Osaka University Knowledge Archive

Title	組織学的観点に基づく高濃度酸素固溶チタン材における高延性化機構の解明
Author(s)	刈屋, 翔太
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72383
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

博士学位論文

組織学的観点に基づく
高濃度酸素固溶チタン材における
高延性化機構の解明

刈　屋　翔　太

2019 年 2 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 8
参考文献 11

第 2 章 実験方法 **17**
2.1 実験プロセスの概要 17
2.1.1 酸素/窒素固溶チタン粉末材の作製手法 17
2.1.2 酸素固溶チタン鋳造均質化熱処理材および熱間押出材の作製手法 17
2.2 試験片作製手法 19
2.2.1 原料粉末の形状特性と化学的性質と
$Ti\text{-}TiO_2/TiN$ 混合粉末の作製手法 19
2.2.2 酸素/窒素固溶チタン粉末焼結材の作製手法 21
2.2.3 酸素/窒素固溶チタン焼結材の均質化熱処理法 22
2.2.4 酸素/窒素固溶チタン焼結材および
均質化熱処理材の熱間押出加工法 22
2.2.5 酸素固溶チタン押出材の急冷熱処理手法 23
2.2.6 酸素固溶チタン急冷材および鋳造材の
α 相中酸素均質化熱処理手法 23
2.3 試験片評価手法 24
2.3.1 酸素・窒素含有量分析方法 24
2.3.2 組織構造解析方法 24
2.3.3 引張特性評価 28
2.3.4 チタン中における酸化チタン粒子分解および
相変態時の β 相形成のその場観察 28
2.3.5 塑性変形過程のその場観察 28
2.4 第一原理計算による結晶構造最適化手法 30
参考文献 31

第 3 章 酸素固溶チタン材の作製とその強度特性に関する基礎検討 33
3.1 緒言 33
3.2 TiO_2 のチタン中における焼結分解に関する実験的立証と計算実験を通じた理論的検討 35
3.2.1 TiO_2 の分解に関する実験的検討 36
3.2.2 第一原理計算を用いた TiO_2 の分解反応に関する生成自由エネルギーに基づく考察 45
3.3 チタンにおける侵入固溶強化量の理論的予測 49
3.3.1 侵入型固溶強化に関するデータベース作成に資する侵入型固溶チタン材の組織と強度解析 50
3.3.2 チタンにおける侵入型固溶強化予測への Labusch model の適用 57
3.3.3 実験的に導出した材料因子を用いた複合固溶材への Labusch model の適用と本予測手法の評価 62
3.4 結言 65
参考文献 67

第 4 章 急冷熱処理による高濃度酸素固溶脆性チタン材の延性向上とその機構解明 73
4.1 緒言 73
4.2 急冷条件と微細組織構造および引張特性の関係 75
4.3 急冷組織の形成機構の解明 85
4.4 高濃度酸素固溶脆性チタン材における急冷熱処理による延性向上機構の解明 92
4.5 急冷前組織が急冷熱処理材における組織と引張特性に及ぼす影響 108
4.6 結言 115
参考文献 116

第 5 章 酸素固溶チタン鋳造材における延性向上に資する組織学的因子の解明 **121**
5.1 緒言 121
5.2 酸素固溶チタン鋳造材における酸素均一化による延性向上 125
5.2.1 α 相熱処理による酸素固溶チタン鋳造材における酸素の均一化 126
5.2.2 酸素固溶チタン鋳造材における酸素固溶分布と引張特性の関係 133
5.3 押出加工に伴う配向性制御・結晶粒微細化による酸素固溶チタン鋳造材の高延性化 137
5.3.1 酸素固溶チタン鋳造押出材の組織構造解析 138
5.3.2 酸素固溶チタン鋳造押出材の引張特性 144
5.3.3 酸素濃度低下相の形成が酸素固溶チタン鋳造押出材の引張特性に及ぼす影響 152
5.4 結言 162
参考文献 164

第 6 章 総括 **169**

論文および学会発表 **173**

謝辞 **177**

第 1 章 序論

1.1 研究背景

近年，環境問題のみならず原油価格の高騰を受けて航空機の燃費低減の需要が高まっており，その中で軽量化による低燃費化を目的として軽量高強度金属であるチタンの素材割合が増加している [1-4]．例えば，チタンの重量構成比率は，ボーイング B777（1995 年）では 8.5%，エアバス A340（1993 年）では 6%であったのに対して，ボーイング B787（2011 年）では 15%，エアバス A350（2015 年）では 14%となっている．これは，チタン合金が近年，アルミ合金に替わって使用量が急増した炭素繊維強化プラスチック（carbon fiber reinforced plastic, CFRP）と高い適合性を有しているためである [1-3]．チタンの線膨張係数は CFRP のそれと近いために熱応力によるひずみを低減可能であり，また，CFRP との間にガルバニック腐食が生じにくいために締結が容易となる．このような一機あたりのチタン使用量の増加と，アジア諸国の発展に伴う航空機需要の増加に起因して，Fig. 1.1 (a)に示す航空機用チタン展伸材の需要予測 [5]のように，航空機産業におけるチタンの需要は今後も増加すると予測されている．一方で，チタンは軽量高強度だけでなく高耐食性，生体適合性など数多くの優れた特性を有しており [6-8]，熱交換器や化学プラント，淡水化プラントのような産業機械，インプラントや人工関節のような医療機器など，幅広い産業分野にて活用されている [6-10]．

このような部材として，特に航空機用部材や医療機器など高強度が必要とされる用途では，チタンの適用に際して合金化による高強度化が図られている．チタン合金はその金属組織によって，耐クリープ性能に優れる α 型合金，低剛性を発現可能な β 型合金，強度特性に優れる α+β 型合金の 3 種類に分類される [7, 8]．中でも，α+β 型に属する Ti-6Al-4V 合金（ASTM Grade 5）は強度と靭性を兼ね揃え，溶接性や加工性も比較的良好であることから，チタン合金の中で最も多用されている [7, 8]．ここで，航空機用チタン部材の一例を Fig. 1.2 に示す [11]．チタン合金は機体部では降着装置や構造部材等に，エンジン部ではタービンディスクやター

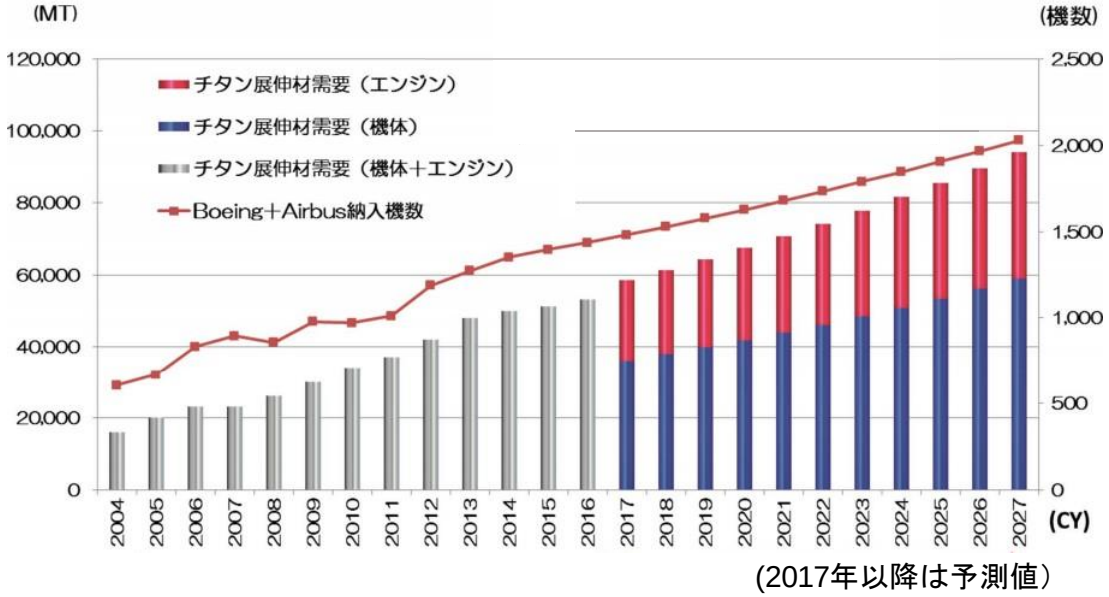


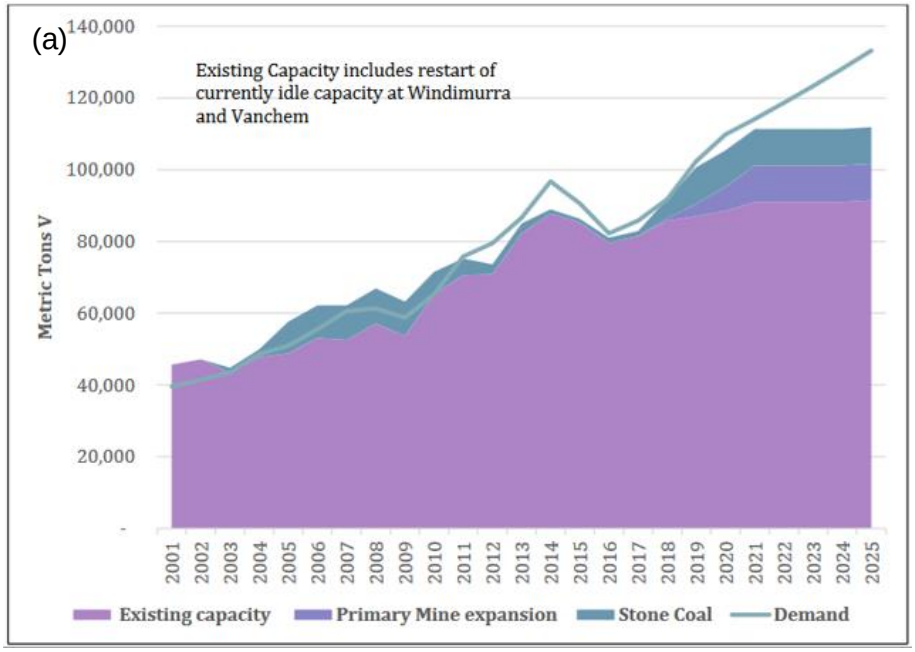
Fig. 1.1 Demand of titanium wrought products for aircraft [5].

Fig. 1.2 Examples of titanium alloy applications for aircraft [11]: (a) undercarriage, (b) structural part, (c) turbine disc, (d) turbine blade and (e) turbine engine.

ビンブレードに適用されており，これらには Ti-6Al-4V（Ti-64），Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo（Ti-6246），Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si-0.06C（Ti-834）が採用されている．このように，航空機用チタン合金には，バナジウム（V）やジルコニウム（Zr），モリブデン（Mo），ニオブ（Nb）に代表されるレアメタルを含む合金を使用していることがわかる．ASTM に規定されているチタン合金 Grade 5 から Grade 38（純チタン:Grade 1～Grade 4 を除く）のうち，レアメタルを含まない合金は Grade 6（Ti-5Al-2.5Sn）および Grade 37（Ti-1.5Al）の 2 種類となっており [12]，チタン合金の作製にあたってはレアメタルの添加は必須と言える．これは，強度・

延性バランスに優れたチタン合金の作製には α+β 合金が有利であり，β 相の形成のために添加する合金化元素は全てレアメタルとなるためである [7, 13, 14]．このため，レアメタルの添加を不可欠とするチタンの合金設計は，チタン材料の高価格化の一因となるとともに，供給不安を招く恐れがある．ここで，チタンの合金化元素として知られるバナジウムおよびジルコニウムの需給予測を Fig. 1.3 に示す [15, 16]．いずれの元素も需要・供給ともに年々増加しており，今後も需要の増加が予測されている．しかしながら，供給予測に関しては，今後の採掘の拡大を加味してもその需要予測には足りていないため，今後，価格の高騰が強く懸念される．また，例えばバナジウムは強い毒性を有しているため，生体材料への適用に際してはレアメタル添加チタン合金は毒性の不安を有する [6, 17]．

この問題を克服する合金設計として，ユビキタス元素の活用が提言されている [6, 18]．ユビキタス元素とは，水素，炭素，窒素，酸素，シリコン，鉄のように資源的に豊富で普遍に存在する元素であり，安定供給が可能で安価となっている．これまでにも多くのユビキタス元素添加チタン合金が報告されており，カーボンナノチューブ（carbon nano tube, CNT）に代表する微細炭素粒を用いて炭化チタン微細粒子をその場合成した分散強化型チタン合金や [19-25]，シリコン添加による結晶粒微細強化型チタン合金 [26-29]，鉄添加による β 相安定化型チタン合金 [30-34]など，多くの研究がされている．中でも，酸素や窒素などのチタンに対する侵入型固溶元素を活用した固溶強化型チタン合金では，優れた強度を発現した合金が多く報告されている [35-50]．しかしながら，一般に，酸素や窒素の添加によりチタンは脆化すると言われており，工業用純チタンにおいては，JIS Class 1/ASTM Grade 1 では 0.15/0.18%，JIS Class 4/ASTM Grade 4 であっても 0.40%と，その酸素含有量は厳しく制限されている [12, 51]．酸素，窒素および炭素の添加がチタンの強度特性と延性に及ぼす影響については，Fig. 1.4 に示すように Jaffee により報告されており [35]，例えば，酸素固溶量 0.0 mass%では 40%程度の優れた破断伸びを示したが，酸素の固溶量の増加に伴ってその破断伸びは急激に低下し，0.3 mass%の酸素の固溶でその破断伸びは約 20%となった．その後，酸素固溶量の増加に



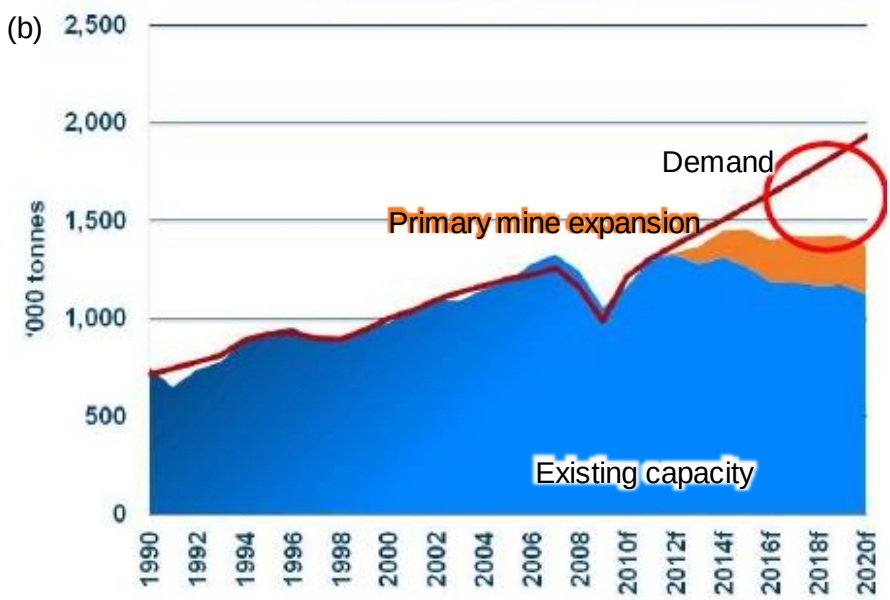


Fig. 1.3 (a) Vanadium and (b) zircon supply and demand [15, 16].

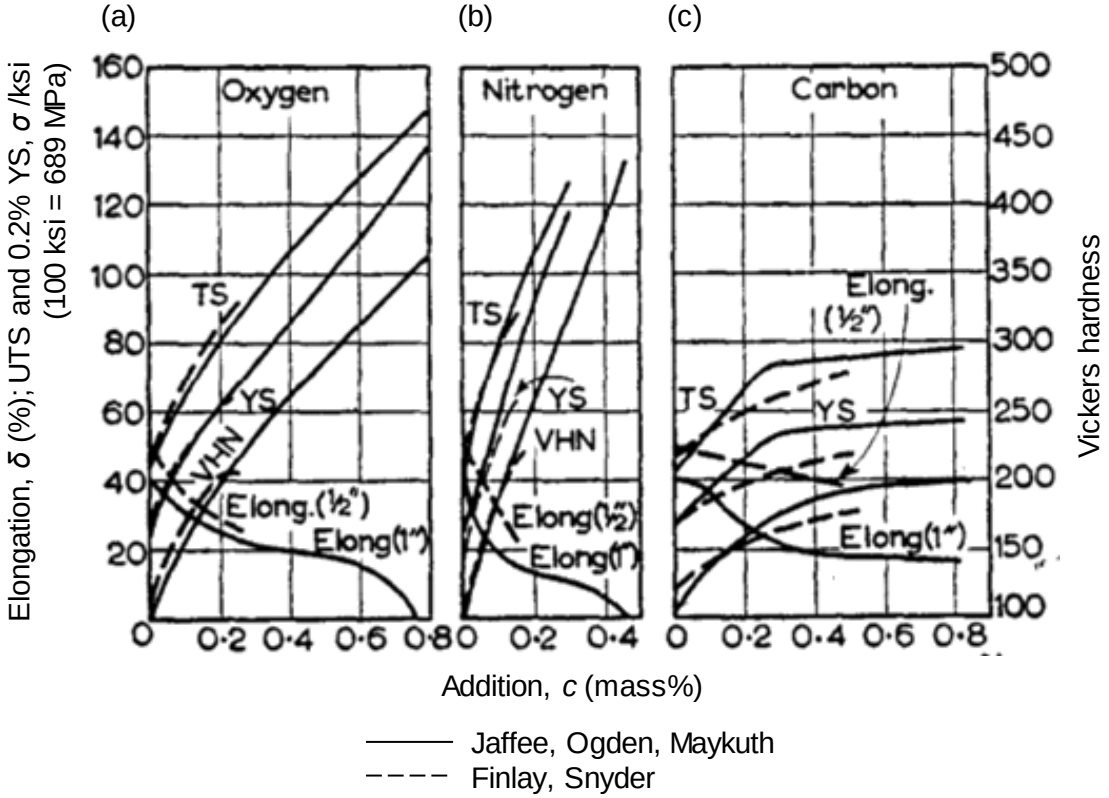


Fig. 1.4 Effect of (a) oxygen, (b) nitrogen and (c) carbon addition on mechanical properties of titanium [35].

伴う破断伸びの低下は鈍化して，0.6 mass%の酸素固溶でその破断伸びは約 15%となった．しかしながら，これを超える酸素を固溶させると破断伸びは再び急激に低下し，0.76 mass%の酸素固溶で破断伸びは 0%となった．その一方で，強度特性は酸素の固溶量の増加に伴って増加し，0.0 mass%の酸素固溶チタン材では，その引張強さ（ultimate tensile strength, UTS）は約 310 MPa であったが，0.4 mass%の酸素固溶チタン材では約 690 MPa，破断伸びが 0%となった 0.76 mass%の酸素固溶チタン材では 980 MPa と，レアメタル元素を一切添加していないにも関わらず優れた強度特性を発現している．窒素固溶材においても，優れた固溶強化を発現しているが，約 690 MPa の UTS を発現した 0.2 mass%窒素固溶チタン材の破断伸びは約 13%と，酸素固溶チタン材の約 20%と比較して破断伸びの低下は顕著である．これに対して，炭素添加チタン材においては，添加した炭素原子の多くは固溶状態ではなく微細な化合物（TiC）として分散して存在しているために 0.4 mass%の炭素添加チタン

材の破断伸びは約 20%とわずかな低下となっているが，その際の UTS は 520 MPa と，酸素または窒素固溶チタン材と比較して強度特性の向上はわずかとなっている．したがって，酸素，窒素および炭素のユビキタス元素添加チタン材の中では酸素固溶チタン材が最も強度・延性バランスに優れていると言える．このように，酸素固溶チタン材の力学特性については 1958 年までに詳しくまとめられているものの，酸素固溶チタン材の強度特性について現在まで少なくない研究が続けられている．例えば，Kang らにより報告された酸素固溶チタン圧延材では，0.27 mass%の酸素を固溶したチタン材にて，約 520 MPa の UTS と 30%程度の破断伸びを発現している [36]．また，Yoshimura らにより報告された TiO_2 添加チタン粉末押出材では，0.8 mass%の TiO_2 添加材にて，863 MPa と優れた UTS を発現しながら，その破断伸びは 25.1%と十分な延性を維持している [37]．同様に，Sun らに報告された TiO_2 添加チタン粉末押出材においても，0.43 mass%の酸素固溶材にて，UTS: 973 MPa，破断伸び: 26.0%と，優れた強度・延性バランスを発現していた [38]．このように酸素固溶チタン材について，今なお研究が続けられている理由は，その強度と延性が単純に酸素の固溶量により決定されるものではなく，同量の酸素固溶チタン材料であってもその組織によって引張特性が大きく異なるためと考えられる．

ここで，酸素固溶チタン材の強度特性と延性を決定する組織的要素について考察する．第一に，①固溶酸素の分布が考えられる．Jaffee らにより報告された酸素固溶チタン材は酸素を均一に固溶させるために，850℃あるいは 700℃での均質加熱処理が施されており，固溶酸素原子は十分に均質に存在していると考えられる．しかしながら，特に優れた強度・延性バランスを発現した酸素固溶チタン粉末押出材では，いずれも 1000℃からの押出加工後に熱処理を施していない．本押出温度は β 相領域，或いは α 相と β 相の二相混合領域であり，押出加工前後で相変態を伴うと考えられる．酸素固溶チタン材における β 相から α 相への相変態過程では，酸素濃度の高い α 相粒と酸素濃度の低い β 相粒に分離する二相混合領域を経るため，固溶酸素の偏析を避けることは困難である [52-54]．そのため，これらの押出材にお

ける固溶酸素は不均質であり微細な偏析が形成されていると考えられ，これが酸素固溶チタン材の引張特性に大きな影響を及ぼしている可能性がある．一方で，工業的に多く使用されている鋳造材においては，先に述べた α 相と β 相の混合組織の形成の他に，凝固過程における酸素濃度の異なる液相と固相の二相領域の形成に起因する粗大な酸素偏析が形成される [52-54]．このような固溶酸素の粗大な偏析は，高延性が報告されている粉末材では形成されないため，これが一般に酸素の添加によりチタンが脆化するといわれる一因と考えられる．第二に，②結晶粒微細化と③柱面配向が考えれる．その結晶粒径と配向性について，酸素固溶チタン圧延材では冷間圧延の後に 600℃での熱処理を施しているため，その再結晶は制限されており圧延由来の微細結晶と柱面方向への強配向を有していると考えられる．一方で，Jaffee らにより報告された酸素固溶チタン材では，再結晶が十分に進行する 850℃での均質化熱処理を施しているため結晶粒径は増大し，また，その配向も塑性加工材と比較して緩和されていると考えられる．また，Yoshimura ら，Sun らにより報告された酸素固溶チタン粉末押出材でも強塑性加工が施されているため，その結晶粒は微細化し，強い柱面配向を有していると考えられる．チタンの主すべり面は柱面$\{10\bar{1}0\}$面であるため [55, 56]，報告にある押出材・圧延材における強配向は，柱面すべりの導入に有利であると考えられる．また，金属材料においては結晶粒の微細化に伴う高延性化が多く報告されている [57-60]．したがって，酸素固溶チタン材の引張特性を決定する要因として，①固溶酸素の分布，②配向性，③結晶粒径の 3 要素が考えられる．

そこで，本研究では，強度・延性バランスに優れた酸素固溶チタン材創製の基礎を確立するために，これらの 3 要素が酸素固溶チタン材の引張特性に及ぼす影響を明らかにする．具体的には，①固溶酸素分布に関して，酸素固溶チタン粉末押出材に対して急冷熱処理を施すことにより，微細酸素濃度低下相を形成した固溶酸素分布制御チタン材料を作製する．これに対して各種解析を行うことにより，固溶酸素分布制御による酸素固溶チタン材の延性向上機構を明らかにする．また，酸素固溶チタン鋳造材における製法由来で形成された粗大な

酸素偏析について，これが引張特性に及ぼす影響を調査する．そして，押出加工により②強配向の導入と③結晶粒の微細化を行い，これにより優れた強度・延性バランスを有する酸素固溶チタン材を作製するとともに，その機構解明を行う．同時に，酸素固溶チタン材の作製に関して酸素供給法と強化量予測手法に関する検討を行う．これらの解析を通して，強度・延性バランスに優れた酸素固溶チタン材創製の基礎の確立を目指す．

1.2 研究目的および本論文の構成

既存のレアメタル元素依存チタン合金のコストや供給不安・毒性の問題を解決すべく，ユビキタス元素を用いた高強度・高延性チタン材が研究されている．本研究では，一般に著しい脆化を招くとされているものの優れた強化能を有している酸素に着目し，優れた強度・延性バランスを有するチタン材の創製を目指す．酸素固溶チタン材の強度と延性に及ぼす組織的要因は未だ明らかになっておらず，特に延性についてはその影響が強く現れる．本研究では，酸素固溶チタン粉末材および鋳造材について，①固溶酸素の分布，②配向性，③結晶粒径の 3 要素が酸素固溶チタン材の延性を始めとした引張特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする．また，酸素固溶チタン材の作製に関して酸素供給手法と強度特性予測手法について検討し，強度・延性バランスに優れた酸素固溶チタン材創製の基礎を確立する．

本論文の構成は以下の通りである．

第 1 章では，現行のチタン合金が有する問題の解決手法として，脆性をまねくとして知られる酸素固溶強化型チタン合金を提言した．次に，酸素固溶チタン材料に関する既往研究をまとめ，強度・延性バランスに優れた酸素固溶チタン材の創製にあたっての課題を明らかにした．以上を踏まえ，本研究の目的と方針を具体的に示した．

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固溶元素の導入手法および固化成形工程，酸素固溶チタン材に導入した熱間加工と延性向上のための急冷工程，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

て述べる.

第 3 章では, 4 章で行う酸素固溶チタン材の急冷による延性酸素濃度低下ネットワーク組織の形成による高延性化, 5 章で行う鋳造材における酸素偏析の解消と配向性制御・結晶粒微細化による延性向上に先立って, 酸素固溶チタン材の作製とその強度特性評価に関する基礎検討を行う. 本研究では, 酸素固溶チタン材の作製における酸素供給に際して TiO_2 粒子添加法を採用している. これについて, 実験により TiO_2 の分解と酸素原子のチタンへの固溶現象を実験的に示しながら, 理論計算により本反応を自由エネルギーに基づき説明する. また, 酸素固溶チタンのその強度特性評価に関して, 一般に等方材料の固溶強化量の予測手法として使用されている Labusch model を hcp 構造を有するチタン材に適用するに際し, 本理論の適用に必要となるものの, その異方性に起因してチタン材では算出が困難な固溶原子と転位の相互作用力を, 酸素固溶チタン粉末押出材より作成した実験データベースを基に導出する. そして, これを用いてチタン材における侵入固溶強化量の予測を試みる.

第 4 章では, 急冷熱処理を施した高濃度酸素固溶チタン材料の組織構造解析と力学特性調査を通じて, 高延性組織の形成機構とその条件を明らかにする. 具体的には, 各種急冷熱処理条件が急冷熱処理材の組織構造と引張特性に及ぼす影響を調査することで高濃度酸素固溶材料の高延性化に資する熱処理条件の最適化を行う. また, 優れた破断伸びを示した急冷材の詳細な組織構造解析と塑性変形機構解析を通して急冷組織の形成機構と, 本組織における延性向上機構を明らかにし, 脆性酸素固溶チタン材料の高延性化手法を確立する.

第 5 章では, 脆性とされている酸素固溶チタンインゴット材について, その製法に由来して導入された粉末材との組織的な差異を解消し, インゴット材の高延性化を図る. その熱履歴のためにインゴット材に存在する粗大な酸素の偏析を, 熱処理により均質化し, これが酸素固溶チタンインゴット材の破断伸びに及ぼす影響を明らかにする. 次に, 押出加工を施すことで結晶粒の微細化を図るとともに, $\{10\bar{1}0\}$面すべりを活性化させる柱面方向の強配向を導入

し，これによる高延性化を試みる．同時に，押出材における固溶酸素の分布とその引張特性の関係を調査する．

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) R. Boyer and N. Padmapriya, “Aircraft Materials,” *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, pp. 1–9, 2016.

2) P. Singh, H. Pungotra and N. S. Kalsi, “On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, pp. 8971–8982, 2017.

3) Z. Huda and P. Edi, “Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: A review,” *Mater. Des.*, vol. 46, pp. 552–560, 2013.

4) E. Uhlmann, R. Kersting, T. B. Klein, M. F. Cruz and A. V. Borille, “Additive Manufacturing of Titanium Alloy for Aircraft Components,” *Procedia CIRP*, vol. 35, pp. 55–60, 2015.

5) Osaka titanium technologies co., ltd., “新中期経営計画: http://www.osaka-ti.co.jp/ir/pdf/kessansetsumeikai20180518.pdf,” May, 2018. (2018.12.2)

6) F. H. Froes and M. Qian, *Titanium in Medical and Dental Applications*, 1st ed. Duxford: Elsevier, 2018.

7) M. Niinomi, *Basic Materials Science, Manufacturing and Newly Advanced Technologies of Titanium and Its Alloys*, 1st ed. Tokyo: CMC Publishing, 2009.

8) 日本チタン協会, *チタン 現場で生かす金属材料シリーズ*, 1st ed. Tokyo: Maruzen publishing, 2011.

9) S. L. Sing, W. Y. Yeong and F. E. Wiria, “Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 660, pp. 461–470, 2016.

10) M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan and A. J. Griffin, “Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 41, pp. 1–12, 1996.

11) T. Captain, “Aerospace & Defense Sector Need for Innovation,” TITANIUM USA 2018 proceedings, 2018.

12) ASTM international, “Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets, ASTM B 348-9,” Designation 2009.

13) D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1992.

14) S. A. Souza, C. R. M. Afonso, P. L. Ferrandini, A. A. Coelho and R. Caram, “Effect of

cooling rate on Ti-Cu eutectoid alloy microstructure," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, pp. 1023–1028, 2009.

15) Matt Bohlsen, "Seeking alpha: Quick Picks & Lists, Vanadium Miners News For The Month of November 2018: https://seekingalpha.com/article/4225405-vanadium-miners-news-month-november-2018,", Nov., 2018

16) Alkane Resources Ltd., "Australian Zircon Resources and ASX Companies: Overview: https://www.australian-shares.com/australian-zircon.html," Nov., 2012. (2018.12.2)

17) S. J. Dai, Y. Wang, F. Chen, X. Q. Yu and Y. F. Zhang, "Influence of Zr content on microstructure and mechanical properties of implant Ti-35Nb-4Sn-6Mo-xZr alloys," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 23, pp. 1299–1303, 2013.

18) M. Abdel-Hady Gepreel and M. Niinomi, "Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 20, pp. 407–415, 2013.

19) S. Li, B. Sun, H. Imai and K. Kondoh, "Powder metallurgy Ti-TiC metal matrix composites prepared by in situ reactive processing of Ti-VGCFs system," *Carbon N. Y.*, vol. 61, pp. 216–228, 2013.

20) L. Jia, B. Chen, S. F. Li, H. Imai, M. Takahashi and K. Kondoh, "Stability of strengthening effect of in situ formed TiC_p and TiB_w on the elevated temperature strength of (TiC_p + TiB_w)/Ti composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 614, pp. 29–34, 2014.

21) 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," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, pp. 1077–1081, 2009.

22) C. Zhang, Z. Guo, F. Yang, H. Wang, Y. Shao and B. Lu, "In situ formation of low interstitials Ti-TiC composites by gas-solid reaction," *J. Alloys Compd.*, vol. 769, pp. 37–44, 2018.

23) X. Zhang, F. Song, Z. Wei, W. Yang and Z. Dai, "Microstructural and mechanical characterization of in-situ TiC/Ti titanium matrix composites fabricated by graphene/Ti sintering reaction," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 705, pp. 153–159, 2017.

24) J. Wang, L. Li, P. Lin and J. Wang, "Effect of TiC particle size on the microstructure and tensile properties of TiC_p/Ti6Al4V composites fabricated by laser melting deposition," *Opt. Laser Technol.*, vol. 105, pp. 195–206, 2018.

25) K. S. Munir, Y. Li, J. Lin and C. Wen, “Interdependencies between graphitization of carbon nanotubes and strengthening mechanisms in titanium matrix composites,” *Materialia*, vol. 3, pp. 122–138, 2018.

26) M. J. Bermingham, S. D. McDonald, M. S. Dargusch and D. H. StJohn, “The mechanism of grain refinement of titanium by silicon,” *Scr. Mater.*, vol. 58, pp. 1050–1053, 2008.

27) S. Mereddy, M. J. Bermingham, D. H. Stjohn and M. S. Dargusch, “Grain refinement of wire arc additively manufactured titanium by the addition of silicon,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 2097–2103, 2017.

28) X. X. Ye H. Imai, J. H. Shen, B. Chen, G. Q. Han, J. Umeda, M. Takahashi and K. Kondoh, “Dynamic recrystallization behavior and strengthening-toughening effects in a near-α Ti-xSi alloy processed by hot extrusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 684, pp. 165–177, 2017.

29) A. Saraiva, C. Angelo, and G. Carvalho, “On the peritectoid Ti_3Si formation in Ti-Si alloys,” vol. 56, pp. 107–111, 2006.

30) L. Zheng, G. Xu, L. Liu, W. Bai and L. Zhang, “Experimental investigation of phase equilibria in the Co–Ni–Zr ternary system,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 107, pp. 887–893, 2016.

31) G. C. Pettan, C. R. M. Afonso and J. E. Spinelli, “Microstructure development and mechanical properties of rapidly solidified Ti-Fe and Ti-Fe-Bi alloys,” *Mater. Des.*, vol. 86, pp. 221–229, 2015.

32) B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, Y. Ivanisenko, A. A. Mazilkin, R. Z. Valiev, N. S. Afonikova, A. S. Gornakova and H. Hahn, “Diffusive and displacive phase transitions in Ti–Fe and Ti–Co alloys under high pressure torsion,” *J. Alloys Compd.*, vol. 735, pp. 2281–2286, 2018.

33) C. Romero, S. Raynova, F. Yang and L. Bolzoni, “Ultrafine microstructures in eutectoid element bearing low-cost Ti-Fe alloys enabled by slow bainite formation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 769, pp. 226–232, 2018.

34) S. Zhou, Y. Xu, B. Liao, Y. Sun, X. Dai and H. Pan, “In-situ synthesis of Ti-Fe-based alloys prepared by the combination of mechanical alloying and laser melting deposition: Microstructure and corrosion resistance,” *J. Alloys Compd.*, vol. 768, pp.

697–706, 2018.

35) R. I. Jaffee, “The physical metallurgy of titanium alloys,” *Prog. Met. Phys.*, vol. 7, pp. 65–163, 1958.

36) D. Kang, K. Lee, E. Kwon and T. Tsuchiyama, “Variation of work hardening rate by oxygen contents in pure titanium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 632, pp. 120–126, 2015.

37) T. Yoshimura, T. Thotsaphon, H. Imai and K. Kondoh, “Microstructural and Mechanical Properties of Ti Composite Reinforced with TiO_2 Additive Particles,” *Trans. JWRI*, vol. 38, pp. 37–41, 2009.

38) 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,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 563, pp. 95–100, 2013.

39) W. L. Finlay and J. A. Snyder, “Effect of three interstitial solutes on the mechanical properties of high purity alpha titanium,” Trans. AIME, vol. 188, pp. 277–286, 1950.

40) J. Shen, B. Chen, J. Umeda and K. Kondoh, “Microstructure and mechanical properties of CP-Ti fabricated via powder metallurgy with non-uniformly dispersed impurity solutes,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 716, pp. 1–10, 2018.

41) P. Kwasniak, M. Muzyk, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, “Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti - First principles calculations,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 590, pp. 74–79, 2014.

42) F. Watari and F. Nishimura, “Oxygen Solid Solution Hardening in Titanium by Heat Treatment,” *J. Japanese Soc. Dent. Mater. Devices*, vol. 10, pp. 266–274, 1991.

43) F. Geng, M. Niinomi and M. Nakai, “Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content,” vol. 528, pp. 5435–5445, 2011.

44) B. Barkia, J. P. Couzinié, S. Lartigue-Korinek, I. Guillot and V. Doquet, “In situ TEM observations of dislocation dynamics in α titanium: Effect of the oxygen content,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 703, pp. 331–339, 2017.

45) M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan and A. J. Griffin, “Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 41, pp. 1–12, 1996.

46) M. C. Brandes, M. Baughman, M. J. Mills and J. C. Williams, “The effect of oxygen

and stress state on the yield behavior of commercially pure titanium," Mater. Sci. Eng. A, vol. 551, pp. 13–18, 2012.

47) P. Kwasniak, H. Garbacz, and K. J. Kurzydlowski, "Solid solution strengthening of hexagonal titanium alloys: Restoring forces and stacking faults calculated from first principles," *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 304–314, 2016.

48) H. Conrad, "Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 123–403, 1981.

49) T. Mimoto, J. Umeda and K. Kondoh, "Titanium powders via gas-solid direct reaction process and mechanical properties of their extruded materials," *Mater. Trans.*, vol. 56, pp. 1153–1158, 2015.

50) Y. Yamabe, J. Umeda, H. Imai and K. Kondoh, "Tribological property of α-pure titanium strengthened by nitrogen solid-solution," *Mater. Trans.*, vol. 59, pp. 61–65, 2018.

51) Japanese Standards Association, "Titanium and titanium alloys - Sheets, plates and strips, JIS H 4600," Non-Ferrous Metals & Metallurgy 2012.

52) S. Yamaguchi, K. Hiraga and M. Hirabayashi, "Interstitial Order-Disorder Transformation in the Ti-O Solid Solution. IV. A Neutron Diffraction Study," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 28, pp. 1014–1023, 1969.

53) M. W. Chase, J. L. Curnutt, H. Prophet, A. N. Syverud and L. C. Walker, "JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 3, pp. 311–480, 1974.

54) J. L. Murray, "Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys," ASM International, Ohio, 1987.

55) M. H. Yoo, "Slip, Twinning and Fracture in HCP metals," *Metall. Trans. A*, vol. 12, pp. 409–418, 1981.

56) I. P. Jones and W. B. Hutchinson, "Stress-state dependence of slip in Titanium-6Al-4V and other H.C.P. metals," *Acta Metall.*, vol. 29, pp. 951–968, 1981.

57) J. Liao, M. Hotta, K. Kaneko and K. Kondoh, "Enhanced impact toughness of magnesium alloy by grain refinement," *Scr. Mater.*, vol. 61, pp. 208–211, 2009.

58) T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura and J. J. Jonas, "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions,"

Prog. Mater. Sci., vol. 60, pp. 130–207, 2014.

59) A. Elsayed, J. Umeda and K. Kondoh, “The texture and anisotropy of hot extruded magnesium alloys fabricated via rapid solidification powder metallurgy,” *Mater. Des.*, vol. 32, pp. 4590–4597, 2011.

60) O. Ciuca, S. K. Vajpai and K. Ameyama, “Unique Microstructure Design for High Performance Titanium PM Materials,” *Powder Metall. World Congr. Exhib.*, 2012.

第 2 章 実験方法

2.1 実験プロセスの概要

2.1.1 酸素/窒素固溶チタン粉末材の作製手法

3 章および 4 章で扱う酸素/窒素固溶チタン粉末材の作製手法の概要を Fig. 2.1 に示すフローチャートに基づいて説明する. 酸素/窒素固溶チタン粉末焼結材の作製において, 酸素/窒素の供給源として, TiO_2 粒子/TiN 粒子を用いてそれらを添加する方法 [1-4]を適用した. 先ず, 純チタン粉末および TiO_2 粒子/TiN 粒子を混合し, Ti-TiO_2/TiN 混合粉末を作製した. これを放電プラズマ焼結（spark plasma sintering, SPS）装置を用いた加圧真空焼結法により固化成形を行い, 酸素（O）原子/窒素（N）原子が固溶するチタン焼結材を作製した. これにおける O 原子および N 原子の均一化を図るため, 真空中にて均質化熱処理を施した. 次に, 酸素/窒素固溶チタン焼結材および均質化熱処理材に熱間押出加工を施した. これらの試料を焼結温度（***XXXX*** ℃）および熱処理の有無に応じて Ti***XXXX***-O/N および Ti***XXXX***HT-O/N とし, これらの酸素/窒素固溶チタン押出材を 3 章に用いる. 4 章における急冷処理による高濃度酸素固溶チタン材の延性向上機構の解明に際しては, これらの押出材のうち Ti1100HT-O を用いてアルゴン（Ar）ガス雰囲気で熱処理を施した後, 速やかに水焼入れを施すことで固溶酸素の分布状態が異なる試料を作製し, その組織構造解析や力学特性評価を実施した.

2.1.2 酸素固溶チタン鋳造均質化熱処理材および熱間押出材の作製手法

5 章で扱う酸素固溶チタン鋳造材の作製手法の概要を Fig. 2.2 に示すフローチャートに基づいて説明する. 0.21～0.96 mass%の酸素を添加したチタン鋳造材（as-cast 材）を入手し, 各試料に対して α 単相温度域での均質化熱処理を施すことで固溶酸素の濃化・偏析状態を解消したチタン鋳造均質化熱処理材（cast-HT 材）を作製した. 次に, これらの試料に対して固溶酸素の分布を制御するため α＋β 二相混合温度域, 或いは β 単相温度域から熱間押出

加工を施し，押出材（D-Ex 材，β-Ex 材）を作製した．これらの試料に対して，組織構造解析および力学特性評価を実施した．

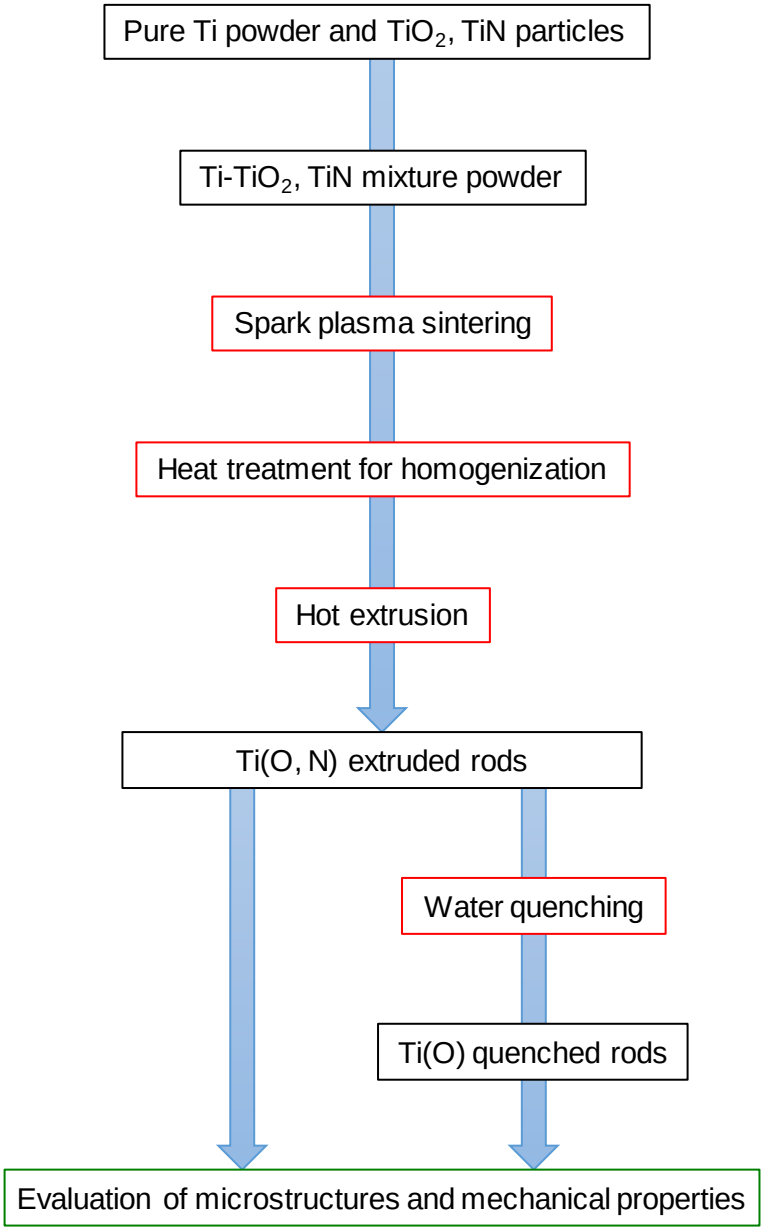


Fig. 2.1 Flowchart of preparation and evaluation of PM Ti-TiO_2 and Ti-TiN sintered materials used in this study.

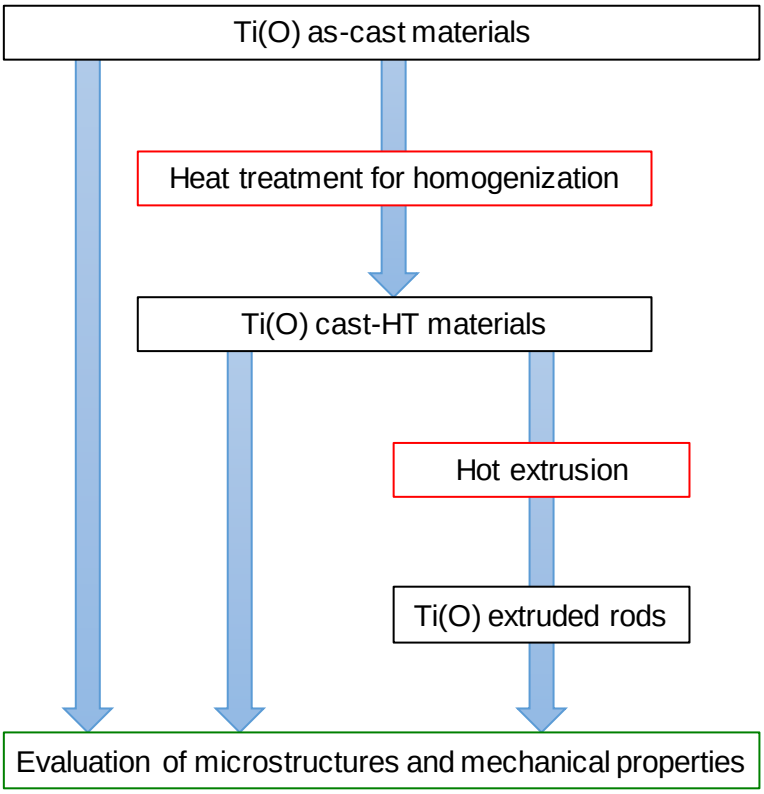


Fig. 2.2 Flowchart of preparation and evaluation of Ti(O) cast materials in this study.

2.2 試験片作製手法

2.2.1 原料粉末の形状特性と化学的性質と Ti-TiO_2/TiN 混合粉末の作製手法

3 章で扱う酸素/窒素固溶チタン粉末材および 4 章で扱う酸素固溶チタン粉末材の作製にはあたっては，水素化脱水素化（hydride de-hydride，HDH）法により作製した純チタン粉末（TC-450: トーホーテック株式会社製）を母相用原料粉末として選択し，これに酸素供給源としてルチル型 TiO_2 粒子（株式会社 高純度化学製），また窒素供給源として TiN 粒子（三津和化学薬品株式会社製）をそれぞれ添加・混合した．Fig. 2.3 に各出発原料粉末の二次電子像を示す．HDH 純チタン粉末は水素化物化により脆化したチタンを機械的に粉砕した後，脱水素化熱処理を施すことで含有水素を除去して作製する．そのため，Fig. 2.3(a)に見るように TiO_2 粒子（Fig. 2.3(b)），TiN 粒子（Fig. 2.3(c)）と同様に，純チタン粉末は脆性材料特有の角ばった不定形状を有している．レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置（LA-950: 株式会

社 堀場製作所製）により測定した純チタン粉末，TiO_2 粒子，TiN 粒子のメジアン径は，それぞれ 21.9，3.6，3.1 μm であった．ここで，Table 2.1 に純チタン粉末の化学組成分析結果を示す．チタンは非常に活性であり，表面に自然酸化皮膜を形成するため，比表面積が大きい微細粉末では，その酸素含有量は 0.2 mass%であった．なお，同表に示すように日本工業規格（Japanese industrial standards, JIS）および ASTM 規格（American society for testing and materials）に定められた [5, 6]工業用純チタンの最大酸素含有量は，JIS Class 2 / ASTM grade 2 において 0.20 / 0.25 mass%であり，他の成分も含めて本原料粉末における化学組成は上記の JIS Class 2 に相当するものと考えられる．

酸素/窒素固溶チタン粉末押出材の試作に際して，均一な原料混合粉末を準備する必要があり，本研究では卓上ボールミル装置およびロッキングミル装置を用いた．先ず，純チタン粉

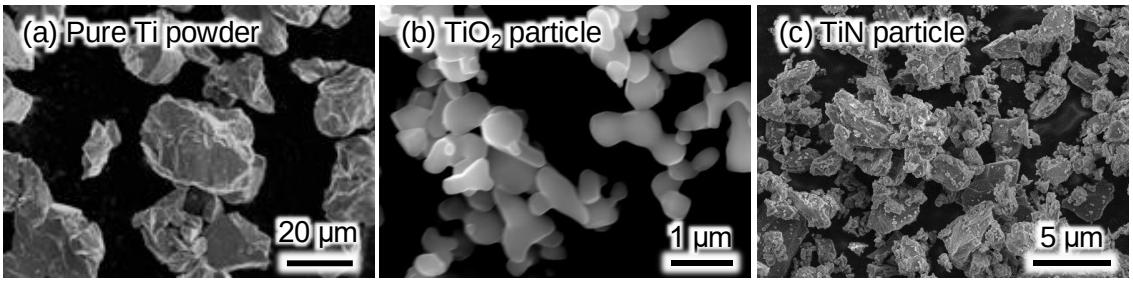


Fig. 2.3 SEM observation on pure Ti powder (a), TiO_2 particles (b) and TiN particles (c) used as raw materials in this study.

Table 2.1 Chemical compositions of pure titanium raw powder, JIS and ASTM standard values of each element.

	Chemical composition (mass%)					
	N	C	H	Fe	O	Ti
Pure Ti powder (TC-450)	0.02	≦0.01	0.004	0.03	0.20	Bal
JIS Class 1	≦0.03	≦0.08	≦0.013	≦0.20	≦0.15	Bal
ASTM Grade 1	≦0.03	≦0.08	≦0.015	≦0.20	≦0.18	Bal
JIS Class 2	≦0.03	≦0.08	≦0.013	≦0.25	≦0.20	Bal
ASTM Grade 2	≦0.03	≦0.08	≦0.015	≦0.30	≦0.25	Bal
JIS Class 3	≦0.05	≦0.08	≦0.013	≦0.30	≦0.30	Bal
ASTM Grade 3	≦0.05	≦0.08	≦0.015	≦0.30	≦0.35	Bal
JIS Class 4	≦0.05	≦0.08	≦0.013	≦0.50	≦0.40	Bal
ASTM Grade 4	≦0.05	≦0.08	≦0.015	≦0.50	≦0.40	Bal

末とこれに対して対粉末質量比 100:0.5（粉末:オイル）のクリセフオイルとともにプラスチックボトルに投入し，卓上ボールミル装置（AV-2:アサヒ理化製作所製）を用いて回転数:90 rpm にて 3.6 ks の混合を行ってオイルを純チタン粉末の表面に塗布した．これにより TiO_2 粒子および TiN 粒子が純チタン粉末の表面に付着し，均一な複合粉末を得ることができる[4]．これに対して所定量の TiO_2 粒子および TiN 粒子を投入した後，各添加微粒子の凝集体を粉砕して均一な混合粉末を得るため，ロッキングミル装置（RM-5: 株式会社セイワ技研製）を用いて振動数 60 Hz にて 3.6 ks 間の混合処理を行ない，Ti-TiO_2 混合粉末および Ti-TiN 混合粉末を作製した．

2.2.2 酸素/窒素固溶チタン粉末焼結材の作製手法

前項にて作製した Ti-TiO_2/Ti-TiN 混合粉末は，加圧真空焼結法により固化成形を行うとともに，TiO_2 粒子/TiN 粒子の分解と各添加粒子に由来する酸素/窒素原子のチタン母相への拡散・固溶を促した．通常の粉末冶金工程である原料粉末を加圧した後に無加圧状態で加熱・焼結する一般的な圧粉・焼結法と比較して，加圧真空焼結法では高温中で加圧しながら焼結を行うことで，高密度の粉末焼結体を得ることができる．また，チタンは非常に活性であり高温で容易に酸化するため，焼結処理は真空中，或いは不活性ガス雰囲気で行うことが望ましい．これらの理由により，加圧真空焼結法は本混合粉末の固化成形手法として最適であると考えられる．加圧真空焼結は，放電プラズマ焼結装置（SPS-1030s: SPS Syntex 製）を用いて行った．具体的な焼結手順および条件を以下に記す．約 120 g の Ti-TiO_2/TiN 混合粉末を内径 42 mm のカーボン製コンテナに充填し，上下方向からカーボン製パンチを挿入した．焼結過程において，コンテナおよびパンチを構成する炭素成分とチタン粉末が反応し，炭化チタン（TiC）を生成する[7, 8]ことによるコンテナおよびパンチと試料粉末の固着現象が生じる．これを防止するために離型剤として窒化ホウ素（BN）スプレー（Whity Release: オーデック製）をコンテナ内壁およびパンチ表面に塗布した．同様の理由で，パンチと試料粉末の間にグラ

ファイトシートを挟み両者の固着現象を防いだ．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に側面をカーボンフェルトで覆い，SPS 装置のチャンバー内に設置した．この際，温度測定用の熱電対（K-type）をコンテナ側面の穴に挿入した．真空雰囲気下にて焼結を行うため，チャンバー内圧が約 6 Pa となるまで真空ポンプを用いて排気し，排気完了後に所定の条件下での焼結を開始した．先ず，上下方向からパンチを介して試料粉末に 10 MPa の圧力を負荷した後，20℃/min の昇温速度で目標温度まで加熱し，試料温度が目標温度に達すると同時に 30 MPa の圧力を付与した．その状態で 3.6 ks 保持して焼結を行った．焼結終了後の試料はチャンバー内を真空雰囲気に保ったまま炉内で冷却し，温度が 200℃程度まで低下した後，チャンバーから取り出した．なお，焼結温度として，酸素固溶量に応じて決定される相変態温度を考慮し，ここでは 1000 と 1100℃の 2 条件を選択した．

2.2.3 酸素/窒素固溶チタン焼結材の均質化熱処理法

酸素/窒素固溶チタン焼結材における試料中の各固溶元素の均質化のために熱処理を施した．その際，試料の酸化現象を避けるために熱処理は真空雰囲気下（100 Pa 以下）にて行い，熱処理温度は酸素の拡散が活発な β 相となる 1000℃，熱処理時間は十分な拡散を実現するために 86.4 ks にそれぞれ設定した．均質化熱処理は水平真空電気炉（FT-1200R-120: フルテック株式会社製）を用いて行った．

2.2.4 酸素/窒素固溶チタン焼結材および均質化熱処理材の熱間押出加工法

酸素/窒素固溶チタン焼結材および均質化熱処理材に対して，①相対密度 100%に近い緻密な素材を得るため，②結晶粒の微細化を図るため，③柱面配向を形成するために熱間押出加工を施した [9-14]．その際，押出加工中の試料の温度低下を軽減するため，金型はマッフル炉にて事前に加熱し，その温度を 400℃に維持した．その際，ダイス，パンチおよび金型と試料の摩擦を軽減するため，ダイスとパンチの表面および金型の内壁に潤滑油を塗布した．

焼結材および均質化熱処理材は，赤外線ゴールドイメージ炉（SSA-P610CP: アルバック株式会社製）を用いて，Ar ガス雰囲気中（Ar 流量: 1l/min）にて 2℃/s の昇温速度で目標温度まで加熱し，300 s の予備加熱を施した．その後，直ちに 2000 kN 油圧駆動式成型機（SHP-200-450: 株式会社 柴山機械製）を用いて，ラム下降速度 6 mm/s の条件にて熱間押出加工を行った．なお，いずれの場合も押出比は 36（金型内径 43 mm→ダイス穴直径 7 mm）とした．

2.2.5 酸素固溶チタン押出材の急冷熱処理手法

4 章で議論する急冷熱処理による高濃度酸素固溶チタン焼結材の高延性化機構の解明にあたって，相変態を利用して素地中の固溶酸素の分布状態を調整すべく，本研究では高温に加熱した試料を水焼入れする急冷熱処理を施した．水冷前の熱処理工程において，赤外線ゴールドイメージ炉を用いて試料を加熱するが，酸化現象を抑制するために Ar ガス雰囲気中にて 2℃/s の昇温速度で目標温度まで加熱し，所定時間の予備加熱を施した．この時の熱処理温度は Ti-O 二相平衡状態図を基に相構成の異なる 900～1100℃（50℃毎）と決定した．また，熱処理時間は 1.8 ks と 10.8 ks とした．その後，直ちに水焼入れによる急冷処理を施した．

2.2.6 酸素固溶チタン急冷材および鋳造材の α 相中酸素均質化熱処理手法

酸素固溶チタン急冷材および鋳造材においても同様に，試料中の固溶元素の均質化のため，両素材に対して水平真空電気炉（FT-101VAC: フルテック株式会社製）を用いて真空雰囲気（100 Pa 以下）にて均質化熱処理を施した．熱処理終了後の冷却過程において α 相と β 相の二相混合組織を形成する際に生じる酸素の偏析現象を避けるため，熱処理温度は α 相を維持しながら高い拡散速度を有する 800℃とし，また熱処理時間は十分な拡散を実現するために 86.4 ks とした．

2.3 試験片評価手法

2.3.1 酸素・窒素含有量分析方法

酸素および窒素の含有量の分析には，酸素・窒素・水素分析装置（EMGA-830 OK: 株式会社 堀場製作所製）を用いた．本装置では，不活性ガス融解法（He ガス雰囲気）によって各元素をチタンより抽出した後，酸素については非分散型赤外線吸収（non dispersive infrared absorption method, NDIR）法で，窒素については熱伝導度（thermal conductivity detector, TCD）法によりそれぞれ検出し，積算処理を経て各元素濃度を算出した．分析試料は，各材料から表面酸化被膜の混入を避けるために，試料内部から 1 片 30 mg 程度の小片を採取し，アルコール溶液中にて超音波洗浄を行ったサンプルを用いた．

2.3.2 組織構造解析方法

本研究で作製した試料の組織解析に関して，微細組織構造の解析には主として電子後方散乱回析（electron backscatter diffraction, EBSD）法を選択した．EBSD 法では，金属結晶に電子線を照射した際に試料の方位面と構造に応じて形成される菊池パターンと呼ばれる回折像を基に電子線照射箇所の結晶構造を解析する手法である [15]．これらの対象領域の全測定点から得られた結晶構造情報をソフト上で構築し，マッピング像を作成することで試料の結晶構造・結晶方位・結晶粒・ひずみなどの情報を得ることができる．本研究では，主として hcp-構造を有する α-Ti を扱っており，bcc 構造を有する β-Ti 相や α-Fe，また fcc 構造を有するアルミニウムや銅と比較して，α-Ti は限定されたすべり系においてのみ塑性変形する．したがって，α-Ti の力学特性を理解するにあたって，その異方性や結晶粒形状，結晶粒径の解析は重要である．また，その塑性変形機構を解析するにあたって，引張試験前後の試料内部でのひずみ分布解析は有効な手法であるといえる．しかしながら，EBSD 解析面の準備には繊細な注意が必要となり，大領域を対象とした EBSD 解析面の準備は困難である．押出材については強塑性加工による微細粒の形成が期待できるが，粗大粒の形成が予測される鋳造材

においては，十分な領域を有する EBSD 解析面の形成は困難となると考えられる．そこで，粗大粒を有するチタン材料については，広く使用されている化学エッチング法を用いた．金属材料においては，粒の方位によってその腐食速度が異なる上，結晶構造の乱れが大きくなる結晶粒界は結晶構造の欠陥の少ない結晶粒内と比較し腐食されやすい．そのため，腐食溶液を用いることで，この特性を活用して金属の組織を凹凸として表すことができる．これを光学顕微鏡により観察することで，結晶粒形状や結晶粒径に関する情報が得られる．

次に，本研究では酸素のチタンへの固溶現象の解析を主題の一つとして扱うため，固溶に伴うチタン結晶の構造変化の解析や，固溶元素の分布解析は，本研究における重要課題である．そこで，チタンの結晶構造解析に X 線回析（X-ray diffraction, XRD）法を，固溶元素の分布解析には電子プローブマイクロアナライザ（electron probe micro analyzer, EPMA）法をそれぞれ選択した．XRD 法では，結晶面の間隔と回析角度が Bragg の条件を満たすときに回析ピークが形成される．したがって，特定の回析ピークからその結晶面の間隔，ひいては結晶構造を導出することが可能である．また XRD 法によれば，得られた回析パターンを解析することで構成相を同定することができる．なお，XRD 解析に関する詳細な測定方法やデータ処理法に関しては後述する．

次に，固溶元素の分布回析に関して，電子線照射により励起した元素が発する特性 X 線の解析が一般的である．特性 X 線の解析手法としては，エネルギー分散型 X 線分析（energy dispersive X-ray spectrometry, EDS）法が知られているが，本研究で添加した酸素に代表される軽元素が発する特性 X 線は微弱である上に添加量もわずかであり，また，チタンの特性 X 線とピーク位置が近いことから EDS 装置ではこれらの解析に限界があった．そこで，本研究では微弱 X 線であっても高い分析・検出能を有する波長分散 X 線分光（wave length-dispersive X-ray spectrometry, WDS）法に基づく検出器を搭載した SEM-EPMA を使用した．EDS 法では，特性 X 線のエネルギー分布を基に構成元素を解析する．これに対して，WDS 法では特性 X 線の各波長の X 線をより分けて検出するため，時間は要するものの，そ

の構成元素を高精度に解析できる．そのため，本研究における各固溶元素分析では EPMA 法を採用した．

EBSD 解析にあたっては，加工応力残留層を除去した新生面を表面に有する試料を準備する必要がある．具体的には，#80~#1000 の耐水 SiC 研磨紙（エメリー紙）による湿式研磨の後，電解研磨法による最終処理を行うことで EBSD 用試料を準備した．電解研磨法では，研磨対象の金属を陽極として電解液中にて電極との間に直流電流を流すことで，陽極表面の金属をイオンとして溶出させ，加工ひずみの導入を伴わない新生面を得た．以下に電解研磨条件を記す．試料電流が 0.1～0.5 A となるように試料印加電圧を 20 V までの範囲で制御し，電解研磨状況に応じて 60～120 s 間の通電処理を施した．電解溶液にはチタン用電解研磨液（酢酸:過塩素酸 = 95 : 5，体積比）を用い，気泡の形成による電解研磨の阻害を防止するためにスターラーを用いて撹拌した．電解研磨終了後は，新生面の腐食を防ぐため，エタノールで速やかに洗浄し，試料用エアドライヤー（SAMPLE DRYER: 株式会社 三啓製）により乾燥した．本測定に使用した SEM-EBSD/OIM システムは高速・高感度 CCD カメラ（DigiView IV Detector，株式会社 TSL ソリューションズ製）による EBSD パターン検出機構を備えた走査型電子顕微鏡（field emission-scanning electron microscope，FE-SEM，SEM，JSM-6500F: 日本電子株式会社製）を用いてパターンデータ収集用ソフトウェア（TSL OIM Data Collection 5.31: 株式会社 TSL ソリューションズ製）およびパターンデータ解析用ソフトウェア（TSL OIM Analysis 5.31: 株式会社 TSL ソリューションズ製）により EBSD 解析を行った．

化学エッチング法については，観察対象試料を樹脂埋め（SIMPLIMENT1000: BUEHLER 製）した後，耐水 SiC 研磨紙（#80～#4000）を用いて湿式研磨を行い，更にアルミナ（Al_2O_3）研磨液（粒子径 0.05 μm）を使用してバフ研磨を施し，試料表面に鏡面仕上げを施した．その後，組織観察用試料の作製に関しては，チタン用腐食液（水:フッ化水素:硝酸 = 100 : 1 : 5）を用いて化学エッチングを施した．エッチングにより凹凸を形成した試料は，光学顕微鏡

（optical microscopy, OM）によって観察した. OM はデジタルマイクロスコープ（DSX500: オリンパス株式会社製）を使用した.

