研究論文

レーザ積層造形法により作製した酸素固溶チタン材における結晶組織と強化機構

市川 絵理¹, 設楽 一希², 梅田 純子², Shufeng LI³, Biao CHEN⁴, 近藤 勝義^{2*}

¹大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.

²大阪大学接合科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂が丘 11-1.

³西安交通大学材料科学工学部, 西安市, 中国, 710048.

⁴西北工業大学凝固技術国家重点実験室, 西安市, 中国, 710072.

Microstructures and Strengthening Mechanism of Oxygen Soluted Titanium by Selective Laser Melting

Eri ICHIKAWA¹, Kazuki SHITARA², Junko UMEDA², Shufeng LI³, Biao CHEN⁴ and Katsuyoshi KONDOH^{2*}

¹Dept. Mechanical Engineering, Graduate school of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871, Japan.

²Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

³School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China.

⁴State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China.

Received August 24, 2020; Revised November 30, 2020; Accepted December 1, 2020

ABSTRACT

The mechanical properties of selective laser melting (SLM) titanium (Ti) materials can be enhanced by solid solution with oxygen (O) element. However, the microstructure changes and their relationship with mechanical properties of SLM Ti materials have not been clearly revealed in the view point of the dissolved oxygen amount. In this study, we investigated the effect of oxygen element on the microstructures and mechanical properties of SLM α -Ti materials. Furthermore, the strengthening mechanism of SLM Ti materials was also investigated quantitatively. The SLM Ti material without additional oxygen consisted of coarse grains, whereas the SLM materials with 0.35 ~ 0.89 mass% O consisted of acicular α -Ti grains. As the oxygen amount increased, tensile strength was increased while maintaining a high elongation at break. The tensile strength of the 0.89 mass% O material increased by 764 MPa compared to the material without additional oxygen. The strengthening mechanism of SLM Ti-O alloys was quantitatively clarified to be oxygen solid solution and grain refinement strengthening.

KEY WORDS

additive manufacturing (AM), selective laser melting (SLM), titanium alloy, oxygen, strengthening mechanism

1 緒 言

チタン (Ti) は他の金属材料と比較して高耐腐食性、高比強度および優れた生体親和性など数多くの優れた特徴を有しており^{1,2)}, 航空機用部材や医療機器など広い産業分野で利用されている^{3,4)}. これらの高強度が必要とされる用途では、合金化による高強度化が図られており、バナジウム (V) やジルコニウム (Zr), モリブデン (Mo), ニオブ (Nb) などのレアメタルを強化元素として含むことが一般的である⁵⁾. しかしながら、レアメタルはその希少性から高価であり、添加元素としてレアメタルを一切使用しない新たな Ti 合金の材

料・プロセス設計の確立が求められている. これまで、レアメタルに代わり資源的に豊富で安価なユビキタス元素を積極的に利用する試みが多くなされてきた⁶⁻⁸⁾. 一般に、酸素や窒素の添加により Ti は脆化することが知られており、工業用純 Ti において酸素含有量は 0.15/0.18 mass% (JIS Class 1/ASTM Grade 1) と、その含有量は厳しく制限されている. とりわけ、工業的に多く使用されている casting Ti 材において、高濃度の酸素を含むと、液相から固相への凝固過程で酸素濃度の異なる液相と固相の二相領域が生じる^{9,10)}. このような酸素の偏析による Ti 材の脆化は、高延性材料の実現において解消すべき重要な課題の一つといえる. 一方、酸素や窒素のように Ti 結晶に侵入型固溶する元素を用いた固溶強化型 Ti 合金で

* Corresponding author, E-mail: kondoh@jwri.osaka-u.ac.jp

は、高強度と高延性の両立を実現した例が多く報告されており¹¹⁻¹⁵⁾その引張強度は酸素固溶量の増加に伴って増大する。また、後熱処理や固相焼結などの手法により、酸素が均一に固溶したTi材では、高い破断伸び値が報告されている^{12,14)}。

