

論説



Paper

Ti-Cr 系合金の相構成と等温時効挙動

小川道治*¹, 野田俊治*¹, 土井智史*², 上田正人*³, 池田勝彦*³

Phase Constitution and Isothermal Aging Behavior of Ti-Cr Alloys

Michiharu Ogawa, Toshiharu Noda, Satoshi Doi, Masato Ueda, and Masahiko Ikeda

Synopsis

By virtue of their high strength and excellent cold workability, β titanium alloys have been used for various applications, e.g. parts of airplanes and eyeglass frames. Generally, β titanium alloys contain vanadium and molybdenum as alloying elements. However, the official quotations of vanadium and molybdenum are unstable. Therefore, use of those alloying elements is limited. We adopted chromium and iron, whose official quotations are more stable than those of vanadium and molybdenum, and reported some parts of the research of Ti-13Cr-1Fe-3Al alloy. Cr is one of the attractive elements to develop the cost affordable titanium alloys. Thus, it is very important to investigate the Ti-Cr binary alloys as basic study. It is also important to study the heat treatment behavior of the Ti-Cr alloys.

In this study, phase constitution and isothermal aging behavior of Ti-Cr alloys was investigated by measurements of electrical resistivity and Vickers hardness, X-ray diffraction, optical and scanning electron microscope observations and tensile tests. The obtained results are as follows.

In solution treated and quenched stated (STQed) state, hcp martensite, α' was only identified at 3Cr alloy. β phase and α' were identified at 5Cr alloys. Above 5Cr, β phase was identified. In 7Cr and 10Cr, athermal ω was also identified. Maximum of HV appeared at 7Cr and then HV decreased with increase of Cr content up to 15Cr. Above 15Cr, HV slightly increased due to solution hardening by Cr addition.

On isothermal aging, precipitation of the α phase was delayed by Cr addition.

In STQed state, tensile strength is 961 MPa in 10Cr, 988 MPa in 13Cr and 967 MPa in 15Cr, respectively. Elongation is 27.1 % in 10Cr, 26.8 % in 13Cr and 23.9 % in 15Cr, respectively. In 15Cr alloy, nominal stress-nominal strain curve showed work-softening phenomenon after yield stress, whereas S-S curve of 10Cr alloy did not show that phenomenon. In 773 K-12 ks aged state, tensile test specimens of 10Cr and 13Cr were broken with no elongation, while the specimen of 15Cr alloy was broken after about 5 % in elongation. It is considered that difference of tensile properties between the 15Cr and others is due to differences of shape and volume fraction of precipitated α .

1. 緒 言

チタン合金は鉄鋼材料に比べて比強度に優れていることから、古くから航空機産業を中心に多く使用されてきた。さらに最近では航空機以外に民生品にも多く用いられるようになってきた^{1,2)}。しかし、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al を代表とする β 型チタン合金には、高価で価格変動の大きい V や Mo を含んでおり、価格を低位安定させることが難しくなってきた。このような原材料の需給環境変化を背景に β 安定化元素を添加する母合金に安価な製鋼用材料であるフェロモリブデンを使用した Ti-4.5Fe-6.8Mo-

1.5Al 合金 (TIMETAL[®] LCB)³⁾ が、またフェロバナジウムを用いた Ti-8V-5Fe-(1~3)Al 合金⁴⁾ や Ti-10V-4.5Fe-1.5Al 合金⁵⁾ が開発されている。

著者らは β 安定化元素として、さらに安価で価格の変動が小さい Fe と Cr に注目し、Ti-13Cr-1Fe-Al 合金の研究を進めてきた^{6,7)}。同合金は安価で実用 β 型チタン合金と同等の優れた強度・延性バランスを有していることから、溶体化処理状態で、民生品用途で使用され始めている。このような状況から Cr も Fe 同様に有用な β 安定化元素として注目されている。Ti-Cr 系合金についての研究は過去にも行われているが、機械的性質など工業的な観点で

2008 年 7 月 15 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 関西大学 大学院生 (Graduate Student, Kansai University)

* 3 関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科, 工博 (Dr., Eng., Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University)

の検討は多いとはいえない。

本研究では、Cr含有量を変化させたTi-Cr2元系合金について電気比抵抗およびX線回折を用いて焼入れ時および時効による相構成変化を明確にし、機械的性質に及ぼす構成相の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

Crを3～20 mass%まで変動させたTi-Cr二元合金を非消耗タングステン電極アーク炉を用いて溶解しボタン状鋳塊(約100 g)を得た。この鋳塊を約1170 Kで熱間鍛造、熱間圧延を行い、厚さ約4 mmの板状とした。得られた板材を各測定試料の形状に切り出し、研磨などで整形した。各合金の化学組成をTable 1(a)に示す。

測定試料は石英ガラス管中に約3 mPa以下に減圧封入し、1173 Kで3.6 ksで保持する溶体化処理後、石英管を直ちに氷水中で粉砕することにより急冷した。この処理をSTQ (Solution Treated and Quenched) と称する。STQ後の試料を573 Kから50 K間隔で773 Kまでの温度で等温時効した。

電気比抵抗は、直流四端子法で室温と液体窒素温度の2定点で測定した。また硬さはビッカース硬さ試験機を用いて、試験荷重4.9 Nで測定した。さらに構成相の同定は、CuK α 線を用いたX線回折によって行った。

また機械的性質を調査するために、Crを10～15 %まで変化させた約10 kgのインゴットをレビテーション法

を用いて溶製した。得られた鋳塊を1323 Kでの熱間鍛造によって直径20 mmの丸棒形状にした。熱鍛丸棒材をFig.1のような引張試験片に加工した。各合金の化学組成をTable 1(b)に示す。

引張試験片は石英ガラス管中に約3 mPa以下に減圧封入し、1173 Kで3.6 ksで保持する溶体化処理後、石英管を直ちに氷水中で粉砕することによりSTQした。またSTQ後、773 K-12 ksの等温時効を施し、STQ材と773 K-12 ks時効材について引張試験に供した。引張試験後、破面を走査顕微鏡で観察した。また773 K-12 ks時効材の引張試験後、試験片のチャック部から試料を切り出し、光学顕微鏡および透過電子顕微鏡観察を行った。

