

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-17611

(P2021-17611A)

(43) 公開日 令和3年2月15日(2021.2.15)

| (51) Int.Cl. |       |           | F I  |       |   | テーマコード (参考) |  |  |
|--------------|-------|-----------|------|-------|---|-------------|--|--|
| <b>C22C</b>  | 1/05  | (2006.01) | C22C | 1/05  | E | 4K018       |  |  |
| <b>B22F</b>  | 1/00  | (2006.01) | B22F | 1/00  | J | 4K020       |  |  |
| <b>C22C</b>  | 14/00 | (2006.01) | B22F | 1/00  | R |             |  |  |
| <b>C22C</b>  | 47/14 | (2006.01) | C22C | 14/00 | Z |             |  |  |
| <b>C22C</b>  | 1/10  | (2006.01) | C22C | 47/14 |   |             |  |  |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-132272 (P2019-132272)  
 (22) 出願日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(71) 出願人 504157024  
 国立大学法人東北大学  
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  
 (74) 代理人 100095359  
 弁理士 須田 篤  
 (74) 代理人 100143834  
 弁理士 楠 修二  
 (72) 発明者 栗田 大樹  
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  
 国立大学法人東北大学内  
 (72) 発明者 成田 史生  
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  
 国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

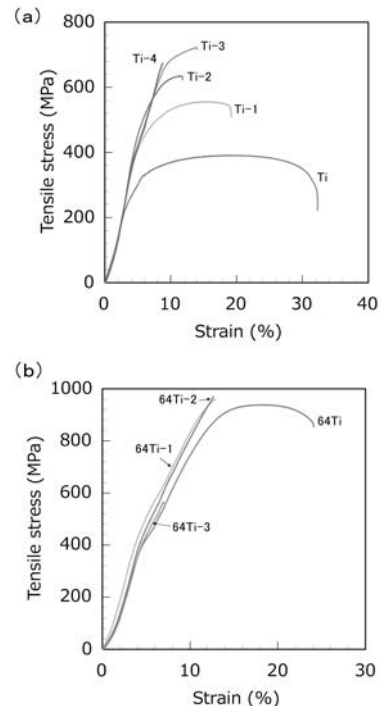
(54) 【発明の名称】 チタン部材およびチタン部材の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】強度および延性の双方を比較的高い値で両立させることができるチタン部材およびチタン部材の製造方法を提供する。

【解決手段】チタン部材は、チタンまたはチタン合金から成るマトリクス中に、酸素原子が拡散すると共に、TiC粒子が分散した組織を有している。チタン粉末またはチタン合金粉末と、セルロースナノファイバーとを混合した後、その混合物を焼結することにより、チタン部材を製造する。チタン粉末を用いる場合、チタン粉末とセルロースナノファイバーとを合わせた重量に対して、セルロースナノファイバーを1.2~6wt%の割合で混合することが好ましい。チタン合金を用いる場合、チタン合金粉末とセルロースナノファイバーとを合わせた重量に対して、前記セルロースナノファイバーを3wt%以下の割合で混合することが好ましい。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

チタンまたはチタン合金から成るマトリクス中に、酸素原子が拡散すると共に、TiC 粒子が分散した組織を有することを特徴とするチタン部材。

## 【請求項 2】

前記チタンの粉末または前記チタン合金の粉末と、セルロースナノファイバーとの混合物を焼結した焼結体から成ることを特徴とする請求項 1 記載のチタン部材。

## 【請求項 3】

前記マトリクスはチタンから成り、炭素の含有率が 0.12 ~ 0.6 wt % であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のチタン部材。

10

## 【請求項 4】

前記マトリクスはチタン合金から成り、炭素の含有率が 0.3 wt % 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のチタン部材。

## 【請求項 5】

チタン粉末またはチタン合金粉末と、セルロースナノファイバーとを混合した後、その混合物を焼結することを特徴とするチタン部材の製造方法。

## 【請求項 6】

チタン粉末またはチタン合金粉末を、セルロースナノファイバーの分散液に入れて混合し、乾燥させた後、その混合物を焼結することを特徴とするチタン部材の製造方法。

## 【請求項 7】

前記チタン粉末と前記セルロースナノファイバーとを合わせた重量に対して、前記セルロースナノファイバーを 1.2 ~ 6 wt % の割合で混合することを特徴とする請求項 5 または 6 記載のチタン部材の製造方法。

