水素処理によるチタン系材料の 微細粒化過程と材質の向上

吉 村 博 文*

1. は じ め に

構造用を主体とした金属多結晶材料の高性能化，新機能創出への新しいアプローチに，水素の利用が注目をあつめている⁽¹⁾⁽²⁾．本稿では，チタン系材料について，まず(1)今後の構造材料の要求特性に対する背景，(2)それに対応したアプローチの考え方，そして(3)チタン合金への水素処理適用と材質の向上の具体例，の順に記述する．

(1) 微細粒化

材料の高性能化，新機能創出のために，制御できる要因の一つに結晶粒径がある．これに関しては，古くから数多くの研究がなされているが，しかし近年，構造材料に求められる結晶粒径は，従来の5～10 μm の細粒から1～2 μm のいわゆる微細粒へと移行しつつある．その理由は2つある．一つは，まずこのように細粒になるとどのような性能が得られるのだろうかという期待感と，もう一つは，このレベルの粒径を，かなりの大きさの材料で実用的にしかも手軽に得る方法が今のところないために，性能そのものの調査が十分に行われていない点にある．この範囲の粒径を有する材料を，最近メゾスコピック材料⁽³⁾と呼んで，別途研究がすすめられているが，これからの高機能化，新機能創出のための研究方向の一つであることにはまちがいない．

(2) 「析出物と同じ大きさの結晶粒」をつくる

それでは，この微細粒組織が，従来の一般材料，例えば，

鉄鋼材料などの金属組織において，観られたことがなかったであろうか？ そんなことはない．粒径が数10 μm の大きさを有する結晶粒のマトリックスに，1 μm 以下の微細な析出物が存在する例は多くみられ，その大きさも，場合によって数nmになる場合もある．このような傾向は高性能材料ほど強い．つまり，通常の析出物でも，析出物そのものの大きさが，まさに微細粒なのである．

そこで著者らは，マトリックスの結晶粒の微細粒組織を得るアプローチの一つとして，「析出物と同じ大きさの結晶粒をつくる」ことに焦点をあてた．

(3) 後処理によって性能を付与

従来，金属材料に関する材質研究，換言すれば，新材料開発のための研究は，ほとんどが，成分の添加調整からはじまっている．結晶粒制御も添加元素の力を借りている場合が少なくない．例えば，昭和30年代よりの高張力鋼開発がそのよい例であり，その種類たるや膨大なものになっている．

鉄鋼材料では，材料のリサイクルに関しては，添加元素が比較的微量であるために，その成分除去は，それほど問題にならないのかもしれないが，ここであげるチタン合金などでは高融点材料であるばかりか合金元素の種類も多く，かつ含有割合も高いためにその再分離は，並大抵ではないはずである．このようなことを考えると，多成分系材料はもうふやせない．これからは素材の成分を変えないで後処理によって性能を向上させることを考えなければならない．

* 新日本製鐵株式会社技術開発本部研究審議役(光技術研究部)(〒743 山口県光市島田3434)

Ultra-fine Grain Refinement and Improvement of Mechanical Properties of Titanium Materials by Hydrogen Treatments; Hirofumi Yoshimura (Hikari R & D Research Laboratories, Nippon Steel Corp., Hikari, Yamaguchi)

Keywords: ultra-fine grain, recrystallization, hydrogen, hydride, aging, hot-working, hydrogenation, dehydrogenation, mechanical property, super plasticity

1994年11月2日受理

(4) 組織制御に有効な水素

その有効な方法の一つに、水素の利用があり、最近注目をあつめている。元来、水素は、構造材料を脆化させるので非常に嫌われ、極力低減しなければならないとされており、研究でも水素の有害性とその低減法に関して数多くなされてきた。しかし、本法では、これを積極的に利用しようとするもので、ここで紹介するチタン合金では、必要なときのみ水素を吸蔵させ、適正な加工と熱処理を施し、しかるのち脱水素するのである。このことによって、予想もしえないほどの細粒な組織、いわゆる微細粒組織が得られる⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

2. チタンと水素

(1) 水素を簡単に吸蔵するチタン合金

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⁽⁶⁾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。

本研究に用いた材料でも、その吸蔵量は質量で1%近くになっており、これを原子%で表すと50%近くになる。すなわち、チタン原子1個に対して、水素原子ほぼ1個の割合で固溶している。チタンの中に水素がぎっしりと詰まってい

図1 水素処理によるチタン合金の微細粒組織の形成過程(模式図(a)(b)および(c)).

