

© 1987 ISIJ

チタン合金の最近の進歩の材料学的諸問題



和 泉 修*

Metallurgical Aspects of Recent Developments in Titanium Alloys

Osamu IZUMI

1. はじめに

工業的規模で Ti の精製技術の基礎が確立されたのは、W. KROLL が 1940 年に TiCl_4 を不活性ガス雰囲気中で Mg により還元して、スポンジ Ti を得る方法 (KROLL 法) を発明してからのことである。この KROLL 法を基にアメリカで Ti 生産が本格的に開始されたのは第 2 次大戦後である。

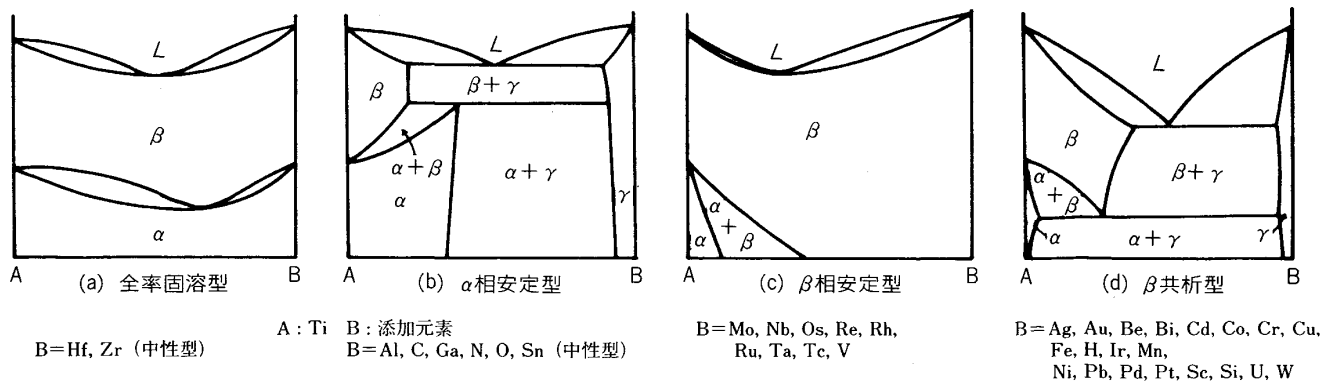
ところでわが国では第 2 次大戦中に砂鉄から Ti を抽出する研究が行われたが、成功するには至らなかった。戦後含 Ti 砂鉄から電気鉄を作っていた大阪特殊製鉄 (現大阪チタニウム製造 K.K.) がスラグ中に含まれる 50% の TiO_2 を Cl_2 と反応させて TiCl_4 とし、それを Mg で還元して Ti を得る方法に成功し、工業化が図られたのは 1952 年のことであつた。1953 年招きに応じて KROLL 博士が来日し、ここに新金属 Ti への期待と夢で Ti ブームが湧き超こつた。1954 年には工業規模の溶解炉が稼動し始め、展伸材としての Ti が生産されるに至つた。その後輸出の停滞により Ti 工業は一頓挫をきたしたが、この低迷期に黙々として続けられた関係者の技術開発の努力は、やがて到来した 1960 年代の石油化学工業の急速な成長、1970 年代以降の火力・原子力発電所の急増や中近東の海水淡水化装置の普及にも機敏に対応することを可能とし、今やわが国のスポンジ Ti、純 Ti

展伸材の生産能力は世界のトップレベルの座を確保するまでになった。しかしわが国の工業体系の特殊事情から Ti 合金の需要は極めて少なく、わが国の Ti 工業は Ti の耐食性を生かした純 Ti の生産が主となつており、欧米とは逆の様相を呈している。今後の発展のためにも、わが国独自の合金開発が望まれる。

本稿においては Ti 合金の最近のトピックスの中から、エンジン部材としての耐熱 Ti 合金、変形能に優れた β Ti 合金、未知の分野である Ti を含む金属間化合物、そして粉末成形や超塑性を利用したプロセス技術を取り上げ、それらの動向を材料学的観点から眺めてみたい。

2. 耐熱 Ti 合金

Ti に合金元素を添加すると、元素の種類により α/β 変態温度が変動し、また変態温度に幅を生じて $\alpha+\beta$ 二相領域が出現するようになる。これらのうち、変態点を上昇させて α 相領域を拡大する合金元素を α 相安定化元素、逆に変態点を下降させて β 相領域を拡大するものを β 相安定化元素、そのいずれにも属さないものを中性的元素と称している。この分類を図 1¹⁾ に模式的に示す。中性型には状態図全域にわたつて α も β も全率固溶体を形成する場合 (Hf, Zr) と、固溶度に制限を生じる場合 (Sn) がある。 β 相安定型には変態点が下降するだけのもの (Nb, Ta, V) と、共析変態を生じるもの (Cr,

図1 Ti合金状態図の分類¹⁾

昭和 61 年 7 月 11 日受付 (Received July 11, 1986) (依頼解説)

* 東北大学金属材料研究所教授 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

Fe, Mn) とがあり, またいずれも β Ti と全率固溶体を形成するもの (Nb, V, Cr, Mo, W) とそうでないものがある. これらの添加元素を組み合わせることで各種合金が開発されているが, 常温における構成相により α 合金, $\alpha+\beta$ 合金, β 合金に大別される.

β 合金の結晶構造は bcc で耐熱性が期待されないため, 耐熱合金の開発は主に α 合金ないし $\alpha+\beta$ 合金に対して行われた. α 相安定型金属元素として唯一のものは Al であるが, 添加量を多くすると規則相 Ti_3Al を生じて脆化するため, Sn や Zr などの中性的元素を複合添加する試みがなされ, このようにして 1950 年代初期に開発された合金に Ti-5Al-2.5Sn があり, 今日でも使用されている. この合金の耐クリープ性や引張強度は約 300°C まで保障され, 溶接可能であるが冷間加工性は悪い. その他スーパー α 合金と称して, α 相安定化元素を多量に含む合金の開発も試みられたが, 難加工性である上規則化による脆化を生じて日の目を見なかった. 規則化を生じない限界として経験的にアルミ当量 ($Al + Sn/3 + Zr/6 + 10 \times O_2 < 9 \text{ wt\%}$) が与えられたりもした.

