

$\alpha + \beta$ 型合金の変態組織形成モデルと熱間延性低下現象の解明Characteristics of Continuous Cooling Transformation in $\alpha + \beta$ Titanium Alloys藤 井 秀 樹^{*(1)}
Hideki FUJII

抄 録

$\alpha + \beta$ 型チタンを β 域から徐冷却した場合に生成する拡散型の変態組織 (Widmanstätten 組織) を解析し, 粒界 α 相生成時にその近傍に濃化する V が組織形成に重要な役割を果たしていることを示すとともに, 変態組織の形成機構モデルを提案した。又, 本モデルに基づいて, Widmanstätten 組織特有の熱間延性低下現象を説明した。

Abstract

The Widmanstätten microstructure in $\alpha + \beta$ titanium alloys which is formed by continuous cooling from the β region at lower cooling rates was analyzed. Vanadium which concentrates near the grain boundary α -phase in early stages of the transformation plays an important role on microstructure formation. Based on the results of this analysis, a model of formation mechanism of Widmanstätten microstructure has been developed. Using this model, the ductility loss which is peculiar to the Widmanstätten structure is explained.

1. 緒 言

Ti-6Al-4V に代表される $\alpha + \beta$ 型チタン合金は, β 域へ加熱・保持・冷却するいわゆる β 処理を行うと, 冷却速度に応じて様々な変態組織を呈する。すなわち, 冷却速度が速い場合, マルテンサイトの組織や微細な Widmanstätten 組織 (粒界 α 相及びサイドプレート α 相の混合組織, 以下, W 組織と記す) が生成し, 冷却速度が遅くなると, 粗大な W 組織が生成する。これらの組織は, 微細等軸組織に比べて破壊靱性やクリープ特性に優れているおり^{1,2)}, β 処理は工業的にきわめて大きな利点があるが, 特に α 型に近い $\alpha + \beta$ 型チタン合金は焼入れ性が悪く, β 域からの冷却中に試料の表層部と内部で冷却速度の違いに起因する組織差が生じ, それに伴って材質特性の差を生じる^{1,3)}。

又, 強度・延性, 疲労強度などが要求される用途には, $\alpha + \beta$ 域での強加工及び焼鈍により, 粗大 W 組織を等軸微細組織に変換した素材が使用されるが, 粗大 W 組織は $\alpha + \beta$ 域における熱間加工性が著しく劣っており, その改善のためには, W 組織の形成機構にまで遡って検討する必要がある。

以上のような観点から, 筆者らは, β 域からの冷却速度を系統的に変化させて, β 処理材の組織形成に及ぼす冷却速度の影響を検討するとともに⁴⁾, 連続冷却変態線図を作成し⁵⁾ 報告してきた。特に, 文献 4) では, せん断変態成分と拡散変態成分が冷却中に競合するという立場から変態組織や硬度変化を考察し, 両成分が強く競合する比較的速い冷却速度領域における変態組織の生成機構について詳細な検討を行い, その結果を報告した。

本報ではさらに, 拡散型の変態成分が主となる冷却速度領域における変態組織の生成機構について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

供試験材は, 真空アーク二回溶解した Ti-6Al-4V (β 変態点: 990°C) 及び Ti-6Al-6V-2Sn (同: 935°C) で, 組成を表 1 に示す。両者とも $\alpha + \beta$ 域で最終圧延を行い, Ti-6Al-4V は 20mm □ の棒に, Ti-6Al-6V-2Sn は 12mm 厚の板とした。これらの素材から, 3mm 径・10mm 長さの円柱状試験片を長さ方向が圧延方向と平行になるように切り出し, フォーマスター試験機を用いて熱処理を行った。

