

水素と加工・熱処理による超細粒チタン合金

Ultra-fine Equiaxed Grain Refinement of Titanium Alloys Resulting from Processing of Hydrogenation, Hot Working, Heat Treatment and Dehydrogenation

吉 村 博 文^{*(1)} 木 村 欽 一^{*(2)} 林 正 之^{*(3)}
 Hirofumi YOSHIMURA Kin'ichi KIMURA Masayuki HAYASHI

抄 録

本論文は、水素吸蔵・排出処理によるチタン合金の組織の等軸細粒化と力学的性質の向上について記述したものである。その注目すべき点は、次のような処理によって導入される三つのタイプの転位組織を制御することにある。すなわち、(1)時効による水素化物析出とその内部及び近傍への高密度転位の導入、(2) β 変態点低下を利用した低温域での熱間加工による転位セル組織の形成、(3) β 相よりの冷却による針状マルテンサイト相の生成とその内部への高密度かつ均一な転位の分布、である。 $\alpha+\beta$ 型 Ti-6Al-4V 合金に(3)-(1)及び(3)-(2)-(1)の処理を行うことによって超細粒組織が得られる。例えば水素を0.2%吸蔵させ、熱間圧延、冷却もしくは時効そして脱水素処理すると、粒径約1 μ mの超細粒組織が得られ、高い引張強度、疲労強度と優れた超塑性が得られる。

Abstract

This paper describes the equiaxed grain refinement and the improvement of mechanical properties of titanium alloys by hydrogenation and dehydrogenation. This refinement the control of three different types of dislocation structures introduced by the following treatments: (1) the precipitation of hydrides and the introduction of high-density dislocations into the interior and surrounding region of hydrides by aging, (2) the lowering of the β transus temperature so that the hot-working temperature can be decreased enough to retain the dislocation cell structure, and (3) the formation of acicular martensites and the uniform distribution of dislocations with high density in martensites by cooling from the β phase region. The ultra-fine grain refinement of $\alpha+\beta$ type Ti-6Al-4V alloy can be achieved by combining the treatments (3) and (1) or (3), (2) and (1). For example, ultra-fine grains of about 1 μ m in diameter which exhibit high strength, high fatigue strength and excellent super-plastic behavior can be obtained by 0.2% hydrogenation, hot rolling, quenching or aging and dehydrogenation.

1. 緒 言

現在、使用されているチタン合金の代表は、何といても $\alpha+\beta$ 型、その中でも Ti-6Al-4V 合金（以下6-4合金と記す）はその9割を占める。これらの力学的性質は組織によって変わり、組織制御とりわけ力学的性質に有効な細粒化のための加工・熱処理は極めて重要な冶金処理である。

最近、新しい組織制御法として、水素の利用が試みられている¹⁾。この処理の特徴は、必要なときだけ添加元素としての水素を吸蔵させ、適正な加工と熱処理を施し、その後脱水素するものである。これによって、予想もできないほどの細粒な組織、いわゆる超細粒組織が得られる。

2. チタンと水素

チタン系の材料（チタン、チタン合金など）は、Ti-H系平衡状態図²⁾からも分かるように、水素の固溶限が大きくかつ水素化物を形成することから、水素を多量に吸蔵する。その固溶量は、例えば温度500~600Kで、質量で約2%にも達し、これを原子%で表すと50at%，すなわちチタン原子1個に対して水素原子ほぼ1個の割合で存在できる。チタン合金の中に水素原子がぎっしりと詰まっていることになる。水素吸蔵合金は、この機能を巧みに利用した材料であり、今までのチタン-水素に関する研究の中では、この合金に関する研究が非常に多い。水素をいかに多く吸蔵させるか、そのための材料の中で起きている冶金的現象解明の研究が主である。

^{*(1)} 技術開発本部 光技術研究部 主幹研究員 工博
^{*(3)} 技術開発本部 光技術研究部 主任研究員

^{*(2)} 技術開発本部 光技術研究部 主任研究員
 (現 光製鐵所 生産技術部 掛長)

