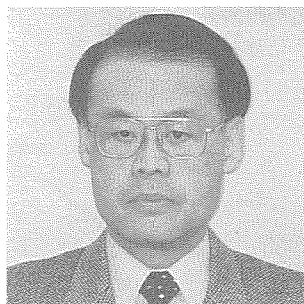


チタンの粒界内部摩擦に及ぼす合金元素の効果

Effect of Alloying Elements on Grain-Boundary Relaxation in α -Titanium



進 藤 卓 嗣^{*(1)}
Takuji SHINDO

抄 録

高温内部摩擦測定法を用いて、Ti-O、Ti-N、Ti-C系合金及びTi-X (X=Ni, Cu, Fe, V, Mo, Al)系二元合金の300～993Kにおける内部摩擦測定を行い、主として粒界緩和ピーク形成挙動に及ぼす合金元素の影響を調べた。特に粒界緩和ピークと溶質元素の粒界偏析、 β 相、金属間化合物などの第二相形成との関係について考察した。

Abstract

Internal friction measurements at high temperatures ranging from 300K to 993K has been conducted on various titanium alloys : Ti-O, Ti-N, Ti-C, Ti-X (X=Ni, Cu, Fe, V, Mo, Al). Effects of interstitials and substitutionals on grain-boundary relaxation peaks in α -titanium were discussed especially in respect to grain boundary segregation of solutes or formation of second phase such as β -phase or metallic compounds.

1. 緒 言

金属の0.4Tm (Tm : 融点) 以上の高温におけるクリープ初期段階に発現する粒界軟化は、例えば粒界の粘性すべりに基づく緩和現象としての粒界内部摩擦^{1,2)}によって観測が可能である。耐クリープ性が問題にされる、チタン及びチタン合金における粒界内部摩擦現象に関する基礎研究は極めて少なく³⁻⁷⁾、詳しい解明はなされていないのが現状である。本研究では高温内部摩擦測定法を用いて、Ti-O、Ti-N、Ti-C系合金、Ti-X (X=Ni, Cu, Fe, Cr, V, Mo, Al)系二元合金、及びTi-6Al-4V合金、Ti-O-N-Fe系合金⁸⁾などの実用チタン合金の300K～993Kにおける内部摩擦測定を行い、主として粒界緩和ピーク形成挙動に及ぼす合金元素の影響を調べた。また得られた結果に関して、溶質元素の粒界偏析及び β 相、金属間化合物などの第二相形成の観点から考察を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材及び試料作製条件

供試材は(1)から(9)に示す9種類の二元系チタン合金、及び(10)、(11)に示す2種類の多元系実用チタン合金板である。すなわち、(1)Ti-O系(0.42mass%O)、(2)Ti-N系(0.05～0.8mass%N)、(3)Ti-C系(0.05～0.4mass%C)、(4)Ti-Ni系(0.05～0.8mass%Ni)、(5)Ti-Cu系(0.5～2.5mass%Cu)、(6)Ti-Fe系(0.01～0.5mass%Fe)、(7)Ti-Cr系(0.05～0.8mass%Cr)、(8)Ti-Mo系(0.05～2.0mass%Mo)、(9)Ti-Al系(6mass%Al)合金及び、(10)Ti-6mass%Al-4mass%V、(11)Ti-0.2mass%O-0.1mass%N-0.5mass%Fe合金である。

これらの合金板は、100gボタンアーク溶解後、熱間鍛造(加熱 : 1173K、寸法 : 15mm径×100mm長)、熱間圧延(加熱 : 1123K、15mm径→4mm長)を加え、焼鈍(973K、3.6ks保定)を行い作製した。焼鈍板から研削により内部摩擦測定用試験片(0.8mm厚×1.0mm幅×50mm長)を採取した。その後研削加工歪みの除去のため短時間焼鈍(973K、300s保定)を行い、ガス冷却した。

^{*(1)} 化学技術振興事業団 創造科学技術推進事業
井上過冷金属プロジェクト 過冷金属構造グループ

グループリーダー 工博
宮城県仙台市太白区八木山南2-1-1 ☎982-0807 ☎022-243-7661

2.2 高温内部摩擦測定実験

内部摩擦(Q^{-1})は、溶質原子の固溶析出、転位との相互作用、粒界偏析などの構造変化に対して敏感な物理量である⁹⁾ため、常温から粒界緩和とピークの出現する高温における内部摩擦測定を行うことにより、このような微細な組織変化を動的(in-situ)に観察できる。本実験では、常温から約800K間において0.05K/s(3℃/min)の昇温速度で温度制御を行い、約1Hzの周波数でねじり振動を付加する逆吊りねじり振子法で内部摩擦値(Q^{-1})測定を行った。雰囲気は 10^{-2} Torr程度の真空とし、試料温度が測温熱電対と同一になるようにHeガスを微量混入させた。有効試料寸法は0.8mm厚×1.0mm幅×50mm長とした。

