純チタン薄板の表面酸化と積層化による機械的性質の向上[†]

中 東 潤* 吉 村 博文**

Improvement of the Mechanical Properties of Pure Titanium Sheet by Surface Oxidation and Laminated

by

Jun NAKAHIGASHI* and Hirofumi YOSHIMURA**

This paper describes the mechanical properties of clad plate produced by pure titanium and oxidized titanium with hot rolling. The purpose of this investigation is to make a new recyclable clad plate having mechanical properties equal to those of commercially pure titanium of JIS grades 3 or 4.

The specimen is commercially pure titanium of JIS grade 2, two experiments were conducted. One is oxidizing treatment, the other is a process in which a clad plate was made experimentally from a combination of both non-oxidized and oxidized titanium. Oxidizing treatment were conducted by subjecting the specimen to a heating oxidizing treatment in air (oxidizing temperature : 873 ~ 1273K, holding time : 3.6 ~ 36ks), and then a tensile test, a hardness test, and observation of the tensile fracture surface using a scanning electron microscope (SEM) were carried out in order to ascertain the mechanical properties of the oxidized material. To make a clad plate, the specimen was produced by sandwiching oxidized material between two sheets of non-oxidized materials. Next, the circumference of the specimen was subjected to TIG welding, and then it was hot rolled. Then, a tensile test, and an element analysis using an electron probe micro analysis (EPMA) were carried out. The experimental results obtained were as follows.

The tensile strength of the oxidized material increases with increases in oxidizing temperature and holding time. However, when the oxidizing temperature is more than about 1000 K, the elongation decreases rapidly in spite of a short holding time. The clad plate produced using pure titanium and oxidized titanium shows tensile properties roughly equal to those commercially pure titanium of JIS grades 3 or 4.

Key words : Recycling, Oxidizing, Mechanical property, Hot-rolling, Clad plate

1 緒 言

1・1 はじめに

材料にはより一層の高性能化と新機能創出が求められている反面、その構造物が老朽化して破棄されるとき材料の処理、つまりリサイクルという解決しなければならない重要な問題がある。チタン系材料での特性向上には従来高合金化が行われてきたが、チタン自身の融点が高いことや、合金元素の種類の多さ、含有割合の高さなどからその再分離は並大抵ではなく、リサイクルという面では非常に多くの問題がある。そこで一つの考え方として、金属材料のもとが鉱石、すなわち水分を多く含んだ酸化物であるならば、これらの構成元素を材料の開発過程において、もっと有効に使ってみてはどうだろうか。そうすれば、材料は鉱石から金属素材に、そして製品に加工され、また自然の状態へと帰ってゆく、いわゆる自然条件に逆らわないサイクルによって、環境にも資源にも害を及ぼすことがなくてすむはずである。そこで著者らは、強度を上げる方法として水や空気構成元素であり、また侵入型元素でもある酸素や水素、そして窒素などを積極的に利用するという考え方をとり、このう

ち本研究では、まず純チタンに酸素を利用して機械的性質の向上を図ることを目的として、新材料の開発の糸口をつかむことにした。

従来の酸素の利用は、溶解段階から添加されていたが、この方法で製造された高酸素高強度材（工業用純チタン JIS4 種、3 種など）は、加工性は合金ほど悪くはないが、特に冷間加工などにおいて、耳割れなどを生じて製造性が良くない。そこで本研究では、加工性の良い低酸素の純チタンを通常の方法で作っておき、これを(1)表面酸化処理と(2)積層化の後処理によって作り分ける方法により、リサイクルと高酸素高強度材の問題の解決を目指すものである。

1・2 酸化処理チタン積層化の原理と狙い

純チタン薄板を大気中で加熱し、純チタン薄板 2 枚で挟んで、全端を接合する。これを加熱すると、チタンは酸素を大量に固溶（最大 14.1mass%）しうるので、これを加熱保持することにより酸素は内部へと拡散し、酸素富化層は拡大し、ついには酸化被膜は縮小・消失して、チタンマトリックスが接合面に露出してくる。ここで熱間圧延を施すことにより、このチタンマトリックス同士

[†] 原稿受理 平成 11 年 7 月 6 日 Received July 6, 1999

* 学生会員 福山大学大学院 〒729-0292 福山市学園町, Graduate Student, Fukuyama Univ., Gakuen-cho, Fukuyama, 729-0292

** 正 会 員 福山大学工学部機械工学科 〒729-0292 福山市学園町, Dept. of Mech. Eng., Fukuyama Univ., Gakuen-cho, Fukuyama, 729-0292

Fig. 1. Concept of clad plate production.

