

## 論説



## Paper

# Ti-Cr-Fe 系合金の焼入状態の相構成と等時熱処理に及ぼす Al 添加量の影響

小川道治\*<sup>1</sup>, 清水哲也\*<sup>1</sup>, 野田俊治\*<sup>1</sup>, 池田勝彦\*<sup>2</sup>

## Effect of Aluminium Content on Phase Constitution in Quenched Condition and Isochronal Heat Treatment Behavior of Ti-Cr-Fe Alloys

Michiharu Ogawa, Tetsuya Shimizu, Toshiharu Noda, and Masahiko Ikeda

### Synopsis

$\beta$  titanium alloys such as Ti-22mass%V-4mass%Al, Ti-15mass%V-3mass%Cr-3mass%Sn-3mass%Al have high strength and excellent cold workability, so that the alloys have been used for the materials of golf club head, the frame of glasses, fasteners and so on. However it is necessary to lower the price of the alloys in order to accelerate the expansion of the application. It is the one of the effective way to substitute iron and chromium for high-cost alloying elements like vanadium as  $\beta$  phase stabilization. So far we have found out that Ti-13 mass%Cr-1.2 mass%Fe-Al had the comparable tensile properties to the conventional alloys.

In this study, the effect of aluminum content on the phase constitution of Ti-Cr-Fe alloys was investigated by measurements of electrical resistivity and Vickers hardness, X-ray diffraction and transmission electron microscope observation. The results obtained are as follows.

In the solution treated and quenched state (STQ), resistivity ( $\rho$ ) at liquid nitrogen (LN) and room temperatures (RT) increased monotonously with aluminium content. 0 %Al and 3.0 %Al alloys consisted of  $\beta$  phase and athermal  $\omega$ .

In the isochronal heat treatment, two minima of resistivity were observed at 623 K and 823 K. The former is due to the precipitation of isothermal  $\omega$  phase and the latter is  $\alpha$  precipitation. The temperature of resistivity minimum attributing to  $\omega$  phase precipitation gradually increases with increasing of aluminium content. In 4.5 %Al and more, the minimum of resistivity by  $\omega$  precipitation disappears and the minimum caused by  $\alpha$  precipitation remained. It is considered that aluminium content above 4.5 % was suppressed  $\omega$  precipitation and enhanced  $\alpha$  precipitation.

## 1. 緒 言

チタン合金は比強度に優れていることから、航空機産業を中心に多く使われてきた。さらに近年では、大型航空機や長距離用中型航空機の開発が進められており、チタン合金の使用量増加が見込まれている<sup>1)</sup>。

一方で、経済発展の著しい中国の旺盛な鉄鋼需要に牽引されて、チタン合金に添加される V, Mo などの原料価格の高騰が続いている。特に Ti-22V-4Al や Ti-15V-3Cr-3Sn-

3Al などの  $\beta$  型チタン合金は V を多く含有するため原料価格上昇の影響を受けやすい。そのため、V や Mo を多量に含有しない低廉  $\beta$  型チタン合金の開発は、非常に重要と考えられる<sup>2)</sup>。

低廉  $\beta$  型チタン合金としては、フェロモリブデンを使用した Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al 合金 (TIMETAL®LCB)<sup>3)</sup>、フェロバナジウムを用いた Ti-8V-5Fe-(1 ~ 3)Al 合金<sup>4)</sup> や Ti-10V-4.5Fe-1.5Al 合金<sup>5)</sup> が開発されている。さらに Mo や V を添加しない  $\beta$  型チタン合金についても研究が行われて

2006 年 4 月 30 日受付

\* 1 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所 (Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 関西大学工学部先端マテリアル工学科, 工博 (Dr., Eng., Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University)

いる<sup>6)~10)</sup>。

その中でも、製鋼用材料であるフェロクロムを合金添加材とした Ti-13Cr-1.2Fe 合金については、溶体化処理状態での強度-延性バランスが従来の  $\beta$  型チタン合金と遜えないことが明らかになっている<sup>7)~10)</sup>。

