論説

Paper

耐熱チタン合金 DAT54 のミクロ組織および機械的性質に及ぼす Si 添加の影響

鈴木昭弘^{*1}, 野田俊治^{*1}, 岡部道生^{*2}

Effect of Silicon Addition on Microstructures and Mechanical Properties of a Heat Resistant Titanium Alloy DAT54

Akihiro Suzuki, Toshiharu Noda, and Michio Okabe

Synopsis

Daido Steel had developed a heat resistant titanium alloy DAT54 (Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-2.8Mo-0.7Nb-0.35 Si-0.06C), which is modified IMI834 and superior to it in serviceable temperature limit. It contains 0.35%Si as one of crucial alloying elements to precipitation-strengthen the alloy. In this study the effect of Si up to 0.95% was reinvestigated on its microstructure and mechanical properties.

The silicon addition doesn't affect its liquidus, solidus nor beta-transus significantly, while it raises the solvus of titanium silicide, $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$, drastically over 1400K for 0.95%Si. The higher silicon increases the amount and the size of silicides retained at the solution treatment temperatures, beta-transus-35K. They tend to reduce the size of the pre-beta grains and the subsequent acicular colonies.

The silicon improves tensile strength, creep-rupture life and fatigue limit, but the excessive silicon degrades tensile ductility and creep-rupture life. The Si content, 0.34%, is optimum to obtain the well-balanced properties. It is close to the solubility limit at the solution temperature and also to the nominal composition in DAT54.

1. 緒 言

チタン合金は比強度（引張強さ / 密度）に優れており、航空機エンジンのファン、圧縮機部材等に広く用いられている。しかし、エンジンの推重比（推力 / 質量比）を向上させるにはより軽量でより耐用温度の高いチタン合金の開発が求められる。Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-2.8Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C (DAT54 と称す) は、同じく Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Nb-Si-C 系合金の IMI834 を改良したチタン合金であり、現状もっとも耐用温度の高いチタン合金として、航空機エンジン等への適用が期待されている⁽¹⁾。

Si は、Ti-Si 系状態図⁽²⁾では 相領域を拡大する共析型元素であり、他の多くの金属元素と同様に 安定化元素に分類されるが、その固溶度は僅かであり、 $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$ として金属間化合物を形成することが知られている^(3~5)。

S.R.Seagle ら⁽⁶⁾ は Ti-6242(Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo) 合金の 0.1 % クリープ寿命に及ぼす Si 添加の影響を調査し、0.08% 程度で最良のクリープ寿命が得られることを見出した。また J.R.Wood ら⁽³⁾ は Ti-6-22-22S (Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-Si) 合金の引張特性、破壊靱性に及ぼす Si 添加の影響を調査し、Si 量 0.14% のときに良好な引張強さ、延性ならびに破壊靱性の組合せが得られることを報告している。それらにより最近の耐熱チタン合金において Si は必須の少量添加元素として扱われるようになってきている。しかし現状もっとも耐熱性のある Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Nb-Si-C 系合金に関する適正 Si 量の影響について検討した報告は見当たらない。

そこで本研究では、DAT54 を取り上げ、そのミクロ組織および機械的性質に及ぼす Si 添加の影響を総合的に調査し、機械的性質のバランスに優れる適正 Si 量について検討した。

2002 年 1 月 30 受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.) * 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博 (Dr., Eng., Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.)

2. 実験方法

Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-2.8Mo-0.7Nb-0.06Cを基本組成とし、Si量を最大1mass%(以下単に%と表記する)とする4水準の合金を試作した。用いた供試材の化学成分をTable 1に示す。Si量はそれぞれ0.04, 0.34, 0.63ならびに0.95%であり、0.34%Si合金がベース合金のDAT54である。また、0.04%Si合金のSiは意図的に添加したものではなく、不純物として混入したSi無添加合金である。

