

論 文

UDC 669.15'295-192-172 : 620.172 : 620.172 : 539.4.016.3 : 539.4.019

水素を吸収した Fe-1.5%Ti 合金単結晶の引張変形*

中 村 正 久**・梶 間 透***

Tensile Deformation of Fe-1.5%Ti Alloy Single Crystals Bearing Hydrogen

Tadahisa NAKAMURA and Toru KAJIMA

Synopsis:

Single crystals of Fe-1.5 wt% Ti alloy were grown by single-pass zone melting. As grown crystals and the crystals quenched from hydrogen atmosphere at 800°C were deformed in tension between room temperature and -196°C at a strain rate of $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. The quenched crystals showed a prominent yielding phenomenon and localized deformation. At room temperature the yield stress of the crystals quenched from hydrogen atmosphere was approximately twice as that of as-grown crystals.

The yielding phenomenon, subsequent work softening, and solid solution softening were discussed as the effect of the hydrogen clusters around substitutional Ti atoms.

A low temperature aging test was done in order to obtain the information about the yielding phenomenon and hardening mechanism. The yield stress of the crystals quenched from hydrogen atmosphere was decreased rapidly by the low temperature aging process.

It was concluded that hydrogen clusters around substitutional Ti atoms cause these phenomena.

(Received March 2, 1974)

1. 緒 言

Fe-Ti 合金を高温の水素雰囲気中から水焼入するとその降伏応力は真空焼鈍したものにくらべて著しく上昇する¹⁾²⁾。鈴木らは、約 2% Ti を含む Fe-Ti 合金多結晶を高温水素雰囲気中から水焼入して、その機械的性質について詳しく調べた。その種の実験がほかにはまったくみあたらないことから、その結果を要約してみると次のようである。

(1) Fe-Ti 合金を 1 atm の高温水素雰囲気中に 60 min 保持後水焼入したときの降伏応力は真空焼鈍材のそれにくらべて著しく高くなり、その硬化量は、Ti 濃度および焼入温度の高いほど大きくなる。

(2) 低温での降伏応力は焼入によつてむしろ低下する。

(3) 焼入後低温時効すると室温での降伏応力は短時間で急に低下し、焼鈍材のそれに近づくとともに電気抵抗は増大する。そして、こののときに水素含有量は Ti 濃度の小さいほど減少する。

(4) 水素ガスによるボイドはみられない。

(5) 固溶水素による格子定数の変化は無視できるほど小さい。

しかしながら、鈴木らの実験が多結晶体についてのもの

のであることから、その詳しい機構についてはまだ不明りような点がある。そこで、本研究においては Fe-1.5% Ti 合金単結晶を成長させ、この単結晶を 800°C の水素雰囲気中から焼入したときの引張変形挙動の変化および低温時効したときのその変化とを調べた。Fe-Ti 合金単結晶を用いた実験としては、Ti による固溶体硬化について調べた実験があるだけである³⁾⁴⁾ので、焼入しない結晶の引張性質をも簡単に調べた。

2. 実験方法

原試料は硫酸塩再電解鉄を真空溶解、炭素脱酸して約 2% の Ti 板を添加して鑄込んだ鋼塊を熱間鍛造後直径 11 mm の棒にスウェーjingしたもので、その化学組成を Table 1 に示す。単結晶は高周波加熱の帯溶融法によつて約 10^{-4} mmHg の真空中で 3~5 mm/hr の速さで成長させた。成長後の結上は直径約 13 mm、長さ約 200 mm で下端から 50 mm、上端から 20 mm は用いなかった。結晶の方位は背面ラウエ法で調べ、ホイールカッターによつて角棒状の引張試験片に切りだした。切りだしたのち 70~80°C の $(\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ 溶液中で 8.5V

* 昭和49年3月12日受付

** 東京工業大学 工博

*** 東京工業大学大学院, 現新日本製鉄(株)

Table 1. Chemical composition of raw materials (wt%).

Ti	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
1.67	0.004	0.006	0.002	0.003	0.007	0.005	0.0015	0.0036
1.80	0.007	0.005	<0.001	0.002	0.001	0.006	0.003	—

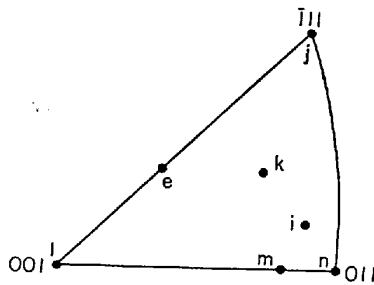


Fig. 1. Orientation of crystals.

Table 2. Chemical composition of specimens (wt%).

