

高強度チタン合金Super-TIX[®]523AFMの機械的特性に及ぼす熱処理条件の影響

Effect of Heat Treatment Conditions on Mechanical Properties in High Strength Titanium Alloy Super-TIX[®]523AFM

國枝 知徳* 森 健一 高橋 一浩 藤井 秀樹
Tomonori KUNIEDA Kenichi MORI Kazuhiro TAKAHASHI Hideki FUJII

抄 録

高強度 Near β 型 $\alpha + \beta$ 型チタン合金 Super-TIX[®]523AFM (Ti-5Al-2Fe-3Mo) の機械的特性を広範囲に制御するための基礎知見を得るため、室温の機械的特性に及ぼす熱処理条件の影響を調査した。本合金は $\alpha + \beta$ 二相高温域での溶体化処理、冷却、時効処理条件などを変化させることにより、0.2%耐力：400~1350MPa、引張強度：1050~1700MPa、ヤング率：78~120GPa などの機械的性質を幅広く変化させることができる。特に、900 及び 930°C で溶体化処理/水冷すると、溶体化処理ままで、2段階の加工硬化を示す応力-歪曲線が得られ、400~600MPa 程度の低 0.2%耐力、1250~1400MPa の高引張強度、 β 型チタン合金並みの低ヤング率：78GPa など特異な機械的特性を示す。このような特性は、溶体化処理/水冷により生じた著しく安定度の低い変態 β 相及びその高い体積分率：約 70% 以上により発現したと考えられる。

Abstract

To grasp the fundamental properties needed for proper control of wide range of mechanical properties in high strength β rich $\alpha + \beta$ type titanium alloy “Super-TIX[®]523AFM” (Ti-5Al-2Fe-3Mo), effects of heat treatment conditions on mechanical properties at room temperature were investigated. Mechanical properties such as 0.2% proof stress: 400~1350 MPa, tensile strength: 1050~1700 MPa and Young's modulus: 78~120 GPa could widely change depending on solution treatment and aging conditions. In particular, the specimens solution treated at 900 and 930°C followed by water quenching exhibited distinctive two-step work hardening on the stress-strain curves, accompanied with quite low 0.2% proof stress: 400~600 MPa, high tensile strength: 1250~1400 MPa and low Young's modulus: about 78 GPa which was almost the same as that of β type titanium alloys. Those characteristic behaviors were considered to be attributed to the extremely low phase stability and the high volume fraction: more than 70% of the transformed β phase.

1. 緒 言

Super-TIX[®]51AF (Ti-5Al-1Fe), Super-TIX[®]52AF (Ti-5Al-2Fe) は、最汎用 $\alpha + \beta$ 型チタン合金である Ti-6Al-4V と同等の強度を有し、さらに製造コスト低減のため高価な希少金属元素である V を安価な Fe で代替した $\alpha + \beta$ 型チタン合金である¹⁻³⁾。1990 年代に開発されて以降、自動車部品やゴルフクラブ等の民生品を中心に、様々な分野への適用が展開されている。また、Super-TIX[®]523AFM (Ti-5Al-2Fe-3Mo) は β 安定化元素である Fe や Mo を 5 mass% も含有した near β 型の $\alpha + \beta$ 型チタン合金であり、Ti-6Al-4V、上

記 Ti-Al-Fe 系合金よりも高強度、高延性で、高いコストパフォーマンスを有する合金として 2000 年代初頭に開発され、二輪車や一部高級四輪車の吸気エンジンバルブ等に使用されており、今後のさらなる用途拡大が期待されている⁴⁻⁶⁾。

これらの Fe を添加したチタン合金は、室温を含む中低温域では FeTi 金属間化合物が平衡相であるが、その生成速度が遅いため、焼鈍後、室温付近で使用する場合は、基本的に FeTi 相ではなく準安定相の β 相が存在し、実質的に $\alpha + \beta$ 型チタン合金として取り扱うことが可能である。しかし、熱処理条件や使用中に暴露される温度、時

* 鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部 光駐在 主任研究員 博士(工学) 山口県光市大字島田 3434 〒743-8510