溶解は、一次溶解をプラズマ積層凝固炉⁽⁷⁾にて、次いで二次溶解を真空アーク溶解炉にて実施した。インゴットの直径は235mm、質量は各100kgである。

直径120mmまで1423K加熱鍛造の分塊を、次いで1243Kの(+)域で第2分塊鍛造を実施し、直径80mmのピレットとした。ピレットは疵取り整備の後、さらに直径19mmまで1243Kの(+)域で圧延し棒材を製造した。得られた圧延棒材は所定長さに切断後、各熱処理を施し供試材とした。

各種特性調査に先立ち、ミクロ組織に影響を及ぼす因子であるトランザス、シリサイドのソルバス温度を測定した。また同時に示差熱分析により融点も測定しTi-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-2.8Mo-0.7Nb-0.06C-Si系の状態図も作成した。

トランザスは、1273から1333Kの各温度で各3.6ks保持後空冷の熱処理を施した供試材のミクロ組織を調査し、等軸相が消失する温度をミクロ組織観察により求めた。シリサイドのソルバス温度は、あらかじめ1073Kで172.8ksのシリサイド析出熱処理を施した後、トランザスと同様の手法でミクロ組織観察により調査した。なおシリサイドの観察にはSEMを用いた。

各種機械的性質は、固溶化・時効熱処理を施した供試材で調査した。固溶化処理は疲れ強度とクリープ強度のバランスが優れるとされる等軸相量17%を含むBi-modal組織が得られる温度とした⁽⁸⁾。具体的にはトランザス-35Kとし、0.04%Si合金では1256K、その他のSi添加合金では1273Kを選定のうえ、3.6ksの保持後空冷した。また、時効処理は固溶化処理後の、相の形態制御を目

的とし、最も高い引張強さが得られる時効温度として908Kを選定して^(8,9)、7.2ksの保持後空冷を施した。特性調査は、ミクロ組織、常温引張特性、高温引張特性、クリープ特性、常温および813Kの回転曲げ疲れ特性を調査した⁽⁹⁾。

3. 結果および考察

3.1 Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-2.8Mo-0.7Nb-0.06C-Si系合金の状態図に及ぼすSiの影響

液相線温度、固相線温度に及ぼすSi量の影響をFig.1に示す。0.04%Si合金の液相線温度、固相線温度はそれぞれ1902K、1851Kである。また、0.95%Si合金では両者はそれぞれ1892Kおよび1832Kであり、Si添加による両温度への影響はごく僅かである。

トランザスに及ぼすSi量の影響をFig.2に示す。0.95%Si合金では1303K以下の温度ではいずれも等軸相が確認されるが、1313K以上では完全に針状組織化する。従って同合金のトランザスはこの中間の1308K付近と考えられる。同様に0.63%, 0.34%Siならびに0.04%Si合金のトランザスはそれぞれ1308K, 1308Kならびに1291K

Fig.1. Effect of silicon contents on melting points.

Table 1. Chemical compositions of specimens(mass%).

Alloy	C	O	Fe	Al	Sn	Zr	Mo	Nb	Si	Remarks
A	0.059	0.10	0.07	5.60	3.97	3.34	2.76	0.76	0.04	
B	0.075	0.10	0.06	5.64	3.95	3.33	2.80	0.77	0.34	DAT54
C	0.066	0.09	0.06	5.94	4.01	3.37	2.82	0.78	0.63	
D	0.069	0.09	0.06	5.90	3.89	3.37	2.80	0.77	0.95

Fig.2. Effect of silicon contents on beta transus.

Fig.3. Effect of silicon contents on silicide solvus temperature.

である。融点と同様に Si は トランザスにもごく僅かしか影響を及ぼさない。

シリサイドのソルバス温度に及ぼす Si 量の影響を Fig.3 に示す。0.34%Si 合金, 0.63%Si 合金ならびに 0.93%Si 合金のシリサイドのソルバス温度は, それぞれ 1300K, 1350K ならびに 1450K 付近にある。シリサイドのソルバス温度は Si 量に大きく依存し, Si 量が増加すると急激に上昇する。

それらの測定結果を一括して Fig.4 に示す。Si 添加によりシリサイドのソルバス温度は急激に上昇するのに対し, トランザスはほとんど変化しないため, Si 量 0.35% 付近で両者は交差する。

