

ユビキタス軽元素を活用した純チタン基材料の 微細構造制御と高強靱化機構の解明

大阪大学大学院工学研究科
機械工学専攻 近藤研究室 (接合科学研究所)

三 本 嵩 哲

1. 緒 言

近年、中国やインド、ブラジルに代表される新興各国が急激な経済発展を遂げる中、世界のエネルギー消費量は年々増加し続けており、これに伴う環境・資源・エネルギー問題も深刻化の一途をたどっている。このような問題の解決策として、CO₂排出量の削減や省エネルギー化に有効であることから、航空機等汎用輸送機器の軽量化が注目されている。例えば、最新鋭旅客機“ボーイング B787”の素材構成においては、高比強度を有する炭素繊維強化プラスチック (CFRP) をはじめとした複合材料の利用が急速に拡大しており、その使用比率は重量ベースで約 50% にも達している。一方で、高い粘り強さ (高靱性) が求められる構造部材への応用は信頼性の観点から困難であることなど、複合材料の適用に際しては依然として技術的課題も多く、金属製締結・補強部材とのハイブリッド構造化が必須となっている。このような金属素材には、複合材料/締結・補強部材間の線膨張係数の違いによる負荷の低減、および電気化学的な作用に起因した接触腐食防止の観点から、チタン (Ti) 合金が最適であり、その利用が強く望まれている。しかしながら、既存チタン合金においては、①. 強度向上のためにレアメタル系合金添加元素 (バナジウム (V)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Zr) など) を多用する、②. 高強度化に伴って延性および加工性が低下する、③. これらの影響により素材コストが著しく高い 等の課題が存在しており、その利用は依然として限定的である。

そこで、本研究では、上記課題のうち、特に①の点に着目し、既存チタン合金におけるレアメタル元素添加依存から脱却すべく、元素戦略¹⁾を踏まえた解決指針として、レアメタル元素に替わり資源的に豊富で極めて安価なユビキタス元素 (高クラーク数元素) の有効活用を提案する。具体的には、ユビキタス元素の中でも、特にチタンの組織構造制御性と高強度・低コス

ト化への潜在能力に優れた侵入型軽元素の『水素 (H)』および『酸素 (O)』に注目し、それらの機能発現メカニズムを材料組織学的知見から明らかにすることで、両ユビキタス軽元素を活用した材料設計原理を構築する。これによって、64 チタン (Ti-6Al-4V) 合金に代表される既存チタン合金を凌駕する力学特性 (最大引張強さ (UTS) ≥ 1100 MPa、破断伸び $\geq 20\%$) を備えた超高強靱性純チタン基材料の創製を目指す。

2. 材料設計

上記の特性を実現するため、本研究では、ユビキタス軽元素である『水素』および『酸素』を活用した新規材料設計 (図 1) を提案する。ここでは、粉末製造時の中間生成物で最終製品の純チタン粉末よりも 30% 以上安価な水素化チタン (TiH₂) 粉末を出発原料とすることで、まず純チタン素材そのものの低コスト化を目指す。さらに、添加酸化チタン (TiO₂) 粒子由来の酸素原子による固溶強化、および TiH₂ 粉末中の水素を利用したチタンの相変態・インプロセス組織構造制御によって、既存チタン合金を凌駕する超高強靱性の発現を狙う。具体的には、脱水素・焼結処理によって一定量の水素を残留させた TiH₂ 粉末焼結体に熱間押出加工を施すことで、 β 相 (障害物) による結晶粒成長の抑制作用を利用したチタン結晶粒の微細化を試みる。また、 β 单相域から熱間押出加工を施すことで、

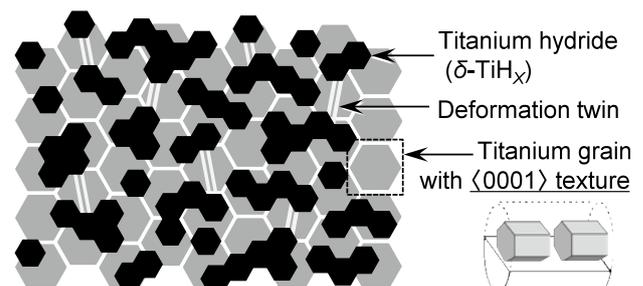


図 1 Schematic illustration of novel material design for high strength-ductility pure Ti based powder material.

