

Ti-Fe-Al系高強度チタン合金の開発

Development of High Performance Ti-Fe-Al Alloy Series



藤 井 秀 樹^{*(1)}
Hideki FUJII



高 橋 一 浩^{*(2)}
Kazuhiro TAKAHASHI

抄 録

$\alpha + \beta$ 型チタン合金の製造コスト低減の目的で、種々の強度レベルの三元系Ti-Fe-Al系チタン合金成分を検討し、650～850MPaの引張強さと高延性を示す合金群を、更に侵入型元素量を制御することで、焼鈍状態で1100MPaの引張強さを示す合金を開発した。特に、最汎用既存合金であるTi-3Al-2.5V、Ti-6Al-4Vの代替系として、Ti-3.5Al-1Fe、Ti-5.5Al-1Feを提案した。Ti-5.5Al-1Feは、高強度、高延性に加え、高疲労特性、熱処理による高強度化、超塑性特性などの諸特徴をも有している。また、450℃のような高温域で使用する際には脆弱なFeTi相の生成に注意する必要があるが、300℃以下では、FeTi相は生成しにくいことを明らかにした。

Abstract

To reduce manufacturing cost of $\alpha + \beta$ titanium alloys, ternary Ti-Fe-Al alloy compositions showing wide range of strength levels and excellent ductility were investigated, and alloy series having 650 to 850MPa of tensile strength were developed. In addition, by controlling the concentration of interstitial impurities, an alloy having 1,100MPa of tensile strength in an annealed condition was developed. Among the alloys in the series, Ti-3.5Al-1Fe and Ti-5.5Al-1Fe were proposed as substitute alloys for most widely used Ti-3Al-2.5V and Ti-6Al-4V, respectively. Ti-5.5Al-1Fe possesses unique features such as high fatigue property, strengthening by heat treatment, superplasticity, in addition to excellent strength-ductility relationship. Furthermore, it was made clear that some attention must be paid for the brittle FeTi phase formation when the alloy is used at high temperature like 450°C, but FeTi is not easily formed at lower temperature like 300°C or lower.

1. 緒 言

1980年以降、Ti、Fe、Alの三元系をベースとした合金がいくつが開発されてきたが¹⁻³⁾、その多くは、チタン合金の中で最も汎用のTi-6Al-4Vを代替する目的で開発されており、そのためTi-6Al-4Vと同等もしくはやや高い強度水準を有するよう設計されている。代表的なTi-Fe-Al系合金としては、1980年台初期に開発されたTi-5Al-2.5Feをまず挙げることができるが、この合金は生体材料として開発された合金で、人体に有害とされるTi-6Al-4V中のVを無害とされるFeで置換している¹⁾。また、高価な β 安定化元素であるVを安価で同様の働きをするFeで置換し、更に耐熱性を付与するため

若干のSiを添加したTi-6Al-1.7Fe-0.1Siは、低コスト合金として知られており、自動車部品などへの適用が検討されている³⁾。

このように、既存合金で多用されるVやMoの一部あるいは全部を安価なあるいは高機能特性を有するFeで置き換えるという考えは古くから検討されているが、実際にはTi-6Al-4V代替を目的とした開発にとどまっており、めがねフレームや自動車エンジンのコンロッドなどの民生品に用いられているTi-3Al-2.5Vやその改良合金^{4,5)}などへ適用したという報告はほとんどない。

このような観点から、著者らはAl及びFeの添加量を広範囲で変化させ、各々の機械的性質に及ぼす合金元素の影響を調べるとともに、種々の強度水準のTi-Al-Fe系合金からなるシリーズを提案し

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

*⁽²⁾ 光技術研究部 主任研究員

た⁶⁾。開発の目的は製造コストの低減である。本報ではこの合金シリーズの開発経緯を紹介するとともに、代表的合金であるTi-5.5Al-1Feについてその機械的性質や強化熱処理⁷⁾を、また熱処理や使用時の注意事項について検討した結果を紹介する。

