チ タ ニ ウ ム ア ル ミ ニ ウ ム 合 金

荒 木 喬

TI-AL. ALLOYS

TAKASHI ARAKI

A great many titanium alloys have two-fold ultimate tensile strength of a commercial pure titanium, but such alloys are few that can be used at elevated temperature and are creep resistant.

Alloys containing aluminium, having a considerably higher transformation range, and the presence of this element also has the important effect of increasing the strength of the β phase at elevated temperature. These alloys can be easily welded and are heat resistant. Then alloys containing aluminium can be substituted for stainless steel.

In this report, the present developing investigations with reference to the properties of Ti-Al alloys in U. S. A. and our results are described.

(Received Mar. 13. 1954)

I は し が き

Ti が始めて金属材料の仲間入りをしたのは W. Kroll 氏が TiCl_4 の Mg による還元法を確立した時に始まり、ようやく20年を経過しようとしている。もつとも、それまでにも金属 Na による TiO_2 の還元法はあつた。しかし、Mg 還元法は他の金属の製法に比較すると非常に手数のかゝる方法ではあるが、現在の段階では、唯一の工業的製法となつている。工業的純度の確立した Ti の卓越した性質については今更述べるまでもないが、今後の発展の鍵を握るものは、一に経済的生産の向上如何にかゝつているといえよう。

Ti の工業化と研究とは一体となつて、米国では政府の積極的な指導によって飛躍的な発展を示している。

Ti の二元合金の研究では状態図の決定されたものだけでも十指に余る。市販合金として発表されたものは、Ti-Mn, Ti-Mn-Al, Ti-Fe-Al, Ti-Al-Cr 等夫々固有の性能を持ち、純 Ti の強度は倍加している。現在では三元合金の状態図が求められている段階にある。

Ti 工業の最も進んでいると思われる米国でも軍関係の需要が不足し、民間で利用されている様子はない。Ti が優秀な性質に恵まれていても、経済的な点を考えると、自らその利用面も制約を受けざるを得ない。従つて軽合金に優る耐熱性や強度対重量値の大きいことによつて、航空機の材料として注目されている点が最も大きな特性ではないだろうか。航空機の材料として Ti 合金を

研究している研究者によれば、Ti 合金は超音速機の機体、コンプレッサー、ガス・タービンの燃焼室、プロペラ機のエンジン等に利用して軽合金、ステンレスに取つて変ることが可能であるといつている。

Al が Ti 合金の添加元素として最も期待されているという特長も上に述べた航空材料の線から外れてはいない。

II 合 金 の 撰 択

M. Hansen 氏等によれば、Ti 基の二元合金の平衡状態図は次の3つの型に分類される。¹⁾

- (1) β 固溶体の共析分解を生ずるもの。
- (2) 低温まで安定な β 固溶体を生ずるもの
- (3) 包析反応を伴い α 固溶体を高温まで安定にするもの

Armour Research Found. の H. D. Kessler 氏等は、安定な地が得られて強力で、而もクリープ抵抗の大きい合金を目標に研究を進めた。²⁾ 金相学的な知識からすれば、安定な地を得るためには、(2)と(3)が適当である。 α 固溶体を、高温まで安定にする元素は Al, Sn, N, O, C であるが、 α 型の合金は一般に $1,200^\circ\text{F}$ までかなりの強度を持ち、 $2,000^\circ\text{F}$ まで酸化抵抗も大きい。これに対し、 β 固溶体を安定にする元素は、Mo, V, Nb でこの型の合金は強度も $1,000^\circ\text{F}$ 止りで、酸化に対して鋭敏なため、 $1,300^\circ\text{F}$ 以上の加熱には注意を要する。而も、添加元素の量が多くなるため重量も増加する。従つ

て高温で使用する場合は、 α 型の合金は β 型の合金よりも優れている。次に α 型の合金の中でも Al は他の元素と異った性質を示す。即ち、Al は 7~8% まで加工性があり、相応の伸びを持つている。しかるに、他の N, O, C は遙かに少量の添加で著しく硬化し、伸びを減少するので補助的な添加元素とした方がむしろ望ましい。これは原子の相対的な大きさに関係を持つように思われる。

