

水素処理によるチタン系材料の組織細粒化

吉村博文*

Grain Refinement of Titanium Materials by Hydrogen Treatment

Hirofumi Yoshimura

Abstract

Titanium alloys can be hydrogenated with large amounts of hydrogen and dehydrogenated in vacuum at elevated temperatures. This paper aims at the grain refinement of titanium alloys utilizing this phenomenon for practical application.

There are two metallurgical factors for grain refinement in this process as follows.

- (1) Martensitic transformation : On cooling from the β phase or the $\alpha + \beta$ two phase region of hydrogenated titanium alloys, high density dislocations with uniform distribution are introduced in acicular martensites.
- (2) Precipitation of hydrides : On aging of hydrogenated titanium alloys, fine hydrides precipitate in matrix.

The combination of the two factors described above results in the grain refinement of the commercially produced Ti-6Al-4V alloy containing large amounts of hydrogen. Specimens thus treated, exhibit ultra-fine equiaxed grains of about 1 μm diameter.

Keywords : titanium alloys, Ti-6Al-4V alloy, hydrogenation, dehydrogenation, hydride, martensite, dislocation structure, recrystallization, grain refinement, ultra-fine grain.

1. 緒 言

金属材料の性能向上, 新機能創出に関して, 著者は水や空気の構成元素である水素, 酸素, 窒素などのいわゆる環境的, 資源的にみて問題のないガス原子を利用することを提案している⁽¹⁾。そしてすでにこれに関する研究に着手しているが, 今回は実用的につくられたチタン合金の組織の細粒化に水素処理を適用した試みについて報告する。

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⁾からもわかるように, 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。またこの吸蔵材をその後真空中で加熱すると, 容易に排出する。

この現象を利用して実用チタン合金の細粒化を図るために, すでに形の出来上がった製品に近い状態の材

* Department of Mechanical Engineering (機械工学科)

料に水素を吸蔵させ、次のような指針にもとずいて実験をすすめた。

まず水素化物を緻密かつ均一に分布させるための前処理として、

① β 相域からの冷却によるマルテンサイト (α_M) 変態を利用して、マトリックスの β 相の細分割化と高密度の転位の導入を図り、次の水素化物析出の均一分散化に備える。

続いて、材料全体により多くの再結晶核の起点を付与するために、

②比較的低温での時効により水素化物をマトリックスに析出させ、これを起点に転位の局所導入を図り、再結晶の核とする

この①-②の組合せ処理後、脱水素・再結晶焼鈍を行う。

今回は、本処理法の実用化の可能性を念頭において、その細粒化効果について報告する。

2. 実験方法

供試材として実用の $\alpha + \beta$ 型Ti-6Al-4V合金を $\alpha + \beta$ 二相域にて多パスの熱間圧延により製造された板厚8mm材を使用した。その成分例をTable.1に示す。この材料を水素気流中で加熱保定して水素含有量1.0mass% (以下単に%と記す) を吸蔵させたものを用いた。

Table 1 Chemical compositions of alloys used.

						mass%
Al	V	Fe	O	C	N	H
6.05	4.04	0.15	0.155	0.005	0.008	0.004

あらかじめこの試験片の β 変態点を調べた。その結果、 β 変態点は水素吸蔵前では1273K近傍、水素吸蔵後(1.0%)では1073K近傍にあることが判った。

この結果を参考にして、水素吸蔵材について前述の指針に従って処理(①-②)を行い、細粒化がどのようにして行われるかを調べた。

処理：(1)まず指針①に基づいて、実用材では、板厚によって冷却速度の影響が大きいので、まず水素による α_M 化への影響を調べた。すなわち水素吸蔵材の α_M 化傾向についてである。水素吸蔵前の材料を1323Kに、また水素1.0%吸蔵材を1103Kに各々加熱して β 相とし、その後水冷(WC:常温までの冷速:約100K/s)、空冷(AC:約1K/s)、炉冷(FC:約0.01K/s)の三通りで冷却した。

(2)水素吸蔵材の α_M 化処理時の加熱温度の影響を調べた。すなわち、水素1.0%材を1103Kの β 単一相域に加熱し冷却した場合と、これより低温の β 変態点直下の $\alpha + \beta$ 二相域(1023K)に加熱して冷却した場合の二通りについて調べた。保定時間は前述と同じとし、冷却は水冷とした。

