

工業用純チタンの α 域での動的および静的復旧過程とそれらに及ぼす酸素および鉄の影響

深井 英明*・皆川 邦典*・大内 千秋*²

Dynamic and Static Restoration Processes in the α Region of Commercially Pure Titanium, and Effects of Oxygen and Iron on These Processes

Hideaki FUKAI, Kuni-nori MINAKAWA and Chiaki OUCHI

Synopsis : Hot deformation behavior in the α region of commercially pure titanium (C.P. titanium) was investigated together with the effects of oxygen and iron on dynamic and static restoration processes. Hot compression tests were performed using a hot working simulator of THERMEC-MASTER-Z, and stress-strain (S-S) curves and dynamically restored microstructures were obtained under various hot deformation conditions covering the temperature from 873 to 1073K and strain rate from $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ to 1 s^{-1} . Static restoration behavior was investigated through variation of softening ratio with holding time obtained by intermittent two-steps hot deformation. Three types of S-S curves were obtained and classified by the deformation temperature and strain rate. Dynamic restoration process in the α region of C.P. titanium was confirmed to be dynamic recovery type from both of stress-strain curves and observation of dynamically restored microstructure. Both activation energy values in dynamic and static restoration processes were almost same as approximately 185 kJ/mol, which was very close to the activation energy for self-diffusion of titanium in α titanium. The effect of oxygen or iron with a respective content of 0.3% on flow stress and static restoration kinetics was relatively small, although the temperature-strain rate region for occurrence of dynamic recovery was slightly expanded by addition of these elements. These results appeared to be brought about by relatively high diffusivity of these elements in α titanium.

Key words: titanium; oxygen; iron; hot deformation; flow stress; dynamic recovery; activation energy; static recrystallization.

1. 緒言

工業用純チタン (C.P.チタン) では規格によって含有量は異なるものの、不純物あるいは合金元素として鉄、酸素、炭素、窒素および水素を含有している。これらの元素は、いずれも、室温での硬度、引張強度、延性、疲労特性などの機械的特性や耐食性に影響を及ぼすことが知られている^{1,2)}。近年チタン展伸材の製造コスト低減の観点から、インゴット溶製時の溶解原料としてスクラップチタンが大量に使用されている^{3,4)}。スクラップの再利用に際しては、スクラップ中の主要不純物元素である酸素や鉄の含有量およびC.P.チタンのグレードに基づいてスクラップ使用量が制約される⁵⁾。日本工業規格 (JIS) でのC.P.チタン展伸材の規格は1種から4種まで有り、酸素および鉄の含有量の上限値はグレードに応じて、各々0.15~0.40および0.20~0.50の範囲で規定されている。C.P.チタンの熱間圧延材や鍛造材などの製造に際しては、最終の熱間加工の加熱温度と加工温度は β 変態点未満の α 域で行われている⁶⁾。従って、C.P.チタンの α 域での熱間変形抵抗や高温変形挙動を調査し、それらに及ぼす酸素および鉄の影響を明確にすること

は重要である。一方、筆者の一人はヨード法で製造された超高純度チタンの諸特性を調査し、 α 相中へ微量に固溶したこれら元素が硬度や再結晶温度に顕著な影響を及ぼすことを報告してきた⁷⁻⁹⁾。また、 α チタン中に固溶した鉄は、粒界近傍に濃縮し、 β 相を形成し易いことが報告されている¹⁰⁾。C.P.チタンの高温変形挙動に関する研究では、C.P.チタンの厚板圧延における変形抵抗予測¹¹⁾、クリープ試験や熱間圧縮試験によりC.P.チタンの高温変形における活性化エネルギーを求めることが報告されている一方¹²⁻¹⁴⁾、 α チタン中に固溶した酸素や鉄の高温変形挙動や静的再結晶に及ぼす影響に関する系統的な研究報告は非常に少ない。

本研究は、C.P.チタンの α 域での動的および静的復旧挙動ならびにそれらに及ぼす酸素と鉄の影響について熱間圧縮試験により調査することを目的として行った。供試材には、酸素および鉄の含有量が各々0.038と0.018 mass%であるチタン材料を基準材として、酸素および鉄量を各々単独で0.3%まで増加させたチタン材料を準備した。また、熱間圧縮試験は熱間加工再現装置を用いて加工温度と歪速度を広範囲に変化させ、真応力-真歪(S-S)曲線の把握および動的復旧組織の観察を行った。一方静的復旧挙動の検討は、

平成17年4月11日受付 平成17年5月13日受理 (Received on Apr. 11, 2005; Accepted on May 13, 2005)

* JFEスチール (株) (JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

* 2 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

圧下間の保持時間を変化させた断続2段圧縮試験により得られるS-S曲線の変形応力の変化から求めた軟化度により静的回復・再結晶の進展を把握する方法を採用して行った。これらの実験研究によりC.P.チタンの α 域での変形抵抗や高温変形挙動および熱間圧縮加工後の静的再結晶挙動に及ぼす酸素および鉄の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材のC.P.チタンは、非消耗型アルゴンアーク溶解炉により溶製した。溶解原料には酸素含有量が低いスポンジチタン、純鉄小片および酸化チタン粉末を用いた。溶製したインゴットの重量は約457gであり、形状は長さ127mm、幅40mm、厚さ20mmである。溶製したインゴットの化学成分をTable 1に示すが、鉄および酸素ともに低い基本組成材、鉄のみを0.3mass%とした高鉄含有材、および酸素のみを0.3mass%とした高酸素含有材の3種類であり、以下これらの材料を各々Base材、High Fe材及びHigh Oxy材と称する。これらのインゴットには β 域である1273Kに加熱後、40mmから20mm厚まで熱間鍛造を施した。その後、 β 変態点以下の1123Kに加熱後、熱間圧延によって7mm厚の板材に仕上げた後、973Kにて3.6ks間加熱保持の焼鈍を施した。各供試材の変態点を昇温過程の電気抵抗値の変化から把握した。4端子法による電気抵抗値の測定は、直径3mm、長さ55mmの形状の試験片を用いて、真空加熱炉中で $1.67 \times 10^{-1} \text{K/s}$ の昇温速度で加熱しながら行った。

2.2 動的および静的復旧挙動の調査

7mm厚の熱間圧延板より、円柱圧縮試験片の高さ方向が素材の圧延方向となるように、直径6mm、高さ9mmの円柱圧縮試験片を採取した。熱間加工再現装置サーメックマスターZを用いて、高温圧縮試験を行った。本装置は、真空下での高周波加熱、油圧サーボ機構による広範囲での歪速度の可変・制御が可能で、加工後の冷却開始の遅れ時間を μs オーダーまで極少化したヘリウムガスによる急冷機能あるいはS-S曲線の自動作図機能などの機能を有している^{15,16)}。1073Kで300sの加熱保持後、873~1073Kの温度域の加工温度まで降温、10s間保持後圧縮加工を行った。加工度は圧縮率50%で、歪速度は $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} \sim 1 \text{s}^{-1}$ の範囲で変化させた。Zener-Hollomon parameterを用いた高温変形挙動解析のためにS-S曲線を把握し、変形応力の温度および歪速度依存性や酸素、鉄含有量の影響を調査した。また、動的復旧組織の把握のために、熱間圧縮直後にヘリウムガス急冷したサンプルのミクロ組織を光学顕微鏡およびフリップス社製CM-30による透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察した。組織観察のための腐食液には3%フッ酸+10%硝酸水溶液を、また電解研磨液には59%メタノール+35%エチレングリコールモノブチルエーテル+6%過塩

Table 1. Chemical compositions and α - β transformation temperatures of titanium materials used (mass%).