XRD 法に関しては, 観察対象試料を樹脂埋めした後, #80 の耐水 SiC 研磨紙により表面を平滑化した試料について XRD 装置（XRD-6100： 島津製作所製）を用いて回析パターンを得た. この時, 測定条件として, 管電圧 40.0 kV, 管電流を 30.0 mA とし, 相構成同定を目的とした回析パターンの取得には走査範囲（30.0°～80.0°）で走査ステップ 0.0200°, 走査速度 2.00°/min の連続スキャンモードを, チタン結晶構造解析を目的とした回析パターンの取得には走査範囲（67.0°～77.0°）で走査ステップ 0.0020°, 走査速度 0.20°/min の連続スキャンモードを採用した. X 線源には, 波長: 1.54 Å の特性 X 線を発する Cu 管球を使用した. 先に記したように, 本 X 線回析パターンより Bragg の条件式（(2.1)式）に基づきチタンの結晶構造を導出した. X 線回折面の面間隔 *d* と回折角 *θ* は X 線の波長 λ を用いて以下のように関係付けられる. なお, n は任意の正の整数である.

$$d = \frac{\mathrm{n}\lambda}{2\sin\theta} \tag{2.1}$$

さらに, 面間隔 *d* は逆格子の関係式からも算出することが可能であり, hcp 構造を有するチタンやマグネシウム等の金属に関しては次式で表わすことができる [16].

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3a^2}+\frac{l^2}{c^2}}} \tag{2.2}$$

ここで, *a*, *c* は hcp 構造の *a* 軸および *c* 軸格子定数を, *h*, *k*, *l* はミラー指数を示している. ミラー指数は格子面を区分するために用いられる数値であり, hcp 構造においては, *h*, *k*, *i*, *l* の組み合わせによって特定の結晶面を表わす. XRD 解析にて検出される回折ピークは, ピークとミラー指数が一対一で対応しており, 本研究においては, θ = 70.6°（(*h k i l*)=(1 0 -1 3)）と *θ* = 76.1°（(*h k i l*) = (1 1 -2 2)）の 2 ヵ所の α-Ti 回折ピークを用いて, (2.1)式と(2.2)式を連立して解くことで *a* 軸および *c* 軸の格子定数を算出した.

2.3.3 引張特性評価

力学特性として，酸素固溶チタン材の常温における引張強度特性を評価した．引張試験片は，Fig. 2.4 に示す通り，押出材においては平行部直径 3 mm，平行部長さ 15 mm の丸棒状引張試験片を，鋳造材においては幅 2 mm，厚さ 1 mm，平行部長さ 10 mm の平板状引張試験片をそれぞれ採取し，万能引張試験機（AUTOGRAPH AG-X 50kN: 株式会社 島津製作所製）を用いて引張特性を調査した．引張試験は，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），引張強さ（ultimate tensile strength, UTS），および破断伸び（elongation）と一様伸び（uniform elongation）を測定した．また，引張試験後の試験片の光学顕微鏡観察により破断部近傍の直径を測定し減面率を算出した．歪測定には，CCD カメラシステムによる非接触測定法 [17]を用いた．

2.3.4 チタン中における酸化チタン粒子の分解および相変態時の β 相形成のその場観察

チタン中における TiO_2 粒子分解（3 章）および酸素固溶チタン材における β 相形成（4 章）を観察するため，SEM 内加熱試験を行った．SEM 内での加熱にあたっては EBSD 用試料加熱ステージ（HSEA-1000: 株式会社 TSL ソリューションズ製）を使用した．TiO_2 粒子の分解の観察においては，保持温度を 850，930℃に設定し，適宜，二次電子像観察を行うとともに，必要に応じて EBSD 解析を行った．酸素固溶チタン焼結材における β 相形成の観察においては，加熱ステージに挿入したヒーター温度を 820℃から 25℃毎に増加して EBSD 解析を行い，チタンの α 相から β 相への変態過程の初期における β 相粒の分布を調査した．

2.3.5 塑性変形過程のその場観察

急冷熱処理により延性が向上した酸素固溶チタン焼結材の塑性変形挙動を解析するため，引張変形中の試料について EBSD 解析を行い，塑性変形導入領域の分布を調査した．その際，SEM 内で引張試験を行うにあたって，EBSD 用試料引張ステージ（TS-1500: 株式会社

TSL ソリューションズ製）を使用した．引張速度は 2.3.3 に示した引張特性解析と同様に 5.0×10^{-4} /s とした．また，引張試験片は 2.3.3 に示した板状試験片（Fig. 2.4 (b)）を使用した．引張試験過程にて，適宜（引張試験前，stroke 600，850，1150，1450，1750 μm，破断後），引張試験を中断し，EBSD 解析を行った．

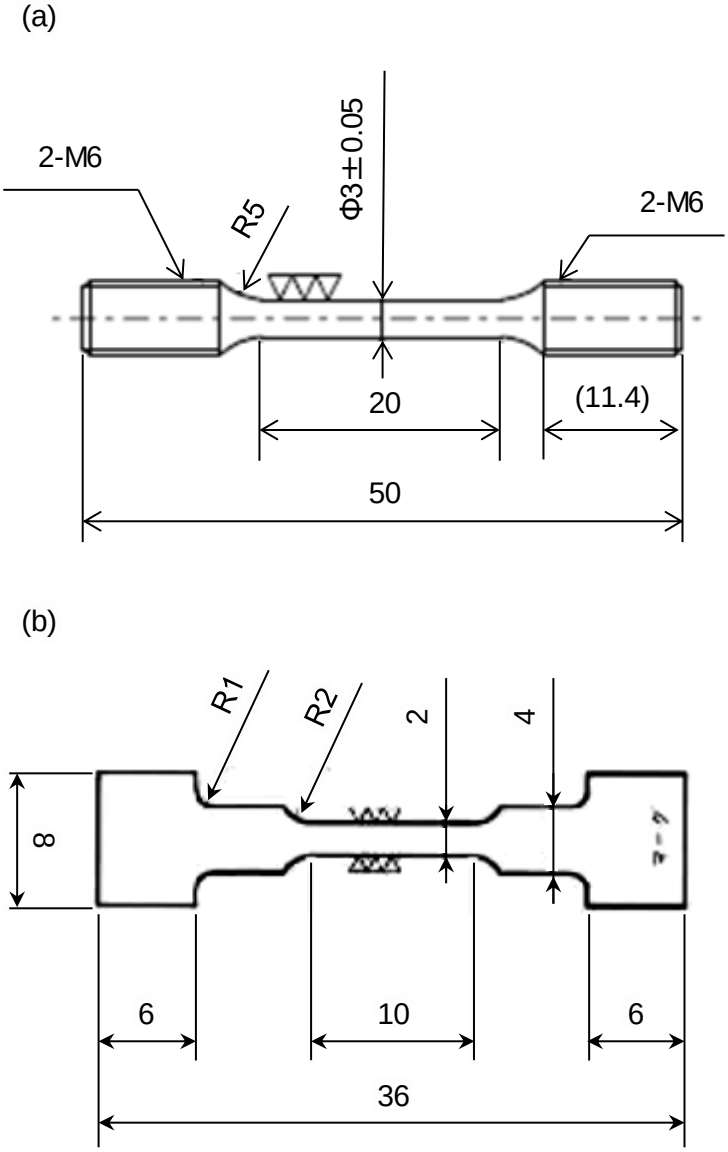


Fig. 2.4 Geometries of tensile test specimen for (a) extruded rods and (b) cast materials used in this study (in mm).

2.4 第一原理計算による結晶構造最適化手法

本研究では，酸素が固溶したチタンの結晶の構造と自由エネルギーを理論的に調査するため，第一原理計算に基づく計算実験を行った．第一原理計算は，初期原子配置と原子番号を初期入力パラメータとして，Schrödinger 方程式に基づいて電子状態を算出し，原子配置を最適化することで任意の系の内部エネルギーや電子状態を計算する方法である [18, 19]．第一原理計算には，VASP コード（Vienna ab initio simulation package）を使用した [18-22]．第一原理計算にあたって，数値計算の精度を決定する基底関数である平面波に対するエネルギーカットオフ，逆空間メッシュ数，高速フーリエ変換（fast Fourier transformation, FFT）メッシュ数を決定する必要がある．以下にこれらの条件を示す．先ず，エネルギーカットオフは，本研究ではチタンと酸素を扱っているため，酸素に応じて 700 eV と決定した．次に，逆空間メッシュ数と FFT メッシュ数については，計算する格子サイズに依存する値である．本研究では，チタン原子 2 個からなる単位格子を a 軸方向に 3 倍，c 軸方向に 2 倍して作成した 36 個のチタン原子からなる結晶構造を主として，これに酸素原子 1 個が侵入固溶（四面体位置，八面体位置）および置換固溶した構造を対象に計算を行った．第一原理計算では，逆格子空間において計算しており，逆空間メッシュ数により格子点の数を決定するが，今回は 5x5x5 と設定した．一方で，FFT メッシュ数は 3 次元空間における格子点の数であり，80x80x80 と決定した．

参考文献

1) F. Geng, M. Niinomi and M. Nakai, “Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content,” vol. 528, pp. 5435–5445, 2011.

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,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 563, pp. 95–100, 2013.

3) D. Kang, K. Lee, E. Kwon and T. Tsuchiyama, “Variation of work hardening rate by oxygen contents in pure titanium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 632, pp. 120–126, 2015.

4) Y. Yamabe, J. Umeda, H. Imai and K. Kondoh, “Tribological property of α-pure titanium strengthened by nitrogen solid-solution,” *Mater. Trans.*, vol. 59, no. 1, pp. 61–65, 2018.

5) Japanese Standards Association, “Titanium and titanium alloys - Sheets, plates and strips, JIS H 4600,” Non-Ferrous Metals & Metallurgy 2012.

6) ASTM international, “Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets, ASTM B 348-9,” Designation 2009.

7) S. Li, B. Sun, H. Imai, T. Mimoto and K. Kondoh, “Powder metallurgy titanium metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes and graphite,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 48, pp. 57–66, 2013.

8) F. Zhang, S. Liu, P. Zhao, T. Liu and J. Sun, “Titanium/nanodiamond nanocomposites: Effect of nanodiamond on microstructure and mechanical properties of titanium,” *Mater. Des.*, vol. 131, pp. 144–155, 2017.

9) M. C. Brandes, M. Baughman, M. J. Mills and J. C. Williams, “The effect of oxygen and stress state on the yield behavior of commercially pure titanium,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 551, pp. 13–18, 2012.

10) H. Conrad, “Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 123–403, 1981.

11) S. Feng, W. Liu, J. Zhao, G. Wu, H. Zhang and W. Ding, “Effect of extrusion ratio on microstructure and resulting mechanical properties of Mg alloys with LPSO phase,” *Miner. Met. Mater. Ser.*, vol. 692, pp. 9–16, 2017.

12) G. Huang Y. Han, X. Guo, D. Qiu, L. Wang, W. Lu and D. Zhang, “Effects of extrusion

ratio on microstructural evolution and mechanical behavior of in situ synthesized Ti-6Al-4V composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 688, pp. 155–163, 2017.

13) X. Wang, H. F. Sun and W. Bin Fang, "Effect of extrusion ratio on coating extrusion of Pb-GF composite wire by numerical simulation and experimental investigation," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 19, pp. 453–457, 2009.

14) Y. Chen, Q. Wang, J. Peng, C. Zhai and W. Ding, "Effects of extrusion ratio on the microstructure and mechanical properties of AZ31 Mg alloy," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 182, pp. 281–285, 2007.

15) D. Stojakovic, "Electron backscatter diffraction in materials characterization," *Process. Apl. Ceram.*, vol. 6, pp. 1–13, 2012.

16) M. Kato, "X-ray Diffraction Analysis," Uchida Rokakuho, Tokyo, 1990.

17) N. Shimura, Y. Matsumoto and T. Yamamoto, "CCD カメラによる非接触計測技術の物性測定への応用," *TOSOH Res. Technol. Rev.*, vol. 54, pp. 101–105, 2010.

18) X. Zhang, H. Deng, S. Xiao, X. Li and W. Hu, "Atomistic simulations of solid solution strengthening in Ni-based superalloy," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 68, pp. 132–137, 2013.

19) L. Liang and O. B. M. Hardouin Duparc, "First-principles study of four mechanical twins and their deformation along the c-axis in pure α-titanium and in titanium in presence of oxygen and hydrogen," *Acta Mater.*, vol. 110, pp. 258–267, 2016.

20) S. K. Nayak, C. J. Hung, V. Sharma, S. P. Alpay, A. M. Dongare, W. J. Brindley and R. J. Hebert, "Insight into point defects and impurities in titanium from first principles," *Comput. Mater.*, vol. 11, pp. 1–10, 2018.

21) P. Kwasniak, M. Muzyk, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, "Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti-First principles calculations," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 590, pp. 74–79, 2014.

22) P. Kwasniak, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, "Solid solution strengthening of hexagonal titanium alloys: Restoring forces and stacking faults calculated from first principles," *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 304–314, 2016.

第 3 章 酸素固溶チタン材の作製とその強度特性に関する基礎検討

3.1 緒言

1 章にて示したように，近年，希少金属に替わる新たなチタン（Ti）合金の材料設計指針として，資源的に普遍に存在し，安定供給が可能で安価なユビキタス元素の活用[1)]が注目を集めている．その例として，炭素（C）とチタンの反応による TiC のチタン素地中への分散強化[2-8)]，シリコン（Si）添加による結晶粒微細化強化[9-12)]，チタン母相への酸素（O）や窒素（N）の侵入固溶強化[13-28)]などが挙げられる．なかでも，酸素や窒素添加による固溶強化チタン材では，優れた延性を維持しながらその高強度化が可能であることが報告されている．例えば，TiO_2 粒子を酸素供給源とした酸素固溶強化チタン材では，0.2% YS : 703 MPa および UTS : 863 MPa と優れた高強度化を達成しつつも，その破断伸びに関しては TiO_2 粒子無添加の純チタン材に近い破断伸び: 25.1%を発現すると報告されている[15)]．しかしながら，TiO_2 は高い安定性を有しており，固溶原子を含む金属結晶構造の自由エネルギーの算出が困難なこともあって，その分解・固溶反応をエネルギー的に説明した例はない．また，これらのユビキタス元素を活用したチタン合金における分散強化や結晶粒微細化強化に関する定量的な強化量予測に関して，分散強化材についてはオロワン機構[29-31)]，結晶粒微細化強化材については Hall-Petch 経験式[32-34)]などの適用によって実験結果と解析値との定量的な一致が確認されている．一方，酸素や窒素による固溶強化に関して，一般に，金属の固溶強化については，数多くの理論が提案されてきた．例えば，Cottrell[35)]に代表される固着力理論や Fleischer[36)]や Friedel[37)]による点障害理論では，固溶元素と転位の相互作用についてモデルを立てることにより予測式を導出した．しかしながら，これらのモデルでは，固溶元素間の相互作用を想定していないため，固溶元素を多量に添加した材料では予測式と実強化量に大きな乖離が生じ

る．そこで，これらの問題点を解決した統計的点障害理論が Motto や Nabarro ら [38]，Labusch [39]により提唱された．このように多くの固溶現象に基づく強化モデルが生み出されているものの，酸素固溶強化チタン材について，既存の理論を適用してその力学特性を定量的に見積り，それらの結果と実験値との対比および考察を通じて，高い精度での両者の一致を示した研究例は見られない．これは，hcp 結晶構造を有する α-Ti では，侵入固溶原子によって c 軸方向に偏重した異方的なひずみ場が形成されるためである [14]．これまでに紹介した理論では，鉄鋼材料や銅，アルミニウムのような，固溶原子によって等方的なひずみ場が形成される fcc 構造や bcc 構造といった立方晶を基に考案されたこともあって予測式やそこで必要となる定数の導出の過程で等方的なひずみ場が形成されているとの仮定のもとに式を簡略化していることが多く，そのため，α-Ti に対してこれらの理論を単純に適用することは困難である．

そこで，本章では，酸素固溶チタン粉末押出材における急冷による酸素濃度低下延性相の形成と延性向上，cast 材における酸素偏析の解消による延性回復と配向性制御・結晶粒微細化による延性向上に先立って，酸素固溶チタン材の作製とその強度特性評価に関する基礎検討を行う．まず，酸素固溶チタン材への酸素供給に関して，本研究では TiO_2 粒子添加法を採用した．先述のように，これまでに，実験的に固相焼結過程での TiO_2 の分解反応を示した例 [15-17]はあるが，反応前後の構造の自由エネルギーの比較を通じて本反応をエネルギー的に考察した例はない．これは，反応前後の構造の自由エネルギーを比較するにあたって，既存の手法では O 原子として固溶状態で α-Ti 結晶内に存在する際の自由エネルギーの算出が困難であったためである．これに関して，電子状態理論に基づくコンピュータ・シミュレーションを活用することで，任意の固溶構造の自由エネルギーの計算が可能となる [40-44]．なかでも，第一原理計算においては，シュレディンガー方程式を用いて量子力学的に原子間に働く力を計算し，これを最小化してエネルギー的に一番安定な原子配列を見つけることで，各理論構造を基に構造を緩和し最適構造とその時の自由エネルギーを得ることが可能である．そ

こで，本研究では，第一原理計算を用いた各固溶構造の最適化計算によって，O 原子の固溶に伴う構造変化と，それぞれの構造のエネルギーを求めた．これをもとに固相焼結過程でのチタン中における TiO_2 の分解反応を反応前後の構造の自由エネルギーを評価するとともに，これらの計算により得られた構造を実験結果と比較し，評価の妥当性を検証する．一方で，酸素による固溶強化量の予測に関して，既存の理論が酸素固溶チタン材に適用できない要因は，先述の通り，固溶原子が引き起こす異方的なひずみ場のために予測式導出の前提条件が成立しないことにある．統計的点障害理論の 1 つである Labusch model [39]においては，その適用に際して必要となる材料因子（固溶原子と転位間の相互作用力）の導出に関しては上記の前提条件を必要とするものの，予測式の導出においては，そのひずみ場の異方性・等方性は問題とならない．したがって，材料定数の導出さえできれば，酸素固溶チタン材に対しても Labusch model が適用可能であると考えられる．そこで，この材料因子を実験的に導出し，それに関わるデータベースを用いてチタンにおける侵入固溶強化量の予測を試みる．

3.2 TiO_2 の Ti 中における焼結分解に関する実験的立証と計算実験を通じた理論的検討

本研究では，酸素固溶チタン材の作製のため，TiO_2 を活用した酸素の供給を行った．これまでに TiO_2 はチタン中で加熱することで分解することが明らかにされている [15-17]．これらの報告において，TiO_2 の分解反応は全て実験的に示されているが，本分解反応は，酸素固溶チタン材の結晶構造の自由エネルギーを考慮することができないために，反応前後の自由エネルギーの差（生成自由エネルギー）を用いて説明することは困難である．そこで，本節では，TiO_2 の分解反応を実験的に示すとともに，第一原理計算を用いて各構造について結晶構造の最適化計算による最安定構造の算出を行い，酸素固溶に伴う構造変化を実験値と比較し，各構造の自由エネルギーを基に上記の分解反応を検証する．

3.2.1 TiO_2 の分解に関する実験的検討

まず，Ti 粉末と TiO_2 粒子の反応を実験的に示す．Ti-30 mass% TiO_2 混合粉末を作製し，これに対して真空雰囲気で温度 800℃にて焼結処理を施した．Ti-30 mass%TiO_2 混合粉末の焼結時間 1.8 ks 時点での TiO_2 粒子と Ti 粉末の接触界面の観察結果を Fig. 3.1 に示す．二次電子像右上部に複数存在する数 μm の異形状粒子が TiO_2 粒子であり，左下部に存在するフラットな面が直径が 20 μm を超える Ti 粉末の一部である．TiO_2 粒子と Ti 粉末の界面に着目すると，両粉末は一部でその境界が消失し，一体化していることを観察した．これは，Ti 粉末と TiO_2 粒子の間で反応が進行していることを示唆している．そこで，本状態からさらに焼結を進行させた試料について，TiO_2 の存在形態を調査するために，純 Ti 粉末，TiO_2 粒子および Ti-30 mass% TiO_2 混合粉末と，これに対して 800℃で 3.6 ks の焼結を施した試料の XRD 解析結果を Fig. 3.2 に示す．TiO_2 粒子および Ti-30 mass% TiO_2 混合粉末では 27，36，42，54，57°付近にて TiO_2 に相当する回析ピークが確認されたが，800℃-3.6 ks の焼結処理を施した Ti-30 mass% TiO_2 では，いずれのピークも著しく低下しており，特に，27，42，54，57°付近の TiO_2 のピーク [45]は検出されなかった．これは，Fig. 3.1 で示した反応が十分に進行した結果であると考えられる．この反応について，Elingham 線図におけるギブスの自由エネルギー[46]を基に考えると，TiO_2 の熱分解反応は本温度では起こりえない．しかしながら，α-Ti 中における酸素の固溶限は 34 at.%と大きいため [47-49]，TiO_2 が含有する O 原子の Ti 中への固溶・拡散を駆動力とした TiO_2 の分解反応が考えられる．チタン中に酸素のような侵入型固溶原子が存在した場合，格子定数が c 軸方向に増加することが報告されている [15]．Fig. 3.2 においても(101)を示す 40°のピークが TiO_2 のピークの消失に伴って低角側へシフトしている様子が確認できる．本試料におけるピークシフトは，酸素のチタン中への固溶によるものと考えられる [50]．そこで，Ti-0, 1 and 2 mass% TiO_2 混合粉末に対して 1100℃で 3.6 ks の加圧真空焼結処理を施すことで Ti 粉末と TiO_2 粒子を十分に反応させ，これにおける TiO_2

および O 原子の存在形態を調査した．Fig. 3.3 に Ti-0, 1 and 2 mass% TiO_2 焼結体の XRD 解析パターンと Bragg の式 [51]を用いてこれらの結果から算出した結晶格子定数を示す．なお，これらの焼結体は温度 1100℃で 1.8 ks の加圧真空熱処理を施すことにより作製した．まず，酸素の固溶現象を実験的に確認するため，Ti の X 線回析ピークシフトを Bragg の式に

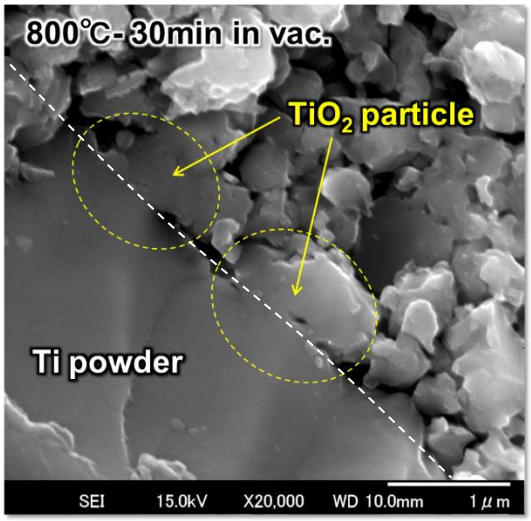


Fig. 3.1 SEM observation on the grain boundary between Ti powder and TiO_2 particles sintered at 800℃ for 1.8 ks.

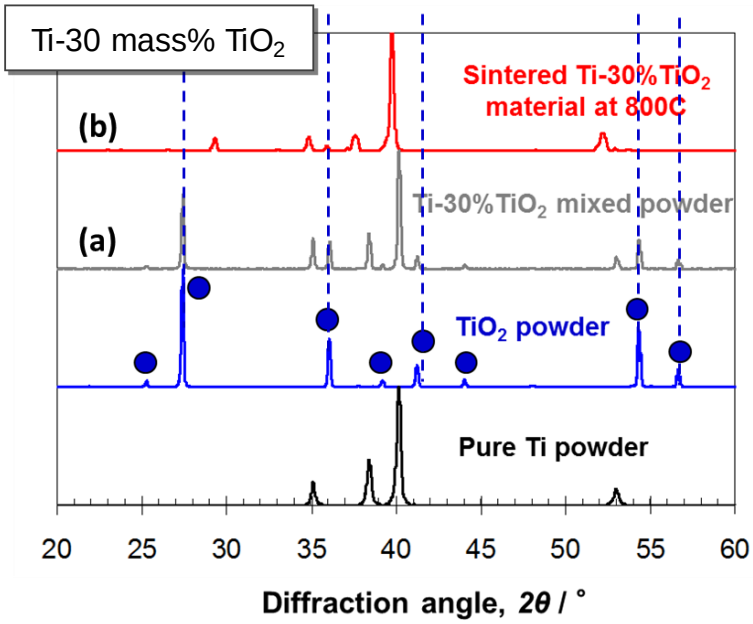


Fig. 3.2 XRD analysis on pure Ti powder, TiO_2 powder, Ti-30 mass% TiO_2 mixture powder and Ti-30 mass% TiO_2 materials sintered at 800℃ for 3.6 ks.

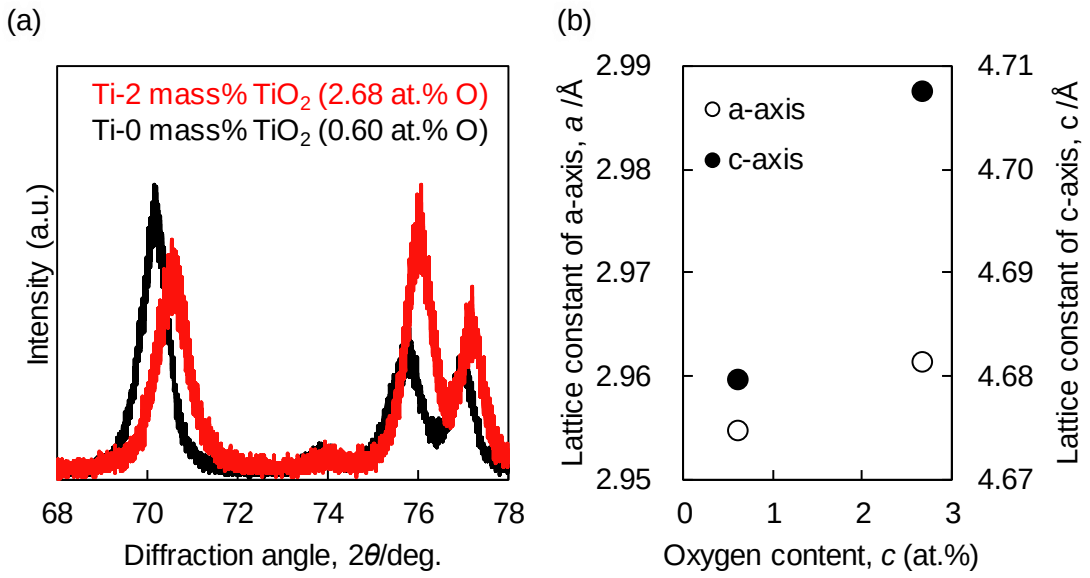


Fig. 3.3 (a) XRD analysis on Ti-0 and 2 mass% TiO_2 sintered materials and (b) lattice constant changes in a-axis and c-axis.

基づいて解析した．先述の通り，チタンに酸素や窒素などの原子が侵入固溶するとα-Ti の結晶は c 軸方向に伸長し，Ti の解析ピークは低角側へシフトすることが知られている [50]．TiO_2 添加チタン材では無添加材に比べて 70.6°の(103)，74.2°の(200)，76.2°の（112），77.4°の（201）いずれのピークも低角側へシフトしていることを確認した．これを基に Ti の格子定数を算出した結果（Fig. 3.3 (b)），a 軸方向には 2.955 Å から 2.961 Å と 0.006 Å の伸長であった．これに対して，c 軸方向には 4.680 Å から 4.707 Å と 0.028 Å と a 軸方向への伸長量と比較して大きな値となった．これは酸素のチタンへの固溶に伴う結晶格子の伸長現象と一致している．したがって，TiO_2 をチタンとともに加熱することにより，TiO_2 中の O 原子はチタン中へ固溶・拡散すると考えられる．

次に，TiO_2 の存在形態および酸素の固溶分布状態を明らかにする．Ti-2 mass% TiO_2 焼結体の EPMA 解析結果を Fig. 3.4 に示す．本実験で使用した Ti 粉末および TiO_2 粒子のメジアン径は，それぞれ，21.9 μm，3.6 μm であった．本焼結体は幅 30～100 μm，長さ 300μm 以上の扁平粒により構成されていた．酸素は粒内において多く検出されており（Fig. 3.4 (c)），粒界において酸素濃度は低下していた．したがって，TiO_2 由来の O 原子はチタン中に固溶し，

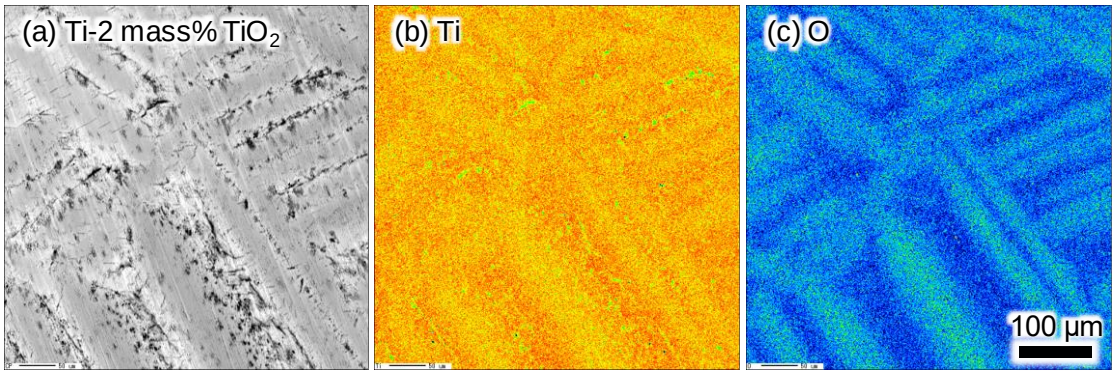


Fig. 3.4 EPMA analysis result of oxygen and titanium on Ti-2 mass% TiO_2 sintered material: (a) shows COMPO image and (b) and (c) show distribution of Ti and O at corresponding area.

焼結中（1100℃, Full-β 相）に十分に均一となっていたと考えられる. しかしながら, Ti-O 平衡状態図によれば, 本組成の酸素固溶チタン材は冷却中に β 単相から α 相と β 相の二相混合組織を経て α 単相となる [47-49]. 本酸素偏析の形成過程の模式図を Fig. 3.5 に示す. β 単相(a)では酸素は均一に固溶しているが, 二相混合組織(b)では, α 相粒は β 相粒の結晶粒界および結晶粒内に扁平状に形成され, β 相は α 相粒の結晶粒界に残存する [52]. その際, O 原子は β 相粒から α 相粒へと移動し, α 相粒における酸素濃度が増加する. 温度の低下により α 相粒は拡大し(c), 酸素濃度の低下した粒界 β 相粒が全て α 相へと変態して α 単相となっても(d), 温度低下に伴う拡散速度の低下により均一に拡散せず, 旧 β 相粒にあたる粒界近傍において酸素濃度の低下した組織を形成したものと考えられる. 一方で, 旧粉末粒界に存在していた TiO_2 粒子は焼結体においては観察できなかった. また, 旧 β 相粒径は視野（500 μm x 500 μm）以上で α 相粒径も Ti 粒径（21.9 μm）を大きく超えていた. TiO_2 粒子が残存していれば, その Zener drag（ピニング）効果 [53-56]により, チタンの結晶粒径が旧粉末粒径を超えて成長することは困難である. しかしながら, 本焼結体においては, 扁平粒は旧粉末粒径を大きく超えて粒成長しているため, TiO_2 粒子は完全に分解されたと判断できる. これらの結果により, TiO_2 粒子をチタン中で加熱することによって TiO_2 中の O 原子がチタン中へと拡散・固溶し, TiO_2 は分解することが実験的に示された.

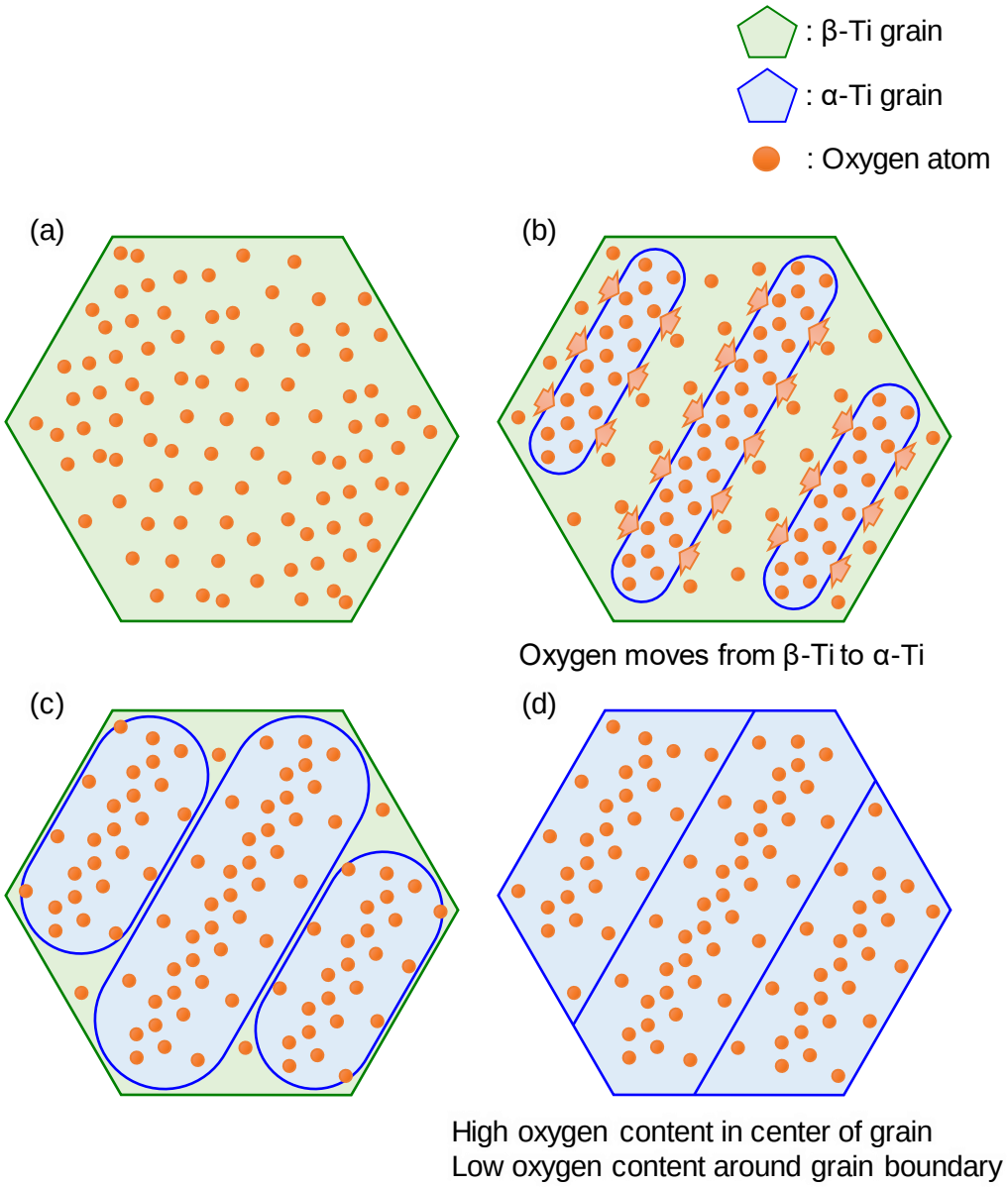


Fig. 3.5 Schematic illustration of oxygen concentration formation mechanism during transformation from β-Ti to α-Ti.

次に，酸化チタンの分解反応を直接解析すべく，SEM 内試料加熱ステージを用いたその場観察を実施した．分解反応を確認するためには，粗大粒酸化チタン粒子が必要であるが，粗大粒 TiO_2 粒子の入手は困難であることから，本実験では 50 μm を超える結晶粒径を有する TiO 粒子を用いた．ここで，TiO と TiO_2 のエネルギー差を比較するため，それぞれの分子から O 1 mol を取り出す際に必要となるエネルギーを比較する．TiO_2 1 mol から O 1 mol を

とりだして TiO となる際に必要なエネルギーを計算した結果，その値は 651.3 kJ であった．一方で，TiO 1 mol から O 1 mol を取り出して Ti となる際に必要なエネルギーは 791.8 kJ であった [57]．したがって，構造としては TiO_2 の方が安定ではあるものの，これらの構造から O 1 mol を取り出すことを考えると，TiO の方が安定であり，その分解は難しいことがわかる．また，TiO_2 の分解反応を考えると，TiO を経由して Ti となっていると考えられるため，TiO の分解は TiO_2 の分解と同様に考えることができるといえる．本実験では，試料温度が(a)850 および(b)930℃となるように制御し，その反応過程を追った．各時間での TiO 粒子の反応挙動を Fig. 3.6 に示す．観察は保持時間(-1) 0.0，(-2) 0.6，(-3) 1.8，(-4) 3.6，(-5) 7.2，(-6) 10.8 ks（熱処理温度:850℃），12.6 ks（熱処理温度:930℃）で行った．観察画像の中央に位置する黒色の粒子が TiO である．今回，分解挙動を観察した TiO 粒子は熱処理温度:850℃では長径 145 μm，短径 113 μm，熱処理温度:930℃では，長径 140 μm，短径 70 μm であった．熱処理温度 850℃では，保持時間(-3) 1.8 ks では，TiO 粒子の表面 11 μm 程度の厚さに反応層が形成され，(-4) 3.6 ks では 14 μm，(-5) 7.2 ks では 23 μm と成長し，保持時間(-6) 12.6 ks では 32 μm となった．一方で，熱処理温度 930℃では，保持時間(-2) 0.6 ks では，TiO 粒子の表面 10 μm 程度の厚さに反応層が形成され，(-3) 1.8 ks では 14 μm，(-4) 3.6 ks では 20 μm，(-5) 7.2 ks では 28 μm と成長し，保持時間(-6) 12.6 ks で TiO 粒子は完全に分解された．これをもとに反応層の成長速度を算出したところ，850℃では 0.28 $\mu m/s^{0.5}$，930℃では 0.33 $\mu m/s^{0.5}$ となった．熱処理温度が 850℃から 930℃に上昇したことで，各熱処理時間における反応層厚さ，つまり，反応層の成長速度は増加していた．ここで，850℃にて 10.8 ks の熱処理を終えた試料の TiO 粒子周辺のチタンおよび酸素の元素マッピング分析結果を Fig. 3.7 に示す．TiO 粒子において酸素は顕著に確認され，また，TiO 粒子から離れるに従って酸素検出量は低下していた．一方で，TiO 粒子においてチタンの検出量はチタン母相と比較して著しく低下しており，チタン母相においても TiO 粒子周辺では減少していた．次に，Fig. 3.6 (a-6) 850℃ for 10.8 ks，(b-3) 930℃ for 3.6 ks において，TiO 粒子近傍にて，EBSD 解析

を用いた組織構造解析をおこなった. IPF map と phase map を Fig. 3.8 に示す. (b) Phase map によると, 旧 TiO 粒子領域の中央には TiO（緑）が残存しており, その周囲 20 μm の反応層では TiO は分解し, Ti（赤）となっていることが確認できる. 次に, その(c) IPF map を確認すると, TiO 反応層は数 μm の極めて微細な α 相 Ti 粒により構成されていることがわかった. これに関して, TEM を用いた微細チタン粒と TiO 粒子界面のナノ構造解析を行った. その結果, 微細チタン粒領域では α-Ti の回析パターンが確認できる（Fig. 3.9 (b-1, 2)）. しかしながら, 微細チタン粒領域の一部においては α-Ti の回析パターンの他に γ-Ti_3O_5 の回析パターンが確認された（Fig. 3.9 (b-2)）. これについて, 暗視野像を観察した結果, γ-Ti_3O_5 は, Ti 微細粒領域の一部と TiO 領域の一部にて存在していることが明らかになった. したがって, この微細 α 相 Ti 粒の形成は, ①TiO から Ti への構造変化に伴う体積減少が誘発したひずみと, ②TiO から供給され続ける多量の O 原子による Solute drag 効果 [58-60], ③γ-Ti_3O_5 粒子分散 Zener drag 効果に起因するものと考えられる. 以上の結果より, TiO 粒子は Ti 中で加熱することにより Ti と O へと分解し, 70 μm を超える粗大粒であっても, 930℃, 12.6 ks の加熱で十分に分解することがわかった. これは, 先述の TiO_2 と TiO の自由エネルギーに関する考察の通り, TiO_2 であっても同様であると考えられる.

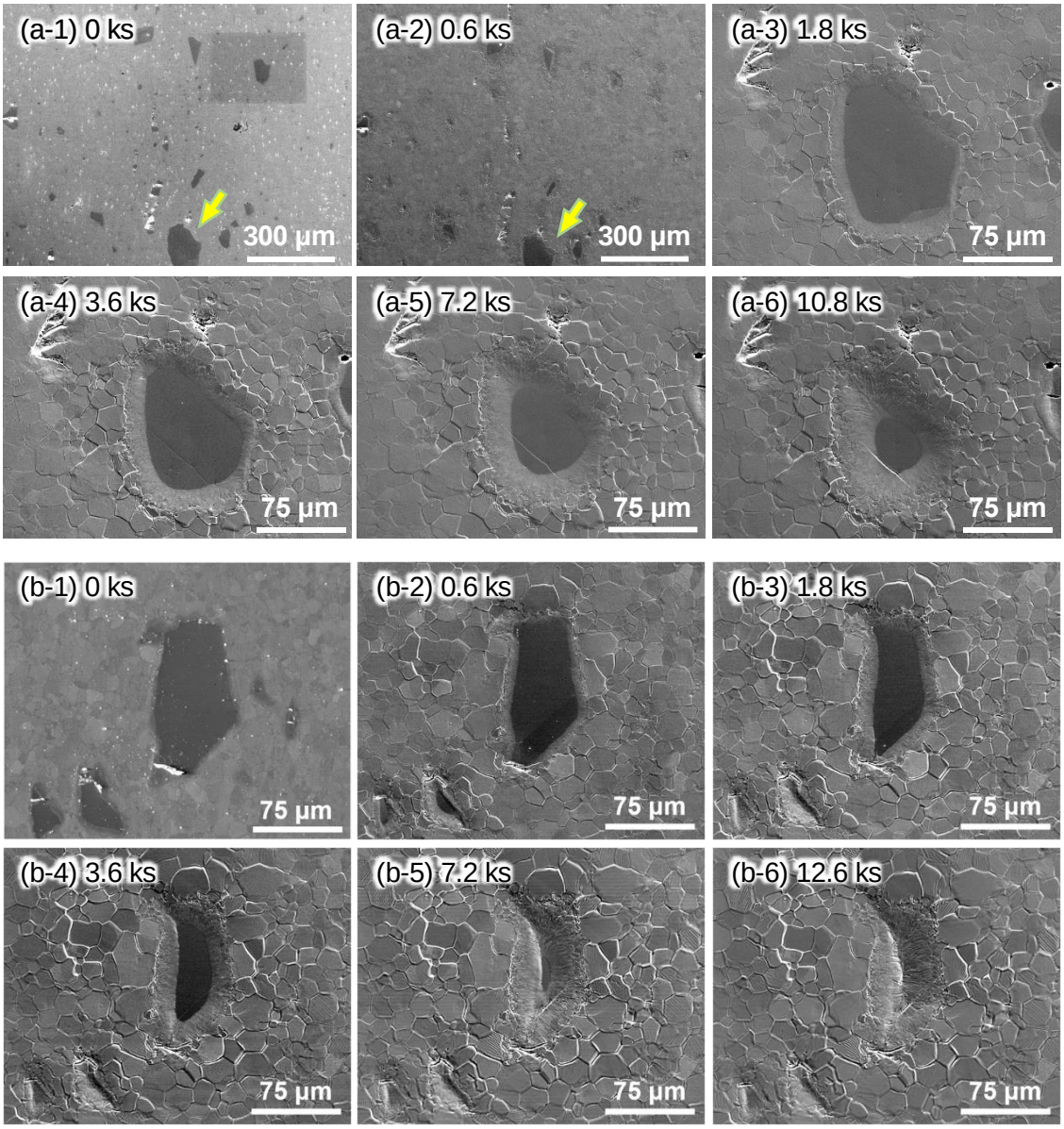


Fig. 3.6 in-situ SEM observation on TiO decomposition heated at (a) 850 and (b) 930℃: holding time of (-1) 0 ks, (-2) 0.6 ks, (-3) 1.8 ks, (-4) 3.6 ks, (-5) 7.2 ks, (-6) 10.8 ks for (a) 850℃ and 12.6 ks for (b) 930℃.

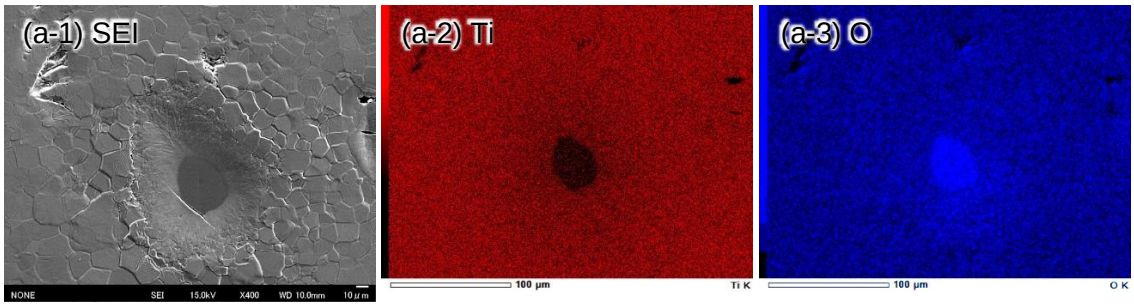


Fig. 3.7 SEM-EDS analysis on TiO decomposition heated at 850℃ for 10.8 ks: (a) shows EDS mapping of Ti (-2) and (-3) at corresponding area (-1) around TiO particle.

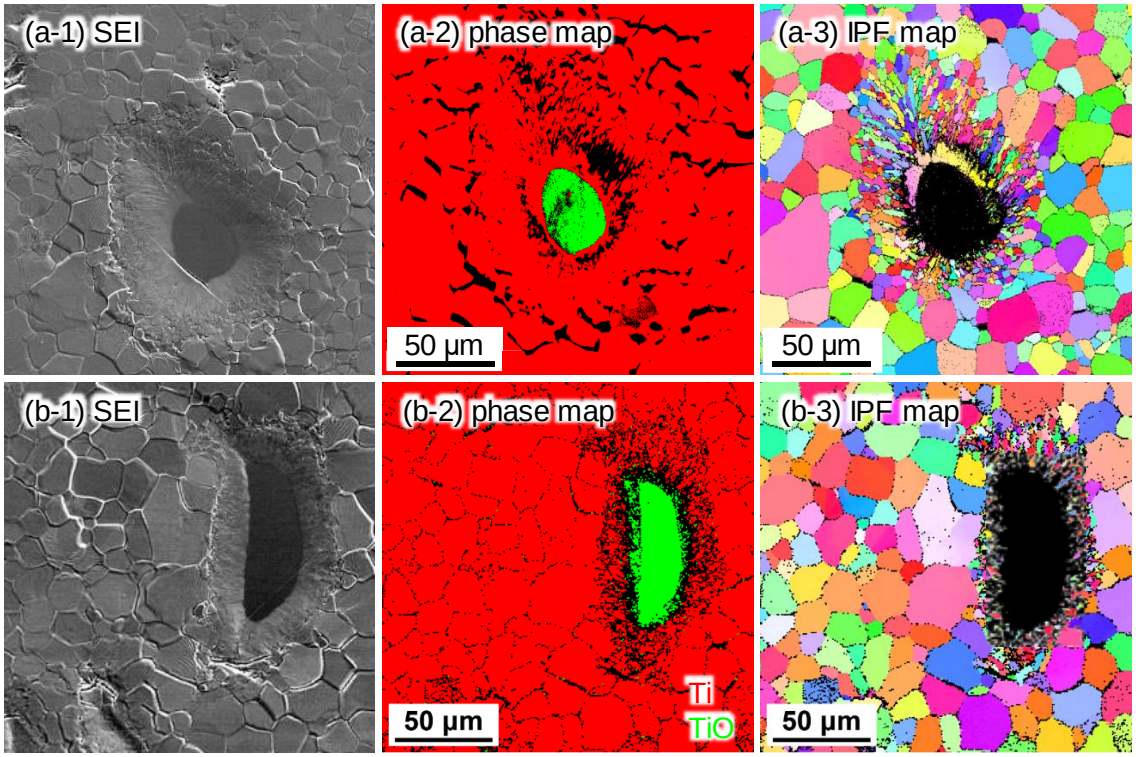


Fig. 3.8 in-situ SEM-EBSD observation on TiO decomposition heated at 850℃ for 10.8 ks (a) and 930℃ for 3.6 ks (b): (-1) shows SEM image and (-2) and (-3) shows phase map and IPF map around TiO particles.

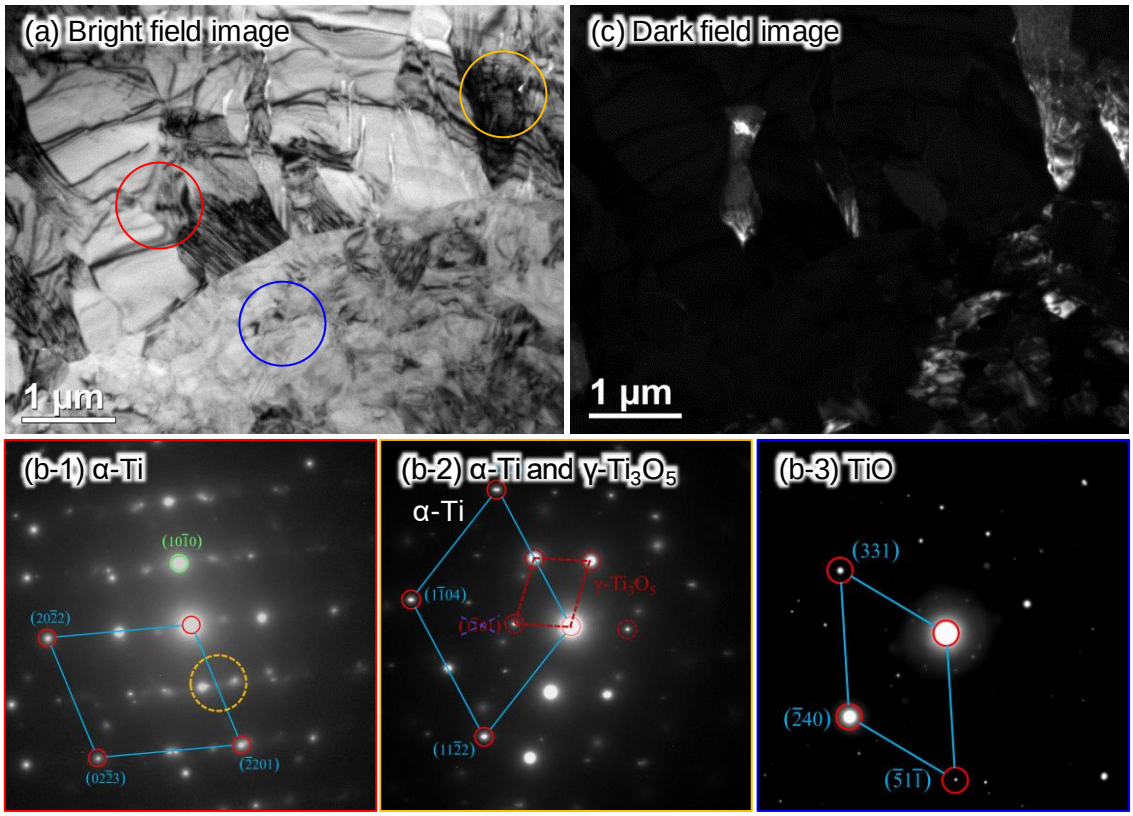


Fig. 3.9 TEM observation on interface between TiO particle and Ti matrix. (a) shows bright field image, (b) shows diffraction patterns on each circles and (c) shows dark field image on TiO.

3.2.2 第一原理計算を用いた TiO_2 の分解反応に関する生成自由エネルギーに基づく考察

実験的に確認された酸素の Ti 中への拡散・固溶を駆動力とした TiO_2 の分解反応について第一原理計算を用いて各構造の自由エネルギーの比較を通して考察する．Ti の基本格子を a 軸方向に 3 構造，c 軸方向に 2 構造並べて作製した Ti 原子 36 個からなる hcp 構造のスーパーセルを基本とし，これに，O 原子 1 つを四面体位置および八面体位置に侵入固溶させた構造と置換固溶させた構造，ルチル型 TiO_2 および O_2 について計算を行い，固溶に伴う構造変化と各構造の自由エネルギーを算出して，それぞれの構造について実験結果と比較した．Fig. 3.10 に示す各構造の α-Ti のスーパーセルの自由エネルギーについて，純 Ti と TiO_2 の自由エネルギーを基準とした値を Fig. 3.11 に示す．TiO_2 が分解し，O 原子が α-Ti の(b)八面体位置へ侵入固溶する反応における生成自由エネルギーは，O 1 原子あたり-1.031 eV で

あり，本構造は反応前と比べてより安定である．これより，TiO_2 1 mol あたりのエネルギー差を計算するとその値は-199 kJ であり，反応の進行のために十分なエネルギー差を有していると考える．一方で，α-Ti における(c)四面体位置への O 原子の侵入固溶構造の生成エネルギーは-0.004 eV となり反応前と比べてわずかに低下しているものの，その値は反応前と同程度であった．同様に，本エネルギー差を TiO_2 1 mol あたりで換算すると，-0.8 kJ であった．一方で，(d)置換固溶構造の生成エネルギーは O 1 原子あたり 4.767 eV と反応前と比べて極めて不安定となっていた．これらの 3 構造の酸素固溶チタンの中では八面体位置への侵入固溶構造が最も安定であり，これは TiO_2 の状態で存在するよりも十分に安定であることを示唆している．よって，各構造の自由エネルギーをもとに考えると TiO_2 は Ti 中で加熱することで分解し，O 原子は八面体位置へ侵入型固溶原子として存在すると考えられる．

次に，実験結果における酸素固溶チタン材の構造を計算結果と比較・検証するため，実験

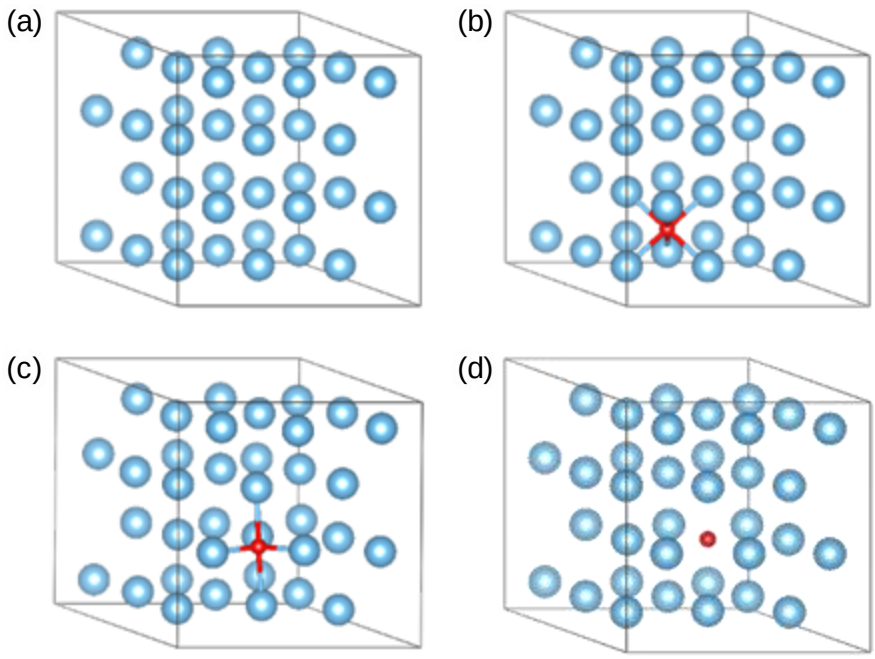


Fig. 3.10 Schematic images of large cell used in this study: (a) shows pure Ti, (b) shows Ti with O interstitial solid solution in octahedral site, (c) shows Ti with O interstitial solid solution in tetrahedral site and (d) shows Ti with O substitutional solid solution.