(3)次に指針②に基づく実験については、水素1.0%材で上記と同じ二通りの処理の内、後者がより均一な細粒効果が認められたので、これについて次の水素化物析出挙動を調べた。条件は293~973Kにて28.8ks間保定して時効を行い水冷した。なお、実的な点を考慮して、温度についてはかなり細かく調べた。

以上の処理を行った後、真空(1.3×10^{-8} MPa)中で973K・54ksの加熱保定によって脱水素・再結晶焼鈍を行った。

各実験過程において、硬度測定(ピッカース硬さHv:荷重0.98N)、光学顕微鏡(光顕)、電子顕微鏡(走査型電顕(SEM))組織観察を行った。

3. 実験結果

1. 水素吸蔵材の冷却速度と α_M 変態組織

まず本実験に使用した素材の光顕組織をFig. 1に示す。圧延方向に沿って層状になった典型的な $\alpha + \beta$ 2相組織を示している。平均的結晶粒径は約 $20 \mu\text{m}$ である。

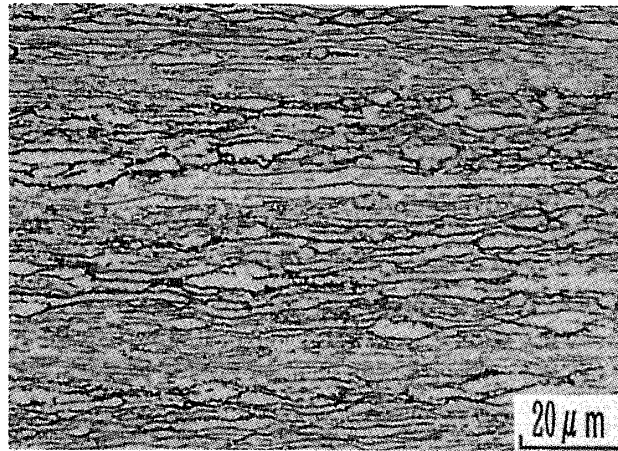


Fig.1 Optical micrograph of $\alpha + \beta$ type titanium alloy plate.

この材料の水素吸蔵前および後について、 β 単一相域に加熱後の冷速の影響を調べた。冷速を水冷（冷速約 100K/s ）、空冷（約 1K/s ）および炉冷（約 0.01K/s ）の三通りとした場合について、光顕組織をFig. 2に示す。

水素吸蔵前の材料では、水冷で微細針状 α_M 組織（Fig 2 (a)）を示すが、空冷および炉冷になると、針状から粗大な層状 α 相組織へと変化する（(b)および(c)）。これは通常のチタン合金が α_M 化に対して冷却速度依存性がきわめて大きいことを示している。

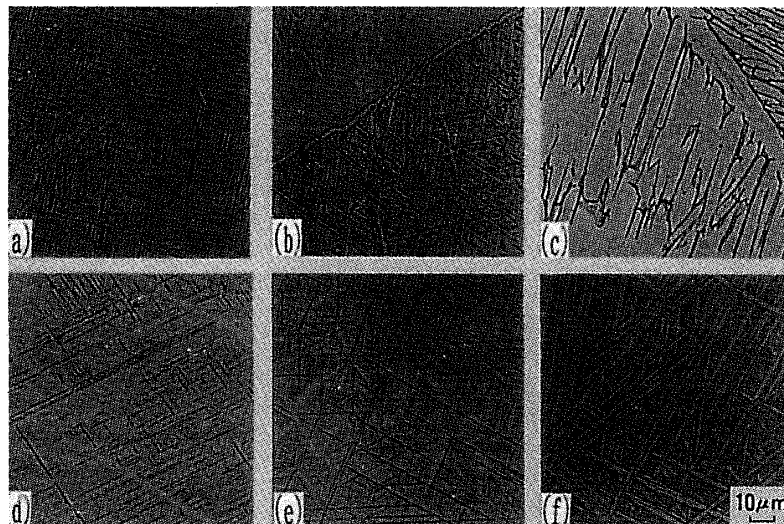


Fig. 2 Optical micrographs of non-hydrogenated ((a),(b) and (c)) and hydrogenated specimens ((d),(e) and (f)) subjected to various cooling rates from the β phase region.