る。水素吸蔵合金は、この機能を巧みに利用した材料であり、今までのチタン-水素に関する研究の中では、この合金に関する研究が非常に多い。また構造材料に関しては水素の有害性に関する研究が多く行われている⁽⁷⁾。これらに共通して、金属中の水素の挙動に関する基本的な研究も多く紹介されている⁽⁸⁾。しかし水素利用による組織制御に関する研究は少なく、やっと始まったばかりといっても過言ではない。

ところで、従来の加工法とか、熱処理などの冶金処理法によっては、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ ないしそれ以下の組織を得ることは不可能に近い。それはなぜか、結局、それだけの再結晶の核を均一微細に分散させることが極めて難しいからである。ところが、上記の水素つまりガス原子を使えば可能となる。拡散速度は速いし、緻密にしかもどこにでも自由に動き回り、かつ極小の水素化物を極めて緻密に、かつ均一に分散形成させることができ、それが再結晶核生成サイトとしての役割を十分に発揮しうる機能を有しているからである⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

(2) 水素による微細粒化の原理

水素を吸蔵させてマトリックスの組織を細粒化させるには、固溶水素と水素化物をうまく使いこなさなければならぬ。多量の水素を吸蔵しうるチタン合金では、固溶水素による変態点の低下や高温での変形応力の低減、微細に析出する水素化物の有効活用、そしてその後の脱水素処理により、マトリックスに「析出物と同程度の大きさの微細な結晶粒をつくる」ことができる。この過程を図示すると図1のようになる。すなわち、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金に適量の水素を吸蔵させると、通常よりも低い温度での β 相域溶体化処理(以下 β 処理と記す)が可能となり、あらかじめ小さめの β 相粒を得ることができる。その後、マトリックスに多くの転位を均一に

分布させるために、

(1) マルテンサイト(α_M)変態による β 相の細分割化と α_M 相内への水素過飽和固溶と均一な転位の分布(図1(a))。

(2) 加工によるマトリックスでの転位セル組織の形成(図1(b))。

しかるのち、再結晶核生成サイト付与のため、

(3) 比較的低温での時効により水素化物を析出させ、高密度転位の局所導入を図り、これを再結晶の核とする(図1(b))。

(4) この状態より脱水素すると、マトリックスに水素化物とはほぼ同じ大きさの結晶粒が形成される(図1(c))。

特に(3)の水素を固溶したマトリックスからの水素化物析出を目的とした処理は、拡散、析出そして、転位の局所導入といった、いわゆるナノスケール現象を利用したものであり、その後の(4)の水素化物からのマトリックスの微細結晶粒の形成を目的とした焼鈍処理は、少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさの析出物から、ほぼ同程度の大きさの結晶粒を形成すべき制御すなわちメゾスケールな制御を行うものといえる。

(3) 水素化物による微細粒組織の形成

このような方法で本当に微細な結晶粒が形成されるのかの検証を、超高圧透過電顕観察によって行った。その結果が図2である⁽⁹⁾。

図2(a)の下部中央部に水素化物があるが、これより脱水素過程で、マトリックスに結晶粒を形成しはじめ(b)、そして最終的に粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ ないし、それ以下の微細粒が形成される(c)。

このようにして、水素を使うことによって実用金属多結晶材料において微細粒組織が得られる。その光顕およびSEM組織の代表例を図3に示す。

図2 水素化物を起点とした結晶粒の形成過程(電顕直接観察より、花村ら⁽⁹⁾)。

図3 水素処理による 6-4 合金の微細粒組織(光顕組織と SEM 組織(右上)).

3. 微細粒材の力学的性質の特徴

次にこのような組織をもった材料の力学的性質の特徴について、6-4 合金の例を取り上げて記述する。

(1) 高い引張および疲労強度⁽⁵⁾

粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の微細粒化によって、強度(0.2%耐力、引張強さ)は著しく向上する(図4)。また、疲労特性も同じような傾向を示し、 $1\mu\text{m}$ の微細粒材の疲労限は、水素処理しない通常材(粒径約 $16\mu\text{m}$)に比べて約1.5倍近く向上する。

図4 0.2%耐力と結晶粒径との関係.