上述した casting 法や固相焼結法では金型を用いて3次元形状部材の製造は可能であるが、例えば、中空形状部品などの複雑な形状の作製は困難である。そこで近年、そのような3次元複雑形状部品を作製可能な金属AM (Additive Manufacturing: 付加製造) 法が注目されている。その中の一つのレーザを熱源とする選択的レーザ融解 (SLM; Selective Laser Melting) 法は、薄く敷き詰めた金属粉末にレーザを照射して粉末の溶融・凝固により部材を作製する加工方法である。コンピュータ支援設計 (CAD; Computer Aided Design) データ通りに造形することができ、従来の機械加工および放電加工のような除去加工や、鍛造加工法、 casting 法、焼結法などの金型を用いる成型プロセスでは製造が困難な複雑形状を作製できる特長を有する^{16,17)}。先述したように、SLM法は原料Ti粉末の溶融・凝固現象を伴う液相プロセスであるが、同じく液相を経る casting 法においては、酸素濃化により固溶強化効果の低減や延性の低下を伴う。そのため、SLM材においても同様に、酸素の濃化・偏析現象が危惧される。その反面、SLM法では casting 法、焼結法や一般的な熱処理と異なり、試料が $10^3 \sim 10^8$ K/s の速度で急激に冷却・凝固¹⁸⁾するという特徴を有する。この急冷凝固現象に起因して酸素濃化が抑制され、酸素原子の均一固溶が期待できる。これまでに酸素添加により固溶強化したTi合金がSLM法においても報告されているが^{19,20)}、結晶組織の変化と酸素含有量の関係、さらにその力学特性との相関については未だ明らかとなっていない。

そこで、本研究では酸素原子の均一固溶により高強度と高延性を両立したSLM Ti材の創製と、その結晶組織解析および力学特性評価を通じて強化機構の解明を目指す。酸素固溶SLM Ti材の作製における酸素供給源として、添加酸素量の精密な制御が容易なTiO₂粒子を用いた²¹⁻²³⁾。これらのTiO₂粒子の還元反応を解析し、酸素原子の均一固溶現象を検証する。続いて、酸素固溶SLM Ti材の結晶組織の解析、および作製したSLM Ti材の引張試験を通じて、酸素添加量が引張特性に与える影響を調査し、本材料の強化機構を解明する。

2 実験方法

出発原料として、Fig. 1に示すように、メジアン径26.23 μm の純Ti粉末 (純度99.7%, TILOP-45, (株)大阪チタニウムテクノロジー製) とメジアン径4.66 μm のTiO₂粉末 (純度99.5%, (株)キシダ化学社製) を準備した。ここで、粒度分布測定にはレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置 (LA-950, (株)堀場製作所製) を用いた。まず、混合粉末全体におけるTiO₂粒子の割合が0, 0.03, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mass% となるように両粉末原料を配合した後、ロッキングミル (RM-05, (株)セイワ技研製) を用いて振動数60 Hz, 混合時間3.6 ks として混合処理を行った。その際、局所的に凝集したTiO₂粉末の粉砕を目的に、 $\Phi 5$ mmのジルコニア (ZrO₂) 製メディ

Fig. 1 Particle size distributions of (a) pure Ti powder and (b) TiO₂ particle.

アボール (YTZ ball, (株)ニッカトー製) を投入粉末に対して重量比0.1 (粉末:メディア = 10:1) の割合で加え、TiO₂粒子が均一に分散する混合粉末を作製した。

上記の混合粉末から、SLM法を用いて積層造形体を作製した。造形には、トルンプ (株) 製のTruPrint 1000 (搭載レーザ: イッテルビウム (Yb) ファイバーレーザ, ビーム直径: 0.03 mm) を用いた。造形中はチャンバー内にアルゴン (Ar) ガスを流入し、雰囲気中の酸素濃度を0.01 mass% 以下に維持するように制御した。レーザの走査方式はレイヤーごとに走査方向を90°回転させるX-Yスキャンを採用した。また、SLM過程で残留応力の影響により生じる試料の反りおよび亀裂²⁴⁾を防ぐ目的で、まず、Ti基盤の上に高さ1.5 mmの格子状サポートを作製し、その上にTi試料を造形した。作製条件は、レーザ出力160 W, 走査速度535 mm/s, ハッチ幅0.11 mm, 積層厚さ0.02 mmとした。

次に、造形体中の酸素含有量 (EMGA830, (株)堀場製作所製) を測定した。積層造形体の密度はアルキメデスの原理により測定し、純Tiの密度 (4.51 g/mm³) に対する相対密度を算出した。組織構造・結晶方位解析にはX線回折装置 (X-ray diffraction, XRD, XRD-6100, (株)島津製作所製)、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-7100F, 日本電子 (株) 製) とそれに併設する電子線後方散乱回折装置 (Electron Backscatter Diffraction, EBSD/Orientation Imaging Microscopy, OIM, DigiView IV Detector, (株)TSLソリューションズ製) システムを用い、電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer, EPMA, JXA-8530F, 日本電子 (株) 製) による元素分析を行った。なお、EBSD観察用試料はTi用電解研磨液 (95 vol.% 酢酸 + 5 vol.% 過塩素酸) を用いて電解研磨法 (直流電源電圧20 V, 通電時間120 s) により作製した。結晶方位解析において、アプリケーションにはパターンデータ収集用ソフトウェア TSL OIM Data Collection 5.31 ((株)TSLソリューションズ製) およびパターンデータ解析用ソフトウェア TSL OIM Analysis 5.31 (同社製) を用いた。また、積層造形体か

