

電気抵抗率の精密測定による純チタンの組織評価

上田 正人^{1*}・坂本 貴則¹・池田 勝彦¹

Evaluation of Microstructure by Precise Measurement of Resistivity in Pure Ti

Masato UEDA^{1*}, Takanori SAKAMOTO¹ and Masahiko IKEDA¹¹Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan**Abstract**

Several metallic materials have been developed for many purposes by alloying and controlling microstructure. From the viewpoint of materials recycling, several properties should be controlled by the latter in simple alloys. The purpose of this work was to establish a method for evaluating microstructure in metallic materials by a precise measurement of electrical resistivity. Electrical resistivities at 77 K and 300 K were measured by a direct current four-point method in commercially purity titanium plates after tensile deformations. The resistivities basically increased by the deformations. The Matthiessen's plot shows good linearity. Microstructure might be potentially evaluated by this method.

Key words: Electrical resistivity, Matthiessen's plot, Titanium, Microstructural control, Anisotropy

1. 緒言

構造材料、機能材料を問わず、目的に応じた様々な金属材料が開発されている。一般的に、その諸特性は、合金組成と微細組織によって決定される。有限な資源を活用し、持続可能な社会を構築するには、金属材料のリサイクルは避けて通れない。その観点からは、複雑な合金設計を行わず、組織制御によって、目的とする特性を付与することが望ましい。特に鉄鋼材料やAl合金のようなリサイクルが一般化していないTiやTi合金では、シンプルな合金組成で組織制御による材料設計を推進することによって、効率的なマテリアルフローを構築することは極めて重要である。

近年、新たな電子顕微鏡観察技法などにより、非常に詳細な組織の解析が可能となっている^{1,2}。一方、電気抵抗率測定によっても組織ならびにその変化を推定することが可能であることが知られている。我々の研究グループでは、精密な電気抵抗率測定によって、Al合金、Ti合金、Cu合金における相変態挙動の観察や各種格子欠陥密度などの推定を行ってきた^{3,8}。Tiに関しては、冷間圧延⁷や引張変形⁸による電気抵抗率の変化についても調査した。その検出精度は極めて高く、例えばAl合

金におけるGPゾーンの形成までも捉えることが可能である。また、同手法は、試料体積が比較的大きい（透過型電子顕微鏡用試料の約 10^8 倍）ことから平均化された情報が数値として得られることも大きな特徴である。このような定量的な組織評価手法は、組織制御による材料設計に必須の技術のみならず、再溶解によるリサイクルプロセスの確立にも貢献すると確信している。本研究では、室温でhcp構造を有する純Ti板材の電気抵抗率を測定し、その組織と関連付けると共に、マティーセンプロット⁶を作成することで、板材における組織異方性の定量評価を試みることを目的とした。

2. 実験方法**2.1 電気抵抗率測定**

電気抵抗は、ナノボルトメータ (Keithley 2182A) と電流源 (Keithley 6221) を利用し、直流四端子法にて測定した。リード線には、純Tiワイヤーを用い、試料にスポット溶接することで、電流端子、電圧端子とした。通電方向の直交断面寸法は、マイクロメータによって、電圧端子間距離は、測定顕微鏡によって精密に測定した。100 mAを通電し、浮遊熱起電力は、極性変換を行うことで除去した。測定温度は、77 Kと300 Kとした。前者は、液体窒素中、後者は、シリコンオイル中で行い、精密に測定温度を制御した。300 Kにおける温度制御は、0.1 K単位、温度変動は、0.01 K以下であり、精密な電気抵抗の測定系と併せることで、超精密な電気抵抗率の

キーワード: 電気抵抗率, マティーセンプロット, チタン, 組織制御, 異方性

¹ 関西大学化学生命工学部

平成30年7月19日受理

*e-mail: m-ueda@kansai-u.ac.jp

絶対値を求めることを可能とした。

2.2 マティージェットの作成

まず、電子線後方散乱回折法 (Electron Back Scattering Diffraction ; EBSD) を利用し、工業用純 Ti 板 (CP-Ti, JIS1 種相当) の組織観察を行った。その (0001) 極点図を基準に、2 種の引張方向を有する引張試験片 (ゲージ部 : $L50 \times w2 \times t1$ mm) を切り出した。試料を石英管に 3 mPa 以下となるよう減圧封入した状態で、773 K で 3.6 ks 焼鈍し、炉冷した。

精密万能試験機を利用し、引張変形により所定のひずみ量を与え、速やかに除荷した。ゲージ部から短冊状の試験片を切り出し、断面の寸法差が $\pm 2.5 \mu\text{m}$ 以下の精度となるよう再整形した。77 K と 300 K の電気抵抗率 (ρ_{77}, ρ_{300}) を求め、マティージェットを作成した。

