

軽量 純チタン材の新しい超微細粒組織形成と 高機能化・実用塑性加工への新展開

New type of ultrafine-grained microstructural formation technique of Pure-Ti and its development for practical application

香川大学工学部材料創造工学科 准教授 松本 洋明

Department of Advanced Materials Science, Faculty of Engineering, Kagawa University,

Hiroaki Matsumoto

要旨

本研究では、準安定組織（マルテンサイト組織、マッシュ組織）を活用した新しい組織制御技術を純チタン材に取入れ、組織制御と高強度化の可能性を評価した。純チタン材の溶体化焼入れ過程にて不純物濃度に依存して、O 量および Fe 量の少ない Grade 1 ではマッシュ組織を呈し、一方で不純物濃度の高い Grade 4 ではアシキュラー状のマルテンサイト組織を呈していた。この準安定組織（マッシュ組織、マルテンサイト組織）にて、著しい強度の増加が観察され、準安定組織形成を利用した新しい強化設計が期待される。また、マルテンサイト組織を出発組織として熱間圧延（650℃～750℃、相当ひずみ量：約 1.29）を行う事で、1 μ m 以下の等軸状の超微細粒組織を呈し、それに伴い強度特性（0.2% 耐力）も 700MPa 以上までに高強度化される事が明らかとなった。そのため、新しい高強度化・組織制御プロセスとして期待できる。

1. はじめに

CO₂ 排出規制などの環境問題から、近年、航空機や自動車などの輸送機器の軽量化が重要視され、軽量金属材料であるチタン（Ti）合金の需要が急速に伸びている。使用されるチタン合金の多くは強度特性・延性・耐食性さらには靱性等、最適な特性を実現させるために多量のレアメタル（V, Mo, Nb, Pb など）が添加されている [1]。今後は、益々問題となるレアメタルの低減およびリサイクル技術の確立を目指すべく、チタン合金そのものの“合金化に依存した浪費型な設計”を根本的に見直す必要がある。これまでに申請者らは既存のチタン合金（Ti-6Al-4V や Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-12V-2Al）において、これまでに無い優れた特性を示す新しい組織制御の概念（ α' プロセッシング）を提案し、自動車用および航空機用に実用化研究が展開されている [2-4]。

本研究では、申請者が提案している準安定組織（マルテンサイト組織、マッシュ組織）を活

用した新しい組織制御技術を純チタン材に取入れ、合金化に依存しないレアメタルフリーな多機能型チタン素材の開発および新しい組織制御の開発、および基礎原理の解明を目指す。本研究では以下の 2 つの項目について、純チタンの準安定組織の特性および組織制御の可能性を評価した。

- ① 純チタン（Grade-1, Grade-4）の準安定組織の基礎特性の評価（組織形態、強度特性）
- ② 純チタン（Grade-3）のマルテンサイト組織を利用した熱間加工による結晶粒微細化と高強度化

2. 実験方法

2-1. 純チタン（Grade-1, Grade-4）の準安定組織の基礎特性の評価（組織形態、強度特性）

等軸状組織の純チタン（Grade 1）（0.03% \geq N 0.08% \geq C 0.013% \geq H 0.20% \geq Fe 0.15% \geq O）及び（Grade 4）（0.05% \geq N 0.08% \geq C 0.015% \geq H 0.50% \geq Fe 0.40% \geq O）を供

試材として、1100℃ -10min の条件で溶体化処理後、水中で焼き入れ処理を行った試料 (STQ 材) および 40min で 30℃ まで炉冷した試料 (ST-FC 材) を準備した。供試材の圧延方向 (RD) に対して角度を変え、試験片を採取し、室温、ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}=5.0 \times 10^{-4} (s^{-1})$) で引張試験を行った。組織は FE-SEM, EBSD により観察、評価した。