Ti-6Al-4V は 1050°C, Ti-6Al-6V-2Sn は 1000°C の β 単相域に 20 min 加熱保持し (6.7×10^{-3} Pa の真空雰囲気), 種々の一定冷却速度で室温まで冷却, あるいは $\alpha + \beta$ 域の途中の温度まで冷却しその温度からヘリウムガス焼入れした。Ti-6Al-4V については, せん断型の変態成分を排除し拡散型の変態を起こさせるために, 1050°C・20min 溶体化処理後 Ms 点 (800~850°C) 以上の $\alpha + \beta$ 域に急冷し, その温度で時間を変えて保持した後ヘリウムガス焼入れする等温保持実験も行った。

熱処理後の試料は, 円柱軸を含む長さ方向と平行な断面を光学顕微鏡組織観察し, 一部の試料は分析電子顕微鏡で観察した。この際,

表 1 供試材の組成 (mass %)

	Al	V	Sn	Fe	Cu	O	C	N	H
Ti-6Al-4V	6.24	4.03	—	0.16	—	0.18	0.006	0.006	0.0015
Ti-6Al-6V-2Sn	5.62	5.36	2.02	0.68	0.68	0.16	0.008	0.006	0.0010

^{*(1)} 技術開発本部 鉄鋼研究所 ステンレス・チタン研究部
主任研究員 工博

薄膜試料は、90ml 過塩素酸+525ml ブタノール+900ml メタノール混合液を用いて-40°Cで電解研磨を行うことにより作製した。

3. 実験結果

写真1は、Ti-6Al-4Vを0.5°C/sの冷却速度で925°C及び900°Cまで冷却し直ちにヘリウムガス焼入れした試料、及び室温まで連続冷却した試料の光学顕微鏡組織である。 α 相はまず母相 β 粒界に優先的に析出し(粒界 α 相)、その後温度が低下するにしたがって粒界 α 相から β 粒内に向かってサイドプレート α 相の成長が観察された。

写真2は、Ti-6Al-6V-2Snを冷却速度0.1°C/sで850°C及び800°Cまで冷却し直ちにヘリウムガス焼入れした試料、及び室温まで連続冷却した試料の光学顕微鏡組織である。Ti-6Al-4Vの場合と同様に α 相はまず母相 β 粒界に析出したが、室温まで冷却した場合(写真2(c))、粒界 α 相近傍のサイドプレート α 相は粒界 α 相と接していたのに対し、冷却途中の800°Cから焼入れた試料(写真2(b))では、いくつかのサイドプレート α 相は粒界 α 相から離れていたり、粒界 α 相に接する部分で細くなっているものが認められた。

写真3～5はTi-6Al-4Vを β 域の1050°Cから $\alpha + \beta$ 域の940°C、900°C、860°Cに急冷し、その温度で等温保持後ヘリウムガス焼入れした試料の光学顕微鏡組織である。いずれの保持温度においても α

相は母相 β 相粒界に優先的に析出していた。保持時間が長くなるとサイドプレート α 相が生成するが、940°C-50 000s(写真3(b))及び900°C-600s(写真4(b))では、粒界 α 相と接していないサイドプレート、あるいは接しているもその部分が細くなっているの(各写真の○印)も多く観察された。又、600s保持した試料(写真3(a), 4(b), 5(b))の比較から、保持温度が高い方が析出 α 相は粗大であった。

写真6は写真5(a)の粒界 α 相近傍の透過電子顕微鏡(TEM)組織であり粒界 α 相の析出直後に相当する。TEM組織では、粒界 α 相と変態 β 相(焼入れ前には β 相であったと考えられる部分で、残留 β 相やマルテンサイトの組織から成る)との界面は平滑ではなく、粒界 α 相は母相 β 相粒内部に突出した部分とくぼんだ部分が交互に配列した形状であった。

図1は、写真6のA, B, C, D近傍に対してEDS分析を行った結果である。いずれの場合も、粒界 α 相内部ではAl, Vともに均一に分布しているのに対し、粒界 α 相に隣接する変態 β 相部分ではV濃度がきわめて高くなっており、粒界 α 相から離れるにしたがって低下していた。又、粒界 α 相に隣接する変態 β 相部分の中でも、粒界 α 相のくぼんだ部分の近傍(B, D)では、突出した部分の近傍(A, C)よりも高いV濃度を示し10mass %以上の濃度に達していた。