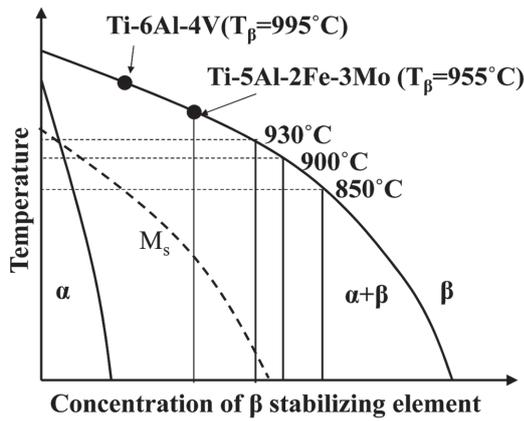


図1 チタン合金の模式的状態図
Schematic illustration of phase diagram in titanium alloys

間によっては平衡相である FeTi 相が生成し、延性、韌性、耐食性などを低下させる可能性がある。ただし、Super-TIX[®]523AFM は、3%の Mo を添加することにより β 相の安定度が高くなっており、Mo 無添加の Super-TIX[®]52AF では FeTi 相が生成する 500°C 前後の中温域に長時間暴露しても FeTi 相が生成しないため、材質特性低下懸念の少ない合金である^{4,5)}。

さらに、Super-TIX[®]523AFM は near β 型の $\alpha + \beta$ 型チタン合金に属するため、溶体化や時効等の熱処理により幅広い材質特性の制御が期待できる。これをチタン合金の状態図の模式図(図1)を用いて説明する。ここで、横軸は β 安定化元素の濃度、縦軸は温度である。Super-TIX[®]523AFM のような near β 型の $\alpha + \beta$ 型チタン合金では、 $\alpha + \beta$ 二相高温域で溶体化処理を施すと、Ti-6Al-4V に比べ β 相の量が多く、かつ安定化度は高くなる。そのため、溶体化処理後、急冷することにより、冷却時に β 相中に α 相を析出させず β 相のまま残留させたり、冷却時に β 相をマルテンサイト変態させることができるため、室温での機械的特性を大きく変化させることが期待される。

そこで本報では、Super-TIX[®]523AFM の溶体化及び時効処理による機械的特性の変化を把握する共に、その特性に及ぼす組織の影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究で用いた Super-TIX[®]523AFM の組成を表1に示す。本合金の β 変態点は約 955°C である⁴⁾。真空アーク2回溶解で 200kg のインゴットを作製した後、熱間鍛造により 100mm 径の棒材とした。その後、熱間圧延により 15mm

表1 供試材の化学組成
Chemical compositions of material used (mass%)

Al	Fe	Mo	O	N	C	H	Ti
5.1	1.9	3.1	0.18	0.002	0.002	0.0049	Bal.

もしくは 20mm 径の丸棒を作製し、これを供試材とした。なお、熱間圧延後の素材はほぼ同じ金属組織を有しており、径の違いによるマイクロ組織差は特に認められなかった。これら供試材から、100mm 長の短尺試験片を切出し、溶体化処理(ST)及び時効処理(A)を施した。ST 条件は、 $\alpha + \beta$ 二相高温域である 850, 900 及び 930°C, 1h, 空冷(AC)及び水冷(WQ), A 処理条件は 500 及び 550°C, 4h, AC とした。以降、ST 材の名称を保持温度/冷却条件で示す。例えば、850°C で ST 後、WQ した試験片は 850°C/WQ と記す。

2.2 引張試験

室温での機械的特性は引張試験により評価した。平行部が 32mm 長、6.25mm 径の丸棒引張試験片を熱処理後の丸棒から、機械加工により作製した。引張試験は、標点間距離を 25mm, 歪速度 1×10^{-4} から $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (0.2% 耐力まで)、及び 5×10^{-4} から $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (それ以降破断まで) の条件で実施した。ヤング率は引張試験片平行部に歪ゲージを貼り付け測定した。さらに、変形中の組織変化を調査するため、破断前で除荷する途中止め引張試験も実施した。