Specimens	Ti	C	N	O
e	0.64	0.077	0.005	0.056
l	1.26	0.004	<0.001	0.0092
i	1.24	0.001	0.003	0.018
k	1.48	0.007	0.001	0.0072
2k, m	1.44	0.004	0.001	0.0031
3k, n	1.60	0.019	0.004	0.006
4k	1.36	0.005	0.002	0.050
j	0.96	0.004	0.003	0.030

の電圧をかけて 4 min 間電解研磨を行ない、最終的に厚さ 1.0 mm, 幅 1.5 mm, 長さ 30 mm の角棒状の試験片になるようにした。ゲージ部分の長さは常に 10 mm とした。引張試験に用いた結晶の方位を Fig. 1 に示し、その化学組成を Table 2 に示す。このうち、結晶 e, i については室温でのせん断応力-せん断ひずみ曲線だけ調べ、結晶 j, k, l, n についてはさらに 800°C の水素雰囲気中から焼入したときの室温における引張曲線も調べた。また、結晶 k を用いて、焼入しない場合および 800°C の水素雰囲気中から焼入した場合の応力-ひずみ曲線の温度依存性および焼入後の時効によるその変化をも調べた。Table 2 に示した化学組成は、どの結晶も Ti が 1% 前後含まれていることを確認した程度にとどめ、降伏応力については同一の部分から切り出した結晶でのみ検討した。

焼入は 800°C 1 atm の水素雰囲気中に 60 min 保持後水焼入したもので、焼入するまで純化した水素を一定の流量で流しつづけた。時効は 60°C のシリコンオイル中に行ない、液体窒素中に保存した。

引張試験はインストロン型の試験機で行ない、ひずみ

速度は通常 $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ とし、ひずみ速度依存性についての試験のときにはさらに 1.67×10^{-6} および $1.67 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ とした。また、変形温度は通常室温とし、温度依存性についての試験のときにはさらに -78°C と、 -140°C 、および -196°C とした。 -78°C は (アルコール+ドライアイス) 中で、 -140°C とは (液体窒素で温度調節した液体フロン) 中で、そして -196°C は (液体窒素) 中で行なつた。

3. 実験結果

3.1 方位依存性

Fig. 2 は室温で引張つたときのせん断応力-せん断ひずみ曲線である。5% ひずみで単一すべりの観察された結晶 e, i, k については SCHMID と BOAS の式⁵⁾を用いて観察されたすべり面とその晶帯軸である $\langle 111 \rangle$ すべり方向とからせん断応力、せん断ひずみを計算した。二重すべりの観察された結晶 m, n および結晶 j, l については、真応力、真ひずみを計算し、すべり方向を $\langle 111 \rangle$ としたときの最大のシュミット因子を真応力にかけてせん断応力にかえた。いずれの方位の結晶も降伏点降下は示さず、降伏後加工硬化率のかなり高い短かい領域が存在するが、そのあとはかなり異なつていた。単一すべりの観察された結晶 e, i, k は同じような曲線を示しており、いわゆる 3 段階の加工硬化を示す傾向があつたが、Ta⁶⁾, Nb⁷⁾, Fe⁸⁾ で観察されているものほど明確ではなかつた。二重すべりの観察された結晶 m, n および、結晶学的には 4 つの $\langle 111 \rangle$ すべり方向で最大のシュミット因子をもち、4 つのすべり系が同時にはたらくものと思われる結晶 l ははじめから高い加工硬化を示し放物線状の曲線になつていた。また、 $\langle 111 \rangle$ 方位は幾何学的な軟化の見られる方位で、非常に局所的な変化をした。したがつて結晶 j はわずかな変形をしたのち破断した。

Fig. 3 は 800°C と 1 atm の水素雰囲気中から焼入した結晶の室温における応力-ひずみ曲線を示す。下側に焼入しない結晶の応力-ひずみ曲線も同時に示してある。このように、高温の水素雰囲気中から焼入した結晶の応力-ひずみ曲線は本質的には結晶方位によつてあまり変化はなく、いずれの方位でも著しい降伏点降下とそのあと加工硬化をほとんど示さず、全ひずみ量が小さかつ

