



チタン合金の相変態と熱処理

村上 陽太郎*

Phase Transformation and Heat Treatment in Titanium Alloys

Yotaro MURAKAMI

1. 緒 言

チタン合金の研究と開発は、現在理論的にも実験的にも著しい進歩を遂げている。これらの進歩は合金組成の検討、加工技術および熱処理法の研究によつて達成されてきた。しかし、さらにいつその進歩発展をはかるには、相変態の基礎的知識をきつちり理解し、金属ミクロ組織とそれに対応するマクロ的諸性質の間のつながりについてより多くの、より詳細な情報をもつことが必要である。適正な特性は合金の微細組織を変化させ制御することによつて実現し得るものである。

この報文では、まず熱処理を行う際に知っておかねばならない基礎知識として、チタン合金に起こる各種の相変態とそれに関与する組織成分の現在判明しているほとんどすべてのものを簡単に要約した後、その中の特に重要なものについて多少詳しく解説する。最後にチタン合金の実際的な熱処理の理解に役立つように $\alpha+\beta$ 型および準安定 β 型合金において、組織成分がどのように変化するか、またどのように制御すべきかと、ミクロ組織の変化とそれに対応する諸性質のつながりを述べる。

なお、本稿は昭和60年10月の本会講演大会で講演したもの¹⁾²⁾を解説的に記述したことをおことわりする。

2. チタン合金における相変態

2.1 相変態の要約

表1はチタン合金における相変態とその結果生じる各種の相を示したものである。純Tiはhcpの α 相が882°Cでbccの β 相に変態する。Al, O, Nなどの α 安定化元素, V, Mo, Fe, Cr, Mnなどの β 安定化元素及び中性的なSn, Zrの他Siなどが添加されるので、その相変態はかなり複雑である。ミクロ組織とマクロ的諸性質とのつながりがかなり明確になっているので、合金組成と熱処理の選択によつて、希望する特性を実現させるためにミクロ組織を制御する努力が払われている。表1は多数の組織成分が示されているが、特に重要なものとして、 α' と α'' の2種類のマルテンサイト、焼入れ

ω と時効 ω 、 α_2 規則相、 α/β 型合金の界面相、二つの型の α 相などがある。これらについて以下に多少詳しく述べる。

2.2 ω 相変態

ω 相の結晶構造等についてはBAGARYATSKI³⁾らがTi-5%Cr合金について研究し、 $D_{3d}^2 - P3ml(D_{6h}^4 - P6/mmm, u=1/2)$ のとき、 $(0,0,0), \pm(1/3, 2/3, u)$; $u=0.520 \pm 0.003$, $a=4.607 \pm 5kX$, $C=2.821 \pm 2kX$, $c/a=0.613$ が与えられている。多くの著者が $(11\bar{2}0)$

表1 チタン合金における相変態と生成する相

	変 態	反 応 過 程
I	焼入れ中における β 相の分解	(I) チタン, マルテンサイト: $\beta \rightarrow \alpha', \alpha''$ (II) 焼入れ ω 相: $\beta \rightarrow \omega_{ath} + \beta$
II	恒温変態中における β 相または $\alpha+\beta$ の分解	$\beta(\beta+\alpha) \rightarrow \alpha'', \alpha''_{rich}, \alpha''_{lean}$ $\beta', \beta'_{rich}, \beta'_{lean}$ Type 1 α , Type 2 α
III	残留 β 相の分解	(I) 時効 ω 相: $\beta_r \rightarrow \omega_1 + \beta$ (II) 相分離: $\beta_r \rightarrow \beta' + \beta$ (III) α 相の生成: $\beta_r \rightarrow \alpha + \beta$ (ウッドマンステッテン α , ラーフト α) (IV) 化合物の析出: $\beta_r \rightarrow$ 規則 $\alpha_2 + \beta$, $\beta_r \rightarrow$ 規則 $\beta_2 + \beta$ (V) 応力誘起マルテンサイト (VI) 恒温(熱弾性)マルテンサイト
IV	マルテンサイトの分解	(I) 六方晶 α' (β -アイソモルファス) $\rightarrow \alpha + \beta$ 六方晶 α' (β -共析) $\rightarrow \alpha +$ (化合物) (II) 斜方晶 α'' ($M_s^{\alpha''} >$ 室温) $\rightarrow \alpha + \beta$ 斜方晶 α'' ($M_s^{\alpha''} =$ 室温): $\alpha'' \rightarrow \beta$
V	中間相を通しての α 相の生成	(I) $\beta + \omega \rightarrow \alpha + \beta$ (II) $\beta + \beta' \rightarrow \alpha + \beta$
VI	共析分解	(I) アクティブな共析: パーライト的組織成分(セル状反応) (II) 緩慢な共析: マッシュ生成物(セル状反応)
VII	α 固溶体から析出	(I) 化合物の析出 (II) α_2 相の析出
VIII	界面相の形成	α/β 界面相が徐冷中に形成される