一方、Ti-Cr-Fe 系合金においても、従来の  $\beta$  型チタン合金と同様に機械的性質に悪影響を及ぼす等温  $\omega$  相が析出することが懸念される。

一般的に  $\beta$  型チタン合金では  $\alpha$  安定化元素である Al 添加が、等温  $\omega$  相の抑制に有効と考えられており、例えば Ti-V 合金では Al 添加量の増加とともに等温  $\omega$  相の析出が抑制されることが報告されている<sup>11),12)</sup>。

また、Ti-4.3 %Fe-7.1 %Cr 合金の Al 添加による時効挙動への影響が検討されており、Al 添加によって等温  $\omega$  相の析出が抑制され、 $\alpha$  相析出で硬化することが報告されている<sup>13)</sup>。

そこで本研究では、 $\beta$  型チタン合金の低炭化が可能な Ti-Cr-Fe 系合金について、焼入状態の相構成および等時熱処理に及ぼす Al 含有量の影響を調査し、等温  $\omega$  相析出を抑制できる Al 添加量を明らかにすることを目的とした。

## 2. 供試材および実験方法

溶解はレベテーション法によって実施し、Al 量を 0 ~ 6.0 % まで変動させた約 2 kg のインゴットを溶製した。その後、1323 K の熱間鍛造によって直径 20 mm の材料を得た。得られた材料を各種測定用試験片に切り出した。各合金の化学組成を Table 1 に示す。

試料を石英ガラス管中に約 3 mPa に減圧封入し、1173 K で 3.6 ks 保持する溶体化処理後、石英管を熱処理炉から引き出して直ちに氷水中で破碎し、試料を急冷した。この状態を以下 STQ(Solution Treated and Quenched State) と称する。また STQ 後、323 K から 50 K 間隔の各温度に順次昇温し、3.6 ks ずつ保持する等時熱処理を行った。

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計を用いて、試験荷重 4.9 N で測定した。さらに相の同定は、CuK $\alpha$  線を用いた X 線回折によって行った。また Al 無添加の Ti-13Cr-

1.2Fe 合金について、STQ および適当な等時熱処理状態で透過電子顕微鏡観察を実施した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 溶体化処理状態の相構成

液体窒素温度の比抵抗  $\rho_{LN}$  を室温の比抵抗  $\rho_{RT}$  で除した抵抗比  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ 、室温で測定した硬さの Al 添加量による変化をそれぞれ Fig.1 と Fig.2 に示す。いずれの合金も抵抗比が 1 以上であり、温度が低下するとともに比抵抗が上昇する負の温度依存性を示す。この現象は温度変化に

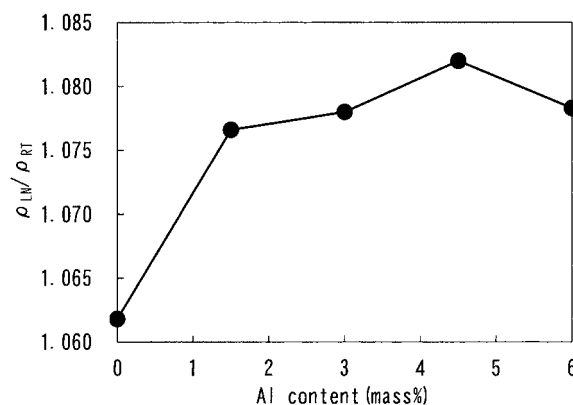


Fig.1. Change of resistivity ratio ( $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ ) with increase of Al content in STQ condition.

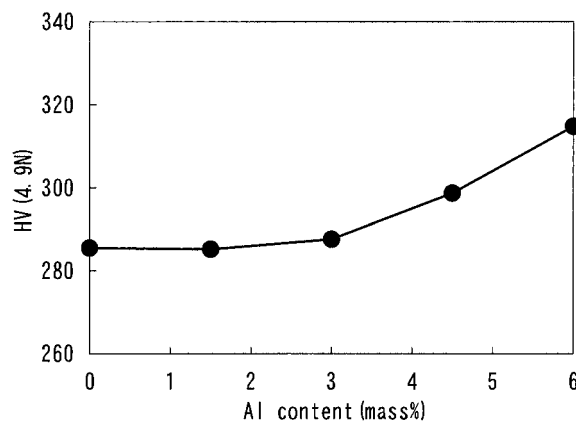


Fig.2. Change of Vickers hardness (HV) with increase of Al content in STQ condition.