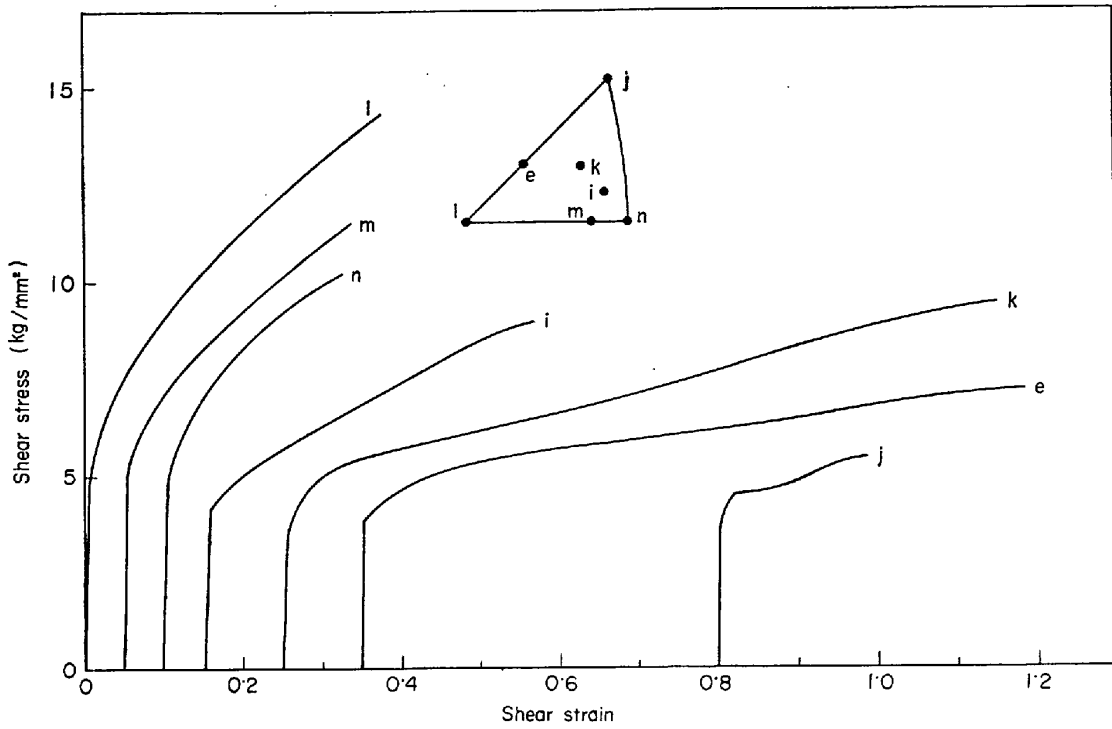


Fig. 2. Shear stress-shear strain curves of Fe-1.5wt% Ti crystals deformed in tension at room temperature, strain rate $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

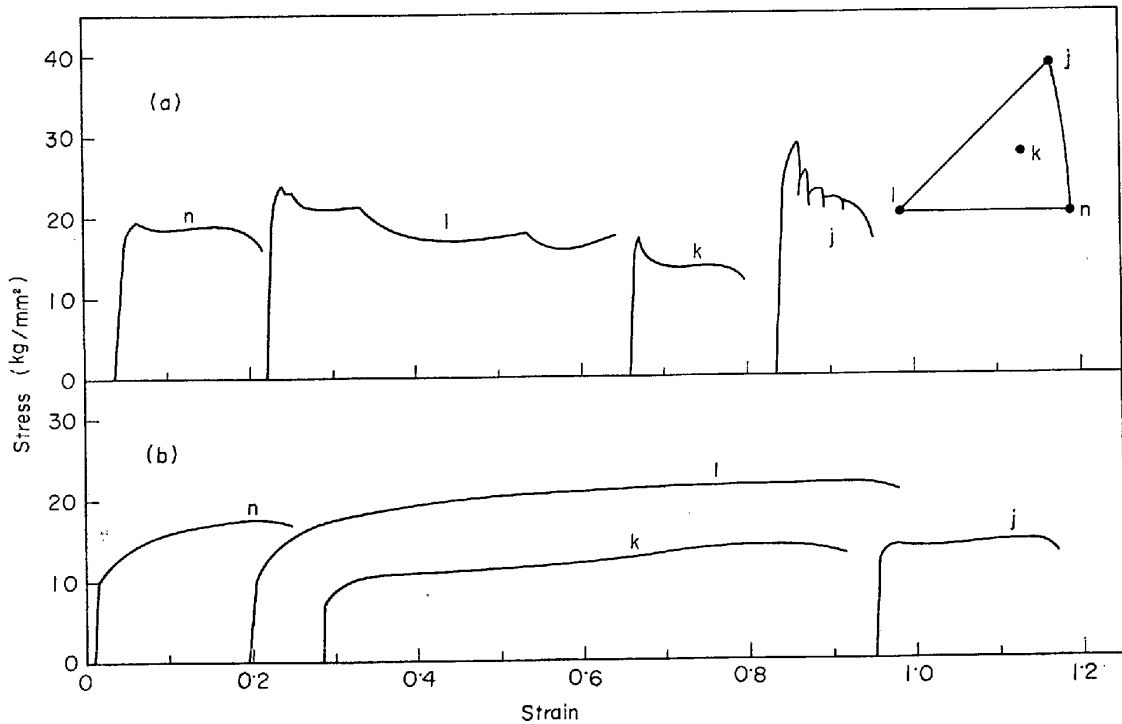


Fig. 3. Stress-strain curves of Fe-1.5wt% Ti crystals deformed in tension at room temperature, strain rate $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

- a. as-quenched crystals from 800°C 1 atm H₂.
- b. as-grown crystals.

た. そして、いずれの結晶も破断後の観察から非常に限られた部分でのみ変形していた。〈100〉方位の結晶 1 の

場合には 4 つのすべり系に同じシュミット因子がはたらき、そのために焼入しない結晶では非常に高い加工硬化

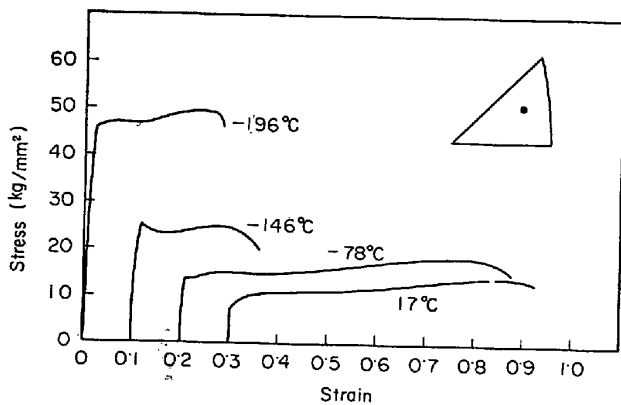


Fig. 4. Effect of temperature on tensile curves of as-grown k-crystals at strain rate $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

