

水素処理による α 型 Ti-5Al-2.5Sn 合金の 結晶粒微細化と引張特性

中東 潤*

Grain refinement and tensile properties of α -type Ti-5Al-2.5Sn alloy
by Hydrogen treatment

Jun NAKAHIGASHI*

ABSTRACT

Hydrogen treatment is one of the grain refinement methods for titanium alloys, $\alpha+\beta$ type Ti-6Al-4V alloys with a grain size of 0.3 to 0.5 μm can be easily obtained by this treatment. However, grain refinement of α -type titanium alloy by hydrogen treatment has not yet been investigated. The purpose of this investigation is to create a fine-grained α -type Ti-5Al-2.5Sn alloy by hydrogen treatment. As a result of the experiment, the fine-grained Ti-5Al-2.5Sn alloy with α grain size of about 3 μm was obtained by the treatment under the optimum hydrogen treatment conditions. It was also found that the yield strength of Ti-5Al-2.5Sn alloy was significantly improved by grain refinement.

キーワード：水素，チタン合金，結晶粒微細化，引張特性

KeyWords : Hydrogen, Titanium alloy, Grain refinement, Tensile property

1. 緒言

チタン合金は比重が鉄の約 6 割と軽量で，かつ比強度や破壊靱性も高いなど強度特性に優れ，また耐食性，耐熱性などにも優れていることから，航空機，化学プラント，土木・建築，海洋などの分野の材料だけではなく，各種民生品への利用も進んでいる[1]．そしてさらなる高強度化と，母相が最密六方晶（Hexagonal Close Packed lattice : HCP）であるが故の塑性加工性の改善も叫ばれている[1]．

チタンを含めた金属多結晶材料の高性能化，新機能創出のための手段として結晶粒の微細化が挙げられる．結晶粒微細化は，とりわけ延性や靱性を大きく損なうことなく高強度化することができる他，合金元素の削減，リサイクル性の向上，材料の軽量化と節減を通して，省エネルギー・省資源，環境と

の調和等の将来の社会的要請に応えうる方法として期待されている．微細化の目標も粒径が 1 μm 以下という微細化をねらいとし，材質も飛躍的な向上を目的とした研究が多く行われるようになってきている．これらの微細組織を有する材料を得る方法として，強ひずみ加工法である ECAP（Equal Channel Angular Press）法[2,3]や繰返し重ね接合圧延（Accumulative Roll-Bonding, ARB 法）[4]，水素の吸蔵－排出によって結晶粒の微細化を図る HDDR（Hydrogen Disproportionation Desorption Recombination）法[5]などがあり，いずれもアルミニウム合金や銅合金，純チタン等に適用することによって結晶粒径 1 μm 以下の微細粒組織が得られている．チタン合金の結晶粒微細化法として水素処理法[6,7]がある．いわゆる水素吸蔵－溶体化・マルテンサイト（ α' ）化－熱間加工－脱水素処理である．こ

*機械システム工学科

の方法は、素材そのものの成分を変えず、しかもバルクの状態で結晶粒を微細化できるところに特徴がある。実際にこの処理によって $\alpha + \beta$ 2 相型 Ti-6Al-4V 合金の α 粒径は $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の等軸微細粒組織となり、常温では高強度化し、そしてある温度領域では極めて優れた超塑性を示すようになることがわかっている[6,7]。チタン合金は、常温時における組織によって α 型、 $\alpha + \beta$ 型、near β 型、 β 型などに分類されるが、 α 型チタン合金についてはまだ水素処理の適用例はない。そこで本研究では、水素処理の適用範囲を拡大させることを目的に、 α 型チタン合金の代表的合金である Ti-5Al-2.5Sn 合金に水素処理を適用させ、結晶粒微細化を試みた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試として、 α 型 Ti-5Al-2.5Sn 合金熱間押出・焼鈍材(サイズ:直径 210×厚さ 50mm)を用いた。なお、本供試材の結晶粒径は約 $20 \mu\text{m}$ である。

