

信州大学審査学位論文

常温圧縮せん断法を用いた軽金属粉末の固化成形と
高強度化に関する基礎的研究

2014 年 3 月

総合工学系研究科

堀田 将臣

目 次

第 1 章 緒論	
1.1 背景	1
1.2 本研究の目的と本論文の構成	3
第 2 章 金属材料の強化機構および強ひずみ加工	
2.1 緒言	6
2.2 一般的な金属材料の強化方法	6
2.2.1 加工硬化	6
2.2.2 合金化による強化	9
2.2.3 分散強化	9
2.2.4 Hall-Petch の関係式(経験則)	10
2.3 強ひずみ加工	12
2.3.1 繰返しせん断加工法	12
2.3.2 繰返し重ね接合法	13
2.3.3 圧縮およびねじりを利用した強ひずみ加工	14
2.3.4 圧縮せん断法	15
2.4 純 Ti の機械的性質	17
2.4.1 合金化による強度の向上	17
2.4.2 分散強化	18
2.4.3 ECAP 法	18
2.4.4 ARB 法	19
2.4.5 HPT 法	20
2.4.6 複合強ひずみ加工	21
2.4.7 強ひずみ加工による純 Ti の機械的性質の比較	21
2.5 純 Al の機械的性質	22
2.5.1 合金化による強度の向上	22
2.5.2 分散強化	23
2.5.3 ECAP 法	24
2.5.4 ARB 法	25
2.5.5 HPT 法	26
2.5.6 COSME-RT	26

2.5.7	強ひずみ加工による純 Al の機械的性質の比較	29
2.6	結言	29
第 3 章 COSME-RT による純 Ti 粉末の固化成形		
3.1	緒言	34
3.2	原料および成形条件	34
3.2.1	原料	34
3.2.2	使用装置	36
3.2.3	成形条件	37
3.2.4	成形結果	38
3.3	せん断ひずみが成形体の機械的性質に及ぼす影響	42
3.3.1	密度測定	42
3.3.2	ビッカース硬さ試験	43
3.3.3	曲げ試験	44
3.3.4	引張試験	47
3.3.5	集合組織	55
3.3.6	微細組織観察	57
3.3.7	結晶粒径と機械的性質の関係	61
3.4	せん断ひずみが成形体の微細組織に及ぼす影響	62
3.4.1	せん断ひずみの変化が微細組織に及ぼす影響	62
3.4.2	固化成形メカニズムの検討	65
3.4.3	結晶ひずみの検討	70
3.5	結言	71
第 4 章 COSME-RT による純 Al 粉末の固化成形		
4.1	緒言	73
4.2	原料および成形条件	73
4.2.1	原料	73
4.2.2	成形条件	77
4.2.3	成形結果	78
4.3	成形体組織に及ぼす粉末粒径の影響	80
4.3.1	結晶粒観察	80
4.3.2	成形体の集合組織	83
4.4	機械的性質に及ぼす粉末粒径の影響	85
4.4.1	引張試験	85
4.4.2	蛍光 X 線による成形体酸素量の測定	90

4.5	考察	91
4.5.1	結晶粒径と機械的性質の関係	91
4.5.2	固化成形メカニズムの検討	93
4.6	結言	97
第5章	COSME-RTによるTi/Al複合粉末の固化成形	
5.1	緒言	100
5.2	原料および成形条件	100
5.2.1	原料	100
5.2.2	成形条件	101
5.3	濃度比の変化が成形体の微細組織および機械的性質に及ぼす影響	101
5.3.1	混合粉末観察	101
5.3.2	成形時の荷重変化	101
5.3.3	成形体断面観察	103
5.3.4	X線回折	105
5.3.5	引張試験	106
5.4	ミリング時間の変化が組織および機械的性質に及ぼす影響	110
5.4.1	混合粉末観察	110
5.4.2	成形体断面観察	113
5.4.3	引張試験	117
5.5	Ti/Al複合成形体の固化成形メカニズムの検討	121
5.6	結言	126
第7章	結論	128
	今後の展望	130
	<発表論文目録>	132
	資料 常温圧縮せん断法による成形体のひずみ分布測定	133
1.1	緒言	133
1.2	常温圧縮せん断法による熱処理粉末の固化成形とひずみ分布測定	133
1.3	常温圧縮せん断法によるプリフォームの固化成形とひずみ分布測定	135
1.4	常温圧縮せん断法によるバルク材料の加工とひずみ分布測定	142
1.5	結言	144

第 1 章

緒論

1.1 背景

産業技術の発展に伴って CO₂ 等の温室効果ガスの排出量の高まりにより，地球温暖化等の環境問題が引き起こされている．このため，1997 年には京都議定書が策定され，2012 年までの我が国の削減目標は 6%に定められている¹⁻¹⁾．現在は 2013～2020 年までの第二約束期間に入り，我が国の具体的数値目標はないが，世界全体で 1990 年の排出量の水準から 18%を削減目標としている．環境省による 2011 年度の報告では，温室効果ガスの排出量は 13 億 800 万トンであり¹⁻²⁾，京都議定書の基準年の総排出量と比較して 3.7%増加している．部門別では，製造業，農林水産業，鉱業および建設業で構成される産業部門で温室効果ガスの排出量は低減したが，運輸，家庭，エネルギー転換部門ではいずれも増加を示す¹⁻³⁾．

運輸部門の排出原因は，自動車，航空機等の移動体に用いられる燃料の燃焼による．しかし，エネルギーを得るために燃料の使用を避けることは難しい．従って燃焼効率の改善および移動体の軽量化が必要である．環境省によりハイブリット車を除くガソリン車では，質量 2,500kg の時 7.5km/L，質量 750kg の時 25～30km/L である¹⁻⁴⁾と自動車質量と燃費の関係性が報告されており，質量の低減により燃費は改善される．

しかし，自動車分野での軽量化は，使用する材料の質量を低減するだけでは，車体は他の物体との接触が起こる危険性があるため自動車の大事故に繋がりがねず，安全性の確保が必要である．従って，軽量かつ引張強さ等の機械的性質を向上させた比強度に優れる材料が必要である．現在，自動車用材料として Fe 系の材料が広く用いられるが，近年では軽量化のために，軽金属であるアルミニウム(Al)を母材として合金元素添加により機能が向上された合金がエンジン，外板パネル，サスペンション等に幅広く使用されている．

Al と同様に，軽金属材料として，比強度，耐食性および耐熱性に優れるチタン(Ti)は，自動車では排気管等の大型部材やエンジンバルブ材料として，また医療材料分野ではインプラントやステム材料として需要が高まっている．しかし，純 Ti が有する機械的性質は構造用材料として用いられる Fe 系材料と比較し低い．このため Ti は Al と同様に合金元素の添加により高強度化が行われ幅広く用いられる．合金添加元素は元素毎に高機能化する役割が異なり，結晶粒の微細化や耐食性の向上を図ることができる．

しかし，生体材料等の分野で幅広く用いられている Ti-6Al-4V では，合金添加元素の毒性が指摘されている．合金添加元素の毒性は金属の耐食性で表わされ，特にイオン化が指標

となる。V は抗酸化作用の阻害物質として、飲用水等に添加し用いられるが、一方で、V の不安定性に起因する¹⁻⁵⁾細胞毒性、癌遺伝子の発現活性等があり¹⁻⁶⁾、人体への悪影響が懸念される。また、Al はアルツハイマーの原因物質であることが指摘されている¹⁻⁷⁾⁻¹⁻⁹⁾。従って、V および Al は環境および人体への影響が懸念されるため、環境や人体に対して無害な材料が求められている¹⁻⁹⁾。V を用いない合金としては Ti-5Al-2.5Fe¹⁻¹⁰⁾、Ti-6Al-7Nb¹⁻¹¹⁾が開発されているが、後に Al の毒性も懸念されたため、近年では Ti-Nb-Ta-Zr¹⁻¹²⁾合金等が開発されている。しかし、合金化は熱処理を必要とするためプロセスが煩雑化し、入熱によるエネルギー負荷も大きくなるため、純金属のみで高強度化する必要がある。

合金元素を用いずに材料を高強度化する方法として、結晶粒径の微細化が挙げられる。結晶粒径と強度の関係は E. O. Hall¹⁻¹³⁾および N. J. Petch¹⁻¹⁴⁾により、結晶粒径が微細になると材料の機械的性質が向上することが明らかにされている。この関係を Hall-Petch の関係式(経験則)と呼ぶ。また、結晶粒の微細化による高強度化を実現する方法として、金属材料に圧縮、ねじり、およびせん断等の塑性変形を加える強ひずみ加工がある。

強ひずみ加工の代表例として、繰り返しせん断加工法(Equal Channel Angular Pressing : ECAP 法)¹⁻¹⁵⁾、繰り返し重ね接合圧延法(Accumulative Roll Bonding : ARB 法)¹⁻¹⁶⁾、圧縮ねじり法(Compressive Torsion Pressing: CTP 法)¹⁻¹⁷⁾および高圧ねじり法(High Torsion Pressing: HTP 法)¹⁻¹⁸⁾が挙げられる。これらの方法では、一般的にバルク金属に対してひずみを加えることで微細結晶粒を得る。いずれの方法においても加工したバルク金属は微細結晶粒を有するため高強度化し優れた機械的性質を得られるだけでなく、疲労強度や耐食性の向上など材料特性の改善が報告されている。また、新しい複合材料や合金材料の開発方法としても注目されている。しかし、繰り返しひずみを加える加工工程および表面処理と変形抵抗の低減のために入熱を必要とするため、生産の現場で応用するためには加工工程の減少および熱エネルギーの低減が必須であると考えられる。

そこで、材料の高強度化、加工工程の減少および加工工程におけるエネルギーの低減に有効である強ひずみ加工に常温圧縮せん断法(Compression Shearing Method at Room Temperature: COSME-RT)¹⁻¹⁹⁾がある。COSME-RT は、常温および大気雰囲気下で金属粉末に対して圧縮応力およびせん断ひずみを負荷することにより金属薄板を成形する加工方法である。この方法では 1 回の工程で薄板に成形が可能であり、外部から加熱することがないので材料内部の結晶は再結晶化せずに、圧縮応力とせん断ひずみの負荷により微細化すると考えられる。

COSME-RT による金属粉末の固化成形では、Al¹⁻¹⁹⁾および磁性合金粉末¹⁻²⁰⁾の特性が測定されている。特に Al 成形体では 200 nm と微細な結晶粒を有し、通常の圧延材と比較し硬度が 3 倍になると報告されている¹⁻¹⁹⁾。また、磁性材料では、高密度の成形体を得られることから磁性密度の向上が報告されており、優れた特性を示すことが明らかにされている¹⁻²⁰⁾。先行研究により、材料の強高度化が報告されているため、軽金属粉末を COSME-RT による固化成形することで、機械的性質に優れた材料開発ができると考えられる。

また、金属間化合物である TiAl は、軽量、耐食性および耐熱性に優れることから、次世代材料の航空・宇宙材料として期待される¹⁻²¹⁾。一般的に TiAl 合金の合成には、プラズマアーク溶解法¹⁻²²⁾や、入熱を必要とする粉末冶金法¹⁻²³⁾が用いられるが、Ti と Al の化合物は Ti₃Al, TiAl, および TiAl₃ 等多岐に渡るため、多数の化合物相が混在する。特に TiAl 金属間化合物相を安定化させるために V などの他元素を入れることが試みられてきたが安定化は難しい¹⁻²⁴⁾。このことから TiAl 合金ではなく Ti/Al 複合材料で同等の機械的性質を有する新しい薄板材料を容易に製造することができれば、次世代の航空・宇宙材料が開発できると考えられる。一般の粉末冶金法により Ti/Al 複合材料の開発を行う場合には、低融点金属である Al と高融点材料である Ti の融点を考慮しなければならない。特に、HIP 等加圧を行う手法では、Al の融点以下でも合金化する¹⁻²⁵⁾。従って、合金化せずに薄板成形を行うためには、入熱を必要とせず、常温下で作製を行う必要があるため、常温下で固化成形を行う COSME-RT が応用できると考えられる。

1.2 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、COSME-RT による軽金属の高強度化と固化成形メカニズムを明らかにするために、Ti, Al および Ti/Al 複合材料の固化成形を行い、機械的性質と微細組織観察から原料粉末および成形パラメータが成形体に及ぼす影響を検討する。特に、COSME-RT による金属粉末の固化成形では、機械的性質に及ぼす原料粉末の材質、平均粒径、形状および成形パラメータの影響を明らかにする。また、COSME-RT の加工中には圧縮応力とせん断ひずみが同時に負荷されることにより、粉末同士の新生面が表れることで結合すると考えられるため、融点の異なる材料同士の結合も可能になると考えられる。このため、2 種類の軽金属粉末を混合し、濃度比および混合条件が COSME-RT の成形体に及ぼす影響を明らかにする。

本論文の構成は以下の通りである。

本章では、研究背景として緒言を述べた。また、本研究の目的を明らかにした。

第 2 章では、一般的な金属の強化方法、強ひずみ加工および常温圧縮せん断法の概要について詳細を述べる。

第 3 章では、代表的な軽金属である純 Ti を対象として、常温圧縮せん断法により固化成形を行い、その機械的性質と微細組織を明らかにする。特に成形時のせん断ひずみを制御することで微細組織の変化および機械的性質に及ぼす影響を検討する。また、機械的性質と結晶粒径の関係性から COSME-RT における Hall-Petch 係数について検討を行い、微細組織観察の結果により、固化成形メカニズムの検討を行う。

第 4 章では、純 Al 原料粉末の形状および平均粒径を変化させて常温圧縮せん断法により成形を行う。本研究では原料粉末の平均粒径および形状の変化が成形体の機械的性質および微細組織に及ぼす影響を明らかにする。また、第 3 章と同様に純 Al 粉末の固化成形メカ

ニズムについて検討を行う。

第 5 章では、第 3 章および第 4 章で作製を行った Ti および Al の複合粉末を常温圧縮せん断法により固化成形する。また、微細組織および機械的性質を明らかにすることにより複合粉末の固化成形メカニズムを検討し、単元素材料との相違点について述べる。

第 6 章では、本論文をまとめ、本研究の展望について述べる。

参考文献

- 1-1) Kyoto protocol to the united nations framework convention on climate chnge, (1998) p.20
- 1-2) 環境省：2011 年度の温室効果ガス排出量<確定値> (2013)
- 1-3) 環境省地球温暖化対策推進本部：京都議定書目標達成計画の進捗状況 (2013)
- 1-4) 国土交通省：平成 12 年度運輸白書(2012)
- 1-5) H. Ueki, “New biological actions of vanadium”, Journal of the Pharmaceutical Society of Japan, 123-8 (2003) 633-646
- 1-6) 桜井弘, “バナジウムと糖尿病”, 微量栄養素研究, 16 (1999) 1-12
- 1-7) D. F. Gerald, D. M. Cathy, “The solubilization of model Alzheimer tanles: reversing the beta-sheet conformation induced by aluminum with silicates”, Proc. Natl. Acad. Sci. 91 (1994) 11232-11235
- 1-8) R. Virginie, C. Daniel, J. G. Jacqmin, F. D. Jean, “Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer’s Disease: An 8-year Follow-up Study” American Journal of Epidemiology, 152-1 (2000) pp.59-66
- 1-9) M.Niinomi, “Mechanical properties of biomedical titanium alloys”Mat. Sci. and Eng.A243 (1998), pp.231-236
- 1-10) U.Zwicker and J.Breme, “Investigation of the Friction Behaviour of Oxidized Ti-5%Al-2.5%Fe Surface Layers on Implant Material”, Journal of the Less-Common Metals, 100 (1984) pp.371-375
- 1-11) M. Semlitsch, “Titanium alloys for hip joint replacements”,Clinical Materials, 2 (1987) 1-137
- 1-12) 坂口信人・新家光雄・赤堀俊和・武田淳仁・戸田裕之, “Ti-Nb-Ta-Zr 系合金のミクロ組織, 引張特性および弾性率に及ぼす Ta および Zr 添加量の影響”日本金属学会, 68-12 (2004) 1076-1082
- 1-13) E.O.Hall, “The Deformation and Ageing of Mild Steel : II”, Proc. Phys. Soc, B 64 (1951), 742-747.
- 1-14) N.J.Petch, “The cleavage strength of polycrystals”, J. Iron Steel Ins., 174 (1953), 25-28.
- 1-15) V.M.Segal, “Material processing by simple shear” , Material Science and Engineering A 197 (1995) 157-164
- 1-16) Y.Saito, N.Tsuji, H.Utsunomiya, T.Sakai and R.G.Hong, “Ultra-fine grained aluminum

- produced by accumulative roll-bonding (ARB) process”*Scripta Materialia*, 39-9 (1998) pp.1221-1227
- 1-17) 久米裕二・小橋眞・金武直幸：“圧縮ねじり加工法による結晶粒微細化に及ぼす加工温度と試料直径の影響” 塑性と加工, 48-562 (2007), 1007-1011.
- 1-18) A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, T.G.Langdon, T.R.McNelly, “Microstructural evolution in commercial purity aluminum during high-pressure torsion”, *Materials Science and Engineering A* 410-411 (2005) 277-280
- 1-19) 武石洋征・中山昇・三木寛之：“常温圧縮せん断法による結晶粒微細固化成形” 材料, 54-3 (2005), 233-238
- 1-20) Saito, T., Sato, H. Takeishi, H., Nakayama, N. : Production of amorphous bulk material of an $\text{Nb}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ magnetic alloy by the compression shearing method, *Journal of Alloys and Compounds*, **396** (2005), 208-211.
- 1-21) 日本材料科学会編： 金属間化合物と材料.(1995), 裳華房 59.120-126.
- 1-22) R. Gnanamoorthy・武藤睦治・正橋直哉・水原洋治：“TiAl 系金属間化合物の疲労き裂伝ば特性と微視組織の影響” 材料, 45-8 (1996), 916-926.
- 1-23) 垣辻篤・谷原正晟・宮本大樹・高橋弓弦・森正博・宮本敬・稲村偉：“Ti-Al 系金属間化合物の HIP 反応” 粉体および粉末冶金, 37-5 (1990), 665-669.
- 1-24) 橋本健紀・土肥春夫・笠原和男・中野理・辻本得蔵・鈴木朝夫：“金属間化合物 TiAl 基合金の機械的性質に及ぼす第 3 元素添加効果” 金属, 11 (1988), 1159-1166
- 1-25) 日立金属株式会社：特願 2008-268818, 特開 2010-95770.

第2章

金属材料の強化機構および強ひずみ加工

2.1 緒言

前章では、環境負荷を低減するために材料へ求められる要求を述べた。特に、軽量かつ機械的性質に優れる材料の開発は急務である。材料の高強度化には金属材料が有する結晶粒径の微細化が重要である。

従って、本章では一般的な金属材料の高強度化に用いられる強化機構の原理について述べる。一般的に金属の高強度化は合金元素の添加により行われるが、本章では加工および変形等、外力の負荷による加工硬化、分散強化材の添加による分散強化、および結晶粒の微細化による Hall-Petch の関係について述べる。また、結晶粒微細化による高強度化を応用した強ひずみ加工について、それぞれの利点と欠点および問題点を述べる。特に、本研究で用いた常温圧縮せん断法の先行研究について述べる。本研究では Al, Ti および Ti/Al 複合粉末に対して常温圧縮せん断法を用いて高強度化するため、これまで行われてきた Ti および Al の高強度化に関する先行研究について述べる。

2.2. 一般的な金属の強化方法

2.2.1 加工硬化²⁻¹⁾⁻²⁻²⁾

外部から材料に応力が加えられることにより、材料内部の結晶では転位が動き増殖する。この増殖した転位が変形するための応力の伝ばを防ぐ役割を果たすため、材料自体の強度が向上する。これを加工硬化と呼ぶ。Fig. 2-1 に一般的な応力-ひずみ線図から加工硬化の概念を示す。Fig. 2-1 に示すように、一般的な金属材料では応力 σ_0 で降伏する。その後、ある応力 σ_1 まで荷重を負荷した後に、除荷を行うと永久ひずみ ϵ_{et} の変形をしたままとなる。さらに続けて応力を負荷すると降伏点は σ_1 となり、本来材料の有していた降伏強度 σ_0 を上回る。この現象が加工硬化である。また、降伏挙動後の応力値の変化をひずみで除した傾きが加工硬化率となり、一般的にこの傾きが大きい材料ほど、加工硬化率の大きい材料となる。

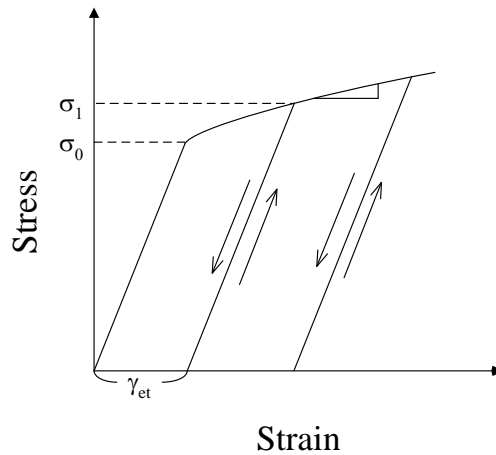


Fig. 2-1 Stress-strain curves and work hardening

一般的には単結晶の面心立方格子である Cu および Al 系について詳細に調べられている。

Fig. 2-2 は Cu のひずみ変化に対する応力の変化を示したものである²⁻³⁾。Fig. 2-2 からひずみの増加に従って降伏強さが向上する傾向がみられる。Fig. 2-2 では単結晶材料の加工硬化を示したが、通常使用される金属材料は多結晶体であるため、多結晶材料は種々の異なる結晶方位を有する結晶の集合体と考えられる。この系に外力を加えた場合、初期に配置されている結晶方位がそれぞれの結晶で異なることから、すべり変形の開始は結晶毎に異なる。これにより応力-ひずみ線図ではゆるやかな曲がりを示すと考えられている。

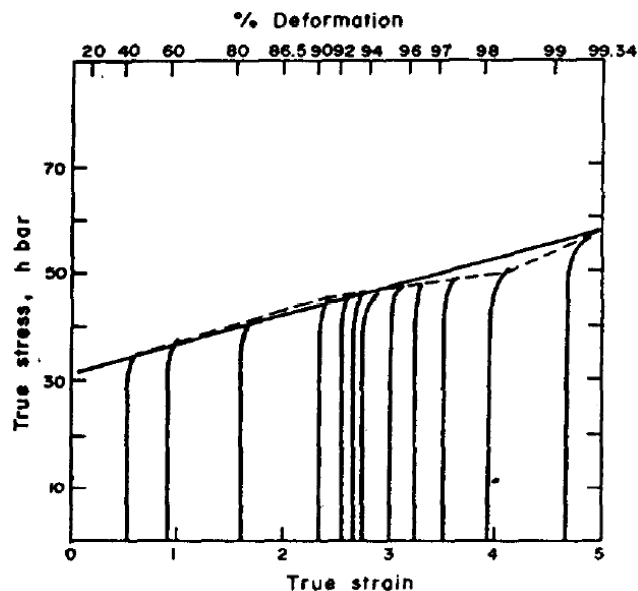


Fig. 2-2 The shape of the true stress-strain curve²⁻³⁾

多結晶材料の変形において、転位が結晶粒界を通過することができずに堆積する。この堆積の応力場は、その周辺に二次すべりを引き起こすことにより応力緩和を起し、複雑な転位配置を示す。また、多結晶体では転位源から増殖した転位の大部分が表面に脱出する変形段階が存在しない。これは結晶粒界が存在し、他の結晶に転位が移動することが難しいためである。

また、多結晶体では個別に結晶が変形することなく、隣接する結晶、つまり多結晶体全体で密に変形を起こさなくてはならない。このため、多くのすべり系が同時に活動し、異なったすべり系に属する転位同士が反応し、コットレル・ローマーの不動転位をつくる。この不動転位により結晶中に応力を伝ばすることを妨げ、材料の強度は向上する。

2.2.2 合金化による強化²⁻⁴⁾

2種類以上の元素を溶融し、合わせたものを合金という。構成元素の数により2元系合金、3元系合金と分類される。また、合金を構成する結晶を観察することにより、単一相により構成される場合には単相合金とよび、2種類以上の相により構成されている場合には、多層合金とよぶ。合金の相状態と結晶粒径は、溶融した後の冷却速度が重要となる。元素比率と温度に対する合金の相状態は平衡状態図により表わされ、冷却による相状態の変化は連続冷却変態線図(Continuous Cooling Transformation: CCT 線図)で表わされる。平衡状態図とCCT 線図を考慮することで材料特性を変化できる。一般的に合金の相状態はギリシャ文字で表わされる。 α 、 β のように一文字で表わす時には単相状態であり、ある元素の同素体の状態により、 α 、 γ および δ のように表記が変化する。 $\alpha + \beta$ のように2つの文字で示される場合には、2相状態を示す。また、合金系を3つに大別すると、(a)全率可溶な2元系、(b)溶解限をもつ2元系および (c)中間相(θ 相)を形成する2元系がある。(a)では材料がどのような割合で存在しても溶けあい、結晶構造および電子構造がほぼ同等になると全率可溶する。(b)ではある濃度(溶解限)までは溶けるが、それ以上の状態では2相状態になる。この系では元素の原子径が影響を及ぼし、原子径の比が15%以上異なる場合には、溶解限を有する系を示す。(c)の中間相を形成する場合にはそれぞれの原子間で特別な結合性が存在する場合にみられ、金属間化合物または中間相を形成する。

以上のように、任意の2元素を用いて、結晶相状態を制御することにより、材料強度を向上することができる。

2.2.3 分散強化²⁻⁴⁾⁻²⁻⁵⁾

分散強化は母相内に、母相よりも高強度な微細粒子を均一に分散させることで強度を向上する方法である。この方法では、分散させる粒子が転位(線上の格子欠陥)の運動を妨げる働きをすることで強度が向上する。一般的に、分散粒子には母相の酸化物が広く用いられる。母相の酸化物は高温での成形でも、母相に固溶することがなく、耐熱温度が高いことから粒子の粗大化も起きないという理由による。転位運動の妨げは、オロワン機構が関係

している。Fig. 2-3 に示すように、オロワン機構は、材料にせん断応力が負荷された際に、分散粒子の間で転位が張り出され、分散粒子の周りに転位ループを残して運動するため、応力の伝播を妨げる役割を果たすことにより材料の強度が向上する。

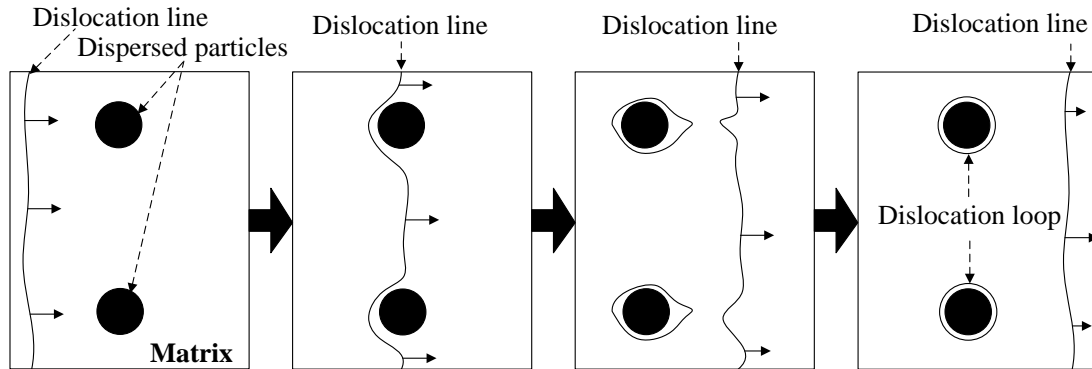


Fig. 2-3 Schematic illustration of Orowan mechanics

また幾何学的な考察により分散強化の強化量は次式で表わされる。

$$L_0 = \left(\frac{2}{f} \right)^{1/2} r \quad (1)$$

ここで、 L_0 は分散粒子の平均間隔、 f は分散粒子の体積率、 r は分散粒子の大きさを表わす。また、外部せん断応力(変形応力) τ を剛性率 μ 、バーガースベクトルの大きさ b 、および(1)式を用いて表わすと、

$$\tau = \frac{\mu b}{L_0} \cong \frac{0.7 \mu b \sqrt{f}}{r} \quad (2)$$

となり、分散強化による外部せん断応力(変形応力)は、分散粒子の径 r に反比例し、分散粒子の体積量 f の 1/2 乗に比例することがわかる。

2.2.4 Hall-Petch の関係式（経験則）

結晶粒径と強度の関係性を表わす式として、Hall-Petch の関係式が提唱されている。E. O. Hall は、オロワン機構の発展理論として軟鋼の変形挙動を詳細に調べることで結晶粒径と強度の関係性を明らかとした²⁻⁶⁾。また、N. J. Petch は Hall により提唱された理論を元に、純 Cu の結晶粒径と強度の関係性を明らかとした²⁻⁷⁾。これらの結果から、Hall-Petch の関係式が示されている。式(3)に Hall-Petch の関係式を示す。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k/d^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 σ_y は降伏強さまたは耐力(MPa)であり、 σ_0 は転位を運動させるために必要な応力(MPa)であり、この値は転位密度により変化する。また、 d は結晶粒径(mm)であり、 k は結晶粒界による強化の比例定数であり、一般的に k はHall-Petch係数と呼ばれる。この関係式から、材料の平均結晶粒径と強度特性には線形の相関関係がある。Fig. 2-4に結晶粒径の違いによるHall-Petchの関係について概念図を示す。Fig. 2-4 (a)のように結晶粒径が大きい場合には、すべり帯が長くなる。また、粒界には転位の体積があり、すべり帯が長くなることにより大きな応力集中が働く。転位の堆積により外力から応力が負荷された際には結晶粒をすべり変形させるためには大きな力が必要となる。このため粒界の近傍には非常に大きな応力集中が生じる。

これらの関係を式(4)で表わす。

$$f(\delta) = (\sigma_a - \sigma_f) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{d}{\delta}} + \sigma_f \quad (4)$$

ここで、 σ_a は外部から加えられたせん断応力(MPa)であり、 σ_f は転位の運動に対する摩擦力(MPa)、 $f(\delta)$ は δ の位置での最初の結晶粒内のすべり系に対するせん断応力(MPa)である。また、 σ_l の時、結晶が変形を始めたと考えたと式(3)から式(4)の関係で考えることができる。

$$\sigma_a = \sigma_f + 2\sqrt{\delta_l}(\sigma_l - \sigma_f)d^{-1/2} \quad (5)$$

式(5)から、外部から加えられたせん断応力 σ_a は結晶粒径 d が大きくなる程、小さくなることがわかる。つまり結晶粒径の変化により、必要な変形応力が変化することがわかる。これにより、結晶粒径の微細化と強度の関係性が証明されている。

しかし、結晶粒が細くなる時、逆に強度が低下する現象も示されている。例えばCuおよびPdにおいて約6.5~12 nmの結晶粒では結晶粒径の微細化に伴い、結晶粒界の粒界すべりの効果が転位堆積による変形抵抗を上回るため強度が低下することが明らかにされている²⁻⁸⁾。この関係性を逆Hall-Petchの関係と呼ぶ。

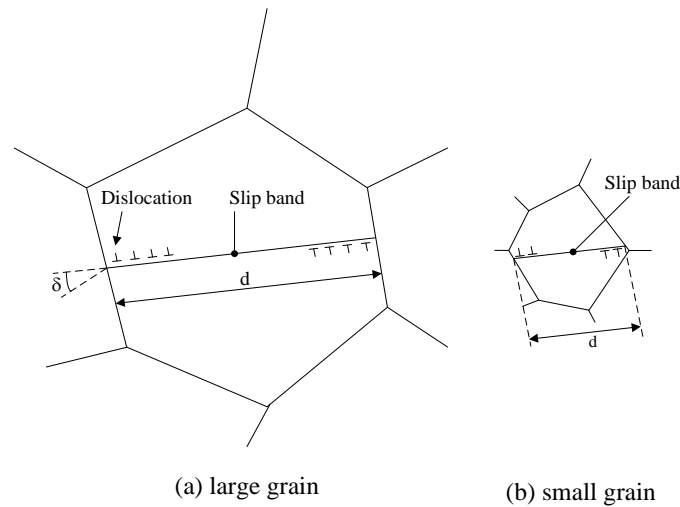


Fig. 2-4 Schematic illustration of hall-petch relation

2.3 強ひずみ加工

強ひずみ加工は、材料に応力やひずみを負荷することにより、材料の元来有する結晶粒径を微細化し、材料の持つ引張強さ等の機械的性質を向上する加工方法である。代表的な強ひずみ加工として ECAP 法²⁻⁹⁾、ARB 法²⁻¹⁰⁾が挙げられる。しかし、これらの方法はバルク材料が対象であり、微細な結晶粒を得るため、繰り返しの加工を必要とする。また、ひずみを負荷する際に、材料の変形抵抗を低減させるために入熱を必要とすることが一般的である。従って、加工中に再結晶を起こす可能性が高く、材料の有する結晶粒径の微細化には限度があると考えられる。本節では代表的な強ひずみ加工について説明する。

2.3.1 繰り返しせん断加工法

繰り返しせん断加工法(Equal Channel Angular Pressing : ECAP 法)²⁻⁹⁾は、材料の圧縮によりせん断ひずみを負荷する強ひずみ加工である。ECAP 法の概要を Fig. 2-5 に示す。Fig. 2-5 に示すように角度のついた穴をあけた金型を用意する。この内部に金属材料を挿入し、金型に入熱した後に、圧縮応力の負荷により材料を穴の内部で移動させることで金属材料にせん断ひずみを加えて、材料内部の結晶粒を微細化する方法である。この方法では、せん断変形の負荷角度を変化させることで、材料中の結晶方位を制御可能となる。

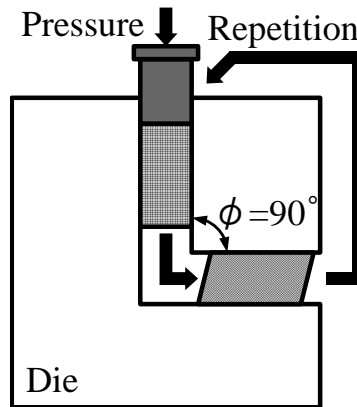


Fig. 2-5 Schematic illustration of ECAP method

これまでの研究では単元素金属に対して ECAP 加工を行い，結晶粒と機械的性質の関係について多く報告されている。

純 Ni に対して ECAP 法を用いた加工では，繰り返し数の変化が結晶粒に及ぼす影響が調べられ，繰り返し数の増加に伴い結晶粒径は微細化し，すべり帯を形成する²⁻¹¹⁾。

純 Al に対して ECAP 法を用いた繰り返し加工では，4 回の加工で結晶粒径は 800 nm まで微細化するが，しかしそれ以降の加工回数では変化せず一定であるが，材料内部の結晶方位が変化し，高角粒界が増加する²⁻¹²⁾。

純 Ti に対して ECAP 法を用いた加工では，2.8 mm/s という比較的早い加工速度で行われたものは双晶変形により結晶の変形が見られ，(1 0 -1 1)面に配向する．0.2 mm/s の加工速度で同じ材料を加工するとすべり変形を起こし，材料内部にはすべり帯がみられる²⁻¹³⁾。

また，脆性金属である Al-Zn 合金系に対して ECAP 法による加工を行うと，結晶粒径の微細化により超塑性現象が発現する²⁻¹⁴⁾。

この他に，ECAP 法の加工中における材料の変形挙動についてシミュレーション²⁻¹⁵⁾，せん断を加える際の角度が結晶粒の変形に与える影響についても明らかにされている²⁻¹⁶⁾。

ECAP 法は，歴史が最も古い強ひずみ加工であり，最も原理解明が進んでいる強ひずみ加工である．近年では原料にバルク材料ではなく，結晶粒の細かい金属粉末を用いる Torsional-Equal Channel Angular Pressing (T-ECAP)法²⁻¹⁷⁾も開発され，ECAP 法と同様に繰り返しの加工工程を必要とするが，ECAP 法の 3 倍まで引張強さが高まるという報告もある。

しかし，問題点としてせん断変形時における材料の抵抗を低減させるために入熱が必要となり，微細な結晶粒径を得るためには繰り返しの加工工程を必要とする．微細な結晶粒を得るためには 5 回以上の加工工程を必要とするため，連続圧延や引き抜き加工と異なり，産業への応用は加工時間が増加し適応が難しいと考えられる．また，材料により変形抵抗の低減には入熱を必要とすることから，動的再結晶を引き起こすことが懸念され，結晶粒の微細化を阻害する可能性が考えられる．加工時には，せん断角度の設定により，材料内部の結晶粒径の配向が変化するため，異方性を有した材料となる点が欠点として挙げられ，

専用の金型を開発する必要性も問題点として挙げられる。

2.3.2 繰り返し重ね接合圧延法

繰り返し重ね接合圧延法(Accumulative Roll Bonding : ARB 法)²⁻¹⁰⁾は、板材成形に用いられる圧延機を利用した強ひずみ加工である。ARB 法の概要を Fig. 2-6 に示す。ARB 法は、原料の板材を2つに切断した後、板材同士を重ね、入熱し圧延することで1枚の板材を得る。この手法では汎用機械である圧延機を使うことにより容易に強ひずみ加工を行うことができる。

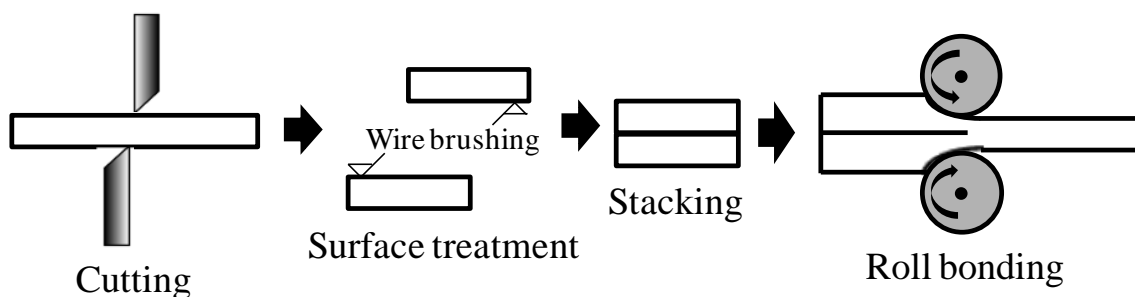


Fig. 2-6 Schematic illustration of ARB method

ARB 法では、ECAP 法と同様に Al, Ti および Fe 系材料の SS400 について結晶粒の微細化が報告されている^{2-10),2-18)-2-19)}。

純 Al に対する ARB 法の加工では、473K の温度下で、37 μm の平均粒径を持つ 1100 系の純 Al に対して、8 回までの加工結果が示されている。この結果、引張強さは 80MPa から 300MPa まで向上し、8 回目の加工では平均粒径は 0.67 μm まで微細化する²⁻¹⁸⁾。

純 Ti の加工では、常温下で 5 回の加工により 80 nm まで結晶粒径は微細化し、この時 Ti-6Al-4V と同等の強度を有するが、接合のために加工毎の表面処理が必要である²⁻²⁰⁾。

同様に SS400 の ARB 法による加工では、常温から 973 K に条件を変更し加工が行われている。特に常温下での加工では、加工前の平均結晶粒径は 270 μm から 110 nm まで微細化する²⁻¹⁹⁾。その後は、主に 2 元素の重ね合わせによる合金化について多くの研究がされている。ARB 法の特徴として材料を積層し一枚の板材を得ることから、2 種類の原料を用いることで複合材料を容易に得られる利点がある。これにより Cu-Ag および Cu/Zr の積層材料の開発が行われたが、他元素同士の界面では合金化が起こる²⁻²¹⁾。これは ARB 法による強ひずみの負荷と材料抵抗の低減のための入熱による。ECAP 法と同様に問題点として、繰り返しの加工工程が必要である。また、ECAP 法とは異なり、板材の接合を行うため加工毎に酸による表面処理も必要となる。ARB 法では、特に合金や微細な結晶粒を得るためには 10 回程度の加工が必要になる。

以上のことから ARB 法では常温で加工可能となるが、加工毎の処理工程が増えるといえ

る．専用の機械を開発することがなく，圧延機を利用することで結晶粒径を微細化することができる優れた手法であるが，ECAP 法と同様に産業への適応は難しいと考えられる．

2.3.3 圧縮およびねじりを利用した強ひずみ加工

圧縮応力およびねじりによるせん断力を負荷することで材料に強ひずみを加える方法が研究されている．圧縮およびねじりを利用した強ひずみ加工として，圧縮ねじり法 (Compressive Torsion Pressing : CPT 法)²⁻²²⁾⁻²⁵⁾がある．また，同様の加工方法として高圧ねじり法 (High Pressure Torsion : HPT 法)²⁻²⁶⁾がある．**Fig. 2-7** に CPT 法の概略図を示す．**Fig. 2-7** に示すように，CPT 法では円筒形の筒内部に試料を充填し，上下に設置したダイスにより圧縮と同時にねじりによるせん断力を負荷することで，試料に強ひずみを負荷する加工方法である．特徴として上下のダイスの変位量を変化させることで，ひずみ量を容易に変化できることが挙げられる．HPT 法は，CPT 法と同様に加工を行うが，1GPa 以上の高圧下で加工を行うため，試料を納める金型にテーパをつける場合が多い．

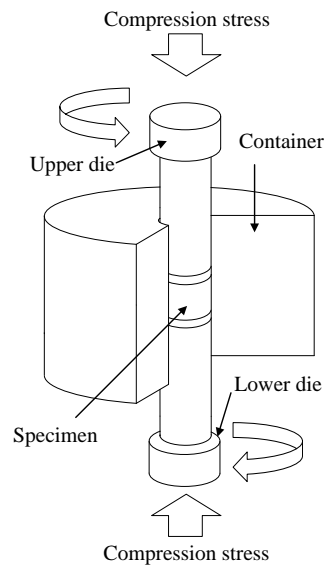


Fig. 2-7 Schematic illustration of Compression torsion process

CPT 法は ECAP 法および ARB 法とは異なり，原料に粉末およびバルク金属を対象とした強ひずみ加工である．CPT 法でも，単元素，複合材料の開発が行われており，Al の切削屑を原料としてもバルク材料の開発が可能である²⁻²⁵⁾．この手法の利点として軸の回転によりひずみを負荷することから，無限に対象材料にひずみを与えられることである．また，CPT 法では上下のダイスを反対方向に回転させることでひずみを負荷するが，CPT 法では，上面のみ回転させる場合が一般的であり，下面側も回転する場合には **Reversal HPT**²⁻²⁶⁾と呼ぶ．加工対象材料はバルク材のみが報告されている．

しかし，問題点として円柱形の材料にひずみを負荷するため試料内部と円周部および試

料上下面ではひずみの分布が異なり，材料強度に分布が起こることが挙げられ，試料形状は円柱形状に限られる．また，CPT 法についても変形抵抗の低減のために入熱を必要とすることから動的再結晶が懸念される．

以上のことから，熱エネルギーを必要とせず一度の加工工程で微細な結晶粒径を得られ，試料全体に渡り結晶粒径が均質となる加工方法の開発は重要であると考えられる．

2.3.4 圧縮せん断法

近年，金属粉末を原料とし，常温および大気雰囲気下で圧縮応力とせん断ひずみを同時に負荷することで，微細な結晶粒径を有する金属薄板を成形する常温圧縮せん断法 (Compression Shearing Method at Room Temperature :COSME-RT) が開発された²⁻²⁷⁾⁻²⁻³⁴⁾．COSME-RT の成形概略図を Fig. 2-8 に示す．Fig. 2-8 に示すように，COSME-RT の固化成形では，Moving plate(Upper plate)および Stationary plate (Lower plate)の間に金属粉末を充填し，金型に圧縮応力を負荷したまま保持する．その後，Moving plate にせん断応力を負荷し変位させることにより，金属粉末にせん断ひずみを加えて薄板状に固化成形する方法である．

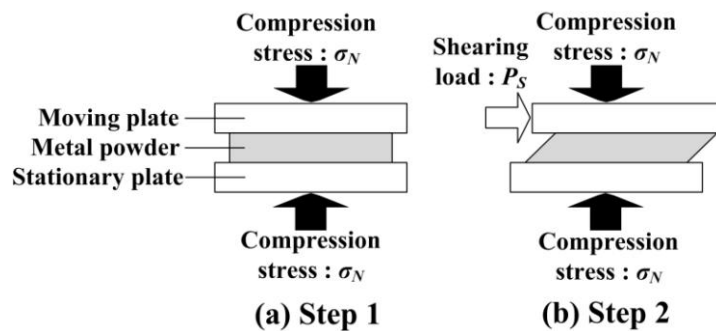


Fig. 2-8 Schematic illustration of COSME-RT

COSME-RT では一度の加工で金属薄板の成形ができ，入熱を必要としないことから，結晶粒径の粗大化が懸念されず，高強度な材料の開発が可能であると考えられる．

COSME-RT の先行研究では Fig. 2-9 に示す装置を用いて固化成形されている．Fig. 2-9 に示すようにねじの軸力により圧縮応力を Upper plate(Moving plate), Lower plate(Stationary plate)および金属粉末に負荷し，保持したまま Lower plate を変位させることにより金属粉末にせん断ひずみを加え固化成形を行う．本手法を用いて Al²⁻²⁷⁾および磁性材料²⁻²⁸⁾⁻²⁻³⁰⁾の固化成形が行われている．

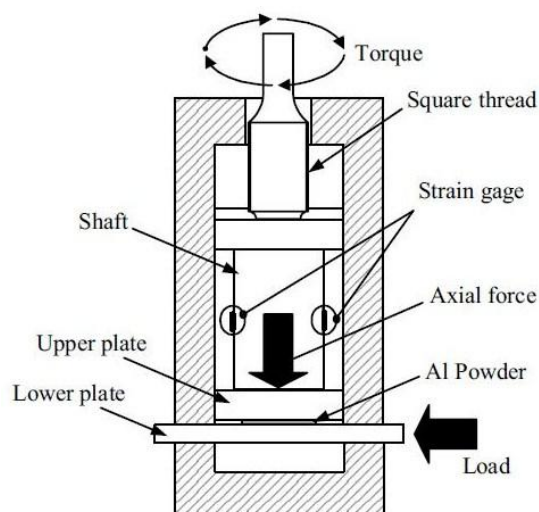


Fig. 2-9 Schematic illustration of COSME-RT²⁻²⁷⁾

本項では COSME-RT の先行研究として磁性材料の固化成形について述べる。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ²⁻²⁸⁾ および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ^{2-29,2-30)} 磁性材料のプリフォーム成形に COSME-RT が用いられている。COSME-RT は、一般的に行われる単軸圧縮によるプリフォーム作製と比較し、せん断変形が負荷されることから、密度が相対的に高まることが考えられる。特に磁性体では、密度と磁性特性には密接な関係性があることから、COSME-RT を用いたプリフォーム作製は有用である。実際に COSME-RT を用いて作製され、熱処理を施された Sm-Fe-N は、Fig. 2-10 に示すようにヒステリシスループが通常バルク材と比較して高くなり磁性材料として有用であると考えられる。

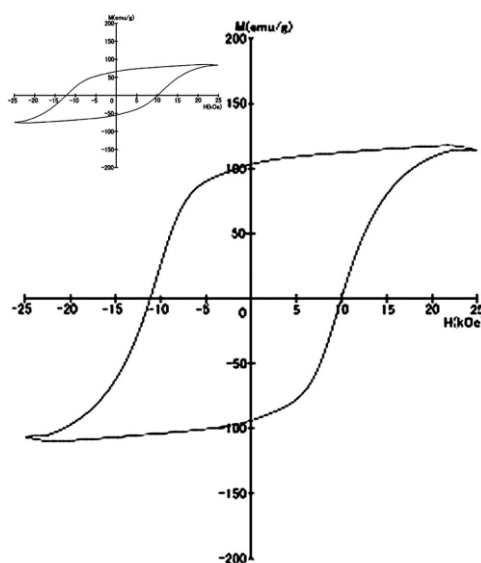


Fig. 2-10 Hysteresis loops of the Sm-Fe-N magnet produced from magnetically aligned green compact by the compression shearing method.²⁻²⁸⁾

また、Nd-Fe-B 合金粉末の COSM-RT を用いた固化成形では、常温および大気雰囲気下の条件で多結晶体である Nd-Fe-B のインゴットから粉末を作製し成形されている。これによるとインゴットからリボン状の粉末を作製したことにより、**Fig. 2-11** の X 線回折結果に示されるように非晶質化する。

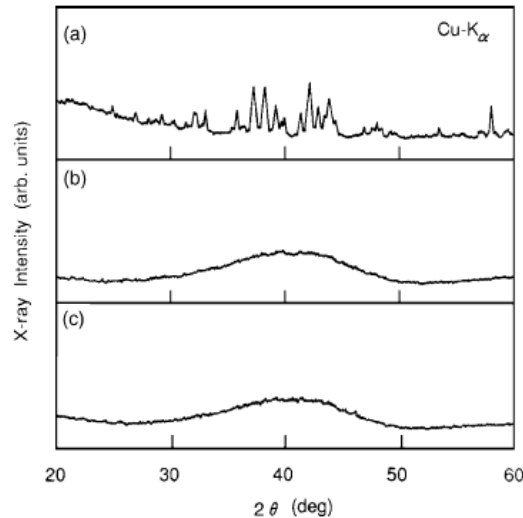


Fig. 2-11 XRD patterns of (a) Nd-Fe-B alloy ingot, (b) the melt-spun ribbon, and (c) the bulk material produced by the compression shearing method ²⁻²⁹⁾

これを原料として COSME-RT により成形することで、緻密に固化成形でき、成形された薄板は非晶質体となり磁性特性に優れる。COSME-RT により成形した Nd-Fe-B 他の論文では成形時の温度を変化させることで 96~99% の高密度を得られることも報告されている ²⁻²⁹⁾。緻密な磁性材料は優れた磁性材料を得られることから、COSME-RT の応用は非常に有用であると考えられる。

2.4 純 Ti の機械的性質

前節までではそれぞれの強ひずみ加工の特徴を簡潔に述べたが、ここでは、ECAP 法、ARB 法および HPT 法を用いた純 Ti の加工例について詳細を述べる。

2.4.1 合金化による強度の向上

純 Ti および代表的な Ti 系合金材料の機械的性質を **Table 2-1** に示す。Table 2-1 に示すように純 Ti は ASTM の規格により純度で grade が分類されている。最も純度の高い Ti を grade 1、以下純度の低下により grade 2、3 および 4 と分類されている。純 Ti grade 1 と grade 2 では引張強さに 100 MPa の差がみられることから、不純物量の増加に伴って強度が向上する。現在、最も代表的な Ti 合金である Ti-6Al-4V の引張強さは 860MPa であり、純 Ti grade 2 と比較して 2.5 倍ほど引張強さが高い。V フリー材料である Ti-5Al-2.5Fe、Ti-5Al-2.5Sn および

Ti-6Al-7Nb についても、Ti-6Al-4V と同等以上の引張強さを示す。また、V および Al フリー材料である Ti-Nb-Ta-Zr の引張強さは Ta 量の変化により 700-820MPa となり、純 Ti grade2 と比較し、2~2.4 倍の引張強さを示す²⁻³⁵⁾。

以上のことから、Ti についても純 Al と同様に合金化による機械的性質の向上が可能であり、引張強さは純 Ti の 2.5 倍まで向上する。

Table 2-1 Mechanical properties of Ti and it's alloys

Alloy structure	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
pure Titanium (ASTM grade1)	240	170	24
pure Titanium (ASTM grade2)	350	275	20
Ti-6Al-4V	860	780	10
Ti-5Al-2.5Fe	960	785	13
Ti-5Al-2.5Sn	860	830	15
Ti-6Al-7Nb	900-1100	800-1000	10-15
Ti-Nb-Ta-Zr	700-820	490-800	20-44

2.4.2 分散強化

純 Ti の酸化物分散強化のために繰り返し強加工法(Roll-Compaction Process:RCP)による成形が研究されている。RCP 加工は冷間圧延により材料にひずみを導入すると共に、粉体表面の新生面を大気酸化することで酸化チタンを生成する。また加工により、この酸化物は粉体内部へと分散するため、結晶粒の微細化と酸化物の分散強化が同時に可能となる。成形条件として、原料に Sponge Ti 粉末を用いて RCP 法による加工を 20 Pass まで行った後に、SPS 法により 1073K で焼結される。焼結後には RCP 法により 20 Pass の加工を行った Ti 粉末では酸化物を 2400 ppm 含む。加工を行っていない原料粉末の酸化物は 690 ppm であることから、RCP 加工により酸化物が増加する。

また、焼結後の成形体は引張試験が行われている。この結果から、加工を行っていない Sponge Ti 焼結体の引張強さは 226MPa、20 Pass の RCP 加工を行われた粉末を用いた焼結体の引張強さは 500 MPa であるとされ、RCP 加工により引張強さは 2.5 倍程度まで向上することが報告されている²⁻³⁶⁾。

2.4.3 ECAP 法

純 Ti の ECAP 法による加工では、微細組織、引張試験による機械的性質が明らかにされている²⁻³⁷⁾。平均粒径 10 μm を有する純度 99.76 % の純 Ti 材料に対して、加工回数 8 回および加工温度 450°C の条件で ECAP 法により加工された純 Ti 材料の応力-ひずみ線図を **Fig. 2-12** に示す。またこの時、加工時の材料を回転させることにより 3 つの加工ルートを用いている。Fig. 2-12 から、ECAP 法により加工を行った純 Ti 材料の引張強さは 700 MPa 以上

となる。一般的な純 Ti 材料の引張強さは 400 MPa 程度であるため、ECAP 法の加工により 1.75 倍まで強度が向上する。また加工後の平均結晶粒径は 260-680 nm であるとされ、原料の平均結晶粒径 10 μm と比較し、非常に微細になることがわかる。

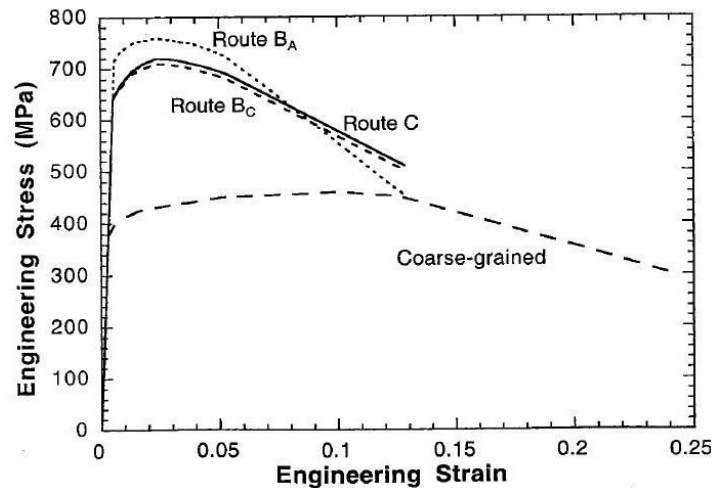


Fig. 2-12 Typical tensile stress-strain curves for coarse-grained Ti and Ti processed using ECAP route B_C, B_A and C, respectively. Samples with geometry as illustrated in Fig.2 were used The sample longitudinal axis coincides with the longitudinal axis of Ti billet²⁻³⁷⁾

2.4.4 ARB 法

ARB 法による純 Ti の加工では、原料に ASTM grade 2 の純度を有する板材を用いて、ひずみ速度 0.29 ms^{-1} 、圧化率 50%を一定とし、加工回数を 1-8 回に変化し加工を行う²⁻³⁸⁾。Fig. 2-13 に引張試験により得られたそれぞれの加工回数における応力-ひずみ線図を示す。Fig. 2-13 から、ARB 法により加工を行われた純 Ti 材料は、加工回数の増加に伴って引張強さが向上する傾向がみられる。特に 5 回以上の加工では引張強さに大きな変化は見られないが、Ti 合金として多岐の分野で用いられる Ti-6Al-4V の引張強さ 900 MPa と同等の値を示すことがわかる。

また、微細組織の観察から、加工回数 2 回以上の純 Ti 材料では結晶粒が 100 nm まで微細化するとされる。特にラメラ境界は加工回数の増加に伴って微細化し、加工回数が 2 回の際は 700 nm であるが、5 回以上では 100 nm であり、ラメラ境界の変化が強度値へ影響していると考えられている。

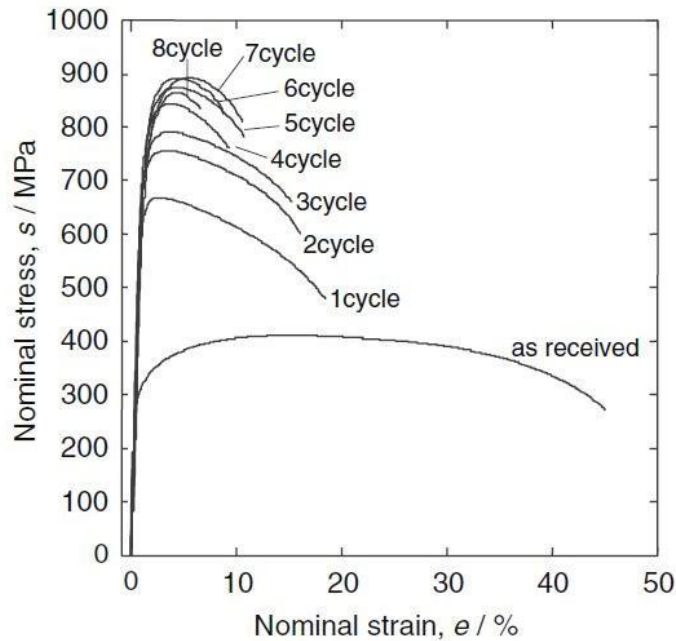


Fig. 2-13 Nominal stress-strain curves of the commercial purity Ti ARB-processed by various cycles at room temperature²⁻³⁸⁾

2.4.5 HPT 法

HPT 法を用いて、ECAP 法および ARB 法と同様に純 Ti 材料の加工が行われている。HPT 法による純 Ti の加工では原料に純度 99.53% のディスク状のバルク材料を用いて、圧力 5 GPa、対数ひずみ 7 の条件で加工する。また、加工後には 1.3×10^{-3} Pa の真空下において、250-550 °C で焼きなましを 2 時間行い、それぞれの試料に対して曲げ試験が行われている²⁻³⁹⁾。Fig. 2-14 に焼きなまし温度と曲げ強さの関係を示す。Fig. 2-14 から、曲げ強さは熱処理前で 1500 MPa であり、焼きなまし温度 250 °C まで曲げ強さは向上し、最大値 1700 MPa を示した後、温度上昇に伴って緩やかに低下する。市販の純度 99.7% の純 Ti 材料の曲げ強さは 600 ~ 700 MPa であることから、HPT 法による加工を行うことで曲げ強さは向上する。また、一般的に硬さと耐力の関係性は $HV = 3 \sigma_y$ とされるが、強ひずみ加工においてはこの関係性が成り立たないことが指摘されている。従って、強ひずみ加工における Hall-Petch 係数の向上もこの関係性のずれによると示唆されている。

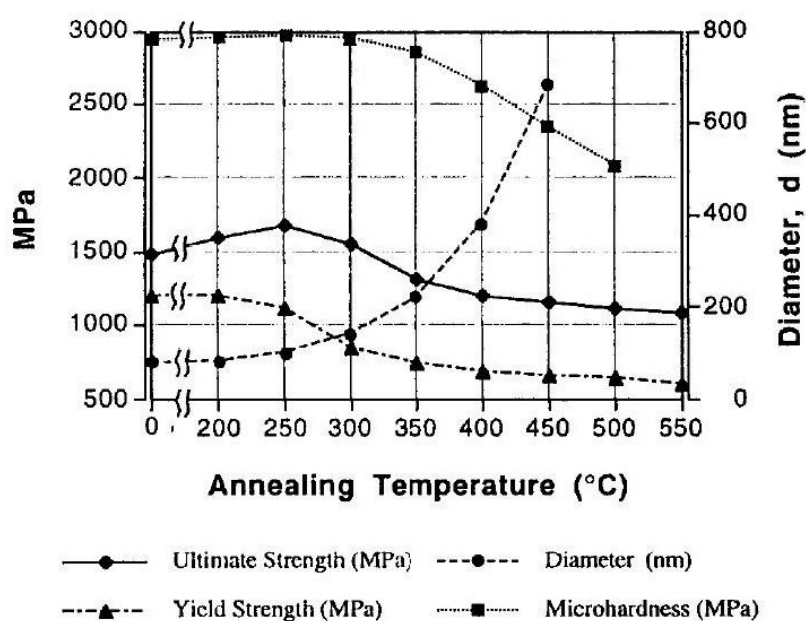


Fig.2-14 Dependence of structure fragments size and mechanical properties on annealing temperature in titanium subjected to SPD²⁻³⁹⁾

2.4.6 複合強ひずみ加工

近年では強ひずみ加工の複合についても研究されている²⁻⁴⁰⁾。Table 2-2 に純 Ti 材料に対して ECAP 法の加工後に HPT 法により加工した際の引張強さ、ビッカース硬さ等の機械的性質の変化をまとめた表を示す。Table 2-2 から、ECAP 法では引張強さが 540 MPa であるが、ECAP 法後に HPT 法で加工を行った場合には引張強さは 640 MPa まで向上している。さらに同様の加工でも加工温度を室温にすることでさらに引張強さは高まり 730 MPa となる。このことから、加工時の温度が高い場合には動的な再結晶による結晶粒の粗大化が影響していると考えられ、加工温度を低温にすることが重要であると考えられる。

Table 2-2 Mechanical Properties of Ti Materials for Different Processed States²⁻⁴⁰⁾

Processing State	Hv (MPa)	σ_u (MPa)	σ_y (MPa)	δ (%)	Hv/ σ_y	Hv/ σ_s
Hot-rolled rod	1800	480	440	24	4.09	3.75
ECAP (500-450°C)	2350	540	520	16	4.52	4.35
ECAP (500-450°C) +HPT (450°C)	2700	640	530	30	5.09	4.22
ECAP (500-450°C) +HPT (20°C)	3120	730	625	25	4.99	4.27

Hv is the microhardness, σ_u is the ultimate strength and σ_y is the yielding strength obtained from tensile test.

