Ti-13Cr-1.2Fe-Al 合金の等時熱処理挙動に及ぼす Al 添加量の影響

小川 道治¹ 清水 哲也¹ 野田 俊治¹ 池田 勝彦²

¹大同特殊鋼株式会社技術開発研究所

²関西大学工学部先端マテリアル工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 4 (2006), pp. 359-364
Special Issue on Materials Technology for Improving QOL
© 2006 The Japan Institute of Metals

Effect of Al Content on Isochronal Heat Treatment Behavior in Ti-13Cr-1.2Fe-Al Alloys

Michiharu Ogawa¹, Tetsuya Shimizu¹, Toshiharu Noda¹ and Masahiko Ikeda²

¹Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd., Nagoya 457-8584

²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

In this study, the effect of Al content on isochronal heat treatment behavior in Ti-13Cr-1.2Fe-Al alloys was investigated by measurements of electrical resistivity and Vickers hardness, X-ray diffraction and transmission electron microscope observation. The results obtained are as follows.

In the solution treated and quenched state (STQ), resistivity (ρ) at liquid nitrogen (LN) and room temperatures (RT) increased monotonously with Al content. 0%Al and 3.0%Al alloys consisted of retained β phase and athermal ω .

In the isochronal heat treatment, two minima of resistivity were observed at 623 K and 823 K. The former is due to the precipitation of isothermal ω phase and the latter is α precipitation. The temperature of resistivity minimum attributing to ω phase precipitation gradually increases with increasing of Al content. In 4.5%Al and more, the minimum of resistivity by ω precipitation disappears and the minimum caused by α precipitation remained. It is considered that Al content above 4.5% was suppressed ω precipitation and enhanced α precipitation.

(Received October 31, 2005; Accepted January 12, 2006)

Keywords: titanium-chromium-iron-aluminum alloy, isochronal heat treatment, electrical resistivity, athermal ω , isothermal ω , α precipitation

1. 緒 言

チタンおよびチタン合金は鋼に比べて比強度(強度/密度)に優れていることから、古くから航空機産業を中心に多く使われてきた。さらに近年ではチタンを使用した民生品も多く見られるようになってきた¹⁾。しかし、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al を代表とする β 型チタン合金には V, Mo などの高価な元素が含まれているため、素材価格が高く、用途拡大を阻害する要因となっている。このような状況から β 型チタン合金について低廉化の取り組みがなされている²⁻⁴⁾。

β 型チタン合金の低廉化としては、 β 相安定化元素で最も安価である Fe で置換し、さらに使用する母合金として製鋼用材料であるフェロモリブデンを使用した Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al 合金(TIMETAL® LCB)²⁾が報告されている。また、V についてもフェロバナジウムを用いた Ti-8V-5Fe-(1~3)Al 合金³⁾や Ti-10V-4.5Fe-1.5Al 合金⁴⁾が開発されている。さらに Mo や V を添加しない β 型チタン合金についても研究が行われている⁵⁻⁹⁾。

その中でも、製鋼用材料であるフェロクロムを合金添加材とした Ti-13Cr-1.2Fe 合金については、他の Ti-Fe-Cr 系

合金と同様に、溶体化処理状態での強度-延性バランスが従来の β 型チタン合金と遜色ないことが明らかになっている⁶⁻⁹⁾。

一方、Ti-Fe-Cr 系合金においても、従来の β 型チタン合金と同様に非熱的 ω の生成および等温 ω 相の析出によって、機械的性質に悪影響を与えることが懸念される。

温度低下とともに非熱的に生成する非熱的 ω については、多数の報告がある^{10,11)}。この非熱的 ω が生成した場合は、特に室温以下で比抵抗に負の温度依存性が認められている¹²⁻¹⁴⁾。

例えば、Ti-V 合金では非熱的 ω の生成を確認しており、その中で、 α 安定化元素である Al の添加は酸素と同様に非熱的 ω 生成開始温度(ω_s)および終了温度(ω_f)を低温側に移動することが確認されている¹⁵⁾。

さらに、 β 型チタン合金では等温 ω 相抑制のため、 α 安定化元素である Al 添加が有効と考えられており、Ti-V 合金への Al 添加量の増加とともに等温 ω 相の析出が抑制されることが報告されている¹⁶⁾。

Ti-Fe 二元合金の時効挙動においても、4~10%Fe で等温 ω 相析出による硬化と α 相析出にともなう軟化が認められている¹⁷⁾。また、Ti-4.3 mass%Fe-7.1 mass%Cr 合金の Al

添加による時効挙動への影響が検討されており, Al 添加によって等温 ω 相の析出が抑制され, 析出 α 相で硬化することが報告されている¹⁸⁾.

本研究では, β 型チタン合金の低廉化が可能な Ti-13Cr-1.2Fe 合金について, 非熱的 ω の生成および等温 ω 相の析出挙動に及ぼす Al 添加の影響を調査することを目的とした.

2. 実験方法

レベテーション溶解により, Al 量を 0~6.0% まで変動させた合金について, 約 2 kg のインゴットを溶製した. このインゴットを 1323 K で熱間鍛造して直径 20 mm の材料を得た. 得られた材料を各種測定用試験片に切り出した. 各合金の化学組成を Table 1 に示す.

試料を石英ガラス管中に減圧封入(約 3 mPa)し, 1173 K で 3.6 ks 保持後の溶体化処理後, 石英管を熱処理炉から引き出して直ちに氷水中で破碎し, 試料を急冷した. この状態を以下 STQ (Solution Treated and Quenched State) と称する. また STQ 後, Fig. 1 に示すように 323 K から 50 K 間隔の各温度に順次昇温し, 3.6 ks ずつ保持する等時熱処理を行った.