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys(mass%).

Alloy	Ti	Fe	Cr	Al	O
0Al	Bal.	1.39	13.7	0.02	0.047
1.5Al	Bal.	1.49	13.0	1.57	0.048
3.0Al	Bal.	1.25	13.1	3.12	0.058
4.5Al	Bal.	1.22	13.0	4.62	0.051
6.0Al	Bal.	1.24	13.0	6.15	0.045

より非熱的  $\omega$  が可逆的に生成消滅するためである<sup>14)</sup>。

Al 量が 0 ~ 3.0 % における硬さはほぼ一定であり、4.5 % 以上で硬さの増加が認められる。Ti-V 系の  $\beta$  型チタン合金などでは非熱的  $\omega$  生成により硬さが増加すること<sup>15)</sup> や、Al 添加に伴い非熱的  $\omega$  の生成が抑制されることが確認されている<sup>12)</sup>。また Al は固溶強化元素であり、Al の添加量が多くなるにつれて硬さは増加する。

3.0 % までの Al 添加で見掛け上硬さが一定となったのは Al 添加による固溶強化分と、非熱的  $\omega$  生成量が少なくなったことによる硬さ低下分がほぼ同じであったためと考えられる<sup>12)</sup>。4.5 % 以上の Al 添加による硬さの増加は、Al の固溶強化のみが顕在化したことによると推測される。

STQ 状態の X 線回折パターンを Fig.3 に示す。STQ 状態では  $\beta$  相の回折線のみで、非熱的  $\omega$  のピークは確認されない。これは、比抵抗の結果で負の温度依存性を示していることから非熱的  $\omega$  の生成量が微量なため、X 線回折では検出できなかったと考えられる。そこで、さらに詳しく調査するために、透過電子顕微鏡観察を実施した。

Fig.4 に STQ を施した試料の電子回折パターンを示す。Al 無添加および 3.0 % Al では、明確なスポットは認められないものの、非熱的  $\omega$  に起因した円弧状散漫散乱が観察された。これは室温での非熱的  $\omega$  の量が少ないためと考えられる。さらに Al 添加量の多い 6.0 % Al では  $\beta$  相の回折スポットのみとなっており、Al 添加量の増加によって室温での非熱的  $\omega$  の生成量が減少していることを示唆している。

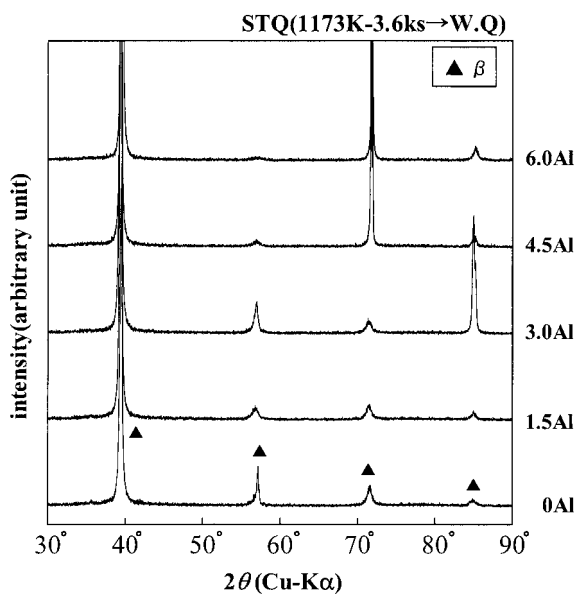


Fig.3. X-ray diffraction profiles of 0 %Al to 6.0 %Al alloys in STQ condition.