2.3 粒界内部摩擦現象とその数理的モデル化

粒界クリープが起こる約723K以上の温度においては、一般に粒界緩和現象に基づく内部摩擦が観察される。粒界緩和現象は、以下に述べる数理的モデル¹⁰⁾で説明されている。すなわち高温において粒界粘性すべりを生じて、粒界部を一種の擬弾性体として近似できるような場合、擬弾性体(anelasticity)の弾性率M、弾性コンプライアンスJ、流動応力 σ 、粒界粘性すべりによる歪み ε の間に、

$$\sigma = M \varepsilon \quad (1)$$

$$\varepsilon = J \dot{\sigma} \quad \text{ただし}(M=1/J) \quad (2)$$

となる関係が成立する。

Newtonダッシュポットと呼ばれる、粒界部に対応する粘性系(粘性率： $\eta = \tau_0 / \delta J$, τ_0 : 応力依存緩和時間)を伴う擬弾性系は、Voigh型標準線型体(Standard Linear Solid)とみなされ、応力 σ 、応力時間変化率 $\dot{\sigma}$ 、歪み ε 、歪み速度 $\dot{\varepsilon}$ に関して、

$$J_R \dot{\sigma} + \tau_0 J_U \ddot{\sigma} = \varepsilon + \tau_0 \dot{\varepsilon} \quad (3)$$

となる関係式が成立し、これによって粒界緩和機構をモデル的に記述することができる。ここで、 J_R は緩和弾性コンプライアンス、 J_U は非緩和弾性コンプライアンスである。

時間tにおける(3)式の解は、以下の(4)~(8)で示される。

$$J(t) = \varepsilon(t) / \sigma_0 = J_U + \delta J(1 - e^{-t/\tau}) \quad (4)$$

$$J_R / J_U = 1 + \Delta \quad (5)$$

ここで緩和強度 Δ は、

$$\Delta \equiv (J_R - J_U) / J_U \quad (6)$$

角周波数 ω の振動応力 σ は、

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (7)$$

このような振動応力下での内部摩擦 Q^{-1} は、

$$Q^{-1} = \Delta \cdot \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (8)$$

で表される。

(8)は、

$$\omega \tau = 1 \quad (9)$$

となる条件を満たすときに最大値(緩和ピーク)を生ずる。 ω が一定すなわち1Hzのねじり振動応力下では、 $\omega \tau = \omega \tau_0 \exp(Q/RT) = 1$ を満たす温度Tにおいて粒界緩和ピークが観察される。またQは緩和過程の活性化エネルギー、Rはガス定数である。これが実験によって観察される緩和ピークである。実際の測定値 Q^{-1} は、粒界の存在しない単結晶による温度依存性を示す Q^{-1} (Back-ground)の上に加算された状態で観察される。

