

水素による β rich- $\alpha + \beta$ 型チタン合金の 塑性加工性の改善

中東 潤*

Improvement of Plastic Workability of β rich- $\alpha + \beta$ Type Titanium Alloy by Hydrogen

Jun NAKAHIGASHI*

ABSTRACT

We aim to improve plastic workability by absorbing hydrogen in a β rich- $\alpha + \beta$ -type titanium alloy and transforming matrix phase from a close-packed hexagonal lattice to a body-centered cubic lattice. The test pieces of different hydrogen absorption conditions and contents were prepared, and cold and warm rolling was performed to evaluate the plastic workability. As a result, the plastic workability enhanced, especially at warm temperatures (573 K), via the absorption of an appropriate amount of hydrogen in the β rich- $\alpha + \beta$ -type Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe alloy. It was determined that the crystal grains were refined after observing the microstructure of the test piece with an optical microscope.

キーワード：水素，チタン合金，塑性加工性，温間加工性，結晶粒微細化

KeyWords : Hydrogen, Titanium alloy, Plastic Workability, Grain refinement

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，耐熱性なども良好であることから，各種分野で利用されている⁽¹⁾．しかしながら母相の結晶構造が最密六方格子のため， α (HCP) 型や α (HCP) + β (BCC) 型チタン合金においては塑性加工が困難という問題があり，このことがさらなる用途拡大を妨げる一因となっている．塑性加工性の改善策としては組織の β 化と超塑性加工が挙げられる．しかし，前者においては β 相安定化元素を多く添加する必要がある，結果として資源の消費や難リサイクル性という欠点が生じてくる．後者については結晶粒の微細化が必要であるが，チタン合金の結晶粒微細化技術が Al 系合金などと比較して極めて少ないこと，超塑性が発現するひずみ速度が $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であり，通常の塑性加工 (10^{-1} s^{-1} 以上) と比較して著しく遅

く，生産性に大きな問題がある．また， $\alpha + \beta$ 型チタン合金の塑性加工の多くは熱間で行われるが，大気中にて 973K を超えると表面酸化が激しい．以上のことから α 型及び $\alpha + \beta$ 型チタン合金の塑性加工性を改善する技術が必要とされている．そこで本研究では，この問題を解決する手段としてチタンの結晶構造に着目し， $\alpha + \beta$ 型チタン合金の中でも β 相の割合が多い β rich- $\alpha + \beta$ 型チタン合金に β 相安定化元素である水素を吸蔵させて結晶構造を最密六方格子から変形が容易な体心立方格子へ変化させて塑性加工性，とりわけ冷間加工性及び加工温度 573K 付近での温間加工性の改善を図ることにした．

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として， β rich- $\alpha + \beta$ 型 Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe 合金鍛造・焼鈍材を用いた．

*機械システム工学科

2.2 水素吸蔵処理

供試材である Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe 合金から厚さ 5mm×幅 7mm×長さ 50mm の試験片を切り出し、これに水素吸蔵処理を行った。この処理に用いた高真空高温炉の外観と炉内を図 1 に示す。この炉に試験片を挿入してアルゴンガス気流中にて加熱、水素吸蔵温度に到達した後、雰囲気水を水素ガス気流に変えて一定時間保持した。この時の水素吸蔵温度は Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe 合金の β 変態点 (約 1173K) ⁽²⁾ を参考に 973K, 1073K, 1173K とし、水素保持時間を 60, 120, 300, 600s に変化させて水素吸蔵温度や水素吸蔵量の異なる試験片を作製した。その後、再び Ar ガス気流中にて冷却した (以下、水素を吸蔵した Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe 合金のことを水素吸蔵材と記す)。比較として、Ar ガス中にて水素吸蔵処理と同じ熱履歴の試験片 (水素吸蔵量: 0wt.%) も準備した。



(a) 外観



(b) 炉内

図 1 高真空高温炉の外観 (a) 及び炉内 (b)

2.3 冷間および温間圧延

水素吸蔵材の冷間及び温間における塑性加工性を調べるために、冷間及び温間圧延 (温度: 573K)