を示し非常に大きく変形した。しかしながら、焼入した結晶では、1つの系でのみすべつたと思われるいくつかの変形部分に分かれており、それぞれの部分が階段状の応力-ひずみ曲線と対応している。またにはゲージ部分全体が1つのすべり系による変形でおおわれてしまうこともあった。

3.2 温度依存性

Fig. 4 に k 方位の結晶をいろいろな温度で引張った場合の応力-ひずみ曲線を示す。k 方位の結晶が室温で3段階の加工硬化を示すことはすでに述べたが、 -78°C になるとこの傾向がよりはつきりしてくる。 -146°C になると降伏点降下があらわれ、わずかなリュエダース伸びを示したのち加工硬化して約 20% で破断した。 -196°C との場合には、すべり変形のみが安定なのではなくて、場合によつては双晶変形が起こつたり、双晶変形とすべり変形とが共存していた。そして、双晶変形が起こつた場合にはその近傍でへき開破壊した。温度依存性について調べた一連の実験で用いた単結晶試験片は同じ部分から切り出したもので、降伏応力の大きさについても検討できるものと思われる。Fig. 4 からわかるように降伏降力は温度の低下とともに非常に上昇し、室温でおよそ 7 kg/mm^2 、 -196°C でおよそ 45 kg/mm^2 であった。

Fig. 5 は 800°C 、1 atm の水素雰囲気中から焼入した k 方位の結晶をいろいろな温度で引張った場合の応力-ひずみ曲線である。 -78°C 、 -144°C と温度が低下するにつれて加工軟化が著しくなり、全ひずみ量が減少し局部変形が著しくなっている。しかしながら、 -196°C になるとその応力-ひずみ曲線は焼入しない結晶の応力-ひずみ曲線と似ており、わずかな降伏点降下のあ

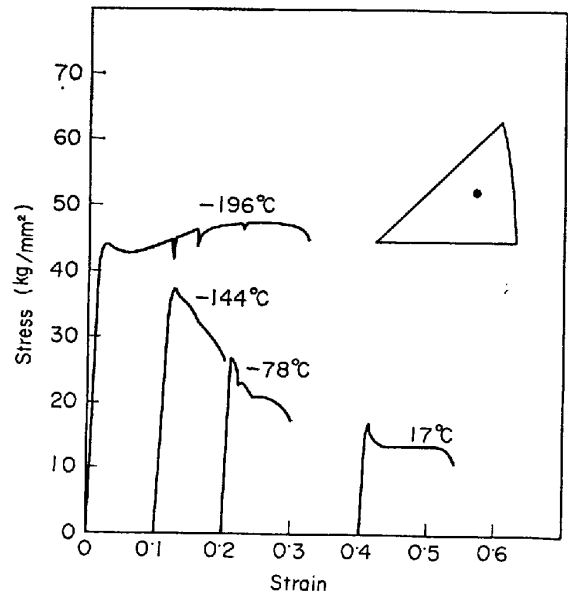


Fig. 5. Effect of temperature on tensile curves of as-quenched k-crystals from 800°C 1 atm H_2 at strain rate $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

らわれることが異なっている。

3.3 ひずみ速度依存性

Fig. 6 は 800°C 1 atm の水素雰囲気中から焼入した結晶の室温における降伏応力のひずみ速度依存性を示したもので、焼入しない結晶の降伏応力についても同時に示してある。これから見るかぎり、焼入による降伏応力のひずみ速度依存性の変化はみられない。

3.4 時効による変化

Fig. 7 は 800°C 1 atm の水素雰囲気中から焼入後 60°C のシリコンオイル浴中で種々の時間時効した結晶を室温で引張ったときの応力-ひずみ曲線のはじめの部分を示したものである。時効時間が長くなるとともに降伏点降下量が減少して、およそ 5min 間の時効で降伏点降下が消えてしまうが、初期加工硬化率は低く不連続降伏を示している。さらに、時効時間が長くなると降伏応力で低下するとともに初期加工硬化率が高くなり、180 min 間の時効後では焼入しない結晶の応力-ひずみ曲線とほとんど同様な形になる。

Fig. 8 は上部降伏応力と下部降伏応力あるいは初期流れ応力の変化を時効時間に対して示したものである。降伏応力はおよそ 5 min 程度でほとんど急激に低下しており、だいたい同じ範囲で降伏点降下も消えている。その後は降伏応力は徐々に低下し、180 min 間の時効後も、焼入しない結晶の降伏応力よりはいくぶん高くなっている。

