

チタン合金加工熱処理材の定量的材質評価

横浜国立大学 大学院工学研究院

研究教員 諸岡 聡

(平成 21 年度一般研究開発助成 AF-2009012)

キーワード：チタン合金、残留応力、集合組織

1. 研究の目的と背景

チタン合金は酸化物が非常に安定で侵されにくく、表面が酸化物の皮膜によって保護されるため、空気中では白金や金とほぼ同等の強い耐食性を有する。特に、純チタンは加工性にも優れ、高比強度材料の代表的存在である。そこで、医療器具のカテーテルなどの細線(ワイヤー)やステントなどの薄板(プレート)などで多く利用されている^{1,2)}。また、現在では血管内での動くマイクロマシン用材料としても期待されている³⁾。しかし、合金化により高強度化を図ると、加工性が低下する。そのため、温間あるいは熱間加工により成形され、熱処理を組み合わせた材質制御を施す。チタン合金は塑性変形における結晶異方性が極めて高く、加工率や加工方法によって材質と特性が大きく変化する。したがって、結晶粒形態・サイズ・配向、残留応力などのパラメータを把握することが重要であるが、その評価は定量的な不均一性を示すに留まり、定量的評価による設計値の提供に至っていない。

中性子回折は、高い物質透過能を有し、非破壊かつ引張特性・疲労特性などの機械的性質に対応したバルク全体の巨視的定量的情報を得ることができる新しい評価法である。そこで、本手法を用いて塑性加工材中の残留応力や集合組織の形成、転位密度などを材質定数として得ることは、塑性加工を施した金属材料の評価とその工業的応用に重要な知見を与えるものである。一般的に、金属材料のマイクロ組織解析には、顕微鏡観察と X 線回折の併用などが主流であるが、本研究では中性子回折を用いる。X 線回折では、材料への侵入深さが純チタンで $11\mu\text{m}$ 、鋼で $4\mu\text{m}$ 程度であるために、表面の測定には適しているが試料内部や試料全体の情報を得ることができない。中性子回折の侵入深さは、純チタンで 50mm 、鋼で 85mm と深いため、試料内部や試料全体の応力状態・結晶粒径・転位密度・結晶方位の情報を得ることができる。十分に高い分解能を持つ中性子回折装置は、マイクロ組織と引張・破壊特性に関連したバルク全体における巨視的情報を得ることができる。また、試料内部の応力状態など目視できない情報を得ることができるため、学術的に非常に価値がある。

本研究では、チタン合金の圧延材と溝圧延材に中性子回折を適用して非破壊的にバルク全体の巨視的なマイクロ組織の情報を得ることで塑性加工による残留応力と集合組織の形成の影響を検討する。特に、塑性加工における $\{hkl\}$ 結晶粒群の残留応力分配挙動、転位形成挙動と集合組織進展メカニズムについて解析し、残留応力・転位・集合組織の関連性を考

察する。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究では、Ti-1.0Fe-0.4O(mass%)合金を用い、真空溶解によって $\phi 400\text{mm}$ インゴットを溶製し、 1000°C で熱間鍛造・ 850°C でクロス熱間圧延(第1圧延 50%、第2圧延 60%)後、 750°C で 3.6kN 間焼鈍したクロス圧延材(CR)と、その後 700°C で熱間溝ロール圧延を施した溝圧延材(GR)を供試材とした。

2.2 組織観察

チタン合金の組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて実施した。SEM観察用試料は供試材の圧延方向(RD)に垂直な断面(TD)を鏡面研磨した後、クロール液($2\text{HF}+8\text{HNO}_3+9\text{H}_2\text{O}_2$)で腐食した。得られた組織を図1に示す。CR材は、圧延による典型的な変形組織が見られ、結晶粒はパンケーキ状であった。また、パンケーキ内部には亜粒界が存在していることから再結晶が生じていることが推察できる。GR材は、溝圧延により粗大なパンケーキ状結晶粒が破壊され、結晶粒微細化している。この組織写真からは、動的再結晶が生じているかどうか確認できない。

