

希少金属フリー高強靱性チタン焼結材とその応用

—現状と今後—



特 集

大阪大学 接合科学研究所 複合化機構学分野
教授 近藤勝義氏

1. はじめに

チタンは、軽量かつ優れた耐腐食性と生体親和性などの特徴を利用して幅広い分野で実用化されているが、更なる高性能化に対するニーズは強い。それに応え得る社会実装の可能な革新的チタン材の創製に向けた基礎研究を通じて、我が国の素材産業の基盤強化と国際競争力強化へ貢献する必要がある。例えば、チタン本来の高比強度と高耐腐食性に基づく環境対応用途として、航空機用構造部材や機械部品、化学プラントおよび発電所向け復水器用配管などにおいて、素材の高強度・高延性化により製品・部材の小型軽量化や薄肉化が期待できる。また、優れた生体親和性を利用した医療デバイスやインプラント、人工骨などの体内留置型医療部材においても高強度・高延性の両立による各デバイスの小型化・薄肉化が低侵襲医療に貢献する。チタン材の高強度化に資する現状の合金設計では、バナジウムやニオブ、モリブデンなどの希少金属の添加を不可欠とする反面、素材価格の上昇、加工性の低下、生体安全性への不安イメージなどの課題も顕在化している。

そこで、本研究では、希少金属に代わり資源的に普遍に存在し、安定供給が可能な酸素や窒素、炭素、珪素、鉄などの廉価な元素を選択し、これらを原子状態でチタン結晶内に固溶すると共に、 α/β -Ti各相の安定化に寄与する元素を活用した相変態による微細組織を形成することで高強度と高延性の両立を可能とする新たなチタン材を創製する。また、上記の製品例に示すようにチタン合金の多くが常温から200°C付近で使用される製品や部材に用いられており、高温強度（耐熱性）の改善ニーズはあるものの、上記の低・中温度域での強度・延性の更なる向上も強く求められている。そこで、これらの産業界の要望を踏まえ、本研究では、チタン材の特性に係る達成目標として、常温での引張強さ1200MPa以上、破断伸び20%以上を設定した。既に公開されているチタン合金や純チタン材（微量の強化元素を含む）の力学特性を整理した結果を図1に示す。他の多結

晶金属材料と同様、チタン材においても強度と延性の間には相反関係（トレードオフバランス）が存在する。これに対して、本研究では「高強度と高延性を同時に成立できるレアメタルフリー・チタン材の創製」を通じて、従来のチタン材における力学特性を遥かに凌駕する目標を達成する。

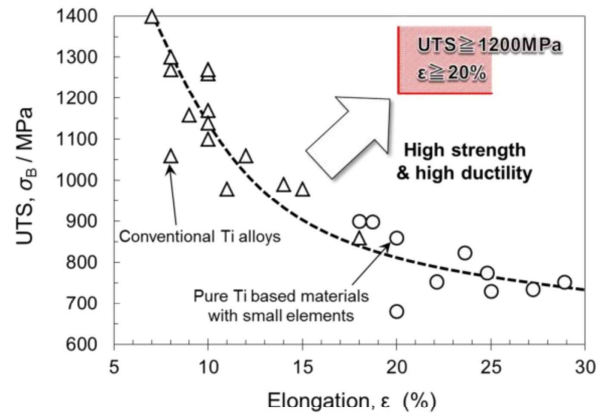


図1 既存チタン材における引張強さと破断伸びの相関データと本研究における達成目標

2. 粉末冶金法を基調とした新規材料設計と実証

鉄鋼やアルミニウム合金などの工業用金属素材の多くが溶解製法を基本工程として生産されているが、本研究では「金属粉末」を出発原料とし、これを成形・加熱固化する焼結プロセスを基本とした粉末冶金法を適用する。例えば、固相温度域での拡散現象を利用することで結晶組織の粗大成長を抑制し、また任意の組成配合が可能ゆえ、従前では実現し得ない材料や組織構造を創製できるなどの利点がある。なお、高強度化に関しては、固溶強化や転位強化、分散強化などの古典強化理論による材料・プロセス設計を基本とし、レアメタルフリー・チタン焼結材における高強度・高延性の両立を目指す。