しかしエンジンの性能向上につれ α 単相合金では改善に限界があるため, 合金開発の眼は $\alpha+\beta$ 二相合金に向けられた. 当初 Mn, Fe, Cu, Cr などの β 相安定化元素のみを添加したものが調べられたが, ω 脆化や金属間化合物形成などのためうまくいかなかった. 次に $\alpha+\beta$ 両相の安定化元素を適宜添加する試みがなされ, 今日でも実用に供されている数々の $\alpha+\beta$ 合金が開発された. 例えば米国においては Ti-6Al-4V (6-4) や Ti-7Al-4Mo が, 英国においては Si で耐クリープ性改善効果を図った Ti-4Al-2Sn-4Mo-0.5Si (IMI550) が誕生し, 耐用温度は 350~400°C に上昇した.

ところで耐熱合金開発研究の蓄積が進むにつれ, 高温耐クリープ性を発現させるのに必要な条件として, 十分に固溶強化された α 相をベースとすべきこと, そして比較的安定な β 相は必ずしも重要ではないことがわかってきた. ここに一群の near- α 合金が創出されることになる. 例えば α 合金 Ti-11Sn-2.25Al をベースに開発された Ti-11Sn-2.25Al-5Zr-1Mo-0.2Si (IMI679) は, $\alpha+\beta$ 領域で加工・熱処理することにより耐用温度は 450°C に届いた. また Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (6-2-4-2) も開発され, 耐用温度は約 470°C までになった. この合金は後で (1975 年) 0.1Si が添加された (6-2-4-2S).

その後ジェットエンジンの大幅な改良, 超音速機の出現に伴い, 耐熱 Ti 合金にもさらに苛酷な性能が求められた. その最たるものはクリープ抵抗である. 1970 年代中頃までの $\alpha+\beta$ 合金の熱処理はすべて $\alpha+\beta$ 領域で行われていたが, このクリープ抵抗改善の要求は near- α 合金を β 処理することでかなえられた (図 2)³⁾. β 処理により得られる針状組織が改善に寄与したのである. しかしそのままでは靱性に欠けるので熱処理や組成

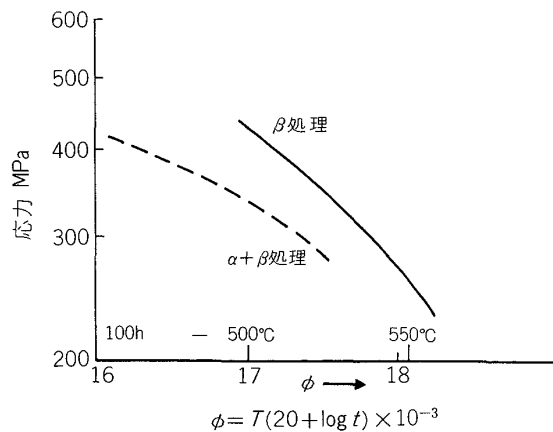


図 2 IMI 685 合金を $\alpha+\beta$ 処理ならびに β 処理した場合のクリープ性比較 (Larson-Miller 指数 ϕ でプロット)³⁾

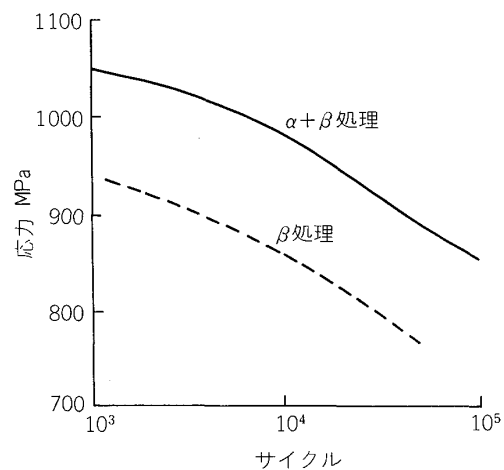
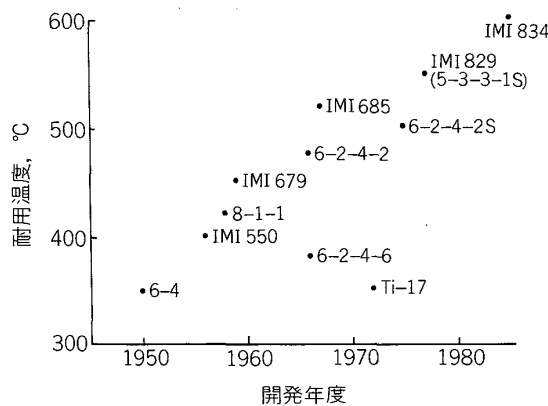


図 3 Ti-6Al-4V の低サイクル疲労におよぼす $\alpha+\beta$ 処理ならびに β 処理の効果の比較³⁾

に検討が加えられ, Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si (IMI685) などの新 near- α 合金が開発され, 耐用温度は 520°C に及んだ. これらの near- α 合金から派生していくつかの中温用 $\alpha+\beta$ 合金も開発された. すなわち IMI679 から Ti-2.25Al-11Sn-4Mo-0.2Si (IMI680), IMI685 から Ti-6Al-5Zr-4Mo-1Cu-0.2Si (IMI700), 6-2-4-2 から Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (6-2-4-6) や Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17) などである.

ところがエンジンが高性能化され, さらに研究が進むと, エンジン部材としてはクリープ抵抗や引張強さもさることながら, 疲労抵抗がより優先されるべき基本的性質であるとみなされるようになった. そして検討の結果, 疲労強度はクリープ抵抗の場合とは逆に, β 処理材よりも $\alpha+\beta$ 処理材の方が優れることがわかった (図 3)³⁾. この相反する因果関係は, 合金開発をますます困難なものにした. これを打開するために合金組成の選択はもちろんのこと, 加工・熱処理プロセス技術の綿密な検討が図られた. ポイントはクリープ抵抗のための針状組織と,