## 3. 2 等時熱処理状態の相構成

Al 無添加材における等時熱処理による抵抗比  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  および硬さの変化をそれぞれ Fig.5 および Fig.6 に示す。

623 K ~ 673 K の抵抗比の減少は等温  $\omega$  相の析出、723 K ~ 773 K の抵抗比の増加は等温  $\omega$  相の一部の再固溶を表している。さらに 823 K の抵抗比の減少は  $\alpha$  相の析出、873 K 以上の抵抗比の増加は析出した  $\alpha$  相の  $\beta$  相への再固溶によるものである。抵抗比の変化と同様に 623 K ~ 673 K の温度域において、等温  $\omega$  相の析出による急激な硬さの増加が認められている。

Al 無添加材における等時熱処理による X 線回折パターンの変化を Fig.7 に示す。STQ 状態では  $\beta$  相のみの回折線が確認され、573 K まで  $\beta$  相単相である。623 K ~ 673 K

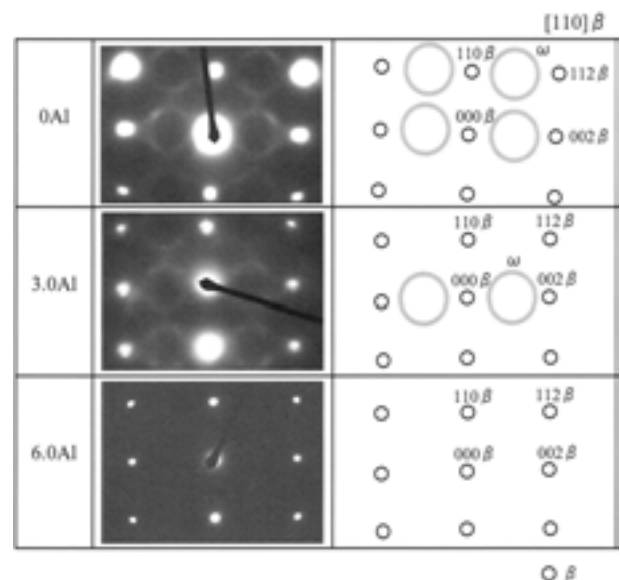


Fig.4. Comparison of selected area electron diffraction patterns of 0 %Al, 3.0 %Al and 6.0 %Al alloys quenched from 1173 K.

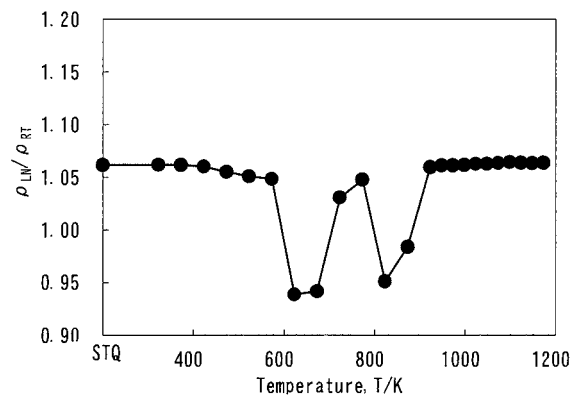


Fig.5. Change of  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  of 0 %Al alloy with increase in temperature of isochronal heat treatment.

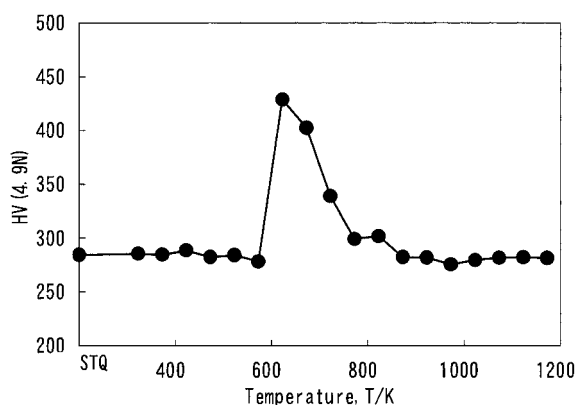


Fig.6. Change of HV of 0 %Al alloy with increase in temperature of isochronal heat treatment.