一方、水素吸蔵材は、水冷では勿論のこと空冷でもきわめて微細な針状 α_M 組織（(d)および(e)）を示し、多くの α_M 相が旧 β 相粒内に細かく生成し、 β 相粒を分割している。さらに炉冷のように非常な緩冷却になっても、多少の層状 α_M 相が観察されるものの依然として針状組織を示す（Fig.2(f)）。このように水素を吸蔵すると α_M 化傾向がきわめて強いことがわかる。

この水素1.0%材の空冷および炉冷材（光顕組織のFig. 2 (e) および(f) に相当するもの）のSEM組織をFig. 3 (a) および(b) に示す。

空冷材（Fig. 3 (a)）は、さきの光顕組織と同様に微細針状 α_M 組織を示し、その幅は $5 \mu\text{m}$ 以下である。

内部およびその周囲 (β 相) に高密度の転位が多く存在することが予想される。このように水素吸蔵によって α_M 化傾向は著しく強まり、これによってマトリックスの結晶粒の分割化と高密度の転位の導入が行われる。

しかし炉冷材 (Fig. 3 (b)) では、前者で観察された微細針状 α_M 組織のほかに、層状の α 相とかなりの量の水素化物が確認された。したがって炉冷材では、光顕では針状にみえたものも電顕ではかなりの水素化物が観察される。

以上の結果から、この程度の板厚材 (8 mm材) では、前処理としては水冷まではいかないまでも空冷程度で充分 α_M 化することがわかる。

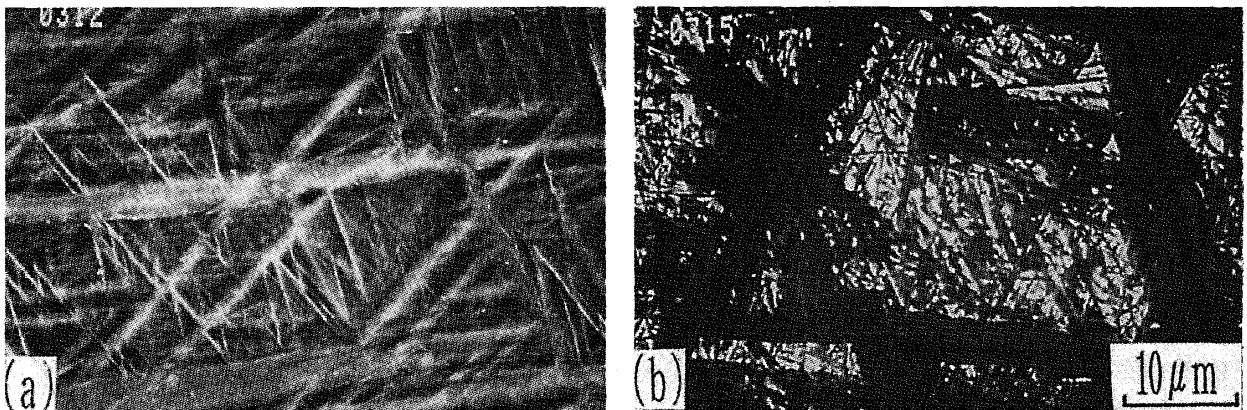


Fig. 3 SEM micrographs of hydrogenated specimens air-cooled (a) and furnace-cooled (b) from the β phase region.

2. 時効による硬度と組織の変化

水素1.0%材を、前処理として $\alpha + \beta$ 二相域に加熱冷却後 293~973K で時効し硬度 (Hv) 変化を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。

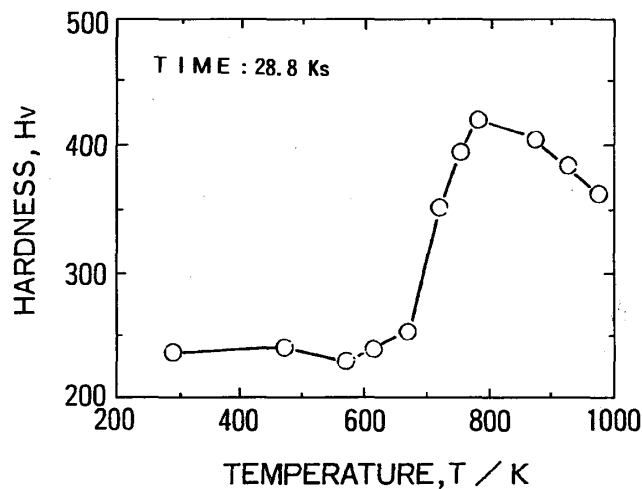


Fig. 4 Hardness changes on isochronal aging of hydrogenated and ($\alpha + \beta$)-treated specimens.