ら機械加工により板状引張試験片（平行部幅 2 mm，平行部厚み 1 mm，平行部長さ 10 mm）を 3 本採取し，オートグラフ（AUTOGRAPH AG-X 50 kN，（株）島津製作所製）を用いて常温にて歪速度 5.0×10^{-4} /s のもとで引張試験を行い，各 SLM 材の引張強さと破断伸び値を評価した。

3 実験結果および考察

Ti は活性で酸化し易く，SLM 過程での酸化反応が危惧されることから，原料粉末および SLM 材の酸素含有量を測定した。その分析結果を Fig. 2 に示す。混合粉末および SLM 材の酸素含有量は，例えば Ti-2.0 mass%TiO₂ ではそれぞれ 0.82 mass%O，0.89 mass%O であり，増分は 0.07 mass%O であった。これは SLM 過程で Ti が SLM チャンバー内の僅かな酸素を取り込んだことによるものと考えられるが，その増分は Ti に添加した TiO₂ 量よりも少なく，力学特性に大きな影響は与えないと考える。

また，積層造形材の力学特性に影響を及ぼす密度について調査するため，各試料の密度を測定した結果を Table 1 に示す。純 Ti 粉末（TiO₂ 粒子無添加）および Ti-0.5 mass%TiO₂ 混合粉末を用いて作製した SLM 材は最大相対密度 99.3% を有し，最小でも Ti-2.0 mass%TiO₂ 混合粉末の場合における相対密度は 98.2% となり，十分な緻密化が確認された。なお，純 Ti 粉末表面に TiO₂ 粒子が付着することで積層過程における粉末充填状態に変化が生じ，TiO₂ 粒子を多く添加した SLM 材では空孔が増加したと考えられる。

Fig. 2 Oxygen measurements of pre-mixed powders and SLM materials.

Table 1 Relative densities of SLM (Ti-*c* mass%TiO₂ (*c* = 0, 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0)) materials.

SLM material	Relative density / %
Pure Ti	99.3
Ti-0.5 mass%TiO ₂	99.3
Ti-1.0 mass%TiO ₂	99.2
Ti-1.5 mass%TiO ₂	98.7
Ti-2.0 mass%TiO ₂	98.2

次に，各作製工程における TiO₂ 添加粒子の挙動を確認するため，原料粉末の純 Ti 粉末，TiO₂ 粒子，組成 Ti-2.0 mass%TiO₂ で配合した混合粉末，およびそれを用いて作製した SLM 材の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。(a) TiO₂ 粒子および (c) 混合粉末で検出された 27.4° 付近のルチル型構造 TiO₂ の回折ピークは (d) SLM 材では検出されず，SLM 過程において TiO₂ が還元したことを確認した。続いて，TiO₂ 粒子の添加量が異なる SLM Ti 材の XRD パターンを Fig. 4 に示す。いずれの試料においても α -Ti のピークのみを検出し，本 SLM 材は α -Ti 単相であり β -Ti や他の化合物が生成していないことを確認した。また， α -Ti {0002} 底面に対応する 38.4° 付近のピークは TiO₂ 粒子添加量の増加に伴い低角度側にシフトし，35.1° 付近の {10 $\bar{1}$ 0} 柱面ピーク位置は変化しなかった。これらの結果より，TiO₂ の添加に伴い α -Ti 結晶は *c* 軸方向にのみ格子が伸長したと考えられる。そこで，酸素原子が Ti 結晶中に固溶したことを検証すべく，XRD 解析結果を用いて α -Ti 結晶の格子定数の酸素添加量依存性を調査した。両者の関係を Fig. 5 に示す。*a* 軸長はほぼ一定だが，*c* 軸長は酸素添加量の増加に伴いほぼ線形に増大した。酸素原子が α -Ti 結晶中に侵入型固溶すると *c* 軸方向に格子が伸長することが知られており²⁵⁾，本研究の結果と一致する。これらの結果より，添加した TiO₂ 粒子が SLM 過程で還元し，酸素元素が α -Ti 結晶中に固溶したと考える。

酸素固溶による SLM 材の結晶組織変化を明らかにするため，SLM 材に対して EBSD 解析を行い，結晶組織とその配向性について調査した。TiO₂ 粒子添加量の異なる SLM 材 Ti-*c* mass%TiO₂ (*c* = 0, 0.03, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) について，積層方向に観察した α -Ti の IPF (Inverse Pole Figure) マップ，IQ (Image Quality) マップおよび {0001} 面の極点図を Fig. 6 に示す。全ての組成において，IPF マップ中の破線で示すように，積層方向に同一の結晶方位群を有する集合組織を確認した。この集合組織は，液相からの冷却過程で初相として析出する β 相に対応し，これが Burgers の方位関係にしたがって α 相に相変態したのと考えられる。以後，この集合組織を旧 β 粒と称す。いずれの組成においても旧 β 粒は積層方向

Fig. 3 XRD profiles of (a) TiO₂ particle, (b) CP Ti powder, (c) mixed powder, and (d) SLM (Ti-2.0 mass%TiO₂) material.