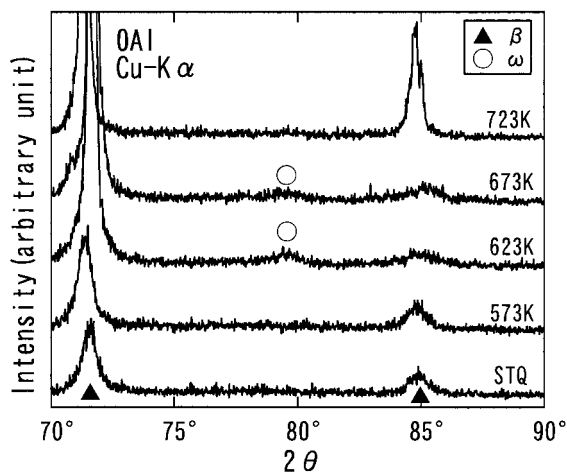


Fig.7. Changes of X-ray diffraction profiles of 0 %Al alloy with increase in temperature of isochronal heat treatment.

では等温  $\omega$  相のピークが確認され,  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  の低下とほぼ一致する。

Al 無添加材の 623 K および 823 K における等時熱処理後の試料の電子線回折パターンと図中の矢印で示したスポットで結像させた暗視野像を Fig.8 に示す。623 K の電子線回折パターンからは  $\beta$  相のスポット以外に等温  $\omega$  相に起因する明確なスポットが確認される。623 K の電子線回折パターン中に矢印で示す等温  $\omega$  相のスポットで暗視野像を観察すると, 粒状の析出物が認められる。また 823 K においては, 矢印で示した  $\alpha$  相のスポットで暗視野像から板状に析出した  $\alpha$  相が観察される。これらの  $\omega$  相および  $\alpha$  相の析出は, 623 K, 823 K で見られる  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  の変化と一致する。

1.5 %Al, 3.0 %Al, 4.5 %Al および 6.0 %Al における抵抗比  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  および硬さの変化を Fig.9 に示す。また X 線回折結果から得られた相構成の概略も上部に示す。抵抗比

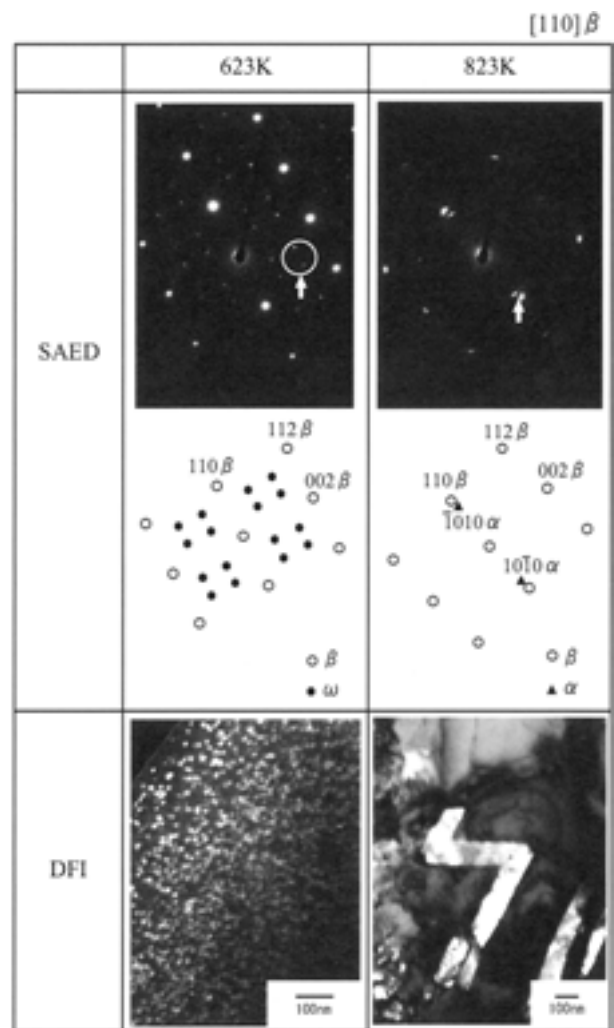


Fig.8. Selected area electron diffraction pattern (SAED) of 0 %Al alloy isochronally heat treated up to 623 K and 823 K. Dark field image (DFI) of 623 K by arrowed  $\omega$  reflection and dark field image (DFI) of 823 K by arrowed  $\alpha$  reflection.