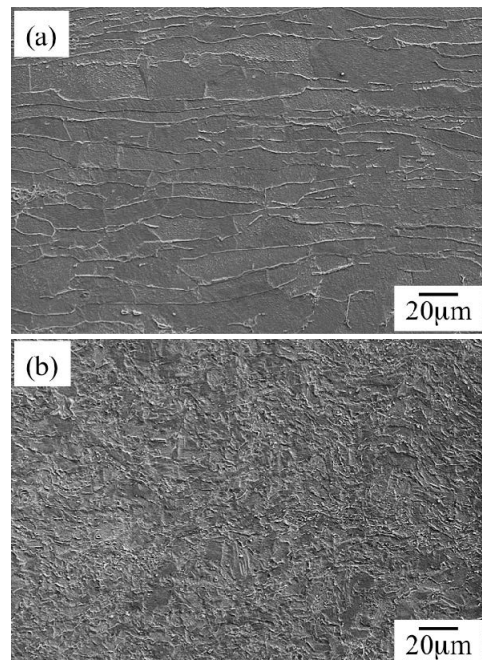


図1 熱間圧延加工を施したチタン合金の変形組織(a)CR材、(b)GR材

2・3 中性子回折実験

残留ひずみおよび集合組織測定は、日本原子力研究開発機構(茨城県東海村)の研究用原子炉JRR-3にある残留応力解析用中性子回折装置RESA-II(Diffractometer for Residual Stress Analysis II)で実施した。本装置は、角度分散型の回折装置であることから、ある回折面 hkl の格子面間隔 d_{hkl} 、入射中性子の波長を λ とすれば、Braggの回折条件式($2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$)により決定される回折角 2θ を測定する装置である。この 2θ の変化を測定することで、 d_{hkl} の変化、すなわち、格子ひずみ(弾性ひずみ)を測定できる。また、回折線のピークシフトだけでなく、回折線の強度や半価幅を解析することで、集合組織や転位密度などのマイクロ組織情報を定量的に評価することも可能である。

圧延方向(RD)を揃え、積み上げた $20\times 20\times 20\text{mm}$ 立方体試料(図2)を3軸オイラー・クレードル上に設置した実験装置の外観を図3に示す。この装置の縦回転を χ 回転($0\sim 90^\circ$)、横回転を ϕ 回転($0\sim 360^\circ$)と称する。測定条件は、測定体積内平均波長 $\lambda=0.22\text{nm}$ 、 χ 測定範囲 $0\sim 90^\circ$ (5° ステップ)、 ϕ 測定範囲 $0\sim 360^\circ$ (5° ステップ)、1点あたり15sec、入射スリット $10\times 10\text{mm}$ 、検出器側スリット $10\times 10\text{mm}$ とし、それぞれ $\{10-10\}$ 、 $\{0002\}$ 、 $\{10-11\}$ からの回折線を測定した。