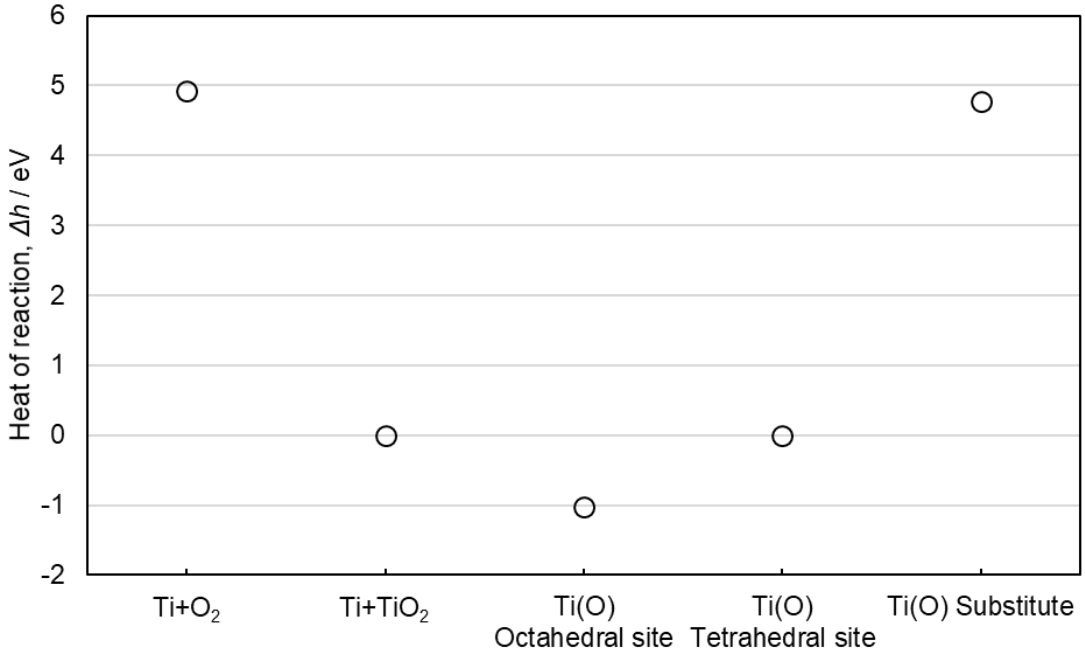


Fig. 3.11 Heat of reaction from $Ti+TiO_2$ to each structures: $Ti+O_2$, $Ti+TiO_2$ and Ti with oxygen solid solution in octahedral site, tetrahedral site and substitutional site.

的に得られた酸素固溶チタン材における結晶格子定数と各固溶構造における結晶格子定数を比較した．それぞれの構造の格子定数とその変化量を Table 3.1 に示す．まず，計算値について，エネルギー的に最も安定とわかった(b)八面体位置に O 原子が侵入固溶した構造では，a，c 軸方向にそれぞれ 0.0022，0.0222 Å と c 軸方向に大きく伸長し，その値は a 軸方向への伸長量と比べて 10 倍となった．次に，(c)四面体位置に O が侵入固溶した構造では，a，c 軸方向への伸長量はそれぞれ，0.0448，-0.0622 Å と，a 軸方向には大きく伸長する．これに対して，c 軸方向には a 軸方向の変化量よりも大きく縮小していた．また，(d)置換固溶構造では，a，c 軸方向にそれぞれ-0.0182，-0.0239 Å と，両方向に大きく縮小していた．一方で，実験値においては，a，c 軸方向に 0.006，0.027 Å と，a 軸方向に比して c 軸方向に約 5 倍という大きな伸長を示している．これは，八面体位置に酸素が固溶した構造の計算結果と一致している．本傾向は Table 3.1 を基に作成した各固溶構造における a 軸，c 軸方向への変化割合を表した結果（Fig. 3.12）においても明らかであり，八面体位置へ O 原子を固溶させた構造における計算結果においてのみ，実験により得られた結果と一致する傾向を示して

いる. したがって, O 原子が固溶した実構造は, 計算により最安定と判断した八面体位置に O 原子を侵入固溶させた場合と同一構造を有しているとわかった.

本節では, TiO_2 の分解反応を実験的に示すとともに, 第一原理計算を用いて各構造について最適化計算を行い, これにより得られた各構造の自由エネルギーを基に生成自由エネ

Table 3.1 The lattice constant and lattice constant change in a-axis and c-axis of Ti structure with O solid solution.

	a [Å]	c [Å]	da [Å]	dc [Å]
(a) Pure Ti	2.9384	4.6387	-	-
(b) Ti-2.78 at.% O (Octahedral site)	2.9406	4.6609	0.0022	0.0222
(c) Ti-2.78 at.% O (Tetrahedral site)	2.9832	4.5765	0.0448	-0.0622
(d) Ti-2.86 at.% O (Substitute)	2.9202	4.6148	-0.0182	-0.0239
Ti-0.60 at.% O (Experimental value)	2.955	4.680	-	-
Ti-2.76 at.% O (Experimental value)	2.961	4.707	0.006	0.027

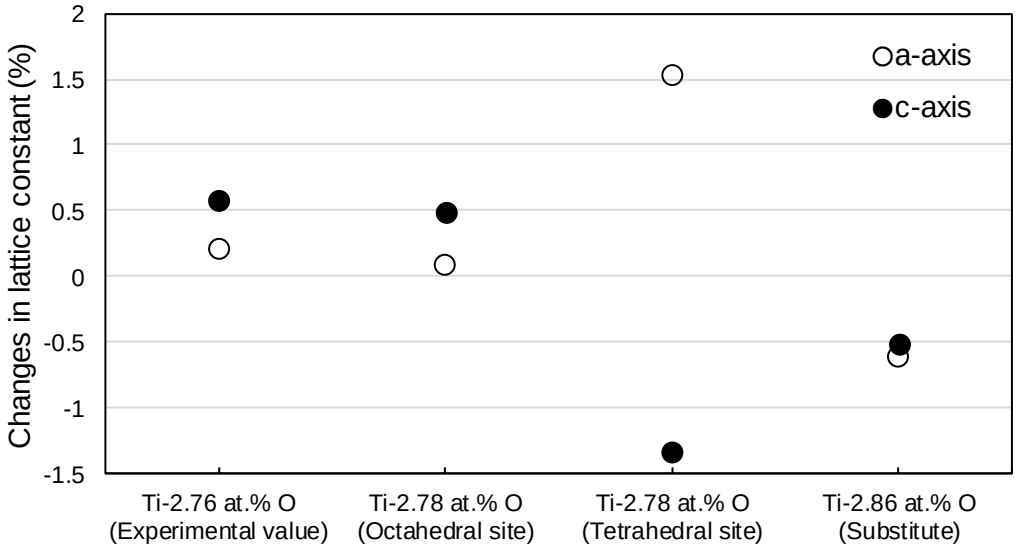


Fig. 3.12 Changes in lattice constant in a-axis and c-axis of each Ti structure with o solid solution.

ルギーを比較することで本分解反応について検討を行った. TiO_2 をチタンとともに加熱することにより TiO_2 は分解され, O 原子は α-Ti 中に固溶することが実験的に示された. この O 原子の α-Ti 中への固溶に伴って α-Ti の格子は変化し, c 軸方向に大きく伸長していた. 一方で, 第一原理計算により, 侵入固溶構造 2 種(四面体位置, 八面体位置), 置換固溶構造の 3 構造についてエネルギーを算出した結果, α-Ti と TiO_2 の混合状態で存在するよりも侵入固溶構造で存在したほうがエネルギー的に安定で, 特に八面体位置へ O 原子が侵入固溶した構造では TiO_2 1 mol あたり 199 kJ 安定となることがわかった. 本構造では, 酸素の固溶に伴って α-Ti の格子は c 軸方向に大きく伸長しており, 各構造の中で八面体位置へ O 原子が侵入固溶した構造においてのみ, 実験値と一致する傾向が得られた. したがって, TiO_2 を α-Ti とともに加熱することにより TiO_2 は分解し, O 原子は α-Ti 中の八面体位置に侵入固溶する. また, 本構造は, 反応前と比べて十分に安定であると言える.

3.3 チタンにおける侵入固溶強化量の理論的予測

本研究では酸素による固溶強化を目的にチタン材に酸素を添加しているが, その固溶強化量に関して高い精度で予測できる手法は未だ確立されていない. 前述の通り酸素固溶により α-Ti 格子に導入されるひずみ場が異方的であるため, 等方的なひずみの導入を前提に提案された数多くの固溶強化量予測モデルの適用は困難といえる. 一方で, Labusch model では, この前提のもとに固溶強化量予測式に必要な材料定数を導出しているものの, 強化量予測式においては, 固溶原子により導入されるひずみが等方的であるか否かは問題とならない. そこで, 本項では, 実験的に算出した固溶強化量を用いて, Labusch model の適用に必要な定数を導出し, これを基に同モデルを用いた α-Ti における酸素固溶による強化量の定量予測を試みた.

3.3.1 侵入型固溶強化に関するデータベース作成に資する侵入型固溶チタン材の組織と強度解析

Ti における酸素を始めとする侵入型固溶元素による固溶強化量の実験的算出のため，酸素固溶チタン材を作製した．これらの試料に関して，酸素固溶強化の影響について調査するため，各サンプルの酸素含有量と酸素と同様に侵入型固溶によりその強度に大きな影響を及ぼす窒素の含有量を測定した．出発原料である純 Ti 粉末の酸素含有量(0.62 at.%)を基準とし，TiO_2 粒子の添加量をもとに算出した酸素含有量の理論値とともに各試料の分析結果を Table. 3.2 に示す．各試料はその作製条件によって Ti1000-O（加圧真空焼結 1000℃ for 1.8 ks，押出加工 1000℃），Ti1100HT-O（加圧真空焼結 1100℃ for 1.8 ks，真空熱処理 1000℃ for 86.4 ks，押出加工 1000℃）と記載した．Ti1000-O および Ti-1100HT-O の窒素含有量はいずれの試料においても 0.07 at.%であり，TiO_2 の添加量および試料作製条件による差異は認められなかった．以上より，試料の作製過程における窒素成分の混入は無視できるほど小さいと判断できる．一方，試料に含まれる酸素量の計測値は TiO_2 粒子の添加量に比例して増加していた．また，これらの計測値は，TiO_2 粒子の添加量から算出した値とよい一致が得られた．したがって，Ti1000-O および Ti1100HT-O における，試料の作製過程

Table 3.2 Oxygen and nitrogen contents of raw pure Ti powder and PM Ti-O materials in this study, and calculated oxygen content from TiO_2 addition of each material.

	Oxygen content (at.%)	Nitrogen content (at.%)	Calculated oxygen content (at.%)
Pure Ti powder	0.62	0.07	0.62 (Base)
Ti1000-0.65O	0.65	0.07	0.62 (Base)
Ti1000-1.35O	1.35	0.07	1.21
Ti1000-1.76O	1.76	0.07	1.80
Ti1000-2.34O	2.34	0.07	2.38
Ti1100HT-0.60O	0.60	0.07	0.62 (Base)
Ti1100HT-1.68O	1.68	0.07	1.80
Ti1100HT-2.76O	2.76	0.07	2.96

での酸素成分の混入は無視できるほど小さく，TiO_2 粒子の添加量によりチタン素材中の酸素含有量の制御が可能であることが示された．Ti1000-O では，TiO_2 添加量を 0.0 ~ 1.5 mass%まで 0.5 mass%ずつ，Ti1100HT-O では TiO_2 添加量を 0.0，1.0，2.0 mass%に設定した．その結果，酸素含有量は，Ti1000-O では，0.65 ~ 2.34 at.%まで約 0.6 at.%ずつ，Ti1100HT-O では，0.60 ~ 2.76 at.% まで約 1.2 at.%ずつ増加していた．特に，2.0 mass% の TiO_2 粒子を添加した試料における O 量は 2.76 at.%（Ti1100HT-2.76O）となった．これは JIS1 種純チタン（0.45 at.% O）や JIS4 種純チタン（1.19 at.% O）に規定されている含有量の上限値を遥かに超える値であることがわかる．

次に，添加した TiO_2 粒子について，その存在状態を明らかにすべく，X 線回折による構造解析を行った．Ti1100HT-O の XRD 解析結果を Fig. 3.13 に示す．先述の通り，O 原子の侵入固溶に伴い hcp-Ti 結晶格子は c 軸方向に伸長する．本結果においても，c 軸方向の伸長の影響を受けない 74.04°の柱面(200)では顕著なピークシフトは確認できなかったが，錐面や底面に近い 70.66°の(103)や 76.22°の(112)のピークでは，c 軸方向への格子拡張の影響を強く受けた結果，低角度側への大きなシフトが確認できた．そこで，このピークシフトをもとに a 軸および c 軸の格子定数を算出した．Ti1000-O および Ti1100HT-O の格子定数を Fig. 3.14 に示す．Ti1000-O および Ti1100HT-O の両試料において，酸素含有量の増加に伴う底面に沿った(a) a 軸方向の格子定数の増加量は，Ti1100HT-O において最大で 2.955 Å から 2.961 Å へ 0. 006 Å と，その増加量はわずかで，顕著な変化は確認できなかった．一方で，(b) c 軸方向では，Ti1000-O にて 4.689 Å から 4.698 Å（0. 009 Å）および Ti1100HT-O にて 4.680 Å から 4.695 Å（0.015 Å）とそれぞれ増加しており，a 軸方向と比較してその伸長量は増大していることを確認した．これらの結果より出発原料である TiO_2 粒子は素地を構成する Ti 粉末によって還元分解して O 原子は解離し，上述したようにその O 原子が α-Ti 結晶内の八面体位置（Fig. 3.10 (b)）に固溶することで結晶格子は c 軸方向に拡張したといえる．前節でも示した通り，Ti1000-O および Ti1100HT-O よりも不活性な条件である 800℃で 3.6 ks の

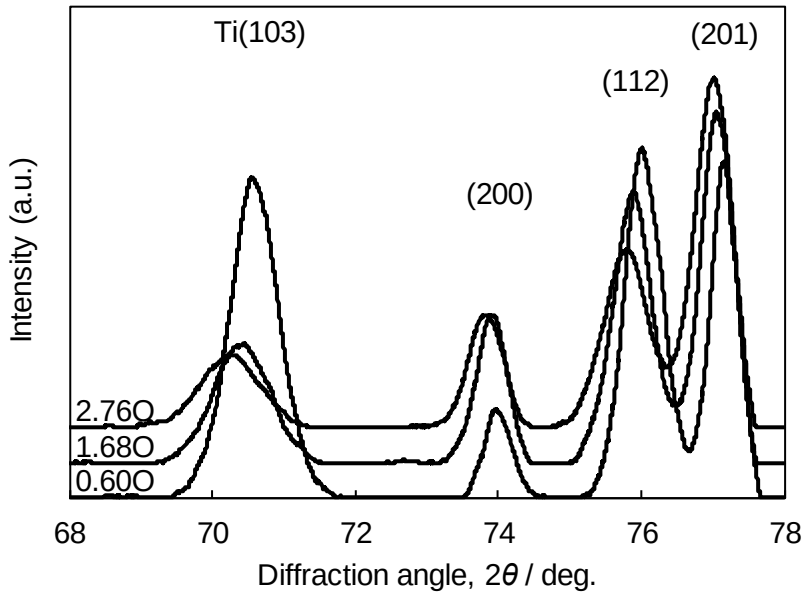


Fig. 3.13 XRD profiles of Ti1100HT-O materials with different oxygen contents.

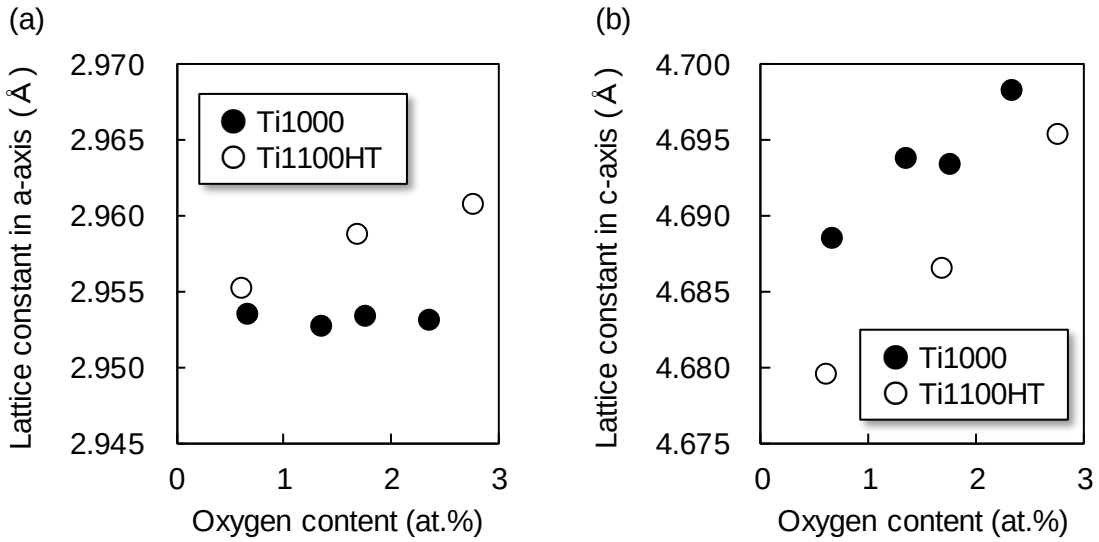


Fig. 3.14 Dependence of lattice parameters in (a) a-axis and (b) c-axis on oxygen content of Ti1000-O and Ti1100HT-O materials.

加圧真空熱処理を施した場合であっても TiO_2 は完全に分解された（Fig. 3.1, 3.2）. したがって, 本節で扱った Ti1000-O および Ti1100HT-O において, 前節および既往研究に比べて十分に高い温度で長時間の熱処理を施しており, 添加した TiO_2 粒子は完全に分解し, O 原子が α-Ti 結晶内に固溶した結果, α-Ti の結晶格子は c 軸方向に伸長したと考えられる.

次に，強度解析に必要となる α-Ti 結晶粒の形状とその配向性を調査するため，EBSD 解析を行った．Fig. 3.15 に Ti1100HT-O の IPF map を示す．いずれの試料においても針状組織および板状組織の形成は見られず，等軸 α 相粒により構成されていた．動的再結晶による効果の他，押出後の冷却速度を測定した結果，その値は約 6 ℃/s と十分に遅い速度[61-63]であったため，β 相から α 相へと相変態した際に α'相の形成を伴うことなく，等軸粒が形成されたと考えられる．また，いずれの材料においても酸素含有量に関係なく押出方向に柱面(10-10)配向を有する典型的な押出組織が形成されていることを確認した．これらについて各試料の結晶粒径および Schmid factor を Table 3.3 に示す．Ti1000-O の全ての試料は Ti1100HT-O 材に比べて微細な結晶を有している．その要因として Ti1100HT-O 材では β 単相領域にて焼結および真空熱処理を施したため，結晶粒成長が顕著に進行したことが考えられる．また，いずれにおいても酸素の固溶に伴って結晶粒径は減少し，Ti1000-O 材では平均結晶粒径が 11.6 μm から 8.2 μm に，Ti1100HT-O 材においては，その傾向がより顕著であり 26.1 μm から 11.3 μm まで低下した．いずれの試料においても，少量の酸素固溶によって α-Ti 結晶の微細化は顕著に進行するものの，酸素含有量が約 1 at.%を超えると，結晶粒径はほぼ一定

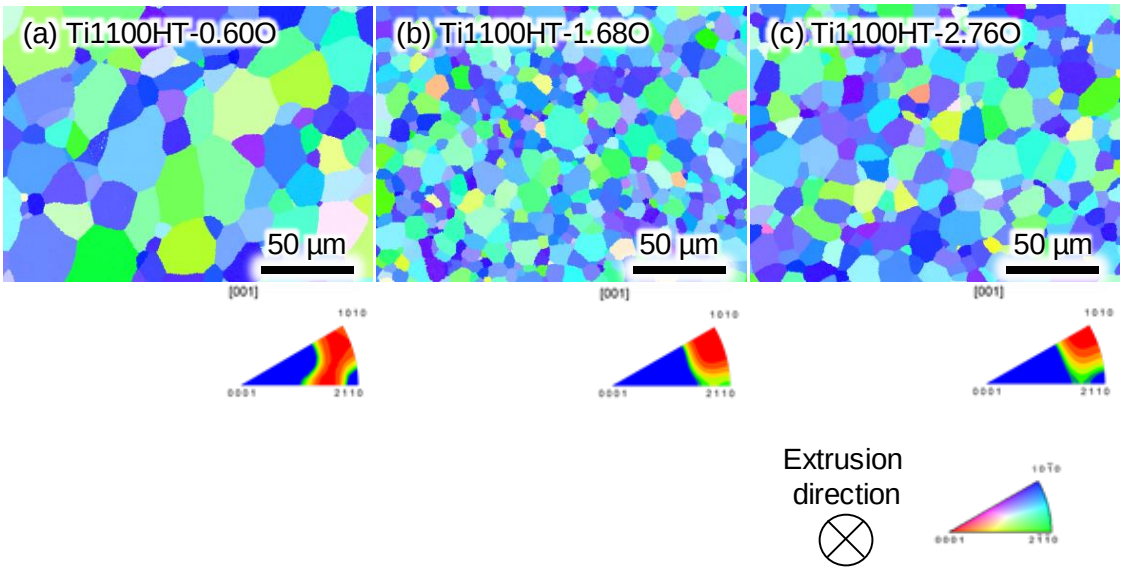


Fig. 3.15 IPF maps of Ti1100HT-O materials with (a) 0.60 at.%, (b) 1.68 at.% and (c) 2.76 at.% oxygen.

Table 3.3 Mean grain size and Schmid factor measurements of Ti1000-O and Ti1100HT-O materials.

	Grain size (μm)	Schmid factor
Ti1000-0.65O	11.6	0.455
Ti1000-1.35O	9.3	0.454
Ti1000-1.76O	8.2	0.443
Ti1000-2.34O	8.7	0.459
Ti1100HT-0.60O	26.1	0.436
Ti1100HT-1.68O	11.3	0.455
Ti1100HT-2.76O	13.6	0.447

となった．酸素固溶チタン材においては，固溶した酸素が結晶粒界に濃化して粒成長を抑制する Solute drag 効果[58-60]が作用することで α-Ti の結晶粒径は低下するが，約 1 at.%を超えるとほぼ全ての粒界に酸素が十分に存在するため，結晶粒径は一定となったと考える．一方，Schmid factor について，Ti1000-O 材は 0.443～0.459，Ti1100HT-O 材では 0.436～0.455 と両者に顕著な差は見られず，酸素固溶現象が Schmid factor に及ぼす影響は明確には確認できなかった．Schmid factor は結晶構造と加工履歴の影響を強く受ける[64-66]が，Fig. 3.14 (b)に示したように，酸素固溶により格子定数は c 軸方向に 4.680 Å から 4.695 Å へと変化しているものの，その拡張割合はわずか 0.3%と小さいことから，今回の試料において Schmid factor の差は確認できなかったと考えられる．また，残留ひずみについて，塑性ひずみの導入された試料においては，結晶粒内に方位差が生ずるために，粒内に複数の色や色の濃淡が形成されることが報告されている[67-69]．しかしながら，本試料においては，いずれの酸素添加量においてもそのような傾向は確認されず，粒内は単一色であったため，押出中に導入された加工ひずみは動的再結晶組織を形成する際のエネルギーとして消費されたと考えられる．したがって，Ti1000-O 材および Ti1100HT-O 材における強化機構は，主として結晶粒微細化強化と添加酸素による固溶強化の 2 種類であると言える．

これまでに，Ti1000-O および Ti1100HT-O の組織解析により，これらの試料における強化因子は結晶粒微細化強化と添加酸素による固溶強化の 2 種類であることを明らかにした．本

項では，これらの材料における強度解析を通じて酸素による固溶強化量を算出し，これを基に Labusch model の適用に必要となる定数を導出する．まず，Ti1000-O 材および Ti1100HT-O 材の応力-ひずみ曲線および引張特性を Fig. 3.16, 3.17 に示す．また，これらの数値を Table 3.4 にまとめた．酸素固溶量の増加に伴って 0.2%YS および UTS は増加することを確認した．TiO_2 粒子を添加していない Ti1100HT-0.60O において 0.2%YS は 445 MPa，UTS は 602 MPa であったが，Ti1100HT-1.68O では，それぞれ 765 MPa，903 MPa となり，Ti1100HT-2.76O では，それぞれ 1007 MPa，1094 MPa と著しい増加を示した．一方，破断伸び値に関して，酸素含有量が 2.34 at.%までの範囲では 25%を超える高い伸びを示したが，酸素量 2.76 at.%では 7.5%まで低下した．次に，Ti1100HT-O 材における 0.2%YS の強化因子に係る定量分析結果を Fig. 3.18 に示す．前述の通り，TiO_2 粒子は全て分解しており，また，EBSD 解析において顕著な残留ひずみは確認できなかったことから，TiO_2 粒子による分散強化や熱間押出による加工硬化が本材料の力学特性に及ぼす影響は考慮しないこととした．

そこで，本材料における主たる強化機構は結晶粒微細化による強化と酸素による固溶強化の 2 点と考えて，0.2%YS の増加量から結晶粒微細化による影響を除去することで固溶強化量を算出する．先ず，結晶粒微細化について，TiO_2 粒子を添加しない Ti1100HT-0.60O を基準とし，これに対して結晶粒微細化による強化量を Hall-Petch の経験式を用いて算出した．その際，ホールペッチ係数は純 Ti と同じ 15.7 $MPa/mm^{1/2}$ を採用した．その値を各試料の 0.2%YS から減算し，酸素による固溶強化量を導出した．その結果，Ti1100HT-0.60O に対する結晶粒微細化による強化量は Ti1100HT-1.68O および Ti1100HT-2.76O において，それぞれ 50 MPa，37 MPa となり，酸素固溶強化量として，269 MPa，525 MPa を得た．

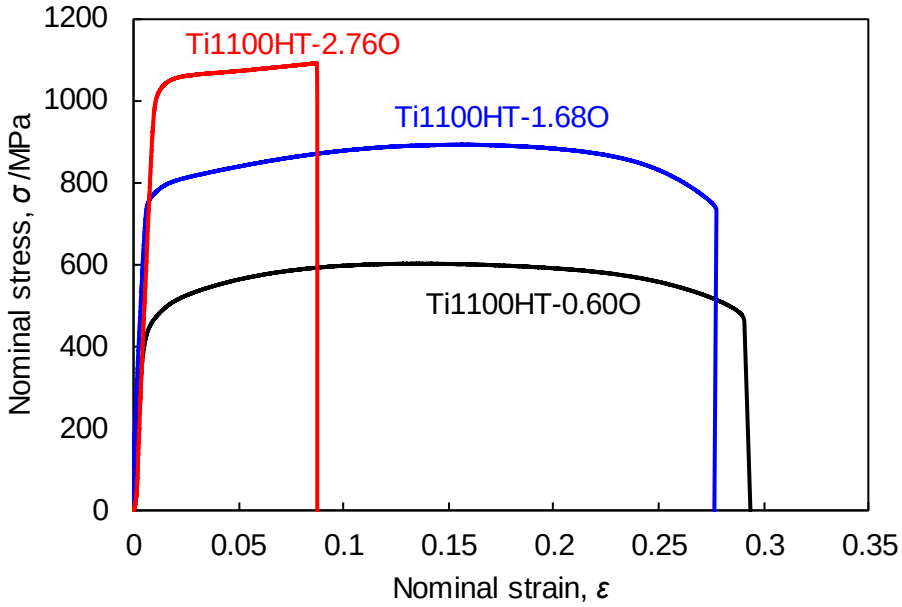


Fig. 3.16 Stress-strain curves of Ti1100HT-O materials.

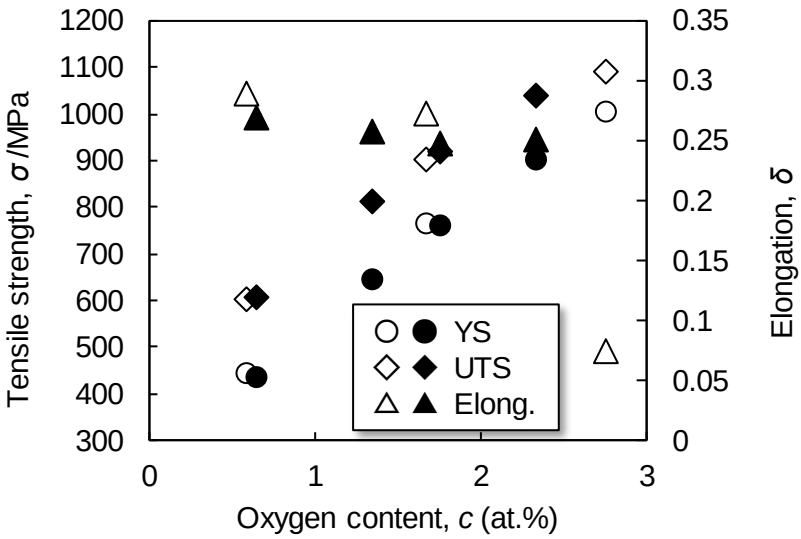


Fig. 3.17 Tensile properties dependence on oxygen content of Ti1000-O (closed) and Ti1100HT-O materials (opened).

Table 3.4 Tensile properties of Ti1000-O and Ti1100HT-O materials.

	Yield stress [MPa]	UTS [MPa]	Elongation [%]
Ti1000-0.65O	438	609	26.9
Ti1000-1.35O	647	815	25.9
Ti1000-1.76O	764	920	24.8
Ti1000-2.34O	902	1040	25.1
Ti1100HT-0.60O	445	602	28.9
Ti1100HT-1.68O	765	903	27.3
Ti1100HT-2.76O	1007	1094	7.5

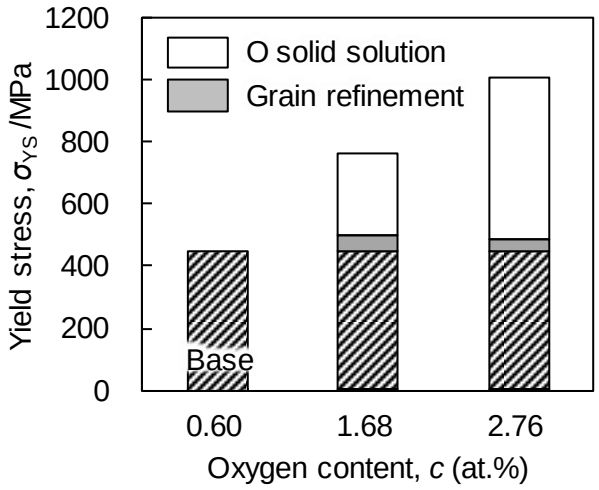


Fig. 3.18 Strengthening factors contribution to yield stress of Ti1100HT-O materials.

3.3.2 チタンにおける侵入型固溶強化予測への Labusch model の適用

本研究で作製した異なる酸素固溶量を有するチタン焼結材において，酸素による固溶強化量を古典強化理論に基づいて考えるため，Labusch の理論 [39]を用いて固溶原子と転位の相互作用から固溶強化量の導出を試みる．上記の理論において，侵入固溶原子と転位の弾性相互作用エネルギーE は，転位と侵入固溶原子の距離が侵入固溶原子の半径に比べて十分に小さいとすれば，転位の作る応力場 σ_{ij} は侵入固溶原子内で一定とみなせることから固

溶原子の体積Δを用いて

$$E = -\Delta\sigma_{ij}\varepsilon_{ij} \tag{3.1}$$

と記述できる. ここで, 侵入固溶原子が等方的なひずみを与えるとすると $\varepsilon_{ij} = \varepsilon\,\delta_{ij}$ となり, δ_{ij} はクロネッカーのデルタ [70, 71]であるから $\delta_{11}=\delta_{22}=\delta_{33}=1$, 他の要素は 0 である. よって, (3.1)式は

$$E = -\Delta\ (\sigma_{11}\varepsilon_{11} + \sigma_{22}\varepsilon_{22} + \sigma_{33}\varepsilon_{33}) \ = \ -\Delta\ (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})\varepsilon \tag{3.2}$$

となり, 刃状転位について展開すると, 横弾性定数 G, バーガースベクトルの大きさ b, 侵入固溶原子の刃状転位からの相対座標x, yを用いて,

$$E = -\Delta Gb\frac{(1+\nu)}{\pi(1-\nu)}\frac{y}{(x^2+y^2)} \tag{3.3}$$

と表すことができる.

次に, これをxについて偏微分すると, 侵入固溶原子の刃状転位の間に働く相互作用力 F を得ることができ, 次式として表される.

$$F = \frac{\partial E}{\partial x} = \Delta Gb\frac{(1+\nu)}{\pi(1-\nu)}\frac{2xy}{(x^2+y^2)^2} \tag{3.4}$$

ここで, Labusch モデルを適用すると, 侵入固溶原子の刃状転位の間に働く相互作用力 F の最大値 F_mを用いて, 0.2%YS の強化量$\Delta\sigma_{YS}$は以下の式で表記できる.

$$\Delta\sigma_{YS} = \frac{\tau}{S_F} = \frac{c^{2/3}}{S_F}\left(\frac{{F_m}^4 w}{4Gb^9}\right)^{1/3} \tag{3.5}$$

ここでは, 侵入固溶原子の原子比率を c, Schmid factor をS_F, 刃状転位と侵入固溶原子の相互作用を及ぼす範囲を示すパラメータを w とする. しかしながら, 前述の通り, O 原子や N 原子などの侵入固溶により hcp-Ti の結晶格子は c 軸方向には拡張されるが, a 軸方向にはほとんど変化がない. そのため, 侵入型固溶原子が等方的なひずみを与える($\varepsilon_{ij} = \varepsilon\,\delta_{ij}$)という仮定は成り立たず, 上記(3.2)～(3.4)式の変形ができないため, 強化量の理論的導出は困難となる. しかしながら, (3.5)式に着目すると, 変数部は固溶原子の量に係る c を含む$c^{2/3}/S_F$であり, 定数部は$({F_m}^4 w/4Gb^9)^{1/3}$ である. このF_m値を設定できれば, (3.5)式を用いて酸素に

よる固溶強化量を算出することが可能となる.

そこで，F_m値を実験的に導出することを考える．先ず，0.2%YS 増加量$\Delta\sigma_{YS}$と変数部$c^{2/3}/S_F$の相関を Fig. 3.19 に示す．なお，各製法で作製した試料について，酸素量 0 at.%において増加量$\Delta\sigma_{YS}$が 0 となるように y 切片を決定した．その結果，試料の作製方法に関わらず，増加量は変数部$c^{2/3}/S_F$に比例して増加していた．その際の相関係数の 2 乗（R^2 値）は 0.991 となったことから，統計学的にも両者は強い相関を有しており，上記の理論式(3.5)の傾向と一致することがわかった．そこで，定数部$(F_m{}^4 w/4Gb^9)^{1/3}$を算出した結果，4.17×10^3となり，この値に基づいてF_m値を算出したところ，6.22×10^{-10}が得られた.

一方で，窒素も酸素と同様にチタン材への侵入型固溶強化元素として検討されており，α-Ti 結晶内に固溶した際に格子定数は a 軸方向には変化せず，c 軸方向に増大することが報告されている [27]．そこで，TiN 粒子を窒素供給源として採用し，作製方法の異なる 2 種の窒素固溶チタン材，Ti1000-N（加圧真空焼結 1000℃ for 1.8 ks，押出加工 1000℃），Ti1000HT-N（加圧真空焼結 1000℃ for 1.8 ks，真空熱処理 1000℃ for 86.4 ks，押出加工

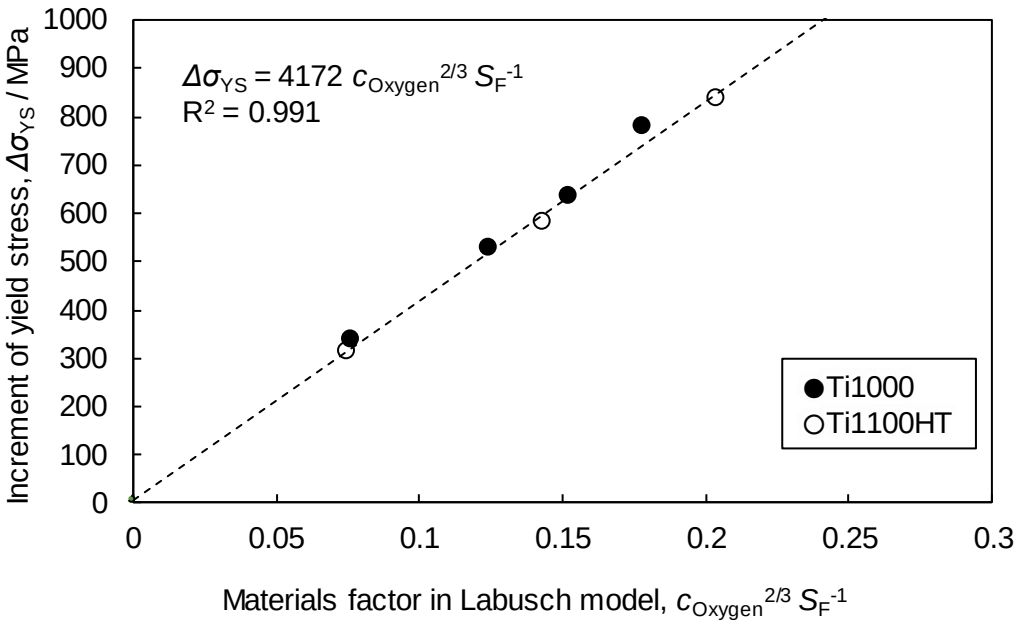


Fig. 3.19 Relationship between increment of yield stress by oxygen solid solution strengthening effects and material's factor in Labusch model.

1000℃）を作製した．これらの窒素固溶チタン材を対象に行った引張試験データを用いて，定数部$(F_m{}^4 w/4Gb^9)^{1/3}$とF_m値を算出する．まず，使用した試料の結晶粒径と 0.2% YS を Table 3.5 に示す．窒素添加量は 0.07 at.%から 4.12 at.%の間で制御した．これらの結晶粒径は，窒素無添加材の 9.07 μm から 6.14 μm まで低下し，これによる結晶粒微細化強化と窒素による固溶強化により，その 0.2%YS は 415 MPa から最大で 1418 MPa まで増加した．これに対して，酸素固溶チタン材と同様の処理で窒素による固溶強化量を算出した．0.2%YS 増加量$\Delta\sigma_{YS}$と変数部$c^{2/3}/S_F$の相関を整理した結果を Fig. 3.20 に示す．酸素固溶チタン材と同様，増加量$\Delta\sigma_{YS}$は変数部$c^{2/3}/S_F$に対してほぼ直線的に増加しており，窒素含有量が大きく異なる場合であっても，その R^2 値は 0.943 と，両者の間で強い相関が確認された．その際の定数部$(F_m{}^4 w/4Gb)^{1/3}$ の値は 3.29×10^3 となり，これを用いてF_mを算出した結果，5.21×10^{-10} が得られた．

Table 3.5 Grain size and 0.2% YS of Ti1000-N and Ti1100HT-N.

Nitrogen content [at.%]	Grain size [μm]	0.2% YS [MPa]
Ti1000-0.08N	9.1	415
Ti1000-1.05N	9.1	800
Ti1000-2.21N	8.5	900
Ti1000-3.28N	7.2	1104
Ti1000-4.09N	6.3	1264
Ti1000HT-0.08N	9.1	415
Ti1000HT-1.19N	9.1	770
Ti1000HT-2.21N	6.1	935
Ti1000HT-3.31N	6.5	1078
Ti1000HT-4.12N	6.4	1418

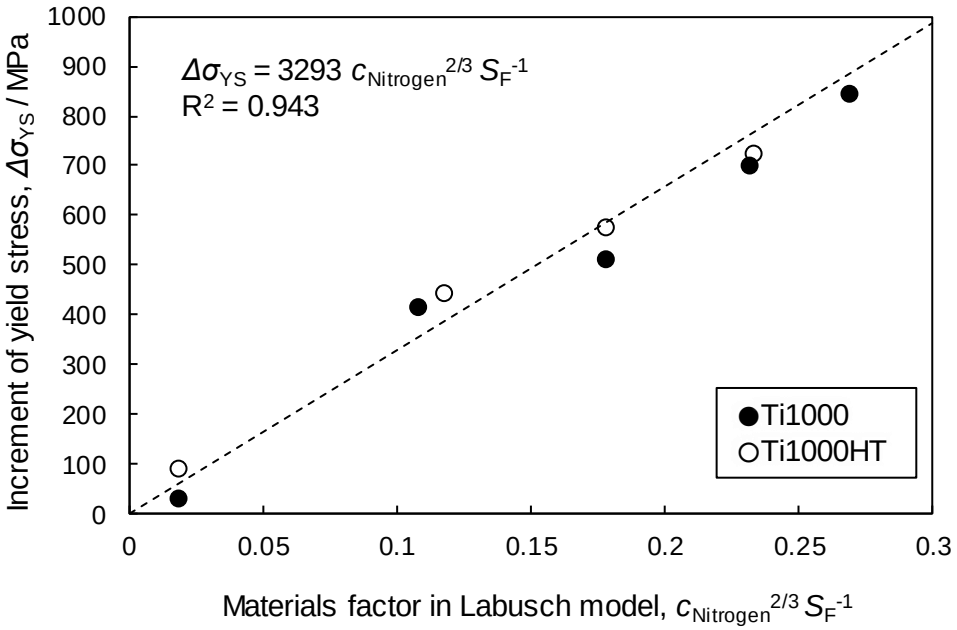


Fig. 3.20 Relationship between increment of yield stress by nitrogen solid solution strengthening effects and material's factor in Labusch model.

3.3.3 実験的に導出した材料因子を用いた複合固溶材への Labusch model の適用と本予測手法の評価

次に，酸素および窒素の固溶強化機構に係るそれぞれのF_m値の有効性を検証すべく，酸素および窒素が共存する 3 種類のチタン材料（Ti1100HT-0.97O-0.78N，Ti1100HT-1.25O-0.53N，Ti1100HT-1.54O-0.30N）を作製し，それらの引張強度特性とF_m値から算出した値との比較を行った．なお，酸素および窒素の供給手法については，これまでと同様に TiO_2 粒子，TiN 粒子添加法を採用した．これらの試料の IPF map を Fig. 3.21 に示す．これらの試料は等軸粒により構成されており，また，押出加工による集合組織の形成を確認できた．次に，これらの材料の Schmid factor および結晶粒径を Table 3.6 に示す．その結晶粒径は 7.7～9.7 μm となり，一方で，Schmid factor についても，0.469～0.479 と Table 3.3 で示した Ti1100HT-O 材と同等の値となった．したがって，Ti1100HT-O-N における強化機構は Ti1100HT-O と同様に結晶粒微細化強化と酸素および窒素による固溶強化の 2 種類であるといえる．次に，これらの試料の引張特性を調査した．その応力-ひずみ曲線と引張特性を Fig. 3.22 と Table 3.7 に示す．Ti1100HT-1.54O-0.30N ではその破断伸びは低下し始めていたが，Ti1100HT-0.97O-0.78N，Ti1100HT-1.25O-0.53N では 20%を超える優れた破断伸びを示した．一方で，その強度は著しく増加しており，0.2% YS については Ti1100HT-0.60O-0.07N が 445 MPa であるのに対して，上記の 3 種類のチタン材においては，それぞれ 800，789，795 MPa となった．UTS についても，Ti1100HT-0.60O-0.07N の 602 MPa に対して 914～919 MPa と大きく増加していた．これについて，Ti1100HT-0.60O(-0.07N)を基準とし，Hall-Petch の経験則を用いて結晶粒微細化による強化量を除去した 0.2% YS の増加量と，先に導出したF_m値をもとに算出した 0.2% YS における酸素および窒素による固溶強化量を算出した．その結果を Table 3.8 にまとめる．Labusch モデルにおいて，F_m値は固溶原子と転位の相互作用の積分値であり，2 つの固溶元素による全強化量は，各元素による固溶強化量の和で表すことができる [39]．上記のF_m値を用いた Labusch モデルにより算出した固溶

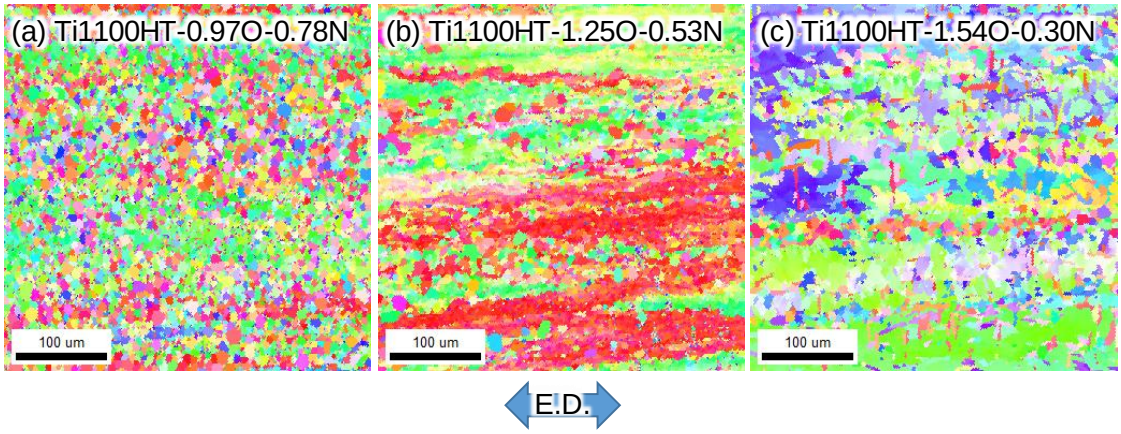


Fig. 3.21 IPF maps of (a) Ti1100HT-0.97O-0.78N, (b) Ti1100HT-1.25O-0.53N and (c) Ti1100HT-1.54O-0.30N.

Table 3.6 Grain size and Schmid factor of Ti1100HT-O-N.

	Grain size (μm)	Schmid factor
Ti1100HT-0.60O-0.07N	26.1	0.436
Ti1100HT-0.97O-0.78N	9.7	0.479
Ti1100HT-1.25O-0.53N	8.2	0.469
Ti1100HT-1.54O-0.30N	7.7	0.475

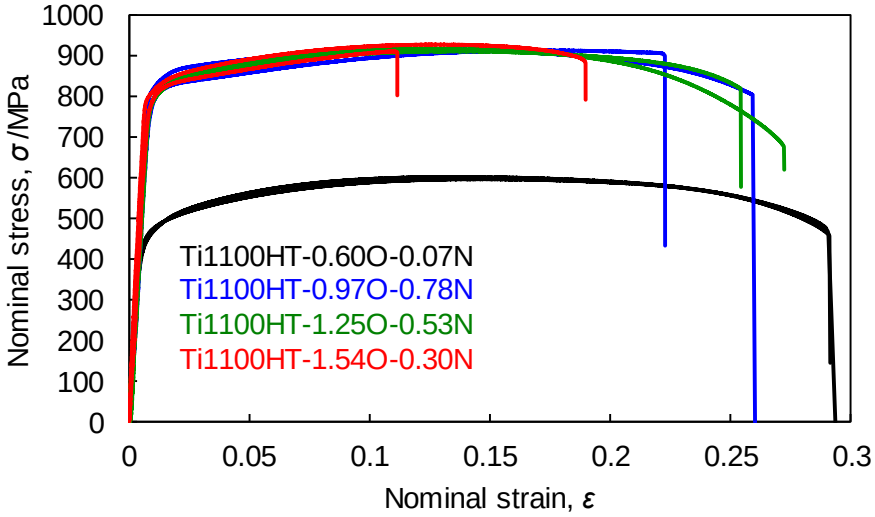


Fig. 3.22 Stress-strain curves of Ti1100HT-O-N.

Table 3.7 Tensile properties of Ti1100HT-O-N.

	0.2% YS [MPa]	UTS [MPa]	Elongation [%]
Ti1100HT-0.60O-0.07N	445	602	28.9
Ti1100HT-0.97O-0.78N	795	919	14.2
Ti1100HT-1.25O-0.53N	789	914	25.3
Ti1100HT-1.54O-0.30N	800	914	23.1

Table 3.8 Calculated solid solution strengthening effect and 0.2% YS increment modified from tensile test results.

(MPa)	① $\Delta\sigma_{YS}$[O]	② $\Delta\sigma_{YS}$[N]	①＋②	Modified 0.2% YS increment
Ti1100HT-0.97O-0.78N	97.8	206.4	304.2	306.0
Ti1100HT-1.25O-0.53N	179.3	140.1	319.4	299.7
Ti1100HT-1.54O-0.30N	254.6	69.9	324.5	317.0

強化量の和（①＋②）と引張試験で得られた 0.2% YS の増加量を比較する．これらの試料における誤差は最大で Ti1100HT-1.25O-0.53N における 19.7 MPa であり，その誤差は 6%以内であった．したがって，Ti1100HT-O-N 材における酸素および窒素による固溶強化量と前項において導出したF_m値を基に算出した理論固溶強化量は良い一致を示すことを確認した．以上の結果より，酸素および窒素が共存して固溶するチタン材において，個々の元素固溶チタン材の引張試験結果に基づいて導出したF_m値を使用することにより，両元素の原子固溶強化に関わる強度増加量を Labusch model に基づいて高い精度で算出できることを明らかにした．したがって，本実験データベースを用いて算出したF_m値を使用することにより，α-Ti における酸素および窒素の固溶強化に関しても，同 model を適用してその強化量を理論的に予測することが可能であると言える．

本節では，既存の固溶強化予測理論の適用が困難である酸素固溶チタン材について実験的に必要な定数を導出し，理論の適用を可能とすることを試みた．チタンに酸素や窒素の侵

入固溶元素が固溶した際には，c 軸方向に大きく伸長する異方的なひずみを α-Ti 格子に与える．しかしながら，固溶強化量の予測に広く使用される Labusch model においては，予測式を導出する過程で侵入固溶元素が等方的なひずみを及ぼすという前提により計算を簡略化しているため，酸素固溶チタン材にこれを適用することは難しい．そこで，酸素固溶チタン材の強度解析により酸素による固溶強化量を求め，これを Labusch model に基づいて整理することにより，同 model による強化量予測に必要な転位と固溶原子の相互作用力の最大値F_mを導出した．その結果，転位と固溶した酸素原子および窒素原子の相互作用力の最大値F_mは，それぞれ，6.22×10^{-10}，5.21×10^{-10} となった．これらを用いて酸素，窒素複合固溶チタン材における固溶強化量を算出した結果，実験値と良い一致を示した．したがって，これらのF_m値を適用することで，Labusch model に基づいて固溶強化量の予測が可能となったと言える．

3.4 結言

本章では，酸素固溶チタン材における酸素分布制御と力学特性の解明に先立って，酸素固溶チタン材の作製における酸素の添加と，その固溶強化量予測に関する基礎検討を行った．その結果，安定と知られている TiO_2 のチタン中での分解現象を理論的に明らかにした．一方で，酸素による固溶強化量の予測に関して，酸素に代表される侵入固溶原子が α-Ti 中に固溶することにより，異方的なひずみを α-Ti 格子に与えるために，既存の理論を α-Ti に適用することは困難であった．しかしながら，Labusch model の適用に必要な定数を実験的に導出することにより，その強化量の予測を可能とした．以下に得られた知見を示す．

（1）酸素供給源となる TiO_2 粒子および TiO 粒子をチタンとともに加熱することにより，両粒子は分解し，酸素原子は α-Ti 中に拡散・固溶することを実験的に示した．この酸素の固溶現象に伴って α-Ti 格子は c 軸方向に伸長していた．この反応について，第一原理計算により各種酸素固溶チタン構造および純チタン，TiO_2 の構造について最適化計算を行い，反応前後

の構造の自由エネルギーを比較した結果，TiO_2 が分解して八面体位置に O 原子が固溶する構造を形成する反応についてのみ，その自由エネルギーは大きく安定化し，その時の反応前後の構造の自由エネルギー差（生成自由エネルギー）は TiO_2 1 mol あたり 199 kJ と十分に大きい値であった．なお，本八面体位置酸素固溶チタン構造においてのみ，酸素原子の固溶に伴って c 軸方向に大きく伸長しており，実験結果と同様の傾向を有していることを確認した．

（2）酸素固溶チタン材の強度解析により酸素による固溶強化量を求め，これを Labusch model に基づいて整理した．その結果，酸素固溶チタン材における固溶強化量は $c^{2/3}/S_F$ に比例して増加しており，Labusch model と同様の傾向を示した．これを基にF_m値を導出した結果，α-Ti 材における酸素固溶強化においては 6.22×10^{-10}，窒素固溶強化 5.21×10^{-10} と得られた．これを用いて酸素と窒素を複合固溶させた α-Ti 材における固溶強化量を算出した結果，実験値と予測値に良い一致が確認された．したがって，実験的に導出したF_m値を用いて固溶強化量を高い精度で予測可能であることが示された．

参考文献

1) M. Niinomi, “Creation of Functionality by Ubiquitous Elements in Titanium Alloys,” J. Japan Inst. Metals, vol. 75, pp. 21-28, 2011.

2) S. Li, B. Sun, H. Imai and K. Kondoh, “Powder metallurgy Ti-TiC metal matrix composites prepared by in situ reactive processing of Ti-VGCFs system,” *Carbon N. Y.*, vol. 61, pp. 216–228, 2013.

3) L. Jia, B. Chen, S. F. Li, H. Imai, M. Takahashi and K. Kondoh, “Stability of strengthening effect of in situ formed TiC_p and TiB_w on the elevated temperature strength of (TiC_p + TiB_w)/Ti composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 614, pp. 29–34, 2014.

4) 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,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, pp. 1077–1081, 2009.

5) C. Zhang, Z. Guo, F. Yang, H. Wang, Y. Shao and B. Lu, “In situ formation of low interstitials Ti-TiC composites by gas-solid reaction,” *J. Alloys Compd.*, vol. 769, pp. 37–44, 2018.

6) X. Zhang, F. Song, Z. Wei, W. Yang and Z. Dai, “Microstructural and mechanical characterization of in-situ TiC/Ti titanium matrix composites fabricated by graphene/Ti sintering reaction,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 705, pp. 153–159, 2017.

7) J. Wang, L. Li, P. Lin and J. Wang, “Effect of TiC particle size on the microstructure and tensile properties of TiC_p/Ti6Al4V composites fabricated by laser melting deposition,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 105, pp. 195–206, 2018.

8) K. S. Munir, Y. Li, J. Lin and C. Wen, “Interdependencies between graphitization of carbon nanotubes and strengthening mechanisms in titanium matrix composites,” *Materialia*, vol. 3, pp. 122–138, 2018.

9) M. J. Bermingham, S. D. McDonald, M. S. Dargusch and D. H. StJohn, “The mechanism of grain refinement of titanium by silicon,” *Scr. Mater.*, vol. 58, pp. 1050–1053, 2008.

10) S. Mereddy, M. J. Bermingham, D. H. Stjohn and M. S. Dargusch, “Grain refinement of wire arc additively manufactured titanium by the addition of silicon,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 2097–2103, 2017.

11) X. X. Ye H. Imai, J. H. Shen, B. Chen, G. Q. Han, J. Umeda, M. Takahashi and K.

Kondoh, “Dynamic recrystallization behavior and strengthening-toughening effects in a near-α Ti-xSi alloy processed by hot extrusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 684, pp. 165–177, 2017.

12) A. Saraiva, C. Angelo and G. Carvalho, “On the peritectoid Ti_3Si formation in Ti–Si alloys,” vol. 56, pp. 107–111, 2006.

13) R. I. Jaffee, “The physical metallurgy of titanium alloys,” *Prog. Met. Phys.*, vol. 7, pp. 65–163, 1958.

14) W. L. Finlay and J. A. Snyder, “Effect of three interstitial solutes on the mechanical properties of high purity alpha titanium,” Trans. AIME, vol. 188, pp. 277–286, 1950.

15) T. Yoshimura, T. Thotsaphon, H. Imai and K. Kondoh, “Microstructural and Mechanical Properties of Ti Composite Reinforced with TiO_2 Additive Particles,” *Trans. JWRI*, vol. 38, pp. 37–41, 2009.

16) J. Shen, B. Chen, J. Umeda and K. Kondoh, “Microstructure and mechanical properties of CP-Ti fabricated via powder metallurgy with non-uniformly dispersed impurity solutes,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 716, pp. 1–10, 2018.

17) 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,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 563, pp. 95–100, 2013.

18) P. Kwasniak, M. Muzyk, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, “Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti-First principles calculations,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 590, pp. 74–79, 2014.

19) F. Watari and F. Nishimura, “Oxygen Solid Solution Hardening in Titanium by Heat Treatment,” *J. Japanese Soc. Dent. Mater. Devices*, vol. 10, pp. 266–274, 1991.

20) F. Geng, M. Niinomi and M. Nakai, “Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content,” vol. 528, pp. 5435–5445, 2011.

21) D. Kang, K. Lee, E. Kwon and T. Tsuchiyama, “Variation of work hardening rate by oxygen contents in pure titanium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 632, pp. 120–126, 2015.

22) B. Barkia, J. P. Couzinié, S. Lartigue-Korinek, I. Guillot and V. Doquet, “In situ TEM observations of dislocation dynamics in α titanium: Effect of the oxygen content,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 703, pp. 331–339, 2017.

23) M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan and A. J. Griffin, “Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 41, pp. 1–12, 1996.

24) M. C. Brandes, M. Baughman, M. J. Mills and J. C. Williams, “The effect of oxygen and stress state on the yield behavior of commercially pure titanium,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 551, pp. 13–18, 2012.

25) P. Kwasniak, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, “Solid solution strengthening of hexagonal titanium alloys: Restoring forces and stacking faults calculated from first principles,” *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 304–314, 2016.

26) H. Conrad, “Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 123–403, 1981.

27) T. Mimoto, J. Umeda and K. Kondoh, “Titanium powders via gas-solid direct reaction process and mechanical properties of their extruded materials,” *Mater. Trans.*, vol. 56, pp. 1153–1158, 2015.

28) Y. Yamabe, J. Umeda, H. Imai and K. Kondoh, “Tribological property of α-pure titanium strengthened by nitrogen solid-solution,” *Mater. Trans.*, vol. 59, pp. 61–65, 2018.

29) F. Zhang, S. Liu, P. Zhao, T. Liu and J. Sun, “Titanium/nanodiamond nanocomposites: Effect of nanodiamond on microstructure and mechanical properties of titanium,” *Mater. Des.*, vol. 131, pp. 144–155, 2017.

30) Y. Jiao, L. Huang and L. Geng, “Progress on discontinuously reinforced titanium matrix composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 767, pp. 1196–1215, 2018.

31) X. P. Li, G. Ji, K. Eder, L. M. Yang, A. Addad, J. Vleugels, J. V. Humbeeck, J. M. Cairney and J. P. Kruth, “Additive manufacturing of a novel alpha titanium alloy from commercially pure titanium with minor addition of Mo_2C,” *Materialia*, 2018.

32) E. O. Hall, “The deformation and ageing of mild steel III Discussion of results,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 64, pp. 747–753, 1951.

33) V. A. Moskalenko, A. R. Smirnov, Y. M. Plotnikova, I. S. Braude and R. V. Smolianets, “Fundamentals of titanium nanocrystalline structure creation by cryomechanical grain fragmentation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 700, pp. 707–713, 2017.

34) P. Luo, D. T. McDonald, W. Xu, S. Palanisamy, M. S. Dargusch and K. Xia, “A

modified Hall-Petch relationship in ultrafine-grained titanium recycled from chips by equal channel angular pressing," *Scr. Mater.*, vol. 66, pp. 785–788, 2012.

35) A. H. Cottrell, S. C. Hunter and F. R. N. Nabarro, "Electrical interaction of a dislocation and a solute atom," *Philos. Mag.*, vol. 44, pp. 1064–1067, 1953.

36) R. L. Fleischer, "SUBSTITUTIONAL SOLUTION HARDENING," *Acta Metall.*, vol. 11, pp. 203–209, 1963.

37) J. Friedel, "Dislocations", Pergamon Press, New York, 1964.

38) N.F. Mott, F.R.N. Nabarro, "Strength of Solids", Physical Society, London, 1947.

39) R. Labusch, "A Statistical Theory of Solid Solution Hardening," *Phys. Status Solidi*, vol. 41, pp. 659–669, 1970.

40) S. K. Nayak, C. J. Hung, V. Sharma, S. P. Alpay, A. M. Dongare, W. J. Brindley and R. J. Hebert, "Insight into point defects and impurities in titanium from first principles," *Comput. Mater.*, vol. 11, pp. 1–10, 2018.

41) P. Kwasniak, M. Muzyk, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, "Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti — First principles calculations," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 590, pp. 74–79, 2014.

42) P. Kwasniak, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, "Solid solution strengthening of hexagonal titanium alloys: Restoring forces and stacking faults calculated from first principles," *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 304–314, 2016.

43) X. Zhang, H. Deng, S. Xiao, X. Li and W. Hu, "Atomistic simulations of solid solution strengthening in Ni-based superalloy," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 68, pp. 132–137, 2013.