2.2 水素吸蔵処理と β 変態点の測定

まず、所定の水素吸蔵量の材料を得るための水素吸蔵条件を探索した。目標とする水素吸蔵量は、前報[6]の $\alpha + \beta$ 型 Ti-6Al-4V 合金が最も微細化する吸蔵量 0.5wt.% (以下、単に%と記す)を参考とし、その付近の $0.3 \sim 0.7\%$ とした。供試材から厚さ 25mm×幅 25mm×長さ 50mm の試料を切り出し、それを水素処理炉(図 1)に挿入、アルゴンガス気流中にて加熱、1073K に達した時点で水素ガスに置換、保持した。この時の保持時間を変化させて、所定の吸蔵量を有する材料の作製を試みた。この結果、Ti-5Al-2.5Sn 合金を 0.3ks, 0.72ks, 2.1ks 間保持することにより、0.3%, 0.5%, 0.7%の水素吸蔵量を有する材料が得られた。保持後は再びアルゴンガス気流中にて冷却した。なお、水素吸蔵量は処理前後の試験片の重量を計測して求めた。

また、水素は β 相安定化元素であるが故に、その吸蔵量と共にチタン合金の β 変態点は低下する。そこで水素を 0% (水素吸蔵なし)、及び 0.5%程吸蔵した Ti-5Al-2.5Sn 合金(それぞれ 0%材、0.5%材と記す)の β 変態点を求めた。まず、上述の処理にて得られた 0%材及び 0.5%材から厚さ 12.5mm×幅 12.5mm×長さ 25mm の試料を切り出し、これを 0%材は 1123~1423K, 0.5%材は 973~1273K に加熱、3.6ks 間保持した後、水冷した。そして光学顕微鏡にて組織を観察し、 α 相、マルテンサイト(α') 相の分布状態などからおおよその β 変態点を求めた。



(a) 外観



(b) 炉内

図 1 水素処理炉の外観 (a) 及び炉内 (b)

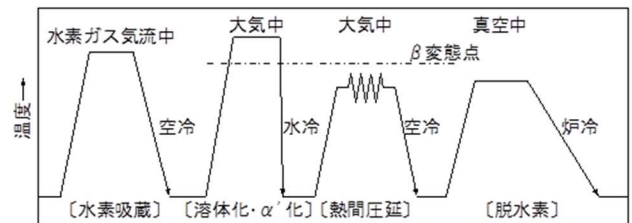


図 2 水素処理の模式的熱履歴線図

2.3 水素処理

水素処理は図 2 に示す通り 4 工程からなっており、各工程の最適条件を求めることによって、本合金の結晶粒微細化を試みることにした。

①水素吸蔵

最適水素吸蔵量を求めるために、2.2 節に示す水素吸蔵処理にて水素吸蔵量の異なる試料(0.3~0.7%)の試料を準備した。

②溶体化・マルテンサイト化

材料内部の成分及び組織の均一化を図るために、各材料を β 変態点より 100K 高い温度に加熱、保持して溶体化させた後、水冷してマルテンサイト組織とした。

③熱間圧延

最適な圧延温度を調べるために、圧延温度は β 変態点直下の低い温度から、割れが生じるまでの低い温度にまで変化させ、圧下率は80%にて行った。

④脱水素

圧延後の試料表面の酸化被膜を除去した後、最終工程の脱水素処理は、真空中で温度873Kに加熱、3.6ks間保持後、炉冷して行った。

比較のために、0%材も水素処理と同じ熱履歴の熱処理、熱間圧延、真空焼鈍を行って準備した。

2.4 組織観察

2.2, 2.3 節の処理によって得られた試料の組織を光学顕微鏡を用いて観察した。組織観察用試料は、観察面を鏡面研磨し、その面を硝酸6%、沸酸3%、水91%の割合の混合液にて腐食させて作製した。

2.5 α 型 Ti-5Al-2.5Sn 合金の常温引張試験

水素処理によって微細組織化した Ti-5Al-2.5Sn 合金（微細粒材）の常温引張特性を調べるために、微細粒材から図3に示す JIS14B 号引張試験片（相似形）を切り出し、初期ひずみ速度： $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて常温引張試験を行った。比較として水素吸蔵を行わず、かつ水素処理と同じ熱履歴で処理をした粗粒材も準備し、同様に試験した。

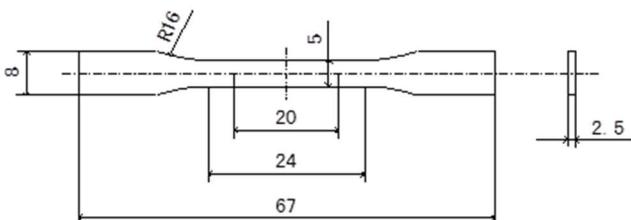
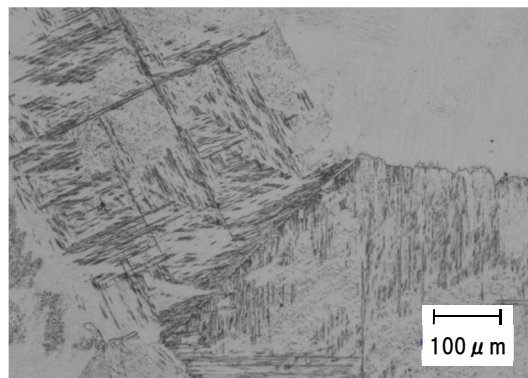


