

氏名	しんどう たくじ 進藤卓嗣
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成10年2月12日
学位授与の法的根拠	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和50年3月 北海道大学大学院工学研究科応用物理学専攻修士課程 修了
学位論文題目	低合金系高強度チタンの開発に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 谷野 満 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 花田 修治

論 文 内 容 要 旨

第1章 序 論

実用チタン材料は、工業用純チタン(純チタン)、およびTi-6Al-4V合金に代表されるチタン合金に分類される。純チタンは、その優れた耐食性に基づいて主として耐食用構造材料として、チタン合金は高比強度(強度/密度)を示すために主として航空機用途に使用される。純チタンの常温における引張り強度はおよそ300~700MPaであり、全伸びは約20~40%と良好な延性を示す。従って、純チタンは熱間加工はもちろん冷間加工をとまなう工業規模における製造性に優れている。一方、チタン合金の引張り強度は1000MPaに達し非常に高強度であるが、全伸びは約10%程度しかなく一般に延性は不良である。そのため、チタン合金は純チタンに比べると冷間加工が難しい。また熱間における加工熱処理に関しても組織制御のための複雑で厳密な条件管理が必要とされる。このような理由からチタン合金は高価であり、一般工業用途において大量に利用されるまでには至っていない。

そこで本研究では、チタン材料として優れた特性をもつ純チタンをベースに、引張り強度が800MPa級で全伸びが20%以上という優れた強度特性を有し、かつ純チタンと同様な製造性を有する「低合金系高強度チタン」の開発を行うことをその目的とした。この観点から、純チタンを中心に二元系チタン合金および多元系実用チタン合金の機械的性質に関する従来の研究結果を概括し、上記の目的を達成しうる合金成分系を検討した。その結果、侵入型元素のO、Nと、Feなどの β 共析型置換型元素を構成元素とする複合成分系合金が、高強度化と組織制御性の観点から最も適切であると予想した。本研究では、これらの元素を含有する低合金系チタンの77K近傍の低温域から、1073K近傍の高温域における機械的特性、強化挙動・機構、組織形成などに関する種々の冶金学的解明を行い、それに基づいて上記の材料特性を実現する新合金を設計・開発した。しかる後に、開発した合金の材料性能を明確化し、さらに工業規模の製造メタラジー技術の確立を行い、工業製品などへの実用化をはかった。

第2章 工業用純チタンの機械的性質に及ぼす酸素の影響とその強化機構

α -Tiの高強度化をはかるうえで、最も基本となる侵入型元素のOの影響とその強化機構に関する基礎的検討を行った。Oは α -Tiの八面体格子間位置に侵入型に固溶し正方的歪みをもたらすため転位と強い相互作用をする。低温域($T < 573\text{K}$)において、0.2%耐力などの流動応力は、主として熱活性化され

た転位による障害物O原子の乗り越え運動が律速する転位運動機構に支配される。また中温(573~773 K)および高温域(773K<T)においては非熱的応力成分が流動応力の大部分を占め、Oは固溶体強化に対しては大きな影響を及ぼさない。Friedel-Fleischerらが提唱した固溶体強化機構モデルは、このような低温域における熱的応力成分が溶質O原子の原子分率Ciの1/2乗に比例することを予想した。本研究においても、歪み速度が $5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件下で、 α -Tiの常温における0.2%耐力 $\sigma_{0.2\%}$ と引張り強度 σ_B に関して、以下の実験近似式(1)、(2)を得た。

$$\sigma_{0.2\%}(\text{MPa})=45.9+4849.6(\text{Ci})^{1/2} \quad (1)$$

$$\sigma_B(\text{MPa})=118.9+5215.7(\text{Ci})^{1/2} \quad (2)$$

また歪み速度が $2.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の条件下で、0.2%耐力と、Ciと温度T(K)に関する以下の一般化した実験近似式(3)を得た。 $\sigma_{0.2\%}(\text{MPa}) = 0.29 \mu_0(\text{Ci})^{1/2} - \{681.3(\text{Ci})^{1/2} - 9.6\}T^{1/2} + 0.05 \mu_0(\text{Ci})^{1/2}$ (3) (T<573K) ここで μ_0 は0 Kにおける剛性率(=44600MPa)である。以上の結果から、Oは常温を含む低温域における優れた強化元素であることが明らかになった。