2.4.7 強ひずみ加工による純 Ti の機械的性質の比較

本項では、それぞれの強ひずみ加工による純 Ti の機械的性質をまとめ、比較検討を行う。

それぞれの強ひずみ加工により測定された機械的性質を **Table 2-3** に示す。Table 2-3 から、引張試験により得られた強度値を比較すると、最も強度値が高い加工法は ARB 法である。純 Al についても同様の結果が得られていることから、先行研究の中で、結晶粒の微細化に最も優れた方法であると考えられる。また、ECAP 法と ECAP+HPT 法を比較すると ECAP+HPT 法により加工された純 Ti の強度は低い。これは、ECAP の加工時におけるパスルートの違いから強度差が出たのではないかと考えられる。前項で述べたように ECAP+HPT では ECAP 後に HPT 法の加工を行うことで、ECAP 法のみ材料に比べ強度値は向上していた。従って、強ひずみ加工を複合して加工を行うことも有効であると考えられるが、それぞれの強ひずみ加工で最適な加工条件を考慮することが必要である。

Table 2-3 Mechanical properties of pure Titanium by various Severe Plastic Deformation

Method of Severe Plastic Deformation	Maximum strength	Measured Mechanical property	Material (purity)	Processing condition	Working temperature
ECAP ²⁻³⁷⁾	760 MPa	Tensile test	99.76%	8 passes	723K
ARB ²⁻³⁸⁾	900 MPa	Tensile test	ASTM grade 2	8 cycles	RT
HPT ²⁻³⁹⁾	1500 MPa	Bending test	99.70%	5 GPa, $\gamma = 7$	RT
ECAP+HPT ²⁻⁴⁰⁾	730 MPa	Tensile test	-	-	723K, RT

以上のことから、いずれの強ひずみ加工においても機械的性質を向上させることができる。しかし、ECAP 法では純 Ti の加工においては入熱が必要であり、加工温度の変化により動的再結晶の影響が懸念される。また、ARB 法および HPT 法では室温下での加工が可能となるが、ARB 法では繰り返しの加工工程のために表面処理が必要となり、加工時間の増加が懸念される。同様に HPT 法では材料中央部と円周部で強度が異なるため、材料全体で均質な強度を有する材料を得ることが難しい。従って、本研究では COSME-RT による純 Ti 材料の固化成形を行い、一度の加工で入熱を必要とせずに機械的性質に優れた純 Ti 材料の開発の検討を行う。

2.5 純 Al の機械的性質

前節では、純 Ti の合金化、分散強化および強ひずみ加工の概要について述べた。本節では、同様に純 Al を対象とした合金化、分散強化および強ひずみ加工による軽金属材料の強度値の変化等について詳細を述べる。

2.5.1 合金化による強度の向上²⁻⁴¹⁾

代表的な Al 合金の機械的性質を **Table 2-4** に示す。Al の純度 99%以上を示す A1060 系の引張強さは 70MPa と低い値を示す。Al-Cu 系の合金である A2017(ジュラルミン)および A2024(超ジュラルミン)では引張強さは 1060 材と比較し約 2.6 倍まで高まる。しかし、Al-Cu 系の合金は耐食性に難点がある。Al-Mg 系の合金である A5052 は、ジュラルミンおよび超

ジュラルミンと同等以上の強度を有し、耐食性にも優れることから、船舶、車両および建築等の分野で幅広く用いられている。Al の合金系で最も強度が高い材料は、Al-Zn-Mg 系の A7075(超々ジュラルミン)であり、引張強さは 230MPa に達し、航空機分野で用いられる。以上のことから、Al の合金化により、純金属と比較して 3 倍程度まで強度を向上することが可能である。尚、Table 2-4 に記載した機械的性質はいずれも O 材のものであるため、熱処理条件等により、さらに機械的性質を向上することが可能である。

Table 2-4 Mechanical properties of typical Aluminum alloys²⁻⁴¹⁾

Alloy structure	Code	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
pure Aluminum	A1060	70	30	43
	A1100	90	35	35
Al-Cu	A2017	180	70	20
	A2024	185	75	20
Al-Mg	A5052	195	90	25
Al-Mg-Si	A6063	90	50	-
Al-Zn-Mg	A7075	230	105	17

2.5.2 分散強化

Al の母相に酸化物が分散した場合の強度値が報告されている²⁻⁴²⁾。原料となる Al 粉末の純度は 99.9% であり、Al 粉末の平均粒径は 0.9, 1.4 および 5.7 μm の 3 種が用いられている。この粉末に対して放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: SPS)法を用いて 300~600°C で焼結した後、微細組織および機械的性質を測定した。Fig. 2-15 にそれぞれの原料粉末を用いた SPS 材の応力-ひずみ線図を示す。Fig. 2-15 から、原料の粒径が最も細かい 0.9 μm の引張強さが最も高く、195 MPa を示す。Table 2-4 に示したように一般的な純 Al の引張強さは 70~90 MPa であることから、SPS 法により高強度化されている。

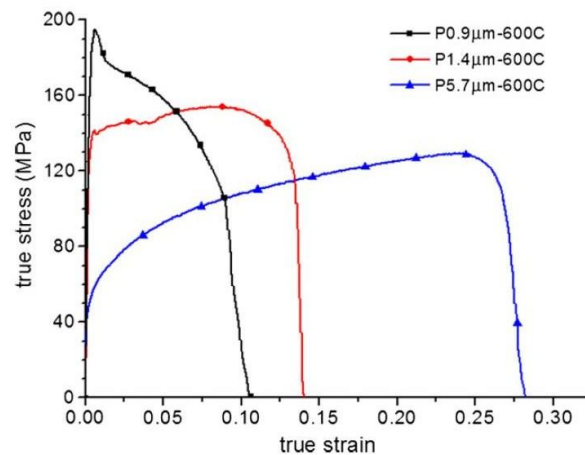


Fig. 2-15 Tensile stress-strain curves for samples sintered at 600°C, All the samples show a good elongation before or after necking, indicating a high density²⁻⁴²⁾

また、SPS 法により焼結されたそれぞれの成形体の TEM 像を **Fig.2-16** に示す。Fig.2-16 から、全ての成形体の結晶界面には濃灰色の粒状で示される酸化物が存在している。また、それぞれの酸化物量は $0.9\mu\text{m}$ の時 8wt%、 $1.4\mu\text{m}$ の時 7wt% および $5.7\mu\text{m}$ の時 4wt% とされることから、いずれの成形体においても酸化物の分散強化が起こると考えられる。また、純 Al の Hall-Petch 係数と SPS 法により得られた成形体の Hall-Petch 係数を比較すると、SPS 法により得られた酸化物を含む成形体では Hall-Petch 係数が大きくなることから、酸化物により分散強化する。以上のことから、純 Al の結晶界面における酸化物の分散強化により、一般的な純 Al 材と比較して 2.1 倍まで強度が向上される。

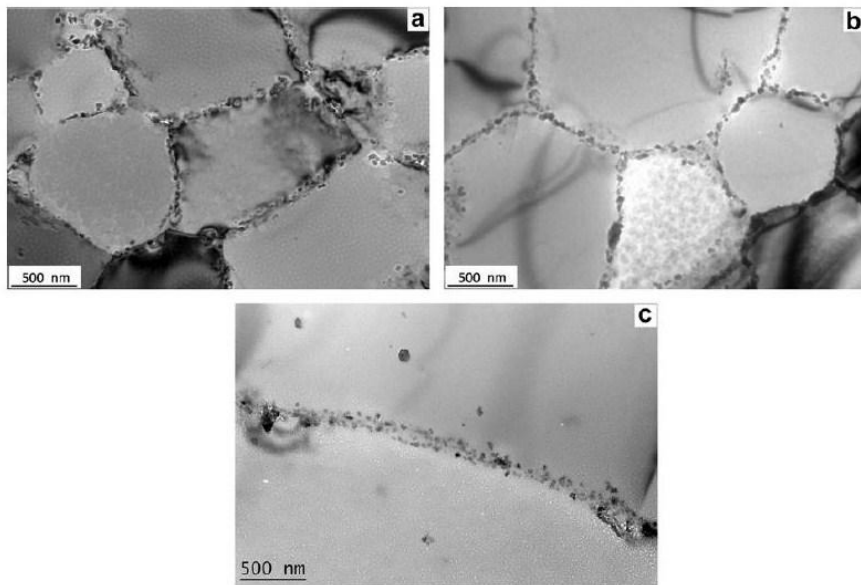


Fig. 2-16 Microstructures as seen in the TEM for as-sintered samples of (a) $P0.9\mu\text{m}$ -600°C, (b) $P1.4\mu\text{m}$ -600°C, and (c) $P5.7\mu\text{m}$ -600°C, showing the presence of homogeneously distributed oxide particles along the grain boundaries, and the fully-recrystallized nature of the microstructure in the sintered samples²⁻⁴²⁾

2.5.3 ECAP 法

Fig. 2-17 に ECAP 法により強ひずみ加工が行われた純 Al 材料(A1050)の圧縮試験における応力-ひずみ線図²⁻¹²⁾を示す。Fig. 2-17 から、焼きなまし材と比較し、ECAP 法により加工を行った純 Al 材料では、降伏点が高くなる傾向がみられる。降伏後の応力変化は僅かであるが、徐々に低下する傾向がみられる。また、ECAP 法の加工回数の増加に伴い、降伏点は向上し、焼きなまし材料の降伏点と比較し、8 回加工後の純 Al 材料は 3.5 倍まで降伏点の応力が向上する。

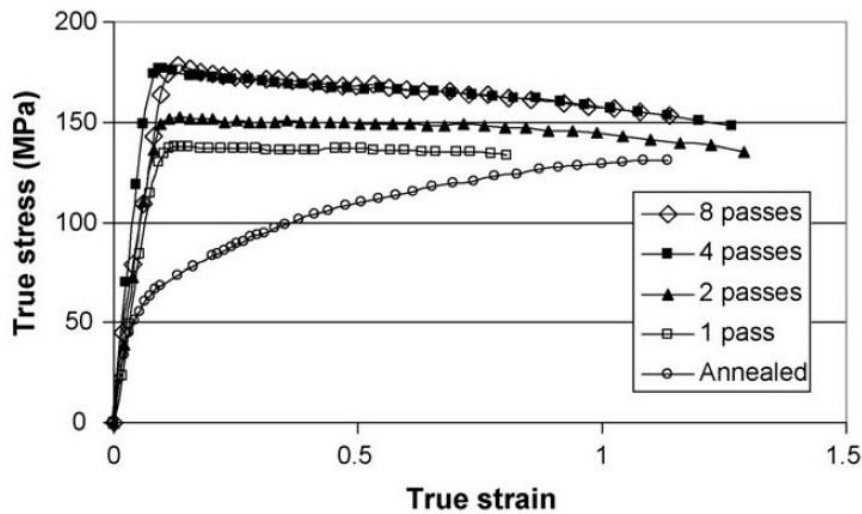


Fig. 2-17 True stress-true strain response obtained in simple compression for samples processed by route Bc²⁻¹²⁾

2.5.4 ARB 法

ARB 法により作製された純 Al 材料の引張強さと加工回数の関係²⁻⁴³⁾を **Fig. 2-18** に示す。Fig. 2-18 から引張強さは加工回数の増加に伴い向上する。特に加工前の引張強さは 80 MPa であるが、加工回数 6 回以上の時、引張強さは 300 MPa であり、3.75 倍まで強度が向上する。

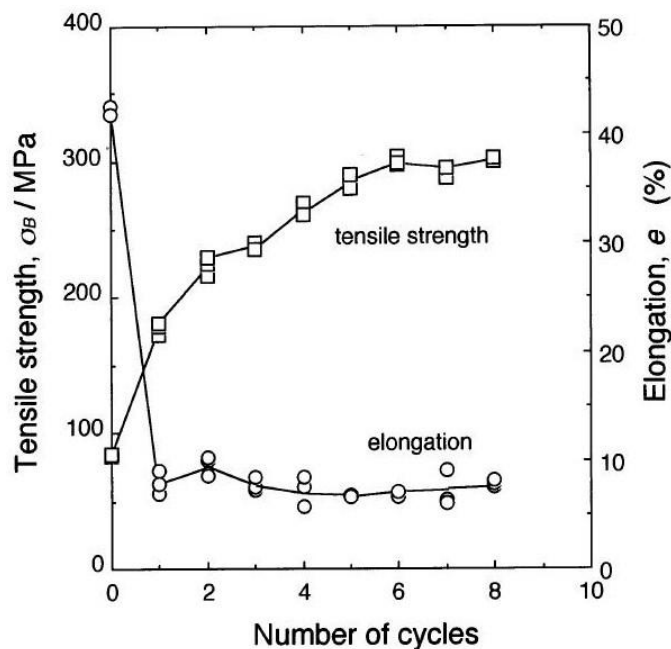


Fig. 2-18 Mechanical properties at ambient temperature of the 1100 aluminum after ARB at 473K²⁻⁴³⁾

2.5.5 HPT 法

HPT 法を用いて加工を行った純 Al (99.99%) の機械的性質²⁻⁴⁴⁾について述べる。HPT 法の加工では条件を圧力 1 GPa, 回転速度 1 rpm で一定とし, 回転角度を 1/8, 1/4, 1/2 および 1 と変化して加工した後, 表面のビッカース硬さを相当ひずみ毎に評価している。Fig.2-19 に相当ひずみに対するビッカース硬さの変化を示す。Fig. 2-19 より相当ひずみ 2.5 前後でビッカース硬さは最大値をとり, その後緩やかに低下し, 相当ひずみ 6 以上では 32HV で一定となる。加工前の HV は 32 であり, ひずみ増加に伴って強度の向上はみられない。これは EBSD 解析および TEM 観察により, 結晶粒が亜結晶粒化した後に, 結晶方位のずれ角度が増加し, 粒界で転位が統合される。さらに転位の発生と統合により平衡が保たれることにより強度値が向上しないと考えられている。

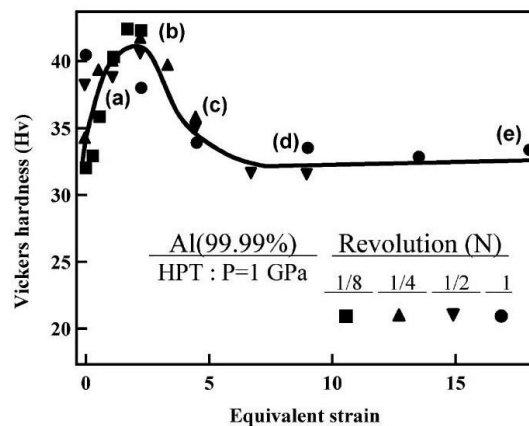


Fig. 2-19 Vickers microhardness plotted against equivalent strain for all points²⁻⁴⁴⁾

2.5.6 COSME-RT

COSME-RT の純 Al 粉末を用いた先行研究では, ガスアトマイズ法により製造された純度 99.9 %, 平均粒径 9 μm のアルミニウム粉末を用いて, 圧縮せん断法により固化成形され, その微細組織, 集合組織およびビッカース硬さが測定されている²⁻²⁷⁾。

成形体の表面 SEM 像を Fig.2-20 および 2-21 に示す。Fig. 2-20 および 2-21 から圧縮応力の負荷のみでは, 粉末形状を残していたが, せん断距離が 1~10 mm と増加するに従って, 粉末粒子の境界が消え, ネックがみられるとされる。

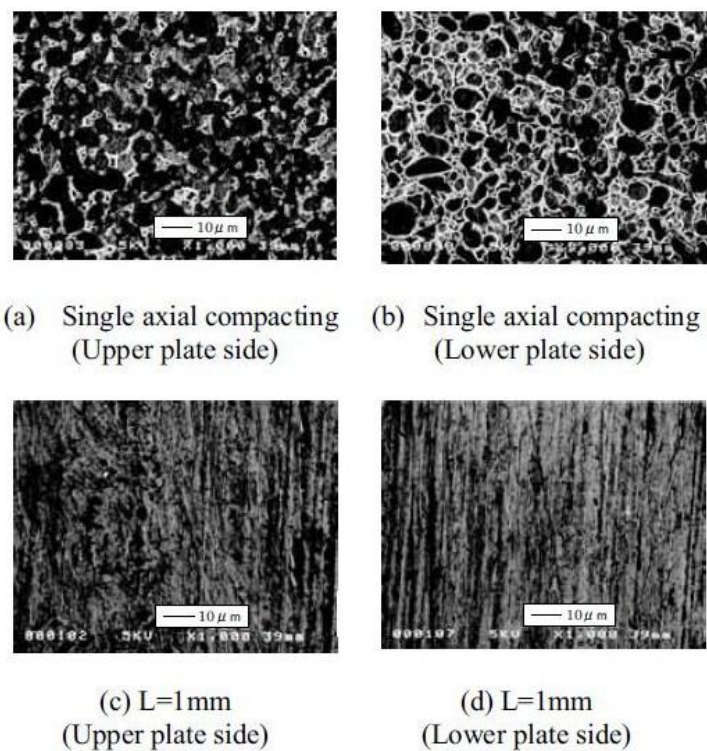


Fig.2-20 SEM micrographs of surface (Single axial compacting, $L = 1\text{mm}$)²⁻²⁷⁾

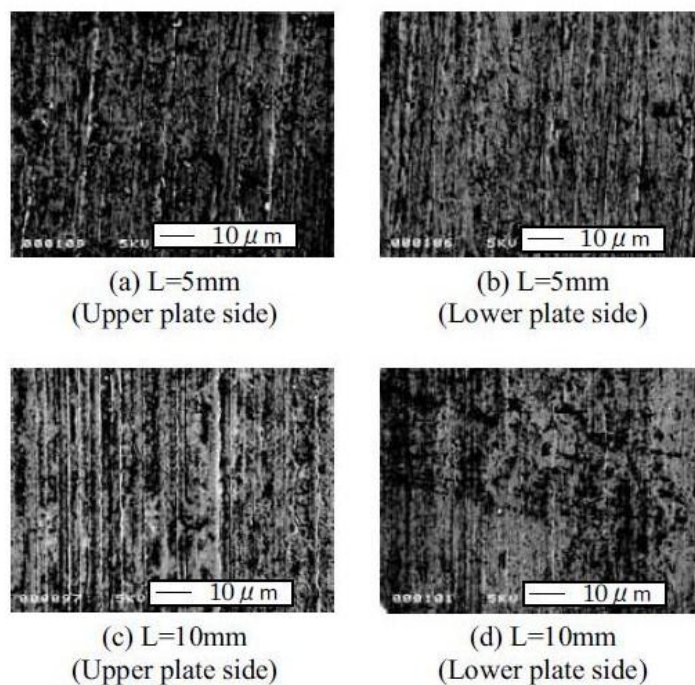


Fig. 2-21 SEM micrographs of surface ($L = 5, 10\text{mm}$)²⁻²⁷⁾

Fig. 2-22 に示すように、微細組織観察(TEM)から、せん断方向に結晶粒は伸び、100～200nmの微細結晶粒を有することが明らかとなっている。

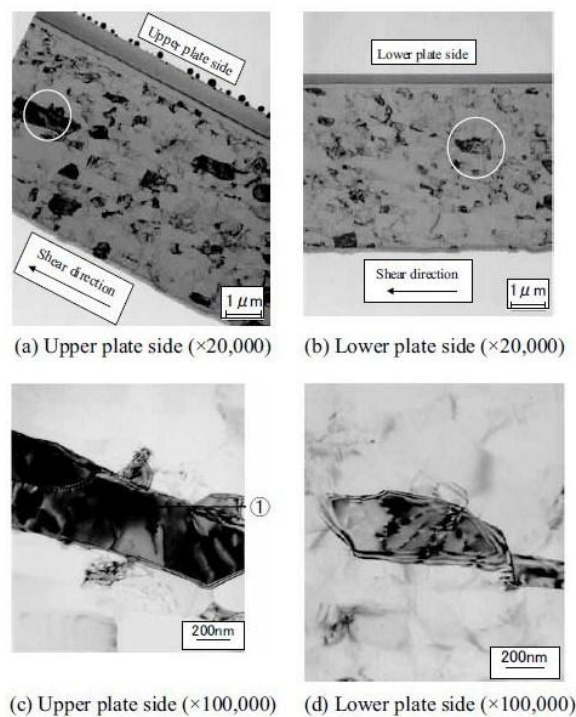


Fig. 2-22 TEM micrographs of Al²⁻²⁷⁾

また、集合組織の測定から、(1 0 0)面に集合組織化しており、COSME-RTを用いたAl粉末の成形により配向性を持つ異方性材料となる。機械的性質としてビッカース硬さ試験が行われている。

ビッカース硬さ試験の結果を **Fig. 2-23** に示す。Fig. 2-23 に示すようにビッカース硬さは1060-H18 溶製材と比較し、COSME-RTを用いて成形したAl薄板は2.7倍の硬さを示す。また、移動距離が0～1mmに変化する時にビッカース硬さは向上し、以降の距離の変化では大幅に変化しないことがわかる。ビッカース硬さと引張強さの関係は一般的に、1(HV)に対し3(MPa)とされる。このため、COSME-RTを用いて成形した純Al薄板は高強度な引張強さも有すると考えられる。

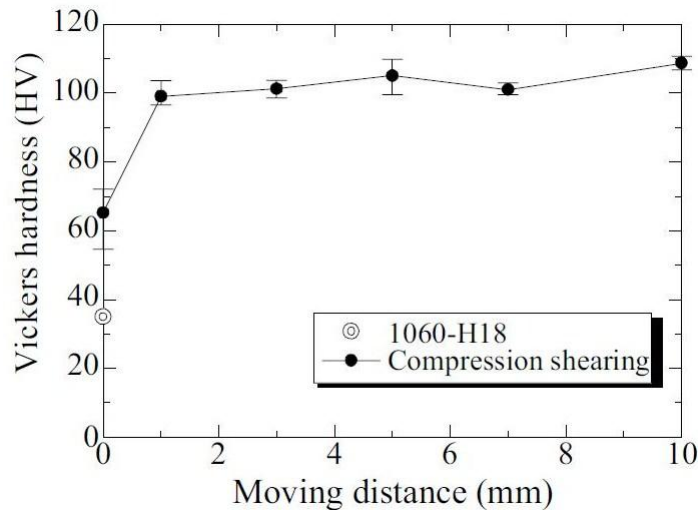


Fig. 2-23 Relationship between moving distance and Vickers hardness of section²⁻²⁷⁾

2.5.7 強ひずみ加工による純 Al の機械的性質の比較

ここでは、それぞれの強ひずみ加工による純 Al の機械的性質をまとめ、比較検討を行う。それぞれの強ひずみ加工により測定された機械的性質を **Table 2-5** に示す。Table 2-5 から ECAP 法により加工された純 Al の圧縮試験の強度値と ARB 法により加工された純 Al の引張試験の強度値を比較すると ARB 法は ECAP 法と比較し高強度化していると考えられる。同様にビッカース試験を行っている HPT 法と COSME-RT を比較すると 2 倍以上 COSME-RT の成形体の強度値は高くなる。また、1 HV = 3 MPa と考えると、COSME-RT の径形態は 300MPa に相当することから、ARB 法と COSME-RT は同等の強度が得られていると考えられる。

以上のことから、COSME-RT による加工では、これまでの強ひずみ加工と同等以上の強度が得られており、材質を変化した場合にも高強度化が可能であると期待される。

Table 2-5 Mechanical properties of pure aluminum by various severe plastic deformation

Method of Severe Plastic Diformation	Tensile strength (MPa)	Compression strength (MPa)	Vickers hardness (HV)	Material (purity)	Processing condition	Working temperature
ECAP ²⁻¹²⁾	-	175	-	A1050	8 passes	-
ARB ²⁻⁴³⁾	300	-	(100)	-	over 6 cycles	473K
HPT ²⁻⁴⁴⁾	(126)	-	42	99.99%	1 rpm, 1 GPa	-
COSME-RT ²⁻²⁷⁾	(300)	-	100	99.90%	Moving 1 mm	RT

2.6 結言

本章では一般的な金属の強化方法、強ひずみ加工の概要、および常温圧縮せん断法について述べた。以下に要点をまとめる。

金属の強化方法として、転位および結晶粒径の微細化が重要であり、材料を強化するた

めには、圧縮応力およびせん断ひずみの負荷が必要となる。先行研究の強ひずみ加工では、圧縮およびせん断ひずみを負荷するために、入熱および繰り返しの加工工程が必要となり、産業分野への応用のためには、これらの加工工程を低減する必要がある。

常温圧縮せん断法の先行研究により、Al 単元素で固化成形が可能であり、その結晶粒径は 100-200nm となる。ビッカース硬さは通常の Al 圧延材と比較し 3 倍程度となる。常温圧縮せん断法の先行研究により、磁性材料の合金粉末の固化成形が可能であり、優れた磁性特性を有する。

以上のことから、本章では一般的な金属の強化方法、強ひずみ加工の概要および新しい強ひずみ加工である常温圧縮せん断法の概要、先行研究について述べた。COSME-RT では単元素の固化成形では純 Al の固化成形および表面組織について論じられているが、引張強さ等の機械的性質および固化成形前後の結晶粒の変化は明らかにされていない。また、固化成形に用いる粉末の形状および粒径等の変化も成形体の機械的性質に及ぼす影響があると考えられる。このため、COSME-RT による軽金属粉末の基礎的な性質を明らかにするためにも、原料粉末や負荷する圧縮応力およびせん断荷重等の固化成形条件を変えて、より詳細に調べる必要があると考えられる。

また、応用として磁性材料の固化成形が明らかにされ、機械的および磁性的性質に優れた材料開発が可能である。しかし、複合粉末等の固化成形については明らかにされていない。従って、本研究では 2 種類の軽金属粉末の固化成形および機械的性質を明らかにし、その後、単元素の固化成形により得られた結果を考慮して、複合粉末の固化成形を行い、微細組織および機械的性質に及ぼす影響を明らかにする。

このため、次章では、常温圧縮せん断法を用いて純 Ti 粉末の固化成形を行い、その機械的性質と微細組織を明らかにすることで、固化成形メカニズムの検討を行う。

参考文献

- 2-1) 大矢根守哉・小坂田宏造・田村今男・戸澤康壽・平井恒夫・三浦精：塑性加工学, (1974) pp.164-166 コロナ社
- 2-2) 橋口隆吉・近角聡信：結晶の強度, (1968) pp.108-136 朝倉書店
- 2-3) A. Korbel, F. Dobrzanski and M. Richert, "Strain Hardening of Aluminum at high strains" Acta metal, 34-2 (1983) 293-298
- 2-4) 須藤一・田村今男・西澤泰二：金属組織学, (1972) pp.230-242 丸善株式会社
- 2-5) 金子純一・須藤正俊・菅又信：基礎機械材料学, (2004) pp.52-58 朝倉書店
- 2-6) E.O.Hall, "The Deformation and Ageing of Mild Steel : II", Proc. Phys. Soc, B 64 (1951), 742-747.
- 2-7) N.J.Petch, "The cleavage strength of polycrystals", J. Iron Steel Ins., 174 (1953), 25-28.
- 2-8) A.H.Chokshi, A.Rosen, J.Karch and H.Gleiter, Scripta METALLURGICAL, 23

- (1989), pp.1679-1684
- 2-9) V.M.Segal, "Material processing by simple shear" Mat. Sci. and Eng. A197 (1995) pp.157-164
- 2-10) Y.Saito, N.Tsuji, H.Utsunomiya, T.Sakai and R.G.Hong, Scripta Materialia, "Ultra-fine grained aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process" 39-9 (1998) pp.1221-1227
- 2-11) J. Y. Chang, J.S. Yoon and G. H. Kim, "Development of submicron sized grain during cyclic equal channel angular pressing" Scripta Materialia, 45 (2001) pp. 347-354
- 2-12) A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, G.I.Raab, T.R.McNelly, "Influence of ECAP processing parameters on texture and microstructure of commercially pure aluminum" Materials Science and Engineering A 441 (2006) 245-252
- 2-13) I. Kim, J. Kim, D. H. Shin, and K.Park, "Effects of Grain Size and Pressing Speed on the Deformation Mode of Commercially Pure Ti during Equal Channel Angular Pressing" Metallurgical and Materials transactions A, 34A, (2003) pp.1555-1558
- 2-14) M. Furukawa, Yan Ma, Z. Horita, M. Nemoto, R. Z. Valiev and T.G.Langdon, Mat. Sci. and Eng. "Microstructural characteristics and superplastic ductility in a Zn-22%Al alloy with submicrometer grain size" A241 (1998) pp.122-128
- 2-15) P.B.Prangnell, C. Harris and S.M. Roberts, "Finite element modeling of equal channel angular extrusion" Scripta Materialia, 37-7 (1997) pp.983-989
- 2-16) M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon, "The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing" Mat. Sci. and Eng. A257 (1998) pp.328-332
- 2-17) B. Mani, M. M. Jahedi and M. H. Paydar, "Consolidation of commercial pure aluminum powder by torsional-equal channel angular pressing (T-ECAP) at room temperature", Powder Technology, 219 (2012) pp.1-8
- 2-18) Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji and T. Sakai, "Novel ultra-high straining process for bulk materials development of the accumulative roll-bonding" Acta mater, 47-2 (1999) pp.579-583
- 2-19) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino, "Strength and ductility of ultrafine grained aluminum and iron produced by ARB and annealing" Scripta Materialia 47 (2002) pp.893-899
- 2-20) D. Terada, S. Inoue, N. Tsuji, "Microstructure and mechanical properties of commercial purity titanium severely deformed by ARB process", J. Mater. Sci. 42 (2007), 1673-1681
- 2-21) S.Ohsaki, S.Kato, S.Tsuji, T. Ohkubo and K.Hono, "Bulk mechanical alloying of Cu-Ag and Cu/Zr two-phase microstructures by accumulative roll-bonding" Acta Materialia, 55 (2007) 2885-2895
- 2-22) 久米裕二・小橋眞・金武直幸：「圧縮ねじり加工法による微細化組織の分布に及ぼすねじり負荷条件の影響」，塑性と加工，49-564 (2008)，51-55.
- 2-23) 久米裕二・小橋眞・金武直幸：「圧縮ねじり加工法による結晶粒微細化に及ぼす加工

- 温度と試料直径の影響”, 塑性と加工, 48-562 (2007), 1007-1011.
- 2-24) 筒井一輝・久米裕二・小橋眞・金武直幸: “圧縮ねじり加工した AZ61 マグネシウム合金の微視組織に及ぼす回転回数の影響”, 塑性と加工, 51-588 (2010), 38-42.
- 2-25) 高橋崇・久米裕二・小橋眞・金武直幸: “圧縮ねじり加工によるアルミニウム切削層の固相リサイクル”, 軽金属, 59 (2009), 354-358.
- 2-26) E.A. El-Danaf, M.S.Soliman, A.A.Almajid and M.M.El-Rayes “Enhancement of mechanical properties and grain size refinement of commercial purity aluminum 1050 processed by ECAP” Material Science and Engineering A 458 (2007) 226-234
- 2-27) 武石洋征・中山昇・三木寛之: 材料, Consolidation with Grain Refinement by Compression Shearing Method under Room Temperature 54-3 (2005), 233-238
- 2-28) Saito, T., Sato, H. Takeishi, H., Nakayama, N. : “Consolidation of Nd-Fe-B melt-spun ribbon by compression shearing method” Journal of app. phys, 101 (2007), 09K503.
- 2-29) Saito, T., H. Takeishi, H., Nakayama, N. : Production of Bulk Nanocomposite Magnets of An Nb₄Fe_{77.5}B_{18.5} Alloy by Compression Shearing Method, IEEE Transaction on Magnetics, 41-10 (2005), 3781-3783.
- 2-30) Saito, T., Sato, H. Takeishi, H., Nakayama, N. : Production of amorphous bulk material of an Nb₁₅Fe₇₇B₈ magnetic alloy by the compression shearing method, Journal of Alloys and Compounds, **396** (2005), 208-211.
- 2-31) Miki, H., Nakayama, N., Takeishi, H. : Dynamic Molding of Powder Particles at Room Temperature, Mat. Sci. Forum, **706**-709 (2012), 1955-1960.
- 2-32) Saito, T., Sato, H., Takeishi, H. and Nakayama, N., “Anisotropic Sm-Fe-N magnets produced by compression shearing method”, Applied physics letters, 89 (2006) 162511
- 2-33) Saito, T., Takeishi, H. and Nakayama, N., Consolidation of Nd-Fe-B melt-spun ribbon by compression shearing method, Journal of applied physics Journal of applied physics, 101 (2007) 09K503
- 2-34) Saito, T., Takeishi, H. and Nakayama, N., New method for the production of bulk amorphous materials of Nb₁₅-Fe₇₇-B₈ alloys ,J. Mater. Res., 20-3 (2005) pp.563-566
- 2-35) 坂口信人・新家光雄・赤堀俊和・武田淳仁・戸田裕之, “Ti-Nb-Ta-Zr 系合金のミクロ組織, 引張特性および弾性率に及ぼす Ta および Zr 添加量の影響” 日本金属学会, 68-12 (2004) 1076-1082
- 2-36) 吉村知浩, 今井久志, 近藤勝義, “純チタンの結晶粒微細化と酸化物分散強化”, 日本金属学会誌, 73-10 (2009) 768-772
- 2-37) V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe and R. Z. Valiev, “Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti” Materials Science and Engineering A299 (2001) 59-67
- 2-38) D. Terada, S. Inoue and N. Tsuji, “Microstructure and mechanical properties of commercial

- purity titanium severely deformed by ARB process” J Mater Sci, 42 (2007) 1673-1681
- 2-39) A. A. Popov, I. Y. Pyshmintsev, S. L. Demakov, A.G. Illariounov, T.C.Lowe, A.V. Sergeyeva and R.Z. Valiev, “Structural and Mechanical properties of Nanocrystalline Titanium processed by Severe Plastic Deformation” Scripta Materialia, 37-7 (1997) 1089-1094
- 2-40) V.V.Stalyarov, Y.T.Zhu, T.C.Lowe, R.K.Islamgaliev and R.Z.Valiev, “A two step SPD processing of ultrafine-grained Titanium” NanoStructured Materials 11-7 (1999) 947-954
- 2-41) 社団法人軽金属協会：アルミハンドブック (1978) 昭栄社 pp.15-49
- 2-42) G.M.Le, A.Godfrey and N.Hansen, “Structure and strength of aluminum with sub-micrometer/micrometer grain size prepared by spark plasma sintering” Materials and Design 49 (2013) 360-367
- 2-43) Y. Saito, N.Tsuiji, H.Utsunomiya, T.Sakai and R.G.Hong, “Ultra-fine grained bulk Aluminum produced by Accumulative Roll-Bonding (ARB) process” Scripta Materialia, 39-9 (1998) 1221-1227
- 2-44) Y. Ito, Z. Horita, “Microstructural evolution in pure aluminum processed by high-pressure torsion” Materials Science and Engineering A 503 (2009) 32-36

第 3 章

COSME-RT による純 Ti 粉末の固化成形

3.1 緒言

前章では一般的な金属の強化方法，強ひずみ加工の概要および新しい強ひずみ加工である常温圧縮せん断法(Compression Shearing Method at Room Temperature: COSME-RT)について述べた．特に強ひずみ加工による Al の機械的性質の変化から，COSME-RT は ARB 法と同等の強度が得られることが期待される．従って，本章では代表的な軽金属である純 Ti 粉末の固化成形を行い，その機械的性質について明らかにする．

また，COSME-RT では一般的な強ひずみ加工と異なり，金属粉末を原料として用いて，常温下で固化成形を行うため，バルク材料の強ひずみ加工とは異なる結晶粒の微細化が起こると考えられる．従って，COSME-RT による加工時の成形体の微細組織観察を行うことで，固化成形メカニズムを明らかにすることが重要である．

以上のことから，本章では COSME-RT による純 Ti 粉末の固化成形を行う．成形した Ti 薄板の微細組織と機械的性質について明らかにし，結晶粒径と機械的性質の関係性を検討する．また，COSME-RT の成形時の結晶粒径の変化等を明らかにするため，加工パラメータの一つであるせん断ひずみを変化させて成形を行い，それぞれの成形体の微細組織を明らかにすることで，COSME-RT の固化成形メカニズムを検討する．

3.2 原料および成形条件

3.2.1 原料

原料粉末には水素化脱水素化法により製造された純度 99.65%，JIS2 種相当の純 Ti 粉末を用いた．Fig. 3-1 に純 Ti 粉末の SEM 像を示す．原料粉末には，トーホーテック株式会社製， $-45\mu\text{m}$ の粉末を用いた．Fig. 3-1 から非球形の粉末であることがわかる．また，原料粉末は TEM(Transmission Electron Microscopy : HITACHI, HF-2000)を用いて観察した．TEM 像を Fig. 3-2 に示す．また，Fig. 3-2 の白枠で示す領域を対象とし電子回折を測定した．Fig. 3-2 に示されるように電子回折パターンを観察から，図中の点線領域内でパターンは 1 種類のみ観測されたため，原料粉末は数十マイクロの結晶子を有し，単結晶に近いと考えられる．ま

た, Fig. 3-2 は晶帯軸に焦点を合わせて像の撮影を行ったため, 暗いコントラストを示すが, コントラストは面内で一様となることから, 粒内で結晶方位に差がないと考えられる.

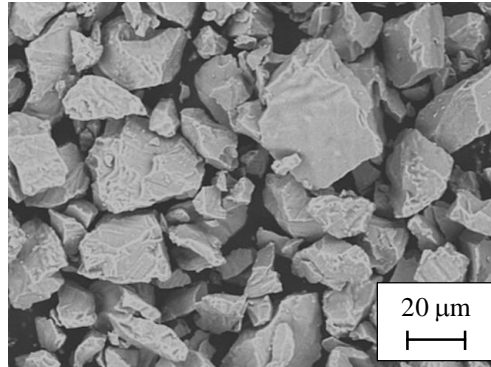


Fig. 3-1 SEM image of Ti powder particle

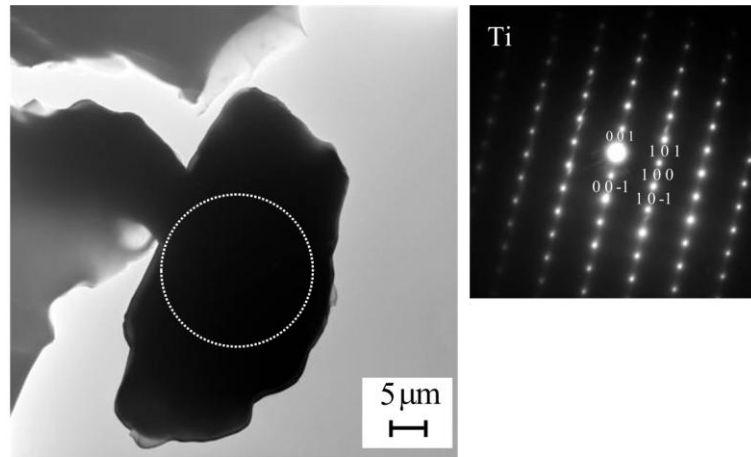


Fig. 3-2 TEM image of Ti powder particle

使用した原料粉末の粒度分布を **Fig. 3-3** に示す. Fig. 3-3 から平均粒径は約 30 μm である. また, Fig. 4-3 から平均粒径と粒度分布の中央値は一致している.

また, 一般的なバルク材料との比較実験を行うために純 Ti 圧延材を用いて加工を行った. 純 Ti 圧延材は冷間圧延材(TI-453402, Nilaco)を 40×10×0.25 mm に加工し用いた. この圧延材はEBSDによる結晶粒測定により平均結晶粒径 31 μm を有することが明らかとなっている.

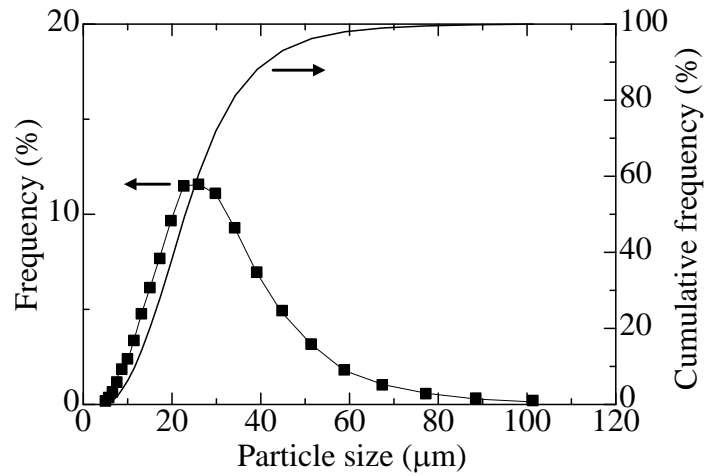


Fig. 3-3 Particle size distribution of Ti powder (Toho tech.)

3.2.2 使用装置

加工には常温圧縮せん断装置(有限会社ディップ, DRD-NNK-001)を用いる. 装置の概要を Fig. 3-4 に示す. Fig. 3-4 に示すように, 上型(Moving plate)と下型(Stationary plate)の2枚の金型の間に金属粉末を充填する. 成形時には, ねじの軸力により圧縮ステージ(Compression stage)が上昇し金型に圧縮荷重 P_N を負荷する. これを保持したまま, せん断ロッド(rod)を変位させることにより金属粉末にせん断荷重 P_S および推定せん断ひずみ γ_{Es} を負荷し, 薄板状に成形する. 成形時の圧縮荷重 P_N はロードセル, せん断荷重 P_S はせん断ロッドに貼り付けたひずみゲージにより測定され, アンプ(DCS100A, Kyowa)を通してパーソナルコンピュータ(PC)により計測される. また, 成形時の推定せん断ひずみ γ_{Es} は変位計の測定により決定する.

