

Ti-Fe-O-N系高強度チタン合金シリーズの開発

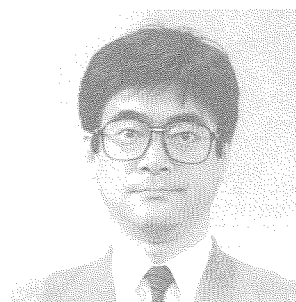
Development of Low-Cost High-Strength Ti-Fe-O-N Alloy Series



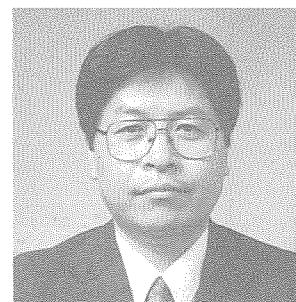
藤 井 秀 樹^{*(1)}
Hideki FUJII



藤 澤 和 郎^{*(2)}
Kazuo FUJISAWA



石 井 満 男^{*(3)}
Mitsuo ISHII



山 下 義 人^{*(4)}
Yoshihito YAMASHITA

抄 録

Ti-Fe-O-N系低コスト高強度チタン合金シリーズの合金設計と種々の材質特性を紹介した。本合金は、高価な元素を含まず、成分に応じて700~1 000MPaの高い室温引張強さと高い延性を有し、更に純チタン並みの優れた熱間加工性を有する。また、耐食性や溶接性も十分兼ね備えており、室温近傍で使用される用途に適している。一方、中温度域で使用するにあたっては、強度の低下や長時間使用に伴う特性変化に十分注意する必要がある。このTi-Fe-O-N系合金シリーズは、Ti-Fe-Al系合金シリーズとともに、新開発のSuper-TiXシリーズの中核合金と位置づけられており、種々の分野への適用が進められている。

Abstract

Alloy design of low-cost high-strength Ti-Fe-O-N alloy series and their materials properties were described. The alloy series do not contain any expensive elements and have high tensile strength ranging from 700 to 1000MPa as well as high ductility and excellent hot workability. Their corrosion resistance and weldability are also excellent and the alloy series seem to be suitable for the applications used at temperatures not far from room temperature. On the other hand, some attention should be paid to decrease of strength and change of their properties during long term usage when the alloys are used at intermediate temperature. The Ti-Fe-O-N alloy series are the core alloy series in the newly developed "Super-TiX series" together with the Ti-Fe-Al alloy series and the application of those alloys to various fields are now ongoing.

1. 緒 言

合金の低コスト化を成分面から検討する場合、一般には、高価な成分の働きを安価な成分で代替できる可能性をまず最初に検討する。チタン合金の場合、汎用合金に含まれる高価なβ安定化元素のVやMoを安価なFeで置き換えるという試みが広く検討されてきた¹⁻⁴⁾が、この試みがまさにそれに相当する。著者らも同様の研究開発を実施しTi-3.5Al-1FeやTi-5.5Al-1Feなどの合金を開発しており⁴⁾、本報にもその一端を紹介している。これら合金は、高価なβ安定化元素を使用している既存合金に比べると、確かにその分低コストである。またある程度の耐熱性や成分系独特の機能をも有しており、工業的に利用価値の高い合金群である。

しかし、これら合金の多くは熱間変形抵抗を上昇させ熱間加工性を低下させるAlを数%含有していることから、圧延ミルの圧延荷重制約、疵除去のための手入れ、それに伴う歩留まり低下などを通じて、製造コストは依然として安いとは言えず、熱間加工性を改善することがチタン合金の低コスト化の次のステップと考えられる。このような観点から、安価なβ安定化元素であるFeの活用に加え、室温付近での強度に寄与するも熱間での強化にはほとんど影響せず、しかも安価な侵入型元素(O, N)をAlに替わるα安定化元素として選択し、Ti-Fe-O-N系合金の開発を行った。

本報では、まず合金の設計思想と開発概要を紹介し、次にFe, O, Nという元素を合金元素として含有するために生ずるいくつかの特性、注意点を紹介する。また、最終的には溶接などの接合を必要

^{*(1)} 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 工博
富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎0439-80-2278