2.3 組織観察

ST 後、及び各引張試験段階での試験片について光学顕微鏡観察、透過電子顕微鏡(TEM)観察及び X 線回折により組織解析を行った。ここで、引張試験材の組織解析は試験片平行部 L 断面で実施し、破断材については括れ発生部から離れた平行部を用いた。まず、L 断面を切り出し機械研磨により鏡面とし、硝ふっ酸溶液によりエッチングを施し、光学顕微鏡観察を行った。しかし、光学顕微鏡観察では変態 β 相中の組織を明確に判別することができなかったため、TEM 観察を行った。TEM 観察では、約 -30°C で、90 過塩素酸 + 525 ブタノール + 900 メタノール溶液を用いて電解研磨により薄膜試料を作製し、200kV の条件で行った。さらに、熱処理後及び各引張試験段階での構成相を同定するため、X 線回折(CuK α)を実施した。

3. 実験結果

3.1 機械的特性

図2に ST 材の公称応力-公称歪(伸び)曲線(S-S 曲線)を示す。AC 材の S-S 曲線(図2(a))は ST 温度による差異はほとんどなく、S-S 曲線の特徴は塑性変形後、ほとんど加工硬化を示さない典型的な $\alpha + \beta$ 型チタン合金のそれであった。一方、WQ 材(図2(b))では ST 温度により S-S 曲線が大きく変化しており、850°C/WQ 材は上記 AC 材とほぼ同等の S-S 曲線を示したのに対し、900°C/WQ 材及び 930°C/WQ 材では、2段階の加工硬化を示した⁶⁾。

図3に ST 材の機械的特性を示す。機械的特性も熱処理により大きく変化していた。まず、AC 材及び 850°C/WQ 材では、0.2% 耐力が 950 ~ 1000MPa (図4(a)), 引張強度

が 1050 ~ 1100 MPa (図 4 (b)), 伸びが 16 ~ 23% (図 4 (c)) であった。これに対し, 900°C/WQ 材及び 930°C/WQ 材では, 0.2%耐力が 400 ~ 600 MPa と著しく低くなる一方で, 引張強度が 1250 ~ 1400 MPa と高くなっている。また, ヤング

率は AC 材が約 115 GPa, 850°C/WQ 材が約 92 GPa, 900°C/WQ 材及び 930°C/WQ 材は約 78 GPa であり, 一般的な $\alpha + \beta$ 型チタン合金相当のヤング率から, β 型チタン合金並みのヤング率まで幅広く変化した^{4,7)}。

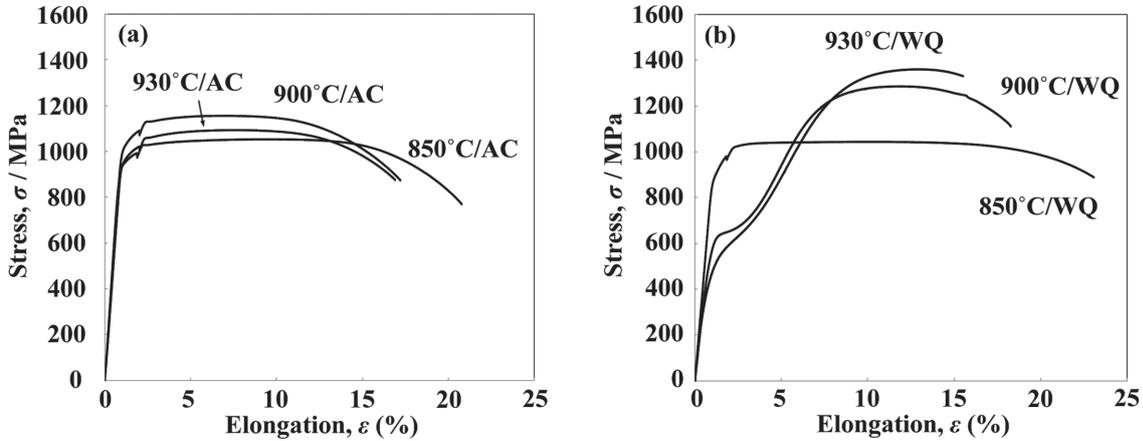


図2 850, 900 及び 930°C で溶体化処理 (ST) した Ti-5Al-2Fe-3Mo の応力 - 歪曲線

(a) ST/AC (空冷) 材, (b) ST/WQ (水冷) 材

Stress-elongation curves of as solution treated Ti-5Al-2Fe-3Mo

Solution treatment (ST) was conducted at 850, 900 and 930°C followed by (a) air cooled (AC) and (b) water quenched (WQ).