3.2. 固溶化・時効材の各種性質に及ぼす Si 量の影響

固溶化・時効処理後のマイクロ組織 SEM 像を Fig.5 に示す。いずれも (+) 二相域での固溶化処理のため, 等軸相と針状相からなる Bi-modal 組織が得られている。等軸相量はいずれも面積率約 17% 程度であり, ほぼ当初の目標通りの面積率である。また, 0.63%Si 合金, 0.95%Si 合金では旧 粒径と針状コロニーとは, 低 Si 合金に比べ微細化し, シリサイドの析出により粒成長が抑制

Fig.4. Phase diagram of Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-2.8Mo-0.7Nb-0.06C-(0-1)Si alloy.

Fig.5. Microstructures after solution treatment and aging.

されている。

シリサイドに注目すると, 0.04%Si 合金ではその存在が確認されないが, Si 量 0.34% 以上を含有する合金では, シリサイドの形成が確認される。シリサイドは, Si 量が増加するにつれてそのサイズは増大する傾向にあり, 0.95%Si 合金では約 2 μm のシリサイドが認められるようになる。確認されたシリサイドは, いずれも時効処理で析出したものとしては粗大であり, 圧延等で析出していたシリサイドが固溶化処理で未固溶の状態に残存したものと考えられる。なおシリサイドに関しては EDX 分析, X 線回折等により (Ti,Zr)₅Si₃ と同定した。

常温引張特性に及ぼす Si 量の影響を Fig.6 に示す。0.04%Si 合金の引張強さは 1187MPa であるが, 0.95%Si 合金では 1340MPa に達し, Si 量の増加にともない引張強さは

増加する傾向にある。これはシリコン添加による固溶強化および細粒化の影響と考えられる。一方伸びは0.95%Si合金では他のものに比べ低下するが、Si量0.63%まではほぼ横ばい状態である。

代表的な常温引張破面のSEM像をFig.7に示す。0.04%Si合金では延性的な破面形態を呈するが、0.95%Si合金では中心付近からの放射線状に亀裂が伝播する脆性的な破壊形態に移行する。0.95%Si合金の起点部を拡大すると微小ディンプルは形成されているが、内部にはシリサイドがあり、シリサイドがポイド発生起点となっていることが確認できる。

高温引張特性に及ぼすSi量の影響をFig.8に示す。873Kにおける引張強さは、0.04%Si合金では736MPaであるが、Si添加合金では約810MPaである。いずれの温度域におい

Fig.6. Effect of silicon contents on tensile properties.

Fig.7. SEM fractographs after tensile test at room temperature.

Fig.8. Effect of silicon contents on tensile properties at elevated temperatures.

てもSi添加合金は0.04%Si合金に比べ高強度が得られるが、高温では添加量の影響は認められなくなり、873K、973Kでは、0.34%Si合金と0.95%Si合金でほぼ同等の強度レベルとなる。

一方引張延性の温度依存性はSi量によらずほぼ同様であり、723Kまではほぼ常温と同等レベル、それ以上では延性が増加するようになる。

873K-110MPaおよび813K-300MPaのクリープ試験により求めた0.5%クリープ寿命のSi量依存性をFig.9に示す。クリープ寿命はSi添加により長くなるが、固溶化処理によってSiの固溶限に近い0.34%Si合金で極大となる。それ以上のSi添加では未固溶となった粗大シリサイドによって旧粒・針状コロニーの微細化により寿命低下を招く。Siは稼動転位上にシリサイドとしてクリープ試験中に析出することで転位をピン止めしクリープ強度を向上させると考えられており⁽¹⁰⁾、固溶化処理でほぼ完全に

Fig.9. Effect of silicon contents on 0.5% creep lives.