^{*(2)} チタン事業部 開発営業グループ マネジャー

^{*(3)} チタン事業部 技術グループ マネジャー

^{*(4)} チタン事業部 開発営業グループ グループリーダー

とする用途も多いことから、本合金の溶接性についても簡単に紹介する。

2. 合金設計

O及びNはAlと同様に α 相を安定化し強化する元素であるが、添加量が増すと特定すべりにすべりが集中し、その結果延性が低下してくる。このいわゆるPlanerなすべりモードは、TiとO、Nの短範囲規則相の出現によるものと考えられており、例えばOは0.3～0.4%以上の添加でPlanerなすべりが発生するようになる⁵⁾。そのためチタン材料へのこれら侵入型元素の添加量は、最も多いASTM Gr.4でも酸素は0.4%、窒素は0.05%を上限としている。

しかし、このようなPlanerなすべりはAlを3～4%以上添加した合金でも顕著であり(この場合、 Ti_3Al (α_2 相)の短範囲規則化に起因)、 $\alpha + \beta$ 型の汎用合金もほとんどすべてこのPlanerなすべりモードを有している⁵⁾。それにもかかわらず、これら合金が航空機のような厳格な規格の用途まで含め広く使用されているのは、個々の結晶粒内ではPlanerな不均一すべりでも、素材全体としてみれば比較的均一な変形となるように組織を微細化し(すべりの距離を短くし)、延性を確保しているためと考えられる。もちろん Ti_3Al 短範囲規則相の出現を助長するOなどの添加量を規制(ELIグレード)することも使用目的によっては重要である⁶⁾。このような組織微細化の手段としては、 β 安定化元素を添加して二相合金化することに加え、更に適切な加工熱処理を施すのが常套手段である。

以上のような考え方にに基づき、O、NをAlに替わる主要な強化元素とし、 β 相を出現させるために高価なVやMoではなく安価なFeを配し、これら元素の適切な配合を行ったのが本開発合金である。その際、Alを含有しないことに起因する優れた熱間加工性は、コスト低減とともに組織微細化のための加工熱処理にも大いに活用されている。

さて、図1に本合金開発で検討した合金系の引張強さを示す。いずれも $\alpha + \beta$ 温度域で熱間加工後750℃、1h、空冷の焼鈍が施されている。横軸の[O]eqは引張強さに対する酸素等量であり、Tiとの二元系で確認したO、N、Feの強化能を、Oの場合を1としてこれらを一次結合した式である。図1に示すように、元来二元系で評価した[O]eqであるが、多元系の引張強さの整理にも有効であり、この図から、ASTM Gr.4からTi-6Al-4V並みの幅広い強度レベルの合金が設計可能となった。一方延性も十分高く、図1に記載の成分系の大部分は20%以上の伸びを有していた。ただし、特に高強度材の場合、延性を確保するためにはNとOの添加量に十分注意する必要がある。