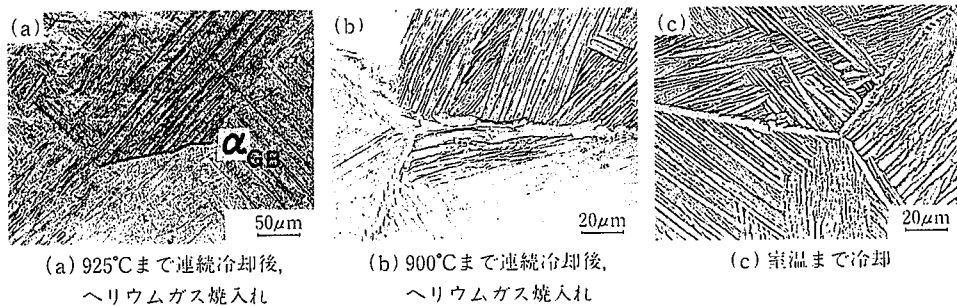


写真1 1050°Cから冷却速度0.5°C/sで連続冷却したTi-6Al-4Vの光学顕微鏡組織

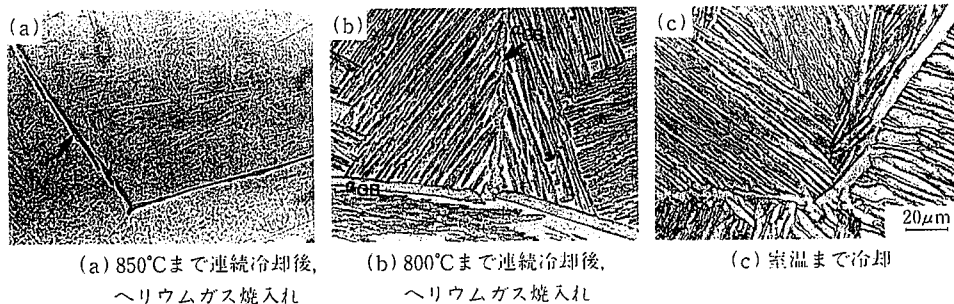


写真2 1000°Cから冷却速度0.1°C/sで連続冷却したTi-6Al-6V-2Snの光学顕微鏡組織

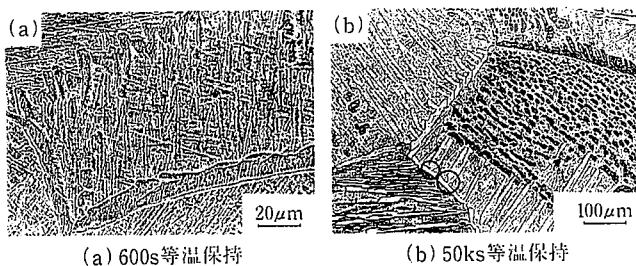


写真3 1050°Cから940°Cまで急冷後、等温保持しヘリウムガス焼入れしたTi-6Al-4Vの光学顕微鏡組織
○は粒界 α 相と接するサイドプレート α 相の局所くびれを示す。

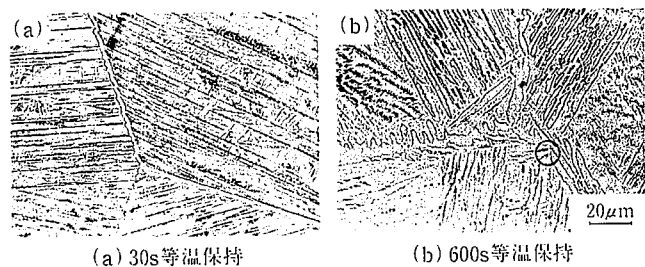


写真4 1050°Cから900°Cまで急冷後、等温保持しヘリウムガス焼入れしたTi-6Al-4Vの光学顕微鏡組織
○は粒界 α 相と接するサイドプレート α 相の局所くびれを示す。