時効温度600K位からHvは次第に上昇しはじめ、773K・28.8ksで約430と最高値を示す。これは時効前に

較べて200程高い。

時効によってHvが最高値を示した材料のSEM組織をFig. 5に示す。

この観察結果によると、時効後では針状組織は全くみられなく、組織全体が粒状化しており、時効による組織変化が著しい。これはかなりの量の水素化物析出物によるものと思われる。なお、同様の観察は、時効前においても行ったが、このときには、水素化物は確認されなかったことから、さきの著しい時効硬化は、主に微細な水素化物の析出によるものと考えられる。

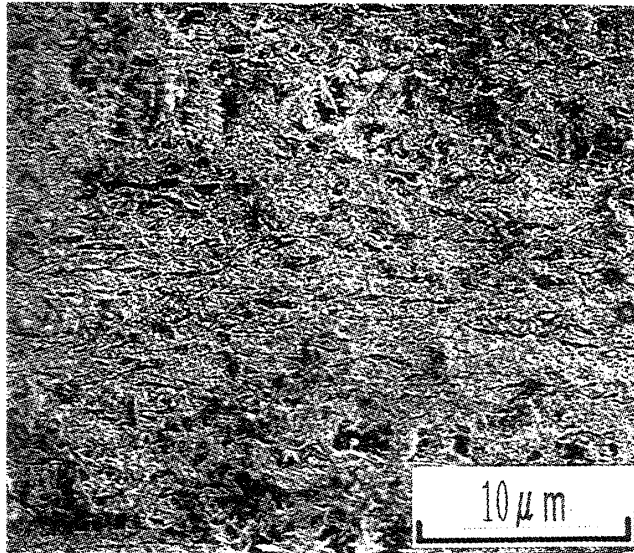


Fig. 5 SEM micrograph of hydrogenated specimen air-cooled from the ($\alpha + \beta$) phase and subsequently aged at 773 K for 28.8 Ks.

3. 脱水素・再結晶組織

前処理として β 単一相域に加熱冷却ししかる後773Kで28.8ks間時効し脱水素再結晶焼鈍したものは、旧 β 粒界に沿って所々に帯状の α 相が見られた。一方前処理を $\alpha + \beta$ 二相域に加熱冷却した場合について光顕、SEM組織でみると、Fig. 6のようになる。粒界に帯状の α 相もなく均一で等軸細粒である。このことから、

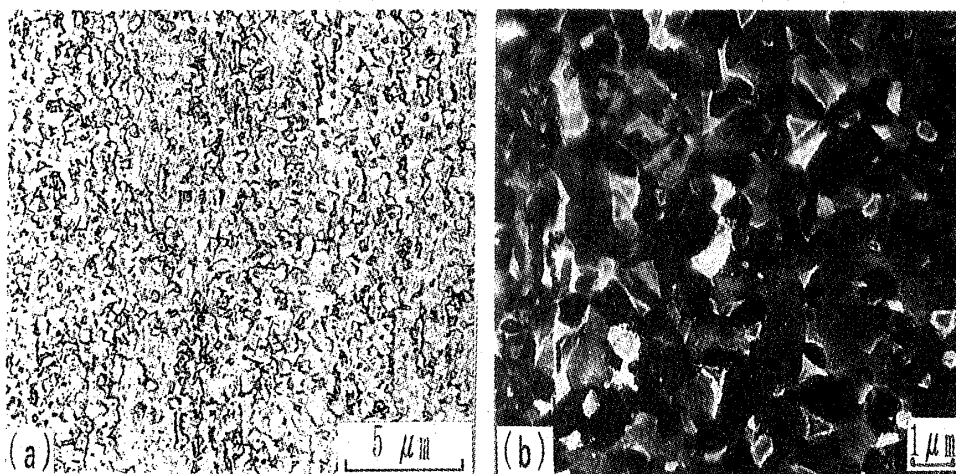


Fig. 6 Optical micrograph (a) and SEM micrograph (b) of a specimen subjected to treatment ; hydrogenated, pre-treated, aged and dehydrogenated specimen.