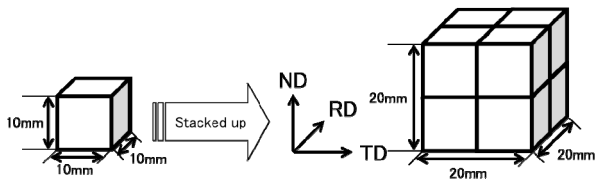


図2 バルク集合組織測定用の立方体試料

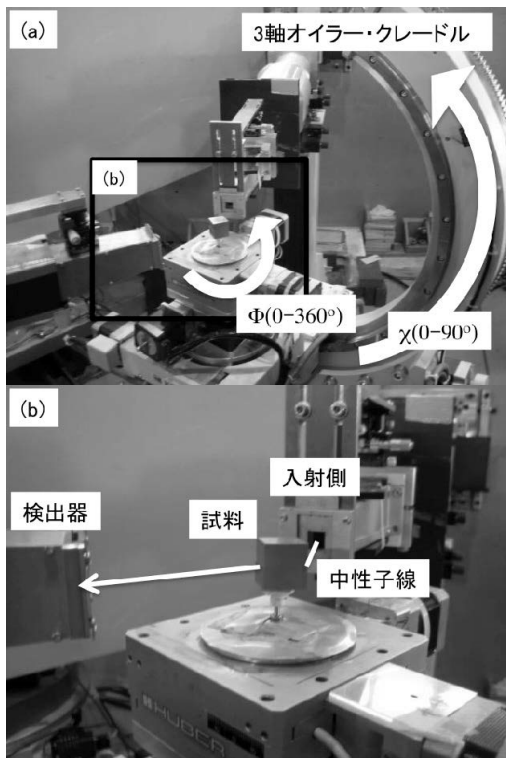


図3 実験装置の外観(a)3軸オイラー・クレードル、(b)試料位置と中性子線の行路の関係

また、一次元検出器を搭載していることから、各 (χ, ϕ) のピーク強度のみならず、最大ピーク強度位置に対して $\pm 3.5^\circ$ 範囲のピークプロファイルを取得できる(図4)。したがって、各 (χ, ϕ) で得られたピークプロファイルに対してVoigt関数を用いてプロファイルフィッティングを行うことで、格子面間隔・積分強度・半価幅の情報を同時に得ることができる。

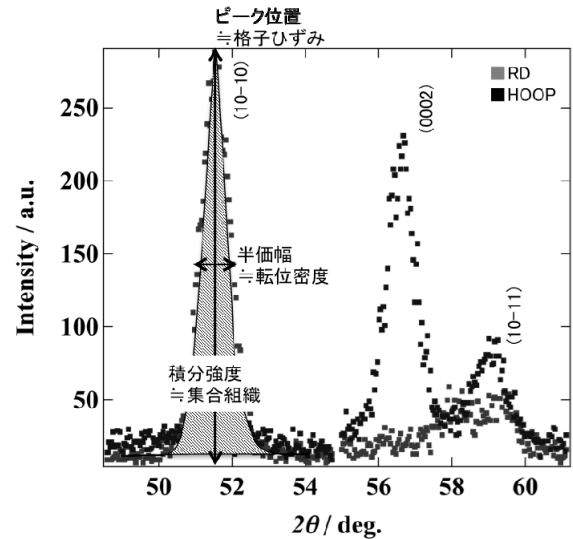


図4 GR材のピークプロファイル：灰色マーカーRD(χ, ϕ)=(0,0)、黒マーカーHOOP(χ, ϕ)=(0,90)=(90,0)

集合組織評価は、得られた積分強度を極密度へ変換し、集合組織解析用ソフトウェアLabotexを用いて、完全極点図・結晶方位分布関数ODF(Crystallite Orientation Distribution Function)を作成した。CR材は第2圧延方向をRDとし、GR材は極点図の中心をRDとした。ODFは、Bungeの提案した手法⁴⁾の球面調和関数による級数展開法で解析した。解析級数は22次である。

残留ひずみ評価は、GR材を 750°C で3.6ks間焼鈍した再結晶材の格子面間隔(d_{hkl}^0)と溝圧延ままのGR材の格子面間隔(d_{hkl})から式(1)を用いて粒ひずみ(ϵ_{hkl})を算出して、結晶粒群間の塑性変位の不整合によって生じる残留ひずみを評価した。

$$\epsilon_{hkl} = (d_{hkl} - d_{hkl}^0) / d_{hkl}^0 \quad (1)$$

転位密度評価は、積分幅法を用いたKeijsersらのアプローチ^{5,6)}を参考とした。積分幅とはピーク面積をピーク高さで除算して得られる幅をいう。評価対象材料のピークプロファイルは、Gaussian関数とCauchy関数を畳み込んだVoigt関数で式(2)のように表現される。

$$I(x) = I(0) \exp\left[-\pi \frac{x^2}{\beta_G^2}\right] \otimes \left[\frac{1}{\beta_C^2 / \pi^2 + x^2}\right] \quad (2)$$