3. 実験結果及び考察

3.1 Ti-O, Ti-N, Ti-C系合金の粒界緩和ピーク

本節では α -Ti相の粒界緩和ピークに及ぼす侵入型原子O,N,Cの影

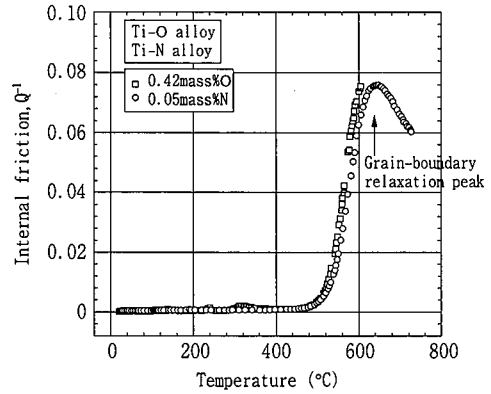


図1 Ti-0.42mass%O合金、Ti-0.05mass%N合金の高温内部摩擦測定結果

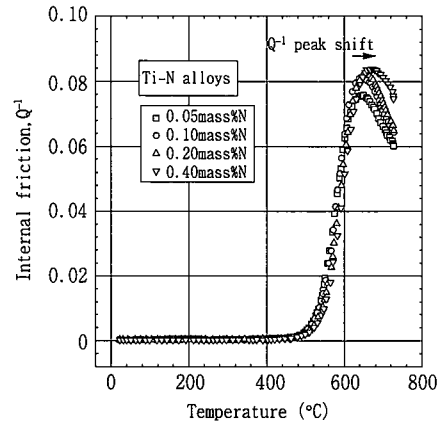


図2 Ti-N系合金の高温内部摩擦測定結果

響について述べる。図1は、Ti-0.42mass%O合金及びTi-0.05mass%N合金の高温内部摩擦 Q^{-1} 値測定結果である。両合金とも約773K(500℃)以上の温度域において、粒界緩和現象に基づく Q^{-1} 値の増大が見られる。Ti-0.05mass%N合金には、約927K(640℃)に明瞭な緩和ピークが観察される。

図2に、N含有量の異なる4種類のTi-N系合金の Q^{-1} 値測定結果を示す。Ti-O系合金あるいはTi-N系合金のように、溶質であるOあるいはNが侵入型原子として α -Ti母相中に固溶する場合、 α -Ti相の粒界緩和ピーク(後述する溶媒ピークに相当するもので、溶質濃度の影響を受ける)のみが観察されることが知られている。本実験ではN添加量を0.05mass%~0.8mass%の範囲で変化させているが、いずれの合金も927K~953K(640~680℃)において単一の粒界緩和ピークを示す。 Q^{-1} 値が極大となる温度を粒界緩和ピーク発現温度 T_p と定義すると、N添加量の増加とともに T_p は高温に移動し、 T_p における Q^{-1} 値(以後 Q^{-1} 値(T_p)と表記する)もわずかに増大している。

図3は(振動周波数)²=const.(G_T/G_{298K})となる関係に基づいて、温度Tにおける振動周波数から剛性率の比 G_T/G_{298K} を算出し、その温度依存性に及ぼすN添加量の影響を示した結果である。図3から明らかなように、粒界緩和ピークが増大し始める833K(560℃)以上の温度域で、みかけの剛性率は粒界軟化のために大きく低下する。N添加量が高いと、温度上昇によるみかけの剛性率の低下が抑制される。図4はTi-C系合金の Q^{-1} 値である。C添加量が α -Tiの最大固溶限(0.3mass%)以下である0.05~0.2mass%C材は単一の粒界緩和ピークを示し、C添加量の増加とともにピーク温度 T_p がわずかに高温側に移動する。一方、0.4mass%C材は約813K(540℃)

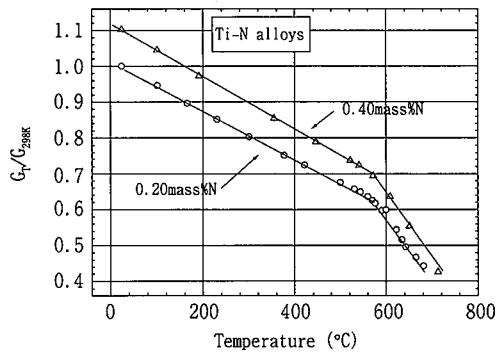


図3 Ti-N系合金における剛性率比 G_T/G_{298K} の温度依存性及びN添加の影響

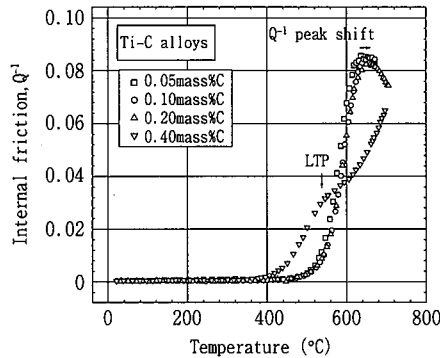


図4 Ti-C系合金の高温内部摩擦測定結果

に低温ピーク(LTP)が生成する。LTPの生成する理由は、 α -Ti相における最大固溶限以上のC添加によってTiCが析出し、 α -Ti相粒界の粒界粘性すべり特性を変化させたためであると考えられる。