No.	Fe	O	C	N	H	T α (K)	T β (K)
Base	0.018	0.038	0.0024	0.0050	0.0022	1147	1165
High Fe	0.300	0.039	0.0024	0.0032	0.0025	1025	1160
High Oxy	0.017	0.322	0.0032	0.0038	0.0025	1186	1207

素酸を用いた。また、Base材およびHigh Oxy材については、1073Kで 1s^{-1} の歪速度の加工条件において、歪5%および20%で熱間加工を中断、除荷後直ちにヘリウムガス急冷を行い、歪量に伴う動的復旧組織の変化をTEMによって観察した。

一方、静的復旧挙動の調査には、断続2段圧縮試験により軟化度を把握する機械試験法を用いた。圧縮試験片を1073Kで300sの加熱保持後、923~1023Kの温度域の加工温度まで降温、10s間保持し、歪速度 1s^{-1} 、圧縮率50%で加工、その後加工温度で0.1から100sの保持時間で保持した後、2段目の圧縮加工を1段目加工と同じ歪速度、圧縮率20%で行った。1段目および2段目の加工時のS-S曲線より0.2%耐力や変形応力を求め、下記の式に基づいて軟化度 X_s を算出した。

$$X_s = (\sigma_m - \sigma_y) / (\sigma_m - \sigma_{y0}) \times 100(\%) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 σ_{y0} 、 σ_m は、各々1段目の加工時の0.2%耐力と50%圧縮加工時の変形応力、 σ_y は2段目の加工時の0.2%耐力である。加工間の保持時間が長くなるに伴い、2段目の加工時の σ_y は σ_m から σ_{y0} まで変化する。すなわち、加工ままの組織の場合、 $\sigma_y = \sigma_m$ および $X_s = 0$ となり、また再結晶が完全に終了した組織の場合、 $\sigma_y = \sigma_{y0}$ および $X_s = 100\%$ となる。一般に、軟化度 X_s が20%以下の場合には回復のみが進展し、20~100%では再結晶の進展に伴い X_s の値が増加することが確認されている¹⁷⁾。

3. 実験結果

3.1 真応力-真歪(S-S)曲線

Fig. 1~3に各々、Base材、High Fe材およびHigh Oxy材におけるS-S曲線に及ぼす歪速度 $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ での加工温度(各図の(a))、および加工温度1073Kでの歪速度(同、(b))の影響を示す。種々の加工温度と歪速度の組み合わせにより得られたS-S曲線の形状は、いずれの材料においても3つの種類に分類できる。すなわち、第1は本実験での加工条件のうち低温度ないしは高歪速度の加工条件で観察される連続的に加工硬化を示す形状、第2は若干の加工温度の上昇ないしは歪速度の低下した加工条件で観察される低歪側で加工硬化とピーク応力を示し、軟化後一定応力変形を示す形状、第3はより高温ないしはさらに歪速度が低下した加工条件での初期の加工硬化後一定応力変形を示す形状である。以下、第1のS-S曲線の形状を加工硬化型、第2を

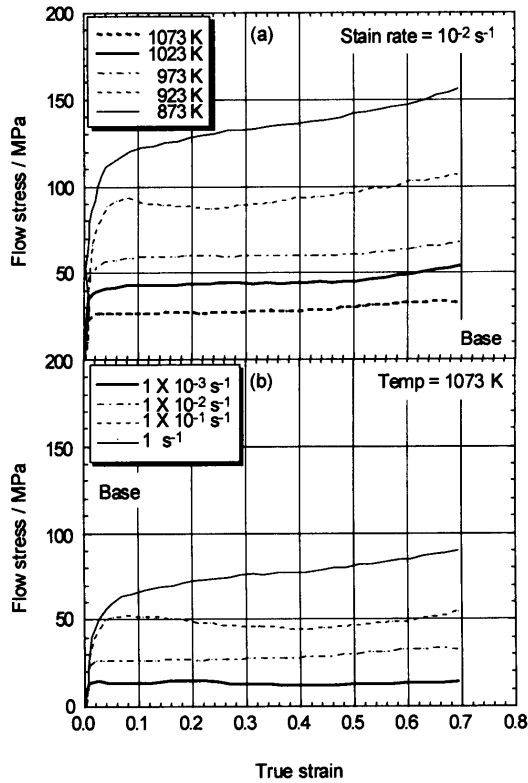


Fig. 1. Effects of (a) deformation temperature and (b) strain rate on stress-strain curves in base-titanium.

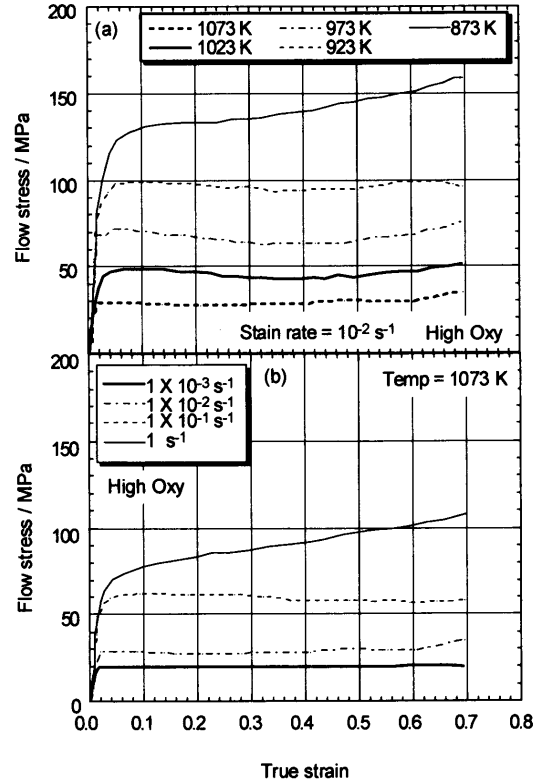


Fig. 3. Effects of (a) deformation temperature and (b) strain rate on stress-strain curves in high Oxy-titanium.