一方、チタン合金や鉄鋼材料を構造材料として使用する場合には、水素は材料を脆化させるので非常に嫌われ、使用状態においては、極力低減しておかなければならない。ASTM などの規格によれば、少なくとも150ppm 以下にしなければならない。従って、構造材料での水素に関する研究は、その有害性と低減法が研究の主体である³⁾。吸蔵性と有害性との双方に共通して、金属中の水素の挙動に関する基礎的研究も多く紹介されている⁴⁾。しかし、水素利用による組織制御に関する研究は少なく、やっと始まったばかりといっても過言ではない。

相変態に及ぼす水素の影響としては、水素は β 安定化元素であり、 β 相領域を拡大して β 変態点を低下させる。 β 相域からの冷却によって生成するマルテンサイト相も、水素含有量に応じて α' (hcp)あるいは α'' (ortho.)相とする報告⁵⁾もある。又、水素は、比較的低温域の約500~800K で水素化物として析出しやすく、かつこの領域で水素吸蔵もよく行われる。水素化物の結晶構造も、 δ (fcc)、 α (fct)などがあるとされている⁶⁾。ただ、これらマルテンサイト及び水素化物の結晶構造が、次に述べるマトリックスの組織制御にそれほど影響を及ぼすとは考えにくいので、ここではこのような構造があることのみにとどめておく^{*1)}。

構造材料の組織を制御する上で、連続冷却変態線図(CCT 曲線)は非常に重要である。最近、水素吸蔵された6-4合金の CCT 曲線に関する研究も行われている⁷⁾。著者らが、この水素利用による組織制御法の研究を始めたきっかけは、有害元素である水素を極力低減させるための実験を試みていたときに、脱水素処理の前後において組織がやや変化することに気づいていたことと、何と云っても Amano らによるニオブ水素化物析出に伴う高密度転位の局所導入という知見⁸⁾を、組織制御法に適用すべきとの提言によるところが大きい⁹⁾。

3. 水素吸蔵・排出処理を利用した超細粒化

水素を吸蔵させてマトリックスの組織を細粒化させるには、固溶水素と水素化物、とりわけ水素化物をうまく使いこなさなければならない。例えば鋼のマトリックスの細粒化研究でも、これまで析出物の有効活用が焦点となってきた。ただ、鋼の場合は析出物が素材にそのまま残ってしまうので、析出物が存在しないマトリックスのみの細粒化は原理的に不可能である。ところが多量の水素を吸蔵できるチタン合金では、水素化物を析出させ、そこに局所的に転位組織を残して脱水素できるので、マトリックスのみに析出物と同程度の大きさの再結晶粒を作ることが可能である。

“析出物と同程度の大きさの再結晶粒を” 作るとなると、まず析出物が再結晶の核生成サイトになりうることで、析出物そのもののサイズができるだけ小さいものでなければならない。そのためには、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金では、水素化物を $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態のどの時点で析出させるかが重要である。

この点について、著者らは、次のような指針を立てて研究を進めてきた^{1,10,11)}。すなわち $\alpha+\beta$ 型チタン合金に適量の水素を吸蔵させ、 β 相域で溶体化処理(以下 β 処理と記す)後:

より多くの再結晶核の起点を付与するために、

(1) 比較的低温での時効により水素化物を析出させ、高密度転位の

局所導入を図り、これを再結晶の核とする。

この考えは、Amano ら⁸⁾によるニオブ水素化物の内外、特にその内部に導入される高密度の転位の観察に由来する。なぜなら、このような高密度の転位の集積箇所は、焼鈍過程において、再結晶核を形成する恰好の場所となり得るからである。このように、水素化物は好都合な独特な性質を有している。

