達に及ぼす窒素の影響, 日本金属学会誌, 72 (12) (2008) 949-954.
- 65) T. Ando, K. Nakashima, T. Tsuchiyama, and S. Takaki: Microstructure and Mechanical Properties of a High Nitrogen Titanium Alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 486 (1-2) (2008) 228-234.
- 66) P.J. Bania: Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium Alloys, *Beta Titanium Alloys in the 1990's (TMS)*, (1993) 3-14.
- 67) 池田勝彦, 小松伸也, 妹背徹, 井上幸一郎: Ti-Fe-Cr 合金の相構成と引張特性に及ぼす β 単相領域温度からの冷却速度の影響, 日本金属学会誌, 66 (3) (2002) 131-134.
- 68) F. Yin, S. Iwasaki, D. Ping, and K. Nagai: Snoek-Type High-Damping Alloys Realized in β -Ti Alloys with High Oxygen Solid Solution, *Advanced Materials*, 18 (12) (2006) 1541-1544.
- 69) 大野卓哉, 久保田正広: 純チタンの硬さおよび構成相に及ぼすメカニカルミリング雰囲気の影響, 軽金属, 60 (12) (2010) 647-653.
- 70) J. Keskinena, A. Poganyb, J. Rubina, and P. Ruuskanen: Carbide and Hydride Formation during Mechanical Alloying of Titanium and Aluminium with Hexane, *Materials Science and Engineering A*, 196 (1995) 205-211.

第 1 章 序 論

- 71) X. Wu, J. del Prado, Q. Li, A. Huang, D. Hu, and M.H. Loretto: Analytical Electron Microscopy of C-Free and C-Containing Ti-15-3, *Acta Materialia*, 54 (2006) 5433-5448.
- 72) J.M. Cordoba, M.D. Alcala, M.J. Sayagues, M.A. Aviles, C. Real, and F.J. Gotor: Nitriding Study of Titanium Silicide Intermetallics Obtained by Mechanical Alloying, *Intermetallics*, 16 (2008) 948-954.
- 73) 古原忠, 安中聡, 牧正志: Ti-V 合金の微細組織におよぼす炭素添加の影響, 日本金属学会誌, 72 (12) (2008) 942-948.
- 74) 武村厚: 高強度低合金チタン「KS100」, 「KS120」, R&D 神戸製鋼技報, 49 (3) (1999) 49-52.
- 75) T. Mimoto, N. Nakanishi, J. Umeda, and K. Kondoh: Mechanical Properties and Strengthening Mechanism of Pure Ti Powder Composite Material Reinforced with Carbon Nano Particles, *Transactions of JWRI*, 40 (2) (2011) 63-68.
- 76) S. Veeck, D. Lee, R. Boyer, and R. Briggs: The Castability of Ti-5553 Alloy, *Advanced Materials & Processes*, 162 (10) (2004) 47-49.
- 77) 赤堀俊和, 新家光雄, 仲井正昭, 堤晴美, 安芸志郎, 逸見義男, 村上昌吾, 大山英人: 次世代航空機用 Ti-4.5%Al-2%Mo-1.6%V-0.5%Fe-0.3%Si-0.03%C 合金のミクロ組織と機械的性質の関係, 軽金属, 61 (12) (2011) 711-717.
- 78) 中西望: TiO₂ 粒子添加純チタン粉末押出材の高強度・高延性発現機構の解明, 大阪大学修士論文(2012).
- 79) R.M. German: 粉末冶金の科学, 内田老鶴圃(1996).
- 80) C.J. Beevers, M.R. Warren, and D.V. Edmonds: Fracture of Titanium-Hydrogen Alloys, *Journal of the Less-Common Metals*, 14 (4) (1968) 387-396.

- 81) 正村克身: 水素吸収(チタン加工技術シリーズ 25 [防食編 2]), チタニウム・ジルコニウム, 40 (2) (1992) 92-99.
- 82) 新家光雄: チタン合金におけるユビキタス元素による機能発現, 日本金属学会誌, 75 (1) (2011) 21-28.
- 83) A. San-Martin and F.D. Manchester: The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1) (1987) 30-42.
- 84) H. Okamoto: H-Ti (Hydrogen-Titanium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32 (2) (2011) 174-175.
- 85) D.L. Sun, Q. Wang, X.L. Han, J.X. Xiao, and D.P. Jiang: Influence of Hydrogen on Hot Deformation Behavior and Microstructure of Pure Titanium, *Procedia Engineering*, 10 (2011) 42-47.
- 86) 吉村博文: チタン合金の超細粒組織制御と材質—水素と加工・熱処理の利用—, 日本金属学会会報, 31 (10) (1992) 895-899.
- 87) H. Yoshimura, K. Kimura, M. Hayashi, M. Ishii, T. Hanamura, and J. Takamura: Ultra-Fine Equiaxed Grain Refinement and Improvement of Mechanical Properties of $\alpha+\beta$ Type Titanium Alloys by Hydrogenation, Hot Working, Heat Treatment and Dehydrogenation, *Materials Transactions, JIM*, 35 (4) (1994) 266-272.
- 88) 中東潤, 高畑公輔, 鶴健太郎, 住本晃史, 吉村博文, 堀村弘幸: 水素処理法によるチタン系材料の結晶粒超微細化, 日本金属学会誌, 70 (2) (2006) 204-211.
- 89) 藤井秀樹: 安価汎用元素を活用したチタン・チタン合金の高機能化・用途拡大, ふえらむ, 15 (11) (2010) 686-691.
- 90) J.C.M. Li: *Microstructure and Properties of Materials Volume 2*, World Scientific (2000).

- 91) C. Mapelli and R. Venturini: Dependence of the Mechanical Properties of an α/β Brass on the Microstructural Features Induced by Hot Extrusion, *Scripta Materialia*, 54 (2006) 1169-1173.
- 92) Y.N. Wang and J.C. Huang: Texture Analysis in Hexagonal Materials, *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003) 11-26.
- 93) M.R. Bache and W.J. Evans: Impact of Texture on Mechanical Properties in an Advanced Titanium Alloy, *Materials Science and Engineering A*, 319-321 (2001) 409-414.
- 94) M.E. Nixon, O. Cazacu, and R.A. Lebensohn: Anisotropic Response of High-Purity α -Titanium: Experimental Characterization and Constitutive Modeling, *International Journal of Plasticity*, 26 (2010) 516-532.
- 95) 鎌土重晴: マグネシウム合金の材料特性と加工技術, 塑性と加工(日本塑性加工学会誌), 48 (556) (2007) 358-366.
- 96) H.A. Wriedt and J.L. Murray: The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (4) (1987) 378-388.
- 97) T. Mimoto, J. Umeda, and K. Kondoh: Titanium Powders via Gas-Solid Direct Reaction Process and Mechanical Properties of Their Extruded Materials, *Materials Transactions*, 56 (8) (2015) 1153-1158.
- 98) H. Conrad: Effect of Interstitial Solutes on the Strength and Ductility of Titanium, *Progress in Materials Science*, 26 (1981) 123-403.

第2章 実験方法

2.1 実験プロセスの概要

本研究では、ユビキタス軽元素である水素(H)および窒素(N)を積極的に活用したインプロセス組織構造制御によって純チタンの高次機能化を達成するため、チタン中における各元素の振舞いおよびそれに起因した集合組織変化や特異な力学挙動の発現機構解明を通じて、両ユビキタス軽元素の役割とその有用性を実証することを目的とする。具体的な材料設計指針として、まず、(1)Ti-H系材料では、高強度かつ高ヤング率の発現が期待できる特異な〈0001〉集合組織を加工・熱処理過程でのインプロセスにて形成すべく、熱間押出加工時におけるチタンの相構造制御因子として β 相安定化元素でもある水素を導入する。この水素供給源には、粉末冶金プロセスにおける圧粉体の焼結工程を脱水素工程としても利用することで残存水素量を容易に制御可能なことから、原料粉末として採用した水素化チタン(TiH_2)粉末そのものを用いる。次に、(2)Ti-N系材料では、著しい強度向上効果と十分な延性の保持を両立すべく、ユビキタス軽元素の中でも特に固溶強化能に優れた窒素原子の導入を試みる。窒素は、既往研究[1]と比較してより高濃度(約0.4 mass%以上)かつ材料中に均一に導入する必要があることから、比表面積の大きな粉末(固体)と窒素ガス(気体)を高温で反応させる固気直接反応法を用いて、本系の原料である純チタン粉末に直接導入する。以上の材料設計指針を踏まえて、Fig. 2.1に示すフローチャートに基づき、(1) TiH_2 粉末を直接原料として用いたTi-H系材料(a)、および(2)窒素を導入した純チタン粉末を原料として用いたTi-N系材料(b)を作製した。得られた材料に対しては、組織構造および機械的性質に関する各種分析・性能評価を実施した。本章では、その材料作製手法ならびに分析・評価試験方法について、使用装置の概要とともに詳細に説明する。

第 2 章 実験方法

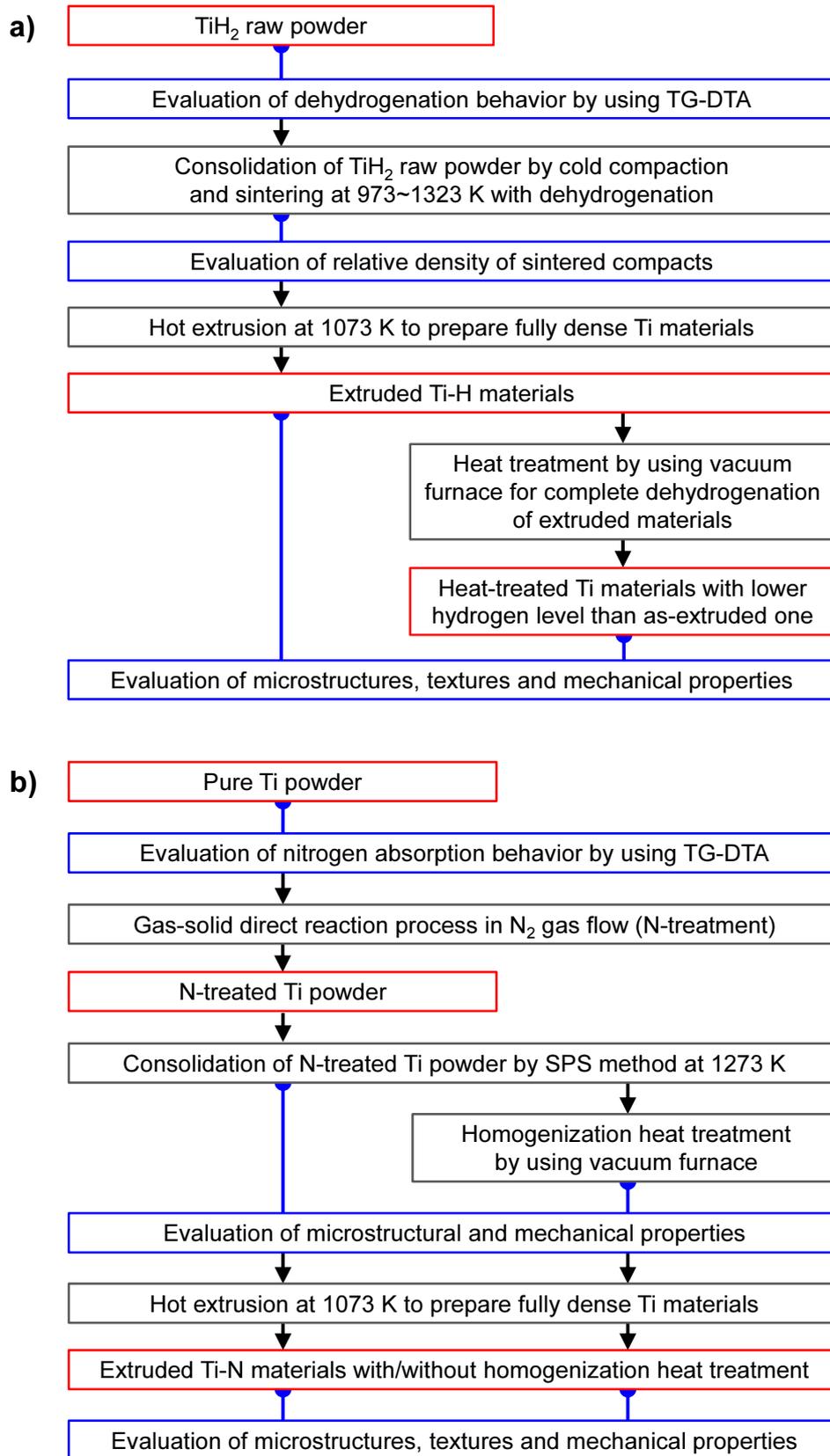


Fig. 2.1 Flowchart of preparation and evaluation of powder metallurgy (PM) Ti-H (a) and Ti-N (b) materials in this study.

2.2 材料作製手法

2.2.1 原料粉末の形状特性と化学的性質

Ti-H 系材料の作製にあたっては、 β 相安定化元素で相構造制御機能を有する水素を含むチタン粉末として純度 99.5%の TiH_2 粉末(TCH450:トーホーテック製)を使用した。一般に、金属において水素脆化を引き起こすため負の因子として認知されている水素は、粉末冶金製品においても完全除去が前提となっており、上記のように TiH_2 原料粉末由来の水素をそのまま組織構造制御に活用する試みは前例が無いことから、この点は本研究における際立った新規性および独創性の一つといえる。走査型電子顕微鏡 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-6500F:日本電子製)による TiH_2 原料粉末の外観観察結果を Fig. 2.2(a)に示す。 TiH_2 粉末は、水素化脱水素 (hydride de-hydride, HDH) 法[2-4]によって工業的に純チタン粉末を製造する際の間生成物である。HDH 純チタン粉末は、金属チタンの機械的粉砕が困難であるため、 TiH_2 粉末を真空中で加熱して脱水素を行い、解砕した後、篩い分けて粒度を調整して得る。 TiH_2 粉末は、スポンジチタンを水素雰囲気中で加熱し、 TiH_2 として水素脆化させたものを機械的に粉砕することで得られる。このため、Fig. 2.2(a)に見るように、脆性材料特有の角張った不定形状を有している。また、本粉末は Table 2.1 の化学組成分析結果に示すように、重量比で 3.5~4%程度の水素を含んでおり[5,6]、化学的性質としては、既に化合物となっていることから比較的安定で、特に、酸化や窒化などの化学反応が起こり難い。このため TiH_2 粉末は、粉砕加工に際して新生面が生じても急激な発熱を伴うことなく安全な取り扱いが可能であり、さらに、活性な純チタン粉末に比べて長期保存性にも優れている。レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置(LA-950:堀場製作所製)により測定した TiH_2 原料粉末のメジアン径は 18.8 μm であった。

Ti-N 系材料の作製には、前述の活性な純チタンの性質を利用して粉末素地中に窒素を導入するため、HDH 純チタン粉末(TC-450:トーホーテック製)を使用した。本粉末の SEM 観察結

第 2 章 実験方法

果を Fig. 2.2(b)に示す. 粉末形状としては, 前駆体である TiH_2 粉末とほぼ同じ角張った不定形状を有しており, レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置により測定した純チタン原料粉末のメジアン径は $21.9 \mu\text{m}$ であった. また, Table 2.1 の化学組成分析結果に見るように, その水素含有量は粉末製造工程の真空脱水素処理を経ることで, TiH_2 粉末の 1/100 程度に低下している. なお, 日本工業規格 (Japanese Industrial Standards, JIS) に定められた工業用純チタンの最大水素含有量は, JIS grade 1 ~ grade 4 のいずれにおいても 0.013 mass% であり, 原料粉末の段階では, HDH 純チタン粉末の水素含有量は規格値を僅かに超過している.

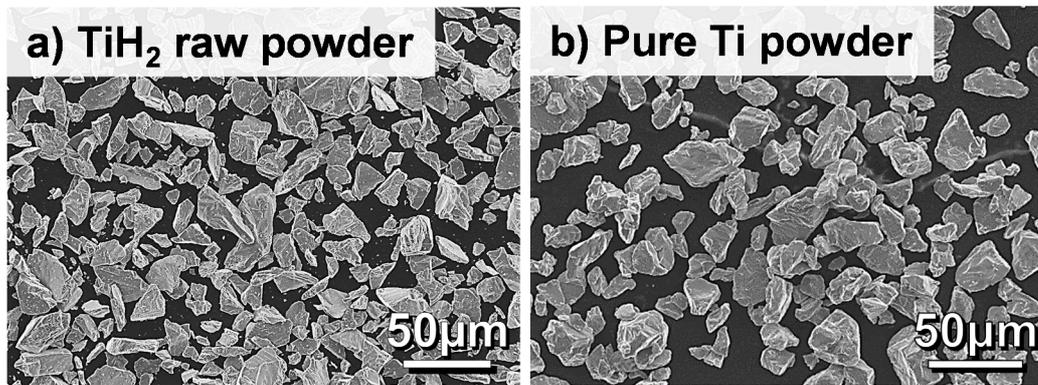


Fig. 2.2 Morphologies of TiH_2 raw powder (a) and pure Ti powder (b) employed as starting materials in this study.

Table 2.1 Chemical compositions of TiH_2 raw powder (TCH450), pure Ti powder (TC-450) and JIS grade 4 commercially pure (CP) Ti in mass%. Each value within bracket is only advisory.

	Chemical compositions (mass%)					
	H	O	N	Fe	C	Ti
TiH_2 raw powder (TCH450)	(3.5~4)	(0.13)	0.02	0.03	/	Bal.
Pure Ti powder (TC-450)	0.04	0.20	0.02	0.03	<0.01	Bal.
JIS grade 4 (CP-Ti)	<0.013	<0.40	<0.05	<0.50	<0.08	Bal.

2.2.2 Ti-H 系材料における TiH_2 粉末圧粉体の作製と脱水素・焼結処理

TiH_2 原料粉末の固化成形に際しては、一般的な粉末冶金手法である冷間圧粉成形、および各圧粉体に雰囲気制御下での脱水素化同時焼結処理を適用した。

Fig. 2.3(a)の模式図に示すように、原料粉末の冷間圧粉成形には、一軸方向への片押し加圧による単軸粉末圧縮方式を採用し、実験には 2000kN 油圧駆動式成形機(SHP-200-450: 柴山機械製)を用いた。また、金型(コンテナ)は内径 41 mm のものを使用し、粉末投入に際しては、粉末圧縮時および成形体抜き出し時の粉末-工具間摩擦を軽減するため、金型の内壁と上・下パンチの粉末に接触する面にグラファイト(黒鉛)系離型潤滑剤(ブラックルブ:オーデック製)を適量塗布した。粉末は、各種評価試験に必要な押出加工材長さ($\phi 7$ mm \times 600 mm 程度)が得られるように約 160 g を金型に充填し、大気雰囲気下で室温にて負荷圧力 600 MPa、ラム下降速度 0.5 mm/s の条件下にて圧粉成形加工を行った。得られた圧粉体の外観写真を Fig. 2.3(b)に示す。圧粉体の表面に粗大なクラックや割れは見られず、また寸法密度から計算した圧粉体の相対密度は 84.7%であった。これらの結果より、本手法によって健全な TiH_2 粉末圧粉体が作製できることを確認した。

圧粉体の脱水素化同時焼結処理に際しては、加熱過程で TiH_2 の脱水素反応による水素ガスの発生を伴うことから、これを随時除去できるガスフロー雰囲気制御下での焼結法を採用し、実験には横型雰囲気管状炉(ARF-2-500:アサヒ理化製作所製)を用いた。炉内には不活性な Ar ガスを導入することで、圧粉体から発生する水素ガスを随時除去するとともに、焼成されるチタン粉末ピレットの酸化反応を抑制した。具体的な焼結温度は、次章 3.2.1 にて詳説する TiH_2 粉末の熱的挙動解析結果と本研究における水素積極利用の材料設計指針を踏まえて、焼結体中の水素含有量を制御する目的から、973~1323 K の 8 水準(50 K 刻み)として脱水素化同時焼結処理を行った。その際、焼結時間 10.8 ks, Ar ガス流量 3 L/min とした。焼結終了後は、試料の酸化反応を防止するため、炉内を Ar ガス雰囲気のまま保持し、温度が 373 K 程度

まで低下した後、試料を取り出した。得られた圧粉焼結体の表面に対して、旋盤による外削加工を施し、前述の離型潤滑剤成分が付着した表層部を除去すると同時に、次工程の熱間押出加工用ビレットとしてその直径を 36 mm に整えた。

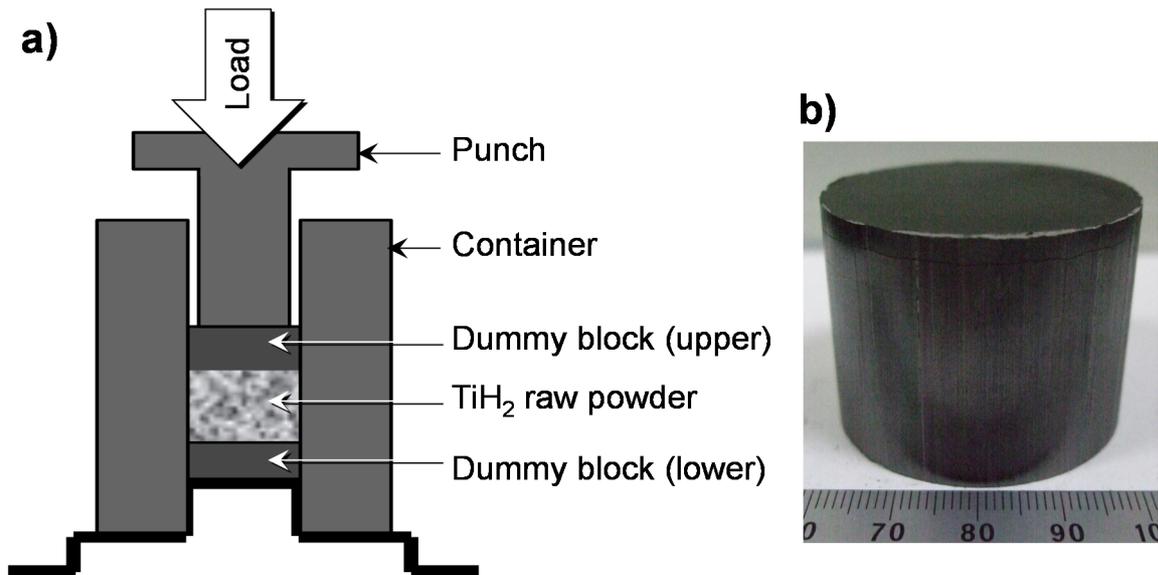


Fig. 2.3 Schematic illustration of powder compaction process for TiH₂ raw powder consolidation (a), and appearance of TiH₂ green compact compacted at room temperature by applying 600 MPa (b).

2.2.3 Ti-N 系材料における窒素処理チタン粉末の作製と固化成形

固気直接反応法による純チタン粉末への窒素導入—前述の粉末とガスを直接反応させる固気直接反応法では、粉末の比表面積が非常に大きいため固相状態で迅速かつ多量にガス元素を吸収させることが可能であり(条件によっては数 mass%のオーダーにも達する)[7,8], さらに処理温度や雰囲気中のガス元素分圧[9], 金属原料の成分[10]を制御することで、ガス元素の吸収量および処理後の原料組織を自在に変化させることができるという特長を有している。

第2章 実験方法

本研究では、炉内に窒素ガスを導入可能な横型雰囲気管状炉を用い、窒素ガスフロー雰囲気制御下で純チタン原料粉末に熱処理を施すことで窒素を吸収させ(固気直接反応)、窒素処理チタン粉末を作製した。本工程の模式図を Fig. 2.4 に示す。ここで熱処理温度は、後の 4.2 節にて詳説する純チタン粉末の窒素雰囲気下での熱的挙動解析および窒素吸収挙動の最適化結果を踏まえて 873 K に設定した。また、1 回に処理する粉末量は 100 g とし、保持時間は 0(原料粉末)~10.8 ks、窒素ガス流量は 5 L/min とした。処理終了後は、酸化反応等による他元素の混入を防止すべく、炉内を窒素ガス雰囲気のまま保持し、温度が 373 K 以下にまで低下した後、試料粉末を取り出した。

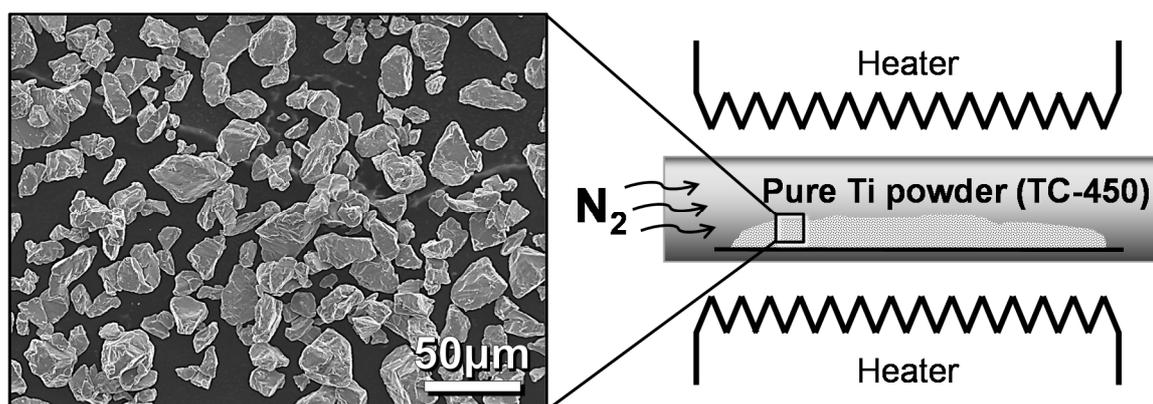


Fig. 2.4 Schematic illustration of gas-solid direct reaction process of pure Ti powder in N_2 gas flow atmosphere.

SPS 法による窒素処理チタン粉末の固化成形—窒素処理チタン粉末は、放電プラズマ焼結法 [11-15] によって固化成形することで熱間押出加工用ビレットとした。本法では、通電加熱時に一定の圧力を負荷することで、固相温度で焼結を行うにも関わらず高密度の焼結体を得られるという利点がある。本研究にて使用した放電プラズマ焼結装置 (spark plasma sintering, SPS,

第 2 章 実験方法

SPS-1030S:SPS シンテックス製)の模式図を Fig. 2.5 に示す。チタン粉末は、約 150 g を内径 42 mm のカーボンコンテナに充填し、上下方向からカーボンパンチを介して加圧と加熱を同時に行う。その際、コンテナおよびパンチを構成する炭素とチタンの反応によって炭化チタン(TiC)が生成する[16,17]。この現象による焼結中のチタン粉末とカーボンコンテナの固着を防止するため、コンテナ内壁には離型剤としてボロンナイトライド(窒化ホウ素)スプレー(Whity Release:オーデック製)を適量塗布した。同じ理由から、カーボンパンチとチタン粉末の間にはグラファイトシートを挟み、試料粉末との固着を防止した。粉末の充填が完了したコンテナは、高温時の保温性を確保するため側面にカーボンフェルトを巻き、SPS 装置のチャンバー内にセットした。コンテナには熱電対挿入用の穴が設けられており、温度測定用の熱電対(K-type:アルメル・クロメル)によってコンテナ内部の温度をモニタリングすることで焼結温度を目標温度範囲内に制御した。放電プラズマ焼結は真空雰囲気下にて行うため、チャンバー内圧が約 6 Pa になるまで真空ポンプにて排気を行い、真空排気完了後に上下方向からカーボンパンチを介して試料粉末に荷重をかけ、15 MPa の圧力を負荷した後、20 K/min の昇温速度で 1273 K まで加熱した。焼結温度が 1273 K に到達すると同時に焼結圧力を 30 MPa とし、その状態で 1.8 ks 保持した。本焼結工程における温度および圧力条件の時間変化を Fig. 2.6 に示す。焼結終了後は、チャンバー内を真空雰囲気に保持したまま試料を炉内で冷却し、温度が 373 K 程度まで低下した後、チャンバーから取り出した。

第 2 章 実験方法

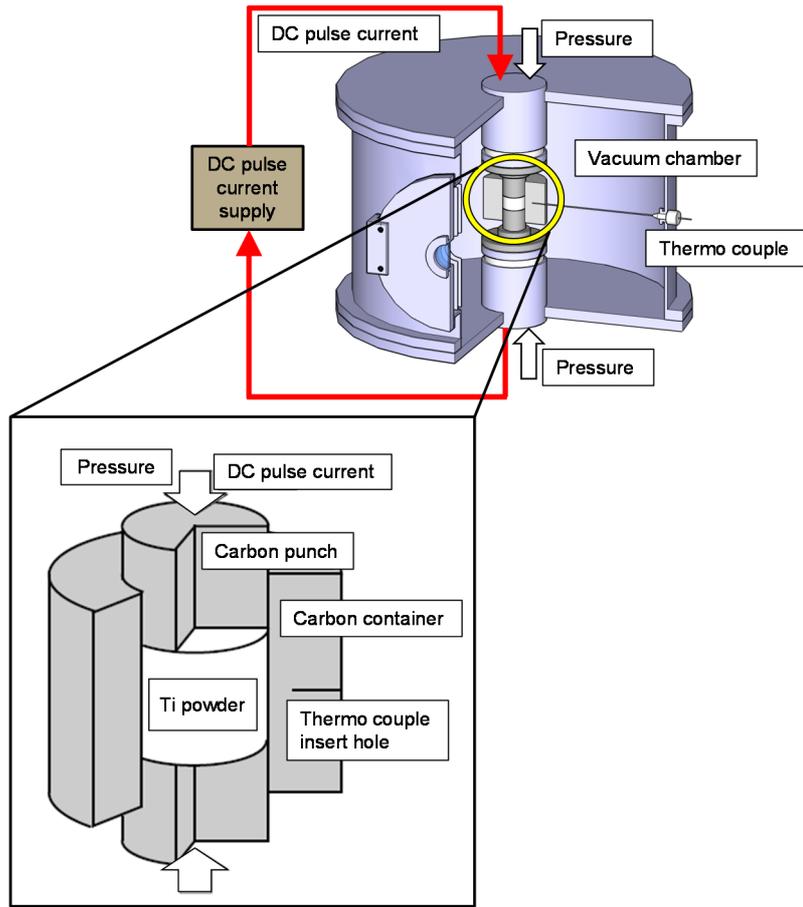


Fig. 2.5 Schematic illustration of spark plasma sintering (SPS) process to consolidate Ti powders in solid state.

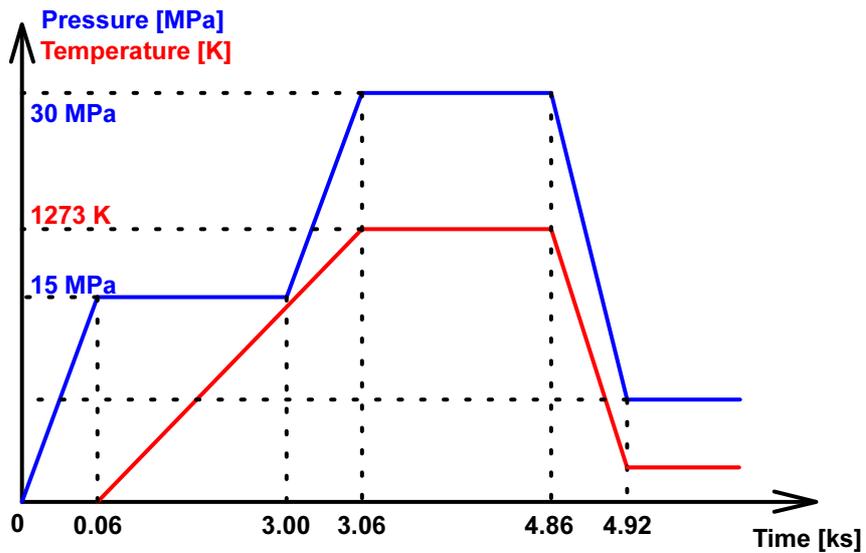


Fig. 2.6 Sintering conditions of Ti powders by SPS method.

2.2.4 固化成形体への熱間押出加工の適用

前述の 2.2.2 (Ti-H 系) および 2.2.3 (Ti-N 系) にて作製した熱間押出加工用ビレットは、その固化成形工程のみでは完全な緻密化に至っていない(特に、Ti-H 系材料として 2.2.2 で作製した TiH_2 粉末圧粉焼結体の相対密度は最大でも 96% 程度である)。粉末冶金法によって作製した固化成形体の強度は残留する空隙率によって大きく変化することから[18]、焼結後そのままの状態では、各試料の機械的性質を適切に評価することは困難と考えられる。また、Ti-H 系材料に導入した水素はチタンに対する β 相安定化機能を有しており、これを利用することで加工・熱処理工程でのチタンの相変態挙動を制御できる。よって、一定量の水素を含有する TiH_2 粉末圧粉焼結体に対して熱間加工プロセスを適用することで、インプロセスでの結晶粒微細化や集合組織形成などの組織構造制御が可能となり、高強度・高延性に加えて高弾性といった高次機能の発現が期待できる。以上の理由から、Ti-H 系および Ti-N 系の固化成形体に対して、一般的な塑性加工法である熱間押出加工を適用し、緻密性のみならず上記の高次機能を有するチタン押出加工材の作製を試みた。熱間押出加工の模式図を Fig. 2.7 に示す。熱間押出加工用ビレットは、赤外線ゴールドイメージ炉 (RHL-P610C: ULVAC 製) を用い、Ar 雰囲気下にて昇温速度 120 K/min の条件で、押出加工温度が 1073 K となるようビレット装填時の抜熱を考慮して予備加熱温度 1273 K まで加熱し、その温度にて 180 s 保持した後、2000kN 油圧駆動式成形機によって直ちに熱間押出加工を施した。また、ダイス、ダミーブロック、および押出用コンテナは、ビレットとの摩擦を軽減するため、それらの表面に潤滑油 (オイルダック: 日本アチソン製) を適量塗布した後、マッフル炉 (FO810: ヤマト科学製) で 673 K まで加熱したものをを用いた。押出比は、Ti-H 系: 28 (コンテナ内径 37 mm \rightarrow ダイス穴径 7 mm)、Ti-N 系: 38 (コンテナ内径 43 mm \rightarrow ダイス穴径 7 mm) とし、ラム下降速度は両系同じく 180 mm/min に設定した。

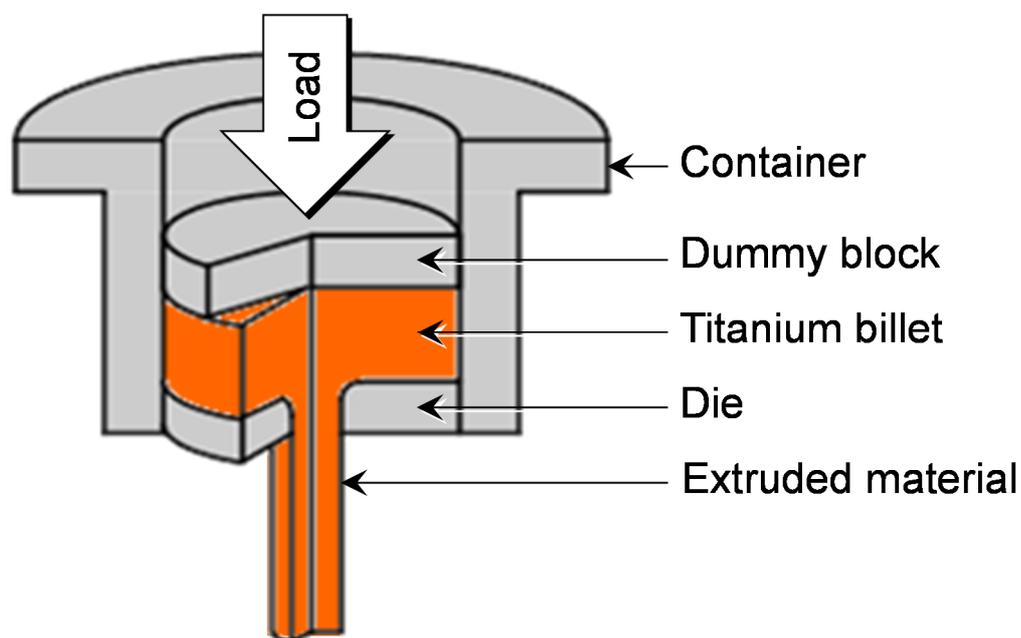


Fig. 2.7 Schematic illustration of hot extrusion process for fully dense wrought Ti materials.

2.3 分析・評価試験方法

2.3.1 酸素・窒素・水素・炭素含有量分析方法

酸素・窒素・水素の分析には、酸素／窒素／水素分析装置(EMGA-830 OK:堀場製作所製)を用いた。本装置では、不活性ガス(He)中加熱融解法によって各元素を抽出した後、酸素および水素は非分散型赤外線検出器(non-dispersive infrared analyzer, NDIR)、窒素は熱伝導度検出器(thermal conductivity detector, TCD)によってそれぞれ検出し、積算処理を経て各元素濃度を算出する。他方、炭素の分析には、酸素気流中燃焼-赤外線吸収方式の炭素硫黄分析装置(EMIA-220V2:堀場製作所製)を使用し、燃焼によってガス(二酸化炭素もしくは一酸化炭素)化させた炭素を赤外線検出器によって検出し、先と同様に積算処理を経てその

第2章 実験方法

濃度を算出した。分析試料には、押出加工材等の固化成形体を一片 50 mg 程度の小片に切断後、アセトン溶液中にて超音波洗浄したものを用いた。また、測定結果のばらつきに応じて 3 回以上の測定を行い、その平均値をもって分析結果とした。

2.3.2 組織観察ならびに結晶粒径測定方法

観察対象試料を樹脂埋め (SIMPLIMENT1000: BUEHLER 製) した後、耐水研磨紙 (#150 ~ #4000) を用いて湿式機械研磨を行い、さらにアルミナ (Al_2O_3) 研磨液 (粒子径: $0.3 \mu\text{m}$ → $0.05 \mu\text{m}$) を使用してバフ研磨を施すことにより、試料表面を鏡面に仕上げた。その後、チタン用腐食液 (水: フッ化水素: 硝酸 = 100: 1: 5) [19,20] を用いて化学エッチング処理を施し、組織観察用試料とした。光学顕微鏡 (optical microscope, OM) 観察には偏光顕微鏡 (BX-51P: OLYMPUS 製)、FE-SEM 観察には JSM-6500F をそれぞれ使用した。また、JSM-6500F に装備したエネルギー分散型 X 線分光器 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS, JED-2300: 日本電子製)、あるいはフィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ (field emission electron probe microanalyzer, FE-EPMA, JXA-8530F: 日本電子製) による元素分析、および X 線回折装置 (X-ray diffractometer, XRD, XRD-6100: 島津製作所製) による相同定・組織構造解析を実施した。押出加工材における組織観察面の位置を Fig. 2.8 に示す。

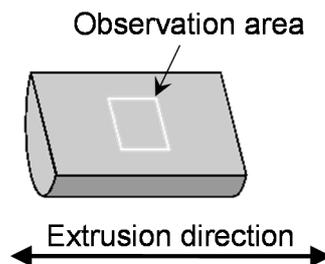


Fig. 2.8 Microstructure observation area of extruded materials.

第2章 実験方法

素地を構成するチタンの平均結晶粒径測定方法をFig. 2.9に示す。まず、光学顕微鏡観察による組織写真を紙に印刷し(a), トレーシングペーパーを重ねて油性マーカーで結晶粒界を写し取る(b)。その後、油性マーカーで描かれたラインを、スキャナーからコンピュータに取り込み、画像解析ソフトウェア(Image Pro Plus 4.0J)によって、そのライン即ち結晶粒界を判別した(c)。ソフトウェア上では、スキャン画像データをもとに数値化された明暗情報を処理することで、油性マーカーで描かれたラインを認識し、それらに囲まれた領域をオブジェクトとして検出する。ラインは結晶粒界を写し取ったものであるから、このオブジェクトが結晶粒に対応しており、その面積を数値的な積分演算によって算出できる。ここで、金属の結晶粒を球体とし、算出されたデータがその最大断面積を表していると仮定すれば、結晶粒径は円の直径として求めることができる。検出されるオブジェクトの数は各試料によって若干異なるが、統計学的な信頼性の観点から、概ね100個以上の結晶粒を対象にデータを採取し、その平均値をもって平均結晶粒径とした。なお、前述の化学エッチング処理と光学顕微鏡観察による結晶粒界の識別が困難な試料については、後述するSEM-EBSD/OIM観察結果を、専用ソフトウェアを用いて解析することで平均結晶粒径を求めた。

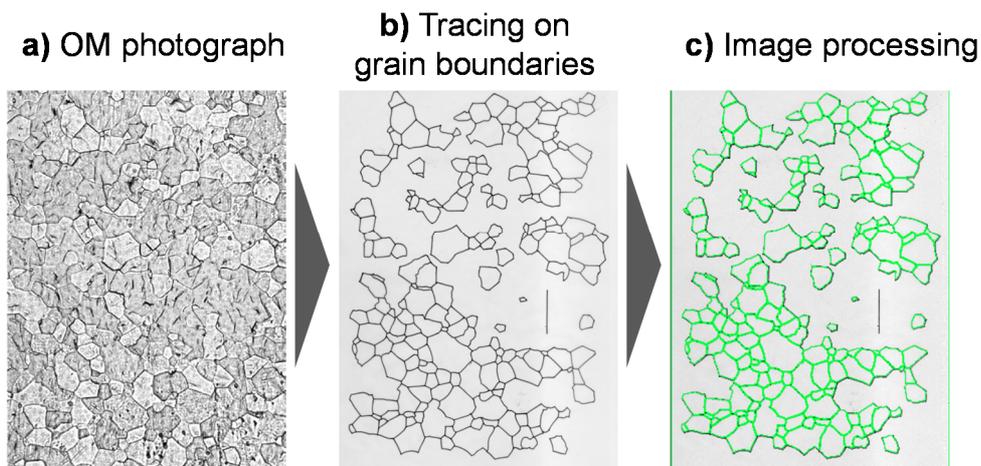


Fig. 2.9 Analysis procedure for measuring grain size of materials by using image processing technique.

2.3.3 SEM-EBSD/OIM解析およびその観察用試料作製方法

チタンは、室温～ α/β 同素変態(β -transus)温度 1158 Kの間で稠密六方(hexagonal close-packed, hcp)構造を有しており、限定されたすべり系においてのみ塑性変形することから、押出加工等の塑性加工に際しては、個々の結晶の変形過程での結晶回転に起因した強い変形集合組織を形成する。そのために、押出加工材の物理的あるいは機械的性質が大きく変化する[21-27]。加えて、本研究で調査対象としているTi-H系材料は、 β 相安定化元素の水素を一定量含んでいるため、比較的低温でも体心立方(body-centered cubic, bcc)構造の β 相が生成し易くなり、相構成に β 相が関与した熱間押出加工となることで、従来とは異なる変形集合組織の形成が予測できる。従って、SEM-EBSD/OIM解析による本試料の集合組織調査は、本研究における最重要課題の一つといえる。なお、電子線後方散乱回折(electron backscatter diffraction, EBSD)パターンを用いたOIM(orientation imaging microscopy)解析では、観察面表層の結晶方位を観測するため、機械研磨により導入される加工層が残存すると、鮮明な像を得ることができない。そのため、SEM-EBSD/OIM観察用試料に対しては、OM/SEM観察用試料と同様の湿式機械研磨による鏡面仕上げを行った後、最終処理として電解研磨を行うことで上記の最表面加工層を除去した。Fig. 2.10に電解研磨法の模式図を示す。電解研磨法では、研磨対象の金属を陽極とし、電解液を介して陰極との間に直流電流を流すことで、陽極表面の金属がイオンとして電解液中に溶け出し、金属イオン層を形成する。通常、研磨対象試料の表面は凹凸性状を有しており、その凸部分は表面を覆う金属イオン層が薄いために選択的に電解研磨が進行し、結果的に平滑で加工層のない研磨面が得られる。電解研磨は、直流電源電圧を20 Vに設定し、スターラーを用いて電解液を攪拌しつつ、試料に応じて90～180 s間の通電処理を施した。その際、参考文献[28]に記載のチタン用電解研磨液(酢酸:過塩素酸 = 95:5)を用いた。通電処理が終了した試料は、電解研磨によって現れた鏡面が電解液によって再腐食されることを防ぐため、直ちに電解液から取り出しアセトン溶液にて洗浄を行った。本

第2章 実験方法

測定に使用したSEM-EBSD/OIMシステムは高速・高感度CCDカメラ(DigiView IV Detector, EDSA-TSL製)によるEBSDパターン検出機構を備えたFE-SEM(JSM-6500F), 使用アプリケーションはTSL OIM Data Collection 5.31(パターンデータ収集用ソフトウェア, TSLソリューションズ製)およびTSL OIM Analysis 5.31(パターンデータ解析用ソフトウェア, TSLソリューションズ製)である. 試料の観察方向をFig. 2.11に示す.

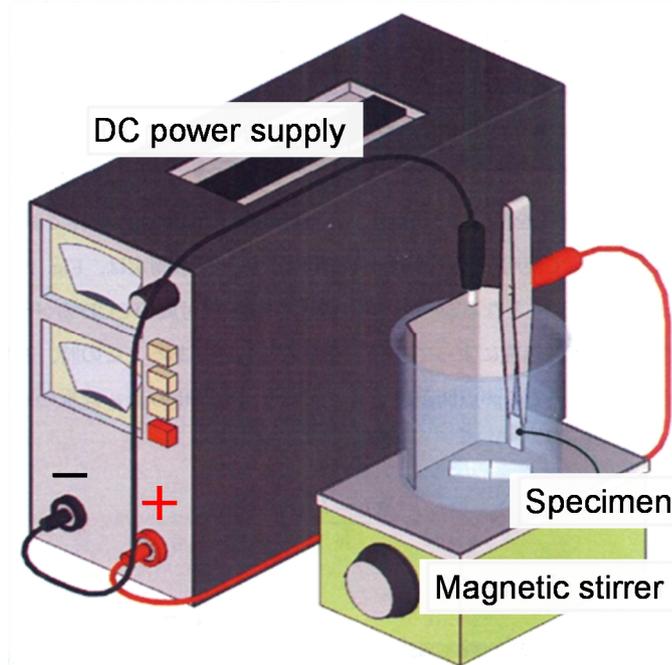


Fig. 2.10 Schematic illustration of electrical polishing treatment to remove work-affected surface layer of buffed specimen.

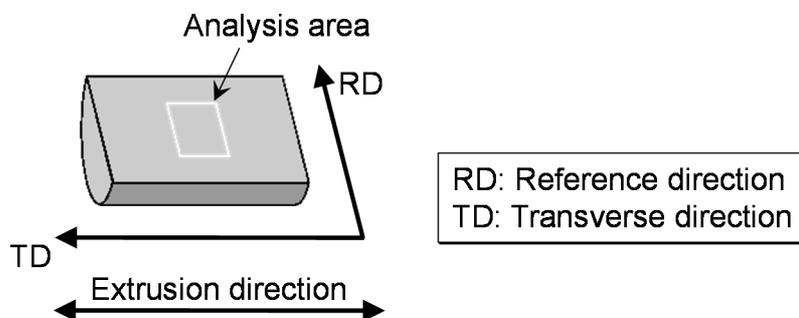


Fig. 2.11 SEM-EBSD/OIM analysis area of extruded materials.

2.3.4 力学特性評価

試料の硬度測定には微小ビッカース硬度計(HMV-2T:島津製作所製)を使用し,試験力1.961 N, 圧子への試験力負荷時間15 sとして,測定点20点の平均を代表値として評価した.

引張試験片は,各押出加工材から3本を基本として採取し,機械加工により作製した.試験片形状はFig. 2.12に示す通り,平行部直径3 mm,平行部長さ20 mmとし,試験機治具への固定方式はねじ式を採用した.引張試験機は,AUTOGRAPH AG-X 50kN(島津製作所製)を用い,室温にて歪速度 5.0×10^{-4} /sで試験を実施し,0.2%耐力(0.2% yield strength, 0.2%YS),最大引張強さ(ultimate tensile strength, UTS)および破断伸び(elongation)を測定した.また,歪測定には,CCDカメラシステムによる非接触測定法を用いた.具体的には, Fig. 2.13に示すように,試験片にマーカとなるシールを貼り付け,引張試験機に付属のCCDカメラによってマーカの位置を判別しており,その画像処理を通じて伸びを測定し,試験片の評点間距離から, $\varepsilon = (l - l_0) / l_0$ (l_0 : initial gauge length, l : gauge length)を用いて歪 ε を算出した.

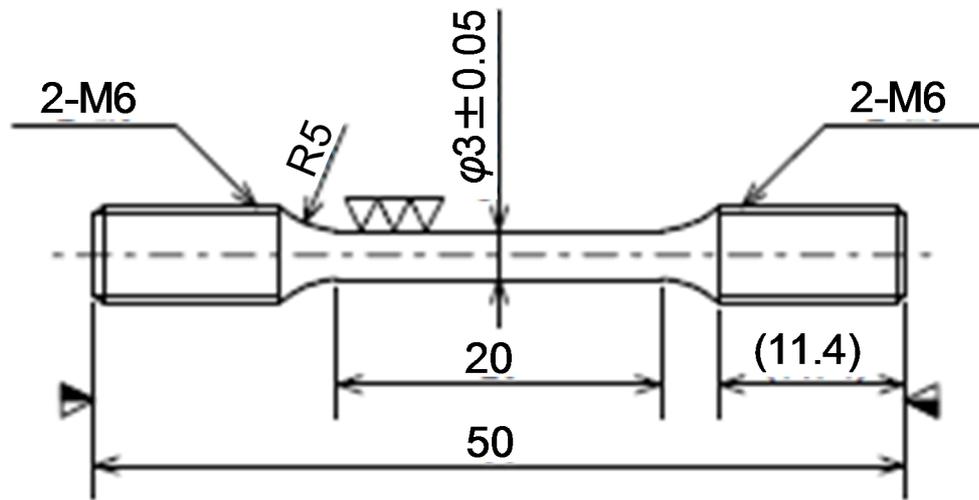


Fig. 2.12 Geometry of tensile test specimen used in this study (in mm).

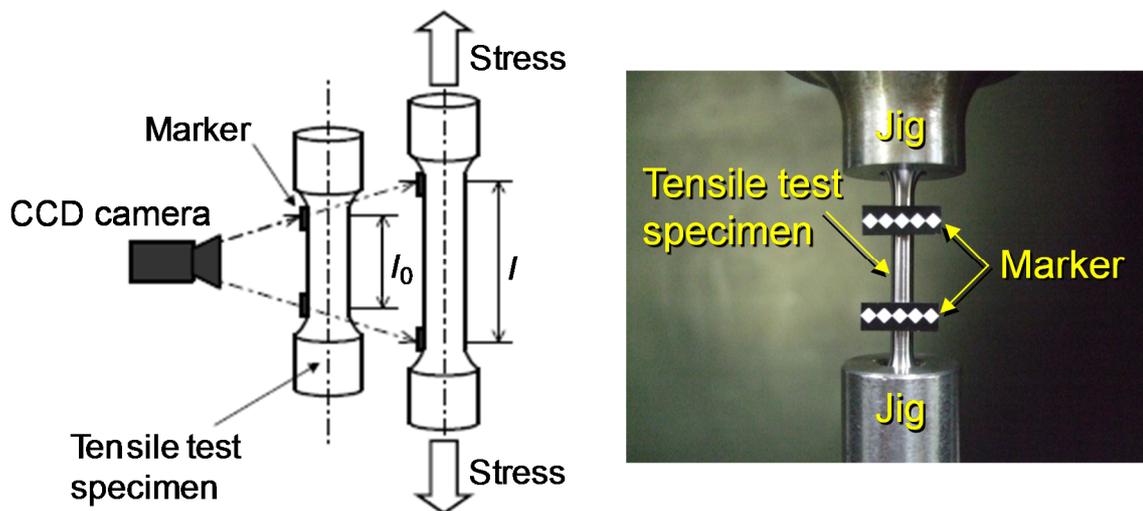


Fig. 2.13 Strain measurement method by using CCD camera system installed in tensile test equipment employed in this study.

第2章 実験方法

作製した材料の疲労強度評価には、回転曲げ疲労試験を用いた。試験片は、Fig. 2.14に示すように切欠きを有するタイプ(切欠き底直径:2.5 mm, 応力集中係数 α :1.02)を採用し、引張試験と同様、押出加工材から機械加工によって採取・作製した後、コレットチャック方式にて試験機に取り付けた。試験は、温度294~301 K, 湿度20~72%の範囲の大気雰囲気下で、4連式片持ち回転曲げ疲労試験機(GIGA QUAD YRB200:山本金属製作所製)を使用し、回転速度3150 rpm, 応力比(stress ratio) $R = -1$ の完全両振り(平均応力が零)条件下にて実施した。なお、 $S-N$ 曲線作成のため、少なくとも6水準以上の負荷応力下において試験を行い、繰返し数 10^7 回をもって疲労限(fatigue limit)とした。

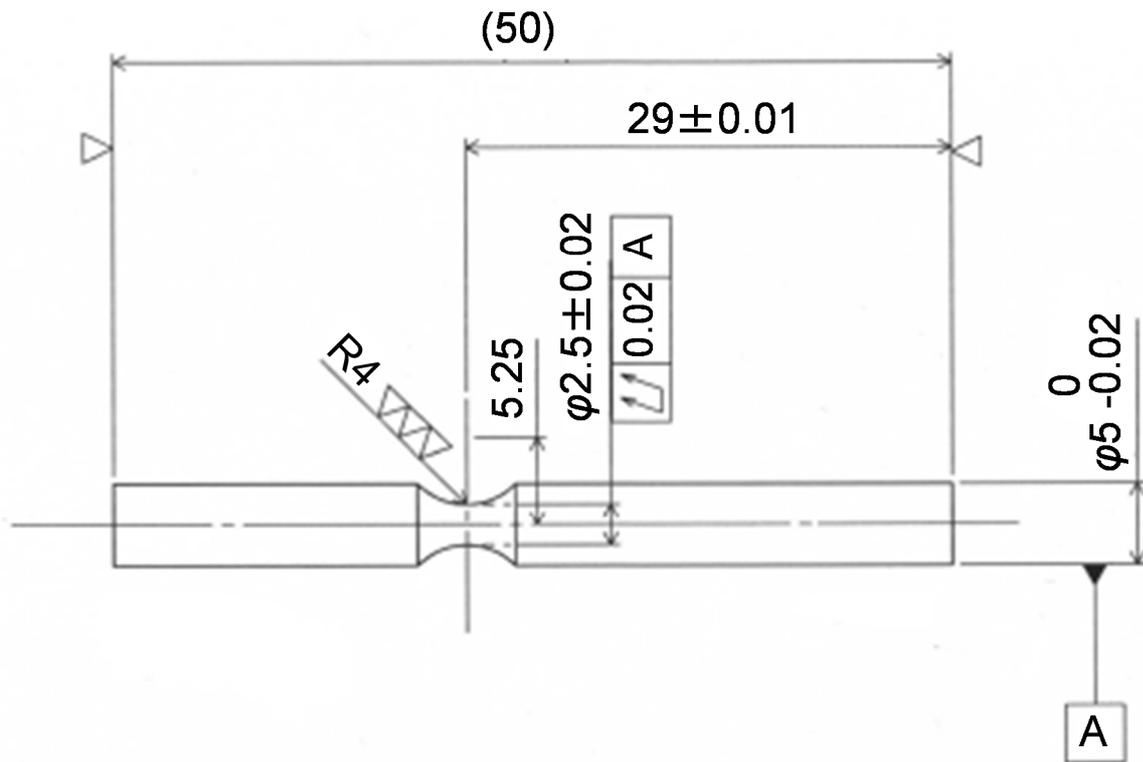


Fig. 2.14 Geometry of fatigue test specimen used in this study (in mm).