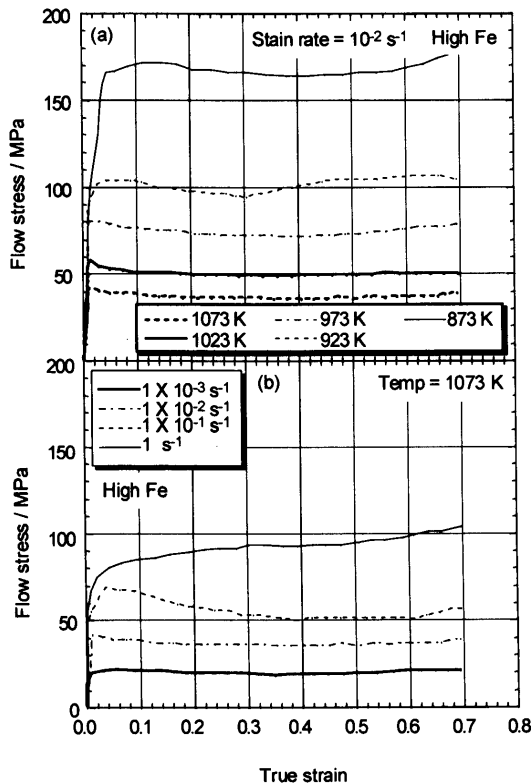


Fig. 2. Effects of (a) deformation temperature and (b) strain rate on stress-strain curves in high Fe-titanium.

ピーク型、第3を定常応力変形型と称す。たとえば、Fig. 1に示したBase材においては、加工温度873K、歪速度 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、あるいは加工温度1073K、歪速度 1 s^{-1} で加工硬化型を示す。加工温度が上昇した条件、あるいは歪速度が低下した条件の加工温度923K、歪速度 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、あるいは加工温度1073K、歪速度 $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ではピーク型を示す。また、さらに高温、あるいは歪速度が低下した条件の加工温度973~1073K、歪速度 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、あるいは加工温度1073K、歪速度 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ および $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ では定常応力変形型を示す。多くの金属、合金の高温変形の研究から一般的に第2のS-S曲線形状を示す場合は動的再結晶型金属、第3の形状の場合は動的回復型金属に分類されている。3つの材料とも第2の形状のS-S曲線が観察される加工条件は非常に限定されており、本実験条件内の高温、低歪速度の加工条件では第3の形状のS-S曲線が支配的である。すなわち、C.P.チタンの α 域での動的復旧過程は動的回復型と考えられる。Fig. 1~3の各図から低温でないしは高歪速度加工ほど、変形応力が高くなり、また定常変形の開始する歪が大きくなる傾向にあることが判る。また、High Fe材とHigh Oxy材での各加工条件では、Base材に比較して変形応力がやや大きくなっていった。なお、これら3種類のS-S曲線の発現に関しては、考察にて議論する。

Base材、High Fe材およびHigh Oxy材における歪速度 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、真歪0.4での変形応力の温度依存性をFig. 4(a)に示す。また同様に、加工温度1073K、真歪0.4での変形

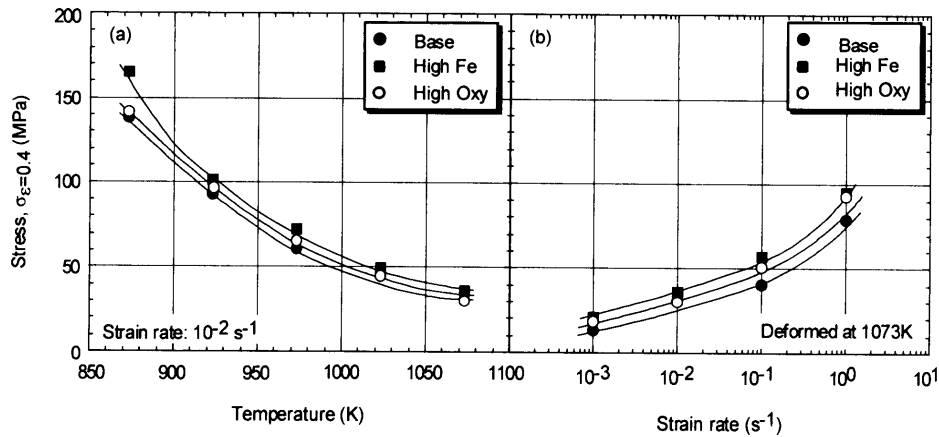


Fig. 4. Relationship between (a) the deformation temperature and flow stress at true strain of 0.4 at strain rate of $1 \times 10^{-2} s^{-1}$, and (b) strain rate and flow stress at true strain of 0.4 at a temperature of 1073K in titanium materials.