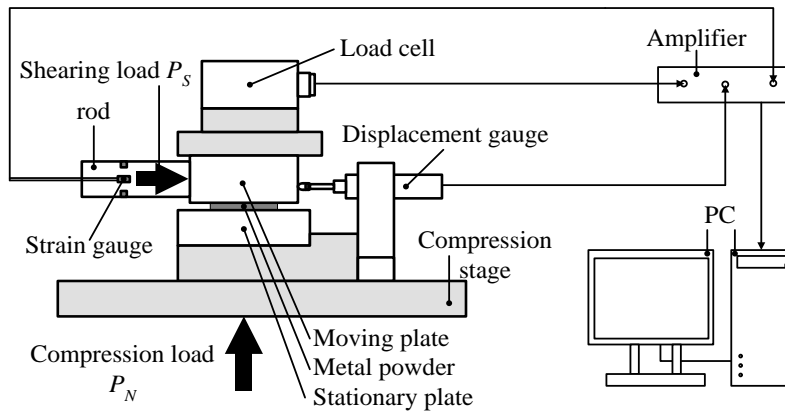


Fig. 3-4 Schematic illustration of Compression shearing apparatus

本装置の仕様を **Table 3-1** に示す。Table 3-1 に示すように圧縮荷重の最大値は 550 kN であり、せん断距離は最大 30 mm、せん断速度は最大で 7.5 mm/min である。常温圧縮せん断装置では圧縮荷重、せん断速度、せん断距離を変化することができる。

Table 3-1 Specification of Compression shearing apparatus

	Min	Max
Compression load (kN)	10	550
Shearing velocity (mm/min)	0.1	7.5
Withstand shearing load (kN)	-	500
Shearing distance (mm)	-	30

3.2.3 成形条件

COSME-RT による固化成形では、圧縮応力を一定として、せん断ひずみの変化を詳細に調べることで、固化成形のメカニズムおよび機械的性質の変化を明らかにする。このため、せん断ひずみを推測する必要がある。**Fig. 3-5** に推定せん断ひずみ γ_{Es} の概念図を示す。推定せん断ひずみ γ_{Es} は単純なせん断ひずみの概念によりせん断距離 L と試料厚さ t の比で表わす。

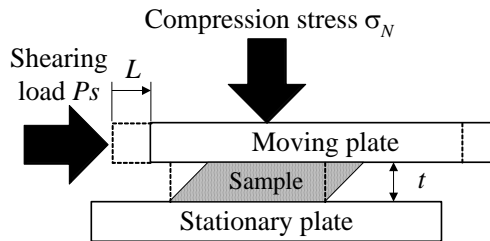


Fig. 3-5 Schematic illustration of shearing strain

また、予備実験として COSME-RT により固化成形を行った成形体内部における平均測定ひずみ γ_{Me} と単純なせん断ひずみにより得られる推定ひずみ γ_{Es} の関係を **Fig. 3-6** に示す。**Fig. 3-6** から、測定せん断ひずみ γ_{Me} と推定せん断ひずみ γ_{Es} は線形の相関性をとるため、以降の章では推定ひずみ γ_{Es} をせん断ひずみとして表記し実験を行う。

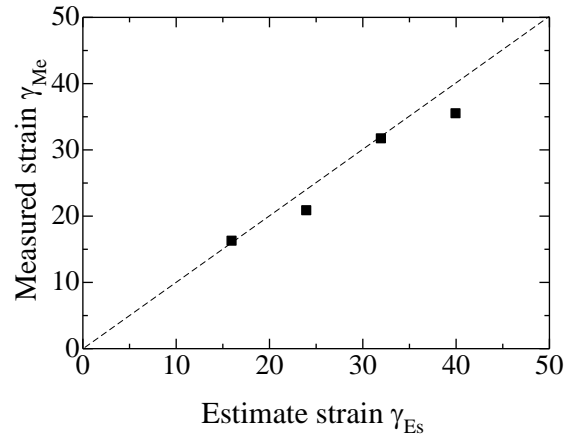


Fig. 3-6 Measured strain for lightweight metal plate solidified by COSME-RT as a function of estimate strain

次に成形条件を示す．本研究では全ての実験において成形時の試料厚さは 0.25 mm を目標寸法としている．目標寸法の体積に対して原料粉末の密度で除すことにより理論充填密度を算出し，原料粉末の充填量を決定した．この時，純 Ti 粉末の充填量は理想充填密度の算出より 0.45 g で一定とした．また，成形寸法を 40×10×0.25 mm，圧縮応力 $\sigma_N = 1250$ MPa (圧縮荷重 $P_N = 500$ kN) およびせん断速度 $V_S = 5$ mm / min を一定とし，せん断ひずみ γ_{Es} を 16, 24, 32, 40, 48 と変化させ，Ti 粉末を固化成形した．

また，Ti 圧延材の加工条件は粉末の固化成形が可能となる，圧縮応力 $\sigma_N = 1250$ MPa (圧縮荷重 $P_N = 500$ kN)，およびせん断速度 $V_S = 5$ mm / min を一定とした．せん断ひずみ γ_{Es} を $\gamma_{Es} = 0, 16, 24, 32, 40$ および 48 と変化させ，加工を行った．加工では圧延材の圧延方向にせん断ひずみの負荷を行った．

3.2.4 成形結果

純 Ti 粉末の成形における，せん断ひずみ γ_{Es} に対する圧縮荷重 σ_N の変化を **Fig. 3-7** に示す．常温圧縮せん断装置による圧縮時には，荷重低下を防ぐフィードバック制御が可能であるが，荷重の振れ幅が大きくなるため，制御はかけていない．また，**Fig. 3-7** から成形時の圧縮荷重 σ_N はせん断ひずみ γ_{Es} の増加に伴って僅かに減少するが，せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 48$ においても，圧縮荷重は 492 kN であり，その減少率は 5% にも満たず成形を行うことができる．

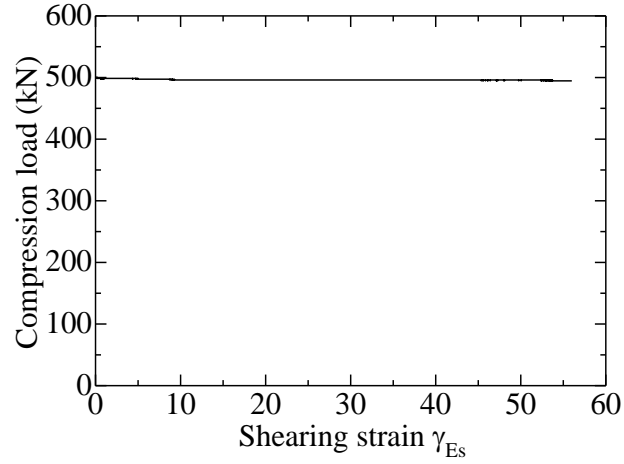


Fig. 3-7 Relationship between shearing strain and compression load

純 Ti 粉末の成形におけるせん断ひずみ γ_{Es} に対するせん断荷重 σ_N の変化を重ね合わせた図を **Fig. 3-8** に、同様に、それぞれのせん断ひずみ γ_{Es} に対するせん断荷重 σ_N の変化を **Fig. 3-8** (a)～(e)に示す。また、Fig. 3-8 (a)～(e)からせん断荷重の変化は、せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 4$ 程度で変極点を迎えた後、せん断ひずみの増加に伴ってせん断荷重 σ_s は増加する。この時、それぞれのせん断ひずみにおける最大せん断荷重変化を **Fig. 3-9** に示す。Fig. 3-9 から、せん断ひずみの増加に伴って、せん断荷重は線型的に増加することがわかる。

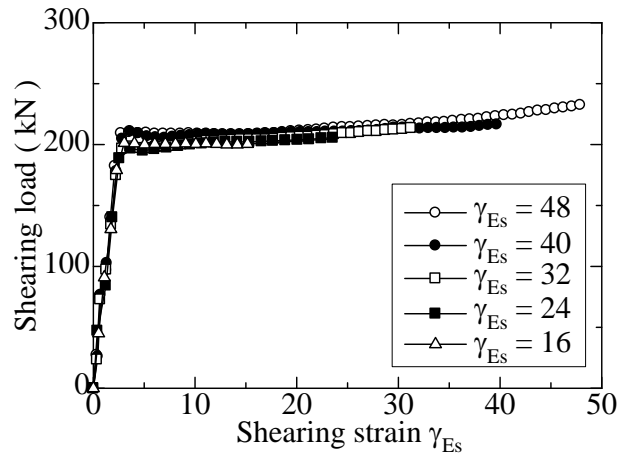
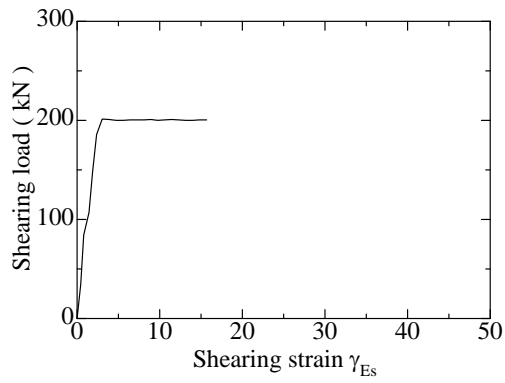
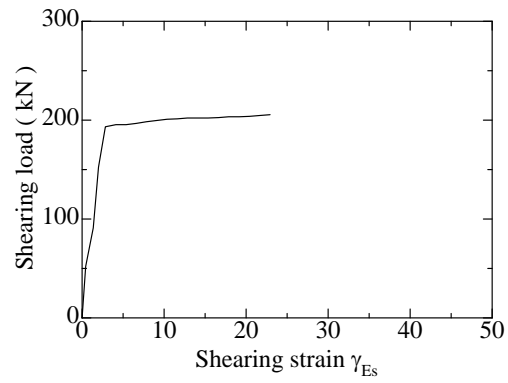


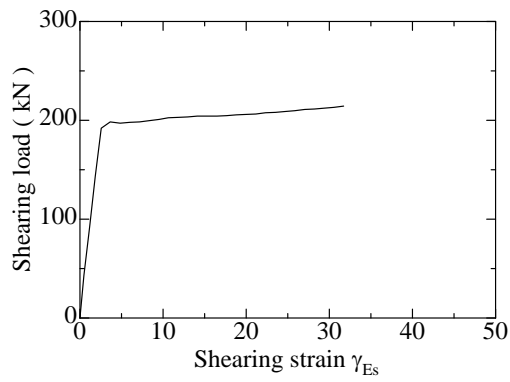
Fig. 3-8 Shearing load for Ti solidification working of various nominal shearing strain



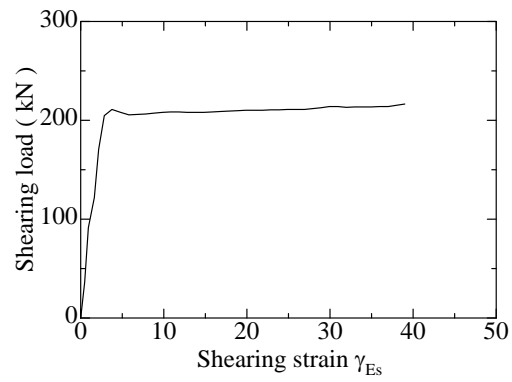
(a) Shearing strain $\gamma_{Es} = 16$



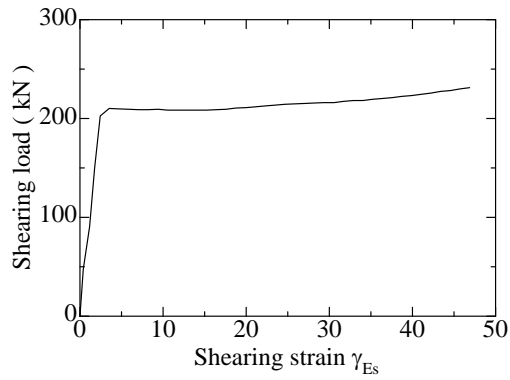
(b) Shearing strain $\gamma_{Es} = 24$



(c) Shearing strain $\gamma_{Es} = 32$



(d) Shearing strain $\gamma_{Es} = 40$



(e) Shearing strain $\gamma_{Es} = 48$

Fig. 3-9 Shearing load for Ti solidification working

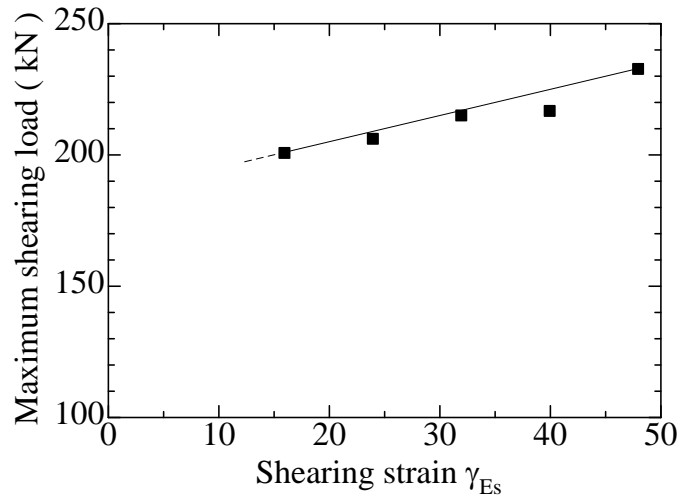


Fig. 3-10 Maximum shearing load for Ti solidification working of various shearing strain

それぞれのせん断ひずみ γ_{Es} における成形後の外観写真を **Fig. 3-11** (a)～(f)に示す。Fig. 3-11 (a)～(f)から COSME-RT により成形を行った純 Ti 薄板は、端面に僅かな欠けが生じるものの、表面には金属光沢を有し、一枚の金属板に強固に固化されている様子が伺える。また、せん断ひずみを負荷した方向に沿って、引き延ばされるように変形し、公称せん断ひずみの増加に伴って変形領域が拡大すると考えられる。

次に粉末成形体と同様に純 Ti 圧延材の加工前-後の外観写真を **Fig. 3-12** (a)に加工前試験片、(b)に加工後外観の代表例として公称せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 48$ の試験片を示す。Fig. 3-12 (a), (b)から成形前後で幅方向への影響はほとんどみられないが、せん断方向に試験片が変形していることが確認できる。この変形は、公称せん断ひずみの増加に伴って増加するため、公称せん断ひずみの大きい試験片ほど、変形領域は増加する。

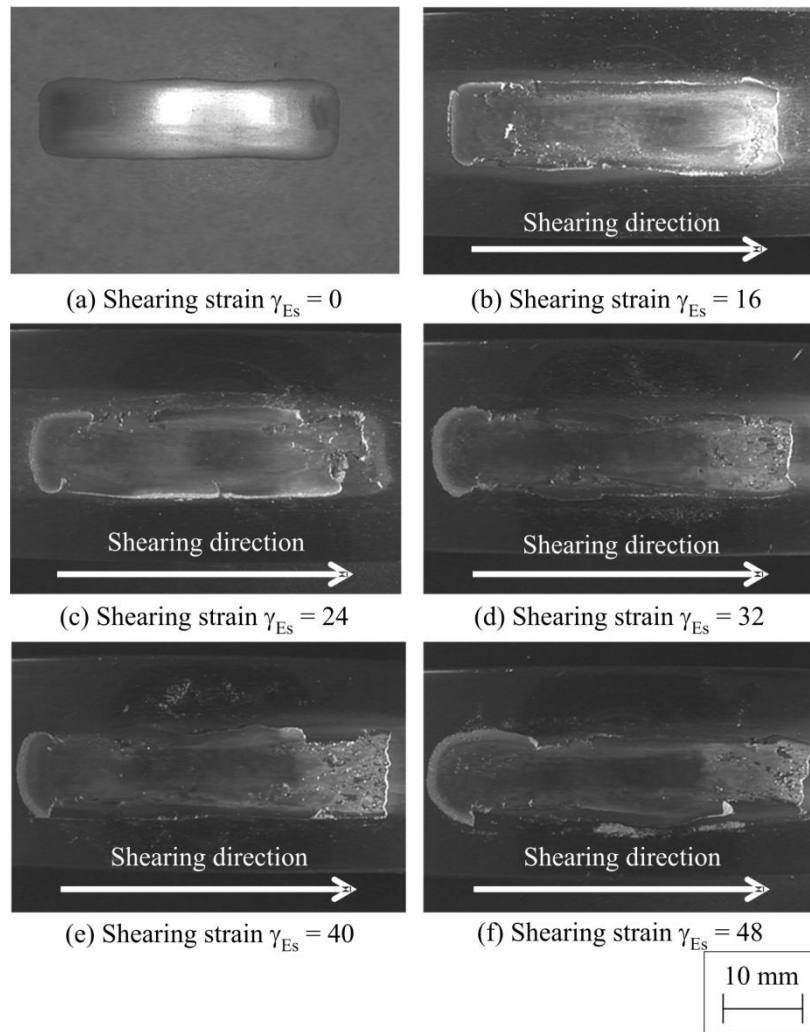


Fig. 3-11 Out view of formed Ti thin plate

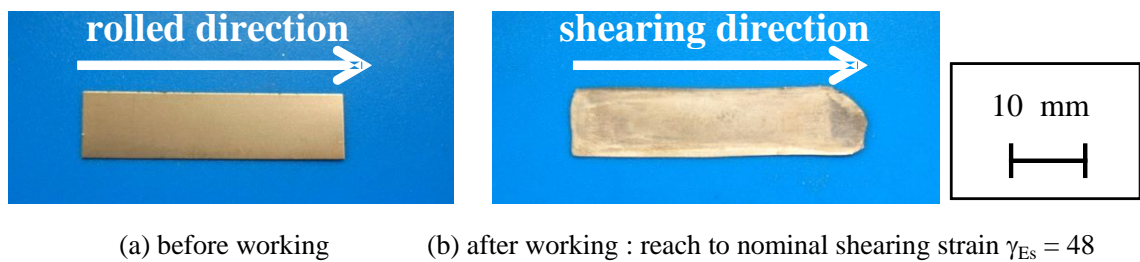


Fig. 3-12 Out view of Ti rolled material

3.3 せん断ひずみが成形体の機械的性質に及ぼす影響

3.3.1 密度測定

成形後の試料の成形性を明らかにするために密度を測定した。測定装置には密度測定機 (AUX120, SHIMADZU)を用いてアルキメデス法により測定し、測定した密度(g/cm^3)を純 Ti

の理論密度 $4.507(\text{g}/\text{cm}^3)$ で除した後に 100 倍することで純 Ti の理論値に対する相対密度 (g/cm^3) を求めた. せん断ひずみ γ_{Es} の変化に対する相対密度の関係を **Fig. 3-13** に示す. **Fig. 3-13** から, 公称せん断ひずみの増加に伴い相対密度は上昇する. 本研究では, COSME-RT を用いて, 粉末原料に対して常温下で圧縮応力とせん断ひずみを負荷するだけで薄板状に成形を行っているが, 入熱を必要とせずとも非常に緻密な成形体を作製できることがわかった.

また, せん断ひずみの増加に伴って密度は向上する傾向がみられることから, せん断ひずみにより塑性変形が促進され, 空孔除しながら成形され则认为られる.

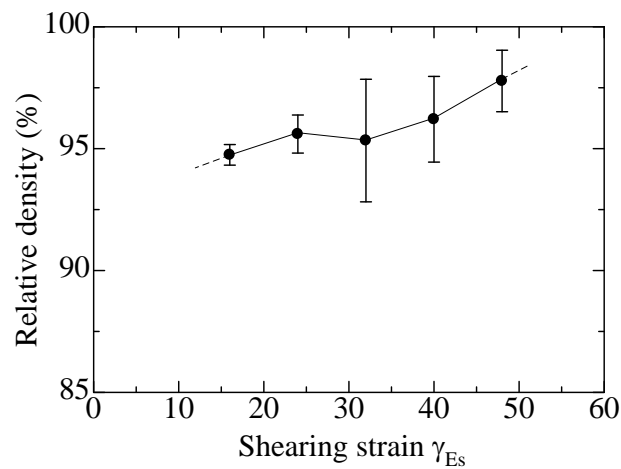


Fig. 3-13 Relative density for Ti thin plate by COSME-RT of various nominal shearing strain

3.3.2 ビッカース硬さ試験

マイクロビッカース硬さ試験機(SHIMADZU, HMV-1)を用いてビッカース硬さ試験を行った. 実験条件は, 負荷荷重 4.903N, 保持時間 10s とした. ビッカース硬さの測定は, **Fig. 3-14** に示すような試料表面の 9 点に対して測定を行った.

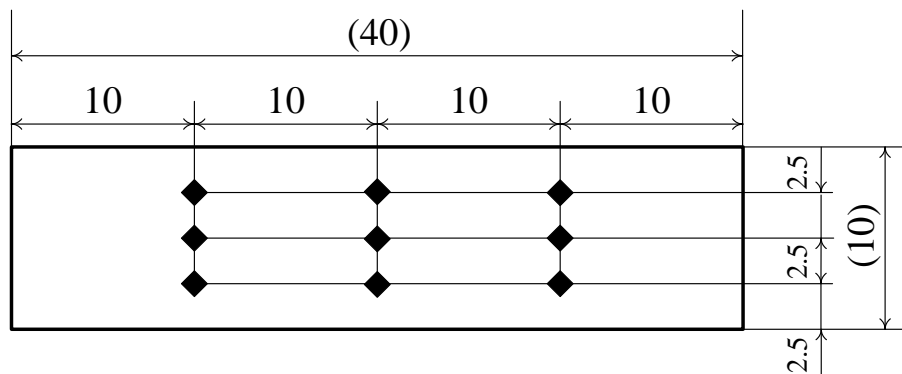


Fig.3-14 Schematic illustration of measurement point on Vickers indentation

せん断ひずみ γ_{Es} とビッカース硬さの関係を **Fig. 3-15** に示す. **Fig. 3-14** で示したようにビッカース硬さは試料内部の 9 点で測定したが, 値に大きな分布がみられなかったことから, それぞれのせん断ひずみ γ_{Es} で整理した. また純 Ti および Ti-6Al-4V 圧延材のビッカース硬さを同図中に併記する. 全てのせん断ひずみ γ_{Es} で 300HV(0.5)前後を示し, 試料全体に渡り強固に固化されていると考えられる. **Fig. 3-15** から COSME-RT により成形した試料はせん断ひずみの増加に伴いビッカース硬さが向上する. 純 Ti 圧延材のビッカース硬さは 209HV(0.5)であるが $\gamma_{Es} = 48$ の時 COSME-RT により成形した試料のビッカース硬さは 320HV(0.5)であり, Ti-6Al-4V と同等の値を示す. この向上の理由として結晶粒径の微細化が関係していると考えられる. しかし, 圧縮応力のみを負荷したせん断ひずみ $\gamma_{Es} = 0$ の試料ではビッカース圧子による応力の負荷により亀裂が生じたため, 試験することができなかった. この原因として圧縮応力の負荷のみでは, 粉末同士が結合せず脆い材料となっていることが考えられる.

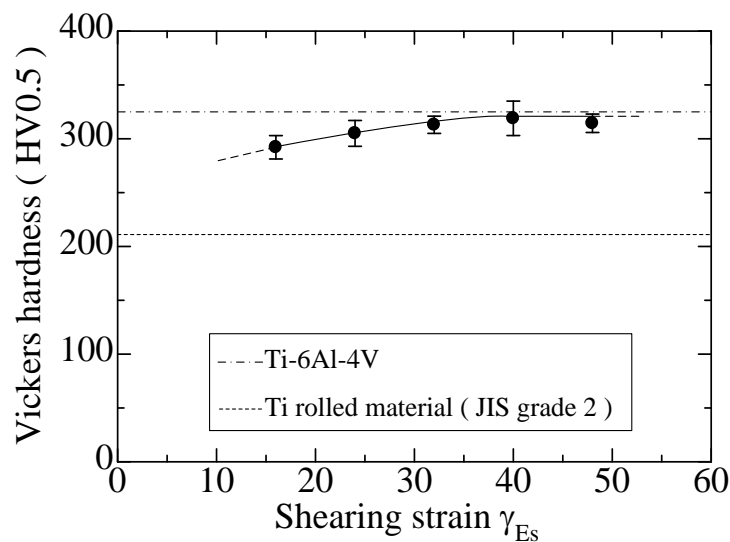


Fig. 3-15 Vickers hardness(HV0.5) of Ti thin plate by COSME-RT as a function of shearing strain.

3.3.3 曲げ試験

小型卓上万能試験機(SHIMADZU, EZ-L-5kN)を用いて曲げ試験を行った. 試験片は, 形状を 5×20 mm, 支点間距離を 6 mm および圧子を R2 の半球形状とし, **Fig. 3-16** に示すように実験装置に設置し曲げ試験を行った.

また, 曲げ試験の曲げ速度は 0.5 mm/min で一定とし, 曲げひずみはひずみゲージ(KFG-2N-120-C1-11, Kyowa)により測定した. **Fig. 3-17** に試験片形状を, **Fig. 3-18** に試験片切り出し位置を示す. **Fig. 3-15** に示すように, 曲げ試験片の切り出し位置は, ビッカース硬さ試験と同様に同図中内の破線で示す薄板の中央部とした.

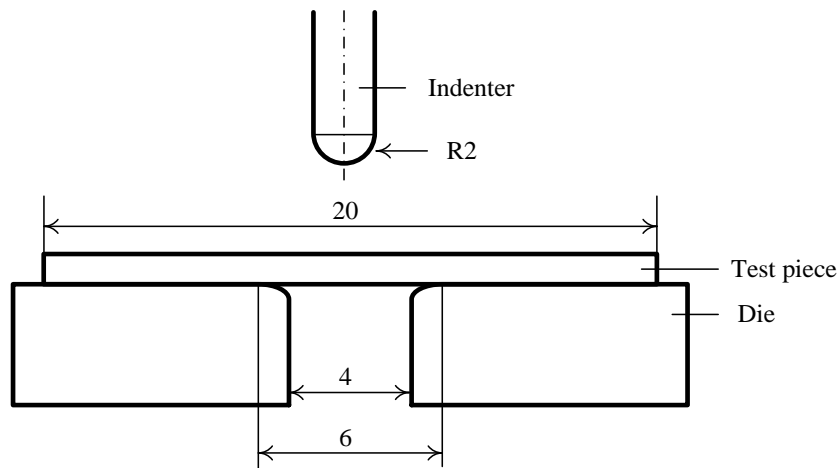


Fig. 3-16 Schematic illustration of bending test

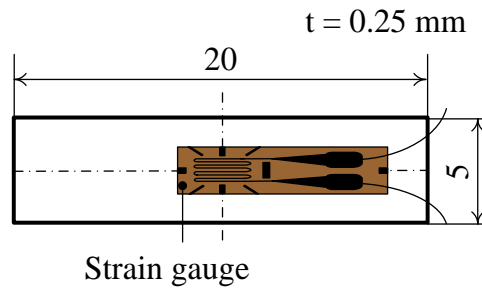


Fig. 3-17 Schematic illustration of bending sample

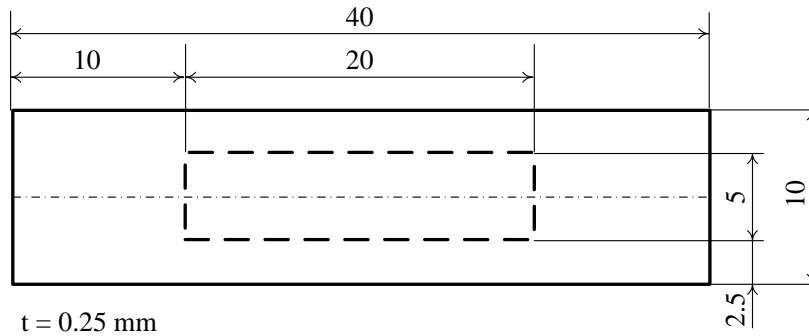


Fig. 3-18 Schematic illustration of punching position for bending test

ビッカース硬さ試験と同様にせん断ひずみ $\gamma_{Es}=0\sim16$ の試験片では試験装置への取り付け時に破断し、強度の測定ができなかったことから、せん断ひずみ $\gamma_{Es}=16$ 以上を評価の対象とした。曲げ試験により得られた曲げ応力-曲げひずみ曲線を **Fig. 3-19** に示す。Fig. 3-19 から、曲げひずみ 25%まで試験を行ったとき、せん断ひずみ $\gamma_{Es}=16$ の試料では途中で破断が見られるが、その他のせん断ひずみ γ_{Es} では破断が見られなかった。従って、せん断ひずみ

$\gamma_{Es}=16$ では、粉末同士が完全には固化成形されず、粉末界面での結合力が弱いと考えられる。

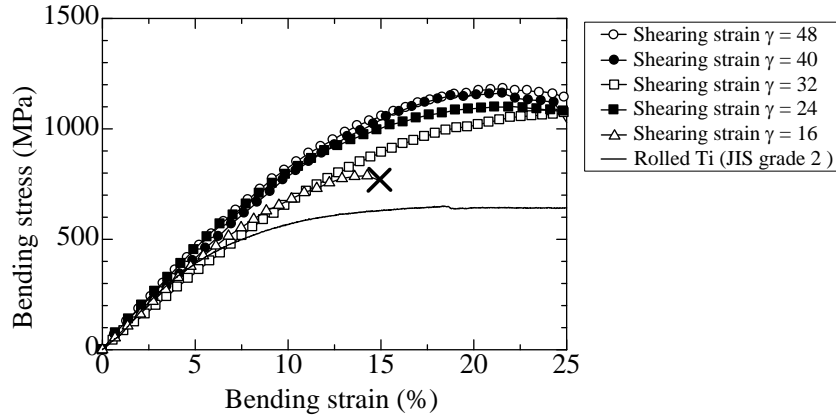


Fig. 3-19 Bending stress – bending strain curves for Ti thin plate of each nominal shearing strain

次に、曲げ応力-曲げひずみ線図から得られたせん断ひずみ γ_{Es} と曲げ強さの関係を **Fig. 3-20** に示す。Fig. 3-17 から、せん断ひずみ $\gamma_{Es}=32$ まで曲げ強さは向上するが、 $\gamma_{Es}=32$ 以上ではせん断ひずみ γ_{Es} の増加に伴う曲げ強さの向上はみられない。また、せん断ひずみ $\gamma_{Es}=16$ では粉末間の結合力が低いために曲げ強さも低下したが、せん断ひずみ γ_{Es} の増加に伴って試料全体が強固に固化したと考えられる。また、COSME-RT により成形を行った Ti 薄板はいずれのせん断ひずみ γ_{Es} でも、Ti 圧延材と比較し、1.5～2.3 倍の曲げ強さとなる。

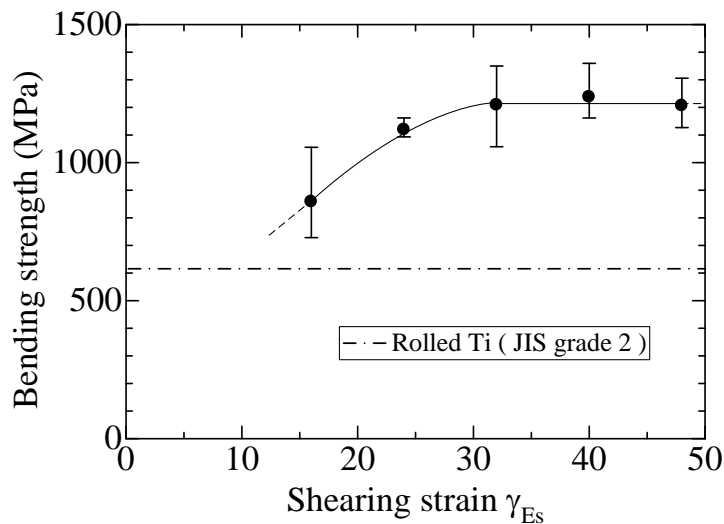


Fig. 3-20 Bending strength for Ti thin plate as a function of nominal shearing strain

3.3.4 引張試験

小型卓上万能試験機(SHIMADZU, EZ-L-5kN)により引張試験を行った。引張試験の条件として引張速度 0.5mm/min とし、引張試験片の形状を **Fig. 3-21** に示す旧 JIS Z2201 試験片とした。ひずみの測定は抵抗値 120Ω, ゲージ長 2mm のひずみゲージ(KFG-2N-120-C1-11, Kyowa)を用いた。また、引張試験後には、SEM を用いて破断面観察を行った。

引張試験片は、**Fig. 3-22** に示すように、作製した薄板の形状から図中の破線で示される中央部を打ち抜き作製した。また、純 Ti 圧延材も同様にした。

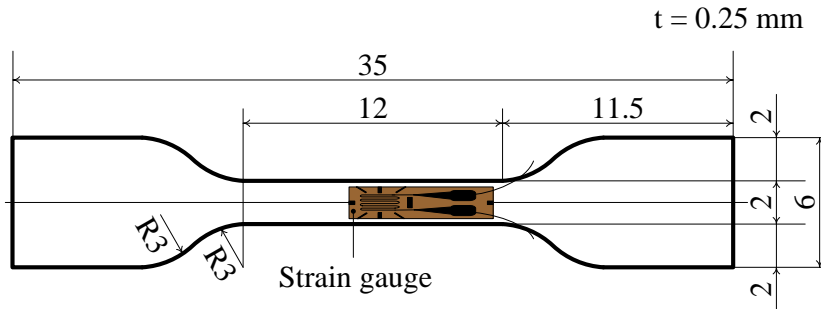


Fig. 3-21 Shape and dimensions of tensile test piece

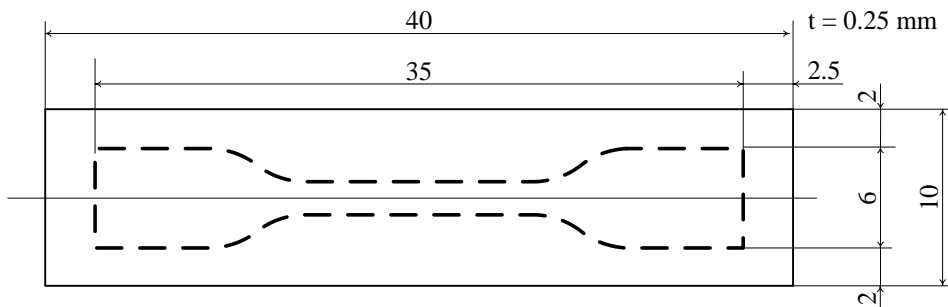


Fig. 3-22 Schematic illustration of sample cut out position from Ti shin plate

COSME-RTによりせん断ひずみ γ_{Es} を変化させ成形を行った純Ti薄板のそれぞれのせん断ひずみにおける荷重-変位曲線を **Fig. 3-23(a)~(e)**に、全てのせん断ひずみの成形体の荷重-変位曲線を **Fig. 3-24** に示す。Fig. 3-24 からせん断ひずみ $\gamma_{Es}=48$ の成形体の最大荷重が最も高く、せん断ひずみ γ_{Es} が小さくなることで、最大荷重も低下することがわかる。特にせん断ひずみ γ_{Es} が小さい時には、破断までの変位も短くなる傾向がみられる。これらの原因はビッカース硬さ試験の結果と同様に結晶粒の微細化と粉末界面での結合力が影響していると考えられる。

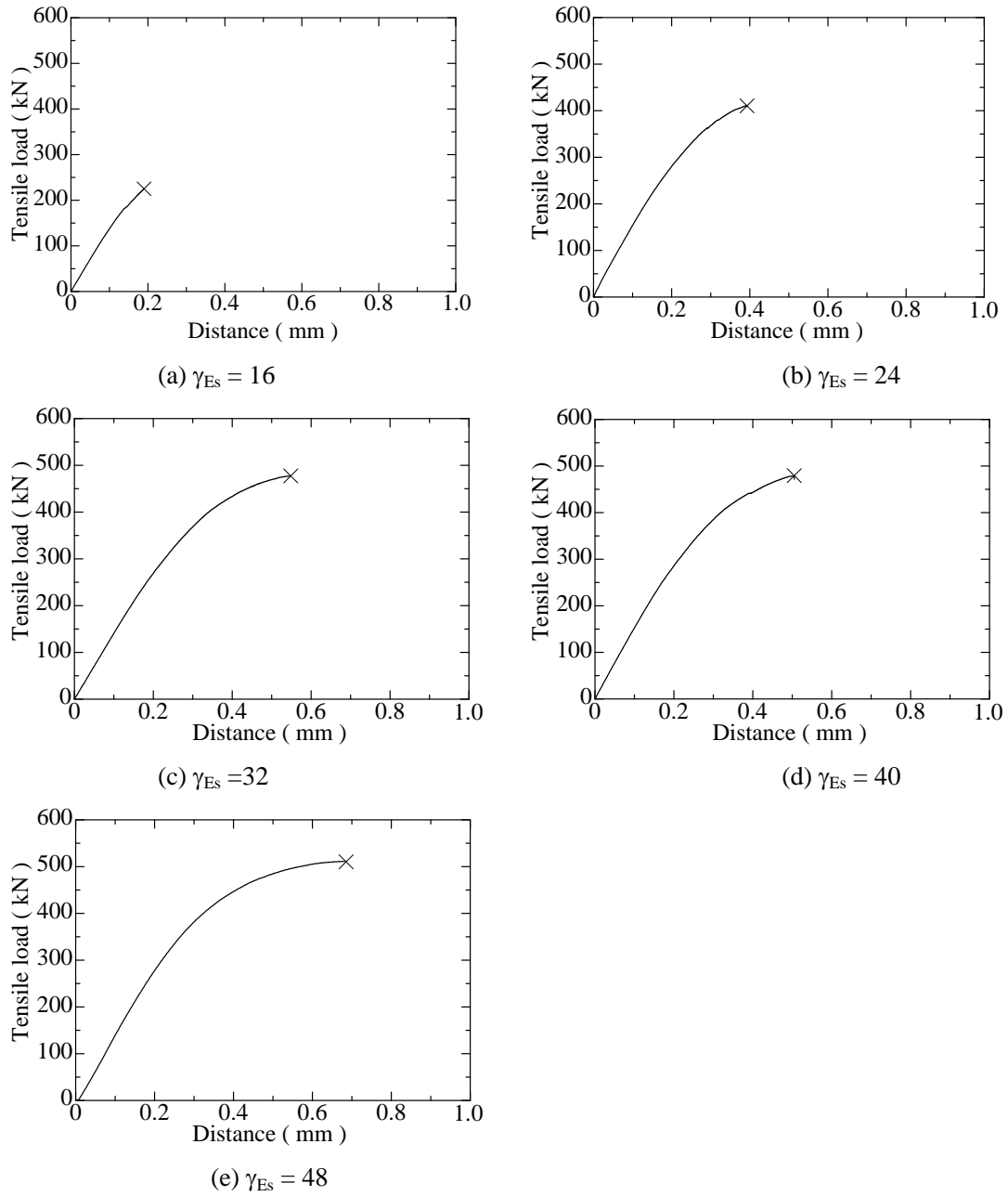


Fig. 3-24 Load-Displacement curve of various nominal shearing strain

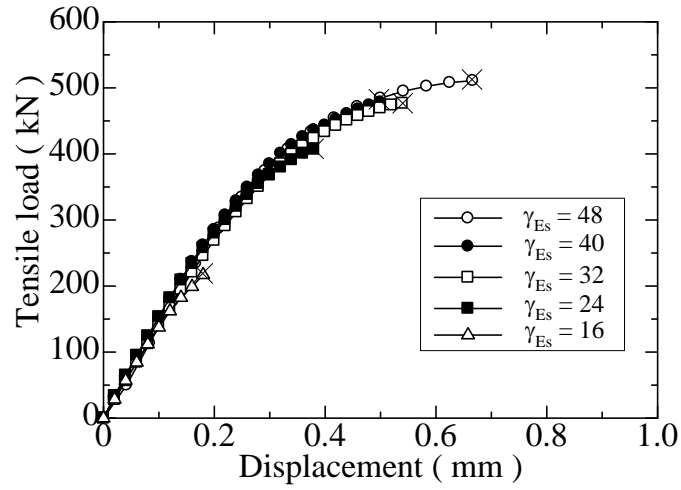


Fig. 3-23 Load-displacement curves from tensile tests of Ti thin plate

ひずみゲージにより測定を行ったひずみを真ひずみとした真応力-真ひずみ曲線を **Fig. 3-25** に示す. Fig. 3-25 はひずみゲージの破断点までの測定結果である. Fig. 3-25 から得られた, 縦弾性係数を **Fig. 3-26** に示す. 純 Ti の縦弾性係数は一般的には 110 GPa であるが, COSME-RT により固化成形を行った Ti 薄板は 10GPa 程度低い 100 GPa であった. また, せん断ひずみ γ_{Es} の増加に対する縦弾性係数の変化はみられず, 一定の値であった.

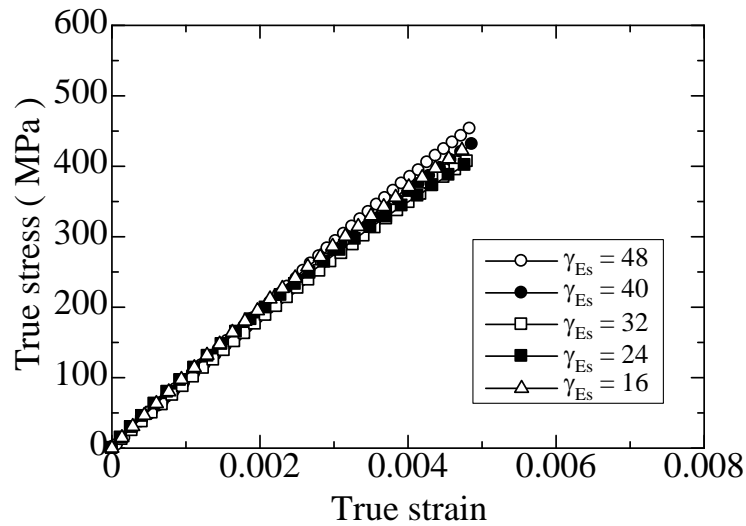


Fig. 3-25 True stress-strain curves for Ti thin plate of various shearing strain

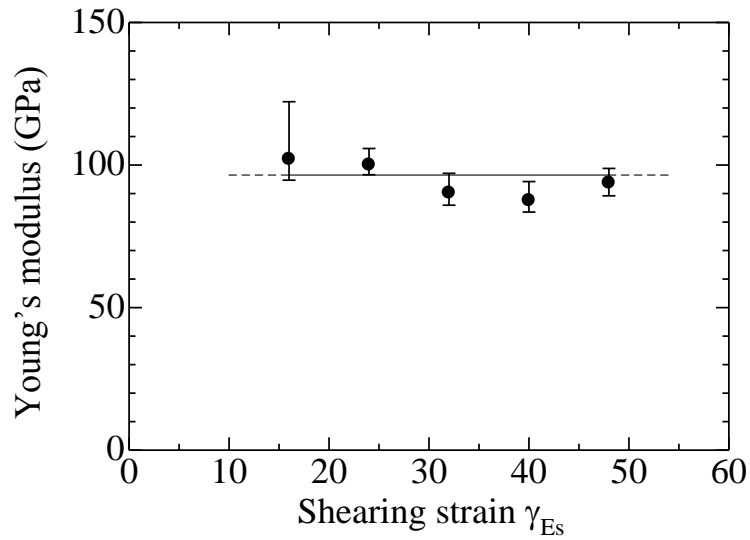


Fig. 3-26 Young's modulus for Ti thin plate as a function of various nominal shearing strain

引張試験により得られた荷重-変位曲線から最大引張荷重を初期断面積で除すことにより求めた引張強さとせん断ひずみの関係を **Fig. 3-27** に示す。Fig. 3-27 から引張強さはせん断ひずみの増加に伴って向上する。特にせん断ひずみ $\gamma_{Es}=16$ から 24 にかけて強度は急激に向上する。しかし、曲げ試験の結果と同様にせん断ひずみ $\gamma_{Es}=32$ 以上では大きな変化は見られない。これは結晶粒の変化と同様の傾向を示していると考えられる。また COSME-RT により成形したせん断ひずみ $\gamma_{Es}=32$ 以上の試料の引張強さは 900MPa となり、Ti-6Al-4V の引張強さ 860MPa と同等以上の引張強さを示す。同様に引張試験により得られた 0.2%オフセット耐力とせん断ひずみの関係を **Fig. 3-28** に示す。Fig. 3-28 から 0.2%オフセット耐力はせん断ひずみ γ_{Es} の増加に伴って向上するが、Fig. 3-27 で示した引張強さのように、顕著な向上はみられない。

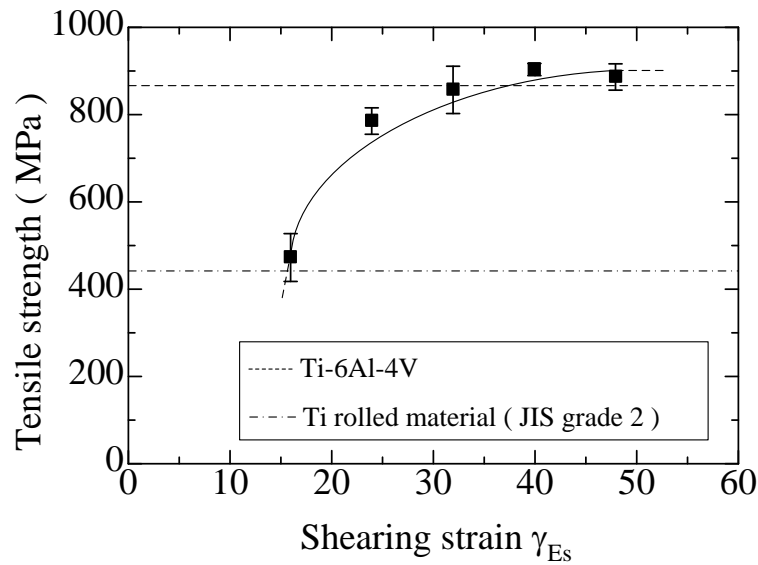


Fig. 3-27 Relationship between shearing strain γ_{Es} and tensile strength of Ti thin plate

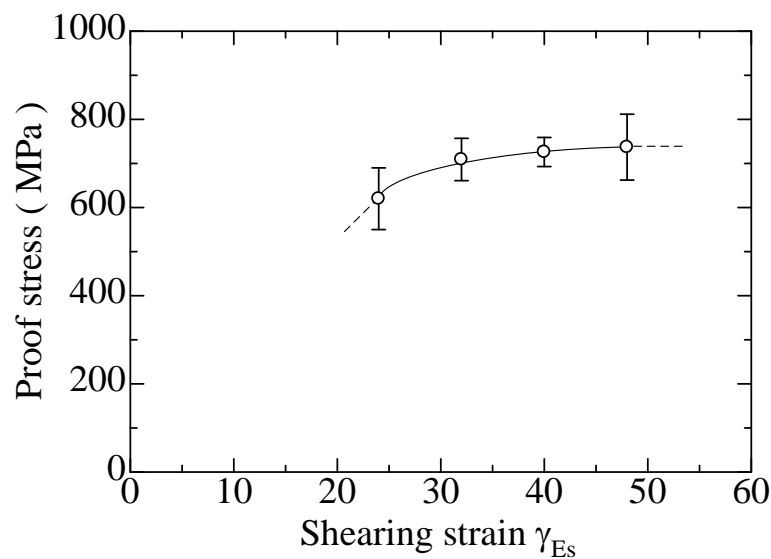


Fig. 3-28 Relationship between shearing strain and 0.2% off set proof stress of Ti thin plate

Fig. 3-29 (a)～(e)に引張試験後の試験片の破断面 SEM 像を示す. Fig. 3-29 から試験片の表面近傍では平滑な面がみられ, 中央部では粒状を示すことがわかる.

また, せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 40$ の試験片の高倍率 SEM 像を **Fig. 3-30** に示す. Fig. 3-30 から粒界に沿って延性破壊を起こしている様子が見られる. このことから, COSME-RT により成形を行った試験片は, 表面近傍で脆性破壊を起こし, 試料中央部では延性破壊を起こしていると考えられる. これは, 成形時のせん断ひずみ γ_{Es} と粉末結晶粒界での結合力が関係していると考えられる.

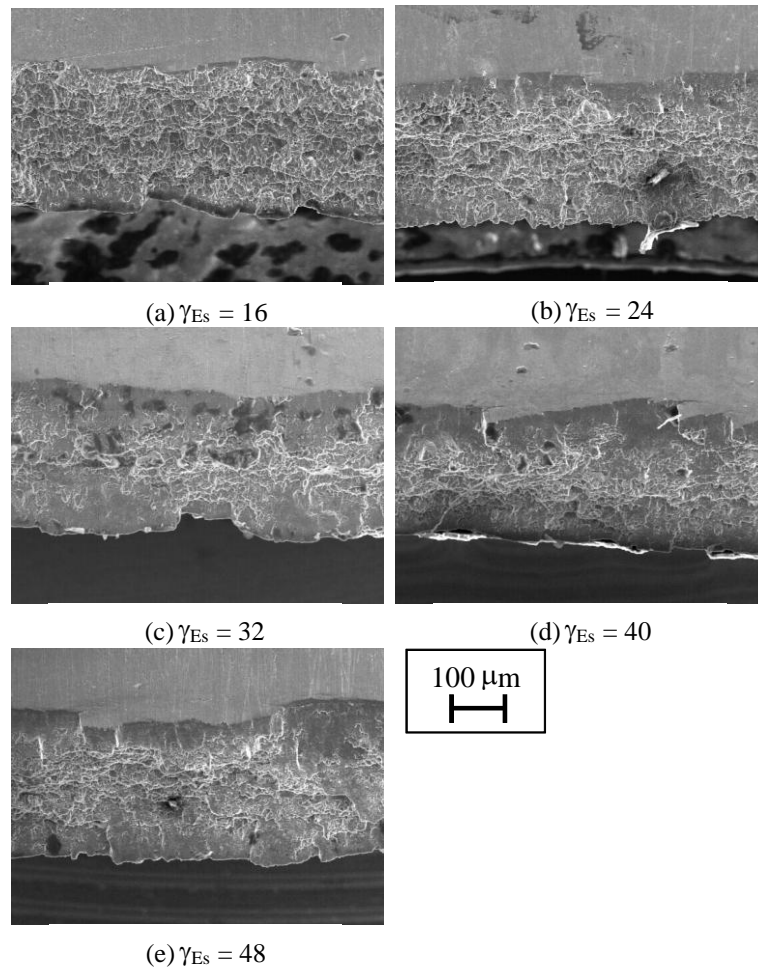


Fig. 3-29 Fracture surfaces of samples produced using various shearing strains γ_{Es}

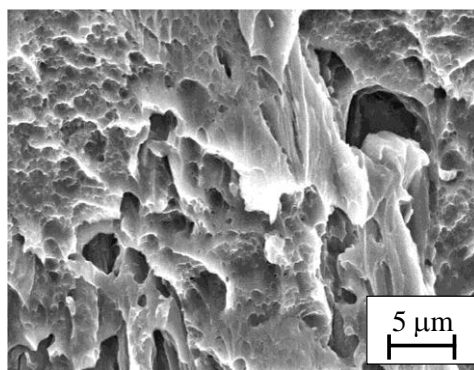


Fig. 3-30 SEM image of fracture surface at sample center : shearing strain $\gamma_{Es} = 48$

COSME-RT を用いて純 Ti 圧延材の加工をし，粉末成形体と同様に引張試験を行った．実験により得られた応力-ひずみ線図を **Fig. 3-31** に示す． Fig. 3-31 から，せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 0.8$ から 4 へ増加するに伴い，大幅に強度は向上する．また，せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 4$ から 16 に

増加するのに対し強度は 100 MPa 向上するが、以降では大きな変化がみられない。これは前で述べたように、小さいせん断ひずみで結晶粒は選択的に微細化され、さらにせん断ひずみが増加した時には、緩やかに微細化することが影響していると考えられる。

Fig. 3-32 に応力-ひずみ線図から得られた、引張強さとせん断ひずみの関係を示す。Fig. 3-32 から、小さなせん断ひずみで引張強さは急激に向上する。しかし、せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 16$ 以上の試験片では、強度は変化しない。

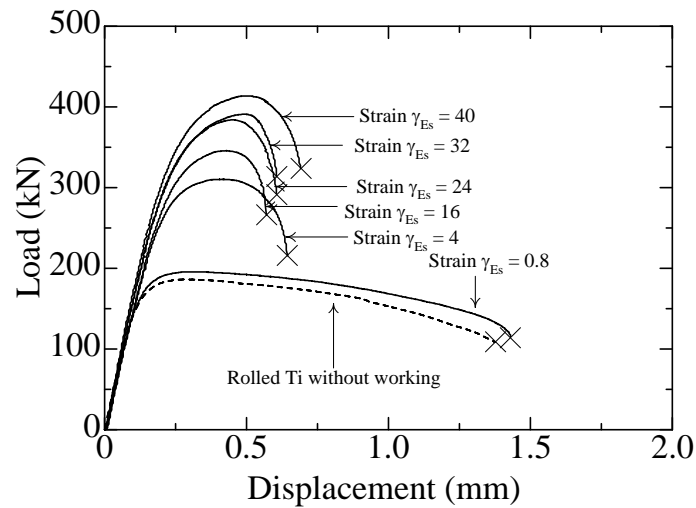


Fig. 3-31 Load – Displacement curves of Ti thin plate using various shearing strain

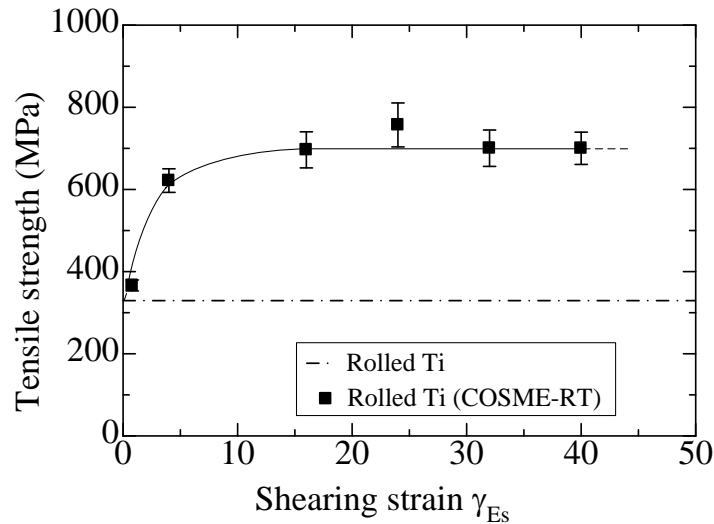


Fig. 3-32 Relationship between nominal shearing strain and tensile strength of Ti thin plate

また, 引張試験により得られた COSME-RT を用いてせん断加工した純 Ti 圧延材の耐力とせん断ひずみの関係を **Fig. 3-33** に示す. **Fig. 3-33** から小さいせん断ひずみで急激に耐力が向上した後, せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 4$ 以上では一定値を示す.

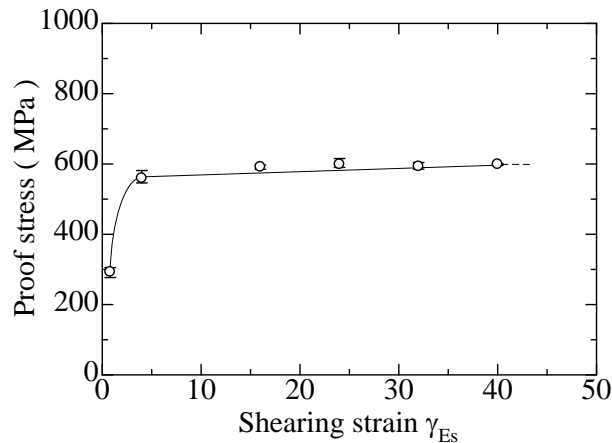


Fig. 3-33 Relationship between shearing strain and proof stress of Ti thin plate

引張試験後の代表的な試験片の破断面を **Fig. 3-34** (a)~(d)に示す. **Fig. 3-34** (a)~(d)から全ての試験片で細かなディンプルが確認できることから, 延性破壊を起こしているといえる. また, せん断ひずみの変化によらず破断面に差は見られなかった.