3. 実験結果および考察

3.1 電気抵抗率の異方性

Fig. 1 に EBSD 法で得られた CP-Ti 板の結晶方位マップと (0001) 極点図を示す。粒径が $10 \sim 80 \mu\text{m}$ 程度の等軸粒が観察され、2 か所に (0001) の強い集積が認められた。その集積に対して、A 方向と B 方向の引張軸を設定した。

室温にて、約 1~15% の引張変形による塑性ひずみを与え、短冊状に整形した後、77 K、300 K における電気抵抗率 (ρ_{77}, ρ_{300}) を測定した。電気抵抗率変化に加え、その比の変化もプロットした (Fig. 2)。なお、このひずみ量は実測値である。この電気抵抗比 (ρ_{300}/ρ_{77}) は、試料の寸法因子を含まないため、電気抵抗率における微小な変化が、本質的なものであるか、寸法測定の影響によるものか判定することができる。また、合金においては、電気抵抗率と電気抵抗比をモニターすることで、スピノード分解のような相分離も捉えることが可能である。

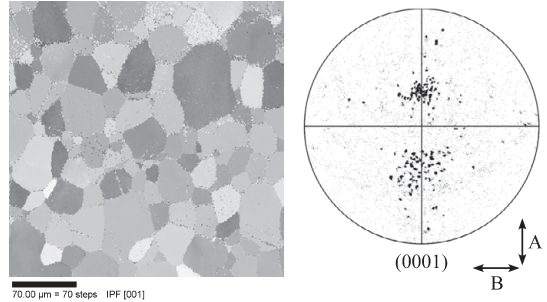


Fig. 1 Inverse pole figure map and (0001) pole figure obtained by EBSD technique in the CP-Ti plate. A and B indicate two types of tensile directions.

受取材 ($\epsilon = 0\%$) において、A 方向の電気抵抗率は、B 方向のそれに比べ高い値を示した。一般的に、結晶粒界は、電子散乱因子として働くため、その密度に比例して、電気抵抗率は増加する。この試料においては、結晶粒の形状が等方的 (Fig. 1) であるため、この電気抵抗率の異方性は、六方晶における結晶学的異方性に起因すると言える。

引張変形によって塑性ひずみを与えると、電気抵抗率は増加する傾向が観察された。しかしながら、塑性ひずみが約 7% 以上になると、その増加率が減少する傾向が認められた。一方、電気抵抗比は、A 方向で単調に減少、B 方向で減少した後、飽和した。このように、塑性ひずみ量の増加に伴う電気抵抗率の変化挙動にも強い異方性が観察された。

3.2 マティージェットによる組織評価

温度 T における希薄固溶体の電気抵抗率 (ρ_T) は、次式で表される⁹⁾。

$$\rho_T = \rho_T^p + \sum \Delta \rho_T^i \cdot C^i \quad (1)$$

ここで、 ρ_T^p は純金属 (溶媒) の電気抵抗率、 $\Delta \rho_T^i$ は溶

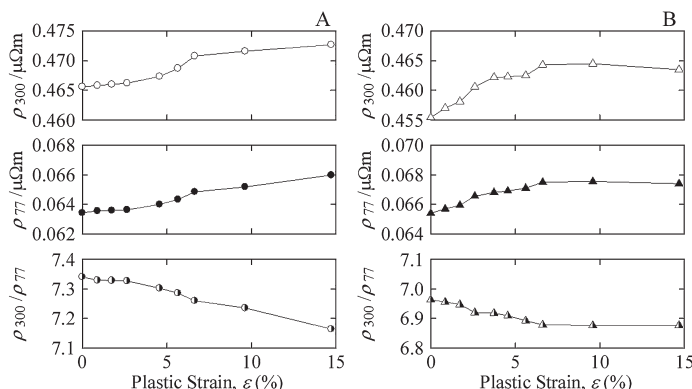


Fig. 2 Changes in resistivities at 77 K (ρ_{77}) and 300 K (ρ_{300}) by tensile deformation as a function of plastic strain.