3. 結果および考察

3. 1 Ti-Cr系合金の相構成と等温時効挙動

Fig.2にSTQ状態でのX線回折パターンを示す。3Crでは六方晶マルテンサイト(α')のピークが確認された。また5Crでは α' マルテンサイトと β 相の2相が共存している。等軸組織を示した7Crでは β 相と ω 相の回折ピークが観察される。この ω 相はSTQ状態で生成していることから非熱的 ω であると考えられる。10Crでも同様に β 相と ω 相の回折ピークが観察されるが、非熱的 ω の回折ピーク強度は7Crのピークに比べて弱い。13Crでは β 相のみ同定される。以上の結果から、Cr含有量が5 %以上で β 相が残留し、残留 β 相中に生成する非熱的 ω はCr含有量の増加とともに減少する。また、Cr含有量が13 %以上ではX線回折により非熱的 ω は確認されず β 単相となることがわかった。

液体窒素温度の比抵抗 ρ_{LN} を室温の比抵抗 ρ_{RT} で除した抵抗比、室温で測定した硬さのCr添加量による変化

Table 1. Alloy marks and chemical compositions of alloys used in this study.

(a) Specimens for STQ and isothermal aging(mass%)

Alloy marks	Cr
3Cr	2.98
5Cr	4.93
7Cr	6.97
10Cr	9.92
13Cr	12.9
15Cr	14.8
20Cr	19.9

(b) Specimens for tensile test(mass%)

Alloy marks	Cr
10Cr	10.3
13Cr	13.2
15Cr	14.8

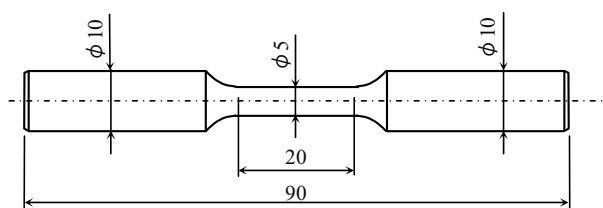


Fig.1. The shape and dimension of tensile testing specimen.

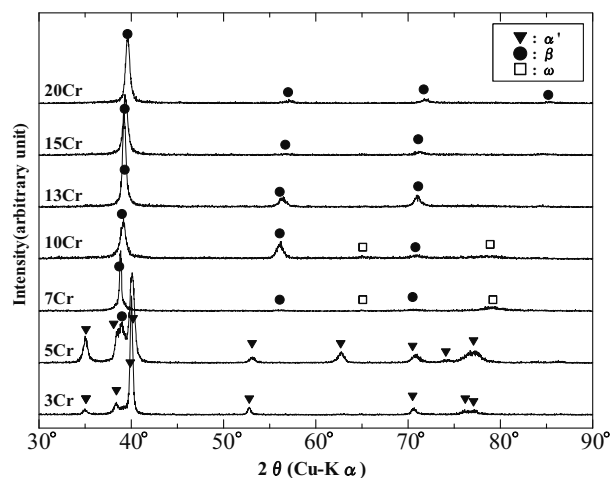


Fig.2. X-ray diffraction profiles of 3Cr to 20Cr alloys in STQed state.

をそれぞれ Fig.3 に示す。また図中に X 線回折によって同定された構成相を示す。比抵抗については、Ti-Nb 合金において相変態挙動と関連づけられ、 β 相からの α 相析出、 β 相からの等温 ω 相析出で、比抵抗および抵抗比が減少することを報告している⁸⁾。また Ti-Fe 合金において X 線回折による同定を行い、X 線回折で検出できない少量の析出においても比抵抗、抵抗比および硬さから析出相が推定できることを明らかにしている⁹⁾。抵抗比が 1 以上となる、すなわち温度の上昇により比抵抗が低下する比抵抗の負の温度依存性は 10 % 以上の Cr 添加で認められた。硬さは α' 単相の 3Cr から α' 相と β 相が共存する 5Cr で減少し、 β 相と非熱的 ω が認められた 7Cr で増加に転じ、極大を示した。さらに Cr 添加量を増加すると 15 % まで硬さが減少した。それ以上の Cr 添加で再び緩やかに硬さは増加した。

Ti-V 系などの β 型チタン合金では、非熱的 ω の生成により硬さが増加すること¹⁰⁾ が確認されている。Cr 含有量が 7 ~ 15 % における硬さの減少は、Cr 添加による固溶硬化分よりも、 β 安定化による非熱的 ω の生成量減少による硬さの減少量が大きく、硬さが減少したと考えられる。X 線回折の結果からも 13Cr 以上では β 単相であり、室温で存在する非熱的 ω の量も極わずかであると考えられる。このため 15 % 以上の Cr 添加ではすでに十分に β 相は安定化されており、Cr 含有量増加による非熱的 ω の生成量減少による軟化の程度はわずかとなり、Cr 添加による固溶硬化が明確に現れたものと推定される。

等温時効にともなう 10Cr, 13Cr, 15Cr の抵抗比変化および硬さの変化のうち、代表的な温度として 773 K の測定結果を Fig.4 に示す。図中に抵抗比および硬さより推定される等温 ω 相、 α 相および TiCr_2 の析出開始時間を矢印で示す。また、構成相を同定するために X 線回折を行った。Fig.5 に 10Cr, 13Cr および 15Cr の 773 K 等温時効に伴う X 線回折プロファイルの変化を示す。10Cr は 0.06 ks で抵抗比の減少および急激な硬さの増加が見られる。これは X 線回折の結果から等温 ω 相の析出のためである。0.6 ks ~ 3 ks の抵抗比の減少は X 線回折の結果から α 相の析出、さらに 60 ks 以上の抵抗比の減少は TiCr_2 の析出によるものである。0.6 ks 以降の硬さは時効とともに単調に減少し、 TiCr_2 の析出が認められた 120 ks で、硬さはそれまでよりやや大きく減少し、その後はほぼ元の勾配に戻った。13Cr では、抵抗比は 0.6 ks で減少を開始し、硬さは 3 ks から増加する。これは X 線回折の結果より α 相の析出であることを確認している。また 60 ks 以上の抵抗比の減少は TiCr_2 の析出によるものである。一方、15Cr では、抵抗比は 1.2 ks 付近まで、硬さは 3 ks 付近まで変