44) L. Liang and O. B. M. Hardouin Duparc, "First-principles study of four mechanical twins and their deformation along the c-axis in pure α-titanium and in titanium in presence of oxygen and hydrogen," *Acta Mater.*, vol. 110, pp. 258–267, 2016.

45) National Bureau of Standards, "National Bureau of Standards: National Bureau of Standards monograph," U.S. Government Printing Office, Washington, 1969.

46) H. J. T. Ellingham, "Reductibility of oxides and sulphides in metallurgical processes," *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 63, pp. 125–160, 1944.

47) S. Yamaguchi, K. Hiraga and M. Hirabayashi, "Interstitial Order-Disorder Transformation in the Ti-O Solid Solution. IV. A Neutron Diffraction Study," *J. Phys.*

Soc. Japan, vol. 28, pp. 1014–1023, 1969.

48) M. W. Chase, J. L. Curnutt, H. Prophet, A. N. Syverud and L. C. Walker, “JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 3, pp. 311–480, 1974.

49) J. L. Murray, “Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys,” ASM International, Ohio, 1987.

50) M. Kato, “X-ray Diffraction Analysis,” Uchida Rokakuho, Tokyo, 1990.

51) W. H. Bragg and W. L. Bragg, “The reflection of X-rays by crystals,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, vol. 88, pp. 428–438, 1913.

52) R. P. Sear, “Quantitative studies of crystal nucleation at constant supersaturation: Experimental data and models,” *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 6506–6522, 2014.

53) A. Harun, E. A. Holm, M. P. Clode and M. A. Miodownik, “On computer simulation methods to model Zener pinning,” *Acta Mater.*, vol. 54, pp. 3261–3273, 2006.

54) P. R. Cantwell, M. Tang, S. J. Dillon, J. Luo, G. S. Rohrer and M. P. Harmer, “Grain boundary complexions,” *Acta Mater.*, vol. 62, pp. 1–48, 2014.

55) K. Chang, J. Kwon and C. K. Rhee, “Effect of particle-matrix coherency on Zener pinning: A phase-field approach,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 142, pp. 297–302, 2018.

56) N. Wang, Y. Wen and L. Q. Chen, “Pinning force from multiple second-phase particles in grain growth,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 93, pp. 81–85, 2014.

57) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, “Thermo-chemical Properties of Inorganics Substance,” Springer-Verlag, Berlin, 1977.

58) L. Bäcke, “Modeling the Effect of Solute Drag on Recovery and Recrystallization during Hot Deformation of Nb Microalloyed Steels,” *ISIJ Int.*, vol. 50, pp. 239–247, 2010.

59) M. Suehiro, “Recrystallization and Related Phenomena. An Analysis of the Solute Drag Effect of Nb on Recrystallization of Ultra Low Carbon Steel.,” *ISIJ Int.*, vol. 38, pp. 547–552, 1998.

60) R. Le Gall and J. J. Jonas, “Solute drag effects during the dynamic recrystallization of nickel,” *Acta Mater.*, vol. 47, pp. 4365–4374, 1999.

61) S. A. Souza, C. R. M. Afonso, P. L. Ferrandini, A. A. Coelho and R. Caram, “Effect of cooling rate on Ti-Cu eutectoid alloy microstructure,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, pp.

1023–1028, 2009.

62) K. Yue, J. Liu, S. Zhu, L. Wang, Q. Wang and R. Yang, “Origins of different tensile behaviors induced by cooling rate in a near alpha titanium alloy Ti65,” *Materialia*, vol. 1, pp. 128–138, 2018.

63) X. Gao, W. Zeng, S. Zhang and Q. Wang, “A study of epitaxial growth behaviors of equiaxed alpha phase at different cooling rates in near alpha titanium alloy,” *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 298–309, 2017.

64) M. Wronski, M. Arul Kumar, L. Capolungo, R. J. McCabe, K. Wierzbanowski and C. N. Tomé, “Deformation behavior of CP-titanium: Experiment and crystal plasticity modeling,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 724, pp. 289–297, 2018.

65) A. Elsayed, J. Umeda and K. Kondoh, “The texture and anisotropy of hot extruded magnesium alloys fabricated via rapid solidification powder metallurgy,” *Mater. Des.*, vol. 32, pp. 4590–4597, 2011.

66) P. Chen, S. C. Mao, Y. Liu, F. Wang, Y. F. Zhang, Z. Zhang and X. D. Han, “In-situ EBSD study of the active slip systems and lattice rotation behavior of surface grains in aluminum alloy during tensile deformation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 580, pp. 114–124, 2013.

67) Y. Mikami, K. Oda, M. Kamaya and M. Mochizuki, “Effect of reference point selection on microscopic stress measurement using EBSD,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 647, pp. 256–264, 2015.

68) K. An, L. Yuan, L. Dial, I. Spinelli, A. D. Stoica and Y. Gao, “Neutron residual stress measurement and numerical modeling in a curved thin-walled structure by laser powder bed fusion additive manufacturing,” *Mater. Des.*, vol. 135, pp. 122–132, 2017.

69) S. J. Kim, D. Kim, K. Lee, H. H. Cho and H. N. Han, “Residual-stress-induced grain growth of twinned grains and its effect on formability of magnesium alloy sheet at room temperature,” *Mater. Charact.*, vol. 109, pp. 88–94, 2015.

70) T. Frankel, “The Geometry of Physics: An Introduction 3rd ed.,” Cambridge University Press, Cambridge, 2012.

71) D. C. Agarwal, ”*Tensor Calculus and Riemannian Geometr,”* Krishna Prakashan Media, Meerut, 2007.

第 4 章 急冷熱処理による高濃度酸素固溶脆性チタン材の延性向上とその機構解明

4.1 緒言

本研究では，酸素（O）によるチタン（Ti）への侵入固溶強化機構の解明に焦点を当てて議論を進めている．酸素はチタンに対して優れた固溶強化能を有しており，酸素による固溶強化することで，例えば，703 MPa（0.2% YS），863 MPa（UTS）といった優れた強度を発現しながら，25.1%という純チタン材とほぼ同程度の破断伸びを維持可能であるという報告 [1)]もある．類似の特性は，3 章で示した Ti1000-2.34O（酸素含有量 0.79 mass%）においても確認されており，902 MPa（0.2% YS），1040 MPa（UTS）という先述の報告を上回る強度を発現しながらも，25.1%という優れた破断伸びを示した．さらに，これより多くの酸素が固溶した Ti1100HT-2.76O（酸素含有量 0.94 mass%）では，その強度はさらに向上して 1007 MPa（0.2% YS），1094 MPa（UTS）となる一方で，その破断伸びは急激に低下し 7.5%となっていた．このように，酸素原子による固溶強化に基づいて，純チタンに匹敵する十分な延性を維持しながら優れた強度を発現可能であることが近年多く報告されている [1-14)]が，一般には，チタンへの酸素の過剰な添加は著しい延性の低下を招くと言われており，JIS1 種純チタンでは 0.15 mass%，JIS4 種チタンでは 0.40 mass%と，その酸素含有量の上限が設定されている [15)]．ここで，R.I. Jaffee らにより報告された，0.00～0.80 mass%の酸素添加がチタンの引張特性に及ぼす影響を示した結果の一例を Fig. 4.1 に示す [2)]．なお，ここで報告されている酸素固溶チタン材では，α 相で長時間の熱処理を施すことにより，その酸素は均一に分布している．これによると，酸素を含まないチタン材においては，その破断伸びは 40%に近いものであったが，酸素の添加とともにその破断伸びは低下し，0.3 mass%の酸素添加により，破断伸びは約 20%まで急激に低下した．しなしながら，これより酸素添加に伴う破断伸びの低下

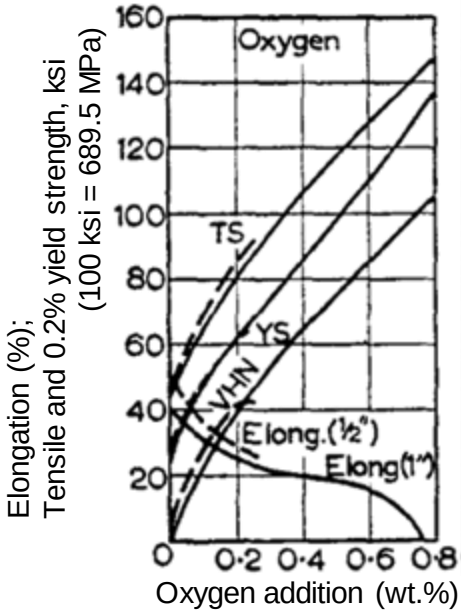


Fig. 4.1 Dependence of tensile properties on oxygen content of pure titanium material.

は鈍化し，0.6 mass%の酸素添加チタン材の破断伸びは約 15%と，その破断伸びの低下は 5%とわずかであった．その後，破断伸びの低下は再び顕著になり，0.76 mass%の酸素の添加で，その破断伸びは 0%となった．このように酸素固溶チタン材の破断伸びに関する延性挙動については多くの報告が存在し，単純に酸素添加量により決定されるものではないことがわかる．

予備検討として，高濃度の酸素固溶（0.94 mass%）により 20%程度から 7.5%まで破断伸びが低下したチタン材に対して，各温度にて熱処理を施すことによる破断伸びの向上を試みた．その中で，α 相と β 相の 2 相混合組織から急冷熱処理を施したところ，その 19.1%という著しい破断伸びの上昇を示すことが明らかになった．

そこで，本章では，高濃度酸素含有チタン材において延性の回復・向上を発現するための急冷熱処理条件と急冷前の組織について調査するとともに，高延性を発現した組織の形成挙動と塑性変形挙動を解析することで，急冷組織における高延性の発現機構を明らかにする．具体的には，2 節では，熱処理温度，冷却速度，急冷前熱処理における保持時間，急冷

熱処理に資する試料の組織と急冷材の組織構造および引張特性の関係を調査することで，破断伸び向上のための急冷熱処理条件の最適化を行う．そして，3 節および 4 節では，高延性を発現した急冷組織に関する詳細な組織構造解析と急冷前熱処理時におけるβ相の形成の観察を通して，延性組織の形成機構を明らかにする．さらに，延性が向上した急冷材に対する EBSD によるひずみ分布解析を通して急冷組織における高延性化機構を明らかにする．最後に，5 節では，高延性化をもたらした低酸素濃度相の分布と破断伸びの関係を明らかにするため，初期組織を制御した Ti 材に対して急冷熱処理を施し，これと急冷組織の関係および低酸素濃度相の分布と破断伸びの関係を明らかにする．

4.2 急冷条件と微細組織構造および引張特性の関係

0.94 mass%という高濃度の酸素添加によって脆化したチタン材料において，特定の温度から急冷熱処理を施すことで，破断伸びが向上することがわかった．酸素固溶チタン材において，このような延性回復現象はこれまでに報告がないため，急冷熱処理が組織および力学特性に及ぼす影響を明らかにする必要がある．本章において主課題となる，延性組織の形成機構と急冷組織における高延性発現機構の解明に関する予備調査として，延性組織の形成に不可欠な急冷熱処理条件の検討を行う必要がある．この急冷条件について，延性組織の形成に大きく影響を及ぼす因子として，①冷却速度，②急冷温度，③急冷前熱処理時間の 3 つが考えられる．そこで，本節では，これらの 3 要素が Ti-0.94 mass% O の微細組織構造および引張特性に及ぼす影響を明らかにし，これらの最適化について検討する．

先ず，冷却速度と破断伸びの関係を調べるため，Ti-0.94 mass% O 押出材を 1000℃で 1.8 ks 保持した後に空冷および水焼入れによる急冷熱処理を施し，その組織および引張特性を調査した．冷却時の温度プロファイル，IPF map および応力-ひずみ線図を Fig. 4.2，4.3 および 4.4 に示す．冷却速度の計測に関しては，押出材の中央に直径 1 mm の穴を開け，熱電対を挿入した．これにより得られた温度プロファイルから，チタン中における酸素の拡散速

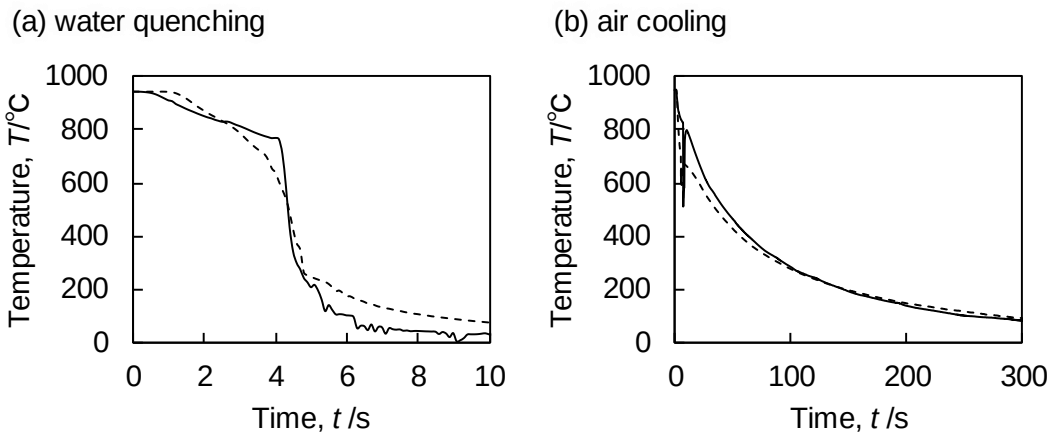


Fig. 4.2 Temperature profiles on each cooling process: (a) water quenching and (b) air cooling process.

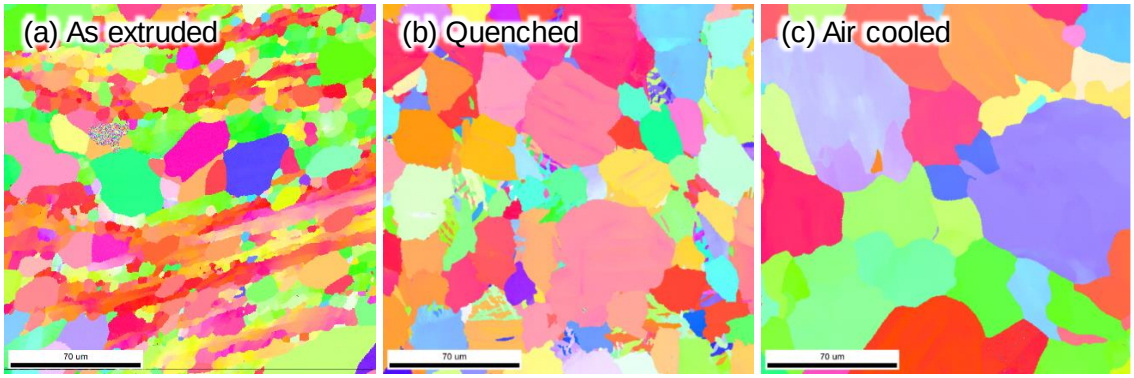


Fig. 4.3 Comparison between IPF maps of (a) as extruded, (b) water quenched and (c) air cooled Ti-0.94 mass% O rods.

度が 1.0 x 10^{-14} $\mu m^2/s$ を下回る [16-17]400℃までの冷却速度を算出した．その結果，急冷材における冷却速度は 400℃/s，空冷材における冷却速度は 7℃/s とわかった．3 章にて示したように，(a)押出まま材は 10 μm 程度の結晶粒径を有する等軸 α-Ti 粒により構成されている．一方で，(b)急冷材では，粒界に微細な Lamellar 状のマルテンサイト（α'）相 [18-24]が形成されており，粒内においても方位が母相と僅かに異なる相が筋状に形成されていた．また，その平均結晶粒径は 30.1 μm であった．しかしながら，(c)空冷材においては α'相や方位の不整合は確認できず，その結晶粒径はおおよそ 50 μm となっていた．この急冷材および空冷材における粒成長について，急冷前熱処理温度である 1000℃では，0.94 mass%の酸素を含ん

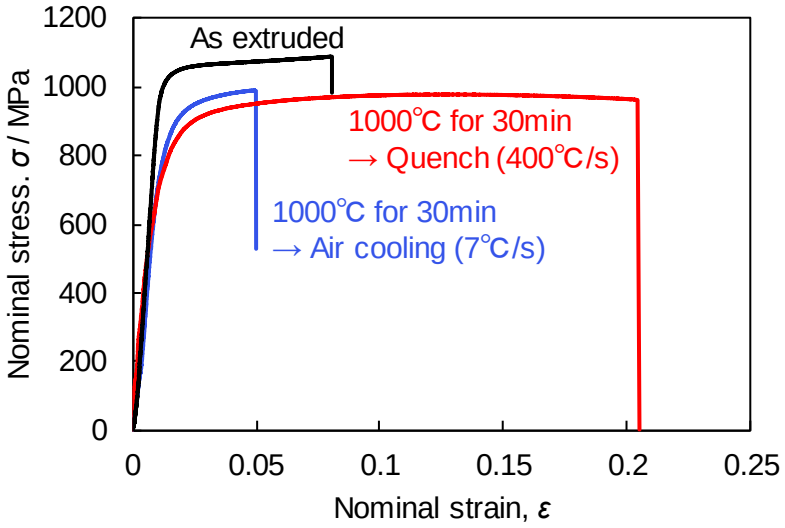


Fig. 4.4 The S-S curves of as extruded, water quenched and air cooled Ti-0.94 mass% O rods.

だチタンは α 相と β 相の二相により構成されている [25-26]. そのため, α 相粒と β 相粒が互いにそれぞれの粒の拡大を阻害したことで粒成長が抑制された [27-30]ものと考えられる. 一方で, 冷却中の α 単相領域では, 粒成長の抑制因子となっていた β 相が消失して粒成長が促進するために, 空冷材における結晶粒径が大きくなったものと考えられる. 次に, これらの Ti-0.94 mass% O 材における引張特性について, その強度は, (a)押出まま材における 0.2% YS が 1007 MPa, UTS が 1093 MPa であったのに対して, (b)急冷材では 0.2% YS が 791 MPa, UTS が 988 MPa, (c)空冷材では 0.2% YS が 771 MPa, UTS が 987MPa と, その 0.2% YS, UTS は, いずれも押出材と比較して低下していた. 特に 0.2% YS の低下が著しく, UTS における押出まま材と空冷材・急冷材の差が約 100 MPa の低下であるのに対して, 0.2% YS では約 200 MPa と, その低下量は増大した. 応力-ひずみ線図における弾性域から塑性域への遷移過程を確認すると, (b)急冷材および(c)空冷材においては, ラウンドハウス型 [31-33]へと移行し, 耐力がより不明瞭となっていた. これが一因となって, UTS の低下量（105 MPa）と比較して 0.2% YS の低下量（216 MPa）が大幅に増加したものと考えられる. また, UTS および 0.2% YS の低下については, 先述のように(a)押出まま材と比べて(b)急冷材および(c)空冷材における結晶粒径が増加しており, これに起因していると考えられる. そこで,

粒成長による効果を Hall-Petch の経験則 [34-40]に基づいて算出したところ，(a)押出まま材から(b)急冷材および(c)空冷材への結晶粒の粗大化による強度低下量は，それぞれ，70，80 MPa となり，UTS の低下量である 100 MPa と近い値を示した．したがって，熱処理を施した本材料における強度低下の主因は α-Ti 結晶粒の粗大化であると言える．一方で，破断伸びに関しては，(a)押出まま材が 7.5%であったのに対して(c)空冷材では 3.8%と僅かに低下していたが，(b)急冷材においては，19.1%と大きく向上していた．(a)押出まま材は押出加工後に空冷状態で室温まで冷却されるため，その冷却速度も空冷材と同等の 7℃/s 程度と考えられる．ここで，冷却速度について整理すると，冷却速度 7℃/s である(a)押出まま材および(c)空冷材では，その破断伸びは，それぞれ，7.5 と 3.8%であったのに対して，冷却速度が 400℃/s であった(b)急冷材では，その破断伸びは 19.1%まで向上した．したがって，本材料においては，冷却速度と破断伸びの間には強い相関が存在し，冷却速度が 400℃/s の場合には優れた破断伸びを発現する組織構造が形成されたと考えられる．

次に，急冷温度と引張特性の関係を調査すべく，Ti-0.94 mass% O について急冷温度を 900～1100℃（50℃毎）として 1.8 ks 保持し，速やかに水焼入れによる急冷熱処理を施した．各温度における Ti-0.94 mass% O の相構成を示す二相平衡状態図 [25-26]を Fig. 4.5 に示す．α-stabilizer である酸素 [1-14]の含有量の増加によりチタンの変態点（純チタン:882℃）は上昇し，Ti-0.94 mass% O においては，β 相へ相変態は約 923℃から開始する．また，酸素含有量の増加に伴い α 相と β 相の二相混相領域は拡大し，約 1020℃にて α 相は完全に β 相へと相変態し β 単相となる．そのため，Ti-0.94 mass% O は，900 ℃では α 相単相，950，1000℃では α 相と β 相の二相混相状態，1050，1100℃では β 単相となっている．これらの温度 ***XXX***℃から急冷した試料名を Ti***XXX***Q とする．各温度から急冷した試料の IPF map を Fig. 4.6 に，引張応力-ひずみ線図および急冷温度と引張特性の関係を Fig. 4.7，4.8 および Table 4.1 に示す．(b) Ti900Q は(a)押出まま材と同様に等軸 α-Ti 粒により構成されていたが，その粒径は押出まま材の 13.6 μm から 31.9 μm まで成長していた．一方で，(c) Ti950Q

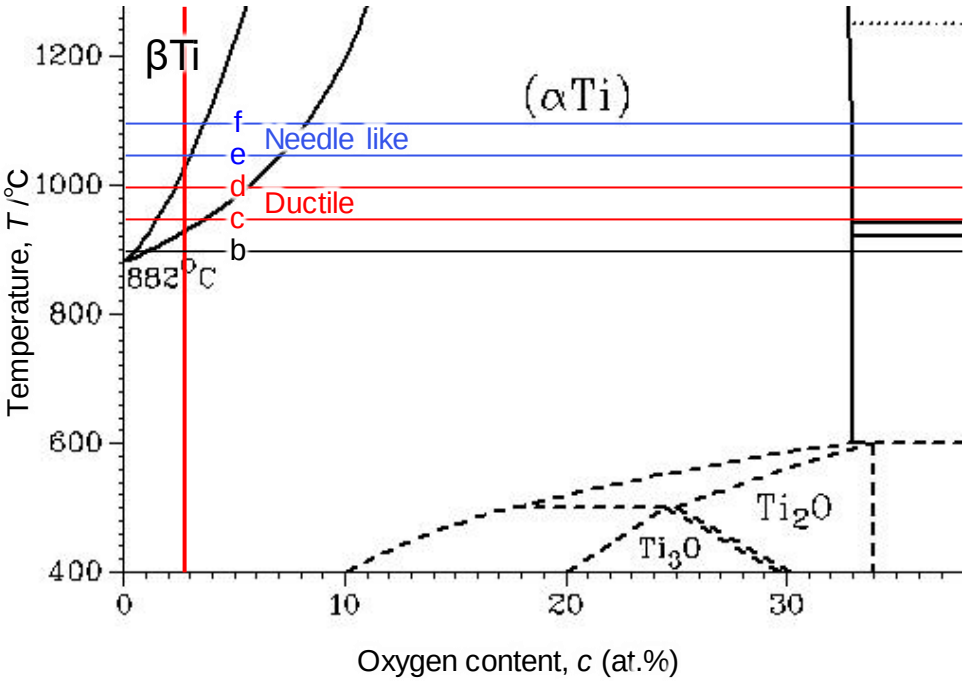


Fig. 4.5 The binary phase diagram which shows phase constitutions of Ti-0.94 mass% O materials at each quenching temperature.

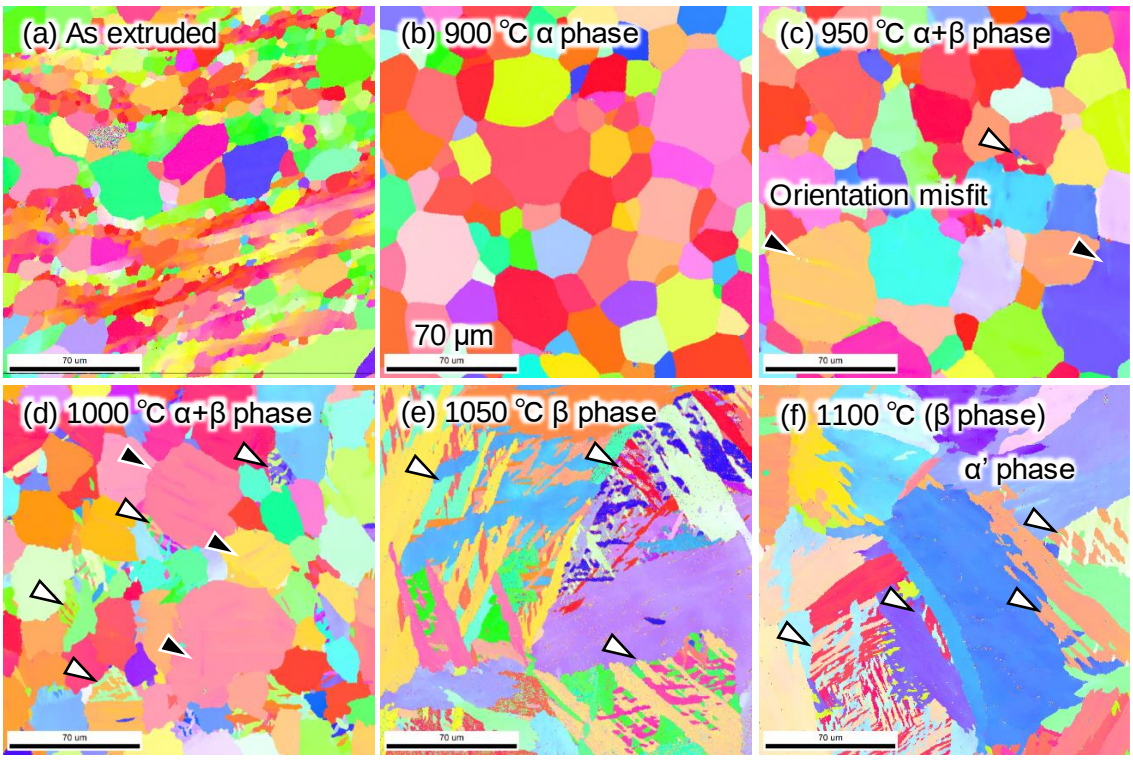


Fig. 4.6 The comparisons between IPF maps of (a) As extruded Ti-0.94 mass% O rod, (b) Ti900Q, (c) Ti950Q, (d) Ti1000Q, (e) Ti1050Q and (f) Ti1100Q with phase contribution at each quenching temperature. White arrows show α' phase and black arrows show orientation misfit in α-Ti grain.

および(d) Ti1000Q は先に示した通り，36.2 μm および 30.1 μm の結晶粒径を有する等軸 α-Ti 粒とこれらの粒界にネットワーク状に形成された幅 5 μm 以下の微細な Lamellar 状 α'相により構成され，一部の等軸 α-Ti 粒内には方位の不整合領域が筋状に存在した．また，これらの α'相および等軸 α-Ti 粒内の方位不整合域は，(c) Ti950Q と比べて(d) Ti1000Q において多く観察された．なお，その結晶粒径に関して，急冷前の熱処理温度が異なるにも関わらず，結晶粒径に差異が確認できなかった．これは，950℃および 1000℃では Ti-0.94 mass% O は二相混合組織となっており，上述と同様に α 相粒と β 相粒が互いにそれぞれの粒成長を阻害したことが原因と考えられる．次に，(e) Ti1050Q および(f) Ti1100Q では幅 50～150 μm 程度の粗大な α'相と 5～15 μm 程度の微細な α'相により構成された Basket-weave 状[22, 37, 38, 41]の構造を全面に有していた．また，集合組織は粗大で 200 μm 四方の視野を超える大きさとなった．これは，(e) Ti1050Q および(f) Ti1100Q では，(c) Ti950Q および(d) Ti1000Q とは異なり，急冷温度が β 単相領域であったために，β 相の粒成長を阻害する α 相が存在せず，粒成長が促進したと考えられる．次に，その引張特性を確認すると，(b) Ti900Q および (e) Ti1050Q，(f) Ti1100Q ではその破断伸びは著しく低下しており，(a)押出まま材の破断伸びが 7.5%であったのに対して，それぞれ 1.2%，0.1%そして 0.5%となった．特に，(e) Ti1050Q および(f) Ti1100Q では弾性域での破断が確認された．(e) Ti1050Q および(f) Ti1100Q は β 単相からの急冷材であり，全面に α'相が確認されているが，一般に，このような α'相の形成は材料の脆化を招くと報告されている[22, 23]．したがって，これらの急冷材（(e) Ti1050Q，(f) Ti1100Q）における破断伸びの低下は，脆性な α'相の形成に起因すると考えられる．一方で，(c) Ti950Q および(d) Ti1000Q では，その破断伸びは 12.5%および 19.1%まで向上していた．破断伸びの値と急冷前の相状態には相関が見られ，破断伸びの向上が確認された急冷材における急冷前の相構成は，いずれも α 相と β 相の二相混合組織であり，β 相体積率の高い 1000℃から急冷した(d) Ti1000Q でより高い破断伸びを示した．したがって，破断伸びの向上には，α 相と β 相の二相混相状態からの急冷が必要であり，β 相体積率が

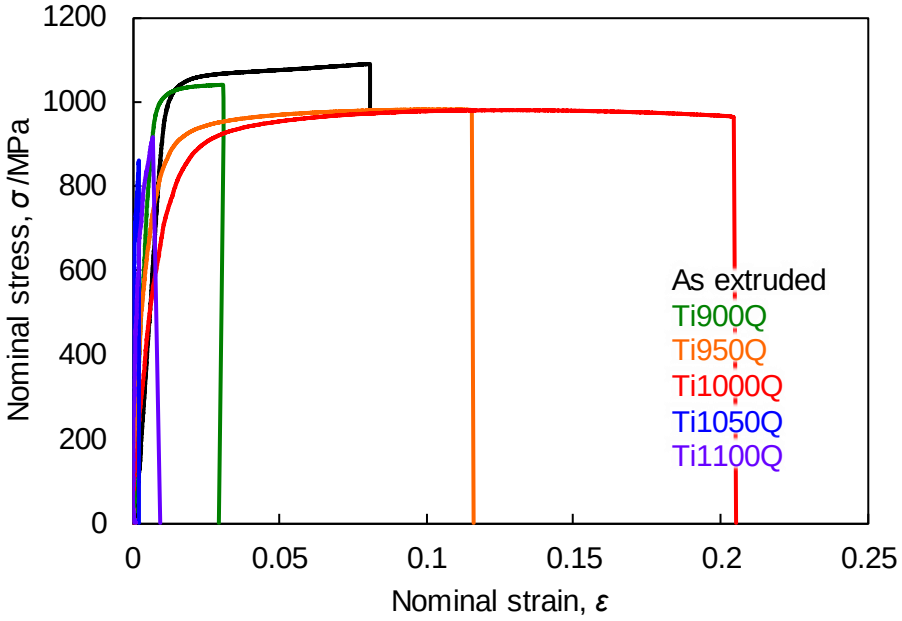


Fig. 4.7 The stress-strain curves of as extruded Ti-0.94 mass% O rod and those quenched at each temperature.

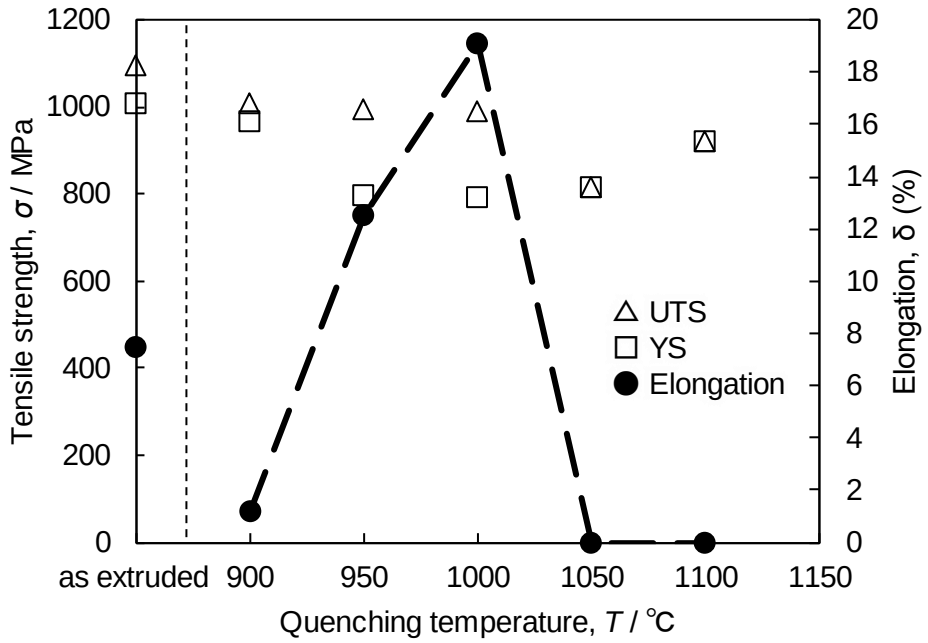


Fig. 4.8 Dependence of quenching temperature on tensile properties of extruded Ti-0.94 mass% O rods.

Table 4.1 The tensile properties of as extruded Ti-0.94 mass% O rod and those quenched at each temperature.

Quenching temperature [℃]	Yield stress [MPa]	UTS [MPa]	Elongation [%]
As extruded	1007	1093	7.5
900	966	1006	1.2
950	799	993	12.5
1000	791	988	19.1
1050	814	814	0.0
1100	919	919	0.0

高いほど破断伸びの向上効果が高いと結論付けられる．一方で，その強度特性に関して，(b) Ti900Q，(c) Ti950Q および(d) Ti1000Q では，その UTS は 1006，993，988 MPa と押出まま材の 1093 MPa から 90～100 MPa 程低下していた．これは，Fig. 4.4 に示した押出材と急冷材の強度特性と同様に，主として α-Ti 結晶粒の粗大化 [34-40]によるものと考えられる．また，0.2% YS は(b) Ti900Q では 966 MPa であったのに対して，(c) Ti950Q および(d) Ti1000Q では 799 MPa および 791 MPa となった．これは，押出まま材や(b) Ti900Q にくらべて(c) Ti950Q および(d) Ti1000Q では，弾性変形から塑性変形の遷移過程において，ラウンドハウス型 [31-33]が強く発現したためである．さらに，(e) Ti1050Q および(f) Ti1100Q では，その 0.2% YS，UTS は，814 MPa および 919 MPa と押出まま材や他の急冷材と比較して低下していた．これらの急冷材は脆性な α’相 [22, 23]により構成されているために，弾性域で破断したことによると考えられる．

次に，急冷前の熱処理時間の影響について検討を行う．(c) Ti950Q は(d) Ti1000Q と同様に延性が回復しているものの，(d) Ti1000Q の破断伸び 19.1%に対して 12.5%とその破断伸びの向上量は小さくなっていた．この主因として，β 相体積率の他に，急冷前熱処理温度が異なるために 950℃では 1000℃に比べて活性度が低く，再結晶速度，α-Ti 中での酸素原子の拡散速度の低下により，急冷前の段階において 4 節にて詳しく述べる高延性を発現する急

冷組織の形成に資する理想組織の形成を完了していないことに起因している可能性が考えられる．そこで，(c) Ti950Q における破断伸び向上量が(d) Ti1000Q に劣っていることに関して，これが活性度の低下に起因している可能性について検討すべく，(c) Ti950Q について，急冷前の保持時間を 1.8 ks から 10.8 ks とした際の破断伸びに及ぼす影響を調査した．これらの急冷材の IPF map および引張応力-ひずみ線図を Fig. 4.9 および 4.10 に示す．いずれも 30 μm 程度の等軸 α-Ti 粒と粒界微細 α'相および α 相粒内の方位の不整合により構成されており，顕著な差異は確認できなかった．950℃では α 相と β 相の二相混合組織となっており，α 相粒および β 相粒のそれぞれが互いの粒成長を阻害するため，熱処理時間に関わらず同等の結晶粒径を有したと考えられる．また，その引張特性については，0.2% YS は熱処理時間(a) 1.8 ks の 799 MPa に対して，(b) 10.8 ks では 818 MPa，UTS は熱処理時間(a) 1.8 ks の 993 MPa に対して(b) 10.8 ks では 999 MPa，破断伸びは(a) 1.8 ks の 12.5%に対して(b) 10.8 ks では 12.1%となっており，前述の組織同様に熱処理時間の違いによる引張特性における顕著な差異は確認できなかった．したがって，1.8 ks の急冷前熱処理において十分に平衡状態に至っており，Ti950Q（Fig. 4.6 (c)）と Ti1000Q（Fig. 4.6 (d)）の破断伸びの差は活性度の差ではなく，両者の温度差に起因した β 相体積率の違いによるもので，熱処理時間は 1.8 ks で十分であると結論付けられる．

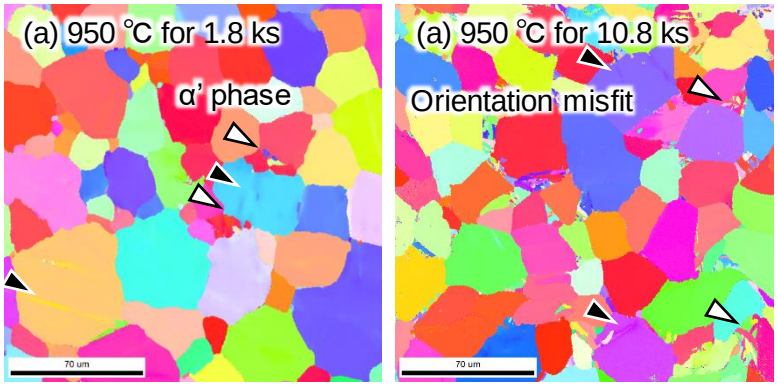


Fig. 4.9 The comparison between IPF maps of Ti-0.94 mass% O rods quenched at 950℃ with heat treatment for (a) 1.8 ks and (b) 10.8 ks.

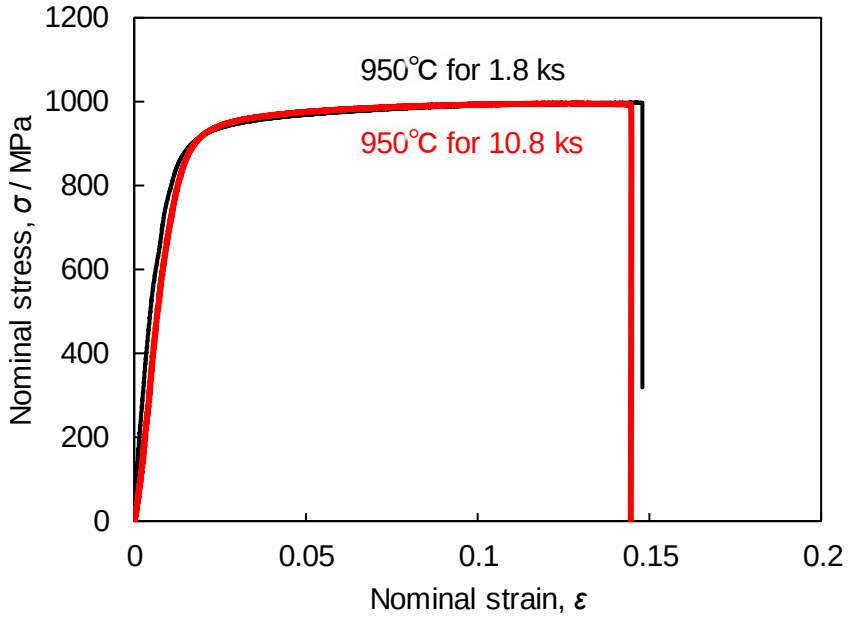


Fig. 4.10 The stress-strain curves of Ti-0.94 mass% O rods quenched at 950℃ after pre-heat treatment for 1.8 ks and 10.8 ks.

本節では，各種急冷条件が Ti-0.94 mass% O の金属組織および破断伸びを始めとした引張特性に及ぼす影響を明らかにした．その結果，Ti-0.94 mass% O を α 相と β 相の二相混合組織から冷却速度 400℃/s 程度で急冷することにより，その等軸 α-Ti 結晶粒の粒界に微細な α'相を，粒内には筋状の結晶方位の不整合相を有する特異組織を形成することがわかった．このような組織構造を持つ酸素固溶チタン材は優れた破断伸びを示し，例えば，押出ま ま材の破断伸びが 7.5%であったのに対して，950，1000℃から急冷熱処理を施すことで上記の特異な組織構造を有する材料では，それぞれ 12.5，19.1%と大きく向上した．また，急冷温度における β 相の体積率がより大きい Ti1000Q にて，急冷組織が顕著に観察され，より高い破断伸びを示した．一方で，急冷前の熱処理における保持時間について，保持時間を 1.8 ks とした試料と 10.8 ks とした試料の間では，その組織構造と力学特性に顕著な差は確認できず，保持時間は 1.8 ks で十分であることがわかった．以降，記載のない限り，本研究では，酸素固溶チタン材に施す急冷熱処理条件として，急冷温度 1000℃，保持時間 1.8 ks，冷却速度 400℃/s を採用する．

4.3 急冷組織の形成機構の解明

前節までに，高延性を発現する組織を形成する急冷熱処理条件を明らかにした．10 μm 程度の微細結晶粒を有する酸素固溶チタン材では，α 相と β 相からなる二相混合組織より急冷することで，30 μm 程度の等軸 α-Ti 粒とその粒界にネットワーク状に存在する α’相，さらに等軸粒内に形成された筋状の方位不整合領域から成る特異な微細組織を形成することにより，延性が大幅に回復することを明らかにした．このような特異組織，或いはそれに類似する組織構造はこれまでに報告されていないことから，上記の組織形成機構の解明は高延性発現挙動を理解する上で不可欠な課題といえる．そこで，本節では，この特異組織について，その組織構造と急冷前熱処理時の微細組織を詳細に調査することで，この延性組織の形成機構を明らかにする．

まず，Fig. 4.6～4.8 にその特性を示した，Ti900Q，Ti950Q，Ti1000Q，Ti1050Q，Ti1000Q について，{10-11}双晶の形成に着目し，その組織を詳細に調査する．チタンにおいては，β 相温度域からの急冷過程にて形成される α’相粒の間には{10-11}双晶の関係が報告されており，本双晶関係は β 相から急冷された際に形成される α’相に特有のものである [18]．したがって，本双晶関係の形成領域は急冷直前においては，β 相であったことを意味している．各温度から急冷熱処理を施した試料の IPF map と{10-11}双晶を赤線で示した IQ map を Fig. 4.11 に示す．まず，α 単相から急冷熱処理を施した(a) Ti900Q は，当軸 α-Ti 粒により構成されており，{10-11}双晶の形成は観察できなかった．一方で，α 相と β 相の二相混合組織から急冷熱処理を施した，当軸 α-Ti 粒と粒界の微細 α’相により構成される(b) Ti950Q および(c) Ti1000Q においては，α’相粒の粒界に{10-11}双晶関係が観察された．また，{10-11}双晶の密度は α’相の密度の高い(c) Ti1000Q において高くなっていた．最後に，β 単相から急冷熱処理を施した全面が α’相により構成される，(d) Ti1050Q および(e) Ti1100Q においては，α’相粒の粒界において双晶関係が多く観察された．先述の通り，この{10-11}の双晶関係に関して，チタンにおいては，β 相からの急冷熱処理により形成される α’相内において報告

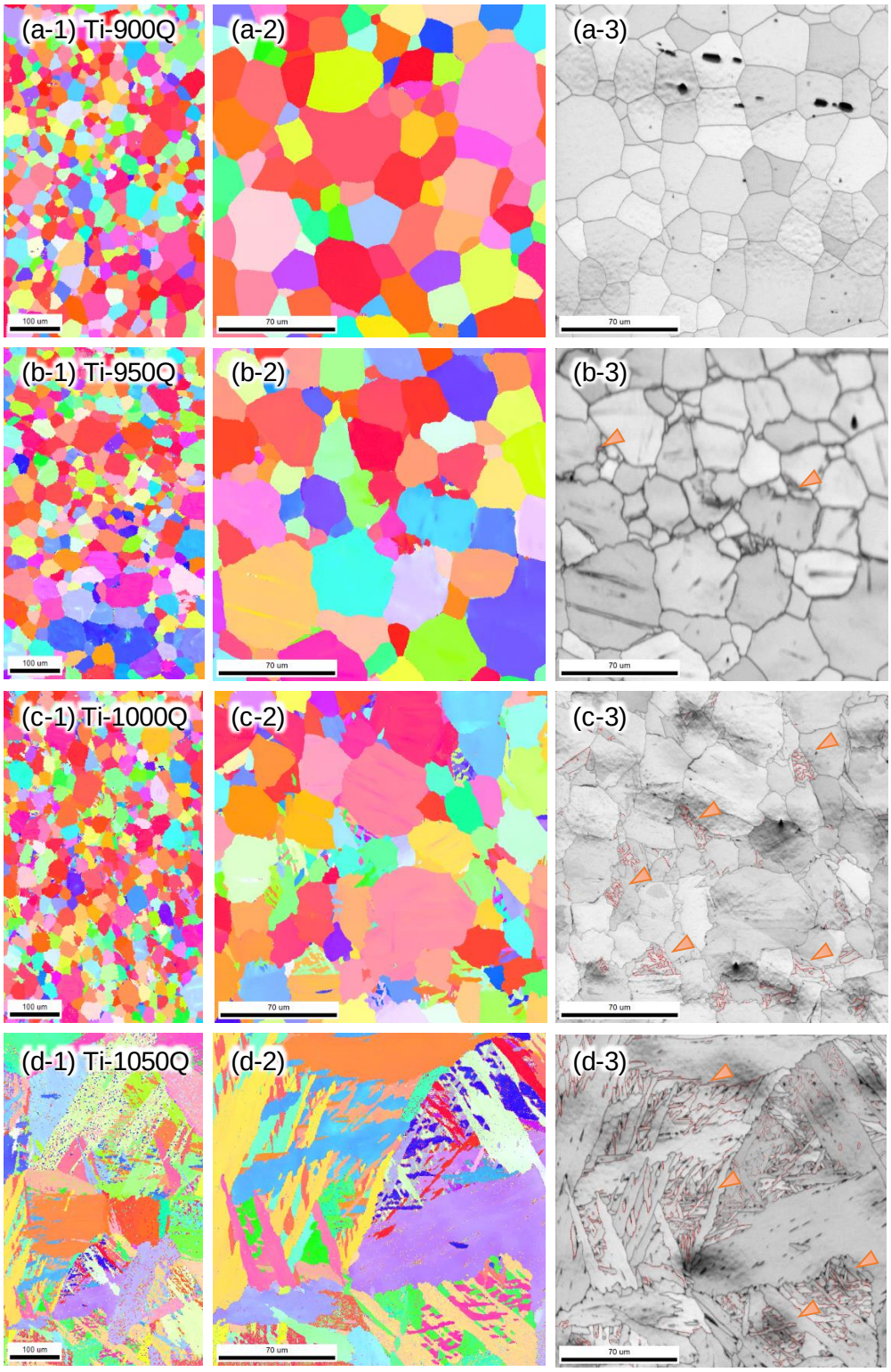


Fig. 4.11 The comparison of IPF maps of (a) Ti900Q, (b) Ti950Q, (c) Ti1000Q, (d) Ti1050Q and (e) Ti1100Q. (-2) shows IPF maps in high magnification and (-3) shows corresponding IQ maps that shows (10-11) twins as red lines. Red arrows also indicate (10-11) twins.

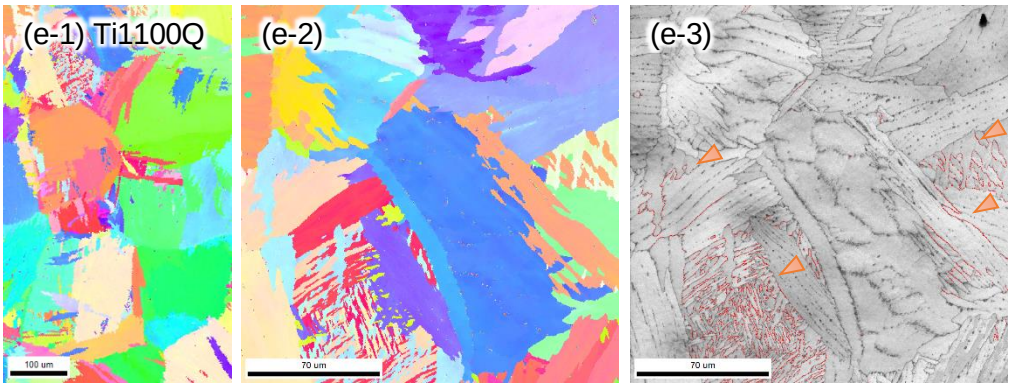


Fig. 4.11 Continued. (e) shows IPF maps and IQ map of Ti1100Q.

されている [18]. したがって，本急冷材における α'相と α 相は，それぞれ，急冷前熱処理時の組織における β 相と α 相に相当すると考えられる.

ここで，チタンと酸素の平衡状態図を確認すると，Ti-0.94 mass% O は 1000℃においては，1.95 mass%の酸素が固溶した α 相と 0.75 mass%の酸素が固溶した β 相に分離しており，α 相と β 相の体積率は約 1：9 となっていることがわかる. この状態から急冷処理を施すと，酸素は α 相粒に偏析した状態を維持すると推測される. そこで，急冷材に対して EPMA 解析を行うことにより，急冷材における酸素の分布を調査した. Fig. 4.12 に反射電子像と酸素およびチタンの EPMA 解析結果を示す. (a)反射電子像においては，等軸 α-Ti 粒がフラットな面として，その内部にやや不鮮明な領域として粒内の方位の不整合領域が存在しており，また，Lamellar 状微細組織として粒界 α'相領域が観察できた. ここで，各領域における(c)酸素検出量を確認すると，酸素は旧 α 相と考えられる等軸粒内に多く分布し，{10-11}双晶の観察された粒界 α'相と α 相粒内における筋状の方位の不整合内において酸素濃度が低下していた. その一方で，(b)チタンの分布については，酸素濃度の高い領域では相対的に減少しており，逆に，酸素濃度の低い領域では増加していた. したがって，上述した Ti-O 系平衡状態図から得られた推測内容と合致する結果が得られたといえる. ここで，本試料は純チタンへの TiO_2 の添加および分解により酸素を固溶させたものであり，他の合金化元素および不純物の含有は極めて小さいため，相分離の他に酸素の濃度分布の変化に影響を与える因子は

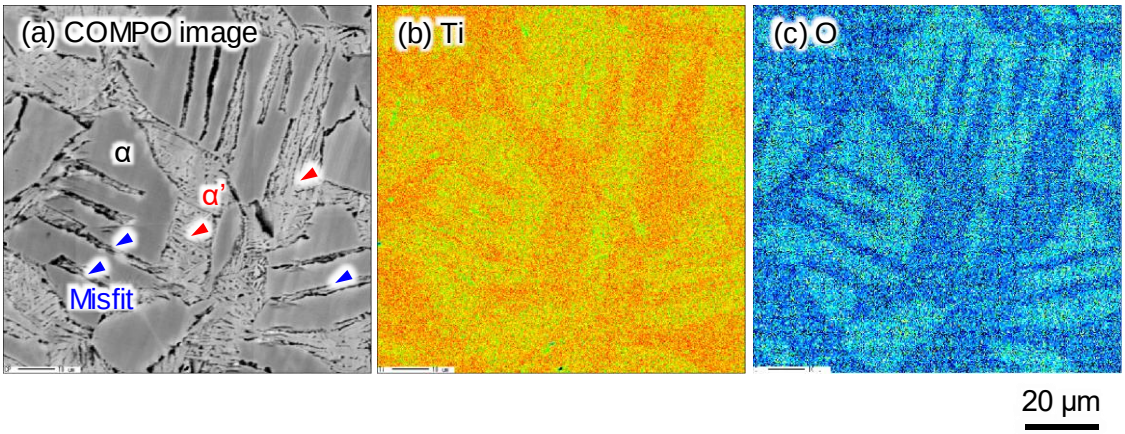


Fig. 4.12 EPMA analysis results of oxygen and titanium of Ti1000Q: COMPO image (a) and distribution maps of Ti (b) and O (c) at corresponding area.

考えられない．よって，酸素濃度の低下していた粒界α'相とα相粒内の方位の不整合はβ相に由来する相と考えられる．しかしながら，同状態図によると 1000℃において，Ti-0.94mass% O 材は 10%の α 相と 90%の β 相により構成されていると考えられるが，急冷材における旧 β 相領域と考えられる領域の体積は 60%程度であった．これは，急冷組織形成前の温度低下により，α 相が拡大していたことに起因すると考えられる．そこで，EPMA 解析結果から得られた旧α相と旧β相の体積比より，急冷前温度と，この時の酸素濃度を算出する．先ず，画像解析の結果，α相とβ相の体積比は 4 : 6 であった．この時のそれぞれの相に含まれる酸素量を二相平衡状態図により確認すると，α 相が 1.40 mass%，β 相が 0.56 mass%であった．ここで，EPMA による酸素の定量分析結果を確認すると，旧 α 相で 2.8 mass%，旧β相で 1.9 mass%であり，これらの値は酸素添加量（0.94 mass%）を大きく超えている．これは酸素の Kα 線の波長が 23.707 Å であるのに対して，チタンの Lα 線の波長は 23.559 Å と非常に近い [42]ためにその分離は困難となり，その結果，酸素検出量にチタンの特性 X 線ピークが混入するためである．しかしながら，旧 α 相および旧 β 相におけるチタン量の差はごく僅かであるため，酸素の定量解析量に含まれるチタン量は一定として扱うことができ，酸素の検出量の絶対値に関する定量的な議論は難しいものの，その差は正確な値として扱うことが可能といえる．そこで，高酸素濃度相および低酸素濃度相の酸素量を明らか

にするため，計算値と実験値における各相の酸素量の差を比較する．旧 α 相と旧 β 相の酸素量の差は，計算値においては 0.84 mass%，実験値では 0.9 mass%であり，両者は良い一致を示していた．したがって，本研究では，各相の面積比から算出した値（旧 α 相:1.40 mass%，旧 β 相:0.56 mass%）を各相における酸素量として扱う．

これまでに，EBSD 解析により得られた双晶の導入位置と EPMA 解析により得られた各元素の分布により，急冷組織に特異的に観察された粒界 α'相と粒内の方位の不整合は急冷前における β 相に相当する組織であることがわかった．そこで，これについて詳細に理解するため，高温加熱ステージを併用した EBSD 解析装置により，α 相と β 相の二相混合温度にて，α 相内における β 相の形成状態を調査した．なお，本装置におけるヒーター温度の設定上限値は 1000℃であり，この時の試料温度は約 930℃であるため，α 相と β 相の二相混合組織の形成温度の低い Ti- 0.20 mass% O を対象に解析を行った．加熱前および再結晶後（ヒーター温度 820℃）における組織と，α 相と β 相の二相混合組織（ヒーター温度 995℃）の EBSD 解析結果を Fig. 4.13 に示す．押出まま材(a)は数 10 μm の微細結晶粒により構成されていたが，(b)ヒーター温度: 820℃では再結晶が進行し，最大で 500 μm を超える粗大粒となった．さらに昇温を進めてヒーター温度が(c) 995℃に達すると β 相の形成が観察された．これらの β 相は結晶粒界および粒内の一部に扁平状に形成されていた．この β 相分布は Heterogeneous nucleation[18, 38]に基づく核生成の傾向と一致しており，β 相の形成は α 相粒の結晶粒界より始まり，変態時の体積変化によるひずみ場の形成が起点となって粒内に β 相扁平粒を形成したものと考えられる．これらの β 相の分布は Fig. 4.12 にて，Ti-0.94 mass% O 急冷材に観察された β 相由来と考えられる低酸素濃度相の分布と一致していた．

ここで，β 相に由来する 2 領域の形成に関して Fig. 4.14 に模式図を示す．急冷前において，β 相は Heterogeneous nucleation に基づき，結晶粒界および結晶粒内に扁平状に形成されている．これらの β 相は，Burgers の方位関係[43, 44]に従った α 相粒からの変態により形成されたものである．急冷時に α 相へと再変態する際には，同様に α 相と β 相の結晶粒界

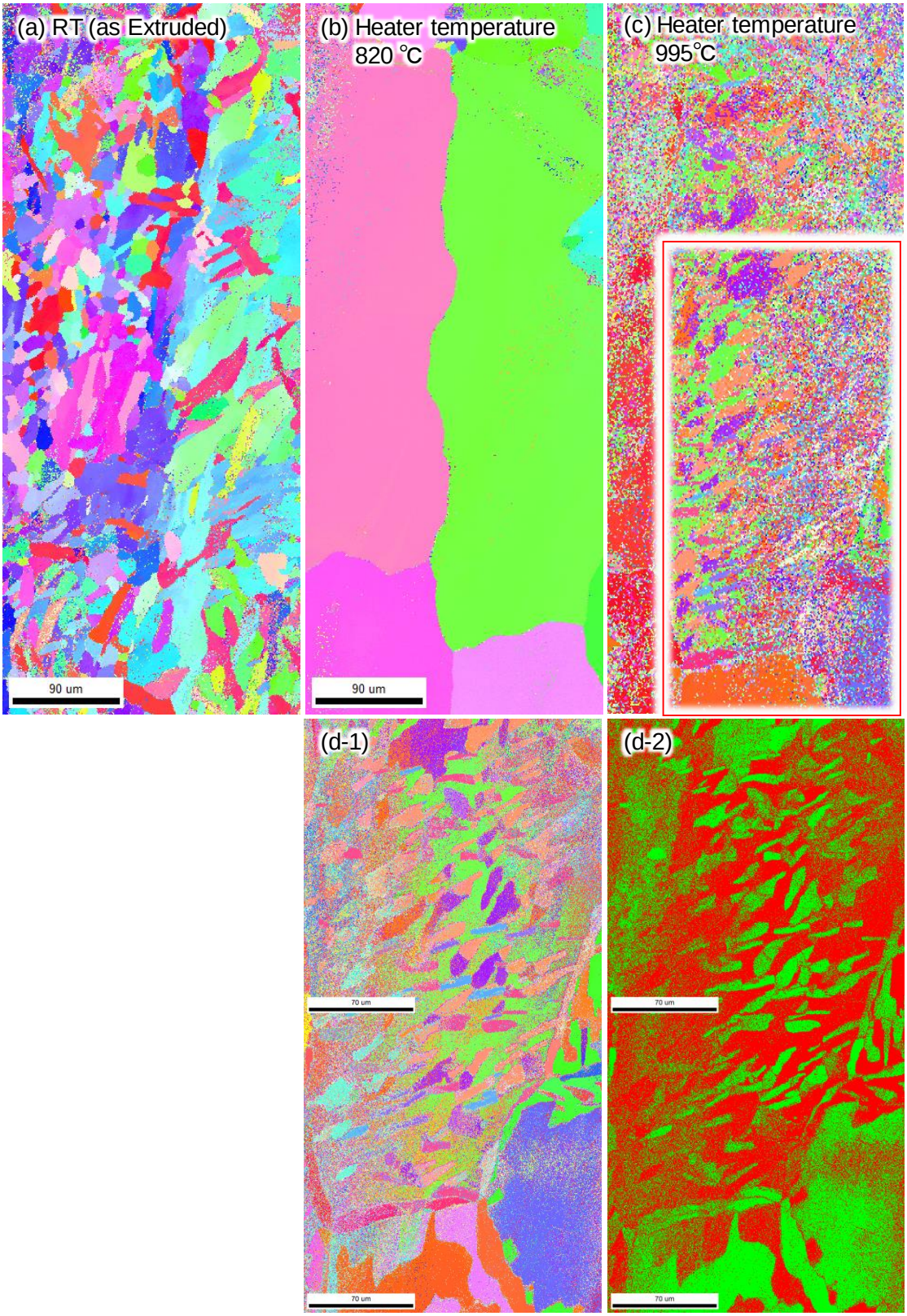


Fig. 4.13 β phase formation in Ti-0.20 mass% O rod. This shows IPF maps of Ti-0.20 mass% O rod at (a) room temperature, heater temperature of (b) 820℃ and (c) 995℃. (d) is IPF map and phase map of selected area showed as red line in (c).