2-2. 純チタン (Grade-3) のマルテンサイト組織を利用した熱間加工による結晶粒微細化と高強度化

厚さ 4mm の等軸状組織の純チタン (CP-3) ($0.05\% \geq N$ $0.08\% \geq C$ $0.014\% \geq H$ $0.30\% \geq Fe$ $0.3\% \geq O$) 板材を 1100℃ -30min の条件で溶体化処理後、水中で焼き入れ処理を行い、マルテンサイト組織を形成し、その後、650℃、700℃、750℃ の条件で厚さ 1.3mm となるように 1pass で熱間圧延を行った。組織形態は SEM 反射電子像にて評価し、室温での強度-延性特性は引張試験にてひずみ速度 ($\dot{\epsilon}=5.0 \times 10^{-4} (s^{-1})$) で評価した。

3. 実験結果

3-1. 純チタン (Grade-1, Grade-4) の準安定組織の基礎特性の評価 (組織形態、強度特性)

3-1-1. 熱処理後の組織形態

Fig.1 は純チタン (Grade 1) の各種熱処理材の組織形態 (EBSD- 方位マップ、(a) STQ 材、(b) ST-FC 材、(c) As-received 材) を示している。結晶構造については、いずれの熱処理材も hcp の α 単相である事が確認されている。STQ 材は粗大な旧 β 粒中に平均粒径 77.1 μm ほどの

ブロック状の粒が形成している。より高倍率ではブロック状の粒内を細分化するように低角粒界が約 2 μm 間隔で 2 度以下の低角粒が存在する。また極点図より比較的ランダムな結晶配向性を示すことも分かる。ST-FC 材は平均粒径 158.3 μm 程度の粗大な塊状のラス組織で、極点図より STQ 材に比べて強い結晶配向性を示し、[0001] 極が RD, TD 方向に約 40° 傾斜した配向を呈している。また As-received 材では平均粒径 71.6 μm 程度の等軸組織で、極点図より [0001] 極が TD 方向に約 40° スプリットした強い結晶方向性を持つことが確認できる。

Oh らによると、不純物原子濃度が小さい純チタンにおいては、1000℃ /s 以上の急速冷却においてのみマルテンサイト変態が生じ、350℃ /s ~ 900℃ /s の中速の急冷過程においてはマッシュ変態が生じる事が報告されている [5]。マッシュ変態は界面で原子が 1 個 1 個拡散ジャンプを起こし、組成変化無しで結晶構造が変化し、変態速度が速いのが特徴で、生成物は塊状を呈し、その成長が急速に起こる。STQ 材の組織は比較的ランダムな配向を呈す塊状型の形態で、内部に多くのサブグレインを含んでいることを考慮すると、本研究での純チタン (Grade 1) の急冷材 (STQ 材) はマッシュ組織を呈していることが推察できる。

Fig.2 は純チタン (Grade4) 材の (a) STQ 材および (b) As-received 材の EBSD- バンドコントラスト像および素材の ND 方向に対する (0001) 極点図を示している。これより STQ 材ではアシキュラー状組織を呈しており、マルテンサイト変態が起きている事が示唆される。Oh らによると不純物濃度の高い純チタン材で