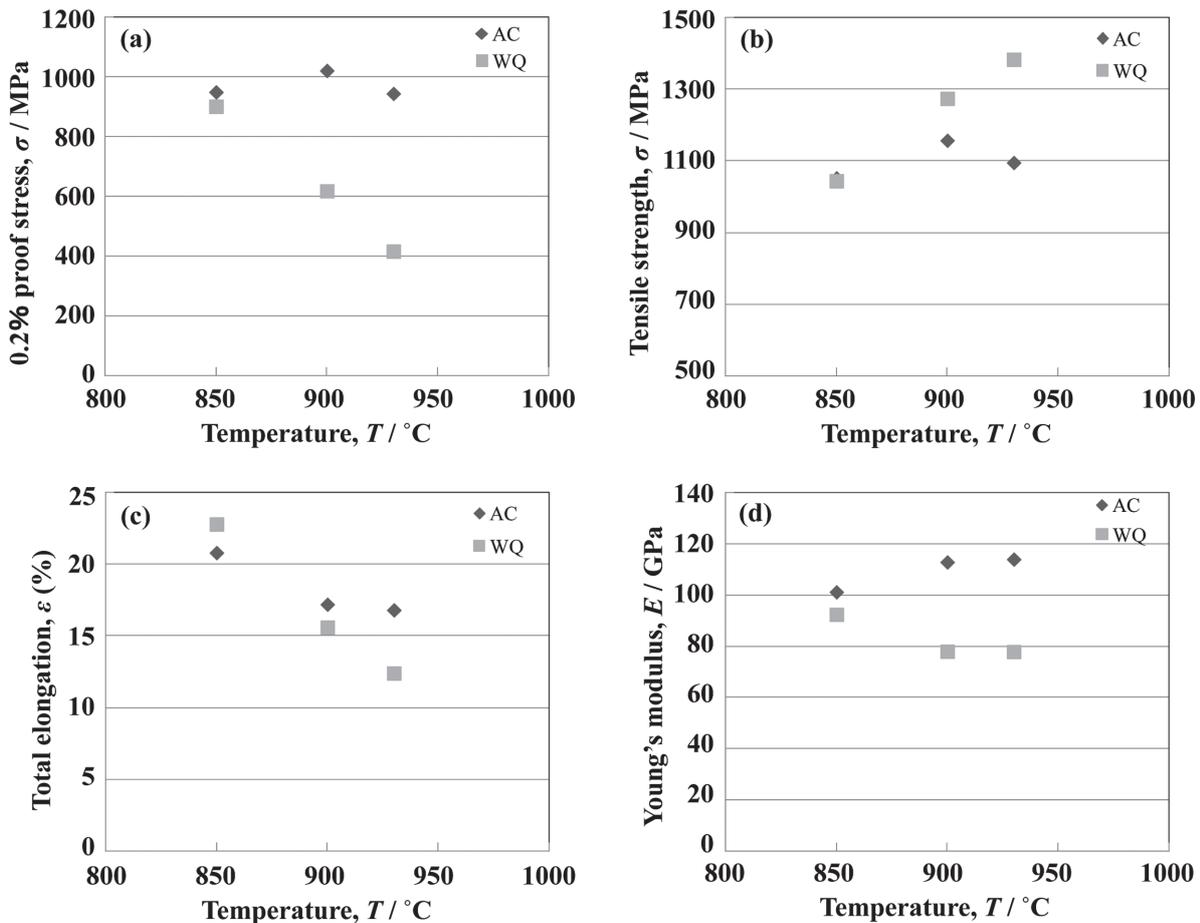


図3 Ti-5Al-2Fe-3Mo の溶体化処理温度と機械的特性の関係

(a) 0.2%耐力, (b) 引張強度, (c) 伸び, (d) ヤング率

Relationship between solution treatment temperature and mechanical properties in Ti-5Al-2Fe-3Mo

(a) 0.2% proof stress, (b) Tensile strength, (c) Elongation and (d) Young's modulus