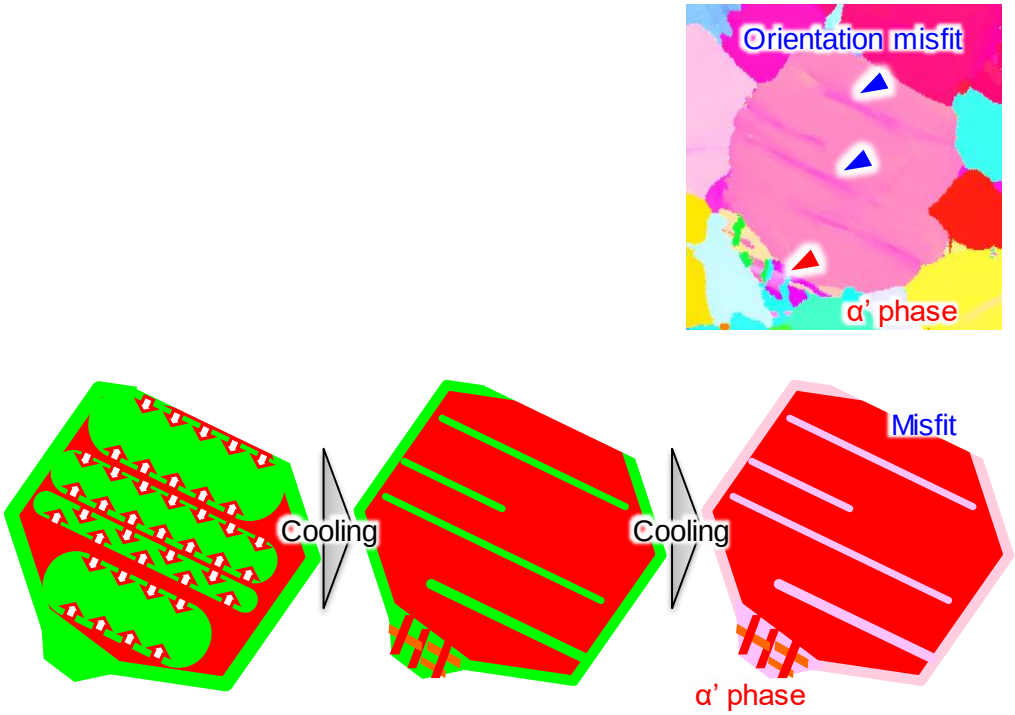


Fig. 4.14 Schematic illustrations of α' phase on grain boundary and orientation misfit in α-Ti grain formation mechanism.

が核生成の起源となって相変態が開始し，かつ，Burgers の方位関係に基づいて α 相と β 相の結晶方位の相関が決定される．そのため，α 相粒内に形成された β 相粒は周囲の α 相の結晶方位の影響を強く受けて同一の方位への変態が進行するものと考えられる．その際，β 相は bcc 構造であるために hcp 構造である α 相に相変態する際に体積は減少する．その結果，β 相から α 相への相変態における最終段階では，体積減少に基づくひずみが蓄積して同一方向に変態することができず，粒内において方位の不整合領域が形成されたと考えられる．一方で，結晶粒界に形成された β 相については，これが接する複数の粒の方位の影響を受けるために簡単に一方向に成長することはできず，複数の方向の粒が絡み合った α'相を形成したものと考えられる．

本節では，優れた破断伸びを示した急冷組織の形成機構を明らかにすべく，微細 α'相と方位の不整合領域に焦点を当てて詳細に組織構造解析を行った．その結果，粒界 α'相には β 相からの急冷により形成された α'相と同様に β 相からの急冷時に形成される特徴的な{10-

11}双晶が観察された．また，急冷前のα相とβ相の二相混合組織におけるβ相からα相への酸素の移動に由来する酸素濃度の低下が粒界 α’相と粒内における方位の不整合において確認された．また，β相は，Heterogeneous nucleation に基づいて，粒界α’相および等軸粒内の結晶方位の不整合と同じく，α 相の結晶粒界に沿って，あるいは，α 相粒内に扁平状に形成されていることを確認した．これらの結果より，急冷材に観察された粒界 α’相と粒内における方位の不整合の 2 領域は急冷前におけるβ相に由来しており，これらの 2 領域では酸素濃度が著しく低下することが明らかとなった．

4.4 高濃度酸素固溶脆性チタン材における急冷熱処理による延性向上機構の解明

これまでに，α相とβ相の二相混合組織より急冷した急冷材では，30 μm 程度の等軸 α-Ti 粒と，これの粒界にネットワーク状に形成された α’相，等軸粒内に形成された筋状の方位の不整合により構成された特異な微細延性組織を有しており，本組織では，破断伸び値が 15%を超える優れた延性を示すことが明らかになった．特に，等軸 α-Ti 粒の粒界および粒内にネットワーク状に形成された α’相や方位の不整合では，β相からの急冷時に形成される α’相に特有の{10-11}双晶を有しており，また，本領域では，α相とβ相の二相混合組織にて酸素がβ相からα相へと移動することに由来して，その酸素濃度は等軸粒が 1.40 mass%であったのに対して，粒界 α’相や等軸粒内の方位の不整合領域では 0.56 mass%へと低下していることを確認した．ここで，急冷材における高延性発現は β 相由来領域に起因するものと考えられるものの，その機構は不明である．そこで，本節では，本急冷組織における高延性の発現機構を明らかにすべく，旧 β 相に起因する微細 α’相と方位の不整合領域に着目した変形機構の解析を行う．

ここでは，塑性変形機構を明らかにするため，引張試験前後の試験片に対して EBSD による KAM 解析を行い，前節までに調査した組織構造と対比しながらひずみの導入位置を詳細に解析した．KAM map では，隣り合う測定点との結晶方位差が大きい箇所を明るい色で示

しており，特にひずみの導入と強い相関を有している．同様に IPF map においても，ひずみの導入箇所では強いグラデーションで表示される [45-47]．Ti-0.94 mass% O 急冷まま材と，これに対して引張試験を行った試料の破断部近傍の IPF map と KAM map を Fig. 4.15 に示す．(a)引張試験前の試料においては，結晶粒界の α'相の結晶粒界と，特に粒内における方位の不整合領域において緑色で示されているが，これは，隣り合う粒の方位が異なるためと考えられる．一方で，(b)引張試験後の試験片については，IPF map においても強いグラデーションが確認されるなど，全体に強いひずみが導入されていることがわかる．ここで，KAM map を参照すると，結晶粒界と一部の粒内の筋状領域に強いひずみが導入されていることが明らかになった．また，結晶粒界が赤色で示されているように，引張試験前と比較して明らかに強いひずみが結晶粒界に導入されており，また，これらの強ひずみの導入領域はネット

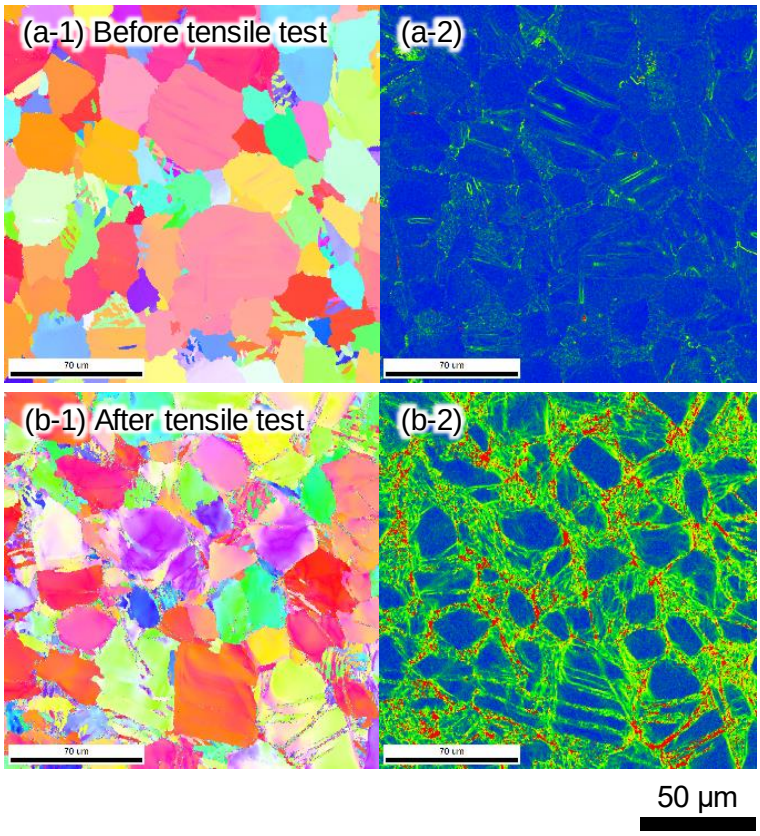


Fig. 4.15 Comparison of strain induction on Ti1000Q (a) before and (b) after tensile test. (-1) shows IPF maps and (-2) shows KAM maps at corresponding area.

ワーク状に連続的につながっていることがわかる．微細結晶粒を有する急冷材では，粒界 α’相と粒界における方位の不整合が微細なネットワーク状に連続して形成されていたために，このようなひずみ分布を形成した可能性が考えられる．そこで，ひずみが導入された位置と急冷組織の関係を明らかにするために，SEM 内引張試験ステージを用いた in-situ 引張試験を行い，EBSD 同時解析を通じてひずみの導入位置と導入過程を明らかにした．Fig. 4.16 に SEM 内引張試験時の Load-Stroke 線図を示す．引張負荷前(a)，塑性変形域(b)~(f)，破断後(g)の 7 点にて EBSD 解析を行った．その結果を Fig. 4.17 に示す．引張方向を図の水平方向とした．(a)引張試験前においては顕著なひずみの導入は確認できなかった．これに引張負荷を付加していくと，(b) Stroke が 600 μm になった時点で多くの粒界でひずみの導入によって明るい緑色となり，一部ではより密にひずみが導入されて赤色となった．また，黄色の矢印で示した粒内における方位の不整合でもひずみの導入が目立つようになった．(c) Stroke が 850 μm となると，粒界および方位の不整合におけるひずみの導入がさらに強くなり，赤色が目立つようになった．さらに(d) Stroke が 1150 μm に達すると，各領域の赤で示されたひずみがネットワーク状に連結し始め，(e) Stroke が 1450 μm となると，ひずみが多く導入されて領域が厚くなり，(f) Stroke 1750 μm では，全面に赤色の高密度のひずみ導入域が確認できるようになった．その後，Stroke が約 1900 μm の条件で破断した．(g)破断後の試料では，引張負荷が除荷されたために像はより鮮明になったが，結晶粒界と方位の不整合領域を経由してネットワーク状に強いひずみが導入された領域が全体に拡大していた．このように引張変形過程において生じるひずみは，酸素濃度が低下した β 相に由来する領域にて優先的に導入されており，本急冷材においては，これらの領域が塑性変形を担うことで，優れた破断伸びを発現したと考えられる．これらの領域における酸素濃度は EPMA 解析で示したように 0.56 mass%程度へと低下しており，また，その結晶粒径は数 μm と著しく微細化している．本濃度の酸素の固溶がチタンの延性に及ぼす影響を確認すると，0.56 mass%程度の酸素含有量の純チタン材においては，15%を超える破断伸びを有するとの報告がある [2)]．

本急冷材における低酸素濃度相においては，酸素濃度が低下した非常に微細な結晶粒により構成されているために塑性変形能が十分に高く，これらの領域が塑性変形を担ったために全体として優れた破断伸びを示したと考えられる.

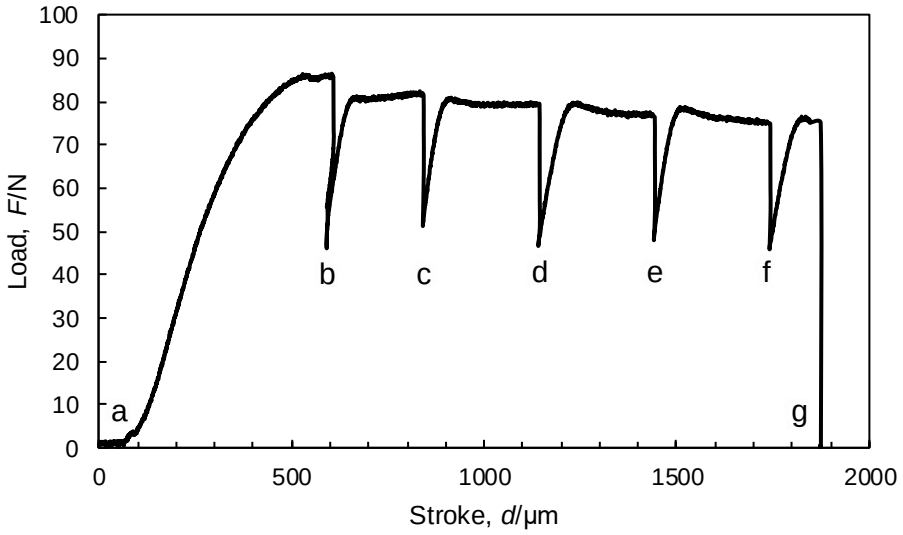


Fig. 4.16 The stress-strain curve of water quenched Ti-0.94 mass% O rod at in-situ EBSD analysis during tensile test.

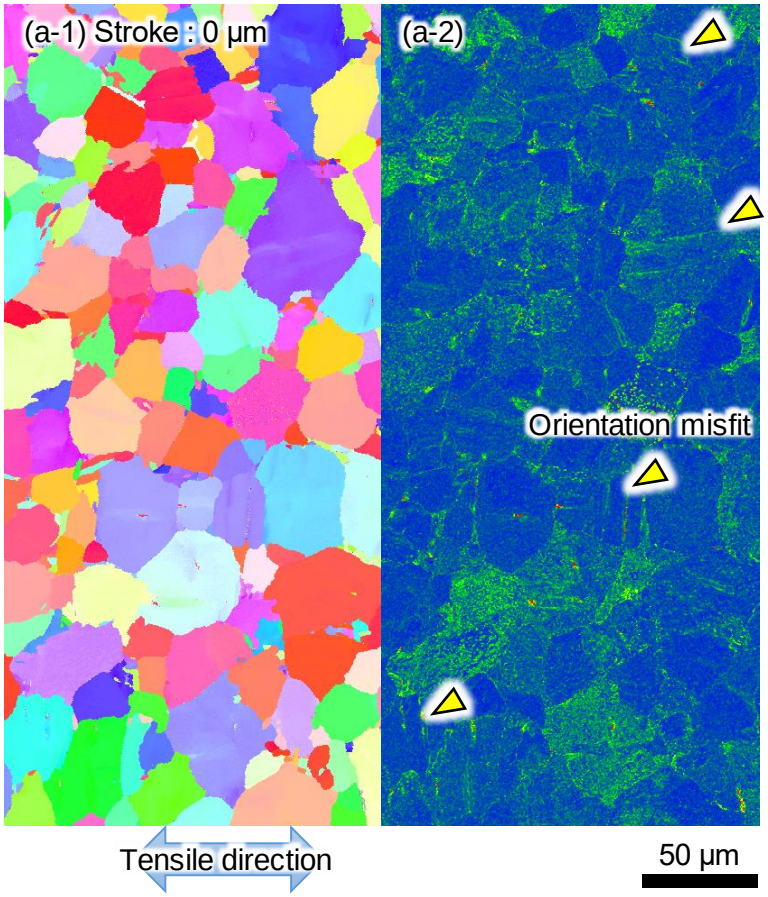


Fig. 4.17 The strain induction in water quenched Ti-0.94 mass% O rod under tensile load. (-1) shows IPF maps at each stroke (a) ~ (g) in Fig. 4.19 and (-2) shows KAM maps at corresponding area. (a) shows IPF and KAM maps with no deformation.

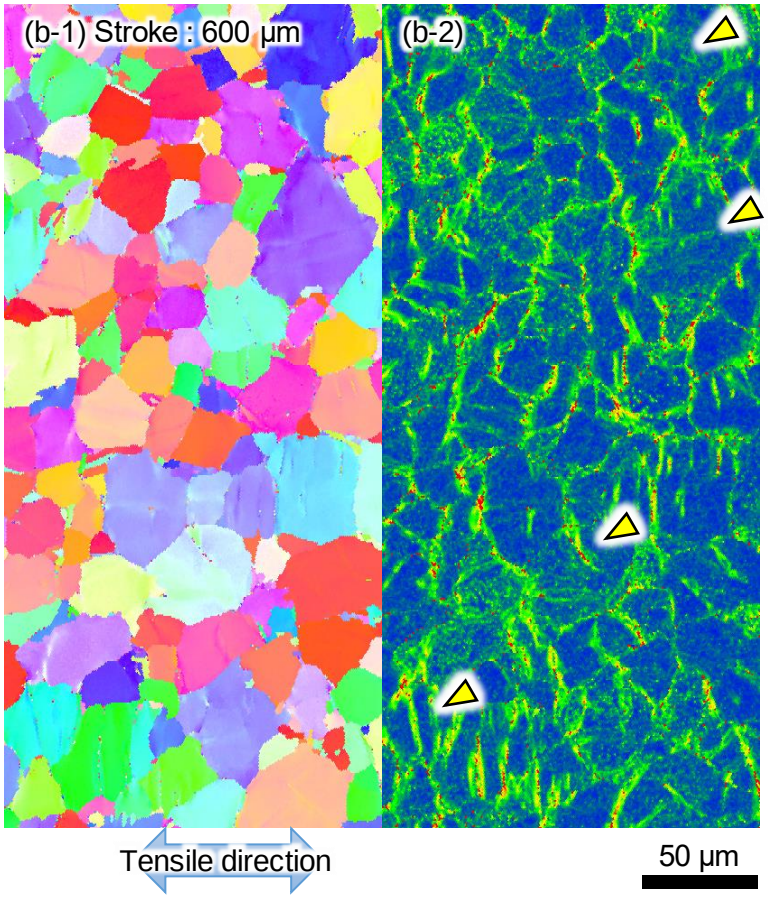


Fig. 4.17 Continued. (b) shows IPF and KAM maps at stroke of 600 μm.

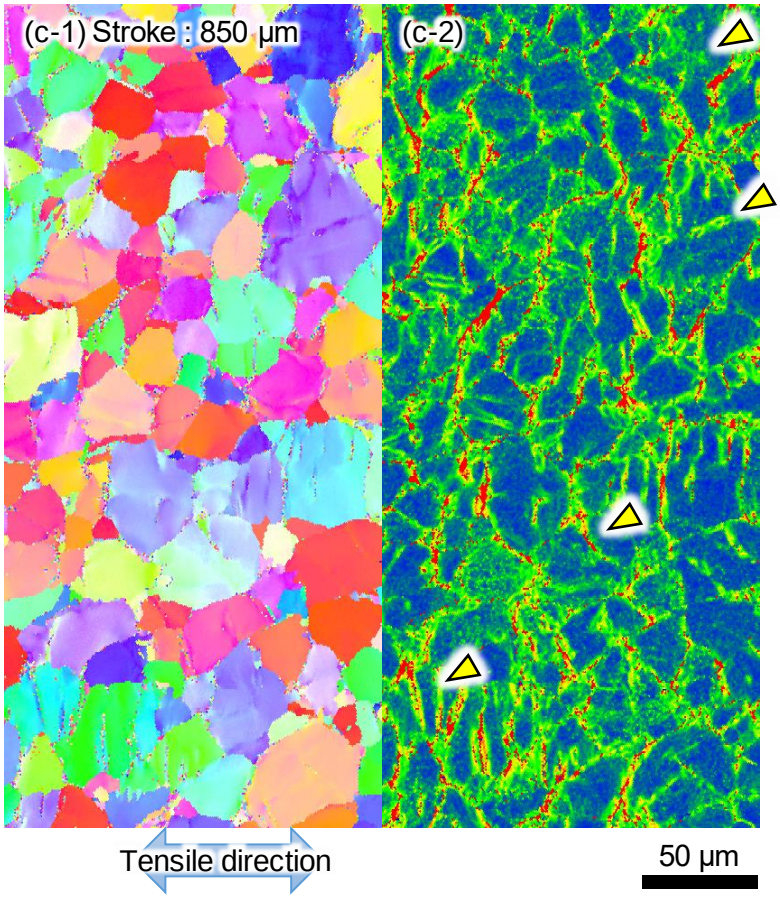


Fig. 4.17 Continued. (c) shows IPF and KAM maps at stroke of 850 μm.

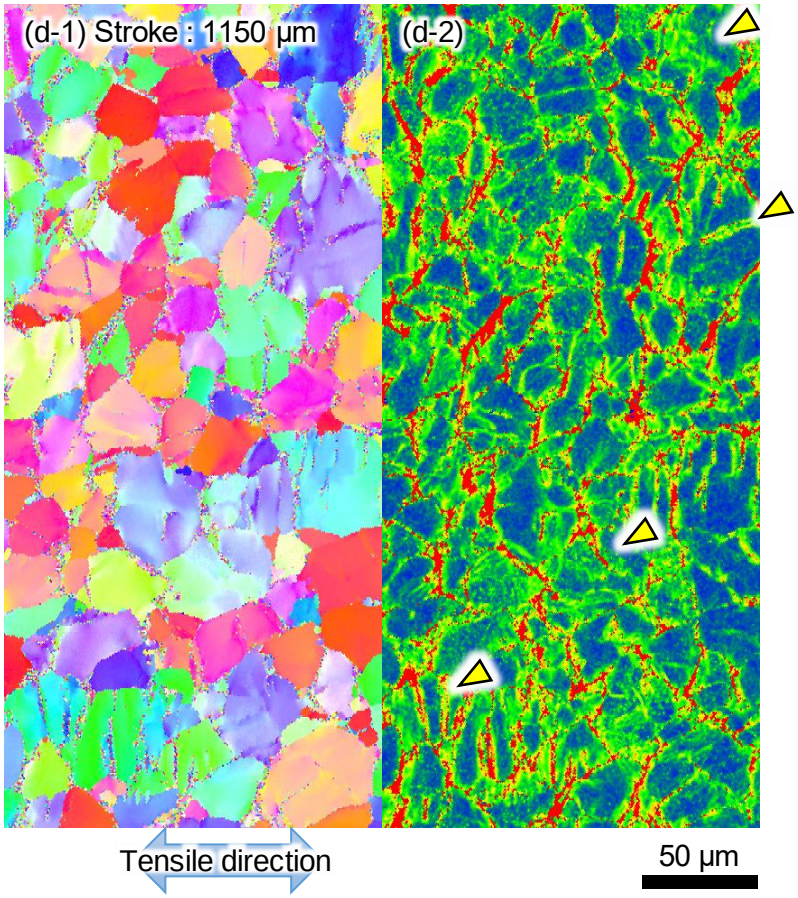


Fig. 4.17 Continued. (d) shows IPF and KAM maps at stroke of 1150 μm.

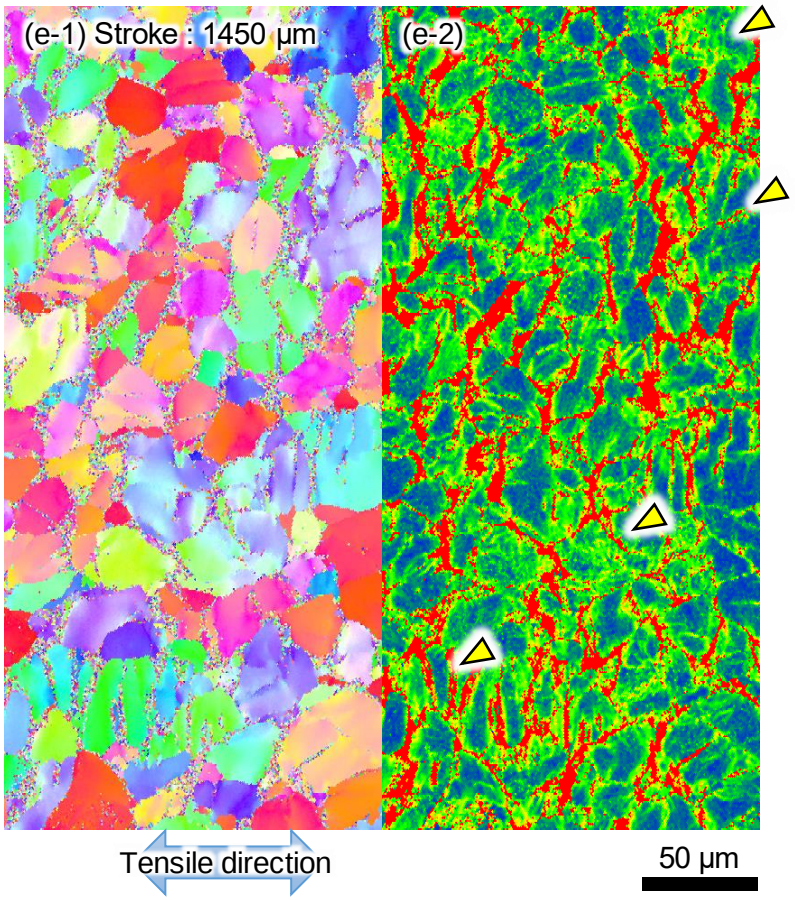


Fig. 4.17 Continued. (e) shows IPF and KAM maps at stroke of 1450 μm.

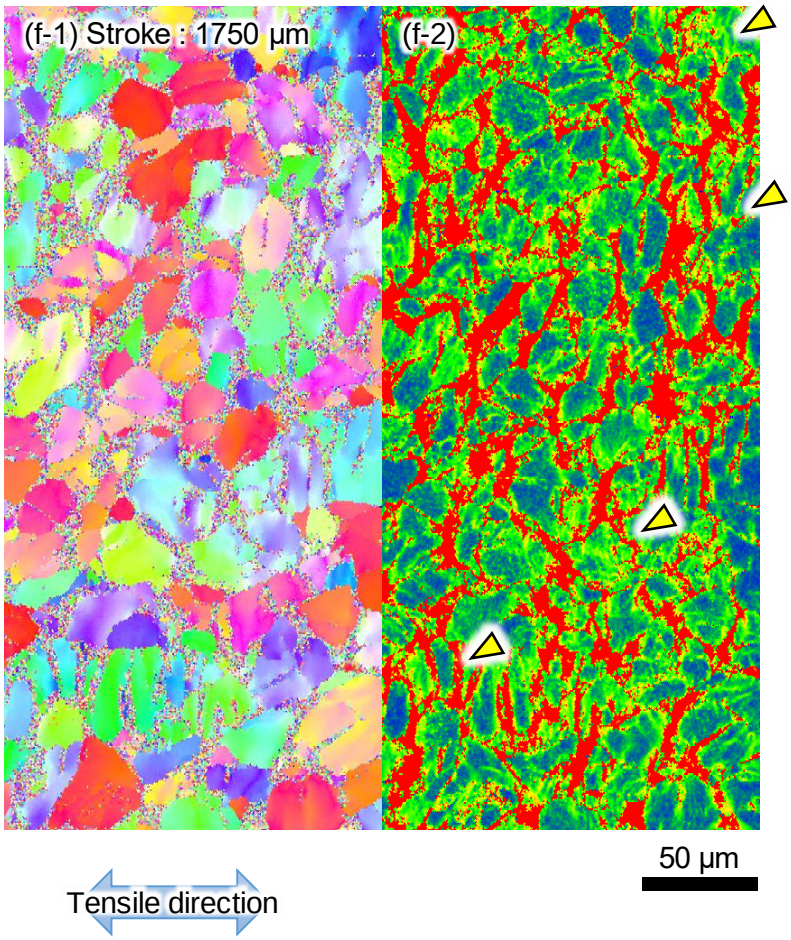


Fig. 4.17 Continued. (f) shows IPF and KAM maps at stroke of 1750 μm.

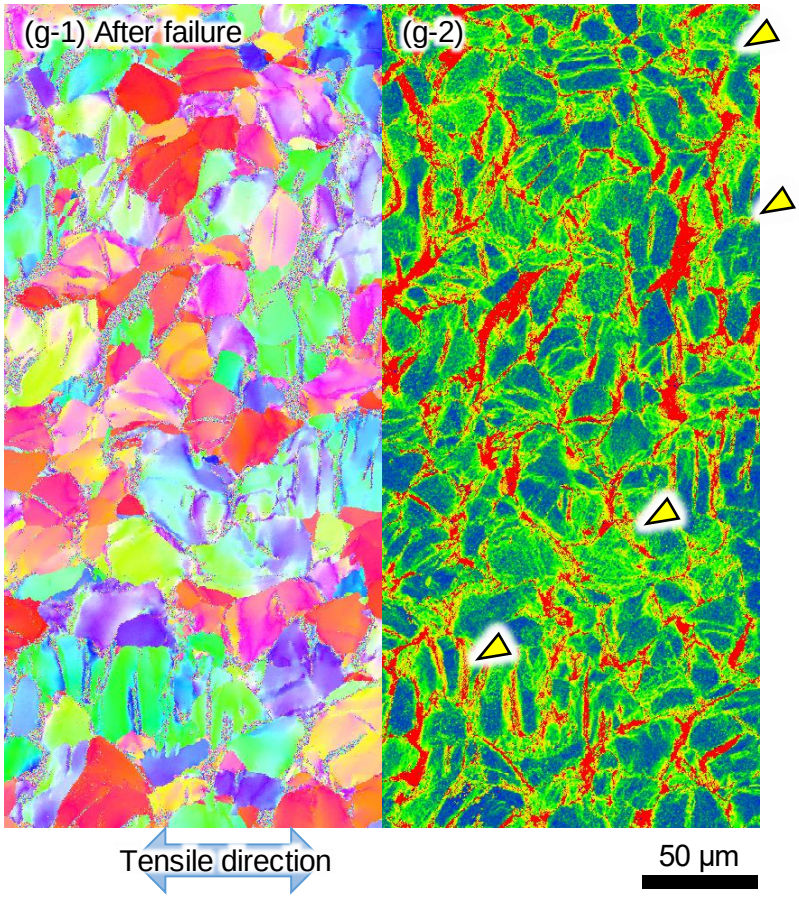


Fig. 4.17 Continued. (g) shows IPF and KAM maps after failure.

これまでに，酸素濃度が低下した旧 β 相に由来する粒界 α’相と等軸粒内の方位の不整合において塑性変形を担っており，これらの特異な組織における酸素濃度の低下による塑性変形能の向上に起因することを示した．一方で，その組織構造が破断伸びに対して有する影響については明らかになっていない，そこで，急冷材に対して，組織構造を維持可能な再結晶温度以下の範囲で酸素の拡散・均一化のための熱処理を施し，その組織と力学特性を調査した．(a)急冷まま材とこれに対して(b) 400℃および(c) 600℃で 86.4 ks の真空熱処理を施した試料の IPF map を Fig. 4.18 に示す．いずれにおいても再結晶の進行は観察されず，粒界 α’相および粒内の方位の不整合は維持されたままであった．一方で，Fig. 4.19 に示す(b) 400℃および(c) 600℃での熱処理材における酸素分布を確認すると，(a)急冷材および(b) 400℃熱処理材においては，等軸 α-Ti 粒における高酸素濃度相と粒界 α’相および等軸粒内の方位の不整合における低酸素濃度相の境界は明瞭であり，低酸素濃度相が明確に形成されていた．一方で，(c) 600℃熱処理材においても，等軸 α-Ti 粒において酸素濃度が増加し，粒界 α’相および等軸粒内の方位の不整合において酸素濃度が低下していることがわかるが，その明度差は減少しており，高酸素濃度相と低酸素濃度相の両相の境界は不明瞭となっていた．これは，高酸素濃度相から低酸素濃度相へと酸素原子が拡散し低酸素濃度相が消失したことによると考えられる．ここで，Fig. 4.20 および Table 4.2 に α-Ti 中における酸素の拡散速度 [16, 17]を示す．室温では，チタン中における酸素の拡散速度が 2.1 x 10^{-27} $\mu m^2/s$

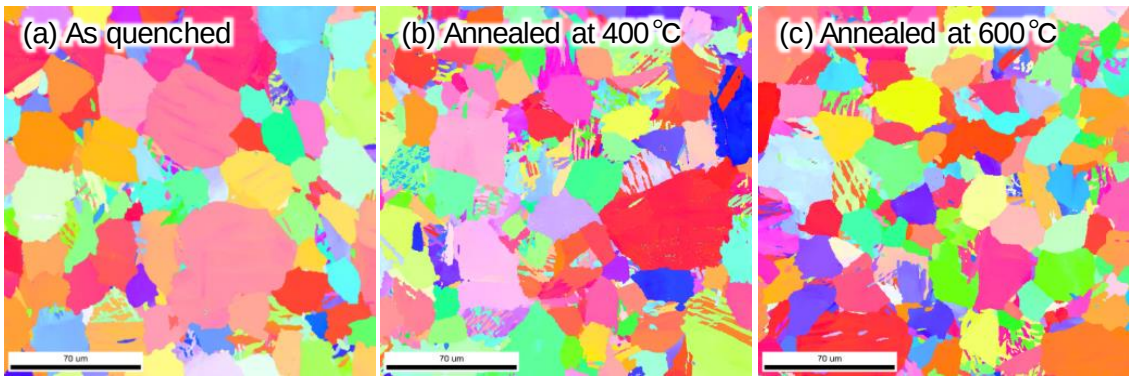


Fig. 4.18 The comparison between IPF maps of (a) Ti1000Q and those annealed at (b) 400℃ and (c) 600℃ for 86.4 ks after water quenching.

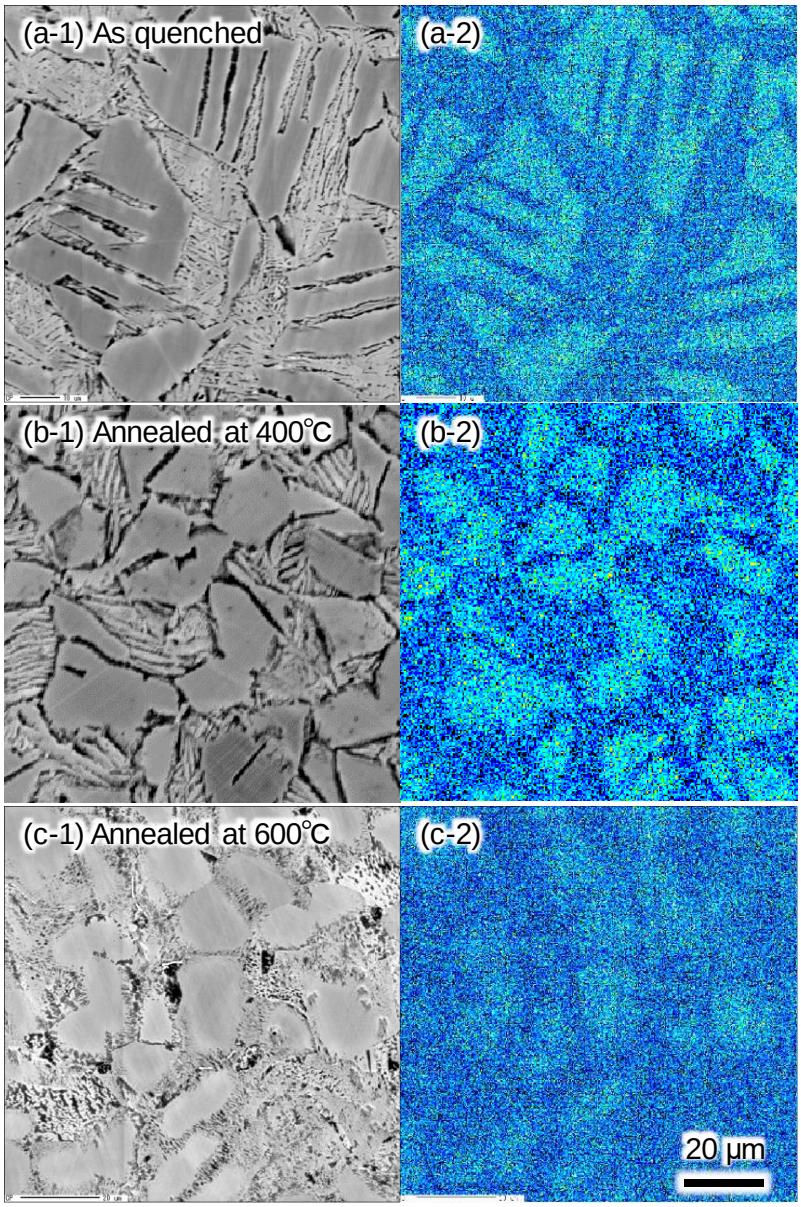


Fig. 4.19 The comparison between oxygen distributions of (a) Ti-1000Q and Ti-1000Q heat treated at (b) 400℃ and (c) 600℃ for 86.4 ks after water quenching. (-1) shows COMPO images and (-2) shows oxygen distribution maps analyzed by EPMA.

であるのに対して，400℃では 2.1 x 10^{-8} μm^2/s，600℃ではさらに増加し，6.7 x 10^{-5} μm^2/s となった．これより，600℃での拡散速度は 400℃での値と比較して 3 x 10^3 倍と顕著に増大することがわかる．このため，600℃での熱処理材では，400℃での熱処理材と比較して酸素の拡散が活発になったために，400℃熱処理材で残存していた低酸素濃度相が 600℃熱処理材ではほぼ消失していたと考えられる．したがって，これらの材料は同様の微細組織構造を

有しているものの，その酸素の分布に関しては，(a)急冷まま材と(b) 400℃熱処理材では，高酸素濃度相と低酸素濃度相に明確に別れているのに対して，(c) 600℃熱処理材ではその差が著しく減少しており，酸素の分布形態に大きな違いがある材料といえる．次に，これらの熱処理材の引張変形挙動を Fig. 4.21 に示す．急冷まま材における破断伸びが 19.1%であっ

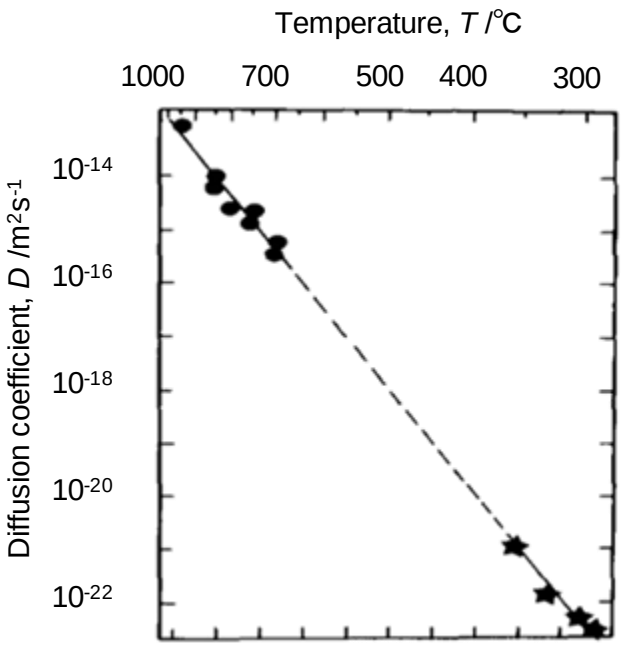


Fig. 4.20 Dependence of diffusion coefficients of oxygen in titanium on temperature.

Table 4.2 Diffusion coefficients of oxygen in titanium at each temperature from room temperature (27℃) to 1000℃.

	Diffusion coefficient
1000 ℃	38.2 $\mu m^2/s$
600 ℃	6.7×10^{-5} $\mu m^2/s$
400 ℃	2.1×10^{-8} $\mu m^2/s$
200 ℃	7.2×10^{-15} $\mu m^2/s$
100 ℃	1.1×10^{-20} $\mu m^2/s$
27 ℃	2.1×10^{-27} $\mu m^2/s$

たのに対して，400℃熱処理材では 15.5%と顕著な破断伸びの低下は確認できなかったが，600℃熱処理材では 0.0%とその破断伸びは著しく低下していた．また，その強度に関しては，急冷まま材と 400℃熱処理材では同様の応力-ひずみ線図を有しており，0.2% YS 値，UTS 値ともに顕著な差は確認できなかった．一方で，600℃熱処理材の 0.2% YS および UTS は，急冷まま材と比較して 100，30 MPa 増加した．このように 0.2% YS に顕著な増加が確認できたが，これは，急冷まま材で塑性変形への遷移において確認された強いラウンドハウス型の傾向 [31-33]が 600℃熱処理材で弱くなっていたことに起因している．ここで，急冷材においてラウンドハウス型の塑性変形への遷移を示した原因を検討する．急冷材では，高酸素濃度相と低酸素濃度相に別れており，これらの相では酸素の固溶強化量に大きな差があるために，それぞれの相の強度，特に 0.2% YS は大きく異なるものと考えられる．よって，急冷材のような酸素濃度分布が不均一な場合においては，それぞれの相で塑性変形が始まる応力が異なったことで，強いラウンドハウス型を示したと考えられる．一方で，Fig. 4.7 に示した押出まま材や Ti900Q のような酸素が均一に固溶した材料においては強度が均一であり，全体がほぼ同時に塑性変形を始めるために，ラウンドハウス型が弱まったと考えられる．次に，急冷材お

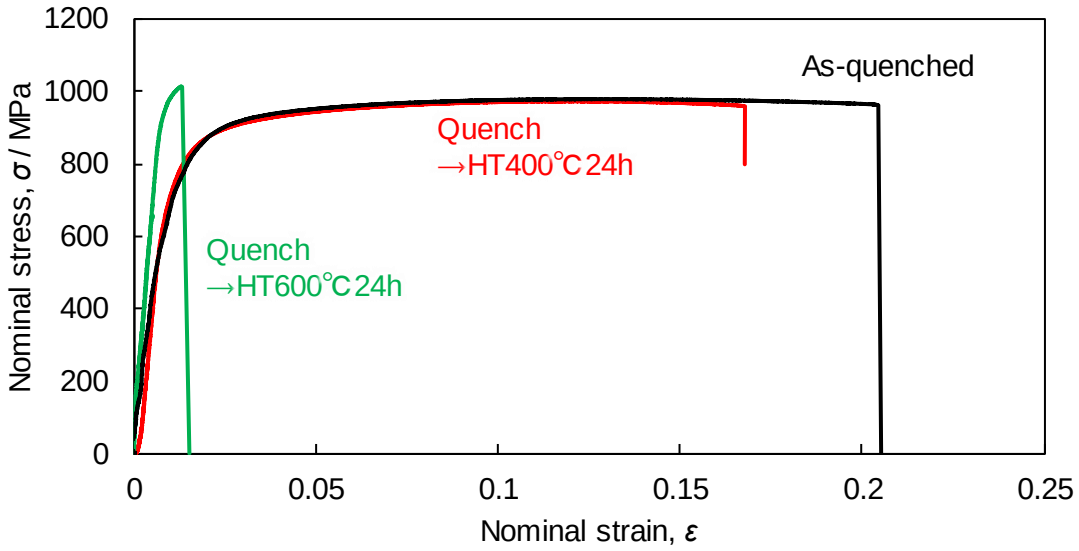


Fig. 4.21 The stress strain curves of Ti-1000Q and those annealed at 400℃ and 600℃ for 86.4 ks after water quenching.

よび急冷後熱処理材における組織と破断伸びの関係を Table 4.3 に示す．これまでに示したように，β 相由来の特異な組織構造（粒界 α'相および粒内における方位の不整合領域）が延性に及ぼす影響は限定的であり，急冷材における破断伸び向上の主因は，高い塑性変形能を有する旧 β 相由来の低酸素濃度相からなる微細なネットワーク状組織の形成に起因すると結論付けられる．

本節では，急冷材における延性向上機構を明らかにすべく，EBSD によるひずみ解析を行った結果，酸素濃度が低下した結晶粒界および粒界 α'相や等軸 α-Ti 粒内に形成された方位の不整合領域を中心に塑性ひずみが導入されていることが明らかになった．均質化熱処理を施すことにより低酸素濃度領域への酸素の流入が確認された試料では，その破断伸びは著しく低下していた．したがって，急冷材における破断伸び向上の主因は，ネットワーク状に形成された β 相由来の低酸素濃度相が塑性変形を担ったことによると結論付けられる．

Table 4.3 The relationships between microstructures (existence of α' phase on G.B. and orientation misfit in α-Ti grain and oxygen poor phase) and elongations of Ti-1000Q annealed at each temperature.

	As quenched	Annealed at 400℃	Annealed at 600℃
α' phase on G.B. and orientation misfit in α-Ti grain	O	O	O
O poor phase	O	O	X
Elongation	19.1%	15.5%	0.0%

4.5 急冷前組織が急冷熱処理材における組織と引張特性に及ぼす影響

これまでに，急冷熱処理によりβ相に由来して形成された低酸素濃度相が塑性変形を担うことにより，微細なネットワーク状にひずみが導入され，高濃度酸素固溶チタン材は高延性化することが明らかになった．このひずみの分布は低酸素濃度相の分布と一致しており，高濃度酸素固溶チタン急冷熱処理材の延性は低濃度相の分布に強く依存するものと考えられる．これらの低酸素濃度相の分布は Fig. 4.13 に示した通り，α 相粒の結晶粒界および結晶粒内に形成される β 相粒の分布に依存するため，初期組織を制御することにより，低酸素濃度相の分布を制御可能だと考えられる．そこで，本節では，異なる組織を持つ高濃度酸素固溶チタン材を作製し，これに対して急冷熱処理を施すことにより，初期組織と急冷組織および力学特性の関係を調査した．これを通して，低酸素濃度相の分布と急冷材の延性の関係を明らかにする．

先ず，これまでに扱った押出材の押出比は 36 であったが，これを 7.8 と低下させた押出材を作製した．押出比が低下すると加工度が低下するために動的再結晶による結晶粒微細化が抑制され，もとの結晶粒が押し出し方向にそのまま引き伸ばされた集合組織の割合が相対的に多い組織を形成する [48-51]．押出比の差に起因して異なった組織を有する押出材において，これが急冷熱処理後の組織と引張特性に及ぼす影響を調査する．酸素添加量は前節同様に 0.94 mass%とし，急冷温度 1000℃，保持時間 1.8 ks を採用し，水焼入れによる急冷熱処理（急冷速度:400℃/s）を施した．Fig. 4.22，4.23 に急冷前後の試料の IPF map および応力-ひずみ線図を示す．押出比を下げることで，(a)押出まま材では明確に押出による集合組織が確認されるようになり，加工ひずみの強く導入された筋状粒と，再結晶により生成されたと考えられる粒径 5～10 μm 程度の等軸粒により構成されていた．一方で，(b)急冷材では前節で示した急冷材と同様に，酸素濃度が増加した粒径 30 μm 程度の等軸 α-Ti 粒と酸素濃度が低下したネットワーク状の粒界の微細 α’相，等軸粒内の方位の不整合領域により形成されていた．熱処理前の組織が十分に微細であったため，Fig. 4.6 (d)に示した高押出比

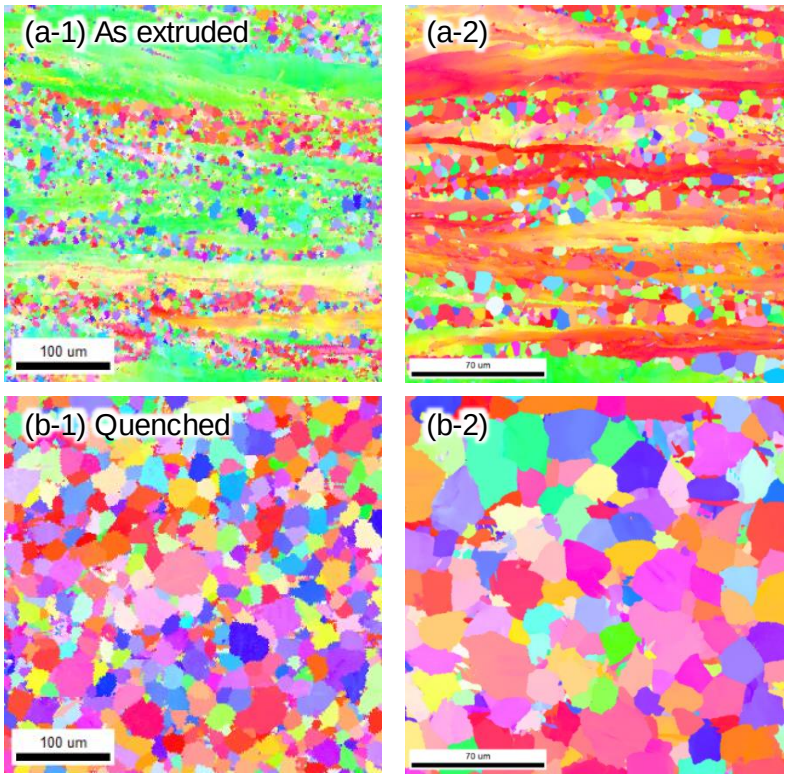


Fig. 4.22 The effect of water quenching on Ti-0.94 mass% O extruded in the ratio of 7.8. (a) shows the IPF maps of Ti-0.94 mass% O extruded in the ratio of 7.8 and (b) shows IPF maps of that quenched at 1000℃. (-2) shows those in high magnification.

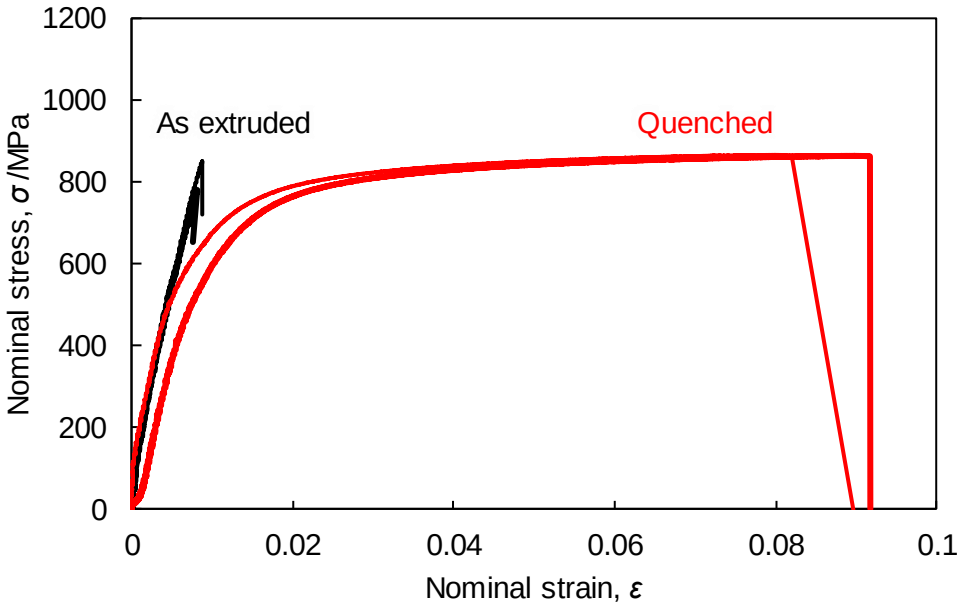


Fig. 4.23 The stress-strain curves of Ti-0.94 mass% O extruded in the ratio of 7.8 and that quenched at 1000℃.

押出材と比較して急冷組織に大きな差異は生じなかったものと考えられる．次に，その引張特性について，(a)押出まま材は弾性域で破断しており，非常に脆性な材料であったが，(b)急冷材においては 0.08~0.09 のひずみで破断し，7.9%の破断伸びが得られており，(a)押出まま材と比べて優れた塑性変形を示した．また，その強度に関して，(a)押出まま材の UTS が 817 MPa であったのに対して，(b)急冷材における UTS は 867 MPa となった．したがって，本研究の範囲内では結晶粒は十分に微細化されていたために，急冷熱処理前材の押出比が急冷材の組織と破断伸びに及ぼす影響は軽微といえる．

次に，結晶粒径の差が急冷熱処理後の組織と引張特性に及ぼす影響を明らかにするため，前節で用いた押出材に対して(a) 800℃，86.4 ks の真空熱処理を施し，粒成長を促進させた試料と(b) 1000℃で 3.6 ks の真空焼結処理を施した後に 1000℃，86.4 ks の真空熱処理により作製した焼結材の 2 試料を準備した．なお，800℃では Ti-0.94 mass% O は α 単相となっているため，(a)熱処理材は等軸粒により構成される．Fig. 4.24, 4.25 に急冷前後の試料の IPF map および応力-ひずみ線図を示す．先ず，(a)粒成長した押出材の組織と引張特性について議論を行う．熱処理を施した押出まま材(a-1)では，真空熱処理を行うことにより結晶粒は粗大化し，その結晶粒径は 50～300 μm となっていた．また，いずれの結晶粒も等軸 α-Ti 粒であり，板状粒および異形状粒の形成は確認できなかった．次に，これに 1000℃からの急冷熱処理を施した急冷材の組織(a-2, 3)を確認すると，等軸 α-Ti 粒と粒界および粒内に形成された酸素濃度が低下した α’相粒により構成されていた．しかしながら，それぞれのサイズは粗大化しており，等軸 α-Ti 粒の粒径は 50～300 μm で粒界に形成された α’相長も最大で 70 μm となっていた．また，等軸 α-Ti 粒内においては方位の不整合ではなく，筋状の α’相が観察された．さらに，等軸 α-Ti 粒の粗大化に伴い，これらの低酸素濃度相の分布は(c)微細粒急冷材で見られたネットワーク状とは異なって断続的となり，その密度は低下していた．これらの試料の引張特性に関して，急冷前の試料(a-1)については，0.2% YS が 946 MPa，UTS が 956 MPa であり，その破断伸びは 0.5%であった．一方，急冷後の試料(a-2, 3)では，0.2%

YS が 691 MPa, UTS が 922 MPa であり，その破断伸びは 2.0%であった．ラウンドハウス型を示したために，急冷材においてはその 0.2% YS は低下したものの，UTS については顕著な差異は確認できなかった．これは，両試料の結晶粒径に顕著な差異がなかったことが要因と考えられる．なお，その延性については，急冷前に比べて回復傾向は見られたが，押出ままの急冷材と比較するとその増加量はわずかであった．これは等軸粒径の増大に伴って，急冷材にて形成された α’相が低密度で不連続となったことに起因すると考えられる．次に，(b-1)焼結体について，その結晶粒径は 30～60 μm と粗大であった．また，粒成長を促した押出材と比較して，結晶粒径のばらつきは小さく，均一な等軸 α-Ti 粒により構成されていた．これを 1000℃から急冷した試料(b-2, 3)は，等軸 α-Ti 粒と最大でこれと同程度の大きさを持つ α’相により構成されていた．これらの α’相の中には Lamellar 状ではなく，Basket - weave 状となった α’相が多く観察でき，低酸素濃度相は(c)微細粒急冷材にて主として結晶粒界に形成された微細ネットワーク状分布とは異なって離散的かつランダムに分散していた．次に，焼結体の急冷前後の試料の引張特性を確認すると，いずれも弾性域で破断していた．しかしながら，焼結体(b-1)は UTS 438～495 MPa，ひずみ 0.0034～0.0039 で破断していたのに対して，これの急冷材(b-2, 3)では，UTS 859～866 MPa，ひずみ 0.0106～0.0121 といずれも 2 倍程度の値で破断していた．したがって，低酸素濃度相が離散的に分散した焼結体の急冷材においても延性の向上傾向を示すものの，その破断伸びの増加量はごくわずかであり，微細粒急冷材と比較すると著しく劣っていると結論付けられる．これらの結果より，顕著な延性の向上を発現した微細粒急冷材では，微細 α’相および方位の不整合領域がネットワーク状に形成されていた一方で，延性の向上が僅かであった粗大粒急冷材においては，これらの 2 領域は，熱処理材(a)では不連続となっており，焼結材(b)においては粗大で離散的となっていた．したがって，粗大粒急冷材における延性向上量の低下は α’相および方位の不整合領域の分布形態に起因するものであり，急冷熱処理による延性の向上には微細 α’相と方位の不整合領域のネットワーク状の形成が重要となると結論付けられる．微細ネットワーク状に低

酸素濃度相が形成された場合には，これらの領域が塑性変形を担うことで，脆性な高酸素濃度相に加わる応力を緩和することが可能となり，全体の延性が向上する．しかしながら，これらの低酸素濃度領域が離散的，あるいは不連続に形成された場合には，脆性な高酸素濃度相に付加される応力を緩和することが困難となるために，これが起点となって弾性域にて破断したものと考えられる．

以上の結果より，押出比の異なる Ti-0.94 mass% O においても，Ti1000Q と同様の等軸 α-Ti 粒とネットワーク状の低酸素濃度相（粒界 α’相，等軸粒内における方位の不整合領域）からなる組織を形成することで，顕著な破断伸びの向上を示した．一方で，60～300 μm 程度の粗大粒を有する Ti-0.94 mass% O においても，α 相と β 相の二相混合組織から急冷することにより，その延性は向上するものの，10 μm 程度の微細粒を有する押出後急冷材と比べると，その増加量は著しく小さいことがわかった．顕著な破断伸びの増加を示した微細粒急冷材では α’相が微細ネットワーク状に形成されていたのに対して，粗大粒急冷材では不連続あるいは離散的となっていた．したがって，急冷材における破断伸びの増加量は，α’相の分布とその形状に依存しており，優れた延性の回復を実現するためには，等軸 α-Ti 粒とネットワーク状に形成された粒界 α’相，および等軸粒内の方位の不整合領域により構成された組織構造が必要と考えられる．

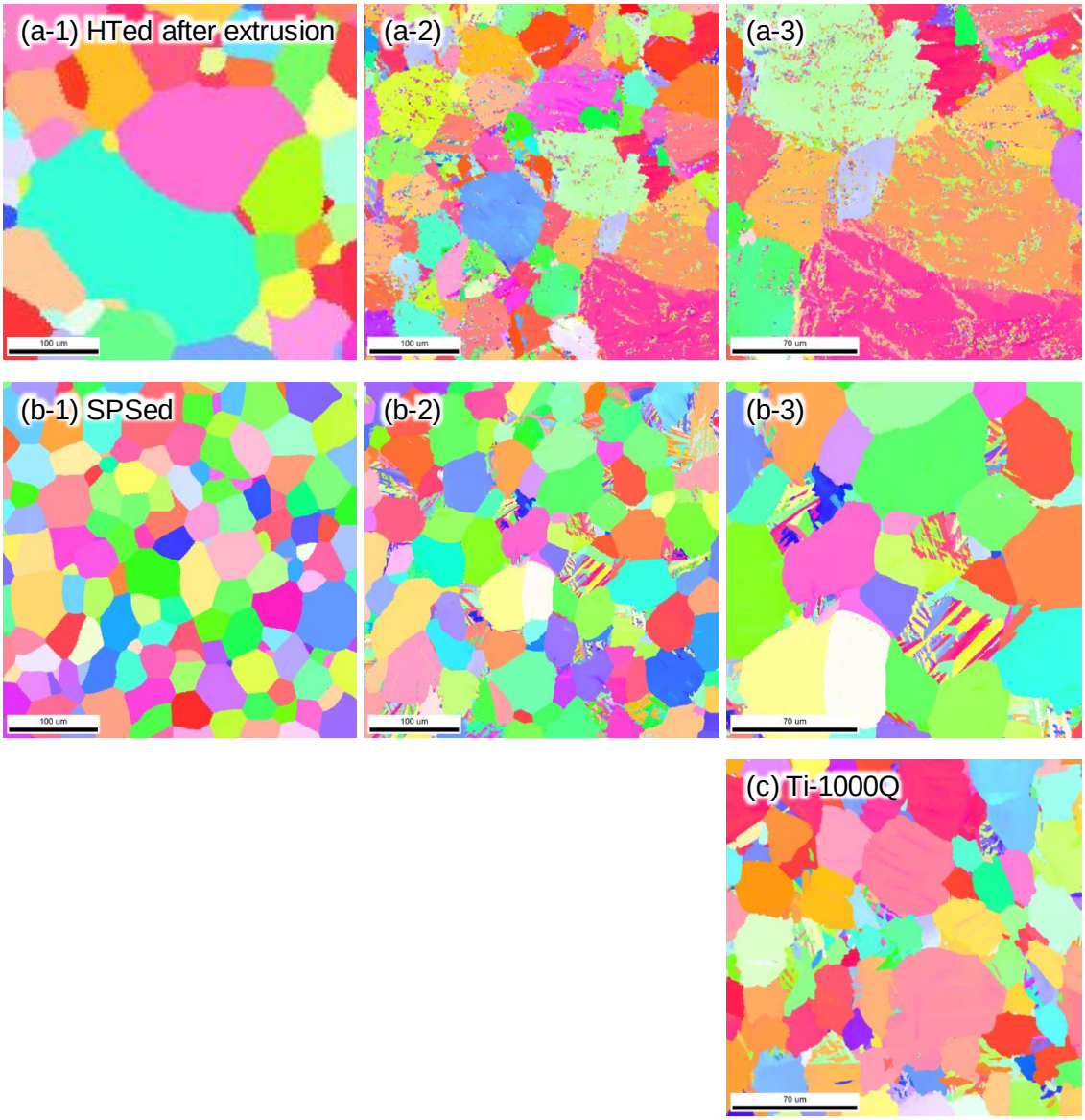


Fig. 4.24 The effect of water quenching on microstructures of (a) extruded rod heat treated at 800℃ for 86.4 ks and (b) SPSed material. (-1) shows IPF maps of those quenched at 1000℃ and (-2) shows high magnification. (c) shows the IPF map of Ti1000Q in same magnification as (-2). Oxygen content of these materials are 0.94 mass%.