ここで、 $x=2\sin\theta/\lambda$ と β_C 、 β_G はそれぞれ、Cauchy成分の積分幅とGaussian成分の積分幅である。評価対象の積分幅と半価幅を実験式(3)に代入してGaussian成分とCauchy成分を求める。

$$\begin{aligned} \beta_C / \beta &= a_0 + a_1\phi + a_2\phi^2 \\ \beta_G / \beta &= b_0 + b_{1/2}\left(\phi - \frac{2}{\pi}\right) + b_1\phi + b_2\phi^2 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $\varphi = 2w/b$ 、 $a_0=2.0207$ 、 $a_1=-0.4803$ 、 $a_2=-1.7756$ 、 $b_0=0.6420$ 、 $b_{1/2}=1.4187$ 、 $b_1=-2.2043$ および $b_2=1.8706$ である。この実験式の最大誤差は1%である。局所ひずみ ϵ はGaussian成分の寄与のみ、結晶子 D はCauchy成分の寄与のみと考え、式(4)を用いて算出できる。

$$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} e \quad (4)$$

$$D = \frac{\lambda}{\beta_c \cos \theta}$$

ここで、 $e = \frac{1}{4} \beta_c \cot \theta$ 、 β_l は 2θ スケールで測定された値、 λ は波長である。式(4)では、 θ はラジアンとすると両辺の次元が合う。したがって、転位密度(ρ)はX線回折で用いられる式(5)⁷⁾を用いて評価した。

$$\rho = (16.1 \times \epsilon^2) / b^2 \quad (5)$$

ここで、 b は転位のバーガースベクトル($=0.341\text{nm}$)である。

3. 研究成果

図5にCR材の圧延集合組織を示す。中性子線を用いた集合組織測定は、中性子線の透過能が高いため、XRDのような反射法と透過法を合わせて完全極点図を作成する必要がなく、通常の測定のみで完全極点図を作成できる。しかし、高い透過能であるため、XRDのような試料の内部と外部の集合組織を分離して測定することができず、試料全体の平均的な極点図を作成することになる。

図5を見ると、(0001)極点図からわかるように、[0001]軸がNDからRDの方へ約25°傾いた位置にあり、RD-split textureが発達している。井上らの報告⁸⁾では、純チタンの圧延材は、(0001)極がTDの方へ分離した集合組織、TD-split textureが発達し、[10-10]/RDの繊維集合組織も弱いながら存在すると述べられている。この報告を基にCR材の集合組織の形成過程を推測する。まず、第1圧延時は、報告にあるようにTD-split textureが形成されると思うが、本試料は、850°Cで熱間圧延を施しているため、同時に動的再結晶も生じ、再結晶集合組織の形成も考える必要がある。次に、圧延方向を90°回転させ、第2圧延を施す。したがって、極点図上で第1圧延時のRDがTDとなり、第1圧延時のTDがRDとなり、見かけ上RD-split textureが形成される。ここでも、再結晶集合組織の形成を考慮する必要がある。圧下率はほぼ同等であることから、クロス圧延の集合組織は、第1圧延で形成される集合組織が優先的に配向すると推察される。

図6にCR材の結晶方位分布関数ODFを示す。図5で示したような極点図では優先方位の定性的な決定はできても、その方位がどの程度存在するのかという定量的な解析に向かない。さらに、方位分散が大きい集合組織の場合、極点図上には多数の方位が重なり合った状態が描写されているために、正確な方位分布状態を見積もることは困難である。そこで、数種の極点図をもとにODFを計算することによって、方位の存在量を知ることができる。

図6を見ると、 α チタン集合組織とオイラー角(ϕ_1 , Φ , ϕ_2)の

関係が理解できる。このままでは、回折面と方位の関係を示すことができないので、井上らの報告⁸⁾を基に解析を試みた結果を図7に示す。井上らの計算結果に実験結果を投影させると、NDからRDの方へおよそ25°傾いた(01-14)[0-221]、オイラー角(90°, 24.6°, 30°)に極密度4.6で集積していることがわかる。このように、ODFを用いることで、集合組織を3次元的に解析が可能となる。ただし、これらの手法には、専門知識が必要となり、現在の状況では汎用性に欠ける。