20

## 【請求項 8】

前記チタン合金粉末と前記セルロースナノファイバーとを合わせた重量に対して、前記セルロースナノファイバーを 3 wt % 以下の割合で混合することを特徴とする請求項 5 または 6 記載のチタン部材の製造方法。

## 【請求項 9】

前記混合物を、1000 ~ 1200 で 30 分 ~ 2 時間焼結することを特徴とする請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のチタン部材の製造方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、チタン部材およびチタン部材の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、純チタンやチタン合金は、強度が高く、耐食性に優れているため、航空機や各種機械等の材料として広く利用されている。代表的なチタン合金としては、汎用の Ti-6Al-4V (64チタン合金)がある。また、Ti粉末にTiB<sub>2</sub>粒子を混合し、焼結することにより製造される強化チタンも開発されている(例えば、特許文献1または2参照)。

40

## 【0003】

しかし、このようなチタン合金や強化チタンには、VやCr、Mo、Nb、Bなどの希少金属が使用されているため、材料費が高むという問題があった。そこで、それらの希少金属の代わりに、酸素や窒素、炭素などの安価に入手可能な元素を利用したチタン部材の開発が行われている(例えば、非特許文献1乃至5参照)。なお、400 や 600 で 24 時間の熱処理を行うことにより、チタン中に固溶した酸素が分散することが知られている(例えば、非特許文献1参照)。

## 【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平5-171214号公報

【特許文献2】特開2001-107163号公報

## 【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】刈屋翔太、梅田純子、Ma Qian、近藤勝義、「急冷処理による酸素過剰添加チタン材の延性向上とその機構解明」、日本金属学会誌、2018年10月、第82巻、第10号、p.390-395

【非特許文献2】Bin SUM、李樹豊、今井久志、三本嵩哲、梅田純子、近藤勝義、「酸素固溶強化による高強度チタン粉末焼結材の創製」、スマートプロセス学会誌、2012年11月、第1巻、第6号、p.283-287

【非特許文献3】B. Chen, J. Shen, X. Ye, J. Umeda, K. Kondoh, "Advanced mechanical properties of powder metallurgy commercially pure titanium with a high oxygen concentration", J. Mater. Res., 16 October 2017, Vol. 32, No. 19, p.3769-3776

【非特許文献4】S. Li, B. Sun, H. Imai, T. Mimoto, K. Kondoh, "Powder metallurgy titanium metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes and graphite", Composites Part A, May 2013, Vol. 48, p.57-66

【非特許文献5】X. Zhang, F. Song, Z. Wei, W. Yang, Z. Dai, "Microstructural and mechanical characterization of in-situ TiC/Ti titanium matrix composites fabricated by graphene/Ti sintering reaction", Mater. Sci. Eng. A, 29 September 2017, Vol. 705, p.153-159

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

チタンやチタン合金などの金属部材を使用する際には、その用途に応じて必要とされる強度や延性があり、その強度や延性に適したものを使用する必要がある。従来のチタン合金や、特許文献1や2に記載の強化チタン、非特許文献1乃至5に記載のチタン部材では、強度を高くすること、あるいは、延性を高くすることはできるが、強度と延性のバランスを考慮して、強度および延性の双方を比較的高い値で両立させることはできないという課題があった。

【0007】

本発明は、このような課題に着目してなされたもので、強度および延性の双方を比較的高い値で両立させることができるチタン部材およびチタン部材の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明に係るチタン部材は、チタンまたはチタン合金から成るマトリクス中に、酸素原子が拡散すると共に、TiC粒子が分散した組織を有することを特徴とする。特に、本発明に係るチタン部材は、前記チタンの粉末または前記チタン合金の粉末と、セルロースナノファイバーとの混合物を焼結した焼結体から成ることが好ましい。

【0009】

本発明に係るチタン部材の製造方法は、チタン粉末またはチタン合金粉末と、セルロースナノファイバーとを混合した後、その混合物を焼結することを特徴とする。本発明に係るチタン部材の製造方法は、チタン粉末またはチタン合金粉末を、セルロースナノファイバーの分散液に入れて混合し、乾燥させた後、その混合物を焼結してもよい。

