

合金のコイル製造技術

大山英人(工博)*・村中伸哉*・津森芳勝**

*鉄鋼カンパニー・チタン技術部 **關コベルコ科研

Process Engineering of Titanium Alloy Strips

Dr. Hideto Oyama・Shinya Muranaka・Yoshikatsu Tsumori

All titanium alloys can be cold formed. Mechanical properties after cold-forming and subsequent aging are important. Grains coarser than about 35 μm usually cause embrittlement. This tendency is common in Ti-Mo and Ti-V alloys. Therefore, recrystallized grain refinement is required to manufacture these types of titanium alloys. Recrystallized micro structure can be made to be fine-grained by estimating grain growth during continuous annealing.

まえがき = 合金は冷間加工が可能で、準安定相であるため時効にて析出により高強度化が図れる。このため高強度チタン薄板材料を比較的安価に利用でき、釣り具、自転車部品、ゴルフクラブヘッド素材など民生用途でも広く使用され始めた。

筆者らは合金の代表である Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金薄板をコイルにて製造する技術開発を進め、成形性の観点から連続焼鈍設備で再結晶粒径を微細に制御する手法を提案し、コイル製造に成功した¹⁾²⁾。この技術が他の合金にも適用可能であるかどうかの検証が必要である。また、合金の特長を考えれば、時効後の強度特性に及ぼす結晶粒径の影響を把握しておく必要もある。とくに、冷間加工後の時効が重要である。そこで、本研究では日本で最初に開発された Mo を主要添加元素とする代表的な合金 Ti-15Mo-5Zr-3Al においても再結晶粒径制御が可能かどうかについてまず検討をおこなった。その上で、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の時効後の特性に及ぼす結晶粒径の影響を調査した。また、合金の種類による差を見るべく、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金、および、相の変形抵抗を下げた冷間鍛造用合金として開発した Ti-16V-4Sn-3Al-3Nb 合金の時効後の特性についても調査した。

1. 連続焼鈍における再結晶粒径の制御技術²⁾

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金を冷間圧延した後、変態点未満の温度で焼鈍しても先行して析出する相に阻止され、再結晶は起こらない。変態点以上の恒温焼鈍では再結晶途上の局部的再結晶領域も含め、絶対温度での焼鈍温度 $T_k (= T + 273)$ での保持時間における再結晶粒径 $d(T_k, t)$ は、 R を気体定数(1.986 cal/mol·deg)として、

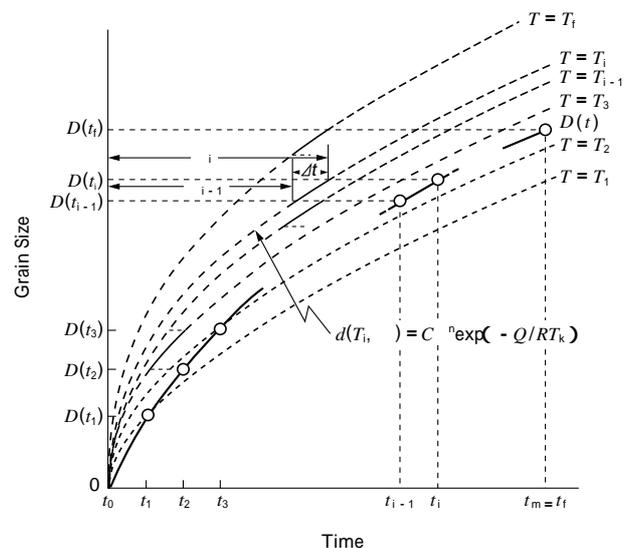
$$d(T_k, t) = C^n \exp(-Q/RT_k) \dots \dots \dots (1)$$

で表わされ、 $C = 0.80 \times 10^4 \mu\text{m}$ 、 $n = 0.24$ 、 $Q = 1.50 \times 10^4 \text{ cal/mol}$ 、また、 t の単位は秒 s である。冷間圧延前の初期粒径が 80 μm 程度であれば、いずれの変態点以上の温度で焼鈍しても、完全再結晶直後の再結晶粒径はおよそ 20 μm となる。