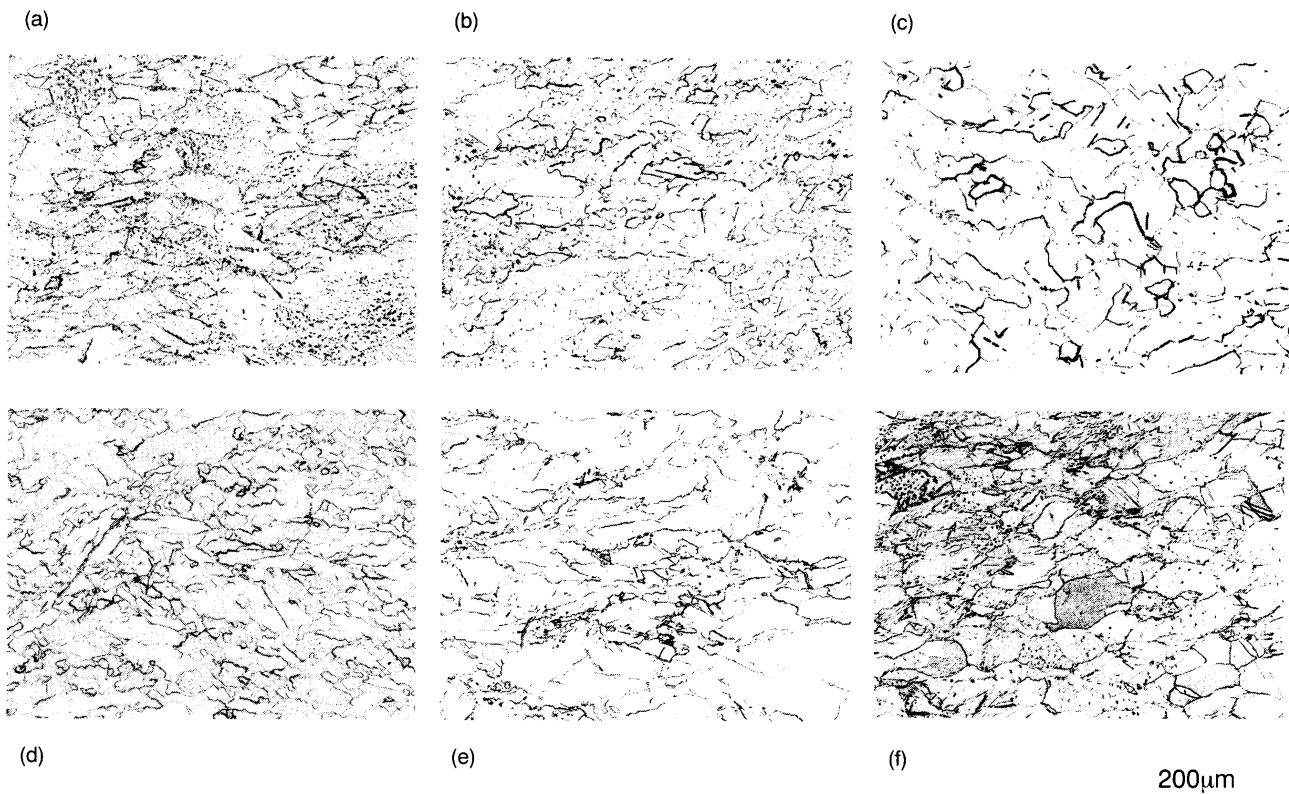


Fig. 5. Effects of the deformation temperature and strain rate on the microstructures in base-titanium. Deformed at (a) 873K (b) 973K and (c) 1073K at strain rate of $1 \times 10^{-3} s^{-1}$, and deformed at 1073K at strain rate of (d) $1 s^{-1}$, (e) $1 \times 10^{-1} s^{-1}$ and (f) $1 \times 10^{-2} s^{-1}$.

応力の歪速度依存性を Fig. 4(b)に示す。High Fe材および High Oxy材の変形応力は、各加工温度および各歪速度において Base材と比較して高応力であり、低温度あるいは高歪速度の加工条件ほど、Base材との変形応力の格差は拡大する傾向を示した。Base材に比較して、High Fe材での鉄含有量および High Oxy材での酸素含有量の増加量は各々 0.282 mass%、0.284 mass%である。また、これらの増加量に伴う最も歪速度の速い $1 s^{-1}$ での加工温度 1073K、真歪 0.4における変形応力の増加は、High Fe材で 15.4 MPa、High Oxy材で 14.0 MPaである。変形応力の上昇は、High

Fe材および High Oxy材において各々鉄含有量あるいは酸素含有量の増加によるものと考えられ、従って、鉄および酸素 1 mass%当りの変形応力増加は、各々 54.6 MPaおよび 49.3 MPaとなる。この場合、これらの元素による強化は、室温の場合と比較して極めて僅少である^{6,7)}。

3・2 動的復旧組織

Fig. 5に Base材について加工温度 (上段, Fig. 5(a), (b), (c)) および歪速度 (下段, Fig. 5(d), (e), (f)) の変化に伴う加工後の急冷組織の変化を示す。低温度加工組織である (a) (873K, $1 \times 10^{-3} s^{-1}$)あるいは高歪速度加工組織である (d)

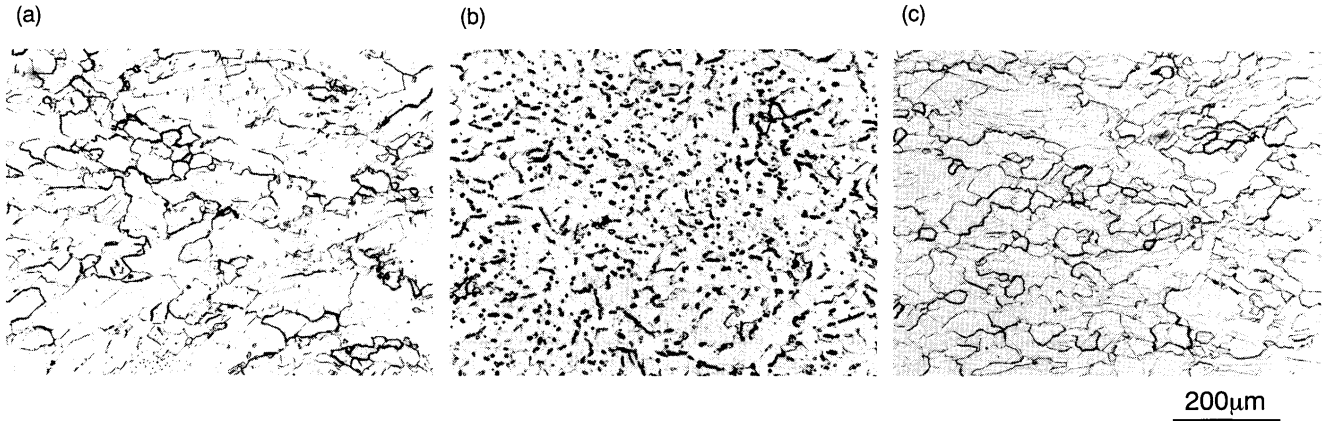


Fig. 6. Microstructure of (a) base-, (b) high Fe- and (c) high Oxy-titaniums deformed at 1023K at strain rate of $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

(1073K, 1 s^{-1}) では動的復旧の進展が抑制され、粒界形状が必ずしも明瞭ではない加工組織を示しているのに対して、高温度での低歪速度加工組織である(c) (1073K , $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)と(f) (1073K , $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)ではサブグレイン組織の形成が観察される。後者の動的復旧組織は、これらの加工条件でのS-S曲線が初期の加工硬化後定常応力変形に至る典型的な動的回復型のS-S曲線を示していることに対応しているが、この場合のサブグレイン粒径は定常変形応力で決まることが知られている¹⁸⁾。また、低温度、低歪速度加工組織の(b) (973K , $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)と高温度、中歪速度加工組織の(e) (1073K , $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$)でのS-S曲線は初期の加工硬化に引き続き軟化、すなわちピーク応力後の定常応力変形を示す一見動的再結晶型のS-S曲線を示した場合であるが、その動的復旧組織は(a), (d)の組織に類似しており動的再結晶組織とは明らかに異なる。