【0010】

本発明に係るチタン部材の製造方法は、本発明に係るチタン部材を好適に製造することができる。本発明に係るチタン部材は、チタンまたはチタン合金から成るマトリクス中に

10

20

30

40

50

、酸素原子が拡散すると共に、TiC粒子が分散した組織を有しているため、チタンやチタン合金のみから成る部材と比べて、強度を高めることができる。また、比較的高い延性を有しており、強度および延性の双方を比較的高い値で両立させることができる。

【0011】

本発明に係るチタン部材の製造方法および本発明に係るチタン部材の製造方法で、チタン合金は、いかなる合金であってもよく、例えば、Ti-6Al-4V(64チタン合金)やTi-3Al-2.5V合金、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金などである。

【0012】

本発明に係るチタン部材で、前記マトリクスはチタンから成り、炭素の含有率が0.12~0.6wt%であることが好ましい。本発明に係るチタン部材の製造方法は、前記チタン粉末と前記セルロースナノファイバーとを合わせた重量に対して、前記セルロースナノファイバーを1.2~6wt%の割合で混合することが好ましい。この場合、強度および/または延性を、より高い値で両立させることができる。

10

【0013】

また、本発明に係るチタン部材で、前記マトリクスはチタン合金から成り、炭素の含有率が0.3wt%以下であることが好ましい。本発明に係るチタン部材の製造方法は、前記チタン合金粉末と前記セルロースナノファイバーとを合わせた重量に対して、前記セルロースナノファイバーを3wt%以下の割合で混合することが好ましい。この場合にも、強度および/または延性を、より高い値で両立させることができる。

20

【0014】

本発明に係るチタン部材の製造方法は、前記混合物を、1000~1200で30分~2時間焼結することが好ましい。この場合、強度および/または延性が、より高い値で両立した、本発明に係るチタン部材を得ることができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、強度および延性の双方を比較的高い値で両立させることができるチタン部材およびチタン部材の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】(a)原料としてチタン(Ti)粉末を用いた本発明の実施の形態のチタン部材、(b)原料としてチタン合金(64Ti)粉末を用いた本発明の実施の形態のチタン部材の、引張試験結果を示す応力(Tensile stress)-ひずみ(Strain)曲線である。

30

【図2】図1(a)および(b)に示す各チタン部材の、セルロースナノファイバー(CNF)の添加量と、(a)ヤング率(Young's modulus)、(b)最大引張強度(Ultimate tensile strength)、(c)破断伸び(Fracture elongation)との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の実施の形態のチタン部材、純チタンを焼結した部材、および強化チタンの、引張試験結果を示す応力(Tensile stress)-ひずみ(Strain)曲線である。

【図4】本発明の実施の形態のチタン部材および純チタンを焼結した部材の、(a)X線回折(XRD)法による測定結果を示すXRDスペクトル、(b)(a)の $2\theta = 39.5^\circ \sim 41^\circ$ の範囲を拡大したXRDスペクトルである。

40

【図5】本発明の実施の形態のチタン部材の、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果を示す(a)SEM写真、(b)(a)の一部を拡大したSEM写真、(c)(b)の一部を拡大したSEM写真、(d)(c)の一部を拡大したSEM写真である。

【図6】本発明の実施の形態のチタン部材の、(a)SEM写真、(b)(a)の丸印の部分(マトリクス部分)のエネルギー分散型X線分析(EDX)結果を示すEDXスペクトルである。

【図7】本発明の実施の形態のチタン部材の、エネルギー分散型X線分析(EDX)結果を示す(a)分析範囲のSEM写真、(b)Oの元素マッピング、(c)Tiの元素マッ

50

ピング、(d)Cの元素マッピングである。

【図8】本発明の実施の形態のチタン部材の、引張試験後の破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果を示す(a)SEM写真、(b)(a)の一部を拡大したSEM写真、(c)(b)の一部を拡大したSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、実施例等に基づいて、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の実施の形態のチタン部材は、チタンまたはチタン合金から成るマトリクス中に、酸素原子が拡散すると共に、TiC粒子が分散した組織を有している。