図3 引張試験片の形状および寸法

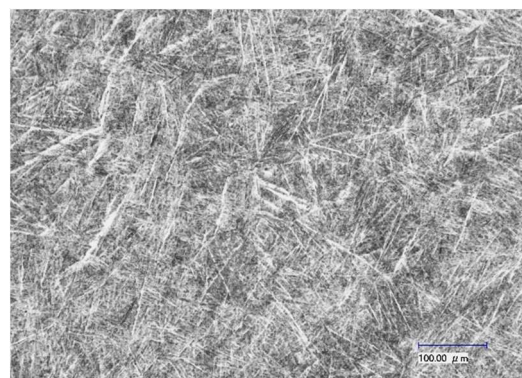
3. 実験結果

3.1 水素吸蔵処理と β 変態点

水素を吸蔵した Ti-5Al-2.5Sn 合金の β 変態点を調べるために、水素を吸蔵させた後に、種々の温度に加熱、水冷した試験片の組織を光学顕微鏡で観察した結果を図4に示す。0%材は温度1283K(図4(a))、0.5%材については、1033K(図4(b))に加熱および水冷することで一面にマルテンサイト相が観察された。以上のことから、0%材では1283K、0.5%材では1033K付近に β 変態点があることがわかった。Ti-H系平衡状態図[8]より、水素吸蔵量と β 変態点の低下割合にはほぼ一定の関係がある。よって、0.3%、0.7%材の β 変態点については、状態図を参考に算出した。これらの結果をまとめたものを表1に示す。



(a) 0%材（加熱温度：1283K）



(b) 0.5%材（1033K）

図4 0%材、0.5%材の加熱・水冷後の組織

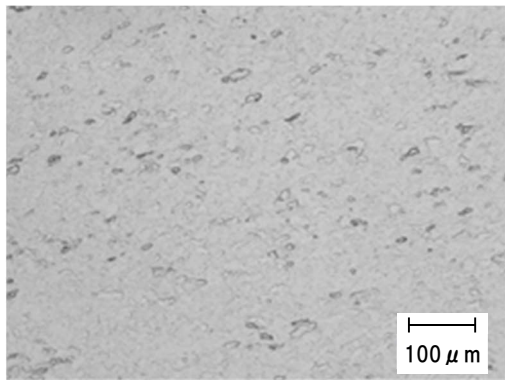
表1 Ti-5Al-2.5Sn 合金の水素吸蔵後の β 変態点(K)