参考文献

- 1) 安東知洋, 土山聡宏, 高木節雄: チタンの引張変形挙動および変形組織発達に及ぼす窒素の影響, 日本金属学会誌, 72 (12) (2008) 949-954.
- 2) 日本塑性加工学会: チタンの基礎と加工, コロナ社(2008).
- 3) C. McCracken: Production of Fine Titanium Powders via the Hydride-Dehydride (HDH) Process, *Powder Injection Moulding International*, 2 (2) (2008) 1-3.
- 4) C.R.F. Azevedo, D. Rodrigues, and F.B. Neto: Ti-Al-V Powder Metallurgy (PM) via the Hydrogenation-Dehydrogenation (HDH) Process, *Journal of Alloys and Compounds*, 353 (2003) 217-227.
- 5) TOHOTEC HP: <http://www.tohotec.co.jp/catalog/powder.pdf>, (2013.01.08).
- 6) 大阪チタニウムテクノロジーズ HP: <http://www.osaka-ti.co.jp/product/specList.pdf>, (2013.01.08).
- 7) T. Mimoto, J. Umeda, and K. Kondoh: Titanium Powders via Gas-Solid Direct Reaction Process and Mechanical Properties of Their Extruded Materials, *Materials Transactions*, 56 (8) (2015) 1153-1158.
- 8) 中原健, 中村展之, 後藤秀人, 高木節雄: フェライト系ステンレス鋼圧粉体の窒素吸収に伴う組織変化, 鉄と鋼, 82 (4) (1996) 338-343.
- 9) X. Zheng, H.K. Feichtinger, and M.O. Speidel: Proceedings of the International Conference on High Nitrogen Steels (HNS90) (ed. by G. Stein and H. Witulski), Stahleisen, Dusseldorf (1990).
- 10) H.K. Feichtinger: Proceedings of the Conference on Stainless Steels, ISIJ (1991).
- 11) E.A. Olevsky, S. Kandukuri, and L. Froyen: Consolidation Enhancement in Spark-Plasma Sintering: Impact of High Heating Rates, *Journal of Applied Physics*,

第 2 章 実験方法

- 102 (2007) 114913.
- 12) M. Omori: Sintering, Consolidation, Reaction and Crystal Growth by the Spark Plasma System (SPS), *Materials Science and Engineering: A*, 287 (2000) 183-188.
- 13) Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi: The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 763-777.
- 14) R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao: Consolidation/Synthesis of Materials by Electric Current Activated/Assisted Sintering, *Materials Science and Engineering: R*, 63 (2009) 127-287.
- 15) S. Grasso, Y. Sakka, and G. Maizza: Electric Current Activated/Assisted Sintering (ECAS): A Review of Patents 1906-2008, *Science and Technology of Advanced Materials*, 10 (2009) 053001.
- 16) K. Kondoh, T. Threrujirapapong, H. Imai, J. Umeda, and B. Fugetsu: Characteristics of Powder Metallurgy Pure Titanium Matrix Composite Reinforced with Multi-Wall Carbon Nanotubes, *Composites Science and Technology*, 69 (2009) 1077-1081.
- 17) C. Arvieu, J.P. Manaud, and J.M. Quenisset: Interaction between Titanium and Carbon at Moderate Temperatures, *Journal of Alloys and Compounds*, 368 (2004) 116-122.
- 18) 日本機械学会： 機械実用便覧 改訂第 6 版, 日本機械学会 (1990).
- 19) 朝倉健太郎, 中村新一, 小倉一道： 材料解析研究者・顕微鏡研究者のためのマクロ観察と新型顕微技法 Q&A, アグネ承風社 (2010).
- 20) G. Petzow： 組織学とエッチングマニュアル, 日刊工業新聞社 (1997).
- 21) 長嶋晋一： 集合組織, 丸善 (1984).

第 2 章 実験方法

- 22) U.F. Kocks, C.N. Tomé, and H.-R. Wenk: *Texture and Anisotropy*, Cambridge University Press (2000).
- 23) C. Leyens and M. Peters: *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley (2006).
- 24) Y.N. Wang and J.C. Huang: Texture Analysis in Hexagonal Materials, *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003) 11-26.
- 25) M.R. Bache and W.J. Evans: Impact of Texture on Mechanical Properties in an Advanced Titanium Alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 319-321 (2001) 409-414.
- 26) M.E. Nixon, O. Cazacu, and R.A. Lebensohn: Anisotropic Response of High-Purity α -Titanium: Experimental Characterization and Constitutive Modeling, *International Journal of Plasticity*, 26 (2010) 516-532.
- 27) T. Mimoto, N. Nakanishi, J. Umeda, and K. Kondoh: Mechanical Properties and Strengthening Mechanism of Pure Ti Powder Composite Material Reinforced with Carbon Nano Particles, *Transactions of JWRI*, 40 (2) (2011) 63-68.
- 28) 日本金属学会: 材料開発のための顕微鏡法と応用写真集, 日本金属学会(2006).

第 2 章 実験方法

第3章 特異な組織構造形成による Ti-H 押出加工材の高強度・高延性化とその機構解明

3.1 緒 言

チタン材料を強化するため、加工熱処理等によって所望の相および微細組織を形成する手法は、既存の汎用合金において広く用いられているが、その自在な組織構造制御を可能としているのが合金に添加される β 相安定化元素であり、例えばTi-6Al-4V合金においてはバナジウム(V)がその役割を担っている[1]。このようなチタンの β 相安定化元素には、先のバナジウムも含めてニオブ(Nb)やモリブデン(Mo)といった稀少かつ高価なレアメタル元素が多い。レアメタルの産出地域は特定の国に偏っているため、その供給は中国をはじめとした海外の産出国からの輸入に頼らざるを得ず、持続的かつ安定的な供給に対して潜在的な不安がある[2]。ゆえに、我が国の国家指針である元素戦略の観点から、供給不安がなく安価なユビキタス元素によってその機能を代替する新規材料設計が強く求められている[3]。そのような背景を踏まえた上で、代替元素の候補の一つとして提案できるのが、ユビキタス軽元素の中で唯一チタンの β 相安定化作用を有する水素(H)である。一般に、水素は α -Ti相への固溶限が約0.002 mass%以下と極めて小さいため、チタンに添加すると水素化物が形成され脆化を引き起こすことが知られている[4-6]。他方、近年では水素を有効活用することで、チタン粉末成形体の焼結反応促進や結晶粒微細化といった新たな組織制御の可能性も示唆されている[7-12]。また、チタンへの水素添加を前提とすることで、純チタン粉末と比較して30%以上安価な水素化チタン(TiH_2)粉末を出発原料として利用できることから、水素の添加は原料粉末の低コスト化に対しても有効な指針であるといえる。さらに、出発原料を TiH_2 粉末とした場合、粉末の脱水素化同時焼結処理条件の変更によって、組織制御因子である水素含有量を容易かつ自在に調整可能なことから、例えば結晶粒径が大きく異なるチタン材料を同一の原料粉末およびプロセスか

ら作製することなどが期待できる。具体的には、脱水素化同時焼結処理条件を制御して水素を残留させた TiH_2 粉末焼結体に熱間押出加工を施すことで、一定量の β 相生成を利用したチタン結晶粒の微細化を試みる[13]。また、 β 単相域から押出加工を施すことで、一般的な押出加工材に見られる $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織とは異なり、 $\langle 0001 \rangle$ 集合組織の形成が予測できる[14-16]。 $\langle 0001 \rangle$ 集合組織は、六方晶格子特有の原子配列異方性に起因して高弾性特性(高ヤング率)および高耐力(高 0.2%YS)の発現が期待される特異な集合組織である[17-19]。一方で、この $\langle 0001 \rangle$ 集合組織は引張荷重の負荷によって変形双晶を生じ易いことでも知られており[20]、これに伴う変形集中さらには延性低下を回避するため、材料中に析出する水素化物相(TiH_x)を利用した変形双晶の局所的発生ならびに粗大化の抑制を試みる。このように、従来は水素脆化を引き起こすネガティブ要因とされてきた水素化物相を、逆にチタンの高延性化に用いた研究例は過去に類を見ず、本研究によって全く新しい材料設計に基づく特異な組織構造創製の可能性が提起されたといえる。

以上の新規材料設計およびその原理を踏まえ、本章では、 TiH_2 粉末を出発原料として直接利用することで水素を導入した高強度・高延性・高弾性純チタン材の創製、およびその組織構造解析と力学特性調査を通じて、チタンの高機能化に寄与する水素の元素機能を解明することを目的とした。また、水素がチタンの相変態挙動を支配する β 相安定化元素であることを利用して、熱間加工工程におけるインプロセスでの結晶粒微細化や結晶配向性制御を提案し、実際の材料作製工程におけるその運用方法を構築すると同時に、それらの組織構造変化を引き起こすメカニズムを明らかにする。

まずは、粉末冶金原料としての TiH_2 粉末の適用可能性を検証し、次工程の熱間押出加工に供する粉末焼結体を作製すべく、同粉末の熱的性質(脱水素反応)および圧粉焼結工程に際しての圧密化挙動について調査を行う。次に、 TiH_2 粉末焼結体から作製した押出加工材における特異組織形成メカニズムを、水素含有量とチタンの相変態挙動に着目することで体系的に理

解し、その組織構造変化が押出加工材の力学特性に及ぼす影響を定量的に明らかにする。これらの結果に基づき、目的とする純チタン材の創製と同時に、ユビキタス軽元素の水素を活用したインプロセス組織構造制御法の構築を目指す。

3.2 圧粉焼結処理による TiH_2 粉末の圧密化および脱水素挙動の解明

3.2.1 TiH_2 粉末の熱分解による脱水素挙動

TiH_2 粉末を直接原料化し、粉末冶金プロセスによって純チタン材を作製するためには、材料作製工程中の加熱(焼結)処理によって同原料粉末の脱水素化が可能であり、かつ処理温度等のパラメータによって簡便にその残留水素濃度を制御する必要がある。そこで、本項では TiH_2 粉末直接原料化の可能性を検証し、実際の製造工程における脱水素化同時焼結処理条件を決定すべく、示差熱・熱重量分析(TG-DTA)装置による TiH_2 原料粉末の熱的挙動解析、ならびに処理条件の実験的検証としてXRDによる脱水素処理粉末の構成相分析を実施した。

まず、標準試料 Al_2O_3 、昇温速度 20 K/min、最高温度 1273 K として Ar 雰囲気下で行った TiH_2 粉末および比較用純チタン粉末(TC-450:トーホーテック製)の TG-DTA 結果を Fig. 3.1 に示す。 TiH_2 粉末の熱量変化 ΔDTA に注目すると、773 K および 873 K の鋭い吸熱ピークに加えて、1173 K 付近にも小さな吸熱ピークが確認された。このうち、後者に関しては、比較用に測定した純チタン粉末の ΔDTA にも同様の吸熱ピークが存在することから、昇温に伴うチタンの $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態に起因した吸熱反応であると判断でき、一般に知られている α/β 同素変態(β -transus)温度 1158 K とほぼ一致していることがわかる[3,21,22]。他方、前者の2つの吸熱ピークは、重量変化 TGA が示すように TiH_2 粉末の重量減少と対応しており、その減少率(約 3 mass%)が TiH_2 粉末の水素含有量(3.5~4 mass%程度)に概ね等しいことから[23,24]、 TiH_2 の脱水素反応であると考えられる。ここで、熱力学データによれば、 TiH_2 は 1047 K で標準

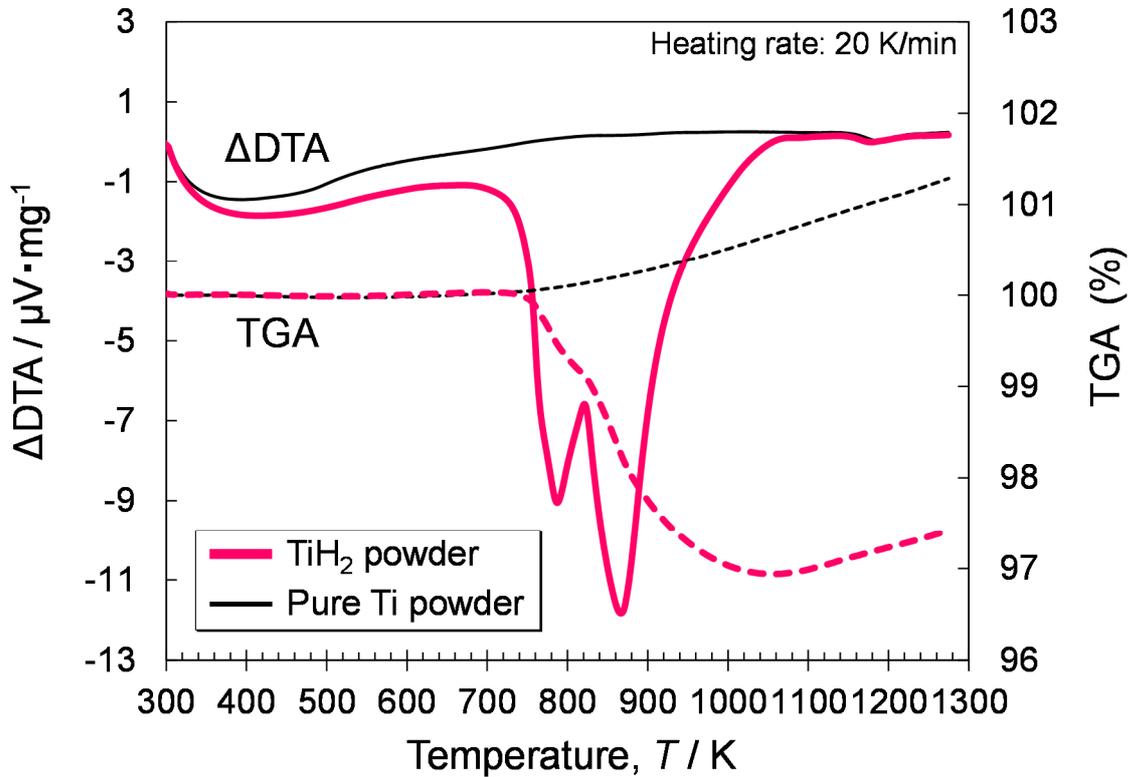
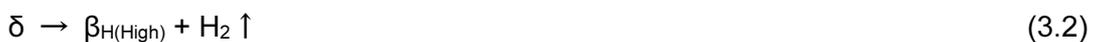


Fig. 3.1 Thermo gravimetric and differential thermo analyzing (TG-DTA) profiles for TiH_2 and pure Ti powders as a function of temperature, measured in Ar gas atmosphere under heating rate of 20 K/min.

自由エネルギー変化が零, すなわち本温度以上ではチタンと水素の単体に分離して存在するとされている[25]. これは ΔDTA において前者の 2 つの鋭い吸熱反応が完全に終了する温度 (約 1073 K) とほぼ一致しており, これらの吸熱ピークが TiH_2 の脱水素反応を示すことを裏付けている. このように複数段階を経る TiH_2 の熱分解による脱水素反応は既往研究にも見ることができ, 純チタンまでの反応は以下の 4 段階で進行することが報告されている[26-29].





ここに、 $\text{TiH}_X(\delta)$ は $X = 1.5 \sim 2$ という広い不定比組成範囲を有する δ チタン水素化物 ($\delta\text{-TiH}_X$) [30], $\text{H}_2 \uparrow$ は水素ガスの脱離, $\beta_{\text{H(High)}}$ は高濃度の水素を固溶した β チタン, $\beta_{\text{H(Low)}}$ は低濃度の水素を固溶した β チタン, α_{H} は微量の水素を固溶した α チタンをそれぞれ意味する. なお, 脱水素反応終了後の TGA に見られる重量増加は, 使用した TG-DTA 装置の雰囲気制御の不完全性から生じたチタン粉末の酸化現象に起因するものと考えられる[26]. 以上より, TiH_2 粉末中の水素は, 触媒等の特殊な手法を用いることなく, Ar 雰囲気下での加熱処理によって比較的容易に除去(脱水素化)できることが明らかとなった. またこの結果は, 粉末冶金プロセスにおける TiH_2 粉末の直接原料化の可能性を強く示唆している.

次に, 実工程における具体的な脱水素化同時焼結処理条件を決定するため, 上述の調査結果を踏まえた加熱による脱水素処理の実証実験を行った. 横型雰囲気管状炉を用いて, 温度 823~973 K, 保持時間 1.8 ks, 雰囲気 Ar ガスフローの条件下で脱水素処理を施した TiH_2 粉末の X 線回折結果を Fig. 3.2 に示す. 41° および 59° 付近の $\delta\text{-TiH}_X$ の回折ピーク(▲)に注目すると, 処理温度の上昇とともにピーク強度が著しく減少しており, 一方で α チタンを示す回折ピーク(□)の強度比およびプロファイル形状は, 比較用の純チタン粉末に漸近していることがわかる. これは, 実工程への展開を見据えた本処理によっても, 式(3.1)~(3.4)に基づく TiH_2 粉末の熱分解および脱水素反応が生じて試料の組成が純チタンに近付いていることを意味しており, 処理温度を上昇させることでより効率的に脱水素反応が進行する傾向は, 前述した熱力学的知見や既往研究報告[31]とも一致する. しかしながら, 973 K の脱水素処理を施した粉末においても, 水素化物相の回折ピークが小さいながら明瞭に確認できることから, 純チタン粉末と比較すると, 本粉末には依然として多量の水素が残留していると推察される. 加えて, 実際の材料作製工程では評価に十分な長さを有する押出加工材を得るべく, 本実験よりも多量の

TiH₂ 粉末を一度に処理する必要があることから、本研究では以降の工程に用いる脱水素化同時焼結処理温度を、973 K よりも高温側の 1073 K 以上と設定した。

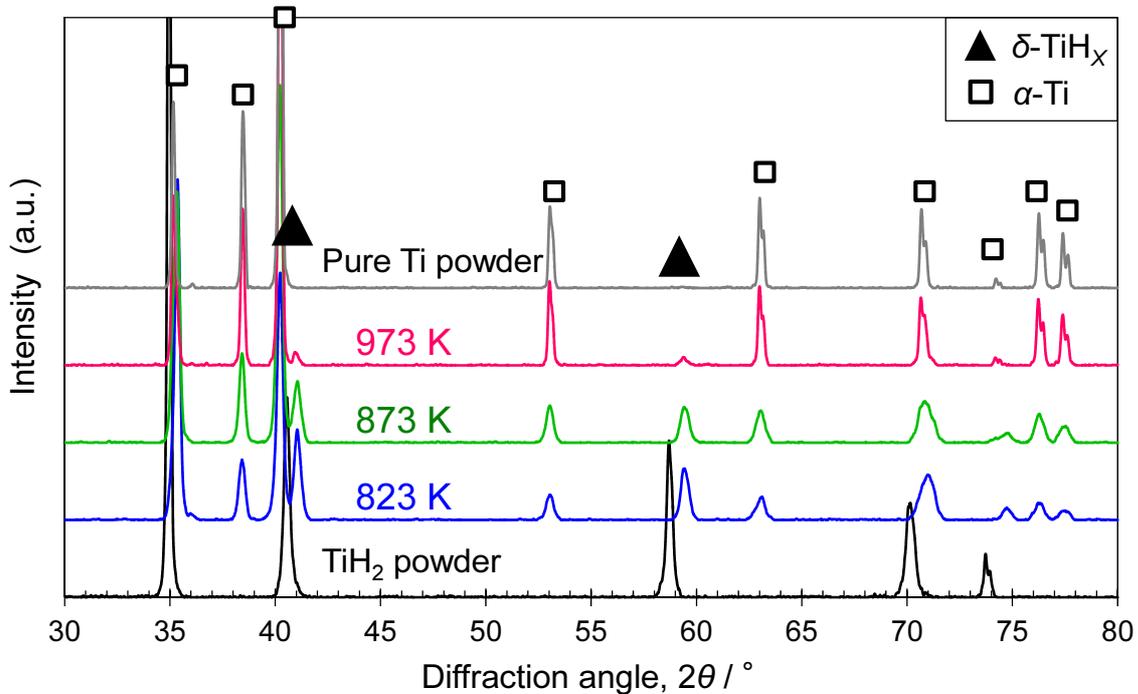


Fig. 3.2 XRD profiles of TiH₂ powders heat-treated at 823~973 K for 1.8 ks under Ar gas flow, as-received TiH₂ powder and pure Ti powder as references.

3.2.2 圧粉成形加工による TiH₂ 粉末の圧密化と焼結固化挙動

前項に引き続き、TiH₂ 粉末直接原料化の可能性を検証すべく、本項では TiH₂ 粉末の圧粉成形加工による圧密化挙動、および脱水素化同時焼結処理による焼結固化挙動に加えて、TiH₂ 粉末焼結体における粉末間結合強度に関して調査を実施し、次工程の熱間押出加工に供する TiH₂ 粉末圧粉焼結体の作製条件について検討を行った。

TiH₂ 粉末および比較用の純チタン粉末に関して、600 MPa の圧粉によって作製した圧粉体 (green compact)、およびそれらに対し温度: $T_{\text{sin}} = 1073 \sim 1273$ K、保持時間 10.8 ks、雰囲気

Ar ガスフローの条件下で脱水素化同時焼結処理を施した圧粉焼結体の相対密度 (relative density) を Fig. 3.3 に示す。まず、圧粉体について、TiH₂ 粉末と純チタン粉末のいずれを原料粉末とした場合でも、それらの間に顕著な差異は認められず、相対密度は両者ともほぼ同等の約 85% (TiH₂ 粉末: 84.7%, 純チタン粉末: 85.4%) となった。しかしながら、Fig. 3.4 に示した両圧粉体の内部組織観察結果に見るように、その緻密化機構は全く異なっており、TiH₂ 粉末 (a) は脆性であることから粒子の破碎と再配列によって、他方、純チタン粉末 (b) は延性に富むことから塑性変形によってそれぞれ緻密化されていることがわかる [8, 32, 33]。次に、圧粉焼結体に注目すると、1073 K で脱水素化同時焼結処理を施した TiH₂ 粉末圧粉焼結体 (H-1073 焼結体) の相対密度が、同条件で処理を施した純チタン粉末圧粉焼結体 (P-1073 焼結体) よりも増加している。これは、原料粉末による焼結時の相 (phase) の違いに起因していると考えられる。すなわち、純チタン粉末では、 α/β 同素変態温度が 1158 K であることから、焼結 (1073 K) 時の相は α 相のみであるのに対し、TiH₂ 粉末では、含まれる水素が β 相安定化元素であり α/β 同素変態温度を低下させることから、脱水素化同時焼結過程において β 相を経由することが知られている [26, 27, 32]。その際、固相焼結現象を支配するチタン (β 相) の自己拡散係数は α 相の場合と比較して 2 桁程度大きくなることから [15]、TiH₂ 粉末圧粉体ではより迅速に焼結反応が進行したものと理解できる。一方、1173 K および 1273 K での脱水素化同時焼結処理においては、いずれの原料粉末であっても β 相領域で焼結反応が進行するため、TiH₂ 粉末と純チタン粉末の間に相対密度の顕著な差異は認められなかった。なお、TiH₂ 粉末を原料として得られた最高密度は H-1273 焼結体の相対密度 96.0% であり、本焼結体は、比較用の P-1273 焼結体 (相対密度: 96.7%) および放電プラズマ焼結 (spark plasma sintering, SPS) 法 [34-36] を用いて作製した純チタン粉末焼結体 (相対密度: 97.6%) に比肩する高い相対密度を示した。

上記実験より得られた H-1273 焼結体および P-1273 焼結体の粉末間結合強度を評価すべく、これらの焼結体から引張試験片を直接切り出して実施した引張試験の結果を Fig. 3.5(a) に、

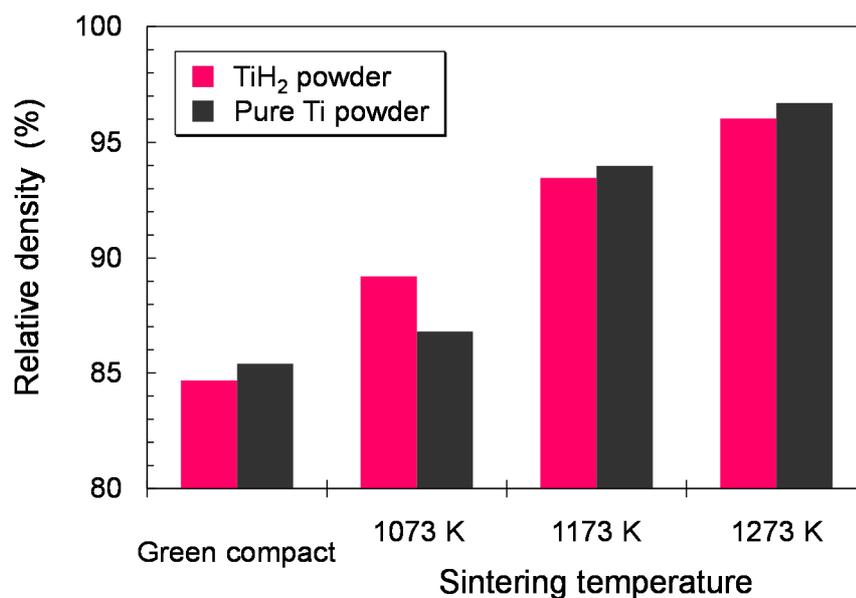


Fig. 3.3 Relative densities of TiH₂ and pure Ti green compacts by applying 600 MPa at room temperature and their sintered billets via heat treatment at 1073~1273 K for 10.8 ks under Ar gas flow.

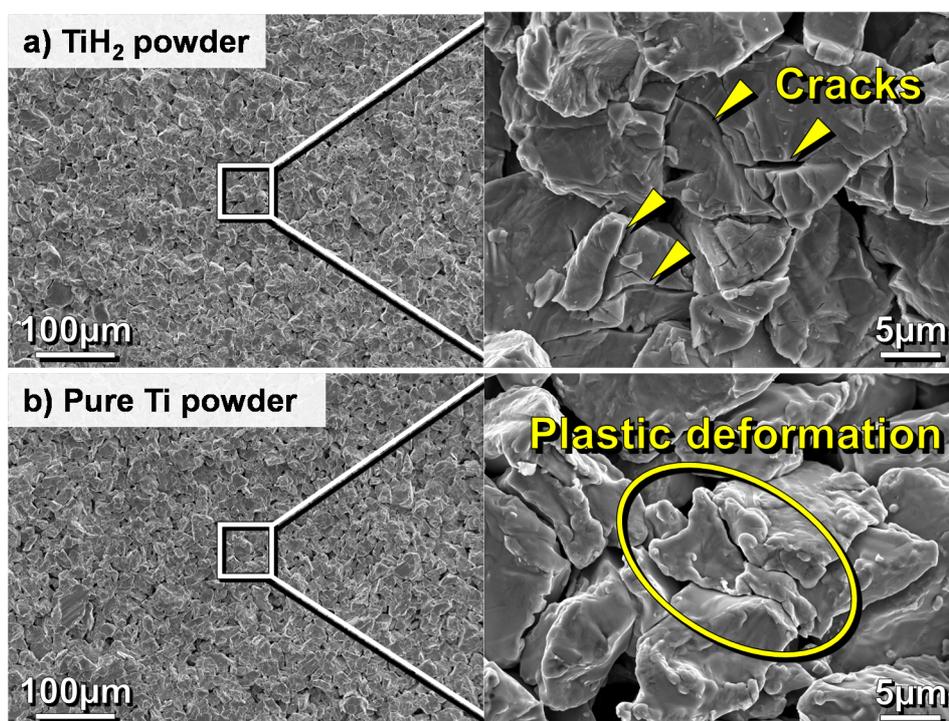


Fig. 3.4 SEM observation on powder particles of TiH₂ (a) and pure Ti (b) green compacts by applying 600 MPa at room temperature.

両試験片の破断面観察結果を Fig. 3.5(b-1, 2)にそれぞれ示す. いずれの焼結体においても, 応力-ひずみ曲線(stress-strain curve)は一般的な緻密純チタン材と同様の挙動を示し, 粉末間結合強度の観点から特に注目すべき破断伸び(elongation)も 25%前後とほぼ同等かつ十分な値となった[37]. また, 破断面観察においては, 両者とも延性破壊を示すディンプル破面を呈しており[38], 上述の応力-ひずみ曲線の挙動と対応して, 引張試験時の応力伝達に耐え得る十分な強度を有する粉末間結合を形成していることが明らかとなった. 以上の結果から, H-1273 焼結体は高い相対密度と十分な粉末間結合強度を有しており, 本項で行った脱水素化同時焼結処理によって, 次工程の熱間押出加工に供する健全な TiH_2 粉末圧粉焼結体の作製条件を確立した.

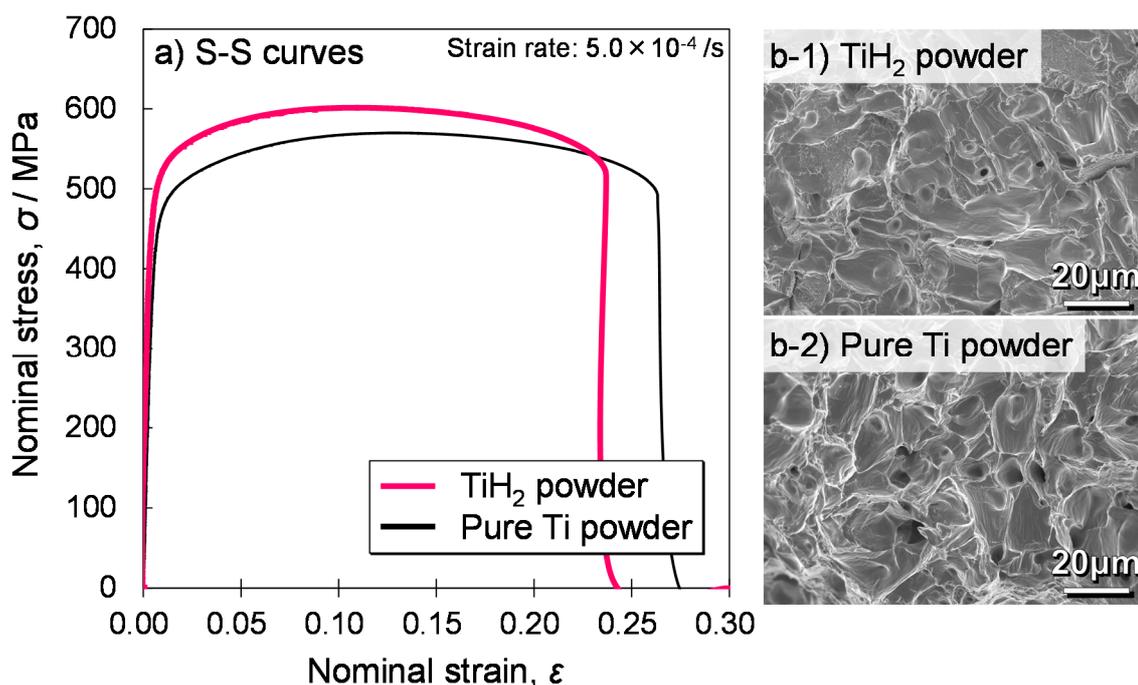


Fig. 3.5 Stress-strain (S-S) curves (a) of TiH_2 and pure Ti sintered specimens via heat treatment at 1273 K for 10.8 ks under Ar gas flow after powder compaction, evaluated at ambient temperature under strain rate of 5.0×10^{-4} /s, and SEM observation (b) on fractured surfaces of them after tensile testing.

3.3 水素を含有した押出加工材における特異な組織構造形成と

その機構解明

3.3.1 水素含有量変化による特異な組織構造の形成

前節で実施した TiH_2 粉末に対する熱的挙動解析および脱水素化同時焼結処理実験の結果、温度 1273 K、保持時間 1.8 ks の脱水素化同時焼結処理によって、比較材である純チタン粉末圧粉焼結体(相対密度:96.7%)と同等の相対密度 96.0%および十分な粉末間結合強度を有する、熱間押出加工用の TiH_2 粉末圧粉焼結体(H-1273 焼結体)が得られた。本節では、これに完全緻密化のための熱間押出加工(1073 K)を適用する。また、水素の β 相安定化作用に由来する相構造制御機能は、熱間加工プロセスと組み合わせることでチタンの相変態・インプロセス組織構造制御を可能とすることから、水素含有量の高い TiH_2 粉末圧粉焼結体(H-1073 焼結体, H-1173 焼結体)に対しては集合組織形成を伴う熱間加工を施すことで、新規な高次機能を有する特異組織構造の形成が期待できる。そこで、チタンの組織構造に及ぼす水素の影響を解明すべく、比較的多量の水素が残留していると考えられる H-1173 および-1073 焼結体にも同様の熱間押出加工を適用し、得られた押出加工材の組織構造解析ならびにその形成機構に関する調査を実施した。

まず、H-973~1323 焼結押出加工材(TiH_2 粉末ベース 973~1323 K 焼結 1073 K 押出加工材)に含まれる水素、酸素および窒素含有量の定量分析結果を Fig. 3.6 に示す。酸素含有量は 0.31~0.36 mass%であり、脱水素化同時焼結処理温度によらずおよそ一定値を示した。一方、水素含有量は処理温度の上昇とともに著しく減少しており、H-973 焼結押出加工材(0.47 mass%)と比較すると、H-1323 焼結押出加工材(0.025 mass%)では約 1/20 となった。これは、比較用の P-1273 焼結押出加工材(純チタン粉末ベース 1273 K 焼結 1073 K 押出加工材)の作製に使用した純チタン原料粉末の水素含有量(約 0.04 mass%)とほぼ同レベルであり、高温での処理によって、 TiH_2 の脱水素反応が効果的に進行していることがわかる[31]。なお、

P-1273 焼結押出加工材は、水素含有量および酸素含有量とも TiH₂ 粉末ベースの試料より低レベル(水素:0.021 mass%, 酸素:0.26 mass%)であったが、これは上述した原料粉末の違いに起因すると考えられ、特に水素含有量に関しては、予め脱水素処理された純チタン粉末を出発原料としてそこからさらに脱水素化同時焼結処理(温度:1273 K, 保持時間:1.8 ks)を施すことで、より一層脱水素反応が進行したものと推察される。最後に、窒素含有量は 0.015~0.068 mass%であり、処理温度の上昇とともに僅かに減少傾向を示したが、これは熱間押出加工に供する焼結ビレットの密度が上昇することで押出加工前の予備加熱工程で発生していた不純物ガス(大気)元素の侵入が抑制されたためと考えられる。

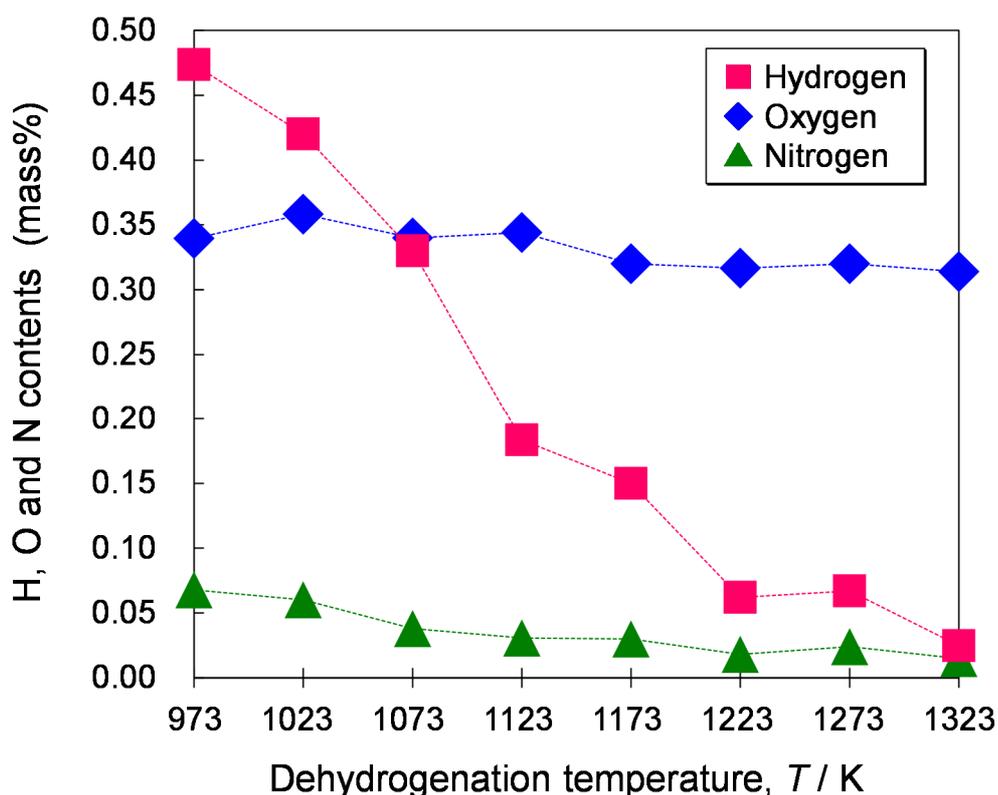


Fig. 3.6 Chemical composition analysis on extruded TiH₂ powder materials via sintering at 973~1323 K for 10.8 ks under Ar gas flow, by elemental combustion determinator. All specimens were extruded at 1073 K after sintering.

次に、光学顕微鏡による各押出加工材の組織観察結果を Fig. 3.7 に示す(以降、光学顕微鏡により観察した金属組織を光学組織と記す)。水素含有量の減少に伴って、光学組織は次のようにおよそ連続的に変化した。

(a)(b)粗大な針状粒組織 → (c)微細な針状粒組織 →

(e)微細な等軸粒組織 → (g)(h)粗大な等軸粒組織

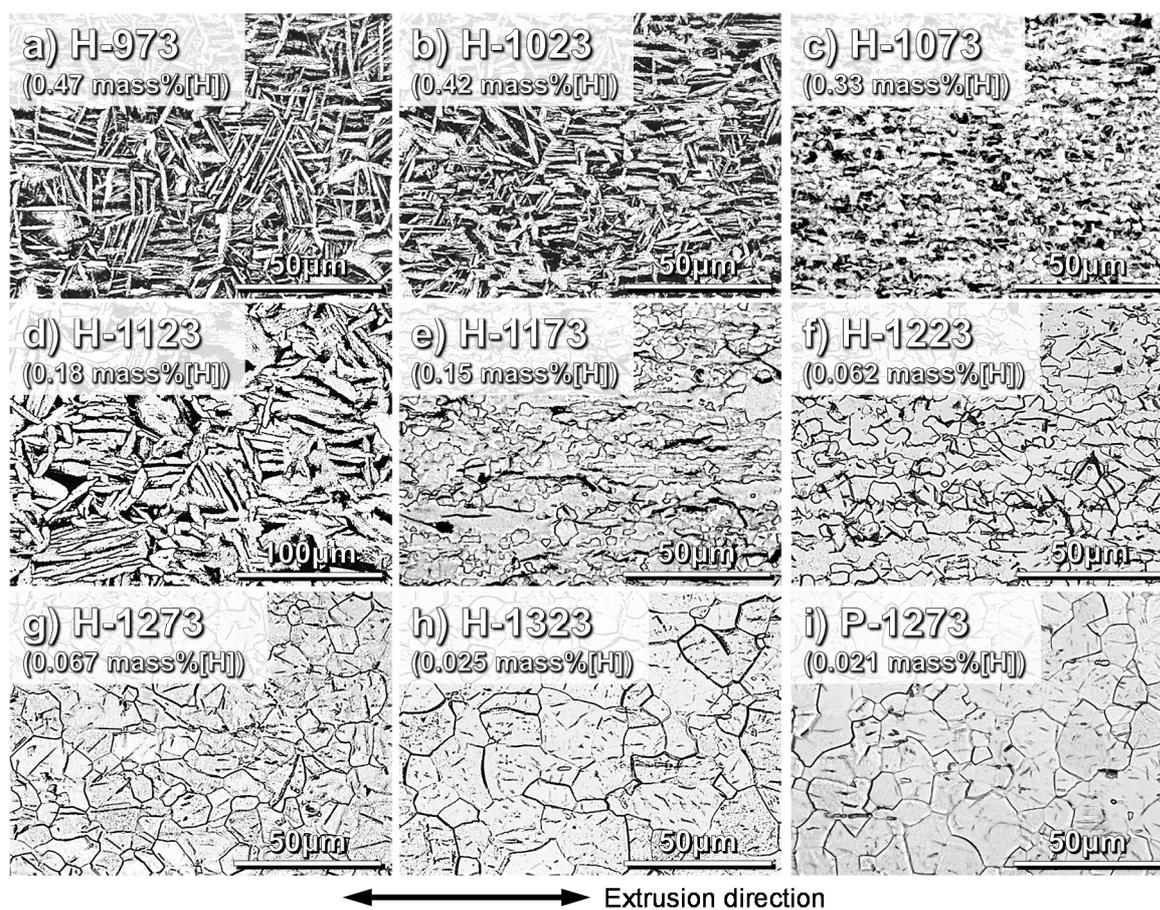


Fig. 3.7 Optical microstructures of extruded TiH_2 powder materials via sintering at 973~1323 K for 10.8 ks under Ar gas flow (a)~(h) and extruded pure Ti powder material via sintering at 1273 K for 10.8 ks under Ar gas flow (i) as reference. All specimens were extruded at 1073 K after sintering.

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起因している。水素含有量の高い試料(a)~(c)に観察された針状粒組織は β 相単相域から $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態を経ることで形成され、さらに水素含有量が高い程、 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試料(a)(b)において粗大な針状粒組織が形成されたものと理解できる。次に、後にも述べるが、 $\alpha + \beta$ 共存域からの押出加工を経た試料(e)においては、押出加工時に共存する 2 つの相がそれぞれ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される。最後に、水素含有量が低く α 相単相域からの押出加工を経た試料(g)(h)においては、 TiH_2 粉末圧粉体の脱水素化同時焼結処理時に粗大化した組織を引き継ぐことで、押出加工材においても粗大な等軸粒組織が形成されたと考えられる。また、もう一つの特徴的な変化として、水素含有量の減少とともに光学組織中に見られる黒色化合物の量が減少し、H-1273(g)および-1323(h)焼結押出加工材においては、比較用の純チタン粉末押出加工材(P-1273 焼結押出加工材(i))とほぼ同量の針状黒色化合物が観察された。このような光学組織変化をさらに詳細に捉えるべく、以下では代表的な H-1073/1173/1273 焼結押出加工材を対象を絞って議論を進めていくこととする。まず、H-1273 焼結押出加工材(g)と P-1273 焼結押出加工材(i)を比較すると、いずれも微量の黒色針状化合物を含んだ、結晶粒径 7 μm 程度の等軸粒組織を呈しており、両者の間に光学組織上の顕著な差異は認められなかった。これは、前述した水素含有量の観点からも妥当な結果であり、 TiH_2 粉末を直接原料とした場合であっても、圧粉、脱水素化同時焼結処理に加えて熱間押出加工を施すことで、一般的な純チタン粉末押出加工材(P-1273 焼結押出加工材)と同等の光学組織が得られることが明らかとなった。他方、H-1073(c)および-1173(e)焼結押出加工材に注目すると、脱水素化同時焼結処理温度の低下、すなわち試料中の水素濃度の上昇に伴って結晶粒径が著しく減少しており、H-1273 焼結押出加工材と比較すると 56~75%の結晶粒微細化を生じた結果、両者とも 2~3 μm 程度の結晶粒から成る微細組織を呈した(ここ

で、H-1173 および-1073 焼結押出加工材に関しては、光学顕微鏡写真による結晶粒径の測定が困難であったため、SEM-EBSD/OIM 解析によって結晶粒径を算出した。また、組織中に見られた黑色化合物の量も増大し、H-1073 焼結押出加工材においてはそれが均一かつ微細に分散した二相組織を呈した。

そこで、この黑色化合物を同定すべく、X 線回折による相構造解析を実施した。TiH₂ 原料粉末および H-973~1323/P-1273 焼結押出加工材に対する広範囲スキャン結果を Fig. 3.8(a) に、H-1073/1173/1273/P-1273 焼結押出加工材に対する詳細スキャン結果を Fig. 3.8(b)にそれぞれ示す。まず Fig. 3.8(a)において、H-973~1073 焼結押出加工材では、比較的大きな回折強度を示す特徴的なピークが 35°付近と 63°付近に確認された。これらのピークは、 α チタンの柱面 $\{10\bar{1}0\}$ と $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 面をそれぞれ示しており、強い底面 $\{0001\}$ 配向を有する P-1273 焼結押出加工材と比較すると、H-973~1073 焼結押出加工材は一般的な純チタン押出加工材とは異なる集合組織を有することが示唆された。また、詳細は後述するが、これらの試料には 41°付近にチタン水素化物 (δ -TiH_x) を示すピークも検出されている。ここで、柱面 $\{10\bar{1}0\}$ と底面 $\{0001\}$ を示すピークの回折強度比に着目すると、H-973~1073 焼結押出加工材においては柱面 $\{10\bar{1}0\}$ を示すピークが最大強度となっているが、その大小関係は H-1123 焼結押出加工材で逆転しており、H-1173~1323 焼結押出加工材では底面 $\{0001\}$ を示すピークが最大強度となって P-1273 焼結押出加工材とほぼ等しい回折パターンが観察された。すなわち、H-1173~1323 焼結押出加工材は、一般的な純チタン押出加工材と同じ強く底面 $\{0001\}$ 配向した集合組織を有すると考えられる。次に Fig. 3.8(b)において、H-1073 焼結押出加工材の回折パターンに注目すると、この試料にのみ 41°付近のピーク(▲)が存在することから、先の黑色化合物は水素含有量の増加によって析出したチタン水素化物 δ -TiH_x であると判断できる。なお、観察面に占める化合物の面積率が小さかったことから、明瞭なピークとしては確認できなかったものの、組織観察結果における水素含有量と化合物量の相関および状態図との対応から、他

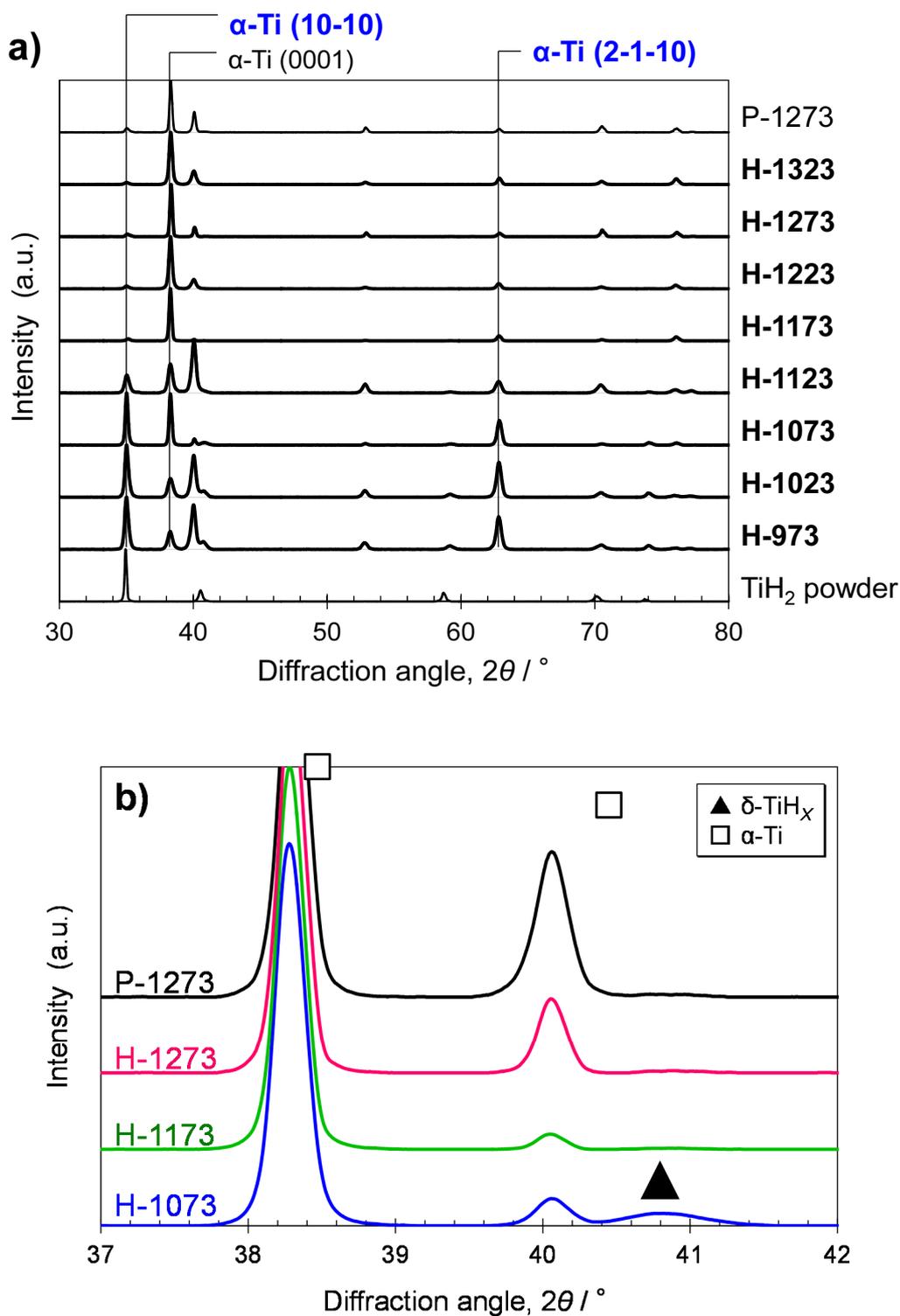


Fig. 3.8 XRD profiles of extruded TiH₂ powder materials via sintering at 973~1323 K for 10.8 ks under Ar gas flow and extruded pure Ti powder material via sintering at 1273 K for 10.8 ks under Ar gas flow (P-1273) as reference. All specimens were extruded at 1073 K after sintering. (a) and (b) are wide and narrow scan results, respectively.

の3試料の組織中に見られた(針状)黒色化合物も同様のチタン水素化物 δ -TiH_x であると考えられる[39,40]. 他方, P-1273 焼結押出加工材を基準として, H系焼結押出加工材の各回折パターンを比較すると, 水素含有量の減少とともに 40°付近の α チタン(\square)を示すピーク強度の増大が確認でき, X線回折を用いて評価した組織構造の観点からも, 前述の光学組織と良く対応した結果が得られた.

最後に, 押出加工材の集合組織に及ぼす水素の影響を解析すべく, 各押出加工材に対して行った SEM-EBSD/OIM 観察の結果を Fig. 3.9 に示す(IPF マップ(赤:底面{0001}, 青:柱面{10 $\bar{1}$ 0}, 緑:{2 $\bar{1}$ 10}面):1, 逆極点図(赤:高←(強度)→低:青):2). H-1273 焼結押出加工材(c)と P-1273 焼結押出加工材(d)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 -TiH_x(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, すなわ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[41]. 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, 脱水素化同時焼結処理によって水素含有量を 0.067 mass%(H-1273 焼結押出加工材)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押出加工材(P-1273 焼結押出加工材)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. 他方, 水素含有量の影響が予想される H-1073(a)および-1173(b)焼結押出加工材に注目すると, まず, H-1173 焼結押出加工材において, 逆極点図は H-1273 焼結押出加工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, 押出方向と平行に繊維状に配列した, 圧延板の B(basal, 底面{0001}配向:赤色)/T(transverse, {2 $\bar{1}$ 10}面配向:緑色)-texture に相当する強い配向組織の形成が認められた[15,22]. 次に, 最も多量の水素を含有した H-1073 焼結押出加工材においては, 上記の3試料と全く異なる傾向が観察された. 具体的に, IPF マップからは{2 $\bar{1}$ 10}面

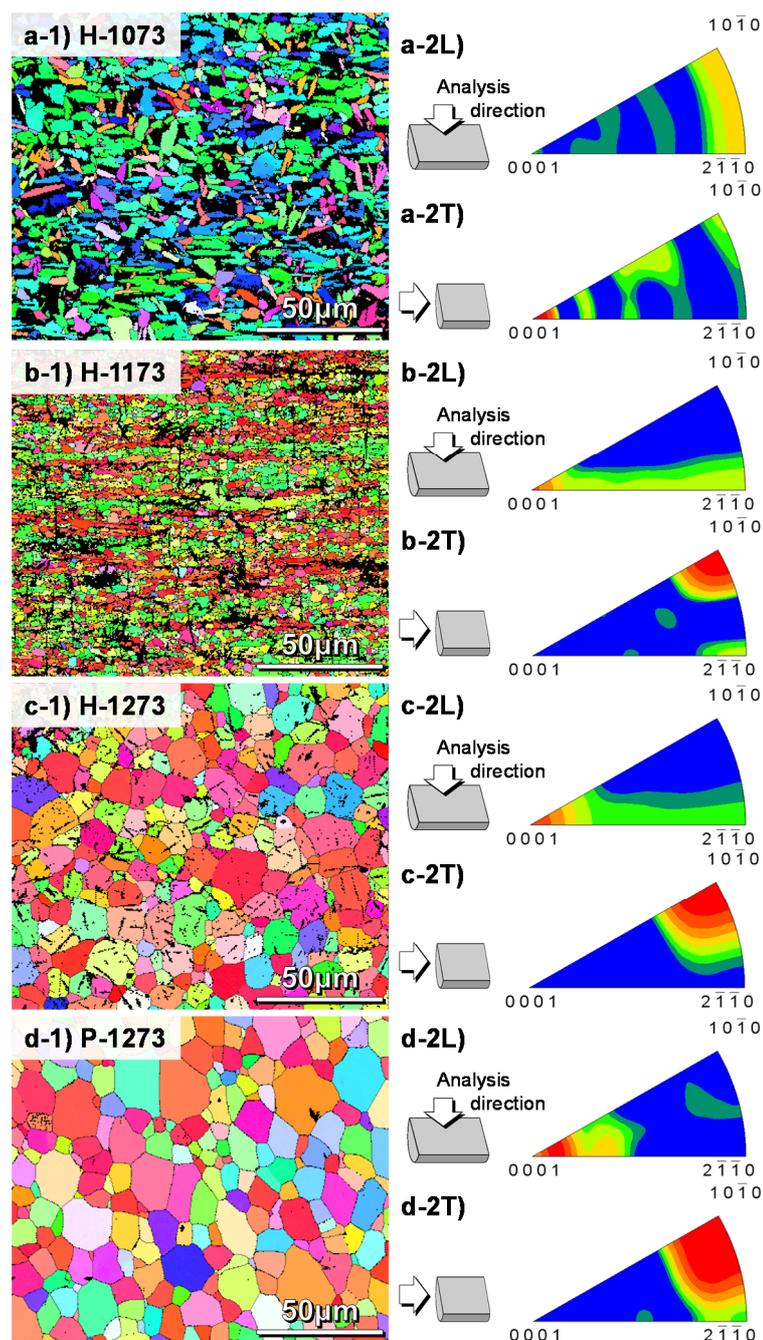


Fig. 3.9 Inverse pole figure (IPF) maps (1) and IPFs with different analysis directions (2L, 2T) of extruded TiH_2 powder materials via sintering at 1073 K (a), 1173 K (b) and 1273 K (c) for 10.8 ks under Ar gas flow and extruded pure Ti powder material via sintering at 1273 K for 10.8 ks under Ar gas flow (d) as reference, analyzed by SEM-EBSD/OIM system. All specimens were extruded at 1073 K after sintering. Black area in IPF maps indicates remained titanium hydride ($\delta\text{-TiH}_x$) phase.