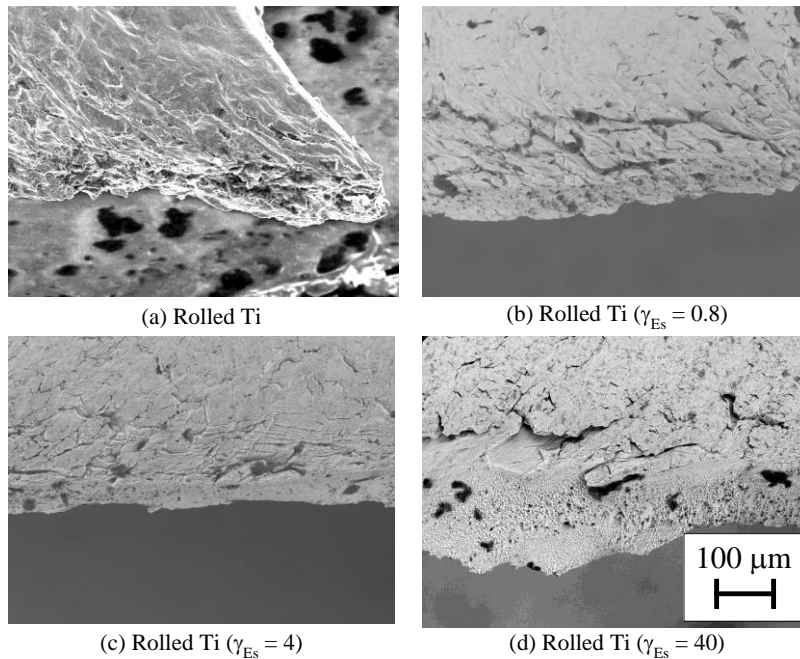


Fig. 3-34 SEM images of fracture surfaces of rolled Ti using various shearing strains

3.3.5 集合組織

COSME-RT の加工により試料表面では集合組織化すると考えられる．このため試料表面および内部の集合組織測定を X 線回折装置(Rigaku,smart lab)により行った．測定角度は Ti の常温下でのすべり面は底面である(0 0 1)面に限られることから，測定は Ti (0 0 1)面に対して行った．

それぞれのせん断ひずみ γ_{Es} における(0 0 1)面反射の正極点図を **Fig. 3-35 (a)～(e)**に示す．**Fig. 3-35** から，せん断ひずみ $\gamma_{Es}=16$ の試料では，対称性のない正極点図となるが，せん断ひずみ $\gamma_{Es}=24$ 以上の試料では，2 回対称の正極点図となる．**Fig. 3-29 (a)**に示した破断面観察の結果から，せん断ひずみ $\gamma_{Es}=16$ の試料での脆性破壊面は非常に薄く， $5\mu\text{m}$ 程度である．一般的に X 線の侵入深さは数十 μm であることから，表面のごく薄い層の測定ができなく，試料全体の正極点図になったと考えられる．また，Ti(0 0 1)面における 2 回対称の正極点図は(0 0 1)面への配向を示す．このことから，せん断ひずみ $\gamma_{Es}=24$ 以上の試料における **Fig. 3-29 (b)～(e)**で観察された脆性破壊面は，Ti(0 0 1)面の配向層であるといえる．次に，内部の延性組織と脆性組織の比較を行うために表面層の脆性組織を研磨して除去した後に，極点測定を行った．

Fig. 3-36 (a)～(d)に代表例として公称せん断ひずみ $\gamma_{Es}=16$ および 40 における表面および内部組織の Ti(0 0 1)面反射の正極点図を示す．**Fig. 3-36 (a)～(d)**よりせん断ひずみ $\gamma_{Es}=16$ では表層および内部で正極点図に変化はみられないが，(d)せん断ひずみ $\gamma_{Es}=40$ の内部組織は対称性を持たないので内部は配向を持たない組織となる．

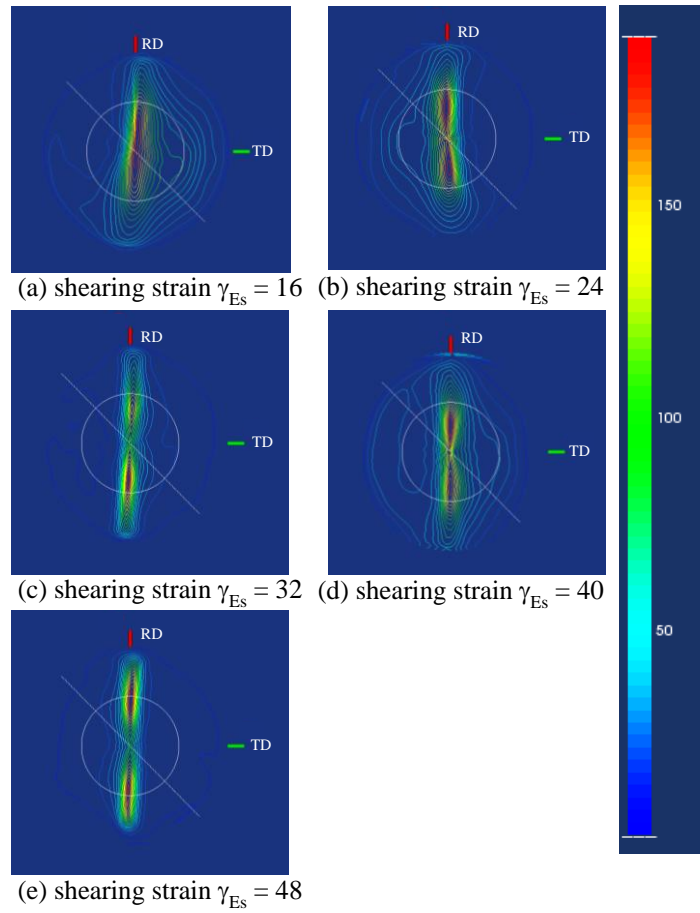


Fig. 3-35 Pole figure of Ti samples at (0 0 1)

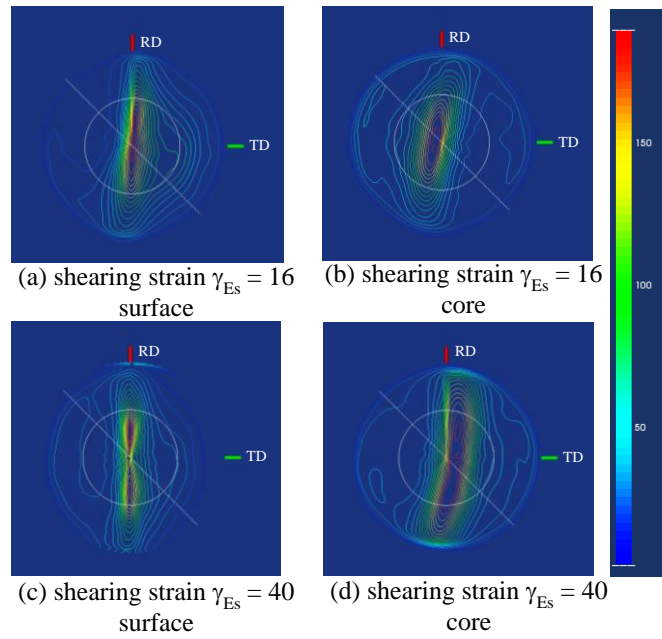


Fig. 3-36 Pole figures of Ti thin plate surface and core at (0 0 1)

3.3.6 微細組織観察

透過型電子顕微鏡による観察は **Fig. 3-37** 中に示すグレーの箇所（長手方向断面）で行った。つまり，成形体のせん断方向に平行な面とした。観察箇所は全て長手方向断面の中央部と近傍とし，いずれの試料についても同一箇所となるよう観察を行った。各公称せん断ひずみ γ_{Es} における成形体の表面をイオンミリング(Gatan : PIPS Model 691)により研磨した後，TEM (Hitachi : HF-2000)により観察した。

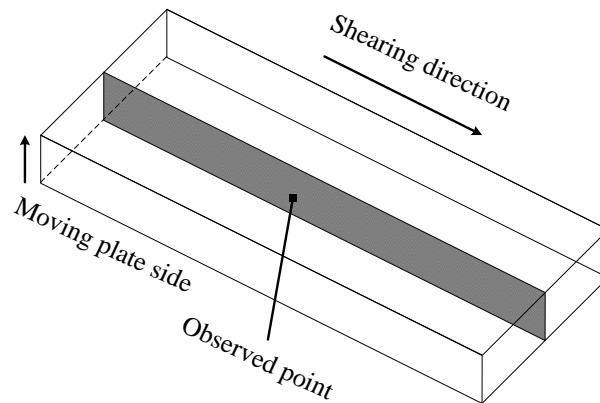
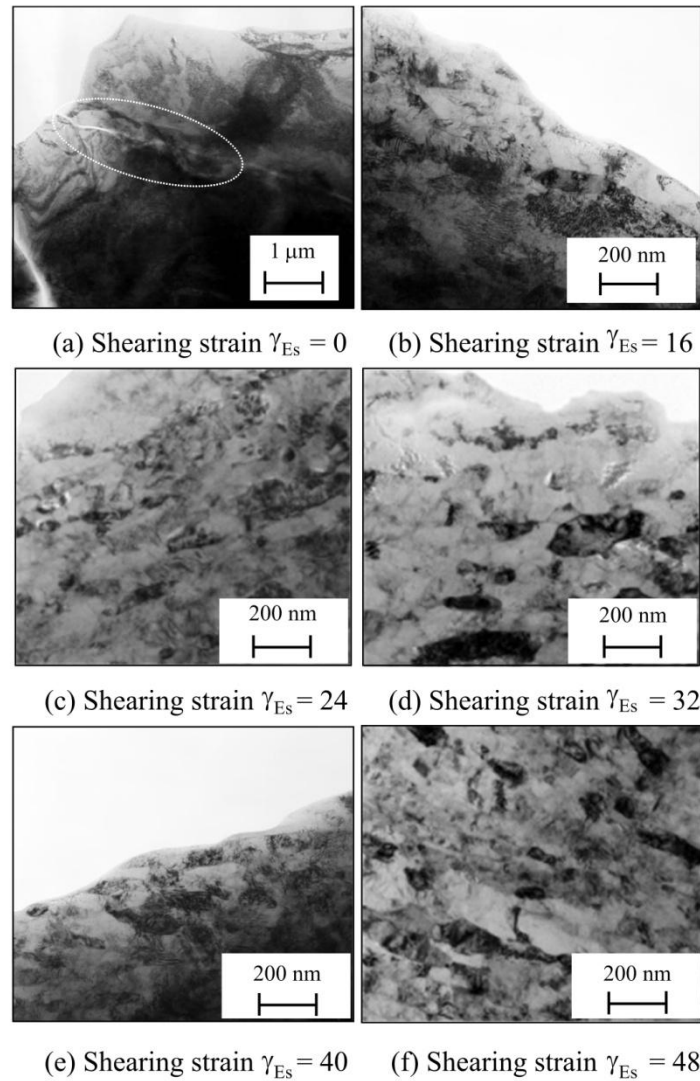


Fig. 3-37 Sample and TEM observed area

また，加工を行った圧延材は，SEM-EBSP およびレリーフエッチング法により結晶粒を観察した。せん断ひずみの大きい材料では，試料内部に残留応力を残している。結晶粒の観察を行うためには，ストレスリリースが必要となるため，イオンミリング(Hitach, IM4000)により表面研磨をおこなった。また，結晶粒径の大きな材料では，EBSP による結晶方位解析が可能であるが，サブミクロンオーダーでの観察は困難であったため，イオンミリングによる表面加工時の角度を変化させることにより，粒界のみを削るよう(粒界エッチング)に設定し，SEM 観察をおこなった。また，観察面は試料上面の中央部である。

COSME-RT によって成形された各せん断ひずみ γ_{Es} の横断面 TEM 像を **Fig. 3-38** (a)～(f)に示す。Fig. 3-38 (a)～(f)から，せん断ひずみ γ_{Es} の増加に伴い，結晶粒は微細化されることがわかる³⁻¹⁶⁾。Fig. 3-2 から，COSME-RT による成形前は，45 μm 程度の単結晶の粉末であった。しかし，Fig. 3-38 (a)のせん断ひずみ $\gamma_{Es} = 0$ ，つまり単軸圧縮のみ行った成形体の断面 TEM 像から，単軸圧縮のみで，多数の結晶粒に分解された。分解された粉末の内部に転位を確認することはできない。

**Fig. 3-38** TEM images of Ti thin plate

せん断ひずみと平均結晶粒径の関係を **Fig. 3-39** に示す．成形前に $45\ \mu\text{m}$ 以下であった結晶粒径は，圧縮応力の負荷のみにより大きく微細化し，せん断ひずみの増加に伴い緩やかに微細化する．せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 40$ のとき $80\ \text{nm}$ まで微細化する．ARB 法により Ti のバルク材を加工した際には $80\ \text{nm}$ まで微細化するとされる³⁻¹⁷⁾．しかし，この結晶粒径を得るためには 5 回の繰り返し工程が必要となるが，COSME-RT では 1 度の成形による同等の結晶粒径が得られることが明らかになった．

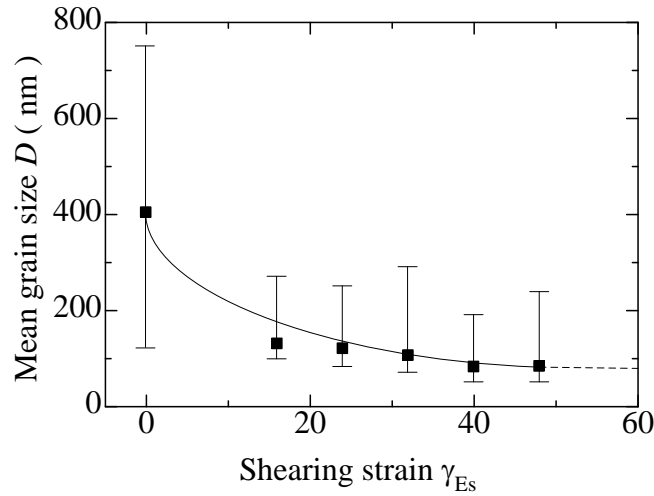


Fig. 3-39 Relationship between mean grain size of Ti thin plate and shearing strain

また，一般的なバルク材料と粉末材料の結晶粒微細化の違いを検討するために，原料に純 Ti 圧延材を用いて COSME-RT により加工を行った．**Fig. 3-40** に加工前圧延材の EBSP 像を示す．EBSP の方位解析結果から，平均結晶粒径は $31 \mu\text{m}$ であり，結晶は $\langle 0001 \rangle$ 面側へ配向しているものが多かった．これは圧延材の成形時にロールによる圧力が働くことにより配向方向が揃ったと考えられる．

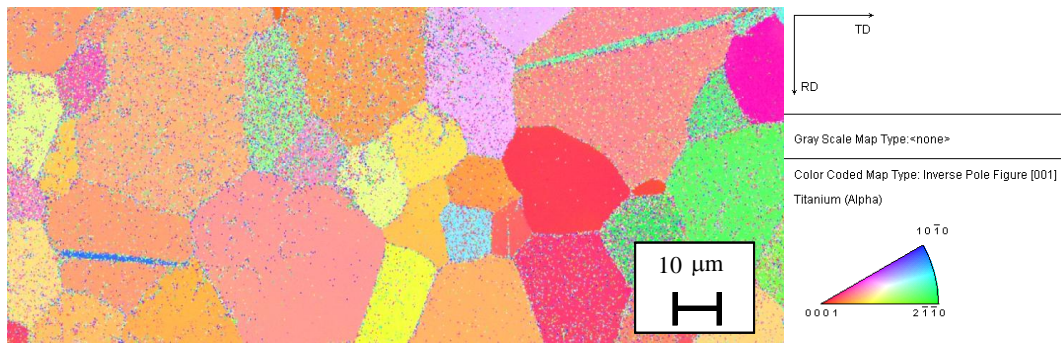


Fig. 3-40 Image of IPF map : Rolled Ti (Nilaco)

次に加工を行った際の結晶粒観察を行った．**Fig. 3-41** (a)～(d)にそれぞれの公称せん断ひずみにおける SEM 像を示す．**Fig. 3-41(a)**から，圧縮応力の負荷のみである $\gamma_{Es} = 0$ では，結晶粒径に変化は見られず，結晶粒の微細化は起こらない．粉末を原料とした COSME-RT の成形では，圧縮応力の負荷のみで結晶粒は微細化し，粉末界面では拡散接合が起こっていた．これは，粉末間には間隙が存在し，自由に変形が起こる．このことから，粉末には圧縮およびせん断変形による局所的な応力負荷が起こり，微細化および接合が起こったと考えられる．これに対し，圧延材の COSME-RT による加工では，結晶が拘束され自由な変形

が起こらないことから、結晶粒に影響を及ぼさなかったと考えられる。Fig. 3-41 (b) $\gamma_{Es} = 0.8$ では、一部の結晶で、結晶内部が微細化している様子がみられる。Fig. 3-41 (c) $\gamma_{Es} = 4$ および (d) $\gamma_{Es} = 40$ となると既に結晶粒径は全体で微細化され、試料全体で均質な材料となっている。これらのデータをより詳細に調べるために、平均結晶粒径の変化を JIS H5054 に定められる切断法により求めた。

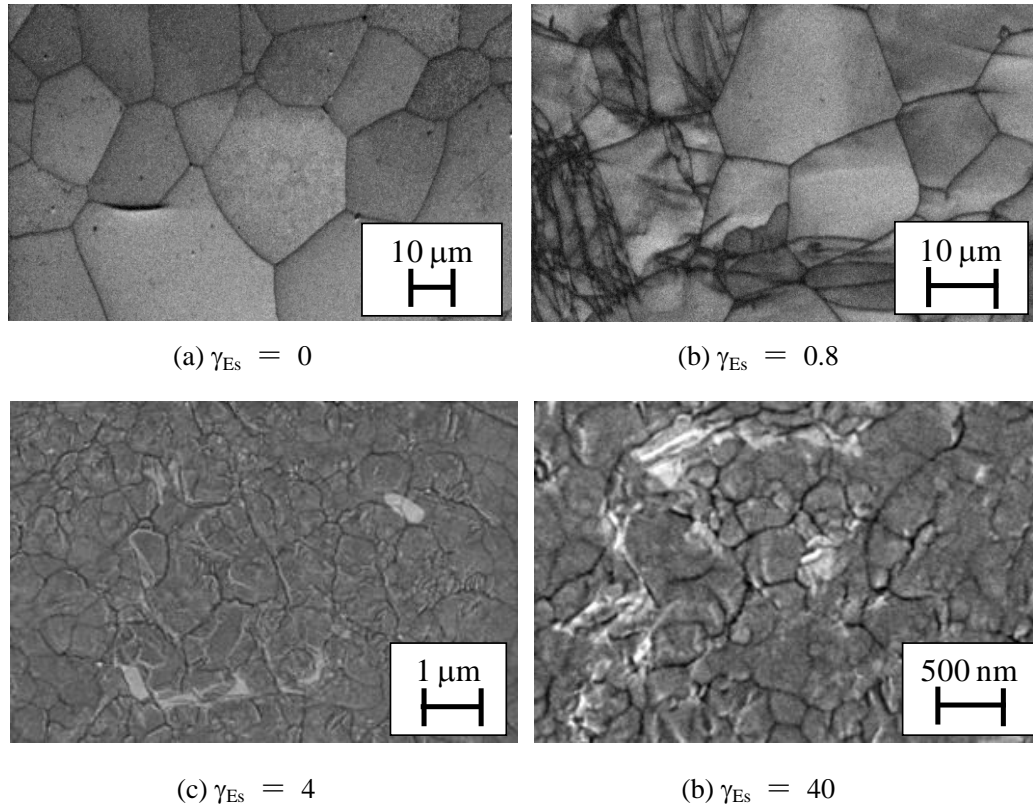


Fig. 3-41 SEM images of Ti rolled material after working using various shearing strain

切断法により得られた平均結晶粒径の変化とせん断ひずみの関係を COSME-RT による Ti 粉末成形および圧延材加工について **Fig. 3-42** にそれぞれ示す。Fig. 3-42 から、COSME-RT による粉末原料の成形によりサブマイクロオーダーまで結晶粒は微細化される。一方で圧延材の加工では結晶粒に大きな変化は見られない。また、粉末原料の成形では、せん断ひずみの増加に伴って結晶粒径は大きく変化しないが、圧延材の加工では、小さいせん断ひずみで結晶粒が微細化し、その後は緩やかに微細化する。

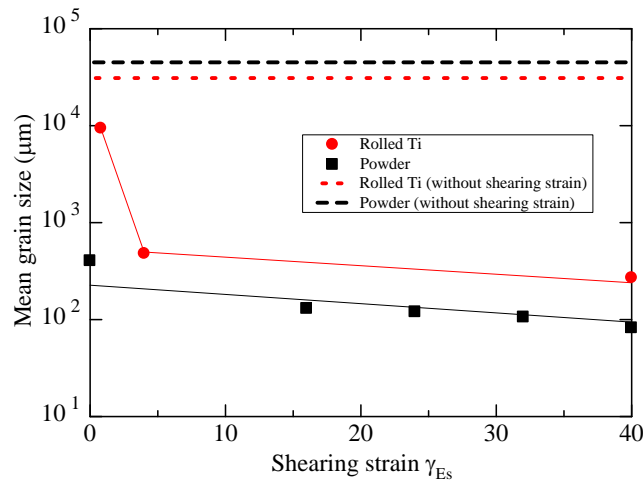


Fig. 3-42 Relationship between shearing strain and mean grain size

3.3.7 結晶粒径と機械的性質の関係

本章の粉末成形体の引張試験結果から、Hall-Petch の経験則^{3-1),3-2)}について検討を行ったが、結晶粒径の変化が微小であり、相関性が認められなかった。このため、COSME-RT による強ひずみ加工を行った純 Ti 圧延材の結果を加えて結晶粒径と機械的性質の関係を検討した。

COSME-RT により得られた粉末成形体および圧延材加工実験により得られた 0.2% オフセット耐力と結晶粒の関係を Fig. 3-43 に示す。Fig. 3-43 から、平均結晶粒径と 0.2% オフセット耐力には線形の相関関係が見られる。式(2-2)では、平均結晶粒径と 0.2% オフセット耐力に線型の相関関係が得られることから、Hall-Petch 係数の検討を行った。Fig. 3-43 の図中に最少二乗法で近似することにより得られた 0.2% オフセット耐力と平均結晶粒径-1/2 乗の関係を併記する。Fig. 3-43 から降伏応力は文献値、345MPa³⁻³⁾より僅かに高い値を示し、Hall-Petch 係数は 103.13 となった。他の強ひずみ加工の Hall-Petch 係数 k と比較すると、本研究により得られた Hall-Petch 係数 $k = 103.13$ は、一般的な Ti の Hall-Petch 係数 $k = 180$ より低い。本研究では常温大気雰囲気下で加工を行うことから、酸化の影響が考えられる。しかし、酸化物の分散強化を行った Ti では Hall-Petch 係数は $180(\mu\text{m})^{-1/2}$ であり³⁻⁴⁾。純 Ti において、酸化物の分散強化が働く場合には、Hall-Petch 係数は大きな値を示す。このため、COSME-RT で成形を行った純 Ti 薄板は粉末同士の結合力等、他の要因が働くと推測される。

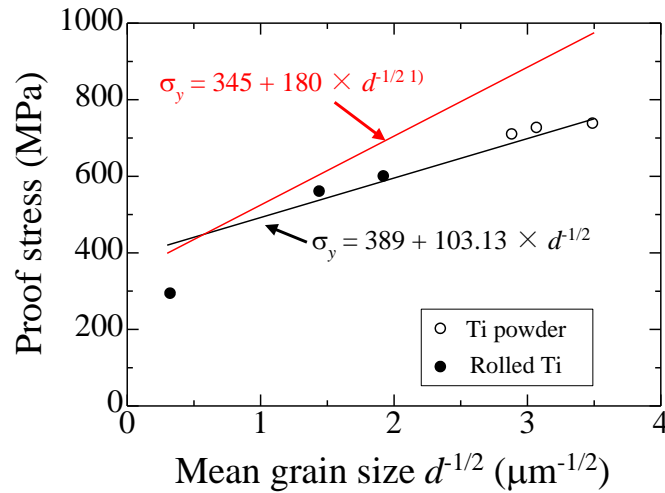


Fig. 3-43 Relationship between mean grain size and 0.2% off set proof stress

3.4 せん断ひずみが成形体の微細組織に及ぼす影響

3.4.1 せん断ひずみの変化が微細組織に及ぼす影響

粉末同士の結合を調べるために公称せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 0$ で成形した粉末の接合部近傍の TEM 拡大像を Fig. 3-44 に示す。Fig. 3-44 から、粉末と粉末の接触部位では、接合面が同一の粉末のように結合している箇所がある。これは、粉末同士の接触箇所に圧縮によりポテンシャルエネルギーが蓄積され、原子の拡散接合が生じたと考えられる。圧縮応力のみの負荷でも、粉末の界面にはせん断力が働く。これにより、粉末径面では新生面が突出し、清浄面同士が合わさることで拡散接合したのではないかと考えられる。新生面における拡散接合は、常温接合法においてメカニズムが検討されており、高真空化で新生面を保つことにより、容易に接合できることが明らかとなっている³⁻⁶⁾。

$\gamma_{Es} = 0$ で成形した試料は外部からの荷重を負荷することがなければ自形を保つことができる。すなわち、粉末同士の拡散接合部が成形体中に存在することで自形を保つことができたと考えられる。また、粉末同士の接触により粉末内部に応力集中が生じるため、接合部近傍には、ベンドコンターを多数確認することができた。

圧縮のみならずせん断ひずみ $\gamma_{Es} = 24$ を負荷させた成形体の TEM 拡大像を Fig. 3-45 (a), (b)に示す。Fig. 3-45 (a), (b)中に示す破線は結晶粒界であり、原料粉末の TEM 観察結果から異なる粉末同士の結合部であると考えられる。Fig. 3-45 (a)から、粉末粒界で拡散接合されており、その上下で組織が異なる箇所が多数存在していた。Fig. 3-45 (a)の下面では亜結晶粒化されており、上面では、ベンドコンターがみられるが、亜結晶粒化されていない。これは Fig. 3-45 (a)の電子回折パターンからも明らかである。

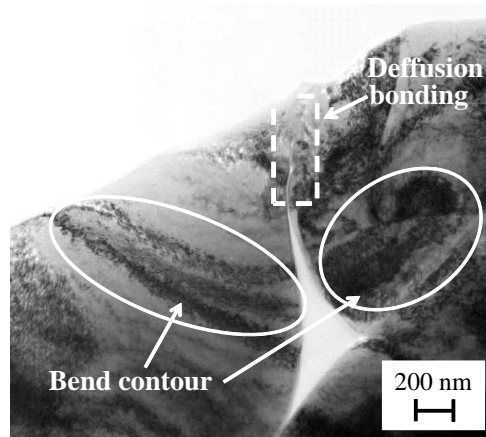


Fig. 3-44 TEM image of Ti thin plate formed by $\gamma_{Es} = 0$

Fig. 3-45 (a)では a および b の領域で制限視野絞りの範囲を同様にし、観察を行ったが、破線で囲まれる図中 b の範囲では回折点が多いことから、結晶粒が微細化されているが、図中 a の範囲では回折点が少ないため結晶粒が微細化していないといえる。また、せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 24$ の成形体では、Fig. 3-45 (b)に示すように粉末粒界で拡散接合し、粒内が均一に亜結晶粒化している部位もみられた。Fig. 3-45 (a), (b)から、せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 24$ の成形体では Fig. 4-53 (a)のような亜結晶粒化した組織と亜結晶粒化していない組織が混在するような箇所が試料中に多数存在していたため、せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 24$ では組織の均質化が不十分であるといえる。

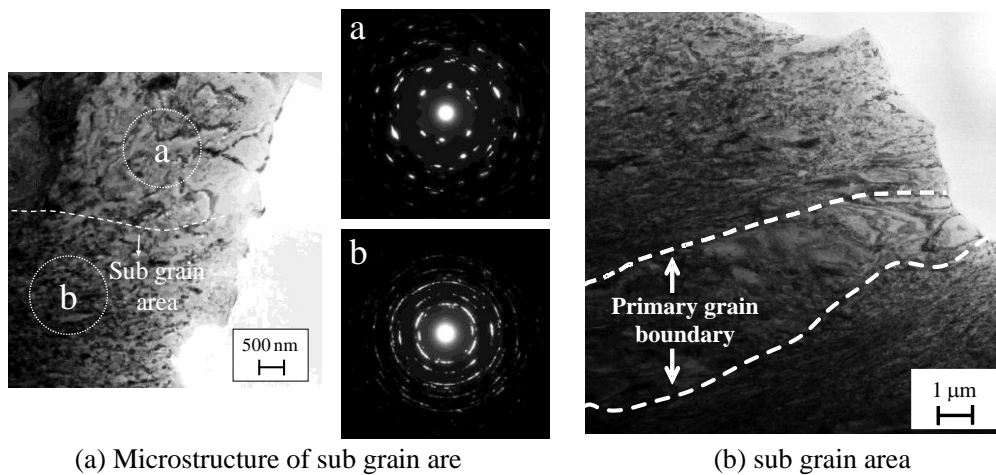


Fig. 3-45 TEM image of Ti thin plate formed by $\gamma_{Es} = 24$

せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 32$ の成形体断面 TEM 像を Fig. 3-46 (a), (b)に示す。Fig. 3-46 (a)より、せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 24$ の成形体と同様に、内部にベンドコンターがみられる単結晶に近い領域が存在している。従って、せん断ひずみ γ_{Es} を増加させたが、せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 32$ では亜結晶粒化による組織の均質化を行うためのひずみとして不十分であると考えられる。また、

Fig. 4-46 (a),(b)の電子回折パターンはいずれも同じ面積から、観察をおこなった。しかし、Fig. 4-46 (a),および(b)の回折斑点を比較すると、(b)では斑点の数が大幅に増えている。また、(a)の領域ではランダム配向を示すのに対し、(b)の領域ではランダム配向は示さず、優先配向の回折パターンとなっている。

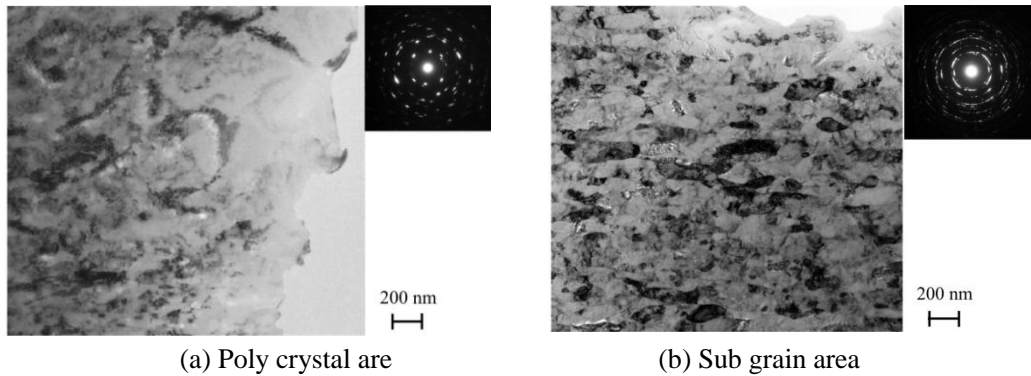


Fig. 3-46 TEM image of Ti thin plate formed by $\gamma_{Es} = 32$

Fig. 3-47 (a), (b)にせん断ひずみ $\gamma_{Es} = 48$ の成形体断面 TEM 像を示す。Fig. 3-47 (a)から、これまでの成形体と異なり、断面組織全体で、亜結晶粒を有していることがわかる。また、亜結晶粒の生成方向から、結晶粒界の判別も可能であり、結晶粒界では強固に拡散接合していると考えられる。Fig. 3-47 (b)には Fig. 3-47 (a)の一部拡大 TEM 像を示す。TEM 像から、試料全体にわたって亜結晶粒の形成が促進され、電子回折パターンからは、様々な方位の結晶粒を含む回折パターンに近い環状のパターンとなることが確認された。

従って、Fig. 3-44 の単軸圧縮であるせん断ひずみ $\gamma_{Es} = 0$ と Fig. 3-45 の圧縮およびせん断ひずみを加えた、公称せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 24$ により成形した試料の観察結果から考えると、単軸圧縮により粉末同士の接触面にポテンシャルエネルギーが蓄積され接触面の一部で拡散接合し、その後、せん断ひずみを付与させることで、接合部の周辺では応力集中が生じ、亜結晶粒化する。その後、圧縮応力、およびせん断ひずみを駆動力としたポテンシャルエネルギーの増加とともに、粉末同士の接合、および粉末内では亜結晶粒化が逐次的に発生している。さらに、せん断ひずみ γ_{Es} の増加により、分解された粉末粒界で拡散接合し、粒内で亜結晶粒が生成し、成形体全体で亜結晶粒が均質化されることが考えられる。

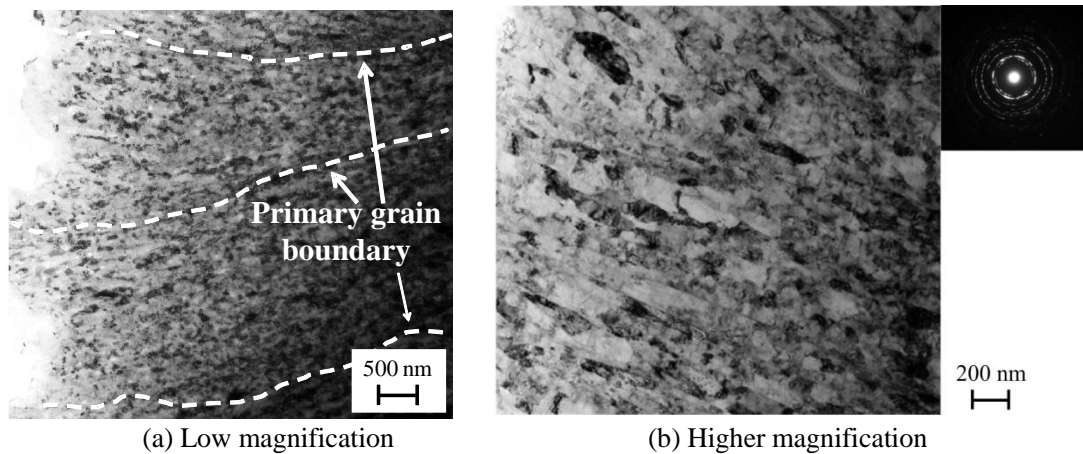


Fig. 3-47 TEM image of Ti thin plate formed by $\gamma_{Es} = 48$

3.4.2 固化成形メカニズムの検討

TEM 観察結果から，COSME-RT による純 Ti の固化成形メカニズムについて検討を行った．COSME-RT による固化成形メカニズムの模式図を Fig. 3-48 (a)～(d)に示す．

(a) 圧縮荷重の負荷

Fig. 3-48 (a)および(b)のように圧縮応力の負荷により，結晶内部に応力が負荷される．粉末が圧縮応力の負荷により他の結晶と接触し，粉末の一部は塑性変形する．粉末同士の接触部に圧縮応力が集中し，圧縮応力を駆動力として原子拡散接合が助長される．結晶界面での拡散接合により，接合点近傍には応力集中が働き，亜結晶粒化が起こる．ここまで，粉末には圧縮応力のみ負荷しており，外部からのせん断ひずみは負荷していない．

(b) 圧縮荷重およびせん断ひずみの負荷（初期）

一部，単軸圧縮荷重により拡散接合した箇所があったが，さらに圧縮荷重を負荷させながらせん断ひずみを負荷することで Fig. 3-48 (c)のように粉末が空孔を埋めるように塑性変形する．新たに接触した接触部のポテンシャルエネルギーが増加するため接触部は拡散接合する．接合面の結晶方位はほぼ同じ方位で接合する．粉末同士の接触と塑性変形により，接合点近傍に応力集中が生じるため，粉末内部で亜結晶粒化する．

(c) 圧縮荷重およびせん断ひずみの負荷（中期）

公称せん断ひずみの増加に伴い，塑性変形，拡散接合，亜結晶粒化が繰り返し行われる．従って，粉末は大変形し成形体の全体で緻密化され，粉末同士は強固に結合する．この段階で粉末同士の結合は終了する．さらに Fig. 3-48 (d)のように粉末の接合部を基点として亜結晶粒が成長している．しかし，せん断ひずみが小さい場合は，成形体内部の亜結晶粒化は均一ではない．

(d) 圧縮荷重およびせん断ひずみの負荷（亜結晶粒化の均一化）

せん断ひずみ γ_{Es} が一定以上になると亜結晶粒が材料全体に発生し、Fig. 3-48 (e)のように均質な微細結晶粒となる。

以上の成形工程により、COSME-RTを対象とした純Ti粉末の固化成形が可能であると考えられる。しかし、他にも検討すべき項目はある。純Tiは、粉末の表面に強固な酸化被膜（不動態被膜）を有しやすい材料である。特にCOSME-RTでは常温、および大気雰囲気中で固化成形するため、表面には酸化被膜を生成していることが考えられる。しかし、純Tiの酸化被膜は約5nmと薄く、また拡散接合部では、接合面間の酸化被膜が拡散接合の初期に消失し、結晶粒内へ取り込まれ、酸化被膜が接合部にほとんど影響を及ぼさないとされる³⁻⁶⁾。このため、酸化被膜を観察出来なかったのではないかと考えられる。

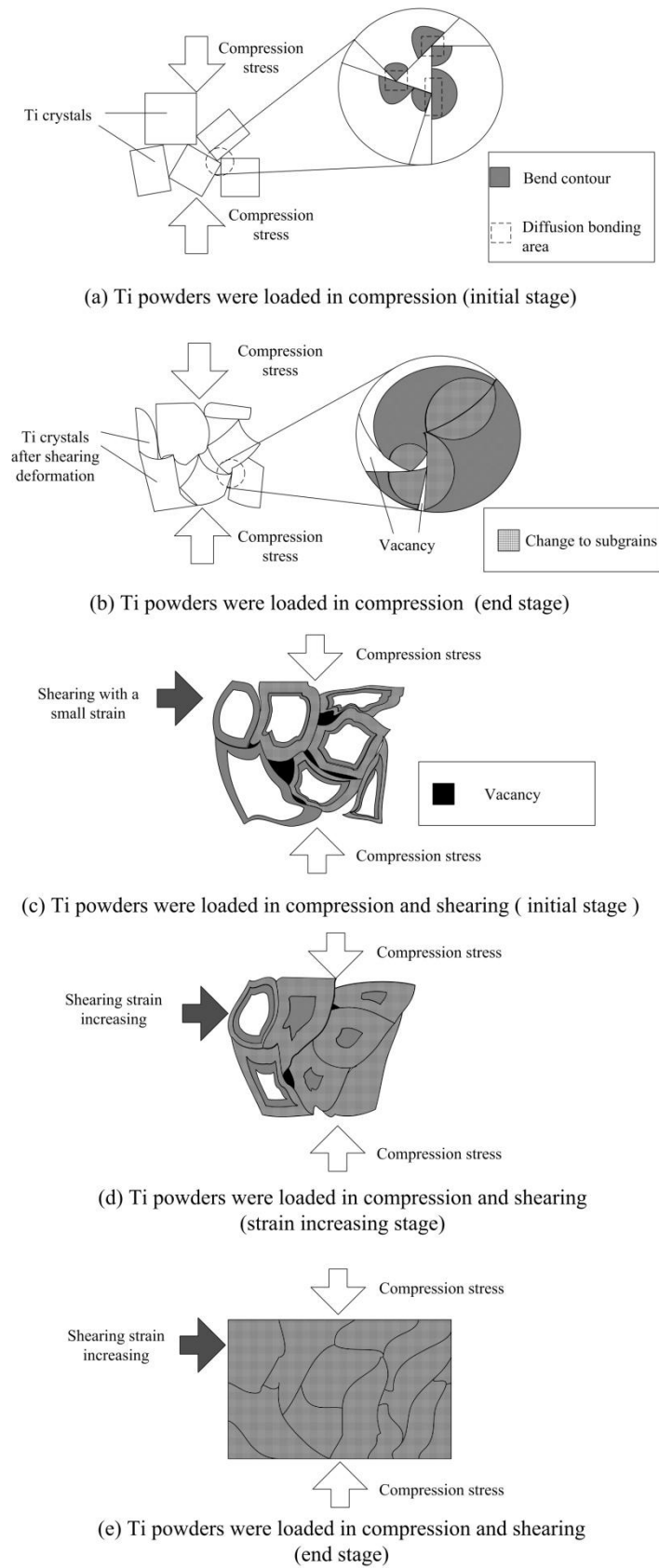


Fig. 3-48 Schematic illustration of Ti solidification mechanism

次に、比較材料として試験を行ったバルク材の結晶粒微細化のメカニズムについて検討を行う。

初期の圧縮応力の負荷のみでは結晶粒径に変化がみられないことから、圧縮応力の負荷は影響しないと考えられる。一方でせん断ひずみの負荷により結晶粒径は微細化する。これは、材料内部の結晶の方位がせん断ひずみの負荷により臨界せん断方位に達した結晶から、結晶内部ですべり変形が起こり、結晶粒の微細化が起こると考えられる。単結晶材料の引張試験から、臨界せん断応力に達した結晶粒からすべり変形により結晶は破壊されることがシュミットの法則により明らかにされている³⁻⁵⁾。このことから、結晶粒の微細化について概念図にまとめる。

Fig. 3-49 (a)~(c)に COSME-RT により加工した圧延材の結晶粒微細化のメカニズムについて概念図を示す。Fig. 3-49 (a)~(c)に示すように、せん断ひずみの増加に伴って、結晶粒は臨界せん断応力に達した結晶粒から順に選択的にすべり変形により微細化が始まり、最終的には全ての結晶粒で微細化が起こると考えられる。COSME-RT による粉末成形では、原料が粉末であるために、粉末間には僅かに空隙が存在する。このため、成形の初期では粉末の移動が起こり、粉末界面には圧縮応力とせん断のひずみが加わる。COSME-RT によるバルク金属の加工では、元々空隙が殆ど存在しないために、加工初期では空隙を埋めるための移動が存在しない。これにより結晶粒径の微細化はせん断ひずみの影響が大きくなると考えられる。また、COSME-RT によるバルク金属の加工では、せん断ひずみの増加に伴う、臨界せん断角度の変化も制限される。このため、小さいせん断ひずみの負荷で結晶粒の微細化に大きく影響し、以降では材料の変形も少ないことから、せん断ひずみの増加に伴う結晶粒の微細化は緩やかに変化したと考えられる。

Ti バルク材を対象とした ARB 法では、5 回の繰り返しの圧縮およびせん断ひずみの負荷により 80 nm まで結晶粒径は微細化するとされる³⁻⁷⁾。この加工の場合、繰り返し材料を切断し重ね合わせるため、結晶の方向は加工の度に变化する。このことから、材料の結晶配向方向が変化し、その度に圧縮およびせん断ひずみによる結晶粒の微細化をするため、COSME-RT のように、限定的な加工とならず、バルク材でも結晶粒径が 80 nm まで微細化したのではないかと推察される。

以上のことから、COSME-RT による粉末成形とバルク金属の加工における結晶粒の微細化の違いを明らかにすることができた。特に、材料の結晶粒を微細化したい場合には、原料を粉末とすることが有効であり、1 回の加工工程で高強度な材料を開発するためには有用であると考えられる。

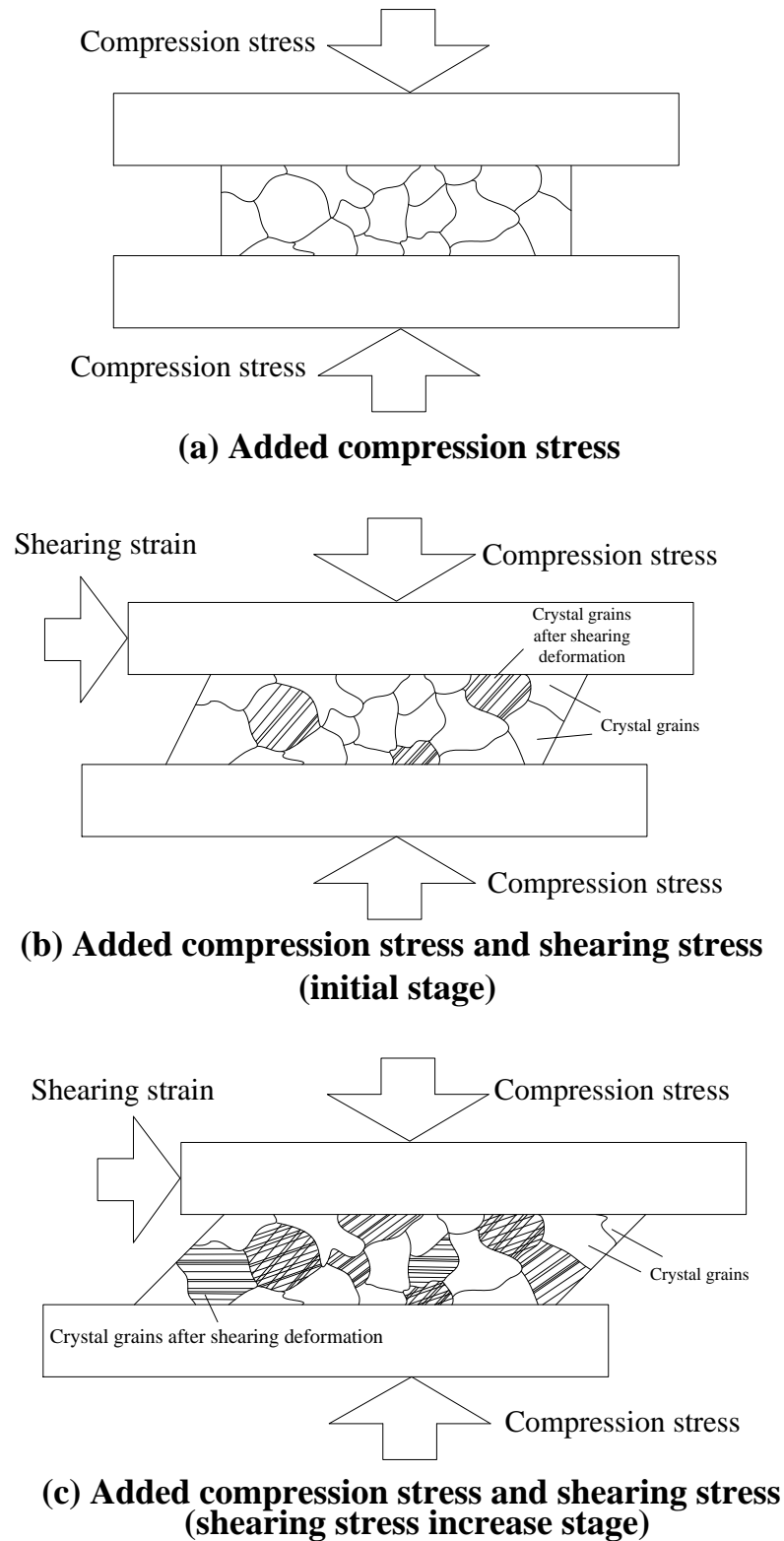


Fig. 3-49 Schematic illustration of grain refinement for rolled material by COSME-RT

3.4.3 結晶ひずみの検討

COSME-RT により成形を行った試料内部の結晶におけるひずみ分布の測定もまた重要であることから、結晶方位解析(EBSD)を用いたひずみ変化の測定を行った。しかし、EBSD 解析においては結晶方位を測定するための信号を得ることが出来なかった。原因を明らかにするために高分解能 TEM による観察を行った。観察部位は試料横断面中央部とした。観察結果を Fig. 3-50 および Fig. 3-51 に示す。これらの観察結果から、COSME-RT により作製を行った純 Ti 成形体では結晶子サイズが 100 nm であることに加えて、粒径がすべり面に対応して変形することで Fig. 3-50 に示されるように波状を示す。また、Fig. 3-51 の紫色の線内に示すように結晶粒内には多数の転位を形成している。これらにより EBSD 解析が出来ないことがわかった。以上のことから COSME-RT により成形を行った純 Ti 成形体における結晶のひずみ分布測定は非常に難しいと考えられる。

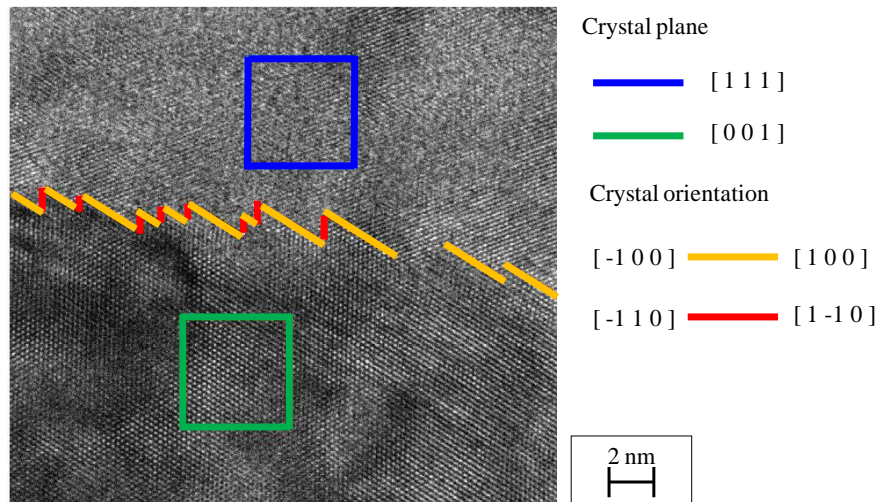


Fig. 3-50 High resolution TEM image of grain boundary of Ti sample.

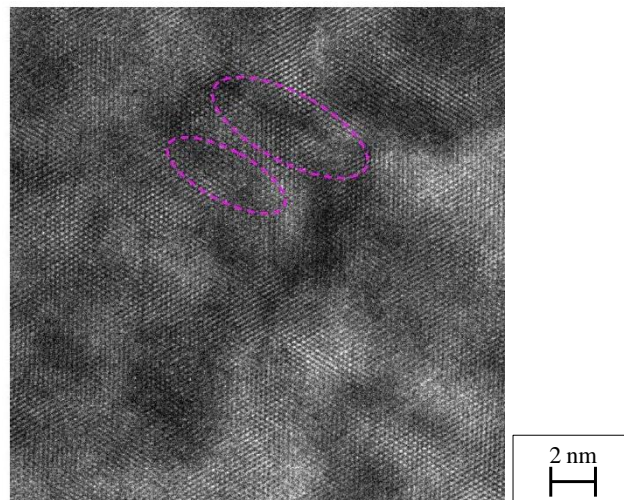


Fig. 3-51 High resolution TEM image of inner crystal

3.5 結言

本章では、高強度な純 Ti 薄板の開発を目的とし、COSME-RT によりせん断ひずみを変化させ成形を行い、その機械的性質を明らかにした。その結果、以下のことが明らかになった。

1. COSME-RT により成形を行った純 Ti 薄板はせん断ひずみ 32 以上で Ti-6Al-4V と同等の引張強さ 900MPa をえられた。
2. 1250MPa の単軸圧縮により、単結晶である純チタン粉末は 100-800nm まで結晶粒径が微細化する。
3. COSME-RT による成形で公称せん断ひずみの増加に伴い結晶粒径は 400nm から 80nm まで微細化する。
4. COSME-RT により成形を行った純 Ti 薄板は全ての試料で純 Ti 圧延材の 1.5 倍以上のビッカース硬さを有し、Ti-6Al-4V と同等の硬さを示した。
5. 圧縮荷重とせん断ひずみにより接合界面近傍で応力集中が生じ応力集中部では亜結晶粒化が発生する。
6. せん断ひずみの増加に伴い、亜結晶粒領域が増加し、材料内部の組織は均質化される。
7. COSME-RT によるバルク金属の加工から、通常材料では臨界せん断応力に達した結晶から微細化が始まる。また、せん断ひずみの増加に伴い、亜結晶粒領域が増加し、材料内部の組織は均質化される。

以上のことから、COSME-RT により成形を行った純チタン薄板は高強度となり、ナノメートルサイズの結晶粒径を有する。このことから、Ti-6Al-4V の代替材料として用いることができると考えられる。圧縮応力およびせん断ひずみを駆動力とした亜結晶粒化を明らかにすることができた。また、一般的な圧延材の結晶粒微細化との違いを明らかにすることができた。

次章では純 Al 粉末を原料として COSME-RT を用いて成形を行い、原料粉末の形状および平均粒径が機械的性質および微細組織に及ぼす影響を明らかにする。

参考文献

- 3-1) E.O.Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel : II, Proc. Phys. Soc, B 64 (1951), 742-747.
- 3-2) N.J.Petch, The cleavage strength of polycrystals, J. Iron Steel Ins., 174 (1953), 25-28.
- 3-3) 小林佑規, 田中義照, 他: “純チタン鍛造材の引張および疲労強度に及ぼす鍛錬成形比および結晶粒径の影響”, 材料, 54 (2005) pp.66-72
- 3-4) T.Yoshimura, H. Imai, K. Kondih, “Grain refining and Oxide Dispersion Strengthening of Pure Titanium”, J. Japan Institute of Metal, 73-10 (2009) pp.768-772

- 3-5) 須藤一・田村今男・西澤泰二：金属組織学, (1972) 106-109 丸善株式会社
- 3-6) 溶接学会編：溶接・接合便覧, (1990) 466-467 丸善株式会社
- 3-7) D. Terada, S. Inoue, N. Tsuji. Microstructure and mechanical properties of commercial purity titanium severely deformed by ARB process, J. Mater. Sci, 42 (2007), 1673-1681

第4章

COSME-RT による純 Al 粉末の固化成形

4.1 緒言

前章では COSME-RT を用いて代表的な軽金属粉末である Ti の固化成形を行い、その機械的性質および微細組織を明らかにした。COSME-RT による純 Ti 成形体は、900 MPa の引張強さを有し、代表的な合金である Ti-6Al-4V と同等の引張強さを示した。また、微細組織の観察から、圧縮応力およびせん断ひずみを駆動力として、粉末界面に応力集中が働くことで、結晶粒が亜結晶粒化し、せん断ひずみの増加に伴って亜結晶粒組織の領域が増加することがわかった。また、COSME-RT は粉末を原料に用いる。粉末原料は、粉末粒径とエネルギーには関係性があり、粉末粒径が細かいほど、表面エネルギーが高まりやすいと考えられる。COSME-RT のような粉末を原料とする加工方法では、原料の粒径が成形体に及ぼす影響があると考えられる。このため粉末粒径や形状の異なる数種類の純 Al 粉末に対して COSME-RT により成形し微細組織および機械的性質を明らかにする必要がある。

本章では純 Ti と同様に代表的な軽金属粉末である純 Al を COSME-RT により固化成形する。第2章でも述べたように COSME-RT により成形された Al 薄板は純 Al 溶製材 1060-H18 と比較し2倍の強度を示す⁴⁻¹⁾ことが明らかとされたが、試料粉末の粒径と結晶粒径の関係が明らかにされていない。また、強ひずみ加工を行うことで結晶粒は集合組織化する可能性があるので詳細に調べることが必要である。以上のことから、本章では COSME-RT による純 Al 成形体の結晶粒径と集合組織および機械的性質に及ぼす粉末粒径・形状の影響を明らかにすることを目的とした。

4.2 原料および成形条件

4.2.1 原料

原料には、平均粉末粒径および形状の異なる6種類の純 Al 粉末(東洋アルミニウム社製、特注品)を用いた。粉末形状は涙滴状と球状の2種類とし、それぞれの形状で平均粒径を3種類変化させた。それぞれの平均粉末粒径、形状および純度のカタログ値を **Table 4-1** に示す。涙滴状粉末は平均粒径の小さいもので 9 μm 、大きいもので 84 μm であった。球状は平均粒径の小さいもので 38 μm 以下、大きいもので 125~150 μm のものを用いた。

使用した粉末は全て 99.70%以上の純 Al 粉末である。使用した粉末の形状はガスアトマイ

ズ法により製造された(東洋アルミニウム社製：特注品)涙滴状(T : Teardrop)と遠心噴霧法(光素材工業社製)により製造された球状(S : Sphere)の2種類である。粉末粒径は9 ~ 125 μm である。以後表記を簡略化させるために涙滴状(平均粒径 9.8 μm)の粉末を Al_T-9, 涙滴状(平均粒径 31 μm)の粉末を Al_T-31, 涙滴状(平均粒径 84 μm)の粉末を Al_T-84, 球状(公称粒径-38 μm)の粉末を Al_S-38, 球状(公称粒径 90~106 μm)の粉末を Al_S-90, 球状(公称粒径 125~150 μm)の粉末を Al_S-125 と表記する。Fig. 4-1 に使用した原料粉末の SEM 像を示す。Fig. 4-1(a)~(c)に示す SEM 像から本研究に用いた涙滴状粉末は、非球状であり、また粒径も不均一である。一方、Fig. 4-1(d)では粉末粒径-38 μm 以下であることから粒径が不均一であったが、Fig. 4-1(e), (f)に示すように他の球状粉末は非常に均一である。

また、使用した粉末の粒度分布をそれぞれ Fig. 4-2 Al_T-9, Fig. 4-3 Al_T-31, Fig. 4-4 Al_T-84, Fig. 4-5 Al_S-38, Fig. 4-6 Al_S-63, および Fig. 4-7 Al_S-125 に示す。Fig. 4-2, 4-3 および 4-4 から非球形粉末では、平均粒径を頂点とし、粉末粒径は対称的な粒度分布を示すことがわかる。しかし、Fig. 4-5, 4-6 および 4-7 から、球形粉末では、いずれの粉末においても粒径が揃っており、非常にピーク幅が狭い。

Table 4-1 Properties of Al powders

	Shape	Mean particle size [μm]	Purity [%]
Al _T -9	Teardrop	9.8	99.81
Al _T -31	Teardrop	31	99.82
Al _T -84	Teardrop	84	99.81
Al _S -38	Sphere	-38	99.83
Al _S -90	Sphere	90~106	99.70
Al _S -125	Sphere	125~150	99.70