Si が固溶する 0.34%Si 合金がもっとも良好な結果となったものと推定される。

常温および 813K の 10^7 回回転曲げ疲れ限度に及ぼす Si 量の影響を Fig.10 に示す。0.04%Si 合金では常温で 554MPa, 813K で 461MPa の疲れ限度を有するが, Si 量の増加に伴い疲れ限度は向上し 0.63%Si 合金では常温で 682MPa, 813K で 520MPa が得られる。しかし 0.95%Si 合金では強度レベルは飽和する。代表的な疲れ破面の起点部の SEM 像を Fig.11 に示すが, Si 量 0.63%までは応力が最大となる表層起点が確認されるのに対し, 0.95%Si 合金では表層直下の内部が起点となっている。この破壊形態の変化はシリサイドの影響であり, 0.95%Si 合金の起点部にはシリサイドが確認される。Si 添加による疲れ限度の向上は Si の固溶強化とシリサイドによる結晶粒微細化効果によるものと考えられるが, 0.95%Si 合金における強度の飽和は粗大シリサイドによるものである。

各種高温強度に及ぼす Si 量の影響を一括して Fig.12 に示す。図中縦軸は, 各 Si 量における各強度を, 最大値で割った相対強度を示している。高温強度のバランスは Si 添加により改善されるが, 過剰の Si 添加は, 未固溶のシリサイドに起因した強度の低下を招く。Si 量は固溶化処理時に固溶限に近く, 未固溶シリサイドが極めて少ない 0.34%合金が妥当と考えられ, DAT54 の Si 量 0.35%の妥当性を確認できた。

4. 結 論

Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-2.8Mo-0.7Nb-0.06C をベースに Si を最大 0.95%まで添加し, そのマイクロ組織および機械的性質に及ぼす Si 量の影響を調査した。

(1) Si は液相線温度, 固相線温度ならびに トランザス

Fig.10. Effect of silicon contents on rotating bending fatigue strength.

Fig.11. SEM fractographs after fatigue test.

Fig.12. Effect of silicon contents on various strength at elevated temperatures.

にはごく僅かしか影響を及ぼさない。しかし Si はシリサイドのソルバス温度を急激に上昇させ、0.95% Si 合金ではシリサイドのソルバス温度は 1400K を越える。

(2) Si 添加合金ではシリサイドを形成するようになり、その添加量の増大とともに固溶化処理において未固溶となるシリサイドのサイズ、量も増大する。また、旧 粒径、針状 コロニー径はともに Si 添加で小さくなる傾向にある。

(3) Si の添加は引張強さ、クリープ寿命、疲れ限度を向上する。しかし過剰の添加は逆に引張延性低下、クリープ寿命の低下を招く。機械的性質のバランスの良好な Si 量は固溶化状態で固溶限に近く、未固溶シリサイドが極めて少ない 0.34% 付近にあると考えられ、DAT54 の Si 量 0.35% の妥当性を確認できた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたりご協力いただきました大同工業大学の土田豊教授、坂口聡氏（現、堀江金属工業株式会社）に深く感謝いたします。

（文 献）

- 1) 服部博、錦織貞朗、生島隆雄、野田俊治、鈴木昭弘：まてりあ、**38**(1999) 2, 151.
- 2) L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ASM International (1987), 289.
- 3) J. R. Wood, H. R. Phelps: Microstructure/Properties Relationships of Titanium Alloys, TMS (1994), 91.
- 4) 貝沼紀夫、森藤文雄、宗木政一、高橋順次、河部義邦：科学技術庁金属材料技術研究所報告集、**17**(1995), 57.
- 5) 鈴木昭弘、坂口聡、岡部道生：電気製鋼、**70**(1999) 3, 215.
- 6) S. R. Seagle et al.: Metals Engineering Quarterly, **15**(1975), 1, 48.
- 7) T. Yajima et al.: TITANIUM 1986 Products and Applications (Proceedings of the technical Program from the 1986 international conference), TDA (1986), 985.
- 8) T. Noda et al.: Proceedings of the eighth world conference on titanium (1995), 2258.
- 9) S. Nishikiori et al.: Proceedings of the eighth world conference on titanium (1995), 1646.
- 10) N. E. Paton, M. W. Mahoney: Met. Trans., **7A**(1976), 1685.