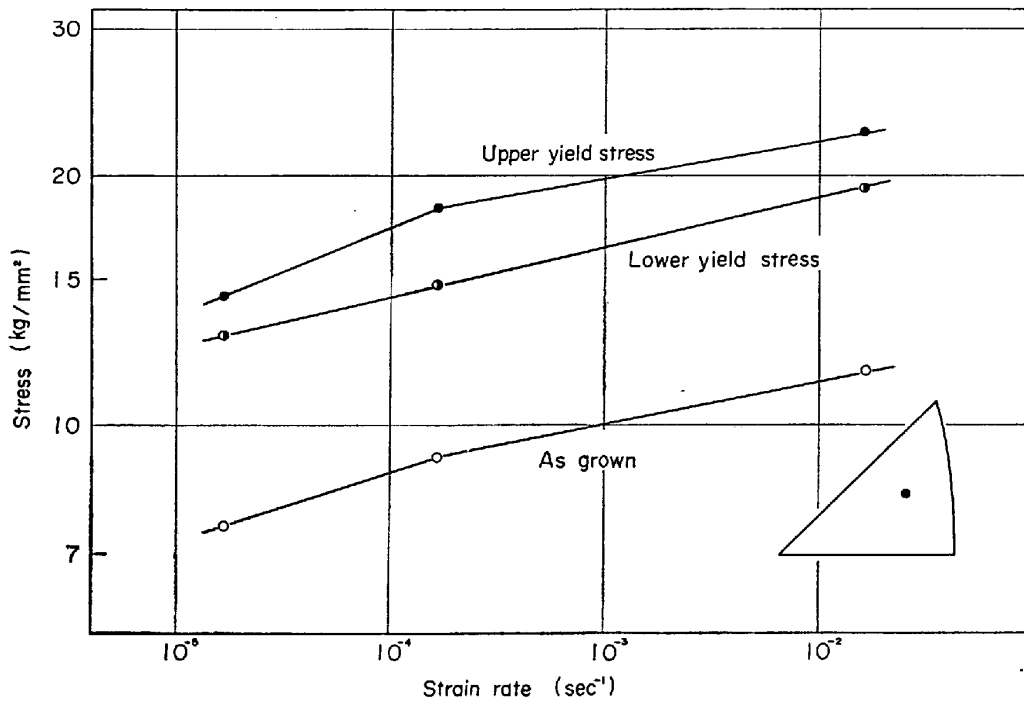


Fig. 6. Strain-rate dependence of yield stress of as-grown crystals and as-quenched crystals from 800°C 1 atm H₂ at room temperature.

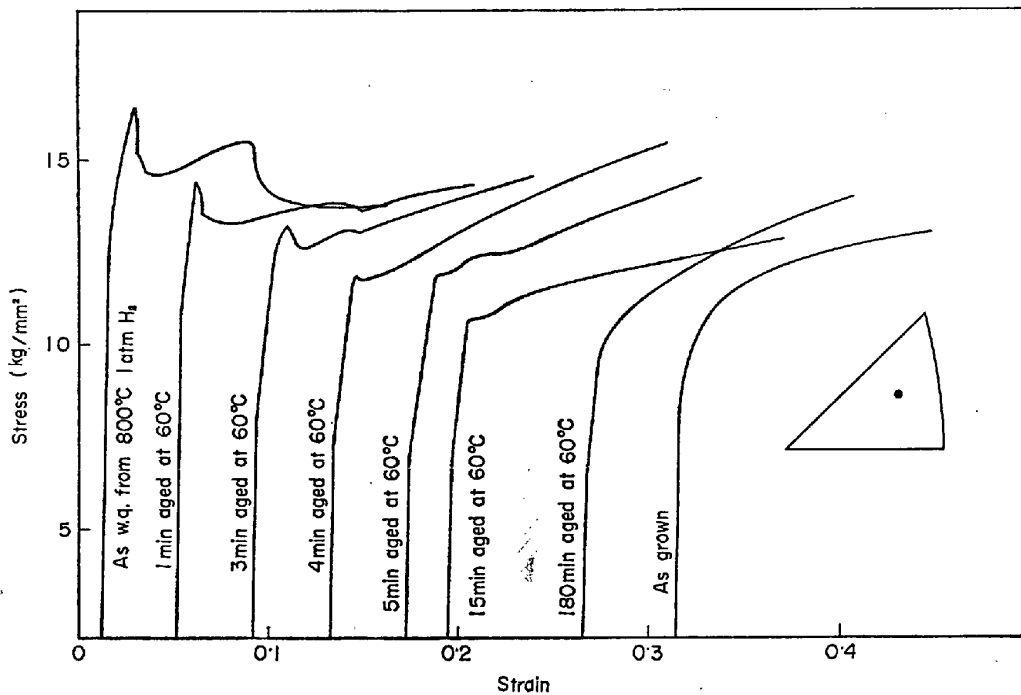


Fig. 7. Effect of aging on initial stage of tensile curves of quenched crystals from 800°C 1 atm H₂ at room temperature, strain rate $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

4. 考 察

4.1 降伏現象と加工軟化

Fe-1.5% Ti 合金単結晶を 800°C 1 atm の水素雰囲気から焼入すると室温から -140°C との温度範囲で

著しい降伏点降下と、それにつづく加工軟化が観察され、そのときの変形が非常に局部的であることを 3.1, 3.2 で述べた。多結晶体の場合には、降伏応力は非常に上昇するが、単結晶でみられるような降伏点降下および、それにつづく加工軟化はみられない²⁾。体心立方結