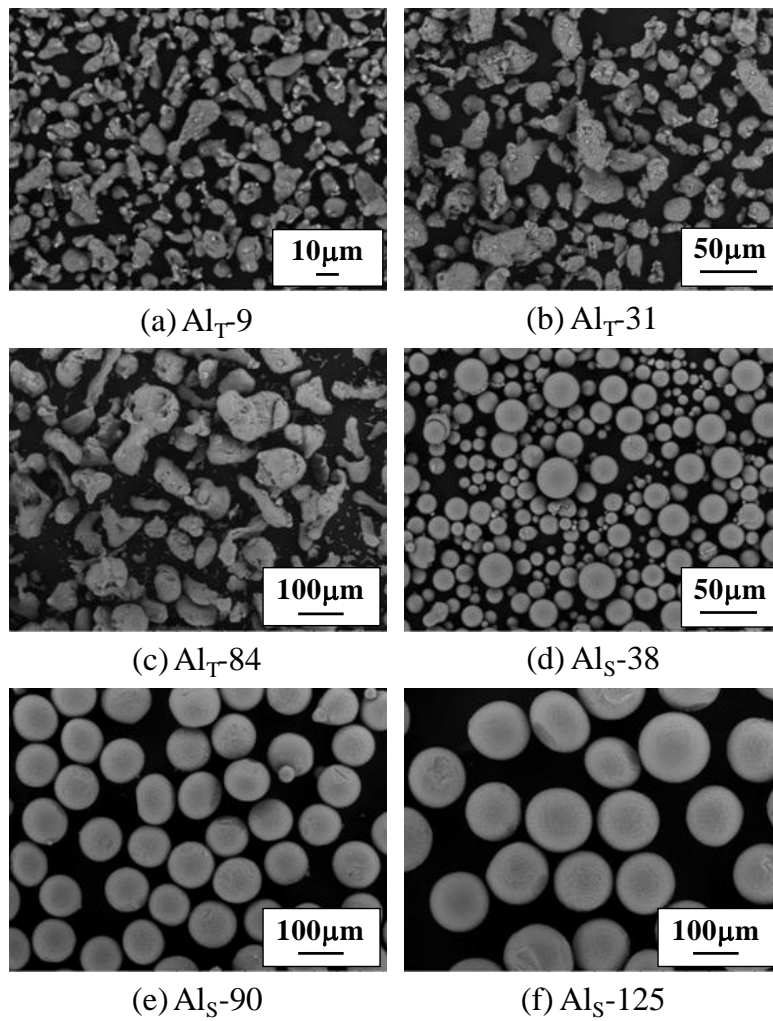


Fig. 4-1 SEM images of Al powder

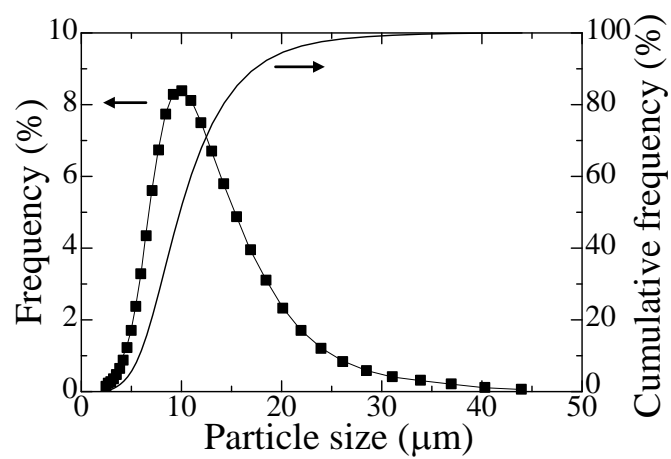


Fig. 4-2 Relationship between particle size and frequency of Aluminum powder (Al_T-9)

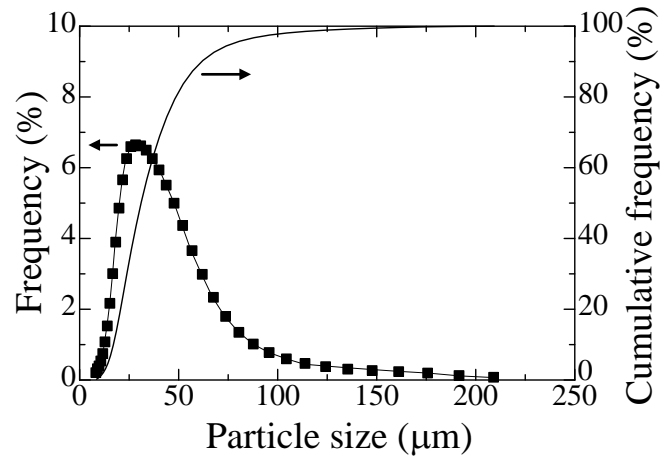


Fig. 4-3 Relationship between particle size and frequency of Aluminum powder (Al_T-31)

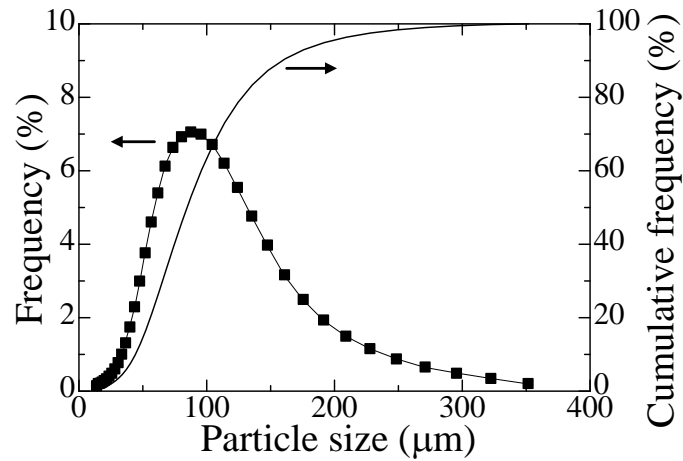


Fig. 4-4 Relationship between particle size and frequency of Aluminum powder (Al_T-84)

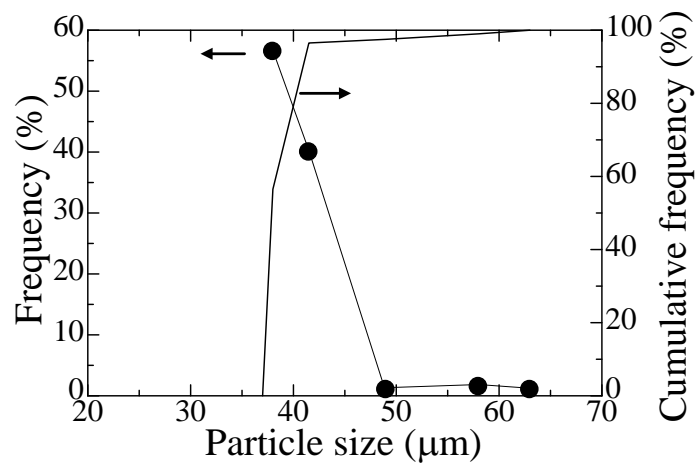


Fig. 4-5 Relationship between particle size and frequency of Aluminum powder (Al_S-38)

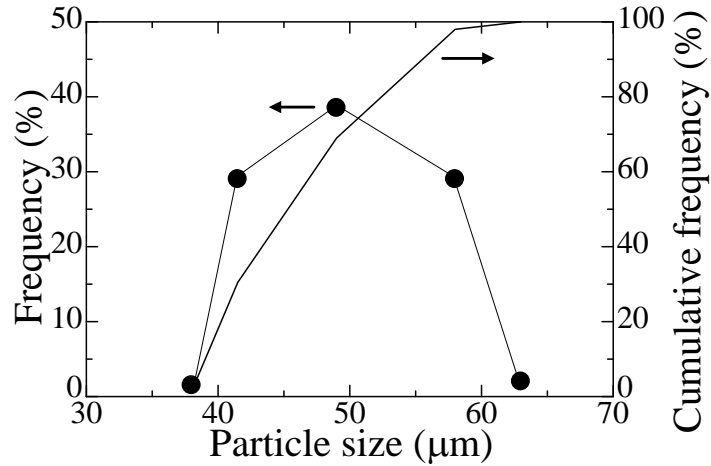


Fig. 4-6 Relationship between particle size and frequency of Aluminum powder (Al_S-90)

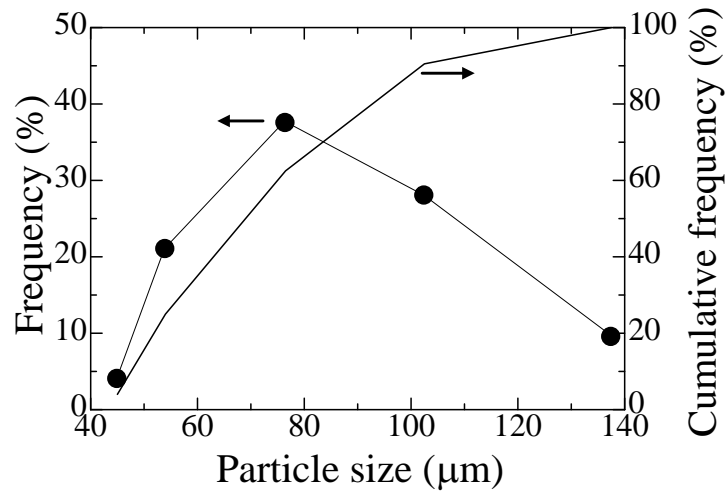


Fig. 4-7 Relationship between particle size and frequency of Aluminum powder (Al_S-125)

4.2.2 成形条件

常温圧縮せん断装置（有限会社ディップ，DRD-NNK-001）を用いて成形体の作製を行った．成形体の形状は，目標形状 $10 \times 40 \times 0.25$ mm とし，Al 粉末量を 0.27g とした．また，作製試料へ与えたせん断ひずみ γ_{Es} を前章と同様に $\gamma_{Es} = L / t$ により定めた．ここでは t は圧粉後の成形体厚さ $t = 0.25$ mm， L はせん断距離 $L = 5$ mm である．成形条件により成形体の組織や機械的性質は変化するが，本研究では実験装置で発生させることができる最大圧縮応力 σ_N および最大せん断速度で成形した．本研究では，圧縮応力 $\sigma_N = 1250$ MPa（圧縮荷重 $P_N = 500$ kN），およびせん断速度 $V_S = 5$ mm / min，せん断ひずみ γ_{Es} を 20 で一定とした．本研究では，移動板および固定板には SKD11（硬さ HV900），を用いた．表面粗さは成形性に影響すると思われるため，本研究では研削盤を用いて移動板および固定板の算術平均粗

さ Ra は $0.2\mu\text{m}$ で一定とした。

4.2.3 成形結果

成形時の圧縮荷重は第3章の純 Ti 粉末の成形と同様に 5% の変化も見られなかった。純 Al 粉末の成形ではそれぞれの原料粉末の平均粒径および形状が異なる。このことから、成形時のせん断荷重 σ_s の変化について調べた。Fig. 4-8 にそれぞれの純 Al 粉末の成形時におけるせん断荷重 σ_s の変化を示す。Fig. 4-8 から、Al_T-9 の成形時におけるせん断荷重 σ_s が最も高く、粒径が細くなるに従って、せん断荷重 σ_s が低下する傾向がみられる。これは粒径が細くなることにより、粉末同士の接触点が増加することにより、変形抵抗が増加することによって考えられる。また、Fig. 4-9 にそれぞれの原料粉末における、成形時の最大せん断荷重 σ_s を示す。Fig. 4-9 から、涙滴状粉末では原料粉末の平均粒径が大きくなるに従って、最大せん断荷重 σ_s は低下する傾向がみられるが、球状粉末では、平均粒径の変化に対する、最大せん断荷重 σ_s の変化はみられない。球状粉末でも平均粒径の微細化に伴って粉末の接触点は増加すると考えられるが、球状であるために 1 つあたりの粉末の最大接触点は 6 点になると考えられる。非球形の粉末では平均粒径が細かいのに加え、形状がランダムであるために接触点が増加したと考えられ、これにより最大せん断荷重 σ_s は微細な非球形粉末で増加したと考えられる。

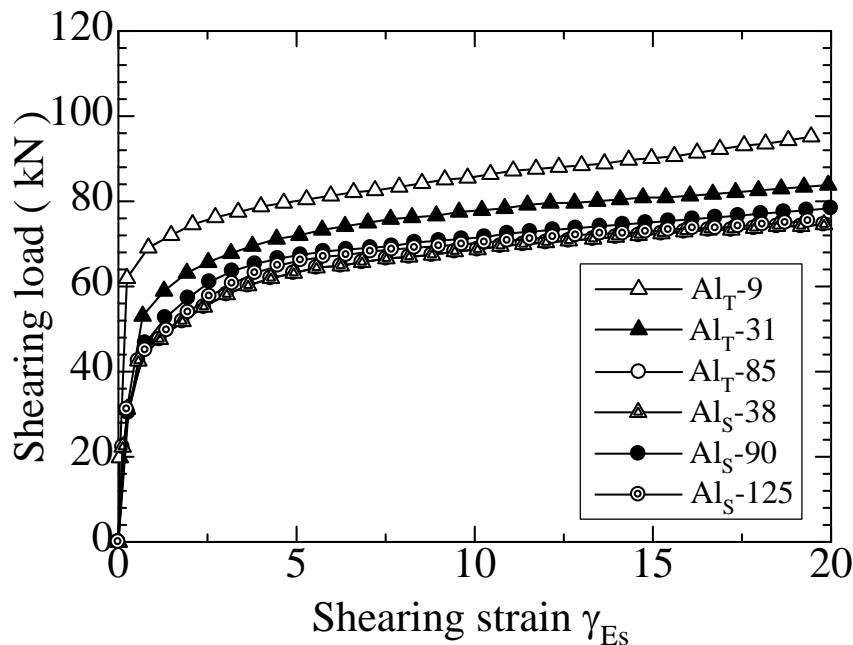


Fig. 4-8 Relationship between shearing distance and shearing load

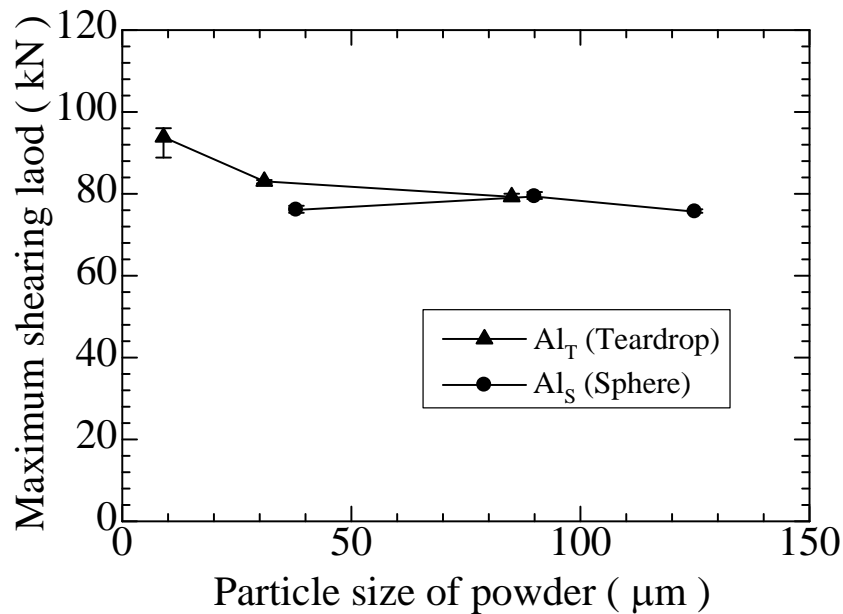


Fig. 4-9 Relationship between particle size of powder and maximum shearing load

Fig. 4-10 にそれぞれ涙滴状および球状の原料粉末を用いて COSEM-RT により成形を行った試料の外観写真を示す。Fig. 4-10 から、涙滴状および球状のどちらも COSME-RT で成形できることがわかる。また全ての試料表面は全体的に金属光沢を有し、粉末の形状は確認できなかった。しかし、試料の外周部において粉末形状が見られる箇所が一部あった。また、球状粉末を原料とした試料は外周部が円形になる。これは、成形時に球状粉末が転がり広がることによると考えられる。

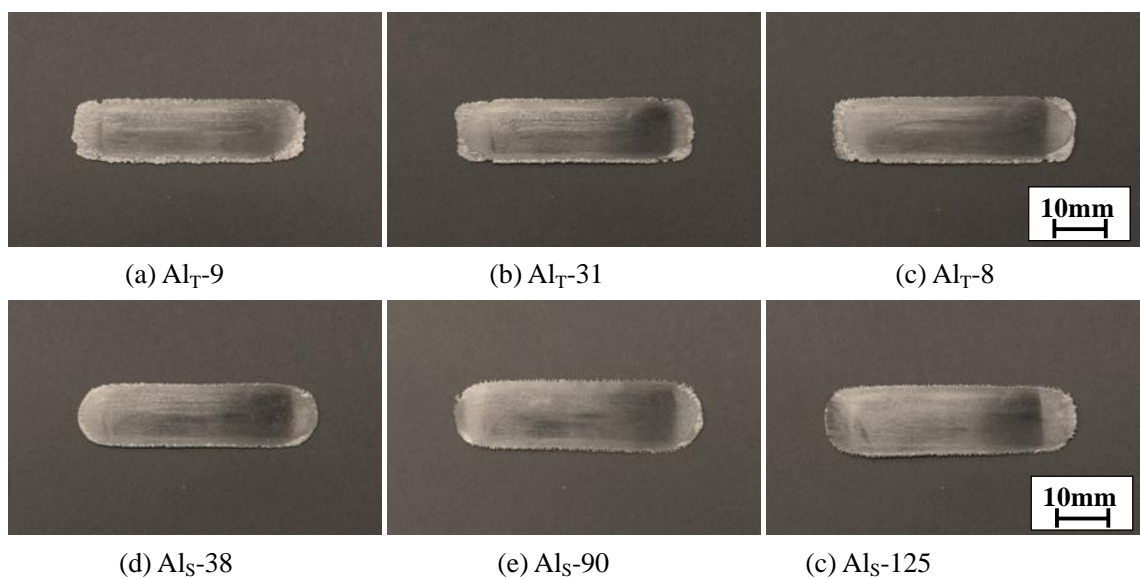


Fig. 4-10 Overview of Al samples

4.3 成形体組織に及ぼす粉末粒径の影響

4.3.1 結晶粒観察

COSME-RT による成形前後での結晶粒径を比較するために、原料の結晶粒径を測定した。結晶粒径の観察方法として、それぞれの原料粉末の表面をイオンミリング装置(HITACHI : IM4000)により研磨した後、FE-SEM(Hitachi High Technology : SU8000)により反射電子で観察を行った。Fig. 4-11 (a)~(f)にそれぞれの原料粉末の反射電子像（電子チャネリングコントラスト）を示す。反射電子像の観察では、結晶の向きにより反射電子強度が変化するためコントラストの違いは結晶方位の違いと考えることができる。Fig. 4-11(a)から、Al_T-9 では他の原料粉末と異なり、粉末内でのコントラストに差が見られないため、単結晶であるといえる。Fig. 4-11(b)~(f)から、他の原料粉末は数 μm の粒からなる多結晶体であることがわかり、特に Al_S-90 おおおよび Al_S-125 では、内部の結晶粒径に粒度の分布が見られる。

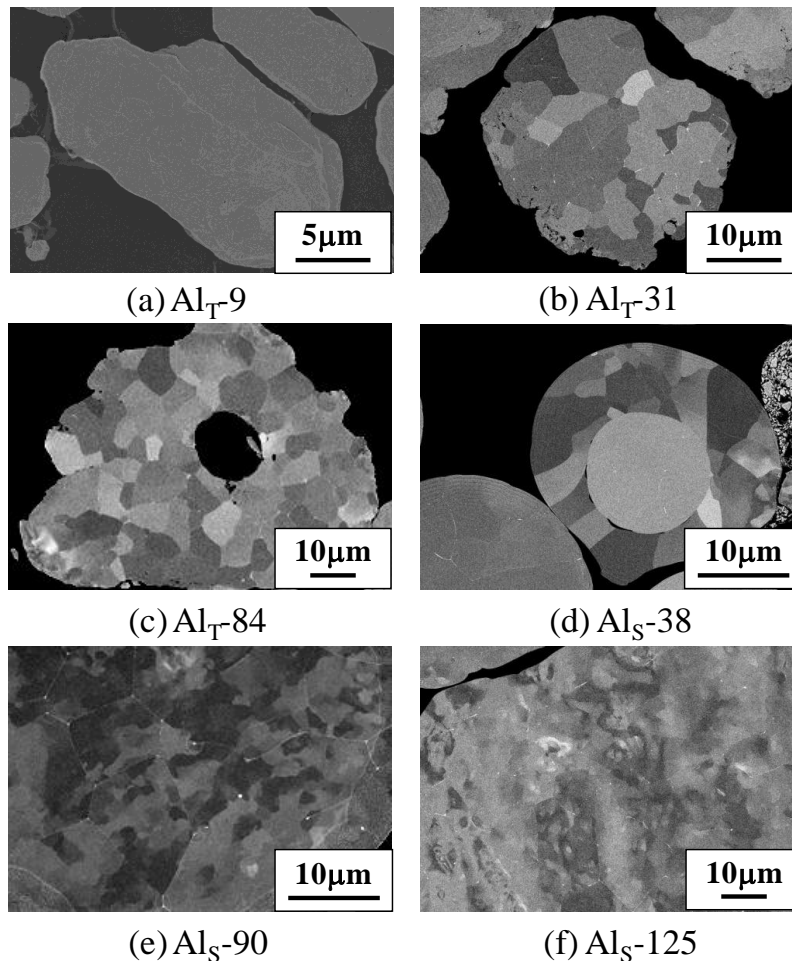


Fig. 4-11 Back scattering images of Al powder

Fig. 4-12 にそれぞれの成形体表面の反射電子像を示す。成形体の全ての箇所と同じ反射電子像を示したため、ここでは代表例として試料の中央部の表面の反射電子像を示す。Fig.

4-12(a)～(f)から、原料粉末の結晶粒径と比較して微細化していることがわかる。しかし、Fig. 4-12(a)～(c)から、涙滴状である原料粉末の粒径が小さくなるに従い、結晶粒径も微細化する様子が伺える。また、Fig. 4-12(d)～(f)から、涙滴状原料粉末の成形体と同様に、球状原料粉末の平均粒径が小さくなるに従い、結晶粒径も微細化する傾向が伺えるが、微細結晶粒と粗大な結晶粒が混在している様子が観察できる。

結晶粒の微細化をより詳細に調べるために、Fig. 4-12 の原料粉末の反射電子像と Fig. 4-12(a)～(f)の成形体表面の反射電子像から結晶粒径を算出した。

Fig. 4-13 に原料の平均粉末粒径と結晶粒径の関係を示す。結晶粒径は JIS H0542 切断法により測定した。Al_T-9 の原料粉末は単結晶であるため、平均が 10 μm 程度となったが、他の原料粉末では平均粒径、形状に関わらず、平均結晶粒径に差は見られず、5 μm 程度であった。また、原料粉末の平均粉末粒径が増加しても、結晶粒径は変化しない。

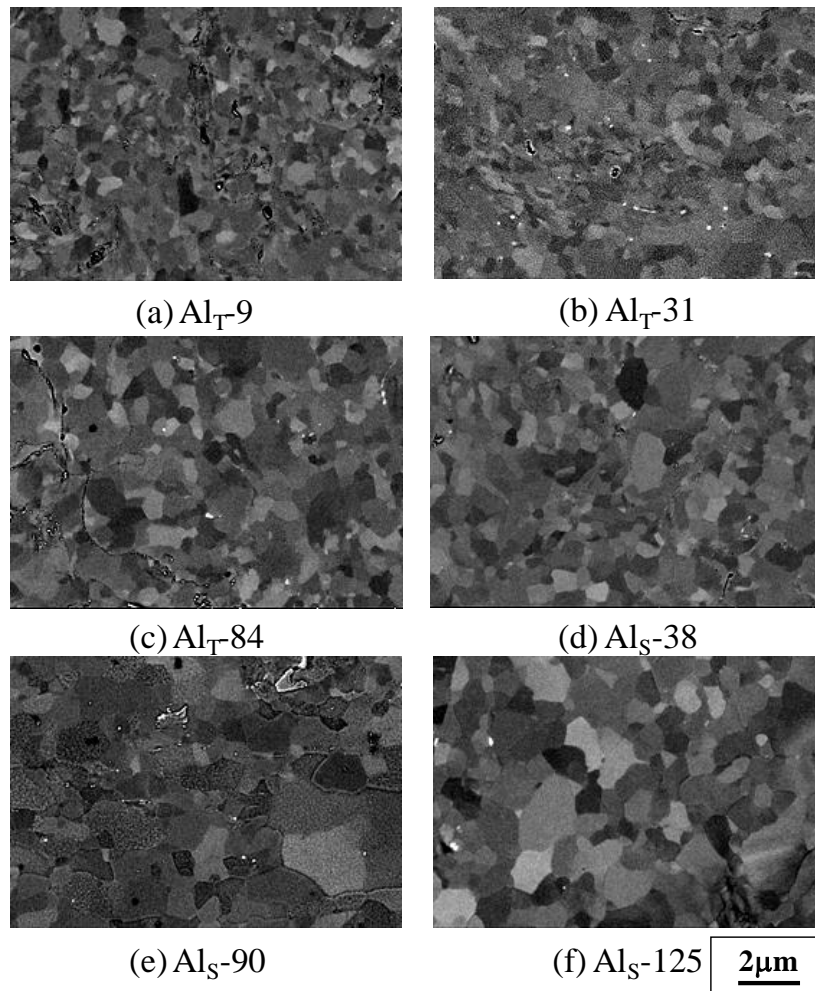


Fig. 4-12 Back scattering images of Al sample

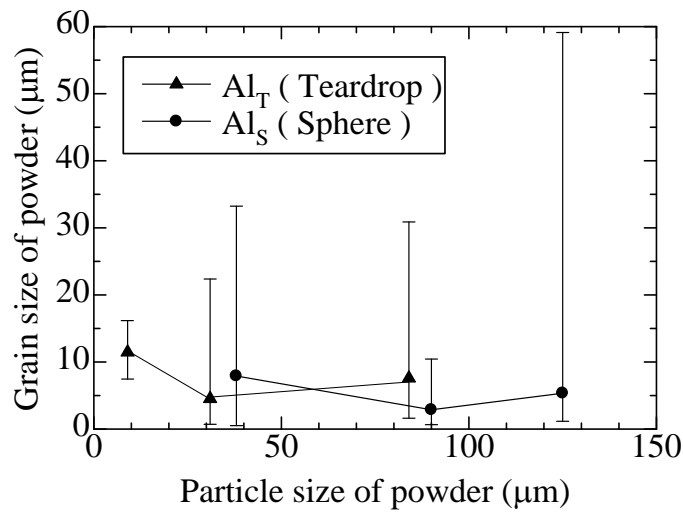


Fig. 4-13 Relationships between particle size of powder and grain size of powder

成形体表面の反射電子像から求めた平均粉末粒径と結晶粒径の関係を **Fig. 4-14** に示す。結晶粒径は原料粉末の結晶粒径と同様に切断法により算出した。Fig. 4-13 と Fig. 4-14 を比較すると原料粉末の結晶粒径が約 $10\ \mu\text{m}$ であったが COSME-RT により成形した場合、全ての原料粉末に対して約 $1/20$ である $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ まで結晶粒が微細化することがわかった。さらに Fig. 4-14 から、原料粉末の平均粒径が小さくなるに従い、平均結晶粒径が微細化する傾向が見られる。涙滴状の原料粉末を用いた成形体では、粉末粒径が大きい粉末の場合でも平均結晶粒径は $0.7\ \mu\text{m}$ 程度であり、さらに粉末粒径の小さな Al_T -9 では平均結晶粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ と最も微細化した。通常、外部からの熱や荷重、ひずみ等によりポテンシャルエネルギーが高くなり、エネルギー的に不安定になるので、結晶の微細化と結晶方位の選択によって安定する方位へ変化する⁴²⁾。従って、COSME-RT でも同様の現象が生じたと考えられる。

Fig. 4-14 から、全ての成形体の平均結晶粒径は $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ であり、強ひずみ加工により数 μm の多結晶体が成形できることがわかった。つまり、原料粉末の結晶粒径が不均一であっても COSME-RT による成形により、成形体の結晶粒径は数 μm まで微細化し、均一な結晶粒径になると考えられる。また、原料粉末の形状にかかわらず粉末粒径が小さくなるにつれ、成形体の結晶粒径が微細化することがわかる。

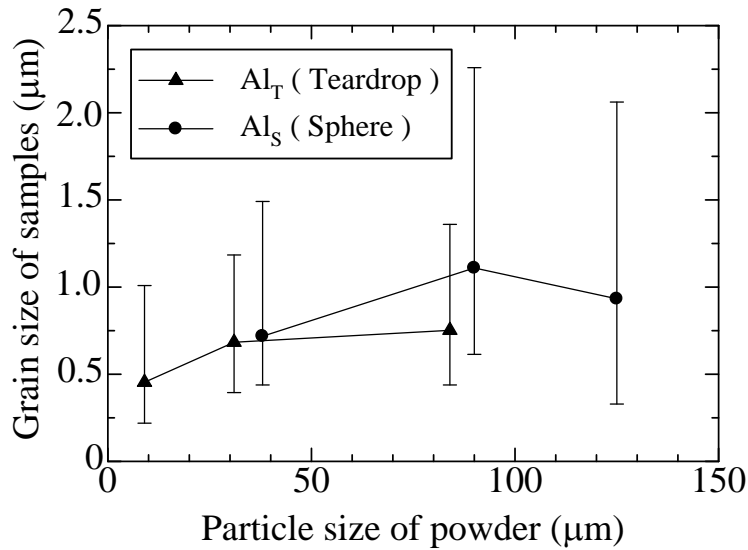


Fig. 4-14 Relationships between particle size of powder and grain size of sample

4.3.2 成形体の集合組織

強ひずみ加工を行うと試料は集合組織化する^{4,3)}。従って COSME-RT により作製した試料の集合組織化を観察する必要がある。本研究では集合組織化を観察する方法として、成形体の移動板側表面の X 線結晶構造解析を行った。まず、原料粉末と成形体の X 線回折を行った。代表例として Fig. 4-15 に(a)Al_T-9 粉末と(b)Al_T-9 粉末を原料とした成形体の XRD 回折パターンを示す。Fig. 4-15(a)に示されるように、Al の回折強度は、(111)面が最も強い。成形前後でのそれぞれの回折面での強度を比較すると(111)、(200)面は、(110)、および(311)面の回折強度に比べ非常に強いことがわかる。このため、それぞれの原料粉末による成形体の極点測定を(111)、および(200)面で行った。

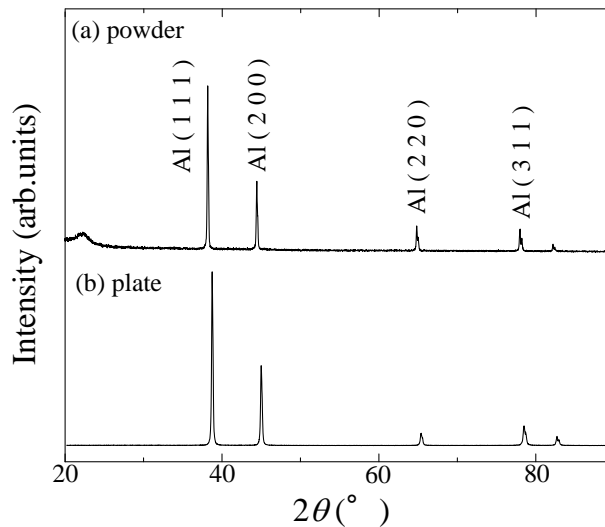


Fig. 4-15 XRD patterns of Al_T-9 powder and thin plate

Fig. 4-16 および **Fig. 4-17** に各成形体の (111) , (200) 面反射の正極点図を示す. Fig. 4-16(a), (b) は Al_T -9, Fig. 4-16(c), (d) は Al_T -31, Fig. 4-16(e), (f) は Al_T -85 の涙滴状粉末を用いた成形体, Fig. 4-17(a), (b) は Al_S -38, Fig. 4-17(c), (d) は Al_S -90, Fig. 4-17(e), (f) は Al_S -125 の球状粉末を用いた成形体の (111) , (200) 面反射の正極点図を示す.

成形体表面に (111) 面が向いている場合, (111) 反射の正極点図は 3 回対称であり, (100) 面が向いている場合, 4 回対称である. Fig. 4-16, および Fig. 4-17 より, 全ての成形体で 4 回対称であり, (200) 正極点図より, あおり角(ψ)ゼロで最大であることから, 成形体表面には (100) 面が配向しているといえる. つまり, 試料表面を観察した結果, 結晶方位を平均化した場合は集合組織化していることを意味する. しかし, 実際には $0.2\mu\text{m}$ 程度の微細結晶粒を有する多結晶体であるため, 個々の結晶を観察すれば結晶方位が異なっていると考えられる. 今後は高分解能な EBSD 解析によって各結晶方位が明らかになると考えられる.

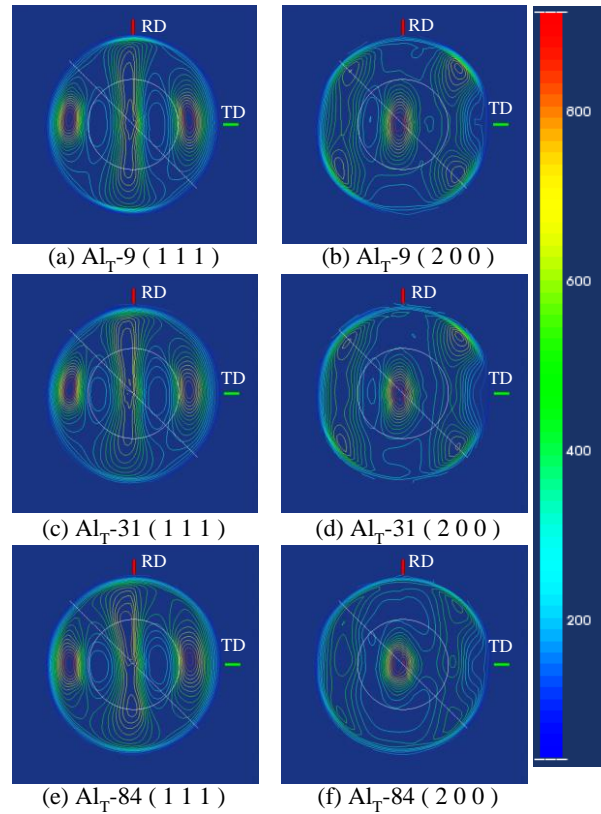


Fig. 4-16 Pole figure of Al_T samples at (111) and (200)

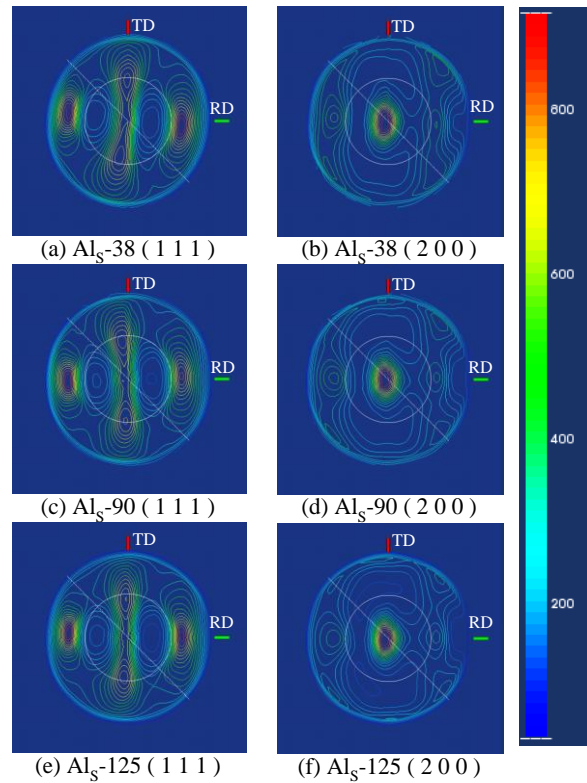


Fig. 4-17 Pole figure of Al_S samples at (1 1 1) and (2 0 0)

4.4 機械的性質に及ぼす粉末粒径の影響

4.4.1 引張試験

引張特性の評価は、試験片を Fig. 4-18 に示す旧 JIS Z2201 の 7 号試験片に加工し、卓上万能試験機(SHIMADZU, EZL-5kN)を用いて、引張速度 0.5 mm/min 一定とし、得られた応力-ひずみ線図から引張強さ、破断伸びを算出し評価を行った。また、引張試験後の試験片の破断面観察を SEM により行った。切り出し位置は第 3 章と同様とした。

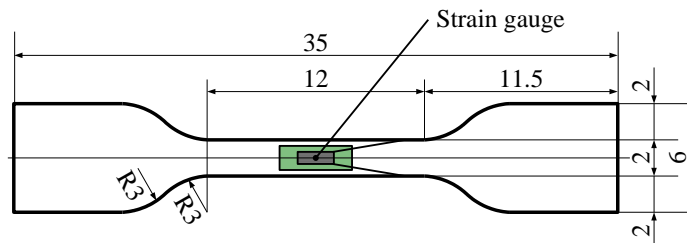


Fig. 4-18 Schematic illustration of tensile test piece

原料粉末の粒径、および形状の違いが試験片の機械的性質に及ぼす影響を調べるために引張試験を行った。Fig. 4-19 に荷重-変位曲線を示す。また、比較材として純 Al 圧延材の荷重-変位曲線を併記する。比較材は Nilaco 社製、純度 99% の Al 圧延材を用いた。切断法に

より求めた平均結晶粒径は $0.87\mu\text{m}$ である。Al_T-9 の最大荷重が最も高く、圧延材と比較すると約3倍向上することがわかるが延性が低下していることがわかる。

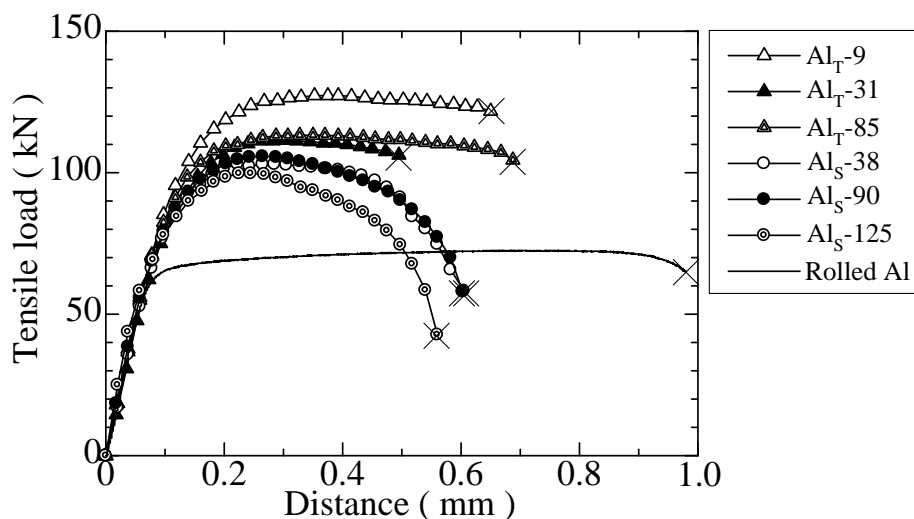


Fig. 4-19 Load-displacement curve of various Al samples formed by COSME-RT

粉末形状または粉末粒径と引張強さの関係を明らかにするために Fig. 4-19 の最大荷重を断面積で除することで求めた引張強さと平均粉末粒径の関係を Fig. 4-20 に示す。Fig. 4-20 から、涙滴状、および球状粉末ともに粒径が小さくなるほど、引張強さが向上することがわかる。涙滴状粉末では、Al_T-9 の引張強さが最大値 309 MPa を示し、Al_S-84 の引張強さ 222 MPa の 1.4 倍、純 Al 圧延材の引張強さ 127 MPa の 2.4 倍となった。球状粉末では、Al_S-38 の引張強さが最大値 215 MPa となり、最も低い Al_S-125 の引張強さ 168 MPa の 1.27 倍、圧延材の引張強さ 127 MPa の 1.7 倍となった。COSME-RT により成形した成形体の中で最も引張強さの低かった Al_S-38 の 168 MPa でも圧延材の 1.3 倍の引張強さを有している。

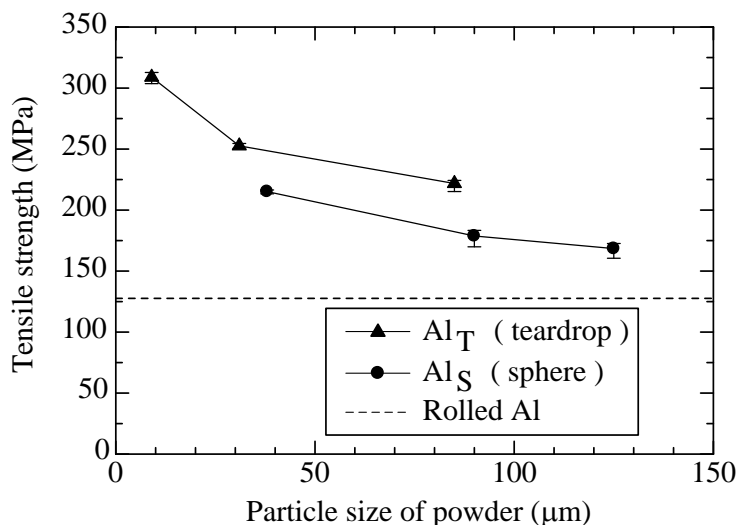


Fig. 4-20 Relationship between particle size of powder and tensile strength

粉末形状または粉末粒径と 0.2% オフセット耐力の関係を明らかにするために Fig. 4-19 から求めた粉末粒径と 0.2% オフセット耐力の関係を **Fig. 4-21** に示す。Fig. 4-20 に示した粉末粒径と引張強さと同様に、Fig. 4-21 も粉末粒径が細くなる程、耐力は高くなる。

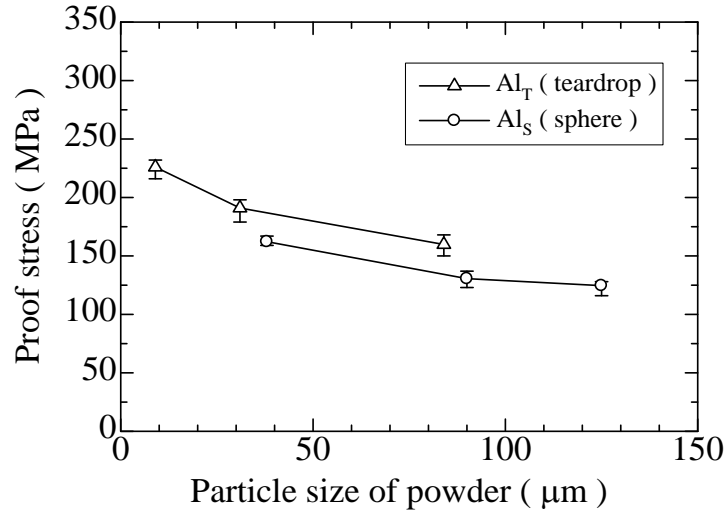


Fig. 4-21 Relationship between particle size of powder and 0.2% off set proof stress

Fig. 4-20 を成形体の結晶粒径と引張強さで整理した図を **Fig. 4-22** に示す。結晶粒径が微細化するほど引張強さが向上することがわかる。また、球状 Al_S-38 の引張強さ 215 MPa と涙滴状 Al_T-84 の引張強さ 222 MPa とほぼ同等であり、成形体の有する平均結晶粒径が同じであることに起因すると考えられる。また、ECAP 法により 8 回の強ひずみ加工を行った A1050 材の引張強さは 176MPa である⁴⁴⁾。COSME-RT により 1 回の強ひずみ加工を行った、粉末粒径の最も細かい Al_T-9 成形体の引張強さは 300MPa である。従って、強ひずみ加工の中でも COSME-RT は 1 回の加工で引張強度に優れた材料の開発が可能であると考えられる。

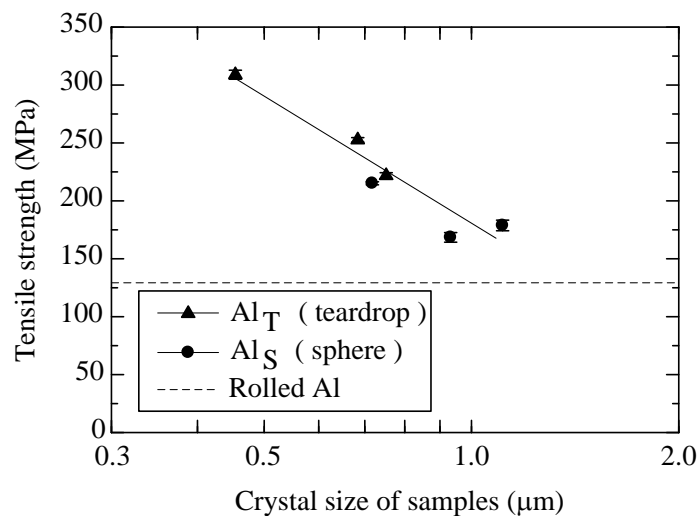


Fig. 4-22 Tensile strength of various Al samples formed by COSME-RT as a function of crystal size of samples

また、引張試験ではひずみゲージを用いてひずみの測定を行った。このひずみゲージの値を真ひずみとした真応力-真ひずみ曲線を **Fig. 4-23** に示す。Fig. 4-23 から、ひずみ 0.001 まで、いずれの原料粉末を用いても傾きに差は見られない。この線形の値からそれぞれの原料粉末を用いた Al 成形体のヤング率を算出した。

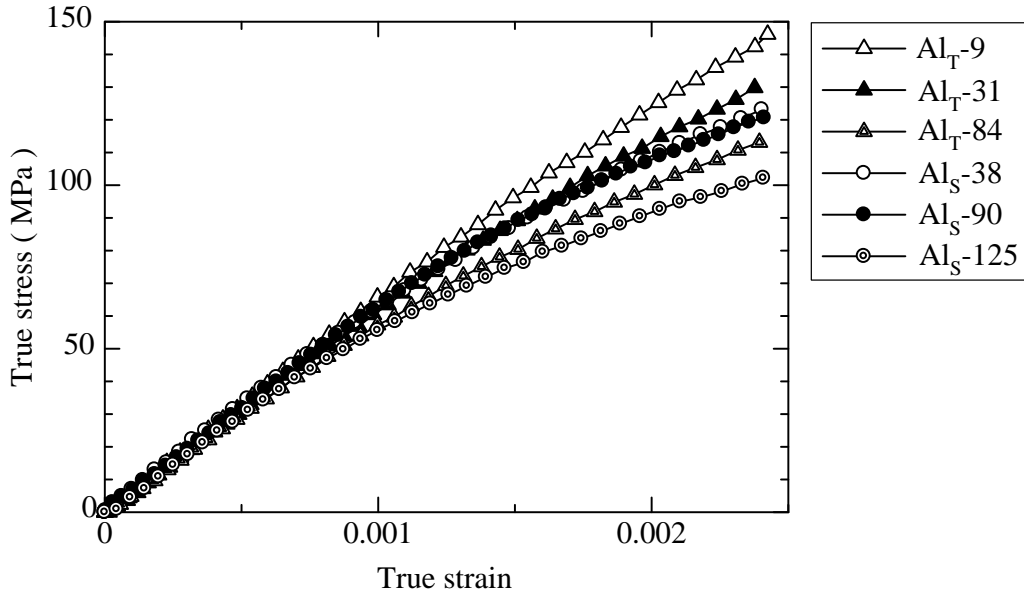


Fig. 4-23 True stress- true strain curves of Al thin plates

真応力-真ひずみ曲線により得られたヤング率と原料粉末の平均粒径の関係を **Fig. 4-24** に示す。Fig. 4-24 から、いずれの粉末粒径においてもヤング率に変化は見られないが、純 Al 圧延材と比較すると 3-5 GPa 程度低い値を示すことがわかった。これは、成形体内の空孔が関係していると考えられる。

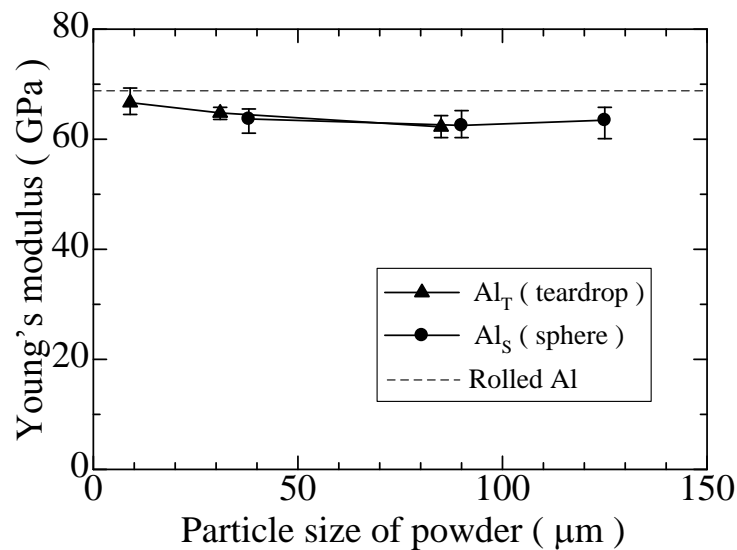


Fig. 4-24 Relationship between particle size of powder and young's modulus

次に, **Fig. 4-25** (a)~(c)に涙滴状粉末を用いた成形体の破断面を示す. Fig. 4-24 (a)~(c)はそれぞれ, (a) Al_T-9 , (b) Al_T-31 , および(c) Al_T-84 である.

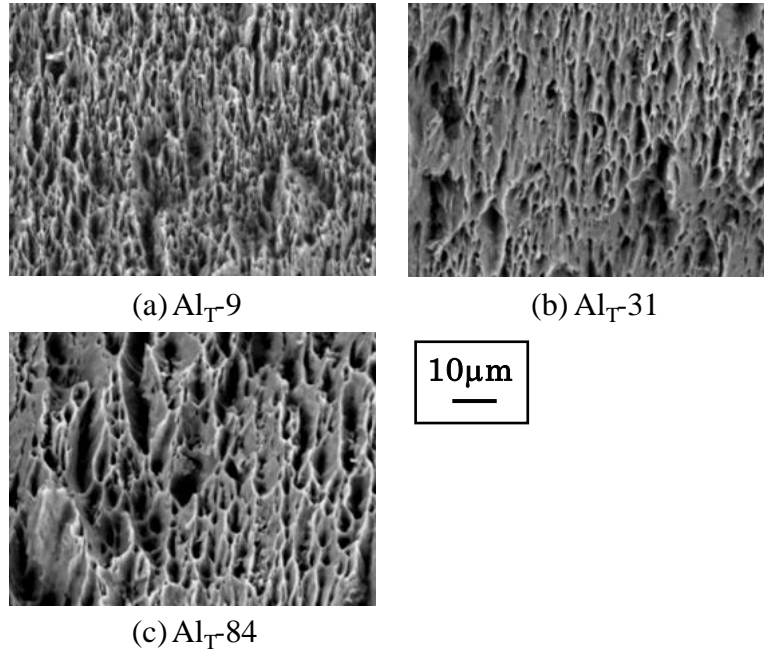


Fig. 4-25 Fracture surface of teardrop Al samples

Fig. 4-26 (a)~(c)に球状粉末を用いた成形体の破断面を示す. Fig. 4-26 (a)~(c)はそれぞれ, (a) Al_S-38 , (b) Al_S-90 , および(c) Al_S-125 である.

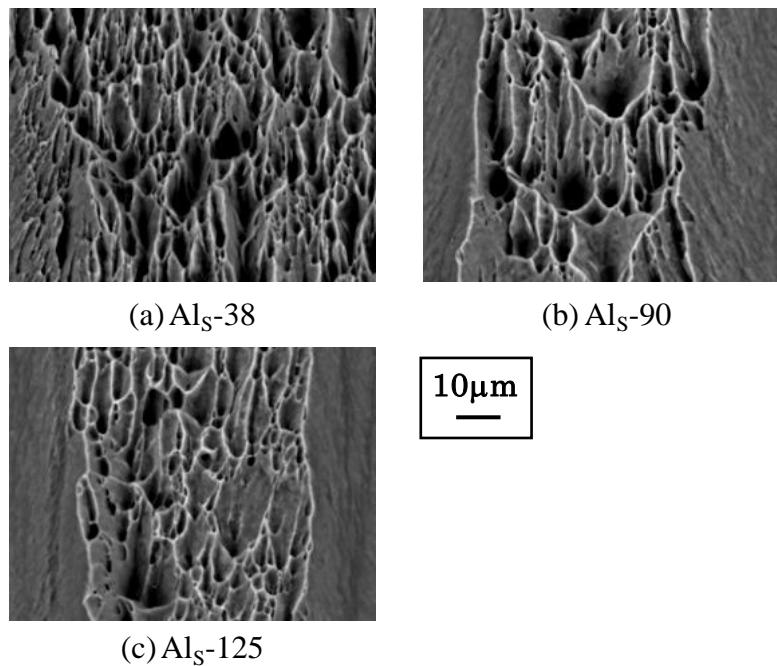


Fig. 4-26 Fracture surface of sphere Al samples

Fig. 4-25 (a)～(c), および Fig. 4-26 (a)～(c)から涙滴状, および球状粉末ともに無数のディンプルが存在しており, 延性破壊を起こしていることがわかる. また, 涙滴状粉末で粉末粒径の最も細かい Fig. 4-25 (a)Al_T-9 ではディンプルが最も細かく, 以降(b), および(c)と原料粉末の粒径が大きくなるに従いディンプルも大きくなることがわかる. 引張強さが高いほどディンプルは細かいと考えられるため, 本研究の引張試験の結果と良く一致しているといえる.

球状粉末の場合も涙滴状粉末の結果と同様に, Fig. 4-26 (a) Al_S-38 のディンプルが最も細かく, 以降(b), および(c)と粒径が大きくなるほどディンプルも大きくなる傾向が見られる. また, 球状粉末を用いた成形体の破断面は元の板厚0.25mmと比較し, 引張試験後には0.1mm程度まで変化することから, 十分な伸びを示していると考えられる.