昭和60年10月本会講演大会にて発表 昭和61年7月16日受付 (Received July 16, 1986) (依頼解説)

* 関西大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho Suita 564)

$\omega // (110)_\beta$, $\langle 0001 \rangle_\omega // \langle 111 \rangle_\beta$ の方位関係があることを認めている。TEM 組織観察の形態として、焼入れ ω は極めて微細な粒子として、また時効 ω は、ミスフィットの小さい場合、回転随円体状でその長軸は $\langle 111 \rangle_\beta$ に平行であること、ミスフィットの大きい場合には立方体状を示し、立方体面は $(100)_\beta$ に平行であることが発表されている。 $\beta \rightarrow \omega$ 変態機構としては、de FONTAINE ら^{4)~8)} によつて提唱されている“Displacement controlled reaction”が有力である。時効 ω の形成に対しては、Displacement fluctuation を伴つた拡散支配の核生成説が提唱されている。

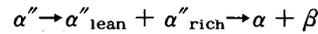
熱処理効果としては ω 相が大きい容積率で形成されると強度が著しく増大するが、延性が致命的な低下を起こすことが知られている。しかし β 基地中に ω 相が少ない容積率で含有されている合金は極めて魅力的な特性を示すことが報告⁹⁾¹⁰⁾ されている。また α 相の核生成が β/ω 界面で起こるので、低温時効で ω 相を微細均一に析出させ、少し高温で第2段の時効を行つて、 α 相の微細化、均一化を行うことが考えられている。これについては後述する。

2.3 2種類のマルテンサイト、 α' と α''

チタン合金では六方晶の α' と斜方晶の α'' ¹¹⁾ の2種類のマルテンサイト (以下Mと略称する場合がある) が形成される。 β 安定化元素量が増大し、 M_s 温度が低下するにつれて、 α' から α'' へ変化してゆく。Ti-6Al-4V 合金では、 β 相中のV量が7~13%、すなわち10%V近くになると α'' の生成量が、特に焼入速度が速くなるほど増大する。図1¹²⁾ に3種類の工業用合金、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-6Al-6V-2Sn および Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo について、溶体化温度と α' および α'' の容積率との関係をX線回折と組織検査から求めて作成した相変態図を示した。 β 安定化元素量が増大するほど α'' 相領域が β トランザス温度の方にシフトし、その結果 α'' 相の容積率が増大することが示されている。

α'' マルテンサイトは次の三つの方法^{11)~15)} で形成される。(1) 準安定 β 相の焼入れ中の分解; $\beta \rightarrow \alpha'' + (\beta)$, (2) 残留 β の等温時効中の中間的 (ベイナイト的) 変態による分解; $\beta \rightarrow \beta_{lean} + \beta_{rich} \rightarrow \alpha'' + \beta_{rich}$, (3) 残

留 β の応力誘起変態。DAVIS ら¹⁵⁾ の研究によれば、六方晶 α' から斜方晶 α'' へのM結晶学における遷移は前述のように溶質濃度が増大し、それとともに M_s が低下すると共に起こりやすくなること、また $\alpha + \beta$ 相領域内で α' , α'' , β 各相の自由エネルギー-組成曲線を示し、それらに対応して α'' の化学スピノーダル線と β 相の M_s との関係を与え、時効中の α'' -M の分解反応の全貌はスピノーダル分解と次式で示される逆M変態によつて説明できるなどが明らかにされている。



α'' 相は図2¹⁶⁾ に示すように、降伏応力、ヤング率、内部摩擦が α'' 相の形成によつて顕著に変化するため最近その挙動が特に注目されている。杉本ら¹⁶⁾ は Ti-6Al-4V 合金およびこれに添加元素を加えた合金の α'' 相の容積率と高サイクル下の減衰特性を研究し、2.5 wt% Mo の添加が α'' 相の容積率を高め、減衰性の向上

