

結晶構造による金属・合金の室温クリープ現象の分類

佐藤 英一*・山田 智康**
田中 寿宗***・神保 至****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 55, No. 11 (2005), pp. 604-609

Categorization of ambient temperature creep behavior of metals and alloys on their crystallographic structures

Eiichi SATO*, Tomoyasu YAMADA**
Hisamune TANAKA*** and Itaru JIMBO****

The creep behavior at ambient temperature of typical h.c.p., b.c.c. and f.c.c. metals and alloys of annealed state were surveyed. Cubic metals and alloys demonstrated negligible creep strain under all stress ranges. In contrast, h.c.p. metals and alloys demonstrated significant primary creep behavior. In particular, Ti-6Al-4V alloy and CP-Ti metal showed significant creep behavior and accumulated large creep strain more than 1% in 90 s and 1600 s, respectively under 0.9 of 0.2% proof stress. After being cold-rolled, Ti-6Al-4V alloy and CP-Ti metal showed less significant creep behavior.

(Received June 6, 2005)

Keywords: creep, titanium alloy, h.c.p. metals and alloys, primary creep

1. 緒 言

代表的なチタン合金である Ti-6Al-4V は、現在最も広く用いられているチタン合金であり、宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部（前宇宙科学研究所）の科学衛星「はやぶさ」（2003年5月打上げ）の燃料タンクにも使用されている。しかし、この燃料タンクの耐圧試験時に、室温かつ降伏応力以下の圧力にもかかわらず、クリープと見られるひずみの蓄積が観察された。蓄積したひずみ量はそれほど大きなものではなく、構造物を設計する際に考慮される安全率の許容範囲内であったため、本タンクの場合は大きな問題にはならなかった。しかしながら、近年チタン合金（特に Ti-6Al-4V 合金）はファスナ類（ボルトやナット等）としても使用されており、この用途の場合は、クリープによる応力緩和により重大な事故につながる可能性がある。

このようなチタン合金の室温クリープは、その現象の存在は、1960年代に Ti-5Al-2.5Sn 合金¹⁾および Ti-6Al-4V 合金^{2,3)}において報告されている。しかしながら、その後研究はほとんど継続せず、1990年前後に散発的に Ti-6Al-2Cb-1Ta-1Mo 合金⁴⁾、Ti-0.4Mn 合金⁵⁾についての報告がなされたのみである。1990年代に入って、主に Mills のグループにより Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 合金^{6,7)}および Ti-6Al 合金⁷⁻⁹⁾を用いた研究がなされている。

この現象のメカニズムについては、かつては Andrade クリープ¹⁰⁾ではないかといわれたり²⁾、双晶が関与していると

いわれたりした⁵⁾。最近では、固溶 Al により短距離規則が乱されて直線上に配列させられた転位列が関与している^{7,8)}という議論がなされている。しかし、これらはそれぞれの研究での材料固有の観察に基づく推論であり、特に Ti-Al という合金系が室温クリープ出現に必須の条件であるか否かという点について批判的な議論を積み重ねていく必要があるように思える。

本研究は、チタンの室温クリープのメカニズムを解明することを最終目的とし、その第一歩として、どのような材料において室温クリープが発生するのかという観点で室温クリープ現象の整理を行った。まず始めに、発生した室温クリープはチタン特有の現象なのかどうかに注目し、純 Ti、 $(\alpha+\beta)$ -Ti、 β -Ti についてクリープ挙動を比較した。次に、材料の結晶構造に注目し、HCP、BCC、FCC 構造の代表的な金属および合金についてクリープ挙動を比較した。すでに一部を報告したクリープ挙動¹¹⁾に対して、対数クリープ式による解析を実施し、定量的な評価を行った。

2. 実験方法

緒言に述べたように、本研究では、HCP、BCC、FCC 構造の純金属および固溶体合金について、室温クリープ挙動を調べた。HCP に関しては、 $c/a=1.59$ の Ti、Zr と、 $c/a=1.62$ の Mg の比較も行った。なお、室温が絶対温度で表した融点の 0.4 以上になる Zn 等は採用していない。試験に用いた試料の略称、化学組成および熱処理条件を **Table 1** に示す。試料は圧

* 宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部（〒229-8510 相模原市由野台 3-1-1）。Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency (3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510). E-mail: sato@isas.jaxa.jp

** 東海大学大学院生（平塚市）〔現在：三協アルミニウム工業(株)〕。Graduate student of Tokai University (Hiratsuka, Kanagawa) [Present: Sankyo Aluminium Industry co. ltd.].