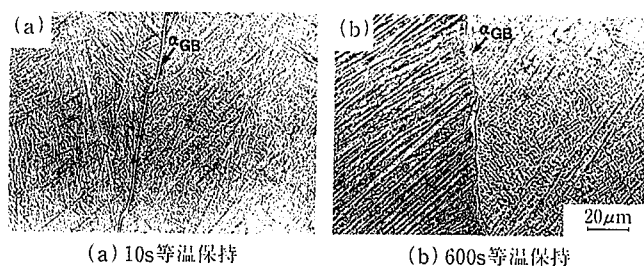


写真 5 1050°Cから860°Cまで急冷後、等温保持しヘリウムガス焼入れしたTi-6Al-4Vの光学顕微鏡組織

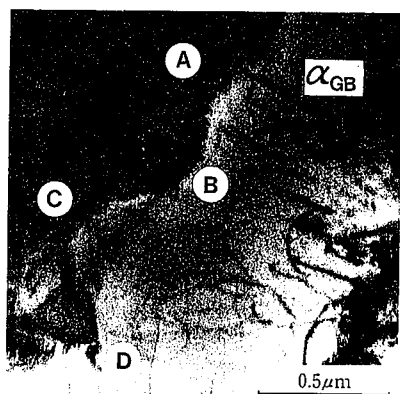


写真 6 写真 5 (a)に示した試料の粒界 α 相近傍のTEM組織

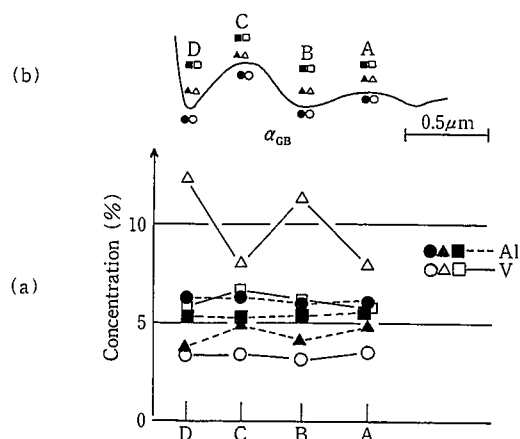


図 1 写真 6 の A, B, C, D 近傍の EDS 分析結果
図(b) (写真 6 の模式図)に分析箇所を示す。

4. 考 察

4.1 W組織形成機構

写真 1～5 に示したように、拡散型の変態が十分可能な条件では α 相はまず母相 β 相粒界に板状に析出し(粒界 α 相)、ついで β 粒内にサイドプレートが集合体を成して生成し、いわゆるW組織が形成される。このような観察結果はTi-6Al-4Vだけでなく⁶⁾大部分の $\alpha + \beta$ 型チタン合金で報告されており⁷⁻⁹⁾、Aaronsonら^{7,10)}は亜共析鋼との類似性からサイドプレート α 相の生成機構を議論している。しかし、Aaronsonら⁷⁾も指摘しているように、亜共析鋼と $\alpha + \beta$ 型チタン合金のW組織の形成には大きな相違点がある。

第一には、チタン合金では粒界 α 相は変態の比較的初期に成長を止めてしまい、変態の進行はもっぱらサイドプレート α 相の生成に依存しているのに対し、炭素鋼では粒界アルトリオモルフの成長に