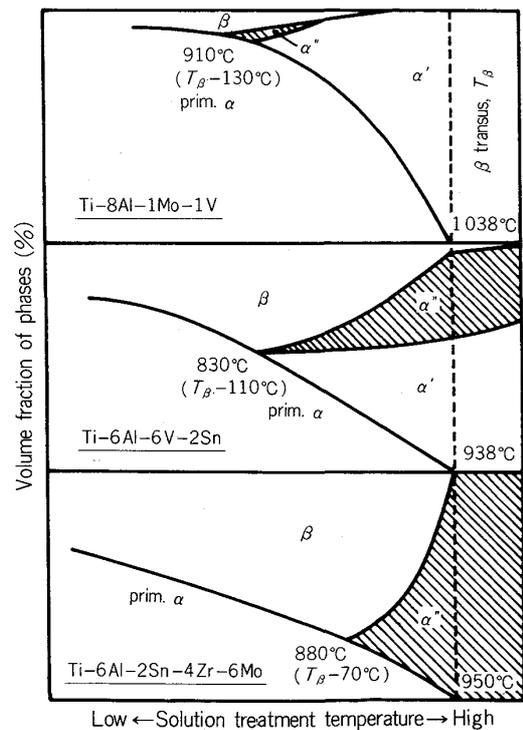
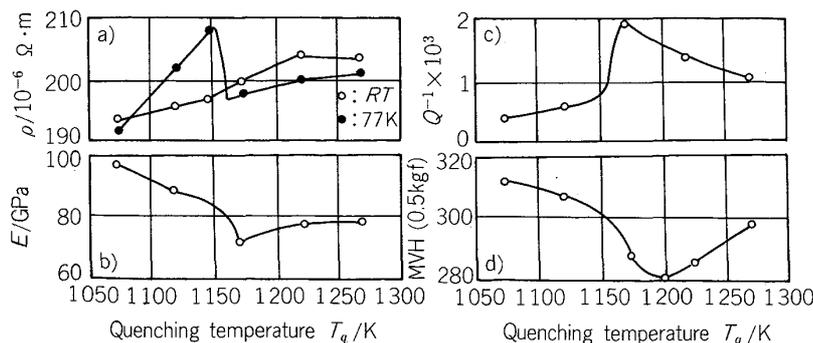


図1 3種類の合金の相変態図による β , prim. α , α' , α'' の領域 (伊藤ら¹²⁾による)



(a) 電気抵抗 (b) 弾性率 (c) 内部摩擦 (d) 硬さ (杉本ら¹⁶⁾による)

図2 Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金の液体化処理温度と諸性質との関係

に有効であることを見出している。

2.4 α/β 型合金における界面相

α/β 型の Ti-6Al-4V 合金において第3の相の存在

が, RHODES と WILLIAMS¹⁷⁾ によつて最初に見出され, 写真1 (A), (B) に示すように α 相と β 相の界面に存在するので, Interface phase (界面相) と名付けられた。

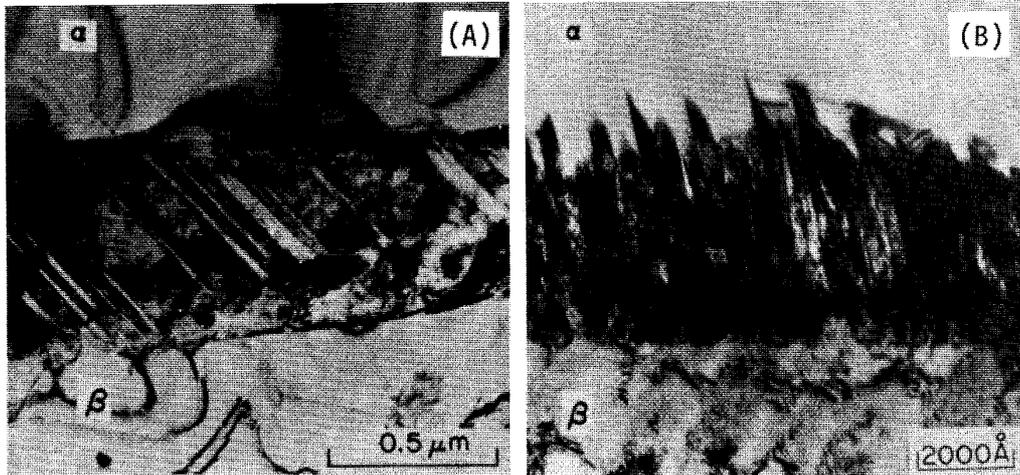


写真1 Ti-6Al-4V 合金の単板状界面相 (A) と筋線のある多結晶界面相 (B) (RHODES and PATON¹⁸⁾ による)