(2) 高強度の割に高い伸び率

一般に結晶粒が細くなると、それに伴い強度は向上する。チタン系材料もこれによって高強度化するが伸びは一般的には低下する。しかし、最近の研究⁽¹⁰⁾によると、粒径約 $3\mu\text{m}$ 以下の結晶粒を有する材料では、高強度の割に伸びが低下しない。むしろ向上の傾向を示す。結晶粒を微細化すると、有効すべり長さとしてこれに伴い堆積する転位の数を減少させるために、このように有利な性質があらわれはじめる。

その一例を、図5に示す。

例えば、粒径(d) $6\mu\text{m}$ では、耐力 910MPa であり伸び

図5 結晶粒径(d)、耐力および伸びとの関係.

図6 微細粒材の超塑性。

は12.6%であるのに対して、 d が2そして1 μm となると、耐力1000 MPaで伸び13.5%になり伸びの向上が目立つ。これは、粒径1 μm ないしそれ以下の粒径を有する材料の特徴の一つといえよう。この点については、現在さらに研究中であるので、詳細は次報にゆずりたい。

(3) 超塑性

本処理材の1123 Kにおける粒径-伸びの関係を図6に示す。1 μm の微細粒材では、約1000%の超塑性を示す。ただし、この場合は大気中での試験結果なので、表面酸化のために比較的早く破断しており、これを無酸化雰囲気で行えばさらなる超塑性を示すはずである。

4. 水素処理の今後の展開

(1) 適用

本処理は、水素が大きく寄与した α_M 変態や加工そして析出の各々の処理を組合せたものであるが、いずれの処理でも、水素は用が済めばさっさと出ていってしまうところに、おもしろさがある。金属に添加される多くの元素のなかで、このような作用をするものは少なく、これからの環境あるいは資源問題を考慮した新しい材料開発のアプローチの一つになるはずである。たとえば、形のでき上がった鋳造品、鍛造品、圧延品、そして粉末、成形品などへの適用、製品の材質

異方性の低減、低温域まで β 相をもちきたし、低温加工できることも、酸化層の少ない複雑な形状製品の製造を可能にし、また超塑性加工法などへの適用も可能である。

このような適用の特徴の他に、なんといっても示す特性がおもしろい。材料の高性能化あるいは新機能を創出する一つのアプローチになることもまちがいない。ここで紹介した結晶粒径は、せいぜい1 μm であるが、これをさらに小さくするように努力が必要であろう。そのようにすれば、最近注目されはじめているメソスコピック材料の作製法の有力な方法の一つにもなりうる。

微細粒材すなわちメソスコピック材料は、高い強度の割に均一な変形が行われて伸びが大きい。超塑性とはいかないまでも、微細粒になると室温においても超塑性要素が付加されてくるのかもしれない。

(2) 水素化物は、マルテンサイトか？

最後に付記しなければならないことは、この処理で大役をはたしている水素化物の正体である。結晶構造そのものについては、基礎的研究が進められ、明らかになりつつある⁽⁸⁾が、もう一つ関心があるのが、「水素化物は、マルテンサイトか？」ということである。水素化物の析出には、マルテンサイトの変態を伴うのか？ というのである。

このような問いかけをする理由は、現象的に両者が非常によく似ているからである。すなわち、水素化物は、(1)形態が針状でしかも表面起伏がある、(2)晶壁面、(3)ミッドリブ、(4)体積膨張があり正方性、(5)内部への高密度転位の導入(剪断変形あり？)、(6)マトリックスとの結晶方位関係あり、などの特徴をもち、どれをとってみても、マルテンサイトそっくりである。今後の研究の興味深いところである。

文 献

- (1) 吉村博文：日本金属学会会報，**31**(1992)，895.
- (2) 日本金属学会シンポジウム予稿「水素と材料機能」(1994. 5. 30).
- (3) 長村光造：“メゾ材料の設計”；ナノスケール組織制御材料，日本金属学会編，(1993)，p. 47.
- (4) 吉村博文，木村欽一，林 正之，石井満男，高村仁一：日本金属学会誌，**55**(1991)，1375.
- (5) 吉村博文，木村欽一，林 正之，石井満男，花村年裕，高村仁一：日本金属学会誌，**56**(1992)，1352.
- (6) J. J. Murray: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM, (1987), 123.
- (7) 例えば中佐啓治郎，劉 建平：日本金属学会誌，**54**(1990)，1336.
- (8) 深井 有：日本金属学会会報，**24**(1985)，597からシリーズで紹介されている。
- (9) 花村年裕，森川博文，林 正之，吉村博文，石井満男：日本金属学会秋期大会講演概要，(1991)，684.
- (10) 吉村博文，木村欽一：日本金属学会秋期大会講演概要，(1994).