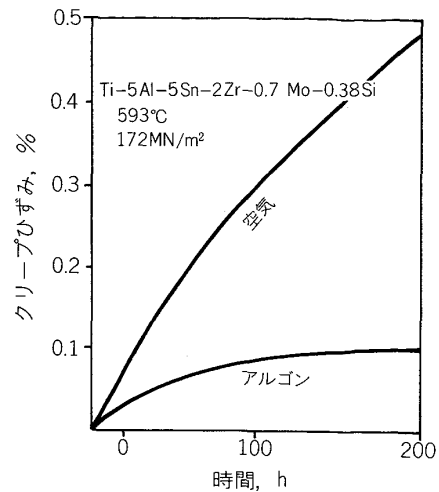
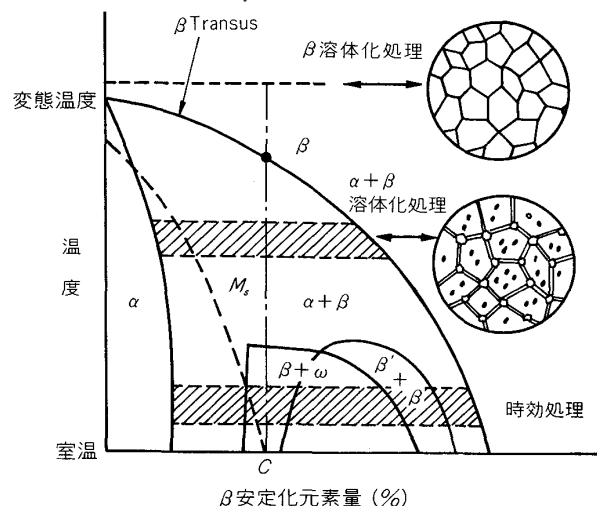
図4 耐熱 Ti 合金の発展の経緯³⁾

疲労強度のための $\alpha+\beta$ 組織とを両立させることであった。そして β 結晶を微細にするような鍛造条件、多段再結晶熱処理により Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb-0.3Mo-0.3Si (IMI829) や Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si (6-2-4-2S) が開発され、耐用温度は 550°C に上昇した。IMI829 は β 処理 near- α 合金ともいふべきもので、Al, Sn, Zr でクリープ抵抗、Mo を Nb で置き換えることにより耐酸化性を持たせ、 β 結晶微細化のために $\alpha+\beta$ 領域であらかじめひずみを与え、 β 領域で再結晶させる加工熱処理を施す。その後さらに疲労強度改善の検討が行われた。組織微細化のためには $\alpha+\beta$ 処理の方が良いが、従来の near- α 合金では $\alpha+\beta$ 領域が狭いため処理が困難であった。そこで合金組成を調整して β トランザスの傾きを変え、 $\alpha+\beta$ 処理をやすくしてクリープ・疲労両特性を再立させた IMI834 が開発され、耐用温度は 600°C にまで到達するに至った。これは $\alpha+\beta$ 処理 near- α 合金とでもいふべきものである。これら合金開発の根本理念は β 相量比の増大につれクリープ抵抗の増大すること、そして疲労強度の減少すること、この両者の妥協を図り、加えて組織微細化のプロセス技術と性能改善のための合金元素の選択を図ったことである。図4³⁾ は耐熱 Ti 合金の発展の経緯を模式的に示したものである。

ところで Ti はもともと活性な金属である。高温になると O や H が拡散侵入して材料を劣化させる。合金の場合、特に $\alpha+\beta$ 合金は 500°C 以上になると O が α/β 界面を拡散侵入し、図5³⁾ に示すように耐クリープ性を劣化させる。これは O は α 相安定化元素のため $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を誘起し、体積変化に伴い転位を発生させるためである。この防止策として表面に Pt や Au をイオンプレーティングすると効果的であるという。

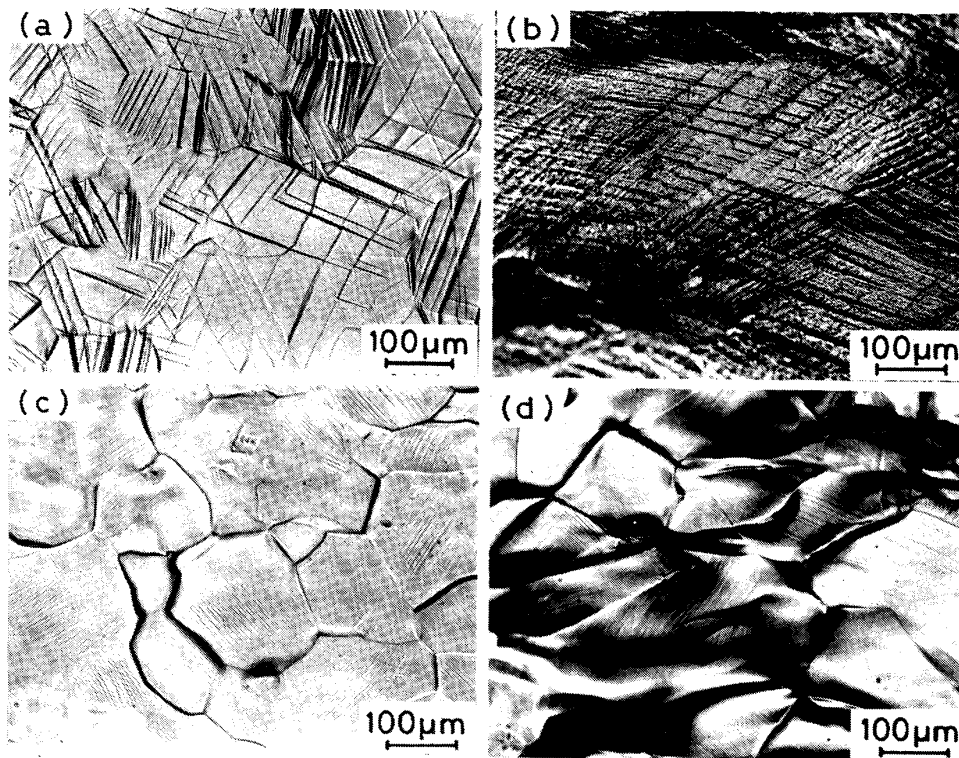
3. β 型 Ti 合金

Ti に Mo, Fe などの β 相安定化元素を添加すると、図6¹⁾ に示すように α/β 変態点が下がって β 相領域が拡大する。添加量がある量以上になると β 相領域から急冷することによって、 β 相は完全に室温でも残留するよ