単位格子における原子配列の異方性に起因した高ヤング率および高耐力（高 0.2%YS）が期待できる〈0001〉集合組織の形成を狙う。なお、〈0001〉集合組織は引張荷重の負荷によって変形双晶を生じ易いことから、これに伴う応力集中・延性低下を回避するため、従来ネガティブな材料因子とされてきた水素化物（ δ -TiH_x）を変形双晶の進展を阻害する障害物として逆に有効活用し、その集中発生と局所的な双晶変形の抑制、延いては〈0001〉集合組織の高延性化に挑戦する。

3. 実験方法

供試原料粉末として純度 99.5%、メジアン径 18.8 μm の TiH₂ 粉末を用意した。電子顕微鏡（SEM）による供試粉末の外観観察結果を図 2(a) に示す。供試粉末の熱分解特性は示差熱・熱重量分析装置を用いて調査した。その際、標準試料をアルミナ（Al₂O₃）、昇温速度 20 K/min として Ar 雰囲気中で分析を行った。次に材料作製工程について、供試粉末は 2000kN 油圧駆動式成形機により、室温で圧力 600 MPa にて圧粉し、 ϕ 41 mm、質量約 160 g の成形体とした（図 2(b)）。なお、圧粉用コンテナの内壁には、成形体抜き出し時の壁面摩擦を軽減するため、黒鉛系離型潤滑剤を適量塗布した。作製した成形体は、横型雰囲気管状炉を用いて保持時間 10.8 ks、Ar ガス流量 3 L/min の条件の下、脱水素・焼結処理を行った。処理温度は、上述の熱分析結果に基づき 1073、1173、1273 K の 3 水準とした。その後、表面に外削加工を施して ϕ 36 mm の押出加工用ピレットとし、それらの寸法および質量を測定することで相対密度を算出した。このピレットに加工温度 1073K、押出比 27.9（ ϕ 37 mm \rightarrow ϕ 7 mm）、押出ラム速度 3 mm/s にて直ちに熱間押出加工を施した。得られた押出加工材（H-1073 ~

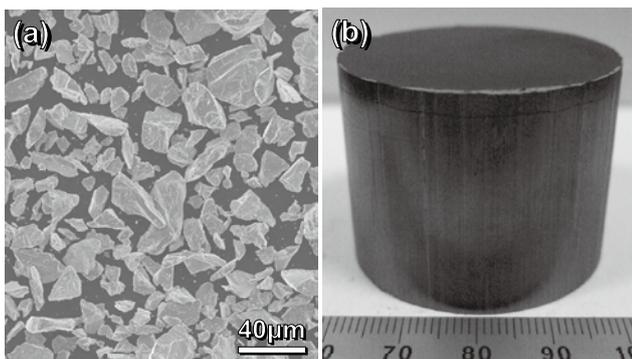


図 2 Appearance of TiH₂ powder as starting material (a) and TiH₂ powder billet compacted at 600 MPa (b).

1273) に対し、光学顕微鏡、SEM-EBSD/OIM システム（結晶方位解析装置）、および X 線回折装置による組織構造・結晶方位解析を行った。力学特性に関しては、押出方向に沿って試験片（平行部直径：3 mm、同長さ：20 mm）を採取し、ひずみ速度 5.0×10^{-4} /s で常温にて単軸引張試験を行った。また、各押出加工材に対し、水素、酸素、窒素含有量分析を実施した。

次に、酸素原子の導入に際しては、TiH₂ 原料粉末に加えて、純度 99.5%、メジアン径 1.7 μm の TiO₂ 粒子を用意した。これらを配合比 1.5 wt.%TiO₂ に秤量後、ジルコニア（ZrO₂）製メディアボール（ ϕ 10 mm）とともにプラスチックボトルに封入し（ボトル内雰囲気：大気）、回転数 90 rpm、混合時間 10.8 ks の混合を行った。混合粉末は、上記と同じプロセスで圧粉、脱水素・焼結した後、押出加工材を作製し、組織構造ならびに力学特性評価を実施した。

4. 実験結果および考察

TiH₂ 粉末の熱分解特性に関する分析結果を図 3 に示す。熱量変化（ Δ DTA）に注目すると、TiH₂ の熱分解を示す 2 つの吸熱ピーク、およびこれに対応した水素の放出に伴う重量減少が確認できる。その後、約 1100 K にて全ての反応が終了していることから、TiH₂ 粉末成形体の脱水素・焼結処理温度は 1073 ~ 1273 K と決定した。