2. Ti-Fe-Al系チタン合金シリーズの合金設計

2.1 素材製造

Al及びFeの含有量を変化させた10kg鋳塊(90mm径)をプラズマアーク溶解により製造し、鋳肌精整後15mm径の棒に熱間圧延した。圧延加熱温度は β 変態点以下の $\alpha+\beta$ 域である。その後750℃、1h、空冷の焼鈍を行い引張特性の評価などを行った。いずれの合金も等軸粒に一部延伸組織が混じった典型的なミル焼鈍組織を有している。ここで、本開発はTi-3Al-2.5VからTi-6Al-4Vまでの強度水準の合金開発を目的としているので、 α 相強化元素のAlは最大6%の添加とし、凝固偏析しやすいFeは、実機での大型鋳塊製造時の偏析を考慮し、2%以下とした。今回試験溶解した鋳塊はいずれも小型であるため顕著な偏析は認められずほぼ均一組成であった。また、比較的低酸素のスポンジチタンを原料として使用しOなどの侵入型元素は意図的には添加しなかったため、O含有量は0.06~0.08mass%と通常のチタン合金に比べるとやや低い水準であった。

上記プラズマアーク溶解に加え、一部の合金組成についてはO、Nの影響を調べるために、O及びN含有量を変化させた1kg及び200kgの鋳塊を真空アーク溶解により製造し、1kg鋳塊の場合は $\alpha+\beta$ 域鍛造を、200kg鋳塊の場合は鍛造後、プラズマアーク溶解材と同様の熱間圧延を行い、両者とも750℃、1h、空冷の焼鈍を実施した。

2.2 試験結果

2.2.1 Ti-Fe-Al系合金の強度に及ぼすAl及びFe含有量の影響

図1に、プラズマアーク溶解により製造した種々の組成から成るTi-Fe-Al合金棒の引張強さをAl及びFe含有量をパラメータとして示す。Al及びFeの強度に及ぼす影響は同程度であり、650~850MPa程度の範囲の合金組成が本図より明らかとなった。一方、今回評価した合金はすべて高い延性を有しており、最も高強度の合金においても15%以上の伸びが確認されている。従って、本図をベースとして、さまざまな強度レベルと高延性を有する合金成分を要求強度に応じて提示することが可能となった。先に、大型鋳塊での凝固偏析を懸念してFe濃度は2%以下に限定したと述べたが、より均質な材料を得るにはFeは少ない方が望ましい。そのため、同じ強度レベルを達成するにはFe添加量を1%程度としたTi-3.5Al-1Fe、Ti-5.5Al-1Feなどの合金が製造性の面からは推奨される。

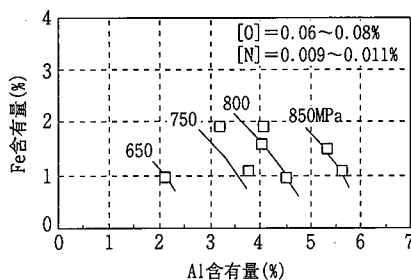


図1 プラズマアーク溶解-熱間圧延-焼鈍の工程を経て製造された15mm径のTi-Fe-Al系チタン合金棒の引張強さ(O及びN含有量は、各々0.06~0.08%, 0.009~0.011%の範囲)

2.2.2 Ti-Fe-Al系合金の引張特性に及ぼすO、N含有量の影響

先にも述べた通り図1に記載の合金群は、通常のチタン合金に比べてO含有量が低くなっている。従って、通常のチタン合金と同様の原料配合及び製造工程にて製造すると、Oなどの侵入型不純物元素濃度が若干高くなる可能性がある。また、O、Nは強力な強化元素であり、合金の強度レベルの調整にも用いることができる。このような観点から、代表的な二つの合金、Ti-3.5Al-1Fe及びTi-5.5Al-1Feについて、侵入型不純物元素の影響を調べた。ここで、両合金は各々、Ti-3Al-2.5V、Ti-6Al-4Vの代替成分として提案している成分系である。

図2にその検討結果を示す。ここで[O]eqは酸素等量を示しており、酸素濃度を[O]、窒素濃度を[N]としたとき、 $[O]eq = [O] + 2.77[N]$ で定義される。この式は、1%程度のFeを含有する系においてO、Nの強化能を調査して作成した式である⁸⁾。さて図2において、各合金の0.2%耐力及び引張強さは、[O]eqが0.1%増加すると約100MPa程度上昇しており、既存のチタン合金におけるOの強化能とはほぼ同等である。一方、延性は[O]によらずほぼ一定値を示しており、特に[O]eq上昇にともなう延性低下は実験範囲内では認められなかった。このように侵入型不純物元素の強度に及ぼす影響も考慮した上で、図1を用いて最適成分を提示することが可能となった。