の結果から 1.5 %Al では, Al 無添加材と同様に等温  $\omega$  相の析出と  $\alpha$  相の析出による抵抗比の二つの極小が確認される。この抵抗比の極小が認められた温度域で, それぞれ等温  $\omega$  相の析出,  $\alpha$  相の析出による硬さの増加が確認される。なお, X 線回折の結果においても等温  $\omega$  相が同定されている。

3.0 %Al の X 線回折結果からは, 等温  $\omega$  相は同定されていないが, 1.5 %Al で等温  $\omega$  相の析出が確認される 600 K 付近において, 抵抗比の減少と硬さの増加が認められることから, 3.0 %Al でも等温  $\omega$  相が析出していると推定される。なお, X 線回折結果で等温  $\omega$  相が確認できなかった理由としては等温  $\omega$  相の析出量が少なかったことが考えられるが, 詳細についてはさらに透過電子顕微鏡観察で観察する必要がある。

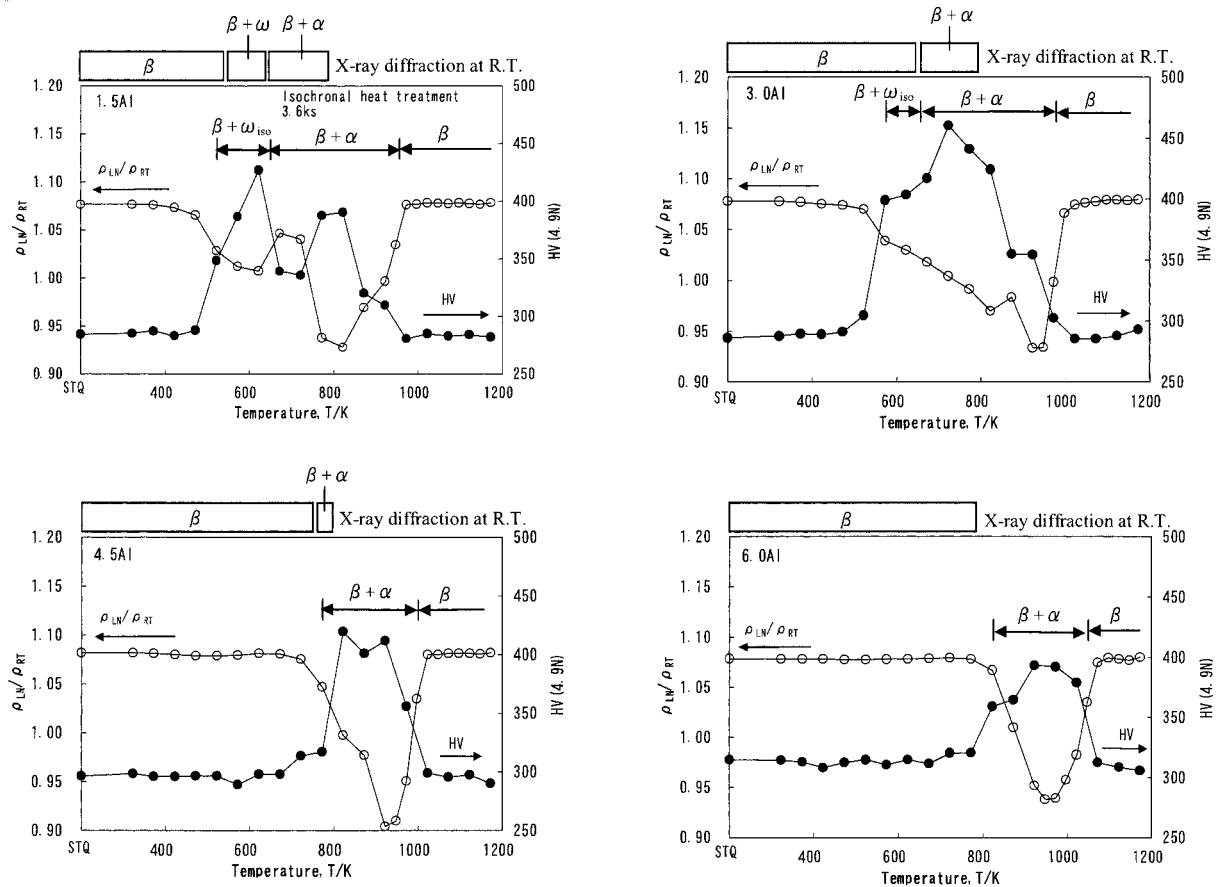


Fig.9. Changes of  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  and HV of 1.5 %Al, 3.0 %Al, 4.5 %Al and 6.0 %Al alloys with increase in temperature of isochronal heat treatment.

さらに 4.5 % 以上の Al 添加では、600 K 付近で見られる等温  $\omega$  相析出による抵抗比減少が消失しており、等温  $\omega$  相の析出が抑制されていることが確認された。また X 線回折結果からも等温  $\omega$  相の回折線は認められない。