図5 Ti-5Al-5Sn-2Zr-0.7Mo-0.38Si の空気中および Ar 気流中におけるクリープ曲線の比較³⁾図6 $\alpha+\beta$ 合金の状態図と熱処理の概略¹⁾

うになる。この限界はほぼ室温における M_s 点近傍である。添加量がこれ以下であるとマルテンサイト変態を起こし、 β 相を完全に残留させることはできない。 β 型実用合金には β 相安定化元素以外に Zr, Sn や Al が添加されることが多い。Zr と Sn は中性元素であるが、これを β 型合金に添加すると β 相安定化に寄与する。また Al は ω 相の生成温度を下げ、生成時間を遅らせるために脆化を防ぎ、さらに時効中に析出する α 相を強化する。

近年 Ti 合金は $\alpha+\beta$ 合金よりもさらに高強度・高靱性を有する合金が要求されるようになり、熱処理性に優れる near- β 合金、あるいは加工性・靱性に優れる β 型合金へと関心が向けられている。 β 型合金の研究は他の Ti 合金にくらべると立ち遅れていたが、最近の研究によると bcc 合金でありながら優れた諸性質と共に、特異な塑性挙動を示すことが明らかとなってきた⁷⁾。すなわち、準安定 β 合金のうち最も β 相が不安定な合金組成



上段: Ti-10Cr の変形初期 (a) と破断時 (b)
 下段: Ti-13Cr の変形初期 (c) と破断時 (d)
 写真 1 β 型 Ti-Cr 合金の変形モード⁷⁾

では $\{332\} \langle 113 \rangle$ という珍しい変形双晶が変形を支配し[†], 合金濃度が増え β 相が安定になるにつれてすべり変形に移行するという特色を持っている。写真 1⁷⁾ は Ti-Cr 合金の例で, 変形の初期より破断に至るまで Ti-10 wt%Cr では変形双晶, Ti-13 wt%Cr ではすべりが変形を担っていることを示している。このような変形モードの違いは機械的性質にも反映される。図 7⁷⁾ は Ti-Cr 合金の機械的性質の組成依存性を示す。黒マークは変形双晶, 白マークはすべりによる変形モードである。すなわち, 変形双晶が発生すると低い降伏強度, 大きな加工硬化率, 大きな伸び, 小さな絞りをもたらす, すべりが発生するとこれらの傾向は逆となる。図中 8% Cr のものの不連続変化は双晶内に応力誘起 ω 変態が生じたことによる。このように $\{332\} \langle 113 \rangle$ 変形双晶の発生により変形能は改善されるが, この特異な双晶の出現は β 相の不安定性に由来するといわれる。このような変形の特徴は他の β 型 Ti 合金: Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Fe, Ti-V などについても共通に認められ, さらに Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (β -III) や Ti-15Mo-5Zr などの実用 β 型 Ti 合金の優れた機械的性質にも深く関わっている。

β 型 Ti 合金の変形挙動で注目されるのは高温で超塑

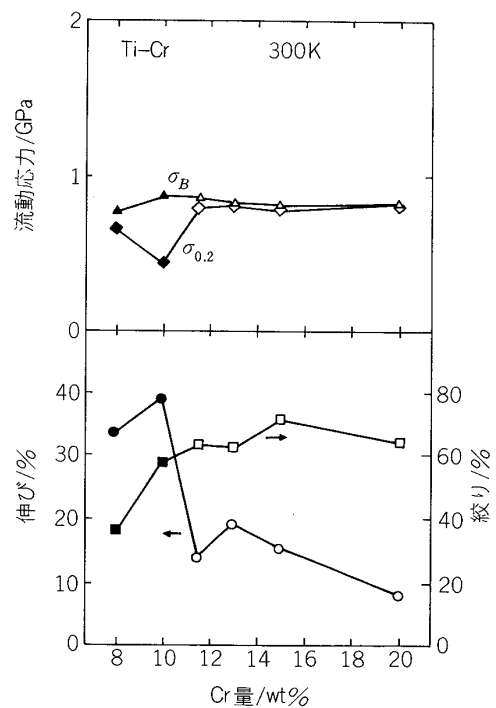


図 7 Ti-Cr 合金の機械的性質の組成依存性。黒マークは変形双晶, 白マークはすべりによる変形⁷⁾

性に匹敵する変形能を有することである。加工軟化後定常変形が続くが, この間サブグレイン組織が形成される。

[†] bcc 系の変形双晶は一般に $\{112\} \langle 111 \rangle$ である。

いわゆる超塑性変形ではないが、この高変形能は精密成形に有利であり、逆の観点からすると耐熱材料としては不適ということになる。

ところで耐食用途に対しては純 Ti が用いられるのが普通であるが、Ti-Mo 系 β 型合金は数少ない耐食性 Ti 合金の一つである¹⁾。純 Ti は硝酸のような酸化性の酸に対する耐食性では優れているが、硫酸や塩酸のような還元性環境における耐食性は必ずしも十分ではない。このような腐食環境に対して Ti-0.2 Pd 合金が優れた耐食性を示すが、Ti-15Mo-5Zr や Ti-15Mo-0.2Pd β 型合金はさらに耐食性が優れており、還元性環境における適用範囲の拡大に Mo 添加が有効であることを示している。

β 型 Ti 合金で近年脚光を浴びているものに Ti-Nb 系超電導材料がある。この合金は全率固溶体型であり、超電導特性の優れる 45~60 wt% Ti の組成のものについて開発が図られた。99.999% 以上の強加工によつて緻密な転位のセル構造が形成され、さらに時効処理により α 相や ω 相が析出する。これらがピン止め点となつて臨界電流密度 J_c を上昇させるが、Zr や Ta を添加してさらに特性改善を図る試みがなされている。