Fig. 6(a), (b)および(c)に加工温度 1023K, 歪速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の加工条件で加工した、Base材, High Fe材およびHigh Oxy材の各組織を示す。各組織ともサブグレイン組織であり、Base材に比較してHigh Fe材とHigh Oxy材のサブグレイン粒径はやや微細化している。この加工条件ではいずれのチタン材料とも動的回復型のS-S曲線を示したが、 α チタンの高温変形時の動的復旧過程がその動的復旧組織の観察からも動的回復型であることが確認された。High Fe材のサブグレイン組織では、サブグレイン粒界あるいはその近傍が強く腐食されているのが観察されるが、これは鉄が濃縮した領域と推定される。先に示したTable 1中に、昇温過程の電気抵抗値の変化から求めた各供試材の変態点を示す。ここで、 T_{α} および T_{β} は、それぞれ α 相から β 相への変態の開始温度および変態が終了し β 単相になる温度である。High Fe材の α 相から β 相への変態が開始する温度は1025Kであり、これは鉄の添加によって β 相が安定化し $\alpha + \beta_2$ 相領域が低温側に広がったためと考えられる。Fig. 6(b)の組織を示すHigh Fe材の加熱、加工温度は1073Kであり、低歪速度での変形中においても鉄濃縮相が

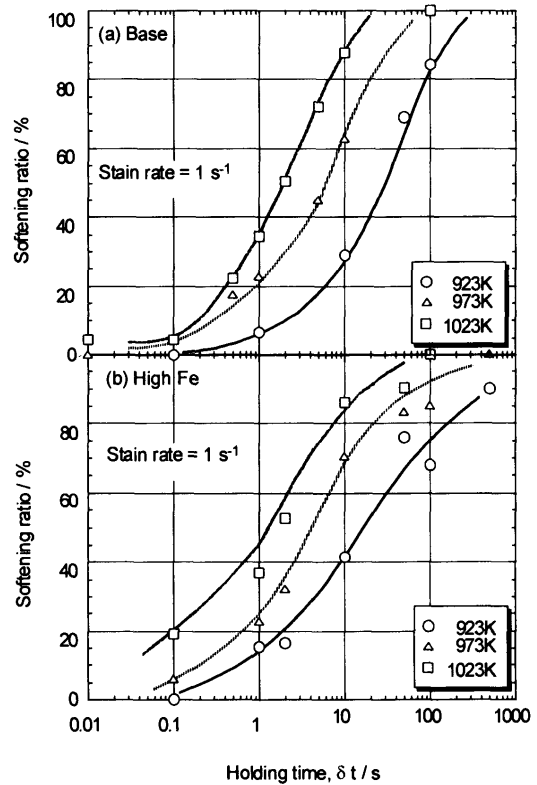


Fig. 7. Changes of softening ratio with holding time at various temperatures in titanium materials. (a) base- and (b) high Fe-titanium.

化学平衡的に存在する。しかし、 α 相中に分散したこのFe濃縮相の存在は、S-S曲線形状や変形応力に顕著な影響を及ぼさないことはBase材とHigh Fe材のS-S曲線の比較から明らかである。

3.3 熱間加工後の静的復旧挙動

Base材およびHigh Fe材について、保持時間を変化させた断続的2段の熱間圧縮試験で得られる変形応力から求めた軟化率の保持時間に伴う変化をFig. 7に示す。上段の(a)はBase材、下段の(b)はHigh Fe材の場合で、いずれも加工温度範囲が923~1023K, 歪速度は 1 s^{-1} である。なおHigh Oxy材では、各温度でBase材とほぼ同様の軟化率の変化を

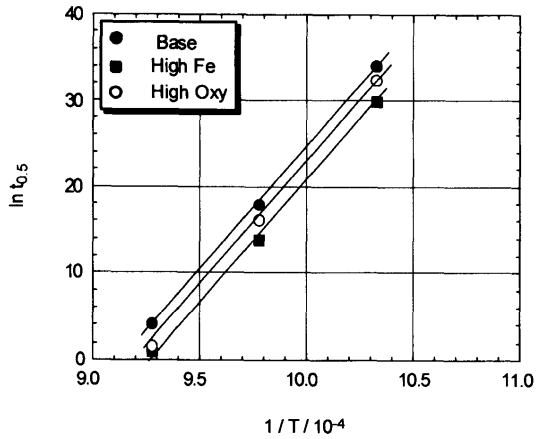


Fig. 8. Arrhenius plot of $t_{0.5}$ as a function of $1/T$ in titanium materials.

示している。両供試材とも軟化率曲線は加工・保持温度の上昇に伴い短時間側に移行しており、このことは静的復旧、すなわち静的回復・再結晶が高温度ほど短時間で進展することを示している。

加工温度 923~1023K、歪速度 1 s^{-1} において軟化率が 50% になる断続的 2 段の熱間圧縮試験での保持時間、 $t_{0.5}$ と加工温度との関係を Fig. 8 示す。Base 材、High Fe 材および High Oxy 材で、その傾きに顕著な差異は認められない。このことは、各チタン材料の軟化率から求められる活性化エネルギーがほぼ同じ値となることを示している。また、同一加工温度では、若干ではあるが Base 材において $t_{0.5}$ が一番大きく、High Oxy 材、High Fe 材の順に $t_{0.5}$ が小さくなる傾向を示している。すなわち、C.P.チタンの動的復旧過程後の静的復旧過程は、酸素および鉄の添加によって促進される傾向にある。

4. 考察

4.1 C.P.チタンの α 域での動的復旧過程およびそれへの鉄と酸素の影響

本研究では、C.P.チタンの α 域の高温変形挙動およびそれに及ぼす鉄と酸素の影響について検討し、温度及び歪速度に伴う S-S 曲線の形状が以下の 3 つのタイプに分類できることが判明した。すなわち、(a) 歪の増加とともに変形応力も単調に増加する加工硬化型、(b) 一旦変形応力がピークを示した後に定常応力変形を示すピーク型、(c) 変形応力が初期の加工硬化の後直ちに定常応力変形に移行する定常応力変形型である。これら 3 つのタイプの S-S 曲線が生じる加工温度と歪速度の領域を 3 種類のチタン材料別に Fig. 9 に示す。いずれのチタン材料とも、全体として、 1 s^{-1} の高歪速度変形では試験した全温度領域で加工硬化型を、また $1 \times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ 以下の低歪速度で高温領域では定常応力変形型を示し、またピーク型はこれらの間の温度、歪速度の加工条件で生じている。各種金属、合金の高温変形