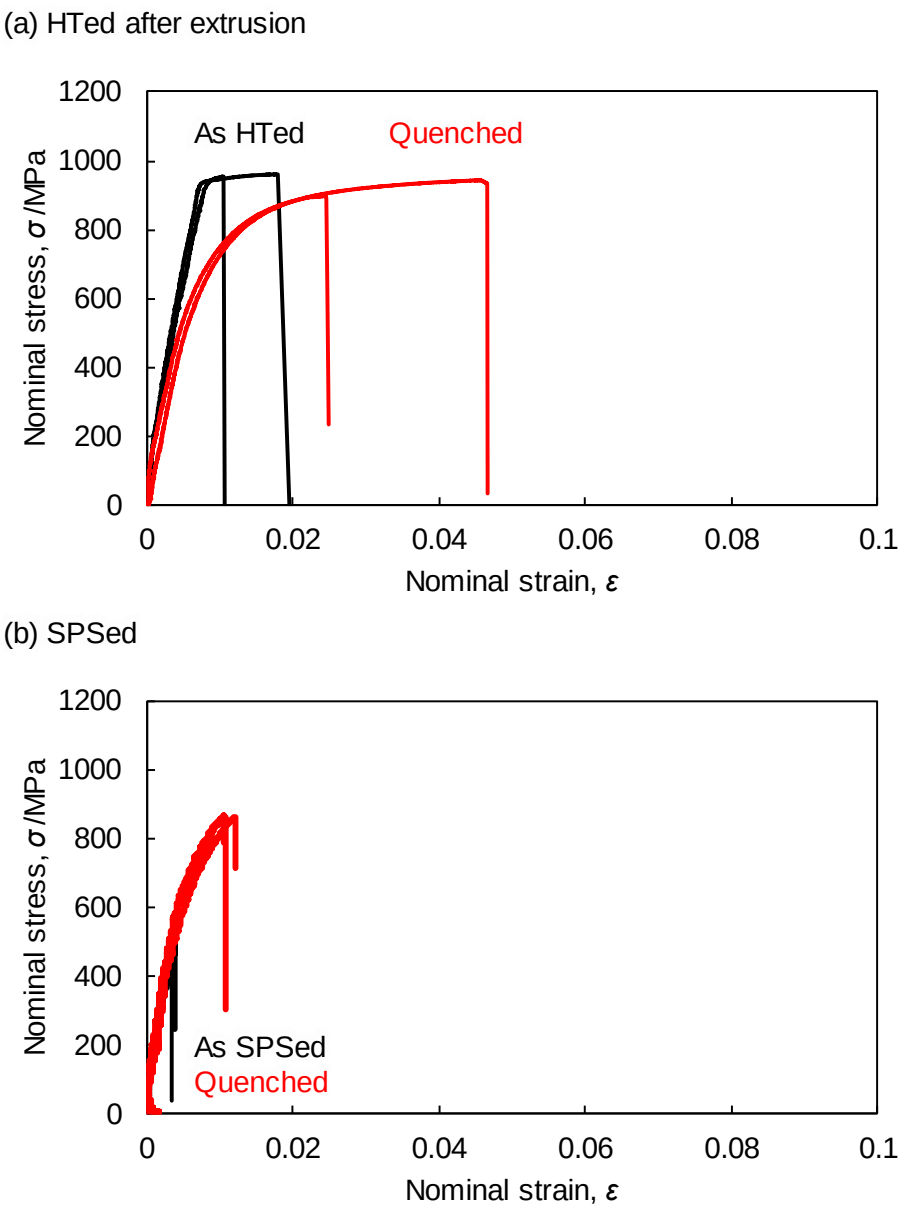


Fig. 4.25 The stress-strain curves of (a) as heat treated and water quenched Ti-0.94 mass% O rods and (b) as SPSed and water quenched Ti-0.94 mass% O materials.

4.6 結言

本章では，高濃度の酸素添加（0.94 mass%）により脆化したチタン材について，熱処理による延性向上を試みた．その結果，10 μm 程度の微細結晶粒を有する Ti-0.94 mass% O をα相とβ相の二相混合組織から急冷することで，破断伸びは 7.5%から 19.1%へと向上した．これに関して，組織構造解析やひずみの導入過程の in-situ 解析を始めとする各種解析を通して急冷熱処理が Ti-0.94 mass% O 押出材の組織に及ぼす影響と，急冷組織が優れた破断伸びを発現した機構について調査した．以下に得られた知見を示す．

(1) 7.5%の破断伸びを有する Ti-0.94 mass% O 押出材に対して，α相とβ相の二相混合組織から冷却速度 400℃/s 程度で急冷処理を施すことで破断伸びは 12.5～19.1%へと大幅に向上した．一方で，結晶粒の粗大化により，その強度（UTS）は急冷前と比較して，1093 MPa から最大で約 100 MPa の減少が確認された．

(2) 急冷材は筋状の方位の不整合領域を含む等軸 α-Ti 粒と結晶粒界の微細 α’相といった特異な組織構造により構成されており，これらは急冷前熱処理時におけるβ相面積率の高い Ti1000Q にて多く観察された．粒界 α’相と方位の不整合領域について，これらの領域では β 相からの急冷で生成される{10-11}双晶を有する α’相の形成と，酸素濃度の低下が確認されたことから，β 相由来の領域であると考えられる．二相混合組織では，β 相は Heterogeneous nucleation に基づき微細なα相の粒界および粒内に形成されることから，これらの領域も結晶粒界を主として微細なネットワーク状に形成された．

(3) 塑性変形によるひずみは，酸素濃度が低下した旧 β 相由来の領域である粒界 α’相と α 方位の不整合領域に導入された．一方で，急冷後に再度，熱処理を施した場合，急冷材特有の粒界 α’相および方位の不整合といった組織構造を維持しながら固溶酸素を均質化した材料では破断伸びは著しく低下した．したがって，急冷材における破断伸び向上の主因は，酸素濃度の低下によって高い塑性変形能を有する旧 β 相由来の特異な組織構造が大幅な延性回復現象を導いたと結論付けられる．

参考文献

1) T. Yoshimura, T. Thotsaphon, H. Imai and K. Kondoh, “Microstructural and Mechanical Properties of Ti Composite Reinforced with TiO_2 Additive Particles,” *Trans. JWRI*, vol. 38, pp. 37–41, 2009.

2) R. I. Jaffee, “The physical metallurgy of titanium alloys,” *Prog. Met. Phys.*, vol. 7, pp. 65–163, 1958.

3) H. Conrad, “Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 123–403, 1981.

4) J. Shen, B. Chen, J. Umeda and K. Kondoh, “Microstructure and mechanical properties of CP-Ti fabricated via powder metallurgy with non-uniformly dispersed impurity solutes,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 716, pp. 1–10, 2018.

5) 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,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 563, pp. 95–100, 2013.

6) P. Kwasniak, M. Muzyk, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, “Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti-First principles calculations,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 590, pp. 74–79, 2014.

7) F. Watari and F. Nishimura, “Oxygen Solid Solution Hardening in Titanium by Heat Treatment,” *J. Japanese Soc. Dent. Mater. Devices*, vol. 10, pp. 266–274, 1991.

8) F. Geng, M. Niinomi and M. Nakai, “Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content,” vol. 528, pp. 5435–5445, 2011.

9) D. Kang, K. Lee, E. Kwon and T. Tsuchiyama, “Variation of work hardening rate by oxygen contents in pure titanium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 632, pp. 120–126, 2015.

10) B. Barkia, J. P. Couzinié, S. Lartigue-Korinek, I. Guillot and V. Doquet, “In situ TEM observations of dislocation dynamics in α titanium: Effect of the oxygen content,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 703, pp. 331–339, 2017.

11) M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan and A. J. Griffin, “Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 41, pp. 1–12, 1996.

12) M. C. Brandes, M. Baughman, M. J. Mills and J. C. Williams, “The effect of oxygen

and stress state on the yield behavior of commercially pure titanium," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 551, pp. 13–18, 2012.

13) P. Kwasniak, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, "Solid solution strengthening of hexagonal titanium alloys: Restoring forces and stacking faults calculated from first principles," *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 304–314, 2016.

14) W. L. Finlay and J. A. Snyder, "Effect of three interstitial solutes on the mechanical properties of high purity alpha titanium," *Trans. AIME*, vol. 188, pp. 277–286, 1950.

15) Japanese Standards Association, "Titanium and titanium alloys - Sheets, plates and strips, JIS H 4600," Non-Ferrous Metals & Metallurgy 2012.

16) D. David, E. A. Garcia, X. Lucas and G. Beranger, "Etude de la diffusion de l'oxygene dans le titane α oxyde entre 700 °c et 950 °c," *J. Less-Common Met.*, vol. 65, pp. 51–69, 1979.

17) F. H. Froes and M. Qian, *Titanium in Medical and Dental Applications*, 1st ed. Duxford: Elsevier, 2018.

18) D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1992.

19) J. Z. Lu, L. J. Wu, G. F. Sun, K. Y. Luo, Y. K. Zhang, J. Cai and X. M. Luo, "Microstructural response and grain refinement mechanism of commercially pure titanium subjected to multiple laser shock peening impacts," *Acta Mater.*, vol. 127, pp. 252–266, 2017.

20) K. Yue, J. Liu, S. Zhu, L. Wang, Q. Wang and R. Yang, "Origins of different tensile behaviors induced by cooling rate in a near alpha titanium alloy Ti65," *Materialia*, vol. 1, pp. 128–138, 2018.

21) S. A. Souza, C. R. M. Afonso, P. L. Ferrandini, A. A. Coelho and R. Caram, "Effect of cooling rate on Ti-Cu eutectoid alloy microstructure," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, pp. 1023–1028, 2009.

22) X. Gao, W. Zeng, S. Zhang and Q. Wang, "A study of epitaxial growth behaviors of equiaxed alpha phase at different cooling rates in near alpha titanium alloy," *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 298–309, 2017.

23) Y. Sun, G. Luo, J. Zhang, J. Chen, G. Wang, Q. Shen and L. Zhang, "Phase transition, microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy prepared by plasma

activated sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 741, pp. 918–926, 2018.

24) S. Yamaguchi, K. Hiraga and M. Hirabayashi, "Interstitial Order-Disorder Transformation in the Ti-O Solid Solution. IV. A Neutron Diffraction Study," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 28, pp. 1014–1023, 1969.

25) M. W. Chase, J. L. Curnutt, H. Prophet, A. N. Syverud and L. C. Walker, "JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 3, pp. 311–480, 1974.

26) J. L. Murray, "Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys," ASM International, Ohio, 1987.

27) A. Harun, E. A. Holm, M. P. Clode and M. A. Miodownik, "On computer simulation methods to model Zener pinning," *Acta Mater.*, vol. 54, pp. 3261–3273, 2006.

28) P. R. Cantwell, M. Tang, S. J. Dillon, J. Luo, G. S. Rohrer and M. P. Harmer, "Grain boundary complexions," *Acta Mater.*, vol. 62, pp. 1–48, 2014.

29) K. Chang, J. Kwon and C. K. Rhee, "Effect of particle-matrix coherency on Zener pinning: A phase-field approach," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 142, pp. 297–302, 2018.

30) N. Wang, Y. Wen and L. Q. Chen, "Pinning force from multiple second-phase particles in grain growth," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 93, pp. 81–85, 2014.

31) W. M. Quach and J. F. Huang, "Stress-strain models for light gauge steels," *Procedia Eng.*, vol. 14, pp. 288–296, 2011.

32) F. M. Mazzolani, R. Landolfo and G. De Matteis, "Influence of Welding on the Stability of Aluminium Thin Plates," *Stab. Ductility Steel Struct.*, pp. 225–232, 1998.

33) S. Lin, D. Wang, C. Li, X. Liu, X. Di and Y. Jiang, "Effect of cyclic plastic deformation on microstructure and mechanical properties of weld metals used for reel-lay pipeline steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 737, pp. 77–84, 2018.

34) E. O. Hall, "The deformation and ageing of mild steel III Discussion of results," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 64, pp. 747–753, 1951.

35) V. A. Moskalenko, A. R. Smirnov, Y. M. Plotnikova, I. S. Braude and R. V. Smolianets, "Fundamentals of titanium nanocrystalline structure creation by cryomechanical grain fragmentation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 700, pp. 707–713, 2017.

36) P. Luo, D. T. McDonald, W. Xu, S. Palanisamy, M. S. Dargusch and K. Xia, "A modified Hall-Petch relationship in ultrafine-grained titanium recycled from chips by

equal channel angular pressing," *Scr. Mater.*, vol. 66, pp. 785–788, 2012.

37) M. Kikuchi, Y. Takada, S. Kiyosue, M. Yoda, M. Woldu, Z. Cai, O. Okuno and T. Okabe, "Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys," *Dent. Mater.*, vol. 19, pp. 375–381, 2003.

38) S. Zhu, T. Luo, T. Zhang, Y. Li and Y. Yang, "Effects of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast and heat treated Mg-6Zn-4Al magnesium alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 689, pp. 203–211, 2017.

39) S. Mereddy, M. J. Bermingham, D. H. Stjohn and M. S. Dargusch, "Grain refinement of wire arc additively manufactured titanium by the addition of silicon," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 2097–2103, 2017.

40) M. J. Bermingham, S. D. McDonald, M. S. Dargusch and D. H. St John, "The mechanism of grain refinement of titanium by silicon," *Scr. Mater.*, vol. 58, pp. 1050–1053, 2008.

41) A. Serra, D. J. Bacon and R. C. Pond, "Twins as barriers to basal slip in hexagonal-close-packed metals," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 809–812, 2002.

42) A. C. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K. J. Kim, J. Kirtz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams, J. H. Scofield, A. C. Thompson and D. Vaughan, *x-rays booklet*, 2nd ed. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001.

43) W. G. Burgers, "On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium," *Physica*, vol. 1, pp. 561–586, 1934.

44) K. Okazaki and H. Conrad, "Effects of interstitial content and grain size on the strength of titanium at low temperatures," *Acta Metall.*, vol. 21, pp. 1117–1129, 1973.

45) A. Sarkar, M. K. Dash, A. Nagesha, A. Dasgupta, R. Sandhya and M. Okazaki, "EBSD based studies on various modes of cyclic deformation at 923 K in a type 316LN stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 723, pp. 229–237, 2018.

46) P. Chen, S. C. Mao, Y. Liu, F. Wang, Y. F. Zhang, Z. Zhang and X. D. Han, "In-situ EBSD study of the active slip systems and lattice rotation behavior of surface grains in aluminum alloy during tensile deformation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 580, pp. 114–

124, 2013.

47) X. X. Ye H. Imai, J. H. Shen, B. Chen, G. Q. Han, J. Umeda, M. Takahashi and K. Kondoh, “Dynamic recrystallization behavior and strengthening-toughening effects in a near-α Ti-xSi alloy processed by hot extrusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 684, pp. 165–177, 2017.

48) S. Feng, W. Liu, J. Zhao, G. Wu, H. Zhang and W. Ding, “Effect of extrusion ratio on microstructure and resulting mechanical properties of Mg alloys with LPSO phase,” *Miner. Met. Mater. Ser.*, vol. 692, pp. 9–16, 2017.

49) G. Huang Y. Han, X. Guo, D. Qiu, L. Wang, W. Lu and D. Zhang, “Effects of extrusion ratio on microstructural evolution and mechanical behavior of in situ synthesized Ti-6Al-4V composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 688, pp. 155–163, 2017.

50) X. Wang, H. F. Sun and W. Bin Fang, “Effect of extrusion ratio on coating extrusion of Pb-GF composite wire by numerical simulation and experimental investigation,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.*, vol. 19, pp. 453–457, 2009.

51) Y. Chen, Q. Wang, J. Peng, C. Zhai and W. Ding, “Effects of extrusion ratio on the microstructure and mechanical properties of AZ31 Mg alloy,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 182, pp. 281–285, 2007.

第 5 章 酸素固溶チタン鋳造材における延性向上に資する組織学的因子の解明

5.1 緒言

これまで述べてきた通り，一般にチタン（Ti）への酸素（O）の添加は，チタンおよびチタン合金の脆化を招くと言われており[1-14]，その含有量は厳しく制限されている．Table 5.1 に代表的な純チタンおよびチタン合金の化学組成と力学特性[15, 16]を示す．例えば，純チタンにおいては，その酸素含有量の最大値は JIS 1 種純チタンでは 0.15 mass%，JIS 4 種純チタン（ASTM Grade 4）においても 0.40 mass%である．純チタンにおいては，Class 間，Grade 間の差は主として鉄量および酸素量の差であり，Class/Grade の増加にしたがって鉄成分は 0.20 mass%（JIS Class 1 / ASTM Grade 1）から 0.50 mass%（JIS Class 4 / ASTM Grade 4），酸素は 0.15 mass%（JIS Class 1），0.18 mass%（ASTM Grade 1）から 0.40 mass%（JIS Class 4 / ASTM Grade 4）へとそれぞれ増加している．これらの元素はその製法に由来して混入するため，N，C，H と比較して，多量の含有量が許容されている．また，これらの純チタンでは，その Class/Grade 数が上がる（純度が低下する）に連れて，その規格 UTS は 240 MPa から 550 MPa まで増加している．その一方で，規格伸びについては 27%から 15%まで低下しており，酸素や鉄に代表される不純物の添加がチタンの高強度化と脆化を招くことがわかる．次に，チタン合金においては，汎用チタン合金として知られる Ti-6Al-4V（JIS 60 種，ASTM Grade 5）では 0.20 mass%，Ti-20V-4Al（JIS Class 80）でも 0.25 mass%，Ti-3Al-2.5V（ASTM Grade 9）では，0.12 mass%と，純チタンよりも厳しく制限されている．しかしながら，3 章において示したように，粉末冶金法で作製した酸素固溶チタン粉末押出材では，0.80 mass%（2.34 at.%）という，JIS4 種純チタン（0.40 mass%）の上限値の 2 倍の酸素含有量を有しているにも関わらず，25.2%という ASTM Grade 1（UTS:240 MPa，破断伸

Table 5.1 Chemical composition of commercial pure titanium and titanium alloys specified by JIS and ASTM standard.

	Standard Designation	Chemical composition (mass%)									UTS	0.2% YS	Elongation
		N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti	Others	(N/mm^2)	(N/mm^2)	(%)
Pure Ti	JIS Class 1	≦0.03	≦0.08	≦0.013	≦0.20	≦0.15	-	-	Bal		270～410	≧165	≧27
	ASTM Grade 1	≦0.03	≦0.08	≦0.015	≦0.20	≦0.18	-	-	Bal		≧240	≧170	≧24
	JIS Class 2	≦0.03	≦0.08	≦0.013	≦0.25	≦0.20	-	-	Bal		340～510	≧210	≧23
	ASTM Grade 2	≦0.03	≦0.08	≦0.015	≦0.30	≦0.25	-	-	Bal		≧345	≧275	≧20
	JIS Class 3	≦0.05	≦0.08	≦0.013	≦0.30	≦0.30	-	-	Bal		480～620	≧345	≧18
	ASTM Grade 3	≦0.05	≦0.08	≦0.015	≦0.30	≦0.35	-	-	Bal		≧450	≧380	≧18
	JIS Class 4	≦0.05	≦0.08	≦0.013	≦0.50	≦0.40	-	-	Bal		550～750	≧485	≧15
	ASTM Grade 4	≦0.05	≦0.08	≦0.015	≦0.50	≦0.40	-	-	Bal		≧550	≧483	≧15
Ti Alloy	JIS Class 60	≦0.05	≦0.08	≦0.0150	≦0.40	≦0.20	5.50～6.75	3.50～4.5	Bal		≧895	≧825	≧10
	ASTM Grade 5	≦0.05	≦0.08	≦0.015	≦0.40	≦0.20	5.50～6.75	3.50～4.5	Bal		≧895	≧828	≧10
	JIS Class 60E	≦0.03	≦0.08	≦0.0125	≦0.25	≦0.13	5.50～6.75	3.50～4.5	Bal	Y≦0.005	≧825	≧755	≧10
	ASTM F136	≦0.05	≦0.08	≦0.012	≦0.25	≦0.13	5.50～6.75	3.50～4.5	Bal		≧825	≧760	≧8
	ASTM F1295	≦0.05	≦0.08	≦0.009	≦0.25	≦0.20	5.50～6.75	-	Bal	Nb 6.50～7.50 Ta≦0.50	≧900	≧800	≧10
	JIS Class 61	≦0.03	≦0.08	≦0.0150	≦0.25	≦0.15	2.50～3.5	2.00～3	Bal		≧620	≧485	≧15
	ASTM Grade 9	≦0.03	≦0.08	≦0.015	≦0.25	≦0.12	2.50～3.5	2.00～3	Bal		≧620	≧483	≧15
	JIS Class 61	≦0.05	≦0.10	≦0.015	≦0.30	≦0.20	2.70～3.5	1.60～3.4	Bal	S 0.05～0.20 REM 0.05～0.70	≧650	≧600	≧10
	JIS Class 80	≦0.05	≦0.10	≦0.015	≦1.00	≦0.25	3.50～4.5	20.00～23	Bal		640～900	≦850	≧10

び:24%）に匹敵する高い破断伸び値を示し，また，その時の UTS は 1040 MPa と ATMS Grade 1 の 4 倍以上となった．このように本研究で作製した酸素固溶チタン粉末押出材は，広くに使用されている溶解法により作製されたチタン鋳造材とは著しく異なる特性を有していると言える．この要因として，固相状態を基本とする粉末冶金法に起因した特有の組織形成が考えられる．その組織形成について溶解鋳造法と比較するため，チタンと酸素の 2 相平衡状態図 [17, 18]を Fig. 5.1 に示す．溶解法により作製した酸素固溶チタン鋳造材では，その作製

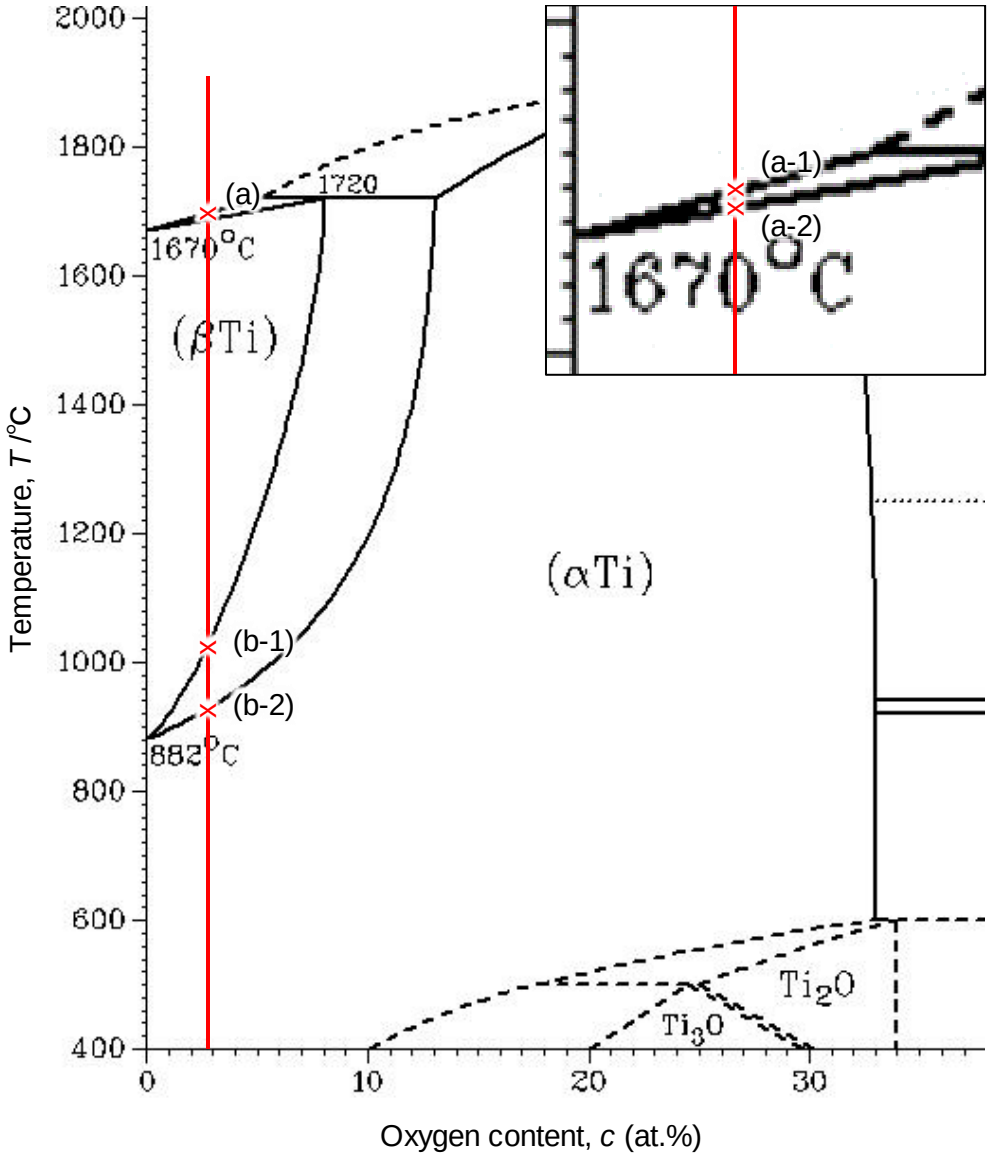


Fig. 5.1 The Ti-O binary phase diagram.

時の冷却過程において，チタンの凝固点である 1670℃に近づく(a)と，液相から始めに酸素濃度の高い β 相が晶出する(a-1)．その後，温度低下に伴って全体が凝固して(a-2)，酸素濃度の高い初期晶出 β 相粒と酸素濃度の低い後期晶出 β 相粒の酸素濃度の異なる 2 種類の β 相粒からなる β 単相組織となる．工業的に作製されたチタン鋳造材では，その結晶粒径は数 10 mm にもなる．その後，変態点である 882℃に近づくと(b)，酸素濃度の高い α 相が β 相内に扁平状に析出し始める(b-1)．この析出した α 相粒の大きさは，β 相粒の大きさに強く依存するため，チタン鋳造材における α 相粒は同様に粗大成長する．さらに温度が低下するとα単相となり(b-2)，析出したα相粒は再結晶により粒成長するとともに，α相の析出過程で偏析した酸素は拡散する．しかしながら，これは冷却速度の影響を強く受ける他，偏析が粗大となると均一化も困難となる [19, 20]ため，一般の鋳造材では酸素は強く偏析しているものと考えられる．一方で，固相製法を基調とする粉末冶金材では液相状態を経ないため，初期の酸素分布は酸素供給源となる TiO_2 微粒子の分散状態と強い相関を有しており，これは原料のチタン粉末径により決定される．本研究で扱ったチタン粉末の粒径は 21.9 μm と，鋳造材と比較して非常に微細であることから，出発状態における酸素の分布は鋳造材に比べて顕著に均一といえる．3 章で述べた通り，粉末材において酸素は β 単相となる焼結中（1100℃，Full-β 相）に十分に均一に存在すると考えられる．この β 相熱処理条件は，鋳造材のそれと比べて低温・短時間であるため，粒成長は抑制されている．本酸素固溶チタン粉末材は冷却中に β 単相から α 相と β 相の二相混合組織を経て α 単相となる．二相混合組織では，鋳造材と同様に α 相粒は β 相粒の結晶粒界および結晶粒内に扁平状に形成され，β 相は α 相粒の結晶粒界に残存する．その際，酸素原子は β 相粒から α 相粒へと移動し，α 相粒における酸素濃度が増加する．温度の低下により酸素濃度の低下した粒界 β 相粒が全て α 相へと変態して α 単相となっても，温度低下に伴う拡散速度の低下により均一に拡散せず，旧 β 相粒にあたる粒界近傍において酸素濃度の低下した組織を形成した．しかしながら，鋳造材と比較すると，上述の通り，初期段階での酸素の分散状態が微視的にも均一であることに加え，

集合組織も微細となるために酸素の偏析は緩和され，集合組織間の酸素量の差もわずかとなる．また，一般に粉末冶金材では空隙の形成が問題となることがあるが，本研究で扱ったチタン粉末材では，加圧真空焼結法を採用することで内部に空隙などの欠陥は観察されなかったことから，これに起因する問題は無視できるものと考えられる．一方で，本研究では試験片の採取の容易性もあって押出加工を各試料に施し，その組織と引張特性を評価している．hcp 構造を有するチタンに対して押出加工に代表される塑性加工を施すと，外力の方向にチタンの底面が配向する[2, 3, 21-27]とともに，3 章にて示したように 10 μm 程度までその結晶粒径は微細化する．結晶粒微細化に伴う高強度・高延性化が報告されているとともに，本配向では押出方向にチタンの主すべり面$\{10\bar{1}0\}$が活性となっているため，押出加工はチタンの引張強度に大きな影響を及ぼすものと考えられる．

以上をまとめると，チタン鋳造材とチタン粉末材は主として，製法の違いに起因して結晶粒径と酸素の分布状態に顕著な差異があると考えられる．具体的には，チタン鋳造材はチタン粉末材と比較して大きな集合組織と α 相粒を有し，その酸素分布はより不均一となっており，これらが主因となって，一般的な酸素固溶チタン材ではその延性が低下していると考えられる．また，酸素固溶チタン鋳造材においても押出加工に伴う結晶粒の微細化，強配向の導入およびこれに伴う固溶酸素の分布の微細化が与える影響を検討する必要がある．そこで，本節では，酸素固溶チタン鋳造材について，α 単相で熱処理を施すことにより酸素偏析を解消し，酸素固溶チタン鋳造材にける酸素分布とその力学特性の関係を調査する．また，本鋳造材に対して押出加工を施し，これが酸素固溶チタン鋳造材に及ぼす影響を調査するとともに，前章にて示した急冷による延性向上効果を酸素固溶チタン鋳造押出材においても検証する．

5.2 酸素固溶チタン鋳造材における酸素均一化による延性向上

4 章にて述べた通り，酸素固溶チタン材ではその引張特性，特にその破断伸びに対する固溶酸素分布の影響は大きい．また，R. I. Jaffee による既往報告結果（Fig. 4.1）[1)]が示すよう

に，純チタンの規格を超える 0.6 mass%の酸素添加材であっても，その破断伸びは約 15%と，十分な塑性変形能を示していた．これは，熱処理によりチタン中の固溶酸素原子が均質であったためだと考えられる．他方，前節にて示した通り，酸素固溶チタン鋳造材では，酸素は粗大に偏析しており，これが酸素固溶チタン材の脆化を招く一因となっているものと考えられる．この酸素偏析の一因は，α 相と β 相の 2 相混合組織の形成によるものであることから均一化後の酸素偏析の再形成を防ぐため，α 単相領域で，かつ，酸素の拡散速度の大きい高温域で熱処理を施すことで酸素の均一化が可能と考えられる．そこで，本節では，800℃，86.4 ks での熱処理により酸素の偏析を解消した cast 後熱処理材（cast-HT 材）を作製し，組織と破断伸びの関係に関して，顕著な酸素偏析を有する cast まま材（as-cast 材）と比較・調査を行った．

5.2.1 α 相熱処理による酸素固溶チタン鋳造材における酸素の均一化

本項では，酸素固溶チタン as-cast 材とこれに 800℃，86.4 ks の熱処理を施した cast-HT 材の組織解析を通じて，鋳造材の組織構造および酸素分布とこれに熱処理が及ぼす影響を明らかにする．ここでは，酸素固溶チタン鋳造材（東邦チタニウム製，酸素濃度: 0.21，0.42，0.59，0.82，0.96 mass%，元素分析結果: Table 5.2）を用いて，酸素固溶分布と力学特性の関係を調査した．Fig. 5.2 および Fig. 5.3 に酸素固溶チタン as-cast 材および cast-HT 材の

Table 5.2 The chemical compositions of Ti-O cast materials used in this study.

[mass%]

	O	N	Fe	C	H
Ti-0.21% O	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ti-0.42% O	0.42	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
Ti-0.59% O	0.59	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
Ti-0.82% O	0.82	<0.01	0.04	<0.01	<0.01
Ti-0.96% O	0.96	<0.01	0.04	<0.01	<0.01

光学顕微鏡による組織観察結果を示す. as-cast 材では, いずれの酸素添加量であっても数 mm の粗大な集合組織（旧 β 相粒）の内部に微細な板状の α 相粒が形成されていた. この集合組織径は, 一般的なチタン鋳造材と比較すると小さい値となっているが, これは素材の直径が 47 mm と比較的小さな鋳造材を使用したため, 作製した際, 早い速度で冷却されたことで粒成長が抑えられたことによると考えられる. 一方で, cast-HT 材においては, Ti-0.42, 0.59 mass% O cast-HT 材(b), (c)および Ti-0.21, 0.82 mass% O cast-HT 材(a), (d)の一部では再結晶が進行し, 5 mm を超える粗大粒が形成されていた. また, Ti-0.96 mass% O cast-HT 材(e)および Ti-0.21, 0.82 mass% O cast-HT 材(a), (d)の一部では, 集合組織に顕著な差異は確認できなかったものの, 内部の板状 α 相粒は再結晶が進行し, 集合組織と同程度の大きさの α 相粒を形成していた. さらに, いずれの試料においても, 酸化物等の形成は観察されておらず, 酸素は α-Ti 粒内に十分に固溶していると考えられる.

酸素のチタンへの固溶現象について定量的に解析するため, これらの試料について XRD 解析を行った. Fig. 5.4 および 5.5 に酸素固溶チタンの as-cast 材および cast-HT 材の XRD 解析結果を示す. as-cast 材および cast-HT 材のいずれにおいても, α-Ti のピークのみが確認できた. また, これらの α-Ti のピークは, 酸素含有量の増加に伴って低角度側へシフトしていた. 先述の通り, hcp 構造を有するチタン格子に酸素のような侵入固溶原子が固溶するとチタン格子は c 軸方向に伸長し, これに伴って X 線回析ピークは低角度側へシフトする [14]. したがって, このチタンピークの低角度側へのシフトは, 酸素がチタン中へ固溶していることを意味しており, 鋳造材においても O 原子は固溶状態で存在していると考えられる. ここで, 酸素の固溶状態を定量的に評価するため, この XRD 解析により得られたピークシフトを用いてチタンの結晶格子定数を算出した. その結果を Fig. 3.14 に示した酸素固溶チタン粉末材の結晶格子定数とともに Fig. 5.6 に示す. いずれの鋳造材においても, 酸素固溶量の増加に従って, c 軸方向(b)に伸長していることがわかった. 一方で, a 軸方向(a)への変化量は酸素固溶チタン粉末材と同様にごくわずかであった. ここで, c 軸方向の変化量を詳細に添加量ごと

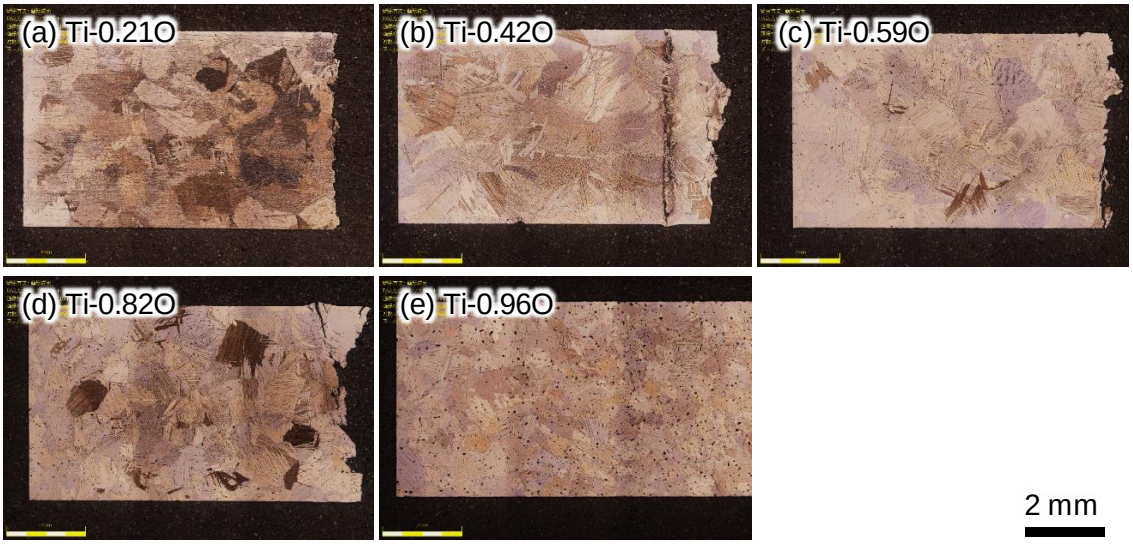


Fig. 5.2 The microstructures of as-casted Ti(O) materials.

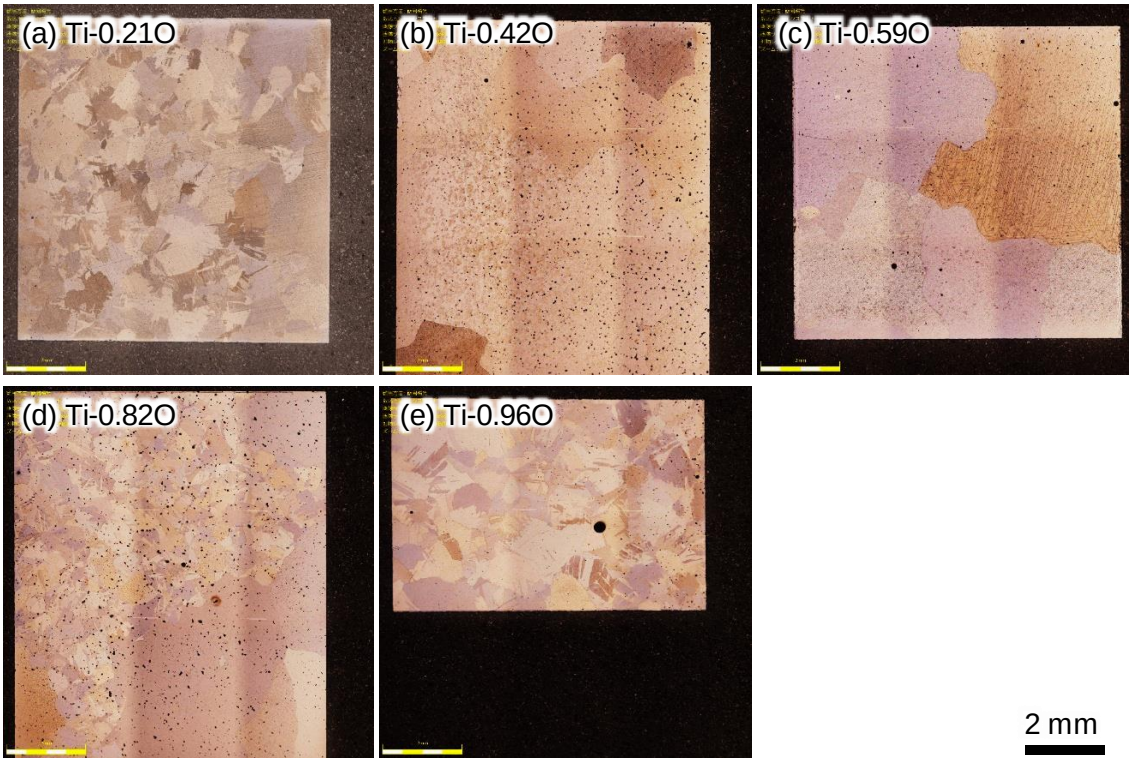


Fig. 5.3 The microstructures of cast-HT Ti(O) materials homogenized at 800℃ for 86.4 ks.

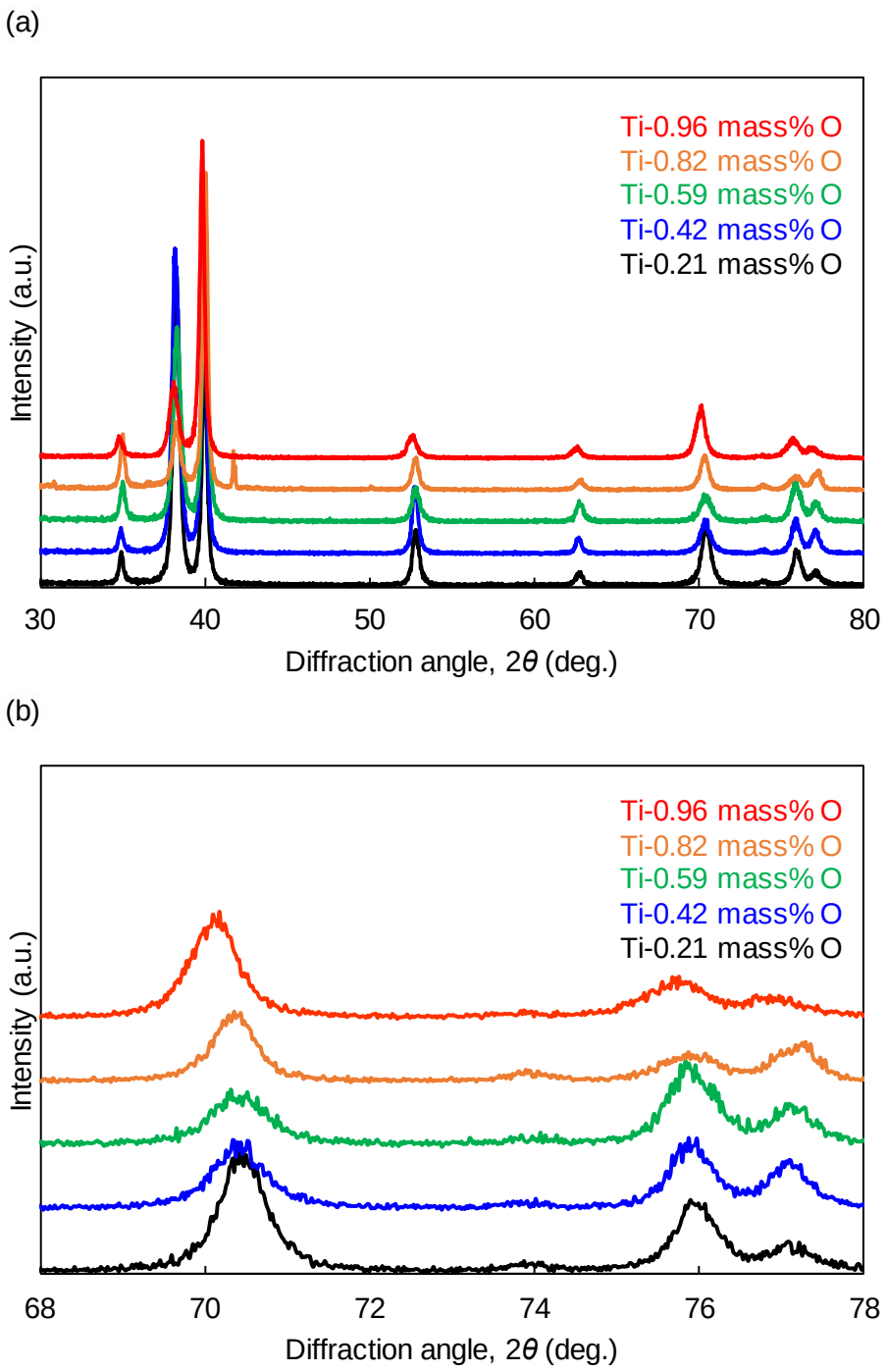


Fig. 5.4 XRD profiles of Ti(O) as-cast materials: (a) from 30° to 80° and (b) 68° to 78°.

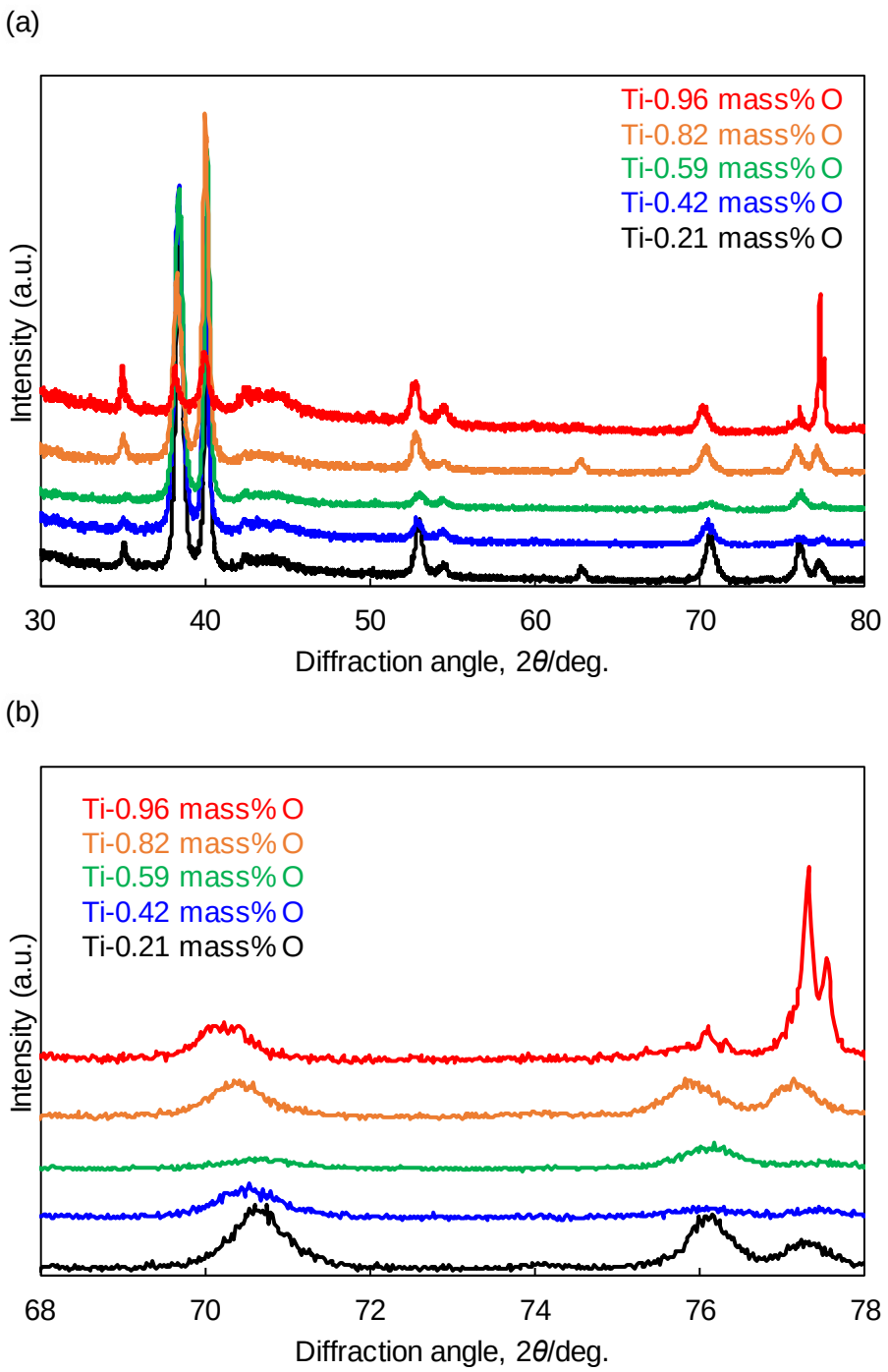


Fig. 5.5 XRD profiles of Ti(O) cast-HT materials: (a) from 30° to 80° and (b) 68° to 78°.

に確認する．as-cast 材では，Ti-0.21 mass% O から Ti-0.42 mass% O に添加量が増えると，c 軸方向に 4.672 Å から 4.685 Å まで大きく増加していた．しかしながら，Ti-0.62 mass% O においては，c 軸方向の拡張量が大きく低下し，その値は 4.672 Å と Ti-0.21 mass% O と近い値となっていた．その後，再び増加して，Ti-0.82 mass% O では 4.692 Å，Ti-0.96 mass% O では 4.712 Å となった．一方で，cast-HT 材では，Ti-0.21 mass% O から Ti-0.42 mass% O に添加量が増えると，c 軸方向に 4.685 Å から 4.689 Å まで大きく増加していた．Ti-0.62 mass% O においては，c 軸方向に大きな変化はなく，その値は 4.689 Å と Ti-0.42 mass% O と近い値となっていたものの，Ti-0.82 mass% O では 4.696 Å，Ti-0.96 mass% O では 4.710 Å と増加していた．このように as-cast 材では，酸素固溶量の増加に伴う c 軸方向の格子定数の変化は不安定であったが，cast-HT 材では as-cast 材と比較して酸素固溶量の増加に伴って順調に増加していた．as-cast 材にて確認された格子拡張量のバラツキは固溶酸素原子の局所的な偏析に起因すると考えら，cast-HT 材においては，固溶酸素が熱処理によって均質化したためにバラツキが減少したものと考えられる．

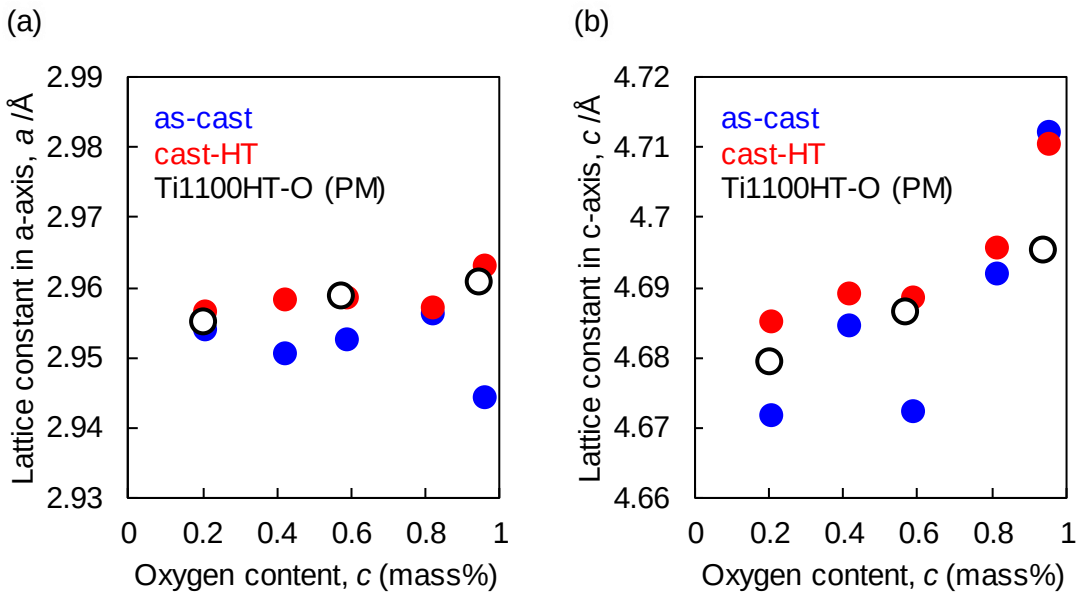


Fig. 5.6 Dependence of lattice constant in (a) a-axis and (b) c-axis of Ti(O) as-cast and cast-HT materials on oxygen content.

ここで，固溶酸素の均一化を定量的に解析するため，Ti-0.59 mass% O および Ti-0.96 mass% O における熱処理前後の試料を対象に，EPMA 解析により酸素の固溶分布を調査した．その結果を Fig. 5.7，5.8 に示す．先ず，Ti-0.59 mass% O as-cast 材（Fig. 5.7 (a)）は，光学顕微鏡観察結果に示した通り，板状のα相粒により形成された粗大な集合組織により構成されていた．酸素は，この板状 α 相チタン粒内に偏析しており，粒界においてはその酸素量は低下していた．また，集合組織（旧 β 相）間の酸素の分布状態を比較すると，観察エリアの下部に位置する集合組織では他の集合組織と比較して，酸素分布 map においてわずかに明るい色で示されており，この集合組織に多くの酸素が固溶していることがわかる．これらの酸素の濃化現象は，先に示したα相析出過程とその過程における酸素の偏析挙動に起因するものと考えられる．酸素偏析を有する Ti-0.59 mass% O as-cast 材に対して 800℃で 86.4 ks の真空熱処理を施した cast-HT 材（Fig. 5.7 (b)）では，板状α相粒は再結晶が進行することで集合組織と同程度の大きさに粗大化した．また，固溶酸素の分布に関して，本材料では α 相粒間および集合組織間に明瞭な酸素固溶量の差は確認されなかった．したがって，800℃，86.4 ks の熱処理を施すことにより，酸素が均質に固溶した材料となると考える．他方，Ti-0.96 mass% O について，as-cast 材（Fig. 5.8 (a)）においても上述の Ti-0.59 mass% O と同様，板状 α 相粒により形成された粗大な集合組織から構成されていることを確認した．また，観察エリア下部の集合組織で酸素が顕著に検出された．集合組織内では，板状α相粒内部にて酸素が多く確認される一方で，粒界部における検出量は低下していた．この板状α相粒内部および集合組織間における酸素の偏析状態は，Ti-0.59 mass% O よりも顕著であった．これは，Ti-O 二相平衡状態図（Fig. 5.1）でも示されている通り，高酸素濃度域では二相混合状態域が拡大し，高酸素濃度相と低酸素濃度相の酸素濃度差が広がったことが主因と考えられる．この Ti-0.96 mass% O as-cast 材において，800℃，86.4 ks の熱処理により，濃化した酸素の拡散を促進した cast-HT 材（Fig. 5.8 (b)）では，酸素の固溶状態は十分に均一化しており，同時に再結晶も進行したために，α 相粒は集合組織と同程度の大き

さにまで成長した．よって，Ti-0.96 mass% O as-cast 材においても，Ti-0.59 mass% O と同様に，酸素固溶量の増加に伴って集合組織および板状 α 相粒内部における酸素の偏析は顕著になっているものの，適切な条件下で熱処理を施した cast-HT 材では，偏析状態はいずれの添加量においても解消されるといえる．また，同時に再結晶も進行し，板状 α 相粒は粗大化して集合組織と同程度の大きさとなった．

5.2.2 酸素固溶チタン鋳造材における酸素固溶分布と引張特性の関係

酸素が偏析して状態で固溶する as-cast 材と，酸素が均一に固溶した cast-HT 材の引張特性を調査した結果について，Ti-0.21～0.96 mass% O の as-cast 材と cast-HT 材の応力-ひずみ曲線と引張特性を Fig. 5.9，5.10 に示す．先ず，as-cast 材(a)では，Ti-0.21~0.59 mass% O において，酸素添加量の増加に伴ってその強度は増加しているものの，Ti-0.59 mass% O では塑性変形を示すことなく，弾性域から塑性域への遷移過程にて破断した．Ti-0.82~0.96 mass% O では，さらに脆性的な破壊挙動を有しており，Ti-0.82 mass% O では 458 MPa，Ti-0.96 mass% O では 328 MPa といずれも弾性域で破断した．一方，酸素が均一化した cast-HT 材(b)では，その強度に関しては as-cast 材と同様に Ti-0.21~0.59 mass% O の範囲において酸素添加量の増加に伴って増加していた．また，Ti-0.59 mass% O では，明確に塑性変形が確認されており，5%を超える破断伸びを発現した．この Ti-0.59 mass% O と Ti-0.42 mass% O では降伏現象に似た挙動を有しており，また弾性域から塑性変形への遷移過程において応力値は低下した．これは，強い異方性を有する純チタン圧延材にも確認されているが [8, 21, 22]．本熱処理材では試験片断面（1 x 2 mm）と比較して十分に大きい結晶粒径を有しているため，引張変形部に存在する結晶粒の数は限られ，その異方性の影響が強く現れることで，素材全体として強い異方性を有する圧延材と同様に降伏現象を示したと考えられる．また，応力-ひずみ曲線のばらつきが顕著になっているが，これも上述した粗大結晶粒の異方性に起因すると考えられる．その破断伸びに着目すると，as-cast 材では，

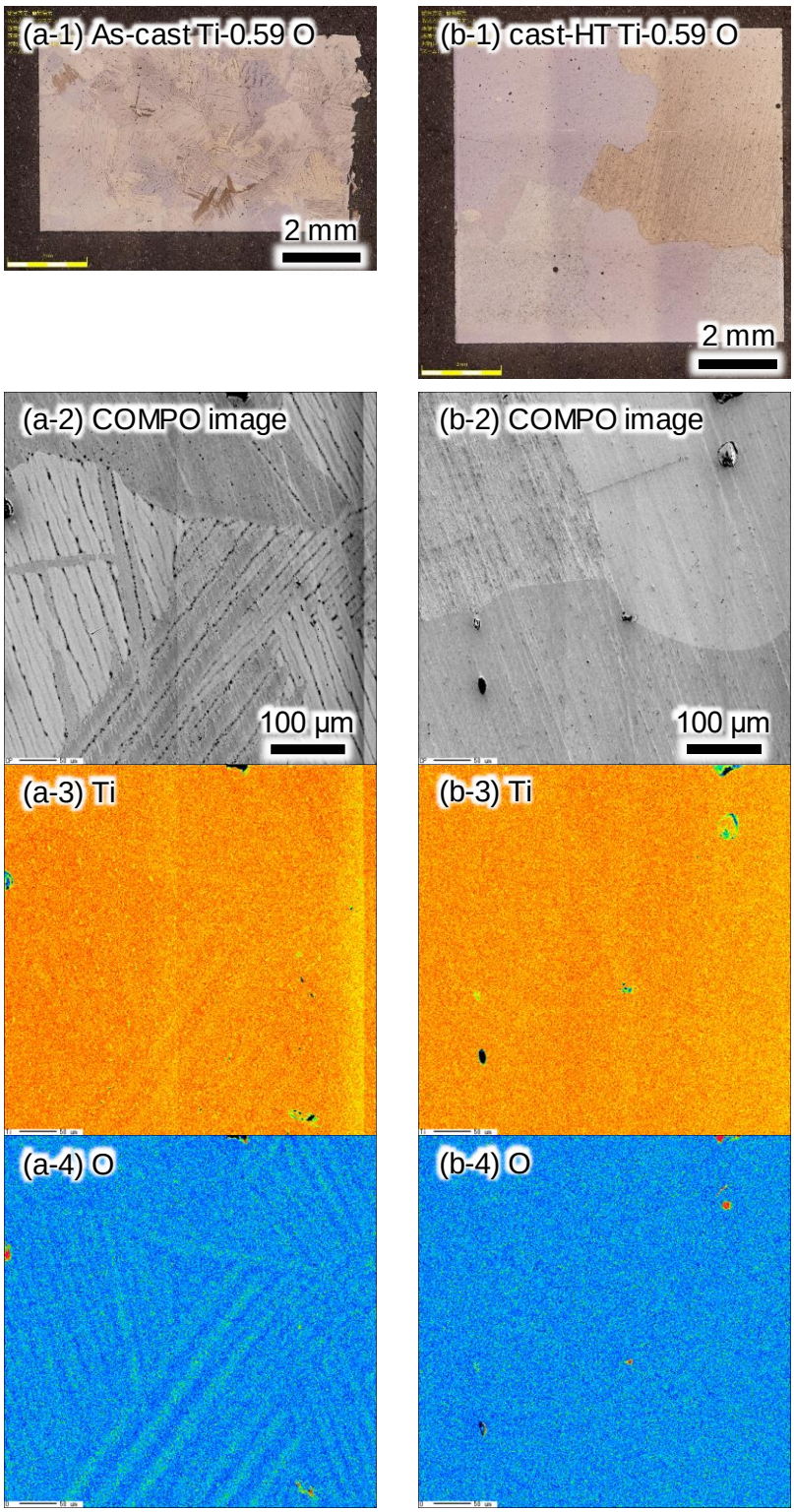


Fig. 5.7 EPMA analysis results of oxygen and titanium of (a) as-cast and (b) cast-HT Ti-0.59 mass% O: (-1) optical microscopy image, (-2) COMPO image and distribution map of (-3) Ti and (-4) O.