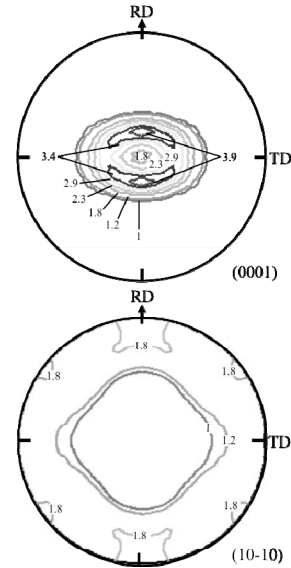


図5 850°Cで熱間クロス圧延したCR材の極点図

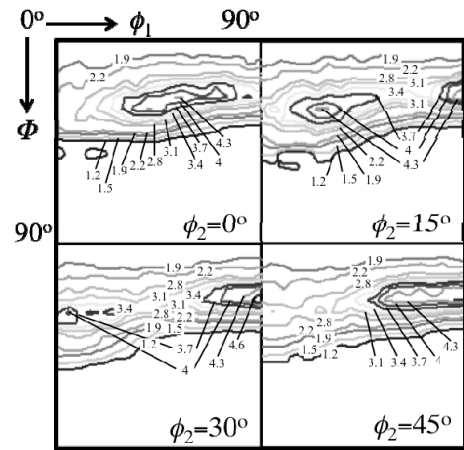


図6 850°Cで熱間クロス圧延したCR材の結晶方位分布関数ODF

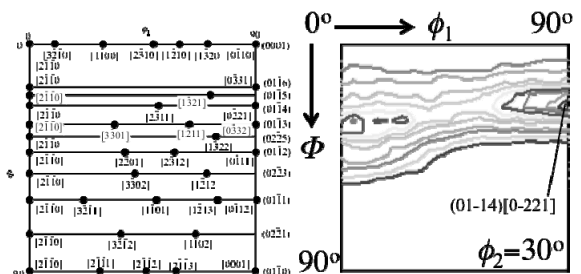


図7 $\phi_2=30^\circ$ 断面における低指数方位の位置⁸⁾と最大局密度の位置

図8にGR材の圧延集合組織を示す。(10-10)極点図と(0001)極点図からわかるように、RD周りに(10-10)極、NDからTD周りにかけて(0001)極が集積している、繊維集合組織を有する。溝圧延は、CR材のND、TD板面に対して、同時に均一な圧下率を繰返し与えるため、このような繊維集合組織が形成されたと考えられる。これらの極点図は、1/4対象で考えられるため、これ以降の方位密度、残留ひずみ、転位密度の解析は、線プロットで示す(図9)。これらの取り組みは、すでにステンレス鋼の結果が報告されており、それらを参考とした^{9,10)}。

図9(a)を見ると、(10-10)極は0°付近に集積しており、(0002)極は75-90°の範囲に集積していることがわかり、極点図の結果を反映している。図9(b)を見ると、(10-10)柱面と(10-11)錐面は圧縮、(0002)底面は引張の残留ひずみが存在する。曲線の変化から方位密度と(0002)底面の残留ひずみには相関がありそうだが、他の2つの回折面は相関に乏しい。また、多結晶体内の個々の結晶粒単位の異方性が確認できる。つまり、多結晶体でありながらも、単結晶体の集合体のような応力(弾性ひずみ)分配を示す。図9(c)を見ると、熱間溝圧延にもかかわらず高い転位密度を示す。これは、T.Ungarらの報告¹¹⁾している720°C熱間圧延材(圧下率10%)の平均的な転位密度 $1.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ をはるかに超え、ある特定の配向された結晶粒における局所的な転位密度であるため、非常に大きな値を示していると考えられる。曲線の変化から方位密度と(0002)底面上の局所的な転位密度は相関があると考えられる。

これまでの結果は、材料の強度や破壊メカニズムを評価する上では、単に残留応力を測定するだけでなく、マイクロひずみや集合組織、転位密度などのマイクロ組織因子を関連づけて定量的に評価したものである。今後、これらの手法を汎用的に使用できるようシステム構築を目指す。