Fig. 4 XRD profiles of SLM (Ti- c mass%TiO₂ (c = 0, 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0)) materials.

Fig. 5 Lattice constant dependence on oxygen content in SLM α -Ti matrix.

にエピタキシャル成長したことを確認した。次に、旧 β 粒内の結晶組織について調査した。(a) Ti-0 mass%TiO₂ および (b) 0.03 mass%TiO₂ の IPF マップおよび {0001} 面の極点図より、積層方向と平行に {0001} 面が向いた約 100 μ m の結晶粒径を有する柱状 α 結晶粒の形成を確認した。一方、TiO₂ 粒子の添

加量を増やした (c)~(f) では、エピタキシャル成長を伴った旧 β 粒内に 3.6 ~ 4.9 μ m の結晶粒径を有する微細な針状結晶粒が形成した。ここで結晶粒径とは、針状結晶粒の面積を用いて等軸結晶粒に変換した際の直径に近似した値である。このような TiO₂ 粒子添加による結晶粒の著しい微細化挙動は、 β 相からの冷却過程で $\alpha + \beta$ 二相共存領域を経由する際に生じるものと考えられる。酸素を多く含む Ti では、 β 単相域からの冷却過程で $\alpha + \beta$ 二相領域を経て初晶 α 粒あるいは α' 粒 (マルテンサイト相) が生成する。さらに降温が進むと、残存した β 相の相変態によって 2 次 α/α' 粒が析出するが、これらが先に析出した初晶 α/α' 粒と接し、その粒成長が妨げられる結果、酸素含有量が増加することで結晶粒径が大幅に減少する。一方、TiO₂ 粒子無添加材では、酸素固溶量が 0.15 mass% と非常に少なく、 $\alpha + \beta$ 二相領域となる温度範囲が極めて小さいため、初晶 α/α' 粒はほとんど存在しないと考えられる。 β 単相領域から急冷した Ti-0.94 mass%O の固相焼結材においても微細化した針状 α' 粒が確認されており²⁶⁾、さらに、酸素と同様に Ti 結晶中に侵入型固溶する窒素を工業用純 Ti に添加した SLM 材においても、窒素量の増加に伴う結晶粒の著しい微細化挙動が報告されている²⁷⁾。また、0.5 mass%TiO₂ では {0001} 極点図から中心部、右斜め上から 90° 毎に 4 点の強いピークが確認できる。これらのピークは、視野内の旧 β 粒が互いに 90° の角度を保ちつつエピタキシャル成長したことに対応する。1.0 mass% 以上の TiO₂ 粒子添加材でも同様に、90° に近い間隔のピークが確認でき、それぞれの旧 β 粒は一定の方位関係を有してエピタキシャル成長したことが示唆される。また、{0001} 面の極点図中の最大集積強度 ($I_{\max}$ 値) は、Ti-0 mass%TiO₂ では約 45 であるのに対して、0.03 mass%TiO₂ ではその約 4/5 程度、0.5 mass%TiO₂ ではその約 1/3 程度、さらに 1.0 ~ 2.0 mass%TiO₂ では 1/4 ~ 1/9 程度に減少し、酸素含有量の増加とともに結晶配向性は低下した。これらの結果より、SLM 材は旧 β 粒のエピタキシャル成長に起因する配向性を有し、また、酸素元素の添加により微細な針状 α/α' 結晶粒を形成することを示した。

先に述べたように、TiO₂ 粒子無添加材および 0.03 mass%TiO₂ では Fig. 6 (a, b) に示すような粗大な柱状 α 結晶粒を有しており、純 Ti 積層造形体においてこのような結晶組織に関する報告例はない。Fig. 6 (a, b) から (c)~(f) で示した酸素の添加に伴う柱状結晶粒から針状結晶粒への変化過程を解明すべく、Ti- c mass%TiO₂ (c = 0, 0.03, 0.5) の SLM 材の積層方向に平行な方向からの IPF マップおよび IQ マップを Fig. 7 に示す。(a) TiO₂ 粒子添加量が 0 mass% では粗大な柱状結晶粒から構成されるが、(b) 0.03 mass%TiO₂ から (c) 0.5 mass%TiO₂ へと増加するに伴い、柱状結晶粒の中に微細な針状結晶粒が出現することを Fig. 7 より確認した。(a) 0 mass%TiO₂ から (c) 0.5 mass%TiO₂ にかけて針状結晶粒組織の面積率は (a):(b):(c) = 1:5:23 となり、酸素含有量の増加に伴い針状結晶粒組織の占める割合が徐々に増大した。これらの結果より、酸素含有量の増加に起因して、柱状結晶粒から針状結晶粒へと変化することを明らかにした。

