

整理番号	2020-J-065	報告者氏名	本間 智之
------	------------	-------	-------

研究課題名 サーボプレスと Processing Map を利用した β 型 チタン合金焼結鍛造材の高延性化

<代表研究者> 機関名：長岡技術科学大学 職名：准教授 氏名：本間 智之

<共同研究者> 機関名：長岡技術科学大学 職名：修士2年 氏名：志井 耀介

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

工業用チタン合金は、複雑多岐にわたる工程を経て製品が得られる。我々は、迅速な合金開発が可能で、大量生産を視野に工程数の大幅な省略化が可能なパルス通電焼結 (PECS) 法に着目した合金開発および機械的性質の向上を狙った。PECS 装置に付随するサーボプレスを最大限に利用した。本研究では、焼結および溶体化処理 (ST) の 2 段階プロセスを採用し、Ti 合金の機械的性質の改善を試みた。そこで β 安定化元素としてのニオブを選択し焼結条件の最適化を図った。PECS 後、相対密度 99% を達成した。これまで開発してきた Ti-5Fe-5Zr-0.75B 合金では、焼結時のポアと β 安定化元素である鉄の影響で引張試験時に十分な延性が得られなかった。しかし、本開発合金の焼結条件ではポアが十分に減少し、またニオブを採用することで機械的性質の改善が可能となった。

ニオブは母相の β 相の体心立方構造中、圧縮ひずみが鉄やニオブに比べ極めて低く、母相の格子ひずみを緩和しながら β 相が安定化されることがわかった。そこで開発合金の組成を Ti-36Nb-5Zr-0.2B (wt.%) に決定した。また、ホウ素添加の効果も評価した。 β 安定化元素に鉄を選択した場合、引張の破断伸びが著しく低下し、圧縮特性は向上する。ニオブの置換は、ニオブが与える β 相への圧縮ひずみの寄与が極めて低く、引張の 0.2% 耐力が 649MPa まで低下した (Ti-36Nb-5Zr 合金)。0.2% 耐力と破断伸びにはトレードオフの関係があり、0.2% 耐力の低下は破断伸びの増加を誘発し、引張で 9.1% の値が得られた。一方、ホウ素の添加は引張の 0.2% 耐力を増加させるが、圧縮では大きな差が見られなかった。延性を稼ぐためにはホウ素は不要だが、時効せずに高強度化するには、ホウ素の添加が有効であることが理解できる。

PECS-ST 後の組織は、ほぼ等軸粒が得られており、ST のみで等軸粒が得られることがわかった。更に PECS を用いる最大のメリットは、PECS-ST のみで β 相の結晶粒径 (直径) が 25 μ m 以下まで微細化されることである。更に、結晶方位はほぼランダムに分布することもわかり、引張・圧縮試験時に集合組織の影響は無視できる。500 $^{\circ}$ Cにおける時効硬化曲線は、ST 後の冷却を空冷 (AC) で行ったところ、 α 相が析出した。また、ホウ素の添加により結晶粒が微細化するため、AC 材でホールペッチ則により 0.2B 材の硬さが 0B を上回った。透過型電子顕微鏡を用いたナノ組織解析により、3.6ks までの硬さの変化は熱的 ω 相の析出に起因して上昇することがわかった。またピーク硬さは両合金ともに微細に析出した α 相の析出により得られることもわかった。開発合金は十分な時効硬化能も有することから、強度-延性バランスに優れた β 型チタン合金の開発に成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