を 1 パス: 0.5mm で繰り返し行い、長さ 1mm 以上の割れもしくは耳割れが発生する圧下率 (限界圧下率) を求めた。

2.4 組織観察

良好な限界圧下率を示した水素吸蔵材の温間圧延後及び温間圧延-真空焼鈍 (脱水素) 後の各組織を光学顕微鏡で観察した。なお、真空焼鈍 (脱水素) は温度: 973K, 保持時間: 1.8ks で行った。組織観察用試料は、試験片の圧延長手方向の断面を鏡面研磨し、その後、硝酸 6%, フッ酸 3%, 水 91% の混合液にて腐食させて作製した。

3. 実験結果

3.1 水素吸蔵量に及ぼす水素吸蔵温度及び水素保持時間の影響

水素吸蔵材の水素吸蔵量に及ぼす水素吸蔵温度及び水素保持時間の影響を図 2 に示す。水素吸蔵温度: 973K では、水素保持時間: 60s で 0.39wt.% の水素を吸蔵した。その後、水素保持時間の増加と共に水素吸蔵量は増加し、水素保持時間: 600s において、1.14wt.% となった。水素保持時間の増加と共に水素吸蔵量が増加する傾向は、水素吸蔵温度: 1073K 及び 1173K においても同様であるが、水素吸蔵温度が高くなるにつれ、水素吸蔵量は全体的に低下することがわかった。

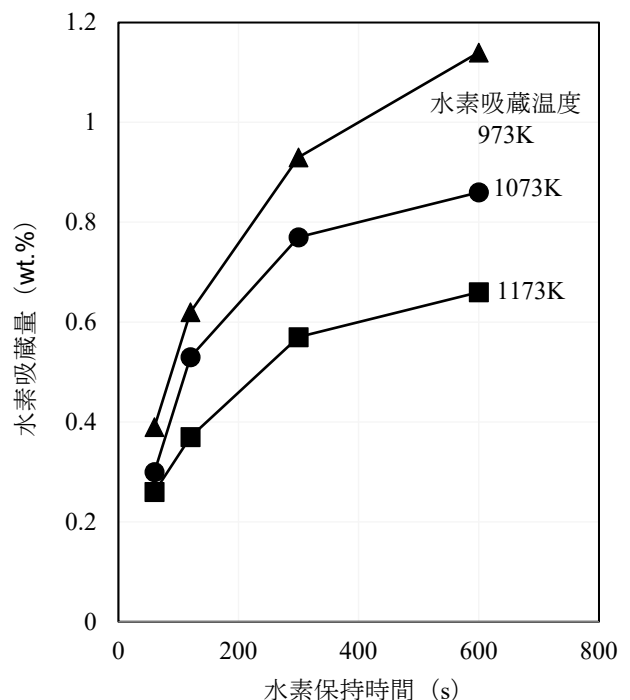


図 2 水素吸蔵量に及ぼす水素吸蔵温度と水素保持時間の影響

3.2 冷間及び温間における限界圧下率に及ぼす水素吸蔵温度及び水素吸蔵量の影響

3.2.1 水素吸蔵材の限界圧下率（冷間圧延）

水素吸蔵材の冷間における限界圧下率に及ぼす水素吸蔵温度及び水素吸蔵量の影響を図 3 に示す。水素吸蔵温度を 973K で水素吸蔵を行った場合、水素吸蔵量の増加とともに限界圧下率は低下の傾向を示し、水素吸蔵量が 1wt.%を超えると試料が粉碎し、圧下率の計測は不可能となった。水素吸蔵温度：1073K においても、水素吸蔵量の増加とともに、限界圧下率は低下し、冷間における塑性加工性の改善には至らなかった。しかしながら、水素吸蔵温度：1173K においては、水素吸蔵量：0.6wt.%を超えると限界圧下率は急激に向上し、その値は試験片表面に割れが生じることなく 90%となった（これ以上の圧延は圧延機の性能上、不可能であった）。以上のことから、水素吸蔵温度を高くし、かつ水素吸蔵量を 0.6%以上とすることで、冷間加工性は向上することがわかった。水素吸蔵温度：1173K はこの合金の β 変態点と同じである。このことから、水素吸蔵処理中に β 相安定化元素である水素が、試験片中央部まで侵入、拡散し、結果として試験片全体の β 化が進んだためではないかと考えられる。

