

2022年3月7日
大阪大学 近藤 勝義

研究課題

チタン積層造形材の結晶等方化と力学機能化に資する溶質原子のダイナミクス解明

研究目的

チタン積層造形材において等方的な微細結晶集合組織の形成と力学異方性の低減・解消を促す材料要因の抽出とそのダイナミクスの解明を主たる目的とする。

具体的には、本申請者によるこれまでの研究成果として、金属積層造形法の一つである選択的レーザ溶解(SLM)法を用いて作製した高濃度の「窒素(N)」を含む Ti 積層材において、柱状旧 β 粒と内部の針状 α' 粒の微細化および各結晶面の配向性緩和が進行すること、また強度と延性が同時に増大し、採取方向での特性差が大幅に減少するといった『力学性能の等方化』を確認した。そこで、高濃度窒素含有 Ti 積層材における結晶異方性の低減・解消は、窒素固有、或いは 固溶元素全般による挙動か？ つまり、急速凝固・相変態冷却過程における①旧 β 粒の特定方位への優先成長の抑制と②旧 β 粒内に生成する針状 α' 粒の微細化・配向性緩和に係る複雑な組織形成機構に溶質原子がいかに関与するのか？ そしてこのような特異な結晶集合組織によって何故に力学特性(特に延性)が向上するのか？といった学術的問いを取り上げ、液相 \rightarrow 固相(旧 β 相) \rightarrow α' 相の2段階相変態が繰り返される Ti 積層材における結晶集合組織の形成挙動に対する固溶元素の振舞いを包括的に理解し、上記の問いに対する解を導き出す。

成果概要

- ・ 高濃度窒素含有 Ti 積層造形体の作製に向けて、先ず、窒化物(Ti_2N/TiN)被覆コアシェル構造 Ti 粉末を開発した。粉末中央(コア)部では、窒素固溶原子を確認した。
- ・ これを出発原料とし、SLM法を用いて窒素含有チタン積層造形体を試作した。造形過程で粉末表面の窒化物被膜は分解し、解離した窒素成分は α -Ti結晶粒内に固溶することで主にc軸方向への結晶格子の拡張を促した。
- ・ 上記の分解反応の妥当性に関して、エネルギー的観点から第一原理計算を用いて検証した結果、窒化物形成に比べて α -Ti粒への窒素原子固溶が安定であること、また八面体孔サイトに窒素固溶原子が存在する状態が最安定であることを明らかにした。
- ・ 純 Ti 材では、造形過程での β 相のエピタキシャル成長に基づいて粗大な柱状 α -Ti粒(平均粒径; 32 μm)が形成されるが、窒素固溶量の増加に伴い、結晶粒微細化が急激に進行し、0.2 wt.%を超えると平均 α 粒径は 5 μm 以下となった。
- ・ 引張試験の結果、窒素固溶量が 0.3 wt.%では UTS 976 MPa, 伸び値 22%とい

った高強度と高延性の両立を実現し、従前の固相焼結法で作製した窒素固溶チタン焼結材と同等の力学特性を示した。他方、約0.5 wt.%の窒素成分を含む積層造形体では、局所的な窒素成分の濃化により伸び値は1~5%に大きく減少した。

- ・ 上記の Ti-0.5%N 積層造形体に対して $\alpha + \beta$ 2 相温度域での熱処理を施し、続けて急速冷却を行うことで窒素固溶成分の再分配組織が形成でき、その結果、伸び値が10%以上の回復することを明らかにした。
- ・ 窒素含有量の増加に伴い、エピタキシャル成長した柱状 α -Ti 結晶粒内に微細な針状 α' 粒が密に生成し、それぞれの結晶成長を抑制することで結晶方位の無秩序化が進行することを確認した。その結果、引張強さや破断伸び値の積層造形方向に対する異方性(バラツキ)が大幅に低減できることを実証し、本研究の主目的を遂行できた。

研究成果の詳細

①熱処理プロセスを利用した窒化物(Ti_2N/TiN)被覆コア-シェル構造 Ti 粉末の開発

高濃度窒素固溶 Ti 積層造形体を作製すべく、その原料となる意図的に多量の窒素を含む Ti 粉末の作製方法を確立した。具体的には、窒素ガスを含む雰囲気にて純 Ti 粉末に適正温度域での熱処理を施すことで窒素成分が溶質原子および表面窒化膜として存在するコア-シェル構造 Ti(N)粉末の作製方法を確立した(図1)。