著者名：志井輝介、船山智成、近藤類、本間智之

題目：時効硬化型チタン合金放電プラズマ焼結材の機械的性質に及ぼす B 添加の効果

会議名：第 6 回軽金属学会関東支部若手研究者講演発表会

開催場所：Zoom 会議形式（新型コロナウイルス対策）

開催日時：2021 年 11 月 27 日（土）

著者名：志井輝介、船山智成、近藤類、本間智之

題目：チタン合金放電プラズマ焼結材の機械的性質と微細組織の関係の評価

会議名：第 141 回軽金属学会 秋期大会

開催場所：Zoom 会議形式（新型コロナウイルス対策）

開催日時：2021 年 11 月 12 日（金）～11 月 14 日（日）、発表日：11 月 13 日（日）

著者名：志井輝介、齊藤信雄、本間智之

題目：放電プラズマ焼結で焼結したチタン合金の機械的性質に及ぼす β 安定化元素の効果

会議名：第 140 回軽金属学会 春期大会

開催場所：Zoom 会議形式（新型コロナウイルス対策）

開催日時：2021 年 5 月 15 日（土）～5 月 16 日（日）、発表日：5 月 15 日（日）

備考：ポスター発表

著者名：志井輝介、本間智之

題目： β 型チタン合金焼結材の添加元素の最適化による強度-延性バランスの改善

会議名：令和 2 度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会

開催場所：富山大学

開催日時：2021 年 12 月 5 日（土）

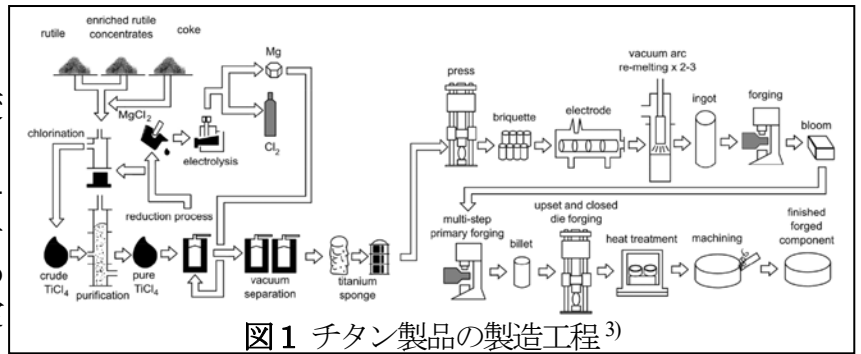
備考：新型コロナウイルスのため、学会中止

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

研究の目的

チタンには体心立方構造 (bcc) の β 相、最密六方構造の α 相、六方晶の ω 相、マルテンサイト相として知られる α' および α'' 相等、様々な相が出現し、その組織制御による機械的性質の向上が極めて重要になる。例えば α や β 安定化元素を添加することで、それぞれ α や β 相を母相として合金開発が行われている。日本国内の研究では、純チタンや商用合金として有名な Ti-6Al-4V (mass%) 合金や生体材料用チタン合金に特化した研究が幅広く行われている。これらに対し本研究は、工業用材料に関する基礎研究を行うことを目的に、加工性に優れた β 型のチタン合金を選択した。 β 型チタン合金は、 β 溶体化処理 (ST) 後に 300~500°C 程度の時効処理を施すことで、その強度が著しく増加することが知られる。比較的低温で時効すると、 ω 相が析出するが、 ω 相はヤング率を増加させ、普通脆化をもたらす。これに対して 500°C 近くの時効温度で時効処理すれば、 α 相が析出し、適度な強度・延性バランスを発現させることができる。更にチタン合金は、ST 後の冷却方法を変化させることで組織が大幅に変化することから、水冷や空冷により、部材の機械的性質に合わせた組織制御も可能である。これまで我々が開発してきた Ti-5Fe-5Zr-0.75B (mass%) 合金では¹⁾、鉄の添加により高強度化および β 相の安定化を図り、ジルコニウムを添加することで強化相である α 相をソリュートドラッグにより微細化し²⁾、ホウ素の添加により β 母相の結晶粒径を 10 μ m 程度まで微細化することで組織制御を図っている¹⁾。また、合金組成を更にチューニングし、ST 後に空冷を用いることで、延性の向上に成功している。後述するように本研究では、更に鉄をモリブデンまたはニオブで置換し、パルス通電焼結 (PECS) によりポアを除去し、時効処理により強度を上昇させることを狙った。

通常、工業用チタン合金は、**図 1** に示す工程を経て製品が得られる。我々は、迅速な合金開発が可能で、大量生産を視野に工程数の大幅な省略化が可能な PECS に着目した合金開発および機械的性質の向上を狙った。30min 未満の焼結時間とその後の塑性加工により焼結材をわずか 2、3 工程で成形できる。(株) シンターランド製 PECS 装置 (LABOX-1550i75S) に付随するサーボプレスを最大限に利用するため、PECS 内で焼結と鍛造を連続的に行う計画とした。具体的には、これまで焼結圧力、焼結温度、保持時間、昇温速度等を変化させ、かつビデオ伸び計を用いて公称応力-公称ひずみ曲線の取得が可能な焼結体サイズである直径 50mm、高さ 8mm を選択し、その後の ST により強度・延性バランスの向上を図ってきた。本研究では、焼結プロセスを 2 段階とし、比較的緩やかな焼結を行った後、温度を下げずに加圧 (鍛造) 工程を加える。サーボプレスは、鍛造圧力を自在に変化させることができ、かつ速度を任意に変化させることができる。この際、様々な温度とひずみ速度で荷重-ストローク曲線を得る。そのデータから計算により Processing Map を作図し、最適な鍛造条件を決定することを目的とした。