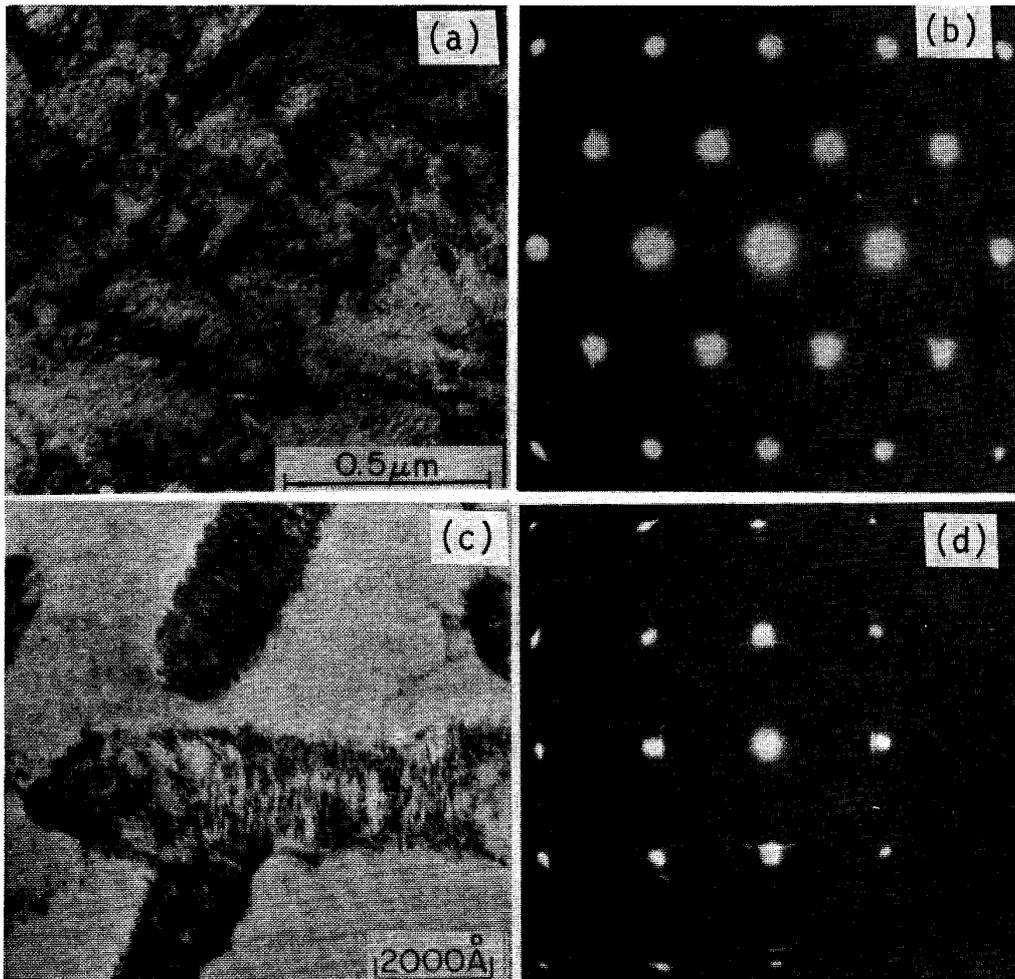


写真2 Beta C 合金, (a), (b) 500°C×2h 時効, タイプ1 α の TEM 像と $\langle 111 \rangle_{\beta}$ SAD 像 (c), (d) 540°C×2h 時効, タイプ2 α の TEM 像と $\langle 001 \rangle_{\beta}$ SAD 像 (RHODES and PATON¹⁸⁾ による)

金の設計に対して、 $Al + 1/3Sn + 1/6Zr + 10 \times O_2 \leq 9$ の実験式²⁵⁾が提案されている。

β 安定化元素には全率固溶型の Mo, V, Nb, Ta と共析型の Fe, Cr, Mn, Co, Ni などがあるが、後者の方が β 安定化能は大きい。全率固溶型の中では Nb と Ta は β 安定化能が小さく、かつ高価であるため、工業用合金では Mo と V がもつぱら用いられる。Mo は $\alpha + \beta$ 型の耐熱合金にはしばしば用いられ、熱処理性、焼入性を高める効果が大きく焼入れのままあるいは時効試料で高い強度が得られる。長時間クリープ用の合金では Ti-6242S や Ti-5621S のように Mo 量を少なくするが、短時間高温強度を目的とする場合には Ti-6246 のように Mo 量を高くする。Nb の添加は、IMI-829 のように高温曝露下の耐酸化性の改善に有効である。Si は耐熱合金に 0.1~0.5% 添加されるが、高温強度を高め、耐クリープ性の改善に極めて有効である。Si 添加の効果は積層欠陥エネルギーを低下させて交差すべりを困難にして転位運動を抑制するためと考えられている²⁶⁾。しかし Zr と共存すると、Zr-Si 化合物が形成され、固溶 Si の効果が消滅するとともに化合物の析出による脆化が起こるので、熱処理と作動温度に制限を受ける。

