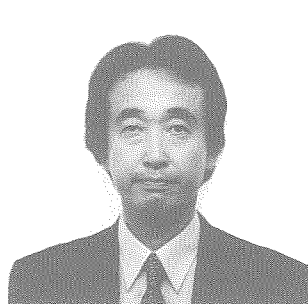


β 型チタン合金の時効組織形成に及ぼす焼き入れ凍結空孔の影響

Quenched-in Vacancy Effect on Microstructural Evolution during Aging in β Titanium Alloy



藤 井 秀 樹⁽¹⁾
Hideki FUJII



菊 池 正 夫⁽²⁾
Masao KIKUCHI

抄 録

β 型チタン合金 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al の時効組織は、溶体化処理条件などの前処理条件によって様々に変化する。 β 変態点直上で溶体化処理を行うと、一般に時効析出は遅く析出は不均質であるが、高温域で溶体化処理すると、析出は著しく加速されきわめて均質となる。また、粒径が大きくなると β 粒内は微細均質析出し、粒界近傍には無析出物帯が形成する傾向がある。このような不均質組織は、溶体化処理後の冷却速度を制御したり、特殊な多段階溶体化処理を施すことにより避けることができる。上記時効組織の形成は、焼き入れ温度、空孔のシンク密度、冷却速度などによって決まる焼き入れ凍結空孔濃度を考慮することにより説明できる。

Abstract

A β type titanium alloy, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, shows a variety of aged microstructures depending on treatments prior to aging. When the alloy is solution treated at temperature just above the β transus, precipitation during aging is sluggish and heterogeneous. Meanwhile, the alloy solution treated at high temperatures in the β region exhibits very accelerated and very homogeneous precipitation. In the materials having larger grains, there is a tendency that fine and homogeneous precipitation takes place inside the β grains and the precipitation free zones are formed along the β grain boundaries. Such inhomogeneous microstructures can be avoided by controlling cooling rate after the solution treatment and by employing multi-step solution treatment with special heat patterns. The evolution of the above mentioned microstructures can be explained by taking the concentration of quenched-in vacancies into account, which is determined by quenching temperature, density of vacancy sinks and cooling rate, etc.

1. 緒 言

β 型チタン合金の溶体化処理は通常 β 変態点以上の β 単相温度域で行われる。しかし、同じ β 単相域で溶体化処理を行い β 単相の状態を室温にまで凍結したにもかかわらず、溶体化処理温度、時間、冷却速度などの諸条件の差異によって、時効析出速度や組織形態が著しく異なる場合がある。著者らは、代表的 β 型チタン合金である Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al の時効特性に及ぼす溶体化処理条件の影響について系統的な検討を行い、溶体化処理温度にて存在した空孔の一部が室温あるいは時効温度にまで凍結され、時効析出挙動に著しい影響を及ぼすことを明らかにした¹⁻⁵⁾。

表 1 にその解析結果の概要を示す。高温から焼き入れた試料、あるいは空孔のシンクとして作用する転位や粒界の少ない試料では、焼き入れ凍結空孔濃度は高くなりやすく、逆に転位密度が高いあるいは粒径が小さい試料を、例えば β 変態点直上の低温 β 域から焼き入れた場合、焼き入れ凍結空孔濃度は低くなる。表 1 には記載されていないが、6. で後述するように、冷却速度も重要な影響因子である。

このように過剰空孔濃度の異なる試料を時効すると、時効組織や析出速度が著しく異なってくる。すなわち、過剰空孔を多量に含む場合、マクロ的にはきわめて均質な組織が短時間で形成するのに対し、過剰空孔の少ない場合は、転位や粒界などを析出サイトとして

⁽¹⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎0439-80-2278

⁽²⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主幹研究員 工博

表1 β型チタン合金の時効組織の特徴と焼き入れ凍結空孔の関係

焼き入れ凍結空孔濃度	高	低
焼き入れ温度	高	低
空孔のシンク密度	低 ・粒径大 ・転位密度低	高 ・粒径小 ・転位密度比較的高 (回復組織, 弱塑性変形)
析出サイト	過剰空孔と溶質元素から成る複合体? β zone (β')	転位, 粒界, 双晶界面など
時効組織	均質 ≤350℃……微細粒子の集合体(α, ω) >400℃……針状ブロック(α)	不均質
析出速度	速い(特に, ≤350℃)	遅い