2.2.3 Ti-Fe-Al系合金の熱間加工性

以上述べたように室温における引張特性を基に、Ti-Fe-Al系合金の組成を提示したが、一方で、開発合金には、既存合金において熱間加工性を低下させる最大要因とされるAlが既存合金同様数%含まれている。熱間加工性が劣っているとせっかくの低コスト成分の特徴を十分活かすことができない恐れがあるため、代表的成分系について、その熱間加工性をグリーン試験により評価した。

図3に二種類のTi-Fe-Al系開発合金、Ti-5.5Al-1Fe(-0.36[O]eq)、Ti-3.5Al-1Fe(-0.23[O]eq)の絞り及び最大変形応力の試験温度依存性を示す。比較のため、Ti-6Al-4V及びASTM Gr.4の試験

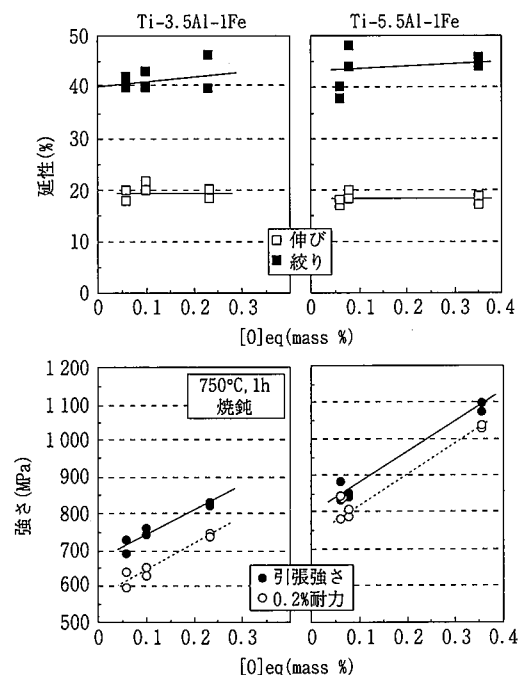


図2 Ti-3.5Al-1Fe及びTi-5.5Al-1Feの引張特性に及ぼす侵入型不純物元素の影響([O]eqは酸素等量式で、酸素濃度、窒素濃度を[O]、[N]としたとき、 $[O]eq = [O] + 2.77[N]$ で定義される)

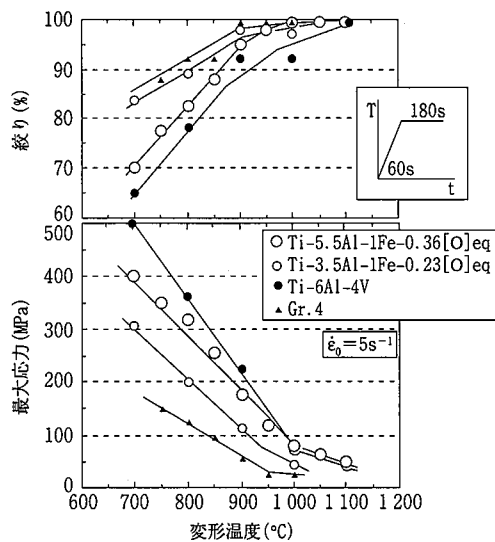


図3 β 焼鈍したTi-Al-Fe系合金の高温変形特性(Gleeble試験)比較のためTi-6Al-4V及びASTM Gr.4の特性も示す。

結果も図中に示してある。ここで、本実験は熱間圧延時の加工性を評価することを目的としているので、歪み速度は 5s^{-1} の比較的高い値を用い、材料はすべて β 域加熱冷却し熱間延性の低い β 焼鈍組織(針状)に変換してある。

さて、図3において、変形応力はAlの添加量の多い合金ほど高くなっており、Ti-3.5Al-1Fe、Ti-5.5Al-1Feのそれは、Gr.4とTi-6Al-4Vの中間程度である。すなわち、純チタン(Gr.4)と同等とまではいかないが、Ti-6Al-4Vに比べると開発合金の熱間変形抵抗は小さく、圧延荷重の観点からは本開発合金の製造性に問題はないと判断される。一方、熱間延性は、Ti-3.5Al-1Feの場合ASTM Gr.4とほぼ同等であり、Ti-5.5Al-1Feの場合もTi-6Al-4Vより高い。すなわち、本開発合金の熱間延性も既存の高強度チタン合金より高く、熱間加工に関する懸念は特にないことが確認された。