水素吸蔵量	0%	0.3%	0.5%	0.7%
β 変態点	1283K	1133K	1033K	933K

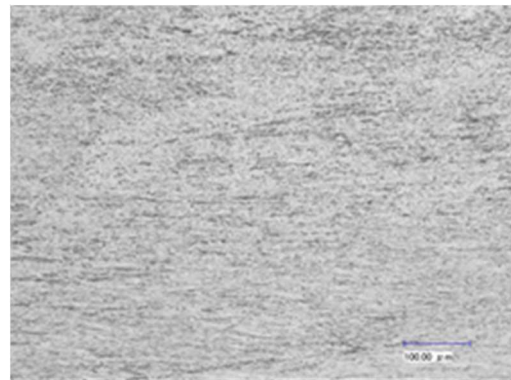
3.2 水素吸蔵量と水素処理後の組織

水素吸蔵量を0~0.7%に変化させて水素処理を行った後の組織を光学顕微鏡で観察したものを図5に示す。

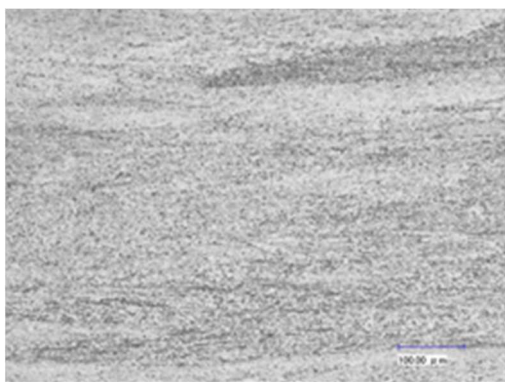
まず0%材、いわゆる水素吸蔵なしで水素処理と同じ熱履歴で処理したものは、組織が不均一であり、結晶粒径は後に示す0.3~0.7%材と比較すると、やや粗大であった(図5(a))。0.3%については均一な組織が確認できるものの、後述する0.5%材に比べやや粗大な組織となっていた(図5(b))。0.5%材については均一で粒径 $3\mu\text{m}$ 程度の微細な組織が観察された(図5(c))。0.7%材については微細な組織が確認できるものの、0.5%材に比べ均一性に欠ける組織となっていた(図5(d))。以上のことから、最適な水素吸蔵量は0.5%であることがわかった。



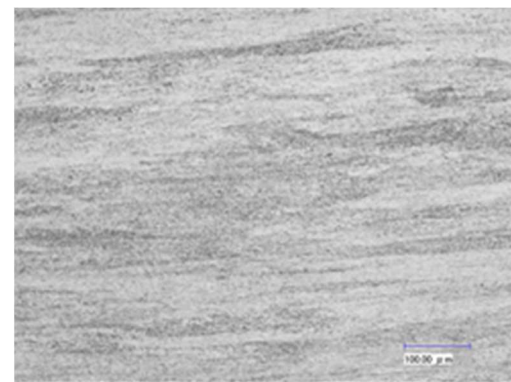
熱間圧延温度：1223K 圧下率：80%
(a) 0%材



熱間圧延温度：1073K 圧下率：80%
(b) 0.3%材



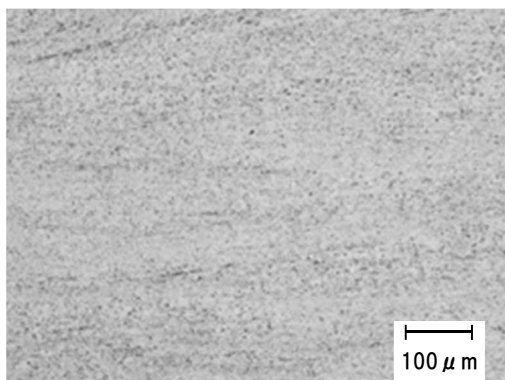
熱間圧延温度：973K 圧下率：80%
(c) 0.5%材



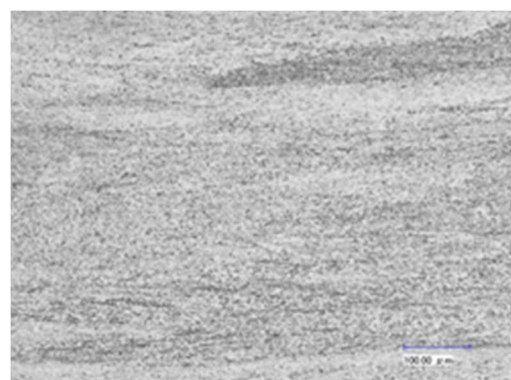
熱間圧延温度：873K 圧下率：80%
(d) 0.7%材

〔熱間圧延温度： β 変態点から 60K 低い温度，脱水素温度：873K〕

図 5 Ti-5Al-2.5Sn 合金の水素処理後の組織に及ぼす水素吸蔵量の影響



(a) 圧延温度：923K (圧下率 80%)



(b) 973K (80%)

〔水素吸蔵量：0.5%，脱水素温度：873K〕

図 6 Ti-5Al-2.5Sn 合金の水素処理後の組織に及ぼす圧延温度の影響 (0.5%材)

3.3 水素処理後の組織に及ぼす圧延温度の影響

Ti-5Al-2.5Sn 合金 (0.5%材) の水素処理後の組織に及ぼす圧延温度の影響を図 6 に示す。過去の研究 [6] により、 β 変態点より高い温度で圧延を行っても等軸微細組織は得られないことが既にわかっている。0.5%材は 873K では圧延途中で試験片に割れが生じたため、最適な圧延温度ではないと判断した。0.5%材を β 変態点よりも低い温度である 923K で行った場合、均一で粒径：約 $3\mu\text{m}$ の微細な組織が観察された (図 6 (a))。しかしながら 973K で圧延したところ、微細ではあるものの、均一性に欠ける組織が観察された (図 6 (b))。よって最適な圧延温度は 923K であることがわかった。