2.1. Ti-O系焼結材

既往研究 [1-3] では、 α -Tiにおける酸素および窒素の固溶量がそれぞれ33at.%, 23at.%と大きい [4] ことに着目し、TiO₂粒子或いはTiN粒子とTi粉末

の混合体を固相温度域で焼結することで各添加粒子の熱分解を促し、解離した酸素や窒素の侵入固溶による α -Ti結晶格子のc軸方向への拡張によってTi焼結材の高強度化に実証した。一例として、純Ti粉末(平均粒子径 $28\mu\text{m}$)、 TiO_2 粒子(同 $1.8\mu\text{m}$)を配合してTi-5wt.% TiO_2 の組成となる混合粉末を準備した。これを $400\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で真空熱処理した結果、図2(a)に示すX線回折結果から判るように 700°C を超えるとTiの回折ピークが徐々に低角度側に移行する。この挙動は、残る成分である酸素原子の α -Ti結晶内への固溶現象の進行を意味している。また、焼結温度 800°C での初期段階における混合粉末内での反応挙動を観察した結果、同図(b)に示すように母相のTi粉末表面と TiO_2 粒子が局所的に反応・結合する様子が伺える。このように α -Ti相の酸素に対する大きな固溶限を活用し、粉末冶金法の適用によって TiO_2 粒子の熱分解に続く解離酸素原子の固相拡散とTi結晶内での均質な侵入固溶が進行する。

次に、上記の製法により作製した酸素固溶純Ti

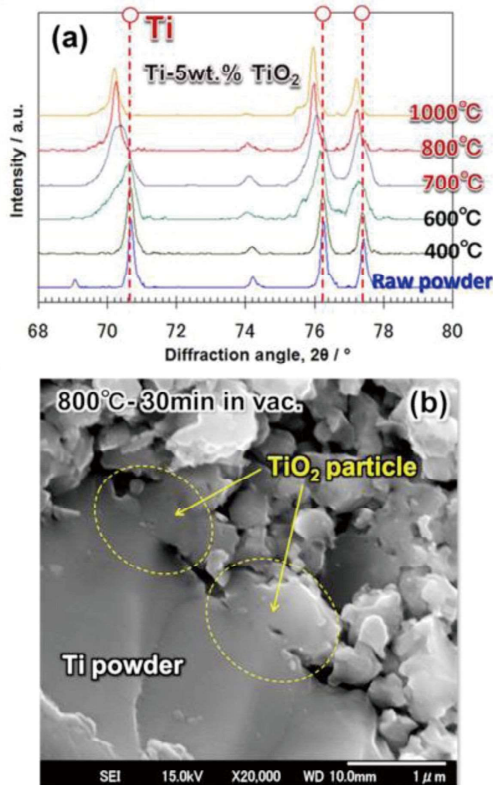


図2 真空焼結過程での TiO_2 の熱分解と酸素原子の α -Tiへの固溶現象に関するXRD結果(a)と 800°C での反応挙動に関するSEM観察結果(b)

焼結材の引張試験結果に基づいて、引張強さ、0.2%耐力、破断伸びの酸素含有量への依存性を整理した結果を図3に示す。引張強さ、耐力は共に酸素固溶量に対してほぼ直線的に増大しており、特に、耐力に関して2mass% TiO_2 添加材では1044MPaとなり、原料Ti粉末焼結材(TiO_2 無添加)の2倍以上の特性を有する。他方、伸び値(b)に着目すると、いずれの試料も20%以上の高い値を示しており、上記の強度増加率を踏まえ、伸びの低下量は極めて限定的であり、JIS規格に準ずる純チタン溶製材の特性と比較して著しい高強度と十分な高延性を有する。