図2に、[O]eqが0.65から0.74の範囲のTi-Fe-O-N系合金の引張

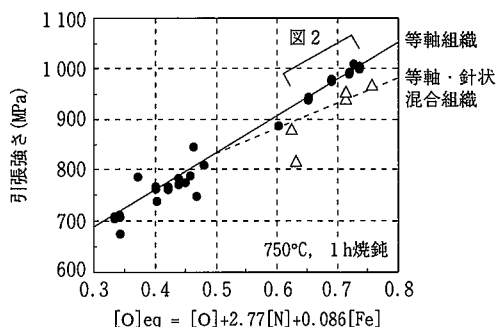


図1 Ti-Fe-O-N系チタン合金の引張強さに及ぼす酸素等量[O]eqの影響

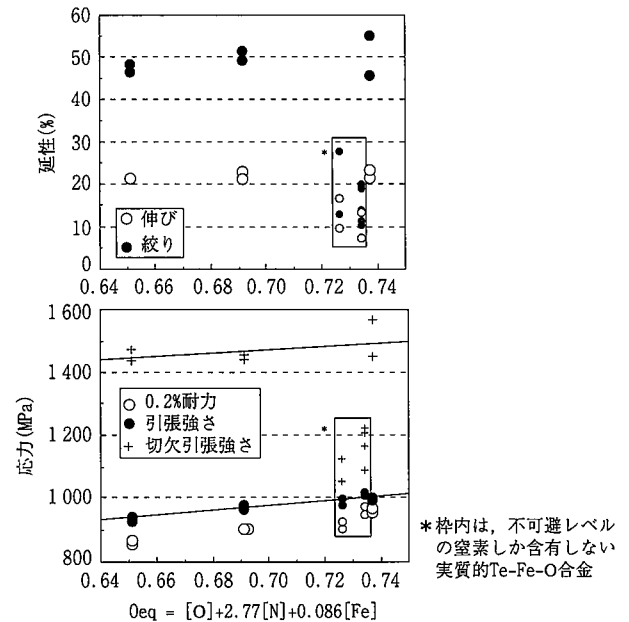


図2 Ti-Fe-O-N系チタン合金から成る15mm径鍛造・焼鈍(750℃, 1h, 空冷)棒の引張特性に及ぼす酸素等量[O]eqの影響

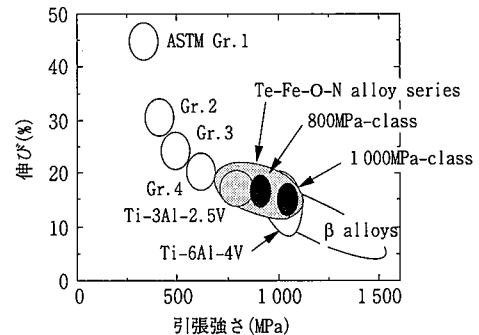


図3 Ti-Fe-O-N系チタン合金と既存実用合金の強度-延性の関係

特性を示す。いずれも15mm径の鍛造・焼鈍材(750℃, 1h, 空冷)である。図中枠で囲った二合金以外は、強度、延性ともに優れており切欠き引張強さも十分高い。しかし、枠内の二合金は、他の三合金に比べ延性及び切欠き引張強さが著しく低くなっている。この二つのグループ間の最大の差は、高延性を示した合金はOとNの両方をバランスよく配合しているのに対し、低延性であった合金はNは不可避レベルしか含まれておらず、実質的にOで強化した合金である点である。本結果は、良好な強度・延性バランスを達成するには、OとNの両方を適量添加することが重要であることを示している。

図3は本開発合金シリーズの強度・延性範囲を既存合金と比較した模式図である。Fe、O、Nの添加量を調整することにより、ASTM Gr.4からTi-6Al-4Vレベルの広い強度範囲をカバーすることができる。

3. 開発合金の特徴的な材質特性と適用限界

3.1 熱間加工性

本合金の最大の特徴は、高い室温強度と優れた熱間加工性である。図4にTi-1.5%Fe-0.5%O-0.05%N(引張強さ: 約1000MPa)、Ti-6Al-4V、ASTM Gr.4の熱間加工性をGleeble試験により評価した結果を示す。いずれの試料も β 域への加熱冷却を施してあり、熱間加工性の低いとされる針状組織から成る。

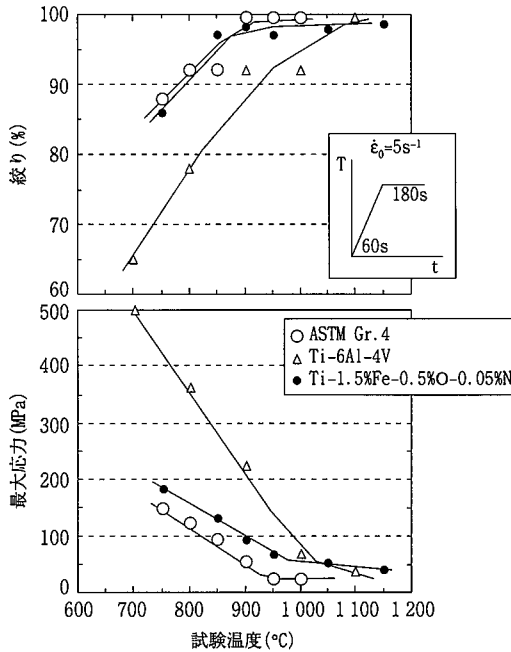


図4 β 焼鈍したTi-1.5%Fe-0.5%O-0.05%Nの高温変形特性(Gleeble試験)