3.4 常温引張特性

水素処理によって得られた微細粒 Ti-5Al-2.5Sn 合金 (微細粒材) と水素吸蔵を行わずに水素処理と同じ熱履歴で処理した粗粒 Ti-5Al-2.5Sn 合金 (粗粒材) の公称応力-ひずみ線図を図 7 に示す。粗粒材は降伏後、公称ひずみの増加と共に応力は上昇した後、低下して破断した。微細粒材については降伏後、公称ひずみの増加と共に公称応力はやや低下し、その後ほぼ一定の値を維持した後に破断した。0.2%耐力は、粗粒材よりも微細粒材の方が格段に高いことがわかった。伸びは粗粒材が 24%あるのに対し、微細粒材は 22%であった。

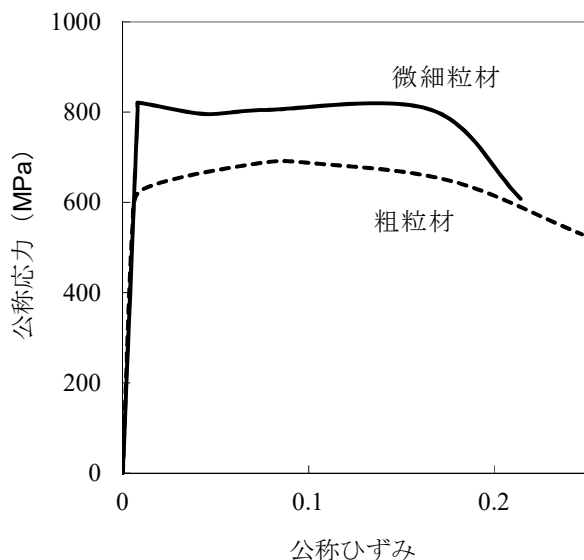


図 7 水素処理による微細粒 Ti-5Al-2.5Sn 合金 (微細粒材) の公称応力-ひずみ線図

4. 考察

本研究の結果により、 α 型 Ti-5Al-2.5Sn 合金は水素処理によって結晶粒は微細化し、その粒径は $3\mu\text{m}$ 程度になることがわかった。ここではその要因に

ついて、特に水素吸蔵-溶体化・マルテンサイト化後に生じる微細な針状マルテンサイトに注目して考察する。

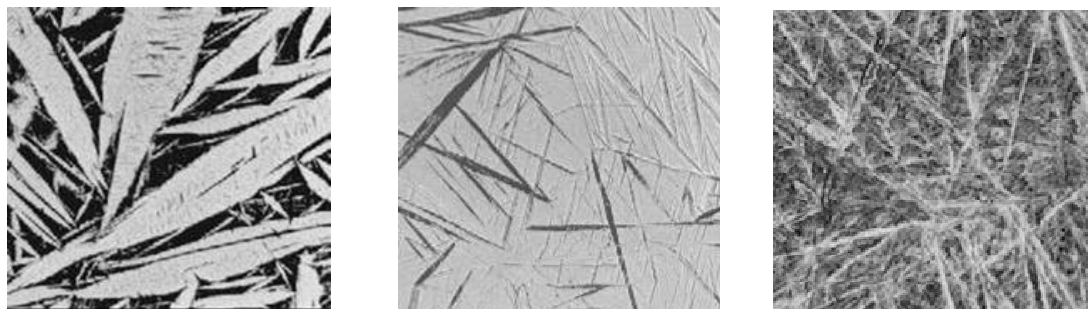
各種チタン合金に水素を適量吸蔵させ、溶体化・マルテンサイト化処理した後の組織および水素処理後の組織を文献から引用して図 8 に示す。これまでの研究において、水素処理によって結晶粒が微細化する $\alpha+\beta$ 型 Ti-6Al-4V 合金においては、溶体化・マルテンサイト化後に極めて微細な針状マルテンサイト組織を示すが、純チタンについてはその組織を示さず、結果として結晶粒微細化に至らないことがわかっている [6]。このことから、この針状マルテンサイト組織と結晶粒微細化との間には深い関連性があることがわかる。