が接合するはずである (Fig. 1).

よって, まず表面酸化処理で引張強さ, 伸び, 硬さがどのように変化するかを基礎的に調べ, 次いでこれらの積層化の可能性を探索した.

2 実験方法

供試材として工業用純チタン JIS2 種薄板材を用いた. まず薄板の表面を酸化処理したもの (以下, 酸化処理材 (Oxidizing treatment material) と記す) の機械的性質がどのように変化するかを調べた. 供試材 (厚さ 0.5mm×幅 16mm×長さ 140mm) を大気中で加熱して, 表面を酸化させる. その処理温度は, 表面にある程度の酸化層が形成し始める 873K から 1273K とし, 3.6~36ks 間保持して空冷した. これより引張試験片 (平行部長さ 20mm, 幅 10mm) を作成し, 引張試験 (ひずみ速度: $0.83 \times 10^{-3}/s$) を行い, 酸化処理材の強度と延性を調べ, 走査型電子顕微鏡 (SEM) で引張破断面の観察を行った. そして表面硬さを測定するためにピッカース硬さ試験 (荷重 200g) を行った.

次に酸化処理材を積層化するために, まずその予備実験として, 酸化処理のない純チタン薄板材 (以下, 未処理材 (Non-treatment material) と記す) 同士の積層可能な条件を調べてみた. 厚さ 0.5mm×幅 40mm×長さ 140mm の供試材 2 枚を重ね, その周囲を TIG 溶接し, これを β 変態点 (約 1150K) 前後の 973~1273K に加熱, 3.6ks 間保持して熱間圧延 (圧下率 20%) を行った. この可否結果から実際に酸化処理材を未処理材 2 枚で挟んで積層材を試作した.

続いて, 酸化処理材と未処理材を用いて積層材を試作した. 中に挟む酸化処理材の酸化条件は, 酸化被膜はく離しない 973K と, はく離する 1073K の酸化温度で, 保持時間は 0.6~36ks のものとした. そして積層化のための接合条件としては, 1173~1273K で加熱, 0.6~7.2ks 間保持とし, その後これを圧下率 20% で熱間圧延した. この積層材 (以下, 酸化チタン積層材 (Clad plate) と記す) を, 接合したものから順次さきに行った試験と同じ方法で引張試験を行った. また接合部の組織および積層材断面の酸素の分布状況を光学顕微鏡, 電子線微量分析装置 (EPMA) を用いて調べた.

3 実験結果

3・1 酸化処理材の引張特性と表面硬さ

酸化処理によって, どの程度の引張強さ, 伸び, 硬さが得られるかを知るために, 酸化処理材の引張強さおよび伸びを加熱温度と保持時間に対して等高線で示したのが Fig. 2 および Fig. 3 である. 硬さについても同様な表示法で Fig. 4 に示す.

引張強さは酸化温度が 1000K 以下の場合, 保持時間の増加につれ, 380MPa~400MPa の間でわずかながら上昇する. しかし, それ以上の酸化温度の場合, 特に 1200K 以上では, 保持時間が 0.6ks でも引張強さは急激に上昇し, 500MPa~600MPa 以上の引張強さとなる. そして, ある温度および保持時間を超えると著しいぜい化が起こり, 引張強さは急激に低下する. ここではこれをぜい化線 (Brittle line) と呼ぶことにする.

伸びについては, 酸化温度が 1000K 以下の場合では, 保持時間を長くしても 40% 以上と高い伸びを示し, また, 酸化温度が 1100K でも, 保持時間が 30ks 間以内であれば 15% 以上の伸びを維持することができる. しかし, 1100K を越えたあたりから, 伸びは保持時間と共に急激に低下し始め, 1200K を越えるとわずか 0.6ks の保持時

Fig. 2. The influence of oxidizing conditions on the tensile strength of oxidizing treatment material.

Fig. 3. The influence of oxidizing conditions on the elongation of oxidizing treatment materials.

Fig. 4. The influence of oxidizing conditions on the hardness of oxidizing treatment materials.