4. $\alpha + \beta$ 型合金の熱処理

Near α および $\alpha + \beta$ 合金の状態図を模式的に図 3 に示した。また代表的なマイクロ組織を Ti-6242 について写真 3 (a), (b), (c) に示した。図 3 で最も重要なのは β トランザス (Transus) で、この温度以上で加熱する、すなわち β 溶体化を行うと均一固溶体が得られる。 β トランザス以上で加工あるいは熱処理を行った後

冷却すると写真 3 (a) のように板状 (Lenticular) の α 相組織が得られる。これに対し、 $\alpha + \beta$ 領域で加工後、冷却すると、等軸 α 相組織 (b) が得られ、 $\alpha + \beta$ 領域で加工後、 β トランザスより少し下の温度で溶体化処理を行うと、(c) のようマトリックスの微細な板状 α 相と少量の等軸 α 相の混合組織が得られる。

表 4²⁷⁾ に α 相の形態と機械的性質のおよその優劣を示した。 β 加工材のクリープ強さはもとの β の結晶粒度よりも板状 α 相の形態に依存する。例えば β トランザス上より急冷後ウイドマンステッテン (W と略称) α 組織を得るために焼鈍した IMI-829 合金は整列した板状 α 晶のコロニーを得るために徐冷した試料よりも高温の耐クリープ性は劣る。しかし W- α 組織は引張強さ

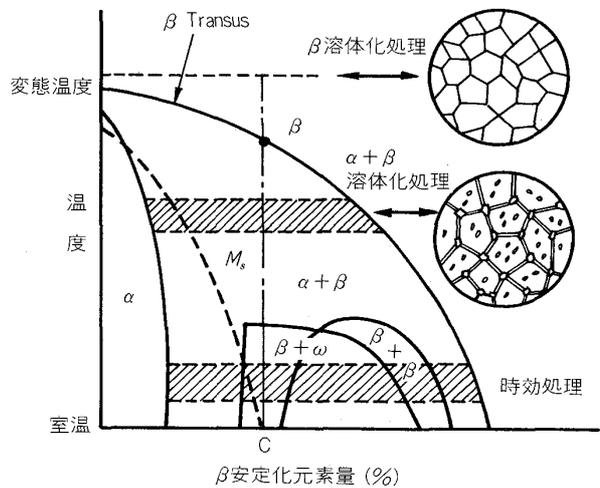
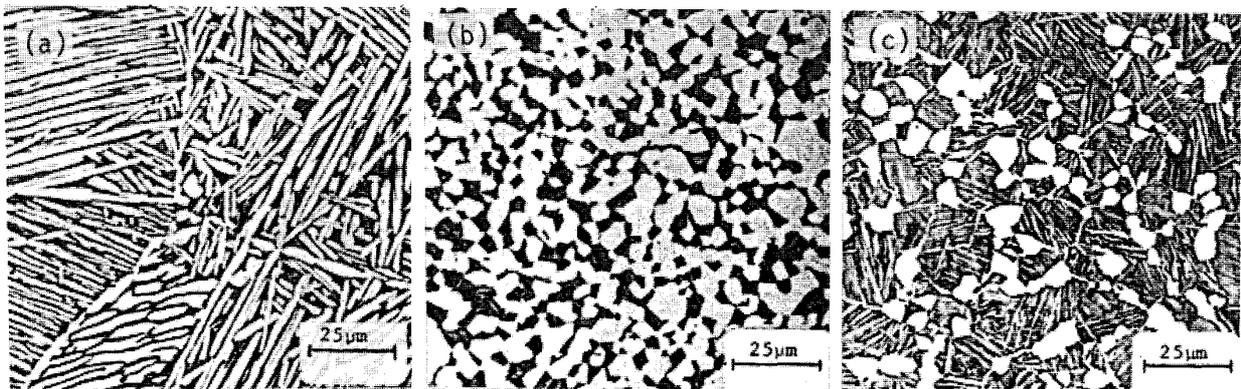