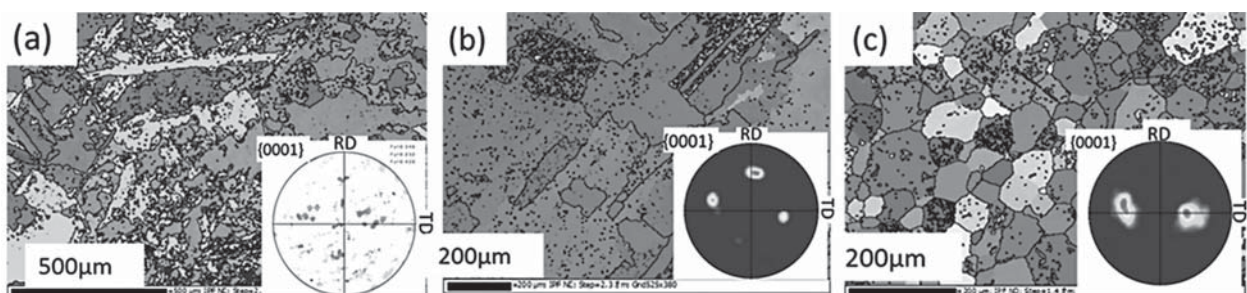


Fig. 1 純チタン材 (Grade1) 熱処理材組織 (a) STQ 材、(b) ST-FC 材、(c) As-received 材

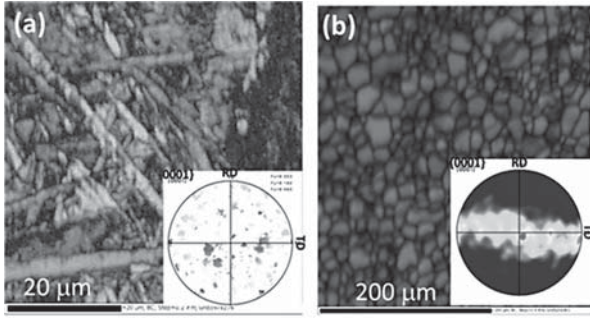


Fig. 2 純チタン材 (Grade4) 熱処理材組織 (a) STQ 材、(b) As-received 材

は、Fe 濃度による β 安定化性および O 濃度に依存した自由エネルギーの変化より、マルテンサイト変態が起きやすくなる事を報告しており [5]、これを考慮すると本研究の純チタン (Grade4) -STQ 材はマルテンサイト組織を呈す事が分かる。一方で As-received 材では等軸状の形態を呈し、素材の ND 方向が比較的、c 軸に平行な底面配向を呈している事が理解できる。

以上より、純チタン材の溶体化焼入れ後の準安定組織形成において、不純物濃度の低い Grade1 材ではマッシュ変態が、一方、不純物濃度の高い Grade4 材では、マルテンサイト変態が優勢的に起こる事が分かった。

3-1-2. 引張特性

Fig.3 は純チタン材の各種、熱処理材の引張試験で得られた 0.2% 耐力のまとめ ((a) Grade 1、(b) Grade 4) を示している。ここで引張試験は初期の圧延方向に対し、0° (RD)、30°、45°、60°、90° (TD) が引張方向となるよう、試験片を切り出し、試験を行っている。また Fig.3 には伸びの結果も併せて示している。Grade 4 は Grade 1 に比べて高い強度特性を示すが、これは O 濃度の増加に伴う固溶硬化性の増加に起因する。Fig.3 (a) の純チタン材 (Grade 1) について、STQ 材でいずれの方位も高強度であり、ST-FC 材および As-received 材は異方性が強い事が観察される。この観察された異方性は集合組織形成と強く関係している事が推察される。また塑性伸びは As-received 材が著しく高延性であり、STQ 材は ST-FC 材