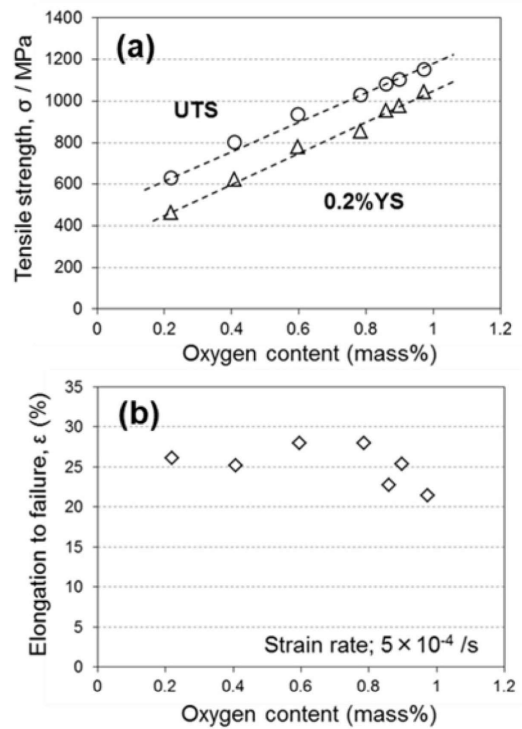


図3 Ti- TiO_2 混合粉末を用いて作製した酸素固溶強化Ti焼結材の常温での引張強度特性

他方、 α -Ti結晶粒の微細化強化の影響に関して、酸素固溶量が異なるTi焼結材のEBSD結果の一例を図4に示す。固溶量の増加に伴いsolute drag効果による結晶粒成長の抑制が確認されるが、著しい粒径差は見られない。ゆえに、図3(a)に示した顕著な強度増加は、主に酸素固溶強化に起因するといえる。なお、酸素と原子半径が近い窒素も α -Ti相安定化元素であり、侵入型固溶元素としてTi焼結材の顕著な高強度化に寄与する有効な元素である[2]。

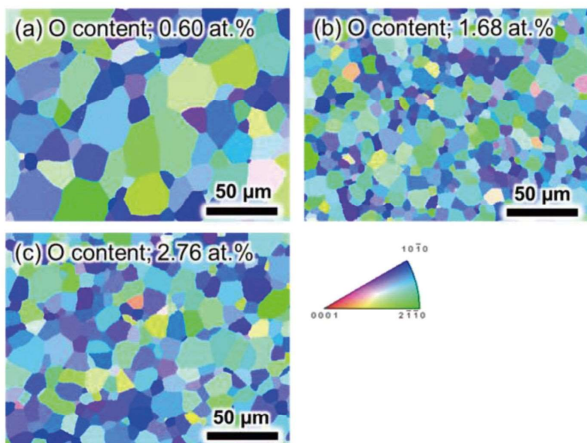


図4 EBSDによるTi-O系焼結材の組織構造解析結果
純Ti(a), Ti-1.68at.%O(b), Ti-2.76at.%O焼結材(c)

2.2. Ti-Si系焼結材

珪素Siはβ相安定化元素の中でα相への最大固溶量は約0.7wt.%と限られており、熱処理過程にてα-Ti結晶粒界での偏析・濃化による局所的不均質(ヘテロ)な組織・組成を形成することを利用して、微細な等軸結晶粒の形成によるTi焼結材の高強度化を試みた。具体的には、純Ti粉末とSi粒子の混合体を出発原料とし、前述した成形・焼結(1000°C)工程を経てTi-Si焼結材を作製した。SEM-EBSDによる組織観察結果を図5に、常温引張試験結果を図6に示す。Si含有量の増加に伴い結晶粒の微細化が進行し、固溶限近くの0.7wt.%付近に達すると、純Ti材に比べて平均結晶粒径は約1/3まで減少した。結晶粒微細化強化に関するHall-Petch経験式から算出したYS増加分はTi-0.7%Si焼結材では126MPaとなり、全増加量198MPaの約64%を占めており、Siや酸素の固溶強化分(残り約36%)に比べて十分に大きくα-Ti結晶粒の微細化が主な強化因子といえる。

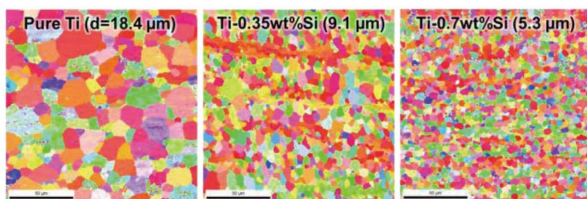


図5 EBSDによるTi-Si焼結材の組織構造解析結果:
純Ti材(a), Ti-0.35%Si(b), Ti-0.7%Si(c)