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 $\langle 0001 \rangle$ 集合組織の形成がそれぞれ確認された。なお, H-1073 焼結押出加工材におけるこれらの組織学的特徴は, 第 1 章で提案した高機能純チタン材における高強度かつ高ヤング率を発現する特異な $\langle 0001 \rangle$ 集合組織の形成という材料設計原理(Fig. 1.7(a))と良く一致している。そこで, 次項では, これら H-1073 および-1173 焼結押出加工材に現れた特異集合組織について, 実験的検証を加えながらその形成メカニズムを解明する。

3.3.2 高濃度の水素を含有した押出加工材における特異集合組織の形成機構

本項では, 前項の SEM-EBSD/OIM 観察によって確認された H-1173 焼結押出加工材の微細粒・B/T-texture, および H-1073 焼結押出加工材の $\langle 0001 \rangle$ 集合組織について, チタンの相変態挙動に及ぼす水素の影響を軸に, その形成メカニズムを解明する。具体的には, 水素が β 相安定化元素であることに着目し, まず, β (チタン)単相域からの押出加工によって形成される集合組織を既往研究報告等から推定する。次に, 本理論の妥当性に関して, 水素に替わる β 相安定化元素として鉄を添加した JIS 4 種純チタン材の熱間押出加工実験によって検証し, 最後に, 得られた理論を本研究の H-1073 および-1173 焼結押出加工材に適用することで, 特異集合組織の形成メカニズムを体系的に理解する。

第 1 章でも述べたように, 水素はチタンに対して β 相安定化元素であり, これを含有した試料においては α/β 同素変態温度(通常は 1158 K)が低下することから, 昇温に際しては比較的早い段階で相変態が生じ β 相が生成する[6,39,40]。前項の H-1073 および-1173 焼結押出加工材も, 一定量の水素を含有するため, 上記同様 β 相を生成していた可能性が高く, 特異集合組織の形成メカニズムを解明するには, β 単相域からの押出加工によって形成される集合組織を理解する必要がある。そこで, チタンにおける β 単相域からの押出加工による集合組織形成過

程を模式的に Fig. 3.10 に示す。まず、体心立方 (body-centered cubic, bcc) 構造を有するチタンの β 相 (Fig. 3.10(a)) に押出加工を施した場合、塑性変形過程での結晶回転に起因して $\langle 110 \rangle_{\beta}$ 集合組織 (Fig. 3.10(b)) が形成される [16,42,43]。その後、試料の冷却に伴って α 相を生成するが、ここでチタンの相変態 ($\beta \rightarrow \alpha$) による結晶構造変化は Burgers の格子方位関係 ($\{110\}_{\beta} // \{0001\}$, $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle$) に従うことが知られており [14,15,22]、この結晶方位に関する幾何学的拘束の結果、得られた押出加工材には $\langle 0001 \rangle$ 集合組織 (Fig. 3.10(c)) が形成されると推論できる。以上の考察は、 β 相安定化因子の違いに依らず、bcc 構造を有する β 相からの押出加工を安定して行うことで、同様の特異集合組織が形成されることを示唆している。そこで、本研究の水素に替わる β 相安定化元素として鉄を添加した市販の JIS 4 種純チタン材 (TF550) に対して、本研究と同様の熱間押出加工を施し、その集合組織変化を解析することで、上述の特異集合組織の形成理論を検証した。なお、使用した JIS 4 種純チタン材の化学組成分析結果は Table 3.1 に示す通りであり、 β 相の生成量による集合組織変化を調査する際には、添加量を変化させられない鉄に替わり押出加工温度を $T_{\text{ext}} = 973 \sim 1173 \text{ K}$ の範囲で変化させることで押出加工時の相構成を制御した。各温度で熱間押出加工を施した JIS 4 種純チタン (JIS 4 - 973/1073/1173 押出加工材) の SEM-EBSD/OIM による集合組織解析結果を Fig. 3.11 に示す (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)。高い押出加工温度: $T_{\text{ext}} = 1173 \text{ K}$ によって β 単相域からの押出加工を実現した JIS 4-1173 押出加工材 (c) について、前項の H-1073 焼結押出加工材 (Fig. 3.9(a)) と比較すると、押出加工温度が高いことから結晶粒の粗大化が認められるものの、IPF マップの $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 面配向 (緑色) と柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 配向 (青色) を主とした結晶配向組織、および逆極点図の T 方向観察面における底面 $\{0001\}$ 配向を特徴とした $\langle 0001 \rangle$ 集合組織は、H-1073 焼結押出加工材における解析結果と同傾向を示した。また、JIS 4-1073 押出加工材 (b) に注目すると、IPF マップおよび逆極点図において、前項の H-1173 焼結押出加工材 (Fig. 3.9(b)) と同

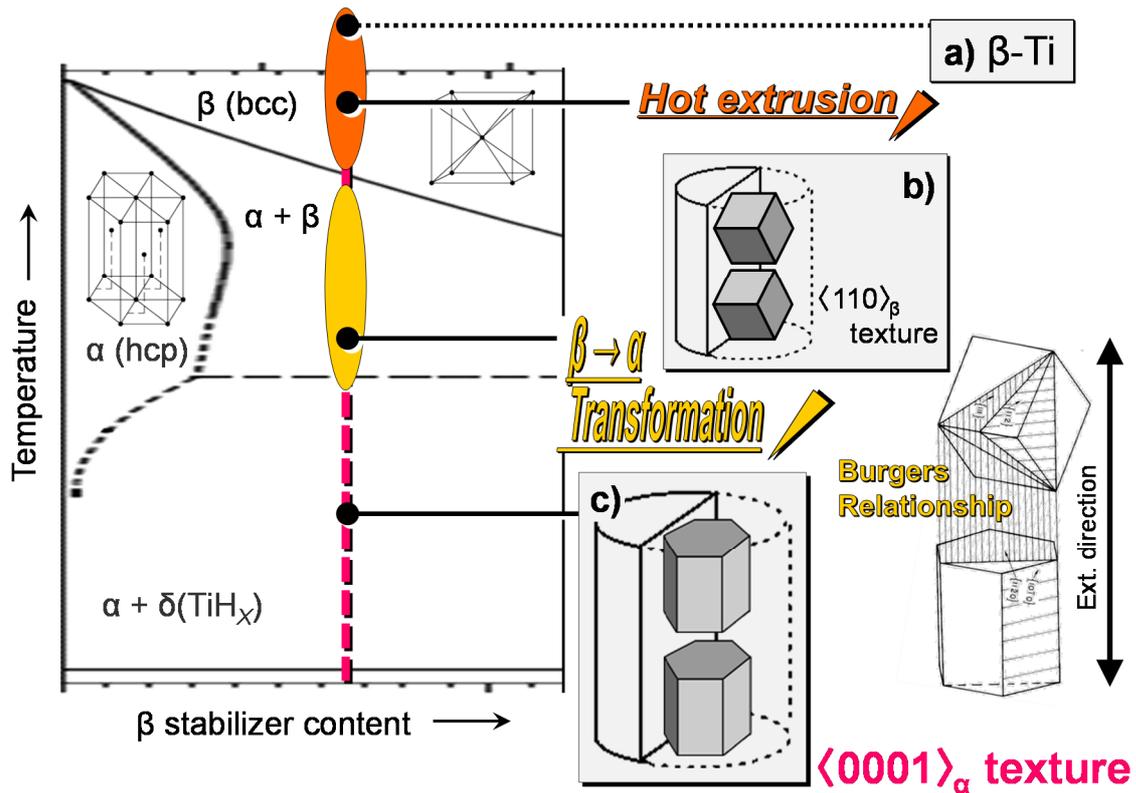


Fig. 3.10 Schematic illustration of texture formation process in hot extrusion of β -titanium.

様の特徴を有する微細粒・B/T-texture の形成が確認された。他方、押出加工温度が最も低く、ほぼ α 単相域からの押出加工となった JIS 4-973 押出加工材(a)においては、前項の H-1273 焼結押出加工材や P-1273 焼結押出加工材 (Fig. 3.9(c), (d))と同様の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織の形成が認められた。これらの結果は、前述の β 単相域からの押出加工による特異な集合組織形成メカニズムの妥当性を実証すると同時に、押出加工時における β 相の安定化度合い、すなわちその生成量によって種々の異なる集合組織が形成されたことを示している。実際に、前項の H-1073~1273 焼結押出加工材における β 相の安定化度合いに関して、Ti-H系状態図 (Fig. 3.12) から評価すると、押出加工時の相構成はそれぞれ、H-1073 焼結押出加工材: β 単相、H-1173 焼結押出加工材: $\alpha + \beta$ 共存、H-1273 焼結押出加工材: α 単相であり、上述の JIS 4 種純チタン材による検証結果と良く一致していることがわかる。

Table 3.1 Chemical compositions of JIS grade 4 CP-Ti (TF550) specimen employed in this experiment in mass%. The values within brackets are maximums of JIS specification.

[mass%]	H	O	N	Fe	C	Ti
JIS grade 4 CP-Ti	<0.001 (0.013)	0.36 (0.40)	<0.01 (0.05)	0.20 (0.50)	<0.01 (0.08)	Bal.

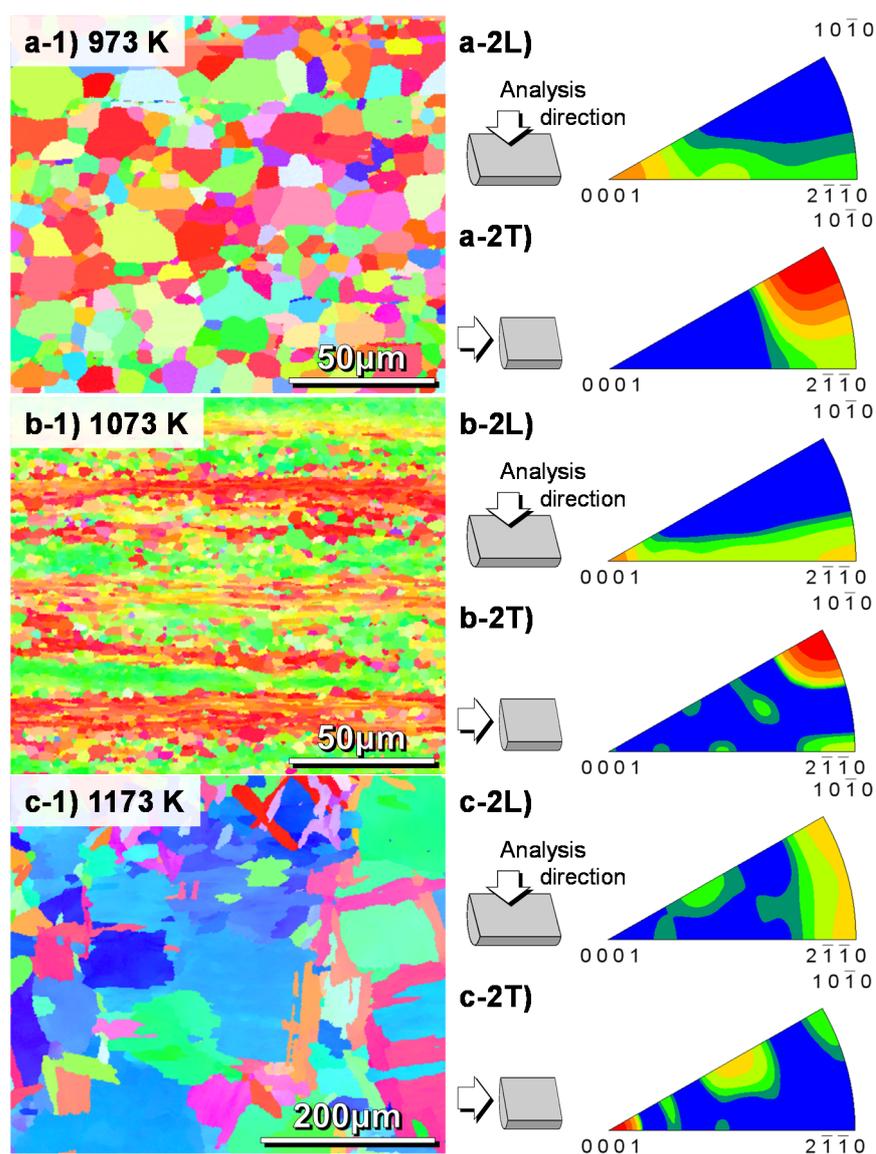


Fig. 3.11 IPF maps (1) and IPFs with different analysis directions (2L, 2T) of JIS grade 4 CP-Ti (TF550) specimen extruded at 973 K (a), 1073 K (b) and 1173 K (c), analyzed by SEM-EBSD/OIM system.

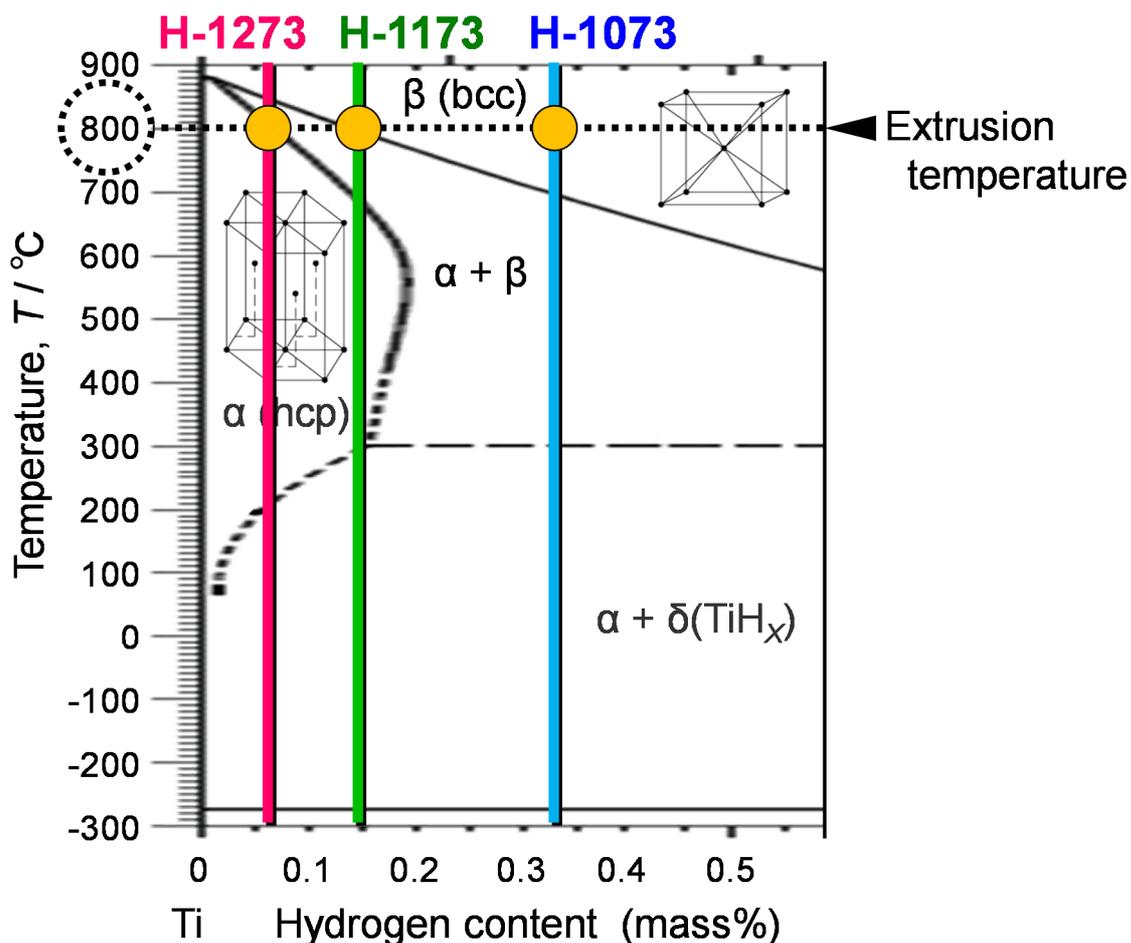


Fig. 3.12 Binary phase diagram of Ti-H system. Colored lines and solid circles indicate hydrogen contents of extruded H-1273, H-1173, H-1073 specimens and their phase when hot extrusion at 1073 K, respectively.

以上の理論を具体的に前項の特異集合組織に適用すれば、H-1073 焼結押出加工材においては、 β 単相域からの押出加工 + 相変態時の Burgers の格子方位関係に基づく結晶方位の幾何学的拘束によって $\langle 0001 \rangle$ 集合組織が形成され、さらに、母相の α チタンと析出したチタン水素化物相 $\delta\text{-TiH}_x$ とが二相組織化することで、微細な結晶粒を形成したものと理解できる。また、

$\alpha+\beta$ 共存域からの押出加工が施された H-1173 焼結押出加工材において、組織中の T-texture ($\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 面配向: 緑色) 領域および B-texture (底面 $\{0001\}$ 配向: 赤色) 領域は、押出加工時の β 相および α 相にそれぞれ対応しており、それら結晶構造の異なる 2 つの領域が同時に押出されて押出方向と平行に繊維状に配列し、互いの結晶粒成長を抑制し合うことで、極めて微細な結晶粒を有する B/T-texture が形成されたと結論付けられる[13]。これによって、H-1073 および -1173 焼結押出加工材に現れた特異集合組織の形成メカニズムが明らかとなった。特に、H-1073 焼結押出加工材は、組織学的に第 1 章で提案した高強度・高延性・高弾性純チタン材の材料設計原理 (Fig. 1.7(a)) と一致する点が多く、力学特性の向上が期待できることから、次節ではその機械的性質について調査する。

3.4 特異な組織構造を有する押出加工材の力学挙動

前節での調査によって、異なる水素含有量のチタン押出加工材における光学組織および集合組織変化と、その形成メカニズムが明らかとなった。本節では、それらの組織構造変化が押出加工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、引張試験および回転曲げ疲労試験による各種力学特性を評価する。

まず、自由共振式弾性率測定装置による H-1073~1273 焼結押出加工材のヤング率測定結果を Fig. 3.13 に示す。H-1173 および -1273 焼結押出加工材においては、両者とも逆極点図の 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 $\{10\bar{1}0\}$ 配向を特徴とした $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織を呈したことから、ヤング率は基本的に等しく 106~107 GPa を示し、一般に報告されている規格純チタン (JIS 1, 3 種) のヤング率 105~107 GPa と良く一致した [3,22,44]。一方、これらと比較すると、H-1073 焼結押出加工材は明らかな高弾性特性を示し、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程、高いヤング率を示すことが知られている[14,15]。したがって、本試料においても、六方晶格子の c 軸が押出(引張)方向と平行に配列した〈0001〉集合組織を形成することで、この原子配列異方性が顕著に発現した結果、引張方向のヤング率が向上したものと理解できる。

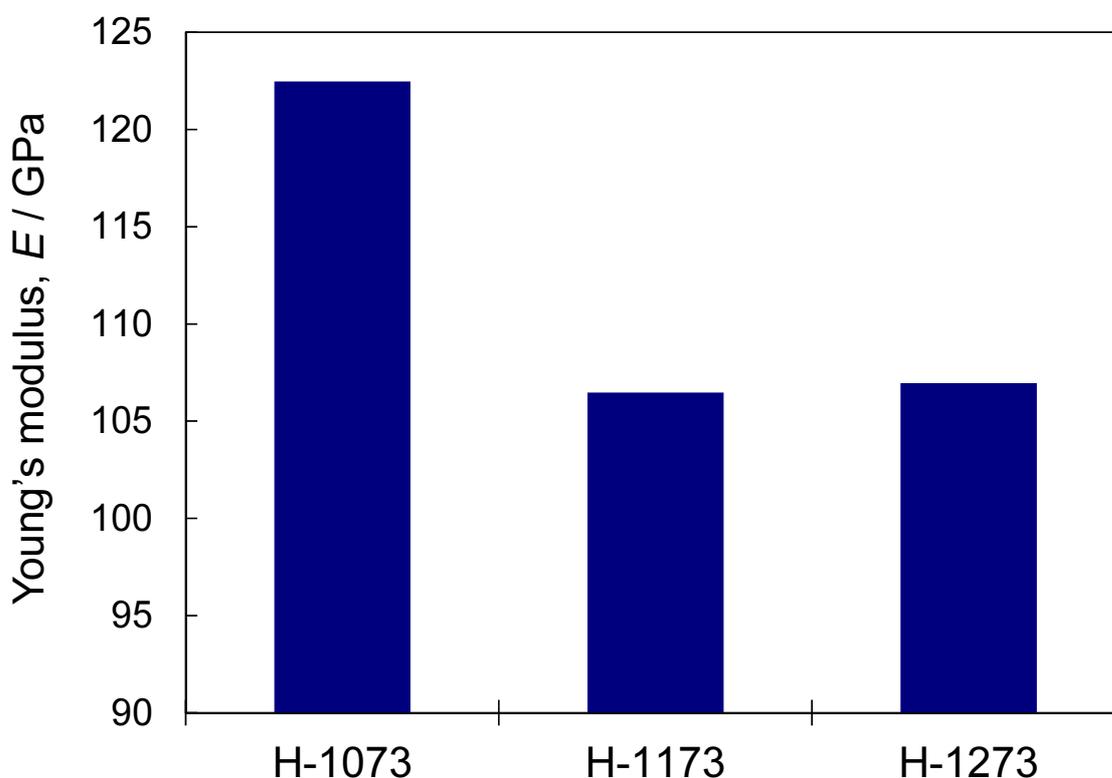


Fig. 3.13 Young's modulus of extruded H-1073, H-1173 and H-1273 specimens, measured by Young's modulus measurement tester.

次に、各押出加工材の引張強度特性と圧粉体焼結温度の関係を Fig. 3.14(a)に、引張試験から得られた H-1073/1173/1273 焼結押出加工材の応力-ひずみ曲線を Fig. 3.14(b)にそれぞれ示す。まず Fig. 3.14(a)より、破断伸びに関しては、最大の水素含有量すなわち材料中に

最も多くのチタン水素化物(δ -TiH_x)相を含む H-973 焼結押出加工材を除き、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 1073 K 以下と 1123 K 以上で特性が大きく変化しており、具体的には前者の UTS は後者に比べ約 200 MPa 高くなっている。この変化の傾向は、組織構造の観点からは 3.3.1 の X 線回折結果と、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と考えられる。そこで、この力学挙動変化の要因をより詳細に明らかにすべく、以下では H-1073/1173/1273 焼結押出加工材を対象を絞って考察を進めていくこととする。Fig. 3.14(b)中の H-1273 焼結押出加工材に注目すると、その特性値は 0.2%耐力(0.2%YS):523 MPa, 最大引張強さ(UTS):702 MPa, 破断伸び:27.1%となり、JIS 4 種純チタン材の強度要求(0.2%YS: \geq 485 MPa, UTS:550~750 MPa, 破断伸び: \geq 15%)を満足することが確認された[3,22]。また、H-1173 焼結押出加工材は、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 焼結押出加工材と比較すると強度増加が認められた。ここで、本研究における高強度化の主要因としては、①酸素による固溶強化[38,44,45]、②結晶粒微細化[46,47]、③集合組織強化(高ヤング率化)[17-19]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 焼結押出加工材と同等以上の高い延性を維持することに成功した。最後に、H-1073 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、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

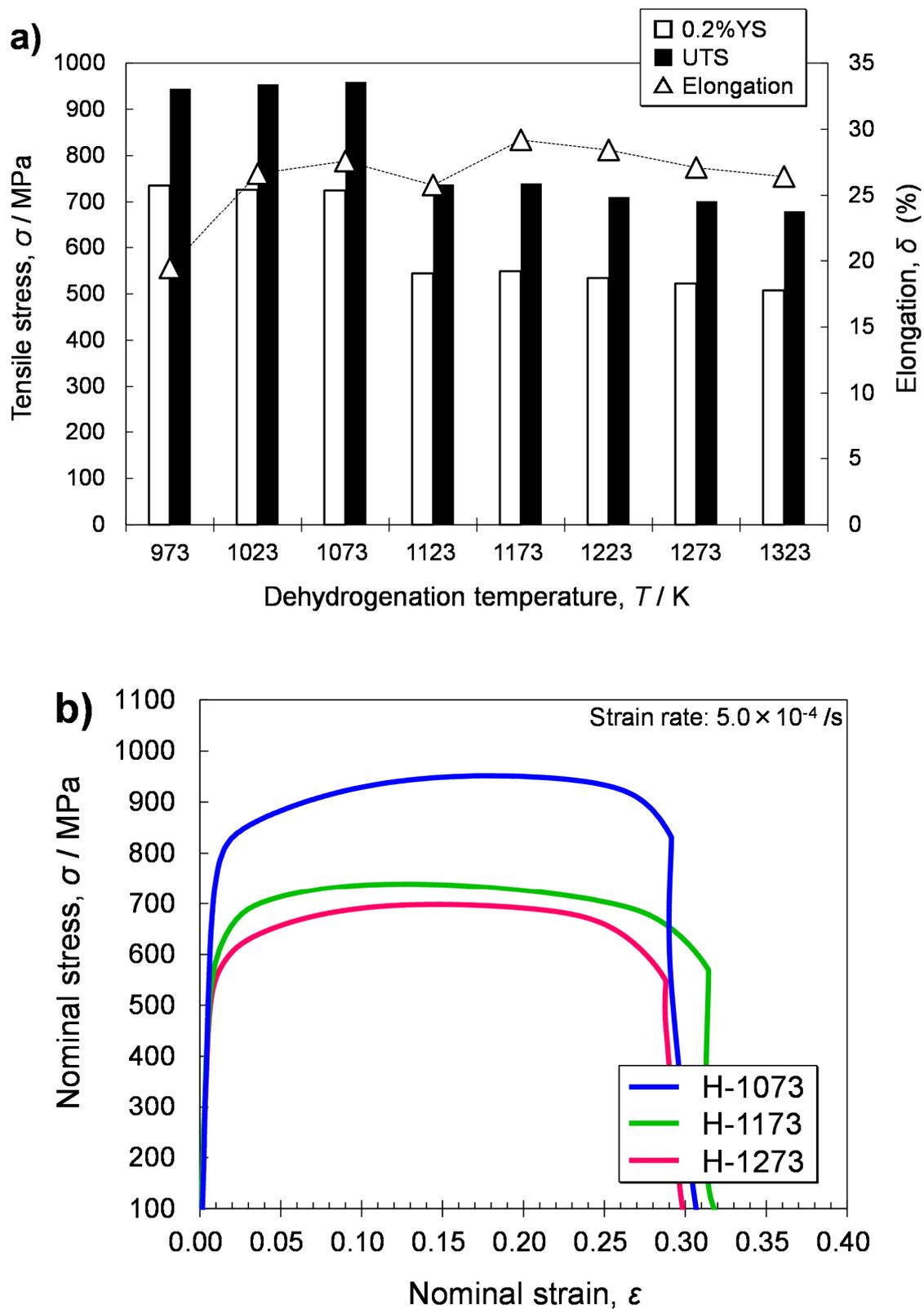


Fig. 3.14 Tensile properties (a) and S-S curves (b) of extruded H-973~1323 specimens, evaluated at ambient temperature under strain rate of 5.0×10^{-4} /s.

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、第1章で提案した高強度・高延性・高弾性純チタン材における材料設計原理(Fig. 1.7(a))の一つであるチタン水素化物(δ -TiH_x)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、本試料に関しては、節を改め3.5節にて、強度および延性に対して詳細な定量解析を加えながら、その高強度・高延性化機構を解明する。

以上の調査によって、TiH₂粉末を直接原料とした場合であっても、圧粉、脱水素化同時焼結処理に加えて熱間押出加工を施すことで、JIS 4種純チタン材の強度要求を満たす純チタン押出加工材(H-1273 焼結押出加工材)、また更なる高強度・高延性特性を有するチタン材(H-1073 焼結押出加工材)を作製できることが明らかとなった。しかしながら、開発したチタン材を実用素材として供するには、信頼性の観点から、その疲労特性に関するデータが必要不可欠である。そこで、本研究にて開発したH-1073/1173/1273 焼結押出加工材について、回転曲げ疲労試験による疲労強度評価を実施した。本試料および比較材となる市販JIS 2, 4種純チタン材(TB340H, TF550)のS-N曲線をFig. 3.15に示す。各試料の疲労強度(fatigue strength at 10⁷ cycles)は、H-1073 焼結押出加工材:490 MPa, H-1173 焼結押出加工材:420 MPa, H-1273 焼結押出加工材:480 MPa, JIS 2種純チタン材:290 MPa, JIS 4種純チタン材:390 MPaとなった(Fig. 3.15(a))。また、本結果を統一的な視点から考察すべく、得られた生データを各試料のUTSで除して正規化したところ(Fig. 3.15(b))、各試料のS-N曲線は概ね一致し、疲労強度/UTSの値は、H-1073 焼結押出加工材:0.51, H-1173 焼結押出加工材:0.57, H-1273 焼結押出加工材:0.68, JIS 2種純チタン材:0.67, JIS 4種純チタン材:0.57と同程度を示した。この値は0.5~0.7程度となることが既往研究[48-50]にて報告されており、本研究で得られた値も全てその範囲内に存在することが確認された。以上の結果から、本研究にて開発したH-1073/1173/1273 焼結押出加工材は、引張強度特性のみならず疲労特性においても市販のJIS規格純チタン材と同等以上の特性を有することが実証された。

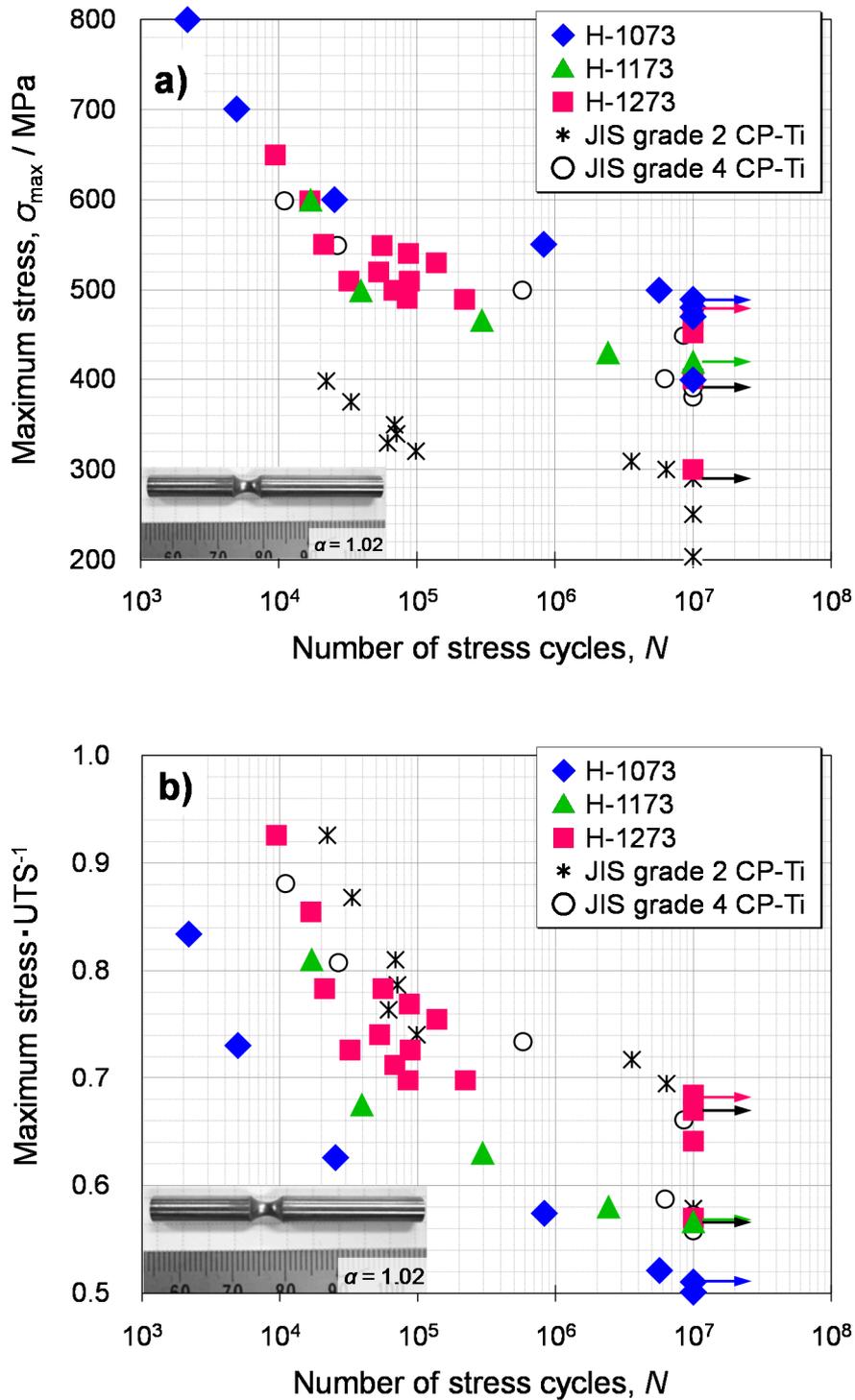


Fig. 3.15 Stress-life ($S-N$) data at $R = -1$ of extruded H-1073/1173/1273 specimens and JIS grade 2/4 CP-Ti (TB340H/TF550) specimens as reference, evaluated at ambient temperature in air atmosphere under rotating speed of 3150 rpm. The y-axis indicates maximum stress in graph (a), and maximum stress/UTS in graph (b).

3.5 〈0001〉集合組織を有する 1073 K 焼結押出加工材の

高強度・高延性化機構および水素化物変形挙動の解明

前節での評価試験およびそれに対する考察から、H-1073 焼結押出加工材には、純チタンでありながら優れた高強度・高延性特性 (0.2%YS: 725 MPa, UTS: 959 MPa, 破断伸び: 27.6%) が発現しており、第 1 章で提案した材料設計原理のうち、集合組織強化 (〈0001〉集合組織の形成による高ヤング率化) による高強度化に加えて、チタン水素化物 (δ -TiH_x) 相を利用した変形双晶の抑制機構による〈0001〉集合組織の高延性化が寄与している可能性が示唆された。そこで本節では、高強度化と高延性化のそれぞれに対して、上記の予測に基づく詳細な定量解析を行うことで、H-1073 焼結押出加工材における高強度・高延性化機構を解明する。具体的に、まず、高強度化 (強化機構) に関しては、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。

前述の通り、本研究における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。そこで、H-1073 焼結押出加工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 (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 焼結押出加工材 (酸素含有量: 0.32 mass%) を基準とすると、H-1073 焼結押出加工材の酸素含有量は 0.34 mass% と微増した。これによる 0.2%YS 増加

量($\Delta\sigma_{0.2}(O)$)を, Labusch limit に基づく固溶強化理論[51,52]を用いて算出し(計算方法等の詳細は本論文 4.2.2 を参照), $\Delta\sigma_{0.2}(O) = 15$ MPa を得た. なお, H-1173 焼結押出加工材の酸素含有量は 0.32 mass%であり, 基準の H-1273 焼結押出加工材に等しいことから, $\Delta\sigma_{0.2}(O) = 0$ MPa となる. 次に, 結晶粒微細化について, 先と同様 H-1273 焼結押出加工材を基準とすると, H-1173 焼結押出加工材における結晶粒微細化の寄与($\Delta\sigma_{0.2}(G)$)は, 前項での考察より $\Delta\sigma_{0.2}(G) = 26$ MPa と算出できる. ここで, H-1173 焼結押出加工材と H-1073 焼結押出加工材の結晶粒径が, ともに 2~3 μm 程度と概ね同じであることから, 本研究では, H-1073 焼結押出加工材の $\Delta\sigma_{0.2}(G)$ を, H-1173 焼結押出加工材と同じ 26 MPa と見積もることとした. 以上の数値と 0.2%YS の差を考えることで, H-1073 焼結押出加工材における集合組織強化の寄与($\Delta\sigma_{0.2}(T)$)は, $\Delta\sigma_{0.2}(T) = 161$ 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 焼結押出加工材と H-1173 焼結押出加工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 焼結押出加工材(TiH₂ 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 焼結押出加工材は, H-1073 焼結押出加工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 焼結押出加工材と比較すると β 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 μm で H-1073 および H-1173 焼結押出加工材とほぼ同じ, 酸素含有量は 0.34 mass%で H-1073 焼結押出加工材と等しく, 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, $\Delta\sigma_{0.2}(T) = 55$ MPa を得た. これらの結果から H-1073-873 焼結押出加工材, H-1073 および H-1173 焼結押出加工材における集合組織強化由来の強化量($\Delta\sigma_{0.2}(T)$)と各試料のヤング率の関係を Fig. 3.16 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相関を示すことは, 既往研究でも

報告されており[53], 本研究の H-1073 焼結押出加工材においても〈0001〉集合組織の形成による高ヤング率化によって, 強度増加が生じていることが実証された. 以上の解析を通じて得られた 0.2%YS に対する各強化機構の寄与を Fig. 3.17 に示す. これより, H-1073 焼結押出加工材においては, 全強化量の約 80%が集合組織強化(高ヤング率化)によるものであることが明らかとなった.

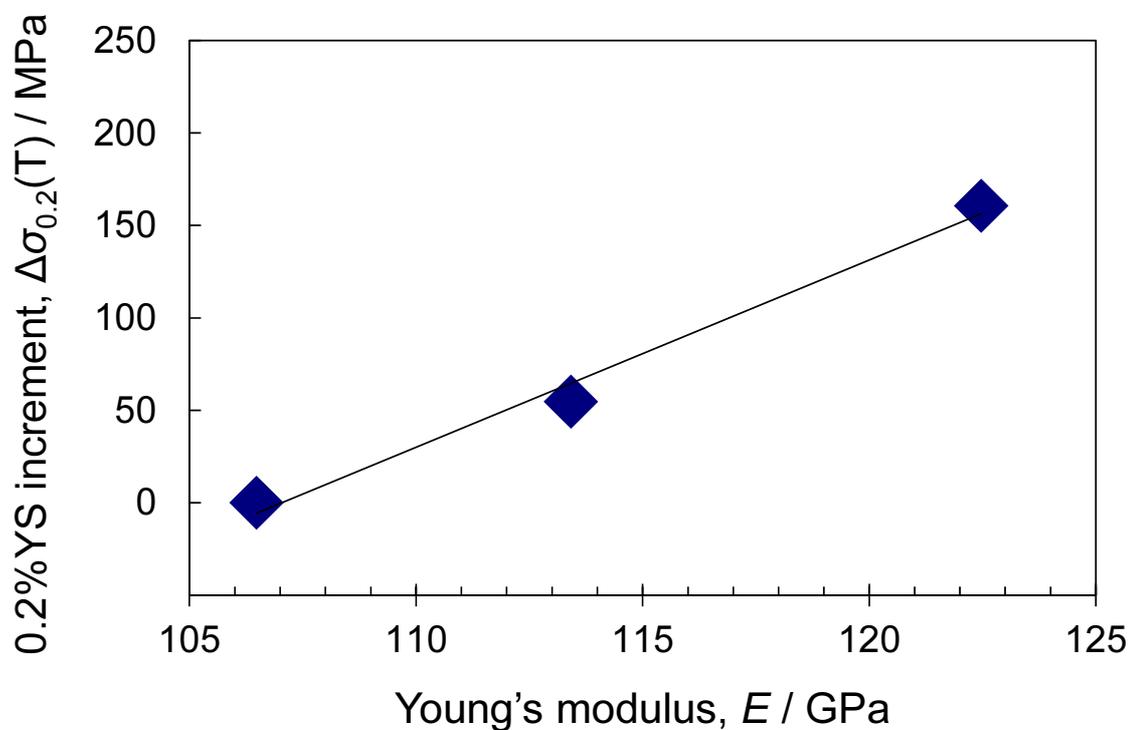


Fig. 3.16 Dependence of 0.2%YS increment due to texture strengthening on Young's modulus of extruded H-1073, H-1173 and H-1073-873 specimens.

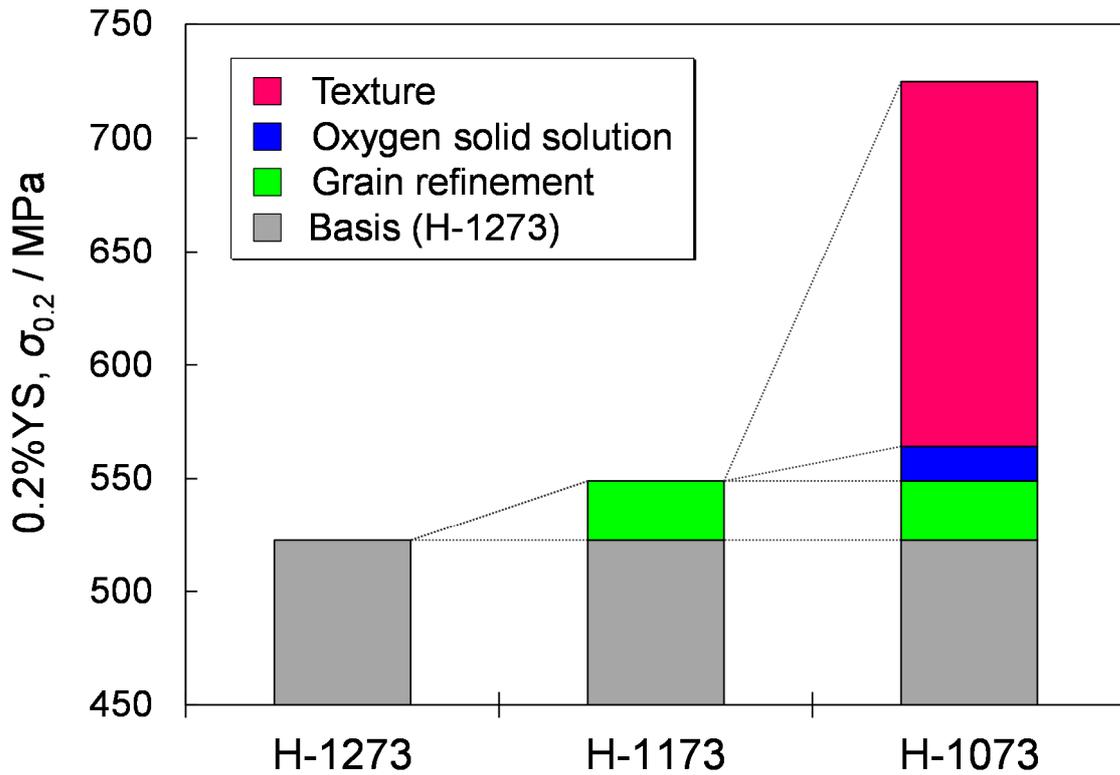


Fig. 3.17 Breakdown of contribution of strengthening factors to 0.2%YS of extruded H-1273, H-1173 and H-1073 specimens.

次に、H-1073 焼結押出加工材における〈0001〉集合組織の高延性化について考察する。通常、引張方向と平行に〈0001〉集合組織を有する試料では、変形(引張)双晶が容易に生じるため、従来の〈10 $\bar{1}$ 0〉集合組織を有する試料と比較すると、破断伸びが半分程度にまで減少するとともに、降伏後には大きな加工硬化を示す。これは、粒内で生じる引張双晶によって六方晶底面が約 86°も傾き、その双晶内部で底面すべりが生じながらも母相との界面に転位が高密度に堆積することに起因している。しかしながら同時に、その界面から発生する亀裂が大きな延性低下をもたらしていることも知られている[20]。一方、本研究で作製した H-1073 焼結押出加工材は、〈0001〉集合組織を有し集合組織強化を発現することで著しい高強度化を実現しな

がらも、その破断伸びは一般的な $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織を有する他の純チタン押出加工材(H-1273 および-1173 焼結押出加工材)とほぼ同等の 27.6%を示しており、上述の内容とは全く異なる傾向を呈した。この $\langle 0001 \rangle$ 集合組織の高延性化には、本節の冒頭で述べた通り、水素化物相による変形双晶の局所的発生と粗大化の抑制機構が寄与している可能性が大きく、これを明らかにすることは、本研究にて提案した材料設計原理の有用性を実証するものと期待できる。そこで、押出加工材の破断伸びに及ぼす水素含有量(水素化物の析出量)の影響に関する定量的評価に加えて、各試料の破断内部組織調査から、水素化物相と変形双晶の相互作用をその場直接観察することで、水素化物相による変形双晶抑制機構の発現とその効果、および水素化物そのものの変形挙動についても検証する。

$\langle 0001 \rangle$ 集合組織を有する試料の破断伸びに及ぼす水素含有量の影響を評価するため、H-1073 焼結押出加工材(Fig. 3.18(a))に種々の保持時間で脱水素化熱処理(温度:1173 K, 雰囲気:真空(10 Pa 以下), 保持時間:1.8~10.8 ks)を施した。Fig. 3.18 に、処理後の各試料(H-1073-DHX 焼結押出加工材: $X = 1.8(b), 3.6(c), 7.2(d), 10.8(e)$ ks)の光学顕微鏡による組織観察結果および水素含有量の定量分析結果と、最長保持時間で処理を施した H-1073-DH10.8 焼結押出加工材の SEM-EBSD/OIM による集合組織解析結果(e-2)を示す。水素含有量は脱水素化熱処理時間の増加とともに顕著に減少しており、最終的に 10.8 ks の処理によって、0.0039 mass%まで水素含有量を低減した試料が得られた。これに伴って、光学組織中に観察される水素化物(図中の矢印)の析出量も徐々に減少し、10.8 ks の処理後には、ほぼ完全に水素化物は消失した。また、この脱水素化熱処理による集合組織変化を確認するため、H-1073-DH10.8 焼結押出加工材に対して SEM-EBSD/OIM 解析を行った。その結果、結晶粒の粗大化が見られたものの、観察面における $\{2\bar{1}10\}$ 面配向(緑色)と柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 配向(青色)を主とした $\langle 0001 \rangle$ 集合組織は、変わらず維持されていることが確認された[22]。なお、本材(e)の光学組織中に見られる小さな黒い斑点は、組織観察のための腐食処理によって

生じたエッチピット(腐食空孔)である[54]. これらの試料の引張試験結果から得た破断伸びと水素含有量の関係を Fig. 3.19 に示す. 水素含有量, すなわち水素化物の析出量の減少とともに, 脱水素化熱処理材の破断伸びは低下しており, 水素化物がほぼ消失した H-1073-DH10.8 焼結押出加工材の破断伸びは, H-1073 焼結押出加工材(27.6%)と比較すると約 1/3(10.9%)にまで低下した. これは, $\langle 0001 \rangle$ 集合組織を有する試料の延性と水素含有量との強い相関を意味しており, その高延性化に対する水素化物相の関与, 具体的には, 水素化物相による変形双晶の局所的発生と粗大化の抑制を示唆している. そこで, その様子を直接観察すべく, 引張試験終了後の各試験片について破断部周辺の組織解析を実施した. Fig. 3.20 の破断部近傍の光学組織観察結果に示すように, 水素含有量の減少に伴って, 破断組織内には 2 本ずつ対をなす筋状の模様が密に観察されるようになった. 一方で, 未処理材(H-1073 焼結押出加工材)(a)や H-1073-DH1.8 焼結押出加工材(b)においては, 粗大な筋状模様は認められず, 替わって水素化物相によって分断された比較的微細な筋状模様(数 μm ~ 数十 μm 程度)が観察された(図中○印). これらの破断組織に見られた 2 本ずつ対をなす筋状模様は, Fig. 3.21 に示すように, $\{10\bar{1}2\}$ 変形(引張)双晶であることが確認された[22]. さらに, H-1073 焼結押出加工材の観察結果(Fig. 3.21(a))は, 結晶粒間に析出した水素化物相が, 双晶の進展および粗大化を阻害している様子を捉えており(図中○印), 結晶粒間に障害物が無いことから, 双晶が複数の結晶粒を横断して粗大化している H-1073-DH10.8 焼結押出加工材(Fig. 3.21(b))と比較すると, その双晶のスケールが著しく小さいことがわかる. また, 両試料の破断部近傍から離れた均一変形部における内部組織観察結果を Fig. 3.22 に示す. まず, H-1073-DH10.8 焼結押出加工材(b)に注目して引張試験前(2)と後(1)の組織を比較したところ, 均一変形部に顕著な変形(結晶粒の伸長や双晶の発生など)は認められなかった. これは, 本試料が双晶の粗大化抑制機構を持たないことから, 双晶が破断部近傍に局所的に発生して粗大化し(Fig. 3.20(e)), 変形の大部分が集中することで, 本部位に転位が急激に堆積して著し

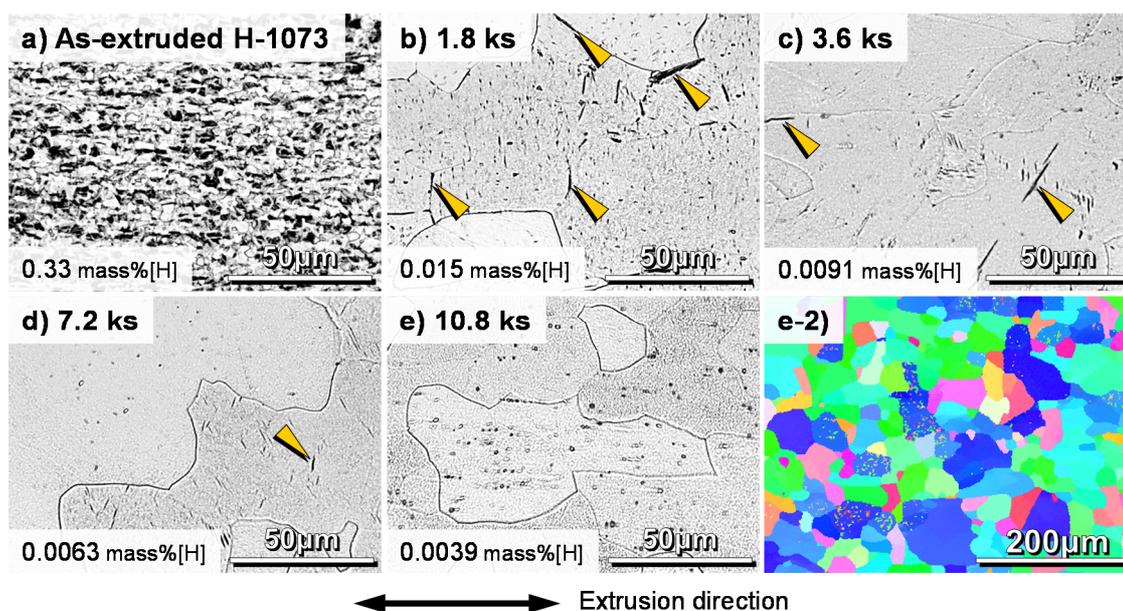


Fig. 3.18 Optical microstructures of dehydrogenated H-1073 specimens via heat treatment at 1173 K for 0(a) (as-extruded) ~ 10.8 ks(e) in vacuum atmosphere, and IPF maps (e-2) of the specimen dehydrogenation-treated for 10.8 ks (e), analyzed by SEM-EBSD/OIM system.

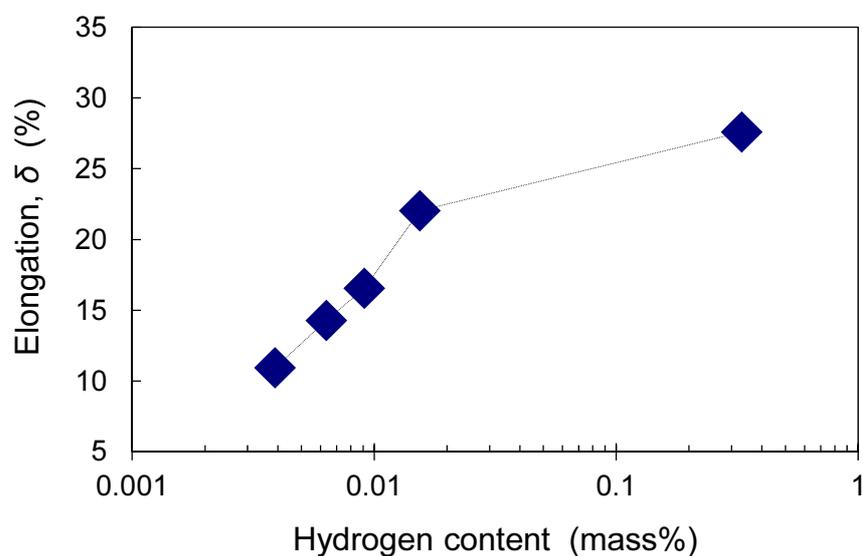


Fig. 3.19 Dependence of elongation evaluated by tensile testing at ambient temperature on hydrogen content of dehydrogenated H-1073 specimens via heat treatment at 1173 K for 0 (as-extruded) ~ 10.8 ks in vacuum atmosphere.

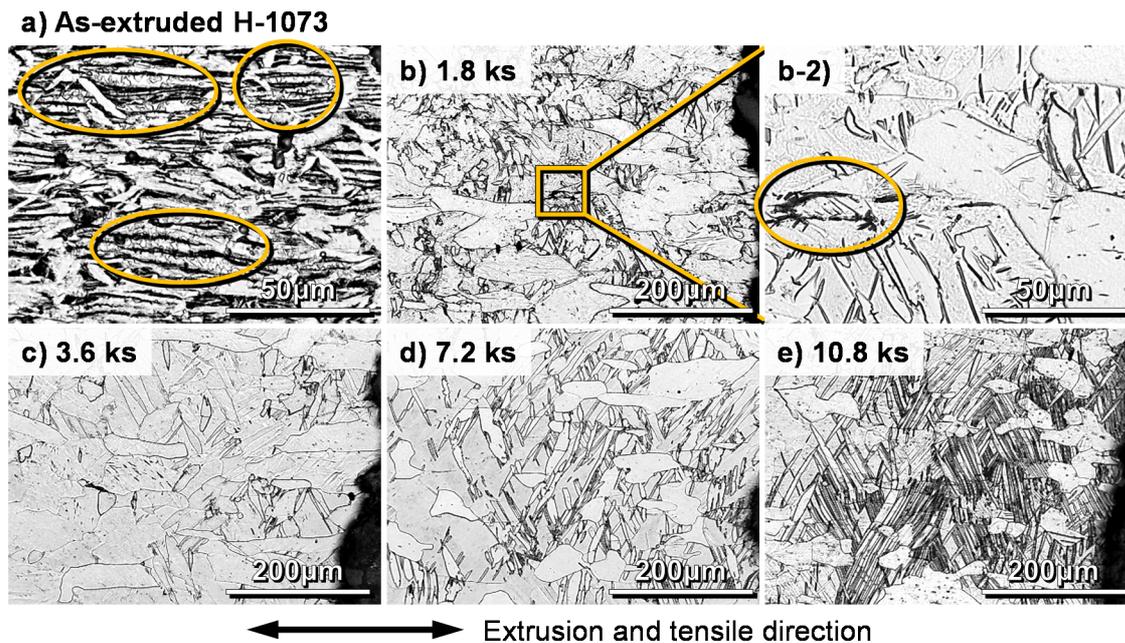


Fig. 3.20 Optical microstructures near fracture surface after tensile testing of dehydrogenated H-1073 specimens via heat treatment at 1173 K for 0(a) (as-extruded) ~ 10.8 ks(e) in vacuum atmosphere.

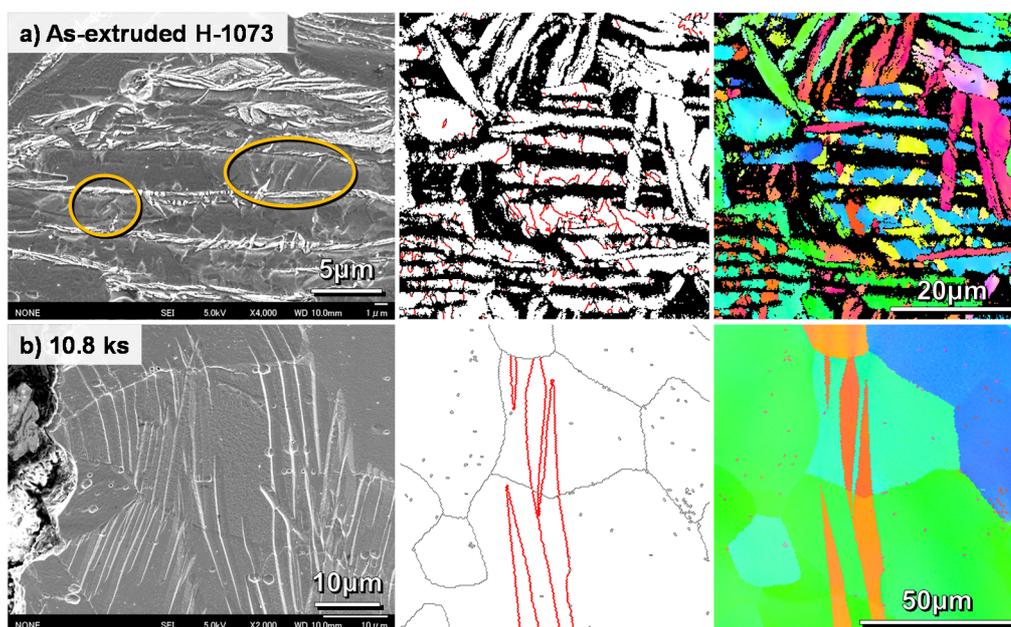


Fig. 3.21 SEM-EBSD/OIM observation results near fracture surface after tensile testing of dehydrogenated H-1073 specimens via heat treatment at 1173 K for 0 ks (as-extruded) (a) and 10.8 ks (b) in vacuum atmosphere. The red lines indicate $\{10\bar{1}2\}$ twins.

い加工硬化を生じた結果、早期破断による低延性に至ったものと考えられる。一方、H-1073 焼結押出加工材(a)における引張試験前後の組織を比較すると、微細であった針状粒が、試験後には著しく伸長しており、さらに、その結晶粒の内部にも双晶の発生が確認できる(図中○印)。これは、H-1073 焼結押出加工材においては、破断部近傍だけでなく試料全体が大きく均一変形したことを示しており、H-1073-DH10.8 焼結押出加工材では低延性の主要因となった双晶も、試料全体に微細かつ均一に分散して発生することで、変形の集中を回避していると考えられる。そこで、この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 内引張試験機(TS-2000:TSL ソリューションズ製)を用い引張変形時における組織の *in situ* 直接観察を実施した。本試験から得られた H-1073 焼結押出加工材の応力-ひずみ曲線および試験中の組織観察結果を Fig. 3.23 に示す。なお、応力-ひずみ曲線図と組織観察結果中の記号 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、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水素化物相、黒く見えている領域がチタン母相である。まず降伏点近傍の A 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と同一であり、 $\{10\bar{1}2\}$ 変形双晶は見られなかった。続いて、ひずみ量が増加して塑性変形領域に入った B においては、黄色の矢印で示した 2 箇所に変形双晶の発生が観察された。さらに、塑性変形が進んだ C~E では、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、水素化物相で挟まれた母相領域を超えて双晶が進展することは無く、その粗大化が水素化物相によって抑制されている様子が明瞭に観察された。本結果は、水素化物相に変形双晶の進展および粗大化を抑制する効果があることを示しており、これによって、H-1073 焼結押出加工材の高延性発現機構として提案された水素化物相による双晶の粗大化抑制機構の妥当性が実証された。

以上の結果をまとめると、H-1073 焼結押出加工材は、結晶粒間に析出した水素化物相によ

って、双晶の局所的発生と粗大化を抑制し変形を分散することで、 $\langle 0001 \rangle$ 集合組織でありながら試料全体を大きく均一変形させることを可能とし、これによって一般的な $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織を有する純チタン押出加工材と同等の高延性を発現したと結論付けられる。この機構は、第1章で提案した水素化物相による変形双晶抑制の材料設計原理を良く体現しているといえる。

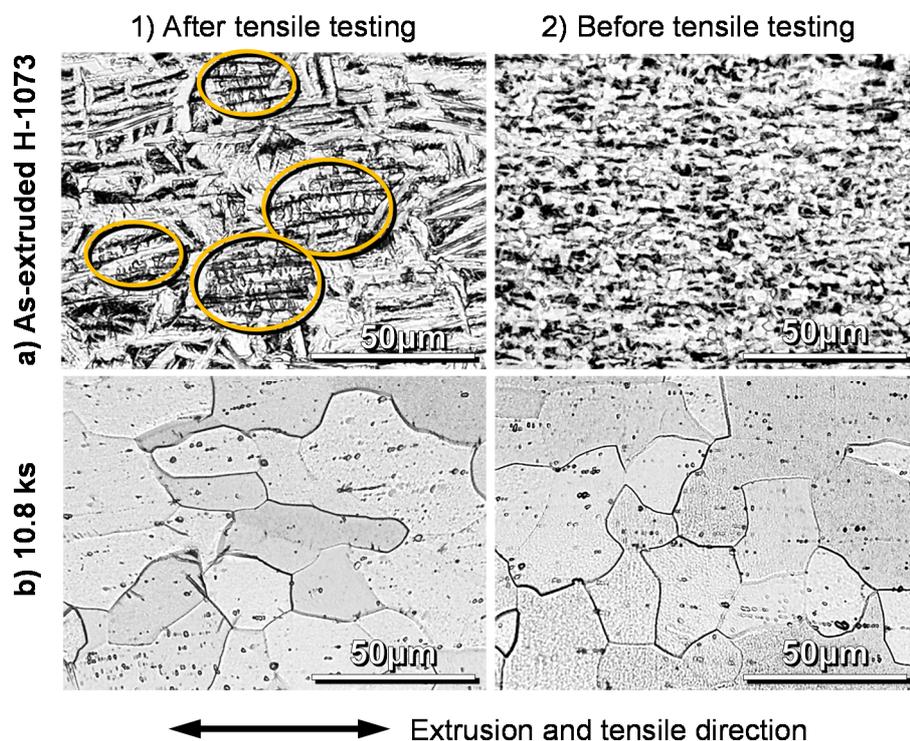


Fig. 3.22 Optical microstructures of uniform deformation area before(2)/after(1) tensile testing of dehydrogenated H-1073 specimens via heat treatment at 1173 K for 0 ks (as-extruded) (a) and 10.8 ks (b) in vacuum atmosphere. The yellow circles indicate micro-twins.