通常の析出がゆっくりと進行する。前者の加速時効及び均質組織形成原因は、明確な証拠をつかむまでには至っていないが、過剰空孔による合金元素拡散の助長ではなく、空孔と溶質元素(特に侵入型不純物元素)からなる複合体の形成によるものと考えられる。この複合体はβ'と呼ばれるzoneと同一である可能性も指摘されている³⁾。

本報では、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Alの様々な時効組織を紹介するとともに、表1に記載した知見に基づいてその形成機構を説明する。

2. 一段溶体化処理

まず最初に、通常の加熱-保持-焼き入れの工程からなる一段の溶体化処理を行ったTi-15V-3Cr-3Sn-3Al熱延板(10mm厚, β変態点760℃)の時効特性を紹介する。

図1は、800~1200℃で30min溶体化処理後水冷し、200~250℃(図1(a))及び300℃(図1(b))で時効した試料の時効硬化曲線である。同じβ単相域で溶体化処理したにもかかわらず、時効硬化挙動は著しく異なっており、高温で溶体化処理した試料ほど時効硬化が速い。例えば、300℃で時効した場合(図1(b))、β変態点直上の800℃で溶体化処理した試料は、100h以上の時効時間でやっと硬化開始しているが、1200℃で溶体化処理した試料は、4hですでに硬化が始まっており、100hでは時効硬化はほぼ完了している。

写真1は800℃及び1200℃で溶体化処理した試料の300℃における時効組織である。800℃溶体化処理材(写真1(a))は128hの時

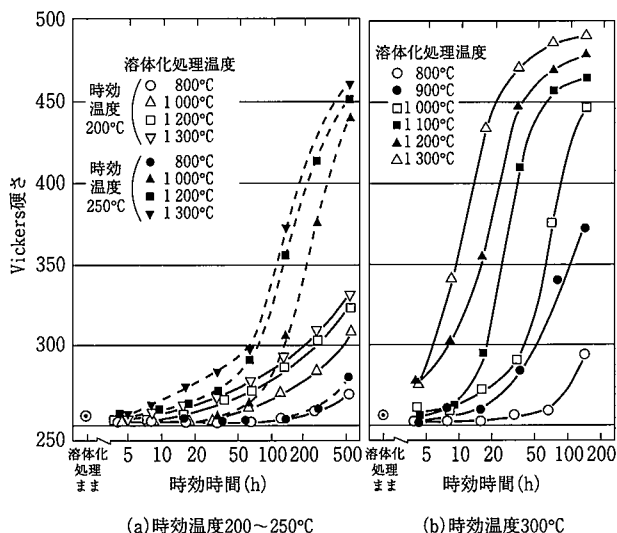


図1 800~1300℃, 30minの溶体化処理後水冷した試料の時効硬化挙動

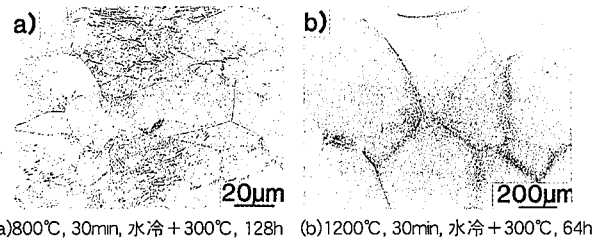


写真1 300℃で時効した一段溶体化処理材の時効組織

効でやっとα相の析出が開始した段階であるが、1200℃溶体化処理材(写真1(b))は64hの時効で全面にα相が析出している。しかも、800℃溶体化処理材では粒界や粒内の歪みなどに不均質に析出しているのに対し、1200℃溶体化処理材は、光学顕微鏡では識別できないほど微細なα相が試料全体にきわめて均質に生成している。これは、800℃溶体化処理材では焼き入れ温度が低くまた粒径が小さかったため(シンクとなるβ粒界が多かったため)、800℃で存在した空孔の大部分が冷却中に消滅したのに対し、1200℃溶体化処理材は、溶体化処理時の空孔量が多い上に、β粒径が大きく(シンクとなるβ粒界が少なく)、多くの空孔が室温まで消滅することなく凍結されたためと考えられる。

