チタン合金の水素誘起割れ†

野末 章 遠藤 剛司††
立石 征爾†† 大久保忠恒

上智大学理工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 4 (1998), pp. 358-362

Hydrogen-Induced Cracking in Titanium Alloys

Akira Nozue, Koji Endo††,
Seiji Tateishi†† and Tadatsune Okubo

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Sophia University, Tokyo 102-8554

It has been suggested that hydrogen-induced cracking may occur in titanium alloys utilized in aggressive environments. In the present study, hydrogen-induced cracking in conventionally heat-treated titanium alloys was evaluated on the basis of microstructure and stress conditions. Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, Ti-10V-2Fe-3Al and Ti-6Al-4V alloys with fatigue pre-cracks were tested in the compact tension specimen whilst undergoing cathode-charging in a H_2SO_4 solution at 200-1000 A/m² in order to simulate an aggressive operating environment. Crack initiation and propagation were characterized by using acoustic emission, crack opening displacement and video microscopy. Under no-loading conditions, the Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al and Ti-10V-2Fe-3Al alloys failed during cathode charging, whilst the Ti-6Al-4V alloy was uncracked. These differences are attributed to the very fine precipitation α in a matrix of β for the Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al and Ti-10V-2Fe-3Al alloys, which may promote hydrogen-induced cracking. Acoustic emission and the crack opening displacement rapidly increased at a position close to the corresponding threshold stress intensity factor estimated in a previous study of delayed cracking by the authors.

(Received November 6, 1997; In Final Form January 6, 1998)

Keywords: hydrogen-induced cracking, titanium alloy, microstructure, acoustic emission, crack opening displacement

I. 緒 言

チタン合金は力学特性に加え耐食性にも優れており、海用構造物、燃料タンク等のような浸食性環境下の構造物として使用されている⁽¹⁾。今後、過酷な浸食性環境での使用が考えられる。硫化水素環境下のラインパイプ鋼では、外力の存在なしに破壊を起こしている⁽²⁾。この水素誘起割れでは、介在物等の界面に分子状の水素が集積し、荷重を生じ、破壊に至るとされている⁽³⁾。チタン合金においても、過酷な浸食性環境下で、水素誘起割れの可能性がある。そこで本研究では、過酷な浸食性環境のモデル環境として、陰極電解時に大きな電流密度を設定し、母相が鋼と同様に BCC 構造を呈する代表的な β 型チタン合金である Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金(以下15-3 合金と略記する)を主たる供試材とし、起こりうる水素誘起割れを組織と力学的観点から明らかにする。

II. 方 法

1. 供試材と熱処理

ASTM 規格 E399-90⁽⁴⁾に準拠した板厚 4 mm, 初期き裂長さ 12 mm(疲労予き裂約 2 mm を含む), 板幅 28 mm の CT 試験片に所定の熱処理を行い, その表面を鏡面研磨し, 陰極電解を施した。

(1) 15-3 合金

15-3 合金を本研究の主たる材料とした。その組成は V: 14.9%, Cr: 2.89%, Sn: 2.90%, Al: 3.14%, Fe: 0.21%, O: 0.122%, H: 0.013%, C: 0.011%, N: 0.0094%, Ti: 残である。単位は mass% であり, 他の合金も同様の単位である。1223 K, 3.6 ks の溶体化処理後, 783 K, 50.4 ks のピーク時効処理と 783 K, 14.4 ks の亜時効処理⁽⁵⁾を行った。その組織を Fig. 1(a)に示す。

(2) Ti-10V-2Fe-3Al 合金

準 β 型チタン合金として, Ti-10V-2Fe-3Al 合金(以下10-2-3 合金と略記する)を15-3 合金の比較材として使用した。その組成は V: 10.4%, Fe: 2.09%, Al: 3.25%, O: 0.110%,

† 1997年9月日本金属学会秋期大会において発表

†† 上智大学大学院生(Graduated Student, Sophia University)

H: 0.0073%, C: 0.007%, N: 0.007%, Ti: 残である. 本合金の標準的熱処理⁽⁶⁾である 1013 K, 3.6 ks の溶体化処理と 783 K, 28.8 ks の時効処理を施した. その組織を Fig. 1(b) に示す.