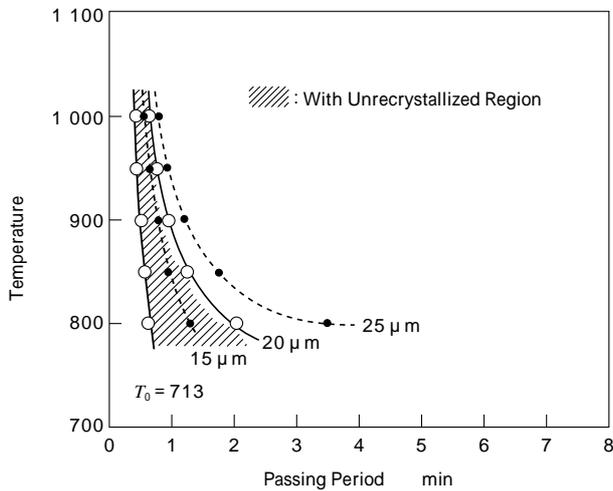
第 1 図に筆者らが提案した温度変化をともなう焼鈍における再結晶粒成長モデルの概念を示す。冷延コイルの連続焼鈍を想定すると、昇温過程での粒成長を考慮すれば良い。モデルでは、被焼鈍材が変態点に到達した時間 $t = 0$ 以降、変態点以上での被焼鈍材の温度 $T(t)$ を微小時間 Δt で離散化し、 t_{i-1} 番目より t_i 番目までの微小時間一定の温度での粒成長は $T_k = T_i + 273$ と置いた式(1)にしたがって $t = t_{i-1}$ での到達粒径 $D(t_{i-1})$ から $D(t_i)$ まで起こると考えた。ここでは、恒温焼鈍後の再結晶粒径 (d で表示) と区別して、非等温焼鈍での再結晶粒径を D で表記している。 $t = t_0 = 0$ での初期再結晶粒径を 0 とし、変態点通過後時間 t までの非等温焼鈍後の再結晶粒径 $D(t)$ は、離散化した各ステップでの粒成長分を積算することで見積もることが可能となる。

板厚 1mm 程度の平板(被焼鈍材)を室温 20 より温度 T_b の炉内に挿入したとき、時間 t での被焼鈍材の温度 $T(t)$ は時間 t (s) の関数として、

$$T(t) = (20 - T_b) \exp(-0.058t) + T_b \dots \dots \dots (2)$$



第 1 図 連続焼鈍後の再結晶粒径を推定するための粒成長のモデル
Fig. 1 Model for estimating recrystallized grain size during continuous annealing



第2図 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の連続焼鈍における通板条件と再結晶粒の推定結果

Fig. 2 Estimation of recrystallized grain size after continuous annealing in terms of furnace temperature and passing-period for Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

で近似できる。見かけの熱伝達係数 ($=0.058$) は後述の連続焼鈍模擬実験での炉内挿入時の被焼鈍材温度実測結果に基づき定めた。この近似式をもちいれば、連続焼鈍における通板条件 (炉温と在炉時間) と再結晶粒径の関係が第2図のように推定できる。図中の T_0 (713) は本合金の変態点で、それ以上の温度での粒成長を積算している。これに基づき、完全再結晶状態でもっとも微細な結晶粒径 $20 \mu\text{m}$ の冷延焼鈍コイルの製造に成功した。

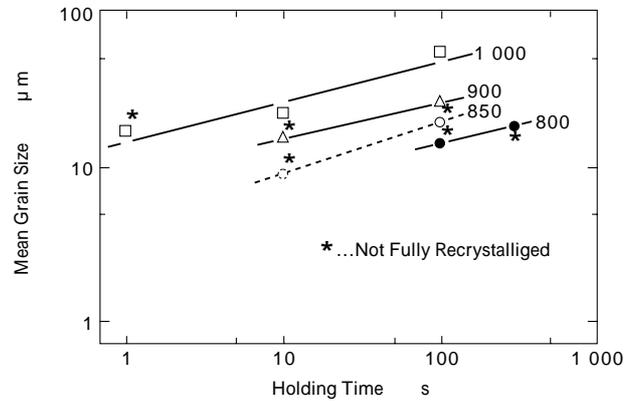
2. Ti-15Mo-5Zr-3Al合金への再結晶 粒径制御技術の適用

2.1 実験方法

温度域で鍛造したスラブを 1100°C で厚さ 70mm から 7mm までシート圧延、 850°C で30分間焼鈍後水冷し、ショットブラスト・酸洗にて 6mm 厚まで脱スケールした。この段階での結晶粒径は約 $80 \mu\text{m}$ で、これを80%冷延し、 1.2mm の冷延板をえた。これより機械加工にて 1mm 厚の小片を作製し、変態点 (785°C) 以上の所定の温度の塩浴に浸漬し、熱電対を板表面に溶接した 800°C と 1000°C での昇温実績より 800°C および 850°C で 5s , 900°C で 6s , 1000°C で 7s の昇温にかかる時間を除外して $1\sim 300\text{s}$ 保持した。この試料に対し、圧延方向縦断面の再結晶部分での平均粒径を切片法にて測定した。