圧粉成形後、各温度条件で脱水素・焼結処理を施した TiH₂ 粉末成形体の相対密度を図 4 に示す。なお比較のため、TiH₂ 粉末と同条件にて圧粉・焼結した純チタン粉末成形体の相対密度も同図中に合わせて示す。TiH₂ 粉末から作製した圧粉成形体の相対密度は、純チタン粉末から作製した成形体を若干下回っている

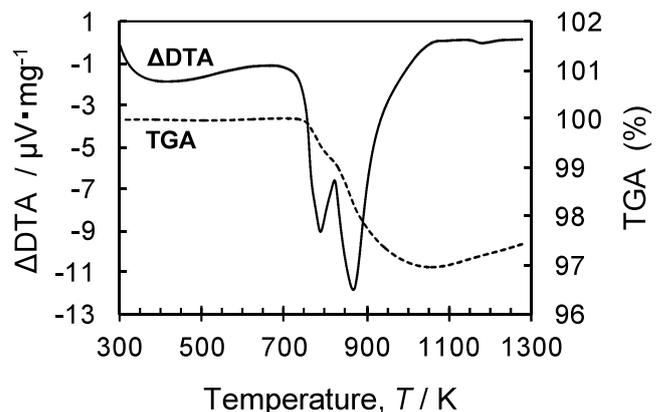


図 3 TG-DTA profiles for TiH₂ raw powder as a function of temperature.

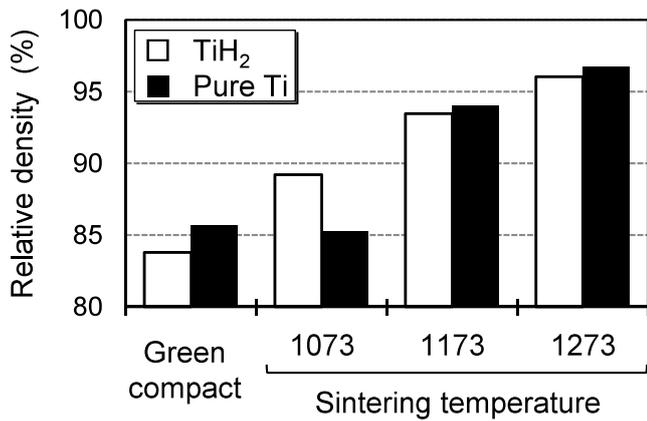


図4 Relative density of TiH₂ / pure Ti green compacts and their sintered billets.

が、脱水素・焼結処理後においてそれらの相対密度は大きく向上しており、1273 Kにて処理を施した焼結体では相対密度 96.0% となった。これは、同様に作製した純チタン粉末焼結体（相対密度 96.7%）とほぼ同程度であり、熱間押出加工に供する焼結体として十分な粉末結合状態と判断できる。以上の結果から、TiH₂ 粉末は純チタン粉末と同等の良好な圧粉・焼結特性を有しているといえる²⁾。

TiH₂ 粉末圧粉焼結体に熱間押出加工を施した H-1073(a) (水素含有量:0.33 wt.%[H], 酸素含有量:0.34 wt.%[O])、H-1173(b) (0.15 wt.%[H], 0.32 wt.%[O])、および H-1273(c) (0.067 wt.%[H], 0.32 wt.%[O]) の SEM-EBSD/OIM システムによる組織構造・結晶方位解析結果を図 5、引張試験結果を図 6 に示す。高温での脱水素・焼結処理によって水素含有量を最も低減した H-1273 は、一般的な純チタン押出加工材と同じ α 相等軸粒および $\langle 10\text{-}10 \rangle$ 集合組織を呈し、機械的性質に関しても JIS 4 種純チタン材の強度要求を満足した (0.2%YS: 523 MPa, UTS: 702 MPa, 破断伸び: 27.1%、ヤング率: 107 GPa)。これによって、目的の

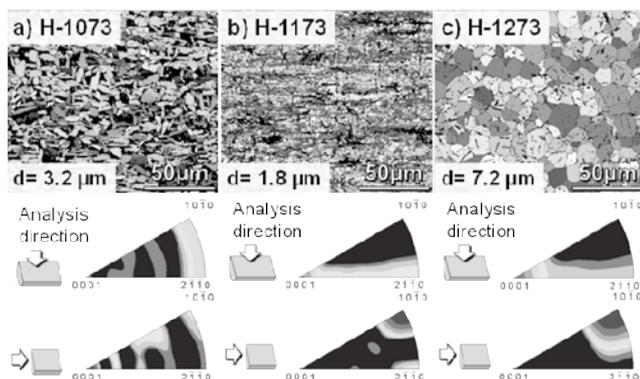


図5 Inverse pole figure (IPF) maps (upper) and IPFs (lower) of extruded H-1073 (a), H-1173 (b) and H-1273 (c).