そして、この水素化物の微細析出起点を、より多く付与するための前処理として、

(2) 加工による転位セル組織を形成し、

(3) α_M 変態により β 相を細分割化し、 α_M マトリックスへ均一な転位を導入する。

この場合の水素化物の析出は、 α 変態後を前提としているので、処理は(3)-(1)の組合せ及び(3)-(2)-(1)の組合せで行う。前者を処理 A、後者を処理 B と称することとする。この後、脱水素再結晶焼鈍を行う。

一方、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態途中で水素化物を析出させる、いわゆる共析変態を利用する研究が米国¹²⁾その後中国¹³⁾などで行われている。この方法は、6-4合金に水素を吸蔵させ、 β 相域に加熱後粗粒な β 相を恒温変態(共析変態)によって α 相と水素化物との二相に分離させて細粒化しようとするもので、いわゆる粗粒の二相分割法である。これを処理 C と称することとする。この方法によって細粒化は可能であるとしているが、しかし、著者らの追試によると、一部に針状粒が残存することが判明している¹⁰⁾。恒温変態させる温度の選択がかぎと思われるが、いずれにしても、適正温度範囲がかなり狭いように思われる。

以上三処理の熱履歴を模式的に図 1 に示す。これらの方法を鋼の場合に例えれば、前者の著者らの方法は、焼入焼戻もしくは制御圧延法であり、後者はオーステナイト相からのパーライト(フェライト相+炭化物の層状組織)変態法である。細粒化の点では、前者の方がはるかに優れていることは、自ずから予想がつく。

次に、著者らがこれまでにこれらの処理を6-4合金に適用した場合の組織、力学的性質例について記述する^{1,10,11)}。

3.1 水素吸蔵による α_M 変態組織の変化

水素を吸蔵させると、 β 変態点が低下するので、 β 処理温度を低くでき、小さめな β 相粒を得ることができる。この現象は、処理 A、B 及び C いずれにも共通して利用されるものである。又、水素を固溶すると α_M 化傾向が極めて強くなるので、これを利用した処理 A、

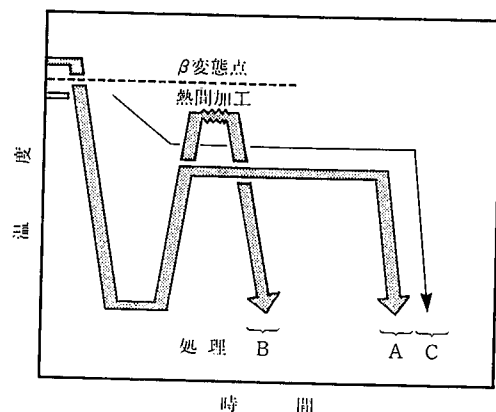


図 1 水素吸蔵材の加工・熱処理の熱履歴(処理 A、B 及び C)

*1 水素吸蔵したチタンでのマルテンサイト及び水素化物は、このように種々の結晶構造を持つとされているが、ここではこれらを総称して前者を α_M 、後者を δ と記した。

Bでの β 処理時の冷却が空冷のような緩冷却でも、容易に針状 α_M 組織とすることができ、 α_M 相内には多くの転位が導入される(写真1参照)。このように水素を吸蔵させると、前処理の β 処理段階で、 β 相の細分割化と α_M マトリックスへの比較的均一な転位の導入が行われる。

3.2 時効処理(処理A)

α_M 化後時効させる処理Aでは、均一な超細粒組織を得るには、水素1.0%程度が必要である。この材料を α_M 化後700~800Kで時効処理をすると著しく硬化する。この状態で組織観察すると、1 μ m以下の多くの水素化物の分散析出が確認される(写真2参照)。

超細粒化の主因は、水素化物の微細分散析出による高密度転位の局所導入によって転位の集積場が作られ、これが次の過程の再結晶の核生成サイトになり得ることにある。すなわち、水素化物を微細に析出させれば、再結晶核生成サイトが高密度に付与されるという考え方である¹⁾。