このように見て来ると、金相学的な見地と実験の双方から耐熱合金としては、Ti-Al 合金が先ず最も期待されることになる。たゞし、後述のデータからもわかるようにこの合金の実用温度はそれ程高いものではなく、所謂 super alloy とは明らかに区別しなければならない。

III Ti-Al 合金の研究

Ti に対する各添加元素の影響は比較的早くから研究された。それは主として加工性、強度、伸び等を基準とするもので、構造材料として必要な一般的機械的性質を調べたものであるが、その中でも Al は最も有望な添加元素の一つとされた。

Ti-Al 系の状態図は H. R. Ogden 氏等³⁾ および M. Hansen 氏等⁴⁾ によつて報告された。Fig 1 は M. Hansen 氏等によるもので Ti rich 側に α の広い固溶範囲があり、 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の変態温度範囲が Al の含有量に比例して高くなっている。29% Al, 1,240°C に析出点があり、 α 固溶体における Al の最大固溶量は、この温度の 31% である。常温では α は 24.5% の Al を固溶する。 β 界域から焼入したものは鋸歯状の α を生ずる。この組織は α' と呼ばれ、 α と同じ稠密六方の格子構造である。

合金の機械的性質については、H. R. Ogden 氏等が高純度の Iodide Ti を用いて研究している。⁵⁾ 我々も

国産のスポンジ Ti を使用して、昨年来合金の機械的性質を検討して来た。Illinois Inst. of Tech. の Armour Research Found. でも主として Ti-Al および Ti-Al を基礎とした三元合金のクリープ強度の研究が行われた²⁾

Ti-Al 合金は安定な α の地と狭小な ($\alpha + \beta$) 範囲を持つために溶接も容易である。この良好な溶接性については C. B. Voldrich 氏の報告がある。⁶⁾

金属物理の方では、W. Rostoker 氏の「Ti-Al 合金の α 固溶体の格子常数の変化」を調べたものや、Pol Duwez 氏の「Ti-Al の結晶構造」の研究がある。⁷⁾ 8)

IV Ti-Al 合金の性質

以下、国産のスポンジ Ti を用いて行つた我々の研究結果を中心に III にあげた諸家の研究結果を加えて Ti-Al 合金の諸性質について述べよう。

i) 熔解・加工

Ti 合金の研究には水冷の銅ルツボを使用する直流のアーク熔解を行つた。試料には通常 10~30 g のインゴットを当てた。インゴットの大きさが炉の能力を超えるとときは均一な合金を得ることは難しい。この熔解法はルツボから不純物を混入しないことに大きな特徴を持つのであるが、均一な合金の熔解を行うにはやや困難な点がある。

インゴットは熱間と冷間の加工を行う。Ti-Al 合金は Al の含有量が増すに従つて変形抵抗も大きくなる。従つて熱間の加工は純 Ti では 800~900°C で行われるが、Al が多くなると加工温度も高くなる。

H. D. Kessler 氏によれば Ti-Al 合金は 8% Al まで加工出来る。実際には加工温度を高くすることによつて、これ以上の Al % のものを加工する事は可能かも知れない。しかし氏によれば、8% Al 合金が米国の航空材料の必要な延性の最小限度だとしている。²⁾

第1図

第2図 Ti-Al 合金の熔接前後における曲げ延性の比較

第3図 Iodide Ti-Al 合金の硬度

我々の実験では最初50gのインゴットを溶解したが、3~5% Alの合金でも屢々加工に際して割れを生じた。しかし、インゴットの重量を減じて30gとし、再溶解を行うことによつて割れは全く起らなくなった。

Ti-Al合金はTi-Ni合金のように重量偏析を起したり、銅が混入したりすることはないが、何れにしても均一な溶解を行うことには留意しなければならない。

上に述べたことは実験室で行う溶解であつて、工業的規模になると自ら条件も異なり、成分が一樣で純度の高い大きな鋳塊をうることが合金の実用化における最初の段階での最大の問題となつて来る。

ii) 熔接性

Ti-Al合金は $\beta \rightarrow \alpha$ の変態温度を上げ、広い α の固溶範囲を持つので α 安定型の合金と呼ばれる。即ち、 β 範囲から冷却しても完全に α に変態する。冷却速度は α 合金の強度や延性に大きな影響を持たない。つまり他の型の合金のように変態硬化を起したり、脆くなることはない。たゞTi-Al合金も熔接による加熱によつて一部結晶粒は粗大になるが、そのために延性を害することは殆んどない。若し脆くなることがあるとすれば、 O_2 、 N_2 等による汚染の影響であろう。Ti-Al合金の被包電弧熔接したものゝ曲げ試験の結果は才2図⁶⁾に示す。これは0.04m厚のTi-Al板の曲げ延性(bend ductility)を%で示したものである。こゝに用いられたTiは高純度のものであるが、熔接前の状態でも30%を下ることはないが、熔接後でも最低25%の延性を持つているこれは他の型の合金には見られない長所である。

iii) 硬 度

高純度のTiを使用した合金の硬度は才3図⁵⁾に示す。国産のスポンジTiを使用した合金の硬度は才4図に示す⁹⁾。スポンジTi合金の硬度は高純度Ti合金よりも100 V. H. N. 高い。この差はもとのTiの製法の差異によるものである。才5図はスポンジ合金を加工後、焼鈍温度を変えて硬度を測定し、軟化温度を求めたものであ

る⁹⁾。試料は1mm厚のもので、各温度における焼鈍時間は10分とした。純Tiでは既に300°Cからゆるやかに軟化するが、1.5Al合金では600°C、4Al合金で700°Cから軟化を始める。

iv) 弾 性 係 数

才6図はTi-Al合金の弾性係数を示すもので、Alは弾性係数を増すが、温度を上げるといずれも直線的に減少している⁵⁾。

v) 引 張 試 験

才7図はTi-Al合金の引張試験の結果である⁵⁾⁹⁾。実線はOgden等による高純度Ti合金、破線は我々にするスポンジTi合金についての結果を示す。我々の実験に用いられた試験片の大きさは下に示す。(単位:mm)

上向の線は引張り強さ、下向線は伸びの値を示す。スポンジTi合金は高純度Ti合金に比較して引張り強さは約20kg/mm²高い。硬度と引張り強さは大体直線的に比例する。その関係は才8図⁵⁾に示すが、この図から表面硬度に断面硬度よりも幾分高いことがわかる。

vi) 高温における機械的性質

スポンジTi合金の高温引張試験は才9図に示す。破線はArmour Research Found.で行われたもの²⁾、実線は我々の測定したものである⁹⁾。温度が上るにつれて引張り強さは急激に減少するが、3.5Al合金では600°Cで36kg/mm²、700°Cでも尙21kg/mm²の強さを持つている。高温における伸びは常温の場合と反対にAlの多い合金の方が大きくなった。

合金の撰択方法としては、高温の引張り試験は面倒なので、米国では最近では簡便な硬度試験が多く用いられているようである。これはピツカーズ硬度計の測定部を真空の炉で包み、高温でダイヤモンド錐を押し、痕跡は常温で測定する。高温硬度試験の結果は才10図⁵⁾に示す。