3. Ti-5.5Al-1Fe熱間圧延棒の材質特性

2.で提示したTi-Fe-Al系チタン合金の中で、Ti-5.5Al-1FeはTi-6Al-4V代替成分であり、特にその適用が期待される分野が広いと考えられる。そこでこの成分系について疲労特性、強化熱処理、使用に際しての注意事項などを検討した。

3.1 供試材

使用した材料は、真空アーク二回溶解-熱間鍛造-熱間圧延の工程を経て製造された15mm径の棒であり、成分はTi-5.5Al-1Fe-0.15%O-0.075%N(0.36[O]eq)である。焼鈍材(750°C, 1h, 空冷)の組織は写真1に示す通りで、Ti-6Al-4Vなどの既存 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の $\alpha+\beta$ プロセス材と同じいわゆるミル焼鈍組織である。

3.2 疲労特性

図4に回転曲げ疲労特性を示す。図中には[O]eqの異なるTi-5.5Al-1Fe-0.08[O]eqのS-N曲線も併記してある。0.36[O]eq材の場合、引張強さは1100MPa程度であり(図2)、通常のTi-6Al-4V棒材とほぼ同等である。しかし、疲労強度はTi-6Al-4Vで報告されている疲労強度範囲の上位に位置しており、強度に対する疲労強度の割合が比較的高いことを示している。また、これより引張強度が約250MPa低い0.08[O]eq材でも、Ti-6Al-4Vの疲労強度範囲の低位より若干低い程度で、本成分系が疲労特性に優れることが示されている。

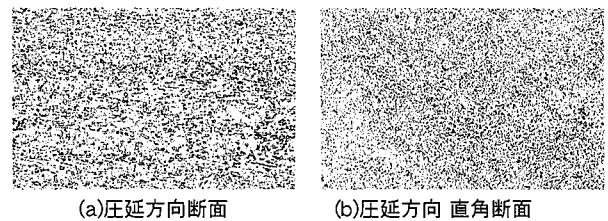


写真1 Ti-5.5Al-1Fe-0.15%O-0.075%N(0.36[O]eq)熱間圧延焼鈍棒(15mm径)の光学顕微鏡組織

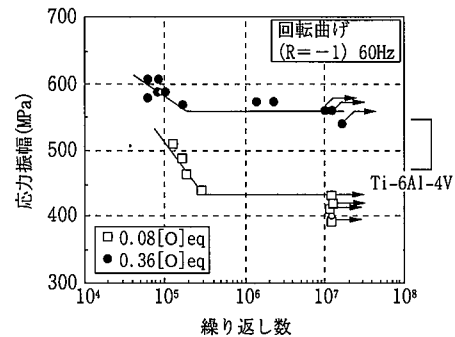


図4 Ti-5.5Al-1Fe熱間圧延棒の回転曲げ疲労特性

3.3 強化熱処理

$\alpha+\beta$ 型チタン合金は、 β 変態点直下の $\alpha+\beta$ 高温域に加熱保持、急冷し、更に500°C前後の低温域で時効処理する溶体化時効処理(STA)により、強度レベルを更に上げることができる。Ti-5.5Al-1Feも $\alpha+\beta$ 型合金であることから、同様の熱処理により更に高強度化が可能で、最適条件での処理を行うと最大で約200MPaの強化が達成できる。すなわち、940°Cで溶体化処理を行い、水冷し、これを500°Cで2~4h程度時効することにより、焼鈍材では1100MPa程度であった引張強さを1300MPa程度にまで増加させることが可能である。

しかし、本合金のこの熱処理に際しては若干の注意が必要である。図5は、940°Cで溶体化処理後水冷し、500°Cで時効した本合金の引張特性である。溶体化処理+水冷のままで、かなりの高強度、高延性が達成されているが、時効処理により更に強度が上昇し、4h程度で1300MPaの高強度が約10%の高い伸び値をともなって達成されている。しかし、時効時間が8h以上になると軟化しており、不必要に長時間の時効は避けるべきである。また、時効時間が8hを越えるとFeTi金属間化合物相が生成することも確認されており⁷⁾、その観点からも不必要に長時間の時効処理は避ける必要がある。

なお、本合金をSTA処理した試料の組織は写真2に示す通りであり、等軸 α 相と変態 β 相から成る。変態 β 相は、溶体化焼き入れ時に大部分が針状マルテンサイト(α'')に変態し(一部 β 相残留)、そ