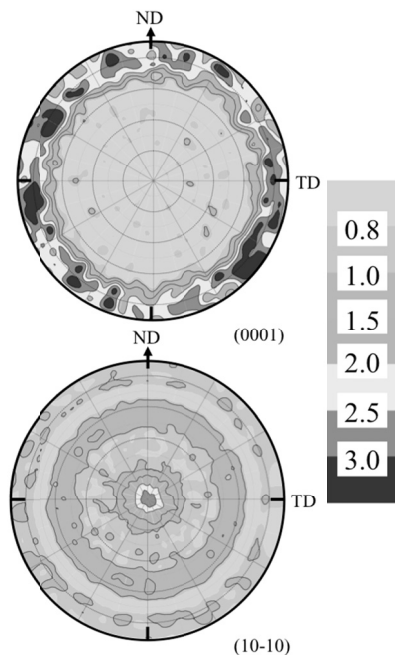


図8 700°Cで熱間溝圧延したGR材の極点図

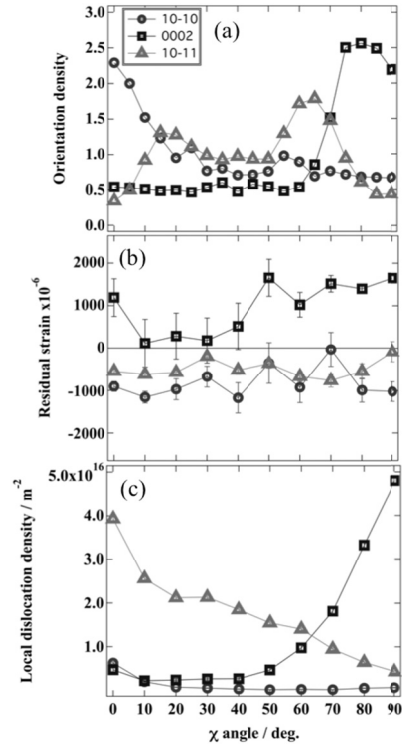


図9 GR材の方位密度と残留ひずみ、転位密度の関係

4. 結論

チタン合金の圧延材と溝圧延材に中性子回折を適用して非破壊的にバルク全体の巨視的なマイクロ組織の情報を得ることで塑性加工による残留応力と集合組織の形成の影響について検討した結果を以下に示す。

- 1) クロス圧延による集合組織の形成は、第1圧延の影響が強く残り、RD-split texture が形成される。優先方位は(01-14)[0-221]である。
- 2) 集合組織は、残留ひずみや局所的な転位密度と相関を持つ。さらに、解析を進めることで材料設計や破壊メカニズムの構築の指針につなげたい。

謝辞

本研究は、(財)天田金属加工機械技術振興財団 平成21年度一般研究開発助成により行われたものであり、ここに謝意を表す。また、平成21年度上期JRR-3実験課題公募(成果公開型:課題番号「2009A-A30」)、平成22年度上期JRR-3実験課題公募(成果公開型:課題番号「2010A-A33」)で実施した内容の一部である。

参考文献

- 1) 成島尚之: 軽金属, 55(2005), 561.
- 2) 眞山 剛、魚原進吾、佐々木克彦、成田吉弘: 設計工学・システム部門講演会講演論文集, 15(2005), 88.
- 3) 産業技術総合研究所: 高強度チタン合金及びその製造方法, 特開 2004-107691, 2004-04-08.
- 4) 井上博史: 軽金属, 42(1992), 358.

- 5) T.H. Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemejer and B.P. Vogels: J. Appl. Cryst., 15(1982), 308.
- 6) T.H. Keijser, E.J. Mittemejer and H.C.F. Rozendaal: J. Appl. Cryst., 16(1983), 309.
- 7) G.K. Williamson and R.E. Smallman: Phil. Mag., 1(1955), 34.
- 8) 井上博史: 金属, 69(1999), 30.
- 9) 龍福進、鈴木徹也、鈴木裕士、友田陽: 鉄と鋼, 94(2008), 121.
- 10) 鈴木裕士、秋田貢一: 材料, 58(2009), 1051.
- 11) T. Ungar, M.G. Glavicic, L. Balogh, K. Nyila, A.A. Salem, G. Ribarik, S.L. Semiatin: Mater. Sci. Eng. A 493(2008), 79.