【0018】

本発明の実施の形態のチタン部材は、チタンまたはチタン合金から成るマトリクス中に、酸素原子が拡散すると共に、TiC粒子が分散した組織を有しているため、チタンやチタン合金のみから成る部材と比べて、強度を高めることができる。また、比較的高い延性を有しており、強度および延性の双方を比較的高い値で両立させることができる。なお、チタン合金は、例えば、Ti-6Al-4V(64チタン合金)やTi-3Al-2.5V合金、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金である。

【0019】

本発明の実施の形態のチタン部材は、本発明の実施の形態のチタン部材の製造方法により好適に製造される。本発明の実施の形態のチタン部材の製造方法は、チタン粉末またはチタン合金粉末と、セルロースナノファイバーとを混合した後、その混合物を焼結することにより、本発明の実施の形態のチタン部材を製造することができる。

【0020】

本発明の実施の形態のチタン部材の製造方法は、チタン粉末を用いる場合、チタン粉末とセルロースナノファイバーとを合わせた重量に対して、セルロースナノファイバーを1.2~6wt%の割合で混合することが好ましい。チタン合金を用いる場合、チタン合金粉末とセルロースナノファイバーとを合わせた重量に対して、セルロースナノファイバーを3wt%以下の割合で混合することが好ましい。また、より高い強度および/または延性を得るために、混合物を、1000~1200で30分~2時間焼結することが好ましい。焼結は、放電プラズマ焼結法やホットプレス法など、いかなる方法であってもよい。

【実施例1】

【0021】

本発明の実施の形態のチタン部材の製造方法を用いて、チタン部材を製造した。まず、セルロースナノファイバー(CNF)を500mlの水に入れてCNF分散液を調製し、そのCNF分散液に50gのチタン(純チタン)粉末またはチタン合金粉末を入れ、市販のミキサーで10000rpmの回転数で1分間混合した。その混合物を乾燥させた後、50/分で1100まで昇温し、1100で1時間の放電プラズマ焼結を行った。焼結した後、炉冷してチタン部材を得た。

【0022】

チタン部材は、チタン粉末およびチタン合金粉末に対して、それぞれCNFの量を変えたものを複数種類ずつ製造した。チタン粉末を用いたとき、CNFの量が、原料のチタン粉末とCNFとを合わせた重量に対して、1.08wt%、2.16wt%、3.25wt%、6.5wt%となるようCNF分散液を調製して、チタン部材(それぞれ、「Ti-1」、「Ti-2」、「Ti-3」、「Ti-4」とする)を製造した。チタン合金粉末を用いたとき、CNFの量が、原料のチタン合金粉末とCNFとを合わせた重量に対して、1.08wt%、2.16wt%、3.25wt%となるようCNF分散液を調製して、チタン部材(それぞれ、「64Ti-1」、「64Ti-2」、「64Ti-3」とする)を製造した。また、チタン合金として、Ti-6Al-4V(64チタン合金)を用いた。

【0023】

得られた各チタン部材に対して、引張試験を行った。引張試験により得られた、各チタ

10

20

30

40

50

ン部材の応力 (Tensile stress) - ひずみ (Strain) 曲線を、図 1 に示す。図 1 ( a ) には、原料としてチタン ( Ti ) 粉末を用いたチタン部材の試験結果を示し、比較例として、純チタンを焼結した部材 ( 図 1 ( a ) 中では「Ti」) の試験結果も示す。また、図 1 ( b ) には、原料としてチタン合金 ( 6 4 Ti ) 粉末を用いたチタン部材の試験結果を示し、比較例として、チタン合金を焼結した部材 ( 図 1 ( b ) 中では「64Ti」) の試験結果も示す。また、図 1 ( a ) および ( b ) から、各チタン部材のヤング率 ( Young ' s modulus )、最大引張強度 ( Ultimate tensile strength )、破断伸び ( Fracture elongation ) を求め、それぞれ図 2 ( a ) ~ ( c ) に示す。

#### 【 0 0 2 4 】

図 1 ( a ) に示すように、チタン粉末を用いたチタン部材では、CNF の添加量が増えるに従って、強度が向上し、破断伸びが低下することが確認された。しかし、CNF の添加量を 3 . 2 5 w t % ( Ti-3 ) から 6 . 5 w t % ( Ti-4 ) に増やしたときには、強度がほとんど変わらず、破断伸びだけが低下することが確認された。図 2 ( b ) および ( c ) に示すように、CNF の添加量が 2 . 1 6 w t % および 3 . 2 5 w t % のチタン部材が、最大引張強度が 6 0 0 M P a 以上、かつ、破断伸びが 1 0 % 以上を示し、強度および破断伸び ( 延性 ) の双方を、比較的高い値で、バランス良く両立しているといえる。