(3) Ti-6Al-4V 合金

代表的 $\alpha+\beta$ 型チタン合金として, Ti-6Al-4V 合金(以下 6-4 合金と略記する)を 15-3 合金の比較材として使用した. その組成は Al: 6.46%, V: 4.28%, Fe: 0.290%, O: 0.193%, H: 0.003%, C: 0.004%, N: 0.008%, Ti: 残である. 水素の供給路としての β 相の量を制御するため, 比較的多量の β 相を残存させる熱処理である 1023 K, 3.6 ks 保持後空冷の $\alpha+\beta$ 焼鈍を行った. その組織を Fig. 1(c) に示す. あわせて, 1228 K, 5.4 ks の溶体化処理, 813 K, 21.6 ks の時効処理も行った.

2. 陰極電解法

303 K の 0.1 規定硫酸水溶液内に CT 試験片を浸漬し, 白金板を対極として, 無負荷状態で陰極電解を破断まで継続した. 破断しない場合, その継続時間は 130 ks とした. 主たる電流密度は 600 A/m² である.

3. 水素吸蔵による荷重発生と割れのモニター

陰極電解中, き裂開口変位(COD)と AE の測定, ならびにビデオマイクロスコープによるき裂進展の観察を以下の方法で行った.

(1) COD の測定

MTS 社製の CT 試験片用クリップゲージを用い, COD を測定した.

(2) AE 事象数の測定

ステンレス鋼で保護された 170 kHz 共振型 AE 変換子⁽⁷⁾を, 水溶液内の疲労き裂先端近傍に 1 個装着し, AE 事象数を測定した. 全利得は 60 dB である.

(3) 表面のき裂進展の観察

疲労き裂先端表面のき裂進展をビデオマイクロスコープにより観察した.

III. 結 果

1. 気泡発生による AE の測定としきい値の設定

き裂進展のモニターとして, AE 法は有力な手法である⁽⁸⁾. しかし, 陰極電解時には, 気泡発生による大きな環境雑音が存在する⁽⁹⁾. そこで, CT 試験片と同じ板厚, 同じ表面状態の 15-3 合金を使用し, 気泡発生による AE を 3.6 ks 間測定した. Fig. 2 のように, 大きな振幅の AE が存在し, き裂発生 of AE と気泡発生 of AE のしきい値による分離は困難である. Fig. 2 の横軸は AE 変換子の出力換算の値である. 環境雑音を大幅に除去し, かつき裂発生 of モニター可能なしきい値として, 1.4 mV に設定した. ただし, 1.4 mV 以上の AE は 3.6 ks 間に約 40 個測定された.

2. 陰極電解中の COD と AE の測定とビデオマイクロスコープによるき裂進展の観察

ピーク時効処理した 15-3 合金の CT 試験片を用いて, 600

Fig. 2 AE peak amplitude of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy during cathode-charging for 3.6 ks.

Fig. 1 Microstructures of (a) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, (b) Ti-10V-2Fe-3Al and (c) Ti-6Al-4V alloys after conventional heat-treatment. Marked A shows α phase.

A/m^2 の電流密度で陰極電解を施し, COD と AE の測定を行うと同時に, ビデオマイクロスコープにより疲労予き裂先端の表面部のき裂進展を観察した. **Fig. 3** に示されるように, 水素吸蔵後, AE 事象数は直ちに漸増し, COD は約 900 s 後に増加し始めた. このような COD と AE の漸増後, 点 a で AE が急増し, 少し遅れて点 b で COD が急増し, Video で表示されている点で表面部のき裂進展がビデオマイクロスコープにより観察された.

3. 破面観察

Fig. 3 で使用した試験片の破面を走査電子顕微鏡で観察した. **Fig. 4** に見られるように, リバーパターンを呈するへき開割れが観察された. き裂進展方向は下から上である.

4. 電流密度の影響

本研究の標準的な電流密度に加え, $200 A/m^2$, $400 A/m^2$,

Fig. 3 AE total event and crack opening displacement (COD) vs. charging time with CT specimen of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy during cathode-charging.

Fig. 4 Fracture surface of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy peak-aged after cathode-charging. Crack propagation direction is from lower to upper.

$1000 A/m^2$ の条件の実験を行った. **Fig. 5** に示されるように, 電流密度の増加に伴い, 破断時間は減少した.