図 3 $\alpha + \beta$ 合金の状態図



(a) β 溶体化処理 (板状組織) (b) $\alpha + \beta$ 域で塑性加工後 $\alpha + \beta$ 域で溶体化処理 (等軸一次 α 晶組織)
(c) $\alpha + \beta$ 域で塑性加工後 β トランザス直下の溶体化処理 (板状 α 晶マトリックスに少量の等軸 α)

写真 3 Ti-6242 合金の液体化処理温度によるマイクロ組織の変化

表 4 $\alpha + \beta$ 型チタン合金の α 相の形態と機械的性質

α 相の形態	引張強さ	引張靱性	クリープ強さ	破壊靱性	高温低サイクル疲労	耐疲労き裂開始性	耐疲労き裂伝播性
等軸 α	少しよい	高	低	低	高	高	低
針状 α	少し劣る	低	高	高	低	低	高

が大きいので、室温クリープでは優れている。

β 加工を行った板状 α 組織は破壊靱性と耐疲労き裂伝播性で優れている。これは板状 α 組織ではクラックの伝播経路が曲がりくねった形状を呈し、クラックの枝分かれをするためである。しかし等軸晶 α 組織に比べてマイクロ組織の単位がずっと大きいのでき裂発生が起りやすくなる。この改善策としては β 結晶粒度を微細し、平均自由行程を短くすることが有効で、微細化によつて良好な引張靱性と疲労き裂発生までの寿命の延長が実現されるのみならず、初期疲労ファセットのサイズを減少させ、疲労破壊寿命を増大させることができる。 β 結晶粒度の微細化は最適な再結晶が生じ、再結晶粒微細化を起こるように鍛造操作を厳密に制御することによつて達成できる。 β 加工板状 α 組織は高温の低サイクル疲労に対しては好ましくない。それは相境界を通る優先的な酸化が表面につながっている針状晶の界面に沿つて起こり、そのため早期にクラックの発生が生じるため、等軸 α 相組織はその点では優れている。

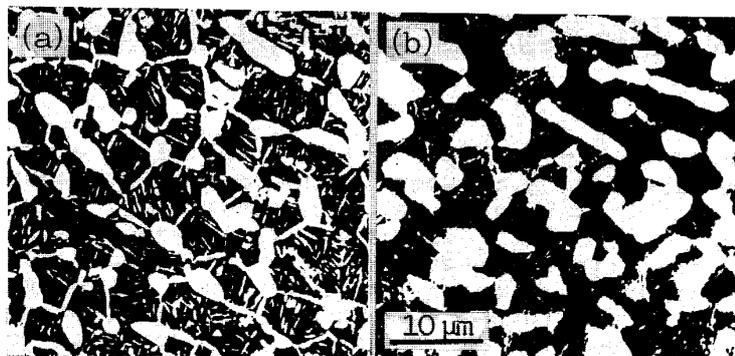
等軸晶 α 組織の低い破壊靱性値を改善する方法として二重溶体化処理法が G. E.²⁸⁾ から提案されている。写真 4²⁹⁾ に示すように、初析等軸 α 晶の間に長さ幅ともに大きな針状晶を生成させ、針状晶の長所を活用する方法である。破壊靱性値と伸びの大幅な改善が得られる。

5. β 型合金の熱処理

準安定 β 型合金が注目を集めている。 $\alpha + \beta$ 型合金よりも冷間加工が容易で、よい靱性と高い強度を示すと焼入特性がよいことなど優れた性能を持っている。

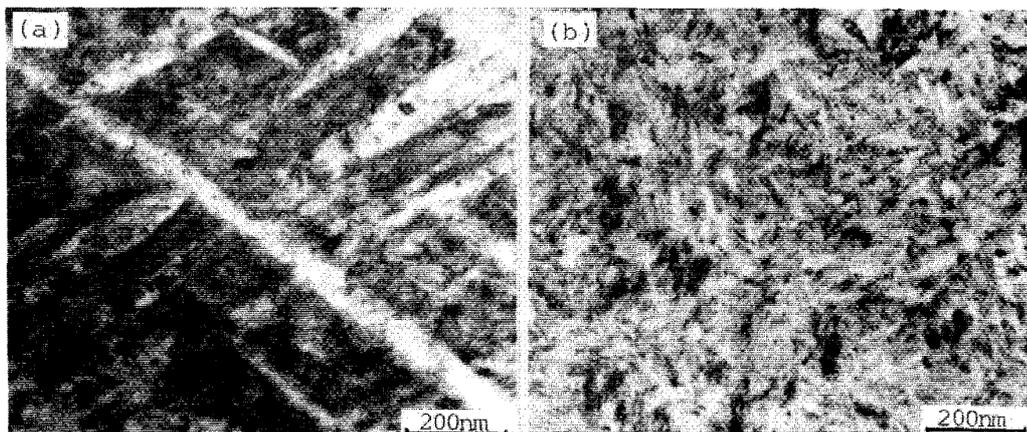
準安定 β 合金の熱処理に関する相はタイプ 1α と 2α および二つの遷移相、すなわち溶質濃度の低い β' 相と ω 相である。二つの遷移相の中で β' 相は β 安定化元素の多い Beta C (Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr) のような合金で見出されており、 β 安定化元素量の少ない合金例えば Beta III (Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn) および Ti-10V-2Fe-3Al 合金では ω 相が形成される。 β' 相の強化に対する寄与は小さい¹⁸⁾ が、多量の ω 相の形成は既に述べたように著しい延性の低下が生じる。従つて実用合金では α 相と固溶強化した β マトリックスで強化している。