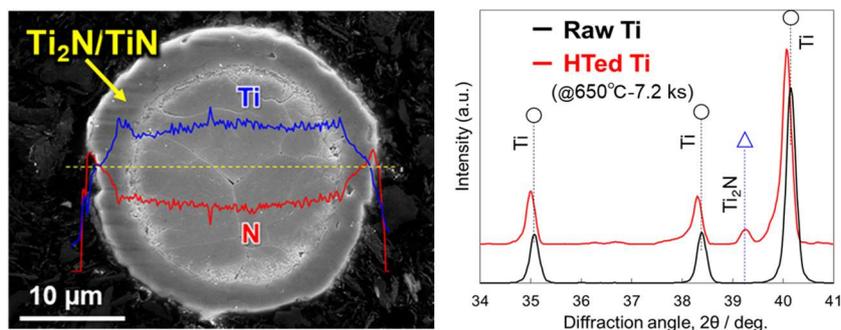


図1. コア-シェル構造高濃度窒素含有 Ti(N)粉末の断面構造と X 線回折結果

また、約1 wt.%窒素を含有する Ti(N)粉末の作製に適した熱処理条件の(650°Cにて2 時間加熱保持)を用いて6バッチの熱処理を行ない、得られた各 Ti 粉末の酸素、窒素、水素、炭素の各含有量を定量分析した。その結果、表1に見るようにバッチ間での各元素の含有量の変動は小さく、特に、積層造形後のバルク体の力学特性に影響を及ぼす窒素固溶量を厳密に管理できることを確認した。なお、今回は出発原料中の酸素含有量を 0.1wt.% 以下に低減した Ti 粉末を使用した。

表 1. ロット間での Ti(N)粉末中の窒素量の変動量評価(熱処理条件:6500°C×2hr)

(mass%)	Oxygen	Nitrogen	Hydrogen	Carbon
No.1	0.11	1.18	<0.01	<0.01
No.2	0.08	1.04	<0.01	<0.01
No.3	0.09	1.11	<0.01	<0.01
No.4	0.08	1.07	<0.01	<0.01
No.5	0.09	1.07	<0.01	<0.01
No.6	0.09	1.06	<0.01	<0.01
Ave.	0.09	1.09	<0.01	<0.01

②積層造形体における α -Ti 結晶内での窒素原子固溶による格子拡張挙動

α -Ti 結晶内での窒素固溶原子の動的挙動に関して、0.5%窒素を含む純 Ti 粉末積層造形材を対象に、微小部 X 線回折による構造解析を行い、c 軸方向(柱面)および a 軸方向(底面)での格子定数を算出し、窒素固溶量に対する依存性について、従来の固相焼結材と比較・解析した。まず、X 線回折による造形体の結晶構造解析結果を図 2(a)に示す。純 Ti 粉末と Ti-0.3%N, Ti-0.5%N の配合組成となる混合粉末を用いた際の結果を比較すると、コア-シェル構造 Ti(N)原料粉末に見られた Ti_2N の回折ピークは検出されず、積層造形過程において窒化物被膜の分解が進行した。 α -Ti(0002)底面の回折ピークに着目すると、窒素含有量の増加に伴って低角度側に移行しており、 α -Ti 結晶における底面間隔が拡張したことを示唆している。XRD 解析結果をもとに Bragg の条件式を用いて c 軸方向および a 軸方向の結晶格子定数を算出し、窒素量への依存性として整理した結果を図 2(b)に示す。ここでは、同じ原料粉末を真空焼結後に熱間押出加工(いずれも 1000°C)を施して作製した素材“PM Ti-N”を比較材として準備し、同様の手法で格子定数を導出した。積層造形体と焼結押出材は共に、a 軸方向ではほぼ一定の格子定数を有したが、c 軸方向では窒素量に対してほぼ線形に増大する傾向を示した。これらの結果より α -Ti 結晶粒において、侵入型固溶元素である窒素原子が固溶することで積層造形体においても c 軸方向に α -Ti 結晶が拡張することが明らかとなった。また、高強度化に寄与する底面方向での拡張率(直線近似における勾配に相当)を比較すると、両方で顕著な差異は見られない。つまり、積層造形時の急冷速凝固過程において、窒素原子は α -Ti 結晶内に均質に固溶し、その際の固溶強化量も焼結材と同程度であることが明らかとなった。