*** 東海大学大学院生（平塚市）。Graduate student of Tokai University (Hiratsuka, Kanagawa).

**** 東海大学工学部（平塚市）。Tokai University, School of Engineering (Hiratsuka, Kanagawa).

Table 1 Chemical composition, pre-treatment and measured 0.2% proof stress of the tested metals and alloys

Specimen	Chemical composition (mass%)	Treatment	0.2% Proof Stress (MPa)
CP-Ti	Ti-0.25Fe-0.20 -0.015H-0.08C -0.03N	973 K, AC	252
CP-Ti (CR)	Ti-0.25Fe-0.20 -0.015H-0.08C -0.03N	973 K, AC +CR 55%	592
Ti-64	Ti-6Al-4V-0.4Fe -0.20-0.08C-0.05N -0.015H	978 K, AC	981
Ti-64 (CR)	Ti-6Al-4V-0.4Fe -0.20-0.08C-0.05N -0.015H	978 K, AC +CR 40%	1018
Ti-15333	Ti-15V-3Al-3Cr -3Sn-0.25P-0.05N -0.05C-0.13O-0.1H	1073 K, AC	765
Pure Zr	99.2Zr	1123 K, AC	194
Zircaloy	Zr-1.56Sn-0.11Cr -0.22Fe-0.12O	950 K, AC	380
Pure Mg	99.95Mg	573 K, HR	67
AZ31	Mg-3Al-1Zn -0.03Mn-0.01Fe -0.005Ni-0.005Cu -0.02Si	573 K, HR	193
Pure Fe	99.99Fe	CR	363
1050Al	99.5Al	623 K, AC	96
5052Al	Al-2.5Mg-0.4Fe -0.25Cr-0.25Si -0.1Cu-0.1Mn -0.1Zn	523 K, AC	197

AC: air cooling, CR: cold roll, HR: hot roll

延板状態で、ほとんどが初期転位密度の低い焼なまし材であるが、pure Mg および AZ31 は 300°C 熱間圧延まま、pure Fe は冷間圧延ままとなっている。なお、CP-Ti および Ti-64 に関しては、焼なまし材に加えて圧下率 55%、40% で冷間圧延したものを用いた。なお Ti-64 は $\alpha+\beta$ の二相組織であるが、室温クリープという観点からは α 相が支配しているようなので、HCP 構造のグループに入れて議論した。

引張試験およびクリープ試験の試験片は、試料素材から放電加工機によって作製し、放電による熱影響部は 800 番のエメリー紙で除去した。初期ひずみ速度を $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ として、室温下でクロスヘッド速度一定の引張試験を行った。なお、荷重軸は試料の圧延方向と平行とした。

クリープ試験は、引張試験と同様に室温において圧延方向

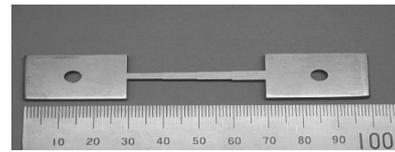


Fig. 1 Creep specimen with four cross sections.