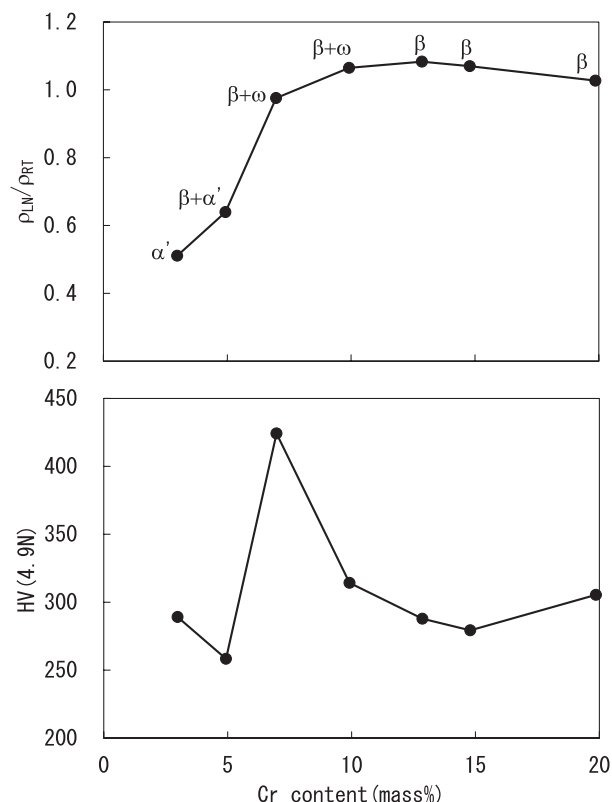


Fig.3. Change of resistivity ratio (ρ_{LN}/ρ_{RT}) and HV with increase of Cr content in STQed state.

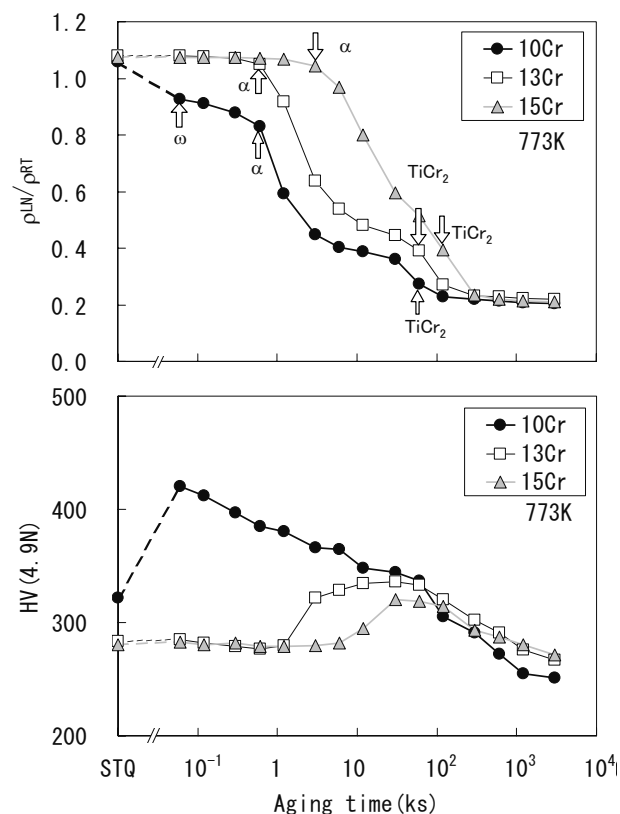


Fig.4. Changes in resistivity ratio (ρ_{LN}/ρ_{RT}) and HV of 10Cr, 13Cr and 15Cr alloys with isothermal aging at 773 K.

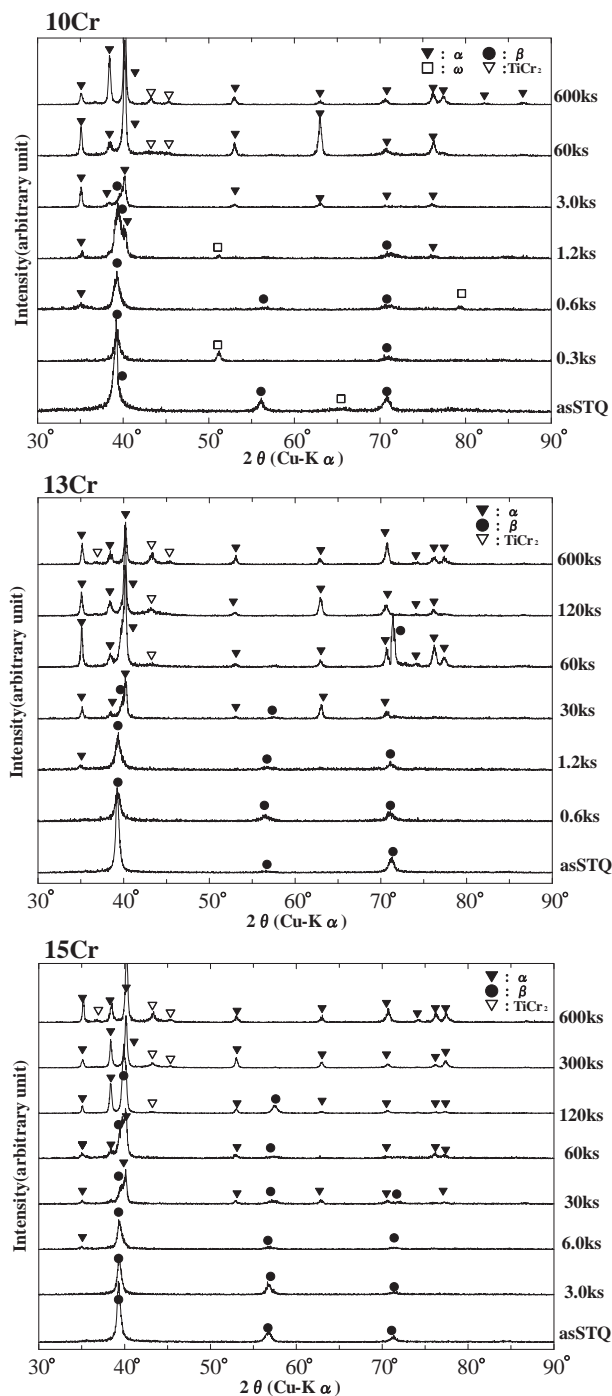


Fig.5. Change in X-ray diffraction profile of 10Cr, 13Cr and 15Cr alloys with isothermal aging at 773 K.

