

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18360342

研究課題名 (和文) 六方晶金属・合金の室温クリープにおける転位メカニズムの検討

研究課題名 (英文) Study on Dislocation Mechanism of Ambient Temperature Creep in Hexagonal Close-packed Metals and Alloys

研究代表者

佐藤 英一 (SATO EIICHI)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・教授

研究者番号：40178710

研究成果の概要：六方晶金属の室温クリープにおける緩和機構について、モデル材として Zn を用いて実験的研究を行った。EBSD 解析から粒界付近において約  $5^\circ$  の格子回転が観察され、粒界に転位がパイルアップしていること、光学顕微鏡観察からすべり線が隣の粒へ伝播していないこと、そして AFM 観察から粒界すべりによるステップが明らかとなった。これより、粒界にパイルアップした転位が、分解・吸収され、粒界転位が粒界すべりを引き起こすというメカニズムが考えられた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
19年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
20年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	12,300,000	3,690,000	15,990,000

研究分野：

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：クリープ・六方晶金属・転位・粒界すべり・チタン・亜鉛

## 1. 研究開始当初の背景

チタン合金 Ti-6Al-4V は、高比強度（耐力/比重）で、耐食性がよく、超塑性ブロー成型が可能であることから、宇宙航空構造材料として使用されている。ISAS/JAXA では、科学衛星の燃料タンクや締結部材として使用している。しかし、「はやぶさ」のタンクの耐圧試験中、室温かつ耐力以下という条件ながら、顕著なクリープ挙動を観察した。観察されたひずみ量は、タンクとして使用する際、問題になるほどではなかったが、ボルトやナット等の締結部材の場合、クリープによる応

力緩和が、締結力を低下させ、最終的に構造物の破壊を招く恐れがある。Ti-6Al-4V において室温は  $0.15T_m$  程度であり、通常クリープを考慮した設計はなされていないが、今後 Ti 合金の使用基準を再検討する必要がある。このクリープは、通常の高温側のクリープとは特徴が異なるため、室温クリープといわれている。

Ti 合金の室温クリープは、半世紀前に発見されたが、その後、活発な議論をされなかった。我々は、これまで、様々な結晶構造(面心立方構造、体心立方構造、六方晶構造)を有す

る多結晶の純金属、合金において室温でクリープ試験を実施してきた結果、室温クリープは、六方晶構造を有する純金属と合金においてのみ発現することが分かった。更に、室温クリープには、Ti合金内の固溶元素の影響が小さいことが分かった。

## 2. 研究の目的

本研究は、室温クリープの変形機構の解明を目的に行った。上記のこれまでの結果を受け、使用する材料は、固溶元素の影響をなくすため、六方晶純金属の工業用純チタン(CP-Ti)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)とした。クリープ変形を詳細に観察するため、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)観察を行った。

## 3. 研究の方法

使用する材料は、六方晶純金属 CP-Ti 1A(0.04 mass% O)、Mg、Znである。CP-Tiとして、酸素量の異なる試料を他に二つ用意した。軸比の違いは、Peierls potentialが最低のすべり系の違いに相当するため、この違いによる変形様式の変化を観察することが可能である。

クリープ試験は、クリープ変形の温度依存性を調査するため、203–773 Kの温度範囲で、5日間行った。ひずみは、473 Kまで市販のひずみゲージを用いて計測し、これ以上の温度では変位計測カメラを用いて計測した。それぞれの分解能は、 $3 \times 10^{-6}$ 及び $10^{-4}$ である。荷重方向は、圧延方向と平行にとった。

粒内の変形機構を解明するため、TEM観察は、クリープ試験終了後に、CP-Ti 1A、Mg、Znで行った。観察用の試料は、厚さ50  $\mu\text{m}$ まで機械研磨を施し、過塩素酸6%、1-ブタノール34%、メタノール60%の研磨液で、液温203 K、電圧をMgの時50 V、亜鉛の時10 Vで電解研磨を施し作製した。CP-Tiは、電解研磨では、水素化物の析出があるため、Ion millingで作製した。