を荷重方向にとり、約 24 時間、デッドウェイト式の一定荷重下にて行った。負荷応力は、各材料の巨視的な 0.2% 耐力を基準とし、その 55% から 90% の応力を 5% 間隔で負荷した。試験片は、Fig. 1 のように異なる断面積を持ったものを作製し、1つの試験片により 4つの応力におけるひずみをひずみゲージにより測定した。

本研究においては、ひずみゲージ自身のクリープについても考慮する必要があった。試験片に接着されたひずみゲージに一定のひずみが加わった場合、時間に伴って荷重とは逆方向のひずみが徐々に生じる、ひずみゲージのクリープという現象が生じる。これは主にゲージと試験片の間の接着剤のクリープによるものとされている。ひずみゲージの抵抗線の折返し部分（ターンタブ）を長くして、抵抗線部分全体に試験片のひずみが伝わるように改良されたゲージを使用し、きちんとした接着手順をとることで、Ti-15333 の最大荷重においても $3 \times 10^{-10} \text{s}^{-1}$ という正のひずみ速度が測定された（後述の ϵ_s はこれより小さい）。したがって、本研究におけるひずみ速度測定の精度はこの程度であるといえよう。

3. 実験結果

3.1 組織観察

Fig. 2 に各試料の光学顕微鏡写真の一例を示す。CP-Ti, Ti-15333, Pure Mg, AZ31, Pure Zr, Zircaloy, 5052Al, Pure Fe は、ほぼ等軸粒であり、切片法により測定した粒径はそれぞれ 20, 40, 121, 27, 36, 21, 32, 450 μm であった。Ti-64 については $10 \times 20 \mu\text{m}$ であり、圧延方向に伸びた粒であった。

3.2 応力 - ひずみ曲線

Fig. 3 に各試料の初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ における真応力 - 真ひずみ曲線を示す。CP-Ti, pure Mg, AZ31, pure Zr, Zircaloy, 1050Al, 5052Al, pure Fe では、鋭い降伏点を示さないなめらかな挙動を示したのに対し、Ti-64 および Ti-15333 は明瞭な降伏点がみられる挙動を示した。また、5052Al においてセレーションが観察された。また CP-Ti と Ti-64 については冷間圧延材についても示すが、0.2% 耐力が上昇し破断ひずみが減少しているが、降伏点付近の挙動は焼なまし材と似たままである。Table 1 に各試料の巨視的な 0.2% 耐力を示す。

3.3 クリープ曲線

Fig. 4 に HCP 構造の試料におけるクリープ曲線を示す。HCP 構造においては、純金属、合金によらず大きなクリープ挙動が観察された。特にチタンにおいては、純金属・合金を問わずその挙動が顕著である。CP-Ti においては $0.9\sigma_{0.2}$ (227 MPa) において 1600s の間に 1% のクリープひずみが蓄積し、Ti-64 においては $0.9\sigma_{0.2}$ (950 MPa) において 90s の間に 1% のクリープひずみが蓄積した。

Fig. 5 に立方晶系の試料におけるクリープ曲線を示す。ここでの縦軸は Fig. 4 の半分としてある。Pure Fe や 1050Al のように純金属の場合にはわずかにクリープひずみが蓄積した。