Fig. 6 IPF maps and pole figures of SLM (Ti- c mass%TiO₂ (c = (a) 0, (b) 0.03, (c) 0.5, (d) 1.0, (e) 1.5, and (f) 2.0)) materials.

緒言で述べたように、高濃度の酸素が固溶するTi材において、酸素偏析により破断伸び値は急激に低下する反面、酸素が均一固溶すると高延性を示すことが報告されている^{14,28)}。したがって、本造形体における酸素の分布状態を詳細に調査する必要がある。最も酸素含有量が多いTi-2.0 mass%TiO₂ (0.89 mass%O) 混合粉末を用いたSLM材のEPMA結果をFig. 8 (a)に示す。Fig. 8 (a-3)の酸素分布から確認できるように、SLM材の酸素原子は均一に分散していることを観察した。比較として、既往研究²⁸⁾における0.96 mass%Oの高濃度酸素固溶Ti casting材のEPMA結果をFig. 8 (b)に示す。Fig. 8 (b-1, 3)より、 casting材は数100 μmの大きさの板状結晶粒から構成され、結晶粒内に酸素原子が濃化していることが報告されている。SLM材と casting材が同程度の酸素濃度であるにも関わらず結晶組織が大きく異なるのは、製造過程における凝固速度差に起因すると考える。 casting法では凝固速度が遅く、結晶粒が成長し酸素原子の偏析が生じる。一方、SLM法で

は超急凝固 ($10^3 \sim 10^8$ K/s¹⁸⁾) により酸素原子の濃化が抑えられ、Fig. 8 (a-3)に示すように酸素原子が均一に分散する。これらの結果よりSLM材では、 casting材のような数100 μmのスケールでの酸素の偏析・濃化領域は確認されず、酸素は素地全体に均一に固溶していると考えられる。

次に、SLM材の酸素固溶量の変化が引張特性に与える影響を調査するため、SLM Ti- c mass%TiO₂ (c = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) に対して常温で引張試験を行った。得られた応力—歪み線図をFig. 9 (a)に、0.2%YS値、UTS値、破断伸び値の酸素含有量依存性をFig. 9 (b)にそれぞれ示す。TiO₂粒子無添加材の0.2%YSは343 MPa、UTSは381 MPaであったが、TiO₂添加量の増大に伴い引張強度は増加し、2.0 mass%TiO₂ (0.89 mass%O) では、それぞれ1075 MPa、1145 MPaと著しい強化を示した。また、破断伸び値に関して、1.0 mass%TiO₂ (0.54 mass%O) までは約20%と高い値を示したが、2.0 mass%TiO₂ (0.89 mass%O) では5.6%まで低下した。既往研究¹⁴⁾によると、酸素含有量

Fig. 7 IPF maps of SLM (Ti- c mass%TiO₂ (c = (a) 0, (b) 0.03, and (c) 0.5)) materials.

Fig. 8 EPMA analysis results of (a) SLM Ti-2.0 mass%TiO₂ (Ti-0.89 mass% O) and (b) as-cast Ti-0.96 mass%O: (-1) COMPO image and distribution maps of (-2) Ti and (-3) O.

Fig. 9 (a) Stress-strain curves in tensile test and (b) tensile properties dependence on oxygen content of SLM Ti- c mass%TiO₂ (c = 0, 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0)) materials.

が0.7 mass% O以上の casting materialは塑性変形を示すことなく、脆弱破壊を生じることが報告されている。他方、酸素固溶Ti焼結押出材では、酸素含有量が0.93 mass%であっても固相焼結法により酸素が均一に分布したことで、弾性域で破断することなく7.5%の破断伸び値が報告されている¹²⁾。本研究で最も酸素含有量が多いTi-0.89 mass%O SLM材 (TiO₂添加量: 2.0 mass%)でも破断伸び値は5.6%であり、応力-歪み線図において塑性変形挙動を示した。これは、Fig. 8 (a-3)に示したような巨視的領域での固溶酸素原子の均一分布によるものと考えられる。