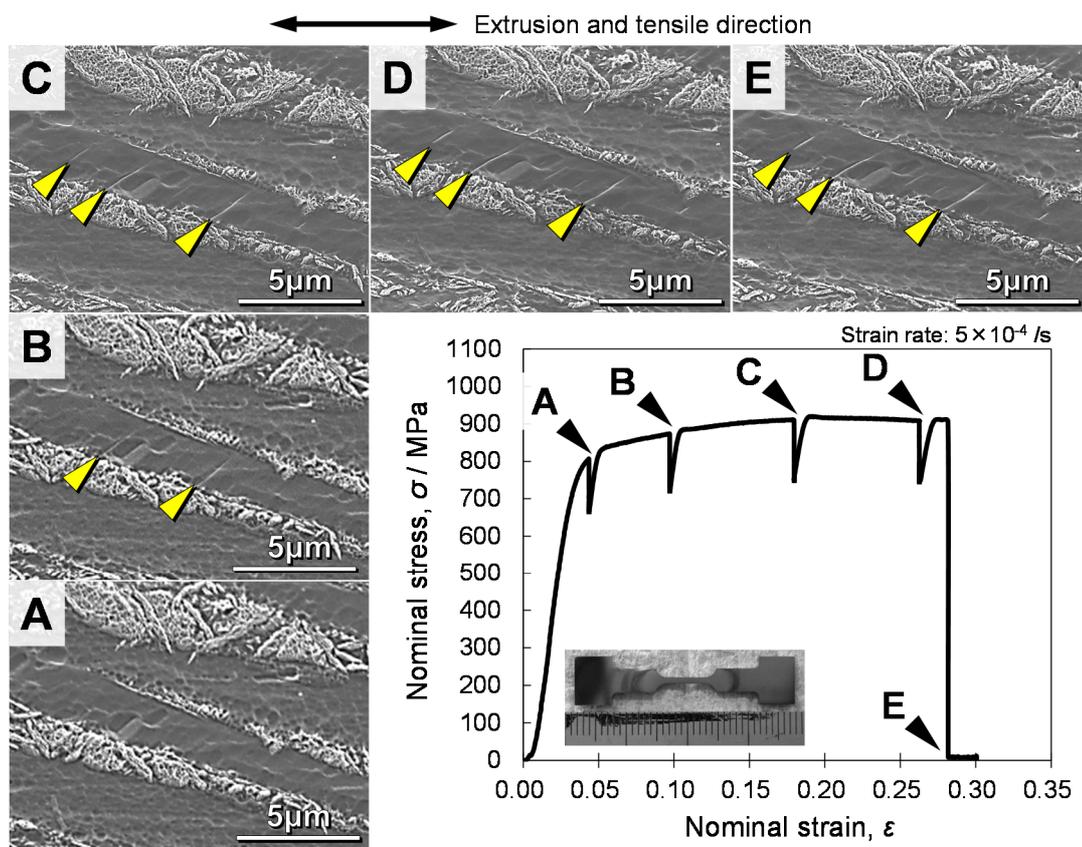


Fig. 3.23 S-S curve and *in situ* SEM microstructures of extruded H-1073 specimen during tensile testing. The yellow arrows indicate deformation twins.

最後に、チタン水素化物(δ -TiH_x)そのものの変形挙動について検証する。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」を引き起こすことが知られている[22,55,56]。しかし一方で、チタン水素化物の力学特性を測定した結果、水素化物は十分な塑性変形を示すとする報告[57-59]も存在しており、その議論は依然として未決着のままである。本研究にて作製した試料(特に H-1073 焼結押出加工材)中にも、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 焼結押出加工材における高延性発現機構も用を成さなくなる可能性がある。従って、チタン水素化物の材料変形中における挙動を理解す

ることは、先の高延性発現機構に関する考察を補完する上で必須といえる。さらに、チタン水素化物の変形挙動を明らかにすることで、上記の未決着の議論に重要な一石を投じることも可能であると考えられる。そこで、引張変形中のチタン水素化物の挙動を直接観察および定量解析すべく、SEM 内引張試験機を用いて引張荷重負荷時における *in situ* 組織観察を実施した。

試験には、H-1073 焼結押出加工材から切出した試験片を使用した。得られた応力-ひずみ曲線および試験中の SEM 組織観察結果を Fig. 3.24 に示す。なお、応力-ひずみ曲線図と SEM 組織観察結果中の記号 A~E は対応しており、各点毎に試験機を一時停止させて観察を行った。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。引張荷重負荷前の A から破断後の E までを連続的に見ていくと、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き裂や割れ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塑性変形能を有することを示唆している。そこで、より定量的な考察を行うべく、得られた SEM 組織観察結果に対し画像解析を実施し、水素化物およびチタン素地の局所的なひずみ量を算出した。解析結果を Fig. 3.25 に示す。水素化物のひずみ量(水平方向)(1)とその近傍のチタン素地の局所ひずみ量(3)を比較すると両者は極めて良い一致を示し、さらにそれらが試験片全体のひずみ量(4)と対応していることもわかる。これは、チタン素地の変形と同様に水素化物も塑性変形していることを意味しており、本試料中の水素化物が十分な塑性変形能を有することを実証する結果といえる。また、SEM 組織中に確認できる針状水素化物 1 本のみを対象として同様の画像解析を行ったところ、最大で約 15%というひずみ量が得られた。素地に含まれる合金添加元素や不純物濃度によって変化するものの、チタン水素化物は最大 9~16%程度のひずみを生じ得るとの報告[59]があり、本実験結果はこれと定量的に良く一致している。以上のことから、H-1073 焼結押出加工材中に存在するチタン水素化物は、引張変形に

伴う組織の局所変形に耐え得る十分な塑性変形能を有し、ある程度(本試験の範囲内では)延性的に振舞うことが明らかとなった。H-1073 焼結押出加工材中のチタン水素化物は、この延性的振舞いによって試料全体の延性に悪影響を及ぼすことなく、高延性発現機構としてのみ参与することで、同材における優れた高強度・高延性バランスが達成されたと結論付けられる。

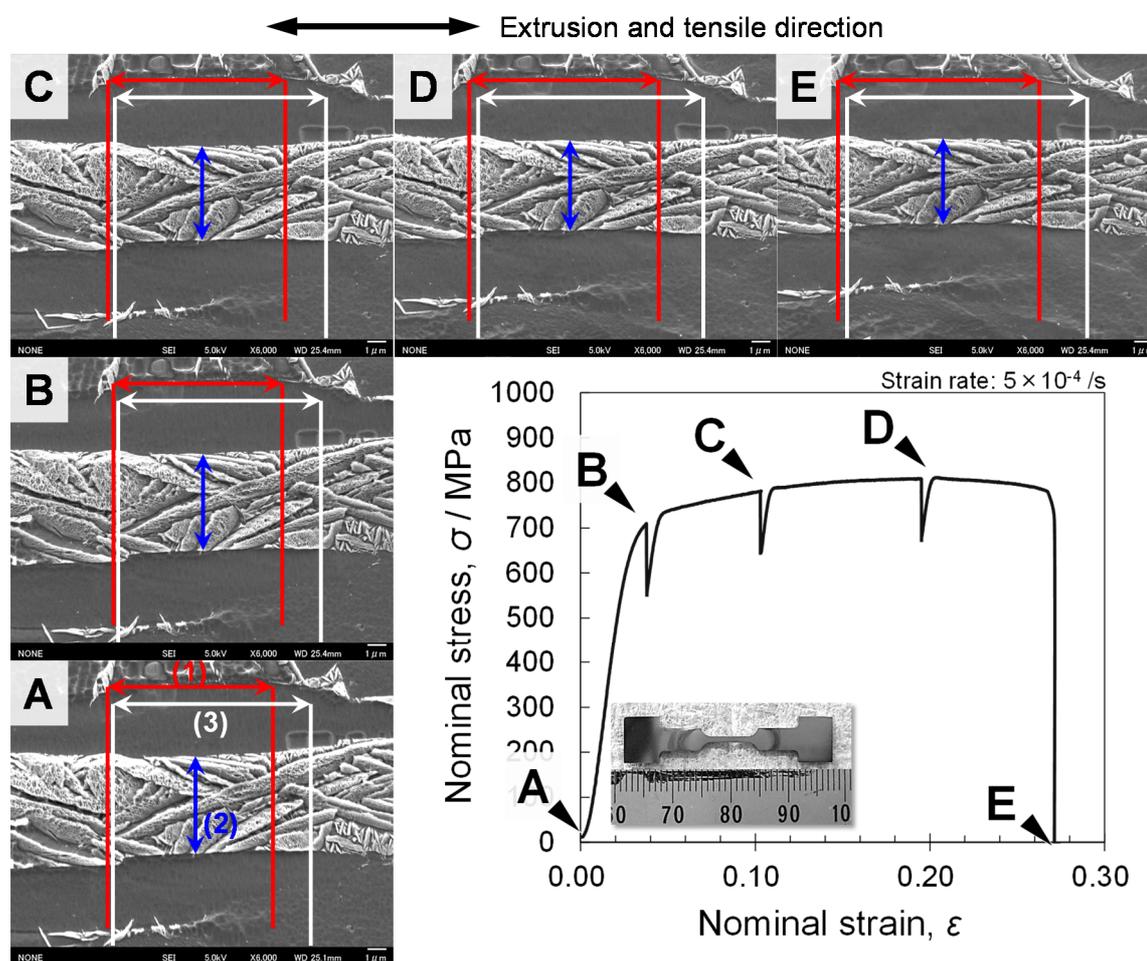


Fig. 3.24 S-S curve and *in situ* SEM microstructures of extruded H-1073 specimen during tensile testing. The colored lines (red (1), blue (2), white (3)) were used for image analysis of strains in next Fig. 3.25.

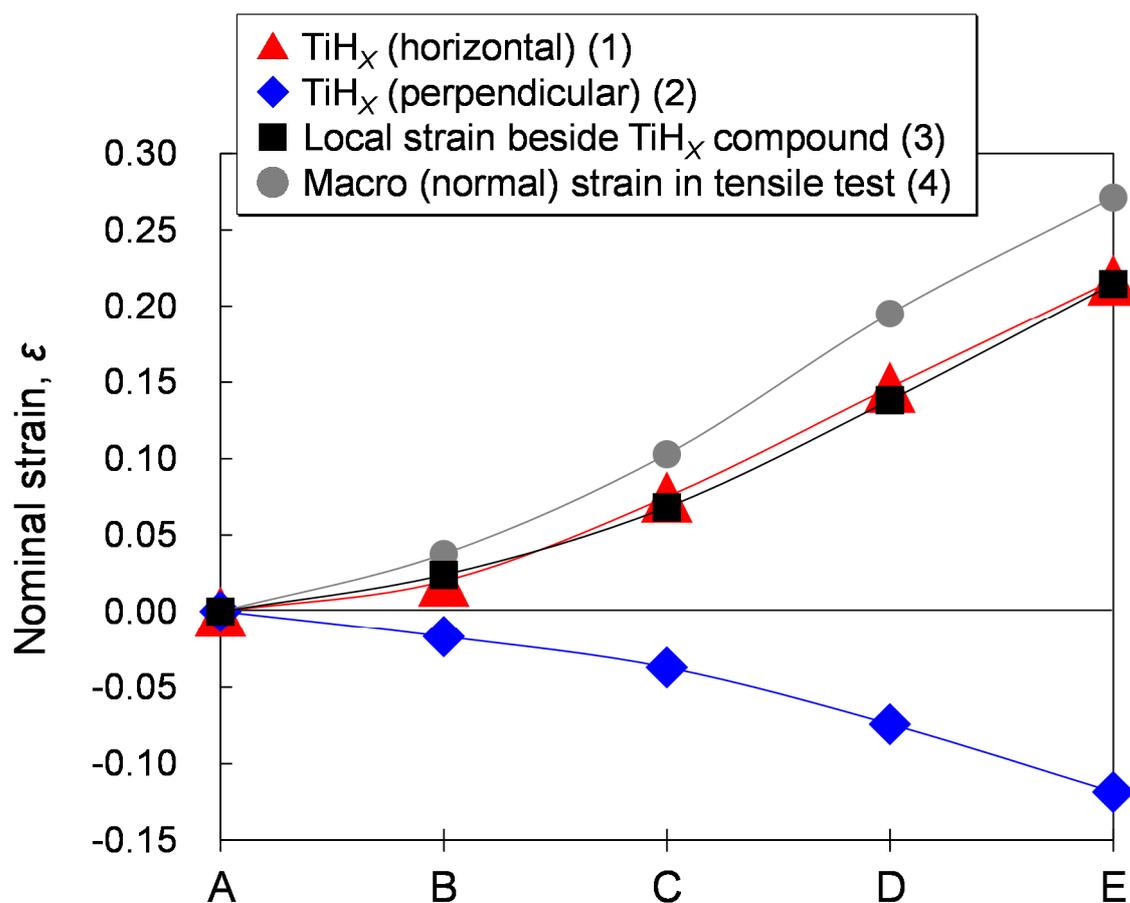


Fig. 3.25 Nominal strains calculated by image analysis of SEM microstructures shown in

Fig. 3.24. A~E on horizontal axis correspond to the same characters in Fig. 3.24.

3.6 結 言

本章では、TiH₂ 粉末を直接原料とした純チタン材創製の可能性を検証するとともに、高濃度の水素を含んだ Ti-H 押出加工材に対する組織構造解析および力学特性調査を通じて、チタンの高強度・高延性・高弾性率化に寄与する水素の元素機能を明らかにした。また、水素によるチタンの相変態を活用することで、熱間押出加工工程においてインプロセスで結晶粒微細化や〈0001〉集合組織形成を実現する組織構造制御法を構築した。本章にて得られた知見を以下に示す。

- (1) TiH₂ 粉末の直接原料化に向けた熱的挙動調査に関して、TG-DTA 解析から TiH₂ の脱水素反応は約 773~1073 K の範囲で生じており、XRD による構成相分析の結果、TiH₂ 原料粉末の脱水素処理には 1073 K 以上での加熱が必要であることを明らかにした。次に、1073/1173/1273 K にて脱水素化同時焼結処理を施した TiH₂ 粉末焼結体の相対密度は、処理温度の上昇とともに増大し、最高温度条件の 1273 K においては相対密度 96.0%に達した。これは同条件にて作製した純チタン粉末圧粉焼結体の相対密度 96.7%に比肩するレベルであり、次工程の熱間押出加工に十分な相対密度および粉末間結合を有する圧粉焼結体が得られた。また、これに熱間押出加工を施した試料(H-1273 焼結押出加工材、水素含有量:0.067 mass%)は、一般的な純チタン粉末押出加工材と同じ組織構造を呈し、機械的性質についても JIS 4 種相当の引張強度特性(0.2%YS:523 MPa, UTS:702 MPa, 破断伸び:27.1%)および疲労強度(480 MPa)を示した。以上の調査結果から、TiH₂ 粉末を直接原料として用いた場合であっても、本研究にて提案した固化成形プロセスの適用によって、JIS 4 種相当純チタン材を作製できることを実証した。
- (2) 1173 K および 1073 K での低温脱水素化同時焼結処理によって、比較的多量の残留水素を含有した試料:H-1173 焼結押出加工材(水素含有量:0.15 mass%), H-1073

焼結押出加工材(水素含有量:0.33 mass%)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、いずれも 2~3 μm 程度の微細な結晶粒組織を呈した。これに伴い、H-1173 焼結押出加工材では結晶粒微細化によって H-1273 焼結押出加工材の 0.2%YS に対して 26 MPa の増加, H-1073 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、H-1173 焼結押出加工材:29.2%, H-1073 焼結押出加工材:27.6%であり、H-1273 焼結押出加工材(27.1%)との間に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 10%程度の低延性である<0001>集合組織を有していたにもかかわらず、H-1073 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($\delta\text{-TiH}_x$)相が変形双晶の局所的発生とその進展および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、その水素化物そのものも十分な塑性変形能を有し、引張変形に伴って延性的に振舞うことが明らかとなった。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 -transus 温度が低下し、結果として β 単相域(H-1073 焼結押出加工材)もしくは $\alpha+\beta$ 共存域(H-1173 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。これらの調査結果を基に、水素によるチタンの相変態を活用することで、インプロセスにて結晶粒微細化や<0001>集合組織形成を実現する組織構造制御法を提案し、実際の素材製造工程におけるその有効性を実証した。

参考文献

- 1) 岸輝雄(監修), 鈴木洋夫, 原田健一郎(訳), M.J. Donachie, Jr.(編): チタンテクニカルガイド -基礎から実務まで-, 内田老鶴圃(1993).
- 2) 産業技術総合研究所: レアメタル, (2008.06).
- 3) 新家光雄: チタンの基礎・加工と最新応用技術, シーエムシー出版(2009).
- 4) C.J. Beevers, M.R. Warren, and D.V. Edmonds: Fracture of Titanium-Hydrogen Alloys, *Journal of the Less-Common Metals*, 14 (4) (1968) 387-396.
- 5) 正村克身: 水素吸収(チタン加工技術シリーズ 25 [防食編 2]), チタニウム・ジルコニウム, 40 (2) (1992) 92-99.
- 6) 新家光雄: チタン合金におけるユビキタス元素による機能発現, 日本金属学会誌, 75 (1) (2011) 21-28.
- 7) M. Yan, M.S. Dargusch, C. Kong, J.A. Kimpton, S. Kohara, M. Brandt, and M. Qian: *In Situ* Synchrotron Radiation Study of TiH₂-6Al-4V and Ti-6Al-4V: Accelerated Alloying and Phase Transformation, and Formation of an Oxygen-Enriched Ti₄Fe₂O Phase in TiH₂-6Al-4V, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, DOI: 10.1007/s11661-014-2631-4 (2014).
- 8) H. Wang, M. Lefler, Z.Z. Fang, T. Lei, S. Fang, J. Zhang, and Q. Zhao: Titanium and Titanium Alloy via Sintering of TiH₂, *Key Engineering Materials*, 436 (2010) 157-163.
- 9) I.M. Meléndez, E. Neubauer, and H. Danninger: Consolidation of Titanium Matrix Composites to Maximum Density by Different Hot Pressing Techniques, *Materials Science and Engineering A*, 527 (16-17) (2010) 4466-4473.
- 10) 吉村博文: チタン合金の超細粒組織制御と材質 -水素と加工・熱処理の利用-, 日本金属学会会報, 31 (10) (1992) 895-899.

- 11) H. Yoshimura, K. Kimura, M. Hayashi, M. Ishii, T. Hanamura, and J. Takamura: Ultra-Fine Equiaxed Grain Refinement and Improvement of Mechanical Properties of $\alpha+\beta$ Type Titanium Alloys by Hydrogenation, Hot Working, Heat Treatment and Dehydrogenation, *Materials Transactions, JIM*, 35 (4) (1994) 266-272.
- 12) 中東潤, 高畑公輔, 鶴健太郎, 住本晃史, 吉村博文, 堀村弘幸: 水素処理法によるチタン系材料の結晶粒超微細化, *日本金属学会誌*, 70 (2) (2006) 204-211.
- 13) 藤井秀樹: 安価汎用元素を活用したチタン・チタン合金の高機能化・用途拡大, *ふえらむ*, 15 (11) (2010) 686-691.
- 14) C. Leyens and M. Peters: *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley (2006).
- 15) J.C.M. Li: *Microstructure and Properties of Materials Volume 2*, World Scientific (2000).
- 16) C. Mapelli and R. Venturini: Dependence of the Mechanical Properties of an α/β Brass on the Microstructural Features Induced by Hot Extrusion, *Scripta Materialia*, 54 (2006) 1169-1173.
- 17) Y.N. Wang and J.C. Huang: Texture Analysis in Hexagonal Materials, *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003) 11-26.
- 18) M.R. Bache and W.J. Evans: Impact of Texture on Mechanical Properties in an Advanced Titanium Alloy, *Materials Science and Engineering A*, 319-321 (2001) 409-414.
- 19) M.E. Nixon, O. Cazacu, and R.A. Lebensohn: Anisotropic Response of High-Purity α -Titanium: Experimental Characterization and Constitutive Modeling, *International Journal of Plasticity*, 26 (2010) 516-532.
- 20) 鎌土重晴: マグネシウム合金の材料特性と加工技術, 塑性と加工(日本塑性加工学会

誌), 48 (556) (2007) 358-366.

- 21) 新家光雄: チタンおよびチタン合金, 塑性と加工, 53 (622) (2012) 33-38.
- 22) 日本塑性加工学会: チタンの基礎と加工, コロナ社(2008).
- 23) TOHOTEC HP: <http://www.tohotec.co.jp/catalog/powder.pdf>, (2013.01.08).
- 24) 大阪チタニウムテクノロジーズ HP: <http://www.osaka-ti.co.jp/product/specList.pdf>, (2013.01.08).
- 25) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1989).
- 26) H. Liu, P. He, J.C. Feng, and J. Cao: Kinetic Study on Nonisothermal Dehydrogenation of TiH₂ Powders, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 3018-3025.
- 27) Ch. Borchers, T.I. Khomenko, A.V. Leonov, and O.S. Morozova: Interrupted Thermal Desorption of TiH₂, *Thermochimica Acta*, 493 (2009) 80-84.
- 28) V. Bhosle, E.G. Baburaj, M. Miranova, and K. Salama: Dehydrogenation of TiH₂, *Materials Science and Engineering A*, 356 (2003) 190-199.
- 29) A.R. Kennedy and V.H. Lopez: The Decomposition Behavior of As-Received and Oxidized TiH₂ Foaming-Agent Powder, *Materials Science and Engineering A*, 357 (2003) 258-263.
- 30) 沼倉宏: チタン, ジルコニウム, ハフニウム中の水素の挙動と水素化物形成, 日本金属学会会報, 31 (6) (1992) 525-534.
- 31) 保母誠, 芝田智樹, 森広司: 水素化破砕法による Ti スクラップのリサイクルプロセス, 電気製鋼, 72 (1) (2001) 5-12.
- 32) D. Savvakina, M. Gumenyak, and M. Matviychuk: Role of Hydrogen and Alloying

- Elements in Titanium Hydride Based BEPM of Titanium Alloys, Ti-2011 The 12th World Conference on Titanium (Beijing, China), (2011).
- 33) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: TiH₂ 粉末を原料とした直接固化プロセスによる廉価純チタン材の創製とその特性, 粉体粉末冶金協会 平成 23 年度秋季大会(大阪), 25 (2011).
- 34) E.A. Olevsky: Consolidation Enhancement in Spark-Plasma Sintering: Impact of High Heating Rates, *Journal of Applied Physics*, 102 (114913) (2007).
- 35) H. Izui, S. Komaki, and M. Okano: Mechanical Properties of TiB/Ti Composites by Spark Plasma Sintering, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 2 (2) (2008) 234-242.
- 36) M. Zadra, F. Casari, L. Girardini, and A. Molinari: Spark Plasma Sintering of Pure Aluminium Powder: Mechanical Properties and Fracture Analysis, *Powder Metallurgy*, 50 (1) (2007) 40-45.
- 37) 隠岐貴史, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢平: 真空焼結後 HIP 処理した純チタン材の金属組織と引張性質, 日本金属学会誌, 59 (7) (1995) 746-753.
- 38) 日本材料学会: 改訂 機械材料学, 日本材料学会(2009).
- 39) A. San-Martin and F.D. Manchester: The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1) (1987) 30-42.
- 40) K. Wang, X. Kong, J. Du, C. Li, Z. Li, and Z. Wu: Thermodynamic Description of the Ti-H System, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 34 (2010) 317-323.
- 41) U.F. Kocks, C.N. Tomé, and H.-R. Wenk: *Texture and Anisotropy*, Cambridge University Press (2001).

- 42) 関根和喜: 金属材料の変形集合組織とその形成機構, 軽金属, 52 (11) (2002) 500-506.
- 43) H. Atsumi, H. Imai, S. Li, K. Kondoh, Y. Kousaka, and A. Kojima: Fabrication and properties of high-strength extruded brass using elemental mixture of Cu-40%Zn alloy powder and Mg particle, *Materials Chemistry and Physics*, 135 (2012) 554-562.
- 44) W.D. Callister, Jr.: 材料の科学と工学[2] 金属材料の力学的性質, 培風館(2009).
- 45) H. Conrad: Effect of Interstitial Solutes on the Strength and Ductility of Titanium, *Progress in Materials Science*, 26 (1981) 123-403.
- 46) E.O. Hall: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proceedings of the Physical Society Section B*, 64 (1951) 747-753.
- 47) N.J. Petch: The Cleavage Strength of Polycrystals, *The Journal of the Iron and Steel Institute*, 174 (1) (1953) 25-28.
- 48) R. Boyer, E.W. Collings, and G. Welsch: *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International (1994).
- 49) R.K. Nalla, B.L. Boyce, J.P. Campbell, J.O. Peters, and R.O. Ritchie: Influence of Microstructure on High-Cycle Fatigue of Ti-6Al-4V: Bimodal vs. Lamellar Structures, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A (2002) 899-918.
- 50) J.O. Peters and R.O. Ritchie: Foreign-Object Damage and High-Cycle Fatigue: Role of Microstructure in Ti-6Al-4V, *International Journal of Fatigue*, 23 (2001) S413-S421.
- 51) 中西望: TiO₂ 粒子添加純チタン粉末押出材の高強度・高延性発現機構の解明, 大阪大学修士論文(2012).
- 52) K. Kondoh, B. Sun, S. Li, H. Imai, and J. Umeda: Experimental and Theoretical Analysis of Nitrogen Solid-Solution Strengthening of PM Titanium, *International*

Journal of Powder Metallurgy, 50 (3) (2014) 35-40.

- 53) T. Mimoto, N. Nakanishi, J. Umeda, and K. Kondoh: Mechanical Properties and Strengthening Mechanism of Pure Ti Powder Composite Material Reinforced with Carbon Nano Particles, *Transactions of JWRI*, 40 (2) (2011) 63-68.
- 54) Y. Murayama, K. Obara, and E. Tanaka: Measurement of the Orientation Distribution of Grains in Titanium Sheets by Etch Pit Method, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 27 (11) (1986) 898-904.
- 55) 一般社団法人チタニウム協会 技術委員会 耐食性分科会: チタン管を使用した蒸発法海水淡水化装置における腐食と防食, *チタニウム・ジルコニウム*, 29 (3) (1981) 31-45.
- 56) 藤井秀樹: チタン・チタン合金の水素脆化, *材料と環境*, 60 (2011) 248-253.
- 57) J.J. Xu, H.Y. Cheung, and S.Q. Shi: Mechanical Properties of Titanium Hydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 436 (2007) 82-85.
- 58) C.Q. Chen, S.X. Li, H. Zheng, L.B. Wang, and K. Lu: An Investigation on Structure, Deformation and Fracture of Hydrides in Titanium with a Large Range of Hydrogen Contents, *Acta Materialia*, 52 (12) (2004) 3697-3706.
- 59) 瀨瀨英之, 谷山嘉啓, 米津明生, 長秀雄, 小川武史, 竹本幹男, 中山元: チタン水素化物の力学特性と破壊, *材料と環境*, 55 (2006) 205-211.

第4章 高濃度の窒素を導入した純チタンにおける 組織構造変化と完全均質固溶による高強度化挙動の解明

4.1 緒言

ユビキタス軽元素(ubiquitous light element, ULE)を利用した純チタン粉末押出加工材に対する有効な強化手法として、酸化チタン(TiO_2)粒子を酸素(O)供給源とした固溶強化に関する既往研究では、0.2%耐力(0.2%YS)が106%、最大引張強さ(UTS)が71%向上するという著しい高強度化と同時に、 TiO_2 粒子無添加の純チタン押出加工材とほぼ同等の高延性(25.1%)を維持すると報告されている[1,2]。このようなチタン材の高強度・高延性特性は、粉末固相焼結法と押出加工プロセスの併用によって実現された高濃度ながらも均質な酸素原子の固溶現象に起因するものと推察される。しかしながら、上記の粒子添加による酸素固溶プロセスでは、使用する粒子の添加量や粒子径によっては凝集や原料粒子の残存(不完全固溶)といった固溶体組織の均質性を阻害する問題を生じる可能性があり[3]、特に高濃度の粒子添加は困難であると考えられる。これは、本手法による強化元素の導入量にはある限界値が存在し、それを超えて材料を強化することはできないということを示唆している。したがって、固溶強化による更なる高強度化を達成するためには、多量の固溶元素を導入した際の固溶体組織の均質化を可能とする新しい材料創製プロセスの確立が必須といえる。

他方、レーザ窒化法[4]に代表されるように、化合物粒子ではなくガスを利用して金属内に導入可能なユビキタス軽元素として窒素(N)が挙げられる。ガスを用いる場合、出発原料を粉末とすることで両者の反応に関与する表面積が増えるため、対象元素を高濃度に、かつ粒子添加法のような凝集問題等を伴うことなく導入できると考えられる。これを実現する手法として、固相状態の金属原料と気体であるガスを高温条件下にて直接反応させる固気直接反応法[5]を提案することができる。本法は、その処理温度や雰囲気中のガス分圧、金属原料粉末の成分を

調整することで、ガス元素の吸収量および反応後の原料組織を自在に変化できるという特長も有している。次に、本法による導入対象元素として挙げられた窒素は、ユビキタス軽元素の中でもチタンに対して約 19 at.%の固溶限を有しており、著しい硬度増加が生じることが知られているが[6,7]、一方でチタンの脆化を引き起こす。したがって、例えば、工業用純チタンの JIS 規格においては、最大窒素含有量は 0.03~0.05 mass%という極低レベルに管理するよう定められている[8]。さらに、純チタンに対する窒素添加の影響については既往研究が存在するものの、検討された最大窒素含有量は 0.4 mass%程度であり、この値を超える高濃度領域における Ti-N 系材料の組織構造変化や力学挙動については未だ明らかにされていない[9]。

そこで本章では、既往研究の 2 倍以上となる約 1 mass%を目標として純チタンに窒素原子を高濃度に導入して著しい固溶強化を発現することで、既往研究での知見を逸脱する全く新しい高強度・高延性 Ti-N 系材料を創製する。具体的な目標としては、 $UTS \geq 1200$ MPa、破断伸び $\geq 20\%$ を設定する。また、組織構造解析を通じて、固溶窒素原子の振舞いがチタンの力学特性に与える影響を理解する。具体的には、まず、粉末冶金法をベースとした固気直接反応プロセスの進行原理の解明を通じて、窒素原子の高濃度導入手法を確立する。続いて、Ti-N 系材料における高強度・高延性特性発現の前提条件となる完全均質固溶体を実現するため、放電プラズマ焼結 (SPS)、熱間押出加工および均質化熱処理の各工程から得られた試料を窒素固溶組織の均質性の観点から評価し、有効なプロセス設計を行うと同時に、そこで得られる材料組織と力学挙動の関係を体系的に理解する。加えて、強度特性に関しては、古典強化理論に基づく数値計算結果との比較を行い、高強度特性を発現する強化機構と高窒素濃度におけるその妥当性を検証する。

4.2 高濃度窒素導入を実現する固気直接反応プロセス条件の決定と

そのプロセス進行原理の解明

本節では、固溶強化能の大きさおよび純チタンとの反応制御が容易であるという観点から強化元素として採用した窒素(N)を材料中に高濃度(~1 mass%程度)に導入することを目的とする。そのために、プロセス制御の重要パラメータである固気直接反応処理温度の決定、および元素含有量分析による最大窒素導入量の評価を通じて、純チタンへの高濃度窒素導入プロセスを確立する。加えて、処理後のチタン粉末における窒素の存在状態を調査することで、本プロセスの進行原理を理解すると同時に、後の固化成形工程の解析で必要となる窒素処理チタン粉末内部の窒素濃度分布を明らかにする。なお、具体的な窒素導入プロセスとしては、比表面積が大きいという粉末(純チタン粉末)の特性を利用して固相状態で速やかにかつ多量にガス元素(窒素ガス)を吸収させることが可能であることから、本節の目的にも即した固気直接反応法を採用した。

まず、固気直接反応プロセスを制御する上で最重要パラメータとなる管状炉での熱処理温度を決定する。熱処理温度は、単位時間当たりの窒素導入量が最大かつ後に粉末冶金法に基づいた固化成形プロセスを適用すべく、固気直接反応処理後においても投入したチタン粉末が結合せずに粉末状態を保ったまま回収可能な値に設定する必要がある。そこで、純チタン原料粉末に対して異なる温度条件にて固気直接反応プロセスを実施し、得られた窒素処理チタン粉末の窒素含有量を調査した。なお、本実験における管状炉での熱処理条件は、温度 573~973 K, 保持時間 3.6 ks, 窒素ガス流量 5 L/min とした。各条件にて熱処理を施したチタン粉末の窒素含有量分析結果を Fig. 4.1 に示す。窒素含有量は、純チタン原料粉末(窒素含有量: 0.02 mass%)と同等の値を示した 573K 熱処理粉末から、処理温度の上昇とともに徐々に増加していき、873K 熱処理粉末において最大値 0.52 mass%を示した。約 873 K 以上の温度域

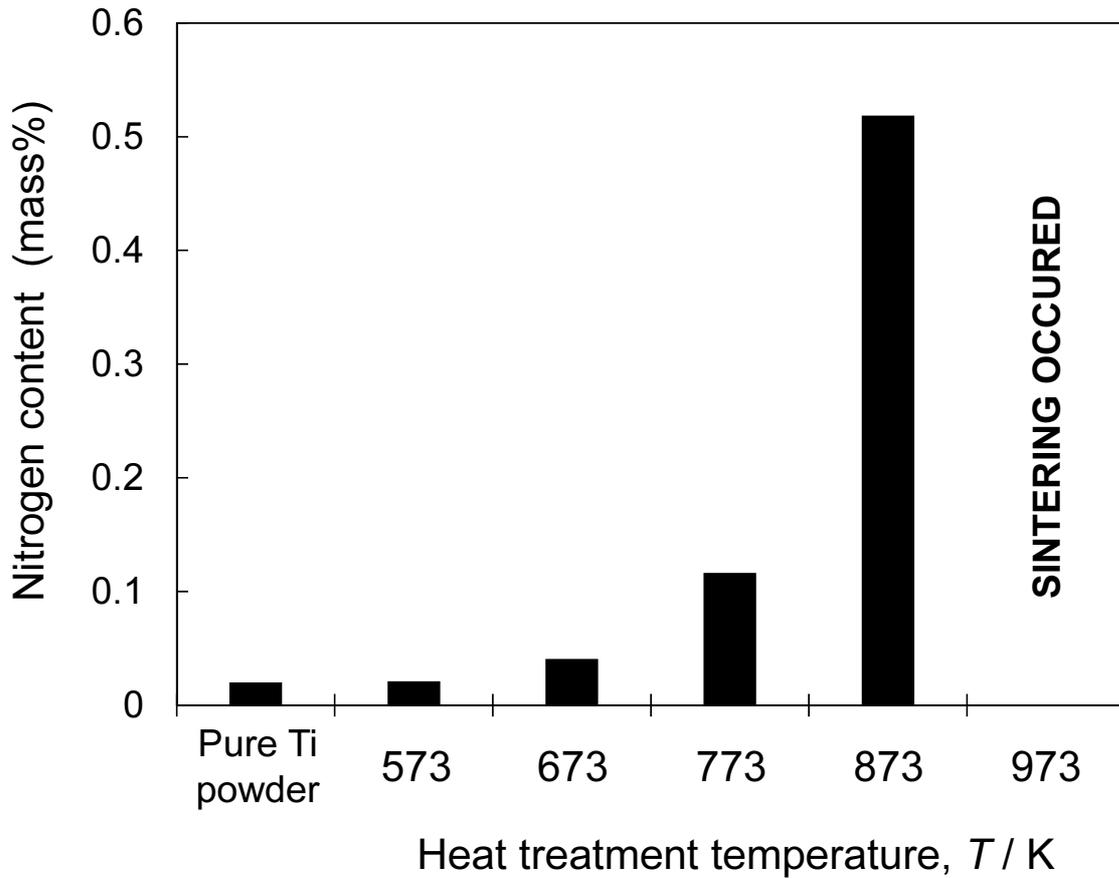


Fig. 4.1 Nitrogen content analysis on N-treated powder materials via gas-solid direct reaction process at 573~973 K for 3.6 ks under N_2 gas flow (5 L/min), and pure Ti raw powder as reference. Nitrogen content was measured by an elemental combustion determinator.

においてチタンと窒化の反応が進行することは、既往研究にて実施された窒素雰囲気下での純チタン粉末の熱的挙動解析においても確認されており[10]、今回の実験結果もこれと良く対応している。これは、チタンの表面に存在する酸化皮膜が約 803 K 以上では保護性を失うことに起因しており[11]、この温度を超える 873 K での熱処理によって雰囲気の窒素ガスとの反応

が進行したものと考えられる。また、573～873K 熱処理粉末は全て粉末状態を維持したまま回収可能であることが確認された。一方、973K 熱処理粉末においては粉末間の焼結反応が急激に進行しており、粉末状態での試料回収は不可能であった。以上の結果から、固気直接反応プロセスによる窒素処理チタン粉末の作製においては、管状炉での熱処理温度を 873 K と設定するのが最適であると結論付けられる。ここで、保持時間の変化が処理後の粉末状態に及ぼす影響を明らかにするため、熱処理温度を 873 K に固定し、保持時間を 0(原料粉末)～10.8 ks の範囲で調整した各熱処理粉末の粒度分布を測定した。測定結果を Fig. 4.2(a)に、7.2ks 処理粉末の SEM 観察結果を Fig. 4.2(b-1,2)にそれぞれ示す。SEM 観察の結果、一部の粉末が局所的に結合しているものの(Fig. 4.2(b-2))、10.8ks 処理(N10.8)粉末においてもそれを超えるマクロな焼結には至っておらず、粒度分布は変化しないことが確認された(Fig. 4.2(a))。よって、熱処理温度が 873 K であれば、保持時間を変化させても処理後の粉末状態は失われないということが明らかとなった。

次に、固気直接反応プロセスによって得られる最大窒素導入量を評価すべく、処理温度 873 K、保持時間 0～10.8 ks の条件で作製した窒素処理チタン粉末の窒素および酸素(O)含有量分析を実施した。得られた窒素および酸素含有量と処理時間の関係を Fig. 4.3 に示す。酸素含有量は 0.20～0.25 mass%であり、処理時間によらず概ね一定値を示した。他方、窒素含有量は処理時間の増加とともに増大しており、10.8ks 処理(N10.8)粉末においては原料(N0)粉末の 45 倍となる 0.90 mass%に達した。これは、既往研究[12]に報告されている最大窒素含有量 0.42 mass%と比較しても 2 倍以上の値であり、本プロセスで目指した窒素導入量の目標値(～1 mass%)をほぼ満足すると同時に、既往研究では実現し得なかった窒素含有量の高濃度領域に到達していると判断できる。以上の結果から、処理温度を 873 K とした固気直接反応プロセスを適用することで、不純物となる酸素を混入することなく、対象元素の窒素のみを高濃度領域まで含有量を自在に制御しながら導入可能であることが実証された。

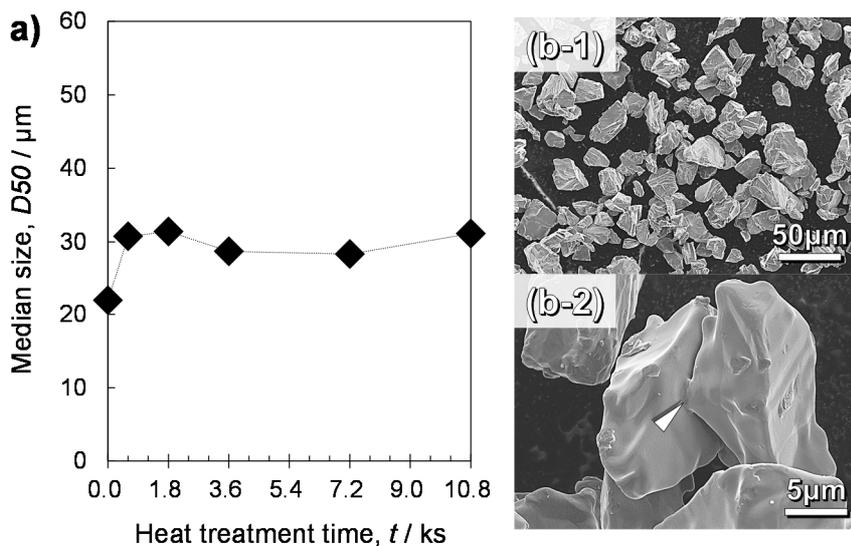


Fig. 4.2 Relationship between median size and heat treatment time of N-treated powders (a), SEM observation on the N-treated powder after 7.2 ks treatment (b-1) and the image obtained under higher magnification (b-2) that demonstrates local sintering phenomenon in micro-scale as indicated by an arrow.

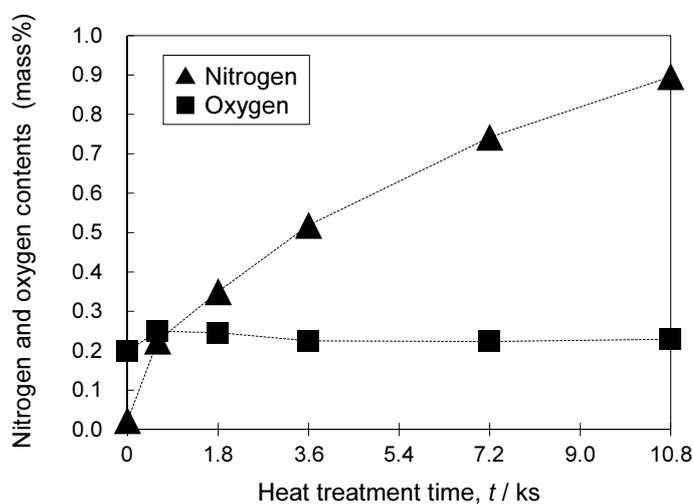
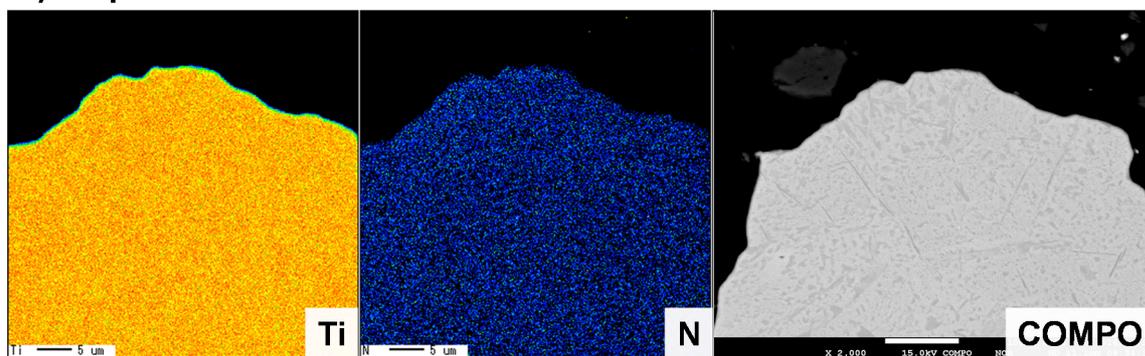


Fig. 4.3 Relationship between nitrogen and oxygen contents of N-treated powder materials and heat treatment time of gas-solid direct reaction process at 873 K under N₂ gas flow (5 L/min). Nitrogen and oxygen contents were measured by an elemental combustion determinator.

窒素処理チタン粉末における窒素の存在状態を明らかにすべく、EPMA による元素マッピング分析を実施した。原料(N0)粉末および 10.8ks 処理(N10.8)粉末の断面組織に対する分析結果を Fig. 4.4 に示す。両粉末の窒素(N)マッピング分析結果に注目すると、固気直接反応処理を施した N10.8 粉末(Fig. 4.4(b))にのみ、黄色矢印で示すように、粉末の表層近傍にサブミクロンオーダーの皮膜状の窒素濃化領域が確認された。そこで、この皮膜状組織の相構造を同定するため、窒素処理チタン粉末に対して X 線回折分析を行った結果を Fig. 4.5 に示す。特に N3.6 粉末以降の試料においては、低次の窒素化合物である Ti_2N の回折ピークが、処理時間の増加に伴ってその強度を増しながら明瞭に観察された。一方で、窒化チタン(TiN)を示す回折ピークは、いずれの窒素処理チタン粉末においても検出されなかった。さらに、 α -Ti 母相の他に確認された回折ピークが Ti_2N のみであったことから、Fig. 4.4(b)に見られた皮膜状の窒素濃化領域は Ti_2N 相を主として構成された組織であると考えられる。ここで、熱処理時間とともに Ti_2N の回折ピーク強度が増加した事実に基づけば、本皮膜状組織の形成は、873 K という比較的低温条件下での窒素処理により粉末全体の窒素濃度分布を均質化するには拡散速度が不十分であったこと、およびその条件下では輸送しきれない程の多量の窒素原子が雰囲気中の窒素ガスから常に供給されたことの 2 点に起因していると考えられる。これによって、窒素原子と α -Ti 母相の接触界面である粉末の表層近傍に窒素原子過多の非平衡組織が生じたものと推察され、その形成機構を模式図にて表したのが Fig. 4.6 である。本機構に基づくと、粉末内部までは窒素原子の拡散が進行しておらず、窒素の固溶体は形成されていないことが予測される。そこで、この予測については形成機構そのものの妥当性を検証すべく、窒素処理チタン粉末における窒素固溶を X 線回折によって調査した。X 線回折結果における α -Ti 母相のピークシフト量から算出した a 軸および c 軸格子定数と各試料の窒素含有量との関係を Fig. 4.7 に示す。窒素や酸素のような侵入型元素がチタンに固溶した場合、格子間隔を広げる方向に周囲の格子を大きくひずませることで、主として c 軸格子定数が増加する[9]。この既知の事実を利

a) N0 powder



b) N10.8 powder

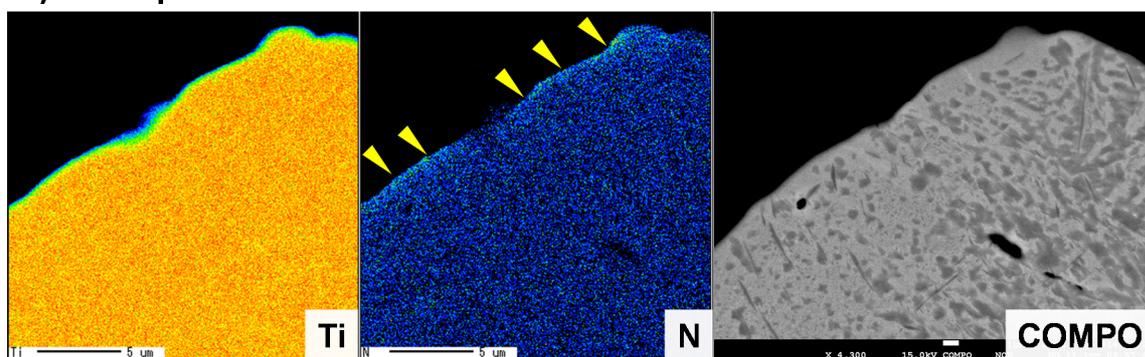


Fig. 4.4 EPMA mapping analysis results for titanium and nitrogen, and COMPO images at cross section near the surface of N0 powder (pure Ti raw powder) (a) and N10.8 powder (b). Yellow arrow in N-mapping result of N10.8 powder (b) shows N-concentrated layer existing at the powder surface.

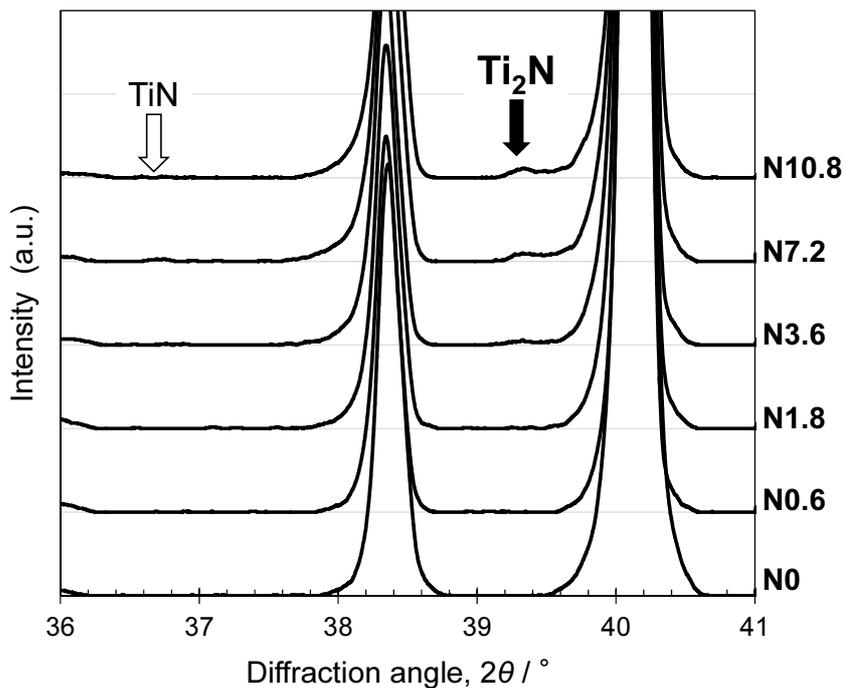


Fig. 4.5 Narrow scan XRD patterns of N-treated powders via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder, N0) ~ 10.8 ks (N10.8).

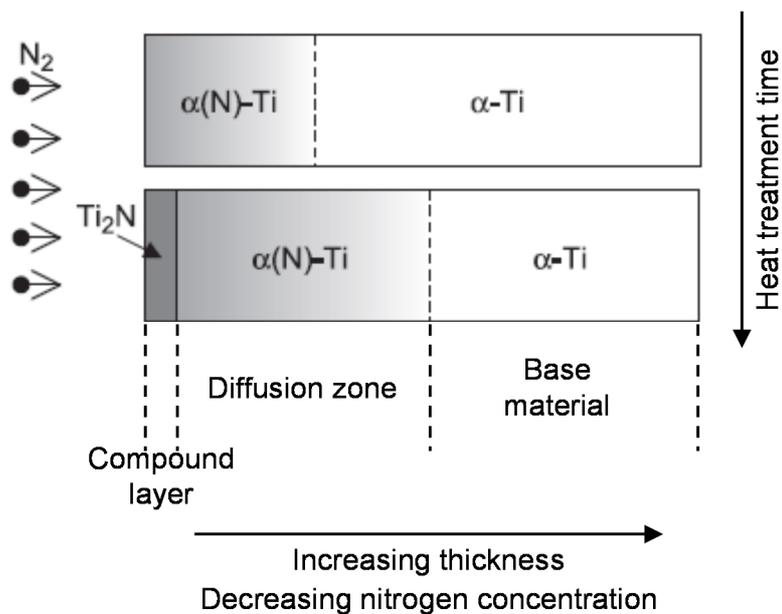


Fig. 4.6 Schematically illustrated formation mechanism of Ti_2N compound layer at powder surface under the gas-solid direct reaction process.

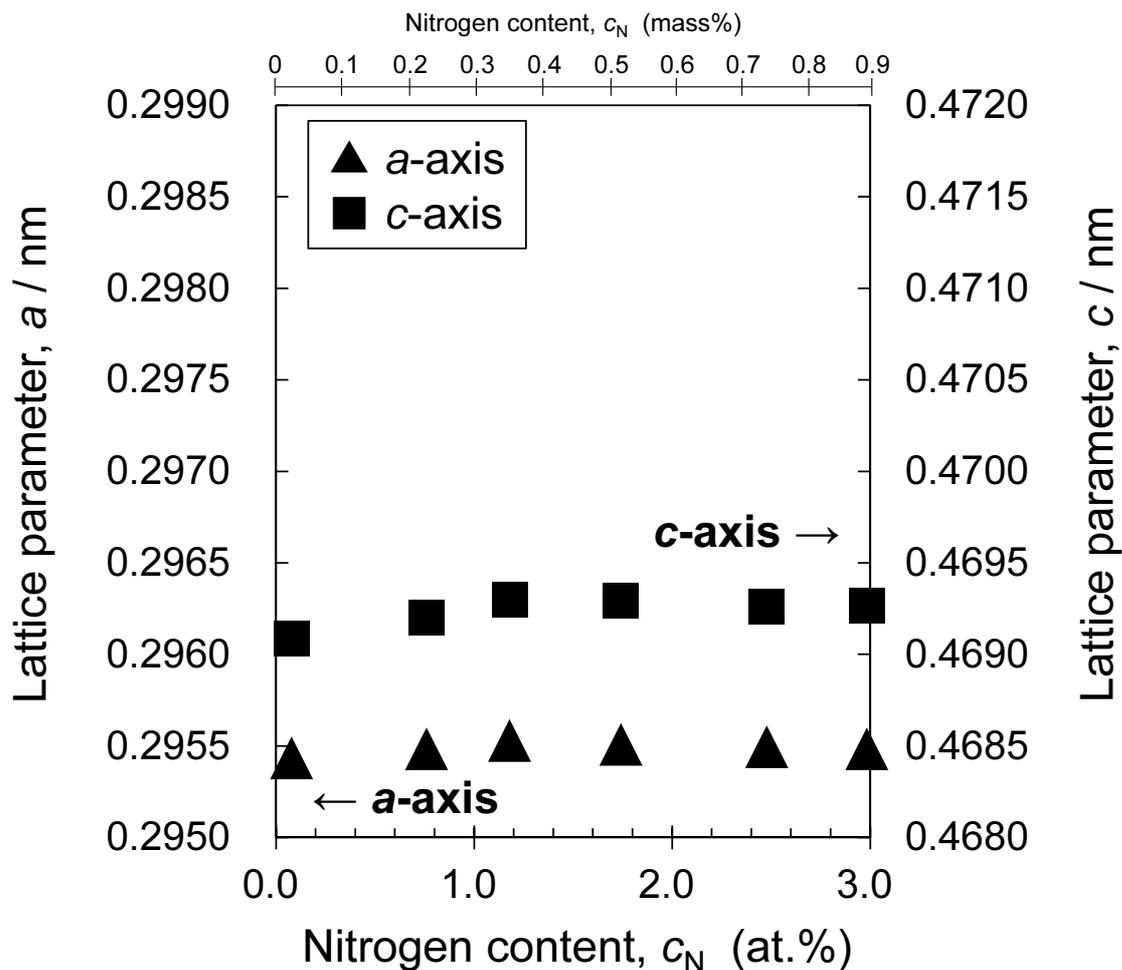


Fig. 4.7 Relationship between lattice parameters of a/c -axis and nitrogen content of N-treated powders via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder) ~ 10.8 ks, calculated from XRD peak shifts.

用すれば、各試料における窒素固溶の進行状況を c 軸格子定数の変化によって評価することができる。窒素処理チタン粉末の c 軸格子定数は、窒素含有量すなわち処理時間が増加してもほとんど変化していないことから、同粉末に窒素の固溶体は形成されておらず先の予測の正しいことが示された。なお、より詳細に c 軸格子定数変化を観察すれば、N1.8 粉末(窒素含有

量:0.35 mass% = 1.18 at.%)までは極僅かに c 軸格子定数が増加, すなわち窒素固溶が進行しており, これは Fig. 4.6 において窒素固溶のみが進行する形成機構の第一段階に対応していると理解できる. 一方, それ以降の試料において c 軸格子定数に変化は見られず, 新たに粉末に侵入した窒素原子の大部分が Ti_2N 皮膜の形成に使用されたことで, 粉末内部への窒素固溶はほとんど進行しなかったと考えられる. これは, Fig. 4.5 に見られた処理時間とともに Ti_2N の回折ピーク強度が増加した事実と一致しており, したがって窒素処理チタン粉末における窒素含有量は主に粉末表層の Ti_2N 皮膜厚さに対応していると結論付けられる. これらの考察から, 窒素処理チタン粉末の表層における Ti_2N 皮膜形成機構の妥当性が実証され, 固気直接反応処理を支配するプロセス進行原理が明らかとなった.