化は認められない。抵抗比は3 ksで減少を開始し、硬さは6 ksから増加する。また、硬さは30 ksで極大を示した後に減少する。時効に伴うX線回折プロファイルの変化から、抵抗比の減少および硬さの増加は α 相析出のためである。なお、15Crでは TiCr_2 の析出は120 ks以上となっており、長時間側に移行している。

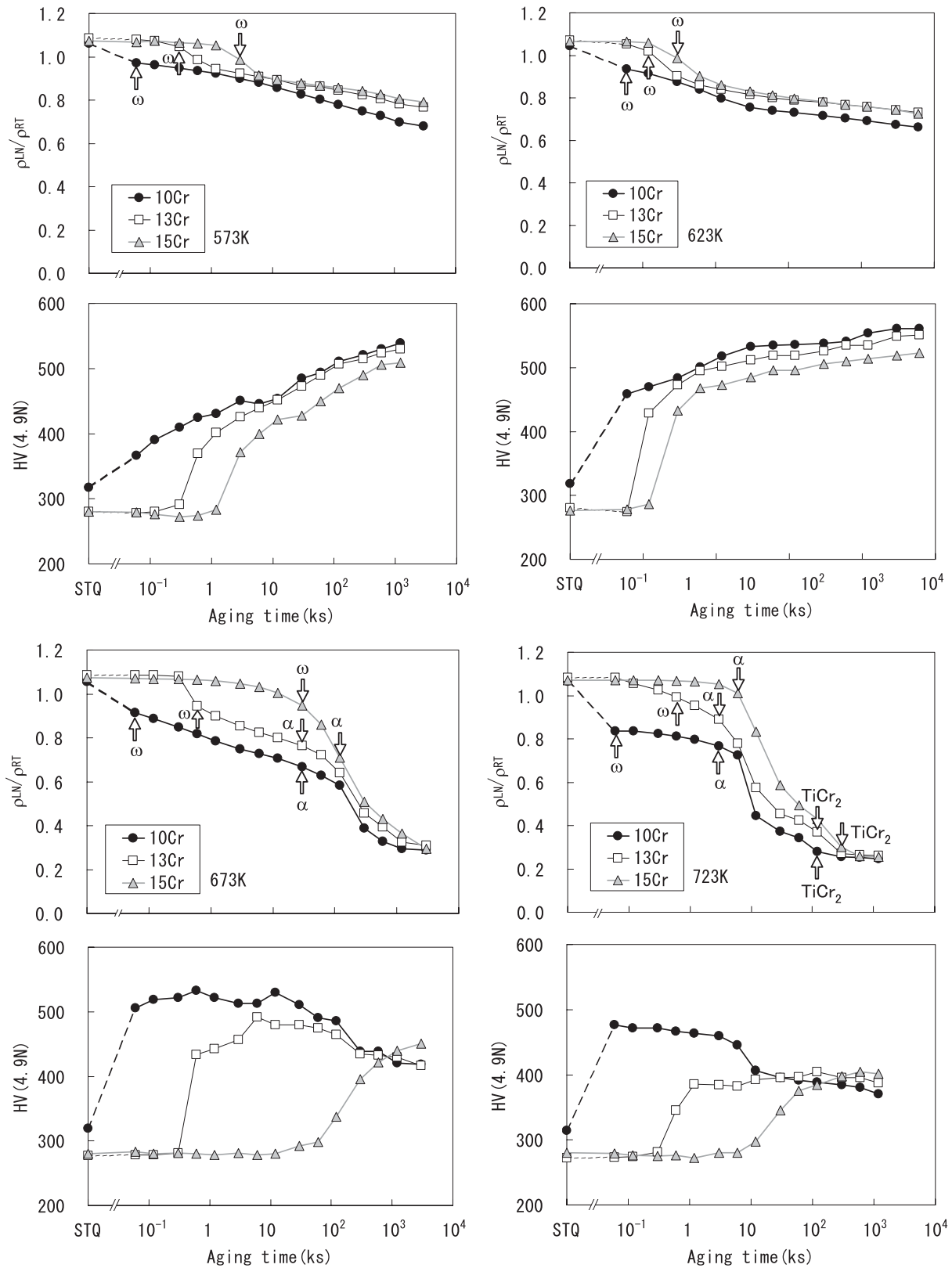
Fig.6に573 K～723 K時効での10Cr, 13Cr, 15Crの

抵抗比および硬さの測定結果を示す。Fig.4と同様に図中に抵抗比および硬さより推定される等温 ω 相、 α 相および TiCr_2 の析出開始時間を矢印で示す。X線回折の結果と、抵抗比と硬さから推定されたFig.4およびFig.6の結果を用いて、等温変態曲線を図示するとFig.7のようになる。X線回折より同定された相構成をそれぞれ記号で表示した。さらに抵抗比と硬さの測定結果より推定される各相の析出開始時間について等温 ω 相を実線、 α 相を破線、 TiCr_2 を一点鎖線でそれぞれ示した。10Crでは時効温度によらず0.06 ksで等温 ω 相析出が開始しているが、13%のCr添加により等温 ω 相の析出開始時間が長時間側に移行する。さらに15Crは13Crよりも等温 ω 相の析出上限温度が低温側に移行していることが明確となった。 α 相の析出開始時間もCr添加量の増加とともに長時間側に移行する。また同じ組成の合金では、時効温度の上昇によって、 α 相の析出開始時間が単調に短時間側に移動し、今回の時効温度573 Kから773 Kでは α 相析出開始時間のノーズは認められなかった。

3.2 Ti-Cr系合金の機械的性質

Fig.8にSTQ状態での10Cr, 13Crおよび15Crのnominal stress-nominal strain曲線(S-S曲線)を示す。13Cr, 15Crは β 型チタン合金で典型的なS-S曲線である加工軟化を示す曲線であるのに対して、10Crは明確な加工硬化を示さずに、ほぼ一定の応力を維持するようなS-S曲線となった。またFig.9にSTQ状態での引張特性に及ぼすCr添加量の影響を示す。10Crでは0.2%耐力と引張強さの差が大きいが、Cr添加量の増加とともに0.2%耐力が高くなり、引張強さとの差が小さくなる。