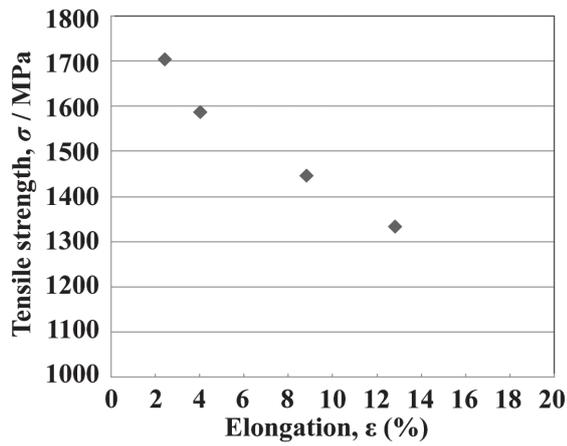


図4 Ti-5Al-2Fe-3Mo 溶体化処理+時効材の引張強度と伸びとの関係

Relationship between tensile strength and elongation for the specimens solution treated at 900 and 930°C followed by water quenched and subsequently aged at 500 and 550°C in Ti-5Al-2Fe-3Mo

図4にSTA材の強度(引張強度)-延性(伸び)バランスを示す。引張強度は1350~1700MPaと幅広く変化し、最大1700MPaまで高強度化した。ただ、伸びは高強度化と共に低下し、1700MPaを示した試料(930°C, ST/WQ後, 500°C, 4h)では、2.4%の伸びであった。ヤング率はA処理により上昇し、ST/WQ材では約78GPaであったヤング率は、A処理により一般的な $\alpha + \beta$ 型チタン合金と同等の約120GPaまで上昇した⁴⁾。

3.2 ミクロ組織

低0.2%耐力、高引張強度、低ヤング率などの特異な引張特性を示した900°C/WQ材及び930°C/WQ材のSTまま、引張試験途中及び引張破断時の組織変化を、X線回折及びTEMにより調査した。なお、引張試験途中の組織観察は、加工硬化1段目の終点である伸び約3%、及び2段目の加工硬化の終点である伸び約6%で引張試験を中断した試料を用いた。

図5にX線回折結果を示す。まず、900°C/WQ材(図5(a))では、STままではhcp相(初析 α 相または α' マルテンサイト相)と β 相の回折ピークが確認された。伸び3%引張変形後では、STままと同等の回折ピークであった。伸び6%引張変形後では、 β 相の回折ピークが消滅し、 α'' 相(底心斜方晶マルテンサイト)の回折ピークが出現した。引張破断時の平行部(均一伸び相当歪部)では、 α'' 相の回折ピークも消滅し、hcp相の回折ピークのみが検出された。

次に、930°C/WQ材(図5(b))では、STままではhcp相及び α'' 相の回折ピークが確認され、僅かに β 相の回折ピークも検出された。伸び3%、6%と引張変形量が大きくなるに従い、 α'' 相及び β 相の回折ピークは減衰し、引張破断時の平行部では900°C/WQ材と同様に、hcp相の回折ピークのみが確認された。

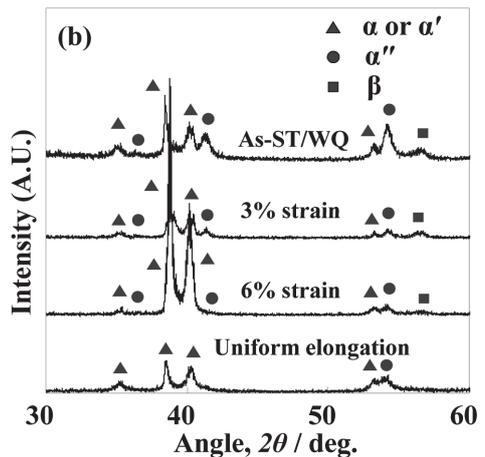
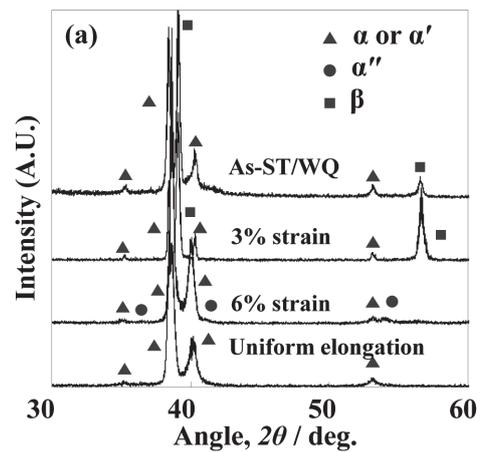