4. 金属間化合物

特定組成の合金が不連続的にその性質を変化することから、人々が化合物的合金の存在に気付くようになったのは 19 世紀になつてからのことである。当時は学問・研究が未熟の段階であり、合金相の解明には幾多の失敗や苦難の変遷をたどらざるを得なかつた。金属間化合物が学問的に認知されたのは、ようやく今世紀に入つてからのことである。金属間化合物は当初学問的興味の対象として扱われたが、応用例となると数少なく、ましてや金属間化合物単体、ないしそれをベースとする実用材料の例は局限される。この原因は金属間化合物の実体はまだ不明な点が多く、結晶構造が一般に複雑で組成範囲が限定され、硬くて脆くて取扱いに不便であるなどのために、あえて避けられていた傾向があつた。現在の実用合金の大半は試行錯誤の結果探り出されたものであり、金属間化合物が構成相として寄与しているものも多い。しかし金属間化合物が同定されたのは多くの場合、実用合金として開発後しばらく経過してからのことである。すなわち結果として金属間化合物があつたのであり、ましてや当初から金属間化合物をベースとして開発されたものは最近まで皆無に近かつた。

ところで最近研究の進展につれ、金属間化合物はにわかに未来材料として注目され期待されるようになった。それは従来の慣用材には望むべくもない数々の特性が秘められているからである。そして多種多様の金属間化合物が耐熱材料、形状記憶材料、超電導材料、磁性材料、半導体材料、エネルギー関連材料などとして開発研究が

活発に展開されている。このなかで Ti が関与した有望なものに耐熱材料 (TiAl, Co_3Ti)、形状記憶・超弾性材料 (TiNi)、水素吸蔵材料 (FeTi)、超硬材料 (TiC, TiN) などがある。

TiAl は軽量耐熱材料として近年各国において開発が図られているものである。図 8 に Ti-Al 二元系状態図、図 9 に TiAl の結晶構造と主すべり系を示す。TiAl は化学量論組成より Al 側に比較的広い固溶範囲を有し、Ti 原子と Al 原子が (002) 面に交互に積層した $L1_0$ 型面心正方晶 (軸比=1.02) の規則構造を組む。比重は 3.6 と小さく、融点まで規則化している。図 9 からわかるように、すべり面 $\{111\}$ のすべり方向 $\langle 110 \rangle$ は等価ではなく、普通転位と超格子転位の 2 種類の転位が存在する。TiAl の機械的性質で特徴的なことは、 Ni_3Al な

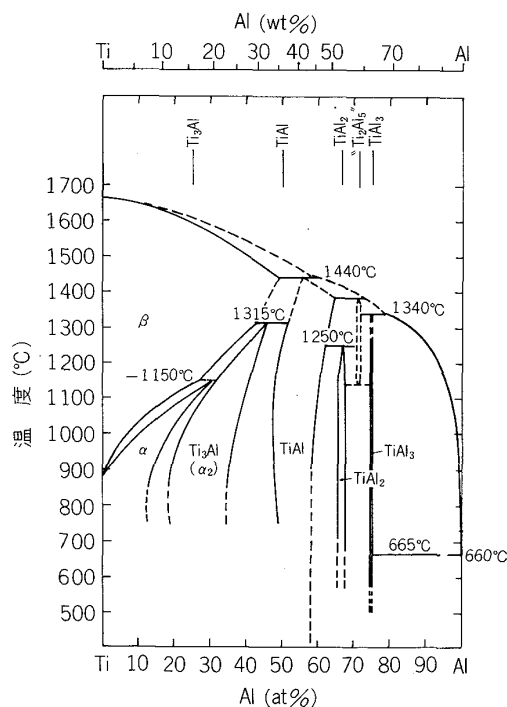


図 8 Ti-Al 二元系状態図

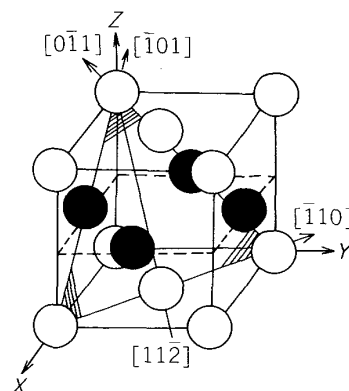


図 9 TiAl 金属間化合物の $L1_0$ 型超格子構造とすべり系

どの $L1_2$ 型金属間化合物で見られると同様の強度の逆温度依存性を示すことである。すなわち図10⁸⁾に示すように、温度上昇につれて強度は増大し、ある温度でピークを形成する。結晶方位、すなわち活動する転位が超格子転位か普通転位かによつて傾向が異なる。この機構は未詳の段階であるが、この異常性は耐熱材料として正にうつつけであり、TiAl が軽量耐熱材料として期待されるゆえんである。TiAl はまたクリープ性に優れ、クリープ強度を比重で割つた比強度でくらべると、Ni 基超合金を凌駕するといわれる。さらに TiAl の耐熱材料として好ましい点は、高温での耐酸化性に優れることである。図11³⁾に示すように TiAl は 900~1000°C の高温での耐酸化性が(殊に Nb 添加材で)圧倒的に優れている。しかし TiAl の実用化を阻んでいる最大の要因はその脆さである。添加元素、変形応力条件、変形温度、

粉末成形などについての検討が各方面で続けられている。

かつての金属間化合物は脆いものという定説は、最近の研究でつぎつぎと打破されつつある。 $L1_2$ 型 Co_3Ti はそのようにして導き出された延性的金属間化合物の一つである⁹⁾¹⁰⁾。この合金はⅧ族とⅣa 族の真金属同士の組合せで、図12 の状態図に示すようにある組成幅を持ち、融点まで規則化している。図13⁹⁾と図14⁹⁾に Co_3Ti の強度と伸びの温度変化を実用耐熱合金と比較して示す。純二元の研究試料にもかかわらず、実用合金と比肩し得る特性値を示し、殊に 1000°C 近辺での強度、ならびに全域での延性が適度に保障されていることは特筆さるべきである。

TiNi は形状記憶合金や超弾性合金として有名である。形状記憶や超弾性現象はともに TiNi の熱弾性型マルテンサイト変態に起因する。TiNi 母相は M_s 点以下に温度が下がるとマルテンサイト変態を始め、 M_f 点になると母相全体がマルテンサイト相になる。逆に温度を上げていくと A_s 点 ($A_s > M_s$) でマルテンサイト相は母相への逆変態を起こし、 A_f 点で逆変態を終了する。このような可逆変態をする場合、 A_s 点以下の変態温度領域で弾性限以上の応力を加えると、各結晶面が連続的にせん断変形(すべり変形ではない)してマルテンサイト相を作る。そして材料全体がひずむ。このようにして作られたマルテンサイト相はもともと不安定であり、 A_f 点以上に加熱すると母相へ逆変態し、原子配列はもとの母相状態に戻るため、材料の形状は復元する。これが形状記憶現象である。また A_f 点以上であつても、応力を加えると応力誘起マルテンサイト変態を起こすが、不安定であるため応力を除くと再び安定な母相へと逆変態する。この過程で材料はゴムのように可逆的に変形・復元するので、この現象を超弾性と呼んでいる。形状記憶も超弾性もともに、可逆的熱弾性型マルテンサイト変態が関与した現象である。応用面では医療器材、パイプ継手、