このような β 安定化元素の添加量による塑性変形の変化については、 β 相が不安定な合金では微細な ω 相が存在するため、すべり変形が困難となり、その結果、 $\{332\}\langle 113 \rangle$ 双晶が発生することが明らかにされている¹¹⁾。Ti-V合金多結晶の機械的性質は、双晶の発生により降伏応力は低下し、破断伸びは増加する。双晶の発生により加工硬化するが、これは双晶界面および双晶内に導入される高密度の転位が変形に際して有効な障害と働くためと報告されている¹¹⁾。この双晶の発生にともなう降伏応力の低下と伸びの上昇はTi-Mo, Ti-Cr合金についても観察されている¹¹⁾。またTi-Cr合金において、Cr添加量によって変形モードが変化し、10Crで $\{332\}\langle 113 \rangle$ 変形双晶、13Cr以上ですべり変形となることが報告されている¹²⁾。したがって、Fig.8に示したような塑性変形時のS-S曲線の違いは、Cr添加により変形モードが双晶変形からすべり変形に変化したためと推定される。Fig.10に引張試験後の破面のSEM写真を示す。すべての合金で延性破


 Fig.6. Change in resistivity ratio (ρ_{LN}/ρ_{RT}) and HV of 10Cr, 13Cr and 15Cr alloys with isothermal aging.

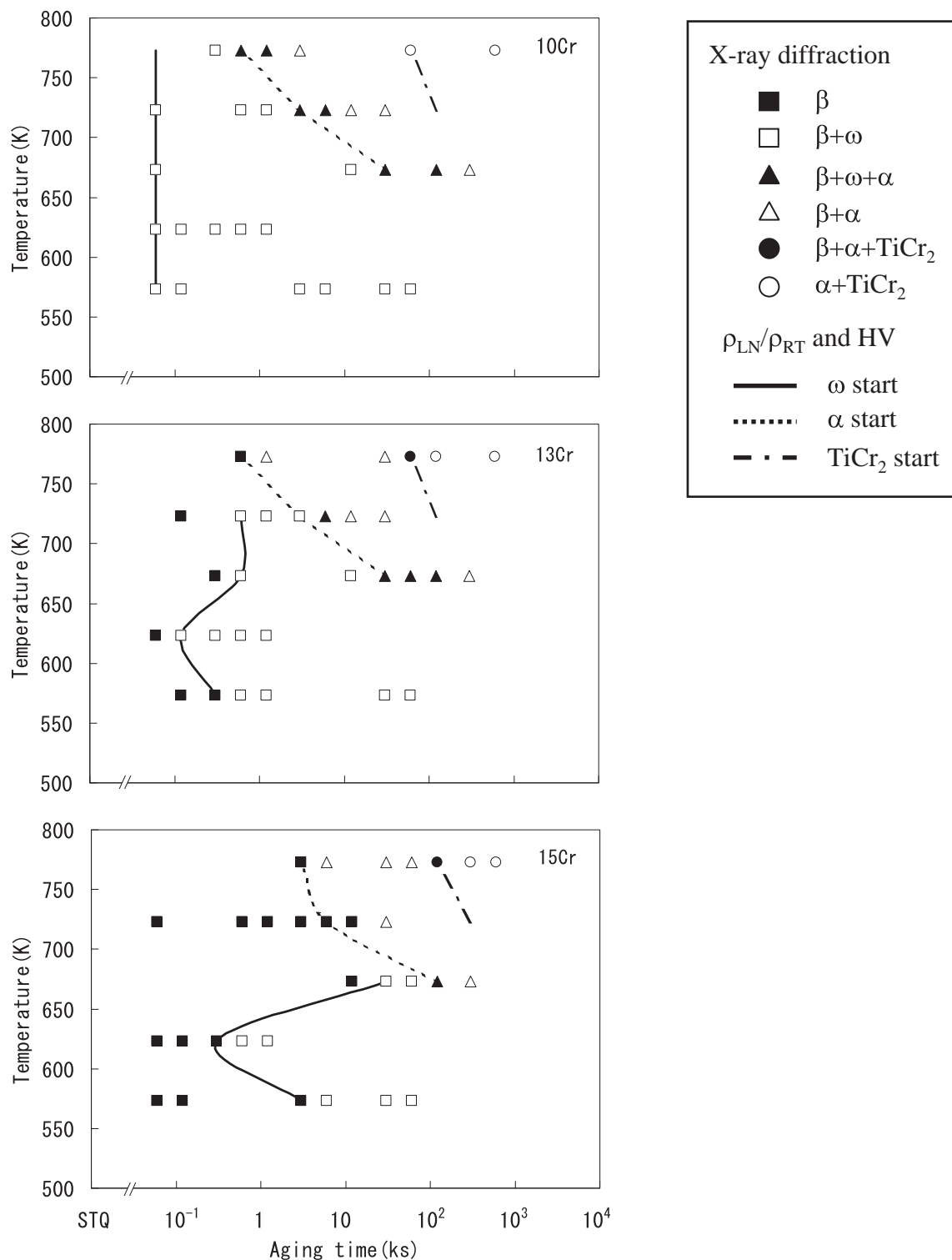


Fig.7. TTT diagrams of 10Cr, 13Cr and 15Cr alloys.

面の特徴であるデンプルが観察された。STQ状態において、典型的なS-S曲線である加工軟化を示した13Crおよび15Crは実用 β 型チタン合金²⁾と遜色ない強度・延性バランスを示すことが明らかとなった。

β 型チタン合金は α 相の析出する温度域で等温時効して使用することが多い。そこで、Fig.7の等温変態曲線よ

り10Cr, 13Crおよび15Crのいずれの合金でも $\beta + \alpha$ 相となる773 K-12 ksで等温時効を行った。

Fig.11に773 K-12 ksで等温時効されたTi-Cr合金の光学顕微鏡組織を示す。10Crおよび13Crでは α 相が全面に析出しているのに対して、15Crでは α 相の析出量が少なくなっている。さらに α 相の析出量や析出形態を調査

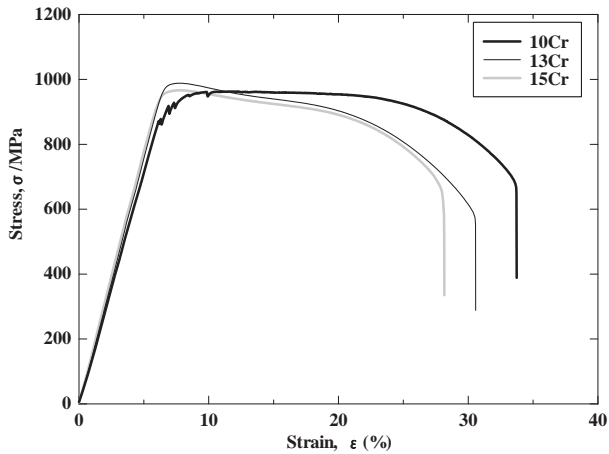


Fig.8. Nominal stress-nominal strain curves of 10Cr, 13Cr and 15Cr alloys in STQed state.