4.3 高濃度の窒素を含有した焼結体における組織構造変化の機構解明

粉末状態を利用して高濃度に導入した窒素原子に起因した組織構造および力学挙動変化とその強化機構を解明するという本章の目的を達成するため, 本節以降では導入した窒素の完全均質固溶体の作製を目指す. その第一段階として, 本節では放電プラズマ焼結 (SPS) 法による窒素処理チタン粉末の固化成形を試みた. そして, 焼結体における微細組織の形成機構, および高濃度の窒素が焼結工程を経て α -Ti 母相の組織構造に及ぼす影響と焼結体内部における窒素原子の存在状態を明らかにすべく, 得られた焼結体に対して光学顕微鏡, XRD および EPMA による組織構造解析を実施する. この解析結果を踏まえて, 焼結体の段階における窒素固溶組織としての均質性を評価する. また, 微小硬度試験ならびに引張試験を通じて焼結体の力学特性を調査し, 先の微細組織との対応を議論する. 最後に, これらの調査・解析結果とそこから得られた考察に基づいて, 後工程における本焼結体の均質化の方針について検討を行う.

固気直接反応における処理時間を制御することで窒素含有量を変化させた窒素処理チタン粉末を用いて作製した焼結体の光学組織観察結果を Fig. 4.8 に示す。純チタン原料粉末の焼結体である N0SPS(窒素含有量:0.02 mass% = 0.08 at.%(a))においては、粗大な板状組織が観察された。一般に、チタンの板状あるいは針状組織は、Ti-6Al-4V 合金に代表される $\alpha+\beta$ 合金を β 相温度域から冷却した場合に $\beta\rightarrow\alpha$ 相変態によって生じることが知られているが^[13]、N0SPS においても SPS 法による焼結温度は 1273 K で状態図上 β 相単相となっており、 $\alpha+\beta$ 合金と同様の相変化をたどることから、板状組織が生成する機構そのものは $\alpha+\beta$ 合金と同じであるといえる。ただ、 β 相安定化元素を多量に添加した $\alpha+\beta$ 合金と比較すると、N0SPS の α/β 変態温度はより高温であるため、焼結終了後冷却が始まると $\alpha+\beta$ 合金よりも早く $\beta\rightarrow\alpha$ 相変態が起こり、板状組織が生じることとなる。その結果、N0SPS に生成した板状組織は高温環境下に長時間曝されることになるため、粒成長が進行し粗大な板状組織が形成されたものと考えられる。なお、N0SPS は β 相安定化元素を含まず、焼結時に生成した β 相を室温まで維持できないことから、室温においては試料全体が α 相単相となっており、その相構成は α 相安定化元素の窒素を添加した N1.8SPS~N7.2SPS においても同様である。

次に、固気直接反応処理によって窒素を添加した N1.8SPS 以降の試料における特徴的な組織変化として、以下の3点が観察された。

- ①. N3.6SPS(窒素含有量:0.52 mass% = 1.74 at.%(c))および N7.2SPS(窒素含有量:0.74 mass% = 2.48 at.%(d))に、 α -Ti 母相よりも暗い色で表示されたスポット状の領域が複数確認され、窒素含有量の増大とともにその領域が組織全体に占める割合も増加した。
- ②. 窒素を添加した N1.8SPS(窒素含有量:0.35 mass% = 1.18 at.%(b))~N7.2SPS(d)の結晶粒内に複数の筋状組織が見られたが、その数は窒素含有量の増加とともに減少した。
- ③. Fig. 4.8 中最高の窒素含有量を有する N7.2SPS(d)においては、他の3試料と異なり、

等軸結晶粒が明瞭に観察された。

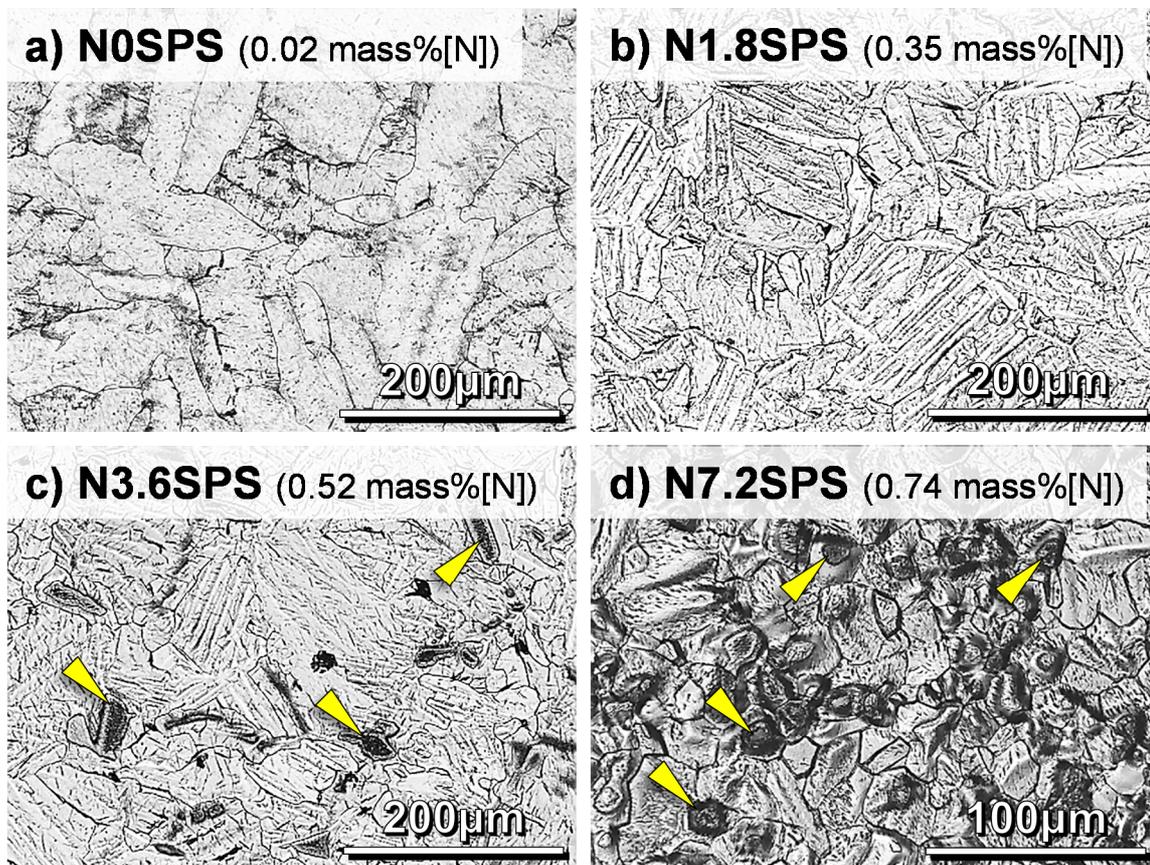


Fig. 4.8 Optical microstructures of SPSed Ti-N powder materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N₂ gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder, N0SPS) (a), 1.8 ks (N1.8SPS) (b), 3.6 ks (N3.6SPS) (c) and 7.2 ks (N7.2SPS) (d). All specimens were SPSed at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process. Yellow arrow shows N-segregated area.

N0SPS(a)における粗大な板状組織の形成についての考察で述べたように、チタンの組織形成には焼結工程等の熱履歴によって生じる相変化が極めて重要な役割を果たしている。した

がって、N1.8SPS～N7.2SPSに見られた①～③の組織変化も、 α 相安定化元素である窒素含有量の増加によって α/β 変態温度が上昇し、冷却まで含めたSPS工程での相変化挙動が変化したことに起因すると推察される。具体的に、②の筋状組織は、窒素含有量の増加とともにその数が減少していることから、同様に窒素含有量の増加によって減少が予想される焼結時の β 相が前駆体となり、そこから冷却に伴う $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態を経て生じたものと考えられる。 α 相と比較すると少量であるが、焼結温度の1273 Kにおいて、 β 相には約1 at.%の窒素が固溶することが知られており[6]、窒素含有量が1.18 at.%のN1.8SPSは、焼結時ほぼ β 相単相になっていたと判断できる。その窒素を微量固溶した β 相が、焼結終了後の冷却に伴ってN0SPSと同様の経路で板状 α 相組織を形成する際、窒素を少量しか固溶しない β 相から多量(1273 Kにおいて約19～20 at.%)に固溶する α 相へと窒素原子の移動が起こることで、微視的な濃度変調を伴う②の筋状 α 相組織が形成されたと考えられる。また、このようにして形成された筋状組織がN0SPSの板状組織と比較して微細な理由は、微視的な濃度変調によって筋状組織に沿うように偏析した窒素原子によるsolute drag効果[14-17]を考慮することで説明できる。他方、試料全体としての窒素含有量から判断すれば、N3.6SPSおよびN7.2SPSの相構成は、 $\alpha+\beta$ 混相および α 相単相となる。しかしながら、焼結原料の窒素処理チタン粉末に導入した窒素原子が粉末表面に皮膜状に偏析して存在していた事実を考慮すれば、焼結中の窒素濃度分布は試料内で不均一であり、例えば比較的大きな粒径の粉末内部などでは非平衡状態が生じることで、1273 Kにおいて局所的に β 相が存在したと考えられる。これが、N1.8SPS～N7.2SPSの全ての試料に②の筋状 α 相組織が観察された理由である。また、試料全体として見れば、窒素含有量の増加とともに焼結時 β 相として存在できる領域は減少していくことから、筋状組織の数も減少することとなる。加えて、焼結中の β 相にはその固溶限を超えて窒素原子が侵入することはないため、添加した窒素原子は β 相の周辺に存在する α 相領域に偏析して存在していると推察される。次に、③のN7.2SPSにのみ明瞭に観察された等軸結晶粒は、これまでの考察

を踏まえれば、焼結時の α 相が相変態を経ることなくそのまま室温に到ったものと考えられ、N7.2SPS の試料全体としての窒素含有量が焼結時 α 相単相となるレベルにまで達したことで本組織が形成されたといえる。また、他の 3 試料と比べて、本試料がより微細な組織を有しているのは、その等軸結晶粒領域に多量に存在する窒素原子によって solute drag 効果が発現したことに起因すると理解できる。最後に、①の母相よりも暗い色で表示されたスポット状領域の特徴として、焼結時 β 相であった筋状組織を呈する結晶粒内には存在せず、特に N7.2SPS において明らかであるが、焼結時 α 相であった等軸結晶粒領域に集中して存在していることがわかる。ここで、窒素処理チタン粉末に窒素原子の皮膜状偏析が存在したことを考慮すれば、このスポット状領域は焼結工程における窒素原子の固相拡散が不十分であったことから生じた Ti_2N 以下の低次窒素化合物、もしくは周囲よりも高濃度の窒素が固溶状態で存在する窒素濃化領域であると予想できる。

そこで、光学組織観察より得られた N3.6SPS および N7.2SPS のスポット状領域に関する予想を検証すべく、より詳細な組織構造解析を実施した。XRD による構成相解析結果、および EPMA による元素マッピング分析結果を Fig. 4.9 および Fig. 4.10 にそれぞれ示す。X 線回折結果には、 α -Ti 母相、および観察用試料準備の湿式研磨工程において試料表面に生成した酸化チタン (TiO_2) 皮膜を示す回折ピークのみが観察され、 Ti_2N 以下の低次窒素化合物に対応する回折ピークは認められなかった。これは、N3.6SPS および N7.2SPS のスポット状領域が、高濃度の窒素が固溶状態で存在する窒素濃化領域であることを意味する。本結果を踏まえれば、焼結工程において、高窒素濃度の窒素処理チタン粉末表面と低窒素濃度の同粉末内部間の大きな濃度勾配を駆動力とした窒素原子の固相拡散が、不完全ながらもある程度進行することで、固気直接反応処理によって生成した Ti_2N 皮膜が分解したものと考えられる。N7.2SPS の元素マッピング分析結果 (Fig. 4.10(c)) においても、黄色の矢印にて示すように、スポット状領域と対応する位置から周囲よりも高濃度の窒素が検出された。さらに、窒素の濃度分布を示す

画像において、スポット状領域と α -Ti 母相の境界に注目すると、化合物の場合のように母相との境界が明瞭に確認できるわけではなく、高窒素濃度のスポット状領域中心から母相にかけてグラデーション状の濃度分布となっていることがわかる。このことから、スポット状領域は窒素化合物ではなく、窒素原子が固溶状態で存在する窒素濃化領域であると判断できる。また、窒素を添加していない N0SPS の元素マッピング分析結果 (Fig. 4.10(a)) において、窒素の濃化等は確認されなかったが、N1.8SPS の分析結果 (Fig. 4.10(b)) においては、筋状組織に沿って極微量の窒素が検出され、光学組織に見られた濃度変調を伴う筋状 α 相組織の形成機構に関する考察を裏付ける結果となった。

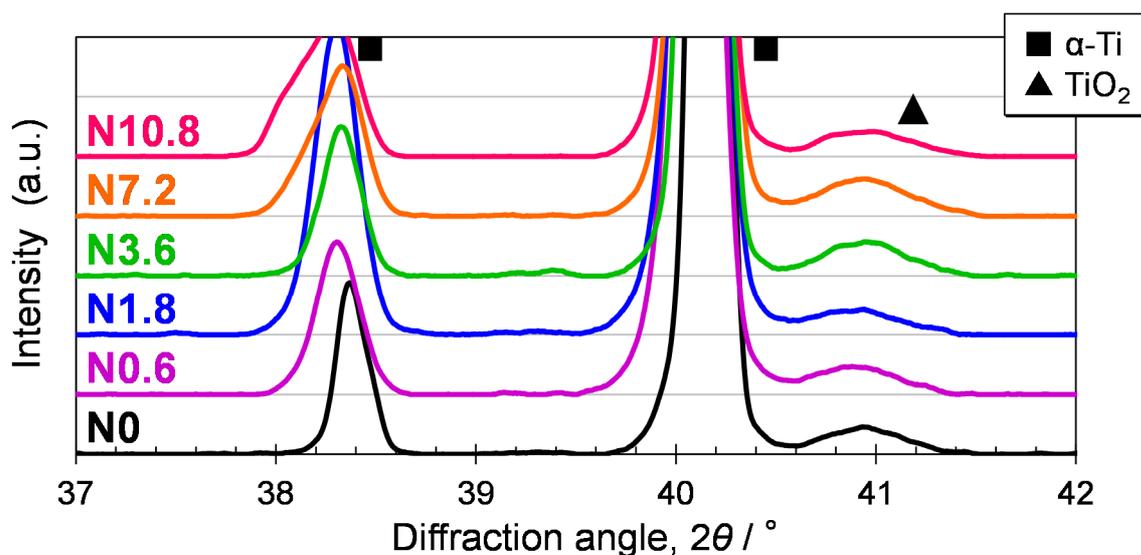


Fig. 4.9 Narrow scan XRD patterns of SPSed Ti-N powder materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder, N0) ~ 10.8 ks (N10.8). All specimens were SPSed at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process.

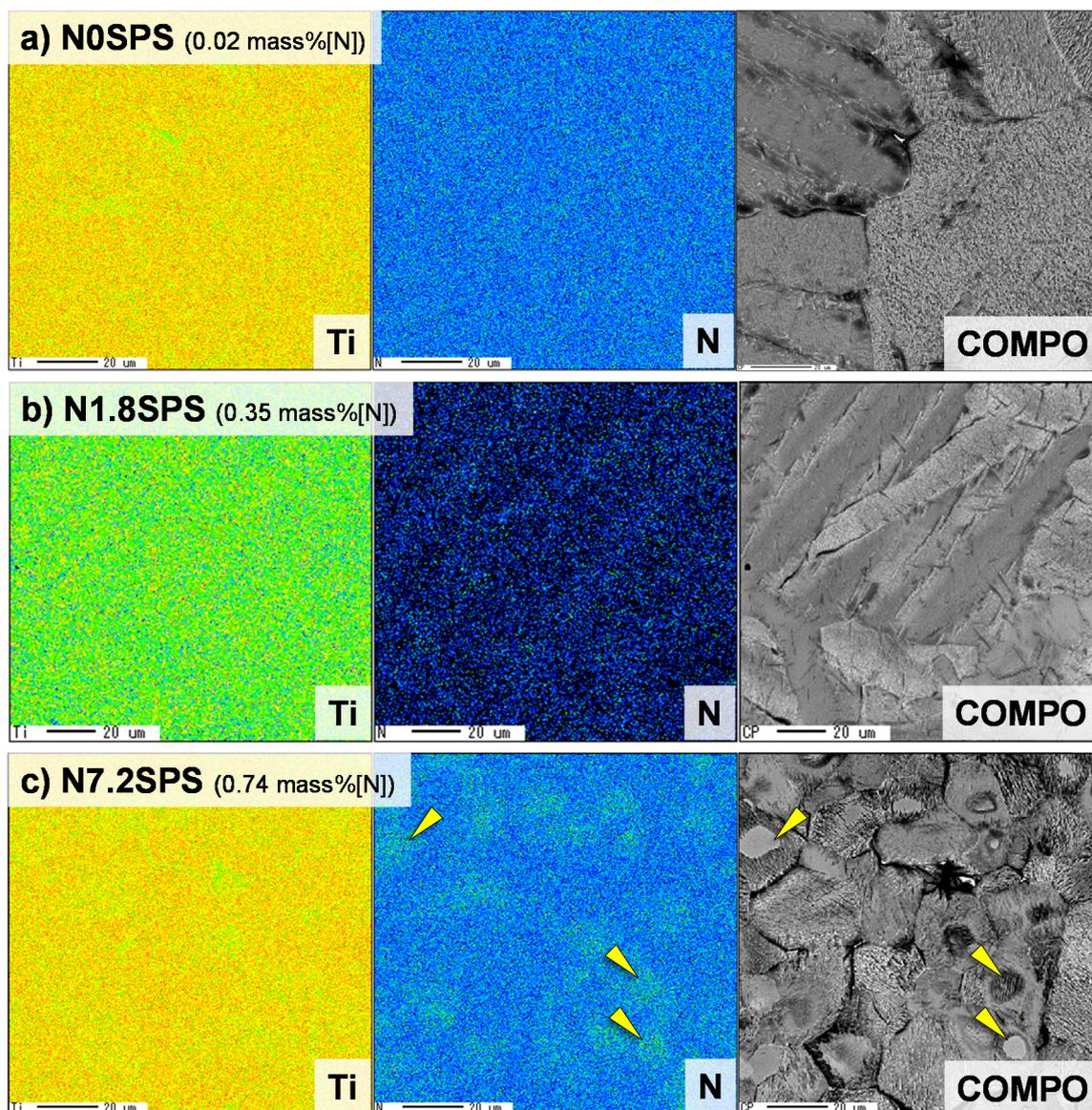


Fig. 4.10 EPMA mapping analysis results for titanium and nitrogen, and COMPO images of SPSed Ti-N powder materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder, N0SPS) (a), 1.8 ks (N1.8SPS) (b) and 7.2 ks (N7.2SPS) (c). All specimens were SPSed at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process. Yellow arrow shows N-segregated area.

X線回折分析および元素マッピング分析による組織構造解析の結果、特にスポット状の窒素濃化領域が見られるような窒素含有量の高い試料においては、窒素原子の固相拡散が不完全ながらもある程度進行していることが明らかとなった。しかしながら、固溶強化による高強度と十分な延性を両立するために、窒素原子の完全均質固溶体の実現を目指す本研究においては、試作した窒素固溶体が、理想的な完全均質固溶体と比較してどの程度の均質性を有するかを定量的に評価する必要がある。そこで、その指標として、窒素含有量(at.%)に対する c 軸格子定数(nm)の変化率(線形近似直線の傾き, nm/at.%)を用いることとした。 c 軸格子定数は、その試料の不純物濃度にも依存し、実験に使用した原料の違いによっても測定結果は変化することから、個々の試料に対する測定結果をそのまま既往研究等との比較やそれに基づく定量的評価に用いることはできない。他方、変化率であれば、一連の実験内で原料を統一して不純物による影響を排除することで、対象の添加元素による格子定数変化の挙動のみを抽出し、それを指標とすることで、固溶組織の均質性に関する定量的な評価が可能となる。X線回折結果における α -Ti母相のピークシフト量から算出した a 軸および c 軸格子定数と各試料の窒素含有量との関係をFig. 4.11に示す。4.2節で述べた通り、窒素原子がチタンに固溶すると c 軸格子定数が増加するが、本節で作製した焼結体の c 軸格子定数も窒素含有量とともに増加した。一方で、 c 軸格子定数と比較すると、 a 軸格子定数にはほとんど変化がなく、窒素含有量によらず概ね一定値を示した。これも、チタンの格子定数変化における特徴的な挙動の一つであり、稠密六方晶(hcp)格子において侵入型元素が a 軸格子定数に影響を及ぼさないような位置に優先的に固溶するためであると説明されている[9]。ここで、理想的な状態である窒素の完全均質固溶体においては、母相全体がその窒素含有量における最大の c 軸格子定数を示すことから、窒素含有量の異なる同試料群から得られた変化率も同じく最大値を示すこととなる。この最大変化率は、約0.4 mass%まで窒素含有量を変化させて実施した格子定数の測定実験から 6.75×10^{-4} nm/at.%と報告されている[18]。本研究では、この値を理想的な完全均質固

溶体における変化率として用いることで、試作した窒素固溶体の均質性を評価した。線形近似の結果、Fig. 4.11 に示した焼結体の c 軸格子定数変化率は 2.17×10^{-4} nm/at.% であり、SPS 法による焼結工程のみでは窒素固溶体としての均質性は理想状態の 32%にとどまっていることが明らかとなった。

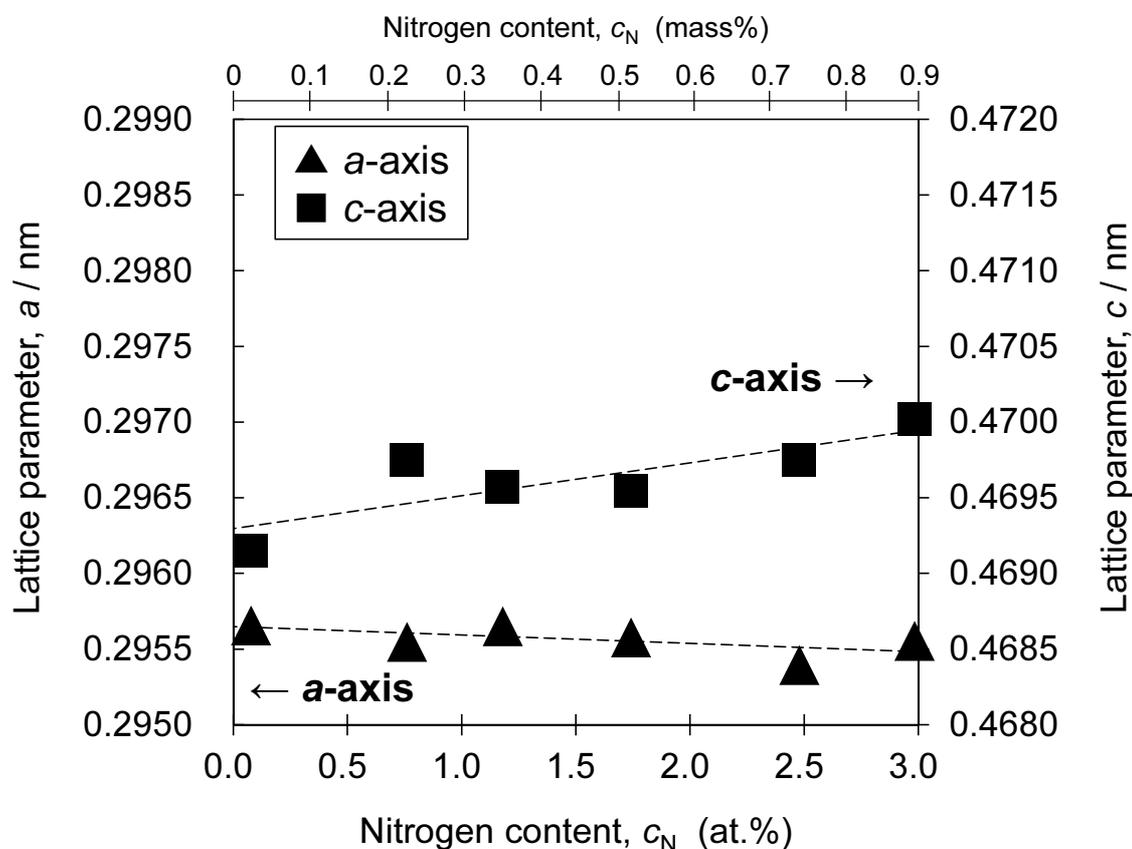


Fig. 4.11 Relationship between lattice parameters of a/c -axis and nitrogen content of SPSed Ti-N powder materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder) ~ 10.8 ks, calculated from XRD peak shifts. All specimens were SPSed at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process.

最後に、作製した焼結体の力学特性評価を実施した。微小硬度測定結果および引張試験結果を、Fig. 4.12 および Fig. 4.13 にそれぞれ示す。純チタンに窒素が固溶すると、固溶強化を主たる強化機構として力学特性が著しく向上することが報告されているが[19]、本試料においても窒素含有量の増加に伴って、硬度、0.2%耐力(0.2%YS)および最大引張強さ(UTS)の向上が確認された。Fig. 4.12 中の硬度測定結果には、20 点の測定結果の最大値と最小値を付しており、特に N7.2SPS や N10.8SPS(窒素含有量:0.90 mass% = 2.98 at.%)など窒素含有量の多い試料では、データのばらつきが増大した。これは、Fig. 4.10(c)の元素マッピング分析結果に示したような窒素濃度分布の不均質な組織に由来しており、スポット状の窒素濃化領域とそれ以外の窒素固溶量の少ない α -Ti 母相との間に大きな硬度差が生じたためと考えられる。Fig. 4.13 の UTS に注目すると、N3.6SPS 以降の窒素含有量の高い試料において、その飽和が見られた。Fig. 4.11 の格子定数測定結果に示した通り、それらの試料においても、窒素含有量とともに窒素固溶量は増加していることから、理論上強度も引き続き増大するものと予測できる。しかしながら、Fig. 4.13 の破断伸びに注目すると、窒素含有量の増加とともに著しく低下しており、UTS の飽和が見られた N3.6SPS 以降の試料においては約 2%以下という極めて乏しい延性しか有していないことがわかる。すなわち、これらの試料は加工硬化を伴う塑性変形をほとんどしないまま破断したために、そこまでのひずみ量を発生する引張応力がほぼ一致し、結果として UTS が飽和したと考えられる。破断伸びが低下した原因については、次のように推察できる。

N0.6SPS(窒素含有量:0.22 mass%)~N1.8SPS(窒素含有量:0.35 mass%):

固気直接反応処理によって生成した Ti_2N 皮膜が粉末同士の焼結反応を阻害したこと
による粉末間結合強度の低下

N3.6SPS(窒素含有量:0.52 mass%)~N10.8SPS(窒素含有量:0.90 mass%):

組織中に出現した高硬度のスポット状窒素濃化領域における応力集中と、上記の粉末

間結合強度の低下の重畳

実際に、N0SPS (Fig. 4.14(a-1,2)) および N7.2SPS (Fig. 4.14(b-1,2)) の引張試験片の破断面を SEM により観察したところ、前者には延性破面を示す無数のデンプルが確認されたが、後者には旧粉末粒界に発生した多数の亀裂に加えて、図中の黄色の矢印に代表されるような極めて脆性な破面が観察された。

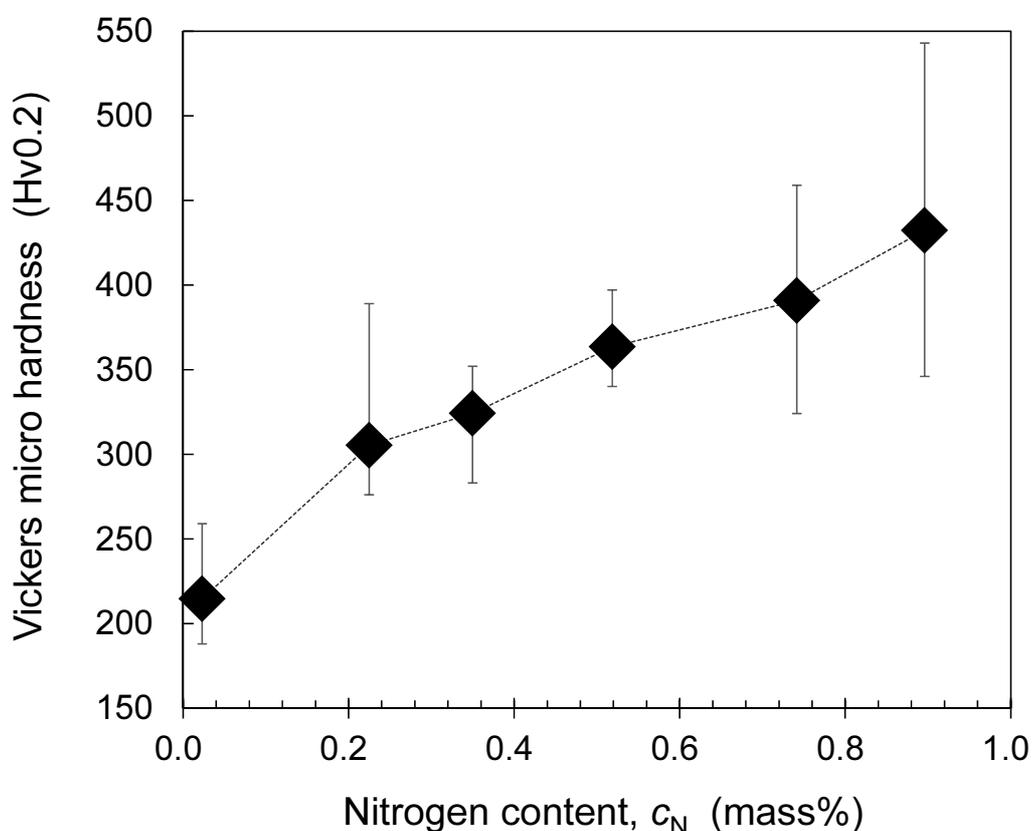


Fig. 4.12 Dependence of Vickers micro hardness on nitrogen content of SPSed Ti-N powder materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder) ~ 10.8 ks. All specimens were SPSed at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process. Error bars show minimum and maximum values in 20 measurement points for each specimen.

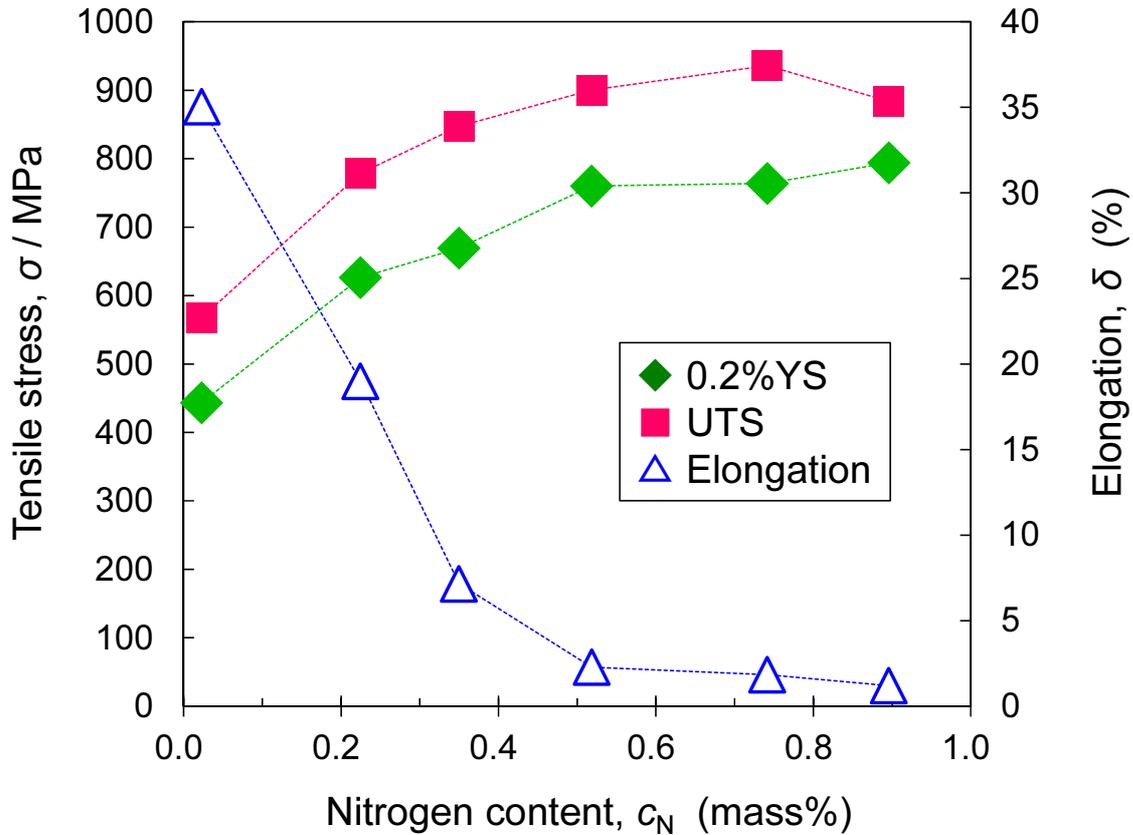


Fig. 4.13 Dependence of tensile properties on nitrogen content of SPSed Ti-N powder materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder) ~ 10.8 ks. All specimens were SPSed at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process. The properties were evaluated by ambient tensile test under strain rate of 5.0×10^{-4} /s.

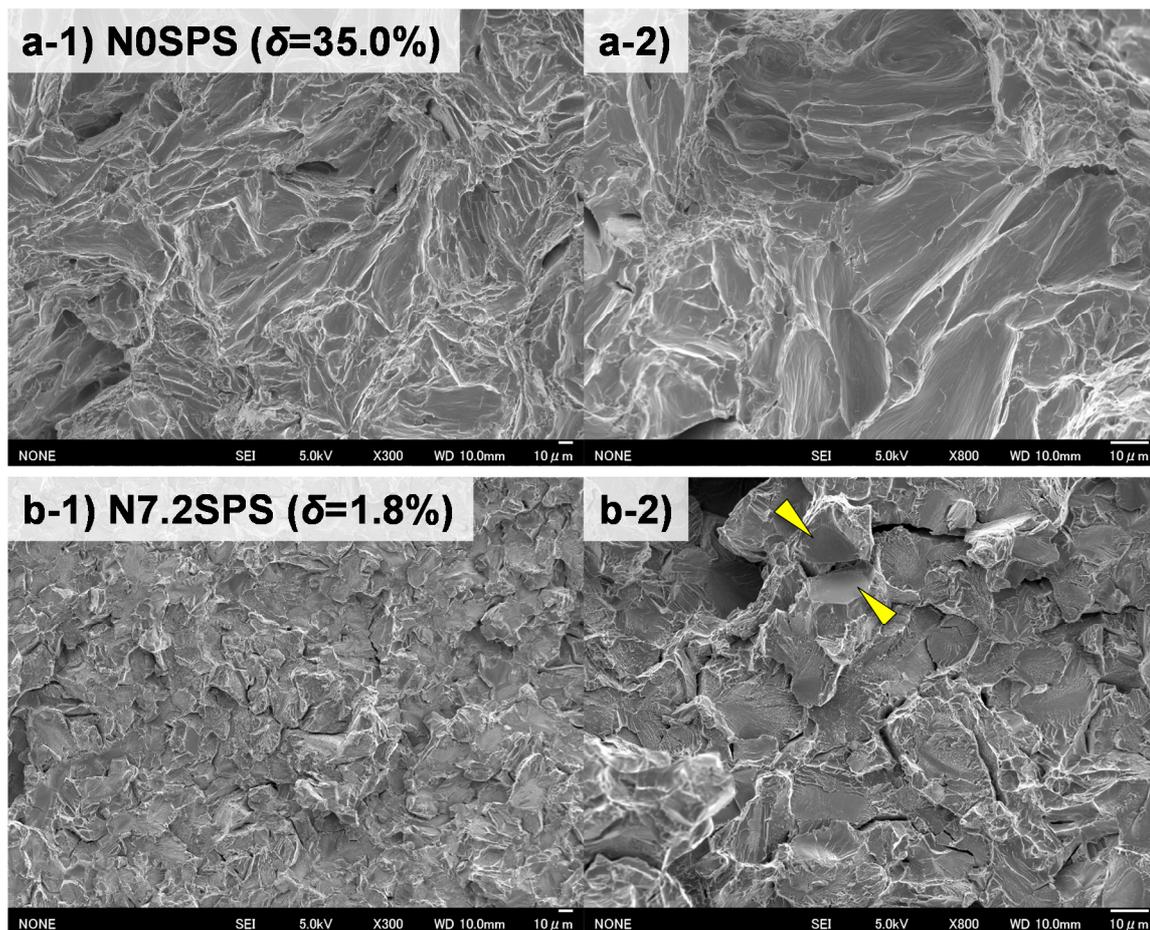


Fig. 4.14 SEM fractographs of SPSed Ti-N powder materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N₂ gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder, N0SPS) (a) and 7.2 ks (N7.2SPS) (b) after tensile test. (-2) shows the image with higher magnification than (-1). Yellow arrow shows the brittle fracture surface.

以上の調査結果より、SPS法を用いて作製した窒素処理チタン粉末焼結体の破断伸びは、Ti₂N皮膜に起因する粉末間結合強度の低下等によって著しく減少した。したがって、本焼結体をそのまま使用して、窒素固溶による強化作用を適正に評価することは困難であり、例えば、強力な塑性変形を加えるなどの後工程によって窒素濃度分布を均質化するとともに粉末間結合強度を向上させる必要のあることが明らかとなった。

4.4 窒素固溶組織の均質性向上による力学特性の改善

本節では、特に高い窒素含有量の焼結体に見られた窒素偏析組織を解消すると同時に、窒素処理チタン粉末表層の Ti_2N 皮膜によって低下した粉末間結合強度を改善するため、完全均質固溶体作製プロセスの第二段階として、焼結体に熱間押出加工を適用し、その強力な塑性変形がもたらす組織の均質化作用によって上記問題の解決を試みた。高濃度の窒素添加と熱間押出加工の複合的な影響による組織構造変化、および押出加工材内部における窒素の存在状態を、特に窒素固溶組織としての均質性の観点から議論すべく、作製した押出加工材に対して、光学顕微鏡(OM)、XRD および EPMA による組織構造解析を実施する。また、引張試験によって測定した強度特性と固溶強化理論に基づく数値計算結果を比較し、窒素固溶強化が理論値に対してどの程度発現しているかを評価することで、力学特性と組織構造の対応ならびに窒素固溶組織の均質性が材料の力学挙動に及ぼす影響を考察するとともに、本押出加工材における強化機構を解明する。

窒素含有量の異なる窒素処理チタン粉末焼結体に熱間押出加工を施して作製した押出加工材の光学組織観察結果を、平均結晶粒径とともに Fig. 4.15 に示す。全ての押出加工材において、材料組織としての基本的な特徴は一致しており、窒素含有量によらずいずれの試料においても α 相の等軸結晶粒組織が観察された。また、固溶窒素原子が粒界移動を遅延させる solute drag 効果によって、窒素含有量の増加に伴う押出加工材の結晶粒径(d)の減少が確認された。そこで、Hall-Petch の関係式[20,21](Hall-Petch 係数: $k = 18.26 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ [22])を用いて計算したところ、N0SPSEx($d = 13.0 \text{ }\mu\text{m}$, 窒素含有量: 0.02 mass% = 0.08 at.%) (a) と比較して最大 70 MPa(N10.8SPSEx($d = 6.3 \text{ }\mu\text{m}$, 窒素含有量: 0.90 mass% = 2.98 at.%) (d)) 耐力が向上すると予測できた。窒素含有量の増加に伴う他の組織変化としては、N3.6SPSEx($d = 8.2 \text{ }\mu\text{m}$, 窒素含有量: 0.52 mass% = 1.74 at.%) (b)以降の試料において、

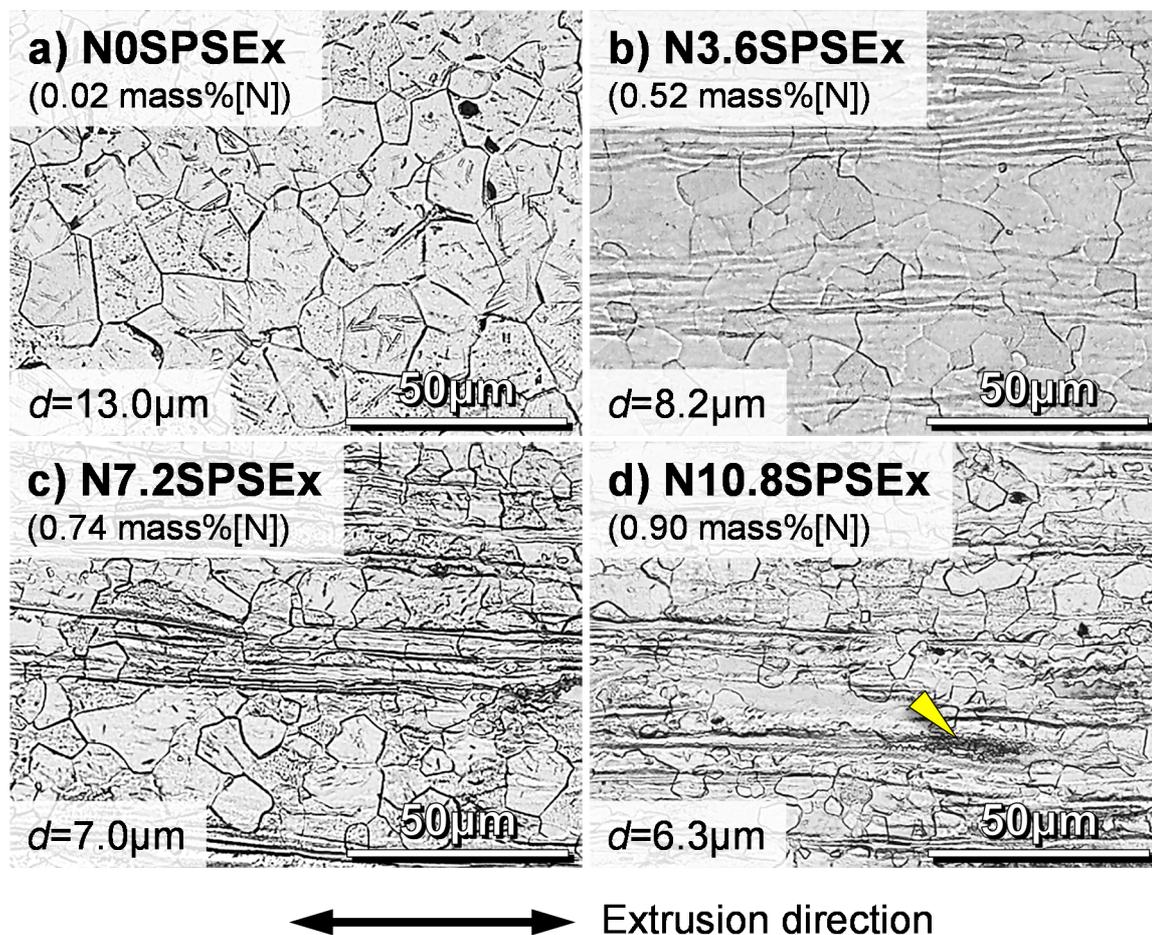


Fig. 4.15 Optical microstructures and grain sizes of extruded Ti-N materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder, N0SPSEx) (a), 3.6 ks (N3.6SPSEx) (b), 7.2 ks (N7.2SPSEx) (c) and 10.8 ks (N10.8SPSEx) (d). All specimens were SPSEd at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process, and then extruded at 1073 K. Yellow arrow shows remained N-segregated area after hot extrusion process.

押出方向と平行な筋状組織が観察された。EPMA による元素マッピング分析からそれらの窒素濃度分布を調査したところ、Fig. 4.16(b)(c)に示すように、筋状組織に沿って窒素の偏析が確認された。よって本組織は、焼結体に見られたスポット状の窒素濃化領域を前駆体とするこ
とで熱間押出加工によっても解消されずに残留した、窒素の濃度変調に起因して形成されたも
のと考えられる。また、N10.8SPSEx(Fig. 4.15(d))には、図中の黄色矢印に示すような暗い色
で表示された領域が見られたが、これは高窒素濃度ゆえに前駆体であるスポット状の窒素濃
化領域が、熱間押出加工を経てもなおそのままに近い形で残留したものと推察される。一方で、
元素マッピング分析結果からは窒素の濃度変化が検出されず、完全均質固溶体をほぼ達成し
たと判断できるような領域においても同様の筋状組織が観察された事実から、本組織は元素マ
ッピング分析の検出下限(0.01 mass%程度[23])を下回るような極微量の濃度変調によっても
形成されるということを付記しておく。

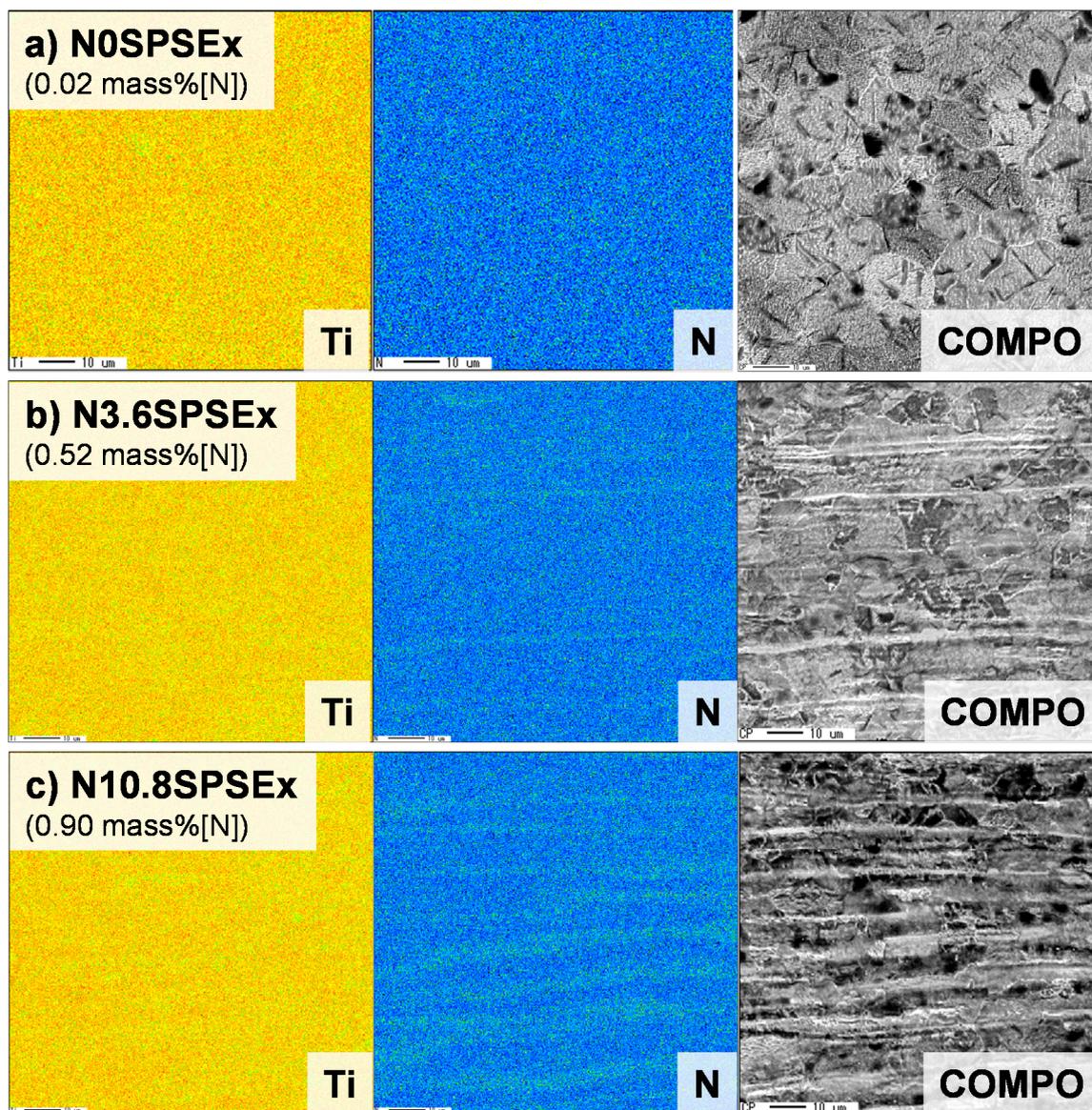


Fig. 4.16 EPMA mapping analysis results for titanium and nitrogen, and COMPO images of extruded Ti-N materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder, N0SPSEx) (a), 3.6 ks (N3.6SPSEx) (b) and 10.8 ks (N10.8SPSEx) (c). All specimens were SPSEd at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process, and then extruded at 1073 K.

次に、押出加工材の窒素固溶体としての均質性を評価すべく、X線回折による詳細な組織構造解析を実施した。広範囲スキャンおよび詳細スキャンによるX線回折結果を Fig. 4.17 に示す。広範囲スキャン(a)および詳細スキャン(b)いずれの場合においても、押出加工材に Ti_2N 等他の化合物の回折ピークは見られず、 α -Ti 母相を示す回折ピークのみが検出された。これは、押出加工材の前駆体である窒素処理チタン粉末焼結体のX線回折結果 (Fig. 4.9) においても、 Ti_2N 等の第二相が検出されなかったことに対応する妥当な結果といえる。加えて、Fig. 4.17(c) に示すように、 α -Ti 母相のメイン回折ピーク (38.5° , (0002)面) は窒素含有量の増加とともに低角度側へシフトした。これは、窒素原子の侵入型固溶によって周囲の結晶格子が押し広げられ、その面間隔が増大したことを意味している[24]。特に、(0002)面の面間隔は c 軸格子定数そのものに対応しており、その増加を捉えた本結果は、侵入型窒素原子固溶におけるチタンの特徴的な結晶格子の伸長を良く表している[25]。また、Fig. 4.17(a)より、いずれの押出加工材においても、(0002)面の回折ピーク (38.5°) が最大強度を示しており、チタン等の六方晶金属に押出加工を適用した際に現れる cylindrical texture と呼ばれる $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織が発達していることがわかった[26]。このような集合組織の発達には、材料の強度や延性、変形時の局部収縮挙動に影響を及ぼすことが知られている[27]。しかしながら、本研究で作製した押出加工材の各回折ピークの強度比は、窒素含有量によらず同様に大きな差異は認められないため、集合組織に依存した力学特性の異方性への影響は、本試料間では生じないものとして扱った。また、純チタン中の窒素含有量が加工集合組織にほとんど影響を与えないということは既往研究にて確認されているが[12]、本研究で行ったX線回折分析からも同じ結論が導かれた。

Fig. 4.17(c)のピークシフトから確認された押出加工材の窒素固溶組織において、その均質性を理想的な完全均質固溶体と比較して定量的に評価すべく、本研究では、X線回折結果における α -Ti母相のピークシフト量から算出する a 軸および c 軸格子定数を用いる。両軸の格子定数測定結果と各押出加工材の窒素含有量との関係を Fig. 4.18 に示す。押出加工材の c 軸

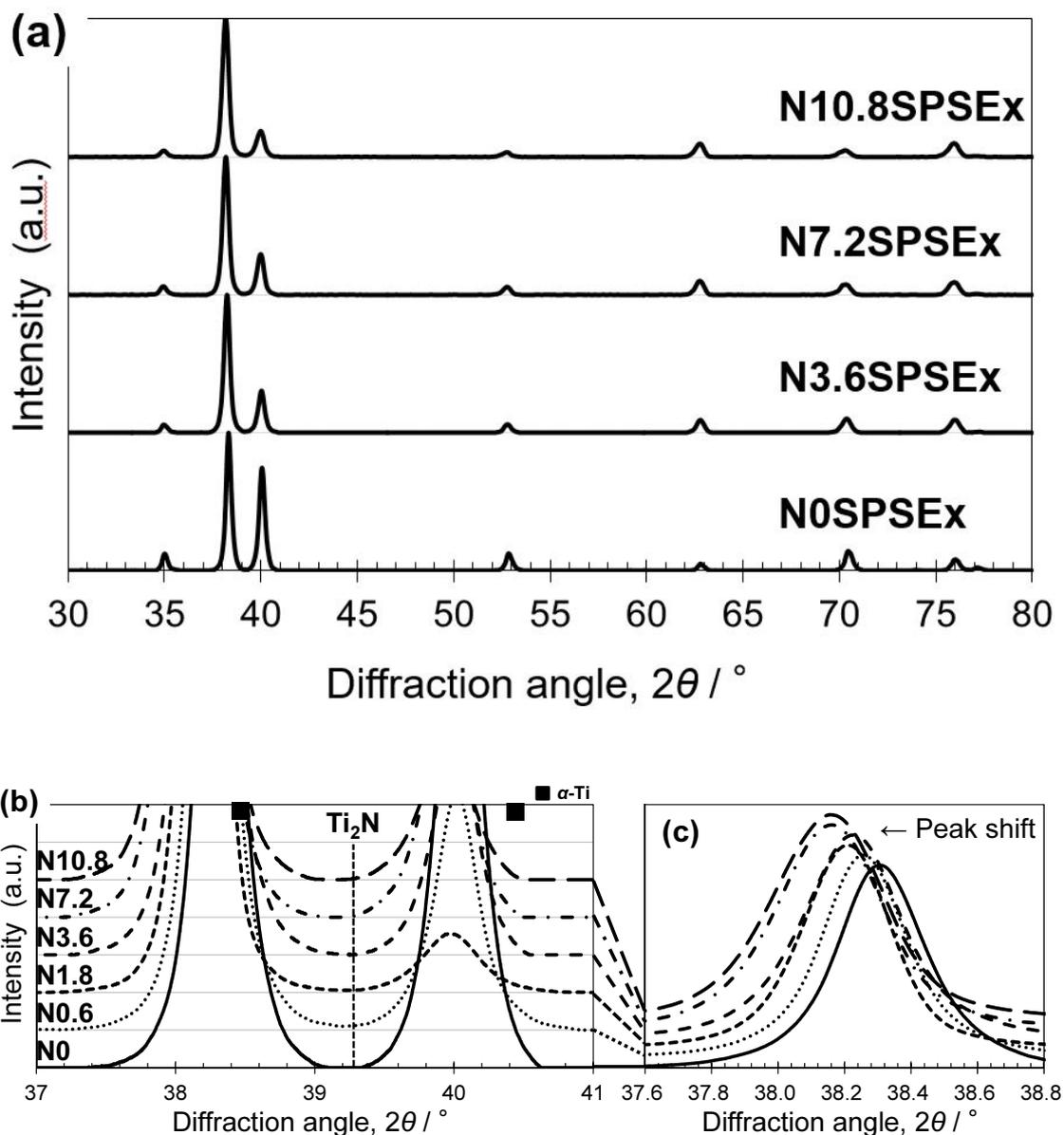


Fig. 4.17 XRD profiles with scan angle of $30^\circ \sim 80^\circ$ (a) and narrow scan patterns with scan angle of $37^\circ \sim 41^\circ$ (b) and $37.6^\circ \sim 38.8^\circ$ (c) of extruded Ti-N materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder, N0) ~ 10.8 ks (N10.8). All specimens were SPSed at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process, and then extruded at 1073 K.

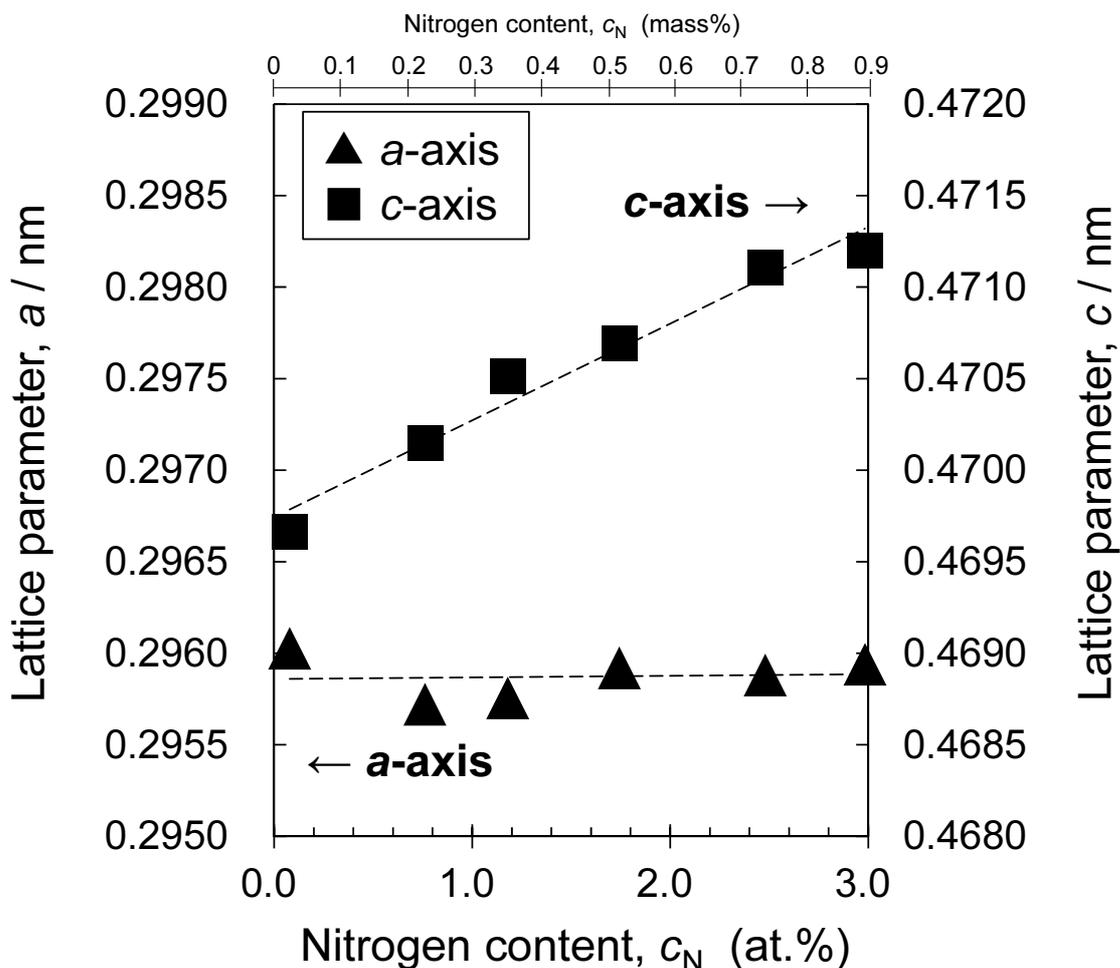


Fig. 4.18 Relationship between lattice parameters of a/c -axis and nitrogen content of extruded Ti-N materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder) ~ 10.8 ks, calculated from XRD peak shifts. All specimens were SPSeD at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process, and then extruded at 1073 K.