結果および考察

まず、PECS による焼結の段階でモリブデンの使用はあきらめた。理由は、モリブデンを添加することで均質化処理を施した際に割れがひどく十分な機械的性質が得られなかったためである。そこで、 β 安定化元素としてのニオブに一本化し、焼結条件の最適化を図った。また、サーボプレスを用いた鍛造実験を行ったところ、引張試験片を取り出すために最低限必要な焼結体の直径 50mm では、荷重値が装置の最大値を超えてしまうため、十分な荷重を焼結体に与えられないことが判明した。これらの結果から、本研究では、当初の想定とは異なり PECS による焼結と β -ST を組み合わせた合金作製プロセスを採用した。

PECS 装置に付随するサーボプレスを活用して焼結圧力と時間を制御し、焼結時の温度も**図 2** に示す条件を選定し、相対密度 99%を達成することに成功した。これまで開発してきた Ti-5Fe-5Zr-0.75B

合金では、焼結時のポアと β 安定化元素である鉄の影響で引張試験時に十分な延性が得られない問題が起きていた。しかし、本開発合金の焼結条件では、ポアが十分に減少し、また鉄よりも β 相内部でのひずみが小さいニオブを採用することで機械的性質の改善が期待された。

図 3 に森永が第一原理計算ソフト CASTEP を用いて計算した、 β チタン中の各 β 安定化元素がもたらす格子ひずみの影響を示す。 β 相中への鉄の置換は非常に大きな圧縮ひずみをもたらすことがわかる。一方、モリブデンは鉄ほどのひずみの影響は見られないが、やや大きな格子ひずみをもたらす。しかし、ニオブは圧縮ひずみが鉄やニオブに比べ極めて低く、母相の格子ひずみを緩和しながら β 相が安定化されることがわかった。合金組成は、これまでの合金開発を踏襲し、Ti-5Zr-0.2B を基本組成とした⁵⁾。これにニオブを添加し、 β 相を安定化させるための最低濃度を調べたところ、36 wt.% のニオブを添加する必要があることがわかった⁶⁾。これにより、開発合金の組成を Ti-36Nb-5Zr-0.2B (wt.%) に決定した。また、ホウ素添加は TiB の生成を促し、結晶粒が微細化することが知られているが¹⁾、比較的粗大な状態で生成するため、破壊の起点になる恐れもあり、ここでは、ホウ素を取り除いた合金も作製した (Ti-36Nb-5Zr)。

図 4 に ST 後に得られた引張および圧縮試験の公称応力-公称ひずみ曲線を示す。比較のため、Ti-3.6Fe-5Zr-0.2B 合金の機械的性質も示した。 β 安定化元素に鉄を選択した場合、引張の破断伸びが著しく低下し、圧縮特性が最も優れることがわかる。この研究を開始するまで、Ti-3.6Fe-5Zr-0.2B 合金で引張延性が得られない理由は、焼結時に導入されるポアが主な原因で引張延性が低下すると考えていた。しかし、鉄をニオブに置換することで、引張の 0.2% 耐力を犠牲にしながら、破断伸びが増加していることがわかった。これは図 3 で説明したように、鉄の添加は β 母相を大きくひずませる圧縮の格子ひずみが発生することに起因し、実際に大きな降伏強さが得られている。一方、ニオブの置換は、ニオブが与える β 相への圧縮ひずみの寄与は極めて低く、約 10 倍の合金組成を用いたにもかかわらず、引張で 0.2% 耐力が 649MPa まで低下した (Ti-36Nb-5Zr 合金)。0.2% 耐力と破断伸びにはトレードオフの関係があることが知られており、0.2% 耐力の低下は破断伸びの増加を誘発しており、実際に引張で 9.1% の値が得られた (Ti-36Nb-5Zr 合金)。