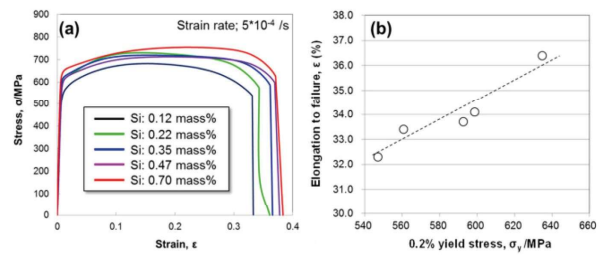


図6 Ti-Si焼結材の常温引張試験結果:
応力-歪み線図(a), 0.2%耐力と破断伸び値
の相関(b)

2.3. Ti-Fe系焼結材

β相安定化元素群のなかで固溶限が大きく廉価な元素として鉄Feを選択し、Fe原子が置換固溶する硬質β相の分散強化とβ→α相変態過程でのα-Ti微細等軸粒の形成によるTi材の高強度化を試みた。ここでは、純Ti粉末とFe粒子の混合粉末を出発原料とし、これまで同様に成形・焼結工程を経て試料を作製した。先ず、Fe添加量を最大6wt.%とした際のTi-Fe系素材の引張試験結果を図7に示す。Fe含有量の増加に伴って引張強さは1200MPaを超えて増大し、他方、破断伸びの低下は見られるものの20%を超える高い延性を示した。また、純Ti材とTi-6%Fe材を対象にEBSDによる組織構造解析およびα/β相の分布と面積比の調査結果を同図に示す。Ti-6%Fe材ではβ相比率は約39%に増加すると同時にα-Ti等軸結晶粒は500~800nmと微細化が進行した。さらに、図8のTEM-EDS結果に見るようにβ相に約9~11at.%のFe原子が固溶することで微小硬さはα相(6.09GPa)に比べて7.24GPaに増大した。以上の結果より主な強化因子はα-Ti結晶粒微細化と硬質β相の分散強化であり、Hall-Petch式とLabuschモデルを用いて耐力増加量を算出した結果、Fe固溶量≤4wt.%では前者が支配因子となることを検証した。

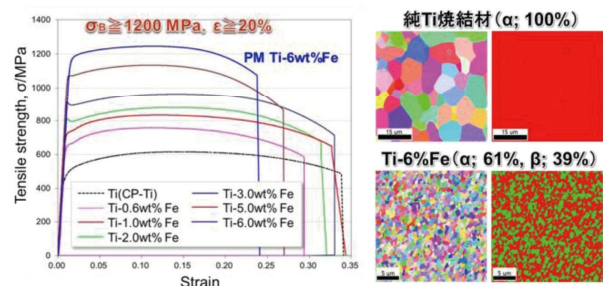


図7 Ti-Fe焼結材の引張試験結果とEBSDによる組織構造
解析結果: 純Ti材(a), Ti-6wt.%Fe(b)

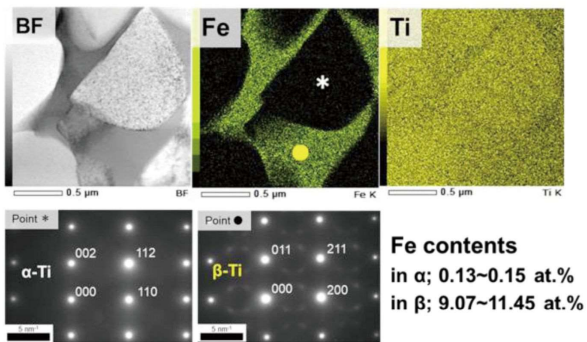


図8 Ti-6%Fe焼結材のTEM-EDS解析結果

3. おわりに

金属粉末を出発原料とする粉末冶金法を用いて、高価な希少金属に代わり廉価な物質を固溶元素とし

て選択し、高強度と高延性の両立を可能とするレアメタルフリー・チタン材の創製を試みた。本報では一例として、酸素、珪素、鉄の添加による α -Ti相の固溶強化や等軸結晶粒の微細化強化、硬質 β 相の第2相分散強化などに関するデータを紹介した。

参考文献

- [1] B. Sun et al., Mater Sci Eng A, 563 (2013) 95-100.
- [2] K. Kondoh et al., J Powder Metal, 50 (2014) 35-40.
- [3] J. Shen et al., Mater Sci Eng A, 716 (2018) 1-10.
- [4] Z. Liu et al., Metal Mater Trans A, 19 (1988) 527-542.