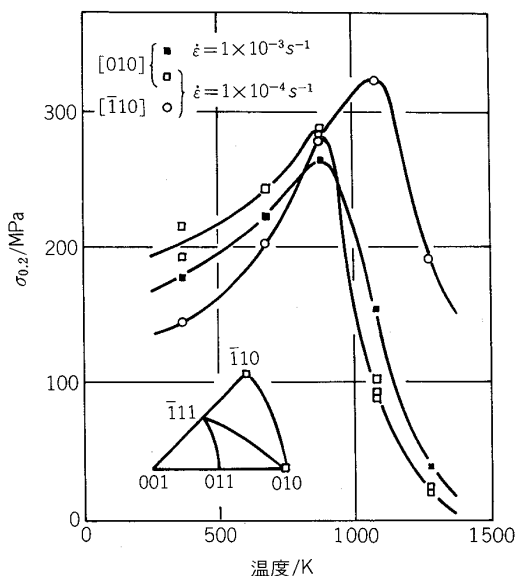
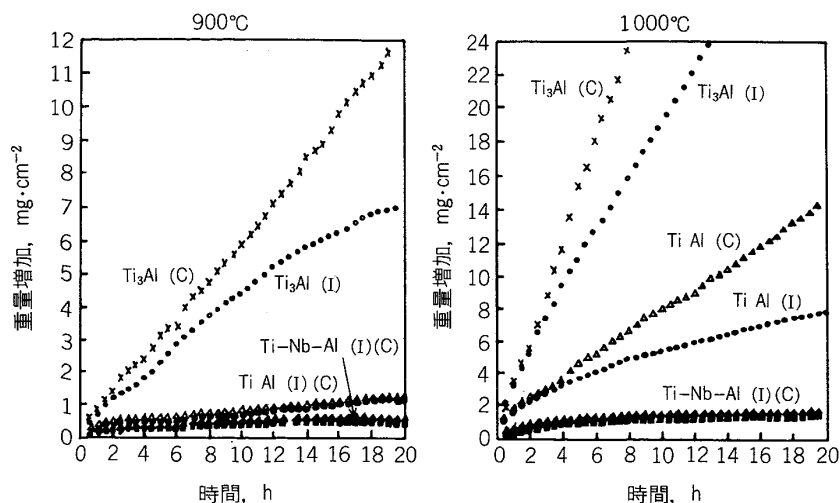


図10 Ti-40 mass% Al 合金単結晶の 0.2% 耐力の温度依存性⁸⁾



(I): 恒温保持 (C): 2h ずつ繰返し加熱した場合の酸化による重量増加³⁾
図11 Ti-Al 二元系, Ti-Nb-Al 三元系金属間化合物の耐酸化性比較

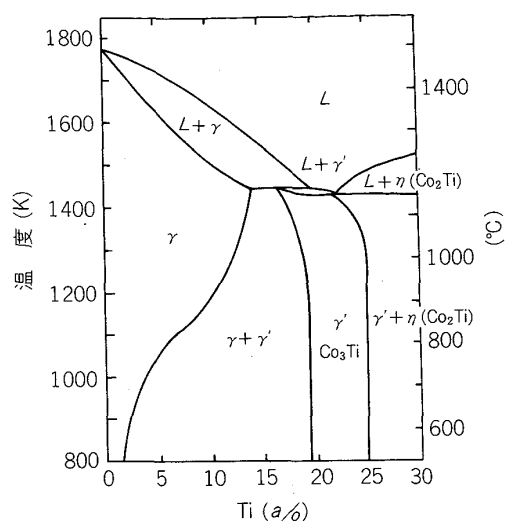
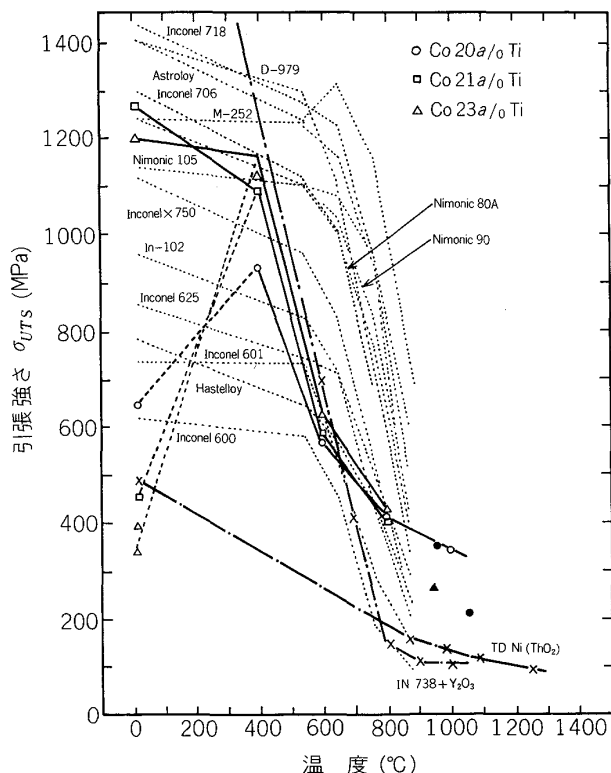
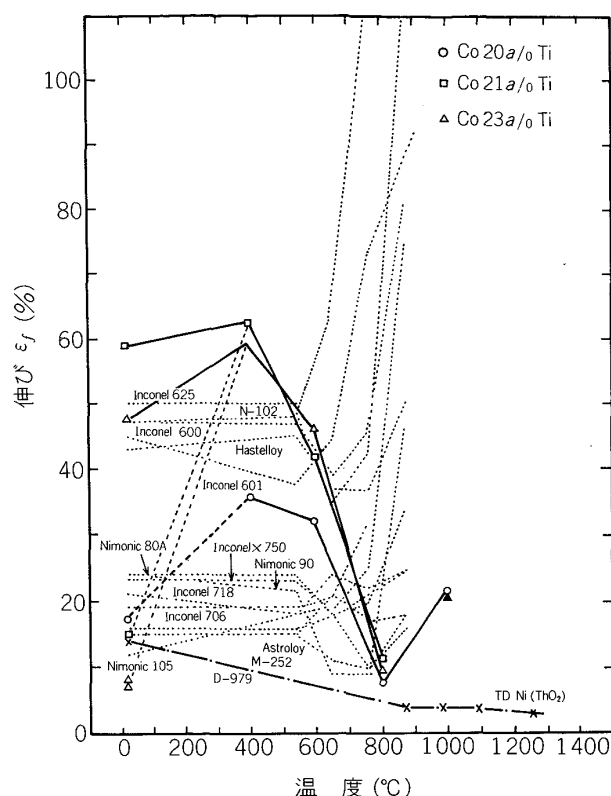