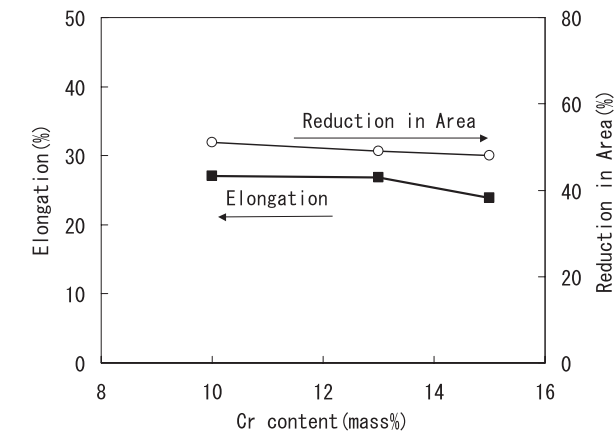
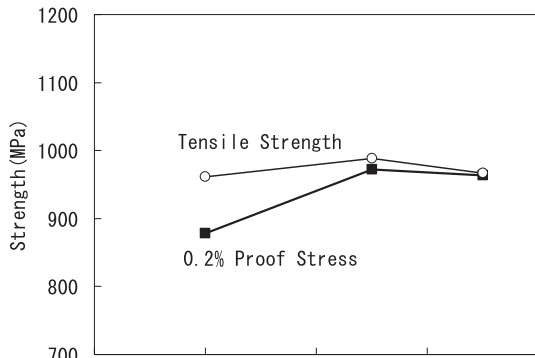


Fig.9. Variation with Cr content of tensile properties of Ti-Cr alloys in the STQed.

するため透過電子顕微鏡による観察を行った。

Fig.12 に等温時効材の透過電子顕微鏡観察の結果を示す。10Cr では、明視野像から析出物が認められ、制限視野電子回折パターンから、 β 相のスポット以外に α 相に起因するスポットが確認された。矢印で示した α 相からのスポットで結像させた暗視野像を観察すると板状の析出物が観察された。また 13Cr についても、10Cr と同様に α 相のスポットが確認され、板状の析出物が観察され

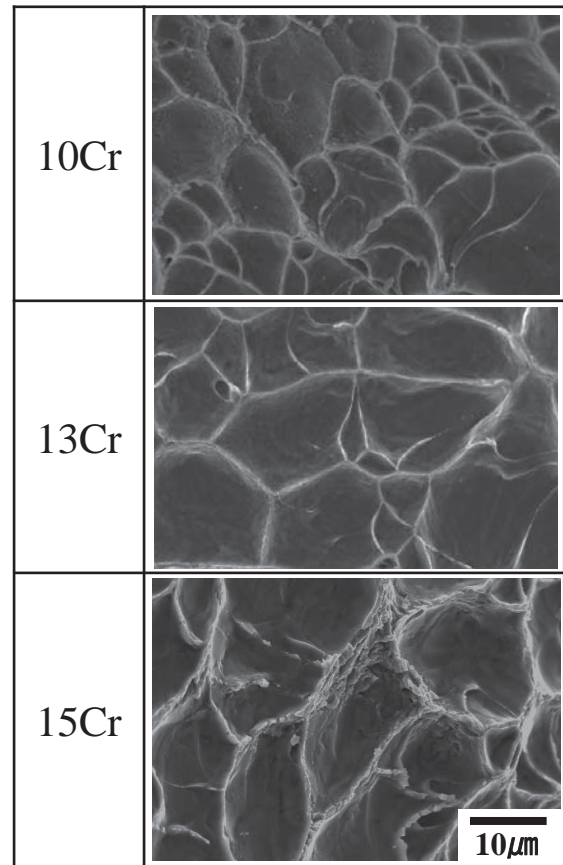


Fig.10. Fractographs of 10Cr, 13Cr and 15Cr alloys in STQed state.

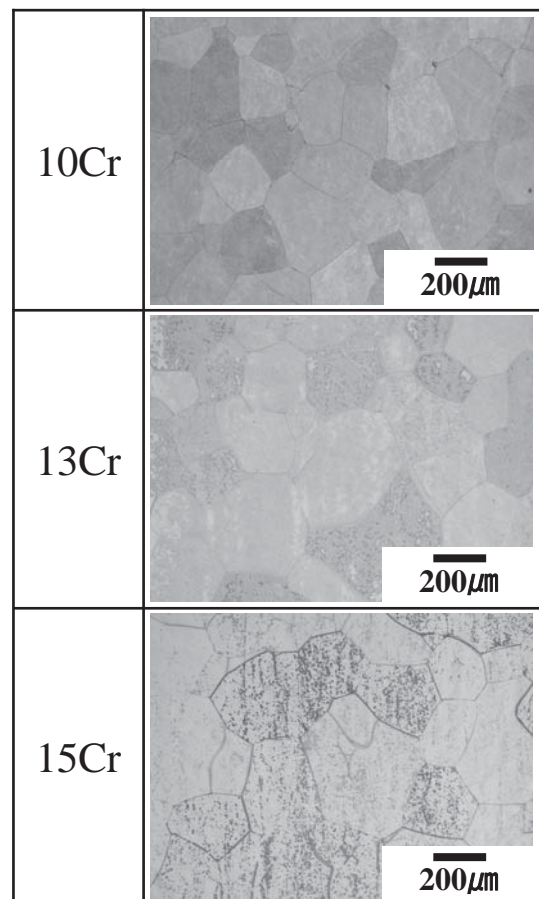


Fig.11. Optical micrographs of 10Cr, 13Cr and 15Cr alloys aged at 773 K for 12 ks.