水素化物の析出は、Amanoら⁹⁾のニオブの場合に確認、提唱されているように、その形態はレンズ状であり、その内外、とりわけ内部には高密度の転位が、そしてミッドリブが存在するなどから、 α_M 変態と類似の機構、つまり剪断変形を伴った機構によって行われるものと考えられる。このような水素化物内外の転位の観察は、その後Koiwaらによっても報告されている¹⁰⁾。そしてこのようにして生成した局所的高密度転位領域は、次の脱水素焼鈍過程で再結晶核となりうることを、透過型電子顕微鏡での動的観察によっても確認されている¹¹⁾。

3.3 加工を併用した処理(処理B)

加工を行う処理Bでは、加工時の割れを懸念して、水素0.2~0.5

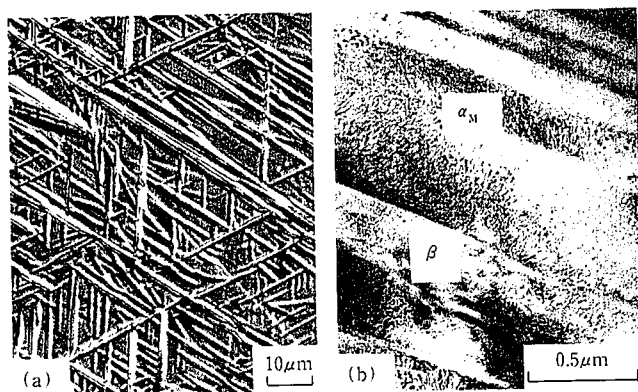


写真1 水素吸蔵(1.0%)材の β 処理(空冷)後の(a)光学及び(b)透過型電子組織

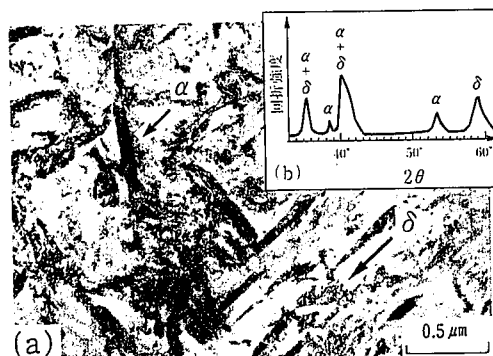


写真2 水素1.0%材の処理A(α_M 化-773Kで28.8ks間時効)後の(a)透過型電子組織と(b)X線回折解析図

%程度の材料を適用するが、この程度の水素量でも、均一超細粒な組織がえられる。

水素0.2%材を α_M 化後、 $\alpha+\beta$ 二相域で熱間圧延すると、圧下率の増加と共に細粒化する。60%の圧延で粒径約1 μ mの超細粒組織が得られる(写真3参照)。

$\alpha+\beta$ 二相域での加工では、 α 、 β 相の境界から発生する転位が起因となって、変形帯を形成し、変形帯はセル・ウォール自身に他ならないので¹²⁾、これが再結晶核発生の場所として働くばかりでなく、セル・ウォールの数の増加すなわちセル・サイズの細粒化は、加工後の冷却時の α_M 変態にあたってバリエーションの細粒化をもたらす、 α_M マトリックスにその後の水素化物析出サイトを増加させる。このことも再結晶核の数を増大させる一因となっているものと考えられる。これが、処理Aのように加工を加えない場合の必要な水素量(約1%)に比べて、処理Bのように加工を加える場合では、少量の水素量(0.5%以下)でよい理由であろう。

一般に高温での変形抵抗は、 β 相の方が α 相よりも小さい。つまり、 $\alpha+\beta$ の二相混合の場合、 β 相の量が多いほど変形抵抗は小さくなり加工性は著しく改善される。このことから、本処理法は、組織を細粒化させることの他に加工性をも改善する方法になり得る。

3.4 恒温変態の利用(処理C)