間でも、伸びは5%以下となる。

硬さについては、酸化温度が950K以下の場合、保持時間を長くしても硬さはHv400を越える程度であるが、1000Kで保持時間を20ks以上になると、表面の硬さはHv800以上の非常に硬い表面となる。そして、酸化温度が1100Kを越えると、保持時間が5ksでもHv800以上の値を示すようになり、保持時間の増加と共にその値はHv1100まで上昇する。ただし、硬さはHv1200を少し越えたあたりで飽和することがわかった。

3・2 酸化処理材の引張破断面観察

酸化処理材の引張破断面において、表層部近傍をSEMで観察したものをFig. 5に示す。

写真上部が酸化処理材の表層部である。ここには示していないが、酸化温度が873Kの処理材は表面、内部共に延性な破面が観察されている。そしてFig. 5(a)に示す973Kで36ks間、酸化処理したものは（以後、973K：36ks材と記す）、表面にはややぜい性な破面が確認されたが、酸化の影響が少ないと思われる内部について

(a) 973K:36ks

(b) 1173K:10.8ks

Fig. 5. SEM photographs of tensile fracture surface of oxidizing treatment materials.

は、すべて延性破面が確認された。そしてFig. 5(b)に示す1173K：10.8ks材については表面にはぜい性な破面が観察され、そして試験片内部にもぜい性な破面が観察された。

3・3 積層化のための条件

予備実験として行った未処理材同士の積層可能な条件を調べた結果として、加熱温度が973Kだと接合せず、また1073Kでも一部が接合しただけで十分な接合には至らなかった。しかし1173K以上の加熱温度であれば完全に接合することが分かった。

3・4 積層材の断面写真とEPMA分析結果

3・3節の結果と、酸化処理材、未処理材を用いて試作した酸化チタン積層材の断面写真と断面のEPMA分析結果の一例をFig. 6に示す。この積層材の熱間圧延条件として、圧延温度は1273Kで保持時間は0.6ksであり、積層材内部の酸化処理材の酸化条件は973K：18ksである。

断面写真より、中央の酸化処理材の酸化被膜は消え、未処理材と接合していることが分かる。またEPMA分析結果より、表面と接合面付近には酸素濃度の高い（すなわち硬い）部分が所々に存在することが確認された。

3・5 酸化チタン積層材の引張特性

酸化チタン積層材の引張試験を行った結果について、積層材の引張強さと伸びに及ぼす酸化処理材の酸化条件と積層化のための熱間圧延条件の影響について示したものをFig. 7に、酸化処理材と酸化チタン積層材の応力-ひずみ線図をFig. 8、そしてその積層材と純チタン系の

Fig. 6. Cross section photograph and result of EPMA analysis of clad plate.

Fig. 7. The influence of holding time in oxidizing treatment on the tensile properties of clad plate.

高強度材を比較したものを Fig. 9 に示す。

Fig. 7 より、積層材内部の酸化処理材の酸化条件については、酸化温度が 973K より 1073K で酸化処理したものを積層材に用いた方が全体的に引張特性、とりわけ伸びが良く、また保持時間については、それぞれの酸化温度で最適な条件があることがわかる。例えば、1073K : 0.6ks, 1073K : 1.8ks 酸化処理材を 1273K で 0.6ks 間保持し、熱間圧延を施して積層化することにより、引張強さはそれぞれ 591.5MPa, 643.5MPa で、伸びは 18.0%, 15.8% を得ることができ、引張強さが高い割には大きな値を示した。そして 973K : 18ks で酸化処理したものを同じ条件で熱間圧延したものは引張強さ 669MPa、伸び 13.6% となった。Fig. 8 の応力-ひずみ線図より、酸化処理材は酸化温度を上げるにつれ、引張強さは上昇するが、伸びは低下する傾向がよくわかる。しかし、1073K :

Fig. 8. Stress-strain curves of oxidizing treatment materials and clad plate.

Fig. 9. The relationship between tensile strength and elongation of pure titanium materials.

0.6ks 酸化処理材を積層化すると、引張強さは 1223K : 1.8ks 酸化処理材より高いにもかかわらず、伸びはそれよりも約 10% も高い値を示した。この積層材と一般的な強化された純チタン (JIS4 種, 3 種) とを比較した Fig. 9 では、酸化処理と積層化によって作製された積層材の引張特性は、純チタン JIS4 種や 3 種と同等な引張特性を示すことがわかる。

4 考 察

4・1 酸化処理材の酸化条件と機械的性質

実験結果から 1000K 以下の比較的低温域と、1000K 以上の高温域では生成する酸化被膜の性質や酸化形態に違いがあり、またその結果として機械的性質の変化が現れてくる。