図5 溶体化処理及び3%、6%及び一様伸びまで引張変形した試験片のX線回折解析

(a) 900°C溶体化処理/水冷, (b) 930°C溶体化処理/水冷

X-ray diffraction analyses for as solution treated specimen and specimens subsequently tensile deformed at 3%, 6% strain and up to uniform elongation at room temperature (a) STed at 900°C and (b) STed at 930°C followed by water quenching (WQ)

写真1及び写真2に、図5のX線回折を実施した試験片のTEM組織を示す。

900°C/WQ材では、STまま(写真1(a))では初析 α 相間の変態 β 相は残留 β 相であり、また、制限視野回折で β 相中に ω 相の回折パターンも確認された。伸び3%引張変形後では、一部、少量ではあるものの変態 β 相中に α'' 相が観察された(写真1(b))。さらに伸び6%引張変形後では、 β 相は観察されず、 α'' 相が主に観察され、僅かながら α' 相も観察された。引張破断時の平行部では、変態 β 相中には α' 相のみが観察された(写真1(c))。以上の結果は、基本的にX線回折結果と一致していた。

930°C/WQ材では、STまま(写真2(a))では変態 β 相の大部分は α'' 相であり、一部残留 β 相が確認された。この残留 β 相中には ω 相も確認された。伸び3%、6%と引張歪が増えるに従い、変態 β 相中の α'' 相や残留 β 相は減少し、 α' 相が増加した(写真2(b))。引張破断時の平行部では、

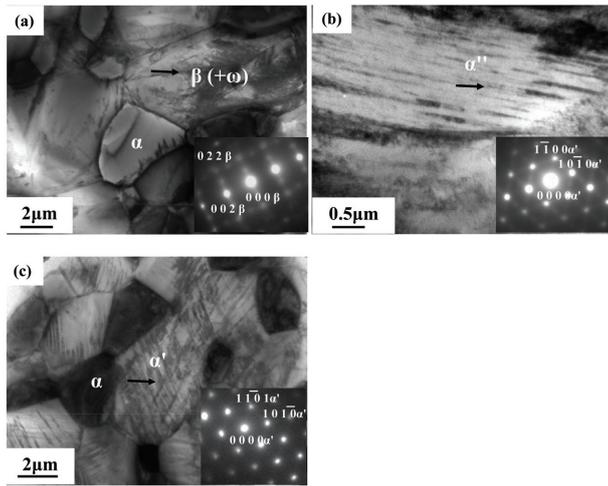


写真1 900°C/WQ材のTEM組織

(a) 溶体化処理／水冷まま, (b) 引張途中止め (3%伸び), (c) 一様伸びまで変形

TEM microstructures for the specimens solution treated at 900°C followed by water quenched (WQ) and plus tensile deformed

(a) as solution treated, (b) tensile deformed at 3% strain, (c) tensile deformed up to uniform elongation

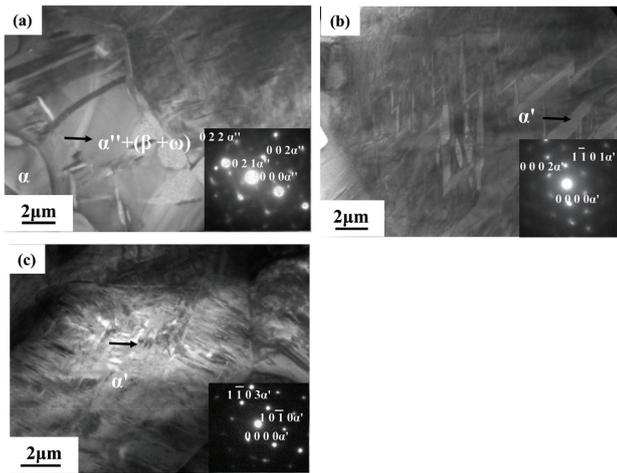


写真2 930°C/WQ材のTEM組織

(a) 溶体化処理／水冷まま, (b) 引張途中止め (3%伸び), (c) 一様伸びまで変形

TEM microstructures for the specimens solution treated at 930°C followed by water quenched (WQ) and plus tensile deformed

(a) as solution treated, (b) tensile deformed at 3% strain, (c) tensile deformed up to uniform elongation