なお、後者のα相(300℃以上での時効で生成)及びω相(250℃以下の時効で生成)の更にミクロな析出形態については、参考文献1)~5)の透過電子顕微組織を参照されたい。

3. 二段溶体化処理

図2に二段溶体化処理の熱処理パターンを示す。まず、2.の一段溶体化処理材と同じ10mm厚のTi-15V-3Cr-3Sn-3Al厚板に対し、1200℃, 30minの溶体化処理を施し、800℃まで空冷、その後800℃で30min保持し、水冷し入れした。この試料の300℃時効組織を写真2に示す。β粒内は、1200℃一段溶体化処理材(写真1(b))と同様、微細α相が均質にしかも初期に析出したが(写真2(b))、粒界近傍は、64hの時効時間でもほとんど析出は認められず、無析出物帯が形成している(写真2(c))。このように、本試料は1200℃一段溶体化処理材と同じ約500μmの粗大結晶粒からなるが、両者の析出形態は著しく異なっている。それは次のような理由によるものと考えられる。

1200℃一段溶体化材、二段溶体化処理材とも粒径が大きく、空

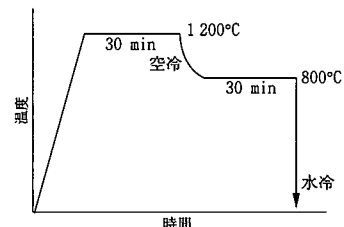


図2 二段溶体化処理の熱処理パターン(1200℃, 30min, 800℃まで空冷+800℃, 30min, 水冷)

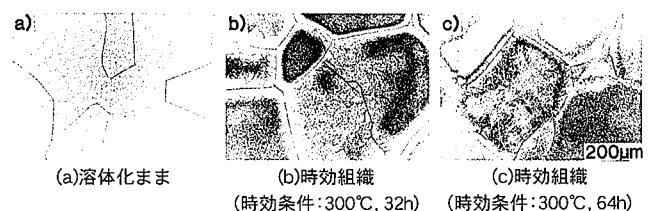


写真2 二段溶体化処理材の溶体化及び時効組織

孔のシンクとなる粒界が少ないため、空孔は焼き入れ時に凍結されやすい。しかし、β粒界が空孔のシンクとして働くことは明らかであり、両者ともかなりの空孔が焼き入れ時に粒界に吸収され消滅しているはずである。このとき、焼き入れ温度の高い、すなわち平衡空孔濃度の著しく高い1200℃から焼き入れた1200℃一段溶体化処理材では、冷却中にβ粒界に空孔が吸収され粒界近傍の空孔濃度が低下しても、粒内から多量の空孔が補充されるため、試料全体にわたって高濃度の空孔が凍結される。一方、二段溶体化処理材では、平衡空孔濃度の低い800℃から焼き入れたため焼き入れ時に空孔濃度の低下した粒界近傍に粒内から十分な空孔が供給されず、その結果粒界近傍の空孔が枯渇し、時効処理時に無析出物帯が形成したものと考えられる。

4. 三段溶体化処理

次に転位が空孔のシンクとして作用した場合を紹介する。図3は、三段溶体化処理の熱処理パターンであり、1200℃、30minの溶体化処理後水冷し、一度500℃で十分な時効処理を行い、その後、β変態点直上の800℃で30min再度溶体化処理を行い水冷する。実際に熱処理を施した試料は、2章及び3章で説明した板厚10mmのTi-15V-3Cr-3Sn-3Al厚板である。ここで、500℃、96hの時効処理時にはα相が試料全体に析出するが、このときα相の析出にともなってβ母相に転位が導入される。そして最後の再溶体化処理時にこの転位が回復組織を形成する¹⁻⁵⁾。このような回復組織を有する試料の時効析出及び時効硬化は、同じ粒径を有する1200℃一段溶体化処理材や二段溶体化処理材とはまったく異なり、むしろ800℃一段溶体化処理材に近くなる。