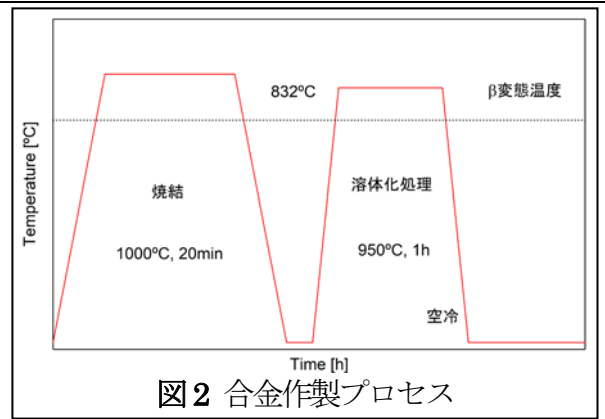


図 2 合金作製プロセス

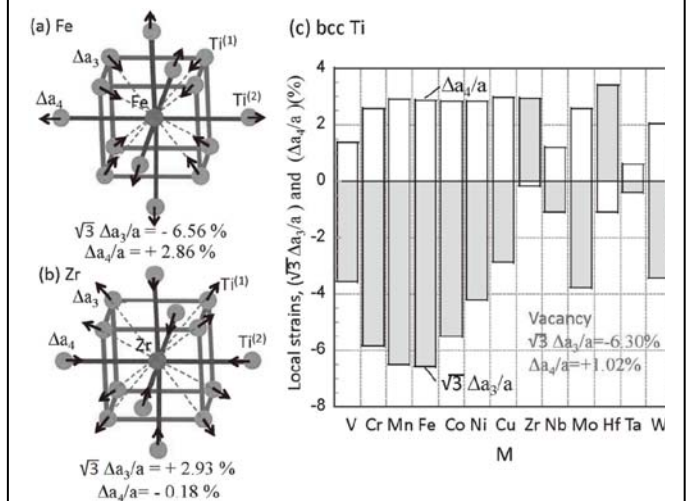


図 3 体心立方構造の Ti の結晶構造の中心に、他の元素を置換した際に得られる格子ひずみ⁴⁾

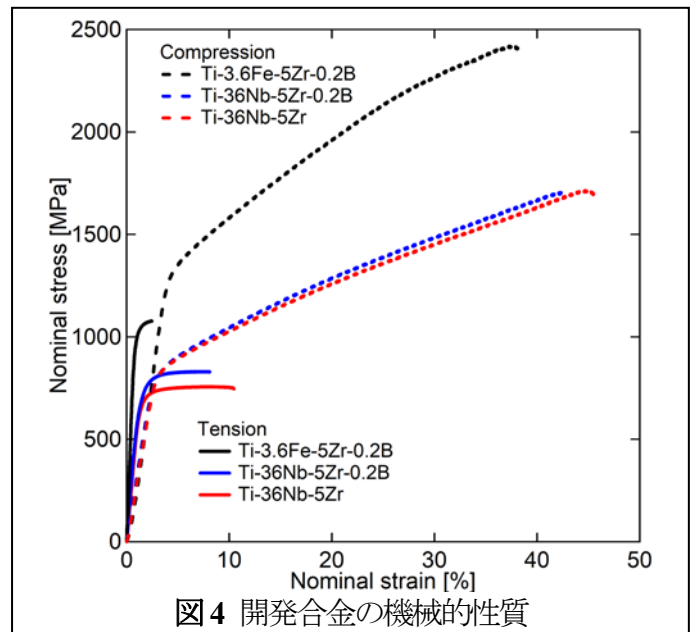


図 4 開発合金の機械的性質

ホウ素の添加は引張の 0.2%耐力を増加させるが、圧縮では大きな差が見られなかった。延性を稼ぐためにはホウ素は不要となるが、時効せず高強度化するには、ホウ素の添加が有効であることが理解できる。

図 5 に電界放出形走査型電子顕微鏡に付随する後方散乱電子回折 (EBSD) により取得した逆極点図 (IPF) マップを示す。PECS-ST 後の組織を示すが、ほぼ等軸粒が得られており、図 1 に示すような分塊鍛造を必要とせず、ST のみで等軸粒が得られることがわかる。更に PECS を用いる最大のメリットは、PECS-ST のみで β 相の結晶粒径 (直径) が $25\mu\text{m}$ 以下まで微細化されることである。一般に、チタン合金の結晶粒微細化は他の合金系に比べ困難と言われており、粒径制御の観点で、PECS は卓越した組織が形成可能であることが理解できる。更に、図 5 の観察面で極点図を得て集合組織の形成状態を確認したところ、結晶方位はほぼランダムに分布することもわかった。つまり、引張・圧縮試験時に集合組織の影響は Taylor 因子として取り込まれるが (一般的に $\sigma = M\tau$ が成り立ち、 σ が降伏応力、 M が Taylor 因子、 τ がせん断応力)、その影響は本 PECS-ST プロセスでは無視できることになる。