4.4.2 蛍光 X 線による成形体酸素量の測定

成形体中の酸素量が成形体の強度向上, および破断伸びへ与える影響を明らかにするために, 蛍光 X 線装置(Rigaku, ZSX PrimusII)により, 成形体の酸素量を測定した. 測定は成形体移動板側 5 点とし, 平均値の算出を行った.

本研究では涙滴状粉末と球形粉末で耐力や引張強さ, 破断伸びの傾向に違いが見られた. 特に COSME-RT は, 常温, および大気雰囲気下での固化成形課程では Al 粉末表面に酸化アルミニウム層が形成される. この酸化アルミニウムの形成量と形態が引張強さや耐力に影響を及ぼしていると考えられるため, 成形体の酸素量および形態をそれぞれ蛍光 X 線装置により測定をおこなった.

Fig. 4-27 に粉末粒径と酸素含有量の関係を示す. Fig. 4-27 より, 涙滴状粉末の成形体は酸素含有量が球状粉末に比べて 2 倍程度高い. これは, 形状が涙滴状であり, 球状に比較し表面積が広く, また粉末平均粒径が全体的に球状粉末のものより, 涙滴状粉末は小さいことから, 酸素の含有量は増えたと考えられる. しかし, 同じ形状であれば粒径の増大に伴い酸素含有量は低下する. このことから, Al の酸化物の分散量は形状に依存するため, 同じ形状である場合に粉末粒径が変化しても引張強さや耐力の向上に影響を与えてはいないと考えられる.

また, 引張試験の結果で, 涙滴状粉末 Al_T-84 と球状粉末 Al_S-38 の引張強さが 220MPa 程度と, ほぼ同等であったにも関わらず, 破断伸びに関しては Al_S-38 の方が Al_T-84 と比較し 1.5%高かった. これは, Fig. 4-27 より Al_T-84 の方が酸素含有量が多く, 内部に多くの酸化アルミニウムを含んでいる可能性が示唆された.

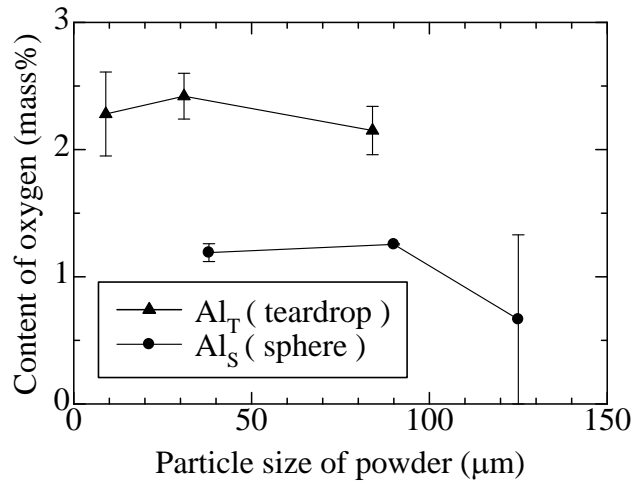


Fig. 4-27 Relationship between particle size of powder and content of oxygen

4.5 考察

4.5.1 結晶粒径と機械的性質の関係

前節 4.4.2 では、成形体に含まれている酸素量の測定を行った。しかし、酸化物の形態は不明である。このため、TEM による酸化物の観察を行った。Fig. 4-28 (a), (b)に代表例として、Al_T-9 の長手方向断面 TEM 像を示す。ここで Fig. 4-28 (a)は低倍率、(b)は高倍率の TEM 像である。Fig. 4-28 (a)から扁平化した一部の結晶粒の界面に Al₂O₃ が見られる。COSME-RT は大気雰囲気下で金属粉末から板材へ固化成形する成形方法である。このため、原料の粉末界面には、酸化被膜が存在していると考えられるが、Fig. 4-28 (b)から、酸化被膜は結晶粒界の端部で破壊されている様子が見られる。このことから、COSME-RT による純 Al の成形では、原料粉末界面に存在する酸化被膜を破壊しながら固化成形していると考えられ、一部 Al₂O₃ はそのまま成形体内に存在するといえる。

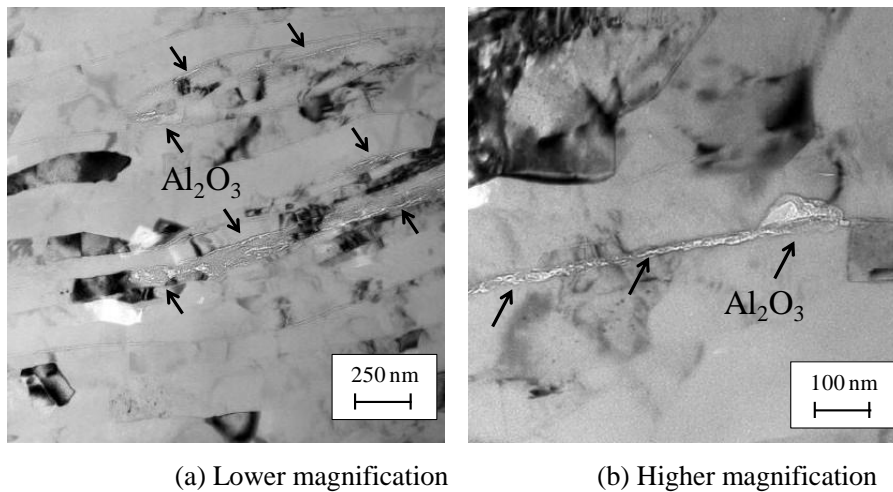


Fig. 4-28 TEM images of cross section for Al_T-9 sample

酸素量の測定と酸化物形態の観察から、成形体内には Al_2O_3 が存在することがわかった。このことから、COSME-RT により成形した Al 成形体の強化機構について明らかにすることが必要である。このため、引張試験の結果から、Hall-Petch の経験則⁴⁻⁵⁾⁻⁴⁻⁶⁾について検討を行った。Fig. 4-29 に引張試験により得られたそれぞれの成形体の 0.2% オフセット耐力と結晶粒径の関係を示す。Fig. 4-29 から、本研究で得られた耐力と結晶粒径の関係は線形的に増加していると考えられる。このことから、Hall-Petch 係数の検討が可能であると考えられる。純アルミニウム単結晶の初期摩擦力 σ_0 は 8.6~9.4MPa であるとされる⁴⁻⁷⁾。これを考慮して最少二乗法により、線形近似を行った。

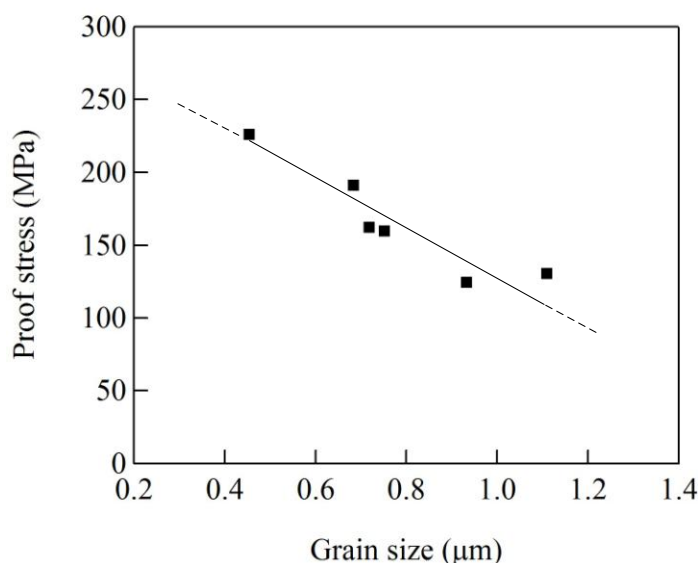


Fig. 4-29 Relationship between 0.2 off set proof stress and grain size

Fig. 4-30 に粒径($d^{1/2}$)と耐力 σ の関係、および線形近似結果を示す。また、同時に純 Al の Hall-Petch 係数⁴⁻⁷⁾ および SPS により成形を行った酸化物を 1vol.% 含む純 Al⁴⁻⁸⁾の Hall-Petch 係数を記載する。COSME-RT および SPS により作製された純 Al の Hall-Petch 係数は純 Al の Hall-Petch 係数と比較し非常に高い値を示す。また、Fig. 4-30 に示すように、本章で得られた COSME-RT により成形した純 Al 薄板の Hall-Petch の関係と SPS により成形した純 Al バルク材の Hall-Petch 関係は非常に近い値を示すと考えられる。このことから、純 Al の成形においては、結晶粒の微細化だけではなく、酸化物の分散強化が機械的性質の向上に大きな働きをしていると考えられる。

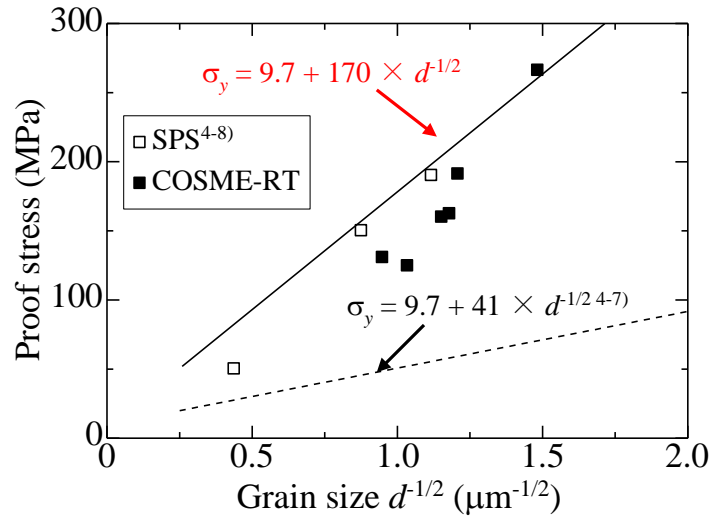


Fig. 4-31 Hall-Petch relationship of pure Al thin plate and SPS

4.5.2 固化成形メカニズムの検討

本章では、Al 粉末の粒径および形状を変化させることにより薄板の成形を行った。これまでに、機械的性質および結晶粒径の関係性について明らかにしたが、その固化成形メカニズムは明らかとなっていない。このことから、Al の平均粉末粒径および形状の変化による固化成形時の微細組織観察により、固化成形への影響を明らかにする。

初めに、Ti と同様に Al の固化成形メカニズムについて考える。Fig. 4-31 (a)～(d)に Al 粉末の固化成形メカニズムの概略図を示す。Fig. 4-31 (a)から、原料粉末が非球形の場合を考える。非球形の粉末は互いの形状により、接触点が多く存在すると考えられる。Fig. 4-31 (b)に示すように、圧縮応力を負荷すると、粉末形状が変化し、扁平化すると考えられる。これにより、粉末の接触面積は増加し、互いの酸化被膜同士が接触すると考えられる。さらに、圧縮応力を負荷したまません断ひずみを負荷すると、Fig. 4-31 (c)のようになると考えられる。せん断ひずみの負荷により、粉末はせん断変形を起こし、粉末間に存在する空孔を埋めるように移動が起こる。この時、接合されていない粉末界面には摩擦力が働き、この力により、粉末界面に存在する酸化被膜が一部で破壊されると考えられる。酸化被膜の破壊された面は、清浄な新生面となることから Al 同士の接合が起こると考えられる。さらに、この接合面には応力集中が働くことから、亜結晶粒化が起こると考えられる。これらの現象がせん断ひずみの増加に伴って逐次的に起こることにより、試料全体に渡り、亜結晶粒を有する均質な材料になると考えられる。しかし、純 Ti の酸化皮膜は結晶内部に固溶し、純 Al の酸化皮膜は結晶界面に残存することが明らかにされている⁴⁹⁾。このことから、前章における純 Ti の固化成形と異なり、純 Al の固化成形では酸化被膜が観察されたと考えられる。

以上のことから、Al 粉末の成形においても Ti 粉末の成形と同様の現象が起こり、固化に

至ると考えられるが、一点異なる現象がある。それは、酸化被膜の残存である。Ti は一般的に、拡散による接合が起こる場合には、酸化物は試料中に溶解、分散し被膜が消失するとされる。実際に本研究の Ti 粉末の成形では、酸化被膜の確認はできなかった。また、Al の成形では、元の粉末粒界と考えられる部位に酸化被膜が確認され、一部では圧縮応力やせん断ひずみの影響により破壊されている様子がみられた。このことから、酸化被膜の影響が Al では起き、強度に影響したと考えられる。

次に粉末形状が異なる場合の固化成形の違いについて考える。Al 粉末の接合メカニズムについては前述したように、酸化被膜の破壊による新生面の接合と、応力集中による亜結晶粒化が関係すると考えられる。粉末形状の影響は、圧縮応力の負荷とせん断時の変形挙動が影響すると考えられるが、圧縮のみを行った成形体の断面観察を行ったところ、すべての粉末で組織に大きな影響がみられなかったため、成形時のせん断荷重の変化から、形状および平均粒径の違いについて述べる。

Fig. 4-32 (a)~(b)にそれぞれの原料粉末の圧縮時における接触点を示す。(a)球形の粉末においては接触点が少なく、一方(b)の非球形粉末では接触点が多くなる。圧縮せん断の成形においては、どちらの粉末形状においても、同様の成形条件により加工を行っている。このため、接触点の多くなる非球形粉末では、加えられた応力が分散して変形していると考えられる。成形荷重の部分でも述べたが、非球形粉末の場合、成形荷重が球形粉末と比較しせん断荷重が高くなる。これは、非球形粉末では応力の分散が起こり、変形抵抗が高くなっているため、せん断荷重が高くなると考えられる。

また、本研究では粉末形状の違いだけでなく、平均粒径も変化させている。圧縮せん断法による成形では、粉末量を統一している。このため、平均粒径の細かい粉末程、粉末間での接触点が増えていると考えられる。上記でも述べたように、成形荷重の変化から考えると、平均粉末粒径の最も細かい Al_{T-9} の成形時におけるせん断荷重が最も高く、平均粒径が粗大になることで成形時のせん断荷重は低下する。しかし、これは非球形粉末にだけ見られる傾向であり、球形粉末ではせん断荷重は一定となった。Fig. 4-31 でも述べたように、球形粉末は非球形粉末と比較し接触点が少なくなる。さらに本研究で用いた粉末の粒径が 100 μ m 前後と大きい粉末を用いたことにより、大きな差がみられなかったと考えられる。また、圧縮応力とせん断ひずみを負荷することにより COSME-RT では粉末を薄板状に固める。このことから、成形体の密度変化を調べることも粉末形状および平均粒径の影響を明らかにするためには重要である。

Fig. 4-33にそれぞれの原料粉末を用いて成形した純 Al 薄板の相対密度を示す。相対密度はそれぞれの成形体の測定密度を純 Al の理論密度 2.703 (g / cm³)で除し 100 倍することにより求められる。この結果から、涙滴状粉末を原料とした成形体と比較し、球形粉末を原料とした成形体の相対密度が高くなる傾向がみられる。成形条件はいずれの原料粉末においても同様であるため、成形時の粉末同士の接触点数による変形抵抗の増加が関係していると考えられる。

以上のことから、前章および Fig. 4-32 でも述べたように、圧縮せん断の粉末成形では接触点に応力集中が働き、応力集中部位が亜結晶粒化することが明らかになっている。これは、Fig. 4-13 でもみられたように、原料粉末が細かな成形体ほど、有する結晶粒径が微細化することと対応すると考えられる。特に非球形粉末で平均粒径が細かくなる程、成形時の粉末同士の接触面積は増加すると考えられる。これにより、亜結晶粒化が促進されやすくなり、高強度な材料となったと考えられる。

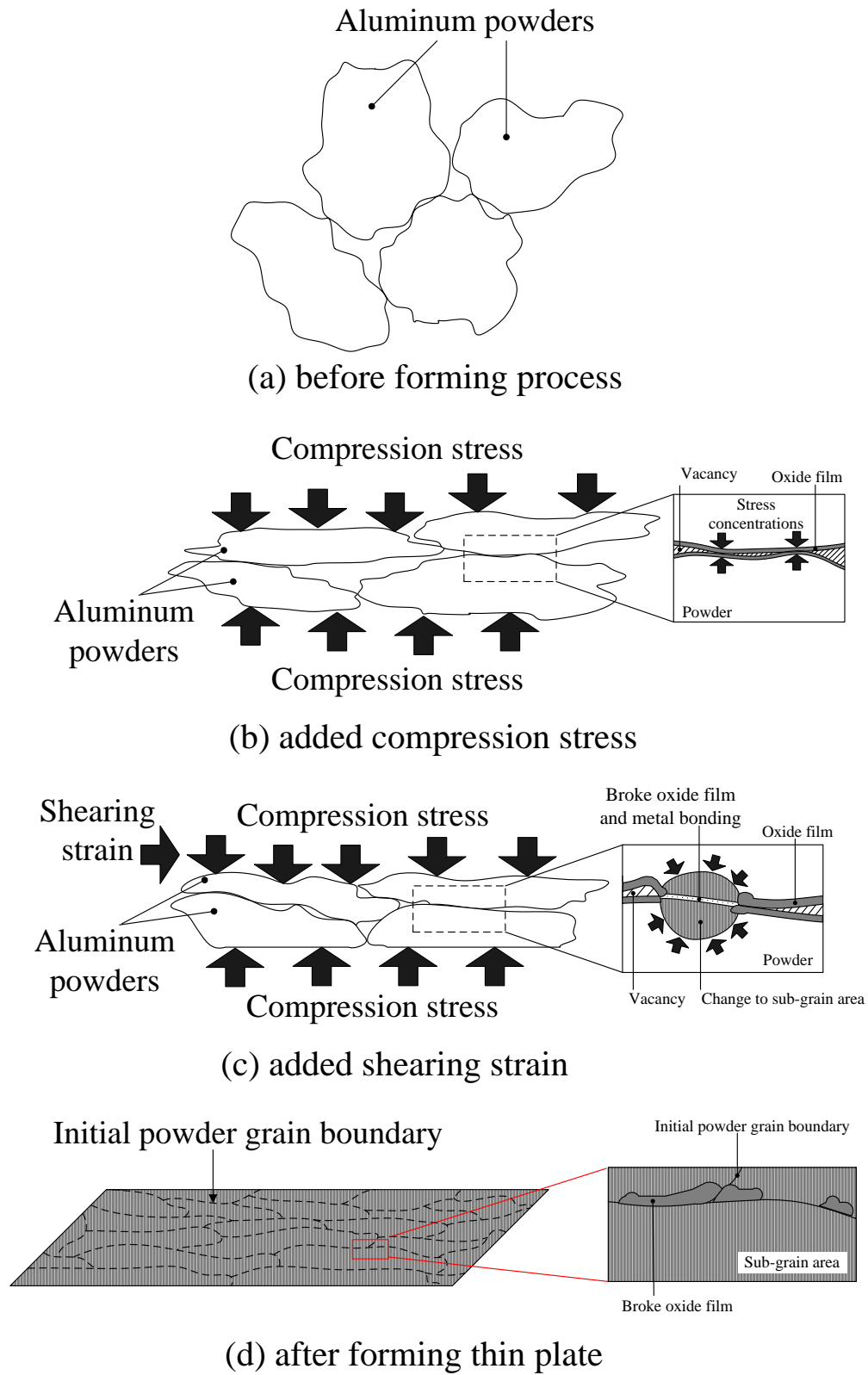


Fig. 4-31 Schematic illustration of Al consolidation mechanisms

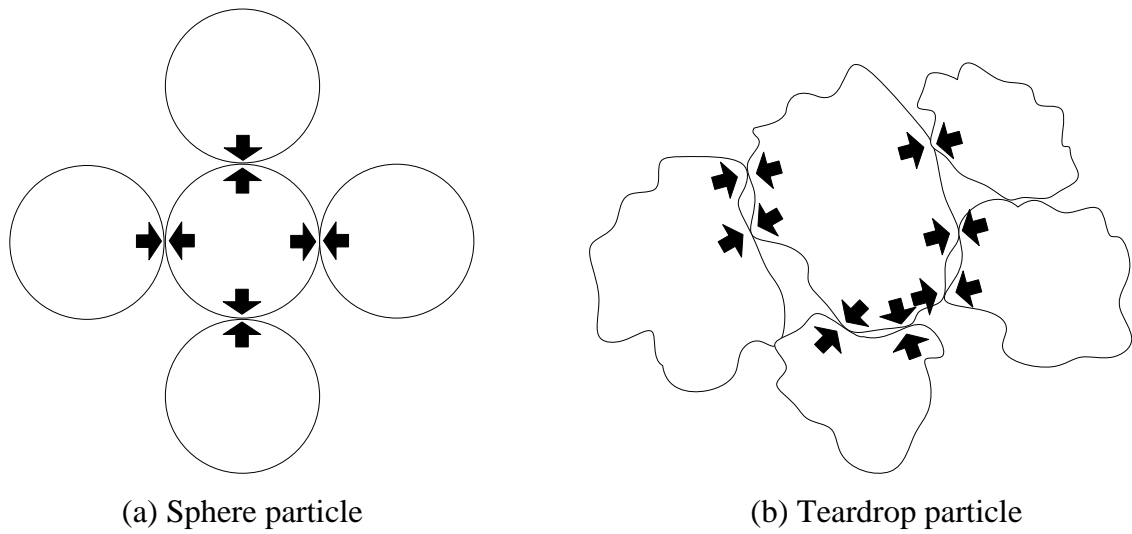


Fig. 4-32 Schematic illustration of contact point for each powder shape

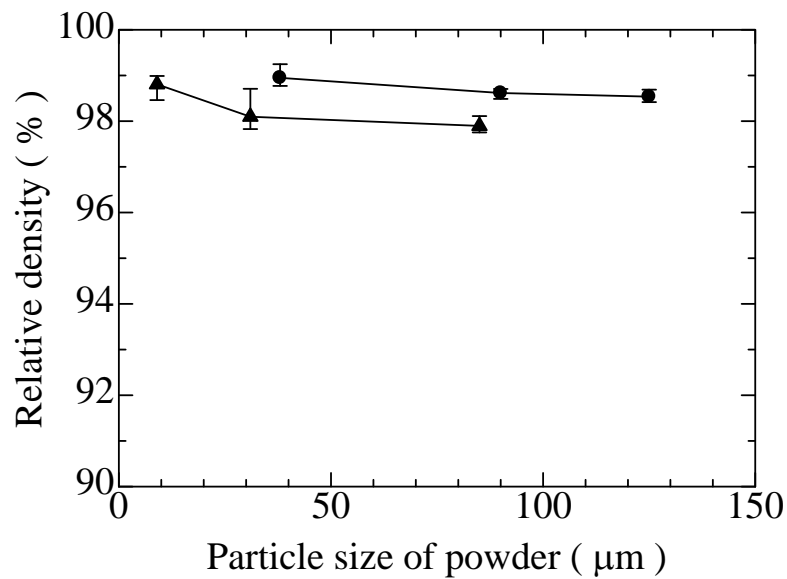


Fig. 4-33 Relationship between particle size of powder and relative density

4.6 結言

本章では、粉末粒径や形状の異なる数種類の純 Al 粉末に対して COSME-RT により成形した成形体の結晶粒径に及ぼす影響を明らかにした結果、以下のことがわかった。

1. COSME-RT により粉末粒径、および形状の異なる Al 粉末を成形した場合、試料の全体に渡り、結晶粒径は均一に微細化される。

2. 原料粉末の形状, 結晶粒径が約 $5\sim 10\mu\text{m}$ であったが, COSME-RT により成形した場合, 全ての原料粉末に対して約 $1/10\sim 1/20$ である $0.5\sim 1\mu\text{m}$ まで微細化することがわかった.
3. 原料粉末の平均粒径が小さくなるに従い, 平均結晶粒径が微細化する傾向がある. 涙滴状の原料粉末を用いた成形体では, 粉末粒径が大きい粉末の場合でも平均結晶粒径は $0.7\mu\text{m}$ 程度であり, さらに粉末粒径の小さな平均結晶粒径が $9\mu\text{m}$ の涙滴状粉末を COSME-RT で成形した場合, 平均結晶粒径 $0.5\mu\text{m}$ の微細結晶粒を有する成形体を成形することができた.
4. 原料粉末の形状, 粉末粒径に関わらず, COSME-RT による Al 成形では, 成形体表面に (100)面が配向する組織となった.
5. 涙滴状粉末では, 引張強さは Al-T9 が最大値 309 MPa を示し, 純 Al 圧延材の 127 MPa の 2.4 倍となった.
6. 球状粉末では, Al-S38 が最大値 215 MPa となり, 圧延材の 127 MPa の 1.7 倍となった.
7. 涙滴状粉末は粒径が大きくなるほど, 破断伸びが向上し Al-T84 で最大値 6.7 %, 球状粉末では粒径の大きさに関わらず, 破断伸びは 8.1 %であった.
8. Hall-Petch 係数の検討をした結果本研究では $k_y = 218.02$ となった.

以上のことから原料の粉末形状, および粉末粒径の異なる Al 粉末を用いて COSME-RT により成形した結果, いずれの成形体においても平均結晶粒径 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ の微細結晶粒を有することが明らかとなった. また, 機械的性質の測定から, 平均粒径, および形状の異なる原料粉末を用いて COSME-RT により成形を行うことで, 任意の強度, および延性を得ることができることが示唆された.

次章ではこれまでに機械的性質および固化成形メカニズムを明らかにした純 Ti および純 Al を用いて複合粉末を作製し, 常温圧縮せん断法により成形を行い, 2 元素を同時に固化する際の, 機械的性質および微細組織に及ぼす濃度比およびミリング時間の影響を明らかにする.

参考文献

- 4-1) 武石洋征・中山昇・三木寛之: 材料, **54-3** (2005), 233-238.
- 4-2) 小林正和・高山善匡・加藤一: 日本金属学会誌, **65-2**, (2001), 85-92.
- 4-3) 中浦祐典・渡部晶・大堀紘一: 軽金属, **57-2** (2007), 67-73.
- 4-4) E. A. El-Danaf, M. S. Soliman, A. A. Almajid, & M. M. El-Rayes: Material Science and Engineering A, **458** (2007), 226-264.
- 4-5) E.O.Hall, "The Deformation and Ageing of Mild Steel : II", Proc. Phys. Soc, B 64 (1951), 742-747.
- 4-6) N.J.Petch, "The cleavage strength of polycrystals", J. Iron Steel Ins., 174 (1953), 25-28.
- 4-7) 小野長門・早川貞治・三浦精: "Formation of slip bands and Hall-Petch rule in Quenched

- Polycrystalline Pure Aluminum”,日本機械学会論文集 (A 編), **68**-671 (2002), 1129-1135.
- 4-8) G.M.Lee, A. Godfrey, N.Hansen., “Structure and strength of aluminum with sub-micrometer/micrometer grain size prepared by spark plasma sintering”*Mat. and Design*, **49** (2013) 360-367
- 4-9) 大橋修・田沼欣司・吉原一紘：溶接学会論文集, **3**-1 (1985) 152-158

第 5 章

COSME-RT による Ti/Al 複合粉末の固化成形

5.1 緒言

第 3 章では、COSME-RT による純 Ti 粉末の固化成形を行い、その機械的性質および微細組織を明らかにした。同様に、前章では純 Al 粉末の固化成形を行った。その結果、いずれの軽金属粉末においても、原料の 3 倍まで引張強さは向上した。特に前章の結果から、原料に用いる金属粉末の粒径は小さいほど引張強さが高まり、形状は非球形が最適であることがわかった。

本章では前章までに固化成形を行った純 Ti および Al の成形条件を元に Ti/Al 複合粉末の固化成形を検討した。固化成形後の複合材料は、濃度比および混合条件が機械的性質および微細組織に影響を及ぼすと考えられるため、濃度比および混合条件を変化させることで Ti/Al 複合材料の成形を行った。

5.2 原料および成形条件

5.2.1 原料

本研究には、水素化脱水素法により作製された純度 99.456%、平均粒径 45 μm の純 Ti JIS 2 種粉末 (東邦チタニウム株式会社)、およびガスアトマイズ法により作製された純度 99.82%、平均粒径 31 μm の純 Al 粉末(東洋アルミニウム株式会社)を用いた。Fig. 5-1 (a), (b) に純 Ti 粉末と、純 Al 粉末の外観 SEM 像を示す。SEM 観察から、どちらの粉末も非球形の粉末であることがわかる。特に Al は粒径に分布がみられる。また、TEM、および SEM 反射電子観察により、純 Ti 粉末は単結晶、純 Al 粉末は多結晶体であることが示された。

純 Ti、および純 Al 粉末の混合には、単軸加振型ボールミル(アサヒ理化製作所)を用いた。雰囲気は大気、ミリング時間 $M_T = 10 \text{ min}$ 一定として、混合粉末の濃度比(vol.%)は、Ti : Al = 0 : 100, 25 : 75, 50 : 50, 75 : 25 および 100 : 0 と変化させ、SUJ $\Phi 5$, 50 個、および $\Phi 2$, 50 個と共にボールミリングし、混合粉末を作製した。ここで粉末、ボールおよび雰囲気は体積比で 1 : 1 : 1 となるように設定した。

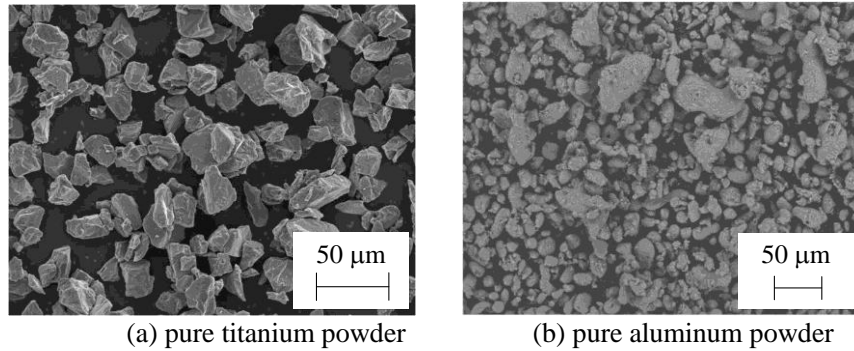


Fig. 5-1 SEM images of materials

5.2.2 成形条件

常温圧縮せん断装置(有限会社ディップ, DRD-NNK-001)を用いて成形体を作製した. 成形体の形状は, 目標形状 $10 \times 40 \times 0.25$ mm であり, Ti/Al 混合粉末量は, 理論充填密度から求めた 0.36 g とした. 作製試料へ与えたせん断ひずみ γ_{Es} は前章までと同様に $\gamma_{Es} = L/t$ により定めた. ここで t は圧粉後の成形体厚さ (mm), L はせん断距離 (mm) である. 本研究では, 圧縮応力 $\sigma_N = 1250$ MPa (圧縮荷重 $P_N = 500$ kN), せん断速度 $V_s = 5$ mm/min, およびせん断ひずみ γ_{Es} を $\gamma_{Es} = 20$ で一定とした. 混合粉末の固化成形条件は前章の Al 成形体の成形条件を参考とした.

5.3 濃度比の変化が成形体の微細組織および機械的性質に及ぼす影響

5.3.1 混合粉末観察

ミリング後の混合粉末は SEM 観察を行った. Fig. 5-2 (a)~(c)に濃度を変化させた際の混合粉末の外観 SEM 像を示す. Fig. 5-2 (a)~(c)中の白色の粉末は Ti, 灰色の粉末は Al である. Fig. 5-2 (a)~(c)から, Ti, および Al は均一に分散している. これらの混合粉末を用いて固化成形を行った.

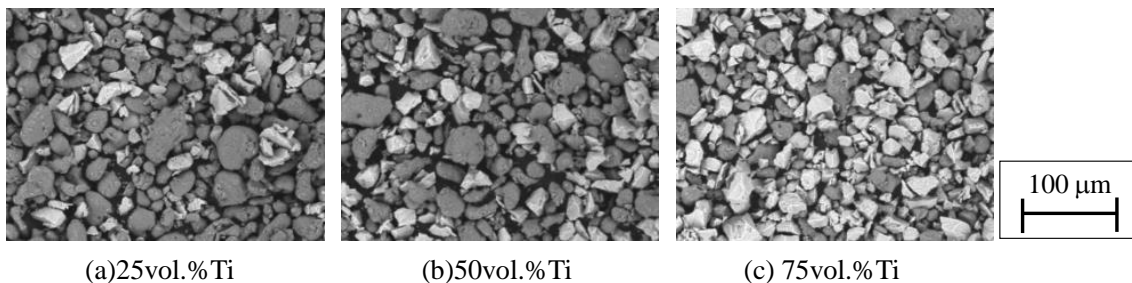


Fig. 5-2 SEM images of mixed powders

5.3.2 成形時の荷重変化

前項において混合したそれぞれの濃度比における Ti/Al 複合粉末を用いて固化成形を行っ

た. **Fig. 5-3** にそれぞれの濃度比における複合粉末のせん断荷重 P_S の変化を示す. **Fig. 5-3** から, Ti の濃度比が高くなることにより成形時の初期荷重が高くなる傾向がみられる. また, 最も Ti の濃度比の高かった 75vol.%Ti では, 初期に最大荷重を示し, すぐ荷重の低下がみられる. また, いずれの濃度比においてもせん断ひずみ γ の増加に伴って成形時のせん断荷重 P_N は増加する. これは成形時に金型間に試料が凝着し抵抗が高まったと考えられる.

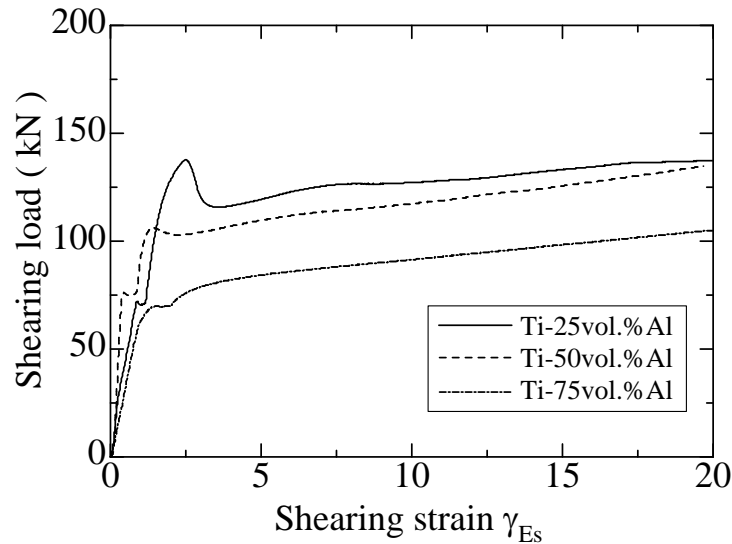


Fig. 5-3 Shearing load in Ti-Al consolidation working

また, 成形時の圧縮荷重 P_N の変化を **Fig. 5-4** に示す. 圧縮荷重 P_N はいずれも同一の線上にのっており, 濃度変化に関わらず圧縮荷重 P_N には影響を及ぼさないと考えられる. また, いずれの濃度比においても, 圧縮荷重 P_N は成形が終わるまでに 5% も減少せずに成形が行われている.

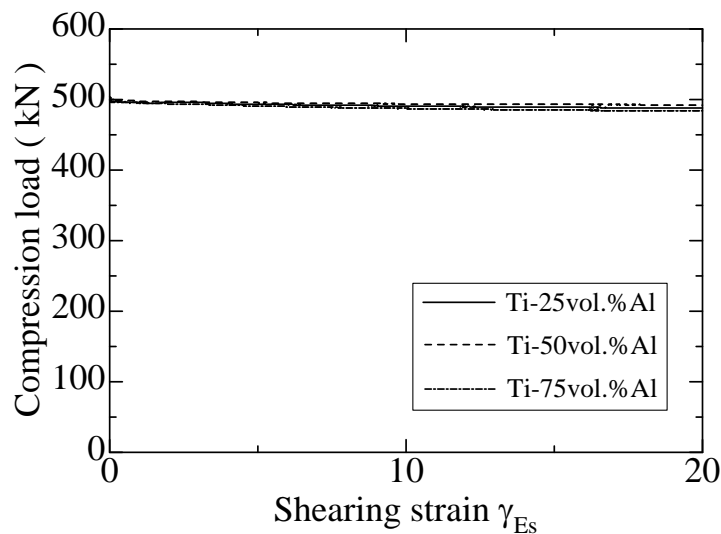


Fig. 5-4 Compression load in Ti-Al consolidation working

5.3.3 成形体断面観察

成形後に Ti/Al 複合材料の断面を機械的に研磨し、断面組織について調べた。試料成形時のせん断方向に平行な面を縦断面、せん断方向と直行な面を横断面とし、それぞれの面において断面観察を行った。また、試料の端部では割れ欠け等がみられ、端部と中央部では試料厚さにも変化がみられたことから、縦断面の観察では、試料の中央と端部を観察した。横断面の観察位置を **Fig. 5-5** に示す。Fig. 5-5 から、成形後の試料の中央となるように断面を切り出し、全ての試料で同一の箇所となるよう観察を行った。

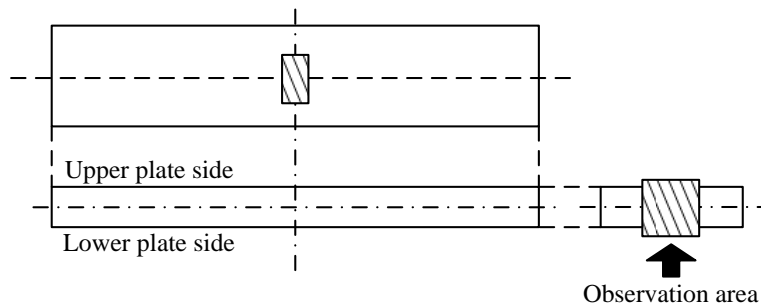


Fig. 5-5 Schematic illustration of cross section observation

Fig. 5-6 (a)～(e)に成形体横断面の SEM 像を示す。Fig. 5-6 (a)～(e)中の白色は Ti，灰色は Al の領域である。Fig. 5-6(b)～(d)から Ti 濃度が低い成形体では、Ti の形状は変化せずに板内に存在するが、濃度の高い(d)75vol.%Ti 中では扁平化している様子がみられる。また、Al は粉末粒界の形状を確認することができない。つまり、Ti が Al 中に分散した材料となる。

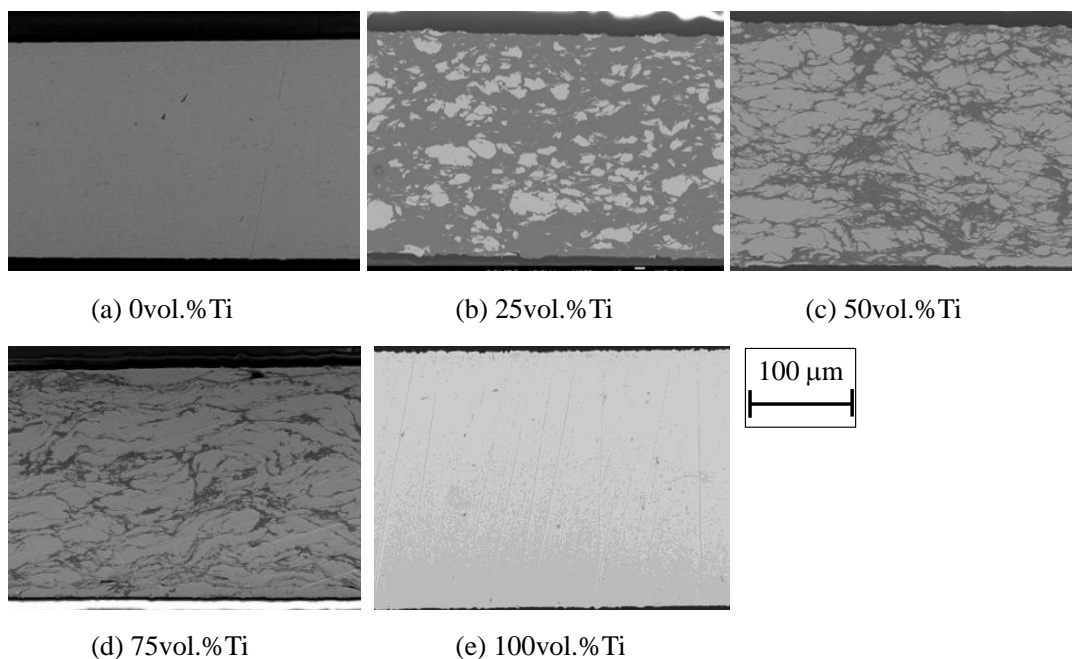


Fig. 5-6 SEM images of cross sections on each samples

続いて、試料縦断面の観察を行った。Fig. 5-7 に試料の縦断面における観察位置を示す。縦断面での観察は、Fig. 5-7(a)および(b)に示す試料の中央部と端部で行った。

Fig. 5-8 の観察箇所に従って観察を行った結果を Fig. 5-8(a)～(f)に示す。Fig. 5-8(a)～(f)はそれぞれの濃度比の変化における縦断面の中央部と端面である。Fig. 5-8 から、濃度比を変化させた試料の中央部断面では、端面における断面と比較し、粉末粒子が割れたように微細化している様子がみられる。特に、75vol.%Ti では顕著であり、端面では完全に元の粉末粒が扁平化した様子がみられるが、中央では微細化し層状に変化している。25vol.%Ti では、端面および中央における粒子の変化は見られず、どちらも元の粉末形状を残し、扁平化もしていない。50vol.%Ti では、端面では顕著に粉末粒径が微細化しており、バンド帯のように、粒の流れがみられ、微細化している。

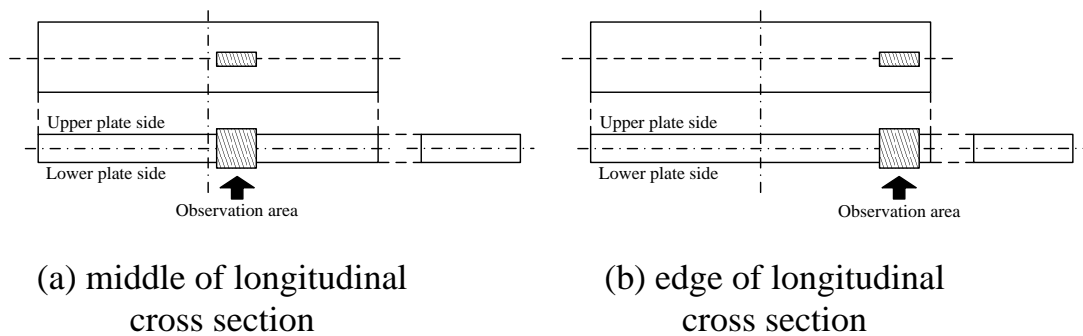


Fig. 5-7 Schematic illustration of Observation area

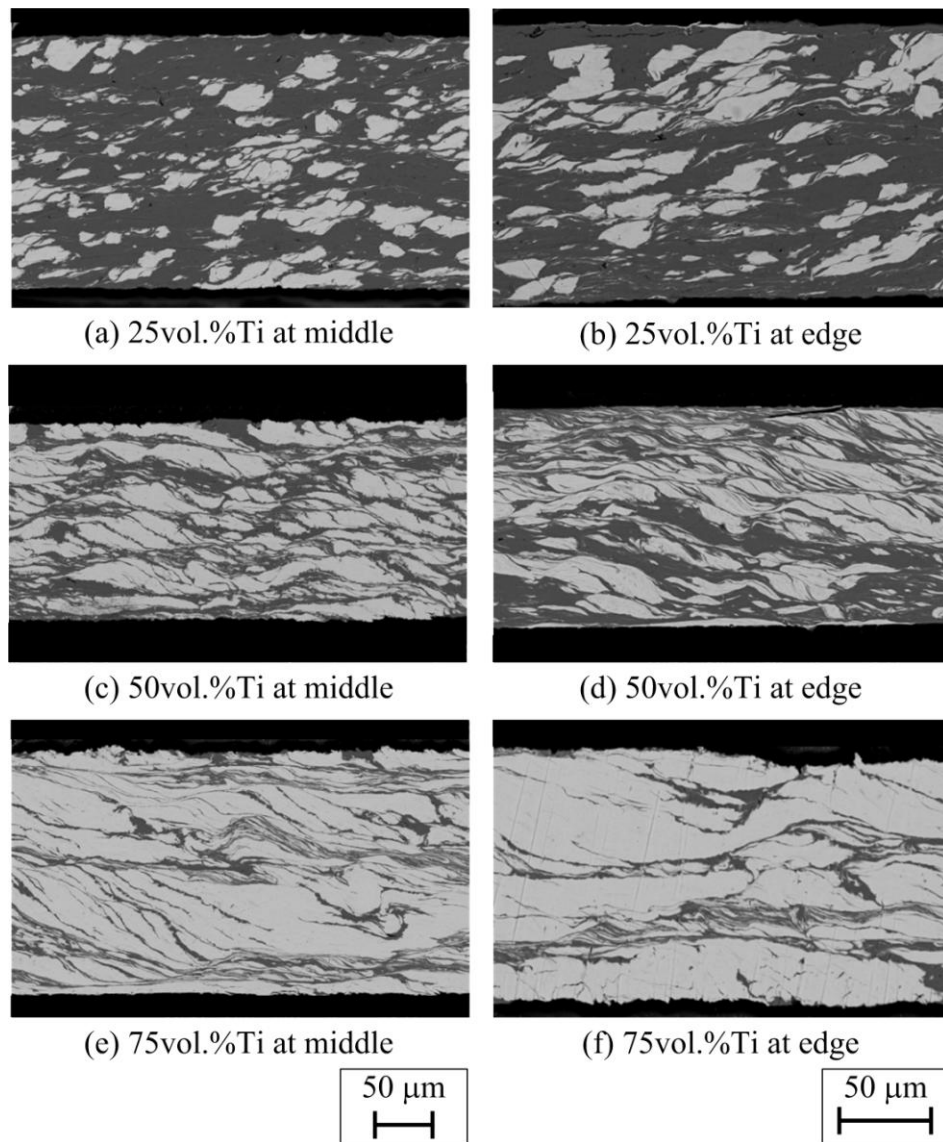


Fig. 5-8 SEM images of cross section about Ti/Al samples

5.3.4 X 線回折

成形前後での組織を明らかにするために XRD 分析を行った。Fig. 5-9 に成形前後における粉末および Ti/Al 複合材料の XRD 結果を示す。Fig. 5-9 から、いずれの濃度においても成形前後でピーク位置に変化はみられないことから、成形後に化合物化等の状態変化は起こっていないといえる。しかし、(b)50vol.%Ti および(c)75vol.%Ti では成形前後で、Al(1 1 1)面、Ti(1 0 0)面のピーク高さに変化が見られた。X 線回折により Al(1 1 1)面、Ti(1 0 0)面のピークは 38° であられるが、Ti の濃度が多い時にピーク高さに変化がみられることから、Ti の影響であると考えられる。Ti は常温下ですべり面が限定される材料である。このため、COSME-RT の成形時に Ti の結晶がすべり変形を起こし、Ti(1 0 0)面に配向したと考えられる。

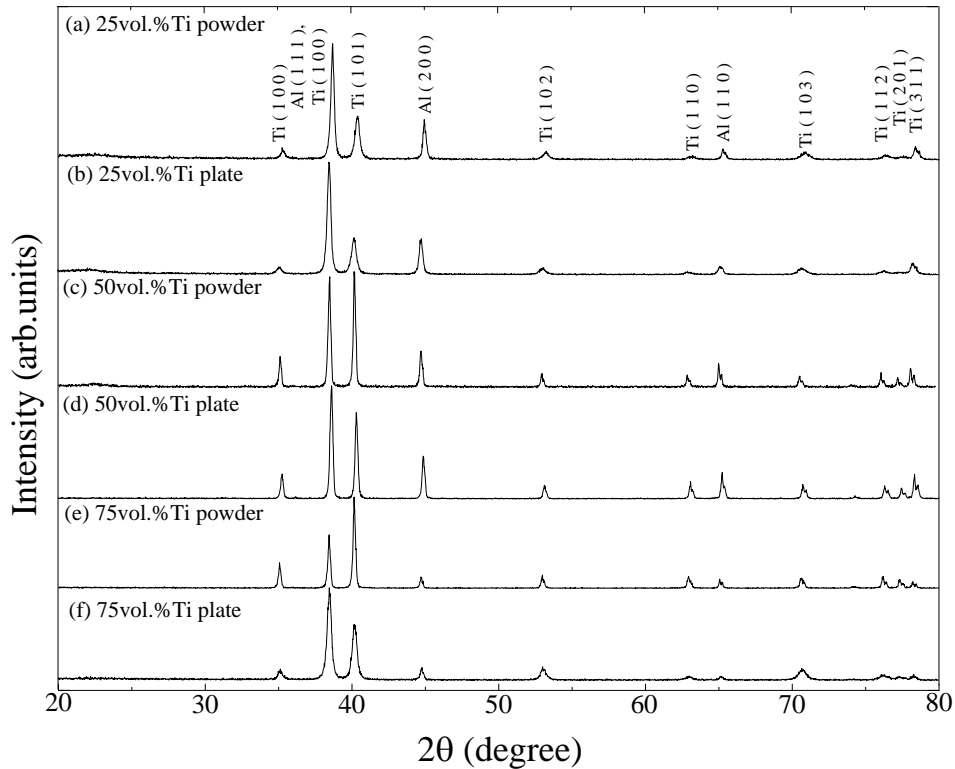


Fig. 5-9 XRD patterns of Ti/Al powder and plate

5.3.5 引張試験

成形体の強度特性は、Fig. 5-10 に示す旧 JIS 7 号試験片に加工し、引張速度 0.5mm/min で引張試験を行い評価した。試験片の切り出し位置は前章までと同様である。試験後には SEM による破断面観察を行った。

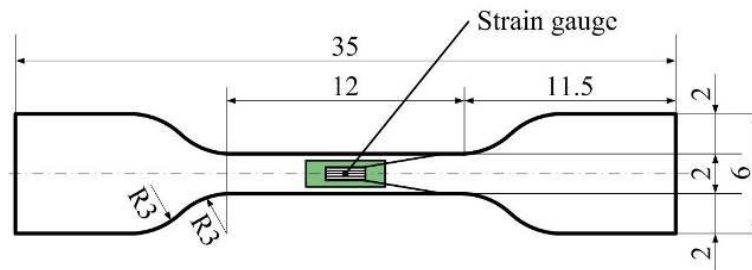


Fig. 5-10 Shape and sizes of a tensile specimen

引張試験により得られたそれぞれの濃度における荷重-変位を Fig. 5-11 (a)~(c)に示す。Fig. 5-11 (a)~(c)から Ti の濃度が増加するに従い、強度が向上する様子がみられる。しかし、25, 50 および 75vol.% Ti の破断に至るまでの伸びは小さい。

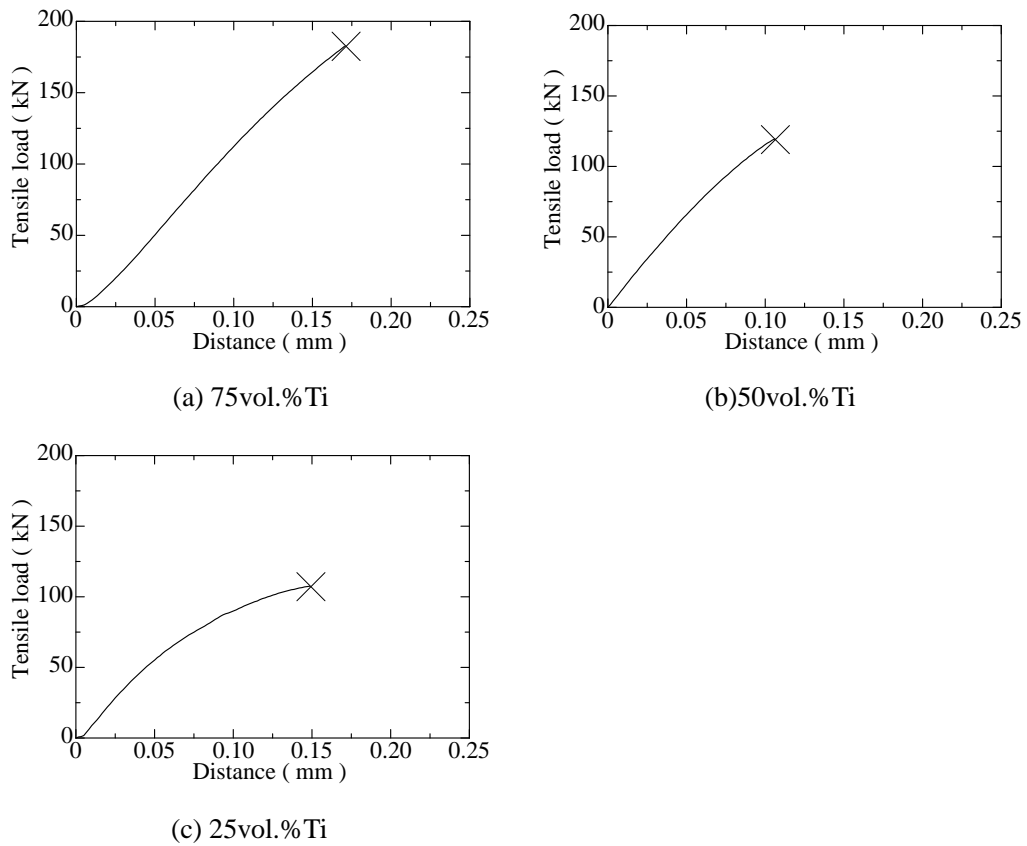


Fig. 5-11 Load-displacement curves

Fig. 5-11 における最大荷重を断面積で除すことにより得られた引張強さと Ti 濃度の関係を Fig. 5-12 に示す。また, Fig. 5-12 中にプラズマスカル溶解により作製された TiAl の γ 相および γ , α_2 相の板状交互組織の引張強さ (500MPa^{5-1}), 複合則により得られる Ti/Al 複合材料の強度および Ti, Al 圧延材の引張強さを同時に併記する。Fig. 5-12 から Ti 濃度の増加に伴い強度は向上する。特に 0 および 100vol.%Ti では圧延材と比較し, それぞれ 3 倍および 1.8 倍の強度上昇が確認できる。しかし, 25, 50 および 75vol.%Ti の引張強さは複合則により得られる強度と差が見られない。また, 一般的な複合則と等しい強度の向上がみられる。