Kerrら¹³⁾による方法で、水素1.0%材を β 化し、その後、冷却して恒温処理により共析変態(α 相と水素化物に分離)させて空冷する。

3.5 処理A、B及びCによる超細粒化

以上のように、加工を行わず時効の処理A、加工を行う処理B及び共析変態の処理Cを行った後、脱水素焼鈍したものの光学顕微鏡組織を写真4に示す。

加工を行わない処理Aにおいて、前処理として β 単一相域より冷却したもの(写真4(a))では、一部粒界 α が残っているものの、ほとんどが超細粒を示し、 $\alpha+\beta$ 二相域から冷却処理したもの(写真4(a'))では、粒界 α のない比較的均一な超細粒組織を示している。これらの粒径は、約1 μ mに近い。すなわち時効時に析出した水素化物の大きさ(約1 μ m以下)とほぼ同じ再結晶粒が得られている。一方加工を加味した処理B材(写真4(b))では、粒径約1 μ mないしそれ以下の超細粒かつ均一な組織を示しており、これは今までみたチタン合金組織のなかで、もっとも均一細粒な組織である。共析変態の処理Cの場合(写真4(c))は、超細粒を示しているものの部分的には針状晶が残留している。

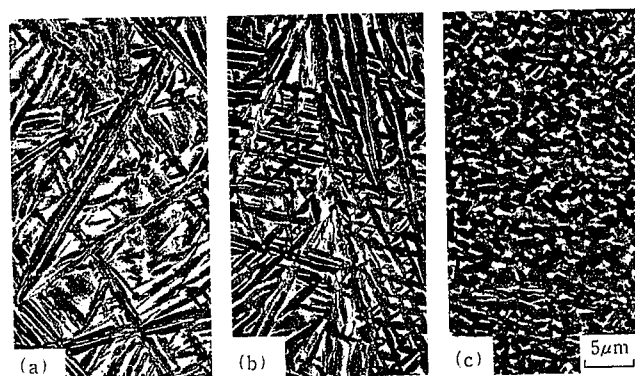


写真3 水素0.2%材の処理B(α_M 化- $\alpha+\beta$ 二相域にて(a)0%、(b)20%、(c)60%、熱間圧延)後の走査型電子組織(いずれも脱水素後の組織)

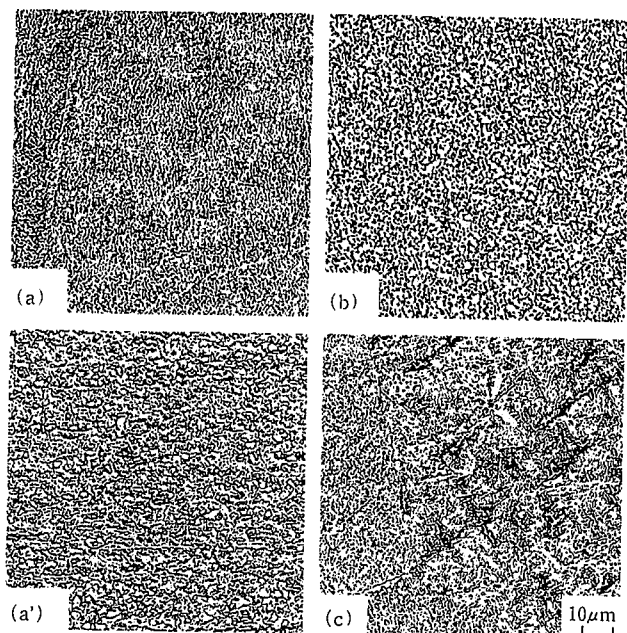


写真 4 処理 A, B 及び C 後, 脱水素焼鈍したものの光顕組織.
処理 A では前処理を (a) β 単一相より冷却した場合と
(a') $\alpha + \beta$ 二相域より冷却した場合を示している。