よりもっぱら変態が進行し、かなり過冷された状態でなければW組織は生成しないという点である。

第二には、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金では粒界 α 相は板状であることが多いのに対し、炭素鋼では塊状であることが多いという点である。第二の相違点の原因としては、一般にチタン合金は β 域での粒成長が速く¹¹⁾、かつ、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金の β 変態点は高温であるため、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金の母相 β 相粒径は炭素鋼の母相 γ 相粒径に比べて大きいことを挙げることができる。これは炭素鋼の初析 α 相は γ 粒径が小さい場合は塊状であるのに対し、 γ 粒径が大きく直線的な γ 粒界が多くなるとフィルム状に α 相が生成する¹²⁻¹⁴⁾ことに基づいている。最小でも約300 μm 程度の比較的大きな粒径で直線的な粒界の多い $\alpha + \beta$ 型チタン合金展伸材の母相 β 相の粒径がさらに小さくなれば、W組織の形態も変化することが予想される。ちなみに本実験でも β 域での溶体化処理後の母相 β 相粒径はTi-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Snともに約300 μm である。しかし、粉体間の空隙により β 粒成長を50 μm 程度にまで抑制することが可能な粉末冶金材においても、 β 粒界の面積が増加した分だけ粒界 α 相の割合が増加しているだけで、依然としてサイドプレート α 相が大部分を占めており、粗粒材の場合と基本的には同じ組織である¹⁵⁾。

したがって、特に第二の相違点に関しては、母相 β 相粒径あるいは母相 γ 相粒径だけでは説明できない。そこで、Ti-6Al-4Vの等温保持実験で行った粒界 α 相近傍の分析電子顕微鏡解析の結果(写真 6, 図 1)をもとに、粒界 α 相の成長を抑制する因子として、粒界 α 相に隣接する変態 β 相部分に高度に濃化したVに着目して、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金のW組織形成機構について考察を行った。

図 2 は V を主要 β 安定化元素とする $\alpha + \beta$ 型チタン合金におけるW組織の形成挙動とVの濃度分布変化を模式的に示した図である。まず、母相 β 相粒界に沿って粒界 α 相が生成する。このとき粒界 α 相の成長にともなう元素分配により、粒界 α 相近傍の β 相では β 相安定化元素であるVの濃度勾配が生じる(図 2(a))。この部分では変態初期にVが高濃度に達し β 相が強く安定化されるため、変態開始後短時間のうちに粒界 α 相の成長速度はきわめて遅くなる。

次に、写真 6 に示したように、粒界 α 相に突出した部分とくぼんだ部分が形成する(図 2(b))。これは一種のゆらぎによるものと思われるが詳細な生成機構は不明である。突出した部分に隣接する β 相部分では、図 1 に示したように、くぼんだ部分近傍よりもV濃度は低くなっており、そのため β 相の安定度が相対的に低くなり、突出部のみが優先的に成長したり、あるいは突出部の α/β 界面で α 相が核生成し β 粒内へ成長することによりサイドプレート α 相が生成する(図 2(c))。このときサイドプレート α 相の先端部ではプレートの成長にともなって隣接する β 相に再びVが濃化する可能性があるが、粒界 α 相の生成時とは異なり、成長方向と垂直な方向にもVは拡散できるので、成長を阻害するほど高濃度にはならないものと考えられる(図 2(c)参照)。

以上のような機構により、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金の変態は粒界 α 相ではなくサイドプレート α 相の生成により進行し、W組織を形成することが説明できるが、V系以外の合金系においては他の β 相安定化元素が同様の役割を果たしていると考えられる。例えば、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Moにおいて溶接後の冷却中に生成した粒界 α 相近傍の変態 β 相にはMoの濃化が確認されており¹⁶⁾、この合金ではMoがW組織の形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

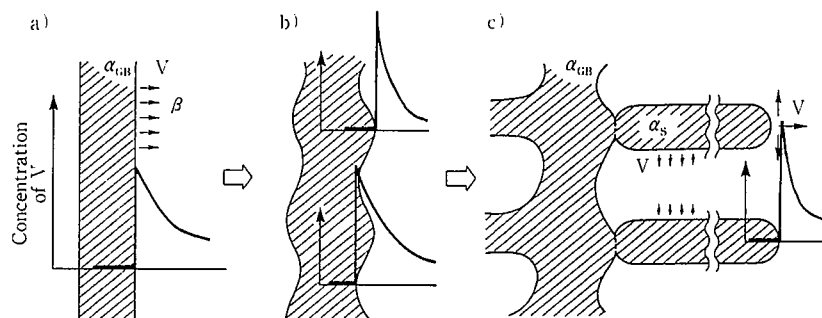


図2 β 安定化元素としてVを含有する $\alpha + \beta$ 型チタン合金のWidmanstätten組織形成機構を示す模式図

Vの濃度と流束も図中に記す。(α_{GB} : 粒界 α 相, α_s : サイドプレート α 相)