Fig.6 および Fig.9 に示した等時熱処理による硬さ変化の結果より、等温  $\omega$  相析出によりピーク硬さを示す 623K における硬さの Al 添加量による変化を示すと、Fig.10 のようになる。等温  $\omega$  相の析出による硬さは、0 ~ 3.0 % の Al 添加で 400 HV 以上を示しているが、4.5 % 以上の Al 添加では 300 HV 程度まで大きく減少し、STQ 状態とほぼ同じ硬さとなる。STQ 状態からの硬さ増加分は、等温  $\omega$  相の析出によると考えられ、Al 添加による硬さ増加分の低下は、等温  $\omega$  相の析出が抑制されたことによると推定される。

抵抗比、硬さおよび X 線回折の結果をまとめると、Fig.11 のようになる。等温  $\omega$  相の析出範囲は Al 無添加で 550 K から 700 K 程度であったものが、Al 添加でその下限温度が上昇し、上限温度は低下する。また 4.5 % 以上の Al 添

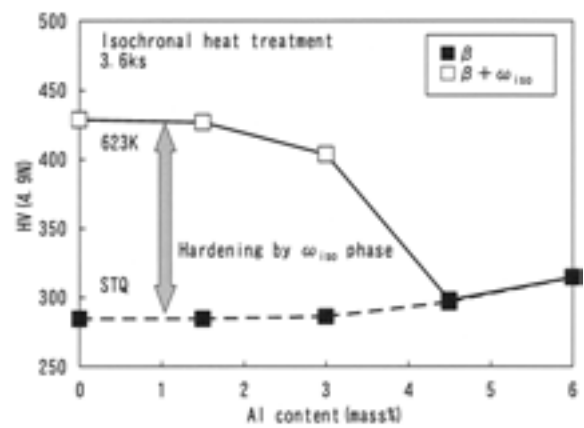


Fig.10. Changes of HV with increase of Al content in isochronal heat treatment at 623 K. HV in STQ condition is also shown in this figure.

加で等温  $\omega$  相析出範囲は消滅する。つまり 4.5 % 以上の Al 添加で等温  $\omega$  相の析出を抑制できることが分かる。 $\alpha$  安定化元素である Al 添加量が増加しているにもかかわらず、 $\alpha$  相析出領域が高温側に移動することは次のようなことが考えられる。今回の熱処理が同じ試料について累積

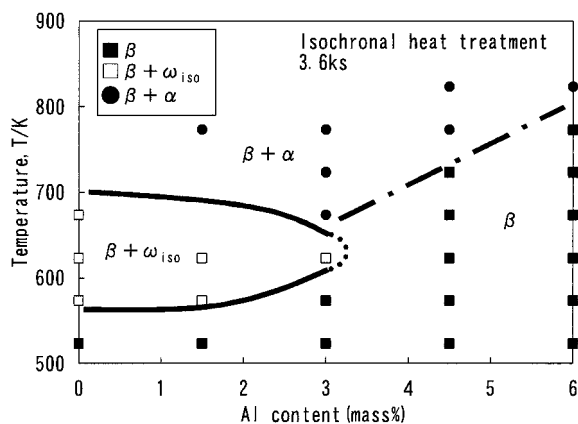


Fig.11. Change of phase constitution estimated by results of resistivity measurement and X-ray diffraction with accumulative isochronal heat treatment in Ti-13Cr-1.2Fe-Al alloys.