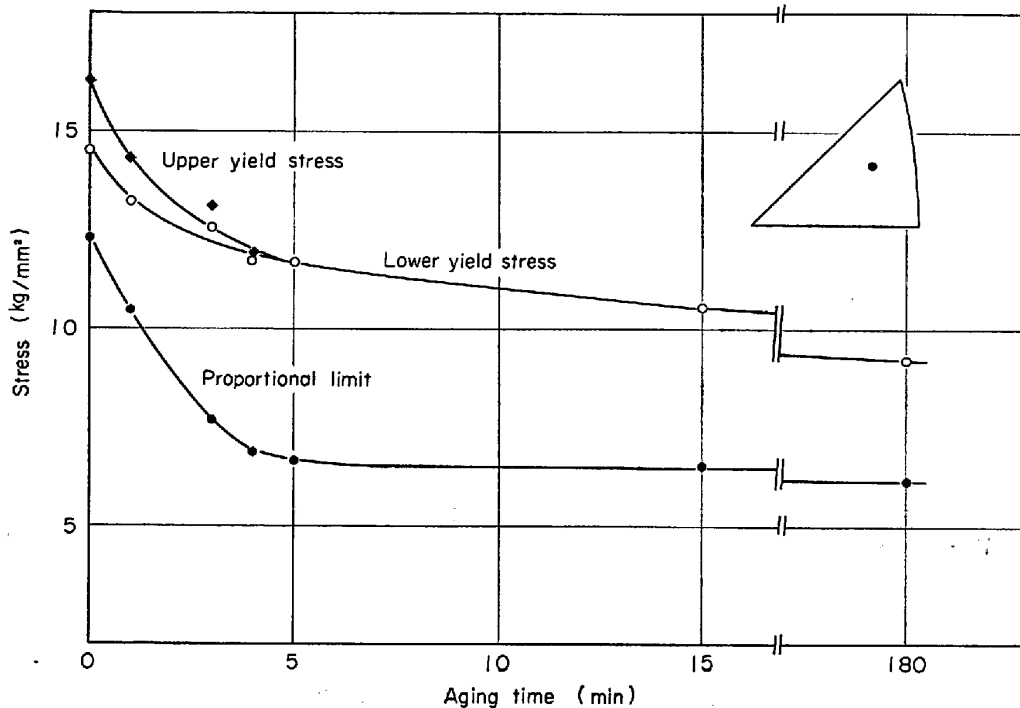


Fig. 8. Effect of aging on yield stress of quenched crystals from 800°C 1 atm H₂ at room temperature, strain rate 1.67×10^{-4} sec⁻¹.

晶においてもその降伏挙動は転位の摩擦力を考慮だけで説明でき⁹⁾ (1) 初期の可動転位密度の小さいこと, (2) 急激に転位が増殖できること, (3) 転位速度が応力に依存すること, を考慮すれば降伏点降下が現われることになる¹⁰⁾. すなわち, いったん転位が運動をはじめると二重交叉すべりによつて容易に転位が増殖され降伏点降下が現われる. したがつて, このような場合には変形は試験片全体にひろがるものと思われる. HAHN の模型はもともと単結晶についてのものであるが, 定性的には多結晶の場合にもあてはまり, ここで観察された降伏挙動が HAHN の模型と同様のものであれば多結晶においても降伏点降下があらわれるものと思われる. また, 上述の理由から, 一般に上部降伏応力は可動転位をつくり出すのに必要な応力で非常にばらつきが大きく, 再現性が低いのでその機械的性質を考えるうえでのパラメーターとしては利用しないことが多いのにくらべ, 下部降伏応力は転位が運動するときにおける抵抗であつて非常に再現性が高く, ほとんど一定の値を示す. しかしながら, ここで観察された上部降伏応力あるいは, そのあとの降伏点降下量はかなり再現性が高く, 同じ部分から切り出した結晶ではほぼ一定の値を示していた. このことを考えると, ここで観察された降伏現象が, 鉄でごくふつうに見られる降伏現象とは異なる原因によることを予想させる. この場合には, すべり転位が何らかの障

害物によつてとめられ, この障害物がこわれることによつて降伏点降下が起こるものと思われる. そうすれば, 障害物がこわれて降伏点降下が起こると, その後はまだ障害物のこわれていない部分では変形せずに, いったん障害物のこわれた部分でのみ変形するために非常に局部的に変形し, 見かけ上加工硬化を示さずむしろ加工軟化をおこしてしまうことも説明できる. また, 多結晶体においては, 粒界でそれぞれの結晶粒内のすべり変形がとめられ, 粒界での応力集中によつて隣接する粒内の転位源をはたらかせるという過程で変形がすすむことを考えると, 多結晶体では降伏応力は著しく上昇しても, 降伏点降下も加工軟化も起こさないことも理解できる.