さて、室温における開発合金の引張特性はTi-6Al-4Vとほぼ同等であるが、図4に示すとおり、 $\alpha+\beta$ 域(700~950℃)での変形特性は著しく異なっており、本開発合金の熱間変形強度はTi-6Al-4Vよりも著しく低く、Gr.4より若干高い程度である。また、熱間延性もTi-6Al-4Vより大幅に高く、ほとんど工業用純チタンの一種であるASTM Gr.4と同等である。このように、Alを含まない本開発合金は狙い通り優れた熱間加工性を有していることが確認された。

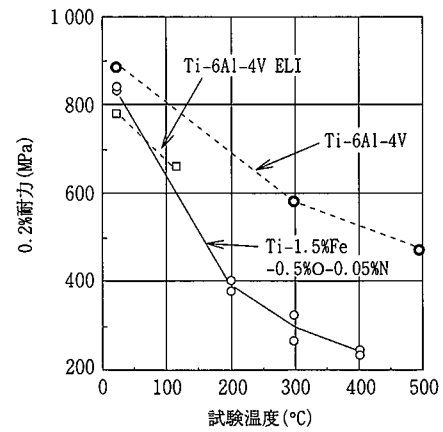
この優れた熱間加工性のため、熱間加工中の疵や割れ発生に伴う歩留り低下が抑制できるだけでなく、熱間変形抵抗が低いことから、従来の高強度チタン合金では困難であった大型鋳塊やスラブの $\alpha+\beta$ 域での圧延も可能となり、圧延方向を適切に制御することにより、材質異方性の小さい板を製造することも可能となっている⁷⁾。

3.2 中温域での強度特性

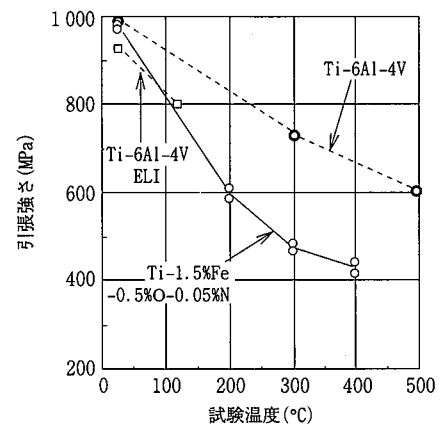
熱間加工性とは表裏の関係になるが、本合金シリーズは高温域での強化に寄与するAlが添加されていないため、温度が上昇すると急激に強度が低下する。図5にTi-1.5%Fe-0.5%O-0.05%N焼鈍板(12mm厚)の中温域における強度の温度依存性を示す。室温ではTi-6Al-4Vと同等の強度レベルを有しているが、200℃ではTi-6Al-4Vより200MPa以上も低強度である。従ってこのような温度上昇をとまなう用途に本合金を適用する場合には、強度の低下代を十分に考慮する必要がある。ただし100℃程度の使用環境では、Ti-6Al-4Vとの強度差は100MPa程度であり、Ti-6Al-4V ELIと同等レベルの強度が維持されている。

3.3 中温域での相安定性

本合金系は、Fe、O、Nを合金元素として添加しているが、チタン合金に多用されるMo、V、Alなどの合金元素に比べると、これら元素はいずれも拡散が速く、また平衡状態図によると、TiとFeは室温を含む中低温域では一般の $\alpha+\beta$ 型チタン合金と異なり、 β 相ではなくFeTi相が平衡相である。更に、OやNも添加量が増すと規則相が生成する可能性がある。そこで、150~450℃の温度域に長時間(最高約4 000h)保持し、室温引張試験などによりその相安定性を評価した。