図12 Co-Ti 二元系状態図

図13 Co_3Ti (実線) の引張強さの温度依存性を実用耐熱合金 (点線) と比較⁹⁾

電気開閉器、水温調整器、ヒートエンジン、宇宙アンテナなどが挙げられる。

クリーンエネルギーである H_2 の吸蔵材料として FeTi が注目されている。適当な温度・圧力下で H 原子は FeTi の格子間位置に侵入し、金属水素化物として金属中に貯蔵される。金属水素化物中の H は、1 気圧の H_2 ガスにくらべれば 1000 倍以上、また 130 気圧の圧力ポンベ中の H_2 ガスにくらべても 10 倍以上、液体 H_2

図14 Co_3Ti (実線) の伸びの温度依存性を実用耐熱合金 (点線) と比較⁹⁾

にはほぼ匹敵する密度を持っている。その上固体として貯蔵されるので、高压ポンベなどを必要とせず、安全かつ有効なエネルギー貯蔵ならびに運搬手段である。実用上必要な条件は、 H_2 吸蔵密度が大きいこと、水素化物生成熱が小さいこと、 H_2 解離温度・圧力が適度であること、吸蔵・放出速度が大きくサイクルを繰り返しても性能が劣化しないこと、安価であることなどである。 FeTi-H の H 吸蔵密度は $5.7 \times 10^{22} \text{Hatom/cm}^3$ 、室温で数気圧の H_2 と平衡し、温度を上げるか H_2 分圧を下げると H_2 を放出し、逆の条件では H_2 を吸蔵する¹⁾。この平衡圧は第三元素添加により変化する。

TiC , TiN は超硬工具の成分相として利用される。 TiC サーメットは被削材の溶着が少ないため、高速切削に有利である。超硬合金の上に CVD, PVD, イオンプレーティングにより TiC , TiN をコーティングすると、工具寿命を著しく増大させる。これら皮膜は硬質の上、黄金色・銀灰色など美しい色を呈するので、装飾用にも使用される。また最近 TiC 単結晶は高安定電子放射特性を示す電界電子放射材料(フィールドエミッター)として極めて優れていることが見出され、高性能電顕や超微細加工への適用が期待されている。

5. プロセス技術

5.1 粉末成形

近年活性金属である Ti に対しても、その粉末製造の技術確立の努力が精力的になされ、加えて HIP, CIP などの高圧装置の開発とあいまつて、粉体を素材とする Ti 合金の Near-net-shape 成形体の実用化に、明るい見通しが得られるようになった。

粉末成形体の難点は空隙、不純物、汚染などによる靱性、クリープ性、疲労性などの劣化であり、特に活性な Ti の場合にはそれが著しいとされていた。現在までに種々の方法が検討されてきた。素材は合金組成に応じて各金属粉末を混合する方法 (Blended Elemental, BE), あらかじめ合金化したものを粉砕やアトマイズにより粉体化する方法 (Prealloyed, PA) などにより得られ、これを圧粉・焼結・加工・熱処理することにより、最近では特に PA 材で鋳物、鍛造材に匹敵する合金が得られるようになった (図15)²⁾。しかし BE 材は素粉にスポンジ Ti を利用するため、Mg や Na の塩による孔残留の傾向がある。粉末法の特徴は Near-net-shape に成形することができるため材料費の節減が期待されることのほか、微粒子なるが故にバルク材のプロセスでは得られない効果を利用することができる。例えば組織微細化による超塑性現象の発現、あるいは機械的性質 (特に耐疲労性) の改善、さらには粉体製造時の急冷条件を利用して強制固溶体の形成と均一な微細析出相の導出などである。

粉末分野で面白いのは H_2 の利用である²⁾³⁾。一つはバルク材を粉砕して粉末を得る過程で、まず水素化して脆くし、粉砕後に脱水素する方法 (Hydride-Dehydride, HDH) である。得られる粉末は角ばっており、汚染されやすいが安価である。 H_2 利用の他の例は組織調整のための H_2 一時添加で、化学熱処理法 (Thermochemical

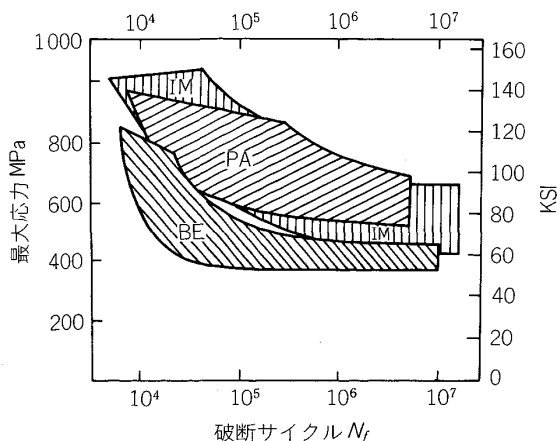


図15 Ti-6Al-4V の粉末成形材 (金属粉末材 BE, 合金粉末材 PA) とインゴット鍛造材 (IM) の疲労性の比較²⁾

Processing, TCP) と呼ばれるものである²⁾。HIP では粉末粒子に十分な変形を与えることができないため、組織調整が困難である。しかし H_2 を一時添加して変態温度を下げることにより生じる組織変化を利用し、適宜組織を調整の後に脱水素処理を施せば機械性に優れる粉末成形材を得ることができる。