クリープ試験前後の、試料表面の状態を観察するため、光学顕微鏡(OM)、SEM、AFM観察及び、電子後方散乱回折(EBSD)法を用いて試験した。試料は483 K、24 hで焼鈍した亜鉛を用いた。このとき、 $d=210 \mu\text{m}$ であった。試料を鏡面が出るまで機械研磨した後、コロイダルシリカで仕上げ研磨した。試料の観察後、クリープ試験を行い、その後同じ場所を再度観察した。

## 4. 研究成果

(1) 図1に、各試料の定常クリープ速度( $\dot{\epsilon}_s$ )とヤング率で規格化した負荷応力( $\sigma/E$ )の両対数プロットを示す。図より、CP-Ti 1A、Mg、Znの応力指数 $n$ は3.0となった。CP-Ti 1BとCP-Ti 2の $n$ 値は、5.5と6.0であった。

さらに、酸素量が増加させると、CP-Tiの $n$ 値は増加した。

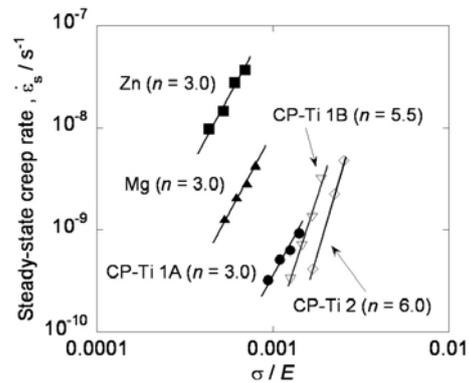


図1. 各試料の $\dot{\epsilon}_s$ と $\sigma/E$ の両対数プロット

(2) 図2は、CP-Ti 1A、Mg、Znのアレニウスプロットを示す。各試料とも2つの領域が現れ、見かけの活性化エネルギー( $Q$ )は、低温側の約20 kJ/molと、高温側の82–125 kJ/molが得られた。高温側の $Q$ 値は、これまでの報告にある転位芯拡散律速の低温転位クリープであることを示す。CP-Tiにおいて、この領域では、ひずみ時効が顕著となり、測定が困難であったため、文献値97 kJ/molで点線を引いた。低温側の低活性化エネルギー領域は、これまでの文献には報告されていない。

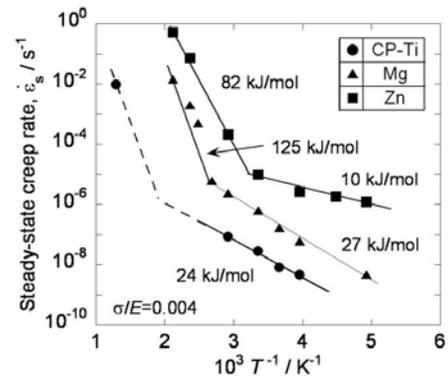


図2. CP-Ti 1A、Mg、Znのアレニウスプロット

(3) 図3は、室温でのクリープ試験後の(a)CP-Ti 1A、(b)MgのTEM写真を示す。図内に、転位同士の切り合いがない直線的な転位列が確認できる。この結果から、室温クリープは、転位クリープであることが分かった。二面解析の結果、これらの転位列は、一つのすべり面に存在することが分かった。これは、転位同士の影響が小さいために、低い加工硬化率を導く。つまり、転位速度に対する障害がほとんど無く、変形が容易に進むこと、さらに粒内で、転位を緩和する必要がないことを表している。Znにおいても、同様の転位組織が観察された。