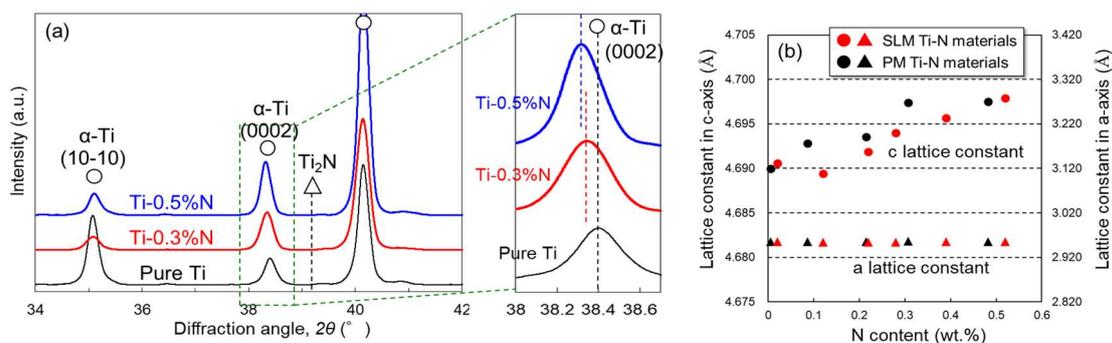


図 2. 窒素含有チタン積層造形体の X 線回折結果(a)と SLM 材および焼結押出材における α -Ti 結晶の c 軸と a 軸方向での格子定数の窒素量依存性(b)

③窒素固溶による α -Ti 結晶粒の微細化機構

EBSD 解析による結晶組織解析結果と、それに基づいて算出した平均結晶粒径と窒素量の相関を図 3 に示す。純チタン粉末を用いた場合、積層方向に対して平行にエピタキシャル成長した{0001}面が揃った幅が約 30~80 μm の粗大な柱状結晶粒(旧 β 粒)の形成が確認され、その中に微細なラス状(針状)マルテンサイト(α')粒が存在する。窒素固溶量が約 0.1 wt.%に増えると、幅が約 4~6 μm の α' 微細粒の面積比率が増大すること

で平均結晶粒径は急激に減少した。その後は顕著な組織変化を伴うことなく、試料全体に微細な α' 針状結晶粒が生成した。また α' 粒は旧 β 粒界から温度勾配が最も小さくなる方向に生成すると共に、積層方向に沿って同一の結晶方位群を有する集合組織が観察される。これは液相からの凝固過程において初相として析出する β 相(破線は旧 β 粒界)に対応しており、 $\{011\}_\beta // \{0001\}_\alpha$, $[111]_\beta // [11-20]_\alpha$ の結晶方位関係を満足するBurgersの関係に従って α 相に変態する際に可能な全ての面で変態が生じる。このようにいずれの試料においても、旧 β 粒は積層方向にエピタキシャル成長するが、微細な針状 α' 粒の生成挙動は窒素量によって大きく異なる。 α 相安定化元素である窒素の含有量が増えると $\alpha + \beta$ 2相の温度域が増大する。チタン粉末が熔融して液相から β 相が析出した後、極めて短時間で β 相と α 初相が混在する温度域に到達するが、その際、高濃度の窒素を含む場合、より高温で多くの α 初相が生成する。そして、それらの初相が変態後に旧 β 粒内から生成する2次 α 相の粒成長を抑制する結果、微細な α' 針状粒が緻密に形成したと考えられる。

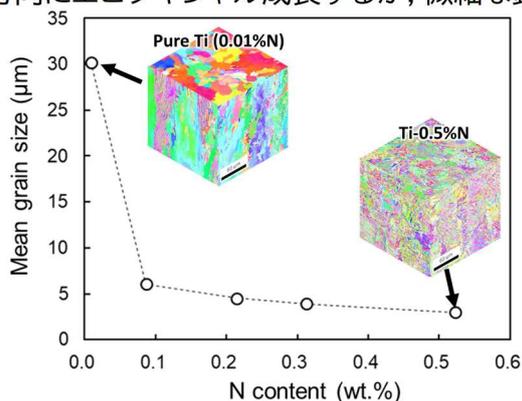


図 3. EBSD 解析による純 Ti(0.01%N)と Ti-0.5%N 積層造形材の 3 次元 IPF 像および α -Ti 平均結晶粒径と窒素含有量の相関

④高濃度窒素含有 Ti 積層造形材における強化機構の定量的解析

窒素含有量が異なる5種類の Ti-N 系積層造形材を対象に、常温での引張試験結果を図 4 に示す。窒素固溶量の増加に伴い、引張強さおよび 0.2%耐力はいずれも増大しており、また破断伸びも窒素量が 0.3 %までの範囲では 20%を超える高い延性を有した。本研究で作製した高濃度窒素含有チタン積層構造体の強化機構に関して、上記の結晶構造および結晶組織に関する調査結果に基づくと、結晶粒微細化と窒素および酸素による固溶強化が主たる因子として考えられる。