一つである TiH₂ 粉末の直接原料化による純チタン素材の低コスト化が可能であることを明らかにした。他方、低温の脱水素・焼結処理によって、比較的多量の残留水素を含有した H-1173(b) および H-1073(a) は、それぞれ押出方向と平行に繊維状に配列した B (basal) /T (transverse) -texture、および六方格子の c 軸が押出方向と平行に配列した $\langle 0001 \rangle$ 集合組織を有し、いずれも 2~3 μm 程度の微細な結晶粒組織を呈した。この結果、H-1173 では結晶粒微細化によって、H-1273 と比較すると 26 MPa の 0.2%YS 増加を示した。H-1173 の結晶粒微細化は、Ti-H 系状態図³⁾ が示すように β 相安定化元素である水素の影響によって、熱間押出加工時に一定量の β 相が生成し、その β 相と α 相が押出加工材内部で繊維状に配列することで、互いの結晶粒成長を相互に抑制し合ったものと考えられる⁴⁾。また、H-1073 では、結晶粒微細化に加えて集合組織強化による高ヤング率化 (107 GPa → 122 GPa) によって、同 187 MPa の 0.2%YS 向上が確認された。さらに、本材は顕著な強度増加にも関わらず 27.6% と、前述の H-1273 と同等の高延性を示した。この高強靱化機構には、組織構造の類似性から本報冒頭で述べた新規材料設計 (図 1)、特に $\langle 0001 \rangle$ 集合組織を高延性化し得る『水素化物による変形双晶の局所的発生と進展の抑制機構』の寄与が考えられる。そこで、 $\langle 0001 \rangle$ 集合組織を有する押出加工材の破断伸びに及ぼす水素含有量の影響を評価するため、H-1073 に種々の保持時間で脱水素熱処理 (温度: 1173 K、雰囲気: 真空、保持時間: 1.8 ~ 10.8 ks) を施した。各試料の破断伸び - 水素含有量の関係 (a) と、H-1073(b) および 10.8 ks 処理材 (c) の破断試験片に対する内部組織観察結果を図 7 に示す。水素含有量、即ち水素化物 (組織中の黒色領域) の析出量の減少とと

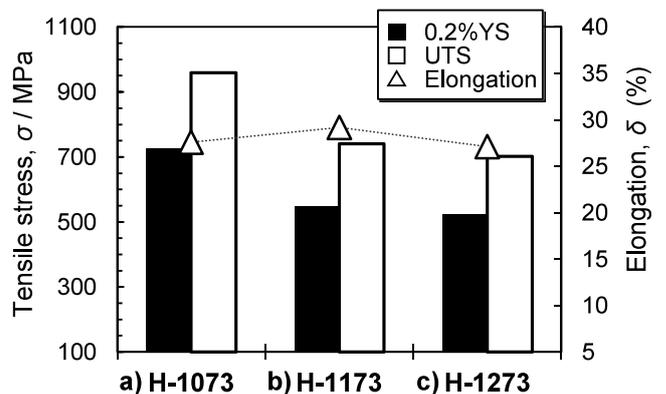


図6 Tensile properties (0.2%YS, UTS and elongation) of extruded H-1073 (a), H-1173 (b) and H-1273 (c).