β 相合金の熱処理は図 3 の状態図を用いて説明できるが、溶体化処理と低温における時効処理からなっている。溶体化処理は、等軸 1 次 α 相の容積率を制御するために、 β トランザスの上の温度 (β -溶体化) または下の温度 ($\alpha + \beta$ 溶体化) で行われる。時効硬化は微細な 2 次的析出 α 相によつて達成され、強化水準は α 相のサイズ、形状および容積率によつて左右されている。次の 2 とおりの熱処理法によつてかなりの広範囲にマイクロ組織を変化させることが可能である。いずれも α 相の微



(a) 二重溶体化処理後時効
940°C×1 h AC+830°C×2 h AC+573°C×6 h AC
 $K_{IC}=103 \text{ kgf/mm}^{3/2}$, $\sigma_{0.2}=115 \text{ kgf/mm}^2$
 $\epsilon=14\%$
(b) 一重溶体化処理後時効
910°C×1 h AC+573°C×6 h AC
 $K_{IC}=78 \text{ kgf/mm}^{3/2}$, $\sigma_{0.2}=119 \text{ kgf/mm}^2$
 $\epsilon=10\%$
(伊藤ら²⁹⁾による)

写真 4 Ti-6246 合金の 2 種類の溶体化処理によるマイクロ組織の比較



(a) 850°C 溶体化後焼入れ、500°C×30 min 時効
(b) 850°C 溶体化後焼入れ、300°C×10⁴ min+500°C×500 min
(村上ら³²⁾による)

写真 5 Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の二段時効による α 相の微細化を示す TEM 写真

細化と均一化をはかられているもので、一つ³⁰⁾は冷間または温間加工によつて導入した残留転位または亜粒界における優先的核生成によつて β 相から直接 α 相を析出させる方法であり、他の方法³¹⁾は残留 β 相を低温で時効した後さらに高温で時効する2段時効処理である。後者の2段時効では、(a) (残留 β_r) \rightarrow (溶質原子の稀薄な bcc β' 相) \rightarrow (タイプ1 α および 2 α)、(b) (残留 β_r) \rightarrow (溶質原子の稀薄な六方晶 ω 相) \rightarrow (タイプ1 α および 2 α) の2とおりがあ

る。残留 β_r 相の直接時効と2段時効の差異は Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の TEM 写真 5³²⁾ に示すように極めて明瞭である。850°C から焼入れ後 500°C \times 500 min (a) と、300°C \times 10⁴ min 時効させて ω 相を均一に析出させ、かつ十分に成長させた後、 ω 相を核生成場所として第2段の時効(500°C \times 500 min)によつて α 相を形成させると、前者は粗大 ω - α 相組織を示すのに対して微細で均一分散をした α 相が得られ、著しい強靱化が達成できる。

6. 結 言

チタン合金の相変態と熱処理の基礎を平易に解説する目的で、まず相変態の要約を行い、次いで熱処理に現れる主要な構成相すなわち ω 相、2種のM相、 α/β 界面相、二つのタイプの α 相および α_2 相の特性について多少詳しく説明した。次に工業用チタン合金の組成と組織を述べ、各添加元素の金属組織学的な役割を明らかにした。さらにチタン合金の最終組織には α 相と β 相のサイズ、形態、分散状態の制御が主要な目標であることを述べ、 α 相の形態と各種の機械的性質のつながりを $\alpha+\beta$ 型合金について明らかにした。最後に $\alpha+\beta$ 型と β 型合金に分けて、実際的な熱処理法を解説し、マイクロ組織制御の実施方法を示した。チタン合金の研究と開発は最近著しい進歩をとげた。電算機による合金設計も試みられているが、解決しなければならない問題も少なくない。基礎的研究のいつそうの推進の必要が痛感される。