図 6 に本開発合金から得られた 500°C における時効硬化曲線を示す。通常時効硬化曲線は、ST 後過飽和固溶体を維持するため急冷するが、鉄やニオブを添加した合金では、焼入れ直後に α' 相が生成し、破断伸びが著しく減少する。それを回避するため冷却を空冷 (AC) で行った。AC 直後の硬さは、ともに α 相の析出に起因する。また、ホウ素の添加により結晶粒が微細化するため (図 5)、AC 材でホールペッチ則により 0.2B 材の硬さが 0B を上回っている。透過型電子顕微鏡を用いたナノ組織解析により、3.6ks までの硬さの変化は熱的 ω 相の析出に起因して上昇することがわかった。またピーク硬さは両合金ともに微細に析出した α 相の析出により得られることもわかった。現時点ではっきりしたことはわからないが、ホウ素添加によりピーク硬さが低下する原因は、 ω 相の生成には酸素の侵入が関与している可能性があり、酸素と同じ軽元素であるホウ素も β 母相中酸素と同様に侵入型元素として置換することが予想される。ホウ素が含まれる場合、酸素ほど β 母相をひずませずに非熱的 ω 相の生成を抑制し、硬さが低下した可能性がある。開発合金は十分な時効硬化能も有することから、強度-延性バランスに優れた β 型チタン合金の開発に成功した。

参考文献

- 1) 本間智之, チタン, 68 (2020) 70.
- 2) T. Homma, Y. Matayoshi, R. Voskoboynikov, Phil. Mag. Lett., 95 (2015) 564.
- 3) E. Galvert, B. Wynne, N. Weston, A. Tudball, M. Jackson, J. Mater. Proc. Tech., 254 (2018) 158.
- 4) 森永正彦, 豊田研究報告, 72 (2019) 115.
- 5) 鷲頭崇, 船山智成, 近藤類, 本間智之, 軽金属学会第 137 回秋期大会, (2019) 47.
- 6) 木村啓造, 日本金属学会会報, 9 (1970) 620.
- 7) T. Homma, A. Arafah, D. Haley, M. Nakai, M. Niinomi, M.P. Moody, Mater. Sci. Eng. A, 709 (2018) 312.

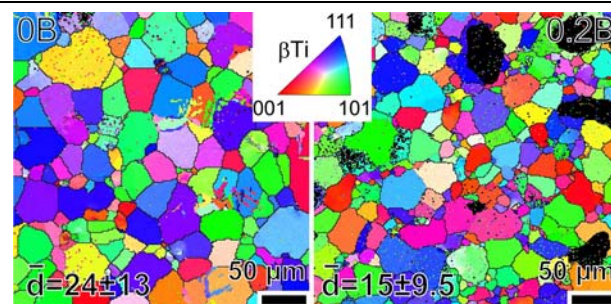


図 5 EBSD により取得した IPF マップ。紙面に対して垂直方向が焼結時の圧縮方向に平行。

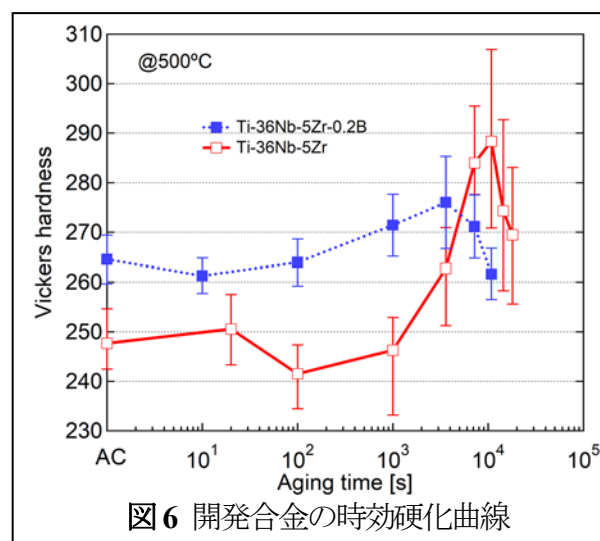


図 6 開発合金の時効硬化曲線