第3章 工業用純チタンの機械的性質と組織形成に及ぼす微量の鉄の影響

α -Tiに β 共析型の置換型合金元素であるFeを0.01~0.36at%の範囲で微量添加したTi-Fe(-O)系合金を作製し、Feによる低温域(77~573K)、中温域(573~773K)および高温域(773~1073K)における強化機構を調べた。Feを α -Tiの最大固溶限(0.056at%)以上含有する合金の金属組織は、 α -Ti相と、Feを約4~8at%固溶する残留 β 相が共存する $\alpha + \beta$ 二相組織を示す。Fe添加量が α -Ti中のFeの最大固溶限より微量の0.01at%程度である場合には、低温~高温域の広い温度範囲にわたってTi-O系合金と同様の固溶体強化挙動を示す。しかしFe添加量が最大固溶限の近傍かそれ以上になると、(a)中温域における降伏強度-温度曲線上にプラトー部が形成する、(b)約573Kにおいて、Fe系準安定析出物の析出が進行し、加工硬化を促進する、(c)約673~773Kにおいて、Fe系準安定析出物の α 相中への再固溶がおり、加工硬化、応力-歪み曲線上のセレーション発生、大きな延性低下などの動的歪み時効現象が現れる、(d)約873K以上では β 相を形成し延性が大きく向上する、などFeに基づく特異な挙動が発現する。また、Feは中温域における非熱的応力成分の増加に寄与する。以上のように、Feは微量であっても β 相を形成して組織を安定化し、主として中温域における有効な強化元素となることが明らかになった。

第4章 低合金系高強度チタンの合金設計のための基礎的検討

Ti-O系、Ti-N系およびTi-Fe系二元合金における溶質元素濃度と流動応力の増加分から、添加元素の総量を一義的に表す指標となる酸素等価量 $O_{eq}=2.77[\text{N}]+[\text{O}]+0.1[\text{Fe}]$ (mass%)を定義した。Ti-O系合金に、固溶体強化作用が強いN、および β 共析型置換型元素のFeを添加したTi-O-N-Fe系合金の機械的性質を調べ、 O_{eq} 値との間に比例関係があることを示した。常温強度が800MPa以上で、全伸びが20%以上となるO,N,Fe元素の適性な組成範囲は、 $0.50 \leq O_{eq} \leq 0.60$ である。さらに高強度化のために $0.05 \leq \text{N} \leq 0.15$ 、延性低下の抑制のために $0.3 \leq \text{O} + \text{N} \leq 0.4$ とし、また組織制御と中温域の強度向上のためにFeを0.5mass%添加した。以上の合金設計に基づいて重量が約2tのTi-0.2mass%O-0.1mass%N-0.5mass%Fe合金を試作し、既存のTi-6Al-4V合金および α 型Ti-6Al合金、 β 共析型Ti-Cu合金、Ti-O合金などとの低温域から高温域における強度特性の対比を行った。置換型元素のAl、Cu、Feは低温~高温域における非熱的応力成分の増加に作用し、各々の元素の強化作用はほぼ同等である。しかし、Alは高温強度を過剰に増大し熱間における製造性が低下する、CuはTi₂Cuなどの化合物析出を生ずることから望ましくない。従って強度特性、組織制御性の観点から本合金の置換型添加元素としてFeが最も優れている。

また合金設計を行ったTi-O-N-Fe系合金の、衝撃値、破壊靱性、疲労、クリープ特性、物性値を調査し、本合金の材料基本性能が満足すべきものであることを示した。また、本合金の耐食特性を調査し、耐すきま腐食特性に優れることを明らかにした。

第5章 製造条件に関する冶金学的検討

合金設計を行ったTi-O-N-Fe系は、熱間変形抵抗がTi-6Al-4V合金よりも低く、熱間加工性が純チタンと同等に優れている。また適性加工温度範囲がTi-6Al-4Vに比べて広く、温度範囲の限定されたいわゆるProcessing Windowは存在しない。さらにTi-O-N-Fe系合金は熱間鍛造性にも優れている。Ti-O-N-Fe系合金の棒鍛造・圧延材の機械的特性値を評価し、同合金は純チタンと同じく β 域1次(粗)熱間加工、 α 域2次(仕上げ)熱間加工、 α 域焼鈍を基本プロセスとすることが望ましいことを示した。また大型熱間圧延設備を用いて、この基本プロセスに従うTi-O-N-Fe系合金の厚板圧延を行い、良好な機械的特性を得た。さらに高速熱間圧延に相当する高歪み速度域($2\sim 150\text{s}^{-1}$)においては微量のFeが変形抵抗を増大することを明らかにした。あるいは、工業用純チタンの熱間圧延集合組織形成に及ぼす $\beta\rightarrow\alpha$ 変態の影響と機械的性質の板面内異方性の発現の機構を論じ、板面内異方性を低減するためには、 α 域加熱- α 域クロス圧延が望ましいことを示した。これに基づいてTi-O-N-Fe系合金厚板圧延材の集合組織を評価した。最後に、Ti-O-N-Fe系合金の熱間線材圧延条件と冷間伸線特性について調べ、熱間線材圧延におけるピレット加熱温度を $\alpha+\beta$ 域の高温域にすると、限界加工率が90%以上、伸線材引張り強度が約1470MPaとなる極めて優れた冷間伸線特性が得られることを示した。