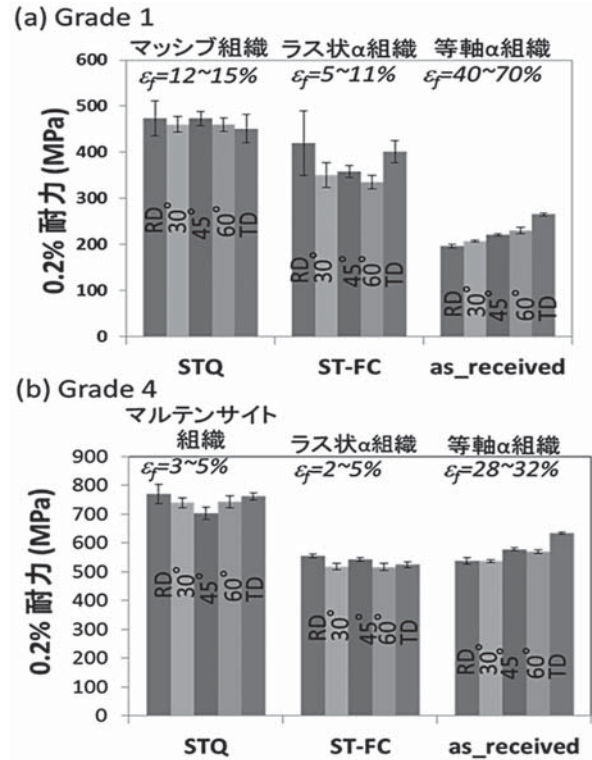


Fig. 3 純チタン ((a) Grade1, (b) Grade4) 熱処理材の強度特性

に比べて良好な延性を示す。この傾向について、Fig.3 (b) より純チタン材 (Grade 4) についても、およそ同様な傾向が観察されが、より詳細には平衡 α 単相の ST-FC 材および As-received 材の強度は同程度であるが、伸びに著しい違いが観察される。この結果は延性が組織形態の影響を強く受ける事を示唆しており、等軸組織で著しく高い室温延性を示す。これは双晶の活動頻度が組織形態に強く依存する事が要因と考えられる。いずれにせよ、純チタン材において Grade 1 および Grade 4 ともに、準安定組織 (マッシュ組織、マルテンサイト組織) にて著しく高い強度特性を示す事が理解できる。

次に得られた 0.2% 耐力の異方性と試験方向の結晶方位から、ラフではあるが Schmid 則により臨界分解せん断応力 (CRSS) を見積もった。ここで支配的に活動するすべり系は、純チタンで主に活動するため、柱面 $\langle a \rangle$ すべりと仮定している。Fig.4 はその結果をまとめており、報告されている単結晶の結果 (Grade 1[6-8]、Grade 4[8]) も併せて示している。As-received

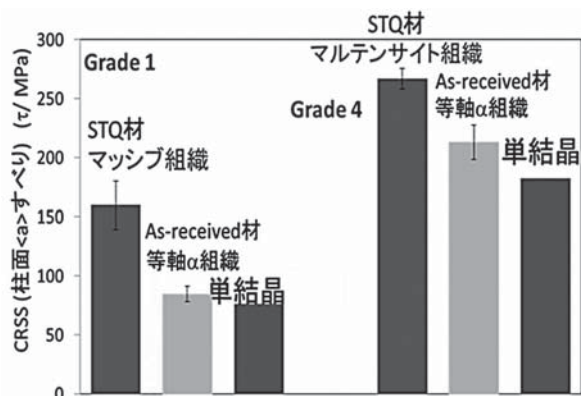


Fig. 4 Schmid 則で見積もられた多結晶純チタン材の柱面<a>すべりに対する CRSS

材にて見積もられた CRSS は単結晶の CRSS 値に近く（厳密には単結晶の CRSS 値より若干高いが、これは Hall-Petch 強化の影響を受けている事が考えられる）、信頼できる結果であると推察される。また Grade 1 にて As-received 材と単結晶の CRSS 値がほぼ同等である事から、粒径 $70\mu\text{m}$ 以上では Hall-Petch 強化の影響は小さい事も示唆している。得られた STQ 材の CRSS は As-received 材および単結晶の結果に比べ著しく高い値を示し、準安定組織にて、転位すべりに対する抵抗が著しく高くなる事を示唆している。強度の増加分に注目すると、Grade 1 のマッシュ組織にて As-received 材と比較して、とりわけ強度の増加が大きい事に気付く。このマッシュ組織は粗大な塊状組織を呈しており、内部にサブグレインや転位を多く含む形態となっている。そのため、Hall-petch 強化の影響は小さいが、粒内でのサブグレイン強化・転位強化が強く発揮された事が考えられる。一方で、Grade 4 のマルテンサイト組織においては、更に微細組織を呈し、同様に多量の欠陥を粒内に有している事から、更なる強化が期待できるが、マッシュ組織の場合ほど高い強度の増加分は得られていない。そのため、この純チタン材の準安定組織（マッシュ組織、マルテンサイト組織）における強化機構については、今後、より詳細に明らかにする必要がある。いずれにせよ、純チタンにおいて準安定組織（マッシュ組織もしくはマルテンサイト組織）の形成で強度は著しく増加