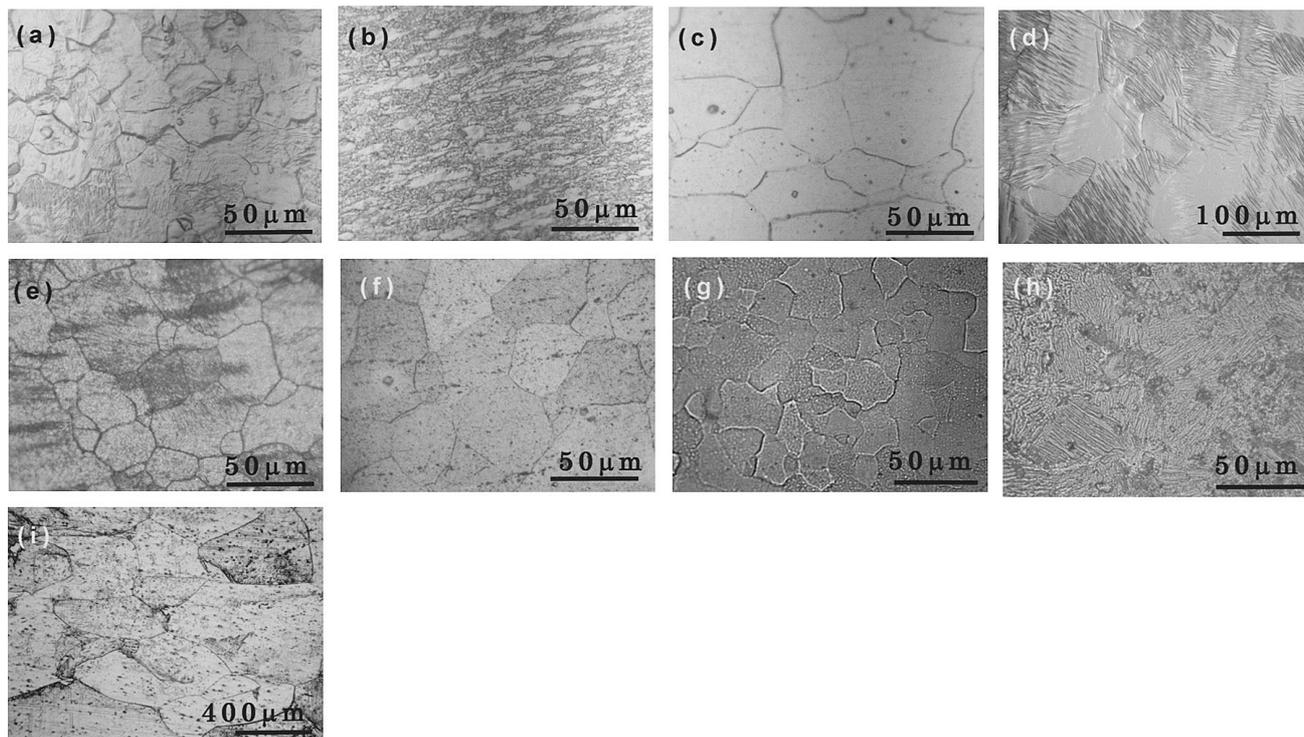


Fig. 2 Optical micrographs of (a) CP-Ti, (b) Ti-64, (c) Ti-15333, (d) pure Mg, (e) AZ31, (f) pure Zr, (g) Zircaloy, (h) 5052Al and (i) pure Fe.

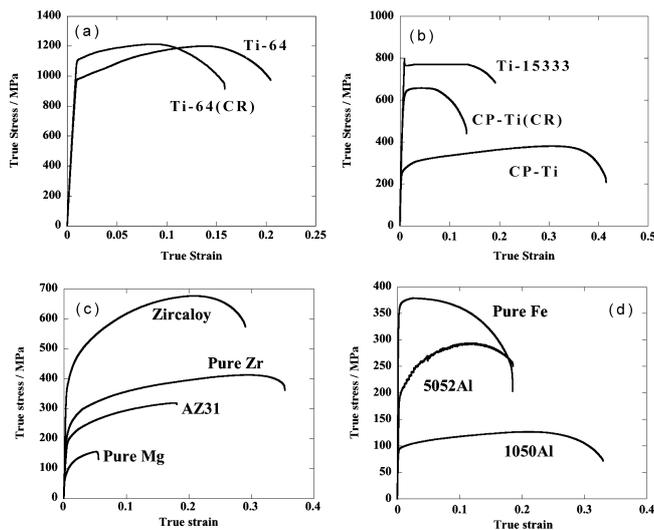


Fig. 3 True stress-true strain curves of (a) Ti-64 and Ti-64 (CR), (b) CP-Ti, CP-Ti (CR) and Ti-15333, (c) pure Mg, AZ31, pure Zr and Zircaloy, and (d) 1050Al, 5052Al and pure Fe.