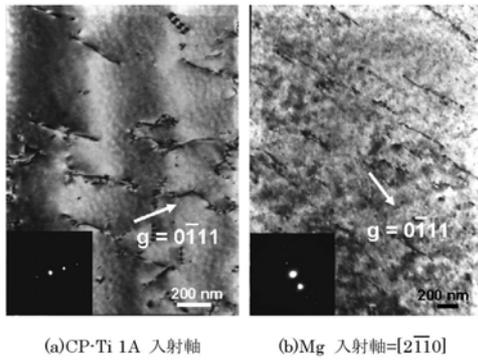


図3. 室温クリープ試験後の転位組織。直線的な転位列が、

(4) 図4は、室温でのクリープ試験後のZn( $d=210\ \mu\text{m}$ )の、(a)OM写真及び(b)AFMによる表面形状のプロファイルである。明らかに粒界の線が観察され、粒界すべり(GBS)が起こったことが明らかとなった。図内の粒界すべり量  $0.77\ \mu\text{m}$  を示し、観測点の平均は  $1.0\ \mu\text{m}$  であった。

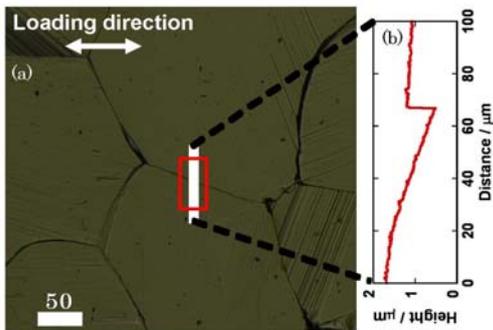


図4. 室温クリープ試験後の試料表面。(a) OM 写真、(b)AFM

(5) 図5は同試験後の、EBSD法による結晶方位マップである。図のグラデーションは、結晶方位の変化を表しており、同図において、約  $5^\circ$  の方位変化を表す。これは、粒界に転位が堆積しているためと考えられる。

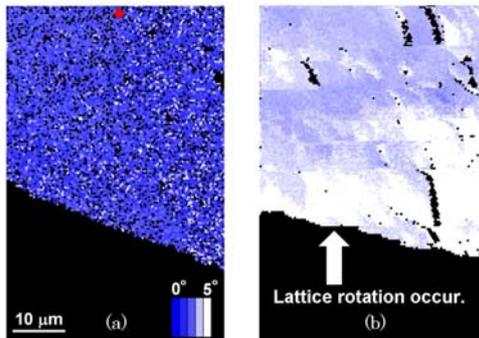


図5. 室温クリープ試験(a)前、(b)後のZn( $d=210\ \mu\text{m}$ )の結晶

(6) 図6は、Znにおける、 $\dot{\epsilon}_s$  の応力依存性(右図)と、 $\sigma/E=0.0012$  での粒径依存性(左図)を表した両対数プロットで、 $b$  はバーガースベクトルである。高温側の転位クリープでは粒径指数( $p$ )は零であるが、室温では  $p=3.0$  とな

ることが分かった。よって、室温クリープの構成方程式は、以下のように表される。

$$\dot{\epsilon}_s = AD_0 \exp(-Q/RT) \frac{Gb}{kT} \left(\frac{\sigma}{E}\right)^n \left(\frac{b}{d}\right)^p \quad (1)$$

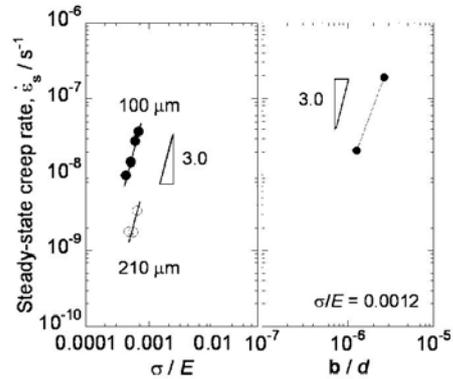


図6.  $\dot{\epsilon}_s$  の応力(右図)及び粒径依存性(左図)

ここで  $A$  は材料定数、 $D_0$  は振動数因子、 $R$  はガス定数であり、 $Q=20\ \text{kJ/mol}$ 、 $n=3.0$ 、 $p=3.0$  となる。