図4は、三段溶体化処理材の300℃における時効硬化曲線であるが、図中一緒に示されている1200℃一段溶体化処理材に比べ時効

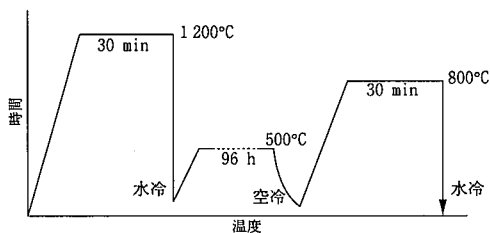


図3 三段溶体化処理の熱処理パターン(1200℃、30min、水冷+500℃、96h、水冷+800℃、30min、水冷)

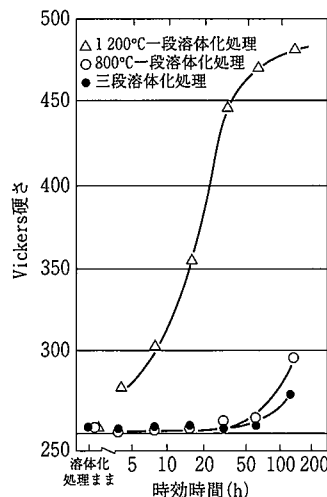


図4 三段溶体化処理材の300℃における時効硬化挙動(800℃及び1200℃一段溶体化処理材の時効硬化挙動も併せて示す)

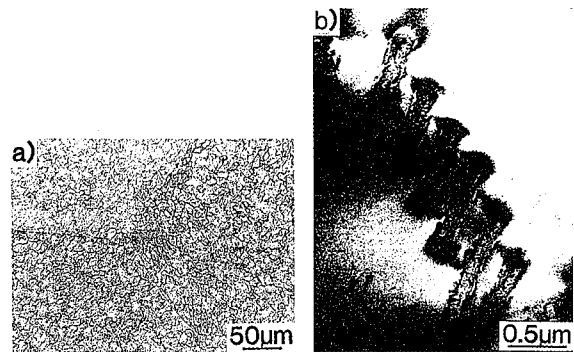


写真3 三段溶体化処理後300℃、128h時効した試料の光学顕微鏡組織と透過電子顕微鏡組織

硬化は著しく遅く、800℃一段溶体化処理材と同程度である。また、写真3(a)に示すようにα相の析出も300℃、128hではまだ初期段階であり、1200℃一段溶体化処理材よりもかなり遅く、800℃一段溶体化処理材と同程度であった。これは、三段溶体化処理により生成した回復組織内の転位ネットワーク(亜粒界)が空孔のシンクとして作用し、大部分の空孔が焼き入れ時に消失し凍結されなかったためと考えられる。ここで、転位はα相の析出サイトとしても作用することに注意する必要がある。事実、写真3(b)に示すように、α相はネットワークを組んだ転位上に析出している。従って、三段溶体化処理材の時効析出が遅い理由は、比較的高密度の転位が析出サイトとしてよりも、空孔のシンクとして強く作用した結果である。

5. 塑性加工の影響

4.では比較的高密度の転位がβ母相中に含まれる場合について説明したが、類似の現象は弱い塑性加工によって歪みが導入された場合にも観察される。

写真4は、過剰空孔を大量に含有する1200℃一段溶体化処理材の表面をポンチで叩き、その後400℃、4hの時効処理を行った試料の組織である。ポンチにより強い塑性加工を受けた表層部分及び試料内部ではα相の析出は速くなっているが、その中間の塑性歪みの少ない部分や双晶近傍では析出は遅れており、無析出物帯が形成している。試料内部の時効析出が速いのは、2.で述べたとおり焼き入れ凍結空孔濃度が高いからであるが、析出の遅れている部分では、塑性加工により導入された転位や双晶界面が時効初期までにシンクとして作用し、この部分の過剰空孔が消失したためと考えられる。もちろん表層部の過剰空孔も消失しているはずであるが、代わりに強い塑性加工によって高密度の転位が導入されており、これが析出サイトとして作用するため時効析出は速くなっている。