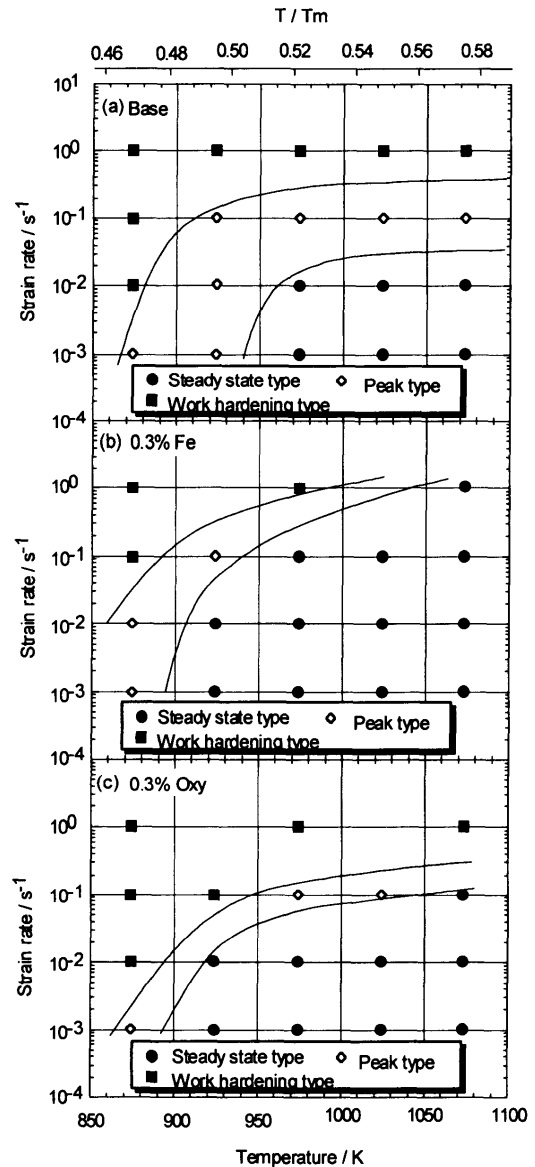


Fig. 9. Classification of shapes of stress-strain curves at various combinations of the deformation temperature and strain rate in titanium materials.

挙動は一般に動的再結晶型と動的回復型に分類される。積層欠陥エネルギーの値が比較的低い炭素鋼のオーステナイト相やオーステナイト系ステンレス鋼¹⁶⁾、あるいは Ni や Cu 等は前者に、またこの値が高い炭素鋼のフェライト相やフェライト系ステンレス鋼、あるいは多くの B.C.C 金属および Al 等は後者に分類されることが知られている。また、上記した (b) および (c) のタイプの S-S 曲線は、各々動的再結晶型金属および動的回復型金属の高温変形で生じる。高温変形あるいは熱間加工の温度領域は一般に、金属、合金の融点 (T_m) と加工温度 (T) の比、 T/T_m が 0.50~0.55 以上の領域であり、そこでは定常変形応力に対して温度と歪速度の互換性、すなわち Zener-Hollomon の関係式が成立する。本研究での熱間圧縮加工の温度領域は Fig. 9 の上部に示されているように、 T/T_m の値が 0.47 から 0.58 の範囲にあり、熱間から温間加工の温度領域を含んでいる。Fig. 9

に集約された3種類のC.P.チタンのS-S曲線形状の区分けにおいて、前記した熱間加工温度領域ではいずれも(c)のタイプ、すなわち動的回復型となる。冷間加工の場合に類似した加工硬化型のS-S曲線である(a)のタイプが生じるのは、加工温度領域が温間から熱間加工領域において動的復旧過程が極めて生じがたい高歪速度変形の場合のみである。また、(a)と(c)のタイプ間の加工条件で生じる(b)の動的再結晶型のS-S曲線が得られたのは歪速度が $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合であり、本来加工硬化型のS-S曲線がやや歪速度が低下したために動的復旧過程が作用し変形途中で応力の低下が生じ、一見動的再結晶型のS-S曲線になったものと考えられる。動的再結晶型の金属では、本実験において定常応力変形型の(c)のタイプのS-S曲線が発現した高温あるいは低歪速度の加工条件において、(b)のタイプのS-S曲線が発現するが、中温度あるいは中歪速度の加工条件において、動的再結晶型のS-S曲線が生じたのは、本質的に動的再結晶が発現したのではなく、加工温度が相対的に低い、すなわち T/T_m が低いため、動的再結晶型のS-S曲線形状が発現したものと考えられる。

また、ピーク型を含めてS-S曲線が定常変形状態を示す温度・歪速度領域は、High Fe材やHigh Oxy材ではBase材よりも拡張している。 $\alpha+\beta$ 型チタン合金においてFe, Ni, Coなどのチタン中で拡散の速い元素は熱間加工での変形応力を低下させ、また拡散を伴う粒界すべりの機構に基づく超塑性特性が改善するとの過去の報告がある¹⁹⁾。また、侵入型元素である酸素も同様に拡散の速い元素である。すなわち、拡散速度が速い鉄や酸素を含むチタン材料では、拡散が支配的である動的回復の定常変形が発現条件を低加工温度側および高歪速度側へ拡張するものと推測される。

4.2 動的および静的復旧過程での活性化エネルギーと動的回復組織

熱活性化過程が律速する高温変形挙動においては、歪速度 $\dot{\epsilon}$ と変形応力 σ との間にGarofalo²⁰⁾やSellars²¹⁾が提案した以下の式(2)が成立する。

$$\dot{\epsilon} = A (\sinh \alpha \cdot \sigma)^n \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 A , n および α は定数、 R はガス定数、 T は絶対温度、 Q は活性化エネルギーを表す。

式(2)中で σ を一定とした場合、活性化エネルギー Q は歪速度 $\dot{\epsilon}$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係より求められる。Fig.10はFig.1~3に示したBase材、High Fe材およびHigh Oxy材の各供試材のS-S曲線中で定常応力変形を示した場合についての絶対温度の逆数 $1/T$ と $\dot{\epsilon}_{\sigma=\text{const}}$ とのアレニウスプロットであり、その傾きより求めた活性化エネルギーの値をTable 2に示す。いずれの供試材においても高温変形における活性化エネルギー Q は、ほぼ185 kJ/molである。

高温変形における活性化エネルギーは、熱活性化過程を

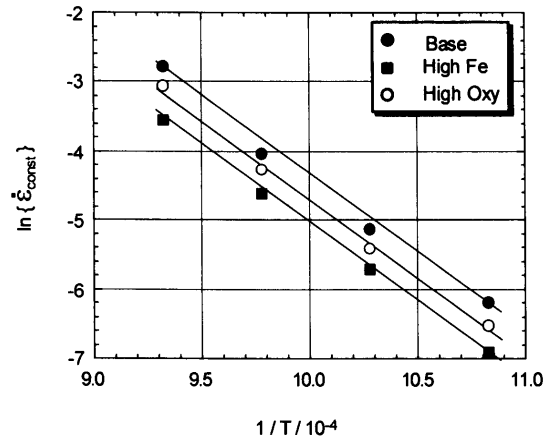


Fig. 10. Arrhenius plot of $\dot{\epsilon}_{\sigma=\text{const}}$ as a function of $1/T$ in titanium materials.