そこで、各強化因子の定量評価を行うべく、平均結晶粒径、各試料中の酸素、窒素の含有量、結晶配向性に係るシュミット因子を用いて、本研究代表者らによる既往研究¹⁾と同様の手法に基づき、結晶粒微細化強化は Hall-Petch 経験式、固溶強化に関しては Labusch モデルによりそれぞれの強化量($\Delta \sigma_{y[GR]}$ と $\Delta \sigma_{y[SS]}$)を導出した。各強化量は基準となる純 Ti 材の耐力値(YS)と各試料の YS 値の差とした。各強化量を整理した結果を表2に示す。ここで、引張試験結果に基づいて算出した強化量を $\Delta \sigma_{y[E]}$ 、上述した計算結果を $\Delta \sigma_{y[C]}$ とし、両強化量の相関結果を図 5 に示す。窒素と酸素の各固溶量とシュミット因子を考慮した Labusch モデルによる固溶強化量の増加分と結晶粒径の微細化強化量の増分の総計 $\Delta \sigma_{y[C]}$ は、実際の引張試験で得られた耐力の増加量 $\Delta \sigma_{y[E]}$ と良い一致を示した。ゆえに、表2に示した各強化因子による計算値を比較すると、窒素固溶強化

の寄与度が最も大きく、本材料における主たる強化機構といえる。

1) S. Kariya, M. Fukuo, J. Umeda, K. Kondoh, Mater. Trans., 60 (2019) 263.

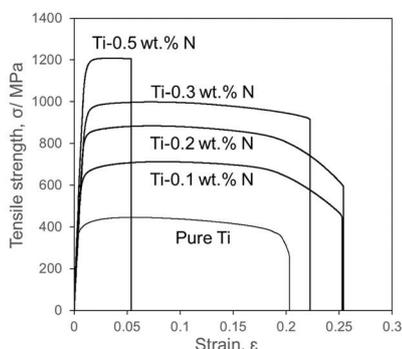


図4. コアシェル構造 Ti(N)粉末を用いて作製した固溶窒素量が異なるチタン積層造形体の常温引張試験結果

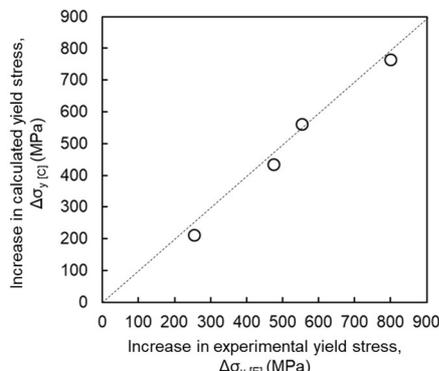


図5. 結晶粒微細化強化と固溶強化による耐力増加量に関する計算結果 $\Delta\sigma_{y[C]}$ と引張試験結果 $\Delta\sigma_{y[E]}$ の相

表2 各試料の元素分析結果, 組織因子, 引張特性と各強化量に関する計算結果のまとめ

SLM Ti-N specimens	Chemical compositions (at.%)				Mean grain size (μm)	Schmid factor, Sf	$\gamma\text{S}, \sigma_y$ (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)	Increase in $\sigma_{y[E]}$ (MPa)	Increase in calculated YS (MPa)			
	O	N	H	Ti							$\Delta\sigma_{y[GR]}$	$\Delta\sigma_{y[O-SS]}$	$\Delta\sigma_{y[N-SS]}$	$\Delta\sigma_{y[C]}$
Pure Ti	0.47	0.03	0.09	Bal.	30.22	0.346	350.1 \pm 6.9	398.4 \pm 7.3	18.0 \pm 0.8	—	—	—	—	
Ti-0.1 wt.% N	0.43	0.29	0.09	Bal.	6.06	0.365	602.6 \pm 43.5	709.3 \pm 47.9	26.7 \pm 1.2	253	127.7	-50.5	135.8	213.0
Ti-0.2 wt.% N	0.51	0.73	0.002	Bal.	4.51	0.376	825.8 \pm 2.1	883.2 \pm 5.2	25.0 \pm 1.5	475	164.5	-16.2	287.1	435.4
Ti-0.3 wt.% N	0.51	1.06	0	Bal.	3.93	0.379	904.0 \pm 28.3	976.0 \pm 28.5	21.7 \pm 0.8	554	183.6	-10.4	387.8	560.9
Ti-0.5 wt.% N	0.53	1.76	0	Bal.	2.97	0.377	1148.0 \pm 3.8	1217.7 \pm 7.4	5.2 \pm 1.7	798	226.7	-9.0	548.4	766.1