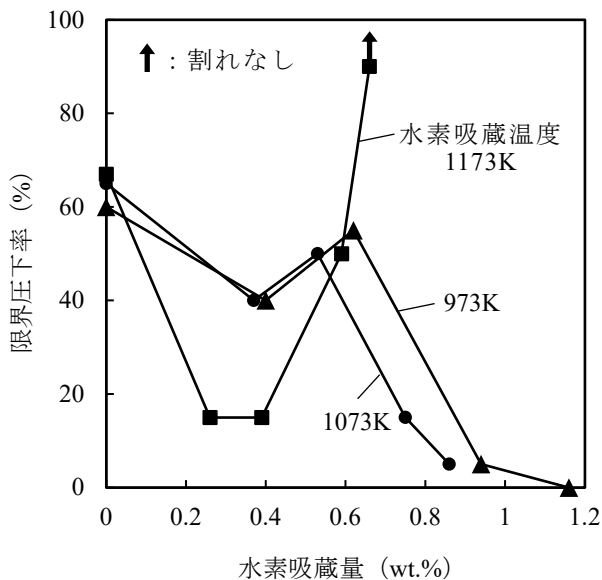


図 3 水素吸蔵材の限界圧下率（冷間圧延）に及ぼす水素吸蔵温度及び水素吸蔵量の影響

3.2.2 水素吸蔵材の限界圧下率（温間圧延）

水素吸蔵材の温間における限界圧下率に及ぼす水素吸蔵温度及び水素吸蔵量の影響を図 4 に示す。まず水素吸蔵温度：973K で水素吸蔵を行ったものは、水素吸蔵量：0wt.%で限界圧下率：60%であったが、

水素吸蔵量の増加と共に限界圧下率も向上し、水素吸蔵量：0.66wt.%で、割れが発生することなく 90%の限界圧下率を示した。しかしながら、水素吸蔵量が 1.14wt.%となると、その値は急激に低下した。水素吸蔵温度：1073K 及び 1173K においても、水素吸蔵量：約 0.3wt.%付近では一旦低下するが、それ以上の水素吸蔵量では限界圧下率の向上が確認された。

以上の結果より、一定以上の水素吸蔵量により、温間における限界圧下率（塑性加工性）は著しく向上することがわかった。

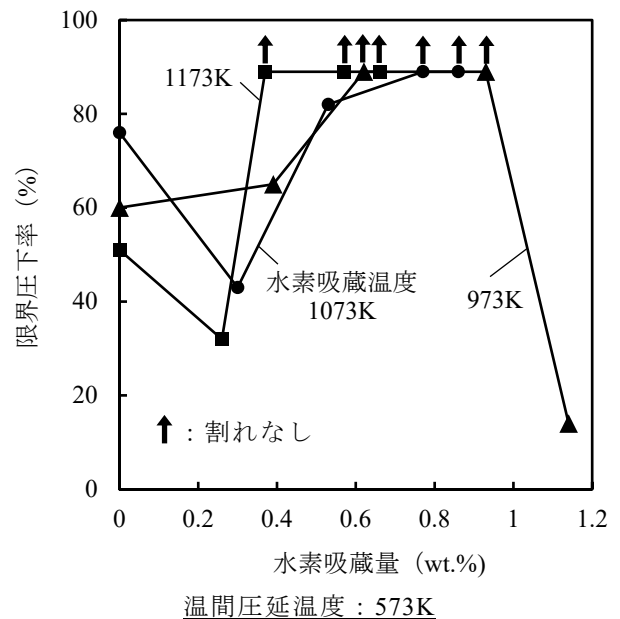
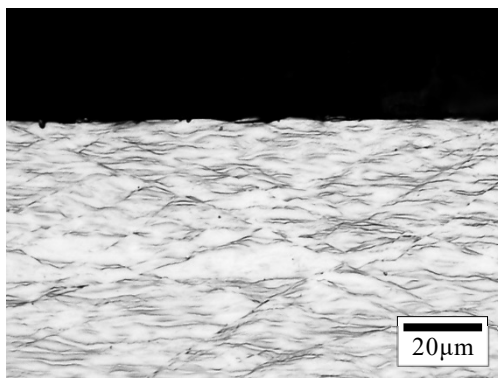