5. 組織の影響

各組織の水素誘起割れに与える影響を明らかにするため, 15-3 合金のピーク時効材に加え, 15-3 合金の亜時効材, 10-2-3 合金, 6-4 合金を用いて, $600 A/m^2$ の条件で陰極電解を行った. **Fig. 6** に示されるように, 15-3 合金のピーク時効材が最も速く破断した. 6-4 合金においては, 本実験の測定時間内で, 荷重の発生が殆んどなく, き裂の発生も生じなか

Fig. 5 Effect of current density on COD in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy.

Fig. 6 COD vs. charging time for four types of material. The symbols of Peak, Under, 10-2-3, 6-4 designate Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloys peak-aged and under-aged, Ti-10V-2Fe-3Al alloy, and Ti-6Al-4V alloy, respectively.

Fig. 7 X-ray diffraction of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloys cathode-charged and no charged.

った。なお、6-4 合金の $\alpha+\beta$ 焼鈍材と溶体化-時効処理材では、COD の時間に対する変化に顕著な有意差はなく、一つの曲線として描いた。

6. X 線回折

15-3 合金のピーク時効材について、水素吸蔵前後の X 線回折結果を Fig. 7 に示す。水素吸蔵後、 α 相のピークが消失し、水素化物である γ 相のピークが出現し、 β 相のピークが低角側に移動している。

IV. 考 察

1. 水素の吸蔵により発生する内部荷重の推定

Fig. 3 において、AE 事象数の点 a までの線形的な増加は陰極電解時の気泡発生に基づく、点 a 以降の急増は気泡発生に加えてき裂発生が大きく寄与していると思われる。COD に関し、点 b までの漸増は、主き裂進展によるコンプライアンスの増加ではなく、水素の吸蔵による荷重発生とその増加に大きく依存すると考えられる。点 b における COD の急増は主き裂の進展によると理解される。

15-3 合金のピーク時効材の CT 試験片について、COD より荷重を推定する。き裂を疲労により進展させ、既知の荷重に対する COD を測定し、Fig. 8 のような校正曲線を作成した。データを最適化し、式(1)の級数解で近似した。

$$\frac{\text{COD}}{\text{load}} = \sum C_i a^i \quad (1)$$

ここで、 $C_0 = -1.42 \times 10^{-2}$, $C_1 = 5.94 \times 10^{-3}$, $C_2 = -1.01 \times 10^{-4}$, $C_3 = 8.95 \times 10^{-5}$, $C_4 = -4.35 \times 10^{-6}$, $C_5 = 1.09 \times 10^{-7}$, $C_6 = -1.10 \times 10^{-9}$ である。

Fig. 3 の点 b まで、主き裂の進展はなく、COD の漸増が

荷重の発生とその上昇に基づくものと仮定し、荷重を式(1)より推定した。Fig. 9 のように、荷重は約 22 kN までほぼ線形的に増加する。Fig. 3 の点 b に対応する最大荷重は約 2 kN である。この最大荷重と初期き裂長さより、応力拡大係数 K は約 $24 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と計算される。この値は本合金の破壊靱性 $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の約 68% である。チタン合金の遅れ破壊の下限界応力拡大係数と破壊靱性の比は約 64% であることが得られており⁽¹⁰⁾、水素誘起割れと水素脆性は必ずしも同じ挙動ではないが、Fig. 3 の点 b は下限界応力拡大係数に近い値と思われる。

2. 水素誘起割れ挙動

Fig. 5 で示されるように、本研究で設定した陰極電解の電流密度は非常に大きく、試験片内に過剰な水素が供給されている。本研究では、15-3 合金と 10-2-3 合金において、ラインパイプ鋼とほぼ同様な水素誘起割れが観察された。一般的

Fig. 8 Relation COD/load and crack length for CT specimen of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy.

Fig. 9 Force estimated by COD in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy.