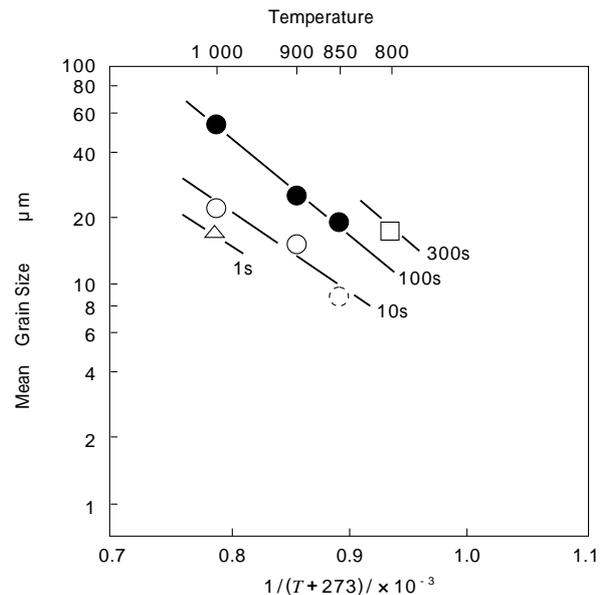
この結果を基に焼鈍条件と再結晶粒径の関係を定式化し、前述の粒成長のモデルにしたがって連続焼鈍における再結晶粒径を推定するとともに、冷延率80%で $1.2 \times 110 \times 1000\text{mm}$ の冷延板を直径約 1000mm 、長さ約 3000mm の大型型炉内に挿入後引き出す連続焼鈍の模擬実験をおこなった。

また、連続焼鈍を模擬し再結晶粒径を制御した試料 (粒径 $20 \mu\text{m}$)、その後 1000°C で8分間保持しさらに 850°C に1分間再加熱後空冷した試料 (粒径 $125 \mu\text{m}$)、および、冷延率57%の冷延板を 1150°C で1分間焼保持



第3図 Ti-15Mo-5Zr-3Alの恒温焼鈍における再結晶粒径と保持時間との関係

Fig. 3 Relationships between recrystallized grain size and holding time during isothermal annealing for Ti-15Mo-5Zr-3Al



第4図 Ti-15Mo-5Zr-3Alの等時焼鈍における再結晶粒径と焼鈍温度の逆数との関係

Fig. 4 Relationships between recrystallized grain size and inverse of annealing temperature for isochronal annealing for Ti-15Mo-5Zr-3Al

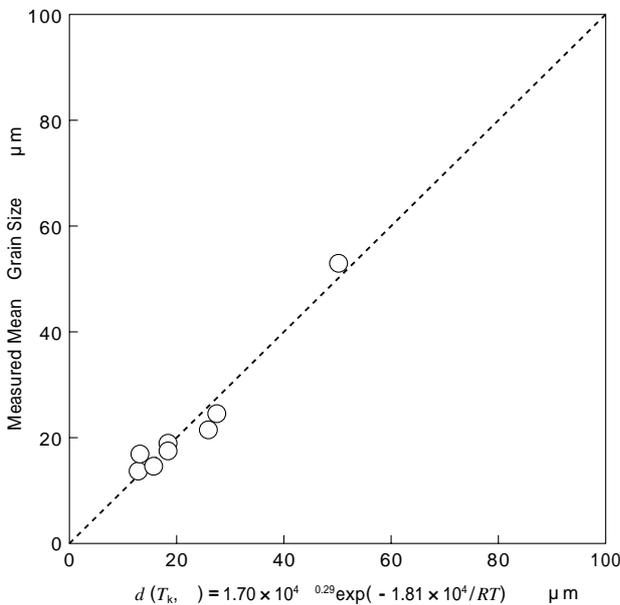
後空冷した試料 (粒径 $35 \mu\text{m}$) に対して5%の冷延率で冷延後 500°C で8時間の時効を施し、加工歪みがある場合の時効後の引張性質の粒径依存性を調査した。