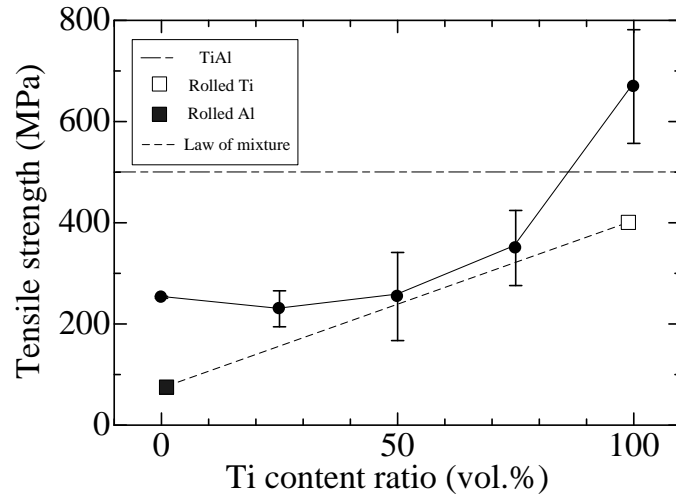


Fig. 5-12 Relationship between Ti content ratio and tensile strength

引張試験の結果から、ひずみゲージにより引張変形時のひずみを測定し、得られたひずみおよび応力からヤング率の算出を行った。Fig. 5-13 に縦弾性係数の変化を記載する。Fig. 5-13 から、Ti の濃度が増加するに従って、縦弾性係数も増加する傾向にある。一般的に純 Ti の縦弾性係数は 110GPa、純 Al は 69GPa であるため、Ti の濃度比が増加することで縦弾性係数も増加したと考えられる。しかし、一般的な複合則で考えると濃度変化に対し、縦弾性係数は線形的に増加すると考えられるが、今回の実験結果では 2 次曲線的に増加した。これは、Fig. 5-8 の断面観察でみられたように、Ti の分散は均一でないことに起因すると考えられる。

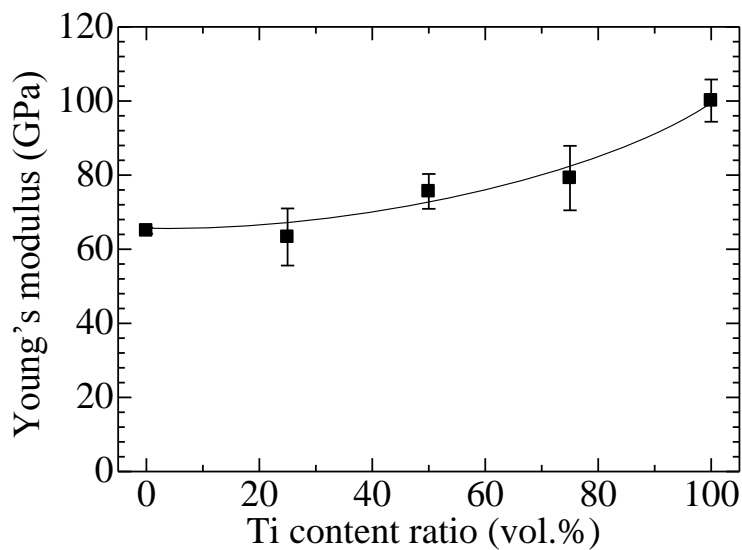


Fig. 5-13 Young's modulus for tensile test of Ti-Al composites material (volume fraction change)

Fig. 5-14 に引張試験により得られた破断伸びと Ti 濃度の関係を示す。Fig. 5-14 から、Fig. 5-12 の結果と同様に 25, 50 および 75vol.%の破断伸びは 0 および 100vol.%Ti と比較し極端に低くなることがわかる。これは材料中に存在する Ti と Al の関係性の影響によると考えられることから破断面観察を行った。

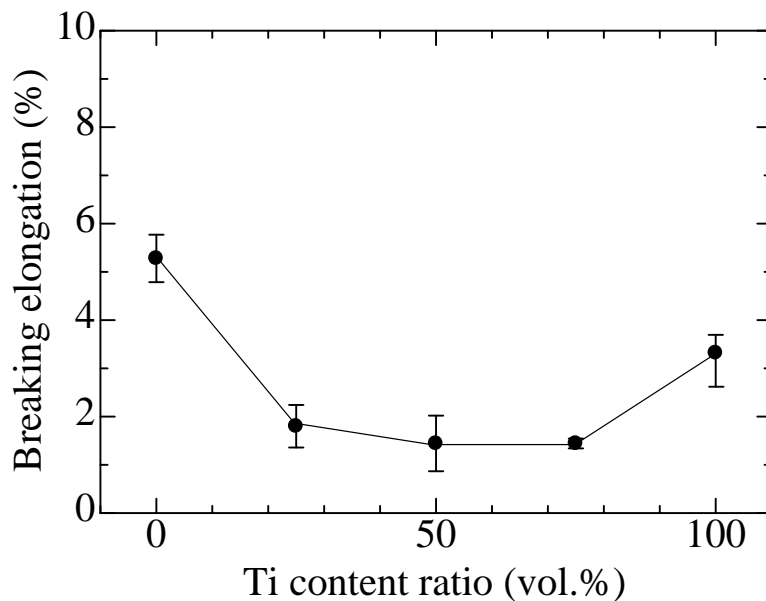


Fig. 5-14 Breaking elongation for tensile test of Ti-Al composites material (volume fraction change)

Fig. 5-15(a)~(c)に、(a)25vol.%Ti、(b)50vol.%Ti および(c)75vol.%Ti で混合した粉末を固化成形した試験片について、引張試験後の破面を示す。Fig. 5-15 (a)~(c)中の明るいコントラストは Ti、暗いコントラストは Al である。Al 部位では、ディンプルがみられるため延性破壊を起こしているといえ、Ti 近傍には亀裂が観察できる。特に Ti 濃度の高い(c)75vol.%Ti の破断面ではディンプルはほとんど見られず、Ti の粒界面で多くの亀裂が確認できる。以上のことから、混合粉末の界面の結合性が弱く強度向上が難しかったと考えられる。

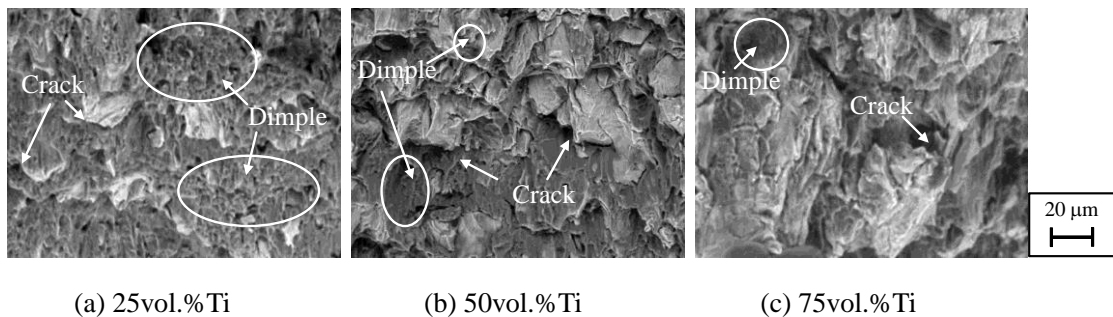


Fig. 5-15 SEM images of fracture surfaces

5.4 ミリング時間の変化が組織および機械的性質に及ぼす影響

5.4.1 混合粉末観察

Ti および Al の濃度変化を行った実験では、界面の結合力に難点があることから、混合粉末の作製条件を変更することで、混合粉末の状態を変化させ、結合力が向上するのではないかと考えた。このため、濃度を一定としミリング時間 M_T を変化させ粉末の作製を行った。混合条件として純 Ti、および純 Al 粉末の混合には、単軸加振型ボールミル(アサヒ理化製作所)を用いた。混合粉末の濃度比(vol.%)は、Ti : Al = 50 : 50 一定として、雰囲気を大気、ミリング時間 $M_T = 10, 60, 180, 360$, および 540 min と変化させ、SUJ $\Phi 5$, 50 個、および $\Phi 2$, 50 個と共にボールミリングし、混合粉末を作製した。また、ミリング後の混合粉末は SEM 観察を行い、観察像から平均粒径を調べた。成形条件は濃度変化の実験と同様にした。また、成形時の荷重変化をそれぞれの粉末で調べたが、ミリング時間 M_T の変化によるせん断荷重 P_S および圧縮荷重 P_N への影響はみられなかった。

Fig. 5-16 (a)~(e)にミリング時間 M_T を変化させた際の混合粉末の外観 SEM 像を示す。Fig. 5-16 (a)~(e)中の白色の粉末は Ti、灰色の粉末は Al である。Fig. 5-16(a)~(e)から、Ti、および Al は均一に分散している。しかし、ミリング時間 M_T の増加に伴い、Ti 粉末は微細化し、Al 粉末は凝集し粗大化している。Fig. 5-17 から、粉末粒径の対角線長さを測定し、平均粉末粒径の算出を行った。

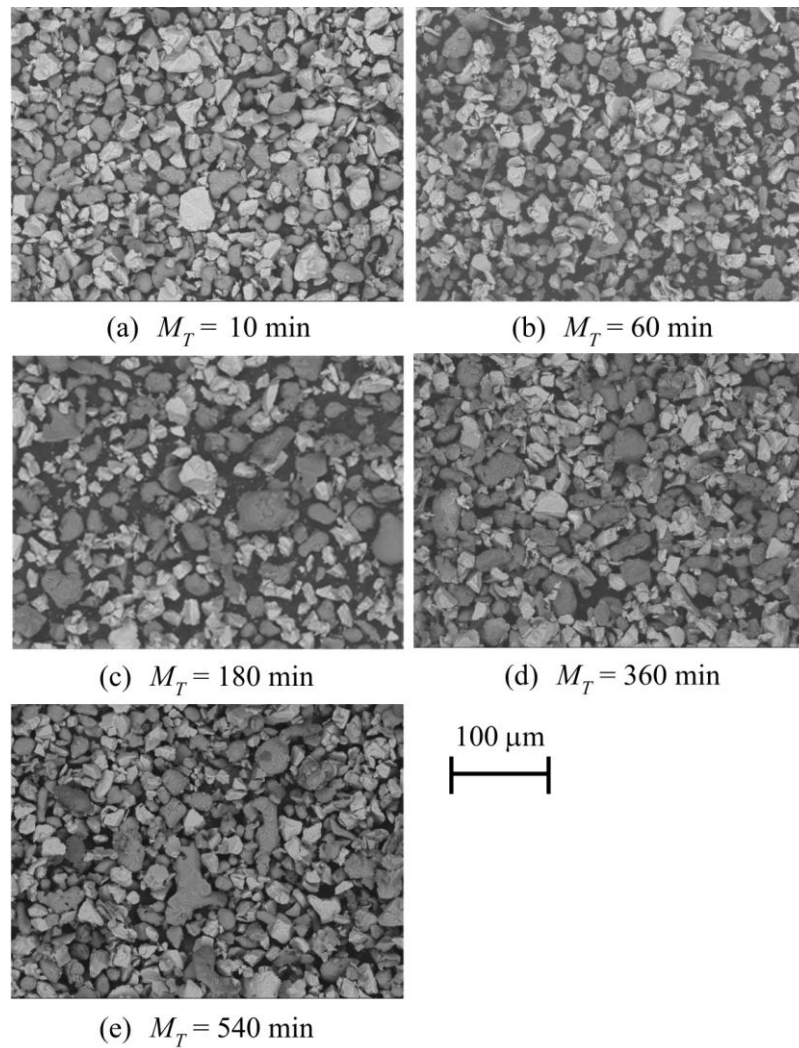


Fig. 5-16 SEM images of mixed Ti/Al powder (milling time change)

Fig. 5-17 にミリング時間 M_T と Ti および, Al の粉末粒径の変化を示す. ミリング前には $20\ \mu\text{m}$ 程度で Ti, および Al 粉末の平均粒径は揃っていたのに対し, ミリング時間 M_T の増加に伴い Al 粉末粒径は粗大化した. これは, ミリングにより Al 粉末表面に存在する酸化被膜が破壊され, Al 同士が接合したと考えられる. 一方, ミリング時間 M_T の増加に伴い Ti 粉末は微細化した. これは, Ti の結晶構造が原因であると考えられる. Ti の結晶構造は最密六方晶であることから, 常温下でのすべり面が限定される. 従って, ミリングによるせん断力が一方向に働き, 粉末が微細化したと考えられる. またミリング時間 $M_T = 0\ \text{min}$ と $540\ \text{min}$ における Al の平均粉末粒径を比較すると 1.5 倍となる. 同様に Ti 粉末を比較すると, ミリング時間 M_T の増加に伴い結晶粒径は微細化し, $M_T = 540\ \text{min}$ では 0.75 倍となる.

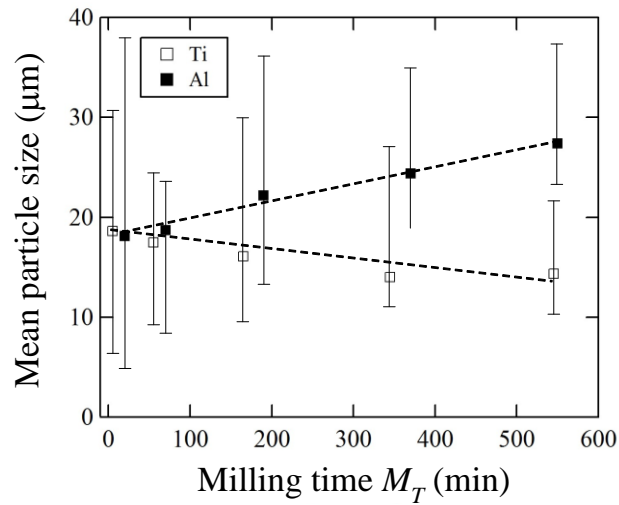


Fig. 5-17 Mean particle size of Ti and Al powder after milling as a function of milling time

混合後の Ti/Al 粉末の内部の微細組織変化を調べるために SEM による反射電子観察を行った。代表例として **Fig. 5-18** (a), (b) にミリング時間 $M_T = 10$ min, および $M_T = 540$ min の Ti/Al 混合粉末の反射電子像を示す。Fig. 5-18 (a), (b) 中に示されている白色は Ti 粉末, 灰色が Al 粉末を示す。Fig. 5-18 (a), (b) より, 粉末内部で位相コントラストに差がみられることから, それぞれの粉末は多結晶であった。

また, Al 粉末内に存在する結晶粒は, ミリング時間 M_T の増加に伴い結晶粒径が微細化する。これは, ボールミリングにより強ひずみを負荷されたことによると考えられる。また, 原料粉末では単結晶であった Ti は Fig. 5-18 (a) で多結晶となることから, 短いミリング時間 M_T で結晶粒径が微細化されると考えられる。しかし, Fig. 5-18 (a), (b) 中に示される Ti 粉末の内部に見られる結晶粒径にはミリング時間 M_T の変化によらず, 大きな差が見られない。このことから, ミリング時間 M_T の増加は Al 粉末の結晶粒微細化に及ぼす影響が大きいといえる。

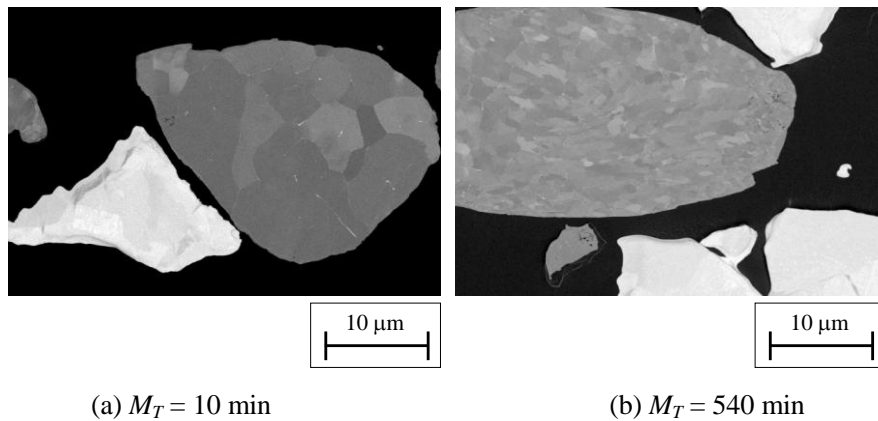


Fig. 5-18 Back scattering images of mixed Ti/Al powder

5.4.2 成形体断面観察

成形体の断面を機械的に研磨し，断面組織について調べた．試料成形時のせん断方向に平行な面を縦断面，せん断方向と直行な面を横断面とし，それぞれの面において断面観察を行った．また，試料の端部では割れ欠け等がみられ，端部と中央部では試料厚さにも変化がみられたことから，縦断面の観察では，試料の中央と端部を観察した．横断面の観察位置を **Fig. 5-19** に示す．**Fig. 5-19** から，成形後の試料の中央となるように断面を切り出し，全ての試料で同一の箇所となるよう観察を行った．**Fig. 5-20 (a)~(e)**に成形体断面の SEM 像を示す．**Fig. 5-21 (a)~(e)**中の白色は Ti，灰色は Al の領域である．ミリング時間 M_T の増加に伴い，Ti 粉末は微細化し成形体中に存在する．また，成形前の Al 粉末は **Fig. 5-19** および **5-20** から，凝集し粗大化していたが，成形後には，Ti の領域間に細かく分散している．これは，Al の変形抵抗が Ti と比較し低いことから，圧縮応力の負荷により扁平化し，Ti 粉末間に入り込んだと考えられる．

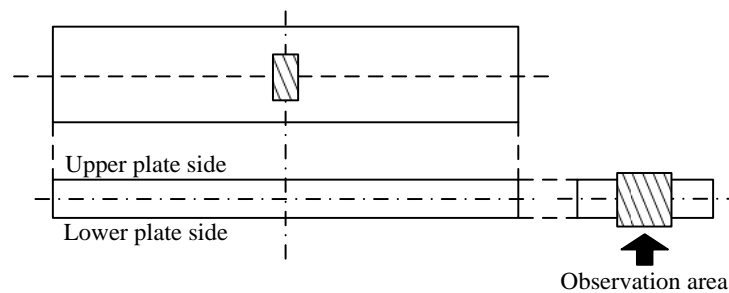


Fig. 5-19 Schematic illustration of observation area

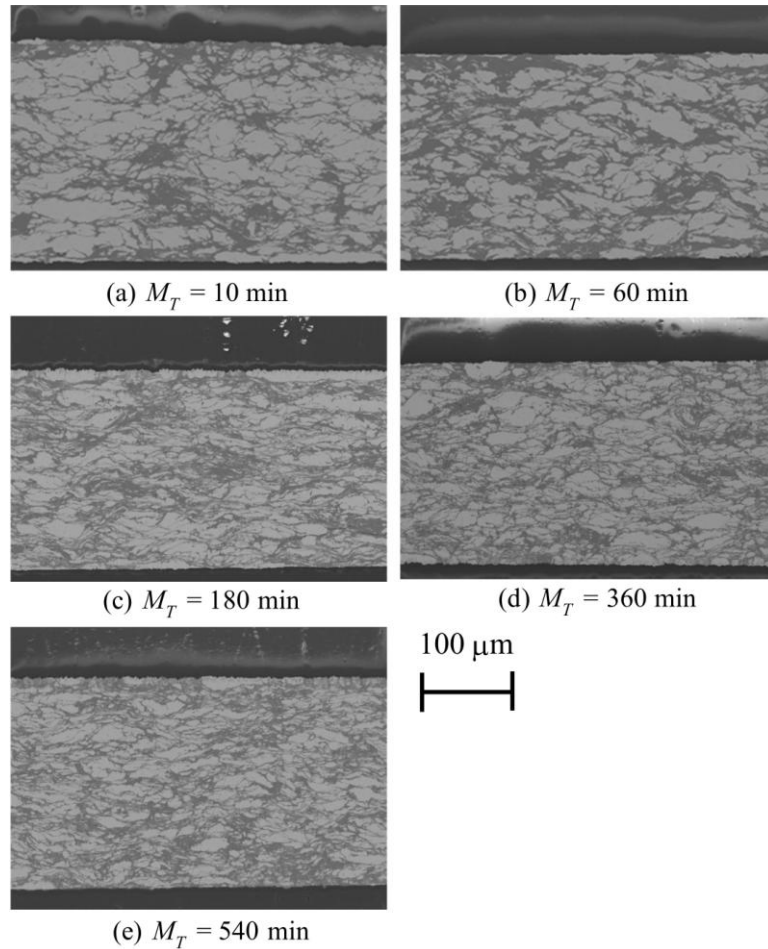


Fig. 5-20 Cross-sectional SEM images of the samples

縦断面の観察位置は、濃度変化における実験と同様に、**Fig. 5-21** に示す観察領域で行った。試料作製時のせん断方向と平行な方向である縦断面において、中央部と端部で観察した。

縦断面の中央部における観察結果を **Fig. 5-22** に示す。Fig. 5-22 から、横断面の観察に対しては、ミリング時間 M_T の増加に伴って、微細な Ti 粒子の分散が確認されたが、縦断面の中央部の観察では、ミリング時間 M_T の増加に伴う、ほとんど変化はみられなかった。縦断面では、Ti 粒子の分散性はいずれのミリング時間 M_T においても良好であり、断面の全体に渡り Ti が存在している。横断面では、ミリング時間 M_T の短い試料では粒状が残り、分散性が低かった。これらの違いは、COSME-RT による成形の影響であると考えられる。せん断方向に平行である縦断面では、せん断帯を形成し、その流れに沿って Ti 粒子は存在している。このせん断帯の影響により横断面では、分散状況に違いがみられたと考えられるが、粒子の微細化はどのミリング時間 M_T においても起きていると考えられる。

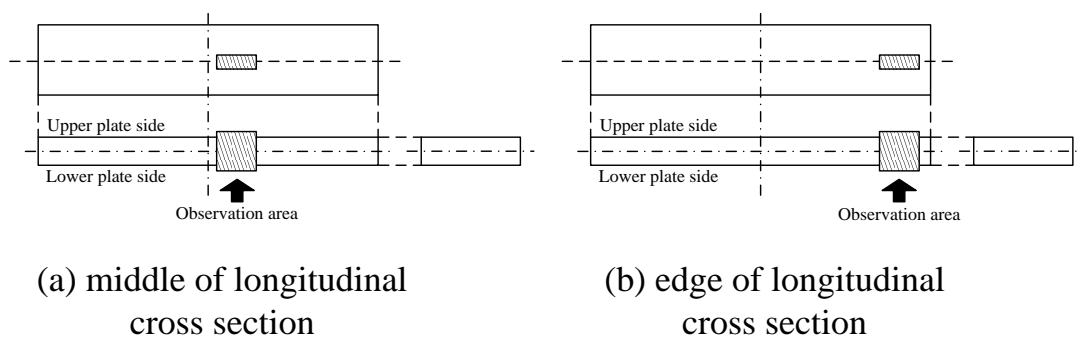


Fig. 5-21 Schematic illustration of observation area

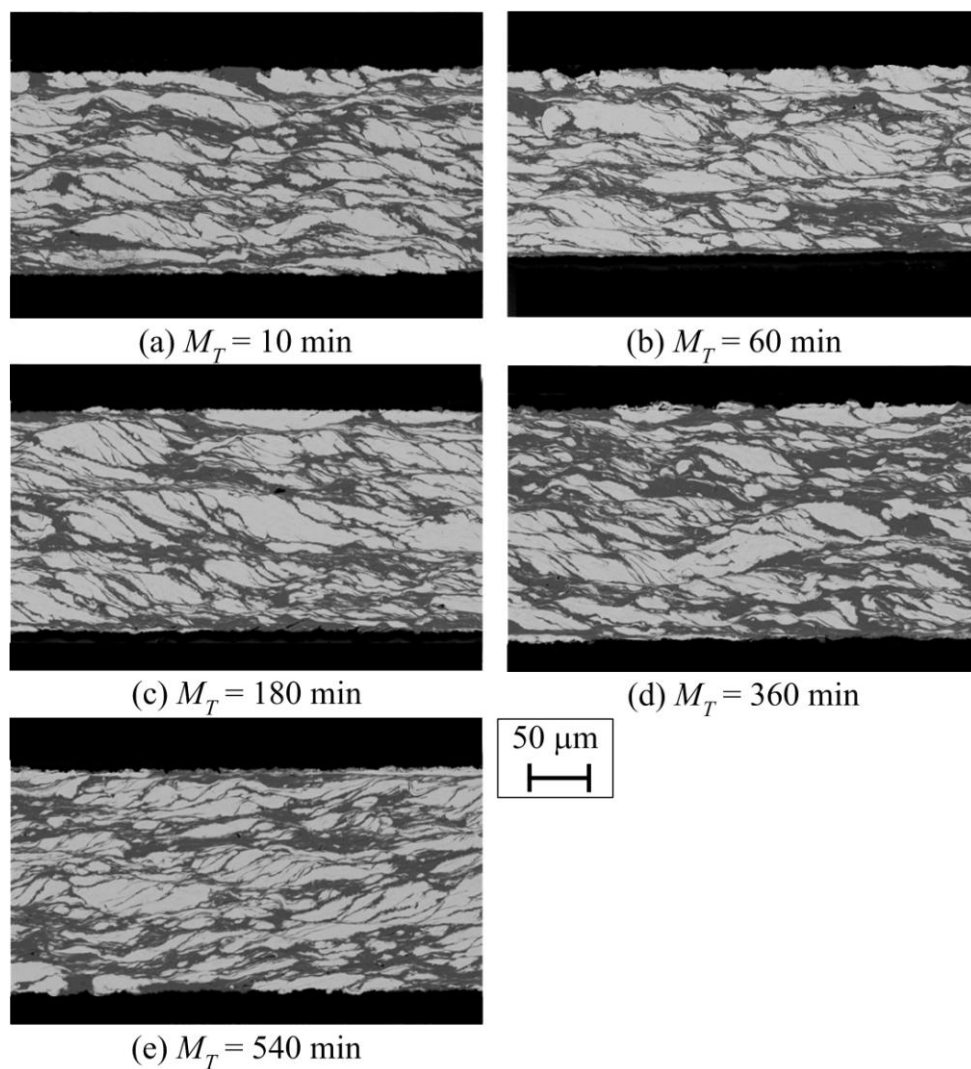


Fig. 5-22 Longitudinal cross-sectional SEM images of middle of Ti/Al thin plate

次に縦断面の端部における SEM 像を Fig. 5-23 に示す. Fig. 5-23 から, 成形体の縦断面中央部ではミリング時間 M_T の増加に伴って Ti 粉末が微細化される様子がみられたが, 端部においてはミリング時間 M_T の変化に伴う, 組織への影響は見られない. しかし, いずれの観察結果においても, 縦断面端部において表面組織では非常に細かい Ti と Al の層を有する部位がみられる. これは COSME-RT による成形では端部ひずみが大きくかかるため, このような組織に変化したと考えられる.

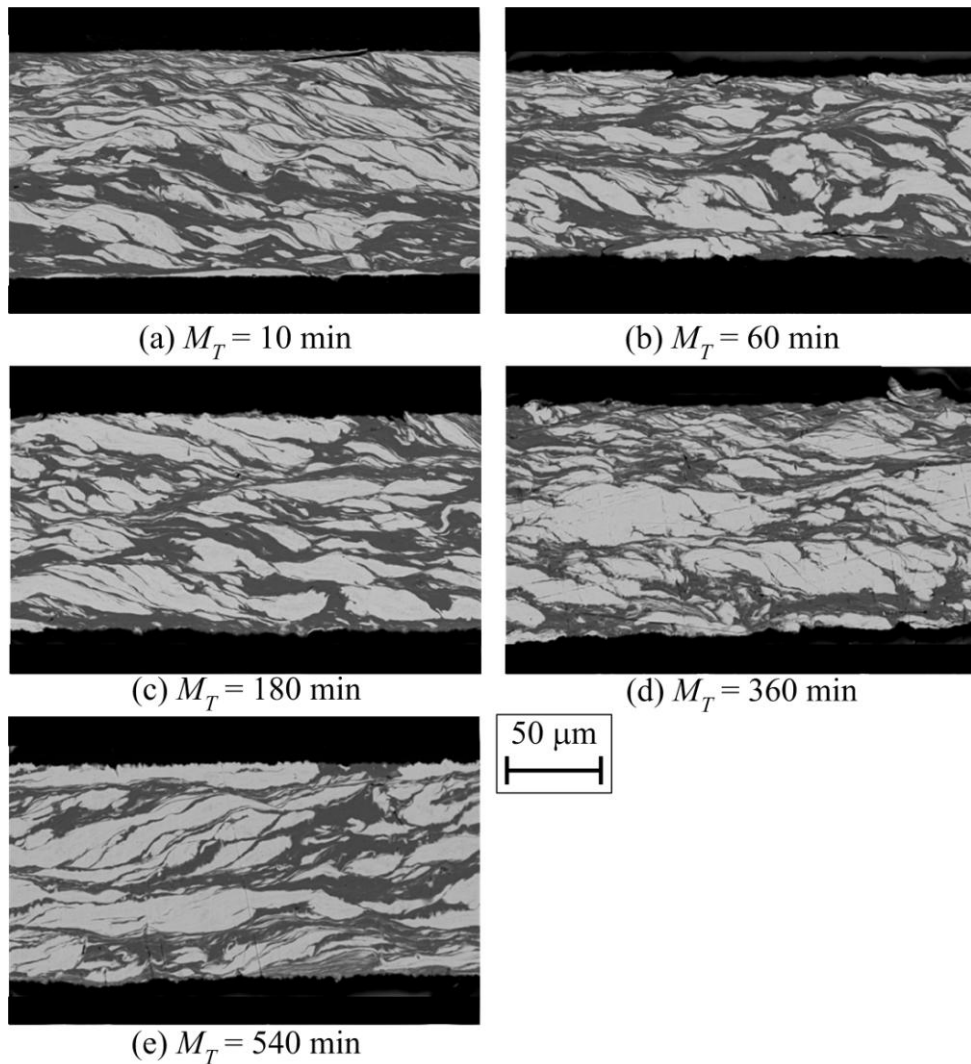


Fig. 5-23 Longitudinal cross-sectional SEM images of Ti/Al sample at near the edge

COSME-RT による固化成形後の微細組織を明らかにするため TEM 観察を行った. ミリング時間 $M_T = 10$ min および 540 min の粉末を用いて固化成形を行った試料の TEM 像を, Fig. 5-24(a), (b)に示す. Fig. 5-25 (a)および(b)中で, 明るいコントラストは Al, 暗いコントラストは Ti である. Fig. 5-24 (a), (b)から, COSME-RT による成形後の微細組織は, Ti および

Al の相がそれぞれせん断力の負荷を受け、引き延ばされたように変形し、それぞれの相の内部には亜結晶粒が存在している。しかし、Ti、および Al 相の界面で化合物相は見られない。このことから、COSME-RT による成形では、Ti、および Al それぞれの相が分かれて存在し、密に互いの相を内包しあうと考えられる。

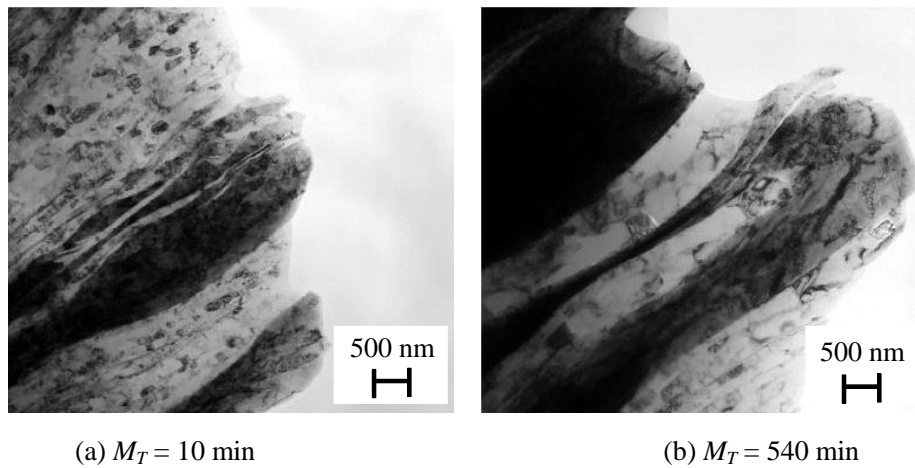


Fig. 5-24 Cross-sectional TEM images of the samples for changing milling time

5.4.3 引張試験

濃度変化の実験と同様に機械的性質の測定として引張試験を行った。引張試験により得られた荷重-変位曲線を **Fig. 5-25** に示す。Fig. 5-25 から $M_T = 10$ min, および 60 min とそれ以上のミリング時間 M_T の成形体では最大荷重, および変位に大きな違いが見られる。ミリング時間 $M_T = 10$ min, および 60 min では, Fig. 5-21(a)および(b)の断面 SEM 観察より, 成形体厚さ, 分散割合に変化はみられなかったが, 粗大な Ti 粉末がまばらに分散している様子が見られた。このことから, Ti の分散性が最大荷重, および変位に影響していると考えられる。

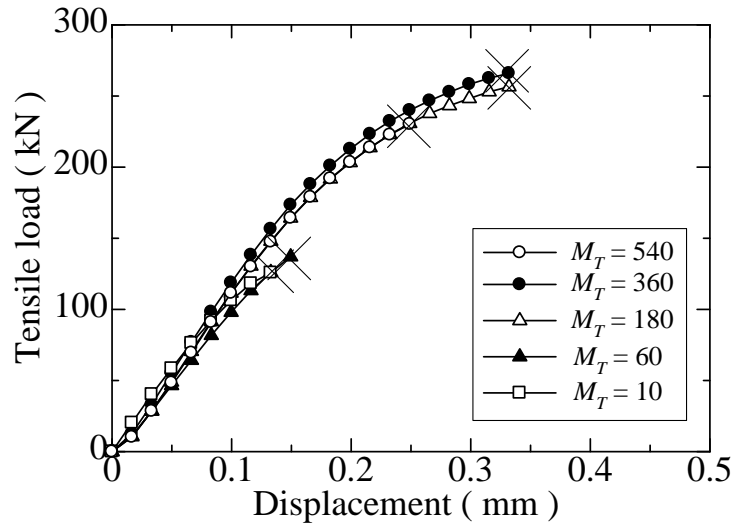


Fig. 5-25 Load-displacement curves of samples (milling time change)

また最大荷重を試料の断面積で除すことにより得た引張強さとミリング時間 M_T の関係を Fig. 5-26 に示す. Fig. 5-26 からミリング時間 M_T の増加に伴って引張強さは増加し, ミリング時間 $M_T=360$ 以上の時, 金属間化合物 TiAl と同等の引張強さを示す.

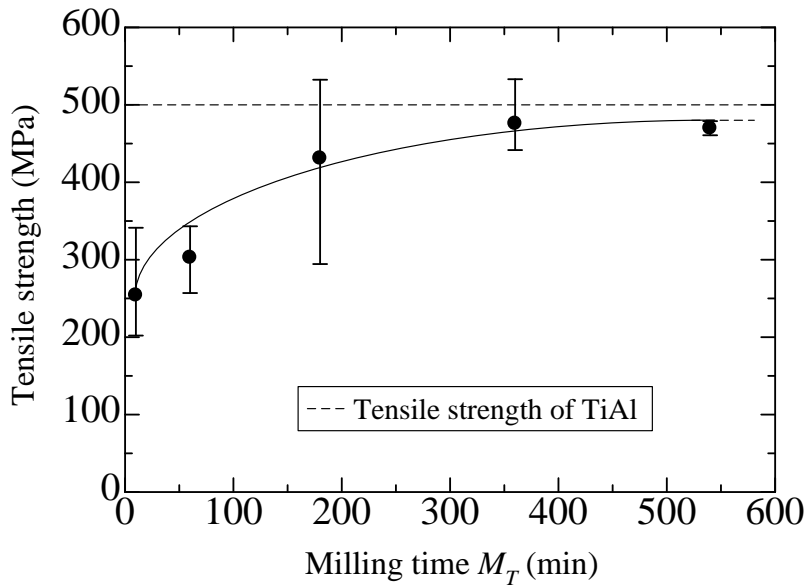


Fig. 5-26 Relationship between milling time and tensile strength

引張試験ではひずみゲージを用いて測定したひずみを真ひずみとした. 真ひずみ-真応力線図を Fig. 5-27 に示す. Fig. 5-27 はひずみゲージの破断点まで測定結果を表わしているため, 僅かなひずみ範囲のみである. Fig. 5-28 から真ひずみ 0.015 まで全てのミリング時

間で同じ傾きを示す。このため、真ひずみにより得られる縦弾性係数は全てのミリング時間の成形体で近い値を示すと推測される。

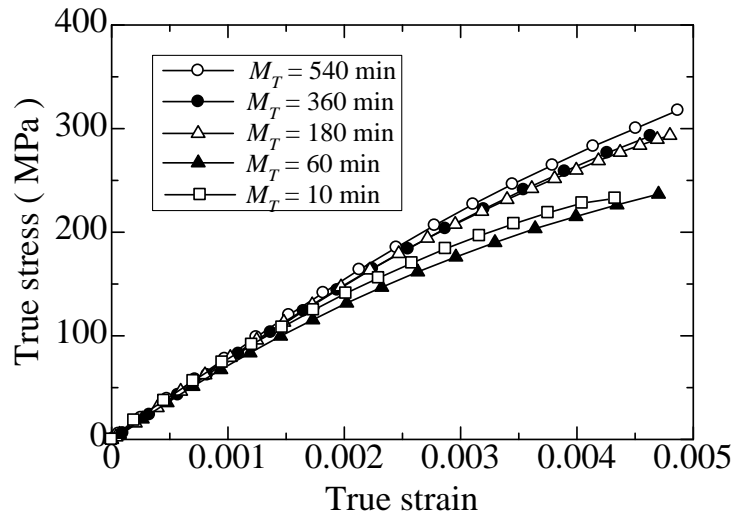


Fig. 5-27 True stress-true strain curves of various milling time Ti-Al samples

また、Fig. 5-28 に引張試験により得られた縦弾性係数とミリング時間 M_T の関係を示す。Fig. 5-28 から、ミリング時間 M_T の変化に対する縦弾性係数の変化はほとんど見られず、一定であると考えられる。一般的に縦弾性係数は材料と複合の方法等により変化するものである。本研究では、ミリング時間 M_T の変化に伴い、横断面における Ti の分散状況に変化がみられたが、縦断面においては、組織の変化が見られなかった。このことから、引張試験における縦弾性係数の測定には影響を及ぼさず、一定値を示したと考えられる。

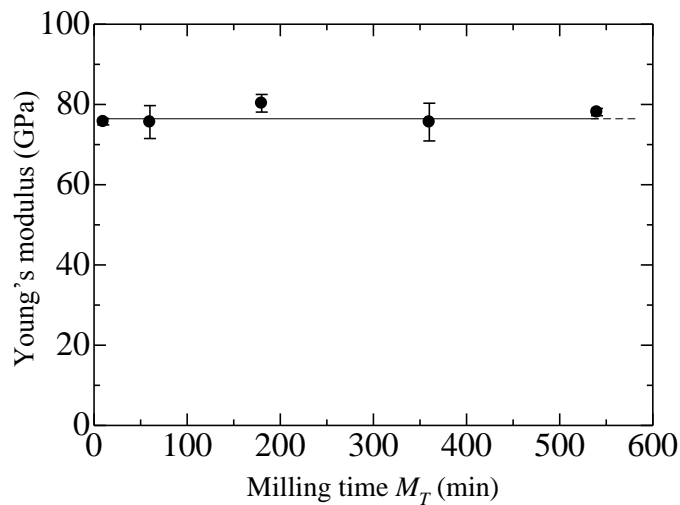


Fig. 5-28 Young's modulus for tensile test of Ti-Al composites material (milling time change)

破断伸びとミリング時間 M_T の関係を Fig. 5-29 に示す。破断伸びは、ミリング時間 M_T の増加に伴い、360min までは増加するが、その後減少する。破断伸びの向上は Ti の分散性が影響を及ぼすことが考えられるが、 $M_T=540$ min の成形体は、 $M_T=360$ min と比較し分散性が高いと考えられる。これを明らかにするために $M_T=360$ min、および 540 min で破断面観察を行った。

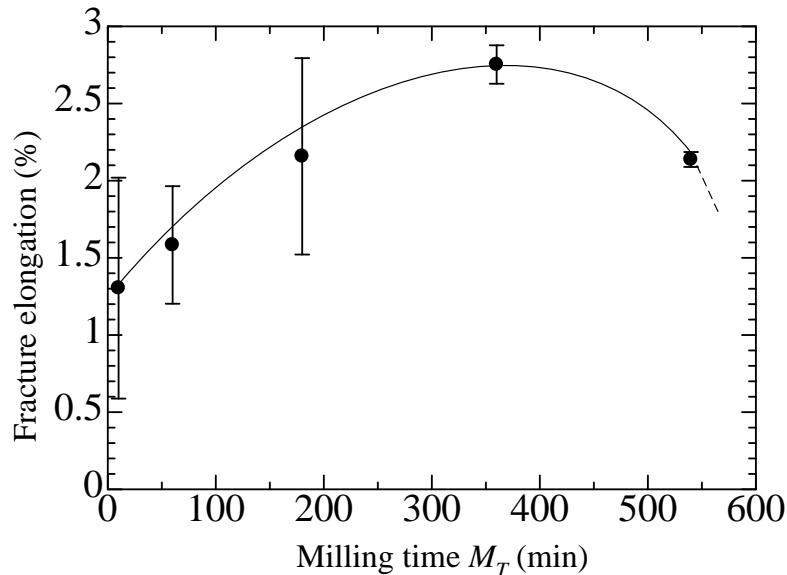


Fig. 5-29 Fracture elongation for tensile test of Ti-Al composites material (milling time change)

ミリング時間 $M_T = 180$ min(a), 360min(b)および 540min(c)で混合した粉末を固化成形した試験片について、引張試験後の破面を Fig. 5-30 に示す。Fig. 5-30 (a)~(c)中の明るいコントラストは Ti, 暗いコントラストは Al である。Al 部位では、ディンプルがみられるため延性破壊を起こしているといえ、Ti 近傍には亀裂が観察できる。特に Fig. 5-30 (a)および(c)では、Ti が多くみられ、その粉末形状の界面に亀裂が多数観察できる。Fig. 5-30 (a), (c)および(b)を比較すると、(a), (c)では Al 部位でのディンプルが少ない。また、Fig. 5-30 (a)では粗大な Ti 粉末が見られ、(c)では微細な Ti 粉末が多く存在する。これらの界面には亀裂が見られることから、破断の起点となり、(a)および(c)では延性が低下したと考えられる。このことからミリング時間 M_T が短く、Ti 粒子が粗大な時には、Ti 周りで亀裂が発生し、粗大であるために、亀裂の進展が非常に速くなり破断伸びが向上せず、逆にミリング時間 M_T が長く、Ti 粒子が微細な時には、分散性が高まり過ぎ、また、微細化により Ti 界面の比表面積が広くなり、亀裂の発生部位が増えると考えられる。

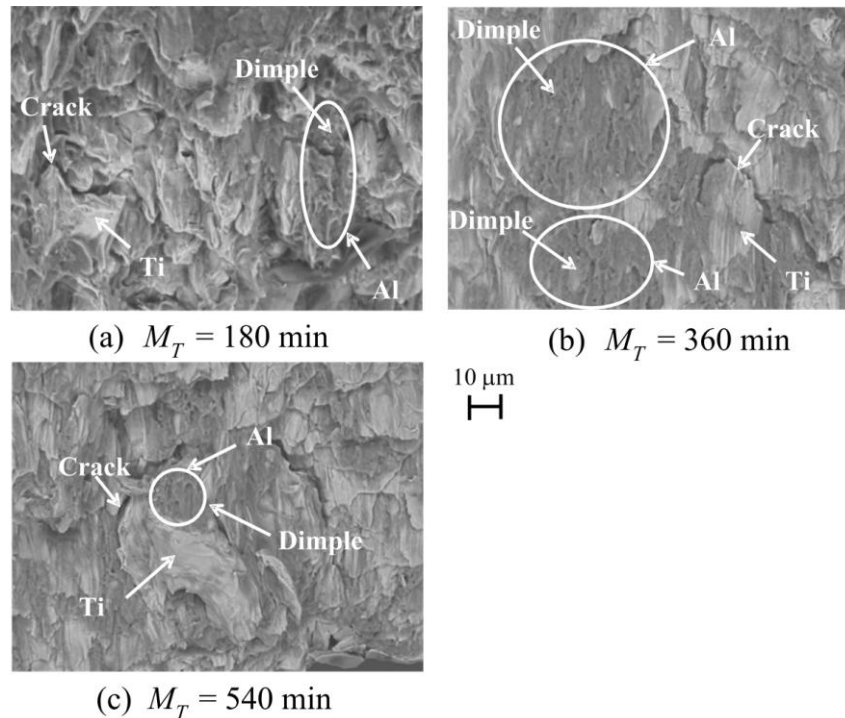


Fig. 5-30 Fracture surfaces of various milling time samples

5.5 Ti/Al 複合成形体の固化成形メカニズムの検討

本章では、Ti および Al の 2 元素を用いて COSME-RT により複合材料の作製を行った。その結果、Ti および Al 単体の固化成形と異なる固化成形のプロセスを辿ったと考えられる。このことから、Ti/Al 複合材料の固化成形メカニズムについて検討を行った。

(a) Ti/Al 複合粉末の固化成形

始めに、全ての材料で母相が Al となり、母相中に Ti が分散する材料となった。Ti および Al では変形抵抗に差がみられる。特に Ti と比較し Al は変形を受けやすい材料である。このことから、変形抵抗の低い材料が母材になり、変形抵抗の高い材料が分散剤になると考えられる。また、成形前後における結晶粒径の観察結果から、Ti および Al の互いの元素は、拡散接合等を起こさず、それぞれの元素同士が結合しあうことにより担持していると考えられる。しかし、Ti および Al はどちらも亜結晶粒を有していた。このことから、第3章および第4章で明らかにしたように、それぞれの元素同士で接合は起こり、その接合が起こる際に応力集中が働くことで亜結晶粒化を促していると考えられる。また、以上のことから、Ti/Al 複合材料の接合メカニズムを検討すると、Fig. 5-31 (a)~(c)のようになると考えられる。

Fig. 5-31 (a)に示すように、粉末の粒径が 1 : 1 であることを仮定し、それぞれ均等に分散していることを考える。

Fig. 5-31 (b)に示すように, 圧縮応力 σ_N を負荷することにより一部の Al 粉末では変形抵抗が小さいことから Ti 粉末の間に入り込むことが考えられる. また, 混合粉末中で近隣に存在した Al 粉末同士では接合が同時に起こると考えられる. 当然, Ti 同士の接合も考えられるが, 実際の観察では粒径が細くなる傾向がみられたため, Al 同士の接合が起きやすいと考えられる. また, Fig. 5-31 (b)の破線部には Al 粉末の変形過程の拡大図を示すが, Al 粉末の変形抵抗が小さいことにより広がるため, 単純に接触の機会が増えると考えられる. これにより Al が母材となる組織へ変化したと考えられる.

Fig. 5-31 (c)に示すように, 圧縮応力 σ_N を負荷したまま, せん断ひずみ γ_{Es} を負荷することにより, 薄板状に成形される. これは上記でも述べたように, Al が容易に変形することにより, Ti 粉末間に入り込むことで, 網目状の組織となり, また, 同元素同士での接合が起こることで互いの元素を非常に密な状態で担持することから, COSME-RT による固化成形ができると考えられる.

次に, 横断面および縦断面の観察結果から, 濃度比の変化およびミリング時間 M_T の変化が微細組織に及ぼす影響について考える.