10

#### 【 0 0 2 5 】

また、図 1 ( b ) に示すように、チタン合金粉末を用いたチタン部材では、CNF を添加することにより、強度がわずかに向上するが、CNF の添加量と共に強度が向上する傾向は認められなかった。これは、CNF 添加による Ti の強化機構が、合金の元素添加による強化機構と同じためであると考えられる。また、CNF の添加により、破断伸びは低下することが確認された。図 2 ( b ) および ( c ) に示すように、CNF の添加量が 1 . 0 8 w t % および 2 . 1 6 w t % のチタン部材が、最大引張強度が 8 0 0 M P a 以上、かつ、破断伸びが 1 0 % 以上を示し、強度および破断伸び ( 延性 ) の双方を、比較的高い値で、バランス良く両立しているといえる。なお、図 2 ( a ) に示すように、各チタン合金のヤング率は、ほとんど変わらないことが確認された。

20

#### 【 0 0 2 6 】

図 3 ( a ) に、チタン粉末に 3 . 2 5 w t % の CNF を添加したチタン部材 ( Ti-3 )、並びに、比較のため、純チタンを焼結した部材 ( 図 3 ( a ) 中の「Ti」) および強化チタンの引張試験の結果を示す。強化チタンは、3 種類であり、Ti 粉末に、Ti B<sub>2</sub> 粒子をそれぞれ 1 v o l %、5 v o l %、1 0 v o l % 混合し、焼結して得られたもの ( それぞれ、図 3 ( a ) 中の「TiB-1」、「TiB-2」、「TiB-3」) である。図 3 ( a ) に示すように、破断伸びが 1 0 % 以上で、強度に優れたものは、3 . 2 5 w t % の CNF を添加したチタン部材のみであり、このチタン部材が、強度および破断伸び ( 延性 ) の双方を、比較的高い値で両立していることがわかる。

30

#### 【 0 0 2 7 】

熱重量・示差熱分析 ( T G - D T A ) 装置を用いて、CNF を加熱したときの熱重量 ( T G ) の測定を行った。その測定結果を、図 3 ( b ) に示す。図 3 ( b ) に示すように、室温から 1 0 0 0 まで加熱する間に、CNF の重量がほぼ 1 0 分の 1 に減少していることが確認された。このことから、製造された各チタン部材では、焼結前に添加した CNF の重量が、焼結後には約 1 / 1 0 になっていると考えられる。このため、例えば、CNF を 1 . 0 8 w t %、2 . 1 6 w t %、3 . 2 5 w t %、6 . 5 w t % 添加して製造された各チタン部材では、炭素の重量がそれぞれ約 0 . 1 0 8 w t %、約 0 . 2 1 6 w t %、約 0 . 3 2 5 w t %、約 0 . 6 5 w t % 程度になっていると考えられる。

40

#### 【 0 0 2 8 】

次に、チタン粉末に 3 . 2 5 w t % の CNF を添加したチタン部材 ( Ti-3 ) に対して、X 線回折 ( X R D ) 法による測定、走査型電子顕微鏡 ( S E M ) 観察、エネルギー分散型 X 線分析 ( E D X ) を行った。X 線回折 ( X R D ) 法による測定結果を、図 4 に示す。図 4 には、比較のため、純チタンを焼結した部材 ( 図 4 中の「Ti」) の測定結果も示す。図 4 に示すように、Ti、Ti C のピークが確認された。また、CNF を添加することによ

50

り、各ピークが右にシフトしていることが確認された。

【0029】

走査型電子顕微鏡（SEM）による観察結果を、図5（a）～（d）に示す。図5（a）～（d）に示すように、マトリクス部分（図中の薄い灰色の部分；例えば、図5（b）および（c）のAの部分）や、マトリクス中に分散した粒子状の部分（図中の濃い灰色の部分；例えば、図5（b）中のBの部分）、結晶粒界（例えば、図5（c）および（d）のCの部分）、空洞部分（図中の黒い部分；例えば、図5（d）のDの部分）が確認された。なお、図中のやや濃い灰色の部分（例えば、図5（a）中のEの部分）は、SEM観察用の試料作製時の研磨により発生したひずみであると考えられる。