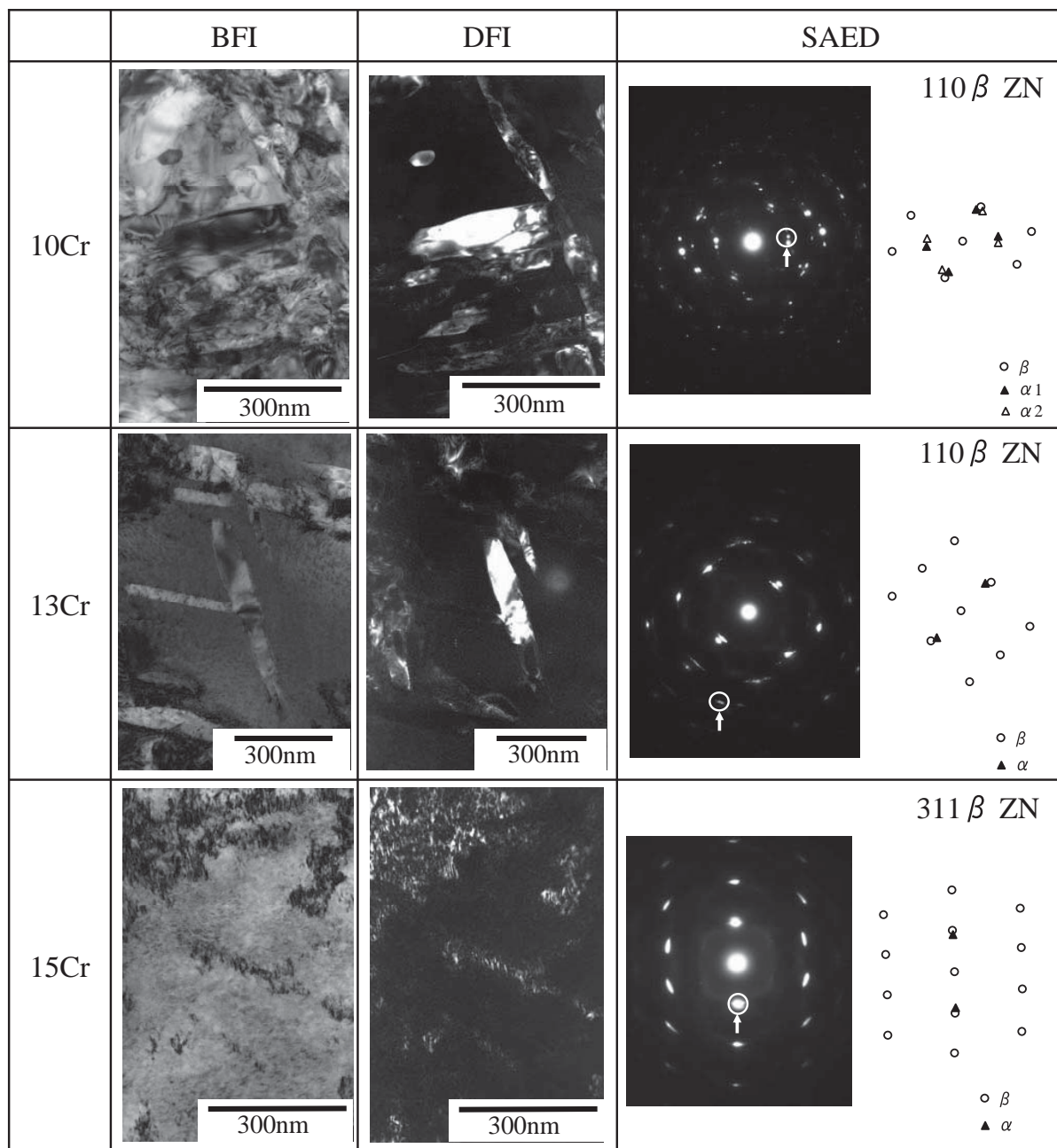


Fig.12. Bright field image(BFI), Dark field image(DFI) using spots indicated by white circle and Selected area electron diffraction pattern(SAED) of 10Cr, 13Cr and 15Cr alloys aged at 773 K for 12 ks.

た。15Crについても透過電子顕微鏡による観察を行ったものの、 α 相からのスポットはわずかであった。15Crで α 相からのスポットがわずかであった理由としては、Fig.7に示した等温変態曲線より、Cr添加量の増加とともに α 相の析出開始時間が長時間側に移行していることから、Cr添加によって α 相の析出量が少なくなったと推定される。

Fig.13に773 K-12 ksで等温時効されたTi-Cr合金のCr添加量にともなう引張特性の変化を示す。引張強さは10Crが高く、Cr添加量の増加とともに引張強さが低下し

た。また10Crおよび13Crでは伸びはほとんど得られず、脆性的に早期破断となった。なお15Crでは、約5%の破断伸びを得た。この伸びはSTQ材のそれと比べて非常に低い値であった。Fig.14に等温時効材における引張試験後の破面のSEM写真を示す。10Crおよび13Crの破面は粒界破壊となっている。それに対して、15Crの破面は粒界破壊に加え、一部デンプルも形成しており、延性部分と脆性部分が混在した破面形態となっている。

Fig.4に示した773 K等温時効における抵抗比変化および硬さの測定結果より、773 K-12 ksの等温時効では10Cr

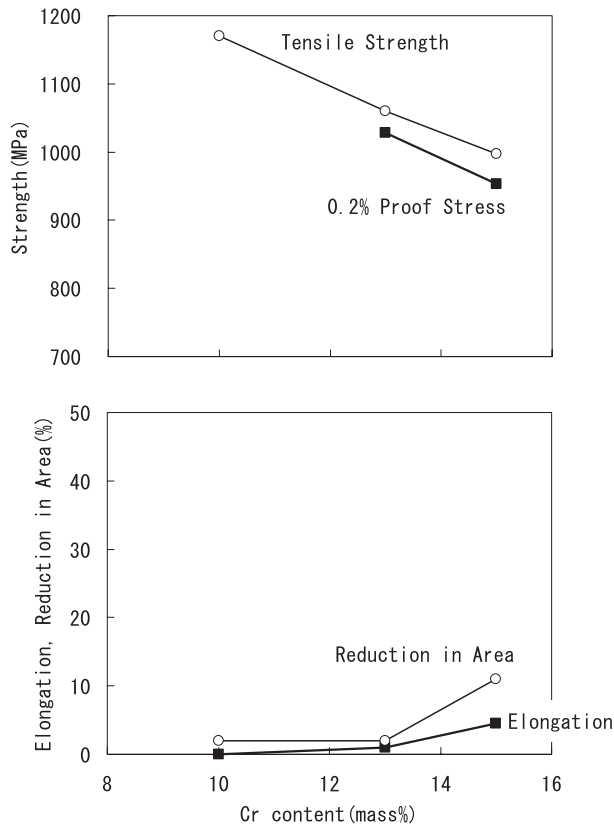


Fig.13. Variation with Cr content of tensile properties of Ti-Cr alloys aged at 773 K for 12 ks.