図 4 水素吸蔵材の限界圧下率（温間圧延）に及ぼす水素吸蔵温度及び水素吸蔵量の影響

3.3 水素吸蔵材の圧延後及び圧延－焼鈍後の組織

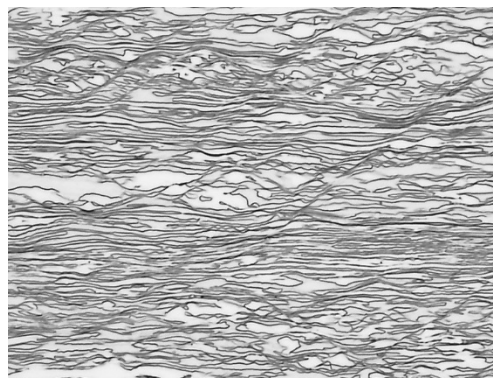
水素吸蔵温度：973K、水素保持時間：60s で水素吸蔵を行った水素吸蔵材（水素吸蔵量：0.39%，限界圧下率：65%）と、水素吸蔵温度：973K、水素保持時間：120s で水素吸蔵を行った水素吸蔵材（水素吸蔵量：0.66%，限界圧下率：90%以上）の温間圧延後および温間圧延－真空焼鈍（脱水素）後の試験片表層部及び中央部の組織を光学顕微鏡で観察したものを図 5 及び図 6 にそれぞれ示す。

まず前者の限界圧下率：65%を示した水素吸蔵材の温間圧延後の組織であるが、表層部（図 5(a)）ではやや粗大で伸長した組織になっているのに対し、中央部（図 5(b)）ではやや微細で、かつ伸長した組織となっており、表層部と中央部で様相が異なることがわかった。温間圧延－真空焼鈍（脱水素）後の組織においても、表層部（図 5(c)）と中央部（図 5(d)）で様相が異なり、表層部では微細粒組織が多く存在しているのに対し、中央部においては粗大粒が多く