3.2 β 共析型 Ti-X(X=Fe, Cu, Ni)系合金の粒界緩和ピーク

α -Ti相の粒界緩和ピークに及ぼす置換型原子のうち、Fe, Cu, Niなどの β 共析型(β -eutectoid)原子の影響について検討した。図5はTi-Fe系合金の Q^{-1} 値である。Fe添加量が α -Tiの最大固溶限(約0.056mass%Fe, これ以上のFe添加は過飽和溶質となる)を下回る程度の微量のFeを含有する0.012mass%Fe, 及び0.044mass%Fe材の粒界緩和ピークプロファイルは、図1に示した侵入型原子のみを含むTi-N系合金の溶媒ピークプロファイルと類似している。0.094mass%Fe材では、 Q^{-1} 値プロファイル全体が低温側に約50K移動する。これは α -Ti相粒界にFeが濃化した残留 β 相が生成し、 α -Ti相自身が細粒化することによると思われる。

図6はTi-Cu系合金の Q^{-1} 値である。0.5~2.5mass%CuのすべてのCu添加材において、粒界緩和低温ピークLTP(この場合のピーク温度を T_{PL} と表記する)が生成している。Cu添加量の増加とともに T_{PL} は853K(580°C)から803K(535°C)にまで低下するが、 Q^{-1} 値(T_{PL})は順次増大している。Ti-Cu系合金における α -Ti相のCuの最大固溶限(共析温度は1063K)は約2.1mass%であるが、853K付近のCu固溶限は0.4mass%程度以下にまで低下する。0.5~2.5mass%Cu材のすべての合金系には粒界部に Ti_2Cu が析出¹¹⁾し、これに基づいて低温ピークが発現したと考えられる。

図7はTi-Ni系合金の Q^{-1} 値であるが、Ti-Cu系合金との対比において、その緩和ピーク発現挙動が異なる。0.05mass%Ni材には833K(560°C)に低温ピークLTPと、893K(620°C)の高温ピークHTPが観察される。一方、0.10mass%Ni材においては低温ピークの Q^{-1} 値(T_{PL})は低下し、高温ピークの T_{PH} は高温側に約60Kだけ移

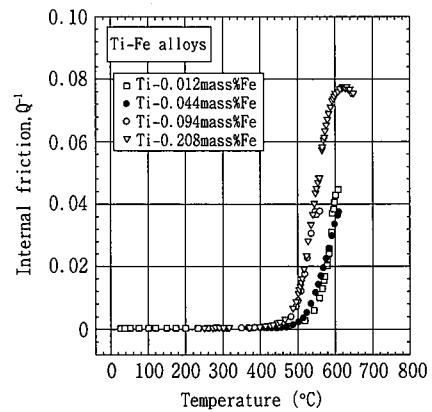


図5 Ti-Fe系合金の高温内部摩擦測定結果

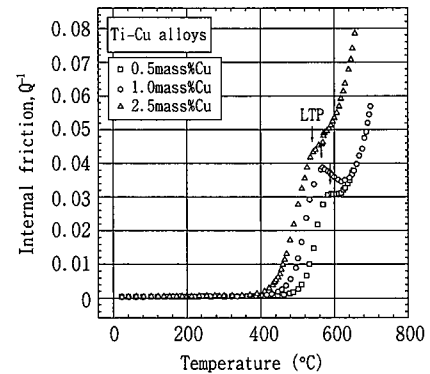


図6 Ti-Cu系合金の高温内部摩擦測定結果

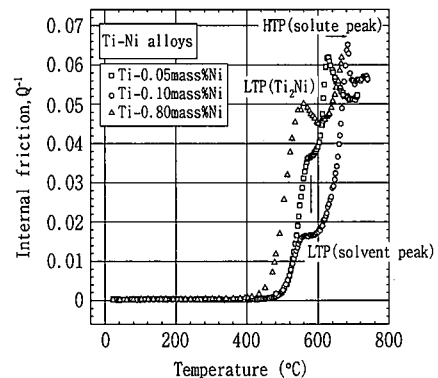


図7 Ti-Ni系合金の高温内部摩擦測定結果

動している。これらの材料における低温ピークは溶媒ピーク(solvent peak)、高温ピークは溶質ピーク(solute peak)に対応する¹²⁾。溶媒ピークは粒界すべりがその緩和律速過程であると考えられており、微量の溶質原子の粒界偏析によって、溶質濃度が増加するに伴い溶媒ピーク Q^{-1} 値及び溶媒ピーク温度 T_p が低下するとされている。