4.2 サイドプレート α 相の粒界 α 相からの分断

写真2(b)に示したように、Ti-6Al-6V-2Snを β 域から800°Cまで1°C/sの冷却速度で冷却すると、粒界 α 相や他のサイドプレート α と接していないサイドプレート α が多く観察された。又、Ti-6Al-4を β 域から940°C、900°Cに急冷しその温度で等温保持した試料で、粒界 α 相と接していない、あるいは粒界 α 相と接する部分が細なっているサイドプレート α 相が多く観察された(写真3(b), 4参照)。

このような粒界 α 相と接していないサイドプレート α 相は β 粒内核生成したものであるとは考えにくい。なぜならば、粒内核生成過冷却の高い場合に多くみられ、過冷却の低い高温での変態では界などに不均一核生成するのが一般的であるからである。したがって本現象は、Aaronsonら⁷⁾が等温保持実験で示した“サイドプレート α 相と粒界 α 相の分断”と考えた方が合理的と思われる。

この考え方に基くと、粒界 α 相と接する部分が細くなっているサイドプレート α 相(写真3(b), 4(b)の○印)は分断の初期段階に当する。このような分断は、サイドプレート α 相の粒界 α 相に接する部分が競合成長過程で β 相に逆変態したために発生したと考えられるが、前節4.1で述べたように、変態初期に粒界 α 相近傍に濃化したVの影響も強く作用していると思われる。すなわち、変態を律している β 相安定化元素であるVが変態初期に粒界 α 相近傍に濃し、この部分では競合成長時の β 逆変態が起こりやすくなっている。もし、サイドプレート α 相が粒界 α 相と β 相の界面で核生成しものであるならば^{7,17)}、粒界 α 相とサイドプレート α 相の間には α 界が存在するはずであるから界面エネルギーの釣合からこの部分は β 相が侵入しやすくなっており、分断を助長していると考えられる(図3参照)。又、連続冷却変態の場合、 α 相の体積分率はサイドプレート α 相の生成により比較的短時間に増加するので、この時の潜熱による一時的な冷却速度の減少も局所的逆変態による分断助長していると思われる。

写真3(b), 4(b)では、粒界 α 相から離れた母相 β 相粒内でも孤立したサイドプレート α 相が多く観察されるが、これは別のサイドプレート α 相と β 相の界面で核生成・成長^{9,10)}した後、粒界 α 相近傍同様に局所的な β 逆変態により分断されたものと考えられる。又、連続冷却の場合、いったん分断したサイドプレート α 相は、さらに冷却すると、 α 相の体積分率の増加にともない再び粒界 α 相と連結する(写真2(c))。

さて、緒言で述べたように、強度・延性、疲労強度などが要求される場合、 $\alpha + \beta$ 域において強加工、焼鈍することにより粗大W組織

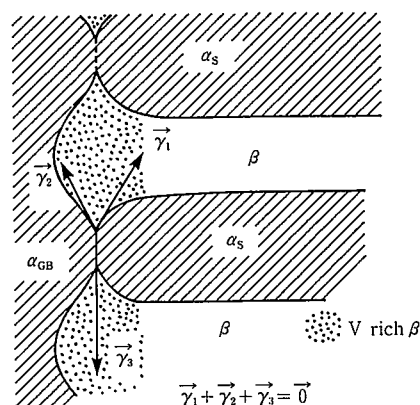


図3 サイドプレート α 相(α_s)の粒界 α 相(α_{GB})からの分断を示す模式図

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ は各々、 α_s/β 界面、 α_{GB}/β 界面、 α_s/α_{GB} 粒界の界面エネルギーを示す。