(7) 結晶の軸比が異なる試料を用いた各種実験の結果、転位組織、 $Q$  値等の変数に大きな差異が無く、軸比が室温クリープに与える影響は低いといえる

(8) 高温で転位を緩和する時、拡散の影響が大きい、室温クリープ領域では、 $Q$  値が非常に低いことから、通常の拡散は働かないと考えられる。室温クリープでは、粒内で転位を緩和しないため、変形するにつれ、転位が粒界に堆積し、変形が停止することが予想される。しかし、長期のクリープ試験より、変形は停止しないことを我々は報告した[7]。つまり、上記の結果から、粒界がすべることによって、転位が緩和されている可能性がある。室温クリープで示された  $p=3.0$  は、超塑性の  $p$  値と等しい。

(9) 粒界すべりを伴う変形機構として、超塑性と slip-induced GBS が挙げられる。しかし、超塑性は、 $0.5T_m$  の温度以上で、 $d=10\ \mu\text{m}$  以下で顕著に発生する拡散を伴った機構であり、 $Q$  値は粒界拡散の値と同程度必要であるため、室温クリープ領域では発現しない。一方、slip-induced GBS は、粒界でのひずみの連続性が保てない場合、粒内に導入された転位が、粒界に吸収され、粒界内をすべることによって、粒界すべりを生み出す。六方晶材料は対称性が低いこと、さらに、粒内に転位が存在し、粒界に転位が堆積しており、室温クリープの特徴と合致する。さらに、Mg 合金 AZ31 で観察された slip-induced GBS の  $Q$  値が、 $15\ \text{kJ/mol}$  であることが報告されている。この値は、本研究で示した室温クリープの  $Q$  値と良い一致を示しており、slip-induced GBS を室温クリープにおける転位

の緩和機構と考えることは適当であろう。よって、slip-induced GBS の  $p$  値も、超塑性と同じ約 3.0 となることが予想される。

(10) Ti における室温クリープに対する純度依存性は、酸素固溶量が増えると、 $n$  値の増加を導き合金的な挙動になることが示された。この挙動は、固溶原子による転位運動の阻害が要因であると考えられる。そこで、転位が固溶原子による阻害から抜け出すための応力 ( $\sigma_{my}$ ) が必要になる。つまり、負荷応力  $\sigma$  から  $\sigma_{my}$  を引くことで、純粋に変形を導く転位に働く応力を求めることが可能になる。 $\sigma_{my}$  は引張試験から得られる応力とひずみの比例限界から求められ、CP-Ti 1B では 90 MPa、CP-Ti 2 では 125 MPa となった。これら値を代入し、新たに  $\dot{\epsilon}_s$  と  $(\sigma - \sigma_{my})/E$  で両対数プロットを描くと、どの試料においても  $n$  値は 3.0 となった (図 7)。この結果は、 $\sigma_{my}$  は室温クリープが起こる最低応力 (しきい応力) となることを示す。つまり、固溶強化等がある時、式(1)は以下のように修正される。

$$\dot{\epsilon}_s = AD_0 \exp(-Q/RT) \frac{Gb}{kT} \left( \frac{\sigma - \sigma_{my}}{E} \right)^n \left( \frac{b}{d} \right)^p \quad (2)$$

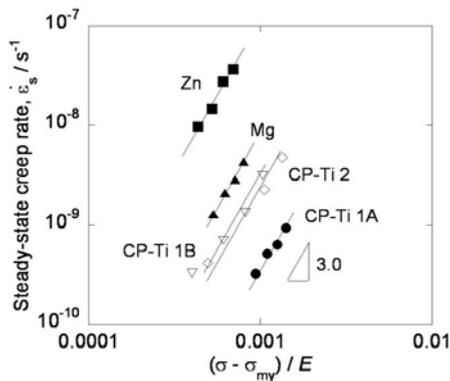


図 7.  $\dot{\epsilon}_s$  と  $(\sigma - \sigma_{my})/E$  の両対数プロット

(10) まとめ: 室温における六方晶材料特有のクリープ機構について、様々な金属、合金を用いて研究を行った。室温クリープは、六方晶系特有の変形機構であり、結晶構造の対称性が低いことに起因して発現する。以下に本研究でこれまでに得られた結論を記述する。