以上の中から, 処理 B 材の透過型電子顕微鏡組織を写真 5 に示す。
均一かつ等軸な超細粒再結晶組織を示している。

4. 水素処理による超細粒化と力学的性質

水素吸蔵-加工-熱処理-脱水素処理による超細粒化によって,
力学的性質すなわち引張強度と疲労強度, 材質異方性そして超塑性
などがどのように変化するかについて記述する^{1,11)}。

4.1 引張強度と疲労強度

粒径 $1 \mu\text{m}$ 程度の超細粒化によって, 強度 (0.2% 耐力, 引張強さ)
は著しく向上する。ここで処理 A, B, それに水素処理なしで B と
同じ処理を施したもの (B') の 0.2% 耐力を圧延方向に平行 (L) と直角
(T) の各々の方向で表したものを図 2 に示す。

ここで注目しなければならないことは, 耐力は各々の処理による
細粒化によって向上するが, 加工を併用した処理 B あるいは B' 材で
はかなりの異方性を示すこと, これに対して, β 処理後焼鈍した処理
A ではそれがほとんど見られないことである。後者は, β 処理による
 α_M 変態によって, 方位のランダム化が行われるためと考えられる。
このことから, 材料の細粒化による高強度化には処理 B, 材質異方
性低減には処理 A の適用が有効であることが分かる。



写真 5 水素 0.2% 材の処理 B (α_M 化 - $\alpha + \beta$ 二相域にて 60% 熱間
圧延) - 脱水素焼鈍後の透過型電子顕微鏡組織

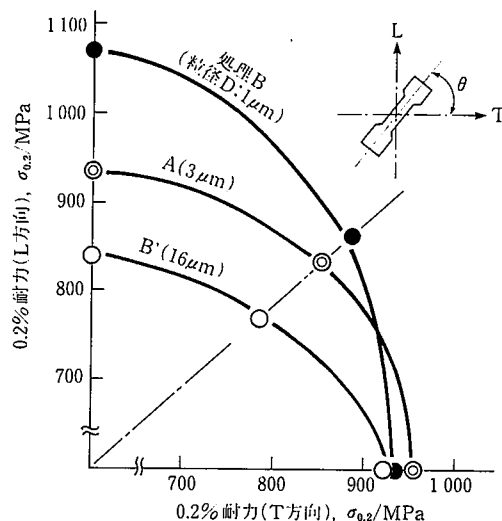


図 2 超細粒化と強度との関係

疲労特性も, 耐力の場合と同じように著しく向上する (図 3 参照)。
 $1 \mu\text{m}$ の超細粒材の疲労限は, 通常材に比べて 1.5 倍程向上する¹¹⁾。

4.2 超塑性

本処理材の 1123K における粒径-伸びの関係を図 4 に示す。 $1 \mu\text{m}$
の超細粒材では, 約 1000% の超塑性を示す。ただし, この場合は大