に、チタンは水素に対して発熱反応であるのに対し、鉄は吸熱反応であり⁽¹¹⁾、本合金とラインパイプ鋼の水素誘起割れを同一のメカニズムで必ずしも議論することはできないが、へき開割れの破壊形態、水素供給量の破断時間への依存性、BCC 結晶構造の存在、第二相の存在等の類似点が多い。

Fig. 7 の水素吸蔵後の X 線回折から、 α 相ピークの消失と γ 相ピークの出現より、 α 相中における水素化物の形成、ならびに β 相ピークの低角側の移動とその半価幅の増加より、 β 相中における多量の水素の固溶が理解できる。水素の存在について、現在、可視化の有力な手法である SIMS⁽¹²⁾ を用いて、15-3 合金の観察を試みたが、多量な水素の存在と微細な析出 α 相のため、明瞭な識別はできなかった。Fig. 6 で示されるように、水素誘起割れが 15-3 合金で非常に短時間に起き、10-2-3 合金でも生じ、6-4 合金で殆んど生じなかったことは、微細な析出 α 相と β 相の存在が水素誘起割れに大きく寄与していると思われる。

周知のように、 β 相における水素の拡散係数は α 相より非常に高く⁽¹³⁾、水素の固容量の少ない α 相で水素化物を形成する⁽¹⁴⁾。本合金の水素誘起割れ過程としては、水素が BCC 構造である母相の β 相を主に拡散し、HCP 構造である析出 α 相において、水素化物を形成し、ほぼすべての析出 α 相が水素化物に変化する。ポテンシャルエネルギーの高い析出 α 相と β 相の界面に水素が過剰に集積し、試験片内部に引張荷重を生じ、疲労予き裂により応力集中をもたらす。その後、水素化物の破壊を起点とし、最終破断に至ると推測される。しかし、試験片に引張荷重が生じる詳細な機構は不明である。 α 相の水素化物への変化による荷重発生の可能性はあるが、その体積変化は 10~20% 程度⁽¹⁾と少なく、発生する荷重は主に圧縮⁽¹⁴⁾であり、Fig. 6 で示されるように α 相が多い 6-4 合金では水素誘起割れが殆ど観察されていないことから、その可能性は低い。水素とは発熱反応と考えられる本合金において、分子状の水素による内部荷重の発生の可能性については、水素の存在状態の解明が必要であり、水素分析の今後の進展を期待したい。いずれにしても、過剰な水素供給と相俟って、水素の補給路として必要な比較的多量の β 相の存在、ならびに水素化物の形成と水素集積に必要な多く

の界面をもたらす析出 α 相の存在により、水素誘起割れが発生すると理解できる。

V. 結 論

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金と Ti-10V-2Fe-3Al 合金の β 型チタン合金において、水素の過剰供給により発生した水素誘起割れについて、組織と力学的観点から検討し、以下のことを明らかにした。

(1) 過剰な水素供給、水素の補給路として比較的多量の β 相の存在、ならびに水素化物の形成と水素集積となりうる多くの界面を有する微細な析出 α 相の存在により、水素誘起割れが発生した。

(2) 水素吸蔵で生じた最大荷重は遅れ破壊の下限界応力拡大係数にはほぼ対応し、その応力状態で水素誘起割れが発生した。

文 献

- (1) M. J. Blackburn, J. A. Feeney and T. R. Beck: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, 3 (1973), 67.
- (2) R. W. Revie, V. S. Sastri, G. R. Hoey, R. R. Ramsingh, D. K. Mak and M. T. Shehata: *Corrosion*, **49**(1993), 17.
- (3) 寺崎富久長: 日本金属学会会報, **16**(1977), 789.
- (4) *Annual book of ASTM Standards*, Vol. 03. 01, ASTM E399-90, p. 485.
- (5) 野末 章, 坂巻兵衛, 斎田洋二, 大久保忠恒: 日本金属学会誌, **57**(1993), 1136.
- (6) *Metals Handbook Ninth Edition*, ASM, **2**(1979), 395.
- (7) 野末 章, 岸 輝雄, 堀内 良: 鉄と鋼, **67**(1981), 1787.
- (8) A. Nozue, T. Okubo and A. Sano: *Corrosion Engineering*, **44**(1995), 345.
- (9) 湯山茂徳, 久松敬弘, 岸 輝雄: 日本金属学会誌, **46**(1982), 85.
- (10) 野末 章: 鉄鋼の高強度化の最前線, 日本鉄鋼協会, (1995), 173.
- (11) O. M. Katz and J. A. Berger: *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**(1965), 1005.
- (12) 高井健一: 材料試験技術, **40**(1995), 15.
- (13) T. P. Perng and C. J. Altstetter: *Met. Trans.*, **17A**(1986), 2086.
- (14) 野末 章, 春日憲治, 渡辺知夫, 大久保忠恒: 日本金属学会誌, **56**(1992), 735.