しかし、それは非常に小規模なものであり、立方晶系の中で最もクリープした 1050Al でさえ、 $0.9\sigma_{0.2}$ (86.4MPa) において、8000s の間に蓄積したひずみは 0.1% にとどまった。これに対し、Ti-15333 や 5052Al のように立方晶系の合金においては、測定精度内でまったくクリープを示さなかった。

4. 考 察

4.1 クリープ挙動の解析

得られたクリープ曲線を、式 (1) の対数クリープ式でフィッティングし、最小クリープ速度を評価した。

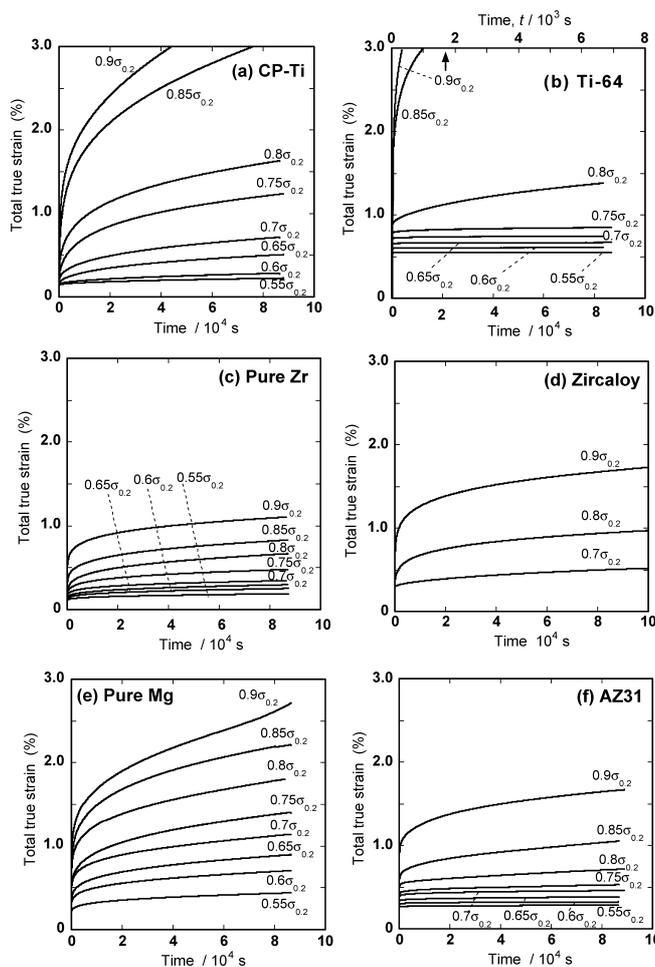


Fig. 4 Creep curves of hexagonal metals and alloys.

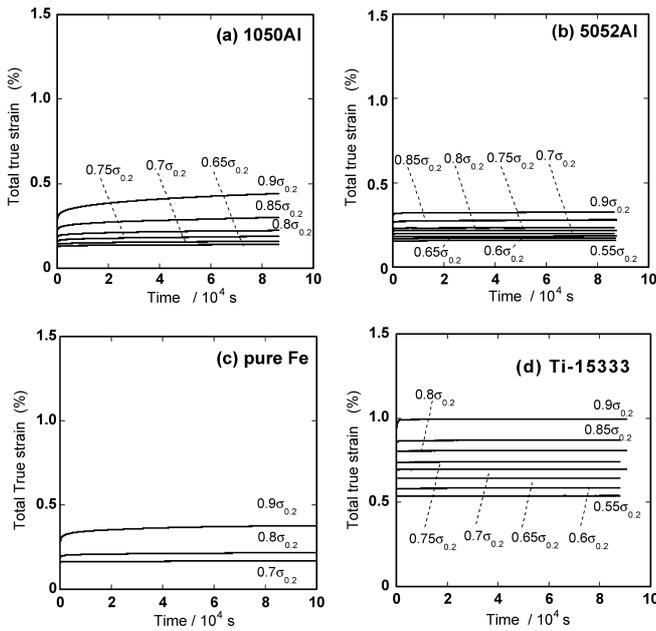


Fig. 5 Creep curves of cubic metals and alloys.