続いて、引張特性と組織学的知見を踏まえて、本SLM材における強化機構について考察する。金属の強化機構として、固溶強化、結晶粒微細化強化、析出強化、分散強化およびこれらの複合的強化が挙げられる²⁹⁾。本研究で使用するSLM Ti材はすべて α 単相合金であり、酸素も均一に分布していることから、酸素原子による固溶強化が作用すると考え、第二相や析出物および元素の不均一分布による影響は考慮しないこととする。加えて、酸素含有量の違いによって結晶組織が変化することから、結晶粒径の違いが強度に及ぼす影響についても考慮する必要がある。以上を踏まえて、

本節では固溶強化理論の一つである Labusch モデル³⁰⁾による酸素固溶強化量と Hall-Petch の経験則^{31,32)}に基づく結晶粒微細化強化量を算出し、引張試験結果と比較することで酸素固溶 SLM Ti 材の強化機構を定量的に考察する。まず、SEM-EBSD 解析結果より Ti- c mass%TiO₂ ($c = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) SLM 材の結晶粒径を測定した。その結果、平均結晶粒径はそれぞれ、97.4 μm , 4.9 μm , 4.5 μm , 4.3 μm , 3.6 μm であった。基準となる純 Ti 材 (TiO₂ 粒子無添加) と比べて TiO₂ 添加材の平均結晶粒径は大幅に減少した。この要因として、上述したように 0.5 mass% 以上の TiO₂ 粒子の添加による初晶 α' 粒の粗大化が抑制された結果と考える。そこで、Hall-Petch の経験則^{31,32)} に対して得られた結晶粒径の値を用いて結晶粒微細化による強化量 $\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}}$ を次式より算出した。

$$\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}} = K \left(\frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) \quad (1)$$

ここで、 d : 結晶粒径、 d_0 : 基準となる TiO₂ 粒子無添加材の結晶粒径、 K : 結晶粒界のすべりに対する抵抗を示す定数である。また、 K の値は純 Ti と同じ 15.7 MPa mm^{1/2} を採用した^{33,34)}。次に、本研究で作製した酸素固溶 SLM Ti 材において、Labusch の理論³⁰⁾ を用いて固溶原子と転位の相互作用から固溶強化量の導出を行う。上記の理論において、転位が侵入型固溶原子の半径内に存在していれば、転位が作る応力場は侵入型固溶原子の体積の範囲内で一定とみなせる。侵入型固溶原子が等方的な歪みを与えると仮定すると、侵入型固溶原子の刃状転位の間に働く相互作用力 F の最大値 F_m を用いて、0.2%YS の強化量 $\Delta\sigma_{\text{YS[SS]}}$ は以下の式で表記できる。

$$\Delta\sigma_{\text{YS[SS]}} = \frac{\tau}{S_F} = \frac{c^{2/3}}{S_F} \left(\frac{F_m^4 w}{4Gb^9} \right)^{1/3} \quad (2)$$

ここで、横弾性定数 G 、バーガースベクトルの大きさ b 、侵入型固溶原子の原子比率 c 、Schmid factor S_F 、刃状転位と侵入型固溶原子の相互作用を及ぼす範囲を示すパラメータ w である。変数部は溶質原子の固溶量 (濃度) に係る c を含む $c^{2/3}/S_F$ であり、定数部は $(F_m^4 w/4Gb^9)^{1/3}$ である。定数部の F_m を設定できれば、(2) 式を用いて酸素による固溶強化量を算出することが可能となる。ただし、前述の通り、酸素原子などの侵入固溶により hcp-Ti の結晶格子は c 軸方向には拡張されるが、 a 軸方向にはほとんど変化がない。そのため、固溶強化量の導出にあたり侵入型固溶原子が等方的な歪みを与えるという仮定は成り立たず、強化量の理論的導出は困難となる。しかしながら、既往研究¹²⁾ において個々の元素固溶 Ti 材の引張試験結果に基づいて導出した F_m 値を使用することにより、各元素の固溶強化量を Labusch の理論に基づいて算出できることを報告している。そこで、 F_m 値を実験的に導出することを考える。0.2%YS 増加量 $\Delta\sigma_{\text{YS}}$ から結晶粒微細化強化量 $\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}}$ を除いた酸素固溶強化量 $\Delta\sigma_{\text{YS[SS-O]}}$ と変数部 $c^{2/3}/S_F$ の相関を Fig. 10 に示す。作製した試料について、酸素量 0 mass% において酸素固溶強化量 $\Delta\sigma_{\text{YS[SS-O]}}$ が 0 となるように y 切片を決定した。また、 S_F 値は引張方向とすべり面法線

Fig. 10 Relationship between increment of yield stress by oxygen solid solution strengthening and material's factor in Labusch model.