低温域では引張強さ、硬さとも保持時間を長くしても微増する程度で、伸びの方は少しずつ低下する傾向がある。この温度域でも酸化被膜は生成されるが、非常に緻密で頑丈な酸化被膜のため、酸素がチタン内部に浸透しにくい。²⁾ この温度領域での酸化の進展過程は、酸化物表面に存在する緻密な酸化被膜を通り抜ける酸素イオンのみが酸化物とチタンマトリックスとの界面にまで拡散し、

そこで酸化反応を起こすことになる (Fig. 10(a)).³⁾ しかも、この温度領域では拡散速度も遅いため加熱保持時間が短いと固溶強化しにくい。一方、高温域ではわずかな保持時間でも引張強さと硬さは急激に高くなり、伸びは低下する。この温度領域ではルチル型の酸化被膜が形成され、^{4)~6)} これは低温域で生成された酸化被膜より緻密性が劣る²⁾ ため酸素がチタンの内部に浸透しやすくなる。要するにこの温度領域での酸化は大気中の酸素とチタンマトリックスが直接接触しているかのような酸化過程をとる (Fig. 10(b)).³⁾ またこの温度領域では拡散速度も速いため固溶強化が強く現れているものと思われる。

4・2 積層材内部の酸化処理材の酸化条件の影響

本研究で、酸化チタン積層材の引張特性は純チタン系の高強度材とほぼ同等のものとなった。例えば、1273K : 0.6ks 酸化処理材は、引張強さはかなり高いが、伸びはわずか 4% 程度である。これは表面がかなり酸化され、かつ内部も酸素の拡散によりかなり酸素濃度は高くなっているものと思われ、その結果表面からき裂が発生、伝播しやすい状態になっている。要するに酸化被膜、並びに高酸素濃度領域はき裂の発生源となっている。それにひきかえ積層材の場合は、酸化処理材を未処理材で積層化することにより、極端に酸素濃度の高い領域は酸素の拡散により消失し、積層材全体に酸素は均一に分散する。き裂の発生源であった表面の酸化被膜、並びに高酸素濃度領域は、積層化することにより積層材への酸素の供給源として働き、この酸素はほぼ均一に分布、固溶して引張強さ向上に大きく寄与しているものと思われる。1073K で酸化処理したものは、酸化膜とマトリックスの熱膨張率と変形能の違い³⁾ から酸化被膜ははく離してしまうため、酸化被膜からの積層材内部への酸素の供給が

少ないものの、酸素富化層の酸素濃度が高いため、積層材全体としては適正な酸素濃度となり、純チタン JIS4 種や 3 種といった高強度材並の引張特性を得ることができたものと思われる。

5 結 論

この研究は、純チタン薄板を酸化処理し、これを積層化することによってチタンの機械的性質を改善しようとする探索研究である。得られた結果を列挙すると以下のようになる。

(1) 1100K 以下の比較的低温域で酸化処理を行った場合、引張強さと硬さは保持時間と共に上昇し、伸びも十分維持することができる。一方、1100K 以上の高温域で酸化処理を行った場合は、20ks 以下の加熱保持時間でも引張強さ、硬さは共に急激に上昇する。そして、あるピークを過ぎると硬さが Hv1200 位で飽和すると同時に急激にぜい化して引張強さは低下する。伸びも高温域で酸化処理を行うと低下し、1273K で酸化処理したものは、保持時間が 0.6ks でも伸びは 10% を切ってしまう。

(2) 酸化処理材の破断面は、973K 以上の酸化温度で酸化すると、表面にはややぜい性な破面が観察されるようになり、そして 1173K 以上の温度になると、内部もぜい性な破面が観察されるようになる。

(3) 1073K : 0.6ks, 1073K : 1.8ks 酸化処理材を 1273K で 0.6ks 間保持し、熱間圧延を施して積層化することにより、引張強さは 1223K : 1.8ks 酸化処理材より高いにもかかわらず、伸びはそれよりも約 10% も高い値を示し、また、その引張特性は純チタン JIS4 種や 3 種と同等なものとなった。

参 考 文 献

- 1) 日本規格協会, 非鉄 JIS ハンドブック 2, 591(1995).
- 2) 八木芳郎, 森口康夫, 田部明芳, 成田憲二, R & N 神戸製鋼技報, **32**, 20 (1982).
- 3) 篠原和充, 徳本欣智, 愛媛大学工学部紀要, **11**, 461 (1989).
- 4) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之, 鉄と鋼, **78**, 327 (1992).
- 5) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之, 鉄と鋼, **78**, 829 (1992).
- 6) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之, 鉄と鋼, **80**, 67 (1994).

Fig. 10. The difference of oxidizing behavior at low (a) and high (b) temperature.³⁾