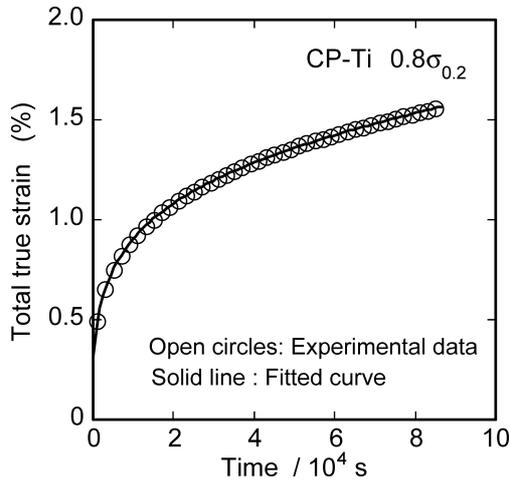


Fig. 6 Example of creep curve fitting of CP-Ti under $0.8\sigma_{0.2}$ by logarithmic creep equation. The experimental data are shown by circles and the fitted result is shown by a solid line.

$$\epsilon = \epsilon_i + \epsilon_0 \ln(1 + \beta_0 t) + \dot{\epsilon}_s t \quad (1)$$

ここで ϵ は全ひずみ, ϵ_i は荷重負荷時の瞬間ひずみ, ϵ_0 と β_0 は初期クリープに関するパラメータ, t は経過時間, $\dot{\epsilon}_s$ は最小クリープ速度に相当するパラメータであり, 以下では最小クリープ速度と呼ぶ。

Fig. 6 に, フィッティングの一例として, CP-Ti の $0.8\sigma_{0.2}$ のクリープ曲線を示す。実験データ (○) をフィッティング曲線 (実線) は非常によく再現していることがわかる。すべての条件に対しフィッティングを行ったが, $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-10} \text{s}^{-1}$ 以下のものはうまくフィッティングできなかったため, ここでは $\dot{\epsilon}_0 = 0 \text{s}^{-1}$ と評価した。

Fig. 7 に, 各試料における, 最小クリープ速度とヤング率で規格化した負荷応力の両対数プロットを示す。材料の結晶構造と合金化の違いによって, おもに3つのグループに分けることができる。低応力高ひずみ速度のグループが HCP 構造の純金属, 高応力高ひずみ速度のグループが HCP 構造の固

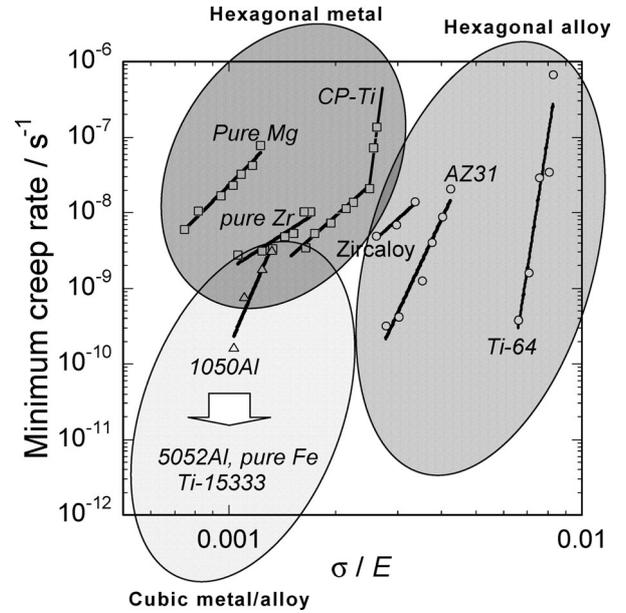


Fig. 7 Double logarithmic plot of minimum creep rate and stress normalized by Young's modulus.