格子定数は窒素含有量とともに増大し、その変化率は 5.28×10^{-4} nm/at.%と、Fig. 4.11 の窒素処理チタン粉末焼結体 (c 軸格子定数変化率: 2.17×10^{-4} nm/at.%)と比較して 2 倍以上の

値となった。これより、押出加工材における窒素固溶組織の均質性は理想状態 (6.75×10^{-4} nm/at.%) の 78% と計算できた。つまり、熱間押出加工時の強力な塑性変形がもたらす組織の均質化効果によって、焼結体から押出加工材にかけて試料の窒素固溶体としての均質性が大きく向上したことが明らかとなった。他方、焼結体の場合と同様、押出加工材の a 軸格子定数は窒素含有量によらずほぼ一定値となり、結果として両軸とも、侵入型軽元素固溶におけるチタンの特徴的な格子定数変化を示すことが確認された。

窒素固溶組織における均質性の向上は、延性低下の一因となっていた窒素濃化領域を解消するとともに、その窒素原子が α -Ti 母相中に均質固溶して固溶強化に寄与するようになることで、延性向上と強度増加を同時に達成すると期待できる。この効果を評価すべく、力学特性調査として行った微小硬度測定および引張試験の結果を、Fig. 4.19 および Fig. 4.20 にそれぞれ示す。焼結体の評価時と同様、押出加工材においても窒素含有量の増加に伴う硬度、0.2%YS および UTS の向上が確認された。Fig. 4.19 の硬度測定結果に注目すると、焼結体において 53.5 (Hv0.2) であった測定結果のばらつきの平均値は、押出加工材において 34.3 (Hv0.2) まで約 36% 低下しており、この結果からも熱間押出加工によって試料の窒素濃度分布が均質化されたことが明らかとなった。また硬度そのものも、焼結体と比較すると、全体として押出加工材の方が同等以上の高い値を有していたが、一方で N3.6SPSEx (窒素含有量: 0.52 mass% = 1.74 at.%) よりも高窒素濃度の押出加工材においては、硬度がやや飽和するような傾向を示した。次に Fig. 4.20 の引張試験結果においては、焼結体と比較して、0.2%YS および UTS の増大とともに、著しい破断伸びの改善が見られ、N0SPSEx (窒素含有量: 0.02 mass% = 0.08 at.%) ~ N3.6SPSEx では約 30% という高延性が、最高強度を示した N10.8SPSEx (窒素含有量: 0.90 mass% = 2.98 at.%) においても 14.4% という塑性変形を生じるのに十分な延性がそれぞれ確認された。よって、これらの押出加工材は引張試験による力学特性評価に耐

え得ると判断でき、その延性改善は熱間押出加工がもたらした粉末間結合強度の増大とスポット状窒素濃化領域の解消（もしくは低減）によって実現したと結論付けられる。なお、N7.2SPSEx ($d = 7.0 \mu\text{m}$, 窒素含有量: 0.74 mass% = 2.48 at.%) および N10.8SPSEx に見られた破断伸びの低下は、例えば N10.8SPSEx の光学組織 (Fig. 4.15(d)) に観察されたスポット状窒素濃化領域の残留組織が周囲よりも高硬度ゆえに応力集中を引き起こすことで発生したものと推察される[28]。

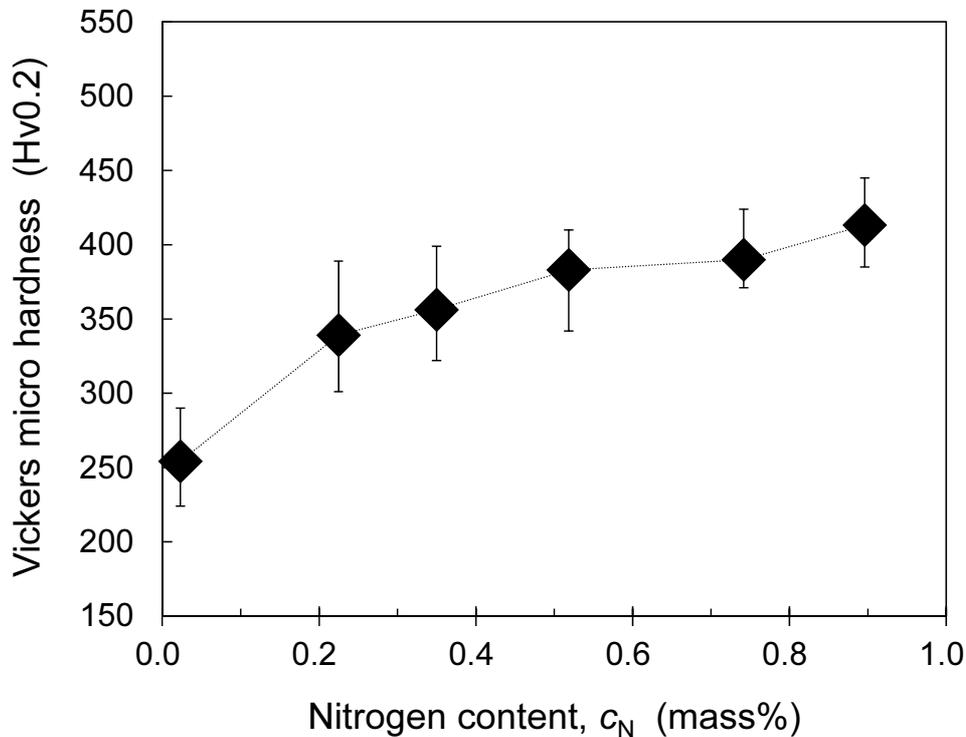


Fig. 4.19 Dependence of Vickers micro hardness on nitrogen content of extruded Ti-N materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N_2 gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder) ~ 10.8 ks. All specimens were SPSEd at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process, and then extruded at 1073 K. Error bars show minimum and maximum values in 20 measurement points for each specimen.

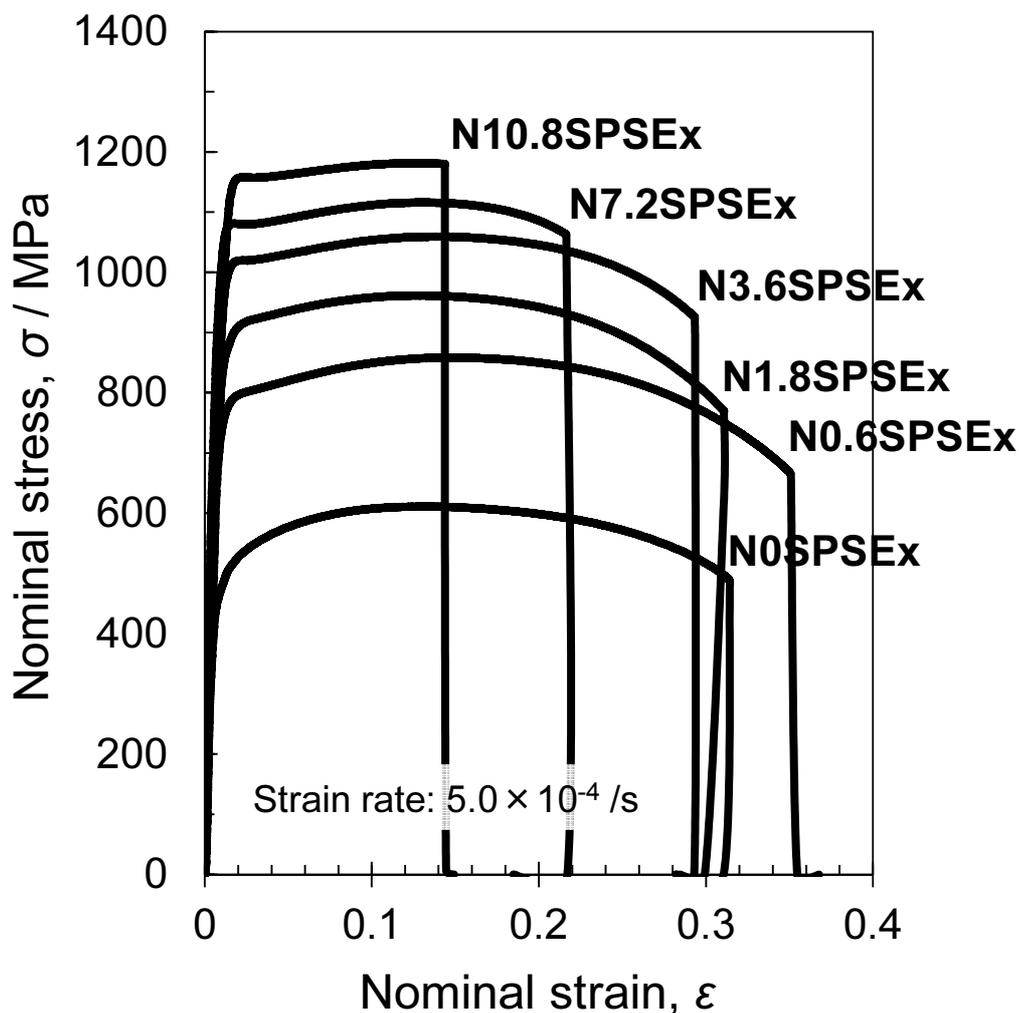


Fig. 4.20 Stress-strain curves of extruded Ti-N materials via gas-solid direct reaction process at 873 K under N₂ gas flow (5 L/min) for 0 ks (pure Ti raw powder, N0SPSEx) ~ 10.8 ks (N10.8SPSEx). All specimens were SPSed at 1273 K for 1.8 ks under 30 MPa applied pressure in vacuum after the process, and then extruded at 1073 K. The tensile test was performed at ambient temperature under strain rate of 5.0×10^{-4} /s.

続いて、押出加工材における強化機構を解明すべく、0.2%YS の変化に着目し、固溶強化理論に基づいた数値計算結果と引張試験より得られた実験値との比較を行った。まず、数値計

算に先立ち、固溶強化の理論的考え方を述べる。固溶強化では、純金属に異種の溶質原子が侵入した際、それが転位運動の障害となることで、塑性変形を開始し継続させるための負荷応力が増大する結果、材料全体の強度が増加する。チタンに対して侵入型の固溶形態をとる窒素原子を考えると、それがチタン中に入り込むことで周囲の結晶格子には圧縮の格子ひずみが生じる。これら溶質原子は系全体のひずみエネルギーを最小化するため、転位周辺の格子ひずみを互いに打ち消そうと転位に向かって拡散し、その周囲で安定化される。このように溶質／溶媒原子間の寸法効果 (size effect) に基づいて形成される雰囲気をコットレル雰囲気 (Cottrell atmosphere) と呼ぶ[29-32]。変形を進行させるには、この雰囲気によって純金属の場合よりも安定化された転位を固着部より引き離す必要があり、その結果、変形応力は増大する。ここでは転位運動に対する障害として、固溶体合金中の刃状転位と溶質原子との弾性的相互作用 (溶質原子による転位の固着) を考え、その 0.2%YS に及ぼす影響を固溶強化理論に基づいて定量的に算出する。固溶強化理論には、希薄固溶体合金で良く成り立つ Friedel 限界 (Friedel limit) と、溶質原子濃度が相対的に高い場合に有効な Labusch 限界 (Labusch limit) という、溶質原子濃度の大小によって適用範囲の異なる 2 つの考え方が存在する[33]。本研究では、例えば N10.8SPSEx (窒素含有量: 0.90 mass% = 2.98 at.%) といった極めて高濃度の窒素固溶体における固溶強化までを扱う必要があることから、後者の Labusch 限界を選択した。Labusch 限界の特徴として、高濃度では個々の原子の周りの弾性場が重なり合うため、1 回の転位運動の素過程に複数の溶質原子が関与し、固溶強化量は溶質原子濃度の 2/3 乗に比例するようになる[34]。この考え方をを用いれば、固溶強化理論から導かれる 0.2%YS の増加量 $\Delta\sigma_{0.2}$ は次式で与えられる[35,36]。

$$\Delta\sigma_{0.2} = \frac{\tau_0}{K} = \frac{1}{K} \left(\frac{F_m^4 w}{4Gb^9} \right)^{\frac{1}{3}} c^{2/3} \quad (4.1)$$

ここに、 τ_0 は絶対零度で転位を障害物から外して長距離を移動させるために必要な外部せん

断応力, K は押出加工材の引張軸方向の Schmid 因子 (Schmid factor), F_m は刃状転位-溶質原子間に働く相互作用力の最大値, w は転位と溶質原子の相互作用が及ぶ範囲を示すパラメータ ($5b$ 程度), G は剛性率, b はバーガースベクトル (Burgers vector) の大きさ, c は原子分率で表した無次元量の溶質原子濃度である. 式(4.1)から計算した窒素固溶強化による 0.2%YS 増加量の理論値と, 引張試験から求めた実験値を Fig. 4.21 に示す. なお, 実験値は N0SPSEx の窒素含有量 (0.02 mass% = 0.08 at.%) における 0.2%YS を基準 ($\Delta\sigma_{0.2} = 0$) とし整理し, 理論値についても同様の補正処理を施した. 本研究にて作製した押出加工材において, 酸素含有量および加工集合組織はほぼ同様であることから, それらが 0.2%YS に及ぼす影響はないものとするれば, 本材の強化機構は①結晶粒微細化, ②窒素固溶強化の 2 つのみと考えることができる. Fig. 4.21 では, その内の窒素固溶強化の影響のみを抽出するため, Hall-Petch の関係式を用いて結晶粒微細化による 0.2%YS への強化作用を除去した修正実験値をプロットした. 同図より, N3.6SPSEx においては, 理論値と実験値は定量的に極めて良い一致を示すことが確認された. この結果は, N0SPSEx と比較した N3.6SPSEx の 0.2%YS 増加量 501 MPa の内, 結晶粒微細化による強化作用分の 41 MPa (0.2%YS 増加量全体の 8%) を差し引いた残り 460 MPa (同 92%) の 0.2%YS 増加が窒素固溶強化によって発現していることを意味しており, このことから, 本押出加工材における主たる強化機構は窒素固溶強化であると結論付けられる. 他方, N7.2SPSEx および N10.8SPSEx の実験値は理論値を下回っており, 窒素固溶強化による 0.2%YS 増加量が飽和するような傾向を示した. これは, 光学組織中に観察された筋状の窒素濃度変調組織やスポット状窒素濃化領域の残留組織において, 一部の窒素原子が偏析して存在するためにその分の固溶強化作用が得られず, 結果として N3.6SPSEx~N10.8SPSEx の固溶強化に寄与した窒素固溶量に大きな差異がなかったことで, 0.2%YS 増加量が飽和状態となったものと考えられる. なお, この飽和現象は押出加工材の硬度測定結果に見られた傾向とも一致している.

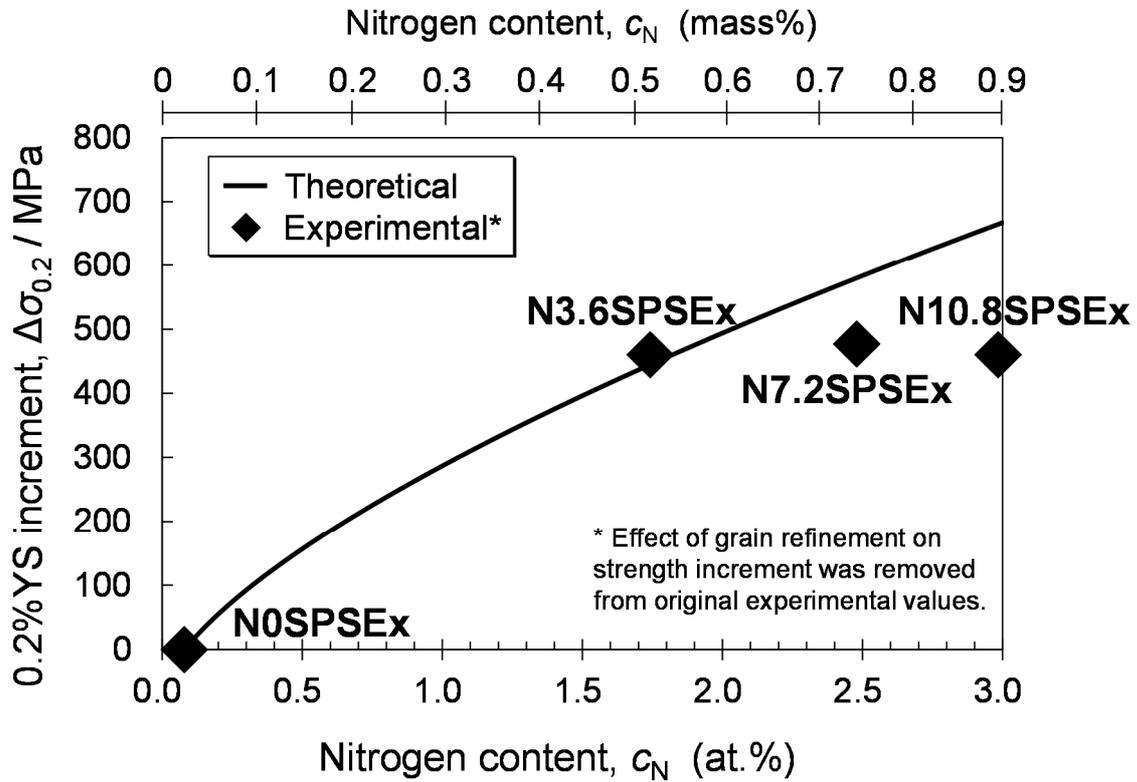


Fig. 4.21 Comparison of revised experimental (N0SPSEx, N3.6SPSEx, N7.2SPSEx and N10.8SPSEx) and theoretical values of 0.2%YS increment as function of nitrogen content.

以上の調査結果より、押出加工材は、前駆体の窒素処理チタン粉末焼結体と比べると、窒素固溶体として2倍以上の高い均質性を有しており、粉末間結合強度は引張試験による強度評価に耐え得るレベルにまで改善した。しかしながら、N10.8SPSExなど特に高窒素濃度の試料においては、組織中に筋状の窒素濃度変調組織やスポット状窒素濃化領域の残留組織が依然として存在することで、破断伸びや窒素固溶強化量の低下を招いていることから、これを克服するための更なる均質化処理が必要であると考えられる。

4.5 均質化熱処理と熱間押出加工からなる複合均質化プロセスによって 形成した窒素完全均質固溶体の高強度化

本節では、4.4 節にて作製した高窒素濃度の押出加工材中に確認され、破断伸びや窒素固溶強化量低下の原因となった、スポット状窒素濃化領域の残留組織などの窒素偏析を解消する。そのため、完全均質固溶体作製プロセスの最終段階として、熱間押出加工前の焼結体に均質化熱処理を施し、その後熱間押出加工を適用するという複合均質化プロセスを提案した。本プロセスを経て作製した押出加工材に対して、光学顕微鏡、XRD および EPMA による組織構造解析を行い、得られた結果を、均質化熱処理を施していない押出加工材の解析結果と比較することで、複合均質化プロセスが窒素固溶組織の均質化に及ぼす影響を明らかにする。また、微小硬度試験ならびに引張試験による力学特性評価、およびその結果と固溶強化理論に基づく数値計算結果との対比を通じて、本プロセスの有効性を実証する。その上で、複合均質化プロセスを経てほぼ完全な均質固溶組織を実現した押出加工材における高強度化挙動とその強化機構を解明する。

窒素処理チタン粉末焼結体におけるスポット状窒素濃化領域を解消すべく、真空炉を用いて温度 1273 K、保持時間 10.8 ks、チャンバー内圧約 30 Pa の条件下で均質化熱処理 (homogenization treatment, HT) を施した焼結体 (SPSHT) の光学組織観察結果を、比較用の焼結まま材 (SPS) とともに Fig. 4.22 に示す。N3.6 および N7.2 焼結体に関して、均質化熱処理を適用した試料としなかった試料を比較すると、均質化熱処理なしの試料(e)(f)に見られた無数のスポット状窒素濃化領域(図中の黄色矢印)は、均質化熱処理ありの試料(b)(c)において完全に消失しており、均質化熱処理によって濃化領域から α -Ti 母相への窒素の固相拡散が進行することで窒素固溶体としての組織の均質性が向上したことが確認された。また、N3.6SPSHT(b)および N7.2SPSHT(c)には全面に α 相の等軸結晶粒組織が観察され、その結

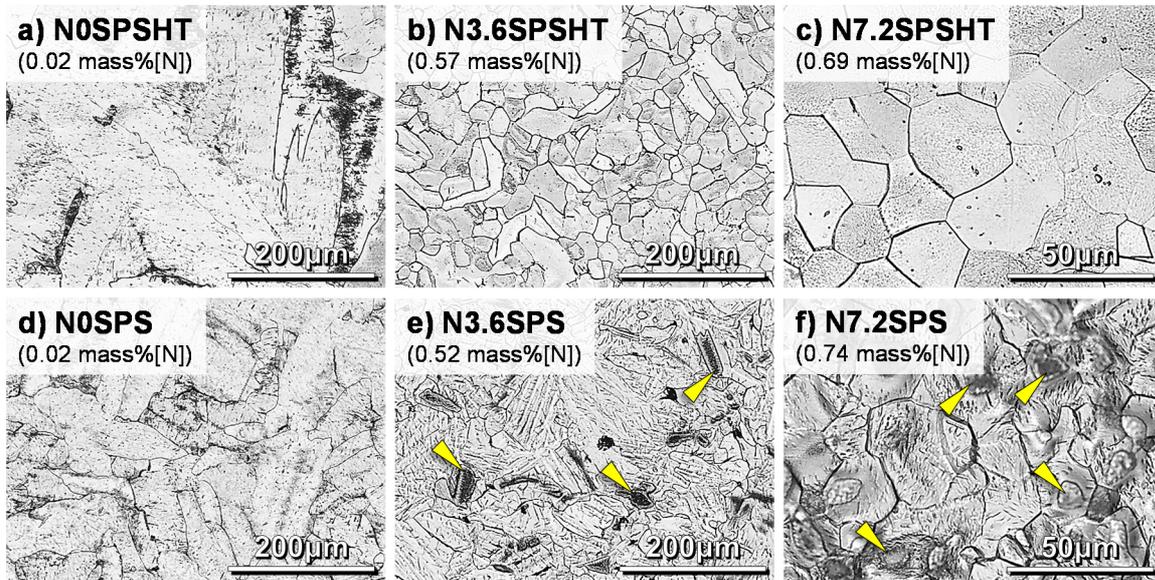


Fig. 4.22 Optical microstructure comparison of SPSed Ti-N powder materials with homogenization treatment (HT) after sintering (a) ~ (c) and without HT (d) ~ (f). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process. Yellow arrow shows N-segregated area.

晶粒径は、固溶窒素原子が粒界移動を遅延させる solute drag 効果によって、N0SPSHT(a)と比べると比較的微細に保たれていることがわかった。均質化熱処理による窒素固溶組織の均質性向上は、EPMA を用いた元素マッピング分析からも確認されており、Fig. 4.23 に示すように均質化熱処理を施した N7.2SPSHT (Fig. 4.23(a)) においては窒素原子の偏析は検出されず、少なくとも装置の検出下限 (0.01 mass%程度) を超えるレベルでの窒素偏析は存在しないことが示された。

この窒素固溶組織の均質性向上を定量的に評価すべく、均質化熱処理を施した焼結体の c 軸格子定数と窒素含有量との関係 (図中に赤色のシンボルで表示) を、比較用の焼結まま材

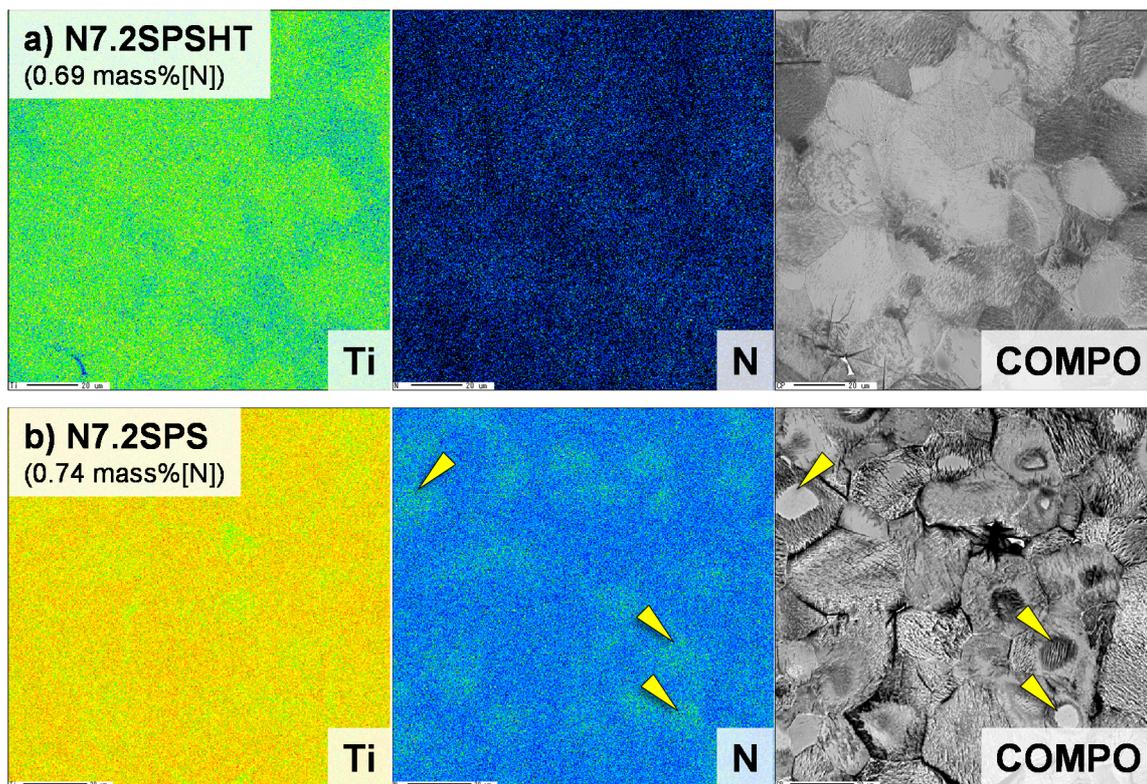


Fig. 4.23 EPMA mapping image comparison of N7.2SPSHT specimen with homogenization treatment (HT) after sintering (a) and N7.2SPS specimen without HT (b). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process. Yellow arrow shows N-segregated area.

(図中に青色のシンボルで表示)とともに Fig. 4.24 に示す。SPSHT の c 軸格子定数は、SPS と同様、窒素含有量の増加とともに増大したが、その変化率は SPSHT の方が 2 倍以上大きく、SPS: 2.17×10^{-4} nm/at.% に対し SPSHT: 5.24×10^{-4} nm/at.% となった。この結果から、SPSHT における窒素固溶組織の均質性は理想状態 (6.75×10^{-4} nm/at.%) の 78% と計算された。ここで、SPSHT の c 軸格子定数変化率は、均質化熱処理を施していない押出加工材の変化率 (SPSEx, 変化率: 5.28×10^{-4} nm/at.%, 78%) とほぼ等しいことから、窒素固溶組織の均質性

向上という点において、本熱処理は熱間押出加工と同等の効果を有することが明らかとなった。

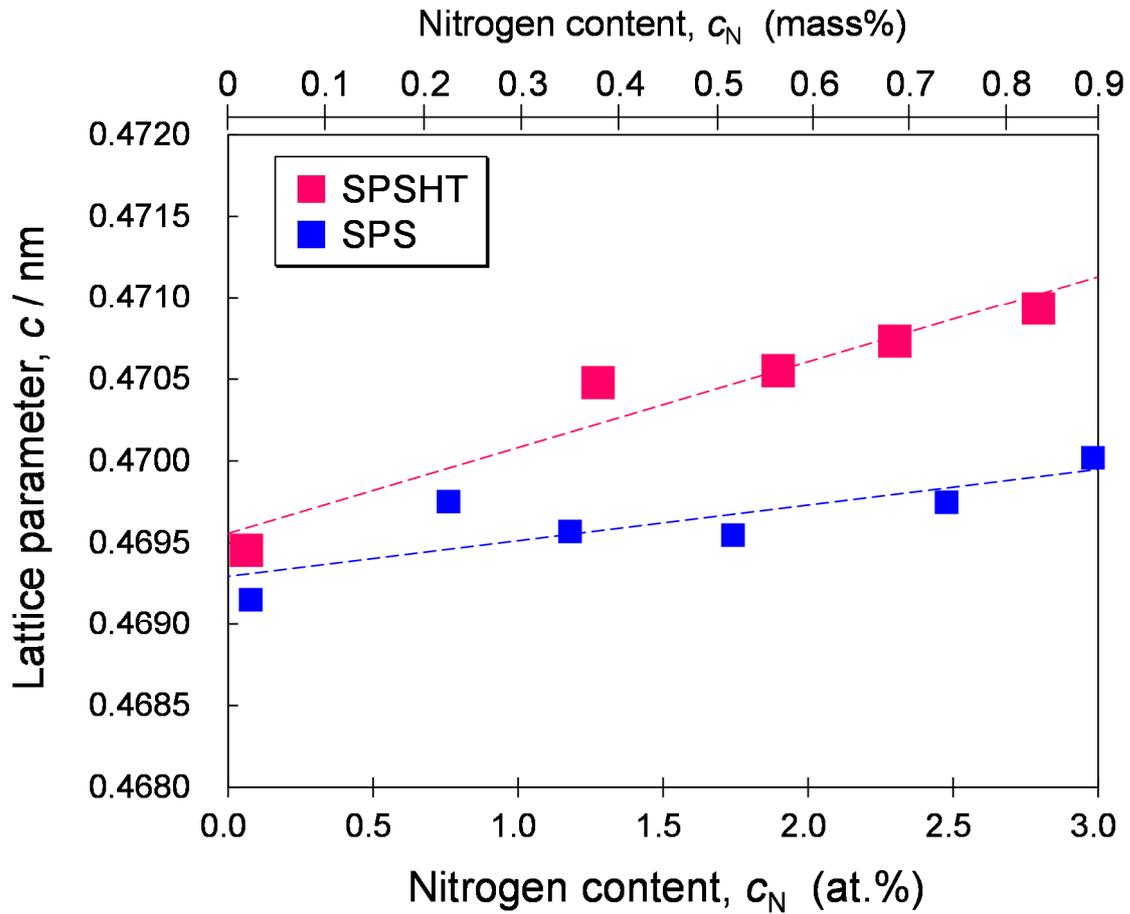


Fig. 4.24 c -axis lattice parameter comparison of SPSed Ti-N powder materials with homogenization treatment (HT) after sintering (SPSHT) and without HT (SPS). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process.

均質化熱処理のもたらした組織変化が力学特性に及ぼす影響を調査すべく、同熱処理を施した焼結体(SPSHT)の硬度を測定した。SPSHT および比較用の焼結まま材(PS)の硬度測定結果を Fig. 4.25 に示す。硬度測定結果におけるばらつきの大きさは、固溶体組織の均質性向上とともに減少することから、まずその平均値に着目すると、PS において 53.5 (Hv0.2)であったばらつきの平均値は、SPSHT において 39.1 (Hv0.2) まで約 27%低下しており、均質化熱処理によって試料の窒素固溶体としての均質性が向上していることが確認された。加えて、SPSHT における硬度測定結果のばらつきの平均値は、均質化熱処理を施していない押出加工材(SPSEx, 34.3 (Hv0.2))と概ね等しいことから、本熱処理は熱間押出加工と同等の窒素固溶組織の均質性向上効果を有するという、先の c 軸格子定数変化率における考察と良く対応した結論が得られた。また、均質化熱処理を施した焼結体では最高窒素濃度の試料に至るまで、窒素含有量の増大に伴う継続的な硬度増加が確認された。

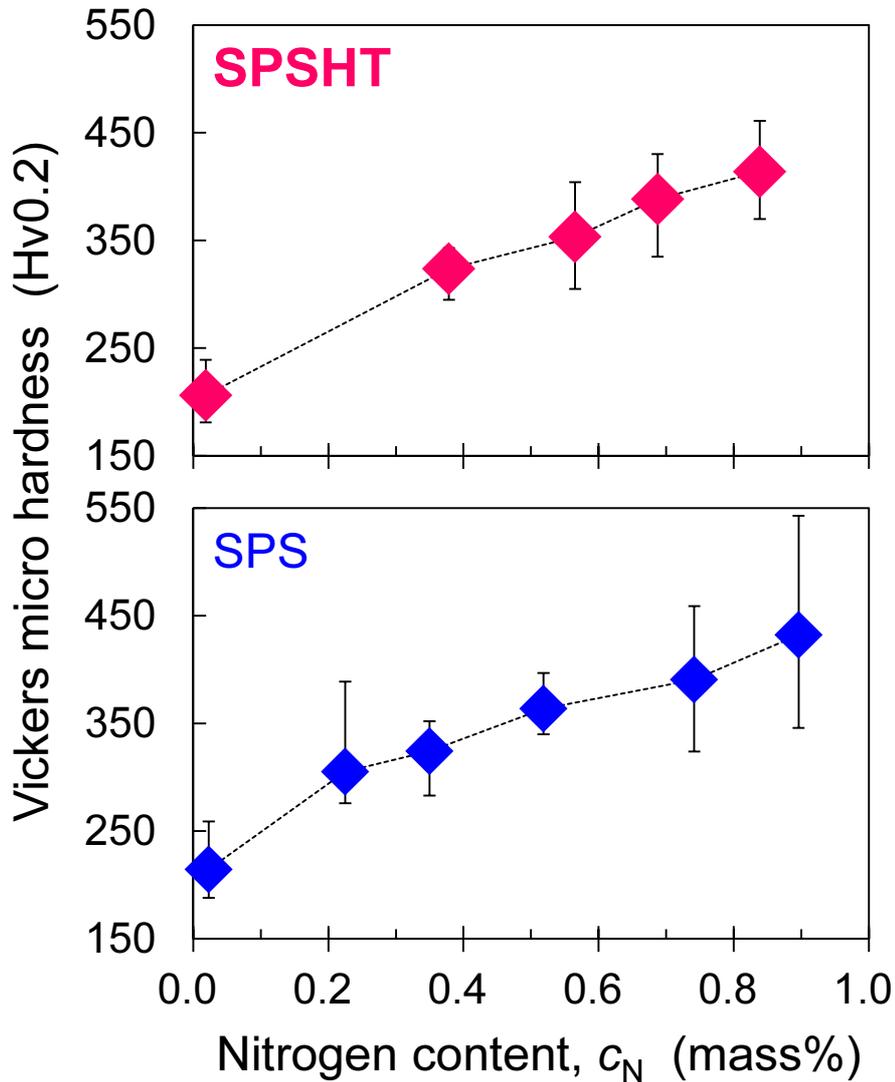


Fig. 4.25 Vickers micro hardness comparison of SPSed Ti-N powder materials with homogenization treatment (HT) after sintering (SPSHT) and without HT (SPS). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process. Error bars show minimum and maximum values in 20 measurement points for each specimen.

均質化熱処理を施した窒素処理チタン粉末焼結体に、さらに熱間押出加工を適用して作製した押出加工材 (SPSHTE_x) の光学組織観察結果を、比較用の押出加工材 (SPSE_x) とともに Fig. 4.26 に示す。焼結まま材 (SPS) の段階で粒成長を伴う均質化熱処理を施したことで、SPSE_x と比較すると結晶粒径がやや粗大になっているが、SPSHTE_x においても α 相の等軸結晶粒組織が明瞭に観察された。また、比較用押出加工材の N10.8SPSE_x (Fig. 4.26(f)) に見られたスポット状窒素濃化領域の残留組織 (図中の黄色矢印) は、同等の窒素含有量ながら N10.8SPSHTE_x (Fig. 4.26(c)) には確認されず、偏析のないより均質な組織が形成されていることがわかった。また、均質化熱処理を経た押出加工材にも、比較用押出加工材と類似した押出方向に平行な筋状組織が観察された。しかしながら、Fig. 4.27 の元素マッピング分析結果に示す通り、均質化熱処理を経た押出加工材においてはその筋状組織に沿った窒素原子の偏析が検出されなかったことから、この筋状組織は元素マッピング分析の検出下限 (0.01 mass%程度) を下回るような極微量の窒素濃度変化によって形成されたものと考えられる。したがって、N7.2SPSHTE_x および N10.8SPSHTE_x に観察された筋状組織は、スポット状窒素濃化領域を前駆体とした窒素偏析を伴う比較用押出加工材の筋状組織とは本質的に異なるものであり、均質化熱処理を経た押出加工材における窒素固溶組織の均質性は均質化熱処理と熱間押出加工によって十分に向上した。また、SPSE_x の筋状組織との性質の違いは、特に延性や固溶強化作用などの力学特性に対して顕著に現れるものと予想できる。

第4章 高濃度の窒素を導入した純チタンにおける
組織構造変化と完全均質固溶による高強度化挙動の解明

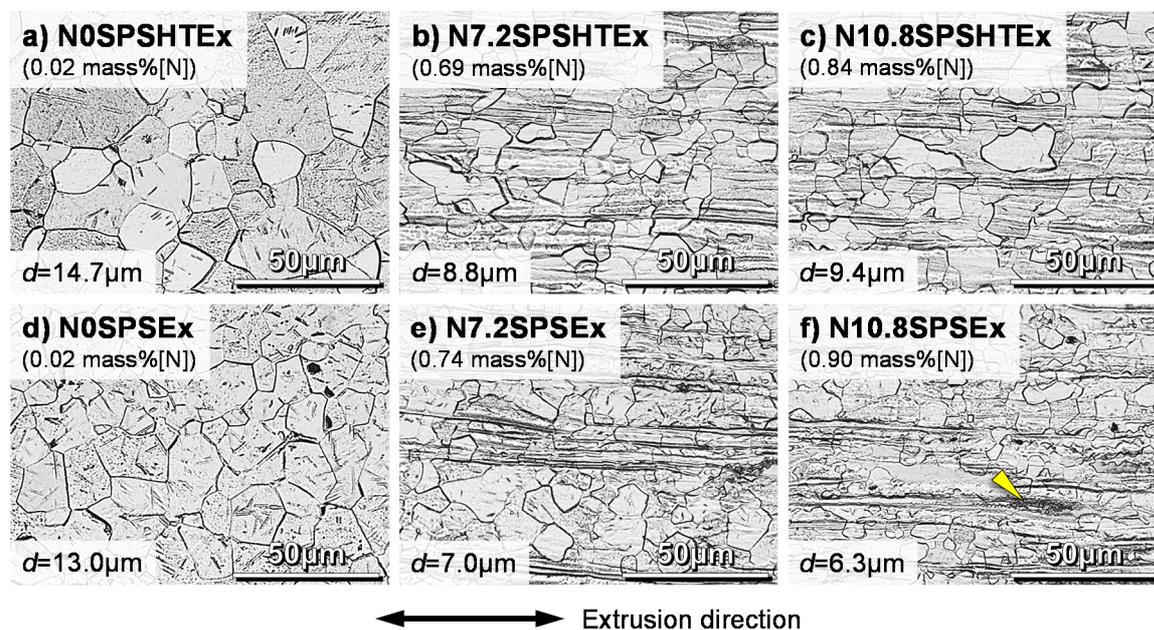


Fig. 4.26 Optical microstructure comparison of extruded Ti-N materials with homogenization treatment (HT) after sintering (a) ~ (c) and without HT (d) ~ (f). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process. Yellow arrow shows remained N-segregated area after hot extrusion process.

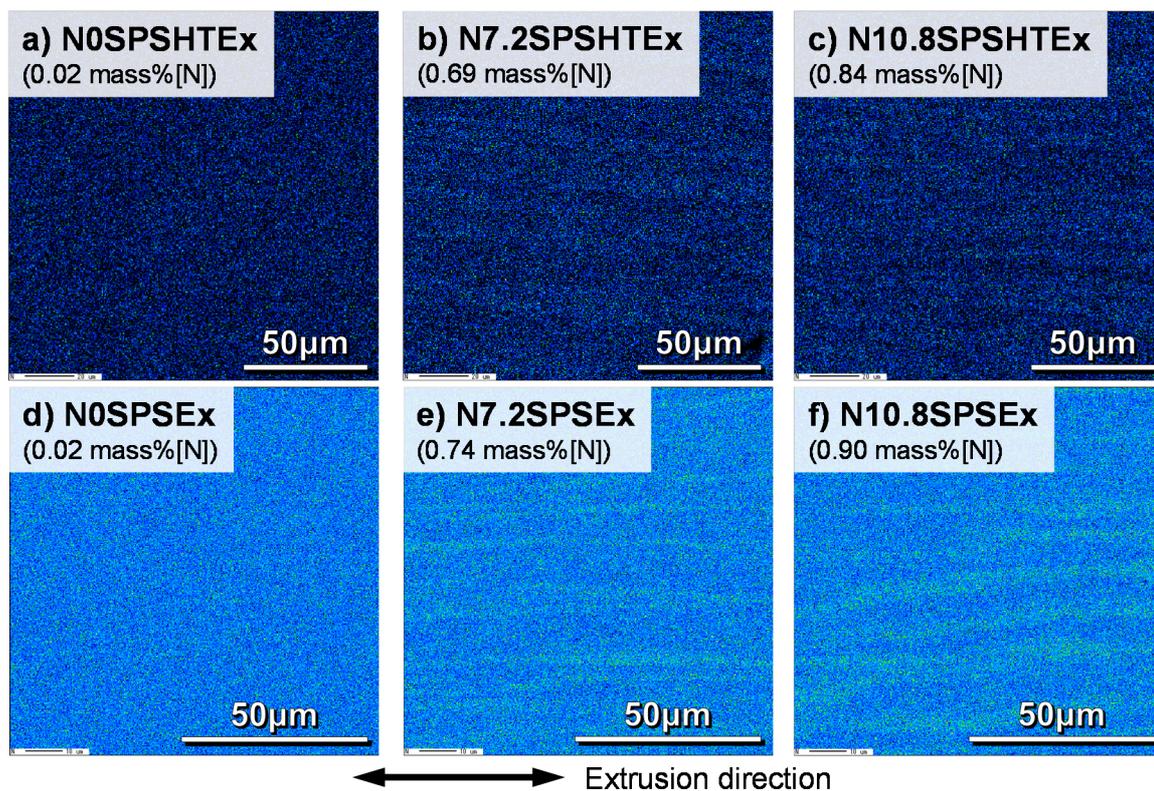


Fig. 4.27 EPMA N-mapping result comparison of extruded Ti-N materials with homogenization treatment (HT) after sintering (a) ~ (c) and without HT (d) ~ (f). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process.

均質化熱処理と熱間押出加工の複合プロセスによって均質化された SPSHTEx における窒素固溶組織の均質性を定量的に評価すべく、これまで同様に SPSHTEx の *c* 軸格子定数と窒素含有量との関係 (図中に赤色のシンボルで表示) を、比較用の SPSE_x (図中に青色のシンボルで表示) とともに Fig. 4.28 に示す。SPSE_x (変化率: 5.28×10^{-4} nm/at.%) と比較すると、SPSHTE_x の *c* 軸格子定数変化率はさらに増加して 6.27×10^{-4} nm/at.% となっており、この結果から計算した窒素固溶組織の均質性は理想状態 (6.75×10^{-4} nm/at.%) の 93% という完全均

質固溶状態をほぼ満足した。ここで、その窒素固溶組織の均質化挙動に対する焼結、均質化熱処理および熱間押出加工のそれぞれの寄与を定量的に評価するため、窒素処理チタン粉末から SPSHTE_x までの *c* 軸格子定数と窒素含有量の関係をまとめて Fig. 4.29 に示す。最終状態である SPSHTE_x の *c* 軸格子定数変化率: 6.27×10^{-4} nm/at.% を 100 として各状態における窒素固溶組織の均質性を表すと、窒素処理チタン粉末 (変化率: 0.53×10^{-4} nm/at.%) が 8, SPS (変化率: 2.17×10^{-4} nm/at.%) が 35, SPSHT (変化率: 5.24×10^{-4} nm/at.%) が 84 となり、窒素固溶体としての均質性は均質化熱処理に最も依存することが明らかとなった。また、熱間押出加工も均質化熱処理と同等の均質性向上効果を有しているが、理想的な均質固溶体を実現するためには、どちらか一方ではなく両者を組み合わせたプロセスの適用が必須であるといえる。

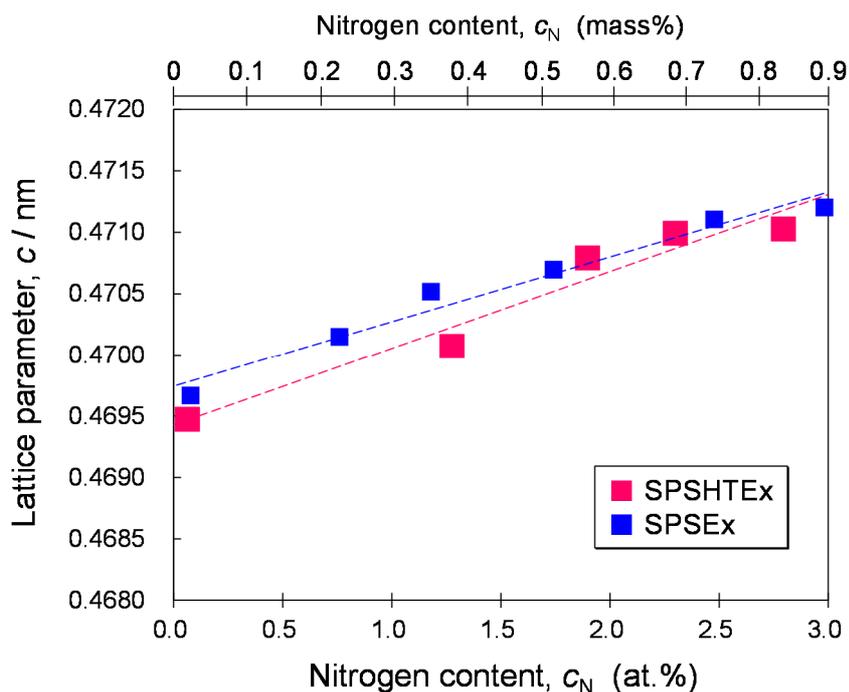


Fig. 4.28 *c*-axis lattice parameter comparison of extruded Ti-N materials with homogenization treatment (HT) after sintering (SPSHTE_x) and without HT (SPSE_x). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process.

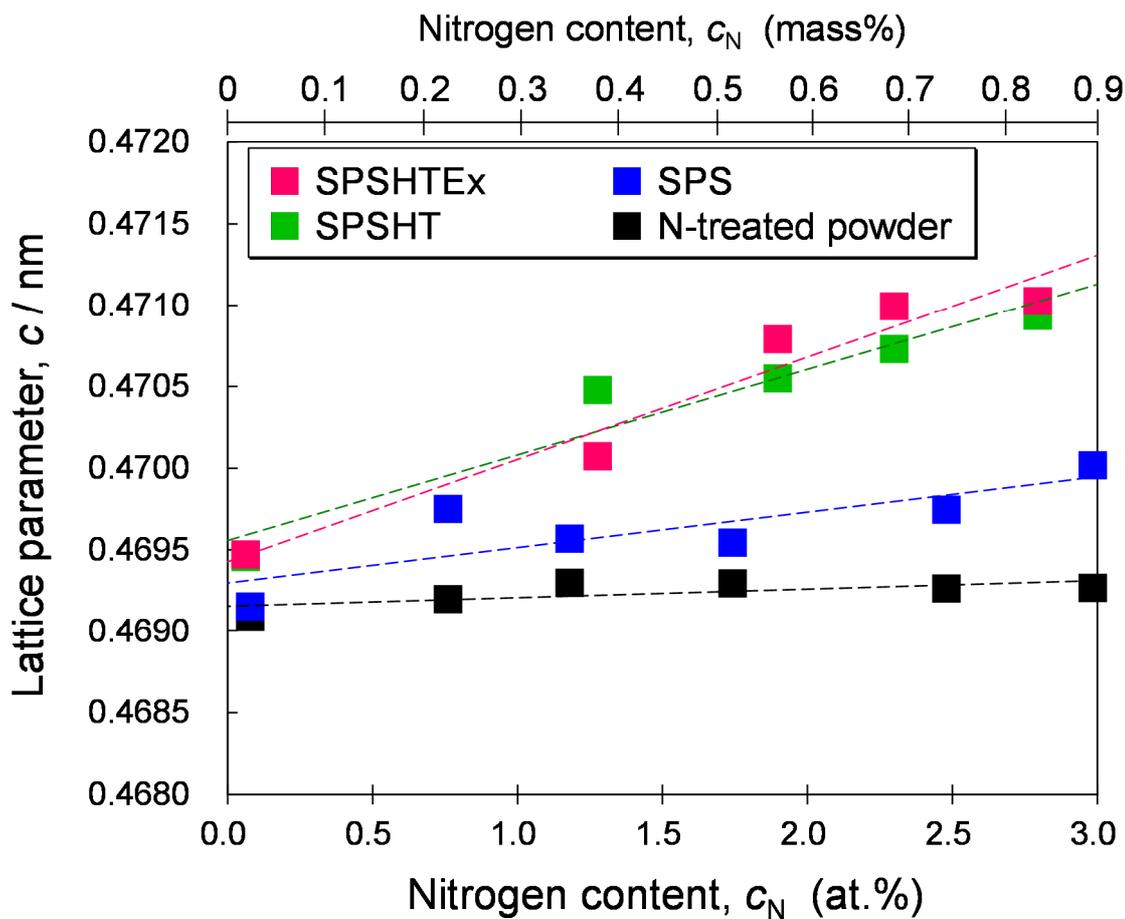


Fig. 4.29 *c*-axis lattice parameter comparison of N-treated powder after the gas-solid direct reaction process, SPS, SPSHT after the homogenization treatment (HT) and SPSHTEEx materials.

窒素原子の完全均質固溶を実現した押出加工材の力学特性を調査するため、微小硬度測定ならびに引張試験を実施した。まず、複合均質化プロセスを適用した押出加工材 (SPSHTEEx) および比較用の押出加工材 (SPSEx) の硬度測定結果を Fig. 4.30 に示す。固溶体組織の均質性と相関のある測定値のばらつきに着目すると、SPSEx において 34.3 (Hv0.2) であったばらつきの平均値は、均質化熱処理を経た SPSHTEEx においては 21.8 (Hv0.2) まで低下しており、熱処理および加工プロセス適用前の焼結まま材 (SPS, 53.5

(Hv0.2))と比較すると半分以下に低減していることがわかる。この結果は、複合均質化プロセスの適用によって、試料の窒素固溶体としての均質性が向上したことを意味しており、組織構造解析結果とも良く対応している。また、均質化熱処理を施した焼結体の偏析のない固溶体組織を引き継ぐことで、最高窒素濃度の押出加工材に至るまで窒素含有量の増大に伴って硬度が増加しており、均質固溶した窒素原子による固溶強化が高濃度領域まで継続して発現していることが示唆された。

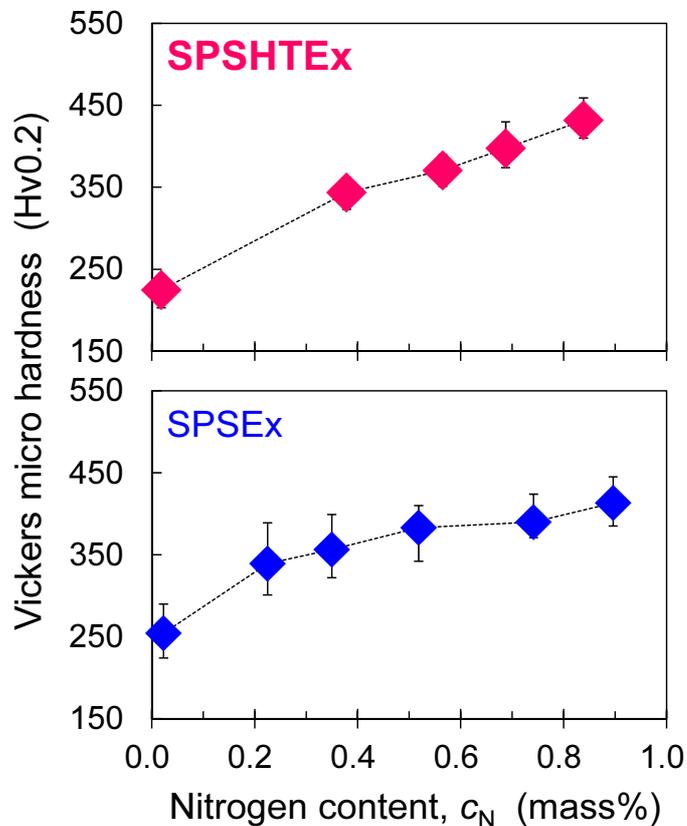


Fig. 4.30 Vickers micro hardness comparison of extruded Ti-N materials with homogenization treatment (HT) after sintering (SPSHTEx) and without HT (SPSEx). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process. Error bars show minimum and maximum values in 20 measurement points for each specimen.

次に、複合均質化プロセスを適用した押出加工材の引張試験結果を Fig. 4.31 に示す。破断伸びの変化については後述するが、ここでは、引張強度(0.2%YS, UTS)およびその強化機構について考察する。押出加工材の引張強度は窒素含有量の増加とともに著しく向上し、最高強度を示した N10.8SPSHTE_x においては、0.2%YS 1145 MPa(N0SPSHTE_x 比 152%向上)、UTS 1233 MPa(N0SPSHTE_x 比 103%向上)という既存の Ti-6Al-4V 合金 (ASTM B348-00-GR5, 0.2%YS 918 MPa, UTS 1047 MPa)を凌駕する高強度特性が得られた。また、均質化熱処理を適用していない押出加工材と比較すると、特に N3.6 以降の窒素含有量が高い試料において、SPSHTE_xの方がやや高強度を示すという傾向が確認された。一例として N7.2SPSHTE_x および N7.2SPSE_x の詳細な引張特性データを挙げれば、N7.2SPSHTE_x: 0.2%YS 1004 MPa, UTS 1174 MPa, 破断伸び 18.3%, N7.2SPSE_x: 0.2%YS 974 MPa, UTS 1120 MPa, 破断伸び 21.7%となっており、ほとんど延性低下を伴うことなく強度向上のみを達成していることがわかる。この強度増加は、均質化熱処理と熱間押出加工の複合プロセスの適用によってスポット状窒素濃化領域の残留組織等の窒素偏析が解消され、添加した窒素原子のほぼ全てが固溶強化に寄与するようになったことで、SPSE_x の強度に上乘せされる形で発現したものと理解できる。そこで、SPSHTE_xにおける固溶強化の挙動を解明するため、0.2%YS 変化に着目し、固溶強化理論に基づく数値計算結果(理論値)と引張試験より得られた実験値との定量比較を行った。前出の式(4.1)より計算した窒素固溶強化による 0.2%YS 増加量の理論値と引張試験から求めた実験値を Fig. 4.32 に示す。なお、実験値は N0SPSHTE_x の窒素含有量における 0.2%YS を基準($\Delta\sigma_{0.2} = 0$)として整理し、理論値についても同様の補正処理を施した。また、SPSHTE_xにおける強化機構の内窒素固溶強化の影響のみを抽出するため、Hall-Petch の関係式を用いて結晶粒微細化による 0.2%YS への強化作用を除去した修正実験値をプロットした。SPSHTE_x においては、全ての試料の実験値と理論値が定量的に極めて良い一致を示した。この結果は、高窒素濃度の試料において窒素固溶強

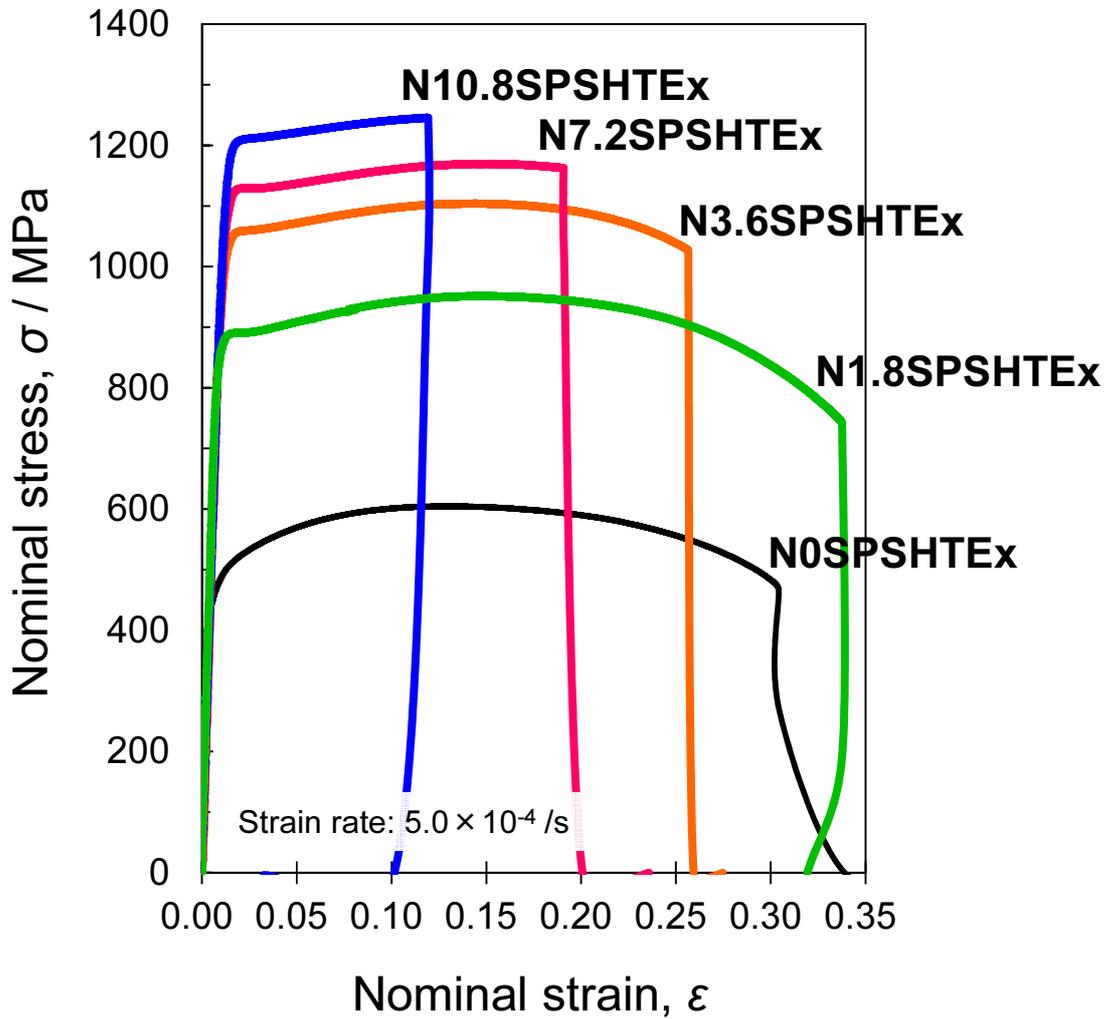


Fig. 4.31 Stress-strain curves of extruded Ti-N materials via homogenization treatment (HT) after sintering. The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process. The tensile test was performed at ambient temperature under strain rate of 5.0×10^{-4} /s.

