

負の添加元素が拓くチタン積層造形材の力学機能化



特集
接合科学研究所
産学連携シンポジウム

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、准教授 梅田 純子氏
特任助教 Ammarueda Issariyapat 氏、特任助教 刈屋 翔太氏
大学院生 市川 絵里氏

1. はじめに

軽量金属の一つであるチタンは、高比強度、高比剛性、優れた耐腐食性や生体親和性などの特徴を有し、航空機部材や化学プラント、医療デバイスなど幅広い産業分野で利用されている。チタンの高強度化において、バナジウム (V) やモリブデン (Mo) をはじめとする高価なレアメタルの添加が有効とされる。しかし、同時に素材価格の上昇を招き、チタン製品の利用が限られるといった課題を伴う。これに対して、資源的に豊富で普遍に存在する酸素、窒素、炭素など安価なユビキタス元素の活用が考えられる。いずれも侵入型固溶元素としてチタンの強化に寄与する反面、過剰に添加すると凝固冷却過程において α -Ti 結晶粒内や粒界付近に拡散・偏析して延性低下を招く。ゆえに、日本産業規格 JIS や米国試験材料協会 ASTM では、これら成分の上限値を規定している。そのため、ユビキタス成分を「負の元素」と位置付け、これまでのチタン合金設計での積極的な利用は限られていた。現在、我々は超急凝固現象を伴う金属積層造形法 (Additive Manufacturing, AM) [1] による高濃度窒素含有チタン Ti (N) 材の作製と組織構造解析を通じて、高強度と高延性の両立＝力学機能化に挑戦している。本稿では AM 法に適した新たな Ti 複合粉末の特徴、および Ti (N) 造形体の特異な結晶組織と力学特性を紹介し、ユビキタス元素の有効利用の可能性について総括する。

2. Core-Shell 型 Ti (N) 複合粉末の特徴

窒素供給源として、窒化チタニウム TiN 粒子を添加する。 α 相温度域において TiN は分解し、解離した窒素原子が Ti 結晶内に溶質原子として存在する [2]。ここでは、AM 法の一つである選択的レーザー溶融法 (Selective Laser Melting, SLM) を採用する。母相を形成するチタン粉末と TiN 微粒子からなる混合体をパウダーベッドに敷き詰める際、せん断力により Ti 粉末表面から TiN 粒子が脱落・分離

する。その結果、造形体間での窒素含有量の変動や局所的なばらつきが生じる。そこでまず、SLM 法に適した窒素含有チタン複合粉末の開発を行った。具体的には、 N_2 ガス雰囲気中で Ti 粉末を熱処理することで粉末表面に窒化物層 (Shell) を形成し、粉末素地内部 (Core) に窒素原子が固溶する Core-Shell 型 Ti (N) 複合粉末 [3] を開発した。複合粉末中の全窒素量は、 N_2 ガス供給量や熱処理条件によって調整する。なお、パウダーベッド方式の SLM 法では、金属粉末を均一に充填して造形体内部の欠陥を抑制するため、粉末の流動性は重要な因子である。そこで、ガスアトマイズ法で作製した球状 Ti 粉末を使用した。Core-Shell 型 Ti (N) 複合粉末の試作例として、 N_2 ガス供給量 5 L/min、熱処理条件 $650^\circ\text{C} \times 2$ 時間で得られた複合粉末の外観および粒度分布、X 線回折結果を図 1 に示す。