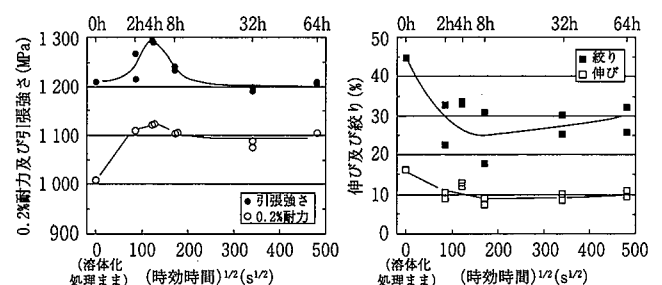


図5 940°Cで溶体化処理後水冷したTi-5.5Al-1Fe(-0.36[O]eq)熱延棒(15mm径)の引張特性に及ぼす500°C時効処理の影響

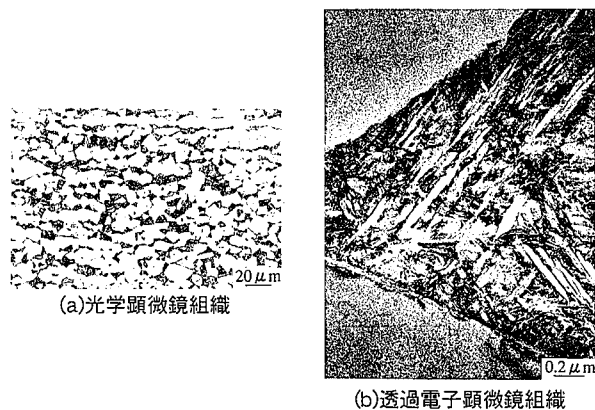


写真2 溶体化時効処理(940℃, 1h, 水冷+500℃, 4h, 空冷)したTi-5.5Al-1Fe(-0.36[O]eq)の組織



写真3 STA処理で過時効状態のTi-5.5Al-1Fe(-0.36[O]eq)の変態β相中に生成したFeTi相

の後の時効処理により安定なラス状α相とβ相の混合組織に変換されている⁷⁾。また、過時効時に生成するFeTi化合物は、写真3に示すようにきわめて微細であり、ラス界面にそって生成している。

3.4 相安定性

前節において本合金ではある環境下に曝されるとFeTi相が生成することを述べた。本合金はα相とβ相を主相とするα+β型チタン合金に分類されるが、室温における平衡状態ではα相とFeTi相の二相からなる。しかし、FeTiの生成速度は一般には遅いと考えられており、そのためα相とβ相の二相状態での使用が可能となっている。従って、STA処理材だけでなく、一般の焼鈍材についても、使用中にFeTiが生成する可能性について検討しておくとともに、生成した場合の機械的性質を把握しておく必要がある。そこで、本合金の焼鈍材を300と450℃に長時間暴露し、室温における引張特性がいかに変化しているかを調べた。

さて、300℃で長時間暴露した場合、2 048h暴露した試料においても室温引張特性の顕著な変化は認められなかった。また、X線回折の結果、FeTiの生成も認められなかった。従って300℃以下ではFeTiは生成しにくく、それにとりまな材質特性劣化も起こりにくいと考えられる。

一方、450℃にて長時間暴露を行った場合、図6に示すように、暴露時間が長くなると室温強度、延性の両方に明瞭な変化が現れた。すなわち、約100hまでの暴露では、0.2%耐力及び引張強さは暴露時間とともに上昇し、逆に延性はわずかではあるが徐々に低下した。一般に高濃度のAlを含有する合金を400~600℃の温度域に