2.2 実験結果

2.2.1 Ti-15Mo-5Zr-3Al合金の再結晶粒径の焼鈍温度および焼鈍時間依存性

第3図に焼鈍での保持時間、また、第4図に焼鈍温度と再結晶粒径との関係を示す。第3図からわかるように、再結晶粒径を d 、焼鈍温度 (絶対温度) を $T_k (= T + 273)$ 、保持時間を t とすると、 T_k 一定で $\ln d$ は $\ln t$ と直線関係にあり、絶対値は異なるが、その傾きは温度によらずほぼ一定である。また、第4図で、 d を一定とすると、 $\ln d$ は $1/T_k$ と直線関係にあり、それぞれの保持時間でほぼ一定の傾きになっている。したがって、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の場合と同様に、再結晶粒径は $d(T_k, t) = C \cdot t^n \exp(-Q/RT_k)$ で表わされることがわかる。

最小二乗法により C, n, Q を定めた結果は $C = 1.70 \times 10^4 \mu\text{m}$, $n = 0.29$, $Q = 1.81 \times 10^4 \text{cal/mol}$ で、第5図に同



第5図 Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金に対し定式化した再結晶粒径計算値と実測値との相関

Fig. 5 Correlation of formulated grain size with measured grain size for Ti-15Mo-5Zr-3Al

式より計算される値と実測された再結晶粒径との関係を示した。恒温焼鈍における焼鈍温度および保持時間と再結晶粒径の関係は同式で十分に定式化できる。

2.2.2 連続焼鈍における通板条件と再結晶粒径の関係

前記の平板を炉内の挿入した場合の被焼鈍材の温度と時間の関係式をもちい、粒成長のモデルにしたがってTi-15Mo-5Zr-3Al 合金の場合の通板条件と再結晶粒径の関係を推定した結果を第6図に示す。

この合金の変態点は783であり、図中の $T_0 = 783$ は783以上の粒成長を積算したものである。この推定結果が妥当なものかどうかを調べるため、大型型炉の温度を850とし、冷延板を挿入して引き出すまでの時間を2.5分として、連続焼鈍を模擬した。

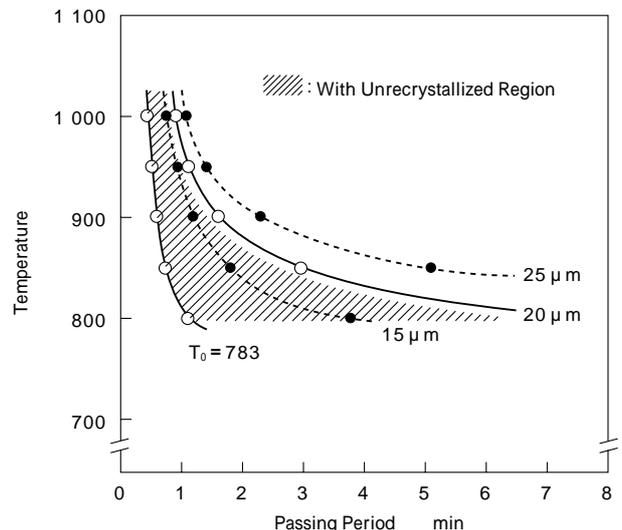
第6図からわかるように、この焼鈍条件は再結晶粒径 $20\mu\text{m}$ を狙ったものであるが、組織観察により再結晶粒径 $20\mu\text{m}$ の完全再結晶組織がえられていることが確認できた。