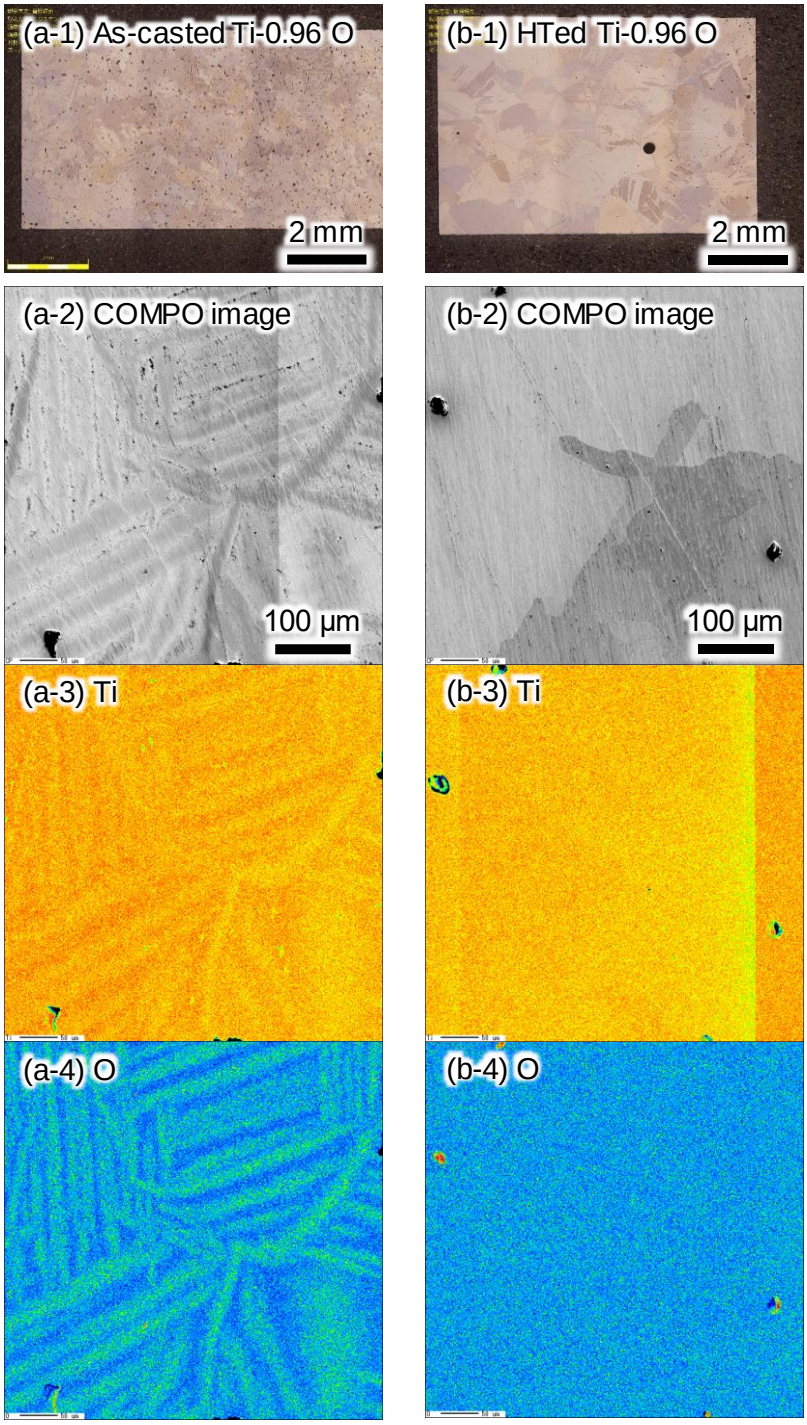


Fig. 5.8 EPMA analysis results of oxygen and titanium of (a) as-cast and (b) cast-HT Ti-0.96 mass% O: (-1) optical microscopy image, (-2) COMPO image and distribution map of (-3) Ti and (-4) O.

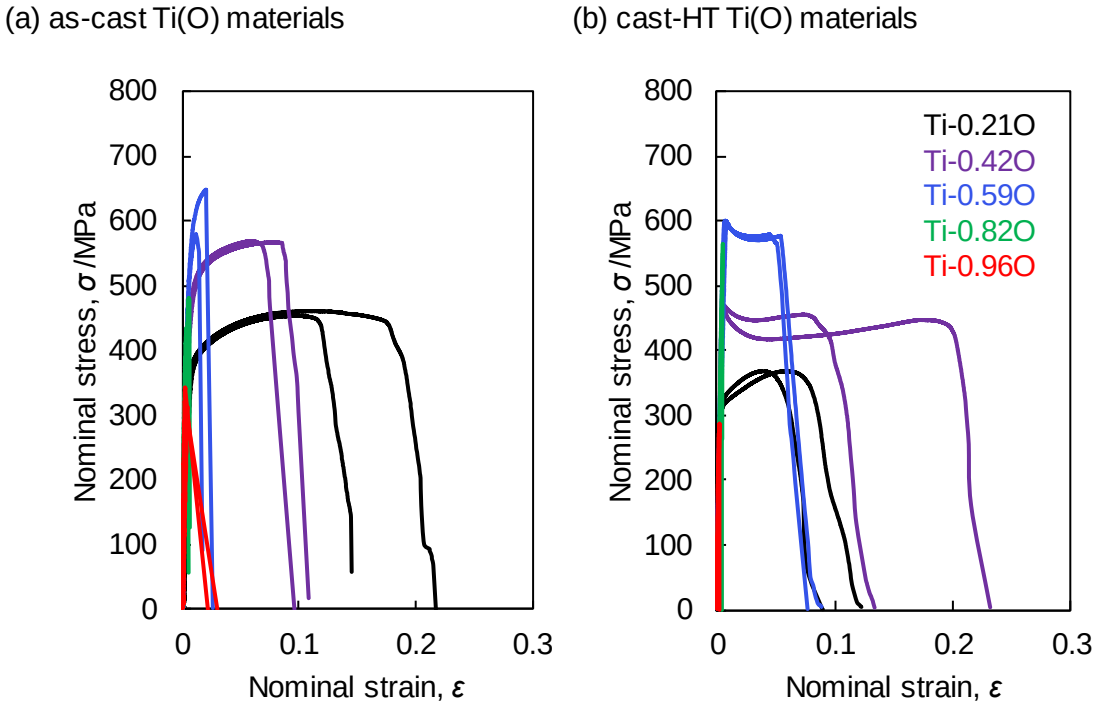


Fig. 5.9 The stress-strain curve of (a) as-cast and (b) cast-HT Ti(O) materials.

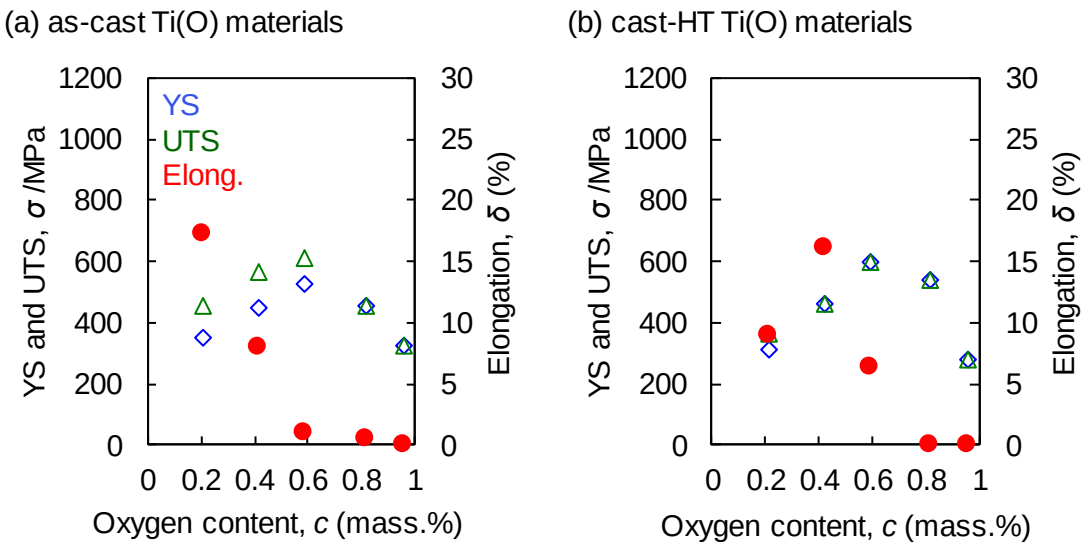


Fig. 5.10 The tensile properties of (a) as-cast and (b) cast-HT Ti(O) materials.

それぞれ，8.1%，1.1%であったが，cast-HT 材では，それぞれ，16.1%，6.4%まで顕著に向上した．一方で，Ti-0.82，0.96 mass% O では同様に弾性域で破断し，Ti-0.82 mass% O では 539 MPa，Ti-0.96 mass% O では 280 MPa で破断していた．このように高濃度酸素固溶チタン鋳造材において，熱処理による偏析酸素の均一固溶を促進することで酸素含有量が 0.59 mass%までの範囲では，破断伸びの著しい回復傾向を示すことが明らかとなった．

本節では，酸素固溶チタン鋳造材において，その酸素固溶分布と引張特性の関係を調査した．酸素固溶チタン鋳造材では，その熱履歴のために，集合組織間，板状 α 相粒内に固溶酸素の偏析が存在した．これに対して，α 単相である 800℃にて 86.4 ks の熱処理を施すことにより，酸素は拡散して均一化し，同時に再結晶により板状 α 相粒は集合組織と同程度にまで粗大成長した．この酸素が偏析する酸素固溶チタン as-cast 材と，それを解消した cast-HT 材について引張特性を調査したところ，Ti-0.42，0.59 mass% O 鋳造材について，as-cast 材では破断伸びはそれぞれ 8.1，1.1%であったが，酸素が均一に固溶化する cast-HT 材では 16.1，6.4%まで著しく増大した．

5.3 押出加工に伴う配向性制御・結晶粒微細化による酸素固溶チタン鋳造材の高延性化

前節にて，酸素固溶チタン鋳造材に対して，均一化熱処理を施して酸素の偏析状態を解消することにより，その破断伸びは回復・増加することを明らかにした．しかしながら，非常に多くの酸素を含有する脆性な as-cast 材（例えば，0.82 mass% O：破断伸び ε= 0.5%，0.96 mass% O：ε= 0.1%）では，熱処理後の cast-HT 材（0.82 mass% O：ε= 0.1%，0.96 mass% O：ε= 0.1%）においても延性の回復は見られなかった．一方で，3 章で示した酸素固溶チタン粉末押出材（0.80 mass% O:ε= 25.1%，0.94 mass% O: ε= 7.5%）では，同程度の酸素を含有しているにも関わらず優れた破断伸びを示していた．本材では，押出加工に起因して平均 10 μm 程度の微細粒と柱面方向の強い配向を有しており[2, 3, 21-27]，粉末押出材にて発現した

高延性の一因として，微細粒・柱面配向の 2 点が考えられる．また，押出材は押出前の固溶酸素分布の影響を強く受けるため，押出材の固溶酸素分布は押出前熱処理時の固溶酸素分布により制御可能であると考えられる．そこで，本節では，前節にて作製した酸素固溶チタン cast-HT 材について，固溶酸素が均質となるβ相温度（β-Ex 材）および高酸素濃度相と低酸素濃度相に分離する二相混合組織温度（D-Ex 材）からの押出加工を施した．二相混合状態では酸素の偏析が形成されているため，この状態から押し出した cast-HT 押出材においても酸素偏析の形成が考えられる．一方で，酸素が均一な固溶状態にある β 相温度域にて押出した加工を施した試料では，常温において酸素の濃化偏析状態は解消され，酸素は比較的均一に固溶して存在すると考えられる．本節では，これらの 2 試料に関する組織構造および力学特性の評価を通じて，押出加工温度の違いによる加工前の固溶酸素の分布状態が酸素含有チタン鋳造押出材の組織と引張強度特性に及ぼす影響を明らかにする．

5.3.1 酸素固溶チタン鋳造押出材の組織構造解析

酸素固溶チタン鋳造押出材の引張特性を調査するに際して，まず，酸素量の違いにより押出加工時の熱処理温度を調整して各チタン素材を作製し，これら試料の組織構造解析を行った．α 相安定化元素である酸素の含有量の違いによって変態温度は変化し，α＋β 二相混合組織を形成する温度も異なる．そこで，各酸素含有鋳造材について，Ti-0.21 mass% O: 890℃，0.42 mass% O: 910℃，0.59 mass% O: 930℃，0.82 mass% O: 970℃，0.96 mass% O: 1000℃の各温度で熱処理した後に押出加工を行った酸素固溶チタン材を D-Ex 材，β 単相温度（1100℃）で熱処理した後に作製した酸素固溶チタン押出材を β-Ex 材とし，それぞれの IPF map を押出方向から見た逆極点図とともに Fig. 5.11，5.12 に示す．なお，いずれの押出材においても，熱処理温度が設定温度に近いと考えられる押出加工初期に得られた部位（押出素材の先端頭部）を解析に使用した．なお，Ti-0.21 mass% O β-Ex 材（Fig. 5.12 (a)）においては，押出加工による影響が弱く，β 相からの相変態と再結晶により形成さ

れたと考えられる異形状結晶粒から構成されていたため，本材では，他の酸素固溶量の押出材と同等の組織構造（α 相の等軸粒と押出に起因する集合組織）を有する押出加工後期に得られた部位（押出素材の根本部）を力学特性・組織解析に使用した．その結果，いずれの押出材においても等軸 α-Ti 結晶粒が形成されており，酸素固溶量に関わらず，平均結晶粒径は約 10 μm であった．しかしながら，高濃度の酸素が固溶した酸素固溶チタン D-Ex 材（Fig. 5.11）では，30 μm を超える粗大粒と数 μm の微細粒が混在しており，また，微細粒については押出加工に起因する集合組織を形成していた．この押出加工に起因する集合組織の形成は D-Ex 材（Fig. 5.11）にて顕著に観察された．二相混合組織から押し出された D-Ex 材（Fig. 5.11）では，押出前熱処理の際に形成された高濃度酸素固溶領域と低濃度酸素固溶領域に起因した酸素濃度の異なる 2 相が形成されており，両者の酸素固溶量の差に起因して固溶強化量と変態温度が大きく異なることから，これらの二領域間には，その力学特性においても大きな差異が存在すると考えられる．低濃度酸素固溶領域では，固溶強化量が小さい [1-14]とともに β 変態点も低い [17, 18]ため，高温域での強度は高濃度酸素固溶相に比べて大きく劣る．そのため，低濃度酸素固溶相が優先的に大きく変形し，微細粒により構成される押出集合組織を形成したと考えられる．次に，その配向性について，β-Ex 材（Fig. 5.12）では，いずれの試料においても$\{10\bar{1}0\}$方向に強い配向を示していた．一方で，D-Ex 材（Fig. 5.11）においても，いずれも(h k i 0)方向に強い配向を示しており，Ti-0.21 mass% O D-Ex 材(a)では$\{10\bar{1}0\}$と$\{2\bar{1}\bar{1}0\}$の中間に強い配向を示しているものの，他の D-Ex 材(b)～(e)では$\{10\bar{1}0\}$方向に強く配向していることを確認した．ここで，D-Ex 材（Fig. 5.11）と β-Ex 材（Fig. 5.12）について，これらの材料の結晶粒径とチタンの主すべり面$\{10\bar{1}0\}$[28, 29]に関する Schmid factor を Table 5.3, 5.4 に示す．本押出材に関しては，先の IPF map でも示唆された通り，酸素固溶量と結晶粒系に相関は確認できなかった．これは，本押出材では，酸素固溶量よりも押出温度とその時の相組織の影響が強く現れたためと考えられる．また，これらの試料の Schmid factor を確認すると，D-Ex 材では 0.41～0.45，β-Ex 材では 0.44～0.46 と，顕著な

差異は確認できなかった．したがって，押出方向におけるチタンの主すべり面{10$\bar{1}$0}に着目すると，いずれの試料も同等の極めて強い配向性を有していると判断できる．

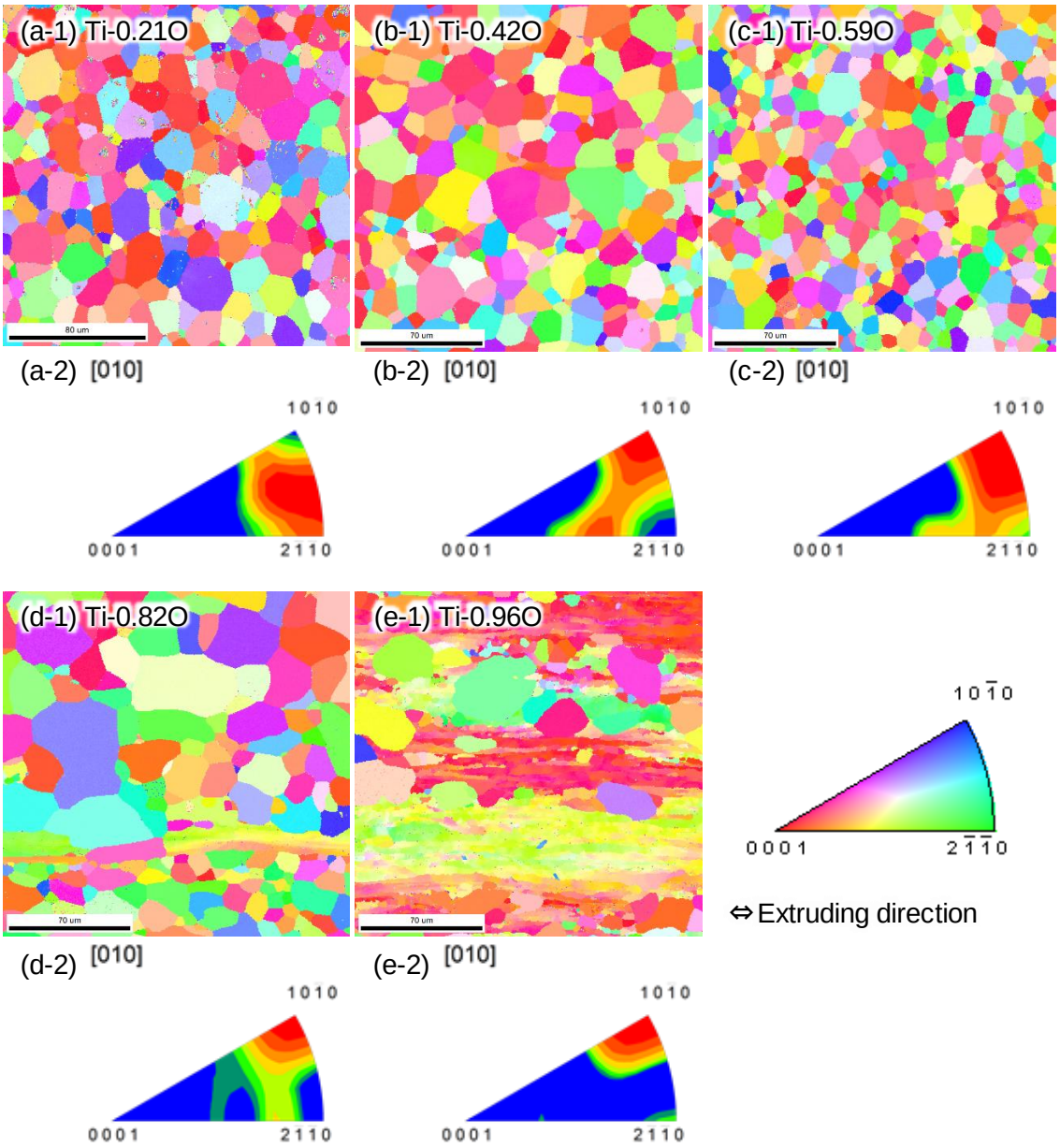


Fig. 5.11 The IPF maps (-1) and inverse pole figure(-2) of (a) Ti-0.21 mass% O, (b) Ti-0.42 mass% O, (c) Ti-0.59 mass% O, (d) Ti-0.82 mass% O and (e) Ti-0.96 mass% O D-Ex rods.

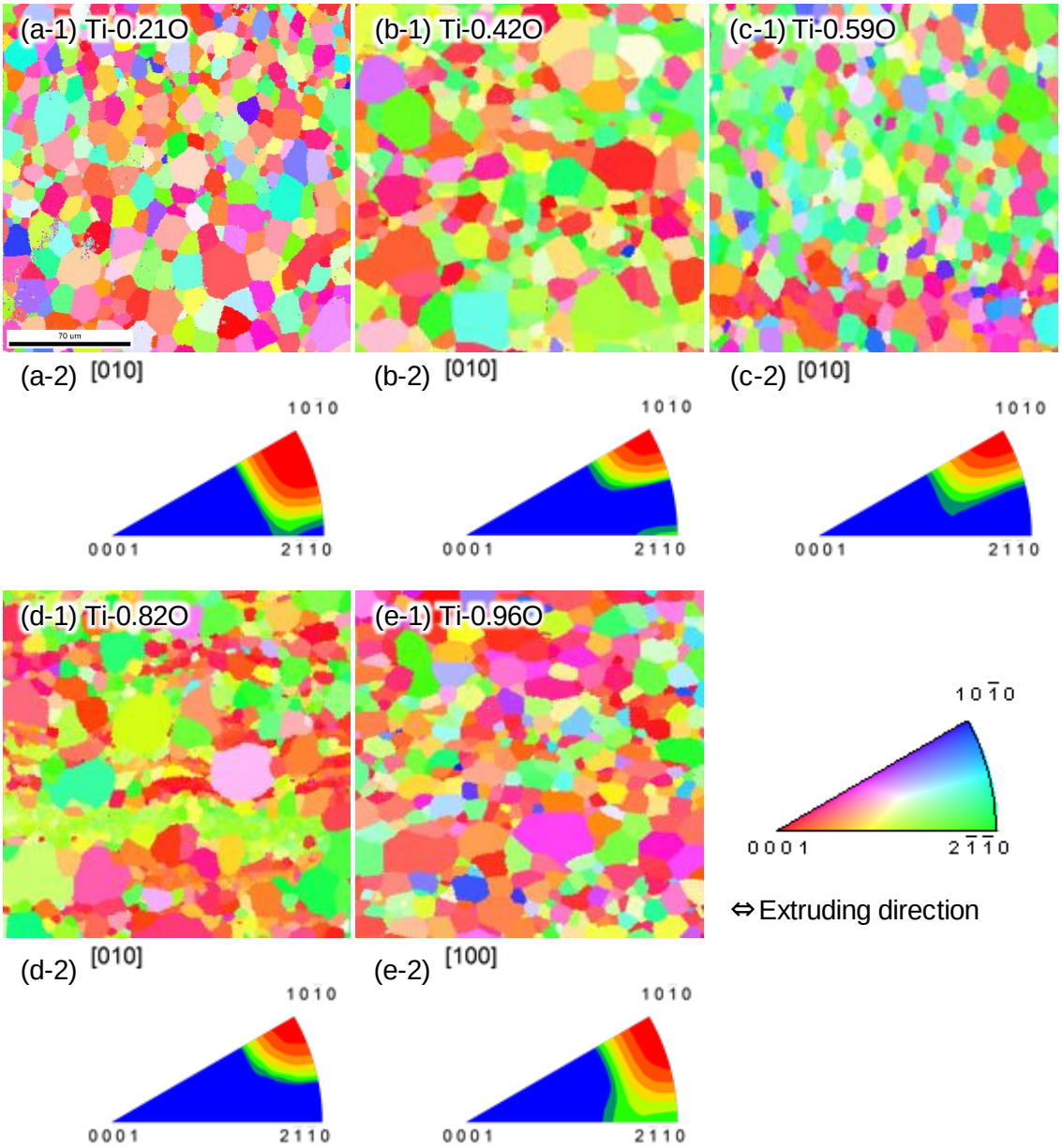


Fig. 5.12 The IPF maps (-1) and inverse pole figure(-2) of (a) Ti-0.21 mass% O, (b) Ti-0.42 mass% O, (c) Ti-0.59 mass% O, (d) Ti-0.82 mass% O and (e) Ti-0.96 mass% O β-Ex rods.

Table 5.3 Grain size and Schmid factor of Ti(O) D-Ex rods.

	Grain size [μm]	Schmid factor
Ti-0.21 mass% O	8.1	0.45
Ti-0.42 mass% O	10.4	0.41
Ti-0.59 mass% O	8.1	0.43
Ti-0.82 mass% O	10.9	0.42
Ti-0.96 mass% O	4.9	0.43

Table 5.4 Grain size and Schmid factor of Ti(O) β-Ex rods.

	Grain size [μm]	Schmid factor
Ti-0.21 mass% O	6.5	0.46
Ti-0.42 mass% O	9.4	0.44
Ti-0.59 mass% O	8.6	0.44
Ti-0.82 mass% O	7.1	0.46
Ti-0.96 mass% O	9.6	0.46

次に，これらの試料における酸素固溶分布を EPMA により調査した．Ti-0.96 mass% O について，D-Ex 材と β-Ex 材の酸素分布を Fig. 5.13 に示す．前出の Fig. 5.11，12 で示した IPF map と同様，いずれの試料も 10～20 μm の等軸粒と押出方向に沿った筋状の集合組織により形成されていた．固溶酸素分布に着目すると，いずれにおいても押出方向に筋状に酸素濃度低下領域が形成されていることがわかるが，その量に注目すると，(b) β-Ex 材では観察領域内に 3 箇所観察されたのに対して，(a) D-Ex 材では 8 箇所観察され，その濃度低下領域数は増加していた．また，この筋状領域の幅に関して，(b) β-Ex 材ではその幅は 5 μm 以下であったが，(a) D-Ex 材では最大で 10 μm 程度と拡大していた．したがって，D-Ex 材では β-Ex 材と比較して酸素濃度低下領域が顕著に形成されていることが明らかとなった．これ

は，D-Ex 材においては，酸素含有量の多い α 相と酸素含有量の低い β 相より構成される二相混合状態 [17, 18]から押出加工を行ったため，押出材においても酸素が偏析した状態を維持し，冷却過程において酸素が拡散して緩和されるものの完全な均一化が困難であったことが要因と考えられる.

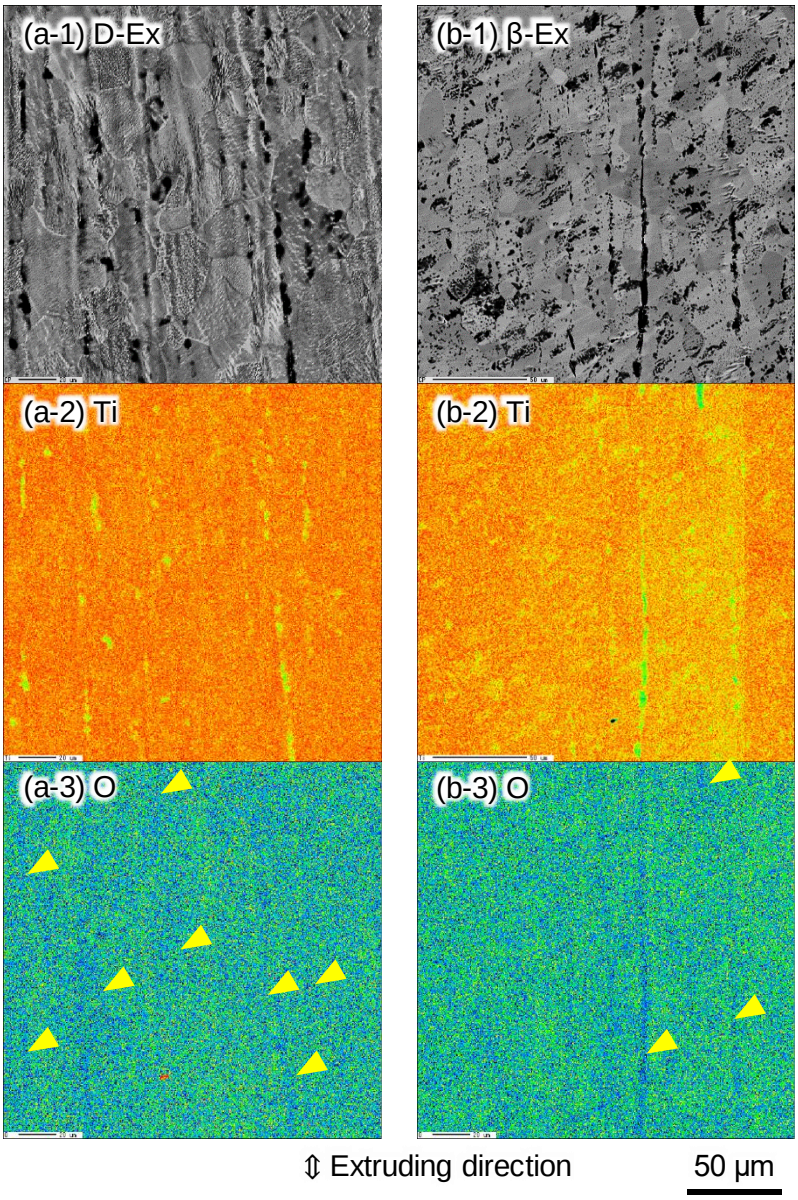


Fig. 5.13 EPMA analysis results of oxygen and titanium of Ti-0.96 mass% O (a) D-Ex and (b) β-Ex rods: (-1) COMPO image and distribution map of (-2) Ti and (-3) O.

5.3.2 酸素固溶チタン鋳造押出材の引張特性

これまでに，D-Ex 材，β-Ex 材の組織解析を通して，両材料の主強化因子は酸素による固溶強化と結晶粒微細化強化であり，粒径とその配向性に大きな差異はなく，またその酸素固溶分布はβ-Ex 材では均一となっているものの，D-Ex 材では，押出前の酸素偏析に起因して多量酸素固溶相と少量酸素固溶相が筋状に配置した材料であることがわかった．続いて．これらの酸素偏析や強い配向性が試料の力学特性に及ぼす影響を明らかにする．先ず，これらの試料の応力-ひずみ曲線と引張特性を Fig. 5.14，5.15 に示す．D-Ex 材(a)については，Ti-0.21 mass% O の 0.2% YS，UTS が 422，590 MPa であったのに対して，酸素の添加量が増加するに従って，590，729 MPa（酸素固溶量: 0.42 mass%），753，862 MPa（0.59 mass%），843，964 MPa（0.82 mass%），933，1043 MPa（0.96 mass%）と高強度化の傾向が確認された．一方で，その破断伸びに関しては，Ti-0.82 mass%までは 20%を超える優れた延性を示していたものの，Ti-0.96 mass% O では 12.9%とその破断伸びは低下していた．次に，β-Ex 材(b)に関しては，Ti-0.21 mass% O の YS，UTS が 476，633 MPa であったのに対して，酸素量の増加に伴い，614，760 MPa（酸素固溶量: 0.42 mass%），717，884 MPa（0.59 mass%），863，1015 MPa（0.82 mass%），903，1044 MPa（0.96 mass%）となり，上述した D-Ex 材と同様に強度が増大した．一方，破断伸びに関しても，D-Ex 材と同様に Ti-0.82 mass%までは破断伸びは 20%を超えるものの，Ti-0.96 mass% O では 11.5%と，その値は低下していた．これらの傾向は，3 章にて示した酸素固溶チタン粉末押出材の延性挙動と一致しており，酸素固溶チタン押出材における高強度と高延性の同時発現挙動は，粉末焼結材に特有の傾向ではなく，鋳造材にも共通といえる．ここで，これらの試料における強化因子を明らかにする．本酸素含有チタン材料では，酸化物の形成はなく，全ての酸素原子はチタン中に固溶しており，また加工硬化を引き起こすひずみの導入は確認できなかった．その一方，これらの試料の結晶粒径と，それぞれの試料の酸素固溶量は異なる．ゆえに，主たる強化因子として，結晶粒微細化強化と酸素原子の固溶強化の 2 点が考えられる．

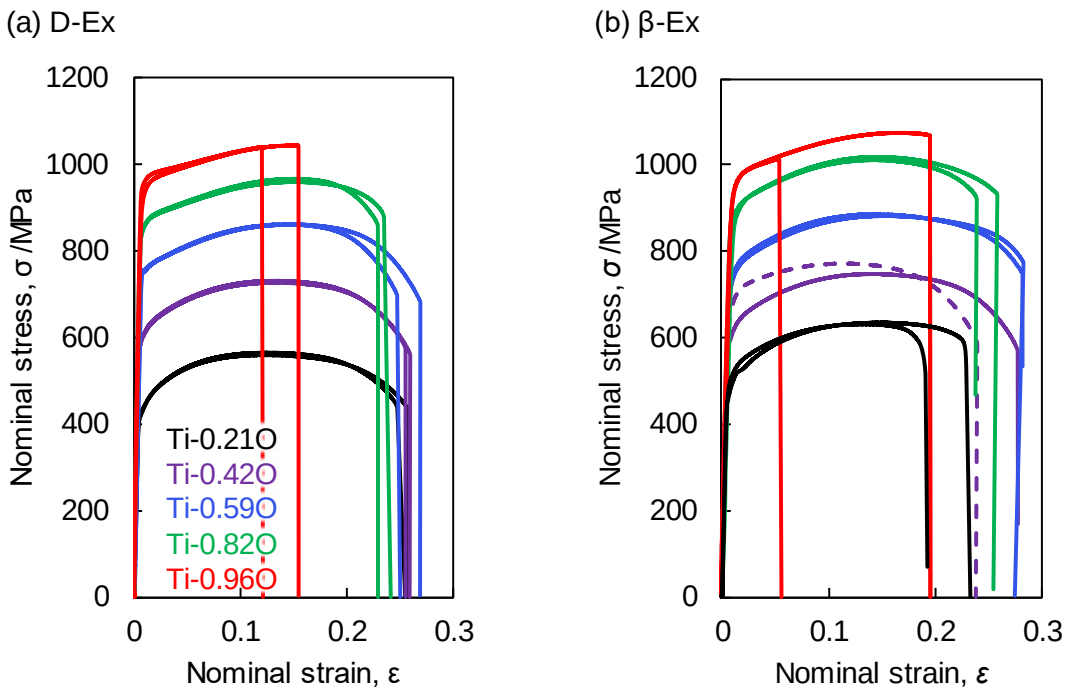


Fig. 5.14 The stress-strain curves of Ti(O) (a) D-Ex and (b) β-Ex rods.

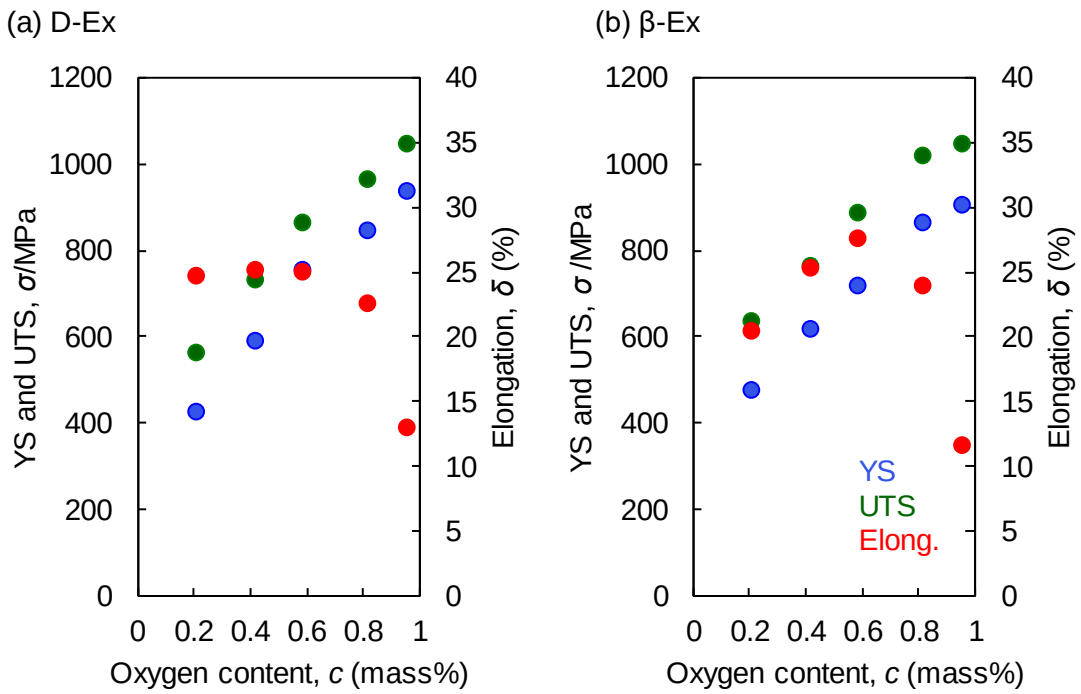


Fig. 5.15 The tensile properties of Ti(O) (a) D-Ex and (b) β-Ex rods.

先ず，結晶粒微細化に関して，D-Ex 材および β-Ex 材にて最も大きい結晶粒を持つ材料を基準とし，これに対して結晶粒微細化による強化量を Hall-Petch の経験式を用いて算出した．その際，ホールペッチ係数は純チタンと同じ 15.7 MPa/mm^2 を採用した [30-36]．固溶強化量については，3 章にて算出したF_m値 6.22×10^{-10} を用いて Labusch model により算出した．Ti-0.21 mass% O を基準とした各酸素固溶量の押出材の強化因子解析結果を Fig. 5.16 に示す．D-Ex 材および β-Ex 材のいずれにおいても理論強化量と 0.2% YS の値は良い一致を示していた．したがって，鋳造材においても粉末焼結材より得られたF_m値を用いた Labusch model による固溶強化量予測が有効であり，また，主要な強化因子は結晶粒微細化強化と酸素による固溶強化と結論付けられる．

チタン材の引張試験における塑性変形に関しては，絞りの発生に伴う断面積の減少が報告されているが，酸素固溶チタン材においては，酸素固溶量の増加に伴ってこの絞りが減少する，すなわち，局所的な変形挙動を示さず，一様変形する傾向にあることを確認した．これについて，Ti-0.21，0.96 mass% O D-Ex 材の引張試験後の破断部と破断部近傍の EBSD 解析により得られた該当箇所の IPF map，引張変形に伴う双晶変形を示した IQ map，ひずみの導入箇所を示した KAM map を Fig. 5.17 に示す．Ti-0.21 mass% O D-Ex 材における減面率は 50.4%であり，Ti-0.96 mass% O D-Ex 材においては，4.0%と著しく減少した．IPF map を確認すると，Ti-0.21，0.96 mass% O D-Ex 材のいずれにおいても双晶の形成は確認できず，これは，双晶変形の導入を示した IQ map においても明らかであった．しかしながら，高い減面率を示した Ti-0.21 mass% O D-Ex 材(a)については，結晶粒界とその近傍においてパターンは不明瞭となっており，KAM map においても，粒界のみならず，結晶粒内のうちで粒界近傍においても赤色で示されているように広い範囲で大きなひずみの導入を示していた．また，いずれの粒内においても強いグラデーションが形成され，これらの粒においても緑色で示されているようにひずみの導入が確認された [25, 37-エラー! 参照元が見つかりません。]．一方で，4.0%と小さな減面率を示した Ti-0.96 mass% O D-Ex 材(b)では，Ti-0.21 mass% O D-Ex

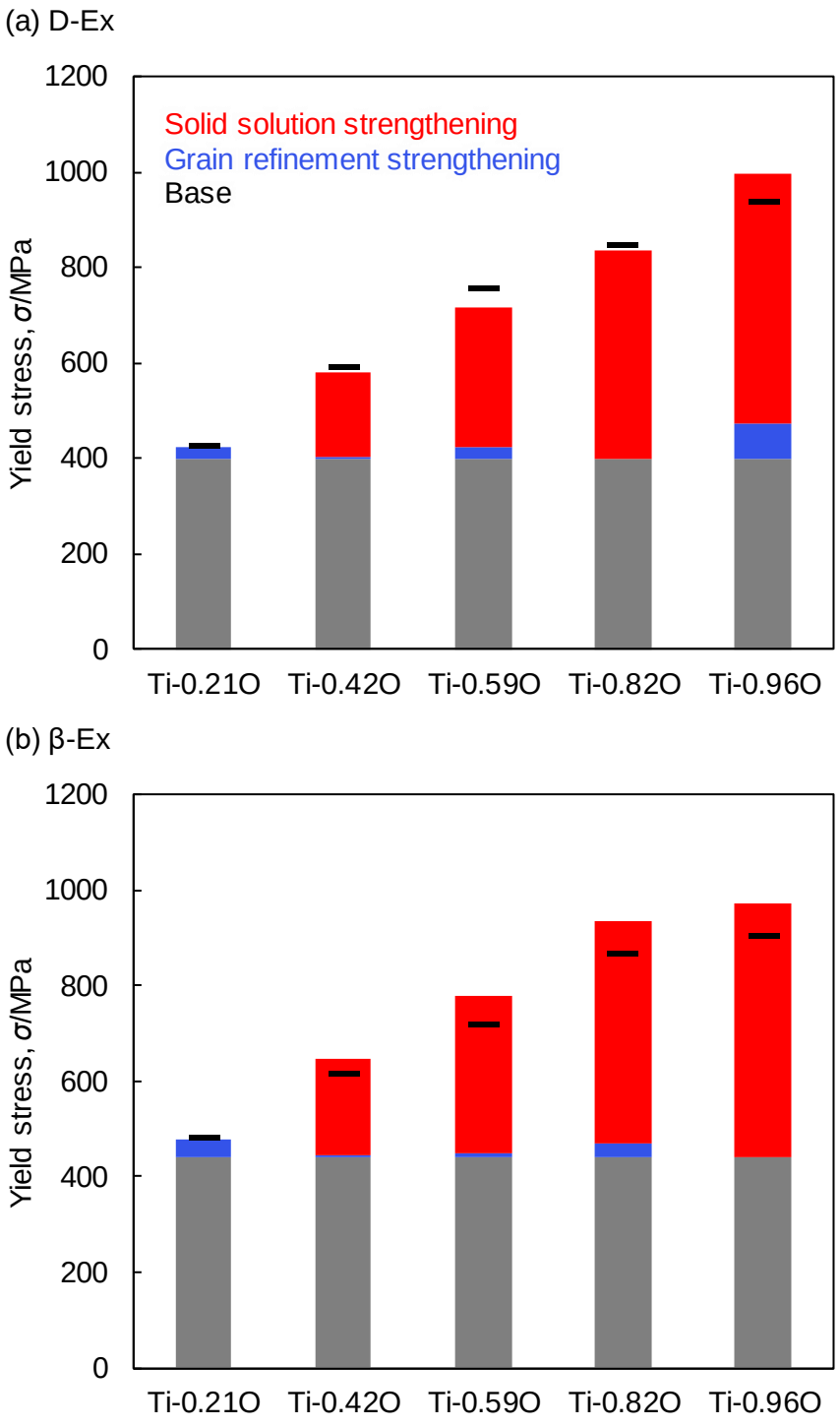
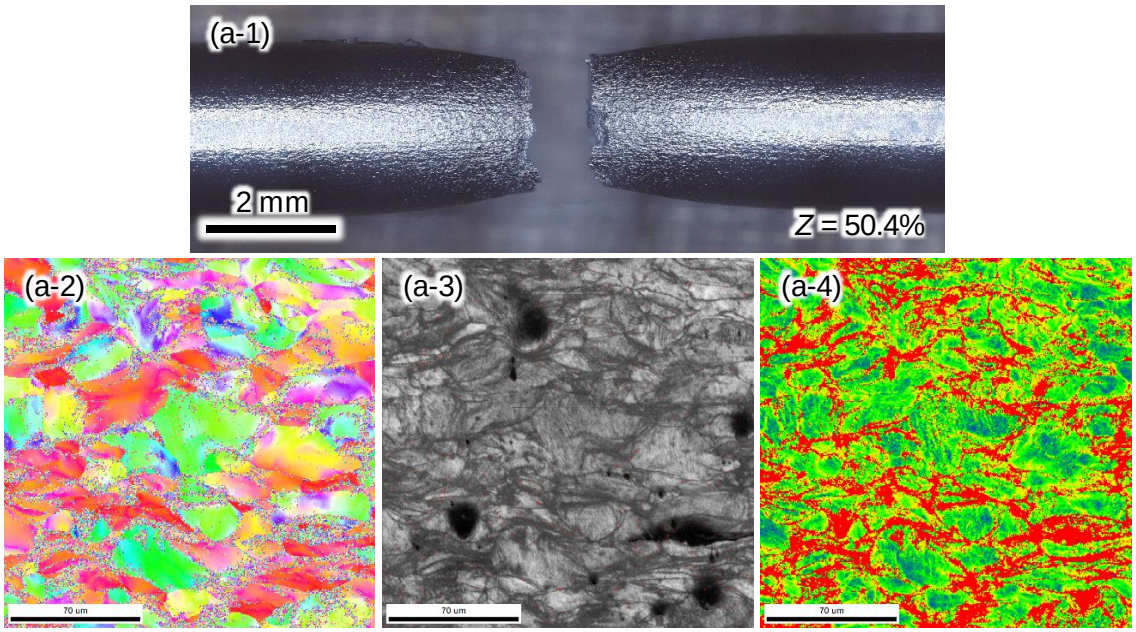


Fig 5.16 Strengthening factors contribution to yield stress of (a) D-Ex and (b) β-Ex rods.

(a) Ti-0.21 mass% O D-Ex rod



(b) Ti-0.96 mass% O D-Ex rod

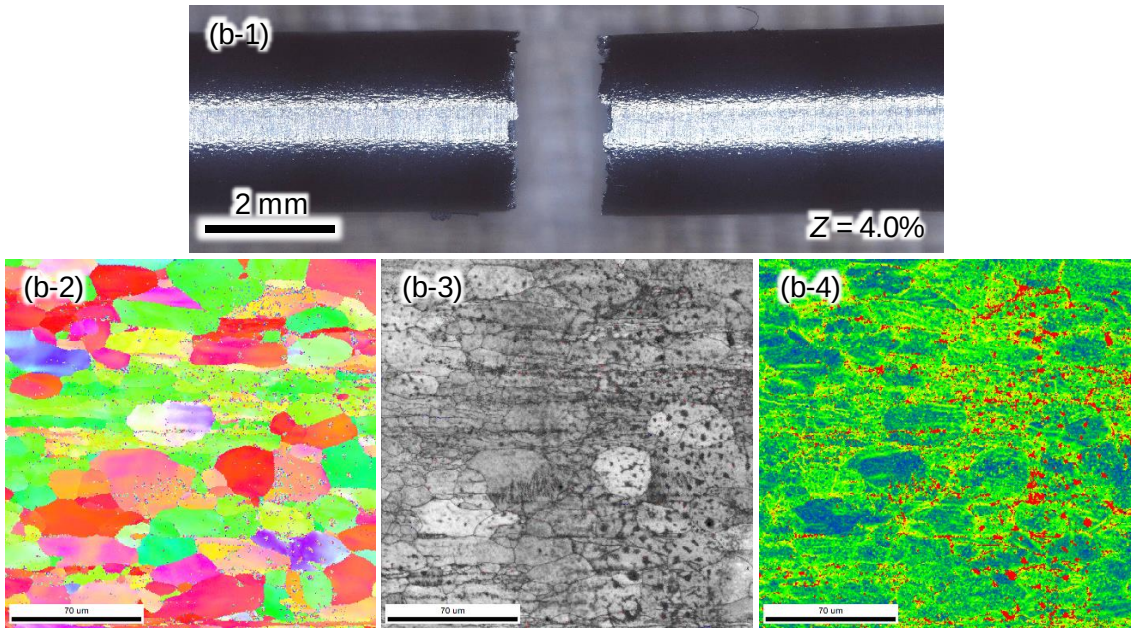


Fig. 5.17 Deformation analysis on Ti-(a) 0.21 and (b) 0.96 mass% O D-Ex rods: (-1) OM images, (-2) IPF maps, (-3) IQ maps and (-4) KAM maps.

材とは異なって，一部の粒内のみにおいてひずみの導入を示すグラデーションが確認されるとともに KAM map では緑色で示されているように強いひずみの導入が確認された．他方，その粒界においては Ti-0.21 mass% O D-Ex 材に確認されたような粒界における強いひずみ

の形成は確認できなかった．したがって，減面率を決定する要素として，この粒界ひずみの導入が一因となっている可能性が考えられる．そこで，D-Ex 材，β-Ex 材における減面率に関する調査結果について，全伸びと一様伸びとともに Fig. 5.18 に示す．酸素固溶チタン D-Ex 材(a)では，Ti-0.59 mass% O までの範囲において 50.4%，44.7%，39.4%とその減面率の減

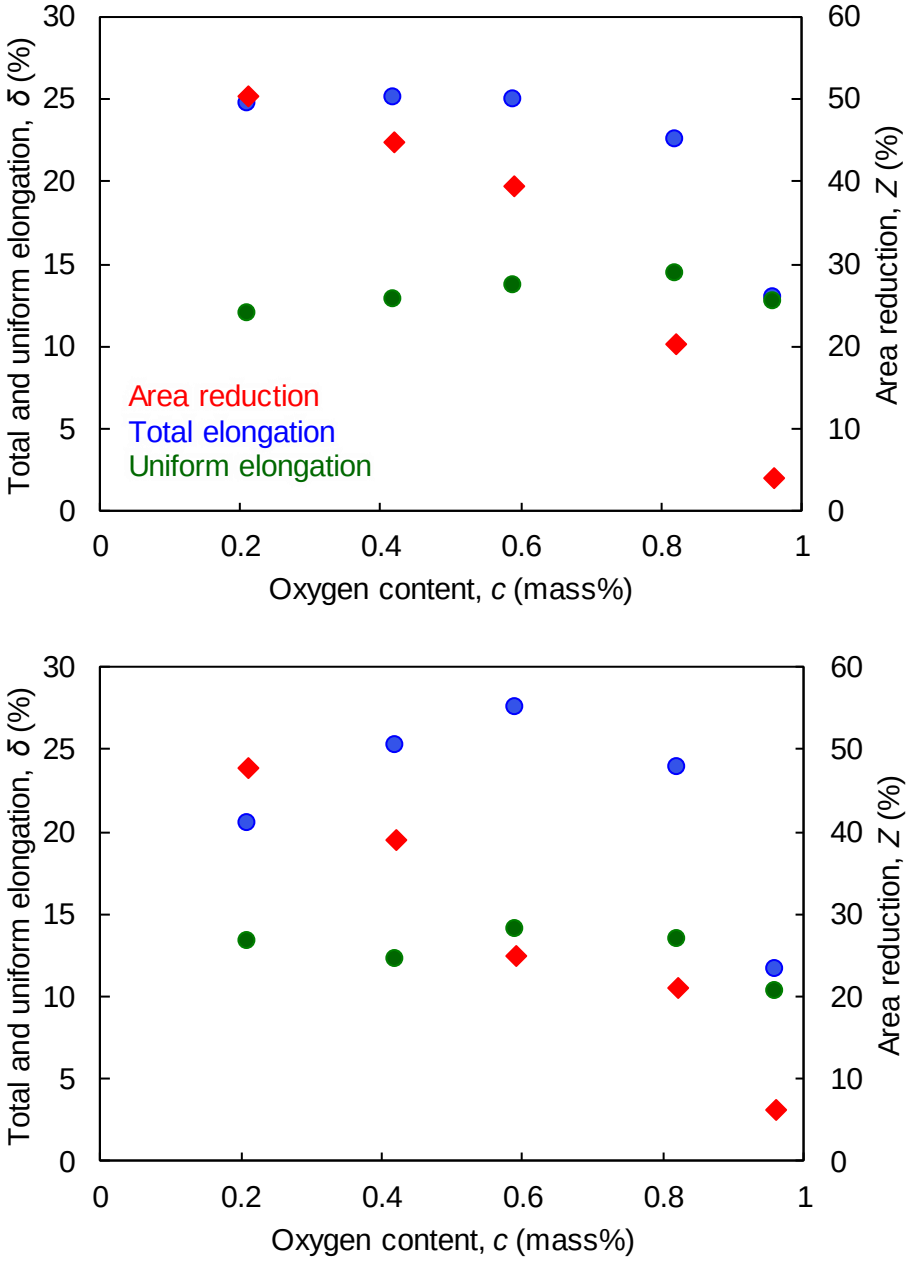


Fig. 5.18 Dependence of area reduction, total elongation and uniform elongation of Ti(O) (a) D-Ex rods and (b) β-Ex rods.

少は僅かであったが，酸素含有量がさらに増加した Ti-0.96 mass%の減面率は，20.2%，4.0%と大きく減少した．また，その一様伸びに関しては 11.9%～14.4%とその値はほぼ一定であった．しかしながら，その減面率が 4.0%と僅かであった Ti-0.96 mass% O では，一様伸びが 12.7%であったのに対して，全伸びが 12.9%とほぼ一定の値となっていた．次に，β-Ex 材(b)に関しては，Ti-0.21，0.42，0.59 mass%の減面率は 47.7%，39.0%，24.9%と D-Ex 材と比較して大きく減少し，その値は特に Ti-0.59 mass% O にて顕著であった．Ti-0.82 mass% O では 20.9%とその減少量は僅かで D-Ex 材と同等の値となり，Ti-0.96 mass% O では 6.2%と，D-Ex 材と同様にその減面率はわずかとなった．一方で，その一様伸びに関しては，β-Ex 材においても 10.2%～14.1%とほぼ一定であり，顕著な差異は確認できなかった．これに関して，減面率が 6.2%とわずかになった Ti-0.96 mass% O でも，一様伸びが 10.2%であったのに対して全伸びは 11.5%と同等の値となっていた．これについて，特に顕著な差が確認された減面率の低下域（0.42～0.82 mass% O）に関して，破断部近傍の EBSD 解析を行った．これらの IPF map と KAM map を Fig. 5.19 に示す．先ず，D-Ex 材(a)については，44.7%，39.4%と高い減面率を示した Ti-0.42，0.59 mass% O (a-1，2)では粒界およびその近傍におけるひずみは，Fig. 5.17 (a)に示した減面率 50.4%を有する Ti-0.21 mass% O と同様に顕著に導入されていたが，減面率が 20.2%まで低下した Ti-0.82 mass% O (a-3)では，そのひずみの導入は僅かとなっていた．一方で，β-Ex 材(b)については，減面率 39.0%であった Ti-0.42 mass% O (b-1)では，その結晶粒径が大きいために，その減面率に対してひずみの導入は少ないように見えるが，KAM map にて赤色で示されるように，その結晶粒界の大部分に大きなひずみが導入されていた．次に，減面率 24.9%となった Ti-0.59 mass% O (b-2)では，結晶粒が微細化してその粒界は増加しているにもかかわらず，KAM map にて赤色で表される強ひずみ導入域は減少した．また，減面率 20.9%であった Ti-0.82 mass% O (b-3)においても，粒界におけるひずみの導入はわずかであった．したがって，チタン材における酸素固溶に伴う減面率の低下は，酸素による固溶強化が一因となっているものと考えられ

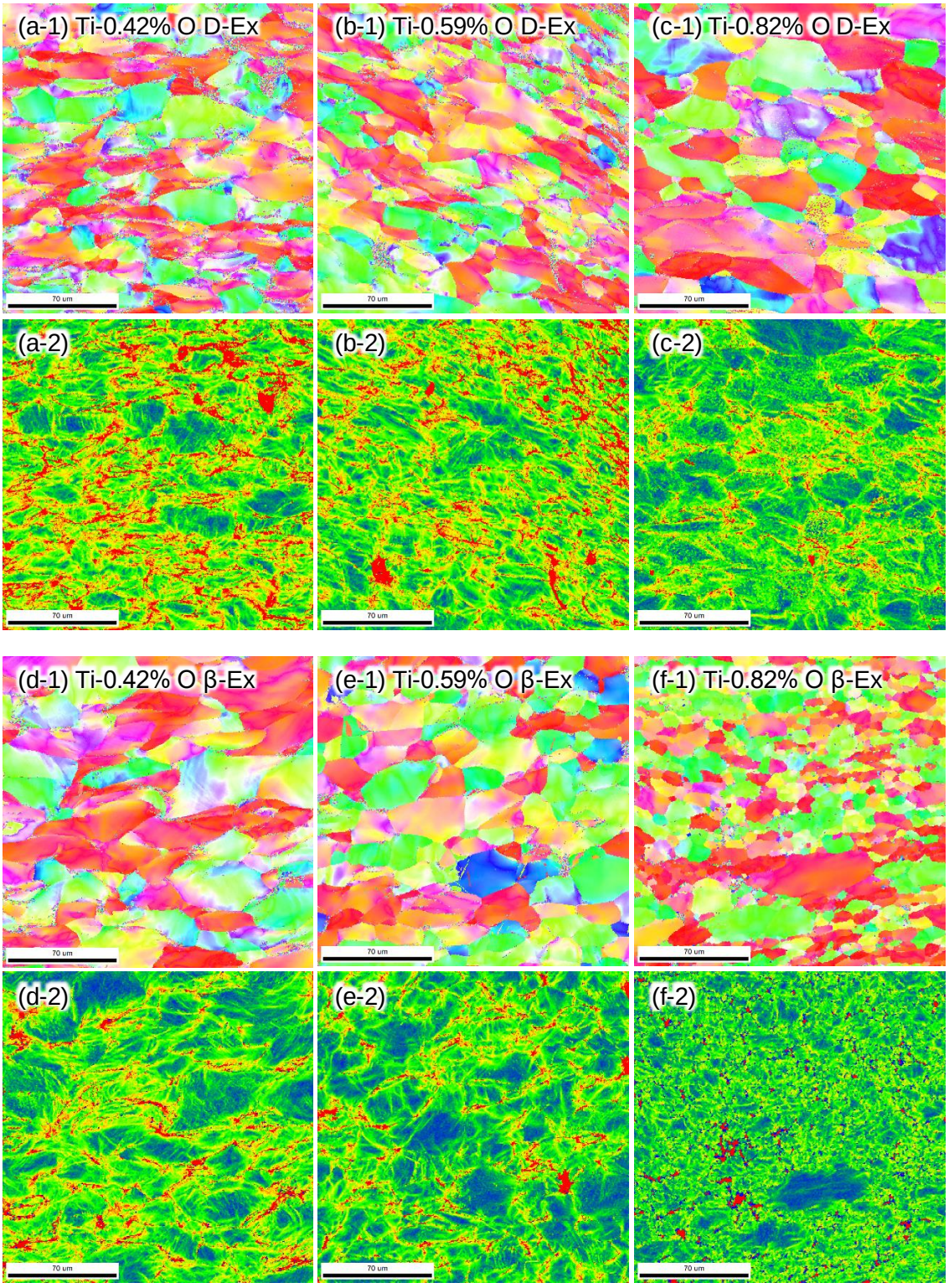


Fig. 5.19 Analysis of deformation mechanism of Ti-0.42~0.82 mass% O D-Ex (a)~(c) and β-Ex (d)~(f): (-1) IPF maps and (-2) KAM maps.

る. 固溶強化量が少なく, ひずみが容易に導入される低酸素固溶チタン材では, 粒界すべりにより形成される粒間の不整合を整えるために結晶粒内, 特にその粒界近傍にひずみが導入される. しかしながら, 酸素固溶量が増加し, 固溶強化によって結晶粒自身が硬化すると, 粒の塑性変形, つまり, 強ひずみの導入が困難となる. そのため, 酸素固溶量の増加に伴って粒界および粒界近傍へのひずみの導入が困難となり, 絞り変形が抑制されたものと考えられる.