4.2 固溶体硬化と固溶体軟化

Fig. 9 は降伏応力を求めることのできた j, k, n の 3 方位について, 焼入した場合と焼入しない場合の降伏応力の温度依存性を示したものである. すでに述べたように, 高温水素雰囲気中から焼入した結晶の降伏応力は上部降伏応力が特徴的であることと, 下部降伏応力として特徴的な応力のないこと, およびこの上部降伏応力の再現性が高いことなどから, 上部降伏応力をとつてある. 室温においては, どの方位の結晶も 800°C 1 atm の水素雰囲気中から焼入することによつて, その降伏応力はおよそ 2 倍にもなつている. -78°C , -140°C と温度が低下しても, その差はわずかに小さくなるものの依然と

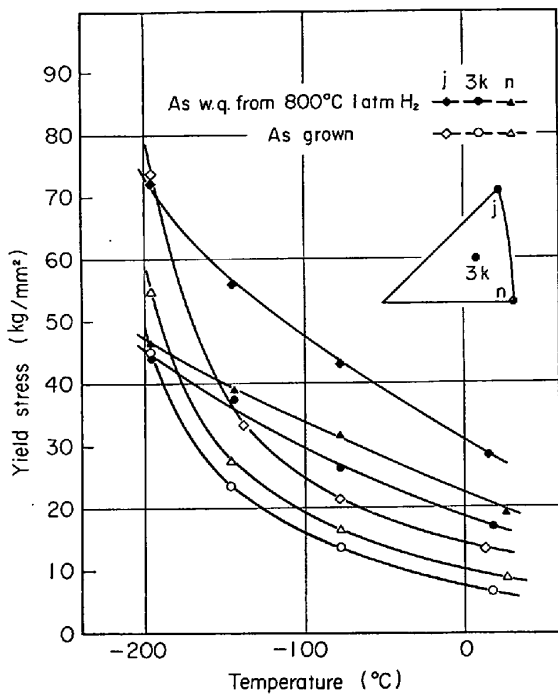


Fig. 9. Temperature dependence of yield stress of as-grown crystals and as-quenched from 800°C 1 atm H₂ at strain rate $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

して焼入した結晶の降伏応力の方が非常に高くなっている。しかしながら、 -196°C になるとどの方位でも逆転して、焼入しない結晶の方が高い降伏応力を示している。これは鉄合金でしばしば見られる低温での固溶体軟

化現象と同様の現象である。Fe-Ti 合金単結晶においては、およそ -100°C 以下の温度で Ti による固溶体軟化現象がみられることが報告されているが³⁾⁴⁾ Fe-Ti 合金単結晶を高温水素雰囲気中から焼入することによつて、この現象がさらに著しくなることを示している。このような低温での固溶体軟化現象は、らせん転位がパイエルスポテンシャルを越えるときの過程が固溶原子によつて影響をうけることから説明できるが^{(11)~(13)} 4.1 で述べた障害物が置換型に固溶したランダムに分布した Ti 原子のまわりにいくつかの水素のひきつけられたようなクラスタとすれば、この現象も説明できるものと思われる。

4.3 時効軟化

3.4 で高温水素雰囲気中から焼入後低温時効すると短時間で急速に軟化し、同じ範囲で降伏点降下も消えてしまい、だんだん焼入しない結晶の引張曲線に近づくことを示した。このことは、降伏点降下の原因となつていた障害物 (以後 (Ti-H) クラスタと呼ぶ) が短時間の低温時効でこわれてしまうとともに、転位の運動抵抗も減少することを示している。そして、SAKAKI らによれば¹⁾ この時効軟化過程では水素量が減少することから、この低温時効によつて Ti 原子のまわりにひきつけられていた水素が Ti 原子から解放されるとともに試験片の外に逸脱していくものと考えることができる。

Fig. 10 は、焼入した結晶を降伏点降下まで引張つた

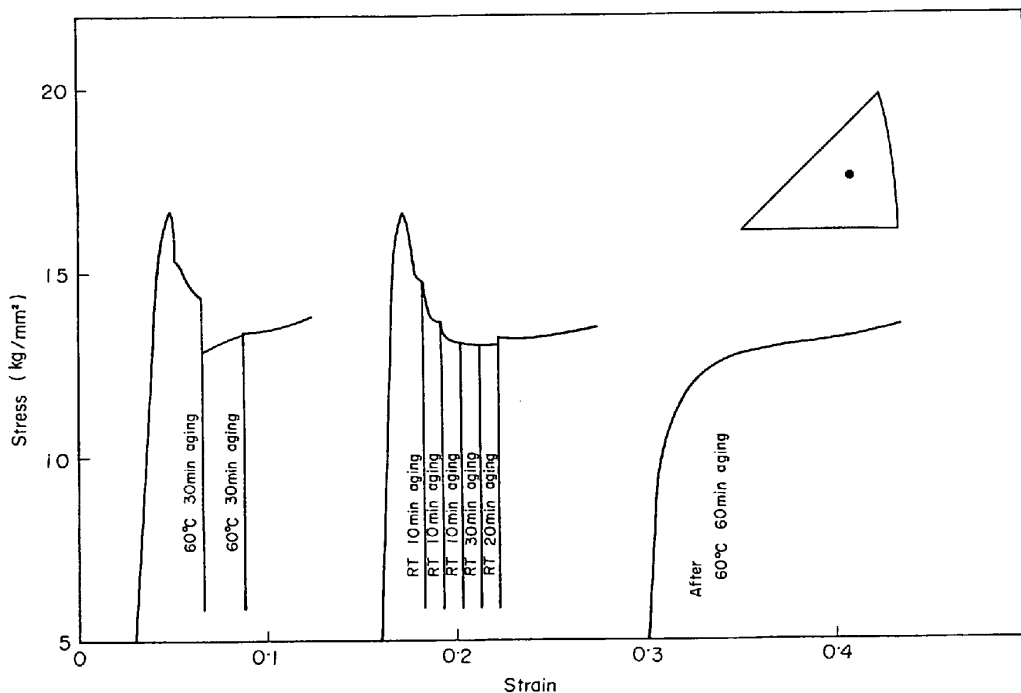


Fig. 10. Effect of aging after yielding on tensile curves of quenched crystals from 800°C 1 atm H₂ at room temperature, strain rate $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