質 i の単位濃度あたりの電気抵抗率の寄与, C^i は溶質 i の濃度である。ここで式 (1) において, 77 K と 300 K の 2 水準の温度を選択し, $\Delta\rho_T^i$ に温度依存性がないと仮定する。また, 電気抵抗比を R とする。

$$R = \rho_{300} / \rho_{77} \quad (2)$$

(1) 式, (2) 式より次式が誘導される。

$$\rho_{77} = (\rho_{300}^p - \rho_{77}^p) / (R - 1) \quad (3)$$

($\rho_{300}^p - \rho_{77}^p$) は定数であるので, ρ_{77} と $1/(R-1)$ の関係は, 原点を通る直線であるが, 実測した ρ_{77} を $1/(R-1)$ に対してプロットし, その帰直線を求めると, 次の一般式で記述される関係¹⁰ が得られる。

$$\rho_{77} = a/(R-1) + \beta \quad (4)$$

この経験式をマティーセン経験式と呼んでいる。

Fig. 2 に示した塑性ひずみ導入による電気抵抗率変化のマティーセンプロットを Fig. 3 に示す。A 方向と B 方向で塑性ひずみ量との対応を明確にするため, その目標値をプロットに付記した。最小二乗法で, 式 (4) における a , β を求めた。 a , β は, それぞれ A 方向で 0.60, -0.0031, B 方向で 0.83, -0.0074 となった。また, その相関係数は, 共に 0.99 以上であり, 非常に高い直線性を示した。Fig. 2 に示したような電気抵抗率変化もマティーセンプロットによって, 定量的に評価できることが示唆された。また, A 方向と B 方向の電気抵抗率では, $\varepsilon = 0\%$ における差分が, 引張変形後に単純に継承されるだけではないことも非常に興味深い。

これまで, このマティーセン経験式は, 試料寸法の測定誤差の検出など補足的に利用されてきた。しかしながら, 本研究によって, マティーセンプロットにおけるパラメータ a , β が, 組織における異方性の影響を強く受けることが明らかとなった。今後, 結晶学的, 組織学的

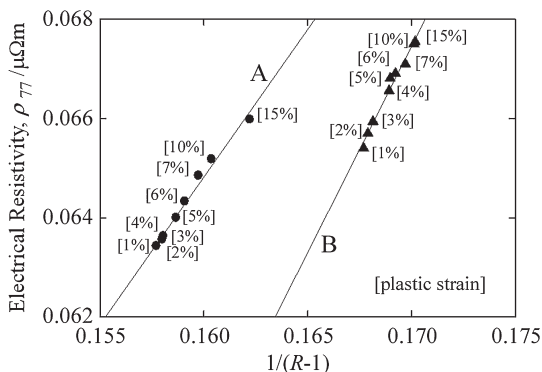


Fig. 3 Matthiessen's plot for CP-Ti after tensile deformation with the tensile directions of A and B.

異方性を有する金属材料の組織を, 数値を用いて定量的に評価する手法として利用できる可能性が示された。

4. 結 言

電気抵抗率測定によって, 金属材料の組織を評価する新規な手法を開発することを目的として, 純 Ti 板材の電気抵抗率を直交する 2 種の方向で測定した。得られた結果を列記する。

- 1) 純 Ti 板材には, (0001) 極点図において, 2カ所に強い集積が認められる特徴的な集合組織が発達していた。その結果, 組織的な異方性が発現し, 電気抵抗率にも異方性が現れた。
- 2) 塑性ひずみを与えると電気抵抗率は増加した。また, その変化挙動は, 塑性変形方向に強く依存した。
- 3) 引張変形後の電気抵抗率のマティーセンプロットは良い直線性を示した。また, 引張方向に依存して, その傾きと切片が変化した。これは, このプロットによって組織定量化が可能となる可能性を示唆している。

謝 辞

本研究の一部は, 公益財団法人軽金属学会の助成を受けて行った。

References

1. S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuhashi, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, S. Matsumura, J.S. Barnard, J.H. Sharp, P.A. Midgley: Ultramicroscopy, **111**, pp. 1168–1175 (2011)
2. E. Demir, D. Raabe, N. Zaafarani, S. Zaeferrer: Acta Mater., **57**, pp. 559–569 (2009)
3. G.R. Speich: Trans. Metall. Soc. AIME, **245**, pp. 2553–2564 (1969)
4. S. Komatsu, M. Ikeda, T. Miyashita, H. Yukimachi, T. Ikeda: in ICAA-6, Japan Institute of Light Metals, **2**, pp. 991–996 (1998)
5. M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto, K. Kamei, O. Maesaki, M. Kojima: Mater. Sci. Eng. A, **A213**, pp. 61–65 (1996)
6. S. Komatsu: Journal of the JSTP, **46**, pp. 813–817 (2005)
7. M. Ueda, K. Ota, M. Ikeda: Resources Processing, **60**, pp. 18–21 (2013)
8. K. Fujita, M. Ueda, M. Ikeda: Resources Processing, **61**, pp. 49–53 (2014)
9. S. Komatsu and S. Fujikawa: J. JILM, **47**, pp. 170–181 (1997)
10. S. Komatsu, K. Tatematsu, Y. Murakami, T. Kajiyama, M. Matsuo, T. Muramatsu: J. JILM, **35**, pp. 526–533 (1985)