5.3.3 酸素濃度低下相の形成が酸素固溶チタン鋳造押出材の引張特性に及ぼす影響

これまでに示したように, 酸素固溶チタン押出材は, 鋳造材と比較して優れた破断伸びを示した. 前章に示した α＋β 二相混合温度域からの急冷熱処理によって作製した酸素濃度低下相をネットワーク状に形成した酸素固溶チタン材は, 600℃, 86.4 ks の熱処理により不均質な酸素固溶状態が均一化することで延性が低下する. 本押出材においても, 酸素固溶状態の不均質化が延性回復に寄与していた場合, 上記の急冷熱処理材と同様に均質化熱処理によってかえって脆化する可能性が考えられる. そこで, 筋状酸素濃度低下相の延性への寄与の有無を検討するため, 本酸素固溶チタン押出材についても同一条件での熱処理を施し, 組織構造変化と力学特性に及ぼす影響を調査した. 熱処理材を D-Ex HT 材とし, Fig. 5.20 に Ti-0.96 mass% O D-Ex 材, D-Ex HT 材の EPMA による元素分布解析結果を示す. 熱処理によりその結晶粒径はわずかに粗大化していた. 固溶酸素の分布状態に着目すると, D-Ex 材では, 先に示したように酸素濃度低下相が押出方向に筋状に存在するが, D-Ex HT 材では, 酸素濃度低下層の存在は確認できなかった. したがって, 600℃, 86.4 ks の熱処理を施すことにより, 酸素は十分に均質化し, 酸素濃度低下相は消失することがわかった. 次に, Fig. 5.21 に D-Ex HT 材の IPF map と逆極点図を, Table 5.5 にそれぞれの試料の平均結晶粒径と Schmid factor を示す. Fig. 5.11 に示した熱処理前の D-Ex 材と比べると, Ti-0.82 (d), 0.96 mass% O (e)にて確認された微細粒集合組織は消失し, 全体として結晶粒は

やや粗大化した．その結晶粒径について，D-Ex 材では平均 8.5 μm（最小値: 4.9 μm，最大値: 10.9 μm）であったが，熱処理後の D-Ex HT 材では平均 12.2 μm（最小値: 9.3 μm，最大値: 19.0 μm）と再結晶により僅かに粗大化していた．一方で，その配向性については，逆極点図に示すように，いずれも(h k i 0)方向に強い配向を示しており，その Schmid factor も 0.45 から 0.48 と，熱処理前と同等の{10$\bar{1}$0}面におけるすべり変形の導入に有利な配向性を有しているといえる．

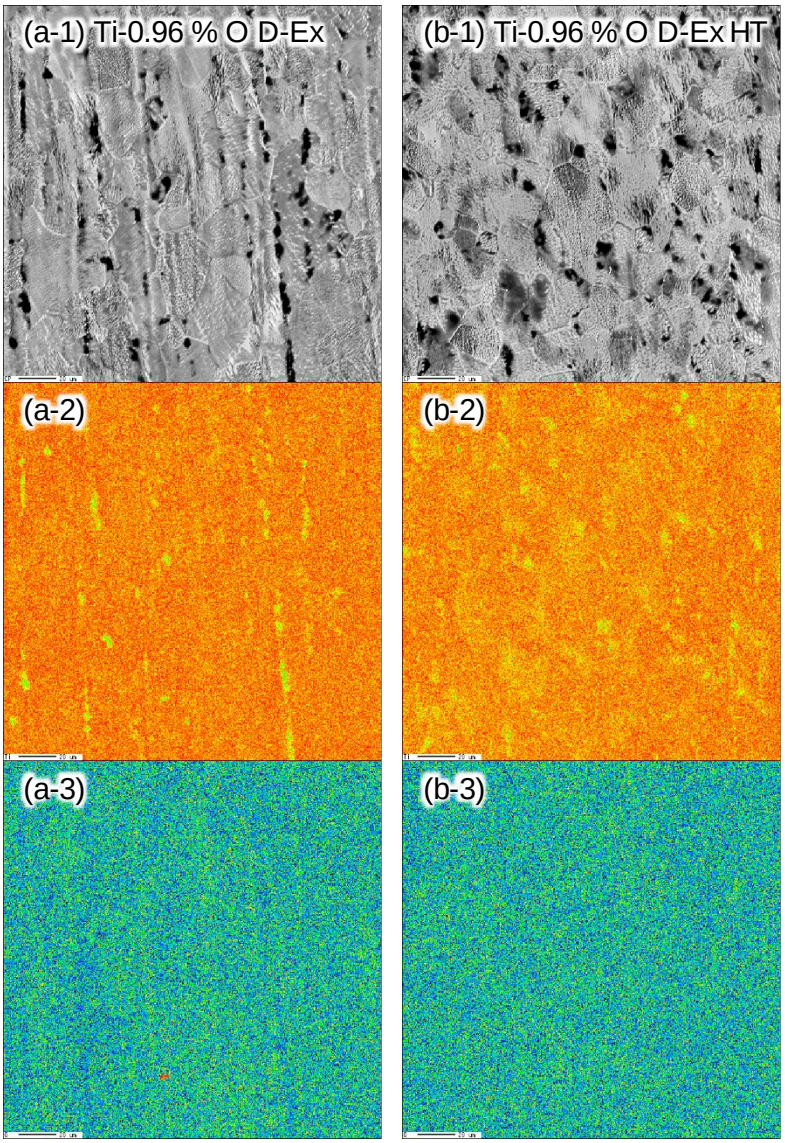


Fig. 5.20 EPMA analysis results of oxygen and titanium of Ti-0.96 mass% O (a) D-Ex and (b) D-Ex HT rods: (-1) COMPO image and distribution map of (-2) Ti and (-3) O.

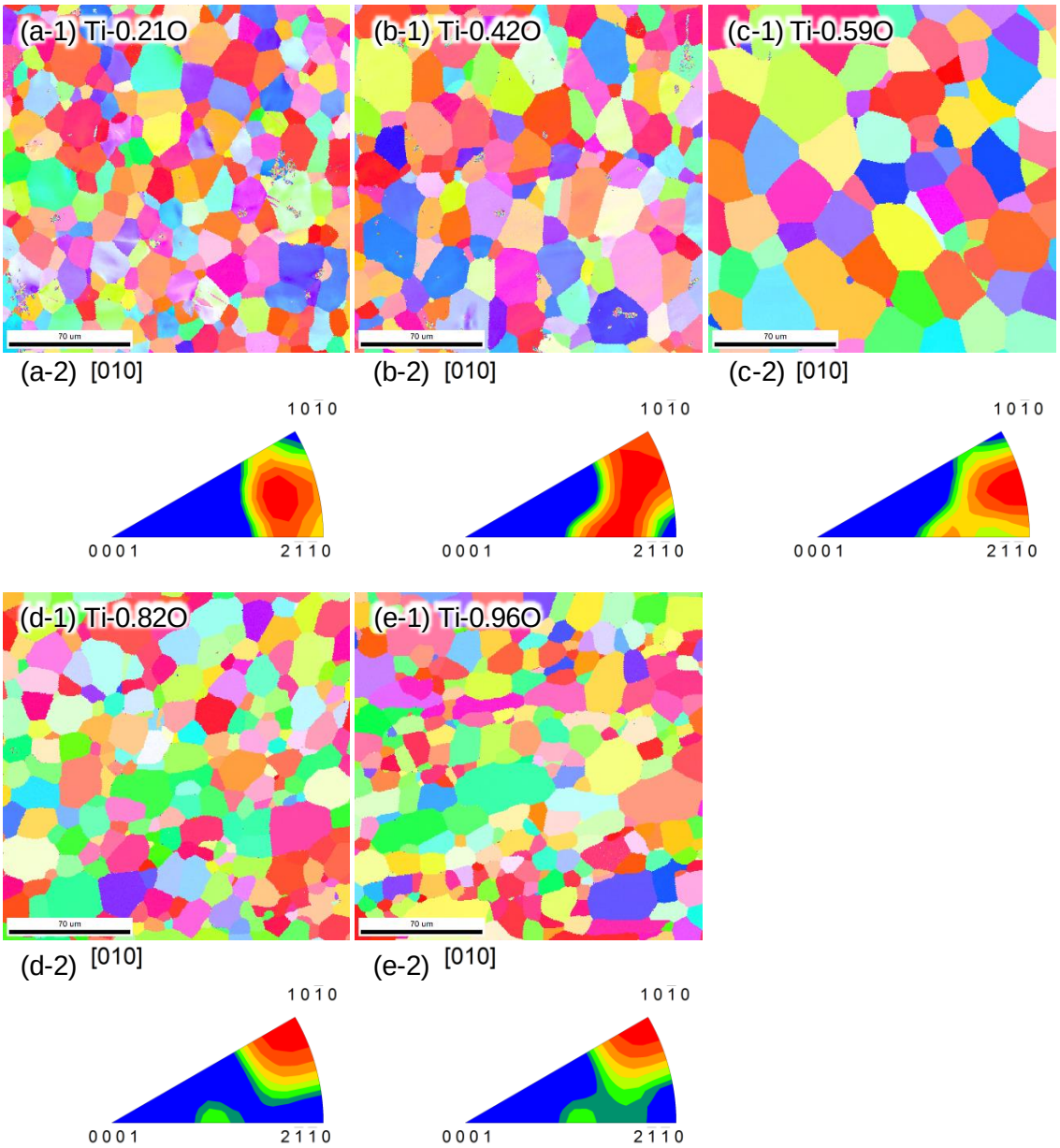


Fig. 5.21 The IPF maps (-1) and inverse pole figure(-2) of (a) Ti-0.21 mass% O, (b) Ti-0.42 mass% O, (c) Ti-0.59 mass% O, (d) Ti-0.82 mass% O and (e) Ti-0.96 mass% O D-Ex HT rods.

次に，これらの熱処理材の応力-ひずみ曲線と引張特性を Fig. 5.22 に示す．熱処理材では特に Ti-0.59～0.96 mass% O (c)～(e)にて，弾性域から塑性域への遷移過程は非連続的となっていた．これは，固溶酸素の拡散に伴って全体の強度が均一化したことによるものと考

Table 5.5 Grain size and Schmid factor of Ti(O) D-Ex HT rods.

	Grain size [μm]	Schmid factor
Ti-0.21 mass% O	9.3	0.45
Ti-0.42 mass% O	11.3	0.43
Ti-0.59 mass% O	19.0	0.44
Ti-0.82 mass% O	10.9	0.43
Ti-0.96 mass% O	10.6	0.43

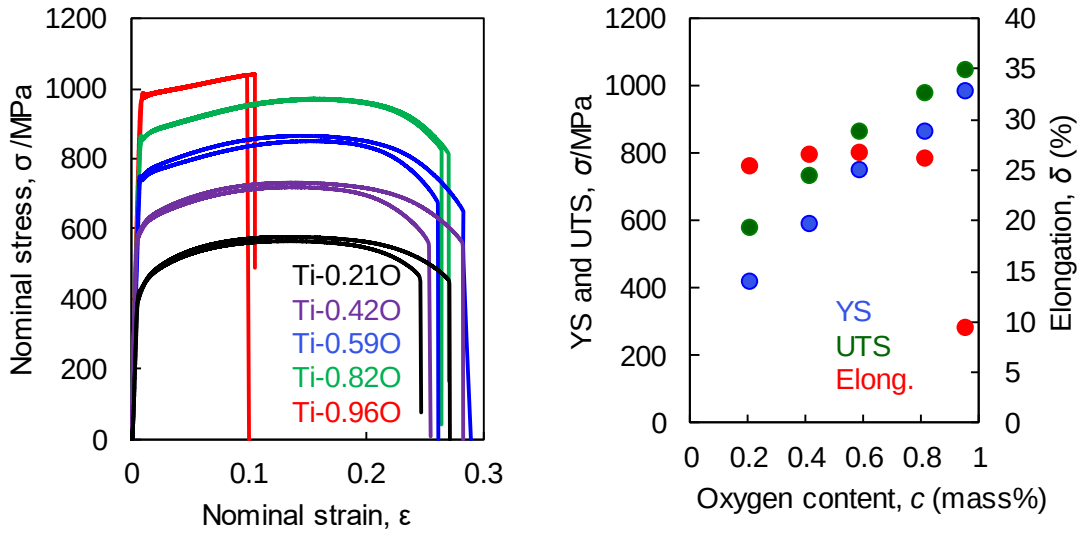


Fig. 5.22 Stress-strain curves (a) and tensile properties (b) of Ti(O) D-Ex HT rods.

えられる．また，酸素固溶量の増加に伴って 0.2% YS，UTS ともに増加しており，Ti-0.21 mass% O では，それぞれ，415，571 MPa であったのに対して，酸素固溶量の増加に伴って 584，725 MPa（酸素固溶量: 0.42 mass%），744，858 MPa（0.59 mass%），858，970 MPa（0.82 mass%），978，1040 MPa（0.96 mass%）まで増加した．一方で，破断伸びに関しては Ti-0.82 mass% O までは 25%を超える優れた破断伸びを示していたが，Ti-0.96 mass% O では 9.2%とその破断伸びは低下していた．このように熱処理材の引張特性は応力-ひずみ曲線の形状に一部差はあるものの，熱処理前とほぼ同等の値を示した．この 0.2% YS について，D-Ex 材，β-Ex 材同様に強度解析を行った．その結果を Fig. 5.23 に示す．本材におい

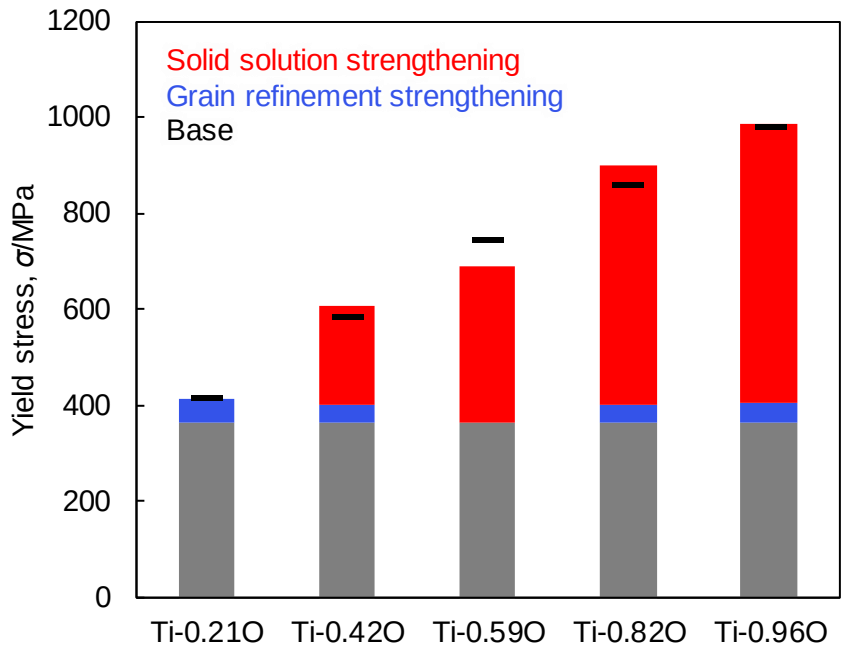


Fig 5.23 Strengthening factors contribution to yield stress of (a) D-Ex and (b) β-Ex rods.

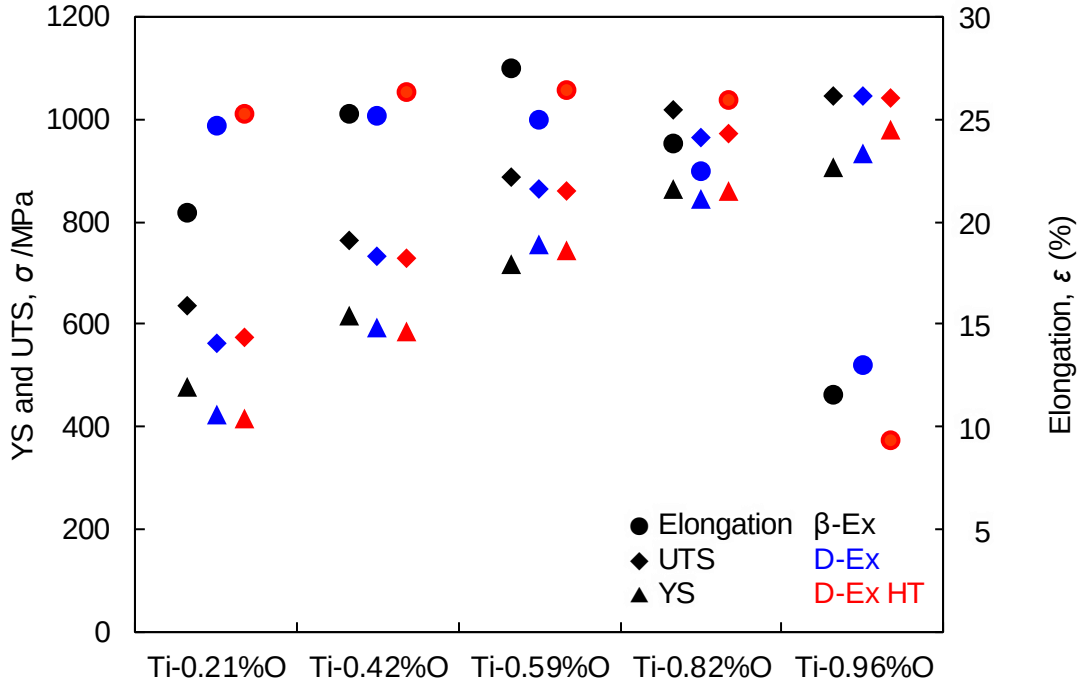


Fig. 5.24 Tensile properties of Ti(O) β-Ex, D-Ex and D-Ex HT rods.

ても強化因子解析結果と実験値は良い一致を示していた．したがって，本材料における強化因子も結晶粒微細化強化と酸素原子による固溶強化に基づいて説明できる．

β-Ex 材，D-Ex 材 D-Ex HT 材の引張強度特性を Fig. 5.24 にまとめる．いずれの材料においても，酸素固溶量の増加に伴って 0.2% YS，UTS ともに増加していた．破断伸びに関しては，Ti-0.82 mass% O までは 20%を超える優れた破断伸びを示しているものの，Ti-0.96 mass% O では，いずれも 10%程度まで低下していた．このように試料の作製方法と酸素の分布が異なっているにも関わらず，同じ酸素固溶量の材料では，これらの値に顕著な差は確認できなかった．4章において示したように，酸素固溶分布に不均一性がある材料であっても，固溶強化量に顕著な差異は確認できなかった．D-Ex 材では，強化量の大きい高濃度酸素固溶領域とそれが小さい低濃度酸素固溶領域の 2 領域から構成されている．このため，前者と後者の相が互いにその強度を相殺し，酸素が均質に固溶している D-Ex HT 材と同等の力学特性を発現したものと考えられる．一方で，その破断伸びについて，前章にて扱った急冷材は，酸素濃度低下相がネットワーク状に分布することでその破断伸びは増加したが，筋状に配置した D-Ex 材では破断伸び向上効果は確認できなかった．ネットワーク状に延性な低酸素濃度相が配置した場合，脆性相に加わるひずみを延性相が緩和することが可能であるが，筋状に配置した場合には，脆性相に直接応力が加わり，ひずみの緩和が困難になったためと考えられる．また，押出材はいずれも as-cast 材，cast-HT 材と比較して優れた破断伸びを示した．押出材における高延性の発現に関して，as-cast 材，cast-HT 材の鋳造材が等方的であるのに対して，β-Ex 材，D-Ex 材，D-Ex HT 材の押出材では，いずれも柱面方向に強い配向性を有していたことに起因すると考えられる．前述のように，チタンに熱間塑性加工を施した際には，外力を加えた方向にチタン結晶の底面が配向する[29]．押出加工時には，外周部から半径方向に強い外力が加えられるため，チタン結晶の底面は半径方向を向き，押出方向には柱面が配向しているものと考えられる．これまでの各押出材の配向性の評価を通して，全ての押出材において押出方向に柱面が配向していることを確認した．ここで，チタンの主す

べり面は{10$\bar{1}$0}柱面であり，本配向はすべり変形の導入に際して有利と考えられる．そこで，定量的に調査・解析するため，各すべり面の Schmid factor を評価した．すべり変形の導入のしやすさを示す Schmid factor について，本パラメータの理論最大値は 0.5 であるが，それぞれの押出材の値は 0.41～0.46 と高い値を示した．hcp 金属においては，Table 5.6 に示す hcp 金属における c/a 値と主すべり面の関係[29]の通り，c/a が 1.593 以下の金属では柱面すべりを主すべり面に有する金属が主であり，これらの金属は高い延性を有することで知られているが，これが 1.615 以上の金属ではその主すべり面は底面すべりへと移行し，マグネシウムに代表されるように延性は低下する．本材料では酸素の固溶に伴って c 軸方向に伸長しており，その c/a 値は上昇して 0.96 mass%の酸素の固溶に伴って，この値を超えている．主すべり面の変化は，c/a 値の上昇に伴って柱面すべりの導入に必要な引張力が底面すべりの導入に必要な値を上回るためと考えられる．転位の導入に必要な引張力は，各すべり面

Table 5.6 Relationship between c/a ratio and principal slip plane of hcp metals .

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
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

の臨海分解せん断応力（CRSS）τ_cと配向性を表す Schmid factor, S_Fを用いて，$\tau_c \cdot S_F$で表される．したがって，主すべり面の変化は c/a 値の上昇に伴う CRSS の増加によって引き起こされるものと考えられる．ここで，本押出材は，先述のように強い結晶異方性を有しており，引張方向には柱面が強く配向しており，その S_F 値は等方材とは大きく異なる．このように主すべり面は CRSS だけでなく，その S_F 値の影響を強く受けるため，酸素の固溶による c/a 値の増加に伴って柱面すべり{10$\bar{1}$0}の CRSS が増加した場合でも，その S_F 値によってはすべり変形の導入に必要な力は十分に低い値を保つことが可能となる．ここで，本節で扱った押出材の柱面である{10$\bar{1}$0}面と底面である{0001}面のそれぞれの Schmid factor を Table 5.7 に示す．押出材における{10$\bar{1}$0}面の Schmid factor が 0.41～0.46（平均値 0.44）であるのに対して，{0001}面の Schmid factor は 0.10～0.27（平均値 0.19）とその値は半分以下となっていた．これは，本押出材では{0001}面へのすべり変形の導入が困難であるとともに，{10$\bar{1}$0}面へのすべり変形の導入が容易であることを示している．したがって，本押出材では，押出加工に伴って導入された強い柱面配向が高延性をもたらす柱面すべり{10$\bar{1}$0}の導入を活性化し，酸素固溶に伴う c/a 値の増加による{10$\bar{1}$0}面すべりにおける CRSS の増加を相殺した結果，本すべり変形が活性化することで優れた延性を発現したと考えられる．

Table 5.7 Schmid factors for (10-10) and (0001) slip plane in Ti(O) β-Ex, D-Ex and D-Ex HT rods.

	B-Ex		D-Ex		D-Ex HT	
	{10$\bar{1}$0}	{0001}	{10$\bar{1}$0}	{0001}	{10$\bar{1}$0}	{0001}
Ti-0.21 mass% O	0.46	0.15	0.45	0.23	0.45	0.20
Ti-0.42 mass% O	0.45	0.11	0.41	0.27	0.43	0.23
Ti-0.59 mass% O	0.41	0.21	0.43	0.21	0.44	0.22
Ti-0.82 mass% O	0.46	0.10	0.42	0.22	0.43	0.20
Ti-0.96 mass% O	0.46	0.14	0.43	0.16	0.43	0.20

最後に，本押出材においても前章にて議論した急冷による破断伸びの向上を検証した．破断伸びが低下していた Ti-0.96 mass% O β-Ex 材について，急冷温度 1000℃にて水焼入れを施した．急冷前の熱処理は Ar 雰囲気で行い，保持時間は 1.8 ks とした．急冷前後の酸素分布を EPMA により解析した結果を Fig. 5.25 に示す．Ti-0.96 mass% O β-Ex 急冷材は粉末急冷材と同様に，約 30 μm の α 相等軸粒（急冷前熱処理時における α 相に由来する領域），微細粒界 α'相および等軸粒内に形成された方位の不整合領域（急冷前熱処理時における β 相に由来する領域）により構成されていた．各領域における固溶酸素の分布を確認すると，急冷前熱処理時の α 相に由来する領域における酸素濃度が増加している一方で，β 相に由来する領域ではその酸素濃度は低下していた．したがって，酸素固溶チタン鋳造押出材に急冷熱処理を施した試料においても，急冷熱処理材に特有の高延性の発現を予想させる組織構造を有していた．ここで，急冷前後の Ti-0.96 mass% D-Ex 材の応力-ひずみ線図を Fig. 5.26 に示す．押出まま β-Ex 材と比較して急冷熱処理後 β-Ex 材の強度は低下しているものの，急冷熱処理材では，優れた破断伸びを示した．粉末押出材と同様に，鋳造押出材においても急冷熱処理に伴った結晶粒の粗大化が観察されており，これによって UTS が 1014 MPa から 913 MPa へ低下したと考えられる．一方，破断伸びに関して，急冷熱処理材では 14.1%と優れた延性を示すとともに，Round-house 型の応力-ひずみ曲線を示していた[エラー! 参照元が見つかりません。-401]．これは，先に示した酸素濃度低下領域をネットワーク状に有する延性組織に起因すると考えられる．

本節では，溶解法により作製した酸素固溶チタン鋳造材に押出加工を施し，これが酸素固溶チタンの組織と引張特性に及ぼす影響を調査した．押出材は柱面方向に強く配向した等軸粒と押出方向に伸長した集合組織からなる微細組織（約 10 μm）により構成されおり，その破断伸びは Ti-0.21～0.82 mass% O 押出材で，20.4~27.4%となった．本押出材では柱面すべりが活性となる方向に強く配向しているため，酸素固溶による柱面すべりの不活性化に伴う延性低下を相殺したものと考えられる．また，酸素固溶チタン鋳造押出材においても前章に

示した急冷処理を施すことで，その破断伸びが向上することを確認した．次に，その強度特性については，0.2% YS，UTS は酸素添加量の増加に伴って，最大で 933，1043 MPa となった．なお，これらの押出材における主強化機構は酸素による固溶強化と結晶粒微細化によるものであった．

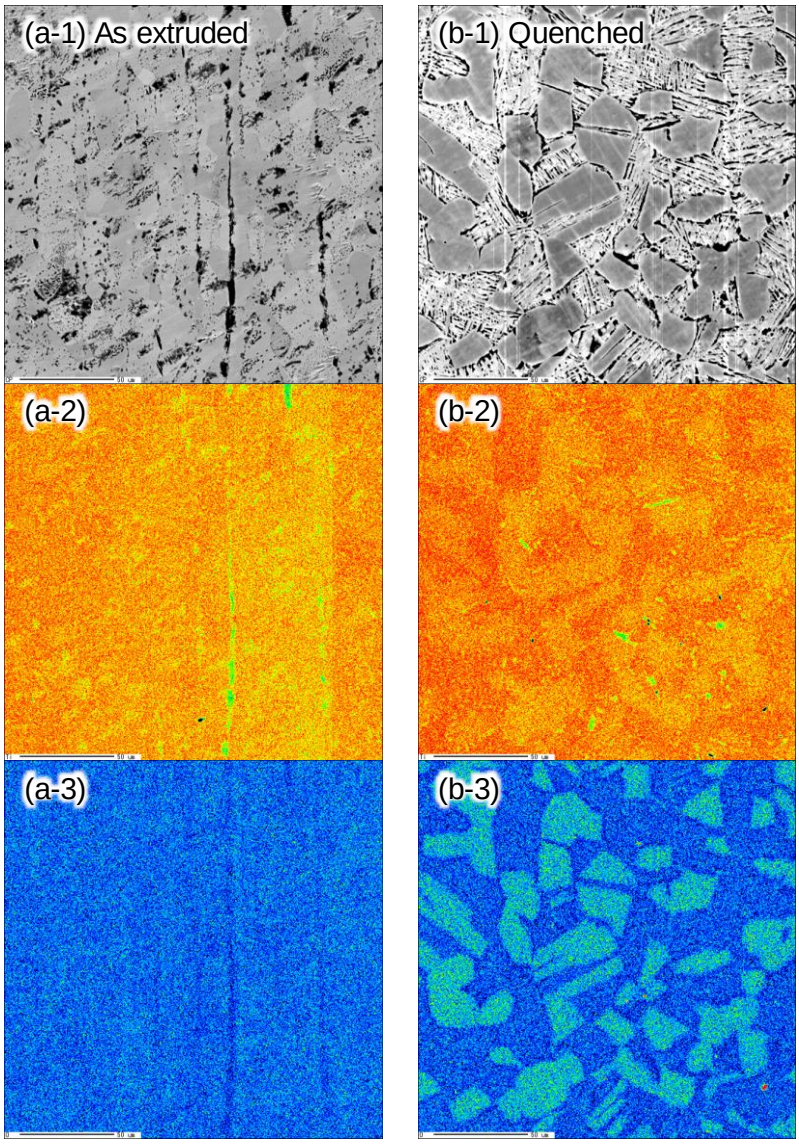


Fig. 5.25 EPMA analysis results of oxygen and titanium of Ti-0.96 mass% O β-Ex (a) as extruded and (b) quenched rods: (-1) COMPO image and distribution map of (-2) Ti and (-3) O.

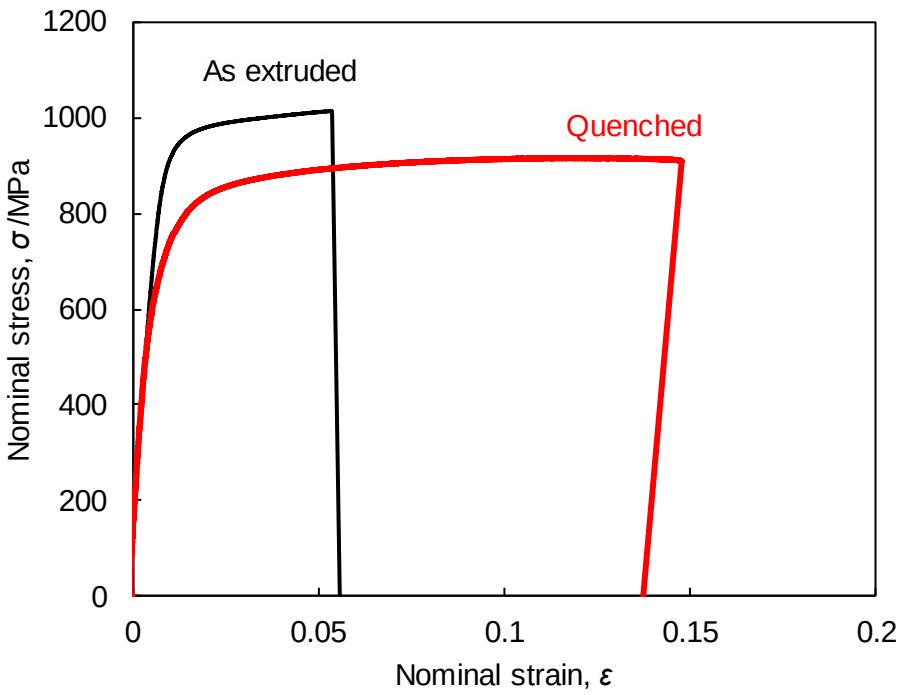


Fig. 5.26 Stress-strain curves of quenched and as extruded Ti-0.96 mass% O β-Ex rods.

5.4 結言

本章では，溶解法により作製したチタン鋳造材の高延性化を目的として，固溶酸素の分布およびその組織構造が引張特性に及ぼす影響を調査した．鋳造材では，液相状態から凝固過程を経て室温に至ることから，粉末材よりも固溶酸素の濃化偏析現象が顕著であると考えられる．先ず，熱処理による固溶酸素の均一化がチタン材の延性挙動に及ぼす影響を調査した結果，固溶酸素の偏析の解消により鋳造材の延性は向上することが明らかになった．また，熱間押出加工に起因した強い結晶配向性形成と結晶粒微細化によるさらなる延性向上のため，本鋳造材に対しても押出加工を施し，これが酸素固溶チタン材の組織と引張特性に及ぼす影響を調査した．その際，上記の 2 要素と押出材における固溶酸素の分布が引張特性に及ぼす影響を調査するため，押出温度を固溶酸素が均質となる β 相温度と高酸素濃度相と低酸素濃度相に分離する α 相と β 相の二相混合組織温度とし，固溶酸素分布の異なる

2 種類の押出材を作製し各種解析を行った．以下に得られた知見を示す．

（1）酸素固溶チタン as-cast 材は，その熱履歴に起因して，板状 α 相粒により形成された数 10 mm の粗大な集合組織により形成されており，集合組織間および板状 α 相粒内に強い酸素の偏析を有した．これに対して α 単相となる 800℃にて熱処理を施した酸素固溶チタン cast-HT 材では，再結晶により集合組織と同程度の大きさとなった α 相粒により構成されており，固溶酸素の均一化が図られた．その結果，酸素固溶チタン鋳造材の延性は向上し，Ti-0.42，0.59 mass% O 材の破断伸びは，それぞれ 8.1 から 16.1%に，1.1%から 6.4%に増大した．

（2）酸素固溶チタン鋳造押出材について，押出時の相構成（D-Ex 材:α 相と β 相の二相混合組織，β-Ex 材:β 単相）が異なる 2 種類の押出材を作製し，押出加工が酸素固溶チタン材に及ぼす影響を調査した．いずれの押出材も柱面方向に強く配向した微細粒により構成され，0.82 mass%までの酸素を固溶した押出材では 20%を超える破断伸びを発現した．また，Ti-0.96 mass% O 押出材についても 11.5～12.9%とその酸素固溶量に比して優れた延性を示した．さらに，酸素固溶強化および結晶粒微細化によって優れた強度特性を有しており，Ti-0.96 mass% O β-Ex 材にて最大で 1044 MPa の UTS を示した．

（3）押出材においては酸素の固溶に伴う c/a 値の増加による柱面すべりの不活性化を，押出加工により形成された柱面方向への強配向が相殺したために優れた破断伸びを示したものと考えられる．また，酸素固溶チタン鋳造押出材においても，前章に示した α 相と β 相の 2 相混合組織からの急冷熱処理により低酸素濃度相が微細ネットワーク状に形成されることにより高延性化することがわかった．

参考文献

1) R. I. Jaffee, “The physical metallurgy of titanium alloys,” *Prog. Met. Phys.*, vol. 7, pp. 65–163, 1958.

2) M. C. Brandes, M. Baughman, M. J. Mills and J. C. Williams, “The effect of oxygen and stress state on the yield behavior of commercially pure titanium,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 551, pp. 13–18, 2012.

3) H. Conrad, “Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 123–403, 1981.

4) J. Shen, B. Chen, J. Umeda and K. Kondoh, “Microstructure and mechanical properties of CP-Ti fabricated via powder metallurgy with non-uniformly dispersed impurity solutes,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 716, pp. 1–10, 2018.

5) 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,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 563, pp. 95–100, 2013.

6) P. Kwasniak, M. Muzyk, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, “Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti-First principles calculations,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 590, pp. 74–79, 2014.

7) F. Watari and F. Nishimura, “Oxygen Solid Solution Hardening in Titanium by Heat Treatment,” *J. Japanese Soc. Dent. Mater. Devices*, vol. 10, pp. 266–274, 1991.

8) F. Geng, M. Niinomi and M. Nakai, “Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, pp. 5435–5445, 2011.

9) D. Kang, K. Lee, E. Kwon and T. Tsuchiyama, “Variation of work hardening rate by oxygen contents in pure titanium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 632, pp. 120–126, 2015.

10) B. Barkia, J. P. Couzinié, S. Lartigue-Korinek, I. Guillot and V. Doquet, “In situ TEM observations of dislocation dynamics in α titanium: Effect of the oxygen content,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 703, pp. 331–339, 2017.

11) M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan and A. J. Griffin, “Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 41, pp. 1–12, 1996.

12) T. Yoshimura, T. Thotsaphon, H. Imai and K. Kondoh, “Microstructural and Mechanical Properties of Ti Composite Reinforced with TiO_2 Additive Particles,” *Trans. JWRI*, vol. 38, pp. 37–41, 2009.

13) P. Kwasniak, H. Garbacz and K. J. Kurzydlowski, “Solid solution strengthening of hexagonal titanium alloys: Restoring forces and stacking faults calculated from first principles,” *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 304–314, 2016.

14) W. L. Finlay and J. A. Snyder, “Effect of three interstitial solutes on the mechanical properties of high purity alpha titanium,” Trans. AIME, vol. 188, pp. 277–286, 1950.

15) Japanese Standards Association, “Titanium and titanium alloys - Sheets, plates and strips, JIS H 4600,” Non-Ferrous Metals & Metallurgy 2012.

16) ASTM international, “Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets, ASTM B 348-9,” Designation 2009.

17) M. W. Chase, J. L. Curnutt, H. Prophet, A. N. Syverud and L. C. Walker, “JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 3, pp. 311–480, 1974.

18) J. L. Murray, “Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys,” ASM International, Ohio, 1987.

19) D. David, E. A. Garcia, X. Lucas and G. Beranger, “Etude de la diffusion de l’oxygene dans le titane α oxyde entre 700 °c et 950 °c,” *J. Less-Common Met.*, vol. 65, pp. 51–69, 1979.

20) F. H. Froes and M. Qian, *Titanium in Medical and Dental Applications*, 1st ed. Duxford: Elsevier, 2018.

21) T. Wang, B. Li, Y. Li, M. Li and Z. Nie, “Evolution mechanism of dislocation boundary and characteristic micro-structure of commercial pure titanium during the projectile impact,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 712, pp. 325–331, 2018.

22) S. J. Kim, D. Kim, K. Lee, H. H. Cho and H. N. Han, “Residual-stress-induced grain growth of twinned grains and its effect on formability of magnesium alloy sheet at room temperature,” *Mater. Charact.*, vol. 109, pp. 88–94, 2015.

23) I. P. Jones and W. B. Hutchinson, “Stress-state dependence of slip in Titanium-6Al-4V and other H.C.P. metals,” *Acta Metall.*, vol. 29, pp. 951–968, 1981.

24) M. C. Brandes, M. Baughman, M. J. Mills and J. C. Williams, “The effect of oxygen

and stress state on the yield behavior of commercially pure titanium," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 551, pp. 13–18, 2012.

25) X. X. Ye H. Imai, J. H. Shen, B. Chen, G. Q. Han, J. Umeda, M. Takahashi and K. Kondoh, "Dynamic recrystallization behavior and strengthening-toughening effects in a near-α Ti-xSi alloy processed by hot extrusion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 684, pp. 165–177, 2017.

26) J. Liao, M. Hotta, K. Kaneko and K. Kondoh, "Enhanced impact toughness of magnesium alloy by grain refinement," *Scr. Mater.*, vol. 61, pp. 208–211, 2009.

27) M. Wronski, M. Arul Kumar, L. Capolungo, R. J. McCabe, K. Wierzbanowski and C. N. Tomé, "Deformation behavior of CP-titanium: Experiment and crystal plasticity modeling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 724, pp. 289–297, 2018.

28) M. H. Yoo, "Slip, Twinning and Fracture in HCP metals," *Metall. Trans. A*, vol. 12, pp. 409–418, 1981.

29) I. P. Jones and W. B. Hutchinson, "Stress-state dependence of slip in Titanium-6Al-4V and other H.C.P. metals," *Acta Metall.*, vol. 29, pp. 951–968, 1981.

30) E. O. Hall, "The deformation and ageing of mild steel III Discussion of results," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 64, pp. 747–753, 1951.

31) V. A. Moskalenko, A. R. Smirnov, Y. M. Plotnikova, I. S. Braude and R. V. Smolianets, "Fundamentals of titanium nanocrystalline structure creation by cryomechanical grain fragmentation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 700, pp. 707–713, 2017.

32) P. Luo, D. T. McDonald, W. Xu, S. Palanisamy, M. S. Dargusch and K. Xia, "A modified Hall-Petch relationship in ultrafine-grained titanium recycled from chips by equal channel angular pressing," *Scr. Mater.*, vol. 66, pp. 785–788, 2012.

33) M. Kikuchi, Y. Takada, S. Kiyosue, M. Yoda, M. Woldu, Z. Cai, O. Okuno and T. Okabe, "Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys," *Dent. Mater.*, vol. 19, pp. 375–381, 2003.

34) S. Zhu, T. Luo, T. Zhang, Y. Li and Y. Yang, "Effects of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast and heat treated Mg-6Zn-4Al magnesium alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 689, pp. 203–211, 2017.

35) S. Mereddy, M. J. Bermingham, D. H. Stjohn and M. S. Dargusch, "Grain refinement of wire arc additively manufactured titanium by the addition of silicon," *J. Alloys*

Compd., vol. 695, pp. 2097–2103, 2017.

36) M. J. Bermingham, S. D. McDonald, M. S. Dargusch and D. H. St John, “The mechanism of grain refinement of titanium by silicon,” *Scr. Mater.*, vol. 58, pp. 1050–1053, 2008.

37) A. Sarkar, M. K. Dash, A. Nagesha, A. Dasgupta, R. Sandhya and M. Okazaki, “EBSD based studies on various modes of cyclic deformation at 923 K in a type 316LN stainless steel,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 723, pp. 229–237, 2018.

38) P. Chen, S. C. Mao, Y. Liu, F. Wang, Y. F. Zhang, Z. Zhang and X. D. Han, “In-situ EBSD study of the active slip systems and lattice rotation behavior of surface grains in aluminum alloy during tensile deformation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 580, pp. 114–124, 2013.

39) W. M. Quach and J. F. Huang, “Stress-strain models for light gauge steels,” *Procedia Eng.*, vol. 14, pp. 288–296, 2011.

39) F. M. Mazzolani, R. Landolfo and G. De Matteis, “Influence of Welding on the Stability of Aluminium Thin Plates,” *Stab. Ductility Steel Struct.*, pp. 225–232, 1998.

40) S. Lin, D. Wang, C. Li, X. Liu, X. Di and Y. Jiang, “Effect of cyclic plastic deformation on microstructure and mechanical properties of weld metals used for reel-lay pipeline steels,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 737, pp. 77–84, 2018.

第 6 章 総括

本研究では，レアメタル元素を一切含むことなく，高強度と高延性を有するチタン材料の創生に向けた新たな材料設計原理の構築を目指した．具体的には，一般に脆性と言われる酸素固溶チタン材について，組織学的観点に基づいて酸素の固溶がチタン材の引張特性に及ぼす影響を詳細に調査・解析し，酸素固溶チタン材の高強度・高延性化に資する酸素原子の振舞いについて考察を行った．酸素固溶チタン材に関する既往研究として，1958 年までに最大で約 0.8 mass%の酸素が均質に固溶したチタン材の引張強度特性が詳しくまとめられている．しかしながら，その強度と延性は単純に酸素固溶量により決定されるものではなく，同量の酸素固溶チタン材料であっても，その組織形態や酸素の分布状態によって引張特性が大きく異なる．酸素固溶チタン材の引張強度特性を決定する主たる組織因子として，固溶酸素原子の分布，配向性，結晶粒径の 3 点が考えられ，現在も少なくない研究が続けられている．

そこで本研究では，比較的優れた強度と延性の調和を有する粉末チタン材と，延性の低下が報告されている鋳造材について，固溶酸素原子の分布制御，強い結晶配向性の導入，結晶粒の微細化を行い，これらの組織因子が酸素固溶チタン材の延性をはじめとした引張特性に及ぼす影響について，組織構造解析などを通じて詳細に調査した．特に，高濃度酸素含有チタン粉末材においては，急冷熱処理を施すことにより微細な低酸素濃度領域を形成した固溶酸素分布制御チタン材料を作製し，ここでの塑性変形能を高めることで材料全体における延性の向上が可能であることを示した．鋳造材については，製法由来で形成された粗大で脆性な酸素偏析領域を除去することで，低濃度酸素固溶チタン鋳造材全体の延性が向上することを明らかにした．同時に，押出加工による強配向の導入と結晶粒の微細化を行い，これにより高濃度酸素固溶チタン材においても高延性化を実現するとともに，その機構解明を行った．また，これらの解析に先立って酸素固溶チタン材の作製に関して酸素供給法と強化

量予測手法に関する検討を行い，強度と延性の両立を有する酸素固溶チタン材の材料設計原理の構築を試みた．以下に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，Ti-6Al-4V に代表される現行のチタン合金においては，高強度化にバナジウムやジルコニウム，モリブデンといったレアメタル元素の添加が必須であるが，これに起因して高コスト化，供給不安，人体への毒性といった多くの課題が存在することをまとめた．これらを解決する方策として，その添加により高強度化する一方で，著しい脆化をもたらすとされる酸素固溶型チタン合金の高延性化が有効であることを述べた．以上を踏まえ，固溶酸素原子の分布，配向性，結晶粒径が酸素固溶チタン材の引張特性に及ぼす影響を明らかにする必要性を示した．

第 2 章では，本研究の流れをフローチャートに基づいて説明した上で，原料粉末の諸特性と強化元素の添加・固溶手法および固化成形・熱処理工程，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述べた．

第 3 章では，酸素固溶チタン粉末材における組織因子と引張特性の関係の解明に先立って，本素材の作製における酸素の添加・固溶手法の検証と，その固溶強化量予測に関する基礎検討を行った．その結果，一般に酸化物である TiO_2 相は安定相として知られているが，チタン中に分散した状態で熱処理を施すことにより分解し，TiO_2を構成する酸素はチタン中に固溶することを実験的に明らかにした．本反応について第一原理計算を用いて導出した自由エネルギーを基に考察した結果，hcp 構造 Ti 結晶の八面体位置に酸素が固溶原子として存在する構造は TiO_2よりも安定であり，このような固溶状態の形成に伴う結晶格子の変化は実験結果と一致することを明らかにした．一方で，酸素固溶強化量の予測に関して，固溶強化理論として Labusch model が一般的に用いられるが，hcp 構造を有するチタンでは酸素の固溶に伴って異方的なひずみが導入されるために，F_m値の算出が困難であった．そこで，F_m値を実験データベースに基づいて算出することにより，高い精度で酸素固溶チタン材における酸素固溶強化量の予測が可能であり，その際のF_m値は 6.22×10^{-10} N となることを示した．

第 4 章では，高濃度の酸素添加（0.94 mass%）により脆化したチタン粉末押出材において，適正な相状態での急冷熱処理を適用することで延性が向上することを示し，組織構造的観点からその高延性化機構を明らかにした．微細結晶粒（10 μm 程度）を有する Ti-0.94 mass% O 粉末押出材は α 相と β 相の混合組織から急冷することで，破断伸びは 7.5%から 19.1%へと向上した．二相混合状態では固溶酸素原子は β 相から α 相へと移動して，β 相における酸素濃度は大きく低下するため，急冷材においては急冷前組織の α 相に由来する等軸 α 相粒と β 相に由来して酸素濃度が低下した微細ネットワーク状に形成された粒界 α'相，および方位の不整合領域により構成された組織を形成した．この微細ネットワーク状低酸素濃度領域が塑性変形を担ったことにより急冷材では延性が向上することを，引張変形時の in-situ EBSD 解析と均質化熱処理材の引張特性解析により明らかにした．

第 5 章では，一般の溶解法により作製したチタン鋳造材の高延性化を目的として，固溶酸素の分布および押出加工に伴う結晶粒微細化と強い結晶配向の導入が引張特性に及ぼす影響を調査した．鋳造材はその製法に由来して，集合組織間や α 相粒間において酸素固溶量に大きな差を有するが，均質化熱処理により固溶酸素の偏析を解消することで，Ti-0.21, 0.42 mass% O 鋳造材の破断伸びは，それぞれ 8.1 から 16.1%に，1.1%から 6.4%まで回復した．さらに，熱間押出加工を施すことで，Ti-0.21~0.82 mass% O では 20%，Ti-0.96 mass% O でも 11%を超える優れた破断伸びを示した．押出材における延性向上に関しては，固溶酸素の分布の影響は限定的であり，α-Ti 結晶粒の微細化と酸素固溶に伴う c/a 値の増加による柱面すべりの不活性化を，押出加工により形成された柱面方向への強い結晶配向が相殺したことが主因であると考えた．

以上の結果より，酸素固溶チタン材において，固溶酸素の分布，結晶配向性，結晶粒径に代表する組織因子が延性を始めとする引張特性に及ぼす影響を解明した．これにより，一般に脆性と言われる高濃度酸素固溶チタン材であっても，α 相と β 相の二相混合組織からの急冷熱処理により形成した微細ネットワーク状低酸素濃度領域の形成による高延性化が可能

であり，また，脆性な鋳造材では固溶酸素の均質化や塑性加工による強配向の導入と結晶粒微細化により，その破断伸びが回復することを実証した．このように，組織学的観点に基づく組織構造制御により，強度と延性の両立を有する酸素固溶チタン材の材料設計原理を構築した．

学術論文

第1著者

1. **S. Kariya**, M. Fukuo, J. Umeda, K. Kondoh: Quantitative analysis on light elements solution strengthening in pure titanium sintered materials by Labusch model using experimental data, Material Transactions, 60 2 (2019) 263-268.
2. **刈屋翔太**, 梅田純子, Ma Qian, 近藤勝義:急冷処理による酸素過剰添加チタン材の延性向上とその機構解明, 金属学会誌, 82 10 (2018) 390-395.
3. **刈屋翔太**, 福生瑞希, 梅田純子, 近藤勝義:純チタン焼結材における軽元素固溶強化に関する実験データを用いた Labusch モデルによる定量解析, 粉体および粉末冶金, 65 7 (2018) 407-413.

第2著者以降

1. 福生瑞希, **刈屋翔太**, 梅田純子, 近藤勝義, 吉矢真人:粉体および粉末冶金, 65 12 (2018) 746-755.
2. 竹内彰吾, 畠山賢彦, 吉矢真人, **刈屋翔太**, 梅田純子, 近藤勝義, 砂田聡:粉体および粉末冶金, 65 12 (2018) in press.
3. 上山健人, **刈屋翔太**, 福生瑞希, 梅田純子, 近藤勝義: 酸素固溶強化 Ti-6Al-4V 焼結合金の高延性発現機構の解明, 粉体および粉末冶金, 65 11 (2018) in press.
4. K. Kondoh, R. Ikemasu, J. Umeda, **S. Kariya**, A. Khantachawana: Microstructural and mechanical properties of α-titanium sintered material via thermal decomposition of additive chromium oxide particles, Materials Science & Engineering A, 739 (2019) 491-498.
5. 近藤勝義, 池増竜帆, 梅田純子, **刈屋翔太**, A. Khantachawan: 酸化物粒子の熱分解を利用したチタン焼結材の結晶粒微細化と高強度化（第２報）, チタン, 65 3 (2017) 114-119.
6. 近藤勝義, 池増竜帆, 梅田純子, **刈屋翔太**, A. Khantachawan: 酸化物粒子の熱分解を利用したチタン焼結材の結晶粒微細化と高強度化（第１報）, チタン, 65 2 (2017) 130-137.
7. 竹内彰吾, 畠山賢彦, 吉矢真人, **刈屋翔太**, 梅田純子, 近藤勝義, 砂田聡:Fe 固溶強化チタン焼結材の電気化学特性, 粉体および粉末冶金, 65 12 (2018) 761-765.

学会発表

第1著者

1. **刈屋翔太**, 梅田純子, 近藤勝義：酸素固溶チタン鋳造材における酸素分布制御と延性, 日本金属学会 2018 年秋期講演大会, 仙台,（2018.9.19-21）.
2. **S. Kariya**, J. Umeda, K. Kondoh: Ductility improvement mechanism of pure titanium with oxygen solid solution after water quenching, ISMANAM2018, Rome, Italy, (July 2-6, 2018).
3. **刈屋翔太**, 梅田純子, Ma Qian, 近藤勝義：急冷による酸素過剰添加脆性チタン材の延性回復とその機構解明, 日本金属学会 2018 年春期講演大会, 千葉,（2018.3.19-21）.
4. **S. Kariya**, M. Fukuo, J. Umeda, M. Yoshiya, K. Kondoh: Strengthening mechanism of α-Ti materials by synergy effect of substitutional and interstitial solid solution via powder metallurgy, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy, Kyoto, (Nov. 6-9, 2017).
5. **S. Kariya**, M. Fukuo, J. Umeda, M. Yoshiya, K. Kondoh: Effect of Substitutional/Interstitial Solid Solution on Tensile Properties on Powder Metallurgy α-ti Materials, 3rd International Conference on the Science and Engineering of Materials (ICoSEM2017), Kuala Lumpur, Malaysia, (Oct. 24-25, 2017).
6. **刈屋翔太**, 福生瑞希, 梅田純子, 吉矢真人, 近藤勝義：置換・侵入複合固溶を利用したα 型チタン粉末焼結材の高強度化, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 札幌,（2017.9.6-8）.
7. **刈屋翔太**, 梅田純子, 今井久志, 近藤勝義, 宇野澤晴生, M. MARYA：Mg 合金複合粉末鍛造体の腐食挙動に及ぼす Fe/SiC 粒子分散の影響, 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,（2015.5.26-28）.

第2著者以降

1. 竹内彰吾, 吉矢真人, **刈屋翔太**, 梅田純子, 近藤勝義, 畠山賢彦, 砂田聡：Fe 固溶強化チタン焼結材の耐食性に及ぼす鉄含有量の影響, 平成 30 年度日本金属学会日本鉄鋼協会支部合同講演大会, 長野（2018.12.1）.
2. 田中貴之, **刈屋翔太**, Shen Jianghua, 梅田純子, 近藤勝義：鉄・酸素固溶チタン焼結材における相変態挙動と力学特性, 粉体粉末冶金協会平成 30 年度秋季大会, 新潟,（2018.10.30-31）.

3. 福生瑞希，**刈屋翔太**，梅田純子，近藤勝義：ジルコニウムおよび酸素固溶チタン焼結合金の力学挙動に及ぼす均質化処理の影響，第 69 回塑性加工連合講演会，熊本，（2018.10.27-28）.
4. 上山健人，**刈屋翔太**，福生瑞希，梅田純子，近藤勝義：窒素固溶 Ti-6Al-4V 焼結合金の熱履歴による組織形成機構の解明，日本金属学会 2018 年秋期講演大会，仙台，（2018.9.19-21）.
5. 田中貴之，**刈屋翔太**，J. Shen，梅田純子，近藤勝義：鉄・酸素固溶チタン焼結材における相変態挙動と力学特性，日本金属学会 2018 年秋期講演大会，仙台，（2018.9.19-21）.
6. 福生瑞希，**刈屋翔太**，梅田純子，近藤勝義：ジルコニウムおよび酸素原子固溶純チタン粉末焼結体の力学特性向上を目指した固溶状態均質化，粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会，京都，（2018.5.14-16）.
7. 田中貴之，**刈屋翔太**，梅田純子，近藤勝義：鉄固溶チタン焼結材における相変態挙動と力学特性，日本金属学会 2018 年春期講演大会，千葉，（2018.3.19-21）.
8. 上山健人，**刈屋翔太**，福生瑞希，梅田純子，近藤勝義：酸素固溶強化 Ti-6Al-4V 焼結合金の高延性発現機構の解明，日本金属学会 2018 年春期講演大会，千葉，（2018.3.19-21）.
9. 竹内彰吾，吉矢真人，**刈屋翔太**，梅田純子，近藤勝義，畠山賢彦，砂田聡：鉄固溶強化チタン焼結材の腐食特性に及ぼす鉄含有量の影響，平成 29 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会，福井，（2017.12.2）.
10. 竹内彰吾，吉矢真人，**刈屋翔太**，梅田純子，近藤勝義，砂田聡：鉄固溶強化チタン焼結材の電気化学特性，粉体粉末冶金協会平成 29 年度秋季大会，京都，（2017.11.9-10）.
11. M. Fukuo, **S. Kariya**, J. Umeda, K. Kondoh: Solid solution strengthening mechanisms of PM α-Ti materials with zirconium and oxygen atoms via thermal decomposition of ZrO_2 additives in sintering, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy, Kyoto, (Nov. 6-9, 2017).
12. A. Bahador, E. Hamzah, K. Kondoh, T. A. A. Bakar, F. Yusof, J. Umeda, **S. Kariya**: Ti-Nb and Ti-Ni Shape Memory Alloys Produced by Powder Technology: Microstructure, Mechanical and Superelastic Properties, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy, Kyoto, (Nov. 6-9, 2017).

13. 竹内彰吾，吉矢真人，**刈屋翔太**，梅田純子，近藤勝義，畠山賢彦，砂田聡：ヘテロ組織をもつ鉄固溶強化チタン焼結材の腐食特性に及ぼす鉄含有量の影響，日本金属学会 2017 年秋期講演大会，札幌，（2017.9.6-8）.
14. 福生瑞希，**刈屋翔太**，梅田純子，近藤勝義：焼結過程での熱分解を利用したジルコニウムと酸素の複合固溶による純チタン粉末押出材の強化機構の解明，粉体粉末冶金協会平成 29 年度春季大会，東京，（2017.5.31-6.2）.
15. K. Kondoh, J. Umeda, **S. Kariya**, M. Fukuo: State of The Art Materials Science in “Novel Light Metals”, 10th Thailand-International Metallurgy Conference, Bangkok, Thailand, (Mar. 30-31, 2017), (Plenary lecture).
16. K. Kondoh, **S. Kariya**, R. Ikemasu, M. Fukuo, J. Umeda, H. Imai: Microstructural and Mechanical Properties of Near α-Titanium with Solid-Solution Elements by Powder Metallurgy Process, Visual-JW 2016, Osaka, (2016.10.17-18).
17. **S. Kariya**, J. Umeda, H. Imai, K. Kondoh, H. Unosawa, Manuel Marya: Effect of Fe and SiC Particle Addition on Mechanical Property and Corrosion Behavior of Powder Metallurgy Mg Alloy Composite, MS&T2015, Columbus, USA, (Oct. 3-9, 2015).
18. パチャラ パライパナポン，**刈屋翔太**，近藤勝義，高橋誠：SPS 法により作製した Ti/Mg 接合材の腐食特性，溶接学会平成 27 年度秋季全国大会，札幌，（2015.9.2-4）.

受賞

1. 生産技術振興協会 海外論文発表奨励賞, 2018 年上期.
2. 日本金属学会 金属学会若手講演論文賞, 2019 年 3 月.

謝辞

本研究を推進するにあたり，大阪大学接合科学研究所 近藤勝義教授には，多大なご支援を頂くとともに，研究テーマの検討から試料の準備，各種解析に至るまで，何不自由なく挑戦することのできる設備・環境を整えて頂きました．また，毎月の報告会では有意義で刺激的な議論を頂くとともに，的確な御指導・御鞭撻と温かい激励を賜りました．まだ足りないところも多く残っているとは存じますが，学部，大学院の 6 年間を先生の下で過ごすことで，研究活動に取り組むにあたって必要となる多くのことを得ることができたと感じております．振り返ってみると思うように結果が出ず辛い時の方が多くあったようにも感じますが，6 年前に近藤研究室への配属を志望し，さらには，大学院前期課程，後期課程へ進学して良かったと心から思います．本論文をまとめるにあたりましても，会議やご出張でご多忙であるにも関わらず，貴重なお時間を割いて丁寧な添削，指導を頂きました．また，学会発表や投稿論文の他，計算解析への挑戦や他国の研究者との交流等，貴重な機会を与えて頂くとともに，連綿なるご指導を賜りました．さらに，研究者・社会人としての心構えや物事へのアプローチの仕方など，未熟な私に様々な例を上げてご指導頂きました．また，博士後期課程への進学につきましても，資金面について多大なご配慮を頂きました．御陰様をもちまして，2019 年 4 月からは大阪チタニウムテクノロジーでこれまでに先生の下で得た知見を生かした仕事をできることになりました．いつの日か近藤研究室と再び関われる日が来ることを願っております．改めて，近藤勝義 教授に敬意を表するとともに，心より御礼申し上げます．

大阪大学大学院 工学研究科知能・機能創成工学専攻 吉矢真人准教授と藤井進様，赤田悠輔様，角裕輔様を始めとする吉矢研究室各位には，本研究で扱った第一原理計算に関して丁寧なご指導とお心遣いをいただきました．原子オーダーで金属を考えるという視点を得ることができました．また，吉矢先生には，お忙しい中，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，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．

大阪大学大学院 工学研究科機械工学専攻 教授 澁谷陽二様には，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．

大阪大学接合科学研究所 准教授 梅田純子様には，種々の調整や各種申請の補助をして頂くとともに，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．研究活動のみならず，研究室生活につきましても私達学生の様子を常に気にかけて頂きました．また，お忙しい中，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，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．

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．納期や加工に関して無理な依頼をしたことも多くありましたが，毎回大変迅速にそして丁寧に御対応頂きましたこと，心より感謝の意を表します．特に，試験片作製依頼の際，相談に乗って頂き，また，困難な依頼を調整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 助教 設楽一希様には，不慣れな計算解析に関するデータの扱いや論文執筆にあたって多くのご助言を頂きました．また，特任助教 Abdollah Bahador 様には，研究や論文執筆にあたって様々な手法をご教授頂くとともに，日々，楽しい時間を過ごさせていただきました．心より感謝申し上げます．

元大阪大学接合科学研究所 特任研究員 Chen Biao 様（現 Northwestern Polytechnical University 教授），Shen Jianghua 様（現 Northwestern Polytechnical University 准教授）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，多くの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．

謝辞

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，南谷良二様には，実験装置の使用方法の説明から押出加工や困難な金属研磨等の実験補助に至るまで，研究遂行に不可欠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，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くとともに，皆様の研究に関わることで，多くの知見を得ることができました．また，何よりも，日々の他愛のないやりとりのおかげで楽しく研究をすることができました．時折わけのわからないことを言ってご迷惑をおかけしたかと存じますが，明るく受け入れてくれたこと，深く感謝申し上げます．

最後になりましたが，両親と妹には，経済面・精神面において，多大なる支援を賜りました．遠く離れた大阪で，修士課程だけではなく，博士課程への進学を希望した私の背中を，快く押してくださったことに心より感謝しております．また，婚約者にはこの博士課程の 3 年間，生活面・精神面において，言葉に出来ないほど支えていて頂きました．楽しみながら研究に取り組むゆとりが持てたのは，貴女のおかげと感じております．4 月からは，社会人として新たなスタートを切ることとなりますが，これまでに学んだことを活かして社会に貢献できるよう取り組む所存です．

最後に，改めて，本研究を遂行するにあたってお世話になったすべての方々に，心より御礼申し上げます．

2019 年 1 月 刈屋翔太