一方、溶質ピークは粒界における溶質平衡偏析が原因となるLedge(粒界階段)Migrationプロセス¹³⁾に律速される緩和過程であると考えられている。粒界における溶質の平衡偏析は、溶質と溶媒原子の原子半径差に基づく弾性的distortionにより生じ易くなるが、溶質濃度が増すと粒界近傍の溶質原子によるdrag効果が強まり、これによってLedge Migrationが一層困難になることが原因であると見られている。Niを0.8mass%に増やした材料では、低温ピーク Q^{-1} 値は再び増大する。このように飽和濃度(0.2mass%Ni)をはるかに上回る場合には、 Ti_2Ni 化合物析出¹¹⁾が生じるので、

TiC(図4参照), Ti_2Cu (図6参照)と同様に低温ピークを強く発現させると考えられる。

3.3 粒界軟化開始温度 T_{cGB} に及ぼす合金元素の影響

3.1及び3.2の測定結果に基づいて、粒界緩和現象による Q^{-1} 値が 1.0×10^{-2} となる粒界軟化の初期段階に相当する臨界温度を T_{cGB} と定義して、 T_{cGB} に及ぼす合金元素の影響を整理した。

図8はTi-O, Ti-N, Ti-C系合金における T_{cGB} に及ぼすO, N, Cの影響である。Nは T_{cGB} を高温に上昇させることが分かる。

図9はFe, Cu, Ni, Crなどの β 共析型元素の影響である。Cr, Cu, Niは0.5mass%以上添加すると T_{cGB} が低下する。一方、Feは0.04~0.09mass%程度の微量でも T_{cGB} を約50K低下させる。この結果は、微量のFeが粒界に偏析するか、もしくは第2相の β 相を形成し、結果的に粒界軟化を促進することを示唆している。Ti-0.2mass%O-0.1mass%N-0.5mass%Fe合金の T_{cGB} は、Ti-0.42mass%Fe合金の T_{cGB} に近い。従って両合金の粒界軟化は、0.5mass%程度のFeの存在に支配されると推定される。

図10は β -同素変態型元素(β -isomorphous)のV, Moの影響である。Ti-V系の T_{cGB} は、この範囲のV添加量範囲では大きく変化しない。Ti-Mo系の T_{cGB} は、0.1mass%Moでわずかに上昇するが、これはおそらくMoの粒界偏析がその原因であろう。0.1~0.8mass%Mo範囲では、 T_{cGB} が約100K低下する。これは粒界に微量の β 相が析出したものと考えられる。2mass%Moで再び T_{cGB} は上昇するが、これは充分な量のMoによって、粒界及び粒界の固溶強化が促進された結果であると思われる。

図11はAlの影響である。 α 単相組織を示すTi-6mass%Al合金は、 $\alpha + \beta$ 相組織を示す実用Ti-6mass%Al-4mass%V合金よりも T_{cGB} が約100K高いことから、粒界軟化が起り難いことを示唆している。