均一細粒をうるには、前処理を $\alpha + \beta$ 二相域加熱冷却処理とし、しかる後時効—脱水素焼鈍するという方法が最適である。水素化物を均一微細に分散析出させる意味からも、前処理がいかに重要であることを示してい

る。

4. 考 察

$\alpha + \beta$ 型チタン合金の組織を細粒化するために、指針に基づいて 水素吸蔵・前処理・時効・脱水素処理を施し、粒径が $1 \mu\text{m}$ 近くの超細粒組織が得られた。この方法は、加工などを加えないので製品に近い形に出来上がった状態の材料の組織制御法として有効である。

さてここでこのような細粒化効果に、固溶水素および水素化物がそれぞれどのように有効に作用しているのかについて考察する。

1. 固溶水素の役割

$\alpha + \beta$ 型チタン合金に水素を固溶させると、 β 相は安定化し、 β 変態点が低下する。本研究ではこの現象を前処理に応用することによって、 α_M 化時の β 化温度を低くし、とりわけ、 β 変態点直下での $\alpha + \beta$ の二相域加熱冷却処理が有効であることが確認された。すなわち、 β 相中に散在している微量の α 相は、第2相としての役割を果たし、粗大化抑制効果を高め、しかるのちの α_M 化で、針状 α_M 相を微細化し、 β 相粒のさらなる分割化を促す。と同時に α_M 相内外には多くの転位が導入される。また固溶水素は、本研究でも確認されたように、 α_M 化傾向を強め、冷却速度には大きく左右されずに材料の中心部まで α_M 変態を均一に行わせ、針状化微細化を促進している。これは実用上ではきわめて有効な手段になりうる。

このように固溶水素は、本研究における前処理において、 β 相粒の粗大化抑制と分割化、さらに α_M 変態による高密度の転位の導入をうながし、かなり大きな材料でも均一に α_M 化することが可能となり、有効である。そして次の時効過程の水素化物析出をより微細に分散しておこなわせるための析出サイトを供する点で、重要な役割を演じている。

2. 再結晶核生成サイトとしての水素化物の役割

今回試みた細粒化、とりわけ超細粒化の主因は、水素化物の微細分散析出によって高密度の転位を局所的に導入して、転位の集積場を作り、これを次の過程の再結晶化の核生成サイトとすることにある。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。しかもこの考えが、実際の熱間圧延材にも適用できることが判明した。

さて、細粒化にもっとも効果的に作用すると思われる水素化物の析出は、Amanoら⁽³⁾のニオブの場合に確認、提唱されているように、その中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、つまりせん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。しかも水素原子の速い拡散速度を考慮すると、水素化物の析出は α_M 変態よりもむしろベイナイト変態的機構によって行われるとした方が妥当かもしれない。今後基礎的研究の一課題である。

5. 結 論

実用Ti-6Al-4V合金に1.0%の水素を吸蔵させて行った実験の主なる結果は次の通りである。

(1) 水素吸蔵により、 α_M 化傾向は著しく強まる。したがって、前処理組織は、 β 相域よりの冷却が空冷でも微細針状 α_M 組織を示す。これによってこの α_M 相内および周囲には多くの転位導入が予想される。しかし炉冷の緩冷却になると、 α_M 相以外にかなりの量の α 相と水素化物の密集領域が確認された。

(2) 前処理組織は、 β 単一相域よりも $\alpha + \beta$ 二相域に加熱冷却処理した方がより均一微細な組織となる。

(3) 前処理後773Kで時効すると、著しい時効硬化をおこし、多くの水素化物析出が確認された。

(4) これらを最終の脱水素焼鈍を行うと、 $1 \mu\text{m}$ 程度の超細粒再結晶組織が得られた。

以上の結果から、指針に基づいて均一超細粒組織を得るための実用的で最適な方法は、水素吸蔵- $\alpha + \beta$ 二相域加熱冷却-時効-脱水素・再結晶焼鈍処理であることが確認された。

本研究遂行に当たり、材料提供などにおいて、ご助力をいただきました新日本製鐵(株)光技術研究部の研究員の方々に感謝の意を表します。

文 献

- (1) 吉村博文：福山大学工学部紀要（20周年記念特集号），19(1995-11)，pp53-60.
- (2) J.L.Murray：Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ASM (1987), 123.
- (3) M.Amano & Y.Sasaki：Phys. Status. Solidi. A 19(1973), 405.