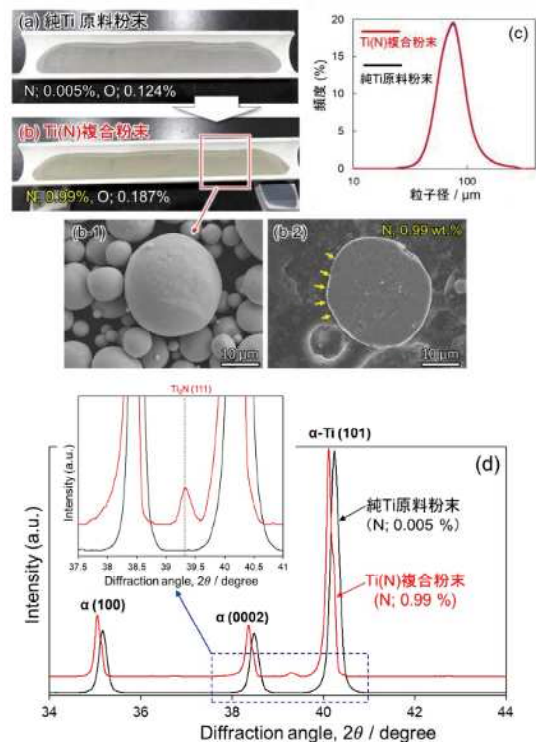


図1 Core-Shell 型 Ti (N) 複合粉末の組織構造解析結果

N_2 ガス雰囲気熱処理により Ti 粉末中の窒素含有量は 0.99 wt.% に増大する反面、酸素量は顕著に増加せず、Ti 粉末の酸化反応は抑制できた。また粉末表面に窒化物層が生成することで特有の黄金色を呈するが、粉末同士の結合は見られず、孤立した球形状を維持している。粒度分布測定の結果、熱処理前の Ti 原料粉末との明確な差異はなく SLM 用粉末に要求される高い流動性を有する。XRD 結果より目的とする窒化物 (Ti_2N) の回折ピークが検出され、また α -Ti 相のピークの低角度側への移行から粉末素地の α -Ti 結晶内への窒素の固溶現象を確認した。粉末断面の SEM 観察を通じて、最表面に薄い白色層が観察されるが、これが上記の窒化物に相当する。熱処理において Ti 粉末の単位表面への N_2 の供給速度は、熱処理温度における α -Ti 結晶内での N 原子の拡散速度に比べて十分に大きい。そのため、粉末表面に窒素成分が濃化して窒化物が合成した。なお、ここでは上記の Core-Shell 型 Ti (0.99%N) 複合粉末と純 Ti 原料粉末 (N; 0.005%) の混合体を出発原料として Ti (N) 積層造形体を作製する。その際、両者の配合比率を 0:100~50:50 とすることで出発原料に含まれる窒素量が最大 0.5 wt.% となるように段階的に調整した。

3. Ti (N) 積層造形体の特異な結晶組織と力学機能化

窒素量が異なる Ti (N) 造形体の XRD 結果と Bragg の式より算出した α -Ti 結晶 (hcp) における a 軸および c 軸方向の格子定数と窒素量の関係 [4] を図 2 に示す。

Core-Shell 型 Ti (N) 複合粉末表面に形成された Ti_2N の回折ピークは見られず、積層造形過程において窒化物は分解し、窒素成分は Ti 結晶内に固溶した。また α -Ti (0002) 底面の回折ピークに関して、窒素量の増加に伴って低角度側にシフトしており造形体においても窒素成分の固溶が確認できた。窒素原子による結晶格子の伸縮挙動に関して、同図 (b) に見るように底面に平行な a 軸方向での格子定数はほぼ一定であるのに対して、c 軸方向では窒素量との線形関係が見られる。このような傾向は高濃度の窒素成分を含む Ti (N) 固相焼結材での解析結果 [2] と一致しており、Core-Shell 型複合粉末に由来する窒素成分が α -Ti 相に固溶し、主に底面間を拡張する異方的な歪み場が結晶内部に形成された。