これより、合金の冷延焼鈍における再結晶粒径は、合金の種類により C_nQ の値は若干異なるがこれらの値を実験的に求めることにより推定できることが明らかとなった。

3. 時効後の引張性質に及ぼす 粒径の影響

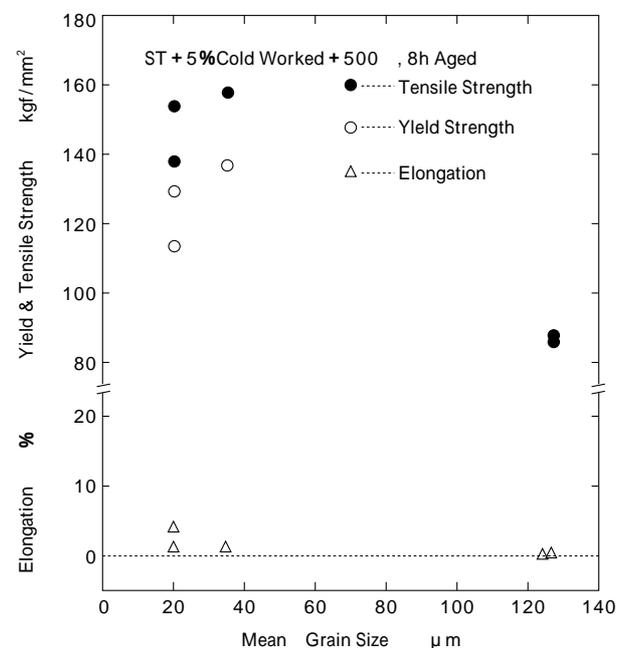
3.1 加工歪みがない場合の時効後の引張性質

再結晶粒径を $20\mu\text{m}$ に制御した試料と冷延率86%の冷延板を850で30分間焼鈍後水冷した試料(粒径 $56\mu\text{m}$)とで時効後の引張性質を比較した。また、比較のため第2図にしたがいTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の80%冷延板を800の型炉に2分間挿入した試料($19\mu\text{m}$)と、800で30分間焼鈍後水冷した試料($46\mu\text{m}$)とで時効後の引張性質も調べた。その結果、いずれの合金も、加工歪みがない場合には引張性質は結晶粒径にあまり依存しないことを確認した。



第6図 Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の連続焼鈍における通板条件と再結晶粒径の推定結果

Fig. 6 Estimation of recrystallized grain size after continuous annealing in terms of furnace temperature and passing-period for Ti-15Mo-5Zr-3Al



第7図 Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金を5%冷延後時効した場合の引張性質の 粒径依存性

Fig. 7 Tensile properties of 5% cold-rolled and aged Ti-15Mo-5Zr-3Al materials in terms of grain size

3.2 加工歪みが導入された場合の時効後の引張性質

合金は冷間加工性が特長の一つであるため、加工歪みが加わった後の時効での引張性質がもっとも重要となる。第7図にTi-15Mo-5Zr-3Al合金における5%冷延時効後の引張性質の 粒径依存性を示す。125 μm の粗粒では早期破断を呈し脆化がいちじるしい。粒の微細化にともない延性は回復している。粗粒材での脆化は、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の場合^{3)A)}と同様に、非熱的相の存在により冷間加工で局所的に導入されるすべり帯に沿って直線的に析出する相が破壊の起点になるためであることを確認した。いっぽう、粒径 $20\mu\text{m}$ の場合、写真1に引張試験片の破断部近傍縦断面の組織を示したように、すべり帯上の相の析出は認められるが、粗

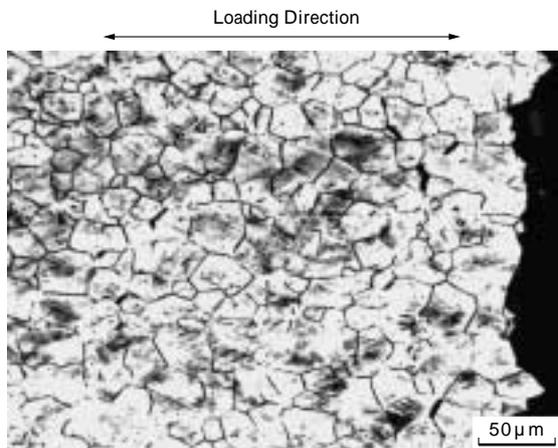
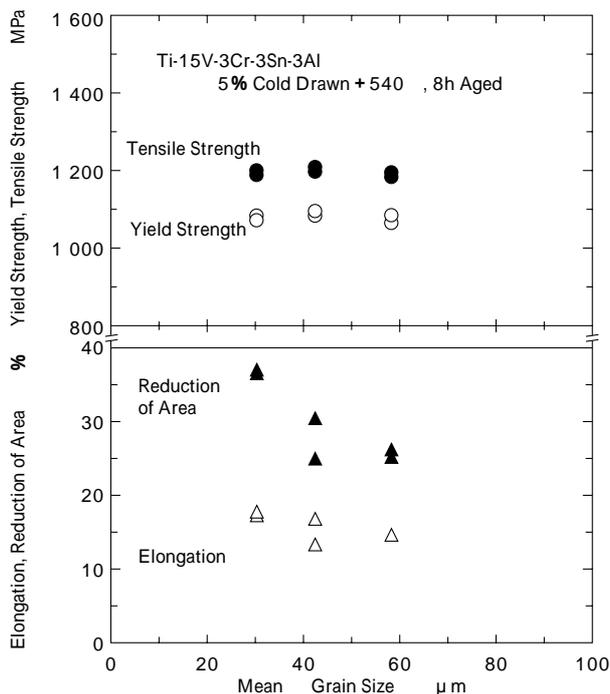