Fig. 11 Strengthening factors contribution to yield stress of SLM (Ti- c mass%TiO₂ ($c = 0.5, 1.0, 1.5$, and 2.0)) materials referenced to pure Ti. $\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}}$ and $\Delta\sigma_{\text{YS[SS-O]}}$ show grain refinement and oxygen solid solution strengthening, respectively.

のなす角 θ 、引張方向とすべり方向のなす角 λ を用いて次式のように表される。

$$S_F = \cos\theta \cos\lambda \quad (3)$$

本実験では SEM-EBSD 解析により S_F 値を算出した。その結果、酸素固溶強化量は変数部 $c^{2/3}/S_F$ に比例して増加していた。その相関係数の 2 乗 (R^2 値) として 0.988 が得られたことを踏まえると、統計学的にも両者は強い相関を有しており、上記の理論式 (2) の傾向と一致することがわかった。直線近似式の勾配から算出した定数部 $(F_m^4 w/4Gb^9)^{1/3}$ の値は、 3.53×10^3 MPa となり、 F_m 値を算出したところ、 4.99×10^{-10} N が得られた。ここで、 G , b , w の値として $G = 45$ GPa, $b = 2.95 \times 10^{-10}$ m, $w = 5b$ を用いた。TiO₂ 粒子無添加材を基準とした結晶粒微細化強化量 $\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}}$ 、上記の F_m 値を用いて算出した酸素固溶強化量 $\Delta\sigma_{\text{YS[SS-O]}}$ および実際の引張特性を併記した結果を Fig. 11 に示す。算出した $\Delta\sigma_{\text{YS[GR]}}$ と $\Delta\sigma_{\text{YS[SS-O]}}$ の和は

引張試験での実験値と良い一致を示した。酸素固溶強化量 $\Delta\sigma_{YS[SS-O]}$ は TiO_2 粒子を添加するにつれて増大したが、結晶粒微細化強化量 $\Delta\sigma_{YS[GR]}$ は TiO_2 添加材の α -Ti 結晶粒径がほぼ等しく、ほぼ一定の値を示した。結晶粒微細化強化量に対して酸素固溶強化量が最大で約 2.6 倍であり、酸素固溶 SLM Ti 材 Ti-c mass% TiO_2 ($c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) では、酸素固溶強化が支配的であることを明らかにした。

4 結 論

本研究では、酸素原子の均一固溶により高強度・高延性を両立した SLM Ti 材の作製と、その強化機構の解明を行った。まず、その結晶組織および酸素元素の固溶状態を解析し、酸素原子が Ti 結晶格子内に固溶していることを示した。また、引張試験から得られた最大引張強さおよび 0.2% 耐力の増加の要因として、酸素固溶強化と結晶粒微細化強化を考え、固溶強化理論と経験則に基づいて定量的に解明した。本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) TiO_2 粒子無添加材では柱状結晶粒を、 TiO_2 粒子添加材では微細な針状結晶粒を観察し、いずれの試料においても旧 β 粒の形成に伴うエピタキシャル成長を確認した。また、EPMA 解析の結果より母相 Ti 中の酸素は素地全体に均一固溶していることを示した。酸素原子の固溶に伴い α -Ti 結晶格子は c 軸方向に伸長し、格子定数の変化量は酸素添加量と線形関係を確認した。したがって、添加した TiO_2 粒子が SLM 過程にて還元し、酸素元素が α -Ti 結晶中に固溶することを明らかにした。
- (2) TiO_2 粒子添加量の増加により、SLM Ti 材の 0.2% 耐力および最大引張強さは大幅に向上した。 TiO_2 粒子無添加材と比べて最大で 0.2%YS が 732 MPa、UTS が 764 MPa 増大した。破断伸び値は、 TiO_2 粒子無添加材が 19.8% であったのに対して、2.0 mass% TiO_2 では低下したものの 5.6% を維持しており、 TiO_2 の添加により高い強度・延性バランスを有する酸素固溶 SLM Ti 材の作製に成功した。
- (3) TiO_2 粒子無添加材を基準として、Labusch モデルに基づく固溶強化理論と Hall-Petch の経験則より酸素固溶強化量と結晶粒微細化強化量をそれぞれ算出した結果、0.2%YS 強化増量分に関する実験結果と定量的に良く一致し、これらが主たる強化機構であることを示した。また、酸素固溶 SLM Ti 材では酸素固溶強化が主な支配因子であることを明らかにした。

謝 辞

本研究の一部は、内閣府総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP)「統合型材料開発システムによるマテリアル革命」(管理法人: JST)、JST 未来社会創造事業・JPMJMI17E6、および公益財団法人天田財団 2018 年度助成 (AF-2018215) において得られた成果である。