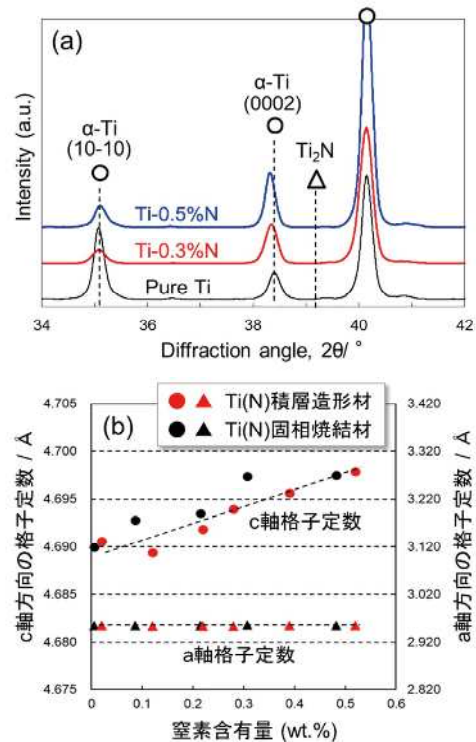


図2 窒素含有 Ti(N) 積層造形体の結晶構造解析結果

SLM 法では、レーザー照射により粉末は溶融した後、凝固冷却過程にて $10^4 \sim 10^7$ °C/s の超急冷現象 [5] を伴い、微細な結晶組織や析出物、準安定相などを形成する。また一方向に溶融・凝固層を繰り返し形成するため、特定の方位を持つ結晶が連続的に成長し、強い配向性を有する。今回の Ti (N) 造形体における結晶組織の窒素量依存性に関する EBSD 解析結果を図 3 に示す。

純 Ti 原料粉末のみで作製した Ti 造形体 (N; 0.01%) において、平均結晶粒径は約 $30 \mu m$ と一般の Ti 造形体に比べて $1/10 \sim 1/20$ 以下と小さく、結晶配向性に関して積層方向に沿ってエピタキシャルな結晶成長挙動が観察される。一方、複合粉末の添加により窒素量が増加すると、微細な針状マルテンサイト (α') 粒の生成を伴って結晶粒径は急激に減少し、約 0.1% を超えると $3 \mu m$ 前後の一定値を示す。純 Ti 材では冷却過程で $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態を伴うが、窒素量の増加に伴って $\alpha + \beta$ 2 相域が増大し、初析 α 相が β 相から生成する α' 相の粒成長を阻害する。同時に、一方向に粗大化する針状粒の成長が抑制され、強い結晶配向性も緩和される。このような特異な結晶組織形成への窒素の影響も注目すべきである。

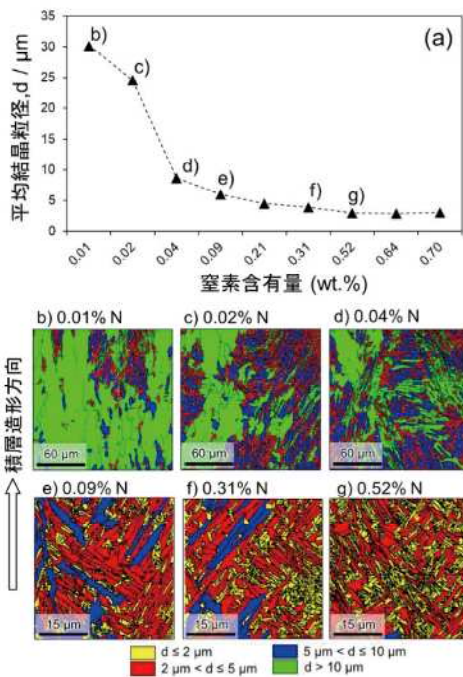


図3 Ti(N)造形材の結晶粒径変化とEBSD解析結果

0.5%窒素を含む混合粉末から作製したTi(N)造形材および固相焼結材のEPMAによる窒素分布と前者における線分析結果を図4に示す。Ti(N)積層造形体の巨視的および微視的な組織解析結果から各針状 α' 粒の間で窒素濃度の差異は見られず、窒素成分の均一な固溶状態を形成する。他方、(b)固相焼結体では α -Ti粒の粗大成長と共に、窒素成分は