第6章 800MPa級低合金系高強度チタン(TIX-80)の特性と応用

Ti-O-N-Fe系を基本成分とする、800MPa級低合金系高強度チタン(TIX-80)を開発した。この新合金の各種の板、棒、線形状の製品を工業規模で生産し、実用に供した。またTIX-80合金の切削性能、海水環境中の強度特性などについても評価し、良好な結果を得た。これらの工業規模で製造した素形材から、土木建築用高力ボルト、アンカーボルト、眼鏡フレーム、腕時計枠、深海調査船用ビークル構造枠溶接材、耐圧ポンプ、工具、歯科材料などを製造し、いずれも良好な結果を得た。TIX-80合金は、強度-延性バランス、疲労特性などの応用特性、製造性、耐食性に優れ、過酷な腐食環境下で使用される高強度部材として、従来の純チタンを越えTi-6Al-4V合金に迫る特性を有する汎用型の高機能素形材料として極めて有望である。

第7章 総括

本論文[低合金系高強度チタンの開発に関する研究]の研究の知見を総括した。本研究によって、侵入型元素のO、Nの積極的活用と、安価な置換型元素のFeを組織制御元素として複合的に添加することにより、従来の純チタンを越える高強度チタンを創製する材料設計思想を確立した。

審査結果の要旨

Ti-6Al-4V合金などの実用チタン合金は、常温における引張り強度が約1000MPaとなって高強度であるが全伸びは10%程度で延性に乏しく、熱間・冷間における製造性が劣る。これに対して本論文は、800MPa級の引張り強度、20%以上の全伸びを示す製造性の優れた低合金系高強度チタンの開発を目的として、 α -Tiの機械的性質あるいは組織形成に及ぼす侵入型元素のO、Nおよび置換型元素Feの影響とその作用機構を解明し、それらに基づいて、過酷な腐食環境における構造材料として使用可能なTi-O-N-Fe成分系の汎用型高機能チタン材料を開発・実用化した経緯をまとめたものであり、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、 α -Tiに侵入型元素のO、Nを積極的に添加して固溶体強化をはかり、さらに置換型元素のFeを主として組織制御元素として微量添加することにより、低合金系高強度チタンが創製可能であるとの材料開発の基本概念について述べている。

第2章では、低温域 ($T < 573\text{K}$) において、流動応力は主として熱活性化された転位による障害物O原子の乗り越え運動が律速し、このような熱的応力成分はO原子分率の1/2乗に比例して増大することなど、Oは低温域における優れた強化元素であることを明らかにしている。

第3章では、 β 共析型置換型元素のFeは、添加量が微量 ($0.056\text{at}\% < \text{Fe}$) であっても $\alpha + \beta$ 二相組織を形成して組織を安定化する、中温域 ($573\text{K} \sim 773\text{K}$) におけるFe系準安定析出物形成、動的歪時効現の発現、および非熱的応力成分の増加などに寄与することを明らかにしている。

第4章では、酸素等価量 $O_{eq} (= 2.77[\text{N}] + [\text{O}] + 0.1[\text{Fe}])$ と引張り強度、全伸びとの関係を明らかにして、Ti-O-N-Fe系を基本成分とする低合金系高強度チタンの合金設計を行っている。さらに本開発合金の破断靱性、疲労強度、耐食性などの材料性能が優れることを明らかにしている。

第5章では、Ti-O-N-Fe系合金の熱間変形抵抗特性、熱間鍛造性、基本製造プロセス条件、厚板圧延材の機械的特性、熱間圧延集合組織形成挙動などについて詳しく述べている。

第6章では、Ti-O-N-Fe系新合金を新たにTIX-80合金と呼称して、土木建築用の高耐食高力ボルト、腕時計枠、深海調査船用ビークル構造枠溶接材、眼鏡フレームなどに実用化した例について述べている。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、侵入型元素のO、Nの積極的活用と β 共析型置換型元素のFeを組織制御元素として複合的に添加することにより、常温における引張り強度が従来の純チタンを越え、延性に優れた、製造性が良好な低合金系高強度チタンを創製する基本原理を明らかにしたものであり、金属材料学の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。