- ① 転位同士の切り合いの無い直線的な転位列が粒内で活動する。この転位列は粒界まで容易に運動できるが、粒界に堆積する。
- ② クリープ試験後、GBS が観察された。これは、粒界に堆積した粒内の転位が slip-induced GBS によって、緩和された証拠であろう。
- ③ 室温クリープの構成方程式として、式(2)が導入された。このとき、 $Q=20$  kJ/mol、 $n=3.0$ 、 $p=3.0$  となる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① 亀山達也, 松永哲也, 上田章二, 佐藤英一, 栗林一彦,  $\alpha$ -Ti における室温クリープの構成方程式, 軽金属, 59 (2009) 査読有
- ② T. Matsunaga, T. Kameyama, K. Takahashi, E. Sato and K. Kuribayashi, Intragranular Deformation Mechanisms of Ambient Temperature Creep in Hexagonal Close-packed Metals, Acta Materialia, 57 (2009) 査読有
- ③ T. Matsunaga, K. Takahashi, T. Kameyama, E. Sato, Relaxation mechanisms at grain boundaries for ambient temperature creep of hcp metals, Material Science and Engineering A, doi:10.1016/j.msea.2008.06.055, (2009) 査読有
- ④ T. Kameyama, T. Matsunaga, H. Onizawa, E. Sato, K. Kuribayashi, Suppression of ambient temperature creep in CP-Ti, Material Science and Engineering A, doi:10.1016/j.msea.2008.08.046, (2009) 査読有

[学会発表] (計 23 件)

- ① T. Matsunaga, T. Kameyama, E. Sato, Grain boundary sliding induced by lattice dislocation activity during ambient temperature creep in h.c.p. metals, International Conference on the Fundamentals of Plastic Deformation (Dislocations 2008), (2008/10/14, Hong Kong) 査読有
- ② T. Matsunaga, E. Sato, Straightly-aligned dislocation arrays in h.c.p. metals after ambient temperature creep, The 11<sup>th</sup> World Conference on Titanium, (2007/6/3-7, Kyoto), Ti-2007 Science and Technology, The Japan Institute of Metals, pp339-342, (2007) 査読有
- ③ T. Matsunaga, E. Sato, K. Kuribayashi, Dislocations in Ambient temperature creep of HCP metals, The 136th TMS Annual Meeting (2007/2/25-3/1, Orlando), Innovations in Titanium Technology Symposium, TMS pp227-232, (2007) 査読有
- ④ 上田章二, 松永哲也, 亀山達也, 佐藤英一, 北薮幸一, 高純度アルミニウムの低温側クリープ挙動の再調査, 日本金属学会2009年春期大会, (2009/3/30, 東京), 査読無
- ⑤ 亀山達也, 上田章二, 松永哲也, 佐藤英一, 栗林和彦, 六方晶金属および合金における