⑤ 固溶窒素成分による結晶組織の配向性緩和と Ti-N 積層造形体の力学異方性の改善

積層造形プロセスに起因するエピタキシャル成長により造形方向に平行に形成される柱状 α -Ti は強い結晶配向性を有する結果, 試料全体において結晶組織の異方性が生じ, 造形材の力学特性の異方性を誘発する要因となっている。既往研究では, 造形する基板に超音波振動を付与してエピタキシャル成長する結晶先端部でキャビテーションによる気泡破裂時の応力を利用し, 結晶粒の微細化と配向性緩和(C.J. Todaro, Nature Comm, 2020), 分散する微粒子を核生成サイトとして活用した結晶粒の微細化と配向性の無秩序化(D. Zhang, MMTA, 2020)などの成果が報告されている。本研究では, α 相安定化元素である窒素や酸素の含有量が増加する際, β -Ti 相からの相変態過程で形成される $\alpha + \beta$ 2 相域が増大することを利用し, 急冷過程で析出する多量の微細 α 初相が変態後の 2 次 α 相の一方向成長を阻止すると共に, 急速冷却によりその結晶成長も抑制して無秩序な結晶配向性を有する α (α') 微細粒から成る微細結晶組織形成に成功した。その結果, 引張特性の異方性は大幅に解消し, 造形材の信頼性向上に有効な合金設計指針を確立した(図6は純TiとTi-0.3%Nからなる積層造形材のEBSDによる結晶異方性解析結果(逆極点図とSchmid因子の造形方向依存性)および引張試験結果の比較を示す)