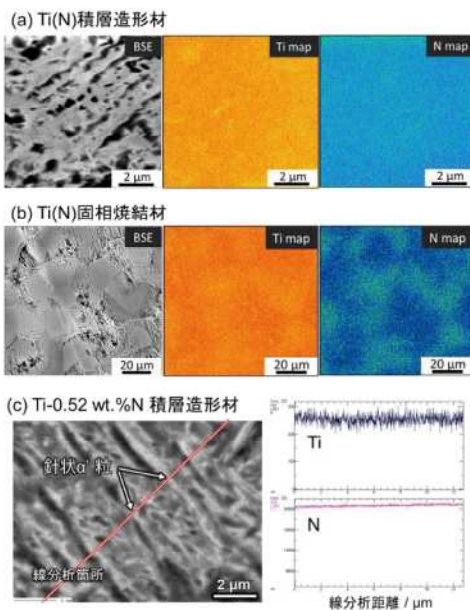


図4 Ti(N)造形材および固相焼結材のEPMA結果

粒界近傍に偏析し、粒界に沿ってネットワーク状に分布している。これは真空焼結後の炉内冷却過程において比較的小さい冷却速度 ($\sim 0.1^\circ\text{C}/\text{s}$) 条件のもとで窒素原子が粒界へ拡散した結果と考える。

このようにSLM法では、鋳造法と同様にTi粉末の熔融により液相の生成を伴うが、超急凝固現象により窒素原子は粒界に偏析することなく結晶粒内に均一に固溶する。同時に3 μm 程度の微細針状マルテンサイト粒の生成と結晶配向性の緩和を促すといった特異な結晶組織形成を可能とする。

最後にTi(N)積層造形材と固相焼結材の力学特性を紹介する。両者の引張試験結果の一例を図5に示す。Ti(N)造形材(AM)では、純Ti粉末から作製した試料(N; 0.01%)に対して窒素量が増加した場合でも破断伸び値は低下することなく、いずれも20%を超える十分な延性を有する。同時に窒素固溶強化により耐力値は増大し、0.3%窒素固溶AM材は約980 MPaの耐力を示し、純Ti造形AM材に比べて2.5倍以上の高強度化を達成した。

以上のようにJISやASTMの規格値を大きく上回る窒素量を含むチタン積層造形材において、超急冷現象によって微細針状粒を形成し、かつ窒素成分が濃化・偏析することなく結晶粒内に均一に固溶することで高強度と高延性の両立といった力学機能化を実現できることを明らかにした。

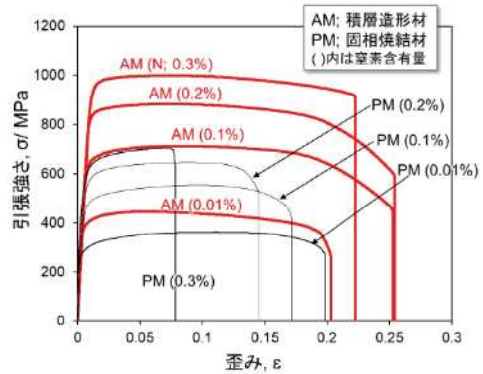


図5 Ti(N)造形材および固相焼結材の引張試験結果

4. おわりに

ユビキタス元素によるチタン合金の力学機能化に関して、積層造形法での実証例を紹介した。従来は延性低下を招く負の元素として扱われてきた成分が固溶原子として均一に存在することで延性を低下さ

せずに、強度向上を可能とすることを明らかにした。今回の結果は、新たな合金設計原理に繋がるだけでなく、チタンインゴットに含まれる不純物成分の緩和やAM法における造形チャンバー内の残留酸素量の管理基準緩和など、省エネ効果や生産性向上に直結すると考える。今後も地球上に存在する元素成分を余すことなく有効利用し、生産性や経済性の追求に加えて、環境負荷低減を可能とする革新的な材料・プロセス設計の構築に貢献したい。

参考文献

- [1] 小泉雄一郎ら, あたりあ, 56-12 (2017), 686-690.
- [2] Y. Yamabe et al., Mater. Trans., 59-1 (2018) 61-65.
- [3] A. Issariyapat et al., Adv Powder Tech, 32-7 (2021) 2379-2389.
- [4] K. Kondoh et al., MSEA, 790 (2020) 139641.
- [5] J. Yang, et al., Mater. Design, 108 (2016) 308-318.