室温クリープの構成方程式、日本金属学会2009年春期大会、(2009/3/30、東京)、査読無

- ⑥ 松永哲也、亀山達也、上田章二、佐藤英一、六方晶金属における室温クリープでの粒界すべり、日本金属学会2009年春期大会、(2009/3/30、東京)、査読無
- ⑦ 松永哲也、亀山達也、上田章二、佐藤英一、六方晶金属における室温クリープでの粒界すべりの粒界構造依存性、軽金属学会第115回秋季大会、(2008/11/15、東京)、講演概要集 pp429-430、査読無
- ⑧ 亀山達也、松永哲也、上田章二、佐藤英一、六方晶金属での室温クリープにおける microyielding stress増加の影響、軽金属学会第115回秋季大会、(2008/11/15、東京)講演概要集 pp431-432、査読無
- ⑨ 上田章二、亀山達也、松永哲也、佐藤英一、純アルミニウム低温での変形における純度の影響、軽金属学会第115回秋季大会、(2008/11/15、東京)、講演概要集 pp389-390、査読無
- ⑩ 松永哲也、亀山達也、鬼沢宏、佐藤英一、六方晶金属の室温クリープにおける粒界メカニズム、軽金属学会第114回春季大会、(2008/5/10、愛媛)、講演概要集 pp357-358、査読無
- ⑪ 鬼沢宏、亀山達也、松永哲也、佐藤英一、神保至、高純度アルミニウムに関する変形機構領域図低温領域の再検討、軽金属学会第114回春季大会、(2008/5/10、愛媛)、講演概要集 pp355-356、査読無
- ⑫ 松永哲也、高橋孝平、亀山達也、佐藤英一：六方晶金属における室温クリープの転位の緩和機構：日本金属学会2008年春期講演大会：(2008/3/28、東京)、査読無
- ⑬ 亀山達也、松永哲也、佐藤英一、栗林一彦：Tiの室温クリープにおける侵入型固溶酸素の影響：日本金属学会2008年春期講演大会：(2008/3/28、東京)、査読無
- ⑭ 鬼沢宏、亀山達也、松永哲也、佐藤英一、神保至、低温領域における高純度Alのクリープ挙動、第23回宇宙構造材料シンポジウム、(2007/11/22、相模原)、講演後刷集 pp5-8、査読無
- ⑮ 亀山達也、松永哲也、佐藤英一、初期転位密度増加によるTiの室温クリープの抑制、軽金属学会第113回秋季大会、(2007/11/10、千葉)、講演概要集 pp351-352、査読無
- ⑯ 松永哲也、高橋孝平、亀山達也、佐藤英一：六方晶金属における室温クリープの粒内変形及び粒界の影響：日本金属学会2007年秋期講演大会、(2007/9/19、岐阜)、査読無
- ⑰ 亀山達也、松永哲也、佐藤英一、栗林一彦：予ひずみによる $\alpha$ -Tiの室温クリープの抑制：日本金属学会2007年秋期講演大会、(2007/9/19、岐阜)、査読無

- ⑱ 松永哲也、亀山達也、高橋孝平、佐藤英一、栗林一彦：六方晶金属における室温クリープ中の活動転位の特徴：日本金属学会2007春期大会：(2007/3/29、東京)、査読無
- ⑲ 高橋孝平、亀山達也、松永哲也、佐藤英一、北蘭幸一：Znの室温クリープにおけるすべり線と粒内結晶方位分布の観察：日本金属学会2007春期大会：(2007/3/29、東京)、査読無
- ⑳ 亀山達也、高橋孝平、松永哲也、佐藤英一、筧 幸次：Tiの室温クリープにおける固溶加工強化の影響：日本金属学会2007春期大会：(2007/3/29、東京)、査読無
- ㉑ 松永哲也、亀山達也、高橋孝平、佐藤英一、栗林一彦、六方晶金属における室温クリープ中の転位形態、第22回宇宙構造・材料シンポジウム、(2006/12/1、相模原)、講演後刷集 pp157-160、査読無
- ㉒ 松永哲也、佐藤英一、六方晶金属における室温クリープでの活動転位、軽金属学会第111回秋季大会、(2006/11/18、東京)、講演概要集 pp389-390、査読無
- ㉓ 松永哲也、佐藤英一：六方晶金属における室温クリープメカニズム：日本金属学会2006年秋期大会：(2006/9/18、新潟)、査読無

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ

[http://www.isas.jaxa.jp/home/sato\\_lab/](http://www.isas.jaxa.jp/home/sato_lab/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 英一 (SATO EIICHI)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・教授

研究者番号：40178710

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし