論 説

Ti-V-Cr-3Al 系 β Ti 合金の冷間加工性および
時効特性におよぼす β 安定化元素の影響

鈴木昭弘*, 飯久保知人**

Effect of Beta-Stabilized Elements on Cold Workability
and Aging Characteristics in Ti-V-Cr-3Al Beta Type
Alloys

Akihiro Suzuki and Tomohito Iikubo

Synopsis

Ti-(3~16)% V-(3~11)% Cr-3Al beta type alloys are used to investigate the effects of beta stabilized elements on cold workability and aging characteristics. Compressive test and cold rolling test are examined to estimate cold workability of solution treated specimens. Hardness is measured and microstructures are observed to estimate aging characteristics of solution treated and cold rolled specimens.

Hardness of solution condition depends mainly on chromium level. Vanadium equivalent is used for an index of beta phase stability. It is useful to distinguish the phase boundary of martensite and beta phase after solution treatment. It is effective for the level of cold workability, too. Specimens that have high vanadium equivalent show good cold-workability. With the increase of vanadium equivalent, age hardening rate is accelerated and the increment of hardness by aging is decreased.

1. 緒 言

bcc 相である β マトリックスを有する β 型 Ti 合金は, hcp 相の α 型合金あるいは $(\alpha + \beta)$ 型 Ti 合金と比較して, 一般に冷間加工性に優れており, また冷間加工と熱処理により高強度を得ることができる。そのため冷間加工性および高強度の要求されるばね材やめがねフレーム材として近年注目されている^{1)~3)}。しかし, それらの特性におよぼす合金元素の影響について系統的に調査したものは

少ない。 α 安定化元素である Al の影響については, Ti-V-Al 系 β 合金における大宝の研究で, Al 添加が時効後の強度および延性改善に有効であることが確認されている⁴⁾。一方 β 安定化元素の影響については, Ti-V 二元系合金で変形機構におよぼす V 量の影響について^{5), 6)}, あるいは時効挙動におよぼす V 量について^{7), 8)}, それぞれ調査したものはあるが, 多元系合金についてはほとんどみあたらない。そこで, 代表的な β 型 Ti 合金である Ti-13V-11Cr-3Al 合金⁹⁾をもとに, β 安定化元素である V および Cr 量を種々変化させ, β 安定度の冷間加工性および時効特性におよぼす影響について調査した結果を報告する。

1990年3月13日受付

*大同特殊鋼㈱研究開発本部

**大同特殊鋼㈱研究開発本部, 工博

2. 供試材および実験方法

供試材の化学成分を **Table 1** に示す。 α 安定化元素である Al を 3% に固定し、 β 安定化元素である V および Cr をそれぞれ 3~16%, 3~11% の範囲とした。試料 No. 1 は Ti-13V-11Cr-3Al 合金であり、そのほかの試料は、V あるいは Cr を変化させた合金である。なお表中の V 当量は、 β 安定化度の指標であり、次式で表わすこととする。

$$V_{eq} = V + 2.4Cr \text{ (wt \%)}$$

式中、Cr の係数は、Ti-V および Ti-Cr 二元系合金において室温で β 単相を得るために必要な合金元素量 (V: 14.9%, Cr: 6.3%)¹⁰⁾ の比をもとに、Cr を V 換算したものである。

No. 1~11 のインゴットを各 7~10kg ずつプラズマスカルフurnaceにて溶製した後、鍛伸により直径 20mm の棒材を製造し、供試材とした。溶体化処理は各供試材の β トランザス直上の温度で、それぞれ 1h 保持後水冷することにより実施した。各供試材の溶体化温度を、**Table 1** に化学成分とあわせて示す。V 当量 12.8% の No. 11 は 850°C で、18.1 および 19.9% の No. 8 および No. 10 は 800°C で、それ以外は 750°C で実施した。

冷間加工性は、圧縮試験および冷間伸線試験により評価した。圧縮試験片は直径 6mm、高さ 11.5mm とした。また冷間伸線試験片は直径 15mm とし、減面率 75% の加工を施した。

時効特性は、溶体化状態および 75% 冷間伸線状

態の試料を、500°C の温度で最大 72h 処理し、その後ロックウェル硬さ測定 (C スケール) により評価した。

マイクロ組織は、4% 沸化水素酸・2% 硝酸水溶液での化学腐食の後、光学顕微鏡により観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶体化状態のマイクロ組織および硬さ

代表的マイクロ組織として、No. 4 (11.1V-10.8Cr), No. 8 (11.2V-2.9Cr) ならびに No. 11 材の結果を **Photo. 1** に示す。 β トランザス温度直上での溶体化処理により、No. 1~10 の試料のマイクロ組織はいずれも β 単相の等軸状組織となったが、No. 11 (5.1V-3.8Cr) の試料は針状のマルテンサイト組織であった。No. 11 試料の V 当量は 12.8% であり、マルテンサイト組織の形成は β 安定化元素の不足によるものである。マルテンサイト組織形成境界は、V 当量値で 12.8% (試料 No. 11) と 18.1% (試料 No. 8) の中間にある。Ti-V 二元系合金の場合、その形成境界は V 量 14.9% であり¹⁰⁾、本研究成分範囲での V 当量による整理と、よく一致している。

溶体化硬さに及ぼす V および Cr 量の影響を **Fig. 1** に示す。

試料 No. 1 (図中●) の溶体化硬さは HRC 29.0 である。 β 単相合金の溶体化硬さは Cr 量に主として依存しており、V 量についてはほとんど影響しない。硬さは Cr 量の減少にともない低下し、Cr 量

Table 1. Chemical compositions and solution temperatures of specimens.

No.	C	N	O	H	Fe	Al	V	Cr	Veq	Solution temp.
1	0.010	0.010	0.082	0.0130	0.05	3.00	13.70	11.50	41.3	750°C
2	0.015	0.011	0.105	0.0077	0.07	3.09	13.63	9.23	35.8	750°C
3	0.010	0.007	0.095	0.0065	0.06	2.91	15.55	3.15	23.1	750°C
4	0.016	0.010	0.140	0.0530	0.22	2.98	11.10	10.82	37.0	750°C
5	0.019	0.010	0.107	0.0065	0.07	3.19	10.71	9.56	33.7	750°C
6	0.019	0.007	0.087	0.0086	0.05	3.05	11.28	5.60	24.7	750°C
7	0.022	0.007	0.079	0.0067	0.05	3.00	11.23	4.17	21.2	750°C
8	0.019	0.006	0.084	0.0058	0.05	3.00	11.16	2.91	18.1	800°C
9	0.021	0.009	0.130	0.0072	0.07	3.19	6.39	10.06	30.5	750°C
10	0.024	0.009	0.134	0.0048	0.06	3.19	6.34	5.64	19.9	800°C
11	0.017	0.012	0.101	0.0058	0.05	2.96	5.12	3.18	12.8	850°C

$$V_{eq} = V + 2.4Cr$$

Photo. 1. Typical microstructures after solution treatments.

Fig. 1. Effect of vanadium and chromium contents for hardness of solution treated specimens. Solid circle is data of Ti-13V-11Cr-3Al (No. 1) alloy.

11%ではHRC約30であるが、3%では約23となる。なおV当量が15%以下の5%V-3%Cr材(試料No.11)の硬さは27.4であり、 β 単相合金に比べ高い値となる。これはマルテンサイト組織に起因しているためと考えられる。

3.2 冷間加工性におよぼすV, Cr量の影響

冷間圧縮曲線をFig. 2に示す。試料No.1 (Ti-13.7V-11.5Cr-3Al: 図中●)合金は、最も変形抵抗が高く、また割れ発生までの限界圧縮ひずみ量は1.10である。試料No.1に対し、VあるいはCrを減少させていくといずれも変形抵抗は減少する傾向にある。VとCrではCrの影響が大きい。試料No.4 (11.1V-10.8Cr)と試料No.6 (11.3V-5.6Cr)材を比較すると、Cr5%の低下により、変形

抵抗は約20kgf/mm²減少する。いっぽう試料No.4と試料No.9 (6.4V-10.1Cr)を比較すると、V5%の低下による変形抵抗の減少は約10kgf/mm²となる。また、割れ発生までの限界圧縮ひずみ量は、Cr量の低いNo.8 (11.2V-2.9Cr)材では急激に減少し、他の試料の約1/2程度となる。

限界圧縮ひずみ量におよぼすVおよびCr量の影響をFig. 3に示す。試料No.1の限界圧縮ひずみ量1.10に対し、VあるいはCrを減少させても一定量以内であれば、その値はほぼ同等のままである。しかし、一定量以上減少すると、限界圧縮ひずみ量は急激に0.5程度まで劣化する。その境界はV当量で整理することができ、22%がその境界となる。冷間加工性を確保するにはV当量22%以

Fig. 2. Compressive stress strain curves.

上にする必要がある。

減面率75%の冷間伸線試験では, No.1 (Veq=41.3%), No.2 (35.8%), No.3 (23.1%), No.4 (37.0%), No.5 (33.7%), No.6 (24.7%)並びに No.9 (30.5%)は加工が可能であったが, その他の No.7 (Veq=21.2%), No.8 (18.1%)並びに No.10 (19.9%)試料はいずれも途中で割れが発生した。冷間伸線加工において75%以上の加工が可能ためにはV当量が22%以上必要である, また, 大宝の実施したTi-V二元系合金およびTi-V-4%Al三元系合金の結果⁹⁾では, 19%Vおよび16%V-4%Al材の場合加工中に割れが発生したが, 23%Vおよび22%V-4%Al材の場合75%冷間伸線が可能であったと報告されており, 本実験におけるV当量に

Fig. 3. Effect of vanadium and chromium contents on critical strain for cracking. Solid circle is data of Ti-13V-11Cr-3Al (No. 1) alloy.

よる評価結果はこれと一致する。さらに, この結果は先の冷間圧縮特性の結果と同様の傾向である。

β -Ti合金の変形様式にはすべり変形と双晶変形が各々支配的に活動する場合があり^{5),6),11)}, β 安定度が低下するとすべり変形から双晶変形に移り, 加工誘起マルテンサイトを形成するようになる¹²⁾。限界圧縮ひずみ量は1.05であった試料 No.4 (11.1V-10.8Cr)と限界圧縮ひずみ量が0.44であった試料 No.8(11.2V-2.9Cr)のビッカース圧痕周辺のひずみ線を **Photo. 2** に示す。No.4材では, 湾曲したひずみ線が認められ, すべり変形が支配的であることを示している。一方, 限界圧縮ひずみ量の低い No. 8材では直線状の双晶線が認められ

Photo. 2. Typical deformation bands appeared around a Vickers indentation.

る。VおよびCr量による限界圧縮ひずみ量の変化は、主としてこの変形様式の違いによるものであり、V当量22%がその境界と考えられる。

3.3 時効硬化特性におよぼすVおよびCrの影響

溶体化材の500℃における時効硬化曲線をFig. 4に示す。試料No.1 (13.7V-11.5Cr：図中●)は、72hの処理によりHRC 29から41にまで硬化する。時効硬化の立ち上がりまでには8h以上を要しており、硬さは72h処理後も増加する傾向にある。

Fig. 4. Aging curves at 500°C of solution treated specimens.

VおよびCrをそれぞれ2%ずつ減じたNo.5 (10.7V-9.6Cr)材は、No.1材より若干時効反応が促進される。約3~8hの処理で硬さ増加が始まり、24hの処理ではほぼ最高硬さに達する。Cr量を減少させたNo.6 (11.3V-5.6Cr)材、No.8 (11.2V-2.9Cr)材は、さらに時効硬化が促進されるようになり、いずれも3h以下の処理で最高硬さに達する。また、時効処理による硬さの増加量、すなわち最高硬さと溶体化硬さの差は、No.5材、No.6材並びにNo.8材で、それぞれ12.4, 16.3, 22.4となる。

Vを減少させた場合も、Crを減少させた場合と同様の効果を有しており、時効硬化は促進される。ただし、その傾向はCrの場合よりは緩やかになる。No.9 (6.4V-10.1Cr)材は、3h以下で時効硬化が始まっており、約24hで最高硬さに達する。これは、No.5 (10.7V-9.6Cr)材と、No.6 (11.3V-5.6Cr)材の中間の時効速度である。また時効による硬さの増加量は、15.9であり、それも両者の中間である。

時効速度は、No.1 (Veq=41.3%), No.5 (Veq=33.7%), No.9 (Veq=30.9%), No.6 (Veq=24.7%), No.8 (Veq=18.1%)の順に速くなり、 β 安定度の指標であるV当量と関係が認められる。V当量の小さいもののほど時効反応は速くなる傾向にある。これはTi-V二元系合金におけるHarmonらの結果⁷⁾と同様である。ただし、Harmonらの結果⁷⁾では、V24%材で α 相の析出に100h以上を要しているのに対し、No.1材でも24h以内で析出が始ま

Photo. 3. Typical microstructures solution treated and aged at 500°C for 24h.

っている。これは α 安定化元素のAlによる時効反応の促進効果によるものと考えられる¹³⁾。

溶体化材を500°Cで24時間時効処理したときのマイクロ組織をPhoto. 3に示す。いずれも β マトリックス中に非常に微細な析出相が認められるが、No.1(13.7V-11.5Cr)材、No.5(10.7V-9.6Cr)材、そしてNo.6(11.3V-5.6Cr)の順にその析出量は減少する。時効硬化はこの微細析出量によるものである。 β Ti合金の析出相としては、 ω 相および α 相が知られているが、 ω 相の析出は一般に400°C以下の低温域での反応であり、この析出相は α 相と考えられる^{7),12)}。

75%冷間伸線した試料の500°Cにおける時効硬化曲線をFig. 5に示す。No.1(13.7V-11.5Cr)材の時効硬化は約3hより始まり、約24hでHRC 37.0から最高硬さHRC 43.4に達する。CrあるいはVを減少させたNo.5(10.7V-9.6Cr)材、No.6(11.3V-5.6Cr)材、並びにNo.9(6.4V-10.1Cr)材は、いずれも3h以下で最高硬さに達しており、溶体化材に比べ時効反応は促進される。なお、V当量と時効硬化速度には、溶体化材の場合と同様の傾向が認められる。また、時効による硬さの増加量は、No.1, No.5, No.6, No.9材でそれぞれ6.4, 11.4, 15.7並びに13.3となる。

溶体化材および75%冷間伸線材の500°C時効における時効硬化量と β 安定化度の指標であるV

Fig. 5. Aging curves at 500°C of 75% cold rolled specimens.

当量の関係をFig. 6に示す。溶体化材の時効硬化量は、V当量の増加にともない減少する傾向にあり、V当量約10%の増加で硬さは約HRC 5低下する。これは、時効により形成される析出 α 相の量が異なってくるためと考えられている。この傾向は75%冷間伸線材においても同様であり、V当量の増加にともない、硬さの増加量は減少する。ただし、同一V当量でその増加量を比較すると、75%冷間伸線材は溶体化材より約HRC 2ほど小さくなっている。

4. 結 言

Ti-V-Cr-3Al系 β -Ti合金につき、そのマイクロ組織、冷間圧縮特性並びに時効特性におよぼす β 安定化元素VおよびCrの影響を調査した。また結果の整理には β 安定化元素の指標としてV当量($V_{eq} = V + 2.4Cr$)を用いた。それらにより、以下のことが明らかとなった。

- (1) 溶体化状態でのマイクロ組織はV当量12.8%ではマルテンサイトであるが、V当量18.1%以上では β 単相を得ることができる。
- (2) 溶体化硬さは主としてCr量に依存し、Cr量の低下により硬さは減少する傾向にある。
- (3) 冷間加工性はV当量22%を境界として、それ以上では良好であるが、それ以下では低下する。
- (4) 時効反応はVおよびCr量の低い合金ほど速くなる。また、時効による硬化量は、VおよびCr量の低い合金ほど大きくなる。これらはV当量の大きさにより整理することができる。

Fig. 6. Effect of vanadium equivalent on increment of hardness by aging.

(文 献)

- 1) A.M.Sherman : SAE Technical Paper, 800481
- 2) 萩原ら : ばね技術研究会1989年度春季講演大会前刷集, (1989), 41
- 3) Y. Ohtakara et al : Proceedings of the technical program from the 1986 international conference on titanium products and application, OH, 748
- 4) 大宝 : 鉄と鋼, (1987), S 698
- 5) Fu-Wen Ling et al : Metall. Trans. 5 (1974) 1, 179
- 6) S. Hanada and O. Izumi : Metall. Trans. A, 18A (1987) 2, 265
- 7) E. L. Harmon, J. Kozol and A. R. Traoiano : Trans. ASM, 50 (1958), 418
- 8) H. G. Paris, B. G. Lefevre and E. A. Starke : Metall. Trans. A, 7A (1976) 2, 273
- 9) R.R. Boyer and H. W. Rosenberg : Beta titanium alloys in the 80's, TMS-AIME publications, Warrendale, PA, (1984), 1
- 10) 草道, 村上, 和泉 : 金属チタンとその応用, 日刊工業新聞社, (1983), 62
- 11) M. Morinaga et al : Proceedings of the sixth world conference on titanium, France, (1988), 1601
- 12) T.W. Duering and J.C. Williams : Beta titanium alloys in the 80's, TMS-AIME publications, Warrendale, PA, 1984, 19
- 13) S. Anken and S.R. Seagle : Beta titanium alloys in the 80's, TMS-AIME publications, Warrendale, PA, 1984, 107