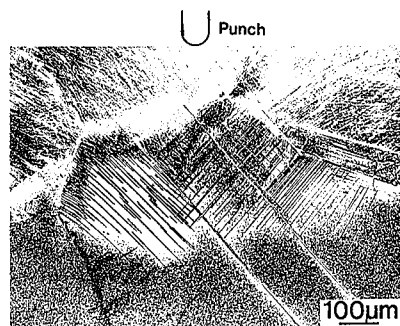


写真4 1200℃、30min、水冷後、表面をポンチ加工し、400℃、4h時効した試料の組織

6. 厚肉材に生成する異常組織

β型チタン合金は冷間加工性に優れており薄板や細径棒線で使用されることが多い。しかし、その優れた強度特性を活用すべく厚中板や太径の棒材が使用される用途も少なくない。このような厚肉材を溶体化-時効処理すると、特に表層部に目玉状の異常組織が出現することがある。

例えば、写真5は、800℃、30minの溶体化処理後水冷し、400℃で時効した12.5mm厚の厚板の表層近傍組織である。時効初期(写真5(a))には、β粒の内部のみに微細α相が均質に析出しており、粒界近傍の析出はそれに比べると著しく遅い。時効時間が長くなると(写真5(b))β粒界近傍にもα相は析出するが、粒内とは形態が異なっており、目玉状の異常組織は残存している。このような目玉状組織は表層近傍にのみ観察され、その形成には、焼き入れ温度、空孔のシンク以外に冷却速度が強く影響を及ぼしていると考えられる。すなわち、冷却速度の速い表層部では、溶体化処理後の水冷時にβ粒内の空孔の一部がシンクである粒界にまで到達できず凍結され、β粒内にα相が微細均質析出する要因となったが、表層部以外の材料内部は表面に比べると冷却速度は比較的遅く、冷却中に粒内の過剰空孔がβ粒界に十分到達することができたため、大部分の過剰空孔は消失し、α相の析出は遅くなったものと考えられる。

以上の仮説に基づくと、冷却速度を下げると異常組織の発生は抑制できるはずである。そこで、溶体化処理後の冷却を水冷ではなく空冷にしたところ、写真6に示すように、表層部の目玉状異常組織はまったく出現せず、表層から内部にかけてほぼ均質な時効組織を得ることができた。

このような目玉状の異常組織が特に厚肉材で生じやすい理由は、これら厚肉材は熱間加工後溶体化処理して使用されることが多く、熱間加工量も小さい場合が多い。また、十分再結晶させるために溶体化処理を高温あるいは長時間行うことが多い。そのため、冷間加工された薄板や細径の棒線に比べると粒径が大きくなりやすく、空孔のシンク密度が低下し、過剰空孔が凍結されやすいためと考えられる。

さて、写真5、6に示した12.5mm厚の厚板の場合、溶体化処理後空冷することにより異常組織の出現を避けることができたが、この板厚は、空冷した場合、材料中心部において冷却中にα相が析出しない最大板厚に近い。そのため、これ以上の厚肉材では、溶体化

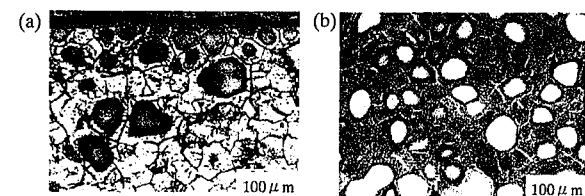


写真5 800℃, 30min, 水冷後, 480℃で時効した12.5mm厚の厚板の表層近傍組織(時効時間:(a) 1h, (b) 16h)