900°C/WQ材と同様に変態β相はα'相のみであった(写真2(c))⁷⁾。

4. 考 察

以上のように、Super-TIX®523AFMは熱処理条件により機械的特性を大きく変化させることができ、特に、α+β二相高温域の900及び930°CでのST/WQにより、低0.2%耐力、高引張強度、低ヤング率等、特異な機械的特性を示した。また、図4に示したように広範囲で強度レベルを変化させる

ことができる。これら特性が得られた理由について考察する。

4.1 低0.2%耐力及び高引張強度の発現機構

まず、低0.2%耐力及び高引張強度が得られた理由について考察する。900°C/WQ材では、STままでは変態β相は残留β相であったのが、6%引張変形時ではα''相、さらに引張破断時にはα'相と変化していた。これは、β相からα''相を中間遷移相とし、最終的にα'相へ2段階の加工誘起変態(β→α''→α')を生じたことを示している。一方、930°C/WQ材では、STままで変態β相はα''相であり、引張変形により変態β相はα'相となっており、α''→α'相への加工誘起変態を生じたと考えられる。以上のように、900°C/WQ材及び930°C/WQ材とも、ST/WQ後に室温で存在した変態β相は安定度が低く、加工誘起変態を生じている。そのため、著しく低い外部応力で相変態し、見かけの0.2%耐力が低くなったと考えられる。一方、加工誘起変態により生じた最終生成相であるα'相は高い加工硬化能を有しており、高引張強度を発現していると考えられる。

4.2 低ヤング率の発現機構

900°C/WQ材及び930°C/WQ材ではβ型チタン合金並みの低ヤング率を発現した。一般に純チタン、α型チタン合金及びα+β型チタン合金のヤング率は110GPa前後である。一方、β型チタン合金はSTままで約80GPa程度である。また近年、生体材料を中心に開発されている特殊なβ型チタン合金では、60～65GPaの極低ヤング率である。このような極低ヤング率は、β相の組成がMs点やMf点が室温近傍となる組成の場合に発現することが知られている^{8,9)}。チタンでは、β相の安定化指標の一つとしてMo当量(Mo当量=[%Mo]+2.9×[%Fe]-[%Al])¹⁰⁾が良く用いられる。このMo当量が約5～8%の範囲において、上記のようにMs点やMf点が室温近傍になる。表2に850°C/WQ材、900°C/WQ材及び930°C/WQ材のβ相の体積分率及びβ相のMo当量を示す。AC材や他のα+β型チタン合金とさほど大きな差がなかった850°C/WQ材のMo当量は約11.2%と高かったのに対し、低ヤング率を示した900°C/WQ材では約7.0%、930°C/WQ材では約4.9%であり、極低ヤング率を示すMo当量範囲に属している。さらに、

表2 溶体化処理／水冷材の変態β相分率と変態β相成分のMo当量

Volume fraction and Mo equivalent of transformed β phase for the specimens solution treated at 850, 900 and 930°C followed by water quenched

Specimen	Volume fraction of β (%)	Mo equivalent* of β (%)
850°C/WQ	55	11.3
900°C/WQ	71	7.0
930°C/WQ	92	4.9

* [% Mo] + 2.9 × [% Fe] - [% Al]

ST 後の変態 β 相分率 (900°C/WQ 材: β 相, 930°C/WQ 材: α'' 相) は 900°C で約 71%, 930°C で約 92% と高い。そのため, β 相の組成が極低ヤング率を有する範囲にあり, かつ, その β 相の体積率が高いため, 試料全体のヤング率が β 合金並みに低くなったと考えられる。

4.3 時効処理による高強度化

最後に STA による高強度化の機構について考察する。一般に near β 型の $\alpha + \beta$ 型チタン合金や β 型チタン合金では, ST 後の A 処理時に β 相中に α 相が微細析出することにより高強度化する。しかし, 本合金は 900 及び 930°C で ST/WQ 後, 450°C で A 処理すると, 僅か数分で急激に硬化する特異な現象を示す^{11, 12)}。この硬化は β 相中への α 相析出ではなく, β 相の等温マルテンサイト変態により発現する可能性が指摘されている。本報で実施した A 処理温度は 500 ~ 550°C と若干高いものの, 同様の機構により高強度化した可能性がある。