のち、時効してその後の引張曲線の変化を調べたものである。降伏点降下後 60°C で 30 min 間時効するとその後の応力-ひずみ曲線は十分に時効したときの曲線と一致してしまう。さらに 60°C で 30 min 間時効しても曲線に変化は現われない。しかしながら、降伏点降下後室温で 10 min 間時効すると、その後の引張では応力が低下し、さらに 10 min 間時効するとさらに軟化する。そして 3 回目の時効で曲線は平らになり、その後は十分に時効したときの曲線と一致してしまう。このことは、塑性変形によつていつたん (Ti-H) クラスターがこわれてしまうとその後時効しても回復できないことを示しており、むしろ逆に (Ti-H) クラスターがこわれてしまうことを示している。

鉄は水素化物を形成しないが、Ti は室温で水素化物を形成する¹⁴⁾。したがって、もし、この時効過程が水素化物のできる過程とすると、結晶構造を形成するある大きさが必要であり、もともと Ti 原子がかなり偏析していたことを仮定しなければならないし、十分に時効したときに焼入しない結晶の引張曲線とほとんど同じになるということが理解できない。60°C では鉄格子中の水素の拡散は非常に速く、この時効軟化過程では (Ti-H) クラスターの分解過程が重要であると考えることができる。

以上のことを総合してみると、この合金における Ti と水素との相互作用は、置換型固溶 Ti 原子のまわりにいくつかの水素のひきつけられたような形のクラスターによるもので、Ti の水素化物によるものではないと推論することができる。

5. 結 論

Fe-1.5% Ti 合金単結晶について、その引張変形挙動の温度変化および、高温水素雰囲気中から水焼入したときの変化について調べた結果は次のようである。

(1) 成長したままの結晶の室温での引張変形においては、その応力-ひずみ曲線は面心立方結晶金属のそれと近い形になる。

(2) 成長したままの結晶の降伏応力は低温で急に上昇する。

(3) 高温の水素雰囲気中から水焼入すると、室温か

ら -140°C までの温度範囲で著しい降伏点降下と、それにつづく加工軟化がみられ、非常に局所的な変形をする。しかし、-196°C においては焼入による変化はあまりみられない。

(4) 高温水素雰囲気中から焼入すると、室温から -140°C までの温度範囲では著しく硬化するが、-196°C ではむしろ軟化する。

(5) 高温水素雰囲気中から焼入後低温時効すると、室温では短時間で降伏点降下がきえるとともに急速に降伏応力が低下し、焼入しない結晶のそれに近づく。

(6) 以上の結果から、観察された現象が置換型の Ti 原子のまわりにいくつかの水素のひきつけられたクラスターによるもので、Ti の水素化物によるものではないと推論した。

終わりに、試料の溶製をしていただいた石川島播磨重工業(株)技術研究所 雑賀喜規部長ならびに、実験試料の化学分析をしていただいた日本冶金工業(株)研究部 小野山隆志氏に御礼申し上げます。

文 献

- 1) T. SAKAKI, H. SUZUKI, and T. NAKAMURA: Proc. ICSTIS Suppl. Trans., ISI J, 11 (1971) p. 1048
- 2) 鈴木, 中村: 鉄と鋼, 59 (1973) 1570
- 3) 鈴木, 矢田, 佐藤: 日本金属学会講演概要集, (1966) 東京, p. 35
- 4) S. TAKEUCHI, H. YOSHIDA, and T. TAOKA: Proc. ICSMA Suppl. Trans. JIM, 9 (1968) p. 715
- 5) E. SCHMIDT and W. BOAS: Plasticity of Crystals, F. A. Hughes & Co. Ltd., London (1950)
- 6) T. E. MITCHELL and W. A. SPITZIG: Acta Met., 13 (1965) p. 1169
- 7) T. E. MITCHELL, R. A. FOXALL, and P. B. HIRSCH: Phil. Mag., 8 (1963) p. 1895
- 8) A. S. KEH: Phil. Mag., 12 (1965) p. 9
- 9) W. G. JOHNSTON and J. J. GILMAN: J. Appl. Phys., 30 (1959) p. 129
- 10) G. T. HAHN: Acta Met., 10 (1962) p. 727
- 11) 鈴木秀次: 格子欠陥と金属の機械的性質, 7章, 日本金属学会 (1967)
- 12) R. J. ARSENAULT: Acta Met., 15 (1967) p. 501
- 13) A. SATO and M. MESHII: Acta Met., 21 (1973) p. 753
- 14) G. A. LENNING, C. M. CRAIGHEAD and R. I. JAFFEE: J. Metals, 6 (1954) p. 367