(a) 0.2%耐力



(b) 引張強さ

図5 Ti-1.5%Fe-0.5%O-0.05%N及びTi-6Al-4V熱延焼鈍板(12mm厚)の0.2%耐力と引張強さの温度依存性

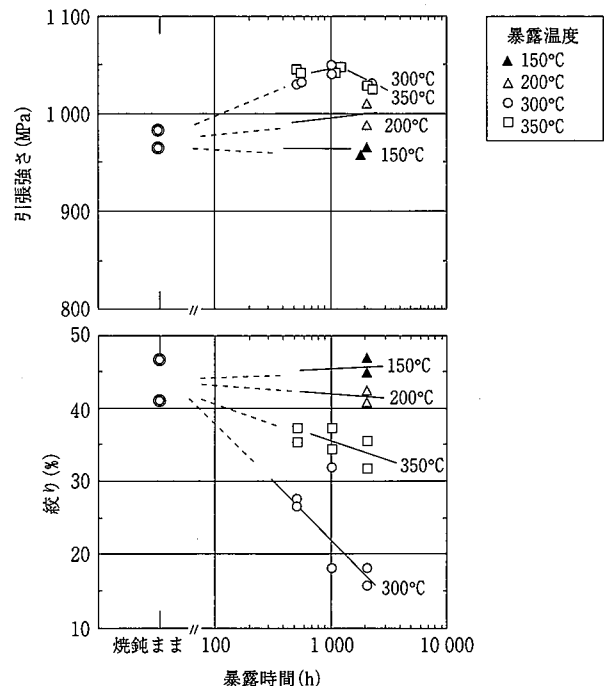


図6 Ti-1.5%Fe-0.5%O-0.05%Nの室温引張特性に及ぼす中温域長時間暴露の影響

図6に1 000MPa級の引張強さを有するTi-1.5%Fe-0.5%O-0.05%N焼鈍板の強度、延性に及ぼす中高温度暴露の影響を示す。本合金系は、Fe、O、Nを合金元素として含有しているにもかかわらず

表1 β 処理したTi-2%Fe-0.1%O-0.05%Nを450℃に保持した際に、最初にFeTiの生成がX線回折により確認された時間

合金	β 域からの冷却速度		
	水冷	空冷	炉冷
Ti-2%Fe-0.1%O-0.05%N	128h	512h	1 024h

表2 $\alpha + \beta$ 域で溶体化処理したTi-Fe-O-N系合金を450℃で時効した際に、最初にFeTiの生成がX線回折により確認された時間

合金	液体化処理/水冷	焼鈍
Ti-2%Fe-0.1%O-0.05%N	>64h	>64h
Ti-1.5%Fe-0.5%O-0.05%N	8h	>64h

ず、200℃以下では特性変化はほとんど認められず、200℃以下の温度域では十分に高い相安定性を有していることが確認された。

一方300～350℃では、暴露時間とともに強度が上昇し延性が低下した。特に300℃で長時間暴露すると、焼鈍状態で40%以上あった絞り率が20%以下にまで低下した。この温度域ではFeTiの生成は認められなかったことから、上記引張特性の変化はO及びNの規則化が進んだことによるものと考えられる。また、450℃に暴露すると、強度、延性ともに低下した。この温度域ではFeTiの生成が認められる一方、O、Nは十分チタン中に固溶すると考えられるので、このような引張特性の変化は、FeTiの生成に関連する現象と思われる。

さて、本合金は焼鈍状態のみならず β 焼鈍組織(溶接金属、溶接熱影響部、鋳造材など)や溶体化時効(STA)組織で使用される可能性もある。そこで種々の熱処理後、高温に保持された場合のFeTiの生成挙動をX線回折により観察した。

表1に、800MPa程度の引張強度を有するTi-2%Fe-0.1%O-0.05%N焼鈍棒(15mm径)を β 域に加熱後、水冷、空冷、炉冷し、それを450℃に保持した際に初めてFeTiが確認された時間を示す。冷却速度が遅くなるほど、換言すると、残留 β 相中のFe濃度が高く β 相の安定度が増すほどFeTiの生成が遅くなる傾向が認められた。しかし、水冷してもFeTiの生成には100h以上を要しており、通常の熱処理では、FeTiの生成はほとんど心配することはないものと思われる。

表2は、2種類のTi-Fe-O-N系合金を $\alpha + \beta$ 高温域に加熱し水冷した試料の450℃におけるFeTi生成挙動を調べた結果である。Fe濃度の高いTi-2%Fe-0.1%O-0.05%Nでは64h時効してもFeTiは生成しなかったが、Ti-1.5%Fe-0.5%O-0.05%Nでは8hでFeTiの生成が認められた。これは、64hでもFeTiの生成しなかった焼鈍材に比べると著しく短時間であり、 β 相中のFe濃度(β 安定性)やマルテンサイトの組織がFeTi生成挙動に著しい影響を与えていることを示唆している。ただし、本合金では8hもの時効時間は不必要であり、FeTiの生成は実際の熱処理では十分避けることが可能である。