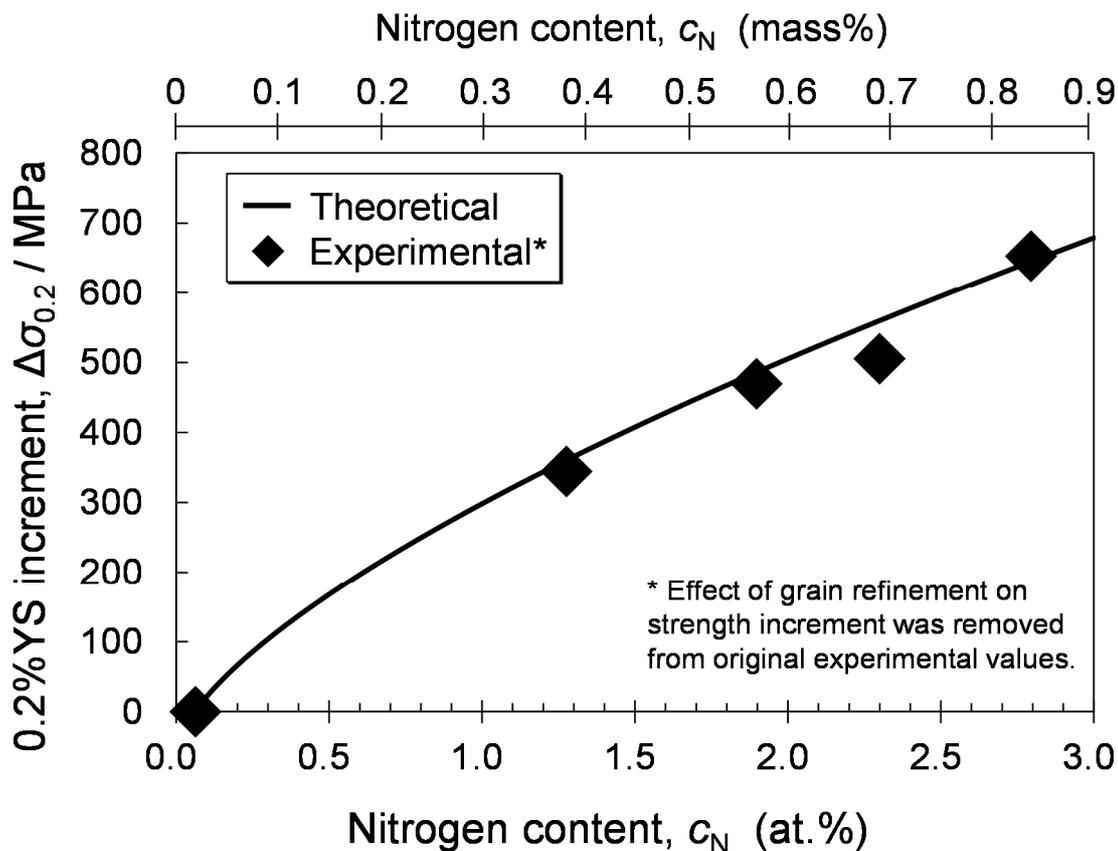


Fig. 4.32 Comparison of revised experimental (SPSHTEx materials via the homogenization treatment) and theoretical values of 0.2%YS increment as function of nitrogen content.

化による 0.2%YS 増加量が飽和するような傾向を示した SPSExとは全く異なっており、均質化熱処理と熱間押出加工の複合プロセスによって窒素偏析を解消し完全均質固溶体を実現することで、SPSHTEx にほぼ理想的な窒素固溶強化が発現したことを意味している。加えて、SPSHTEx における完全均質固溶体の達成を確認した本考察は、これまでに得られたSPSHTEx の組織構造解析結果と良く対応した。また、SPSHTEx の結晶粒微細化による強化

作用はどの試料においても 0.2%YS 増加量全体の 10%程度であり, 残りの約 90%が窒素固溶強化によって発生していることから, SPSHTE_x における主たる強化機構は窒素固溶強化であると結論付けられる.

SPSHTE_x における完全均質固溶体の達成が延性に及ぼす影響を考察すべく, 強度レベルが同等の SPSHTE_x(図中に赤線で表示)と SPSE_x(図中に青線で表示)を比較した結果を Fig. 4.33 に示す. 応力-歪曲線より, N7.2SPSHTE_x と N10.8SPSE_x, および N3.6SPSHTE_x と N7.2SPSE_x のどちらの比較においても SPSHTE_x の方が 4%(絶対値)程度大きな破断伸びを有していることが確認された. このような延性向上は, N7.2SPSE_x や N10.8SPSE_x の引張試験時に応力集中を引き起こしていたスポット状窒素濃化領域の残留組織が, 均質化熱処理と熱間押出加工の複合プロセスによって SPSHTE_x では完全に解消されたことに起因しており, 添加した全ての窒素原子が寄与する効果的な窒素固溶強化と並ぶ, 完全均質固溶体に固有の現象といえる. 最後に, SPSHTE_x における延性改善効果をより定量的に評価するため, 破断伸びと UTS の関係から強度増加に対する延性低下量を算出した. Fig. 4.34 より, 強度増加 100 MPa あたりの破断伸び低下量は, SPSE_x においては 13.1%(絶対値)であったが, SPSHTE_x では 9.3%(絶対値)となっており, 完全均質固溶体の達成によって, 高強度化に伴う延性低下が約 3 割抑制されることが明らかとなった.

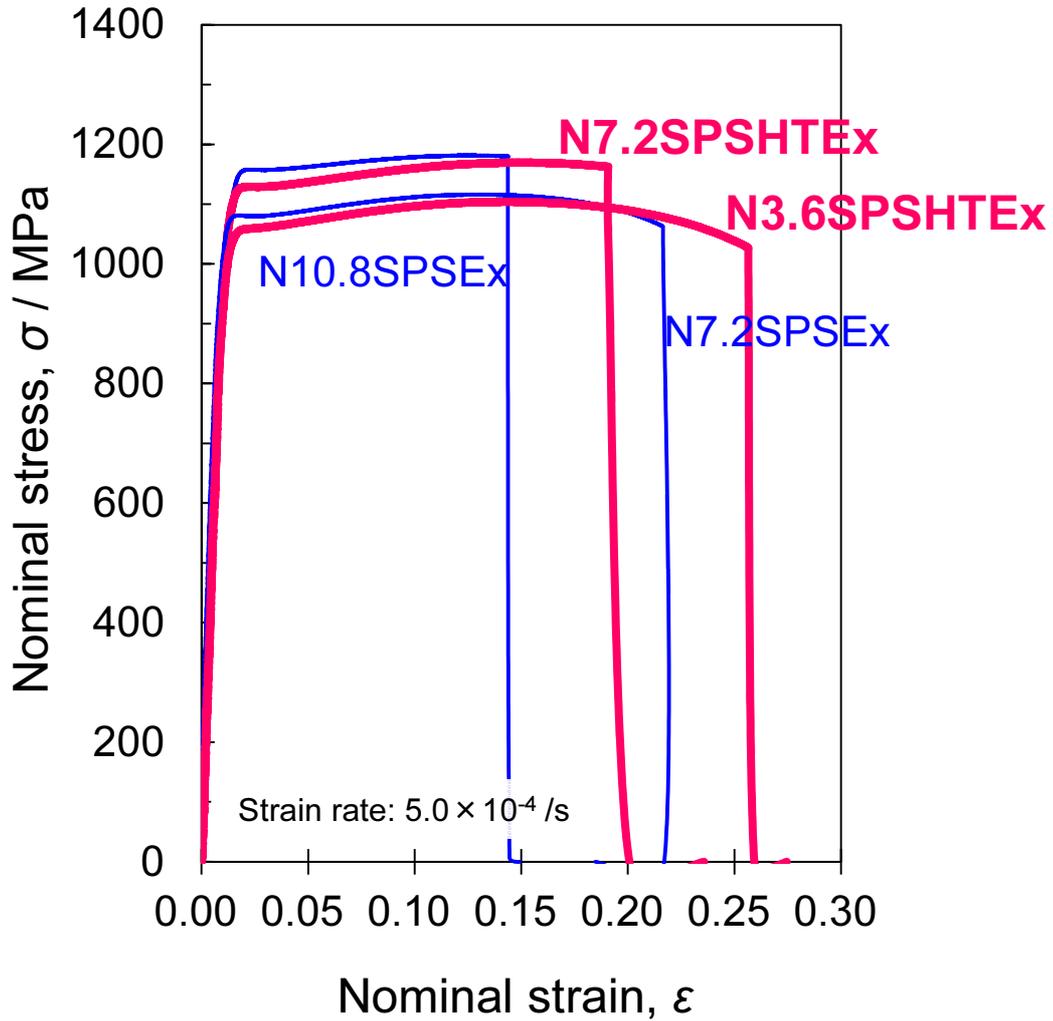


Fig. 4.33 Stress-strain curve comparison of extruded Ti-N materials with homogenization treatment (HT) after sintering (N3.6SPSHTE_x and N7.2SPSHTE_x) and without HT (N7.2SPSE_x and N10.8SPSE_x). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process.

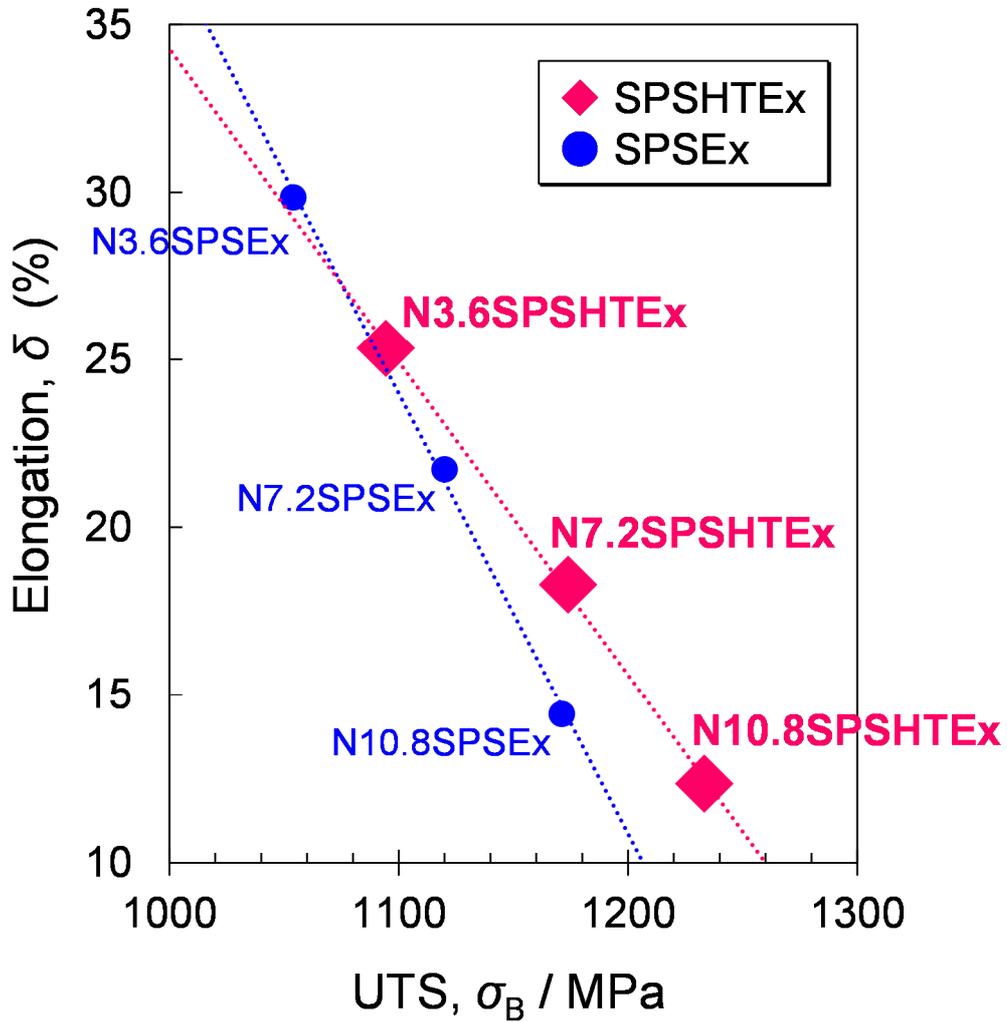


Fig. 4.34 Relationship between tensile elongation and UTS of extruded Ti-N materials with homogenization treatment (HT) after sintering (N3.6SPSHTEEx, N7.2SPSHTEEx and N10.8SPSHTEEx) and without HT (N3.6SPSEx, N7.2SPSEx and N10.8SPSEx). The homogenization treatment was performed at 1273 K for 10.8 ks in vacuum after SPS process.

以上の調査結果より、窒素処理チタン粉末焼結体 (SPS) に均質化熱処理と熱間押出加工からなる複合均質化プロセスを適用することで、ほぼ完全な窒素原子の均質固溶体組織の形成を確認した。これにより、例えば、N7.2SPSHTE_x ($d = 8.8 \mu\text{m}$, 窒素含有量: 0.69 mass%) においては 0.2%YS 1004 MPa, UTS 1174 MPa, 破断伸び 18.3%という既存の Ti-6Al-4V 合金を凌駕する高強度・高延性特性が得られた。これは、本研究において目指した UTS 1200 MPa, 破断伸び 20%なる力学特性の数値目標を概ね満足する特性である。

4.6 結 言

本章では、添加元素としてユビキタス軽元素の中でもチタンの固溶強化能に優れる窒素を用いた高強度・高延性 Ti-N 系材料の創製、およびそこで窒素が有する元素機能とチタン中での振舞いの解明を目的として、固気直接反応法による窒素原子の高濃度導入手法の検討から、完全均質固溶体を実現するプロセス設計、高濃度の窒素導入が材料特性に及ぼす影響の評価まで一貫して調査を行った。本章にて得られた知見を以下に示す。

- (1) 窒素処理チタン粉末の窒素含有量は固気直接反応 (最適処理温度: 873 K) の熱処理時間とともに増加し、10.8 ks の熱処理を施した粉末においては 0.90 mass% という既往研究の 2 倍以上の高濃度に到達した。一方、酸素含有量は熱処理時間によらず概ね一定値 (0.20~0.25 mass%) を示した。固気直接反応プロセスを施した窒素処理チタン粉末の表層には Ti_2N 皮膜が形成され、導入した窒素原子の大部分がその皮膜形成に使用されることで粉末内部への窒素固溶はほとんど進行せず、窒素処理チタン粉末の窒素濃度分布には偏りのあることが明らかとなった。
- (2) SPS 法によって作製した窒素処理チタン粉末焼結体は、ある程度の窒素固溶が認められるものの、スポット状の窒素濃化領域に代表される窒素偏析組織を有し、完全均

質固溶体と比較した時の均質性は 32%にとどまった。窒素含有量の増加に伴って硬度や引張強度の向上が確認されたが、粉末表層の Ti_2N 皮膜に起因した粉末間結合強度の低下等によって破断伸びは著しく減少した。

- (3) 押出加工材においては、延性低下の要因となっていた SPS 焼結体の粉末間結合強度が、引張試験に耐え得るレベルにまで改善されるとともに、窒素固溶体としての組織の均質性が向上した。これにより、延性改善と窒素固溶強化による強度増加を同時に達成した。しかしながら、N10.8SPSEx など窒素含有量の高い試料においては窒素偏析領域が依然として残留したことで、破断伸びや窒素固溶強化量が低下した。
- (4) 窒素処理チタン粉末焼結体に、均質化熱処理と熱間押出加工からなる複合均質化プロセスを適用することで、窒素偏析領域を完全に解消可能であり、ほぼ完全な窒素原子の均質固溶体組織(均質性:93%)を実現した。また、導入した全窒素原子が寄与する効果的な固溶強化が発現することで、例えば、N7.2SPSHTEx(窒素含有量:0.69 mass%)においては 0.2%YS 1004 MPa, UTS 1174 MPa, 破断伸び 18.3%という高強度・高延性特性が得られた。固溶強化理論に基づく数値計算の結果、本材における主たる強化機構は窒素固溶強化であると結論付けられる。

これまで、高濃度の固溶体組織においては添加元素の凝集やそれに起因した力学特性の低下が大きな問題とされてきたが、均質化熱処理と熱間押出加工からなる複合均質化プロセスの適用によって、その問題を解決できることが実証された。Ti-N 系材料においては、窒素原子の完全均質固溶状態を実現することで、既存のチタン合金を凌駕する高強度・高延性特性の発現を確認した。また、その固溶体組織における均質化挙動の解析と力学特性評価を通じて、チタン中での窒素原子の振舞いと純チタンに対する高強度化効果を定量的に明らかにした。

参考文献

- 1) 吉村知浩, T. Threrujirapapong, 近藤勝義: 粉末冶金法を用いた酸化チタン分散強化型チタン材料の強度特性評価, 日本機械学会 2010 年度年次大会講演論文集, 1 (2010) 341-342.
- 2) T. Yoshimura, T. Threrujirapapong, H. Imai, and K. Kondoh: Microstructural and Mechanical Properties of Ti Composite Reinforced with TiO₂ Additive Particles, *Transactions of JWRI*, 38 (2) (2009) 37-41.
- 3) 中西望: TiO₂ 粒子添加純チタン粉末押出材の高強度・高延性発現機構の解明, 大阪大学修士論文(2012).
- 4) 額田和門: チタン系補綴物の YAG レーザによる表面窒化法の特徴, 歯科医学, 58 (2) (1995) 73-74.
- 5) 中原健, 中村展之, 後藤秀人, 高木節雄: フェライト系ステンレス鋼圧粉体の窒素吸収に伴う組織変化, 鉄と鋼, 82 (4) (1996) 338-343.
- 6) H.A. Wriedt and J.L. Murray: The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (4) (1987) 378-388.
- 7) T. Mimoto, J. Umeda, and K. Kondoh: Titanium Powders via Gas-Solid Direct Reaction Process and Mechanical Properties of Their Extruded Materials, *Materials Transactions*, 56 (8) (2015) 1153-1158.
- 8) 日本塑性加工学会: チタンの基礎と加工, コロナ社(2008).
- 9) H. Conrad: Effect of Interstitial Solutes on the Strength and Ductility of Titanium, *Progress in Materials Science*, 26 (1981) 123-403.
- 10) K. Kondoh, B. Sun, S. Li, H. Imai, and J. Umeda: Experimental and Theoretical Analysis of Nitrogen Solid-Solution Strengthening of PM Titanium, *International*

Journal of Powder Metallurgy, 50 (3) (2014) 35-40.

- 11) 日本材料学会：改訂 機械材料学，日本材料学会(2009)。
- 12) 安東知洋，土山聡宏，高木節雄：チタンの引張変形挙動および変形組織発達に及ぼす窒素の影響，日本金属学会誌，72 (12) (2008) 949-954.
- 13) 岸輝雄(監修)，鈴木洋夫，原田健一郎(訳)，M.J. Donachie, Jr.(編)：チタンテクニカルガイド -基礎から実務まで-，内田老鶴圃(1993)。
- 14) J.W. Cahn: The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion, *Acta Metallurgica*, 10 (9) (1962) 789-798.
- 15) K. Okazaki, K. Morinaka, and H. Conrad: Grain Growth Kinetics in Ti-O Alloys, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 14 (3) (1973) 202-207.
- 16) K. Okazaki, K. Morinaka, and H. Conrad: Grain Growth Kinetics in Ti-C Alloys, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 14 (1973) (3) 208-212.
- 17) 丸山 直紀, George D.W. Smith: α 鉄再結晶中のNb, MoによるSolute Drag効果の定量解析, 新日鉄技報, 381 (2004) 31-34.
- 18) H.T. Clark, Jr.: The Lattice Parameters of High Purity Alpha Titanium; and the Effects of Oxygen and Nitrogen on Them, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 185 (1949) 588-589.
- 19) 大内千秋：高純度チタンの諸特性と侵入型元素の影響，*まてりあ*, 37 (1) (1998) 22-26.
- 20) E.O. Hall: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proceedings of the Physical Society Section B*, 64 (1951) 747-753.
- 21) N.J. Petch: The Cleavage Strength of Polycrystals, *The Journal of the Iron and Steel Institute*, 174 (1) (1953) 25-28.
- 22) 小林佑規，田中義照，松岡一祥，木下和宏，宮本淳之，村田秀則：純チタン鍛造材の引

- 張および疲労強度に及ぼす鍛錬成形比および結晶粒径の影響, 材料, 54 (1) (2005) 66-72.
- 23) 佐藤亜弥子, 森憲久, 高倉優, 能登谷智史: EPMA(WDS)の検出限界に基づく微量元素分析条件の検討, 日本電子ニュース, 39 (2007) 24-29.
- 24) 加藤誠軌: X線回折分析, 内田老鶴圃(1990).
- 25) J.P. Bars, E. Etchessahar, and J. Debuigne: Kinetic Diffusional and Morphological Study of the Nitriding of Titanium by Nitrogen at High Temperature, *Journal of Less-Common Metals*, 52 (1977) 51-76.
- 26) U.F. Kocks, C.N. Tomé, and H.-R. Wenk: *Texture and Anisotropy*, Cambridge University Press (2001).
- 27) 木村啓造: やさしいチタン合金学(Ⅷ), チタニウム・ジルコニウム, 18 (2) (1970) 42-46.
- 28) T. Mimoto, J. Umeda, and K. Kondoh: Mechanical Performance and Microstructure of Extruded Pure Ti Based Materials Reinforced with Nitrogen and Hydrogen via Powder Metallurgy Route, Ti-2015: The 13th World Conference on Titanium (San Diego, USA), (2015).
- 29) 幸田成康: 改訂 金属物理学序論, コロナ社(1964).
- 30) 日本金属学会: 材料強度の原子論, 日本金属学会(1985).
- 31) 木村宏: 改訂 材料強度の考え方, アグネ技術センター(2002).
- 32) 高村仁一: 材料強度の基礎, 京都大学学術出版会(1999).
- 33) 加藤雅治: 入門転位論, 裳華房(2003).
- 34) R. Labusch: A Statistical Theory of Solid Solution Hardening, *physica status solidi (b)*, 41 (1970) 659-669.
- 35) R.W. Cahn and P. Haasen: *Physical Metallurgy Fourth, Revised and Enhanced*

第4章 高濃度の窒素を導入した純チタンにおける
組織構造変化と完全均質固溶による高強度化挙動の解明

Edition Volume III, North-Holland (1996).

36) 加藤雅治, 熊井真次, 尾中晋著: 材料強度学, 朝倉書店(1999).

第5章 高濃度窒素の完全均質固溶を実現した 押出加工材における塑性変形挙動とその支配因子の解明

5.1 緒言

既存のチタン材料において、例えば、純チタンに対する 0.4 mass%の酸素(O)添加は破断伸びを約40%から約20%へと半減させることから[1]、窒素(N)や酸素などのユビキタス軽元素は依然として材料を脆化させるネガティブ因子として捉えられることが多い。そのため、これらの元素がチタンの組織構造や力学特性、塑性変形機構に及ぼす影響はもとより、その多量添加による高性能チタン材料の実現可能性についても未だ具体的な知見は得られていない[2]。加えて、ユビキタス軽元素の多量添加に際しては、溶質原子の偏析等によって材料組織の均質性に問題を生じるケースもあることから[3]、添加元素の濃度分布が均質で特性評価に適した組織を有する材料作製のためのプロセス開発に関しても、十分な検討がなされているとは言い難い。このため、例えば Ti-O 系材料に関するこれまでの研究において、酸素原子供給源として添加できる酸化チタン(TiO_2)粒子は最大で 1.5 mass%(酸素含有量:0.80 mass%)程度とされており、これを上回る高濃度で完全に均質な固溶体組織の実現には至っていない[4]。

他方、本研究においては、比表面積の大きな粉末原料の性質を活かした窒素ガスとの固気直接反応プロセスにより、最大窒素含有量:0.90 mass%という高濃度の窒素導入が可能となることに加えて、その粉末焼結体(SPS)に対して均質化熱処理(HT)と熱間押出加工(Ex)からなる複合均質化プロセスを適用することで窒素原子の完全均質固溶化を実現した。このようにして得られた Ti-N 押出加工材に対する組織構造解析結果ならびに力学特性評価結果は既に第4章にて述べた通りであり、窒素固溶強化を主たる強化機構とすることで純チタン押出加工材(N0SPSHTE_x)と比較すると 0.2%YS が最大 152%向上するという著しい高強度化を確認した。

そこで、本章では、このように窒素原子が均質に固溶した α -Ti 粉末押出加工材の塑性変形挙動ならびにその支配因子たる塑性変形機構の解明を通じて、理想的な固溶強化が施されたチタン材料の「十分な延性を維持した高強度化」に寄与する窒素の元素機能を明らかにすることを目的とする。具体的には、塑性変形機構に基づいて延性特性を整理するために、新たなパラメータとして格子定数の c/a 軸比を導入し、固溶強化を施したチタン材料における延性特性データの再解釈、ならびに完全均質固溶を実現した Ti-N 押出加工材において、結晶学的知見からその塑性変形モデルを提案する。さらに、その仮説を実証すべく、SEM 内引張試験装置と SEM-EBSD/OIM による結晶方位解析システムを統合して引張応力負荷時における塑性変形挙動の *in situ* 直接観察を試みる。これらの調査・解析結果を踏まえて、 α -Ti 材の高延性発現に対する固溶窒素原子の影響を解明する。

5.2 Ti-N 押出加工材の塑性変形挙動に関する理論的考察

窒素原子の完全均質固溶を実現した Ti-N 押出加工材の塑性変形機構を解明するにあたり、まずその準備として、これまで力学特性等のデータを整理する際に用いてきた窒素含有量を、塑性変形機構とより直接的な相関を有するパラメータである格子定数の c/a 軸比に基づいて整理し直す必要がある。そこで、Ti-N 押出加工材における X 線回折結果のピークシフト量から算出した格子定数の c/a 軸比と窒素含有量の関係を Fig. 5.1 に示す。a 軸格子定数は窒素含有量によらずほぼ一定値を示し、また c 軸格子定数は窒素含有量とともに単調増加を示すことから、格子定数の c/a 軸比は窒素含有量とともに単調増加を示す[5]。また同図において、格子定数の c/a 軸比と窒素含有量は比例関係を有することから、窒素含有量に代わる新たなパラメータとしてこの c/a 軸比を使用できることが示唆される。

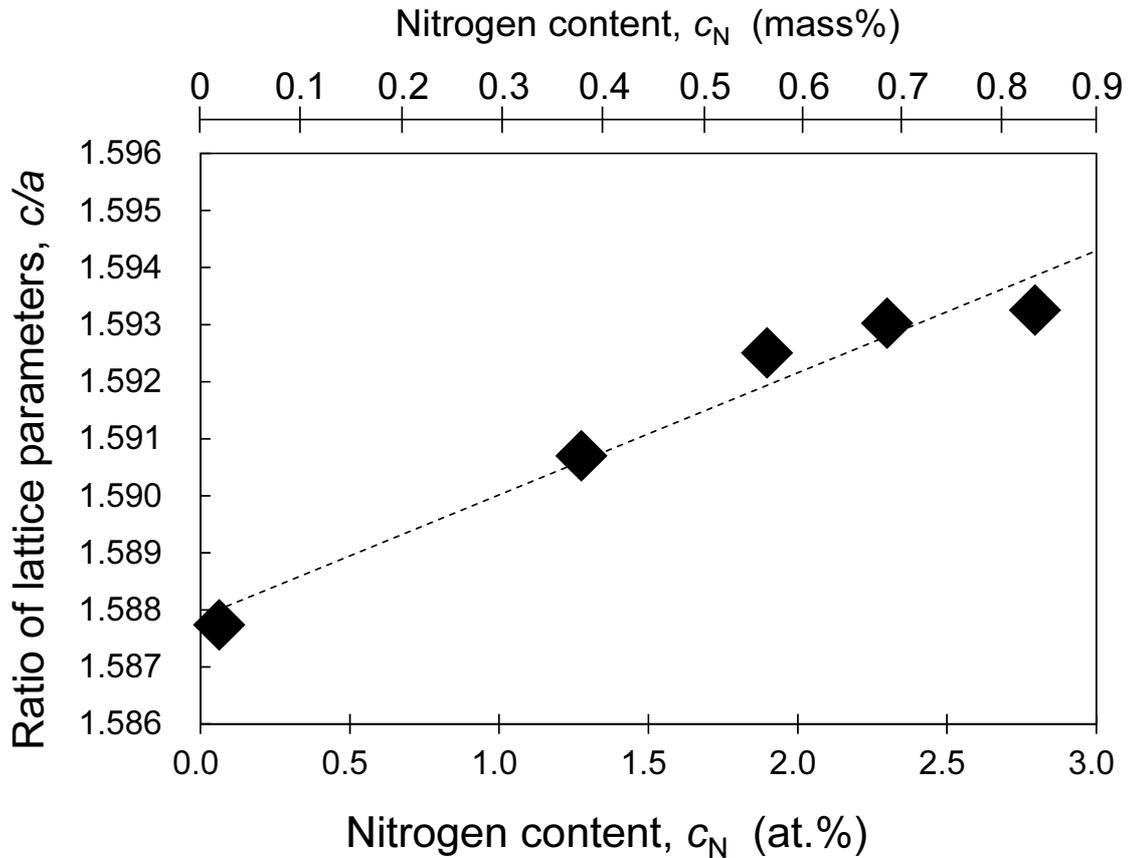


Fig. 5.1 Relationship between c/a ratio of lattice parameters and nitrogen content of extruded Ti-N materials via homogenization treatment (HT) after SPS process (Ti-N SPSHTEx), calculated from XRD peak shifts.

塑性変形機構に及ぼすすべり系の影響を考察すべく、新たなパラメータとして導入した格子定数の c/a 軸比と Ti-N 押出加工材の破断伸び (elongation to failure) の関係を再整理した結果を Fig. 5.2 に示す。なお、本議論が Ti-N 系のみならず固溶強化を施したチタン材料一般に適用できることを示すため、Ti-N 系と同様に固溶強化型である Ti-O 系[4]および Ti-Si 系[6]を取り上げ、それらの c/a 軸比と破断伸びの関係も同図中に併せて示した。各チタン材料の破断伸び

は $c/a = 1.593$ を境に大きく変化しており, $c/a \leq 1.593$ では概ね一定で全て約 25%以上という十分に大きな延性を示した. 一方で, $c/a > 1.593$ においては, 破断伸びは急激に低下した. チタン材料の場合, α 相(稠密六方(hcp)構造), β 相(体心立方(bcc)構造)のいずれにおいても, 温度, 合金組成, 応力状態等に依存して実に様々なすべり系と双晶系が現れるために塑性変形挙動は複雑に変化し, その傾向は特に hcp 構造を有する α -Ti において顕著である[7]. また, Table 5.1 に示すように, チタンを含む hcp 構造を有する金属のすべり系は, 基本的には c/a 軸比に関係付けて整理できる[8]. その主すべり面は, $c/a \leq 1.593$ では柱面(prism) $\{10\bar{1}0\}$ (ベリリウム(Be)およびテルビウム(Tb)を除く), $c/a \geq 1.615$ では底面(basal) $\{0001\}$ となる. これらの事実から, 破断伸びに大きな影響を及ぼす塑性変形機構は, hcp 構造を有するチタンの場合, すべり系を介して最終的に c/a 軸比と相関を持つ, という仮説が導かれた. ここで, Fig. 5.2 において破断伸び低下の境界値となった $c/a = 1.593$ が, Table 5.1 における主すべり面変化の境界値(主すべり面が柱面となる c/a 軸比の最大値: $c/a = 1.593$ (ジルコニウム, Zr))と一致している. このことから, $c/a > 1.593$ なる c/a 軸比を有する Ti-N 押出加工材(例えば, N7.2SPSHTE_x や N10.8SPSHTE_x など)においては, 主すべり系が柱面すべり $\{10\bar{1}0\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ から底面すべり $\{0001\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に変化したものと推察される. チタンやマグネシウム(Mg)等の hcp 構造金属に押出加工を施した際に現れる cylindrical texture においては, 底面 $\{0001\}$ と押出軸方向が平行になる[9]. 押出軸方向に引張応力を負荷した際の底面すべり $\{0001\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ を考えると, 理論上そのシュミット因子(schmid factor, S_F)の大きさは零となり, 塑性変形が極めて生じ難い結晶方位関係となっていることがわかる. 実際に, 主すべり系が底面すべり $\{0001\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ であるマグネシウムにおいて[10], 熱間押出加工を施した純マグネシウム粉末押出加工材の破断伸びは 10%にも満たないと報告されている[11]. したがって, $c/a > 1.593$ なる c/a 軸比を有する Ti-N 押出加工材においても, 主すべり系が柱面すべり $\{10\bar{1}0\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ から底面すべり $\{0001\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ へと変化した結果, 引張応力負荷時の結晶方位関係に

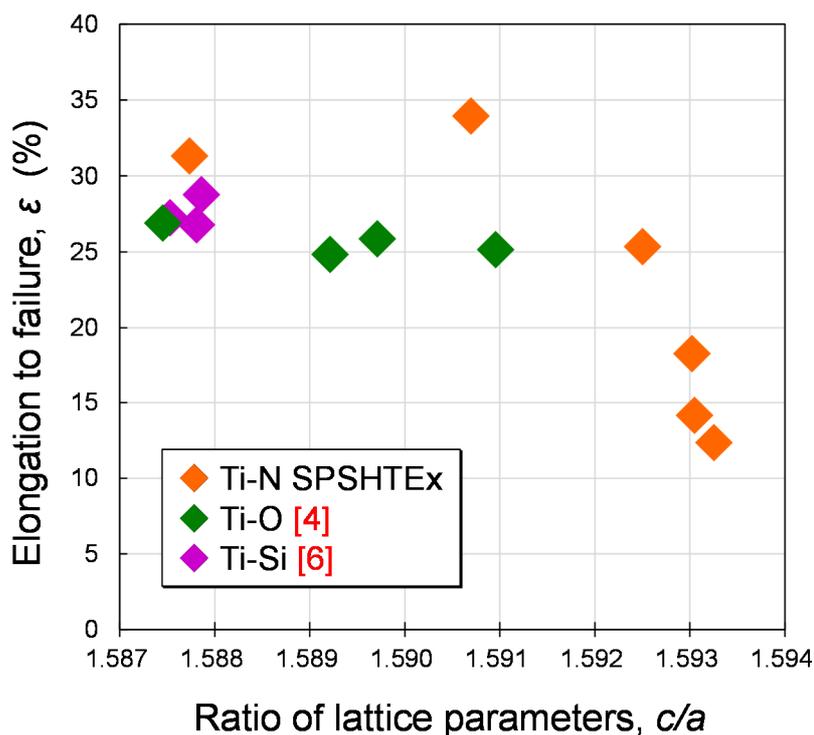


Fig. 5.2 Dependence of elongation to failure on c/a ratio of lattice parameters of extruded Ti-N materials via homogenization treatment (HT) after SPS process (Ti-N SPSHTEEx) in this study, extruded Ti-O [4] and Ti-Si [6] materials in previous studies.

Table 5.1 Principal glide planes for hcp metals [8].

Element	c/a (at room temp.)	Principal slip plane a	Principal slip plane $c + a$
Be	1.568	Basal	11-22
Ho	1.570	Prism	
Er	1.570	Prism	
Y	1.571	Prism	
Dy	1.573	Prism	
Hf	1.581	Prism	
Tb	1.581	Basal	
Ru	1.582	Prism	
Ti	1.587	Prism	1-101
Gd	1.590	Prism	
Zr	1.593	Prism	1-101
<hr style="border-top: 1px dashed red;"/>			
Re	1.615	Basal	
Mg	1.624	Basal	11-22
Co	1.628	Basal	11-22
Zn	1.856	Basal	11-22
Cd	1.886	Basal	11-22

↑ Prism

↓ Basal

よって塑性変形が生じ難い条件となることで延性が低下したと考えられる。一方、破断伸び25%以上という良好な延性特性を示した N3.6SPSHTE_x(窒素含有量:0.57 mass%)は、比較的高い窒素含有量ながらも $c/a = 1.5925$ である。Table 5.1 に基づく c/a 軸比による主すべり面の分類によれば、柱面すべり $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ となり、一般的な純チタン押出加工材や窒素含有量の低い Ti-N 押出加工材等と同様の塑性変形機構を有している。その結果、窒素固溶強化による高強度と十分な延性を両立したものと予測できる。そこで、次節では、本予測の検証を通じて N3.6SPSHTE_x が高強度ながらも良好な延性特性を発現した理由を結晶方位学的観点から明らかにすべく、N3.6SPSHTE_x および比較用の試料として N1.8SPSHTE_x(窒素含有量:0.38 mass%)を用い、両者の引張試験時における塑性変形挙動の *in situ* 直接観察ならびに SEM-EBSD/OIM システムによる結晶方位解析を実施した。

5.3 結晶方位解析に基づく Ti-N 押出加工材の塑性変形機構の解明

引張変形前の N1.8SPSHTE_x および N3.6SPSHTE_x における結晶方位解析結果を Fig. 5.3 に示す。極点図(pole figure, PF)に注目すると、N1.8SPSHTE_x(a-1)、N3.6SPSHTE_x(b-1)のいずれにおいても、押出軸方向と平行な観察面における底面 $\{0001\}$ 配向、ならびに押出軸方向に配向した柱面 $\{10\bar{1}0\}$ ($\langle 10\bar{1}0\rangle$ 集合組織)がその配向強度もほぼ等しく観察でき、六方晶金属の押出加工材に典型的な cylindrical texture が形成されている。この集合組織は、均質化熱処理(HT)を施していない Ti-N 押出加工材においても確認されていることから、窒素原子を添加した Ti-N 系の押出加工材は $\langle 10\bar{1}0\rangle$ 集合組織を持った cylindrical texture を呈するといえる。さらに、個々の結晶粒における結晶方位を色で示した逆極点図(inverse pole figure, IPF)マップにおいても、僅かな結晶粒径の違いを除いて、N1.8SPSHTE_x(a-2)と N3.6SPSHTE_x(b-2)の間に差異は認められなかった。これらの解析結果より、両者は結晶方

位学的観点から同等の性質を有すると結論付けられる。

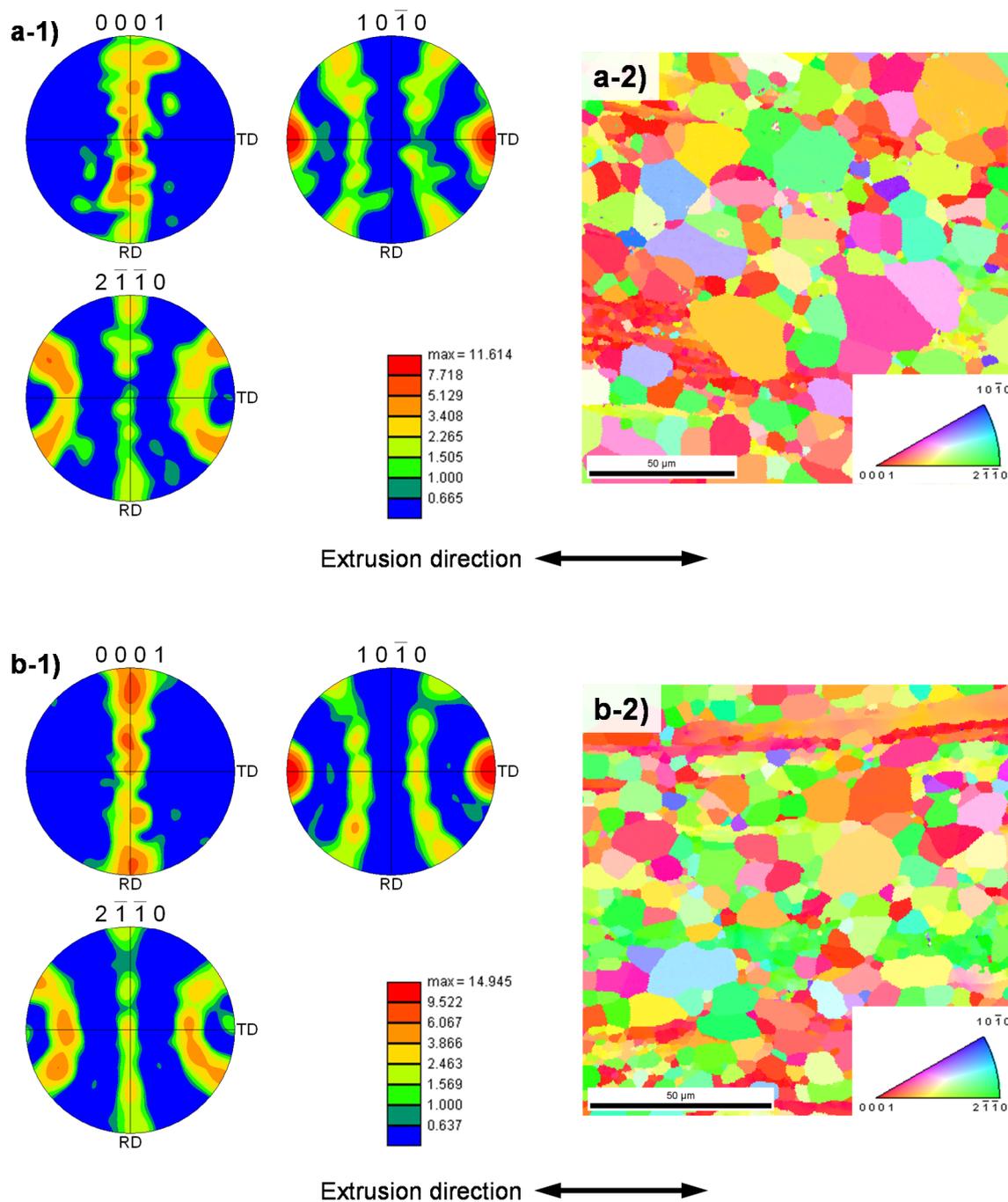


Fig. 5.3 Pole figure (PF) (-1) and inverse pole figure (IPF) maps (-2), analyzed by SEM-EBSD/OIM system, of extruded Ti-N materials via homogenization treatment (HT) after SPS process (N1.8SPSHTEx (a) and N3.6SPSHTEx (b)).

次に、力学特性および格子定数の c/a 軸比が一般的な純チタン押出加工材に近いことから比較用試料として用いた N1.8SPSHTE_x(0.2%YS 845 MPa, UTS 953 MPa, 破断伸び 33.9%) に対して、SEM 内引張試験装置によって引張応力を負荷しながらその組織変化ならびに塑性変形挙動の *in situ* 直接観察を行った。SEM 内引張試験装置を用いて得られた本試験時の応力-歪曲線を Fig. 5.4 に示す。変形挙動解析は、引張変形の途中(図のポイントA~E)で試験装置のクロスヘッドを一時停止させ、その時の試料表面の組織を SEM-EBSD/OIM 観察するという手法を各点で繰り返して実施した。なお、上述した N1.8SPSHTE_x の引張特性と Fig. 5.4 から読み取れる特性値が若干異なっているが、これは試験片サイズの違いや SEM-EBSD/OIM 観察のために施した表面処理(電解研磨)に起因するものであり、試料作製工程や試験片作製に供した試料は健全であったことを付記しておく。

SEM 内引張試験から得た N1.8SPSHTE_x における塑性変形挙動の *in situ* SEM-EBSD/OIM 観察結果を Fig. 5.5 に示す。なお、図中の(-A)~(-E)は、それぞれの観察ポイントが先の Fig. 5.4 中の A~E に対応することを意味している。まず、すべり変形等の組織変化を明瞭に観察すべく、image quality (IQ) マップ(Fig. 5.5(a))を作成した。IQ は EBSD 測定における画像処理(Hough 変換)後の Kikuchi パターン強度に関連する値であり、試料表面の転位密度や塑性歪、表面性状、表面形状の影響を受けることから、大変形により表面の起伏が著しい試料(例えば、Fig. 5.5(a-E))での測定は困難となるが、それ以前の試料であればすべり変形等を明瞭に観察することができる。なお、局所的な歪分布については、後述する局所方位差マップ(KAM)を用いて評価する。Fig. 5.5(a)において、弾性変形領域内の(a-B)までは観察されなかった直線状の変形組織が、塑性変形に移行した(a-C)以降では多数出現していることが確認できる。このように塑性変形の進行に伴って出現する直線状の変形組織として、 α -Ti においては、①すべり変形によるすべり線、もしくは②変形双晶が考えられる。ここで、von Mises の基準に基づくと、均一な塑性変形を行うには 5 つの独立したすべり系が必要であるが[12],

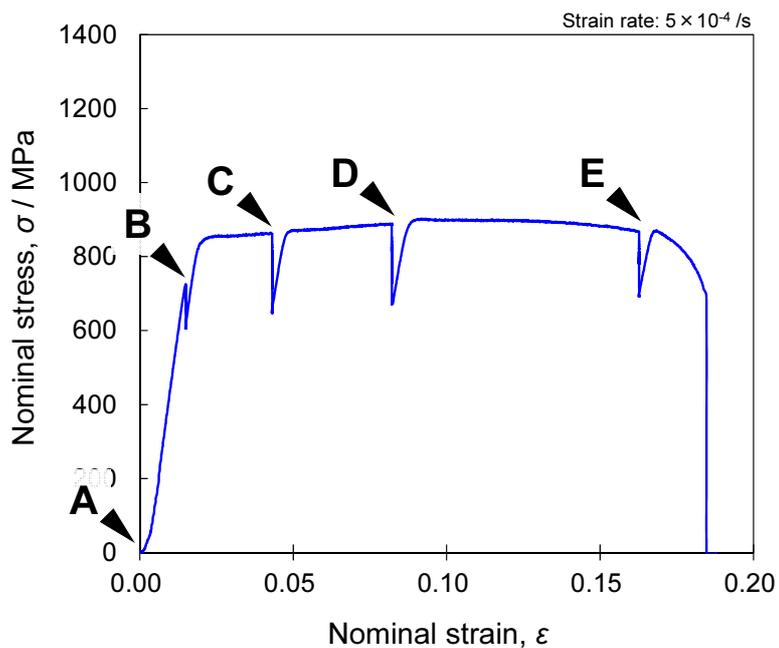
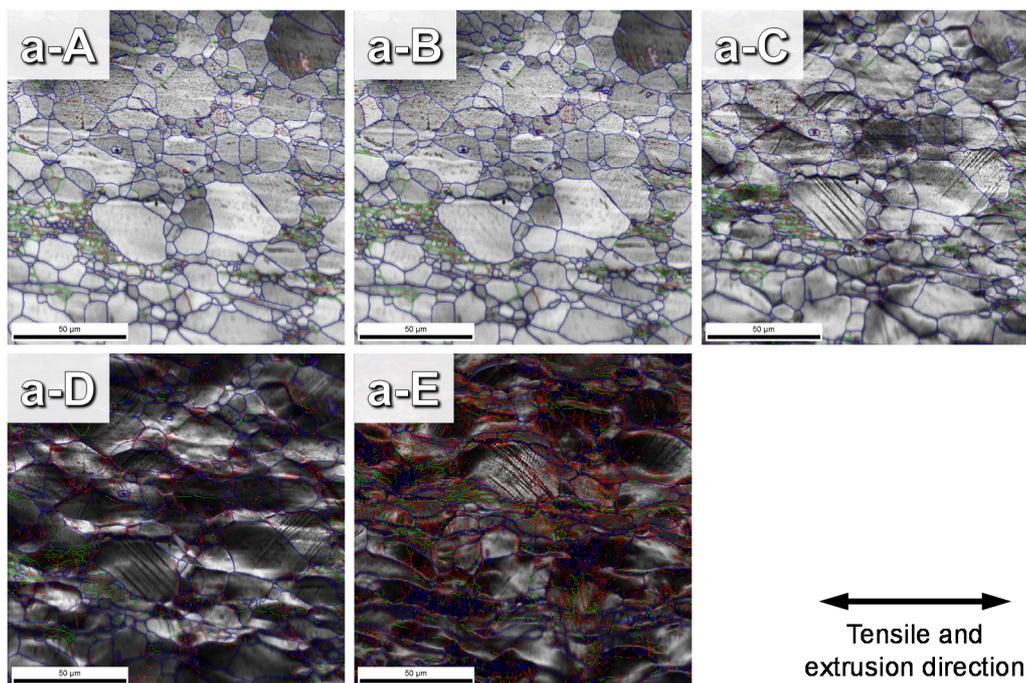


Fig. 5.4 Stress-strain curve of N1.8SPSHTEx specimen with homogenization treatment (HT) after SPS process during tensile testing with *in situ* EBSD observation in a SEM chamber. The tensile test was performed at room temperature under strain rate of 5×10^{-4} /s. A ~ E correspond to same characters of *in situ* EBSD observation results shown in Fig.

5.5.



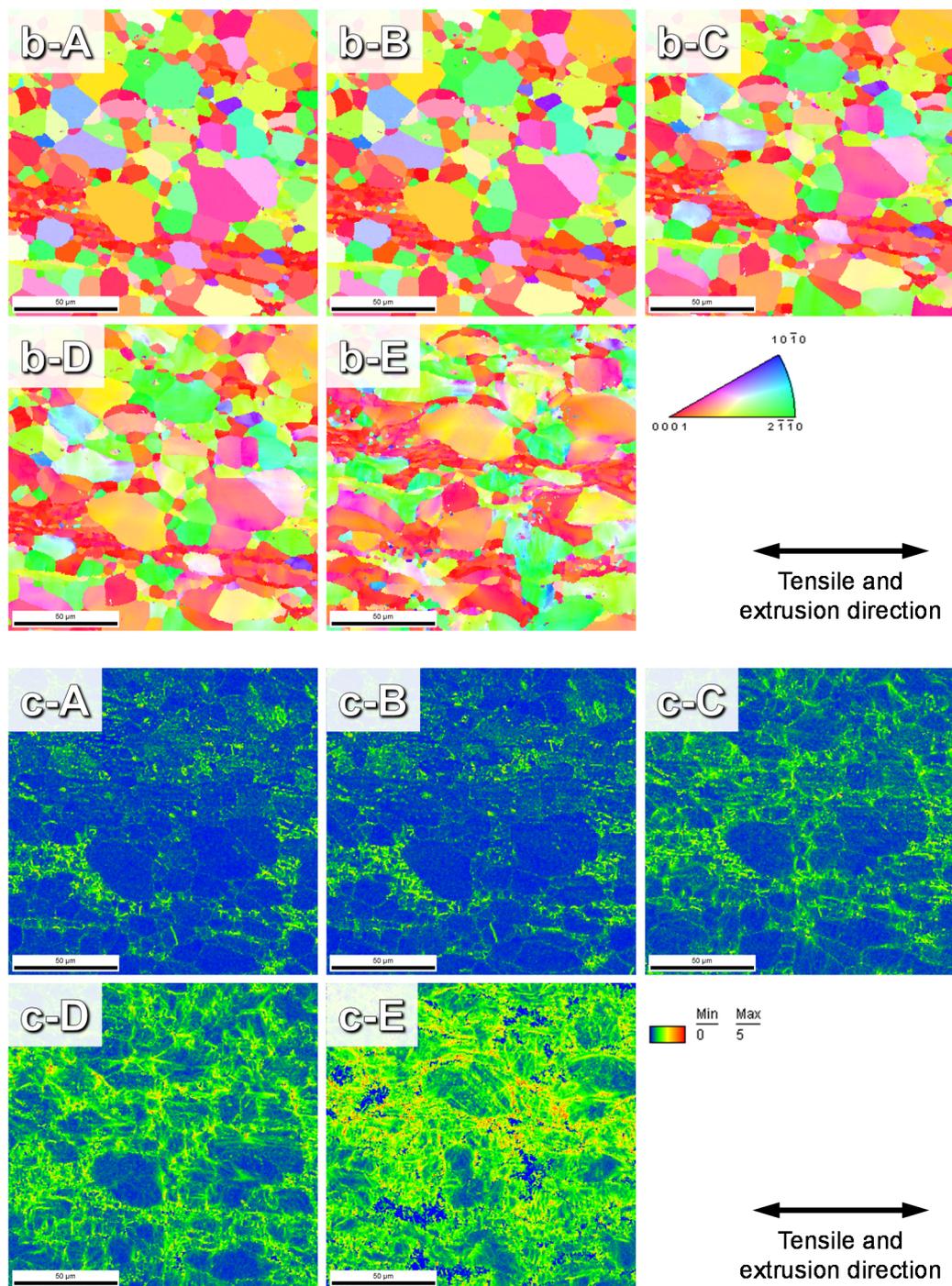


Fig. 5.5 *In situ* EBSD observation on N1.8SPSHTEx specimen with homogenization treatment (HT) after SPS process during tensile testing in a SEM chamber: image quality (IQ) maps (a), inverse pole figure (IPF) maps (b) and kernel average misorientation (KAM) maps (c). (-A) ~ (-E) correspond to same characters on stress-strain curve shown in Fig. 5.4.