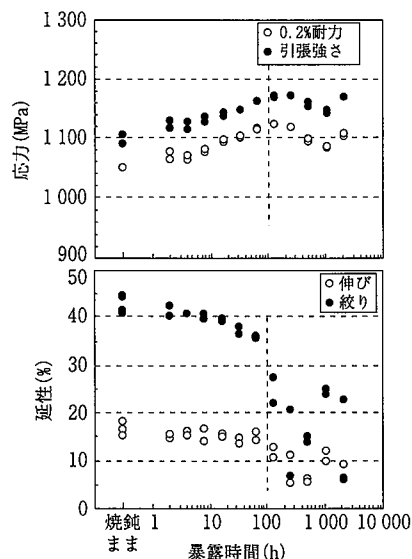


図6 450℃に長時間暴露したTi-5.5Al-1Fe(-0.36[O]eq)熱延焼鈍棒の室温における引張特性

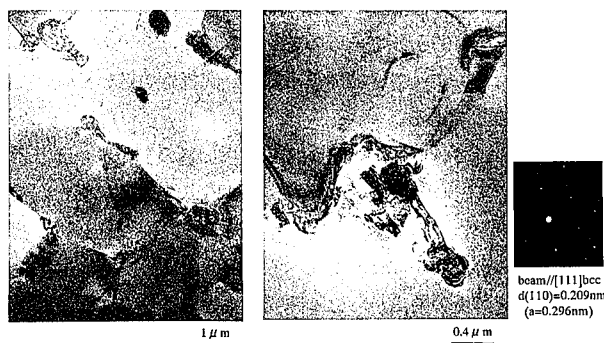


写真4 450℃に1 024h暴露したTi-5.5Al-1Fe(-0.36[O]eq)熱延焼鈍棒の透過電子顕微鏡組織(FeTiはβ相と同じbcc構造であるため、格子定数からFeTi相を同定)

長時間曝すとTi₃Alの短範囲秩序化やα₂の析出が起こることが知られている。本合金も5.5%のAlを含有しており、規則化を助長する酸素の含有量も高いことから、ここまでの引張特性変化はTiとAlの短範囲秩序化によるものと考えられる。

ところが、100hを境に強度は逆に低下を始め、一方延性も急激な低下を示した。X線回折の結果、100hを越えて暴露した試料では、FeTiの生成が認められており、100hを越えてからの特性変化はFeTiの生成と関係がある可能性が高い。FeTiは、写真4に示すように、Feの濃化したβ相内の変態であるが、旧β相は約10%の体積分率であることから、旧β相の大部分がFeTiに変態したとすれば、脆化を引き起こすことは十分に予想される。

以上のように、450℃のような高温で長時間使用する場合、本合金は必ずしも適当な成分系とは言えず、他の成分系の使用が望ましい。あえて使用する場合には、脆化相の生成条件を十分把握しその範囲を避けて使用する必要がある。

3.5 超塑性特性

本合金は、等軸微細組織を発達させると、一般のα+β型チタン合金と同様超塑性的変形挙動を示す⁹⁻¹¹⁾。その場合本合金は超塑性的挙動を示す温度範囲が広いという特徴を有しており、工業的に利用しやすい合金である。超塑性特性に関する詳細は参考文献9)~11)を参照されたい。

4. 結言

Vなど高価な β 安定化元素を含有する $\alpha+\beta$ 型チタン合金の製造コストを低減する目的で、種々の強度レベルのTi-Fe-Al系チタン合金シリーズを開発した。特に、既存汎用合金のTi-3Al-2.5V, Ti-6Al-4Vの代替系として、Ti-3.5Al-1Fe, Ti-5.5Al-1Feを提案した。

Ti-5.5Al-1Feは、高強度、高延性に加え、疲労特性に優れる、溶体化時効処理による高強度化が可能、超塑性特性を有するなどの機能をもち、今までTi-6Al-4Vが適用されてきた用途への幅広い適用が今後期待される。

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, 505p
- 2) Advanced Materials Processes. vol.143, 1993, p.42
- 3) Bania, P.J. : Proc. of 3 rd Japan Int. SAMPE Symposium. ed. by Kishi, T., Takeda, N., Kagawa, Y., SAMPE, Supplement 1, 1993
- 4) Chino, S., Imabayashi, I., Tsukahara, Y., Mizunaga, M., Nishida, T., Irie, N., : Nippon Steel Technical Report. (62), 29(1994)
- 5) Kimura, A., Nakamura, S., Isogawa, S., Matsubara, T., Kimura, K., Sato, Y. : SAE Technical Report Series. 910425. 1991
- 6) 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
- 7) Fujii, H. : Materials Science and Engineering. A243, 103 (1998)
- 8) Fujii, H., Soeda, S., Hanaki, M., Okano, H. : ref (6), p.2309
- 9) Koike, J., Shimoyama, Y., Fujii, H., Murayama, K. : Scripta Materialia. 39, 1009 (1998)
- 10) Koike, J., Shimoyama, Y., Okamura, T., Murayama, K. : Materials Science Forum. vol.304-306, 1999, p.183
- 11) Koike, J., Shimoyama, Y., Ohnuma, I., Okamura, T., Kainuma, R., Ishida, K., Murayama, K. : Acta Materialia. 48, 2059 (2000)