5. 結 言

Super-TIX[®]523AFM (Ti-5Al-2Fe-3Mo) の機械的特性を広範囲に制御するための基礎知見を得るため, 溶体化及び時効処理が室温での機械的特性に及ぼす影響を調査した。以下に結論を示す。

- 1) 室温での機械的特性は熱処理条件を変化させることにより, 0.2%耐力: 400 ~ 1350MPa, 引張強度: 1050 ~ 1700MPa, ヤング率: 78 ~ 120GPa など幅広く変化させることができる。
- 2) 900 及び 930°C で溶体化/水冷を施すと, 2段階の加工硬化を示す S-S 曲線が得られ, 著しく低い 0.2%耐力: 400 ~ 600MPa, 高引張強度: 1250 ~ 1400MPa, さらに β 型チタン合金並みの低ヤング率: 約 78GPa 等, 一般の $\alpha + \beta$ 型チタン合金とは異なる特異な特性が得られる。
- 3) 900 及び 930°C での溶体化/水冷により生成した変態 β 相 (900°C/WQ: 残留 β 相, 930°C/WQ: α'' 相) は著しく安定度が低く, 室温変形中に低外部応力で加工誘起変態を示す (900°C/WQ: $\beta \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha'$, 930°C/WQ: $\alpha'' \rightarrow \alpha'$)。そのため見かけの 0.2%耐力が低くなったと考えられる。また, 加工誘起変態により生じた最終生成相である α' 相は高い加工硬化能を有しており, 高引張強度を発現させていると考えられる。

- 4) 900 及び 930°C で溶体化/水冷により得られる低ヤング率も安定度の低い変態 β 相及びその高い体積分率: 70%以上により発現したと考えられる。
- 5) 以上のように, 幅広い機械的性質を発現させることのできる Super-TIX[®]523AFM はこれら高機能特性を活用し, 新たな用途への適用が期待される。

参考文献

- 1) 藤井秀樹, 高橋一浩: 新日鉄技報. (375), 99 (2005)
- 2) Fujii, H., Takahashi, K., Soeda, S., Hanaki, M.: Titanium'95 Science and Technology, ed. by Blenkinsop, P.A., Evan, W.J., Flower, H.M., TIM, 1996, p. 2539
- 3) 藤井秀樹, 前田尚志: 新日鉄住金技報. (396), 16 (2013)
- 4) 森健一, 高橋一浩, 藤井秀樹: チタン. 55 (2), 118 (2007)
- 5) Mori, K., Fujii, H.: Ti-2007 Science and Technology, ed. by Niinomi, M., Akiyama, S., Ikeda, M., Maruyama, K., JIM, 2007, p. 729
- 6) Mori, K., Fujii, H., Fukaya, N., Tominaga, T.: Proc. of Ti-2011 Int. Nat. Conf. on Ti, ed. by Zhou, L., Chang, H., Lu, Y., Xu, D., The Nonferrous Metals Society of China, 2012, p. 2232
- 7) Kunieda, T., Takahashi, K., Mori, K., Fujii, H.: Proc. of Ti-2011 Int. Nat. Conf. on Ti, ed. by Zhou, L., Chang, H., Lu, Y., Xu, D., The Nonferrous Metals Society of China, 2012, p. 1049
- 8) Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S.: Mater. Trans. 46 (5), 1070 (2005)
- 9) Inamura, T., Hosoda, H., Wakashima, K., Miyazaki, S.: Mater. Trans. 46 (7), 1597 (2005)
- 10) Bania, P. J.: β Titanium Alloys in the 1990's. Warrendale, TMS, 1993, p.6
- 11) 國枝知徳, 藤井秀樹, 高橋一浩, 和田恵太, 竹元嘉利: CAMP-ISIJ. 26, 442 (2013)
- 12) 國枝知徳, 藤井秀樹, 高橋一浩, 和田恵太, 竹元嘉利: CAMP-ISIJ. 26, 443 (2013)



國枝知徳 Tomonori KUNIEDA
鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部
光駐在 主任研究員 博士 (工学)
山口県光市大字島田3434 〒743-8510



森 健一 Kenichi MORI
鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部
主幹研究員



高橋一浩 Kazuhiro TAKAHASHI
鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部
主幹研究員



藤井秀樹 Hideki FUJII
鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部長
工博