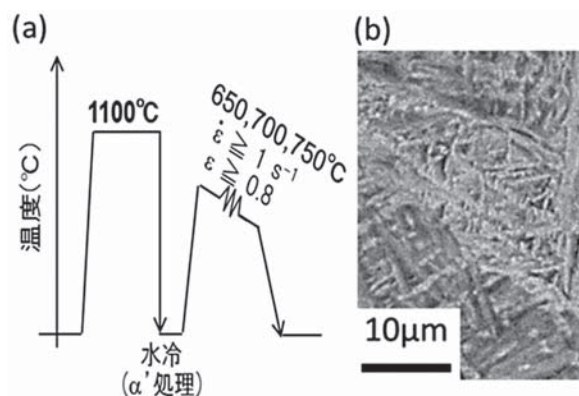


Fig. 5 (a) 圧延スケジュール、(b) 焼入れ後の組織形態

し、純チタンにおいて複雑な成形加工を行った後の熱処理制御と準安定組織形成による新しい強化設計として期待できる。

3-2. 純チタン (Grade-3) のマルテンサイト組織を利用した熱間加工による結晶粒微細化と高強度化

本節では、純チタン材の更なる高強度化を目指し、マルテンサイト組織を出発組織とした熱間圧延による結晶粒微細化を試みた。使用した純チタン材の種類については、上述した通り、焼入れ過程のマルテンサイト組織形成は不純物濃度に強く影響されるため、ここでは Grade 3 ($0.05\% \geq \text{N}$ $0.08\% \geq \text{C}$ $0.014\% \geq \text{H}$ $0.30\% \geq \text{Fe}$ $0.3\% \geq \text{O}$) の純チタンを使用している。加工スケジュールは Fig.5 (a) に示す通りで、受け入れまま材（幅 1cm × 長さ 4cm × 厚さ 4mm ）について 1100°C -30min の条件で溶体化処理を施し、その後水中に焼入れ処理を行った。焼入れ後の組織 (Fig.5 (b)) からアシキュラー状のマルテンサイト組織を呈している事が確認できる。この焼入れ材を 650°C 、 700°C 、 750°C の条件で厚さが 1.3mm 程度 (相当ひずみ: 約 1.29) となるように、熱間圧延を施した。

Fig.6 ((a) 低倍域、(b) 高倍域) は 750°C で圧延した純チタン材の組織形態 (SEM 像) を示している。粒界が鮮明な組織形態は観察されないが、高倍域の組織から $0.5\mu\text{m}$ 以下の等軸状の微細粒形態の形成が確認できる。Ti-6Al-4V 合金においてマルテンサイト組織を出発組織とした熱間加工過程での結晶粒微細化は不連

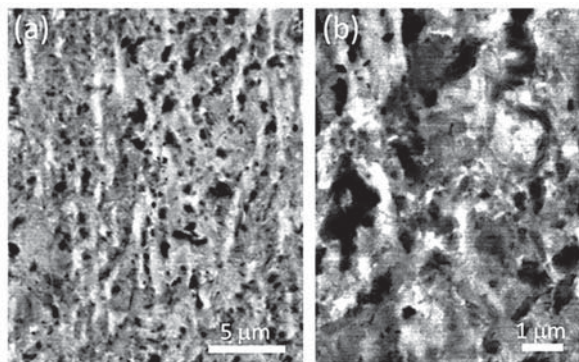


Fig. 6 750°C 熱間圧延後 SEM 組織 (a) 低倍、(b) 高倍

統動的再結晶の活発な発現が要因であることが明らかとなっており [3]、本研究における純チタン材での微細粒組織形成も同様に不連続動的再結晶が発現した事が推察できる。

Fig.7 は各種熱間圧延材および等軸組織を有する純チタン材 (Grade 3) (As-received 材) の室温強度特性 (0.2% 耐力、引張強度) を示している。これより熱間圧延材は As-received 材と比較して 2 倍以上の著しく高い強度を示すことが理解できる。これまでに報告されている超微細粒組織を有する純チタン材の強度特性と比較する。強加工で製造された純チタンの報告から、Grade 1 の純チタン材では結晶粒径 $16 \mu\text{m}$ ($\sigma_{0.2}=340 \text{ MPa}$) から $1 \mu\text{m}$ 以下 ($\sigma_{0.2}=700 \text{ MPa}$) の結晶粒微細化で 360 MPa の強度増加が観察されており [9]、また ECAP により強加工を施した Grade 4 の純チタン材にて、0.2% 耐力は粗大粒組織を有する素材の 490 MPa から $0.2 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ への結晶粒微細化で 1220 MPa まで増加する事が報告されている [10]。いずれの場合も倍以上の強度増加が観察され、本研究 (Fig.7) と同様な挙動であり、本研究で得られた Grade 3 の微細粒材も同様な強化機構で高強度化が達成された事が推察できる。本研究の微細粒プロセスでは、相当ひずみ量で約 1.29、加工ひずみを導入して製造しているため、強加工ではなく、一般的な製造のひずみ量で微細粒組織が形成されるため、工業的にも優位性がある。一方で熱間圧延材の塑性伸びは、いずれの加工温度においても数%ほどで、加工により延性は著しく低下する。そのため、今後は強度 - 延性をより