5.2 超塑性

他の微細二相合金の場合と同様、 $\alpha+\beta$ 二相 Ti 合金も条件が整えば典型的な超塑性を示し、既に成形加工に

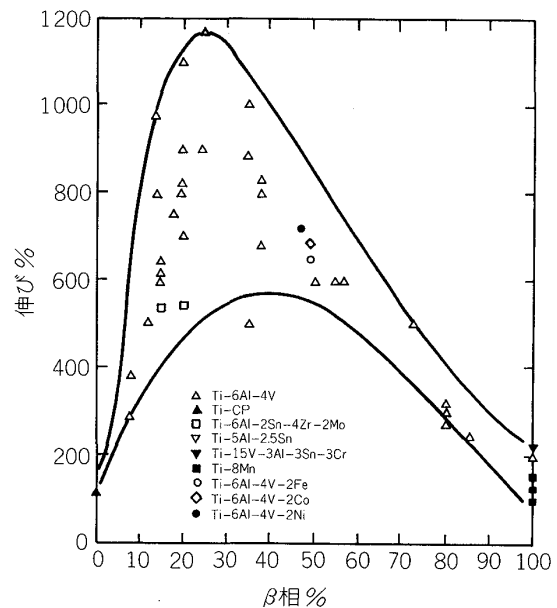


図16 各種 Ti 合金の β 相容積率と高温伸び³⁾

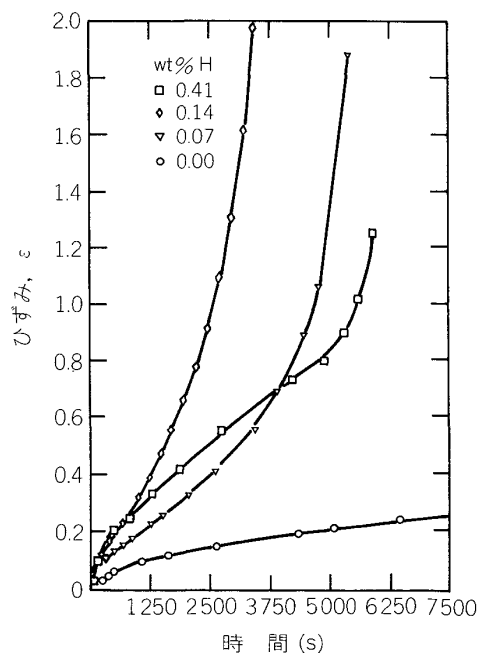


図17 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo の超塑性におよぼす水素添加の影響¹¹⁾

実用されている。超塑性に影響を与える材料因子は結晶粒度とその分布、結晶成長、相比、結晶粒形状、集合組織などである。 $\alpha+\beta$ Ti 合金は加工・熱処理履歴により組織が千変万化するので、組織の調整ならびに変形温度の管理には細心の注意が必要である。変形機構については相変らず統一した理解は得られていないが、Ti 合金の場合は β 相が変形の大部分を受持つているとの報告が多い。しからば β 相 100% にすれば最も超塑性的になる筈であるが、実際には図16³⁾に示すように約 40% 付近でピークとなる。組織安定化への α 、 β 両相のバランス効果である。また微細組織を得るため、粉末成形からのアプローチとして粉末にあらかじめひずみを与えて活性化させ、焼結時に微細な再結晶粒を得る Thermo-plastic process と呼ばれるものがある²⁾。

超塑性においても H_2 添加効果の面白い利用法がある。前述のごとく H_2 添加は β トランザスを下げる。すなわち $\alpha+\beta$ 二相合金ではある温度と比較すると、 H_2 を添加すると β 相の量が増大する。換言すれば、超塑性を最も効果的に発現する β 相約 40% の温度が下がる。温度が下がると組織の粗大化が抑えられ、超塑性のためにはますます都合が良い。図17¹¹⁾に超塑性変形に対する H_2 添加の影響を示す。約 0.15 wt% の添加で変形は著しく加速されている。 H_2 添加は H_2 分圧 400~4 000 Pa 雰囲気中 650~760°C で 2 h の条件で行われた。変形後は真空中 650°C で脱水素処理をすれば、 H_2 残留の影響は全く除去されるという。Ti 合金における H_2 一時添加の発想はユニークである。

6. お わ り に

Ti 合金の最近のトピックスの幾つかを紹介した。Ti の歴史は新しい。それだけに未開拓の分野が多く残されている。特にわが国の Ti 合金への経験は浅く、逆に考えれば斬新な発想の自由度は大きく、またそうあらねばならぬ。新たな展開を切に期待するものである。

文 献

- 1) 金属チタンとその応用(草道英武・村上陽太郎・木村啓造・和泉 修編)(1983) [日刊工業新聞社]
- 2) Titanium, Net Shape Technologies, ed. by F. H. FROES and D. EYLON (1984) [AIME]
- 3) Titanium, Science & Technology, ed. by G. LÜTJERING, U. ZWICKER and W. BUNK (1985) [D.G.M.]
- 4) S. HANADA, A. TAKEMURA and O. IZUMI: Trans. JIM, **23** (1982), p. 507
- 5) S. HANADA, M. OZEKI and O. IZUMI: Metall. Trans., **16A** (1985), p. 789
- 6) S. HANADA, T. YOSHIO and O. IZUMI: J. Mater. Sci., **21** (1986), p. 866
- 7) S. HANADA and O. IZUMI: J. Mater. Sci., **21** (1986), p. 4131
- 8) T. KAWABATA, T. KANAI and O. IZUMI: Acta Metall., **33** (1985), p. 1355
- 9) T. TAKASUGI and O. IZUMI: Acta Metall., **33** (1985), p. 39
- 10) T. TAKASUGI and O. IZUMI: Acta Metall., **34** (1986), p. 607
- 11) R. J. LEDERICH, S. M. SASTRY, J. E. O'NEAL and W. R. KERR: Advanced Processing Methods for Titanium (Proc. '81), p. 115 [AIME]