を等軸微細組織に変換する必要がある。しかし、W組織を有する $\alpha + \beta$ 型チタン合金は、図4に示すように($T_\beta - 250^\circ\text{C}$) $\sim$ ($T_\beta - 50^\circ\text{C}$)の $\alpha + \beta$ 高温域で著しい延性低下を示し粒界 α 相に沿って破断する¹⁸⁻²⁰⁾。ここで T_β は β 変態点である。この粒界 α 相に沿った破断及び延性低下の機構についてはいくつかのモデルが提案されているが、いずれも何らかの弱点を持っており、本現象を十分に説明するに至ってなかった。そこで、筆者らはTi-6Al-4Vの熱間延性低下挙動の詳細な解析を行い、上述のサイドプレート α 相と粒界 α 相の分断現象を適用することにより、既存モデルのような弱点を含まず、特定温度域におけるW組織特有の延性低下現象を十分に説明しうるモデル、すなわち、粒界 α 相に隣接する軟質 β 相への歪集中モデルを提案した²¹⁾。

このモデルでは、W組織を750~900°Cに再加熱すると、まず粒界 α 相近傍に濃化したVなどのため、 α 相から β 相への逆変態が粒界 α 相近傍で優先的に起こり、軟質の β 相の割合が局所的に多い“特別な領域”が形成される。この部分は母相 β 相の粒内に比べて強度が低いので、塑性歪が集中しやすい。その結果、多量の転位の集積する粒界 α 相と β 相の界面、あるいは β 相とサイドプレート α 相の界面近傍でボイドが生成し、これが連結することにより破断する。750°C未満の温度域では、逆変態が活発でなく β 相の体積分率は低いため、“特別な領域”は生成しない。そのため変形は一様であり、延性低下はやや改善されるものと考えられる。又、 β 変態点(990°C)に近い温度域では、母相 β 粒内部でも逆変態が活発となり β 相の体

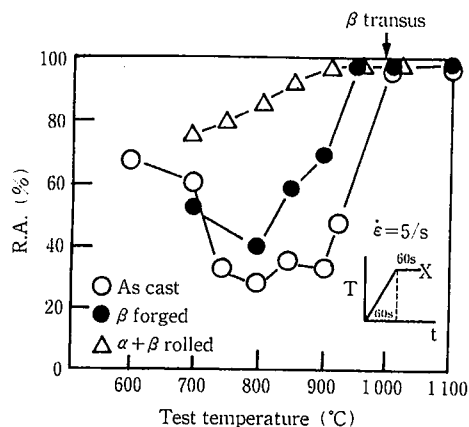


図4 Ti-6Al-4Vの断面収縮率(R.A.)の温度依存性
熱間引張試験はグリーン試験機にて初期歪速度 $5S^{-1}$ により行った。○(铸造まま材):粗大 β 粒径材, ●(β 鍛造材):微細 β 粒径材, △($\alpha + \beta$ 圧延材):微細等軸材

積分率は著しく高くなる。そのため粒界 α 相近傍は、もはや“特別な領域”ではなくなり、変形は一樣に進行し延性は向上する。又、 β 粒径が小さくなると、“特別な領域”の特異性が減少するため、材料の変形が均一になり延性低下は減少する。その極端な例が、粒界 α 相の存在しない等軸組織で、“特別な領域”が存在しないため延性低下も生じない。

5. 結 論

二種類の代表的な $\alpha + \beta$ 型チタン合金、Ti-6Al-4V及びTi-6Al-6V-2Snを用いて、 β 域からの連続冷却変態組織、特に拡散型の変態について検討を行い、以下の結論を得た。