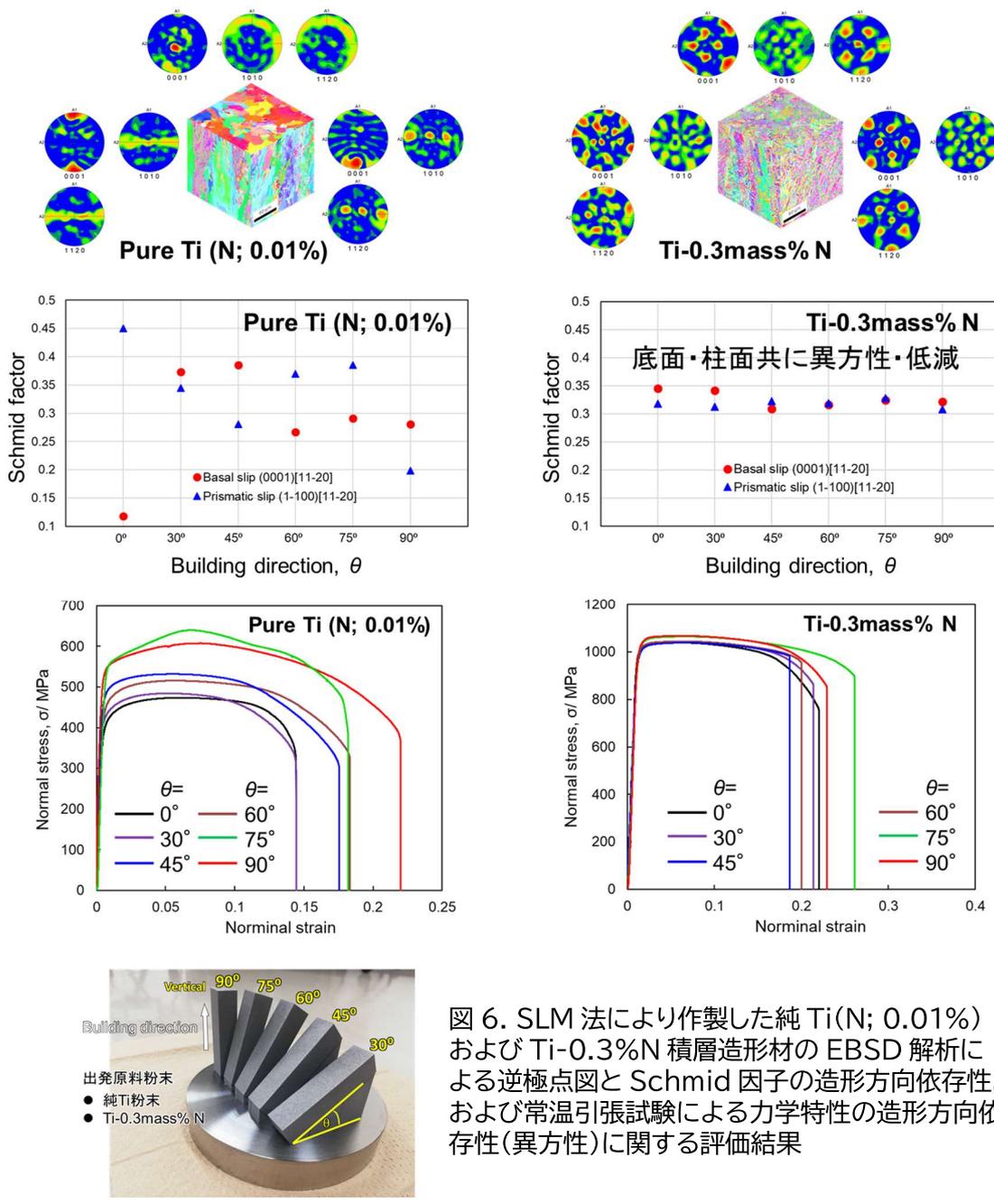


図 6. SLM 法により作製した純 Ti(N; 0.01%) および Ti-0.3%N 積層造形材の EBSD 解析による逆極点図と Schmid 因子の造形方向依存性, および常温引張試験による力学特性の造形方向依存性(異方性)に関する評価結果

⑥針状 α' 粒コロニー形成による高濃度窒素固溶 Ti 造形体における巨視的変形機構解明

高濃度窒素固溶 Ti 材における塑性変形挙動を解析すべく, Ti-0.5 wt.% N 積層造形材について, 常温での引張試験後の破断部近傍での歪み導入状態を EBSD 解析による KAM 分布を用いて評価した. その結果を図 7 に示す. IQ 像において濃淡が少ない白色系の粒は, 高濃度窒素が固溶する針状初析 α 粒(α_p)であり, その周辺を窒素濃度が低い 2 次 α 粒が生成しており, コロニーを形成している. KAM 分布と対比すると, α_p 粒周辺の 2 次 α 粒(旧 β 粒)に多くの歪みが導入しており, また素地全域に渡ってネットワーク状

に存在する. この結果から窒素固溶量が少ない 2 次 α 粒が塑性変形を担うことで試料全体としての伸び値が増大したと考える. よって, 高濃度窒素固溶チタン積層造形体においても窒素成分の再配分により延性改善が可能であることを実証した.

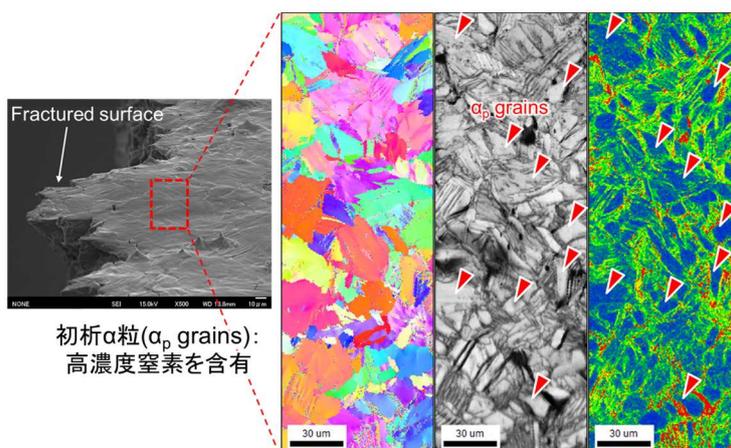


図 7. 急冷熱処理を施した Ti-0.5%積層造形体から採取した引張試験片の破断部近傍での EBSD 解析による歪み分布(KAM 値計測)測定結果

○会計報告【研究助成金の使途】

使途内容	金額
チタン粉末 8キロ	114,400
窒素ガス47L 3本	12,540
積層造形用プリントベース(基材) 1個	41,800
微小引張試験片加工 10本	220,000
積層造形装置フィルター 2個	151,260
間接経費(総額10%)	60,000
合計	600,000

以上