【0030】

マトリクス部分、および、マトリクス中に分散した粒子状の部分に対して、エネルギー分散型X線分析（EDX）を行った結果を、それぞれ図6および図7に示す。図6に示すように、マトリクス部分には、Tiが多く分布しているが、CおよびOも存在していることが確認された。この結果から、純チタンのマトリクス中に、CおよびOが拡散していると考えられる。

【0031】

図7に示すように、粒子状の部分には、C、O、Tiが存在していることが確認された。また、この粒子状の部分は、角が取れていることも確認された（例えば、図5（d）中のB<sub>1</sub>の部分）。これらの結果から、この粒子状の部分は、CNFを前駆体とする硬いTiC粒子であると考えられる。また、この粒子状の部分の近傍（例えば、図5（c）中のB<sub>2</sub>の部分）は、やや濃い灰色を示していることから、ここにはCやOが高濃度で拡散していると考えられる。この結果から、従来のチタンやチタン合金に炭素を添加したもの（例えば、非特許文献4または5参照）では、TiC粒子の分散により強度を高めているが、本発明の実施の形態のチタン部材は、TiC粒子の分散だけでなく、酸素原子の拡散も、強度の向上に寄与していると考えられる。

【0032】

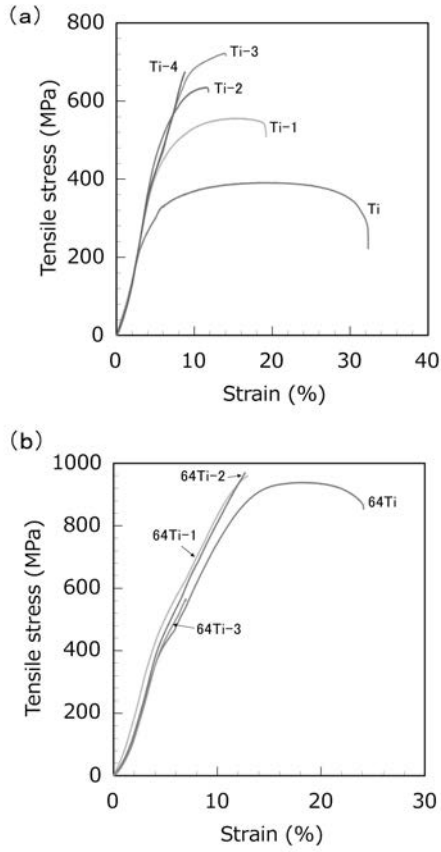
引張試験後の破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）による観察結果を、図8（a）～（c）に示す。図8（a）～（c）に示すように、CNFを前駆体とするTiC粒子が確認された（例えば、図8（b）中のFの部分）。また、延性破壊の際に現れるディンプル状の破断面形状も確認された（例えば、図8（c）中のGの部分）ことから、このチタン部材は、優れた破断伸びを有しているといえる。