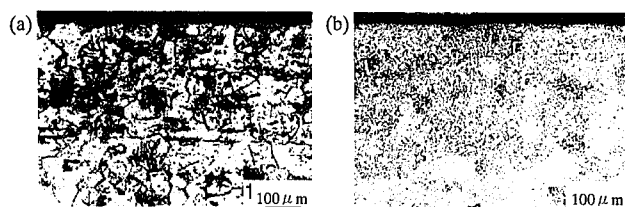


写真6 800℃, 30min, 空冷後, 480℃で時効した12.5mm厚の厚板の表層近傍組織(時効時間:(a) 1h, (b) 8h)

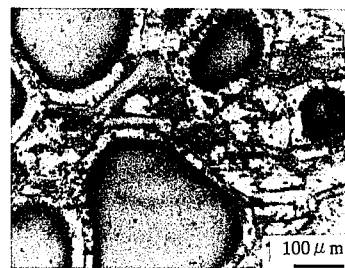


写真7 800℃, 1h, 水冷後, 480℃, 10min時効した25mm×25mm断面の熱間鍛造棒の組織



写真8 三段溶体化処理(800℃, 20min, 水冷+540℃, 24h, 空冷+800℃, 20min, 水冷)後, 510℃, 16hの時効を行った25mm×25mm断面の熱間鍛造棒の組織

処理後水冷せざるを得ない。このような試料に対しては、4章で述べた三段溶体化処理の適用が推奨される。図3に示したように、三段溶体化処理では最終的には水冷するが、空孔のシンクとして作用する亜粒界が発達しているため、過剰空孔が多量に凍結されるようなことはなく、目玉状の異常組織を避けることができる。

写真7は25mm×25mmの断面を有する熱間鍛造棒を800℃, 1h, 水冷し, 480℃で時効した試料の組織である。また写真8は同じ材料に三段溶体化処理を施した後時効した試料の組織である。通常の溶体化処理+焼き入れで生じた目玉状の時効組織はまったく認められず、三段溶体化処理によりその発生が抑制されている。

7. 溶接金属及び溶接熱影響部

溶接金属及び熱影響部(HAZ)は、溶接後高温域から急冷され、しかも結晶粒径も大きいため、表1に基づく高濃度の空孔が凍結されやすく、この継手を時効すると、6.で述べたような異常組織が生成する可能性がある。そこで、実際に、10mm厚のTi-15V-3Cr-3Sn-3Al溶体化処理材(800℃, 30min, 空冷)を、Keyholeプラズマアーク溶接し(1パス)、時効処理を行った。

溶接金属(写真9(a))及びHAZ(写真9(b))の時効組織を写真9に示す。いずれにおいても目玉状の異常組織はまったく認められなかった。これは、組織写真にも現れているように、溶接施工時に塑性歪みが生じており、転位などの格子欠陥がシンクとして強く作用したためと考えられる。



写真9 Keyholeプラズマ溶接後, 510℃, 16h時効した試料の組織

参考文献

- 1) Fujii, H., Suzuki, H.G.: Beta Titanium Alloys in the 1990's. ed. by Eylon, D., Boyer, R.R., Koss, D.A. TMS. 1993, p.249
- 2) Fujii, H., Suzuki, H.G.: Mater. Trans. JIM, 34, 373 (1993)
- 3) Idem: Ibid. 34, 382 (1993)
- 4) 藤井秀樹, 鈴木洋夫: 日本金属学会誌, 55, 1063 (1991)
- 5) Idem: Ibid. 55, 1071 (1991)

8. 結言

以上説明したように、同じβ単相域で溶体化処理を行っても、その条件や材料の寸法、製造履歴などによって、様々な時効組織が現れる。機械的性質が組織の影響を強く受けることは周知の事実であり、実際にβ型チタン合金を溶体化処理+時効して使用する場合には、時効条件だけでなく、溶体化処理条件についても十分に検討しておく必要がある。特に、軟質の無析出物帯や高硬度で脆化しやすい目玉状異常組織のような均質微細析出部は、特殊な場合を除き、一般には好ましい組織ではない。このような組織が生成しないよう、加工、熱処理条件の設定に際しては溶体化処理条件をも含めて十分な注意を払うべきである。