vii) 耐 酸 化 性

高温における金属の性質としては、強度と並んで耐酸化性が問題になる。才11図はスポンジTi合金(実線)⁹⁾

第4図 国産スポンジ Ti-Al 合金の硬度

第5図 国産スポンジ Ti-Al合金50%加工板、焼鈍温度一硬度変化

第6図 Iodide Ti-Al 合金の弾性係数の温度による変化

第7図 Ti-Al 合金の引張り強さ、伸び (焼鈍処理) —Iodide Ti ... Sponge Ti

第8図 焼鈍 Ti (Iodide) — Al 合金における硬さと引張り強さの関係

第9図 スポンジ Ti-Al 合金の高温引張り強さ・伸び

と高純度 Ti 合金 (破線)⁵⁾ の加熱による酸化増量を示す。810°C、6時間の試験でステンレスは $1 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ といわれているので、高純度 Ti-Al 合金ならば大体ステンレスと同じ耐酸化性を持つている。Cr を Ti に加えることによって耐酸化性を増すことが期待されたが、Cr は Ti の耐酸化性を著しく害する¹⁰⁾。これに反し Al は Ti の耐酸化性を害することはなく、添加量を増加すればむしろこれを改善している。

尚、この他に単一の γ 相 (35.5~44.5%Al) 合金は

すぐれた耐酸化性を持つといわれている。この合金は硬度は低いが、脆いので加工は難しい。弾性係数は 20×10^9 PSI に達し非常に大きい⁵⁾。

viii) クリープ特性

高温のクリープ試験は米国では盛んに行われているが、応力破壊試験も同時に広く用いられている。オ12~15図は Armour Research Found で測定されたものである²⁾。試験温度は425°C (800°F) と550°C (1,000°F) の二種類が選ばれている。オ12図は 6 Al合金の応力破壊試験で破線は純 Ti を示す。オ13図は同じく 6 Al合金の所謂クリープ試験である。オ14図は550°Cにおける応力破壊試験で、実験合金 Ti+8Al、Ti+8Al+4Moと市販合金の MST 3Al-5Cr、Ti-150-A を比較したもので、実験合金は何れも市販 Ti 合金を凌駕している。オ15図は二つの実験合金とステンレスの応力破壊試験を行い、その応力/比重値を比較したものである。

第10図 Indide Ti-Al 合金の高温硬度

第11図 耐酸化性試験

第12図 6Al合金の応力・破壊試験650°C-1 hr.

第13図 6Al 合金のクリープ試験 650°C 1hr

第14図 各種合金の応力破壊試験による比較 温度550°C

第15図 荷重/比重値による Ti 合金とステンレスの比較

V む す び

Ti-Al 合金は研究の上でも応用面からも未だ実験段階を出ていない。それも、それぞれのデータは未だ不十分である。しかし上述の性質から Ti-Al 合金の概括的特長だけは判る。これを列举して見ると、

1. この合金は変態硬化を起さないで比較的高温まで安定な地を持つている。
2. 8% Al までは加工出来て良好な機械的性質を持つている。
3. 熔接によつて機械的性質を害することがない。
4. 耐酸化性はステンレスと略々等しい。
5. 高温で引張り強さは急激に減少するが、Al の量が多くなると常温の強さが大きいので700°Cでも尚20kg/mm²以上の強さを持つている。
6. 8Al 合金は応力破壊試験で二つの市販 Ti 合金よりも優れている。
7. 8Al 合金は適当な温度範囲ではステンレスの代りに用いて重量を軽減することが出来る。

文 献

- 1) H. D. Kessler and M. Hansen, The Frontier, March 1952.
- 2) W. F. Carew and H. D. Kessler, The Frontier, Sept. 1953.
- 3) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay and R. I. Jaffee, Journal of Metals, Dec. 1951.
- 4) E. S. Bumps, H. D. Kessler and M. Hansen, Journal of Metals, Jun. 1952.
- 5) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay and R. I. Jaffee, Journal of Metals, Feb. 1953.
- 6) C. B. Voldrich, The Welding Journal, Jun. 1953.
- 7) W. Rostoker, Journal of Metals Feb. 1952.
- 8) P. Duwez and J. L. Taylor, Journal of Metals Jan. 1952.
- 9) 吉田、荒木、岡本、機械試験所所報 8(1954)2
- 10) D. J. McPherson and M. G. Fontana, Jr of A. S. M. Vol. 43. 1951.