Table 2. Activation energy values in dynamic and static restoration processes, and α and n values of titanium materials evaluated from relationship between steady state flow stress and Z values.

	Activation energy in restoration processes		Stress exponent value	
	Dynamic (kJ/mol)	Static (kJ/mol)	n	m
Base	187	182	3.2	3.9
High Fe	185	170	3.3	4.0
High Oxy	190	182	3.5	4.0

支配する原子の拡散の活性化エネルギーに等しいと考えられる。 α チタンでのチタンの自己拡散ならびに鉄および酸素原子の拡散の活性化エネルギーは各々、184, 112および241 kJ/molであり^{22,23)}、本研究で求めたC.P.チタンの高温変形における活性化エネルギーはチタンの自己拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。微量に含有される酸素や鉄はこの活性化エネルギーには大きな影響を与えておらず、高温変形の熱活性過程を支配しているのはチタン原子の拡散であることを示している。及川らは、クリープ試験によって α 域でのC.P.チタンの高温変形挙動について研究し、剛性の温度依存性を考慮してS-S曲線を補正し解析を行っている。この研究で求められた活性化エネルギーは、184.4 kJ/molであり¹⁰⁾、チタンの自己拡散の活性化エネルギーおよび本研究で求めた活性化エネルギーとほぼ同等の値である。

一方、定常変形応力に及ぼす温度、歪速度の影響は下記のZener-Hollomon parameter (以下、 Z parameterと称す)、 $Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$ で示される。

これを用いて、式(2)は以下の式(3)のように変形できる。

$$Z = A (\sinh \alpha \cdot \sigma)^n \dots \dots \dots (3)$$

さらに、低応力変形の場合には、式(3)は次式(4)で近似できる。

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^m \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (4)$$

Fig.11に、Table 2に示した活性化エネルギーの値を用いて算出したZ値に基づく各供試材の $\log Z$ - $\log \sigma$ の関係を示す。これらの解析から求められたBase材、High Oxy材およびHigh Fe材の m および n の値を合せてTable 2に示す。一般に、動的回復型の金属、合金での m 値は5より小さい。本研究で求めたこの値は、各材料で4前後であり、この点からもC.P.チタンの α 域での高温変形挙動は動的回復型と考えられる。

Fig.12に動的復旧過程中の歪量に伴うマイクロ組織変化を検討するため、High Oxy材を1073Kにおいて 1 s^{-1} および $1 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ で加工した際の真歪量が5%と20%の場合についてTEM観察した結果を示す。Fig. 2のS-S曲線で示した

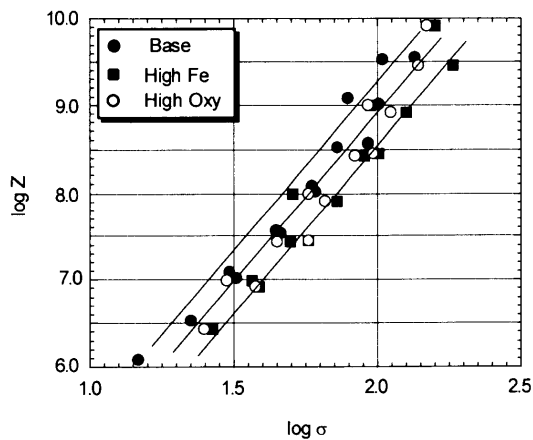


Fig. 11. Relationship between flow stress and Z value in titanium materials.

ように、歪速度が 1 s^{-1} 、すなわち高歪速度加工での5%歪は、加工硬化の初期段階であり、この段階でのTEM組織にはFig.12(a)に示したようにネットワーク状ないしはタンゲル化した転位が観察され、加工硬化がさらに進展した20%歪になるとFig.12(b)に示したように転位壁からなるセル状組織が観察されている。従来の動的回復型金属、合金では高歪速度加工においてもTEM観察では明瞭なサブグレーンの形成が報告されている¹⁸⁾。このような動的復旧組織の相違は、従来の研究の場合に比較して今回の加工温度、すなわち T/T_m が相対的に低いためと推定される。一方、低歪速度加工の場合には、5%歪においてすでに定常応力変形に至っており、Fig.12(c)に示したように極めて粗大な、またやや進展したサブグレーンの形成が観察される。Fig.12(d)に示す20%歪においても微視組織上の大きな相違は観察されず、サブグレーン粒内の転位密度は、粒ごとに大きな変動はあるが、平均的にかかなり高い。従来の報告では、定常変形中に形成するサブグレーン粒内の転位密度は、非常に低く、サブグレーン粒界の等軸性も非常に高い。これらの相違も加工温度、すなわち T/T_m が相対的に低いことに起因していると考えられる。いずれのTEM組織においても鉄の濃縮による β 相の生成は観察されなかった。これは、本供試チタン材の鉄含有量では、粒界等に鉄が濃縮はするものの β 相相生成に必要な濃度には至っていないためと推定される。

本研究では、熱間加工後の静的復旧、すなわち静的回復・再結晶の進展を機械試験法により調査した。この方法

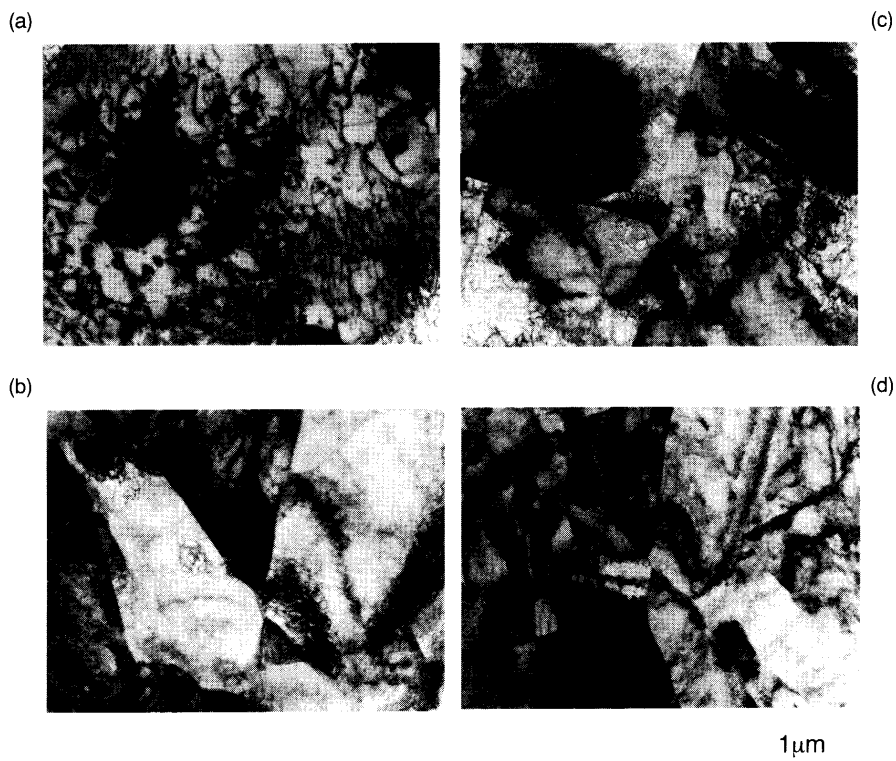


Fig. 12. TEM microphotographs of the microstructure in high Oxy-titanium deformed at 1073K, at stain rate of 1 s^{-1} and strain of (a) 5% and (b) 20%, and at strain rate of $1 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ and strain of (c) 5% and (d) 20%.