的に熱処理温度を上げていく方法であるため、試料は多段時効を施された状態である。等温  $\omega$  相は Al 添加量が少ないほど析出量が増加し、また  $\alpha$  相析出における核生成サイトになるといわれている<sup>16)</sup>。そのため、等温  $\omega$  相が析出する 3.0 %Al では、低温で析出した等温  $\omega$  相が核生成サイトとして作用し、3.0 %Al 添加の方が 4.5 %Al 添加より低い時効温度で  $\alpha$  相が析出したと考えられる。すなわち、今回のように累積的に熱処理温度を上げる多段時効の場合、Al 添加による等温  $\omega$  相の析出の抑制は、見掛け上  $\beta$  安定化度を上げ、 $\beta$  相の分解を抑制すると考えられる。なお、4.5 %以上の Al 添加で  $\alpha$  相の析出開始温度が上昇している理由は明確でないが、今後検討する必要がある。

以上のことから、Ti-13Cr-1.2Fe 合金を 50K 間隔の各温度に順次昇温し、3.6 ks ずつ保持する等時熱処理を施した場合、等温  $\omega$  相の析出を抑制するためには、4.5 %以上の Al 添加が必要である。

## 4. 結 論

Ti-Cr-Fe 系合金について、焼入状態の相構成および等時熱処理に及ぼす Al 添加量の影響を調査し、以下の結論を得た。

溶体化処理状態では、Al 無添加および 3.0 %Al の電子回折パターンで円弧状散漫散乱が認められ、6.0 %Al では  $\beta$  相の回折スポットのみであった。これは Al 添加量の増加により、室温での非熱的  $\omega$  の生成量が減少したためである。

等時熱処理状態では、Al 添加量の増加に伴い、600 K 付近の抵抗比の減少と硬さの増加が小さくなった。これは等温  $\omega$  相の析出を抑制したためと考えられる。また 50 K 間隔の各温度に順次昇温し、3.6 ks ずつ保持する等時熱処

理を施した場合に、等温  $\omega$  相を析出させないためには、少なくとも 4.5 %の Al 添加が必要である。

(文 献)

- 1) 森口康夫:チタン, 53(2005), 218.
- 2) 小川道治:軽金属, 55(2005), 549.
- 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, Warrendale, 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) 小松伸也, 池田勝彦, 杉本隆史, 亀井清, 井上幸一郎: 日本金属学会誌, 55(1991), 491.
- 7) 池田勝彦, 小松伸也, 井上幸一郎, 塩田博之, 妹背徹: 日本金属学会誌, 64(2000), 279.
- 8) 池田勝彦, 小松伸也, 上田光英, 井上幸一郎: CAMP-ISIJ, 14(2001), 1340.
- 9) 池田勝彦, 小松伸也, 妹背徹, 井上幸一郎: 日本金属学会誌, 66(2002), 131.
- 10) M. Ikeda, S. Komatsu, M. Ueda and A. Suzuki: Materials Transactions, 45(2004), 1566.
- 11) E. W. Collings: Phys. Rev. B, B9(1974), 3989.
- 12) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: 軽金属, 42(1992), 622.
- 13) M. Ikeda, S. Komatsu, M. Ueda, T. Imose and K. Inoue: Proceedings of the 4<sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 4), Eds. by S. Hanada, Z. Zhou, S. W. Nam and R. N. Wright, (JIM, 2001), 213.
- 14) J.C. Williams, D. de Fontaine and H. E. Paton: Metall. Trans., 4(1973), 2281.
- 15) Eds. by R. Boyer, G. Welsch and E.W. Collings: Materials Properties Handbook Titanium Alloys, ASM, (1994), 102.
- 16) G. M. Pennock, H. M. Flower and D. R. F. West: Titanium '80 Science and Technology, Eds. by H. Kimura and O. Izumi, AIME, (1980), 1343.