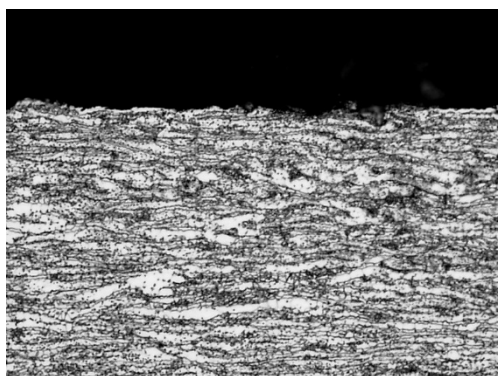


(a)表層部

温間圧延後

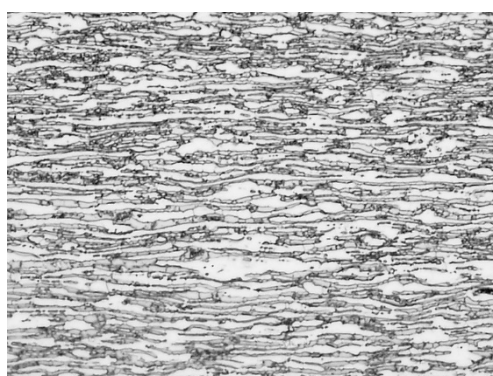


(b)中央部



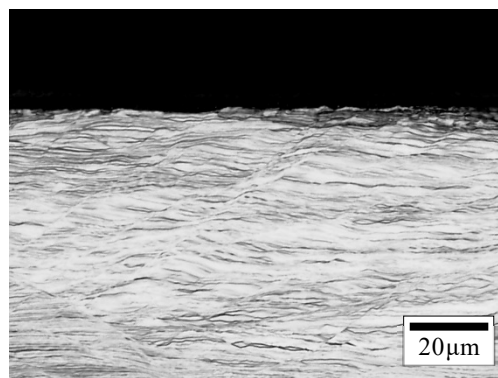
(c)表層部

温間圧延－真空焼鈍（脱水素）後



(d)中央部

図 5 温間圧延後及び真空焼鈍（脱水素）後の水素吸蔵材（限界圧下率：65%）の組織

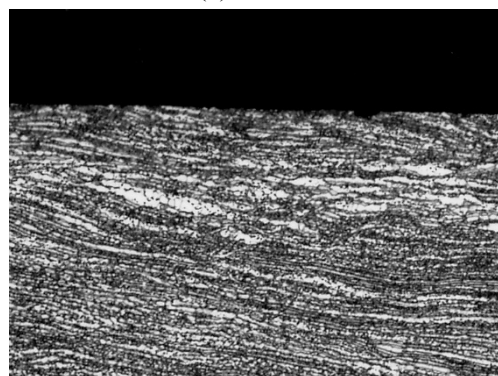


(a)表層部

温間圧延後



(b)中央部



(c)表層部

温間圧延－真空焼鈍（脱水素）後



(d)中央部

図 6 温間圧延後及び真空焼鈍（脱水素）後の水素吸蔵材（限界圧下率：90%以上）の組織

確認された。

次に、限界圧下率：90%以上の良好な値を示した水素吸蔵材の温間圧延後の組織であるが、表層部（図 6(a)）、中央部（図 6(b)）とも、ほぼ同様な組織であった。温間圧延－真空焼鈍（脱水素）後の組織においても、表層部（図 6(c)）と中央部（図 6(d)）ともに、一部に粗大粒も確認されるが、両部とも多くは類似した微細粒組織となっていることが分かった。

以上の結果より、限界圧下率が低い水素吸蔵材は表層部と中央部で組織が異なり、逆に良好な限界圧下率を示した水素吸蔵材は表層部及び中央部共にほぼ同様な組織となっていることが分かった。

限界圧下率が低い水素吸蔵材は水素吸蔵処理後、表層部に侵入した水素が存在して β 化が進んだが、中央部までは水素が侵入せず、この合金の標準組織のままだったと考えられ、このことが表層部と中央部との組織の違いとして現れ、結果として限界圧下率が向上しなかったと考えられる。一方、限界圧下率が向上した水素吸蔵材は、中央部まで水素が侵入したため組織は表層部および中央部共に β 化が進んだため、両部とも同様な組織を呈したと考えられる。また、温間圧延－真空焼鈍後は微細粒組織が多く観察された。これは、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金の結晶粒微細化法である「水素処理法」⁽³⁾⁽⁴⁾と同様な効果が得られたためと考えられる。水素処理法の工程は、水素吸蔵－溶体化・マルテンサイト化－熱間圧延－脱水素の4工程で成り立っているが、第2工程の溶体化・マルテンサイト化以外は本実験とほぼ同じ工程であり、このことが微細粒組織となった要因と考えられる。限界圧下率が低かった水素吸蔵材も、表層部については水素が多く存在したため、水素処理法による微細粒効果が得られたものと考えられる。

5. 結言

本研究では、 β rich- $\alpha + \beta$ 型 Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe 合金に水素を吸蔵させ、冷間および温間における塑性加工性の改善を図った。結果を総括すると次のようになる。

(1)水素吸蔵量に及ぼす水素吸蔵温度及び水素保持時間の影響を調べた結果、水素保持時間を長くすることで水素吸蔵量は増加した。また、水素吸蔵温度が高くなると水素吸蔵量は低下した。

(2)水素吸蔵材の冷間における限界圧下率に及ぼす水素吸蔵温度及び水素吸蔵量の影響を調べた結果、水素吸蔵温度を 1173K で行い、かつ水素吸蔵量を 0.6wt.%以上とすることで、限界圧下率は急激に向上し、その値は試験片表面に割れが生じることなく

90%を示した。

(3)同じく水素吸蔵材の温間における限界圧下率に及ぼす水素吸蔵温度及び水素吸蔵量の影響を調べた結果、各水素吸蔵温度とも水素吸蔵量 0.4~0.9% において著しく限界圧下率が改善された。しかし、それ以上の水素吸蔵量になると、限界圧下率は急激に低下した。

(4)温間圧延後及び温間圧延－真空焼鈍（脱水素）後の組織観察を行った結果、良好な限界圧下率を示した水素吸蔵材は、表層部と中央部で同様な組織となっており、温間圧延－脱水素後の組織においては、表層部、中央部共に微細粒組織が多く観察された。この要因としては $\alpha + \beta$ 型チタン合金の結晶粒微細化法である「水素処理法」の効果が得られたためと考えられる。

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) R. Boyer et al., Materials Properties Handbook : Titanium Alloys, ASM International
- (3)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細粒化、日本金属学会誌 70-2(2006), 204-211.
- (4)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)