では、熱間加工後の軟化挙動において、以下の式(5)が成立する²⁴⁾。

$$1/t_x = C \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 t_x は軟化率が x になるときの保持時間である。また、 C は定数、 Q は活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は絶対温度である。Fig. 7に示したデータを基に、軟化率が50%となる $t_{0.5}$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係から各供試材の活性化エネルギーを求めたが、それらもTable 2に示す。各チタン材料の活性化エネルギーは170~185 kJ/molであり、鉄や酸素の添加による活性化エネルギーの変化は認められず、また動的回復過程での活性化エネルギーとほぼ等しい値である。すなわち、熱間加工後の静的復旧過程の組織変化は、 α 相におけるチタン原子の自己拡散に律則されて進展することを示している。また、Fig. 8において酸素や鉄添加材では静的復旧過程が促進する結果を示したが、この原因として、同一熱間加工条件において、High Fe材、High Oxy材はBase材よりも変形応力が高い、すなわち静的復旧への駆動力が高い動的復旧組織であることが寄与していると考えられる。

5. 結言

0.018%Feと0.038%Oを含有する工業用純チタンのBase材および0.3%の鉄と酸素を各々含有するHigh Fe材とHigh Oxy材を用いて、 α 域での加工温度および歪速度を変化させた熱間圧縮試験によりS-S曲線の把握と動的復旧組織観察を行うと同時に、断続2段圧縮試験による機械試験法により静的復旧過程の調査を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) 加工温度と歪速度の変化に伴い、加工硬化型、ピーク応力型および定常応力変形型の3種類の形状を有するS-S曲線が得られたが、加工温度の上昇および歪速度の低下に伴い、S-S曲線は加工硬化型からピーク型、さらには定常応力変形型の形状に推移した。しかし、ピーク型のS-S曲線は極めて限定された加工条件のみで観察され、定常応力変形型が主要なS-S曲線であった。

(2) 熱間加工条件に伴うS-S曲線の変化や変形応力解析および動的復旧組織の観察結果から、 α チタンは動的回復型金属であることが分かった。

(3) 鉄や酸素含有量を0.3%まで高めた供試材では変形応力のわずかな増加は生じたが、加工条件に伴うS-S曲線

の変化や動的復旧組織への影響は僅少であった。

(4) α 域で加工されたチタンの動的復旧の微視組織は高歪速度加工ではセル状であり、低歪速度では粒内転位密度がやや高いサブグレイン組織であった。低転位密度で等軸性の高いサブグレインが形成しない原因は、加工温度(T)が低いため融点(T_m)に対する加工温度、 T/T_m が低く、温間加工領域に近いと推定された。

(5) 動的および静的復旧過程の活性化エネルギーはいずれも180~190 kJ/molであり、この値は α 相でのチタン原子の自己拡散の活性化エネルギーに等しい。また、鉄や酸素含有量が高い供試材でも170~190 kJ/molと同様の値であった。

文 献

- 1) Materials Properties Handbook Titanium and Titanium Alloys, ed. by R.R.Boyer, G.Welsch and E.W.Collings, AMS, Metal Park, OH, (1994), 147.
- 2) Corrosion Control Subcommittee, Technical Committee, Japan Titanium Society: *Titanium Zirconium (Jpn.)*, **27** (1979), 3.
- 3) Titanium Technology Present Status and Future Trends, ed. by F.H.Froes, D.Eylon and H.B.Bomberger, TDA, Dayton, OH, (1985), 25.
- 4) Titanium and Titanium Alloys Source Book, ed. by M.J.Donachie, Jr., ASM, Metals Park, OH, (1982), 323.
- 5) M.J.Donachie, Jr.: Titanium A Technical Guide, ASM, Metals Park, OH, (1987), 66.
- 6) C.Ouchi: *Materia Jpn.*, **25** (1986), 672.
- 7) C.Ouchi, H.Iizumi and S.Mitao: *Mater. Sci. Eng. A*, **A243** (1998), No. 1/2, 186.
- 8) C.Ouchi: *Materia Jpn.*, **37** (1998), 22.
- 9) C.Ouchi and A.Kato: *Titanium Jpn.*, **44** (1996), 81.
- 10) H.Fujii: *Shinnittetsu Giho*, **352** (1994), 64.
- 11) S.Yamamoto and C.Ouchi: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 595.
- 12) M.Cui and H.Oikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49** (1985), 195.
- 13) F.Dyment: Titanium '80 Science and Technology, ed. by H.Kimura and O.Izumi, AIME, Warrendale, PA, **2** (1980), 519.
- 14) M.N.Vijayshankar and S.Anken: Titanium '92 Science and Technology, ed. by F.H.Froes and I.L.Caplan, TMS, Warrendale, PA, **2** (1993), 1733.
- 15) C.Ouchi and K.Matsumoto: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **22** (1982), 181.
- 16) C.Ouchi and T.Okita: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **22** (1983), 543.
- 17) S.Yamamoto, C.Ouchi and T.Osuga: Proc. Thermomechanical Processings of Microalloyed Austenite, ed. by A.J.Deardo, AIME, N.Y., (1982), 613.2.
- 18) C.Ouchi and T.Okita: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1982), 128.
- 19) J.A.Wert: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 2535.
- 20) F.Galofalo: *Trans. AISE*, **277** (1963), 351.
- 21) C.M.Sellars and W.J.Mag.Tegart: *Inst. Met. Rev.*, **158** (1972), 1.
- 22) The Iron and Steel Institute of Japan: Diffusion Data of Titanium and Titanium Alloys, (1994), 20.
- 23) M.Doner and H.Conrad: *Metall. Trans.*, **14** (1973), 2809.
- 24) A.J.Brand, S.Kalz, P.Henningsen and R.Kopp: 2nd Inter Conf. Modeling of Metal Rolling Processes, (1996), 2.