文 献

- 1) Y. MURAKAMI: Proc. of the 4th Int'l Conf. on Titanium, Kyoto (1980), p. 153
- 2) Y. MURAKAMI, O. IZUMI and T. NISHIMURA: Proc. of the 5th Int'l Conf. on Titanium, Munich (1984), p. 1403
- 3) Y. A. BAGARYATSKI, T. V. TANGUNOVA and G. I. NOSOVA: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **105** (1955), p. 1225
- 4) H. E. COOK and D. de FONTAINE: Acta Metall., **17** (1969), p. 915
- 5) D. de FONTAINE: Acta Metall., **18** (1970), p. 275
- 6) H. E. COOK and D. de FONTAINE: Acta Metall., **19** (1971), p. 607
- 7) D. de FONTAINE and O. BUCK: Phil. Mag., **27** (1973), p. 963
- 8) H. E. COOK: Acta Metall., **21** (1973), p. 1431, 1445, **22** (1974), p. 239
- 9) J. C. WILLIAMS, B. S. HICKMAN and H. L. MARCUS: Metall. Trans., **2** (1971), p. 1913
- 10) R. R. BOYER, R. TAGGART and D. H. POLONIS: Metallography, **7** (1974), p. 241
- 11) Tu. A. BAGARYATSKIY, G. I. NOSOVA and T. V. TAGUNOVA: Sou. Phys. Doklady, **3** (1959), p. 1014
- 12) K. ITO and Y. MORIGUCHI: Collected Abst. Spring Meeting, JIM (1983), p. 287
- 13) M. OKA and Y. TANIGUCHI: J. of Japan Inst. Metals, **42** (1978), p. 78
- 14) T. W. DUERING, G. TERLINDE and J. C. WILLIAMS: Proc. of the 4th Int'l Conf. on Titanium, Kyoto (1980)
- 15) R. DAVIS, H. M. FLOWER and D. R. F. WEST: Acta Metall., **27** (1979), p. 1041
- 16) T. SUGIMOTO, K. KAMEI, S. KOMATSU and K. SUGIMOTO: Proc. of the 5th Int'l Conf. on Titanium, Munich (1984), p. 1583
- 17) C. G. RHODES and J. C. WILLIAMS: Metall. Trans., **6A** (1975), p. 2103
- 18) C. G. RHODES and N. E. PATON: Metall. Trans., **8A** (1977), p. 1749
- 19) H. MARGOLIN, E. LEVINE and M. YOUNG: Metall. Trans., **8A** (1977), p. 373
- 20) Y. MAHAJAN, S. NADIV and S. FUJISHIRO: Scripta Met., **14A** (1983), p. 2363
- 21) A. KAKEMURA, S. HANADA and O. IZUMI: Collected Abst. Autumn Meeting Japan Int Met. (1981), p. 378
- 22) F. A. CROSSLEY: Trans. AIME, **236** (1966), p. 1174
- 23) A. SAULNIER and M. CROUTZELLES; Mem. Sci. Rev. Metal., **56** (1959), p. 379
- 24) Stan. R. SEAGLE: Principles of Alloying Titanium (1968) [ASM]
- 25) H. W. ROSENBERG: The Science, Technology and Application of Titanium, ed. by R. I. JAFFEE and N. F. PROMISEL, p. 851 [pergamon Press]
- 26) G. S. HALL, S. R. SEAGLE and H. B. BOMBERGER: 同上, p. 2141
- 27) D. EYLON, J. A. HALL, C. M. PIERCE and D. L. RUCKLE: Metall. Trans., **7A** (1976), p. 1817
- 28) 特開昭 47-8755
- 29) Y. ITOH, T. TAKASHIMA and T. NISHIMURA: Collected Abst. Spring Meeting JIM (1984), p. 161
- 30) J. C. WILLIAMS, F. H. FROES and C. F. YOLTON: Metall. Trans., **11A** (1980), p. 356
- 31) F. H. FROES, C. F. YOLTON, J. M. CAPENOS, M. G. H. WELLS and J. C. WILLIAMS: Metall. Trans., **11A** (1980), p. 21
- 32) Y. MURAKAMI, K. NAKAO, Y. YASUDA, N. TOKUSHIGE, H. YOSHIDA and Y. MORIGUCHI: Proc. of the 5th Int'l Conf. on Titanium, Munich (1984), p. 1543