(1) 拡散型の変態は、粒界 α 相の成長ではなくサイドプレート α 相の生成により進行する。このような変態挙動には、粒界 α 相生成時にその近傍に濃化する β 安定化元素のVが重要な役割を果たしていると考えられ、このような観点からW組織の形成機構モデルを提案した。

(2) $\alpha + \beta$ 域高温で等温保持したり、 β 域から徐冷却すると、サイドプレート α 相が粒界 α 相から分断する場合がある。これは競合成長による局所的な β 相への逆変態と考えられ、粒界 α 相近傍に濃化し

た β 相安定化元素であるVも寄与していると考えられる。

(3) W組織材の $\alpha + \beta$ 域特定温度域における延性低下は、特定温度域において、軟質 β 相の割合の高い“特別な領域”が粒界 α 相に沿って局所的に形成され、この部分に変形が集中することに起因するとしてモデルで説明できる。この“特別な領域”はサイドプレート α 相と粒界 α 相の接する部分が優先的に β 相に逆変態することにより生ずる。

参 照 文 献

- 1) Blenkinsop, P. A.: Titanium Science and Technology. ed. by Lütjering, G., Zwicker, U., Bunk, U., DGM, (1984), 2323p
- 2) Margolin, H., Williams, J. C., Chesnutt, J. C., and Lütjering, G.: Titanium' 80 Science and Technology. ed. by Kimura, H., Izumi, O., AIME, (1980), 169p
- 3) Banerjee, D., Mukherjee, D., Saha, R. L., Bose, K.: Metall Trans. 14A, 413 (1983)
- 4) 藤井秀樹, 鈴木洋夫: 鉄と鋼. 77, 1481 (1991)
- 5) Fujii, H., Suzuki, H. G.: Proc. of 6th World Conference on Titanium. ed. by Lacombe, P., Tricot, R., Béranger, G., Société Française de Métallurgie. (1989), 1489p
- 6) Peters, M., Lütjering, G., Ziegler, G.: Z Metallkde. Bd. 74, 274 (1983)
- 7) Aaronson, H. I., Triplett, W. B., Andes, G. M.: J Met. 9, 1227 (1957)
- 8) Dube, C. A., Aaronson, H. I., Mehl, R. F.: Rev Metall. 55, 201 (1958)
- 9) Unnikrishnan, U., Menon, E. S. K. and Banerjee, S.: J Mater Sci. 13, 1401 (1978)
- 10) Aaronson, H. I., Eylon, D., Froes, F. H.: Scr Metall. 21, 1241 (1987)
- 11) 大内千秋: 日本金属学会会報. 25, 672 (1986)
- 12) 鈴木洋夫, 西村哲, 今村淳, 中村泰: 鉄と鋼. 67, 1180 (1981)
- 13) 牧正志, 長道常昭, 阿部直樹, 田村今男: 鉄と鋼. 71, 1367 (1985)
- 14) 鮎山恵, 皆川昌紀, 牧正志, 田村今男: 鉄と鋼. 74, 1839 (1988)
- 15) 例えば, Andersen, P. J., Eloff, P. C.: Powder Metallurgy of Titanium Alloys. ed. by Froes, F. H., Smugeresky, J. E., AIME, (1980), 175p
- 16) Baeslack III, W. A., Mahjan, Y.: Scr Metall. 13, 959 (1979)
- 17) Menon, E. S. K. and Aaronson, H. I.: Acta Metall. 35, 549 (1987)
- 18) Bowden, D. M., Starke, Jr., D. A.: Metall Trans. 15A, 1687 (1984)
- 19) Matsumoto, M., Nishigaki, M., Fukuda, M., Nishimura, T.: Titanium Science and Technology. ed. by Lütjering, G., Zwicker, U., Bunk, W., DGM, (1984), 617p
- 20) Damkroger, B. K., Edwards, G. R., Rath, B. B.: Metall Trans. 18A, 483 (1987)
- 21) Fujii, H. and Suzuki, H. G.: Scr Metall. 24, 1843, (1990)