α -Ti の独立したすべり系は 4 つであり自由度が 1 つ不足している。したがって、二次的な塑性変形モードが必要となり、JIS grade 1 に相当する純チタンでは双晶変形がこれを担っている [12]。しかしながら、窒素を固溶したチタンにおいては c/a 軸比の増加に伴う双晶歪量の増大に起因して、変形双晶が発生し難くなる傾向にあり、窒素含有量が僅か 0.09 mass% の試料においても変形双晶はほとんど観察されないとの報告がある [5]。双晶は、特定の結晶原子面 (双晶面) を境に、両側が対称な原子配列を形成する際に生じる特殊な結晶構造であり、双晶変形は結晶塑性 (すべり) を伴わずに双晶形成によって変形するため、結晶方位が変化する。例えば、第 3 章の Fig. 3.21 に示したように、EBSD 解析を行えば結晶粒内に生じる色 (結晶方位) の変化によって、変形双晶は明瞭に観察される。他方、繰り返し応力が付与された場合などにおいては、結晶内部での塑性変形に伴って幾何学的な直線状の凹凸線 (すべり線) が生じる。つまり、この場合、すべりは生じるが結晶方位は変化しないため、EBSD 解析を実施してもすべり線を色の変化として観察することはできない。これらの特徴を踏まえ、EBSD 解析から得た IPF マップ (Fig. 5.5(b)) にて、直線状の変形組織が出現した結晶粒に注目すると、対応する部位に結晶粒内での色 (結晶方位) の変化が見られないことから、この直線状の変形組織は変形双晶によるものではなく、すべり変形によって生じたすべり線であると判断できる。ここで、微量窒素添加 (0.09 mass%) によって変形双晶がほとんど観察されなくなったという先の既往研究を考慮しても、本試料 (N1.8SPSHTE_x) の窒素含有量は 0.38 mass% であることから、そこに生じた直線状の変形組織がすべり線であるという結果は十分に理解し得るものである。このように窒素原子の導入によって、双晶変形を伴わないすべり主体の変形に移行した原因としては、窒素含有量の増加に伴う双晶変形時のせん断歪量や臨界せん断応力の増大が考えられる。実際に、 α -Ti を 298 K 以下で変形した際に観察される $\{11\bar{2}2\}$ 双晶においては、 c/a 軸比が増加し、せん断歪量が大きくなる程、双晶変形は起こり難くなることが報告されている [13,14]。本研究の Ti-N 押出加工材においても c/a 軸比の増加は明瞭に確認されていることから、それに伴うせ

ん断歪量の増大が本材の双晶変形を抑制する一因になっていると判断できる。加えて、チタンの固溶体組織においては、溶質原子濃度とともに双晶の臨界せん断応力が増加するため双晶の発生が抑制されることも、Ti-N 押出加工材の窒素含有量増加に伴う変形双晶の消失に寄与していると考えられる[15]。なお、双晶変形が抑制されることで延性低下の懸念があるが、同じTi-N 系材料において、双晶変形に代わる変形モードとして $\langle c+a \rangle$ 転位量の増加が確認されていることから[5]、この $\langle c+a \rangle$ 転位が活動してc軸方向への歪を担うことで高い延性を維持したものと理解できる。また、このすべり変形組織の出現を契機に、観察領域に見られる各結晶粒の色、すなわち結晶方位も徐々に変化し始めており、すべり変形に伴って試料全体に結晶回転が生じていることが確認された[16,17]。最後に、引張応力下において結晶粒内に発生する歪分布を解析すべく、EBSD 結果に基づく引張変形時の N1.8SPSHTE_x における局所方位差 (kernel average misorientation, KAM) マップを Fig. 5.5(c)に示す。KAMを用いることで、一つの結晶粒内の局所方位差、すなわち転位密度と相関のある微視的歪の分布を測定することが可能となる[18,19]。同図に注目すると、塑性変形の進行とともに、局所方位差が大きいことを示す黄色～赤色の領域が、特に結晶粒界近傍に多く観察された。この結果は、結晶粒内で発生したすべりが粒界によって阻止され、粒界近傍に転位が堆積する様子を明瞭に示している。以上の結果を整理すると、N1.8SPSHTE_x における塑性変形挙動の主な特徴は次の通りである。

- ①. 塑性変形の進行とともに、すべり変形によって生じたすべり線が結晶粒内に多数観察された。
- ②. EBSD 解析から、塑性変形が進行しても、変形双晶は生じないことが確認された。
- ③. 窒素原子の導入によって、Ti-N 押出加工材の塑性変形機構は双晶変形を伴わないすべり主体の変形に移行した。

SEM 内引張試験から得た N3.6SPSHTE_x (0.2%YS 973 MPa, UTS 1094 MPa, 破断伸び 25.3%) の応力-歪曲線, および塑性変形挙動の *in situ* SEM-EBSD/OIM 観察結果を, Fig. 5.6 および Fig. 5.7 にそれぞれ示す. ここでも Fig. 5.5 と同様に, 引張変形の途中 (図のポイント A~D) で試験装置のクロスヘッドを一時停止し, その時の試料表面組織に対する SEM-EBSD/OIM 観察を実施した. その結果, すべり変形による直線状変形組織の発達挙動 (Fig. 5.7(a)) および観察領域における結晶回転の様子 (Fig. 5.7(b)), さらに粒界近傍への転位の堆積挙動 (Fig. 5.7(c)) のいずれにおいても, 先に示した比較用試料 N1.8SPSHTE_x との間に明確な差異は認められなかった. これらの結果より, N3.6SPSHTE_x は N1.8SPSHTE_x と同じ塑性変形挙動を示すことが確認され, 両者に共通の塑性変形機構である柱面すべり $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ を主すべり系としたすべり変形機構に基づいて良好な延性特性を維持したと結論付けられる.

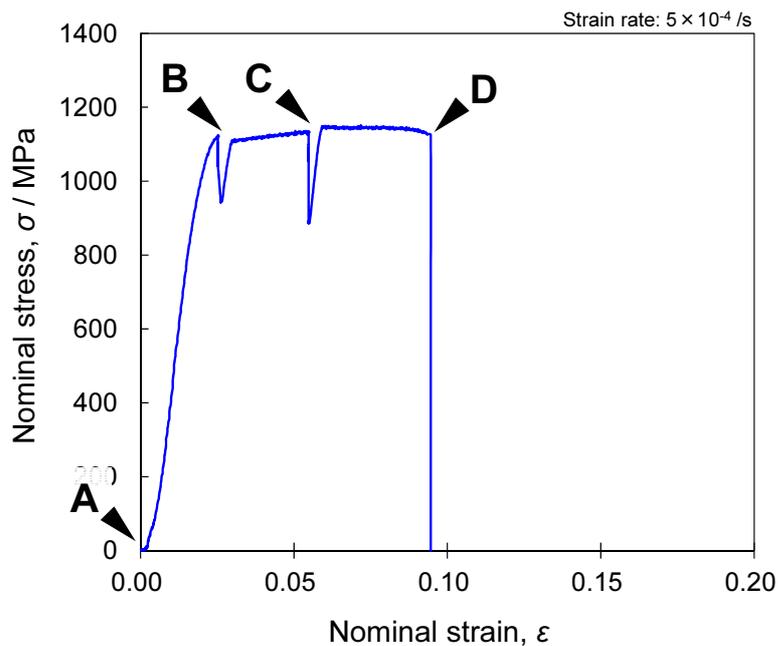
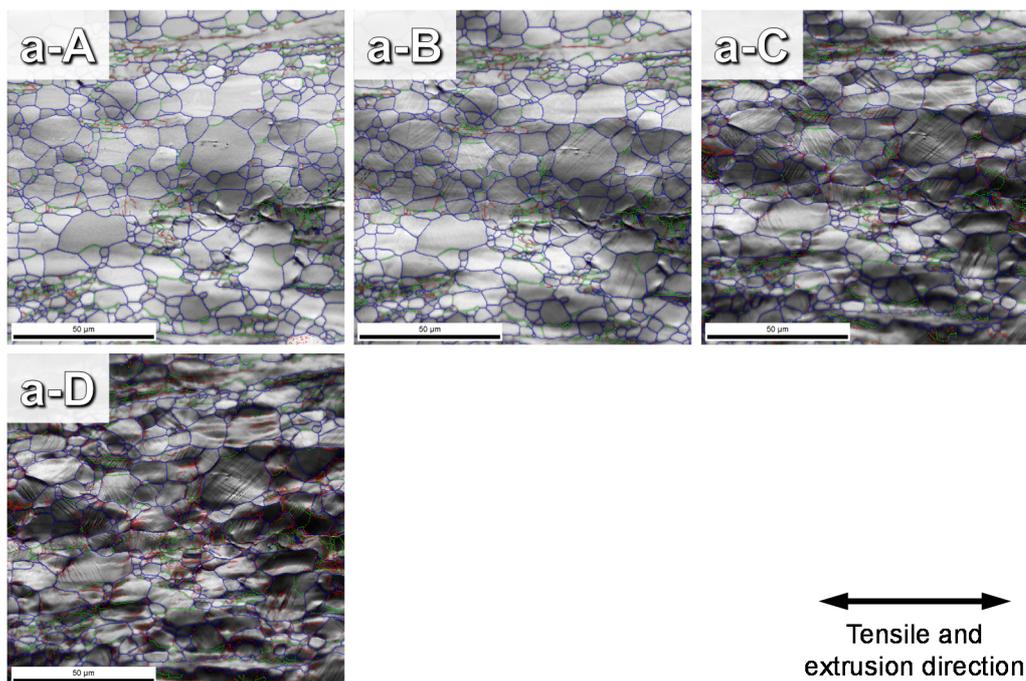


Fig. 5.6 Stress-strain curve of N3.6SPSHTE specimen with homogenization treatment (HT) after SPS process during tensile testing with *in situ* EBSD observation in a SEM chamber. The tensile test was performed at room temperature under strain rate of 5×10^{-4} /s. A ~ E correspond to same characters of *in situ* EBSD observation results shown in Fig. 5.7.



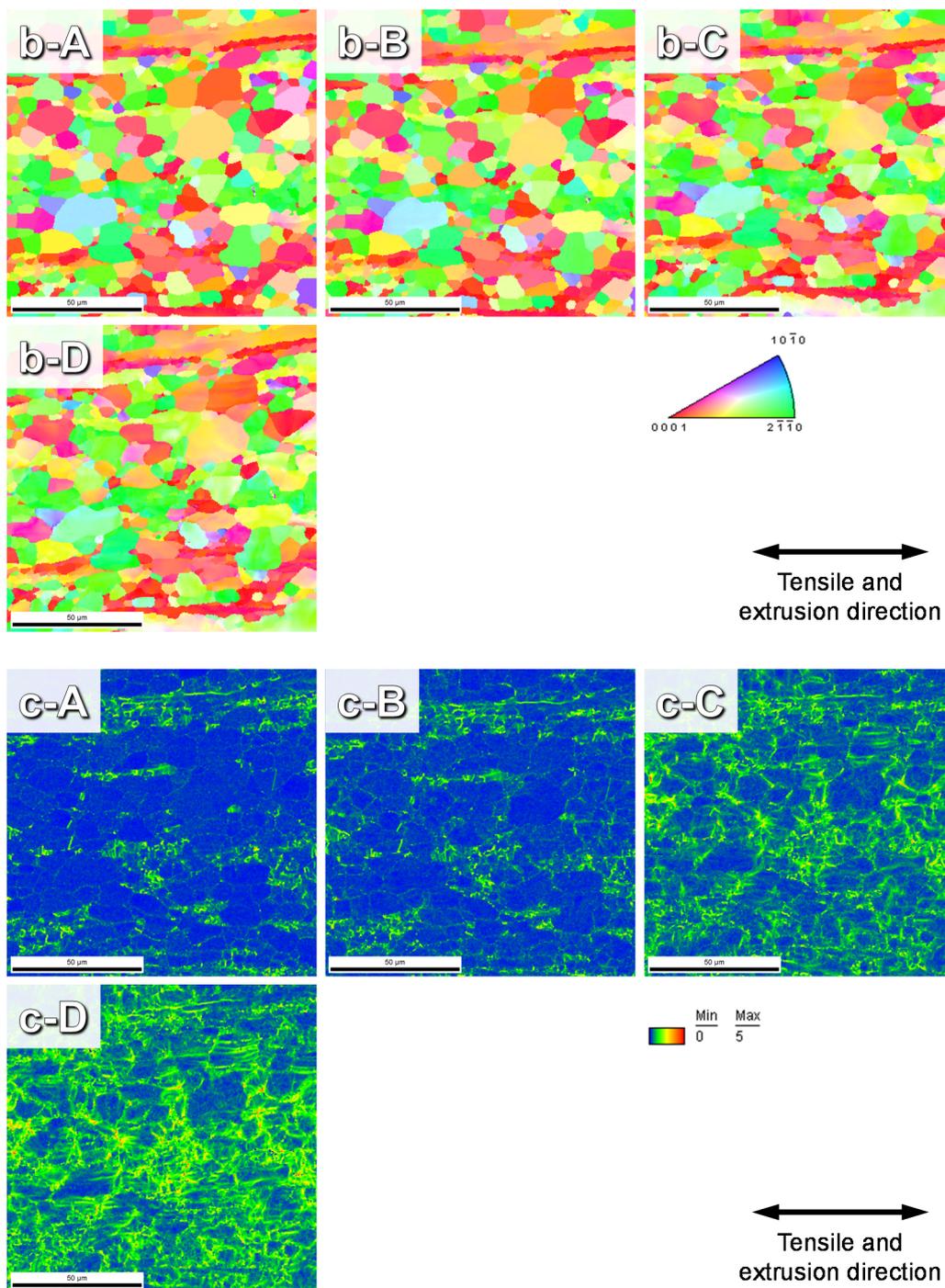


Fig. 5.7 *In situ* EBSD observation on N3.6SPSHTEx specimen with homogenization treatment (HT) after SPS process during tensile testing in a SEM chamber: image quality (IQ) maps (a), inverse pole figure (IPF) maps (b) and kernel average misorientation (KAM) maps (c). (-A) ~ (-E) correspond to same characters on stress-strain curve shown in Fig. 5.6.

5.4 結 言

本章では、複合均質化プロセスを適用することで添加した窒素原子の完全均質固溶を実現した Ti-N 押出加工材における塑性変形挙動およびその支配因子たる塑性変形機構を解明すべく、新たな材料パラメータとして格子定数の c/a 軸比を導入し、固溶強化を施したチタン材料における延性特性データを結晶方位学に基づく hcp 構造金属でのすべり系の観点から考察を行った。また、その検討結果を踏まえて、Ti-N 押出加工材における塑性変形理論の構築を試みた。さらに、それを実証すべく、SEM 内引張試験装置と SEM-EBSD/OIM による結晶方位解析システムを統合して塑性変形挙動の *in situ* 直接観察を実施した。本章にて得られた知見を以下に示す。

- (1) 格子定数の c/a 軸比を用いて、固溶強化を施したチタン材料の延性特性を整理したところ、 $c/a = 1.593$ を境界値としてこの値を超えると破断伸びは急激に低下した。hcp 構造を有するチタンの場合、塑性変形機構はすべり系を介して c/a 軸比と相関を持つこと、および先の破断伸び低下の境界値が、hcp 構造金属における主すべり面変化の境界値 ($c/a = 1.593$) と一致したことから、 $c/a > 1.593$ なる c/a 軸比を有する Ti-N 押出加工材においては、主すべり系が柱面すべり $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ から底面すべり $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ に変化し、塑性変形を生じ難くなることで延性が低下したと推察される。
- (2) 引張応力負荷時における塑性変形挙動の *in situ* SEM-EBSD/OIM 観察の結果、N1.8SPSHTE_x (窒素含有量: 0.38 mass%, $c/a = 1.5907$) と N3.6SPSHTE_x (窒素含有量: 0.57 mass%, $c/a = 1.5925$) は、双晶変形を含まないすべり主体の塑性変形挙動を示し、すべり変形による直線状変形組織の発達挙動、および観察領域における結晶回転の様子、粒界近傍への転位の堆積挙動のいずれにおいても、両者の間に明確な差異は確認されなかった。これより、N3.6SPSHTE_x は N1.8SPSHTE_x と

同じ塑性変形挙動およびその支配因子を有することが実証され、これによって良好な延性特性を維持したと結論付けられる。

参考文献

- 1) 里達雄：軽合金材料，コロナ社(2011)。
- 2) H. Conrad: Effect of Interstitial Solutes on the Strength and Ductility of Titanium, *Progress in Materials Science*, 26 (1981) 123-403.
- 3) 吉村知浩, T. Threrujirapapong, 近藤勝義：粉末冶金法を用いた酸化チタン分散強化型チタン材料の強度特性評価，日本機械学会 2010 年度年次大会講演論文集, 1 (2010) 341-342.
- 4) 中西望：TiO₂ 粒子添加純チタン粉末押出材の高強度・高延性発現機構の解明，大阪大学修士論文(2012)。
- 5) 安東知洋, 土山聡宏, 高木節雄：チタンの引張変形挙動および変形組織発達に及ぼす窒素の影響，日本金属学会誌, 72 (12) (2008) 949-954.
- 6) C. Lin, T. Mimoto, H. Imai, and K. Kondoh: Solid Solution Behavior and Mechanical Properties of Extruded P/M Ti-Si Materials, 粉体粉末冶金協会 平成 27 年度春季大会 (第 115 回講演大会)(東京), (2015).
- 7) 花田修治： α Ti の塑性変形機構，鉄と鋼, 76 (4) (1990) 495-502.
- 8) I.P. Jones and W.B. Hutchinson: Stress-State Dependence of Slip in Titanium-6Al-4V and Other H.C.P. Metals, *Acta Metallurgica*, 29 (6) (1981) 951-968.
- 9) U.F. Kocks, C.N. Tomé, and H.-R. Wenk: *Texture and Anisotropy*, Cambridge University Press (2001).

- 10) 鎌土重晴: マグネシウム合金の材料特性と加工技術, 塑性と加工(日本塑性加工学会誌), 48 (556) (2007) 358-366.
- 11) H. Fukuda, K. Kondoh, J. Umeda, and B. Fugetsu: Fabrication of Magnesium Based Composites Reinforced with Carbon Nanotubes Having Superior Mechanical Properties, *Materials Chemistry and Physics*, 127 (3) (2011) 451-458.
- 12) 日本塑性加工学会: チタンの基礎と加工, コロナ社(2008).
- 13) 笹野久興, 木村啓造: α -チタン合金の変形双晶と低温の機械的性質, 日本金属学会誌, 41 (9) (1977) 933-939.
- 14) M.H. Yoo: Slip, Twinning, and Fracture in Hexagonal Close-Packed Metals, *Metallurgical Transactions A*, 12 (3) (1981) 409-418.
- 15) N.E. Paton, J.C. Williams, and G.P. Rauscher: *Titanium Science and Technology*, Plenum Press (1973).
- 16) 大谷茂生: アルミニウム合金の引張変形時における集合組織の変化, こべるにくす, 14 (28) (2005) 7-9.
- 17) 美野和明, 福岡千枝, 吉澤廣喜: 塑性変形に伴う結晶粒内の方位差の発達, 日本金属学会誌, 64 (1) (2000) 50-55.
- 18) 木村英彦, Y. Wang, 秋庭義明, 田中啓介: EBSD法およびX線回折法によるステンレス鋼の塑性変形におけるミスオリエンテーションの解析, 日本機械学会論文集(A編), 71 (712) (2005) 1722-1728.
- 19) 佐々木孔英, 釜谷昌幸, 三浦照光, 福谷耕司: 微視的な塑性ひずみ分布と結晶方位差の関係, 日本金属学会誌, 74 (2010) (7) 467-474.

第6章 総括

本研究では、地球上に不偏的かつ多量に存在するユビキタス軽元素に注目し、チタンにおけるこれら元素の機能発現メカニズムを材料組織学的知見から明らかにすることで、従来のレアメタル元素添加依存から脱却した元素戦略適応型のチタン材料設計原理を構築するとともに、それを活用した高強度・高延性・低コストチタン材料の創製を目的とした。この指針を踏まえて、Ti-H 系材料においては粉末冶金プロセスを基調に、安価な中間生成物である水素化チタン (TiH_2) 粉末を出発原料として直接利用することで、チタン材料の低コスト化を図る。さらに、その原料粉末に含まれる「水素」を活用したインプロセスでの結晶粒微細化と結晶配向性制御によって、高強度・高延性に加えて高弾性といった高次機能の発現を狙う。ユビキタス軽元素を用いたチタンの組織構造制御において、特に水素の利用に関しては、脆化を誘発するネガティブ材料因子と考えられてきたことから、その水素を積極的に添加したチタン材料の相変態挙動や微細組織、機械的性質に関する既往研究報告はほとんど存在しない。他方、 TiO_2 等の粒子添加による酸素固溶プロセスにおいて生じた強化元素の導入量およびそれに伴う固溶強化量の限界値問題を解決するため、化合物粒子ではなくガスを利用して金属内に直接導入可能なユビキタス軽元素として「窒素」を提案した。純チタンに対する窒素添加の影響については既往研究が存在するものの、検討された最大窒素含有量は 0.4 mass%程度であり、この値を超える高濃度領域における Ti-N 系材料の組織構造変化や力学挙動については未だ明らかにされていない。よって本研究では、既往研究の2倍以上となる約 1 mass%を目標として純チタンに窒素原子を導入し著しい固溶強化を発現することで、既往研究での知見を逸脱する全く新しい高強度・高延性 Ti-N 系材料を創製する。その力学特性に関する具体的目標としては、従来型汎用チタン合金の力学特性を凌駕することを狙い、 $\text{UTS} \geq 1200 \text{ MPa}$ 、破断伸び $\geq 20\%$ を設定した。

第6章 総括

まず、Ti-H 系材料に関しては、熱間押出加工過程におけるチタンの相変態挙動および押出加工材の力学特性に及ぼす水素の影響を明らかにする。また、その調査結果を踏まえて、TiH₂ 粉末由来の水素によるチタンの相変態を活用することで、熱間押出加工過程にてインプロセスで結晶粒微細化や〈0001〉集合組織形成を実現する組織構造制御法を提案し、実際の素材製造工程における本手法の有効性を実証した。具体的には、TiH₂ 原料粉末から純チタン材を作製する際に必要な粉末の脱水素反応挙動とその機構に関する熱的解析、および脱水素化同時焼結処理時の圧密化挙動解析を経て、十分な粉末間結合強度と相対密度を有するTiH₂ 粉末焼結体を作製し、これに完全緻密化のための熱間押出加工を施した。得られた押出加工材に対しては、引張試験をはじめとした力学特性調査ならびに集合組織解析を含む微細構造評価を実施し、TiH₂ 粉末を直接原料とした純チタン材創製の可能性を検証した。また同時に、比較的多量の水素を含有した純チタン押出加工材の微細組織と力学挙動の関係についても調査を行い、水素含有時の集合組織形成メカニズムを解明することで、熱間押出加工過程におけるインプロセスでのチタンの組織構造制御法を確立した。

次に、Ti-N 系材料に関しては、組織構造解析と力学特性調査を通じて、固溶窒素原子の振舞いがチタンの力学挙動に及ぼす影響を明らかにする。具体的には、粉末冶金法をベースとした固気直接反応プロセスの進行原理を解明することで、チタンに対する窒素原子の高濃度導入手法を確立した。続いて、多量の窒素原子を導入したTi-N系材料において、高強度・高延性特性の発現条件となる完全均質固溶状態を実現するため、放電プラズマ焼結(SPS)、均質化熱処理および熱間押出加工の各工程から得られた試料を窒素固溶組織の均質性の観点から評価した。この調査結果に基づいて、有効なプロセス設計を行うと同時に、得られた微細組織と力学特性の関係を体系的に理解した。また、強度特性に関しては、古典強化理論に基づく数値計算結果と実験結果の比較を行い、高強度特性を発現する強化機構と窒素原子の高濃度固溶体におけるその妥当性を検証した。

第6章 総括

以下、各章にて得られた結論を総括する。

第1章では、本研究の背景として、チタン材料を取り巻く現状を概観し、普及への最大の課題として鉄鋼の約20倍にもなる高い素材コストの問題が挙げられること、そして、Ti-6Al-4V合金に代表される従来型の汎用チタン合金においては、バナジウムやモリブデン、ジルコニウムといった高価なレアメタル系合金添加元素の多用がその要因の一つであることを確認した。その上で、この問題を解決する方策として、チタンに対して不純物である軽元素(水素、窒素、酸素、炭素)や鉄、クロム等の安価なユビキタス元素を積極的に利用した元素戦略適応型の材料開発が、近年注目されていることを述べた。これを受けて、ユビキタス元素を活用したチタン材料開発事例として、当研究グループの酸素固溶強化純チタン粉末材を取り上げ、その優れた材料特性を示すことで、本研究における材料強化指針の一つとして固溶強化が有効であることを説明した。固溶強化のために導入する元素としては、チタンに対する固溶強化作用が大きいことに加えて、ガス反応法によって多量添加が可能な「窒素」を選択した。他方、加工・熱処理工程を利用したインプロセスでの結晶粒微細化や集合組織形成といった組織構造制御と同時に、原料粉末の低コスト化をも実現可能なユビキタス元素として「水素」を導入することで、窒素と併せて2種類のユビキタス軽元素による新しい材料設計指針をそれぞれ提案した。以上を踏まえ、本研究の目的が、チタンの高強度・高延性化に対するこれらユビキタス軽元素の元素機能解明、およびその結果を応用した新規材料設計原理の構築にあることを論じた。

第2章では、本研究の流れを、フローチャートを用いて説明した上で、原料粉末の諸特性と強化元素の導入手法および固化成形(圧粉、脱水素化同時焼結処理、熱間押出加工)工程、ならびに作製した材料の分析・評価試験を含む各種実験方法について論じた。

第3章では、TiH₂粉末を直接原料とした純チタン材創製の可能性を検証するとともに、高濃度の水素を含んだTi-H押出加工材に対する組織構造解析および力学特性調査を通じて、チタンの高強度・高延性化に寄与する水素の元素機能を明らかにした。まず、TiH₂粉末の直接原

第6章 総括

料化に向けた熱的挙動調査に関して、TG-DTA 解析から TiH_2 の脱水素反応は約 773~1073 K の範囲で生じており、XRD による構成相分析の結果、 TiH_2 原料粉末の脱水素処理には 1073 K 以上での加熱が必要であることを明らかにした。次に、1073/1173/1273 K にて脱水素化同時焼結処理を施した TiH_2 粉末焼結体の相対密度は、処理温度の上昇とともに増大し、最高温度条件の 1273 K においては相対密度 96.0% に達した。これは同条件にて作製した純チタン粉末圧粉焼結体の相対密度 96.7% に比肩するレベルであり、次工程の熱間押出加工に十分な相対密度および粉末間結合を有する圧粉焼結体が得られた。また、これに熱間押出加工を施した試料 (H-1273 焼結押出加工材、水素含有量: 0.067 mass%) は、一般的な純チタン粉末押出加工材と同じ組織構造を有し、機械的性質についても JIS 4 種相当の引張強度特性 (0.2%YS: 523 MPa, UTS: 702 MPa, 破断伸び: 27.1%) および疲労強度 (480 MPa) を示した。以上の調査結果から、 TiH_2 粉末を直接原料として用いた場合であっても、脱水素化同時焼結処理を含む固化成形プロセスの適用によって、JIS 4 種相当純チタン材を作製できることを実証した。他方、1173 K および 1073 K での低温脱水素化同時焼結処理によって、比較的多量の残留水素を含有した試料: H-1173 焼結押出加工材 (水素含有量: 0.15 mass%), H-1073 焼結押出加工材 (水素含有量: 0.33 mass%) 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 $\langle 0001 \rangle$ 集合組織を有し、いずれも 2~3 μm 程度の微細な結晶粒組織を呈した。これに伴い、H-1173 焼結押出加工材では結晶粒微細化によって H-1273 焼結押出加工材の 0.2%YS に対して 26 MPa の増加、H-1073 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、H-1173 焼結押出加工材: 29.2%、H-1073 焼結押出加工材: 27.6% であり、H-1273 焼結押出加工材 (27.1%) との間に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通常 10% 程度の低延性である $\langle 0001 \rangle$ 集合組織を有していたにもかかわらず、H-1073 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 ($\delta\text{-TiH}_x$) 相が変形双晶の局所的発生およびその進展と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、その水素化物そのものも十分な塑性変形能を有し、引張変形に伴って延性的に振舞うことが明らかとなった。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機能することで、チタンの β -transus 温度が低下し、結果として β 単相域 (H-1073 焼結押出加工材) もしくは $\alpha+\beta$ 共存域 (H-1173 焼結押出加工材) からの加工が安定化することに起因している。これらの調査結果に基づき、水素によるチタンの相変態を活用することで、熱間押出加工過程においてインプロセスで結晶粒微細化や $\langle 0001 \rangle$ 集合組織形成を実現する組織構造制御法を構築し、実際の素材製造工程における本手法の有効性を実証した。

第4章では、添加元素としてユビキタス軽元素の中でもチタンの固溶強化能に優れる窒素を用いた高強度・高延性 Ti-N 系材料の創製、およびチタンの高強度化に寄与する窒素原子の機能とチタン中での振舞いの解明を目的とした。そこで、固気直接反応法による窒素原子の高濃度導入手法の検討から、完全均質固溶体を実現するプロセス設計、高濃度の窒素導入が材料特性に及ぼす影響の評価まで一貫して調査を行った。窒素処理チタン粉末の窒素含有量は固気直接反応 (最適熱処理温度: 873 K) の熱処理時間とともに増加し、10.8 ks の熱処理を施した粉末においては 0.90 mass% という既往研究の 2 倍以上の高濃度に到達した。一方、酸素含有量は熱処理時間によらず概ね一定値 (0.20~0.25 mass%) を示した。固気直接反応プロセスを施した窒素処理チタン粉末の表層には Ti_2N 皮膜が形成され、導入した窒素原子の大部分がその皮膜形成に使用されることで粉末内部への窒素固溶はほとんど進行せず、窒素処理チタン粉末の窒素濃度分布には偏りのあることが明らかとなった。次に、SPS 法によって作製した窒素処理チタン粉末焼結体は、ある程度の窒素固溶が認められるものの、スポット状の窒素濃化領域に代表される窒素偏析組織を有し、完全均質固溶体と比較した時の均質性は

第6章 総括

32%にとどまった。また、窒素含有量の増加に伴って硬度や引張強度の向上が確認されたが、粉末表層の Ti_2N 皮膜に起因した粉末間結合強度の低下等によって破断伸びは著しく減少した。押出加工材においては、延性低下の要因となっていた SPS 焼結体の粉末間結合強度が、引張試験に耐え得るレベルにまで改善されるとともに、窒素固溶体としての組織の均質性が向上した。これにより、延性改善と窒素固溶強化による強度増加を同時に達成した。しかしながら、N10.8SPSEx など窒素含有量の高い試料においては窒素偏析領域が依然として残留したことで、破断伸びや窒素固溶強化量が低下した。この窒素偏析に起因した力学特性の低下を解決すべく、窒素処理チタン粉末焼結体に、均質化熱処理と熱間押出加工からなる複合均質化プロセスを適用した。これによって、窒素偏析領域は完全に解消可能であり、ほぼ完全な窒素原子の均質固溶体組織(均質性:93%)を実現した。また、導入した全窒素原子が寄与する効果的な固溶強化が発現することで、例えば、N7.2SPSHTEEx(窒素含有量:0.69 mass%)においては 0.2%YS 1004 MPa, UTS 1174 MPa, 破断伸び 18.3%という本研究で目標とした力学特性をほぼ満足する高強度・高延性特性が得られた。固溶強化理論に基づく数値計算の結果、本材における主たる強化機構は窒素固溶強化であると結論付けられる。これまで、高濃度の固溶体組織においては添加元素の凝集やそれに起因した力学特性の低下が大きな問題とされてきたが、均質化熱処理と熱間押出加工からなる複合均質化プロセスの適用によって、その問題を解決できることが実証された。Ti-N 系材料においては、窒素原子の完全均質固溶状態を実現することで、既存のチタン合金を凌駕する高強度・高延性特性の発現を確認した。また、その固溶体組織における均質化挙動の解析および力学特性評価を通じて、チタン中での窒素原子の振舞いと純チタンに対する高強度化機能を定量的に明らかにした。

第5章では、複合均質化プロセスを適用することで添加した窒素原子の完全均質固溶を実現した Ti-N 押出加工材における塑性変形挙動およびその支配因子たる塑性変形機構を解明すべく、新たな材料パラメータとして格子定数の c/a 軸比を導入し、固溶強化を施したチタン材料

における延性特性データを結晶方位学に基づく hcp 構造金属のすべり系の観点から考察した。また、その検討結果を踏まえて、Ti-N 押出加工材における塑性変形理論の構築を試みた。さらに、それを実証すべく、SEM 内引張試験装置と SEM-EBSD/OIM による結晶方位解析システムを統合して塑性変形挙動の *in situ* 直接観察を実施した。まず、格子定数の c/a 軸比を用いて、固溶強化を施したチタン材料の延性特性を整理したところ、 $c/a = 1.593$ を境界値としてこの値を超えると破断伸びは急激に低下した。hcp 構造を有するチタンの場合、塑性変形機構はすべり系を介して c/a 軸比と相関を持つこと、および先の破断伸び低下の境界値が、hcp 構造金属における主すべり面変化の境界値 ($c/a = 1.593$) と一致したことから、 $c/a > 1.593$ なる c/a 軸比を有する Ti-N 押出加工材においては、主すべり系が柱面すべり $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ から底面すべり $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ に変化し、塑性変形を生じ難くなることで延性が低下したと推察される。この仮説を実証すべく行った引張応力負荷時における塑性変形挙動の *in situ* SEM-EBSD/OIM 観察の結果、N1.8SPSHTE_x (窒素含有量: 0.38 mass%, $c/a = 1.5907$) と N3.6SPSHTE_x (窒素含有量: 0.57 mass%, $c/a = 1.5925$) は、双晶変形を含まないすべり主体の塑性変形挙動を示し、すべり変形による直線状変形組織の発達挙動、観察領域における結晶回転の様子、および粒界近傍への転位の堆積挙動のいずれにおいても、両者の間に明確な差異は認められなかった。これより、N3.6SPSHTE_x は N1.8SPSHTE_x と同じ塑性変形挙動およびその支配因子を有することが実証され、これによって良好な延性特性を維持したと結論付けられる。

以上より、「水素」を利用したインプロセスでの組織構造制御や「窒素」原子の完全均質固溶による高強度ならびに高延性の発現といった、チタンの高性能化に資する両ユビキタス軽元素の元素機能が明らかとなった。これらを活用することで、既存チタン合金を凌駕する高強度・高延性・低コストチタン材料の創製が可能であり、本研究によってその材料設計原理の有効性が実証されると同時に、実用化のための基盤技術を確立した。

第6章 総括

学術論文

第一著者

- 1) **T. Mimoto**, J. Umeda, and K. Kondoh: Pure Titanium Powders via Gas-Solid Direct Reaction Process and Mechanical Properties of Their Extruded Materials, *Materials Transactions*, 56 (8) (2015) 1153-1158.
- 2) **三本嵩哲**, 李樹豊, 梅田純子, 近藤勝義: 水素によるチタン焼結押出材の高強度発現機構, 粉体および粉末冶金, 60 (11) (2013) 467-474.
- 3) **三本嵩哲**, 中西望, 梅田純子, 近藤勝義: 水素化チタンの熱分解反応を利用した純チタン粉末材の創製, 高温学会誌, 37 (6) (2011) 300-305.

第二著者以降

- 1) T.L. Jones, K. Kondoh, **T. Mimoto**, N. Nakanishi, and J. Umeda: The Development of a Ti-6Al-4V Alloy via Oxygen Solid Solution Strengthening for Aerospace & Defense Applications, *Key Engineering Materials*, 551 (2013) 118-126.
- 2) B. Sun, S. Li, H. Imai, **T. Mimoto**, J. Umeda, and K. Kondoh: Fabrication of High-Strength Ti Materials by In-Process Solid Solution Strengthening of Oxygen via P/M Methods, *Materials Science and Engineering A*, 563 (2013) 95-100.
- 3) 孫斌, 李樹豊, 今井久志, **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: 酸素固溶強化による高強度チタン粉末焼結材の創製, スマートプロセス学会誌, 1 (6) (2012) 283-287.

学会発表

【国際会議】

第一著者

- 1) **T. Mimoto**, J. Umeda, and K. Kondoh: Mechanical Performance and Microstructure of Extruded Pure Ti Based Materials Reinforced with Nitrogen and Hydrogen via Powder Metallurgy Route, Ti-2015: The 13th World Conference on Titanium, San Diego (USA), (16-20 AUG 2015).
- 2) **T. Mimoto**, J. Umeda, and K. Kondoh: Strengthening Behavior and Mechanisms of Extruded Powder Metallurgy Pure Ti Materials Reinforced with Ubiquitous Light Elements, TMS2015, Orland (USA), (15-19 MAR 2015).
- 3) **T. Mimoto**, J. Umeda, and K. Kondoh: Microstructures and Mechanical Properties of Extruded Powder Metallurgy Pure Ti Materials by Gas-Solid Reaction Process, Materials Science & Technology (MS&T) 2014, Pittsburg (USA), (12-16 OCT 2014).
- 4) **T. Mimoto**, K. Kondoh, and J. Umeda: Phase Transformation and Orientation in Direct Consolidation of TiH_2 Powder and Their Effects on Tensile Behavior of P/M Extruded Ti Material, TMS2013, San Antonio (USA), (03-07 MAR 2013).
- 5) **T. Mimoto**, J. Umeda, and K. Kondoh: Mechanical Behavior and Microstructure of High Strength Pure Titanium Material via Direct Consolidation of TiH_2 - TiO_2 Powder Mixture, MSE2012, Darmstadt (Germany), (25-27 SEP 2012).
- 6) **T. Mimoto**, N. Nakanishi, T. Threrujirapapong, J. Umeda, and K. Kondoh: Cost Effective and Eco-Friendly Process for Preparation of Wrought Pure Ti Material via Direct Consolidation of TiH_2 Powders, Materials Processing and Interfaces, Vol.1 879-886, TMS2012, Orland (USA), (11-16 MAR 2012).

- 7) **T. Mimoto**, N. Nakanishi, T. Threrujirapapong, J. Umeda, and K. Kondoh: Composite Titanium Powder Coated with Carbon Black Particles Using Wasted Black Ink and Mechanical Properties of Its Extruded Material, Materials Science & Technology (MS&T) 2011, 1002-1009, Columbus (USA), (16-20 OCT 2011).

第二著者以降

- 1) K. Kondoh, L. Jia, **T. Mimoto**, J. Umeda, and H. Imai: A Small Solute Oxygen and Silicon Elements Enhancing Strength and Ductility of Pure Titanium Matrix Composite, TMS2015, Orland (USA), (15-19 MAR 2015).
- 2) K. Kondoh, **T. Mimoto**, J. Umeda, H. Imai, and L. Jia: State-of-Art of Powder Metallurgy Titanium, 2nd JWRI-MSE Workshop on Materials Design and Joining 2015, Taipei (Taiwan), (07-08 JAN 2015).
- 3) K. Kondoh, S. Li, S. Bin, **T. Mimoto**, H. Imai, and J. Umeda: Pure Titanium with High Strength and Excellent Ductility by Solid Solute Oxygen Strengthening via Powder Metallurgy Route, Materials Science & Technology (MS&T) 2013, 3004-3008, Montreal (Canada), (27-31 OCT 2013).
- 4) K. Kondoh, **T. Mimoto**, S. Li, H. Imai, and J. Umeda: Experimental and Theoretical Analysis of Oxygen Solid Solution Strengthening Behavior of P/M Pure Ti Material, TMS2013, San Antonio (USA), (03-07 MAR 2013).
- 5) K. Kondoh, **T. Mimoto**, N. Nakanishi, J. Umeda, and T. Jones: The Next-Generation Development of a Superior Grade Titanium Ti-6Al-4V Alloy via Oxygen Solid Solution Strengthening for Aerospace & Defense Applications, Titanium 2012, 124, Atlanta (USA), (07-10 OCT 2012).

- 6) S. Li, B. Sun, **T. Mimoto**, H. Imai, J. Umeda, and K. Kondoh: Mechanical Properties of Ti-0.1wt.% VGCF Composite with TiO₂ Reinforcement via Powder Metallurgy Process and Hot-Extrusion, MSE2012, Darmstadt (Germany), (25-27 SEP 2012).
- 7) K. Kondoh, **T. Mimoto**, N. Nakanishi, and J. Umeda: Strengthening Mechanism of Oxygen Solid Solute Pure Titanium Powder Materials Consolidated by Extrusion, 3rd Asian Symposium on Materials and Processing (ASMP2012), 48, Chennai (India), (30-31 AUG 2012).
- 8) K. Kondoh, N. Nakanishi, **T. Mimoto**, and J. Umeda: High Strength and Ductility Mechanism of Pure Titanium Materials with Oxygen Solid Solution via Powder Metallurgy Route, The 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology (IFAMST-2012), 148, Fukuoka (Japan), (01-04 AUG 2012).
- 9) S. Li, B. Sun, **T. Mimoto**, H. Imai, and K. Kondoh: Carbon Nanofiber and Graphite Particle Reinforced Ti Composites via Powder Metallurgy and Hot Extrusion, The 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology (IFAMST-2012), 153, Fukuoka (Japan), (01-04 AUG 2012).
- 10) J. Umeda, **T. Mimoto**, K. Kondoh, and B. Fugetsu: Tribological Properties of Titanium Plate Coated with Carbon Nanotubes, 7th International Conference on Materials science and Technology (MSAT7), 79, Bangkok (Thailand), (07-08 JUN 2012).

【国内学会】

第一著者

- 1) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: 高濃度窒素固溶純チタン粉末押出材における高強度と高延性の両立, 日本機械学会 2015 年度年次大会, S0410104, 札幌,

本研究に関する論文および学会発表

(2015.09.13-16).

- 2) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: 固気直接反応処理を施した純チタン粉末とその粉末押出材の特性, 軽金属学会 第 127 回秋期大会, 197-198, 東京, (2014.11.15-16).
- 3) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: 固気直接反応法による高濃度窒素固溶チタン粉末押出材の創製, 日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回), 390, 名古屋, (2014.09.24-26).
- 4) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: SPS 法により固化した高濃度窒素固溶チタン粉末材料の機械的性質, 溶接学会 平成 26 年度秋季全国大会, 351, 黒部, (2014.09.10-12).
- 5) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: 水素・酸素同時添加によって高強靱化した純チタン粉末押出材の組織構造と力学特性, 平成 26 年度 塑性加工春季講演会, 319, つくば, (2014.06.06-08).
- 6) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: 集合組織制御と水素化物の微細分散を利用した純チタン粉末押出材の高強靱化とその機構解明, 粉体粉末冶金協会 平成 26 年度春季大会(第 113 回講演大会), 122, 東京, (2014.06.03-05).
- 7) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: ユビキタス軽元素を活用した純チタン粉末押出材の高強靱化設計とその特性評価, 日本金属学会 2014 年春期(第 154 回)講演大会, P095, 東京, (2014.03.21-23).
- 8) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: インプロセス組織構造制御を適用した純チタン粉末押出材における特異力学挙動の解明, 軽金属学会第 125 回秋期大会, 275-276, 横浜, (2013.11.09-10).
- 9) **三本嵩哲**, 李樹豊, 梅田純子, 近藤勝義: 相変態制御下で熱間押し出し加工を施した純チタン焼結材の力学特性と高強靱化機構の解明, 日本塑性加工学会第 64 回塑性加工連合講演会, 155-156, 大阪, (2013.11.01-03).
- 10) **三本嵩哲**, 李樹豊, 梅田純子, 近藤勝義: 水素を活用したインプロセス組織構造制御に

本研究に関する論文および学会発表

よる純チタンの高次機能化, 軽金属学会第 124 回春期大会, 79-80, 富山,
(2013.05.18-19).

- 11) **三本嵩哲**, 李樹豊, 梅田純子, 近藤勝義: 水素化チタン粉末押出材における〈0001〉集合組織形成と高強度・高延性化挙動, 日本金属学会 2013 年春期(第 152 回)講演大会, S8・14, 東京, (2013.03.27-29).
- 12) **三本嵩哲**, 李樹豊, 梅田純子, 近藤勝義: TiH_2 粉末利用による純チタン基材料の省エネ製法とその性能評価, 日本機械学会第 20 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2012), 719, 大阪, (2012.11.30-12.02).
- 13) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: インク廃液リサイクルプロセスの構築に向けた Ti/CB 粒子複合材料化技術の開発とその評価, 日本機械学会第 20 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2012), 718, 大阪, (2012.11.30-12.02).
- 14) **三本嵩哲**, 李樹豊, 梅田純子, 近藤勝義: 水素・酸素による組織構造制御を利用した高強度・高延性純チタン粉末押出材の機械的性質, 粉体粉末冶金協会平成 24 年度秋季大会, 221, 草津, (2012.11.20-22).
- 15) **三本嵩哲**, 中西望, 梅田純子, 近藤勝義: TiO_2 粒子添加純チタン粉末押出材の組織構造と機械特性, 平成 24 年度塑性加工春季講演会, 209-210, 小松, (2012.06.07-09).
- 16) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: TiH_2 粉末を原料とした純チタン押出材の集合組織と機械特性, スマートプロセス学会平成 24 年春季総合学術講演会, 5-6, 大阪, (2012.05.30).
- 17) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: 水素化チタン粉末を原料とした純チタン粉末固化材の組織構造と力学特性, 軽金属学会第 122 回春期大会, 43-44, 福岡, (2012.05.19-20).
- 18) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: TiH_2 粉末を原料とした直接固化プロセスによる廉価純チタン材の創製とその特性, 粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会(第 108 回講演大

会), 25, 大阪, (2011.10.26-28).

- 19) **三本嵩哲**, 近藤勝義: 湿式プロセスを含む粉末冶金法によって作製した炭素ナノ粒子強化純チタン基複合材料の組織と力学特性, 日本鉄鋼協会第 162 回秋季講演大会, CAMP-ISIJ Vol. 24, 916, 大阪, (2011.09.20-22).
- 20) **三本嵩哲**, T. Threrujirapapong, 梅田純子, 近藤勝義: 黒インク廃液中のカーボンブラックを利用した複合チタン粉末とその粉末押出材の特性, 日本機械学会 2011 年度年次大会, S041012, 東京, (2011.09.12-14).
- 21) **三本嵩哲**, 中西望, 吉村知浩, T. Threrujirapapong, 梅田純子, 近藤勝義: 黒インク廃液中のカーボンブラックを利用したチタン基複合材料の機械的特性, 軽金属学会第 120 回春期大会, 417-418, 名古屋, (2011.05.20-21).

第二著者以降

- 1) 近藤勝義, **三本嵩哲**, 梅田純子, 今井久志: 水素化物相による変形双晶の進展抑制による α -Ti 焼結押出材の高延性化, 日本鉄鋼協会第 170 回秋季講演大会, 福岡, (2015.09.16-18).
- 2) C. Lin, **T. Mimoto**, H. Imai, and K. Kondoh: Solid Solution Behavior and Mechanical Properties of Extruded P/M Ti-Si Materials, 粉体粉末冶金協会 平成 27 年度春季大会 (第 115 回講演大会), 東京, (2015.05.26-28).
- 3) 近藤勝義, **三本嵩哲**, 李樹豊, 今井久志, 梅田純子: 酸素固溶強化純チタン粉末材の強化機構, 日本機械学会 2013 年度年次大会, S041023, 岡山, (2013.09.08-11).
- 4) 近藤勝義, **三本嵩哲**, 李樹豊, 今井久志, 梅田純子: 軽元素によるチタン焼結材料の高強度・高延性発現機構, 粉体粉末冶金協会平成 25 年度春季大会 (第 111 回講演大会), 124, 東京, (2013.05.27-29).

- 5) P. Pripanapong, 李樹豊, **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: 粉末冶金法によって作製した Ti64/VGCF 複合材の引張強度に及ぼす結晶配合性の影響, 日本機械学会第 20 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2012), 1008, 大阪, (2012.11.30-12.02).
- 6) S. Li, B. Sun, **T. Mimoto**, H. Imai, and K. Kondoh: P/M Ti Metal Matrix Composites Reinforced by Carbon Nanofiber and Graphite Particle, 第 63 回塑性加工連合講演会, 339-340, 北九州, (2012.11.04-06).
- 7) 中西望, **三本嵩哲**, 近藤勝義: 純チタン粉末固化体に分散する酸化チタン粒子の熱分解挙動, 軽金属学会第 120 回春期大会, 419-420, 名古屋, (2011.05.20-21).

受 賞

- 1) **三本嵩哲**: 優秀講演発表賞 (粉体粉末冶金協会 平成 26 年度春季大会), 集合組織制御と水素化物の微細分散を利用した純チタン粉末押出材の高強靱化とその機構解明, 粉体粉末冶金協会, (2014.06.05).
- 2) **三本嵩哲**, 梅田純子, 近藤勝義: 優秀ポスター賞 (日本金属学会 2014 年春期講演大会), ユビキタス軽元素を活用した純チタン粉末押出材の高強靱化設計とその特性評価, 日本金属学会, (2014.03.22).
- 3) **三本嵩哲**: 優秀論文講演奨励賞 (第 64 回塑性加工連合講演会), 相変態制御下で熱間押し出し加工を施した純チタン焼結材の力学特性と高強靱化機構の解明, 日本塑性加工学会, (2014.01.25).
- 4) **三本嵩哲**: 優秀ポスター発表賞 (軽金属学会 第 125 回秋期大会), インプロセス組織構造制御を適用した純チタン粉末押出材における特異力学挙動の解明, 軽金属学会, (2013.11.09).

本研究に関する論文および学会発表

- 5) **三本嵩哲**: スマートプロセス学会技術奨励賞, TiH₂ 粉末を原料とした純チタン押出材の集合組織と機械特性, スマートプロセス学会, (2013.05.22).
- 6) **三本嵩哲**: 大阪大学工業会賞, ユビキタス軽元素を活用した純チタン基材料の微細構造制御と高強靱化機構の解明, 大阪大学工業会, (2013.03.22).
- 7) **三本嵩哲**: 平成 24 年度 軽金属希望の星賞, 軽金属学会, (2013.01.30).
- 8) **三本嵩哲**: 優秀講演発表賞 (粉体粉末冶金協会 平成 24 年度秋季大会), 水素・酸素による組織構造制御を利用した高強度・高延性純チタン粉末押出材の機械的性質, 粉体粉末冶金協会, (2012.11.22).
- 9) J. Umeda, **T. Mimoto**, K. Kondoh, and B. Fugetsu: Thai Parkerizing Best Professional Paper Award (7th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT7)), Tribological Properties of Titanium Plate Coated with Carbon Nanotubes, (2012.06.07).
- 10) **三本嵩哲**: 優秀ポスター発表賞 (軽金属学会第 120 回春期大会), 黒インク廃液中のカーボンブラックを利用したチタン基複合材料の機械的特性, 軽金属学会, (2011.05.21).

その他の業績

- 1) 日本学術振興会 特別研究員 DC1(平成 25 年度採用), ユビキタス元素を利用した微細構造設計によるレアメタルフリー高強靱性チタンの創製, (2013.04.01-2016.03.31).
- 2) 日本経済新聞への記事掲載, 『レアメタル不要 - 高強度で曲げやすいチタン -』, (2012.10.23).
- 3) 日刊工業新聞への記事掲載, 『粉末冶金で高強度 - チタン, 米陸軍と開発 -』, (2012.10.11).

本研究に関する論文および学会発表

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、大阪大学接合科学研究所 教授 近藤勝義様には、研究スタート時の着想から本論文の執筆に至るまで、終始的確な御指導・御鞭撻と温かい激励を賜りました。出張等で多忙なスケジュールの合間を縫ってのディスカッションを通じた的確な御助言は勿論のこと、研究を円滑に遂行するための素晴らしい設備環境を与えて頂き、御陰様をもちまして無事博士論文を完成できましたこと、心より感謝申し上げます。

また、近藤先生には、国内外を問わず数多くの学会に参加する機会を与えて頂きました。特に、アメリカやドイツで開催された国際会議への参加は、資料の準備から現地での発表に至るまで全てが“初めて”の連続であり、この貴重な体験を通じてリアルな国際社会の一端を実地で学ぶことができました。さらに、近藤先生には、お忙しい中、数多くの文章、発表資料、申請書類等を御添削頂きました。私のスケジュール管理の甘さから、提出期限ぎりぎりでの添削依頼となることも度々でしたが、それでも全ての内容に目を通して頂き、的確な御指導を賜りました。その結果、学会発表における受賞や研究内容の新聞掲載に加えて、日本学術振興会 特別研究員 DC1 の採用内定を頂くことができ、博士課程での安定した研究生活を実現することができました。これも全て、近藤先生の日頃の御指導・御鞭撻の賜物であり、貴重なお時間を割いて各種資料を御添削頂きましたことに、厚く御礼申し上げます。誠にありがとうございました。

近藤先生には、学業・研究面のみならず、生活面におきましても多大なる御指導・御配慮を賜りました。特に、学会等の出張先で頂いた数々の肉料理の味は忘れられません。本当に御馳走様でした。

御陰様をもちまして、私は 2016 年 4 月より千代田化工建設株式会社に入社し、新たに社会人として歩み始めることとなりますが、学部時代から今日まで近藤先生から御指導頂いた内容を今一度振り返り、自身の課題を常に意識しながら仕事に取り組むことで、一日でも早く一人前

謝 辞

になれるよう、努力していきたいと思えます。今後とも変わらぬ御指導・御鞭撻の程、何卒宜しく
お願い申し上げます。

大阪大学接合科学研究所 教授 片山聖二様、大阪大学 大学院工学研究科 機械工学専
攻 教授 箕島弘二様、渋谷陽二様には、副査として本博士論文の審査、ならびに論文発表会
に御出席賜りました。お忙しい中、貴重なお時間を割いて御指導くださいましたことに、深甚な
る謝意を表するとともに、厚く御礼申し上げます。

RMIT University 教授 Dr. Ma Qian には、研究分野が近いことから、本研究に関して極め
て有益な御助言を多数賜りました。また、直接大阪大学にお越しただいての刺激的なディス
カッションや、論文執筆に際しても熱心な御指導を賜りました。深く感謝の意を表するとともに、
心より御礼申し上げます。

東邦チタニウム株式会社 叶野治様、菅原智様、竹中茂久様、佐野正典様には、本研究およ
びチタン原料粉末に関して多大なる御助言・御協力を賜りました。特に、作製したチタン試料の
化学元素分析や、原料粉末の製法等に関する質問には、迅速かつ大変丁寧に御対応頂き、
研究における課題解決へと繋げることができました。ここに、深く感謝の意を表するとともに、厚
く御礼申し上げます。

フルテック株式会社 社長 古田吉雄様には、特に本研究の焼結実験に際して、所有する高
機能真空炉の使用を御快諾頂きました。御陰様をもちまして、全ての実験を無事完了できまし
たことに、心より感謝申し上げます。また、実験の待ち時間などには、知識や教養に富んだ数
多くの楽しいお話をお聞かせ頂き、一介の学生であるにも関わらず大変気さくに接して頂きまし

謝 辞

たことに、重ねて厚く御礼申し上げるとともに、深甚なる敬意を表します。

株式会社都島製作所様には、引張試験等の試験片作製に関して多大なる御支援・御協力を賜りました。私の手前勝手な実験スケジュールに合わせるため、納期に関してシビアなお願いをしたことも一度や二度ではありませんでしたが、毎回大変迅速にそして誠実に御対応頂きましたことに、心より感謝の意を表します。特に、試験片作製依頼の際、直接の窓口となって私の研究遂行を支えてくださいました廣瀬佳太様に厚く御礼申し上げます。

大阪大学接合科学研究所 講師 今井久志様には、学部4年次から数多くのディスカッションを通じて、研究方針や実験手法に関する御助言・御協力を賜りました。加えて、実験装置の保守・管理におきましても格別の御配慮を頂き、特に装置トラブルの際には、夜間・休日であっても極めて迅速に御対応頂きましたことに、重ね重ね深く感謝の意を表します。また、勝手な私の息抜きにも快くお付き合いいただき、研究活動のみならず広く深く私の学生生活を支えてくださいましたことに、改めて心より御礼申し上げます。

大阪大学接合科学研究所 助教 梅田純子様には、研究活動に必要な物品購入に際して数多くの御支援・御協力を賜りました。特に、海外出張時の航空券および宿泊予約等に関して有益な御助言を多数頂きましたことに、心より感謝申し上げます。また、研究活動のみならず、生活面におきましても我々学生の体調を常にお気遣い頂き、論文執筆等で苦しい時には美味しい手作りシチューや心温まる差し入れを通じて応援し続けてくださいましたことに、深く深く感謝の意を表するとともに、心より御礼申し上げます。

謝 辞

大阪大学接合科学研究所 特任研究員 Dr. Shen Jianghua, Dr. Ye Xiaoxin には、研究内容に関して数多くの御助言を賜りました。特に、英語での論文執筆や学会発表に際しては、お忙しい中、何度も練習に御同席頂き、的確なアドバイスを賜りましたことに、心より感謝申し上げます。

大阪大学接合科学研究所 特任研究員 村木義徳様、堀江光雄様、藤井寛子様、技術補佐員 乾久悟様には、実験装置の使用方法的説明から押出加工等の実験補助、さらには金属研磨技術の指導に至るまで、研究遂行に必要な数多くの御協力を賜りました。また、実験装置のメンテナンス作業に際しましても、多大なる御支援を賜りましたことに、深甚なる謝意を表します。

大阪大学接合科学研究所 事務補佐員 武田寛子様には、学会関連の手続き、物品購入、各種申請書類作成など多岐にわたり多くの御支援・御協力を賜りました。また、研究室内の宴会においては、材料の下ごしらえをお手伝い頂くなど、事務作業以外でも研究室生活を支えてくださいましたことに、深く感謝の意を表するとともに、心より御礼申し上げます。

近藤研究室の先輩・同輩・後輩には、装置の使用方法的から研究方針・実験内容に至るまで、数多くの知識と助言を頂きました。皆様の御陰で今日までの研究を遂行できたこと、また、研究活動以外のイベント等でも協力し合って楽しい学生生活を送れたことに、心より深謝申し上げます。

最後になりましたが、両親と妹、そして祖父母には、大学入学時から経済面のみならず精神面においても言葉にできないほど多大な支援を賜りました。私を大阪大学および同大学院修

謝 辞

士・博士課程に通わせてくださいましたことに、心より感謝申し上げます。本当にありがとうございました。御陰様で無事に博士課程を修了することができ、2016年4月からは就職先の千代田化工建設株式会社で社会人として新たなスタートを切ることになりますが、大学と研究室で学んだことを活かして社会に貢献できるよう、一層努力を積み重ねる所存ですので、これからも何卒宜しく願い申し上げます。最後にもう一度、本当にありがとうございました。

2016年1月 三本嵩哲