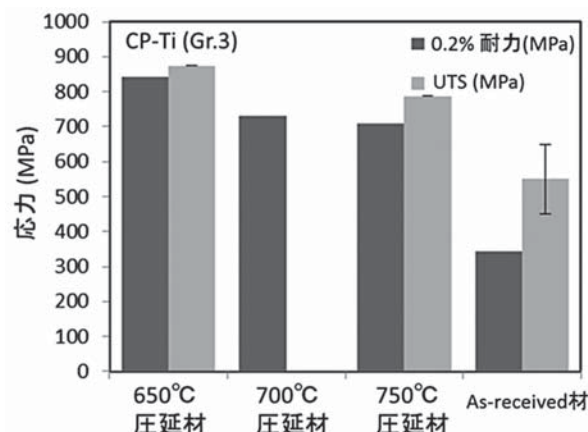


Fig. 7 各種熱間圧延材の強度特性

高度化させるため、適切な加工 - 熱処理条件の探索・選定が必要不可欠となる。

4. まとめ

純チタン材の溶体化焼入れ過程にて不純物濃度に依存して、O 量および Fe 量の少ない Grade 1 ではマッシュ組織を呈し、一方で不純物濃度の高い Grade 4 ではアシキュラー状のマルテンサイト組織を呈していた。この準安定組織 (マッシュ組織、マルテンサイト組織) にて、従来の平衡 α 相組織 (ラメラ組織、等軸組織) と比較して、 200 MPa 以上の室温での強度増加が観察され、準安定組織形成を利用した新しい強化設計が期待される。

また、マルテンサイト組織を有する純チタン材 (Grade-3) について、 $650^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ で熱間圧延 (相当ひずみ量: 約 1.29) を行った素材は $1 \mu\text{m}$ 以下の等軸状の超微細粒組織を呈していた。これより、純チタン材においてもマルテンサイト組織を出発組織とした熱間加工過程で多量のひずみを要さずとも、結晶粒が著しく微細化される事が分かった。この微細化により強度特性 (0.2% 耐力) も 700 MPa 以上までに高強度化される事が明らかとなった。

謝辞

本研究を援助して頂きました公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications, C. Leyens and M. Peters (eds), Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, (2003) p.1-36.
- 2) H. Matsumoto, S.H. Lee, Y. Ono, Y. Li, A. Chiba, Adv. Eng. Mater., 13 (2011) 470-474.
- 3) H. Matsumoto, L. Bin, S.H. Lee, Y. Li, Y. Ono, A. Chiba, Metall. Mater. Trans., A . 44, (2013) 3245-3260.
- 4) H. Matsumoto, K. Yoshida, S.H. Lee, Y. Ono, A. Chiba, Mater. Letter, 98 (2013) 209-212.
- 5) M.S. Oh, Jai-Y. Lee, J.K. Park: Metall. Mater. Trans., 35A (2004) 3071-3077.
- 6) A.T. Churchman: Proc. Roy. Soc., A226 (1954) 216.
- 7) E. Levine: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1964) 1558.
- 8) H. Conrad: Progress in Materials Science, vol26 p123-403.
- 9) S.V. Zherebtsov, G.S. Dyakonov, A.A. Salem, V.I. Sokolenko, G.A. Salishchev, S.L. Semiatin, Acta Mater. 61 (2013) 1167-1178.
- 10) I. Sabirov, M.T. Perez-Prado, J.M. Molina-Aldareguia, I.P. Semenova, G.Kh. Salimgareeva, R.Z. Valiev, Scripta Mater. 64 (2011) 69-72.