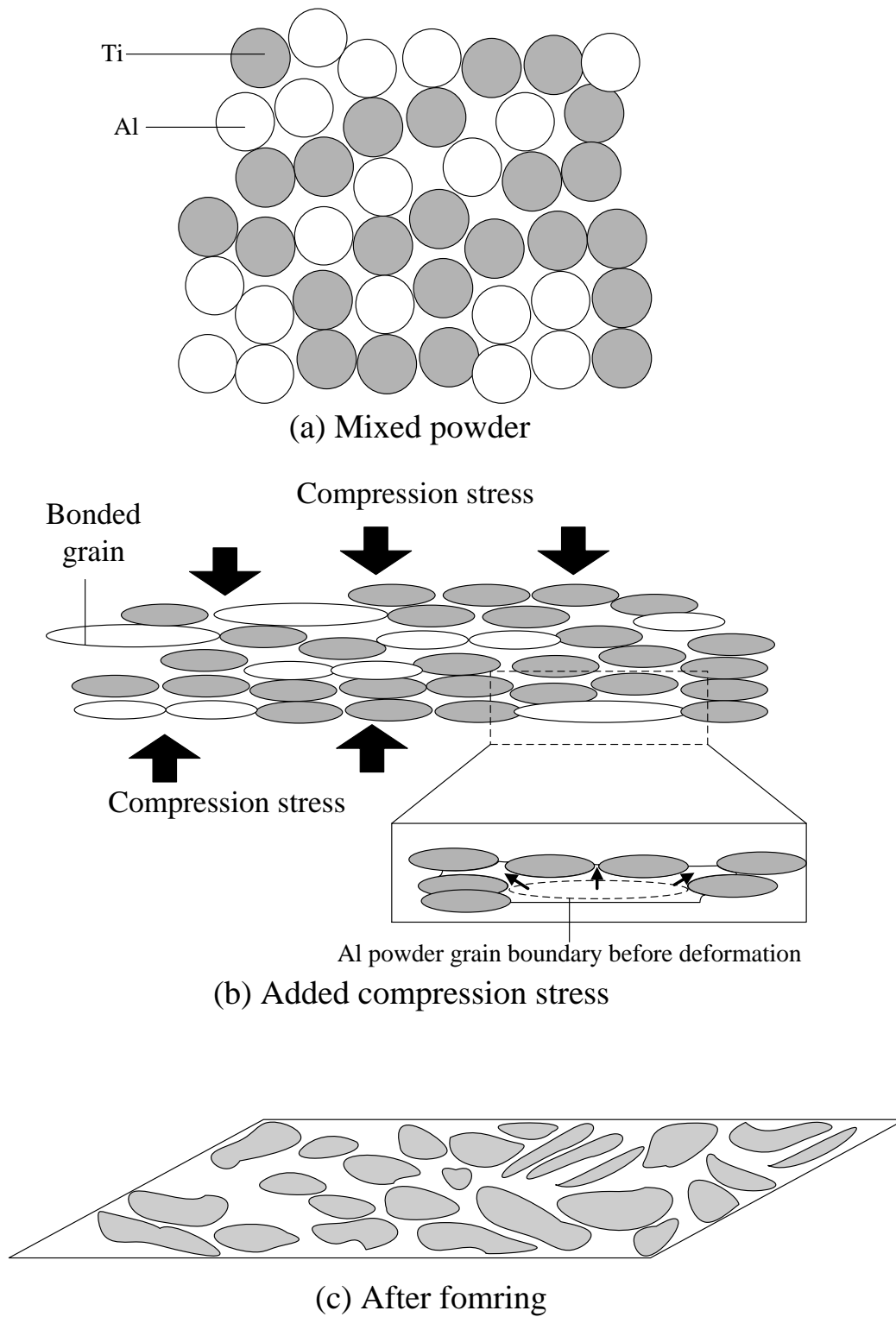


Fig. 5-31 Schematic illustration of consolidation mechanisms of Ti/Al (changing milling time)

(b)Ti/Al 複合粉末の濃度比変化

Ti および Al の濃度比を変化させた際には、Al 中に Ti がそのままの形で存在する。濃度比が高まると Ti の間に Al が入り込んだ組織となり、Ti 粉末の内部では一部せん断方向に割れたような形を形成する場合がある。固化成形後の断面組織の概略図を Fig. 5-32 (a)~(c)に示す。

Fig. 5-32 (a)より 25vol.%Ti の時、Ti の存在自体が少ないことから分散状況が不均一となり、Ti の偏りが生じた組織となる。Ti の元素同士は互いに接触することもないため、Ti の接合による粗大化はないと考えられる。また、せん断ひずみ γ_{Es} の影響により形成されと考えられるせん断帯も確認できない。これは、Al の変形抵抗が低いことにより、応力やひずみを負荷しても Al の変形にエネルギーが消費され、Ti へ影響を及ぼさないと考えられる。

Fig. 5-32 (b)より 50vol.%Ti の時、25vol.%Ti と近い組織となるが、一部の Ti 粉末界面には、非常に微細となった Ti の層を確認することができた。これは、25vol.%Ti と比較し、Ti の濃度比が高いことから、分散粒子の増加により成形時の変形抵抗が試料全体で高まったことが影響していると考えられる。Fig. 5-32 (a)のように Ti の体積比が低い時には Al の特性が支配的であると考えられるが、Ti の体積比が高まることで Ti にも圧縮応力 σ_N やせん断ひずみ γ_{Es} のエネルギーが消費され、粉末粒径の微細化が起きたと考えられる。またこの時、非常に細かい Ti 粉末の界面に Al が入り込んでいることから、初期の圧縮応力の負荷時に Ti の微細化が起これと考えられる。

Fig. 5-32 (c)より 75vol.%Ti の時、断面には Al の層がわずかに確認されるのみで、大半を Ti 粉末が占める組織となる。また、断面組織観察の結果から、Ti 粉末自体の微細化が広範囲に渡り起こる。これは、Fig. 5-32 (b)で述べたように Ti の体積比が高まるため、圧縮応力 σ_N の負荷により Ti 粉末が微細化され、その後 Al 粉末の変形により Ti 間に入り込んだ組織となったと考えられる。また、せん断ひずみ γ_{Es} の負荷により、一部の Ti 粒子では接合が起きると考えられる。本研究で用いた Ti 粉末の平均粒径は 30 μm であるが、断面組織観察の結果では 50 μm を超える Ti 組織を確認できた。このことから、Ti の濃度比が高まることにより Al の接合だけでなく、Ti の接合も起これと考えられる。

以上のことから、濃度比の変化に関わらず Al は同元素同士で接合し母材となり、Ti を内包する組織となる。また Ti は圧縮応力の負荷による粉末粒径の微細化が考えられ、濃度比が高まることで接合が起これと考えられる。

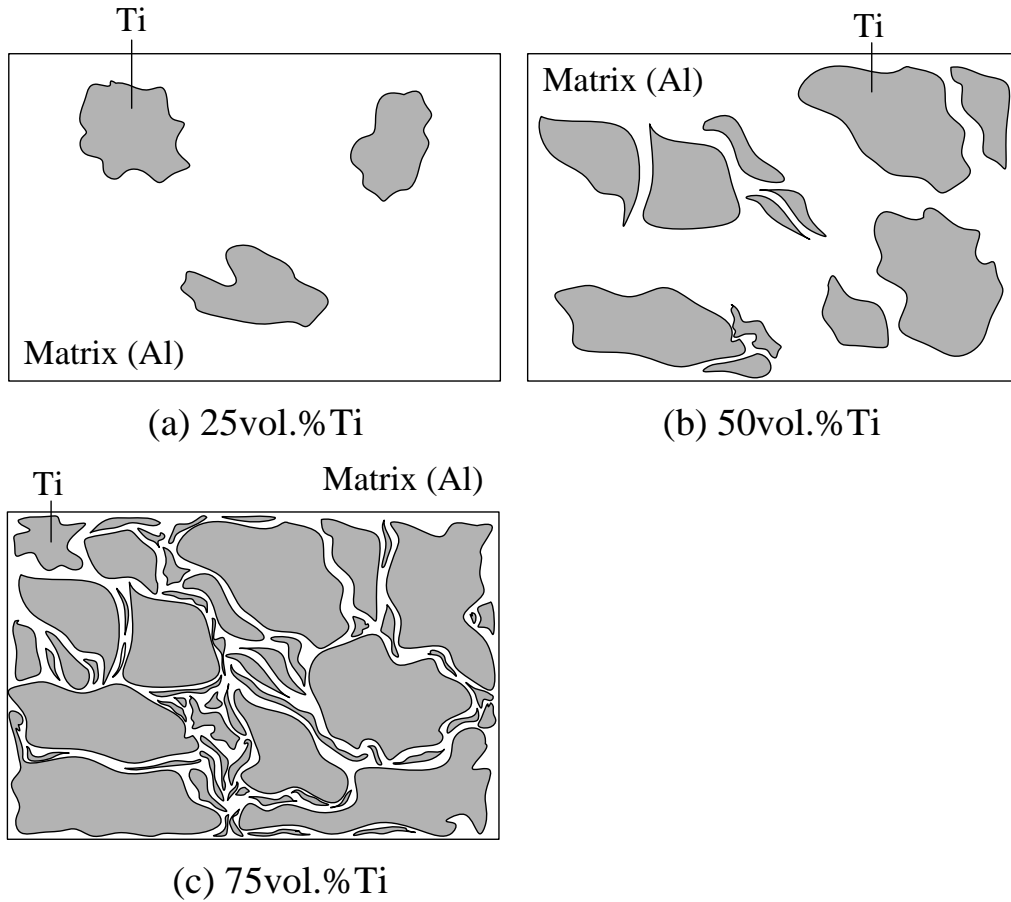


Fig. 5-32 Schematic illustrations of cross sectional image (changing Ti volume fraction)

(c) 粉末複合時のミリング時間の変化

複合粉末の作製時にミリング時間 M_T を変化させることで Al 粉末は凝集し、粒径が増大した。一方で Ti は微細化する傾向がみられた。このことから、原料粉末の粒径が変化し、微細組織に影響したと考えられる。特に本研究では 50vol.%Ti の混合粉末でミリング時間 M_T を変化させた。相対的な体積は Ti および Al で変化しないことから、ミリング時間 M_T の短い場合と長い場合においてはそれぞれの Fig. 5-33 (a), (b) に示すような組織となると考えられる。

Fig. 5-33 (a) に示すように、ミリング時間 M_T が短い場合には、Ti および Al の粉末粒径比が 1 : 1 に近く粉末の微細化が起こっていないことから、Ti はミリング前と変わらない形状を残したまま Al 中に分散する組織となる。これは (b) でも述べたような接合メカニズムを辿ると考えられる。

Fig. 5-33 (b) に示すように、ミリング時間 M_T が長い場合には、ミリング時の圧縮応力 σ_N およびせん断ひずみ γ_{Es} の負荷により、Ti 粉末は微細化し、Al 粉末は凝集する。これにより Ti 粉末の量は変わらないが、比表面積が増大することで、Al 粉末中で Ti 粉末の占める面積

割合が増加すると考えられる。このため、本研究のように Al を母材として Ti が内包される組織での分散性が向上したと考えられる。Ti の分散性の向上は、Ti/Al 複合材料の組織が均質化するため、機械的性質が向上したと考えられる。また、原料粉末の時点で Ti 粉末は微細化されたが、微細化した粉末に対して圧縮応力 σ_N および局所的なせん断ひずみ γ_{Es} が働くため、粉末の微細化が促進し、雲状の組織を示したと考えられる。

しかし、Fig.5-33(a)および(b)の現象が起こるのは、成形体の横断面に限ると考えられる。これは、横断面および長手方向断面の観察結果からも明らかであり、せん断ひずみ γ_{Es} の働く方向である長手方向断面では端部および中央部で組織に差がみられなかった。一方で、横断面ではミリング時間の変化により分散粒子である Ti の形状に差がみられた。このため、せん断ひずみ γ_{Es} の負荷により、せん断ひずみ γ_{Es} が加えられる方向では組織の微細化が促進されるが、それと垂直な方向にはひずみの影響が少なくなり、異方性を有する組織になると考えられる。

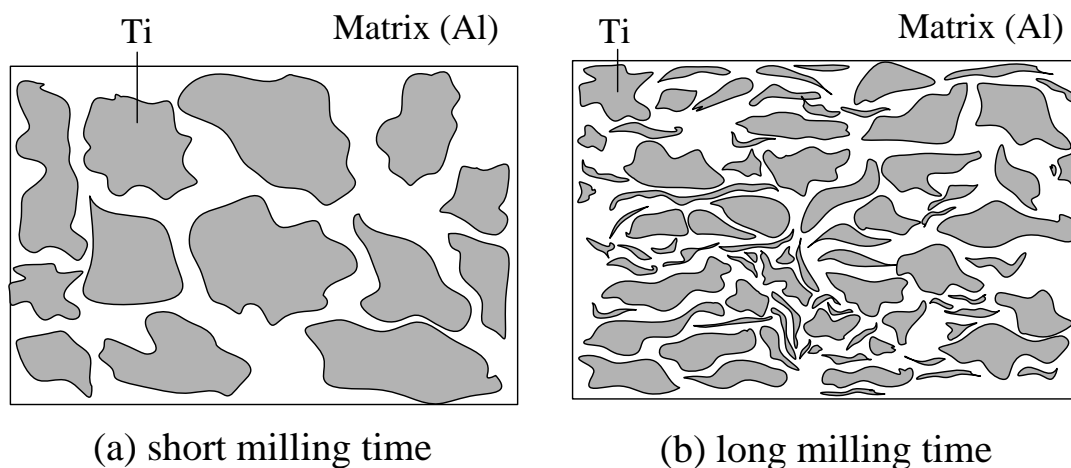


Fig. 5-33 Schematic illustration of cross sectional image (milling time change)

5.6 結言

本章では、純 Ti、および純 Al 粉末をボールミリングにより混合し、COSME-RT を用いて高強度な Ti/Al 材料の開発を目的とした。本章では、原料粉末の濃度変化およびミリング時間が成形体の引張強度に及ぼす影響を検討した結果以下のことがわかった。

1. 全ての成形体で Al 基 Ti 分散の組織となった。
2. ミリング時間の増加にともない Ti 粉末の粒径は微細化され、成形体中の Ti 分散性が高くなる
3. ミリング時間 360 min 以上の成形体で TiAl 多結晶体と同等の引張強さが得られた。
4. 破断伸びはミリング時間 360 min の成形体が最も良好であった。

以上のことから COSME-RT により Ti, および Al の特性を有した新しい複合材料を開発することができ, 原料粉末の濃度比およびミリング時間が機械的性質と微細組織に及ぼす影響を明らかにすることができた. 次章では本論文をまとめる.

参考文献

- 5-1) 下平益夫・山口弘二: “TiAl 金属間化合物の高温疲労特性と組織依存性” 材料, **48-2** (1999), 166-172.

第 6 章

結論

本論文では、新しい強ひずみ加工である常温圧縮せん断法を用いた金属の高強度化と、その固化成形メカニズムについて明らかにしてきた。

第 1 章では、緒論と常温圧縮せん断法について述べ、本研究の目的と構成を示した。

第 2 章では、これまでの金属の強化方法について述べた。これらの原理は、圧縮やせん断応力を負荷し、高強度化を行う際の理論として非常に重要である。

強ひずみ加工の概要および特徴について述べた。既存の手法ではバルク材料を対象とし、ひずみを加えるために入熱を必要とすることが多かった。また、第 2 章では新しい強ひずみ加工である常温圧縮せん断法について概要、先行研究および成形体のひずみ分布を述べた。常温圧縮せん断法は、常温大気雰囲気下で金属粉末を対象として加工を行い、薄板を得る手法であり、この新規性について論じた。

第 3 章では、常温圧縮せん断法により成形を行った純 Ti 薄板の機械的性質を明らかにした。その結果、COSME-RT を用いて成形を行った純 Ti 薄板はせん断ひずみの増加に従って引張強さおよびビッカース硬さは増加し、通常の圧延材と比較し、それぞれ 3 倍および 1.5 倍の強度および硬さを示すことが明らかとなった。また、COSME-RT を用いて成形を行った純 Ti 薄板はせん断ひずみの増加に伴い結晶粒径が微細化し、せん断ひずみ 48 の試料では平均結晶粒径が 80nm まで微細化した。結晶粒径と耐力は Hall-Petch の経験則により相関性がみられる。本研究で Hall-Petch 係数を検討した結果、先人により明らかとされていた Hall-Petch 式の初期応力と比較し僅かに高い値を示し、Hall-Petch 係数は低く示された。以上のことから、COSME-RT を用いた純 Ti 薄板の強度特性と結晶粒径の関係が明らかとなり、結晶粒径または機械的性質を測定することで機械的性質または結晶粒径を導出することが可能となった。また、その固化成形メカニズムについて明らかにした。本章では、せん断ひずみを変化させ、それぞれのせん断ひずみで TEM による観察結果から、以下の結論を得た。圧縮応力の負荷により接触界面に応力集中が働き、この局所的な圧縮応力により、接触界面では拡散接合が起こり、その周辺には応力集中が遷移する。この応力の集中により

結晶内部では結晶のすべり変形が起こり、亜結晶粒化が起こる。また、せん断ひずみの増加に伴い接触界面は増加し、圧縮応力とせん断ひずみの増加に伴い、応力集中領域が増加することで亜結晶粒領域が増える。これらの現象が逐次的に起こり、せん断ひずみの大きな成形体では均質な亜結晶粒を有する成形体であることが明らかになった。

第 4 章では、COSME-RT を用いて固化成形を行った純 Al 薄板の微細組織と機械的性質について明らかにした。特に本章では原料の平均粒径が微細組織および機械的性質に及ぼす影響を明らかにした。その結果、原料粉末の平均粒径が細くなる程、成形体の平均結晶粒径が細くなり、高い機械的性質を得られることがわかった。また、原料粉末の形状の変化により、球状粉末では破断伸びは一定となり、非球形粉末は平均粒径の大きい原料程、破断伸びが向上することがわかった。また、第 4 章では組織に存在する酸化物についても検討を行った。COSME-RT は常温および大気雰囲気下で成形を行うことから、酸化物の影響は考慮すべきである。その結果、COSME-RT を用いて成形を行った純 Al 薄板はアルミナを 1-2% 有していることがわかった。強度と結晶粒径の関係を示す Hall-Petch 係数について検討を行ったところ、酸化物による分散強化が、認められ、強度の向上は結晶粒径の微細化よりも酸化物の分散強化が支配的であることが明らかとなった。

また、第 3 章で述べたように、Ti と同様に Al 成形体の固化成形メカニズムについても検討した。その結果、平均粒径および粉末形状は成形時の接触点に影響を及ぼすと考えられ、密度、ヤング率および結晶粒の微細化を制御できる可能性が示唆された。

第 5 章では、第 3 および第 4 章での結果を考慮し、COSME-RT を用いて純 Al および純 Ti の複合材料を作製した。この Ti/Al 複合材料の微細組織と機械的性質を明らかにした。その結果、COSME-RT により成形した Ti/Al 複合材料は合金化等、化合物化は起こらず、弾性率の低い Al 中に弾性率の高い Ti が分散する組織となることがわかった。また、Ti および Al の濃度変化の実験により、Ti/Al 複合材料は複合則に従うことが明らかとなった。また、Ti および Al 界面での接合強度が Ti/Al 複合材料に及ぼす影響が懸念されたことから、混合条件を変化させ実験を行った。この結果、ミリング時間の増加に伴って Ti/Al 複合材料の機械的性質は向上することが明らかとなった。これは、原料の有する結晶粒と平均粉末粒径の変化により強度へ影響したと考えられる。成形後にはミリング時間の変化によらず COSME-RT による Ti/Al 複合材料が有する平均結晶粒径には変化がみられないため、粉末粒径および成形後の Ti 粒子の分散形態が機械的性質に及ぼす影響が大きいと考えられる。また、第 3 章および第 4 章と同様に Ti/Al 複合材料の固化成形メカニズムについて検討を行った。亜結晶粒の生成は前章までの原理と同様と考えられ、濃度比およびミリング時間の影響により分散形態が異なる材料の開発が可能となることが示唆された。以上のことから、COSME-RT を用いた複合材料の特性が明らかになった。

また、第2章で述べた先行研究における金属の強化方法並びに、強ひずみ加工により明らかにされているTiおよびAlの機械的性質と比較し、COSME-RTにより固化成形されたTiおよびAlの機械的性質は、ARB法により明らかにされているTiの引張強さ900MPaおよびAlの引張強さ300MPaと同等の値を示し、他の強化方法および強ひずみ加工の中で最も優れたものとなった。また、ARB法では繰り返しの表面処理および強ひずみ加工をおこなうが、COSME-RTでは1回の加工で同等の機械的性質をえられるため、機械的性質に優れた材料の開発でCOSME-RTは非常に優位性が高いと考えられる。

以上の結果から、COSME-RTの原料粉末の違いによる固化成形メカニズムの検討、および機械的性質を明らかにすることができた。

今後の展望

本論文では、常温圧縮せん断法の基本的性質から応用までを、微細組織および機械的性質から明らかとした。最後に本論文の課題と発展について述べる。

本論文の結果から、COSME-RTを用いた粉末の固化成形メカニズムについては明らかとなったが、固化成形時の圧縮応力、せん断ひずみおよびせん断速度等、適切な固化成形条件は明らかとなっていない。特に、材料を変化させた際には、材料の結晶形態、常温下でのすべり面、弾性率、強度特性など多くの条件が変化する。このため、材料の適切な固化成形条件を明らかにする必要がある。本課題への提案として、圧縮応力、せん断ひずみをエネルギーとして表現する必要があると考えられる。通常の粉末冶金等の成形方法では入熱によるエネルギーにより金属結合が起こる。また、材料特性を評価するための引張試験では破断に至る応力値が存在する。これら、結合に至る下限値から破壊に至る上限値をそれぞれエネルギーで表わすことで、圧縮せん断法を用いた成形時に加える応力等エネルギーで表わすことができれば、適切な成形条件を見いだせると考えられる。しかし、破壊に至る上限値については加工硬化、結晶粒の微細化を考慮するため注意する必要があるといえる。以上のことから、常温圧縮せん断法を用いた材料の固化成形をエネルギーで評価することで、任意の材料を適切な条件で固化成形できるようになると考えられる。このエネルギー値での評価が可能になると、これまでとは全く異なる形態での材料開発が可能になると考えられる。現在応力を加えることで組成を変化させる研究に、超高压下でのダイヤモンド生成が挙げられる。これは原料に炭素を用いて超高压下におくことで組成を変化させてダイヤモンドとするものである。しかし、超高压状態を作り出すことは大変であり、雰囲気を作り出せたとしても、状態変化で得られる材料は僅かである。同様にして圧力を高めCOSME-RTにより成形を行うことで、状態変化が起こせるのではないかと考えている。一般的に状態変化が起きるのは熱エネルギーによるものである。超高压下はこの熱エネルギーの変換を助けるものである。本研究によりせん断ひずみやせん断荷重のようなエネルギーを負荷する方法は、単純な圧縮状態と比較し、非常に効率の高い方法であ

ると考えられる．このため，今後エネルギーの定式化をし，大型の装置を開発することで新たな状態変化を伴う材料開発に寄与できるのではないかと考えている．

次に，本研究の発展について述べる．本研究の 6 章で述べた結果から，常温圧縮せん断法では，2 元素が互いに独立し，それぞれの特徴を有した材料の開発が可能となる．このことから，COSME-RT により，選択した元素の機能をそれぞれ付加した新しい機能性材料の開発が可能となるが，接合界面での接合強度が課題となった．このため，より高強度な材料の開発を目指すためには，材料の濡れ性と強度の関係性を明らかにする必要があるといえる．この濡れ性と材料の接合強度の関係性を示すことにより，任意の 2 つの機能を有した新規材料の開発が可能となると考えられる．特に化合物化することなく複合材料を得られるため，例えば導電性の悪い材料に導電助材を混合することで，これまでになかった導電性に優れる新規材料が開発できるといえる．

以上のことから，COSME-RT は材料の状態変化の可能性があり，また 2 つ以上の特性を有した材料の開発が可能であるため，今後の発展が大変期待される．

＜発表論文＞

第 3 章

・堀田将臣, 中山昇, 三木寛之, 宮崎孝道, 武石洋征, “常温圧縮せん断法により成形した純 Ti 薄板の微細組織”, 塑性と加工, vol.54 (2013-2) pp.98-102

・ Masaomi Horita, Noboru Nakayama, Naoto Saito, Hiroyuki Miki, Takamichi Miyazaki and Hiroyuku Takeishi. “Effect of shearing strain on mechanical properties of titanium thin plate by Compression Shearing Method at Room Temperature” Steel research international journal special edition: 14th International Conference, (2012-9) pp.803-806

第 4 章

・中山昇, 堀田将臣, 三木寛之, 宮崎孝道, 武石洋征, “常温圧縮せん断法により成形した純 Al 薄板の微細組織に及ぼす粉末粒径・形状の影響” 塑性と加工, vol.54 (2013-2) pp.103-107

第 5 章

・堀田将臣, 中山昇, 三木寛之, 宮崎孝道, 武石洋征, “常温圧縮せん断法により成形した Ti/Al 薄板の引張特性に及ぼすミリング時間の影響” 塑性と加工, vol.54 (2013-2) pp.93-97

資料

常温圧縮せん断法による成形体のひずみ分布測定

1.1 緒言

本研究では、常温圧縮せん断法(Compression Shearing Method at Room Temperature: COSME-RT)を用いて軽金属粉末の固化成形を行い、機械的性質および微細組織観察により基礎的な特性を明らかにする。COSME-RT では、成形時には圧縮応力(荷重)、せん断ひずみ(量)の変化が成形体の強度特性および結合力等の成形性に及ぼす影響が大きいと考えられる。このため、本章では、常温圧縮せん断法による軽金属粉末の固化成形およびバルク材料の加工を行った際の、成形体内部および垂直ひずみについて明らかにする。

1.2 常温圧縮せん断法による熱処理粉末の固化成形とひずみ分布測定

本研究では軽金属粉末の固化成形を行い、成形体の高強度化を図る。COSME-RT による成形は圧縮応力、せん断ひずみおよびせん断荷重の変化が成形体の機械的特性、微細組織に影響を与えると考えられる。特に圧縮応力とせん断ひずみを同時に負荷することから、金型により拘束された金属粉末はせん断変形を起こすと考えられる。このため、COSME-RT による成形体のひずみ分布を明らかにすることは非常に重要である。本項では試料厚さとせん断変形後の変位量の比で表わされる単純せん断ひずみにより COSME-RT のひずみを示すことができるか検討を行う。

COSME-RT による成形体のひずみ分布測定は原料である純 Ti 粉末に入熱による酸化処理を施し、粉末に色彩の変化を施した後、粉末の充填時に酸化処理を施した領域と、施していない領域を分け COSME-RT による成形を行い、それぞれの領域の変化量を測定する。

純 Ti 粉末の入熱による酸化処理は青色が発現する 520°C, 1hr, 大気雰囲気で行った。熱処理時の温度変化を **Fig. 1** に示す。また熱処理後の粉末外観写真を **Fig. 2** に示す。Fig. 1 から、粉末は通常の金属色とは異なり青から赤色を有している。純 Ti の発色は酸化被膜の膜厚により変化する。特に青色における酸化被膜厚さは 82 nm, 赤色における酸化皮膜は 95 nm と通常の純 Ti 粉末が有する酸化被膜の 5 nm と比較し、16~19 倍の被膜厚さを有する。続いて熱処理を行った粉末を用いて予備成形を行った。

予備成形の条件は、通常の Ti 粉末と同様に圧縮応力 1250 MPa、せん断ひずみを 40、成形目標寸法を $40 \times 10 \times 0.25 \text{ mm}$ とした。成形後の外観写真を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から、成形後の外観は通常の純 Ti と同様に銀色に変化する。成形前は、酸化被膜の厚さの変化により青色に見えていたが、成形後の外観は通常の純 Ti と同様であることから、圧縮せん断法では酸化被膜を破壊し、新生面が露出することにより粉末同士が結合していると考えられる。また、成形後の試料中央部における表面拡大写真を Fig. 4 に示す。Fig. 4 中の矢印および白色の点線内には青色の純 Ti の酸化被膜が残留している様子が確認できる。しかし、Fig. 4 中の酸化被膜の分布は均一にはならず、陽極酸化処理を行った純 Ti 粉末を用いても成形体内部のひずみ分布を測定することは難しいと考えられる。

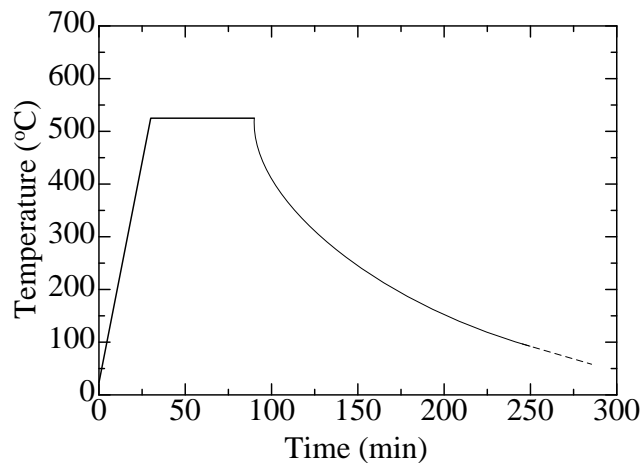


Fig. 1 Annealed program on Titanium powder

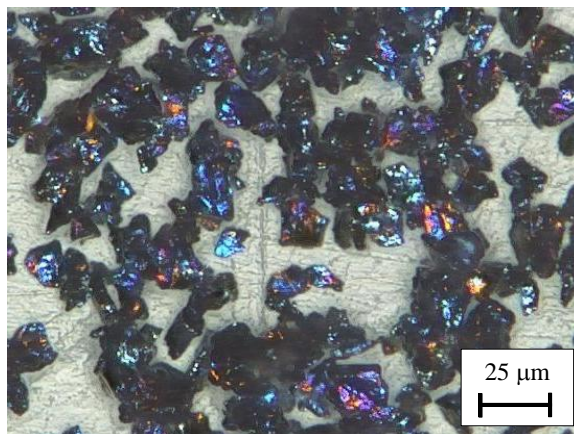


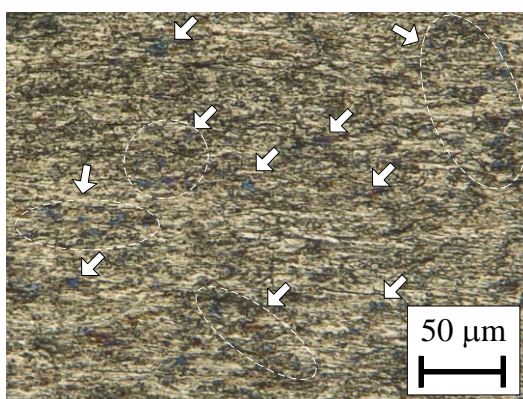
Fig. 2 Material powders of annealed Titanium



(a) Before forming sample



(b) After forming sample

Fig. 3 Forming sample used anodizing powder**Fig. 4** Sample surface made by anodizing powder

酸化被膜の膜厚変化による外観の変化では、酸化被膜が破壊されることにより、正確なひずみ分布の測定を行うことは困難であったため、2 元素を用いて領域を分けることによりひずみ測定を行った。

1.3 常温圧縮せん断法によるプリフォームの固化成形とひずみ分布測定

2 元素を用いたひずみ分布の測定は、**Fig. 5** に示すように原料粉末に単軸圧縮応力を負荷したプリフォームを作製し、1 および 4 mm に切断し、交互に並べ、COSMR-RT により成形を行うことによりひずみの測定を行った。粉末を用いずプリフォームを用いた理由として、COSME-RT では粉末を成形型に充填することで成形を行う。しかし、充填型を取り外すことで粉末は、それぞれの元素が有する安息角に端部が崩れる。このため、粉末を用いて領

域を分割した場合には、それぞれの元素が互いに安定する安息角に変形し、領域が互いに混ざり合うため、正確な端面出しが可能であるプリフォームを用いた。

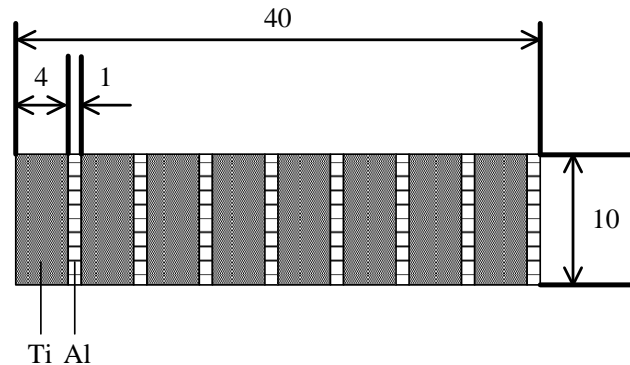


Fig. 5 Arrangement of Ti and Al pre-forms

プリフォームの成形条件は、材料に純 Al および Ti を用いて、成形型 $40 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ に粉末をそれぞれ充填した後に圧縮応力 1250MPa で一定とした。プリフォームの成形後には、純 Al は 1mm 幅、純 Ti は 4mm 幅に切断した。プリフォームの切断後には、Fig.3-5 で示したように、Al および Ti プリフォームを並べ、圧縮応力 1250MPa 、一般的な変形後の厚さおよび変形長さの比で表わされる単純せん断ひずみより得られるせん断ひずみを推定せん断ひずみ γ_{Es} とし、推定せん断ひずみ $\gamma_{\text{Es}} = 16, 24, 32$ および 40 で固化成形を行った。それぞれの推定せん断ひずみにおける成形前後の試料外観写真を Fig. 6, 7, 8 および 9(a),(b) に示す。Fig. 6~9 (a) に示すように、切断した純 Al および純 Ti のプリフォームを交互に並べ、 40mm 幅になるように設置した。また、Fig.6~9(b)における成形後の表面観察からいずれの成形体においてもせん断方向に対する先端部には Ti が引き延ばされた領域が存在している。これはプリフォームであっても粉末と同様の特性を持つことから、摩擦によりすべりを起こしたことにより引き延ばされたと考えられる。また、それぞれの推定せん断ひずみで表面に Al および Ti の層を交互に確認することができる。

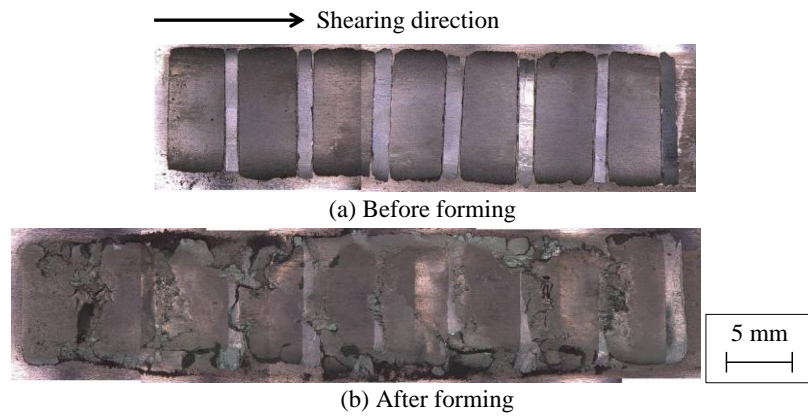


Fig. 6 Out view of sample of estimate shearing strain 16

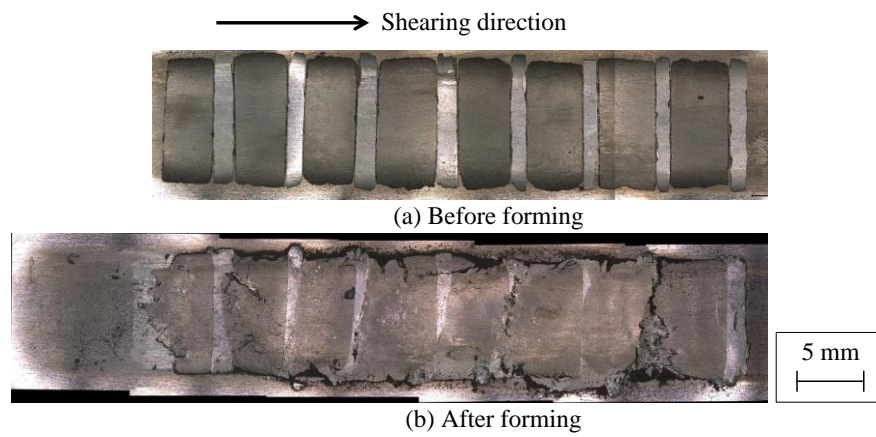


Fig. 7 Out view of sample of estimate shearing strain 24

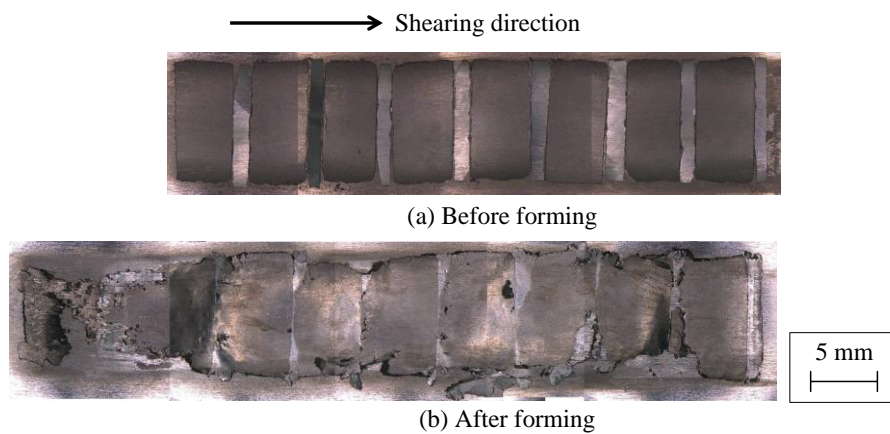


Fig. 8 Out view of sample of estimate shearing strain 32

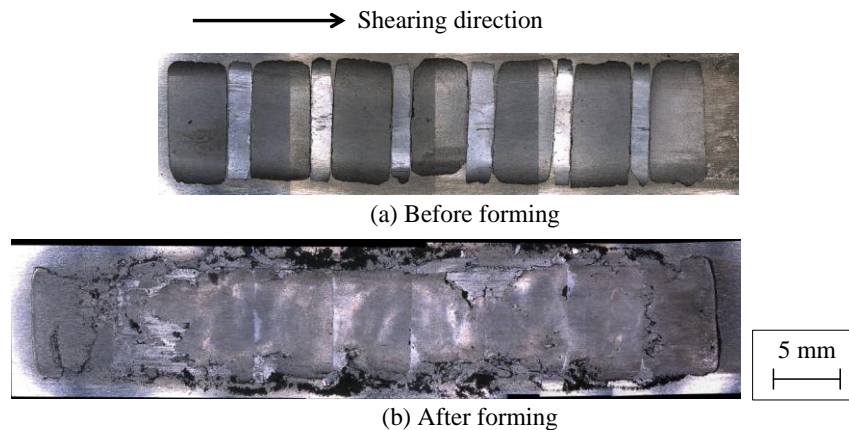


Fig. 9 Out view of sample of estimate shearing strain 40

成形前後の表面観察では Al および Ti 領域の変化を詳細に見ることができないために、SEM による断面観察を行った。

Fig. 10 にそれぞれの推定せん断ひずみにおける試料断面の SEM 像を示す。SEM 観察は試料の長手方向、中央部とした。Fig. 10(a)から、元は 1 mm の Al プリフォームであったが、せん断距離 4 mm ($\gamma_{Es} = 16$)で成形を行った試料では平均 4 mm の長さにせん断変形を受けた様子がみられる。端部でも同様にせん断変形の測定を行ったが、約 4 mm となり試料全体で均一にせん断変形が起こっていると考えられる。同様に Fig. 3-10(b)でもせん断距離 6 mm ($\gamma_{No} = 24$)で行った場合には Al は 5.3mm に変形している。これは単純なせん断ひずみ量で考えると、成形後の厚さが 250 μm であることから、測定せん断ひずみ γ_{Me} はそれぞれ 16 および 21 となり、本研究で定めた推定ひずみと同等の値を示していると考えられる。しかし、Fig. 3-10 (c)および(d)に示すせん断距離 8 mm ($\gamma_{Es} = 32$)以降の試料では Al が試料表面には出ておらず、試料中央部に存在している。これは、作製したプリフォームの幅が関係していると考えられる。作製したプリフォームは Al が 1 mm、Ti が 4 mm であったことから、せん断距離の増加に伴って、粉末表面が拘束され移動量が大きくなり、互いのプリフォーム領域まで到達し、互いに接触したと考えられる。接触した Al および Ti 領域はせん断ひずみにより互いに成形体内部で拘束しあい、単純なせん断変形とならず中央部に存在したと考えられる。このことから、プリフォームの作製幅を変化させ実験を行うことでより詳細に COSME-RT による成形時のひずみ分布を正確に測定できると考えられる。Fig.11 に、プリフォーム幅 4mm の実験における公称ひずみと実測ひずみの関係を示す。上記でも述べたように公称ひずみと実測ひずみは非常に近い値を示すことがわかる。また、観察を行った試料は全てのせん断ひずみで曲がりが見られた。試料の曲がり、Al および Ti 領域の界面を起点としていることから、2 種類の元素を用いることで、互いの界面での結合が困難であり、互いが担持し合うだけであり、非常に強度の低い板材となると考えられる。

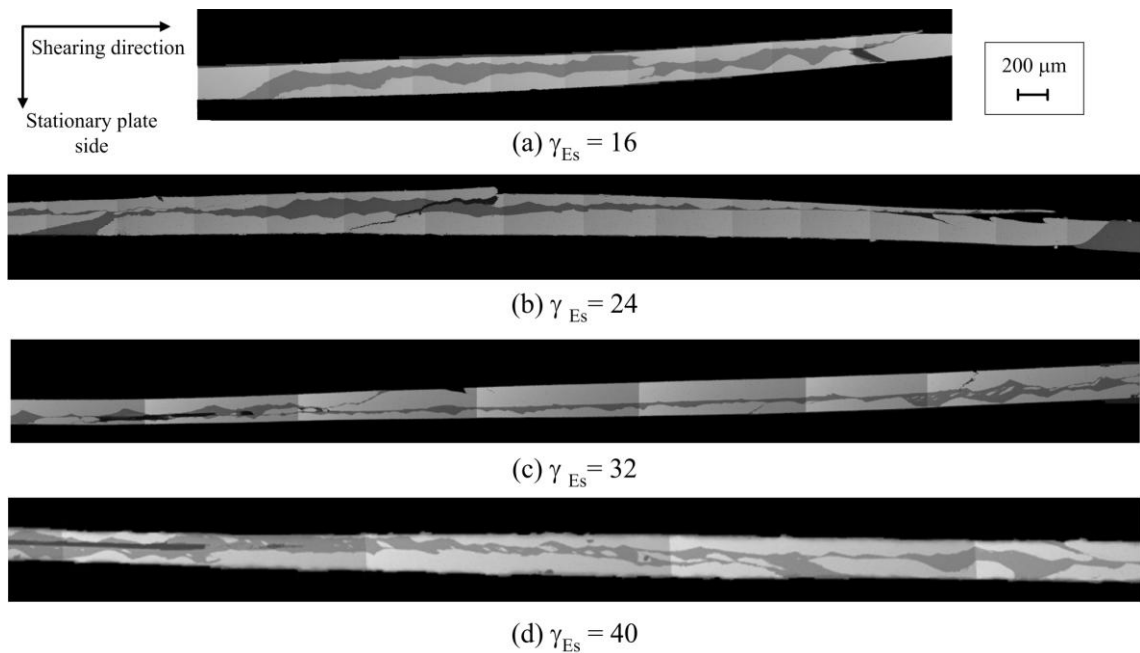


Fig.10 Cross-sectional SEM images of each nominal shearing strain

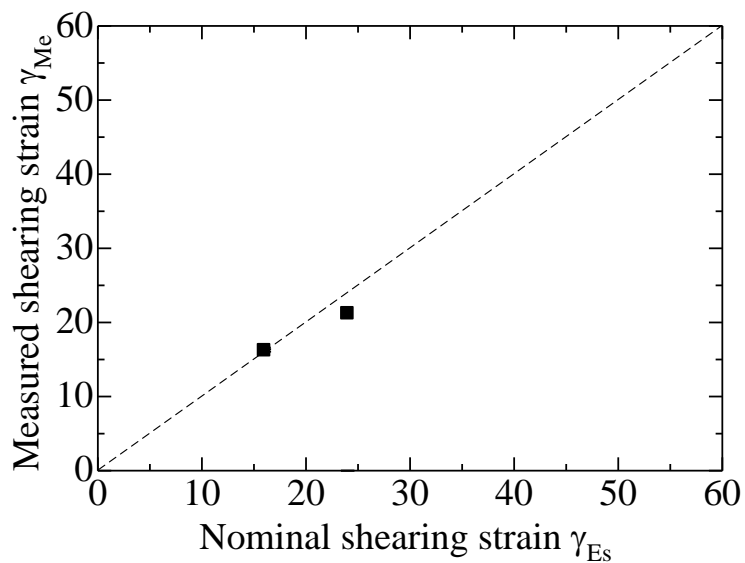


Fig. 3-11 Measurement shearing strain for 4 mm Ti-Al pre-forms
as a function of estimate shearing strain

Ti プリフォーム幅を 4mm とし、せん断距離を変化させ固化成形した場合には、せん断距離の増加に伴って変形領域は明瞭ではなくなり、ひずみ測定が困難であった。そこで、せん断距離に対応し、プリフォーム幅を変化させ、ひずみ分布の測定を行った。プリフォームの作製条件は 4mm 幅のプリフォームのせん断距離変化と同様にし、プリフォームの作成後には、せん断距離に対応するため、Ti プリフォームの幅を 6, 8 および 10mm に切断し

た. Al のプリフォーム幅は 1mm で一定である. これらのプリフォームを用いて COSME-RT により, 圧縮応力 1250.MPa, 推定せん断ひずみ γ_{Es} を 24, 32 および 40 に変化させ固化成形を行った. この時, 推定せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 24$ の固化成形では 6mm 幅の Ti プリフォーム, 推定せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 32$ では 8mm 幅の Ti プリフォーム, 推定せん断ひずみ $\gamma_{Es} = 40$ では 10mm 幅の Ti プリフォームを用いている. それぞれの推定せん断ひずみにおける成形前後の試料外観写真を Fig. 12, 13, および 14(a),(b)に示す. Fig. 12~14 (a)に示すように, 切断した純 Al および純 Ti のプリフォームを交互に並べ, おおよそ 40mm 幅になるように設置した. また, Fig.12~14(b)における成形後の表面観察から, 4mm 幅のプリフォームを用いた固化成形実験と同様に, いずれの成形体においてもせん断方向に対する先端部には Ti が引き延ばされた領域が存在している. これはプリフォームであっても粉末と同様の特性を持つことから, 摩擦によりすべりを起こしたことにより引き延ばされたと考えられる. また, それぞれのせん断ひずみで表面に Al および Ti の層を交互に確認することができる.

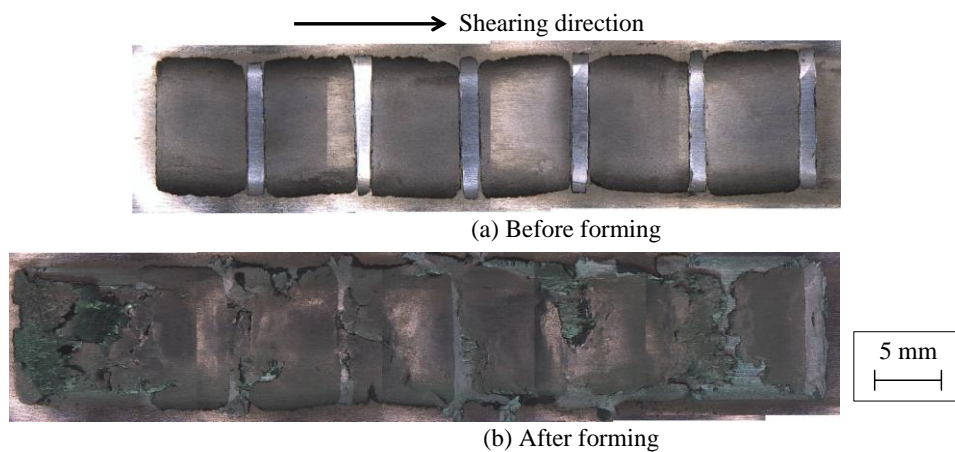


Fig. 12 Out view of sample of estimate shearing strain 24 using 6 mm pre-form

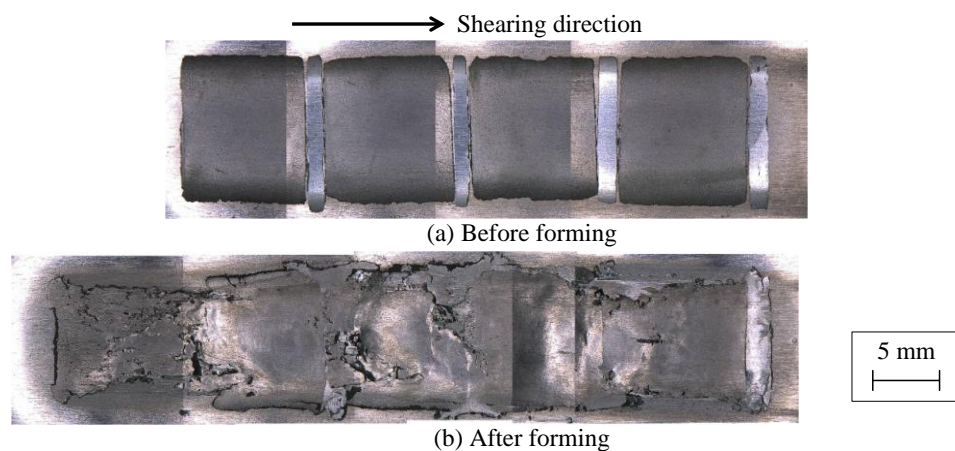


Fig. 13 Out view of sample of estimate shearing strain 32 using 8 mm pre-form

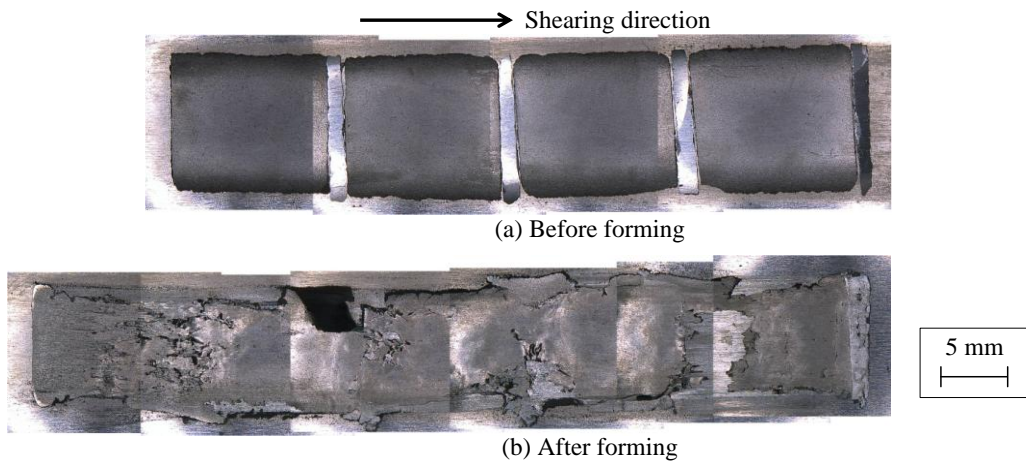


Fig. 14 Out view of sample of estimate shearing strain 40 using 10 mm pre-form

4mm 幅のプリフォームの固化成形実験と同様に、成形前後の表面観察では Al および Ti 領域の変化を詳細に見ることができないために、SEM による断面観察を行った。

Fig. 15 にそれぞれの推定せん断ひずみ γ_{Es} における試料断面の SEM 像を示す。SEM 観察は試料の長手方向、中央部とした。4mm 幅のプリフォームを用いた実験では公称せん断ひずみ 24 以降ではせん断変形の領域が混在し、ひずみの測定が困難であったが、**Fig. 15(a)-(d)** から、プリフォーム幅を推定せん断ひずみ γ_{Es} に対応させることで、推定せん断ひずみ γ_{Es} に対応して、プリフォームの変位量に増加がみられる。実測ひずみ γ_{Me} を詳細に調べるために、**Fig. 15(a)-(d)** の断面写真から、測定ひずみを求めた。**Fig. 16** に、プリフォーム幅を公称せん断ひずみに対応させ固化成形を行った際の公称ひずみと実測ひずみ γ_{Me} の関係を示す。**Fig. 3-16** から、推定ひずみ γ_{Es} と実測ひずみ γ_{Me} は非常に近い値をとることがわかる。このことから、COSME-RT における成形体内部のせん断ひずみは、単純なせん断ひずみで表わすことができる。

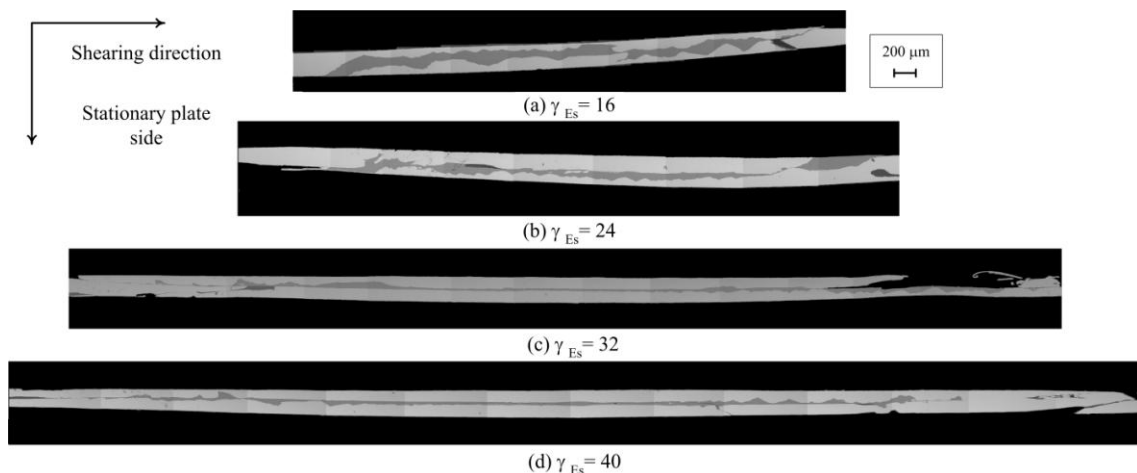


Fig.15 Cross-sectional SEM images of each estimate shearing strain

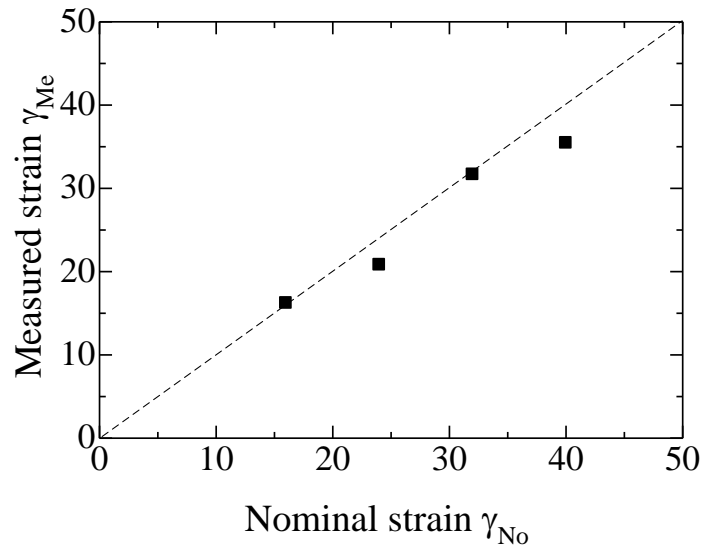


Fig. 16 Measurement shearing strain for various Ti-Al pre-forms as a function of estimate shearing strain

1.4 常温圧縮せん断法によるバルク材料の加工とひずみ分布測定

次に、COSME-RTにより加工を行った連続体(バルク材)のひずみ分布を明らかにするために、純Ti圧延材の表面にサークルを転写し、成形前後でのひずみを調べた。原料には、厚さ0.25mm、EBSB測定結果から平均結晶粒径 $41\mu\text{m}$ を有する純Ti2種圧延材を用いた。また成形条件として、圧縮応力1250MPa、推定せん断ひずみ40(せん断距離10mm)およびせん断速度5mm/minで加工を行った。Fig. 17に上面、Fig. 18に下面側のCOSME-RTによるTi圧延材の加工前後における外観写真を示す。Fig. 17およびFig. 18(b)から、端部では大きくせん断変形を受け歪んだ様子がみられるが、中央部ではサークル形状が残っていることがわかる。このため、成形前後の試料中央部におけるひずみ量を測定した。しかし、上面および下面で成形前に転写したサークルから変化はみられなかった。従って、COSME-RTにより加工を行ったバルク材は、粉末を原料として成形した場合と異なり、ひずみの分布は端面に集中すると考えられ、試料全体での変化も小さいことから、試料表面ですべりが起こり、垂直ひずみには大きな変化がみられなかったと考えられる。また、Fig. 19にバルク材料の成形前後における垂直ひずみの変化を示す。このとき、X軸はせん断方向に対して、それぞれのサークルのある点をX軸上の点として定義している。Fig. 19から上面側および下面側のどちらにおいても、垂直ひずみに大きな変化は見られず、非常に小さな値をしめすことが分かる。このことから、COSME-RTにおける垂直ひずみの変化はほとんど影響しないと考えられる。

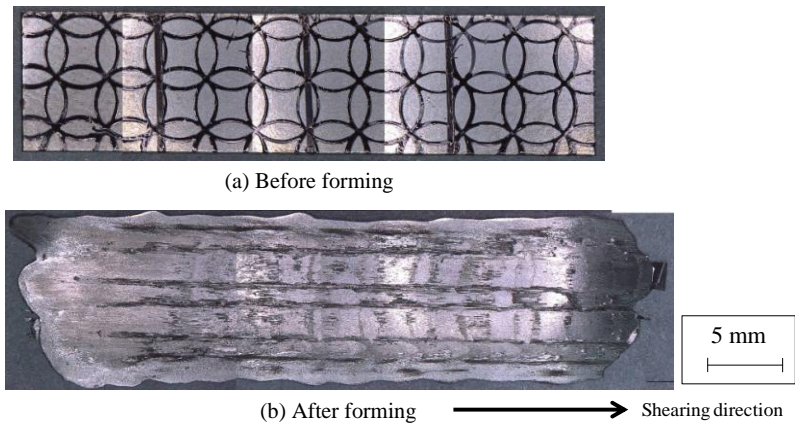


Fig. 17 Out view of sample for upper plate side

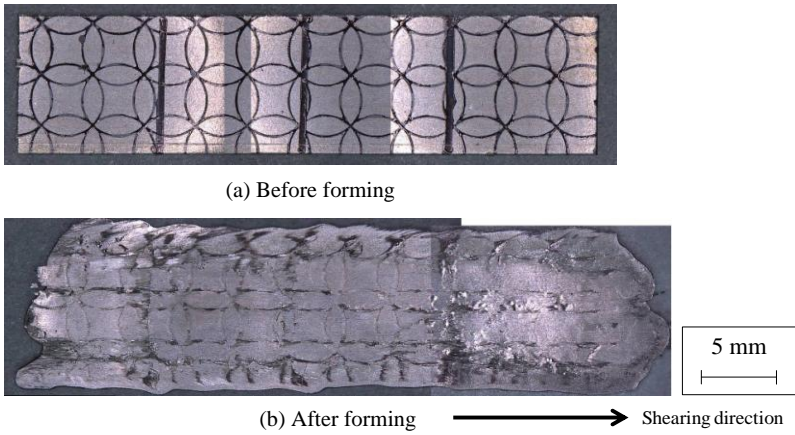


Fig. 18 Out view of sample for lower plate side

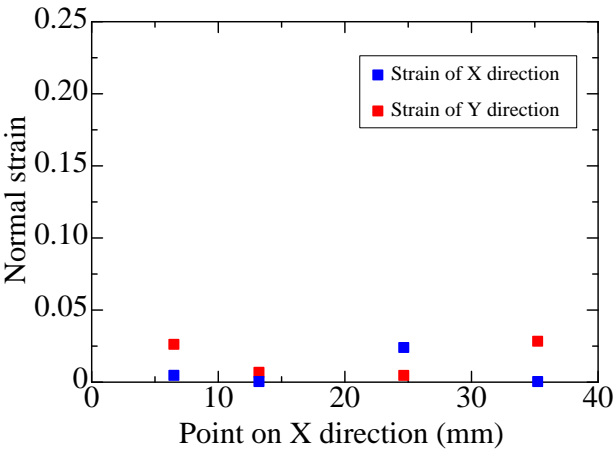


Fig. 19 Normal strain of bulk material formed by COSME-RT as a function of point on X direction

1.5 結言

本章では常温圧縮せん断法による成形体のひずみ分布について述べた．以下に要点をまとめる．

1. 常温圧縮せん断法による金属粉末の固化成形では単純なせん断ひずみの概念と同様に試料厚さと変位量（せん断距離）の比により定めることができる．
2. 常温圧縮せん断法によるバルク金属の加工により，常温圧縮せん断法における垂直ひずみの変化はないといえる．

以上のことから，常温圧縮せん断法による成形体のひずみ分布について明らかにでき，常温圧縮せん断法の加工時におけるひずみ変化は単純なせん断ひずみで表わすことができる．