写真1 破断部近傍のミクロ組織

Photo 1 Sectional microstructure adjacent to fracture surface of tensile specimen



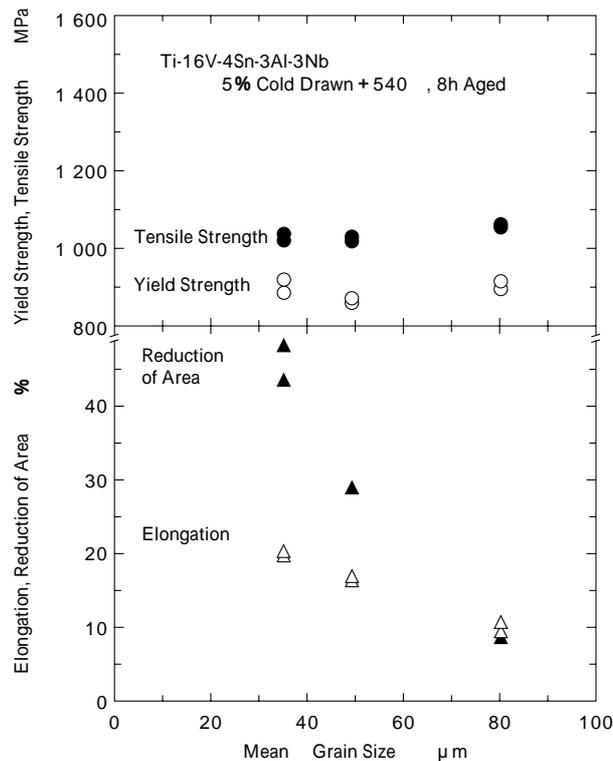
第8図 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金を5%冷間抽伸後540℃で8時間時効した場合の引張性質の粒径依存性

Fig. 8 Tensile properties of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al after 5% cold drawing and aging at 540 °C for 8 hours in terms of grain size

粒材で確認された、直線的に折出した相に沿った割れは認められない。多数のポイド形成をともなう延性破壊とは異なるが最終破断にまでは至らなかったマイクロクラックが粒界に多数発生しており、延性的である。その結果、4%程度の伸びがえられている。

第8図にTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金、また第9図にTi-16V-4Sn-3Al-3Nb合金の、それぞれ5%冷延後の時効での引張性質の粒径依存性を示した。双方とも粒径をおよそ35μm以下に微細にすることで大幅に延性が向上している。粒の微細化は他の合金においても冷間加工後の時効での延性維持にきわめて重要といえる。

なお、延性の粒径依存性はTi-16V-4Sn-3Al-3Nb合金でより顕著である。これは、Ti-16V-4Sn-3Al-3Nb合金が



第9図 Ti-16V-4Sn-3Al-3Nb 合金を5%冷間抽伸後540℃で8時間時効した場合の引張性質の粒径依存性

Fig. 9 Tensile properties of Ti-16V-4Sn-3Al-3Nb after 5% cold drawing and aging at 540 °C for 8 hours in terms of grain size

冷間鍛造性の観点から焼鈍状態での变形抵抗を極力抑えられた合金であり⁵⁾、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金よりも安定化度が低く冷間加工で局所的なすべり帯形成が容易なため時効相の析出もより顕著に局在化する傾向があり、粗粒側での延性低下傾向が強いことによるものと思われる。

むすび = Ti-15Mo-5Zr-3Al合金に対してもTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金と同様に連続焼鈍において再結晶粒径を微細に制御できることを明らかにした。合金では粒径は時効前に冷間加工を受けない場合には強度特性にほとんど影響を及ぼさない。しかし、合金の種類によって、程度の差はあるものの粗粒では冷間加工後の時効で脆化が起こる。焼鈍状態で素材、とくに、板素材を供給する立場からはユーザにて時効前に冷間加工を受けることを前提にしておく必要があり、コイル製造における再結晶粒の微細化は必須である。

参考文献

- 1) 津森芳勝ほか：鉄と鋼，Vol.72 No.6 (1986)，p.603.
- 2) H. Ohyama et al. : ISIJ Int., Vol.31, No.8 (1991) p.799.
- 3) H. Ohyama et al. : ISIJ Int., Vol.32, No.2 (1992) p.222.
- 4) H. Ohyama et al. : ISIJ Int., Vol.33, No.8 (1993) p.889.
- 5) H. Ohyama et al. : Metallurgy and Technology of Practical Titanium Alloys, Edited by S. Fujishiro et al., The Minerals, Metals & Materials Society, (1994) p.267.