本研究の結果に基づいて、侵入型元素、 β 共析型元素及び α 型元素の組織形成と粒界強度特性について簡単に考察する。Nは侵入型

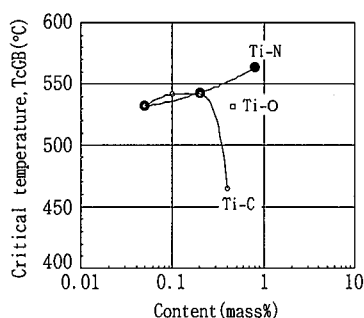


図8 Ti-O, Ti-N, Ti-C系合金の粒界軟化開始臨界温度 T_{cGB} に及ぼす溶質原子濃度の影響

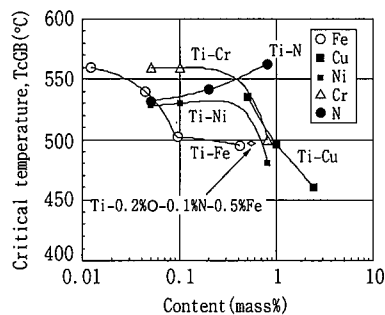


図9 Ti-Fe, Ti-Cu, Ti-Ni, Ti-Cr系合金の粒界軟化開始臨界温度 T_{cGB} に及ぼす溶質原子濃度の影響

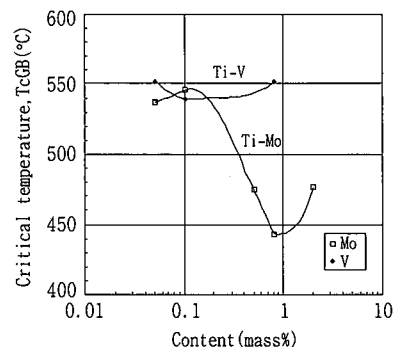


図10 Ti-V, Ti-Mo系合金の粒界軟化開始臨界温度 T_{cGB} に及ぼす溶質原子濃度の影響

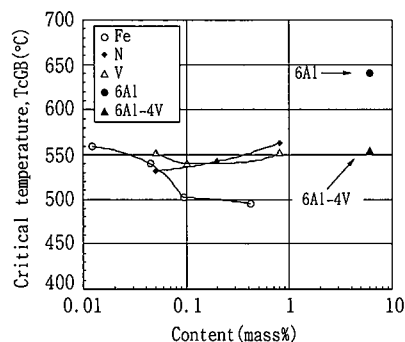


図11 Ti-6mass%Al, Ti-6mass%Al-4mass%V合金の粒界軟化開始臨界温度 T_{cGB}

元素として0.05~0.8mass%の添加範囲では α -Tiに固溶し粒内、粒界を強化する作用があると考えられる。またOの粒界強化作用はNより小さいと考えられる。 β 共析型元素は α -Ti相粒界部に偏析、もしくは β 相及び化合物として析出するが、粒界軟化を促進する傾向がある。FeはとくにCu, Niに比べ、微量添加で粒界軟化を促進する。これに対してAlは、6mass%程度の充分な量の添加を行えば、粒内強度並びに粒界強度を増大させる。 α 型合金のTi-5Al-2.5Snが高温クリープ特性の優れた合金として利用されることは、本研究に示した粒内・粒界強度に及ぼすAlの作用から良く理解できる。以上の結果は、今後、高温における粒界軟化を考慮して合金設計を行う際の指針を提供するものとする。

4. 結言

Ti-侵入型元素(N, O, C)系二元合金, Ti-X(X=Ni, Cu, Fe, Cr, V, Mo, Al)系二元合金, Ti-6Al-4V合金及びTi-O-N-Fe系合金における高温(300K~993K)内部摩擦測定を行い、以下の結論を得た。

- (1) Ti-N系合金は、893K近傍に α -Ti相に基づく単一の粒界緩和ピークを示す。Nは、粒界緩和ピークが発現する臨界温度(T_{cGB})を高める。
- (2) β 共析型元素Fe, Cu, Niを含有するTi-X系合金においては、置換型溶質元素Xの種類、添加量によって、粒界緩和ピーク温度、ピーク強度が大きく変化する。とくにTi-Ni系合金には、Niの粒界偏析によると思われる833K付近の低温ピークLTP(溶媒ピーク)及び893K付近のNi高温ピークHTP(溶質ピーク)が観察される。合金元素が過飽和溶質濃度を越えると、 Ti_2Cu , Ti_2Ni などの化合物相析出がLTPの主要な原因となる。またFeは微量でも T_{cGB} を低下させるが、低温ピークLTPを発現しない。

- (3) β 同素変態型元素のVは、粒界緩和ピークへ及ぼす影響は小さい。同じく β 同素変態型元素のMoは、 β 共析型元素のFeと類似の作用を示す。
- (4) α 型合金元素Alは、 α -Tiの粒界緩和ピーク発現温度を高温化する。6mass%Alの添加量では、Ti-O系と比較してTcGBが約110K高まる。

参考文献

- 1) 岩崎義満 ほか:材料科学. 17(2), 114 (1980)
- 2) 岩崎義満 ほか:材料科学. 17(5), 212 (1980)
- 3) Bratt,J.N. et al.:Acta.Met. 2, 203(1954)
- 4) Gupta, D.:Acta.Met. 10, 292(1962)
- 5) Winter,J. et al.:Trans.Met.Soc.AIME. 215, 74(1962)
- 6) Povono,F.:Acta.Met. 14, 711(1966)
- 7) Mishra,S. et al.:Titanium Science and Technology, 2, 883(1973)
- 8) 進藤卓嗣 ほか:製鉄研究. (336), 46(1990)
- 9) 井形直弘 ほか:新版-転位論. 日本金属学会編, 1971, 411p
- 10) Barnes,A.H. et al.:Phys.Rev. 58, 87 (1940)
- 11) Lee,H.J. et al.:J.Mater.Sci. 23, 150(1988)
- 12) Barrand,P.:Acta.Met. 14, 1427(1966)
- 13) Roberts,G. et al.:Proc.ICIFUAS-6. 1977, p.117