溶体合金, ほとんどこの図上には載っていない低応力のグループが立方晶系の金属・合金である。

ほとんどの試料で, クリープ速度と応力は直線状の関係を示しており, 式 (2) のべき乗則クリープ式で整理することができる。

$$\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_{s0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0.2}} \right)^n \quad (2)$$

ここで n は応力指数, $\dot{\epsilon}_{s0}$ は 0.2% 耐力の大きさの応力を負荷したときの仮想的な最小クリープ速度である。

HCP 金属は CP-Ti の高応力側を除いて, 応力指数が3から5程度であった。CP-Ti の高応力側では, クリープ速度と応力指数が共に急に大きくなる, いわゆるべき乗則クリープのブレークダウンと似た挙動が観察された。また, この3種の中で CP-Ti は最も高応力側に位置しているが, これはチタンの弾性限 (ひずみ) が高いため, 0.2% 耐力を基準としたデータ領域も高応力側となっているためである。

ここで, Mg は c/a が理想比に近く一次すべり系は底面すべりであるのに対し, Ti と Zr は c/a 比が小さく一次すべり系は柱面すべりである。室温クリープ挙動は, このような一次すべり系には大きな影響は受けていないように見える。

HCP 構造の合金は, 固溶強化により 0.2% 耐力が上昇しているため, 0.2% 耐力を基準としたデータ領域は, HCP 金属よりも全体的に高応力側に位置している。この3種の中で Zircaloy が最も低応力側に位置しているのは, 固溶強化の割合が他の2合金よりも小さいことによる。Zircaloy の応力指数は4程度で金属と同程度であるが, AZ31 と Ti-64 の応力指数はそれぞれ10と30と非常に大きい値を示した。これは, CP-Ti の高応力側で見られているのと同様の, いわゆるべき乗則クリープのブレークダウンと似た現象であるようにも考えられるが, 低応力側での応力指数の低い領域が観察されていないため, 現在判断ができない。

立方晶系の合金はクリープ曲線上で見てもほとんどクリープひずみは発生せず、金属ではわずかにクリープひずみの発生が見られたが、定量的なクリープ速度を評価することができたのは 1050Al のみであり、それも最大で $3 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ という低い値であった。ただしアルミニウムにとって室温は絶対温度で表して融点の 0.32 であり、0.15 や 0.17 のチタンや鉄と定量的な比較をすることは、ここではあまり意味はないものと考えられる。

4.2 前加工の影響

Fig. 8 に冷間圧延を施した CP-Ti および Ti-64 のクリープ曲線を示す。焼なまし材において発生していた大きなクリープが、冷間圧延により初期転位密度が増加した試料においては、クリープ速度、クリープひずみ量ともに著しく減少した。

4.3 室温クリープメカニズムの考察

HCP, BCC, FCC 構造の代表的な純金属および固溶体合金において、室温クリープ挙動を比較した結果、HCP 構造の試料においては一次すべり系にも依存することなく大きなクリープを示すことが明らかとなった。Table 2 には、得られたクリープパラメータ n と $\dot{\epsilon}_{s0}$ およびこれに基づく室温クリープ出現の評価を示す。なお、CP-Ti は応力指数の低い低応力側のデータから評価した。ここでの評価は、 $\dot{\epsilon}_{s0} > 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の Ti-64 のみ◎、 $10^{-6} \text{s}^{-1} > \dot{\epsilon}_{s0} > 10^{-9} \text{s}^{-1}$ の他の六方晶系金属・合金

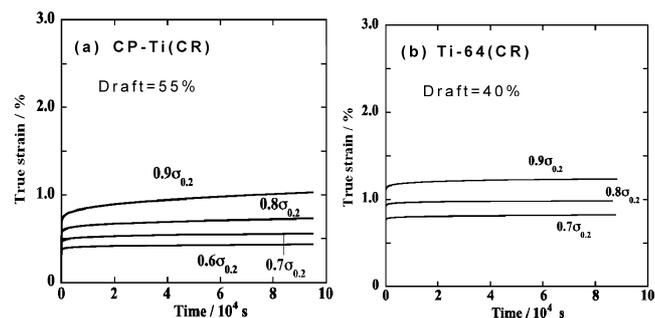


Fig. 8 Creep curves of cold-rolled CP-Ti and Ti-64.