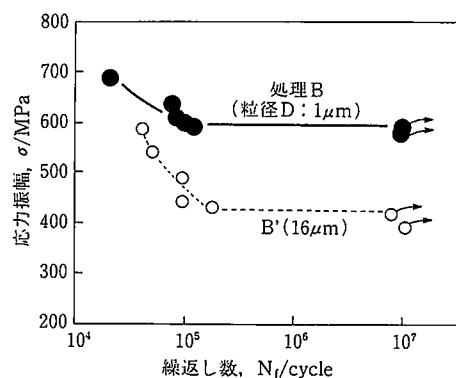


図 3 超細粒材の疲労限

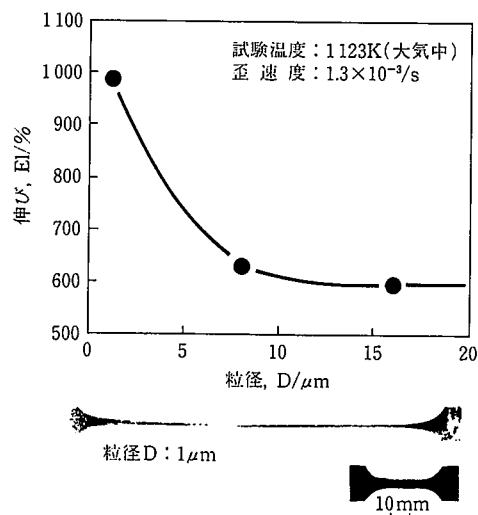


図 4 超細粒材の超塑性

気中での試験結果なので、表面酸化のために比較的早く破断しており、これを無酸化雰囲気で行えばより一層の超塑性を示すはずである。

5. 水素処理技術の実用化

本処理は、水素が大きく寄与した α_{H} 変態、加工そして析出の各々の処理を組み合わせたものであるが、いずれの処理でも、水素は用が済めばさっさと出ていってしまうところに、本処理の面白さがある。金属に添加される多くの元素の中で、このような作用をするものは少ない。

このような特徴から、本処理は、形が出来上がった製品、例えば鋳造品、鍛造品、圧延品、そして粉末成形品などへの適用¹⁶⁻¹⁹⁾が考えられる。又、一方向への加工が行われた製品の材質異方性の低減、低温域まで β 相を保持し、低温加工できることも、酸化層の少ない複雑な形状製品製造の可能性を高める。超塑性加工においても本処理材は有利なはずである²⁰⁾。

参 照 文 献

- 1) 吉村博文, 木村欽一, 林正之, 石井満男, 高村仁一: 日本金属学会誌. 54(11), 1295(1990)
- 2) J.J.Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys. ASM (1987), 123 より抜粋。
- 3) 例えば, 中佐啓治郎, 劉建平: 日本金属学会誌. 54(12), 1336(1990)
- 4) 深井有: 日本金属学会報. 24(7), 597(1985) からシリーズで紹介されている。
- 5) Mahajan, Y., Nadiv, S.: Scripta Met. 13(8), 695(1979)
- 6) Numakura, H., Koiwa, M.: ibid. 32, 1799-1800(1984)
- 7) 藤井秀樹, 石井満男, 木村欽一, 吉村博文: 日本金属学会講演概要(1991年秋期(第109回)大会), 683
- 8) Amano, M., Sasaki, Y.: Phys. Status. Solidi. A19, 405(1973) 及び 天野宗幸: 学位論文(京都大学: 1974)
- 9) 高村仁一: 私信
- 10) 吉村博文, 木村欽一, 林正之, 石井満男, 高村仁一: 日本金属学会誌. 55(12), 1375(1991)
- 11) 吉村博文, 木村欽一, 林正之, 石井満男, 花村年裕, 高村仁一: 日本金属学会誌. 56(11), 1353(1992)
- 12) Kerr, W.R.: Metall. Trans. A, 16A, 1077(1985)
- 13) Feng, P., Shaoqing, Z., Zhixing, X.: W-Ti-Re-Sb 88" 1st Intern. Conf (China). (1988)
- 14) 花村年裕, 森川博文, 林正之, 吉村博文, 石井満男: 日本金属学会講演概要. (1991年秋期(109回)大会) 684
- 15) Takamura, J.: Trans. Japan Inst. Metals. 28, 165(1987)
- 16) Eylon, D., Froes, F.H., Barice, W.J.: Proc. 1th. Intern. Conf. W-Ti-Re-Sb(China). (1988), 824
- 17) Shaoqing, Z.H., Feng, P.: Chin. J. Met. Sci. Technol. 6, 187(1990)
- 18) Kohn, D.H., Ducheyne, P.: J. Materials Science. 26, 328(1991)
- 19) Yoltan, C.F., Eylon, D., Froes, F.H.: Proc. of Sixth World Conf. on Titanium. (1988), 1641
- 20) 上杉邦憲, 河波静男, 川野始, 唐津信弘, 高橋明男: 三菱重工技報. 271(6), 509(1990)