10

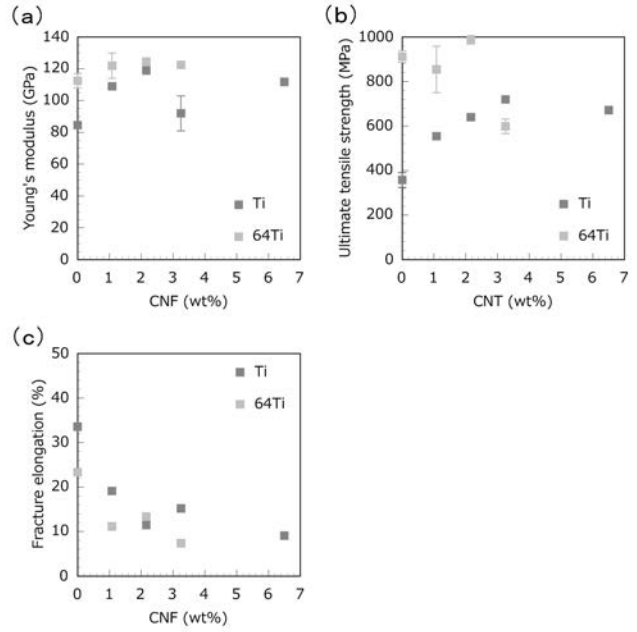
20

30

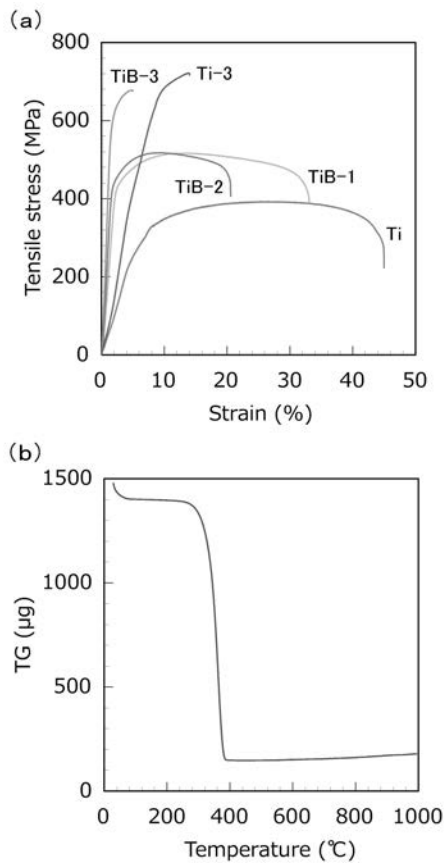
【 図 1 】



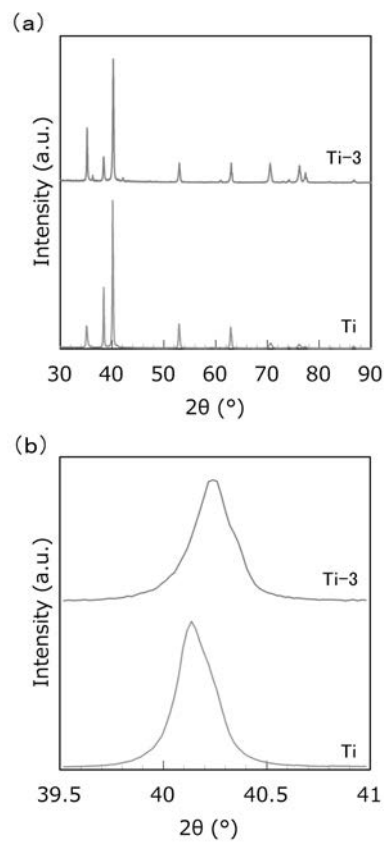
【 図 2 】



【 図 3 】

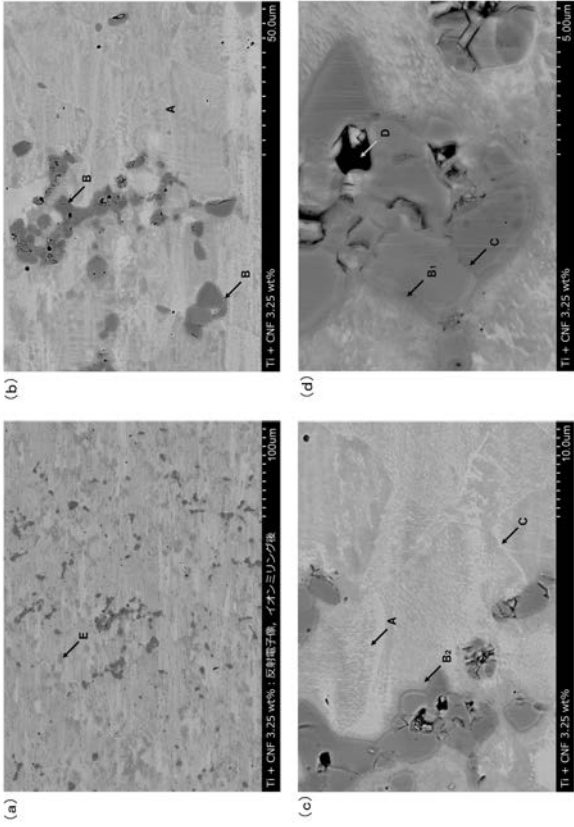


【 図 4 】

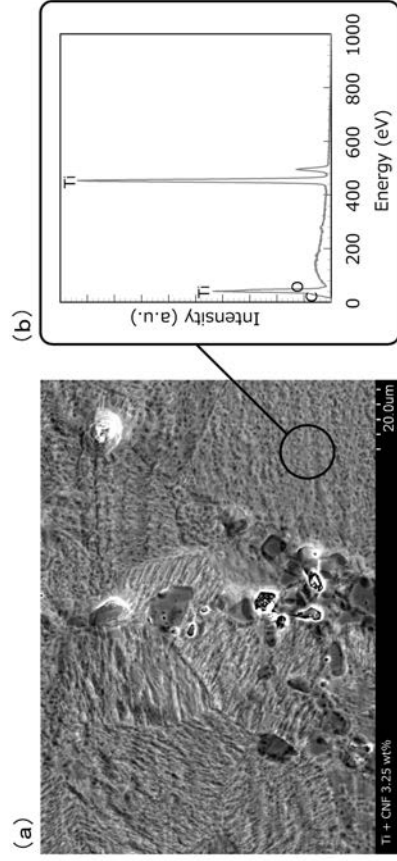