もに、処理材の破断伸びは低下しており、水素化物がほぼ見られなくなった 10.8 ks 処理材の破断伸びは、H-1073 と比較すると約 1/3 (10.9%) にまで低下した。両材の破断内部組織には、〈0001〉集合組織の特徴である {10-12} 変形 (引張) 双晶 (図中の太線) が存在したが、H-1073 においては結晶粒間に析出した水素化物が双晶の進展を阻害している様子が確認され、結晶粒間に障害物が無いために、双晶が複数の結晶粒を横断して進展している 10.8 ks 処理材と比較すると、その双晶サイズは著しく微細であった。さらに、10.8 ks 処理材の変形が双晶の局所的発生によって破断部近傍に集中していたのに対し、H-1073 では結晶粒間に析出した水素化物によって双晶の進展が抑制され、同時に変形も分散されることで〈0001〉集合組織でありながら試料全体を大きく均一変形させることに成功しており、これによって一般的な〈10-10〉集合組織を有する純チタン押出加工材と同等の高延性を発現したと結論付けられる。このような特異集合組織の形成は、熱間押出加工時に水素が β 相安定化因子として作用することで、チタンの α / β 同素変態 (β -transus) 温度が低下し、結果として β 単相域からの加工が安定することに起因している。以上の結果を基に、原料 TiH_2 粉末中の水素を利用したチタンの相変態・インプロセス組織構造制御を提案・実証し、実際の材料作製工程におけるその運用方法を確立した。

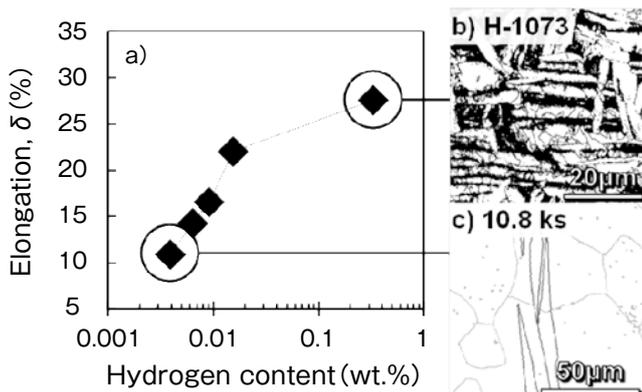


図 7 Dependence of elongation on hydrogen content (a) and SEM-EBSD / OIM analysis on extruded H-1073 (b) and its 10.8ks-dehydrogenated specimen (c).

脱水素・焼結処理温度を 1173 K (b)、1273 K (c) として作製した 1.5 wt.% TiO_2 粒子添加押出加工材の SEM-EBSD/OIM システムによる結晶粒分布解析結果を図 8 に示す。1173 K (水素含有量: 0.11 wt.%[H]、酸素含有量: 0.97 wt.%[O]) では、1273 K (0.056

wt.%[H]、0.94 wt.%[O]) と比較して 2 倍の水素を含有するとともに、前述の H-1173 と同じ原理によって約 43% ($6.3 \mu\text{m} \rightarrow 3.6 \mu\text{m}$) という著しい結晶粒の微細化を生じた。他方、両試料の集合組織はほぼ等しく、稠密六方晶 (hcp) 金属押出加工材の典型的な集合組織である〈10-10〉集合組織を呈した。1173 K は、添加 TiO_2 粒子から供給された酸素原子による固溶強化とこの結晶粒微細化効果を複合化することで、0.2%YS: 990 MPa、UTS: 1158 MPa、破断伸び: 23.9% という優れた力学特性を発現した (図 8(a))。本材 (◆) は、図 9 に示すように、既存チタン合金群 (\triangle □) に見られる UTS と破断伸びのトレードオフ関係 (図中の破線) を逸脱した新たな超高強靱性領域に位置しており、市販の汎用チタン合金 Ti-6Al-4V (適用規格: ASTM B348-00-GR5) と比較すると UTS で約 1 割、破断伸びでは 4 割以上の特性向上が確認された。これより、ユビキタス軽元素の『水素』および『酸素』を活用したインプロセス組織構造制御による

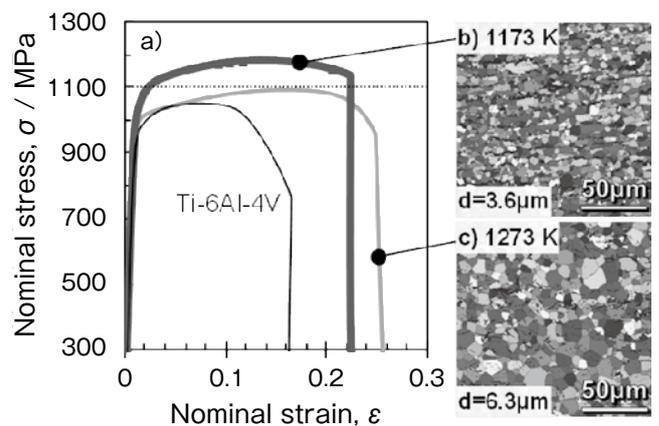


図 8 S-S curves (a) and grain distribution maps of 1173 K (b) and 1273 K (c) captured by SEM-EBSD / OIM.