文 献

- 1) Japan Society for Technology of Plasticity: Fundamentals of Titanium and Its Working, Corona Publishing Co., Ltd. (2008).
- 2) M. Niinomi: Basic Materials Science, Manufacturing and Newly Advanced Technologies of Titanium and Its Alloys, CMC Publishing Co., Ltd. (2009).
- 3) F. H. Froes, M. Qian: Titanium in Medical and Dental Applications, 1st ed., Elsevier (2018).
- 4) T. Moroishi: J. Soc. Mat. Sci. Japan, **49** (2000) 1133-1142.
- 5) M. Balazic, J. Kopac, M. J. Jackson, W. Ahmed: Int. J. nano Biomater., **1** (2007) 3-34.
- 6) M. Niinomi: Journal Japan Inst. Met., **75** (2011) 21-28.
- 7) M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Ishikawa, M. Ogawa: J. Japan Inst. Met., **72** (2008) 960-964.
- 8) M. Abdel-Hady Gepreel, M. Niinomi: J. Mech. Behav. Biomed. Mater., **20** (2013) 407-415.
- 9) S. Yamaguchi, K. Hiraga, M. Hirabayashi: J. Phys. Soc. Japan, **28** (1969) 1014-1023.
- 10) M. W. Chase, J. L. Curnutt, H. Prophet, A. N. Syverud, L. C. Walker: J. Phys. Chem. Ref. Data, **3** (1974) 311-480.
- 11) Y. Yamabe, J. Umeda, H. Imai, K. Kondoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **64** (2017) 275-280.
- 12) S. Kariya, M. Fukuo, J. Umeda, K. Kondoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **65** (2018) 407-413.
- 13) H. Conrad: Prog. Mater. Sci., **26** (1981) 123-403.
- 14) R. I. Jaffee: Prog. Met. Phys., **7** (1958) 65-163.
- 15) D. S. Kang, K. J. Lee, E. P. Kwon, T. Tsuchiyama, S. Takaki: Mater. Sci. Eng. A, **632** (2015) 120-126.
- 16) T. Nakamoto, N. Shirakawa, N. Shinomiya, H. Inui: J. J. Society for Laser Surgery and Medicine, **33** (2012) 166-174.
- 17) T. Okane: Mater. Japan, **56** (2017) 244-248.
- 18) H. Attar, M. Calin, L. C. Zhang, S. Scudino, J. Eckert: Mater. Sci. Eng. A, **593** (2014) 170-177.
- 19) B. Wysocki, P. Maj, A. Krawczyńska, K. Roźniatowski, J. Zdunek, K. J. Kurzydłowski, W. Świążkowski: J. Mater. Process. Technol., **241** (2017) 13-23.
- 20) D. W. Wang, Y. H. Zhou, J. Shen, Y. Liu, D. F. Li, Q. Zhou, G. Sha, P. Xu, T. Ebel, M. Yan: Mater. Sci. Eng. A, **762** (2019).
- 21) F. Geng, M. Niinomi, M. Nakai: Mater. Sci. Eng. A, **528** (2011) 5435-5445.
- 22) B. Sun, S. Li, H. Imai, T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Mater. Sci. Eng. A, **563** (2013) 95-100.
- 23) D. Kang, K. Lee, E. Kwon, T. Tsuchiyama, S. Takaki: Mater. Sci. Eng. A, **632** (2015) 120-126.
- 24) Y. Liu, Y. Yang, D. Wang: Int. J. Adv. Manuf. Technol., **87** (2016) 647-656.
- 25) H. Kimura: J. Japan Inst. Light Met., **18** (1968) 347-359.
- 26) S. Kariya, J. Umeda, Q. Ma, K. Kondoh: J. Japan Inst. Met. Mater., **82** (2018) 390-395.
- 27) A. Issariyapat, P. Visuttipitukul, J. Umeda, K. Kondoh: Add.

- mfg., **36** (2020) 101537.
- 28) S. Kariya: Soshikigakuteki Kanten ni Motozuku Kounoudo Sanso Koyou Chitanzai niokeru Kouenseikakikou no Kaimei, Ph. D. Thesis, Osaka University, (2019).
- 29) H. Hujita: J. Japan Inst. Met., **26** (1987) 638-643.
- 30) R. Labusch: Phys. Status Solidi., **41** (1970) 659-669.
- 31) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc. Sect. B, **64** (1951) 742-747.
- 32) N. J. Petch: J. Iron and Steel Int., **173** (1953) 25-28.
- 33) M. J. Bermingham, S. D. McDonald, M. S. Dargusch, D. H. StJohn: Scr. Mater., **58** (2008) 1050-1053.
- 34) S. Mereddy, M. J. Bermingham, D. H. StJohn, M. S. Dargusch: J. Alloys Compd., **695** (2017) 2097-2103.