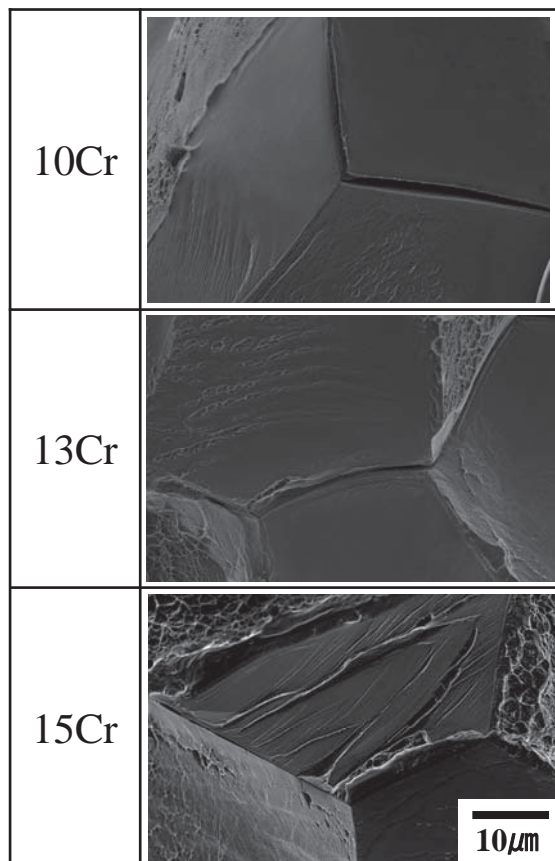


Fig.14. Fractographs of 10Cr, 13Cr and 15Cr alloys aged at 773 K for 12 ks.

および 13Cr は硬さの増加が認められる。それに対して、15Cr は硬さの増加がわずかである。すなわち、10Cr および 13Cr では α 相が全面に析出することで、 β 粒内の強度が増加し、引張強さが向上した。強度と延性の関係は、各処理状態での実用 β 型チタン合金について報告されている¹³⁾。結晶粒が比較的細かい実用 β 型チタン合金では引張強さが 1200 MPa 程度であれば、十分に延性が確保される。しかしながら、10Cr および 13Cr では、単純な溶体化処理のみで組織が粗大、特に β 粒が粗大であったため、この強度・延性バランスよりも低い値を示したと考える。それに対して、15Cr は α 相の析出量が少なく、粒内の変形抵抗が 10Cr や 13Cr のそれに比べ上昇しなかったため、若干であるが延性が認められたと思われる。

このように、単純な溶体化処理のみで組織が粗大になった Ti-Cr 系合金は、単純時効で延性が低下することから、結晶粒微細化や適正な熱処理方案について今後も継続的な検討が必要である。

4. 結 論

Ti-Cr 系合金について、相構成と等温時効挙動を調査し、以下の結論を得た。

(1) Ti-Cr 系合金の相構成と等温時効挙動

STQ 状態において、3Cr では六方晶マルテンサイト (α') が確認され、5Cr では α' マルテンサイトと β 相の 2 相であった。7Cr および 10Cr は β 相と ω 相の回折ピークが観察され、13Cr では β 相単相であった。

等温時効では、 α 相の析出開始時間は Cr 添加量の増加とともに長時間側に移行する。また同じ組成の合金では、時効温度の増加によって、 α 相の析出が促進され、短時間で析出する。

(2) Ti-Cr 系合金の機械的性質

STQ 状態において、典型的な S-S 曲線である加工軟化を示した 13Cr および 15Cr は 950 MPa 以上の引張強さ、20 % 以上の伸びが得られ、優れた強度・延性バランスを示した。

773 K・12 ks で等温時効された Ti-Cr 合金は、10Cr および 13Cr では α 相が全面に析出し、引張強さが向上した。しかしながら、単純な溶体化処理のみで組織が粗大であったため、低い延性を示した。また 15Cr については、 α 相の析出量が少なく、粒内の変形抵抗が上昇しなかったため、若干であるが延性が認められた。

単純な溶体化処理のみで組織が粗大になった Ti-Cr 系合金は、単純時効で延性が低下することから、結晶粒微細化や適正な熱処理方案について今後も継続的な検討が必要である。

(文 献)

- 1) 鈴木昭弘, 小川道治, 清水哲也: 電気製鋼, **75** (2004), 127.
- 2) 小川道治, 清水哲也, 野田俊治, 福田達雄, 池田勝彦: まてりあ, **46** (2007), 96.
- 3) P.J.Bania: Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium industry, Beta Titanium Alloys in the 1990's, Ed.by D.Eylon, R.R.Boyer and D.A.Koss, TMS, Materials Park, (1993), 3.
- 4) K.Yamada, A.Ogawa, C.Ouchi and D.Eylon: Materials Transactions, JIM, **37**(1996), 855.
- 5) A.K.Singh, A.Bhattacharjee and A.K.Gogia: Materials Science and Engineering A, **270**(1999), 225.
- 6) 小川道治, 清水哲也, 野田俊治, 池田勝彦: 日本金属学会誌, **70** (2006), 359.
- 7) M.Ogawa, T. Shimizu, T. Noda and M.Ikeda: Materials Transactions, **48**(2007), 390.
- 8) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: 日本金属学会誌, **53** (1989), 664.
- 9) 井上幸一郎, 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: 鉄と鋼, **84** (1998), 790.
- 10) Eds. by R. Boyer, G. Welsch and E.W.Collings: Materials Properties Handbook Titanium Alloys, ASM, (1994), 102.
- 11) 花田修治, 和泉修: HVEM Reports of Tohoku University, **6** (1987), 51.
- 12) S. Hanada and O. Izumi: Journal of Materials Science, **21**(1986), 4131.
- 13) Y. Kawabe and S. Muneki: ISIJ International, **31**(1991)785.