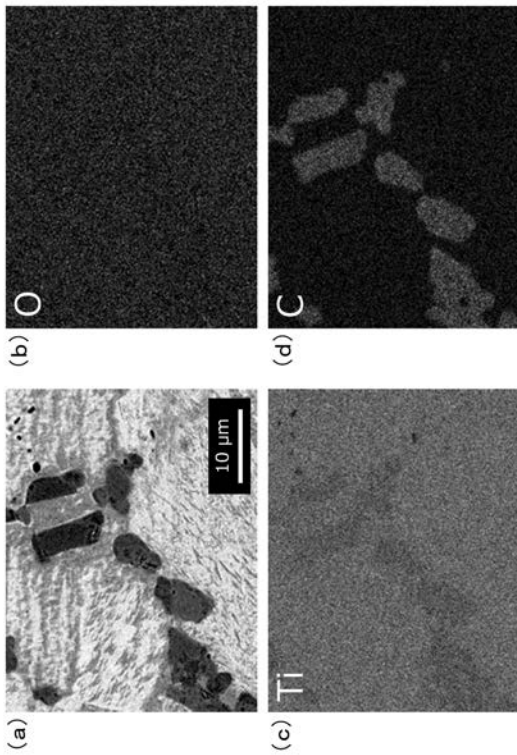
【 図 5 】



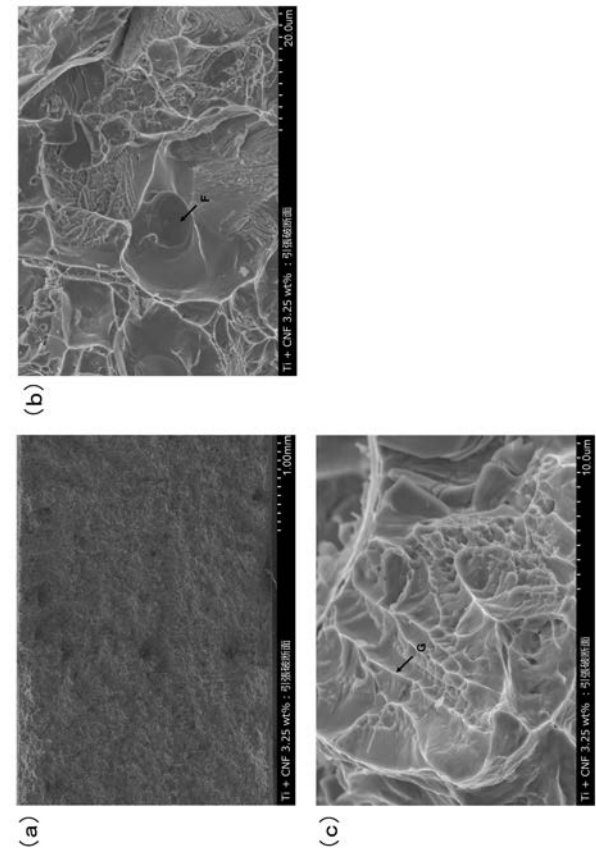
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 2 2 C 1/10

F

Fターム(参考) 4K018 AA06 AB08 AC01 BA03 BC12 BC13 DA22 DA28 EA01 EA21  
KA01 KA58 KA62 KA70  
4K020 AC03 BA06 BB08