3.4 耐食性

一般に純チタンでは不純物Fe量が増すと耐食性が低下すると言われている。従って、Feを含有する本合金を腐食環境下で使用する場合には、その耐食性も把握しておく必要がある。

図7は、20%NaCl+HClの沸騰溶液に45h浸漬した際の腐食量を測定した結果である。純チタンの脱不動体化pHは約1.0であるのに対し、800MPa級の引張強さを有する合金の一つであるTi-1.0%Fe-0.35%O-0.01%NのそれはpH1.75であり若干の耐食性の低下が認

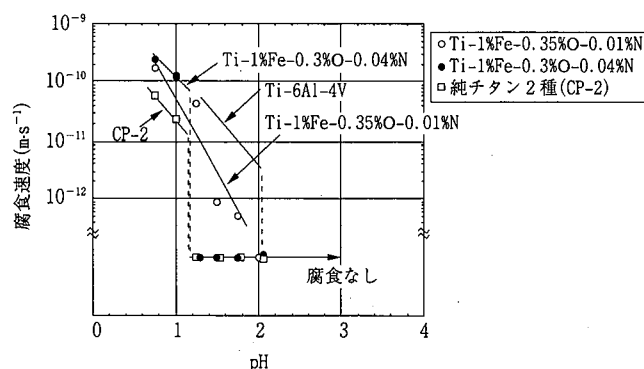


図7 Ti-Fe-O-N系合金の20%NaCl+HCl沸騰溶液中における耐食性

められた。しかし、Ti-6Al-4Vよりは高い耐食性を有していた。また、同じく800MPa級の引張強さを有する合金の一つで、Nを多く含むTi-1.0%Fe-0.3%O-0.04%Nは、脱不動体化pHが1.0で、純チタンとほとんど同等であり、Fe添加による耐食性の低下はNを複合添加することにより抑制できることが示された。同様の現象はTi-0.5%Fe-0.2%O-0.1%N合金などでも確認されているが⁹⁾、その機構は明確になっておらず、その解明は今後の課題である。

3.5 溶接性

板厚4.6mmのTi-1.0%Fe-0.35%O-0.01%N熱延焼鈍板(引張強さ:約800MPa)に60度のV型開先加工を施し、共金フィラーを用いてTIG溶接(3パス—表面2パス、裏面1パス)を行った。溶接金属及びHAZは微細針状組織であり、母材(HV約250)よりもやや硬化(HV250～300)していた。また、溶接線に沿ってFeの軽微な負偏析が認められたが、それ以外には偏析はなく、また溶接欠陥もなく、少なくとも純チタンやTi-6Al-4Vなどの $\alpha + \beta$ 型合金と同等の溶接性を有していることが確認された。

図8に継手引張特性(継手方向引張)を示す。0.2%耐力及び引張強さはやや低めではあるが母材のそれらの範囲であり、後熱処理(750℃, 1h, 空冷)を行っても変化しない。一方、伸びは溶接のままでも7～8%の比較的高い値であったが、後熱処理により大幅に向上し、ほとんど母材と同レベルの20%以上の値となった。また、溶接のままでは溶接金属で破断するが多かったが、後熱処理により大部分母材破断するようになった。

図9にシャルピー衝撃試験の結果を示す。JIS4号Vノッチ標準試験片は板厚の制約から採取できないため、4.5mm厚のサブサイズ試験片を採取し、これを2枚貼り合わせ9mm厚の試験片として試験を行った。ノッチ位置は溶接金属である。さて、図8において、溶接のままのシャルピー値は40J・cm⁻²で母材より高く、この強度の合金としては良好な値であったが、後熱処理により更に向上し