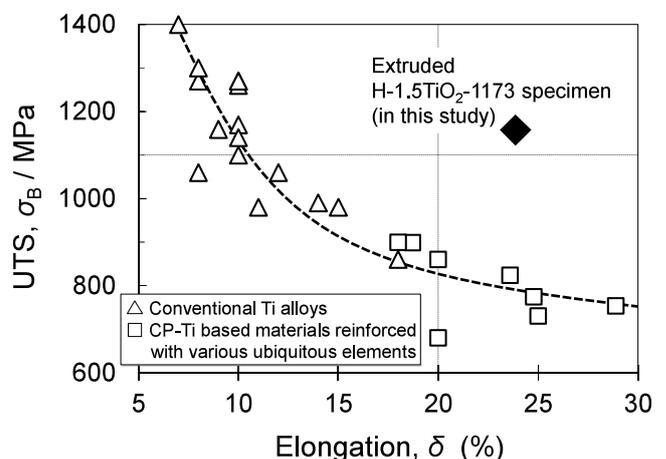


図 9 Position of extruded H-1.5 TiO_2 -1173 specimen fabricated in this study among conventional Ti alloys.

材料強化指針は、純チタン材の高次機能化に対して極めて有効であると結論付けられ、その有用性が実証された。

5. 結 語

本研究では、ユビキタス軽元素である『水素』および『酸素』を活用した新規材料設計による超高強靱性純チタン基材料の創製を目指し、①. TiH_2 粉末の直接原料化、②. そこに含まれる水素を利用したチタンの相変態・インプロセス組織構造制御法の構築、③. ②によるチタン結晶粒の微細化効果と添加 TiO_2 粒子を供給源とした酸素原子による固溶強化の複合化を試みた。その結果、1.5 wt.% の TiO_2 粒子を添加して 1173 K にて脱水素・焼結処理を施した押出加工材は、上述した強化機構の複合化に成功して開発目標（UTS \geq 1100 MPa、破断伸び \geq 20%）を達成し、本材料設計によって、既存チタン合金を凌駕する超高強靱性純チタン基材料の創製が可能であることを実証した。また、本プロセスは、出発原料に TiH_2 粉末を直接用いていることから、その整備が急がれるチタンスクラップ（端材や切粉など）のリサイクルプロセス⁵⁾への応用も可能であり（図 10）、本研究によって、スクラップを高付加価値チタン素材としてアップグレード再生するための実用化基盤技術の確立に成功した。

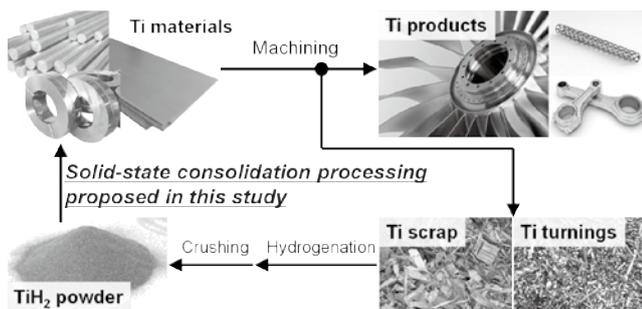


図 10 Recycling process for Ti scrap employing solid-state consolidation technique of TiH_2 powders proposed in this study.

<参考文献>

- 1) E. Nakamura and K. Sato: Managing the Scarcity of Chemical Elements, *nature materials*, 10 (2011) 158-161.
- 2) 三本高哲、中西望、梅田純子、近藤勝義：水素化チタンの熱分解反応を利用した純チタン粉末材の創製、*高温学会誌*, 37 (6) (2011) 300-305.
- 3) A. San-Martin and F.D. Manchester: The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1) (1987) 30-42.
- 4) 藤井秀樹：安価汎用元素を活用したチタン・チタン合金の高機能化・用途拡大、*ふえらむ*, 15 (11) (2010) 686-691.
- 5) 新家光雄：チタンの基礎・加工と最新応用技術、シーエムシー出版（2009）。



現在、博士後期課程 1 年に在籍。本研究を応用・展開して、さらなる高性能軽金属材料を創製すべく研究を継続するとともに、それらを低環境負荷にてリサイクルするための新規プロセス開発にも取り組んでいる。

（機械 平成 23 年卒業 25 年前期 後期 1 年在学中）