次に、この微細な針状マルテンサイトと微細粒組織との関係を考察する。ここで析出するマルテンサイトは水素の過飽和固溶体であり、次の熱間圧延工程において微細粉碎されることで、微細粒組織の基地がまず形成される。また、熱間圧延温度は水素化物が析出する温度領域でもある [9]。よって、微細粉碎されたマルテンサイトから水素化物が析出、水素化物の析出には極めて大きな体積膨張を伴う [10] ので、その周辺には高密度な転位領域が形成される。そして最終工程の脱水素処理においては、この領域が再結晶の起点となり、結果として微細再結晶粒が形成されるものと考えられる。このような観点から、水素処理による微細化には微細な針状マルテンサイト組織の生成が必要であると考えられる。本研究では α 型 Ti-5Al-2.5Sn 合金に水素処理を適用させ、結晶粒径約 $3\mu\text{m}$ 程度の、単相型合金としては微細な組織を得ることができた。この要因としては、 $\alpha+\beta$ 型 Ti-6Al-4V 合金と同様、溶体化・マルテンサイト化後に微細なマルテンサイト組織が形成されたことが一因であると考えられる。なお、今回得られた微細組織を有する α 型 Ti-5Al-2.5Sn 合金の結晶粒径は $3\mu\text{m}$ 程度であり、 $\alpha+\beta$ 型 Ti-6Al-4V 合金と比較すれば大きな結晶粒径である。これについては 2 相型合金のようないわゆる「ピン止め効果」を発揮する相が存在しないためであると考えられる。

5. 結言

本研究では、 α 型チタン合金への水素処理の適用範囲拡大を目的として、 α 型 Ti-5Al-2.5Sn 合金に本処理の適用を試みた。結果をまとめると以下のようになる。

(1) Ti-5Al-2.5Sn 合金の β 変態点は水素吸蔵量 0% で 1283K 付近であり、以下、0.3% : 1133K, 0.5% : 1033K, 0.7% : 933K 付近にある。



【水素吸蔵－溶体化・マルテンサイト化後】



【水素処理後】

純チタン[6]

$\alpha + \beta$ 型 Ti-6Al-4V[6]

α 型 Ti-5Al-2.5Sn

図 8 水素吸蔵－溶体化・マルテンサイト化および水素処理後の組織

(2) 水素処理後の組織に及ぼす水素吸蔵量の影響について調べた結果、0%材、いわゆる水素吸蔵なしでは結晶粒径は水素処理材と比較すると粗大な組織となる。0.5%材については均一で微細な組織となる。

(3) 0.5%材を β 変態点よりも110K低い温度である923Kで熱間圧延を行うことで、均一な等軸微細組織が得られる。

(4) 上記の条件で水素処理を行うことで、 α 型 Ti-5Al-2.5Sn合金の結晶粒径は約 $3\mu\text{m}$ の微細粒組織になる。

(5) 水素処理によって得られた微細粒 Ti-5Al-2.5Sn合金（微細粒材）の0.2%耐力は、粗粒 Ti-5Al-2.5Sn合金（粗粒材）と比較して格段に高い値を示す。伸びは粗粒材が24%あるのに対し、微細粒材は22%を示す。

参考文献

- [1]例えば、(社)日本チタン協会編、現場で生かす金属材料シリーズ チタン、2007
- [2] 橋本敏，ECAP-超微細結晶粒チタンの疲労強度，チタン，50(2)，118(2002)
- [3] 宇都宮裕・李星熙・左海哲夫・齋藤好弘，結晶粒

超微細化法としての強ひずみ加工，塑性と加工，44-505(2003)，100-105.

[4]中川恵友，金谷輝人，寺田大将，辻伸泰，ARB加工法によるアルミニウム合金の結晶粒微細化と時効析出挙動，軽金属 69(3)，149-156，2019

[5]T.Iwaki, T.Kuriwa, A.Kamegawa, H.Takamura, M.Okada, Grain-Size Refinements of Cu-3mass%Ti Alloys by HDDR Treatments in Correlating with Their Electrical and Mechanical Properties, Materials transactions, 50(3), 499(2009)

[6]中東潤・高畑公輔・鶴健太郎・住本晃史・吉村博文・堀村弘幸，水素処理法によるチタン系材料の結晶粒超微細化，日本金属学会誌 70-2(2006)，204-211.

[7]中東潤，水素処理による微細粒チタン合金の引張特性と歯科分野への応用，チタン，60(3)，206(2016)

[8]Joanne L.murray, Phase Diagrams of Titanium alloys, (1987), 123, ASM International.

[9] 吉村博文ら，水素吸蔵－加工・熱処理－脱水素処理による $\alpha + \beta$ 型チタン合金の等軸 超微細化と力学的性質，日本金属学会誌，56-11(1992)，1352-1359.

[10]沼倉宏，チタン，ジルコニウム，ハフニウム中の水素の挙動と水素化物形成，日本金属学会会報，31-6(1992)，525-534.