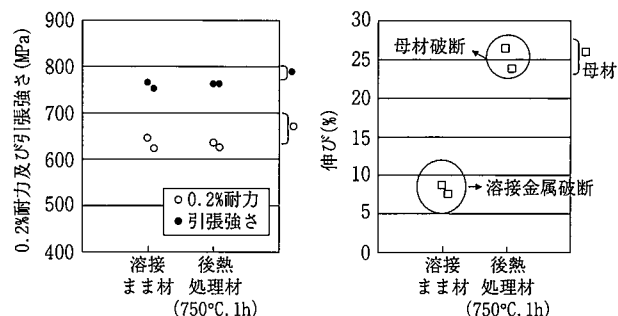


図8 共金フィラーを用いてTIG溶接したTi-1%Fe-0.35%O-0.01%N板の継手引張特性

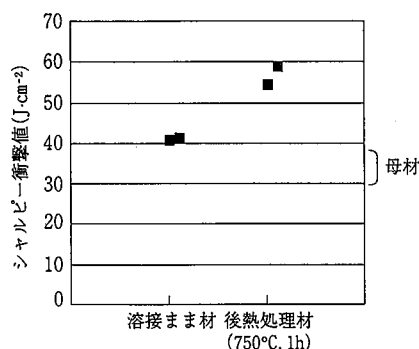


図9 共金フィラーを用いてTIG溶接したTi-1%Fe-0.35%O-0.01%N溶接金属のシャルピー衝撃特性

60J・cm⁻²近い値となった。

以上のように、本合金は、既存のチタン材料と同様に十分に溶接可能であり、溶接のままで比較的良好的な特性を有している。しかし、後熱処理を施すことにより更に優れた特性を付与することも可能である。

3.6 その他の特性

今まで紹介してきた諸特性に加え、本合金シリーズは以下のような興味深い特性をも有している。

- (1)高疲労特性：既存の高強度チタン合金と同様、強度レベルに応じた高疲労特性を有している⁹⁾。
- (2)超塑性：開発合金の一部は、高温域で超塑性的な変形挙動を示す⁹⁾。
- (3)熱処理性：本合金は侵入型元素である酸素、窒素を合金元素として含んでいるが、侵入型元素を多く含む合金は、 β 変態点近傍において、 α 相と β 相の体積分率の温度依存性が小さいという特徴を有している。すなわち、多少温度が変化しても体積分率はあまり変化せず、溶体化過時効などの強化あるいは異方性改善熱処理⁷⁾が実施しやすくなっている。

4. 結言

Ti-Fe-O-N系高強度チタン合金シリーズについて、その合金設計と種々の材質特性を紹介した。本合金は、高価な元素を含まず、成分に応じて700～1 000MPaの比較的高い室温引張強さと高い延性を有し、更に純チタン並みの優れた熱間加工性をも有している。しかし、これら特徴を十分に活用し多くの用途に適用するためには、その特徴的成分から派生する諸現象をも十分に理解しておく必要がある。その意味において、本報で紹介した使用可能範囲や利用加工に関するデータが今後十分に活用されることを強く期待している。

なお、紹介したTi-Fe-O-N系開発合金シリーズは、Ti-Fe-Al系合金シリーズとともに、*Super-TiX*シリーズと称する一連の開発合金群に位置づけられており、広範囲の用途開拓を推進中である。

参考文献

- 1) Zwicker, U., Buhler, K., Muller, R., Beck, H., Schmid, H.J., Ferst, J.: Titanium'80 Science and Technology. ed. by Kimura, H., Izumi, O., AIME, 1980, p.505
- 2) Advanced Materials Processes. 143, 42 (1993)
- 3) Bania, P.J.: Proc. of 3rd Japan Int. SAMPE Symposium. ed. by Kishi, T., Takeda, N., Kagawa, Y., SAMPE, 1993, Supplement 1
- 4) Fujii, H., Takahashi, K., Soeda, S., Hanaki, M.: Titanium'95 Science and Technology, ed. by Blenkinsop, P.A., Evans, W.J., Flower, H.M., TIM, 1996, p.2539
- 5) Williams, J.C., Luetering, G.: Ref. 1), p.671
- 6) Schutz, R.W.: Titanium Europe. 2, 12 (1995)
- 7) 藤井秀樹, 菊池正夫, 永井 勲, 河原由尚, 藤澤和郎, 石井満男, 加古幸博: CAMP-ISIJ, 13, 650 (2000)
- 8) Watanabe, T., Shindo, T., Abo, H.: Proc. of 2nd International Conference on Titanium Products and Applications. TDA, 1990, p.139
- 9) Fujii, H., Soeda, S., Hanaki, M., Okano, H.: Titanium'95 Science and Technology. ed. by Blenkinsop, P.A., Evans, W.J., Flower, H.M., TIM, 1996, p.2309