および 1050Al を○とした。

このことから、室温クリープに HCP 構造が寄与していることは明白である。材料のクリープ変形は主に、転位の運動による転位クリープ、または原子の拡散による拡散クリープによって発生するが、本研究のクリープにおいては、拡散がほとんど生じない室温での変形であること、応力指数が 3~5 程度を示すこと、および次に述べる初期転位密度の影響があること等から、転位が関与しているのであろうと考えられる。

冷間圧延により初期転位密度が増加した CP-Ti および Ti-64 においては、焼なまし材と比べてクリープが著しく小さくなるという結果から、室温クリープは初期転位密度に依存している。材料に塑性加工が加えられ、大量の転位が導入された場合、その転位組織は転位同士で互いに絡み合った組織となる。冷間圧延材でクリープが小さくなったのは、この絡み合った転位が室温クリープに必要な転位の運動を妨げた結果であろうと考えられる。

今後、室温クリープ中の転位構造やすべり系の解明、そしてなぜ拡散の働かない低温で時間依存型の変形が生じるか等の研究が必要である。

5. 結 言

本報では、どのような材料において室温クリープが発生するのかを調査するために、試料を 3 つの結晶構造、純金属と固溶体合金に分類し、室温でのクリープ試験を行い、その挙動を比較検討した。これにより、HCP 構造を持つ材料のみに大きな室温クリープが発生すること、すなわち、室温クリープには HCP 構造が寄与していることが明らかとなった。しかも六方晶系金属・合金の中でもチタン合金にのみ顕著なクリープ挙動が観察された。また、この室温クリープは前加工により抑制することができた。

本研究の一部は財団法人軽金属奨学会の研究補助金によることを付記し、謝意を表する。

Table 2 Summary of the obtained creep parameters and the evaluation of ambient temperature creep in the tested metals and alloys

	hexagonal					cubic				
	c/a	material	creep parameter		evaluation	structure	material	creep parameter		evaluation
			n	$\dot{\epsilon}_{s0}/10^{-8} \text{s}^{-1}$				n	$\dot{\epsilon}_{s0}/10^{-8} \text{s}^{-1}$	
metal	1.59 (prismatic)	CP-Ti	4.1	4.6	○	BCC	pure Fe	-	-	×
		pure Zr	3.0	1.3	○					
	1.62 (basal)	pure Mg	4.7	10	○	FCC	1050Al	11	0.86	○
alloy	1.59 (prismatic)	Ti-64	30	180	◎	BCC	Ti-15333	-	-	×
		Zircaloy	10	2.1	○					
	1.62 (basal)	AZ31	4.3	6.2	○	FCC	5052Al	-	-	×

◎: $\dot{\epsilon}_{s0} > 10^{-6} \text{s}^{-1}$, ○: $10^{-6} \text{s}^{-1} > \dot{\epsilon}_{s0} > 10^{-9} \text{s}^{-1}$, ×: nil strain rate

参 考 文 献

- 1) A. W. Thompson and B. C. Odegard: Metall. Trans., **A4** (1973), 899–908.
- 2) B. C. Odegard and A. W. Thompson: Metall. Trans., **A5** (1974), 1207–1213.
- 3) M. A. Imam and C. M. Gilmore: Metall. Trans., **A10** (1979), 419–425.
- 4) W. H. Miller, R. T. Chen and E. A. Starke: Metall. Trans., **18A** (1987), 1451–1467.
- 5) S. Ankem, C. A. Greene and S. Singh: Scripta Metall., **30** (1994), 803–808.
- 6) S. Suri, G. B. Viswanathan, T. Neeraji, D. H. Hou and M. J. Mills: Acta Mater., **47** (1999), 1019–1042.
- 7) T. Neeraj, D. H. Hou, G. S. Daehn and M. J. Mills, Acta Mater., **48** (2000), 1225–1238.
- 8) T. Neeraj and M. J. Mills: Mater. Sci. Eng., A319–321 (2001) , 415–419.
- 9) V. Hasija, S. Ghosh, M. J. Mills and D. S. Joseph: Acta Mater., **51** (2003), 4533–4549.
- 10) A. H. Cottrell: Phil. Mag., **74** (1996), 1041–1046.
- 11) T. Yamada, K. Kawabata, E. Sato, K. Kuribayashi and I. Jimbo: Mater. Sci. Eng., A387–389 (2004), 719–722.