直流四端子法で室温と液体窒素温度での比抵抗 (ρ_{RT} , ρ_{LN}) を測定した. また硬さはピッカース硬さ計を用いて, 試験力 4.9 N で測定した. さらに CuK α 線を用いて X 線回折によって相を同定した. Al 無添加の Ti-13Cr-1.2Fe 合金で, STQ および適当な等時熱処理状態で透過電子顕微鏡観察も行った.

Table 1 Alloy marks and chemical compositions of alloys used in this study.

Alloy marks	Chemical composition (mass%)					
	Fe	Cr	Al	C	N	O
0Al	1.39	13.7	0.02	0.007	0.005	0.047
1.5Al	1.49	13.0	1.57	0.018	0.005	0.048
3.0Al	1.25	13.1	3.12	0.005	0.010	0.058
4.5Al	1.22	13.0	4.62	0.006	<0.005	0.051
6.0Al	1.24	13.0	6.15	0.006	<0.005	0.045

Fig. 1 Schematic diagram of solution treatment and accumulative isochronal heat treatment.

3. 結果と考察

3.1 焼入れ状態の比抵抗と硬さ

STQ 状態の X 線回折パターンを Fig. 2 に示す. STQ 状態では β 相の回折線のみで, ω および α 相ともに認められなかった.

室温および液体窒素温度での比抵抗 ρ_{RT} , ρ_{LN} と抵抗比 ρ_{LN}/ρ_{RT} , 室温で測定した硬さの Al 添加量による変化を Fig. 3 に示す. 比抵抗は Al 添加により増加しており, また比抵抗は ρ_{RT} より ρ_{LN} のほうが高く, 負の温度依存性を示した. この現象は非熱的 ω の生成によると考えられる.

Al 量が 0~3.0% における硬さはほぼ一定であり, 4.5% 以上で硬さの増加が認められた. これは Al 無添加では非熱的 ω の生成による硬化が現われ, 3.0% Al までは Al 添加で非熱的 ω の生成が抑制されたことによる硬さ減少と, Al の固溶硬化が重なったため, ほぼ変化しなかったと考えられる. さらに 4.5% 以上の Al 添加による硬さの増加は, Al の固溶硬化のみが顕在化したことによると推測される. また Al 添加による抵抗比の増加は, 非熱的 ω の生成開始温度が低温側に移動したためと考えられる.

Fig. 4 に STQ を施した試料の電子回折パターンを示す. Al 無添加および 3.0% Al では, 明確なスポットは認められないものの, 非熱的 ω に起因した円弧状散漫散乱が観察された. スポットが明確でなく, 円弧状散漫散乱であった理由としては, 室温での非熱的 ω の量が少ないためと考えられる. さらに Al 添加量の多い 6.0% Al では β 相の回折スポットのみとなっていた. これらの現象は, Al 添加量の増加によって, 室温での非熱的 ω の生成量が減少していることを示唆している.

Fig. 2 X-ray diffraction profiles of 0 to 6.0%Al alloys in STQed state.

Fig. 3 Changes of resistivity at liquid nitrogen and room temperatures (ρ_{LN} and ρ_{RT}), resistivity ratio (ρ_{LN}/ρ_{RT}) and Vickers hardness (HV) with increase of Al content in STQed state.

上述の結果をまとめると、4.5%以上の Al 添加による硬さの増加は、室温での非熱的 ω の存在量が減少し、Al による固溶硬化のみが明確になったためと考えられる。

3.2 等時熱処理の抵抗比と硬さ

Fig. 5 に Al 無添加材における等時熱処理による ρ_{RT} , ρ_{LN} , 抵抗比(ρ_{LN}/ρ_{RT})および硬さの変化を示す。623~673 K の抵抗比の減少は等温 ω 相の析出、723~773 K の抵抗比の増加は等温 ω 相の一部の再固溶、823 K の抵抗比の減少は α 相の析出、873 K 以上の抵抗比の増加は析出した α 相の β 相への再固溶によるものである。これらについては、次の X 線回折パターンおよび透過電子顕微鏡観察結果で説明する。

Fig. 6 に Al 無添加材における等時熱処理による X 線回折パターンの変化を示す。STQ 状態では β 相のみの回折線が確認され、573 K まで β 相単相となっていた。623~673 K では等温 ω 相のピークが確認され、 ρ_{LN}/ρ_{RT} の低下とはほぼ一致する。

Al 無添加材の 623 K および 823 K における等時熱処理後の試料の電子線回折パターンと図中の矢印で示したスポットで結像させた暗視野像をそれぞれ Fig. 7 と Fig. 8 に示す。623 K の電子線回折パターンからは β 相のスポット以外に等温 ω 相に起因する明確なスポットが確認された。Fig. 7 中に矢印で示す等温 ω 相のスポットで暗視野像を観察すると粒状の析出物が認められた。また 823 K においては、Fig. 8 中に矢印で示した α 相のスポットで暗視野像から板状に析出した α 相が観察された。これらの ω 相および α 相の析出は、 ρ_{LN}/ρ_{RT} の変化とはほぼ一致する。

Fig. 4 Comparison of selected area electron diffraction patterns of 0%Al, 3.0%Al and 6.0%Al alloys quenched from 1173 K.

Fig. 9 に Al 量を 1.5~6.0%に変化させた場合の ρ_{LN}/ρ_{RT} および硬さの変化を示す。1.5%Al では Al 無添加材と同様に等温 ω 相の析出と α 相の析出による抵抗比の二つの極小が確認された。3.0%Al では、等温 ω 相の再固溶による抵抗比の増加は 1.5%Al と比べてわずかであった。これは 3.0%Al の等温 ω 相の析出量が 1.5%Al のそれより少なかったことを示している。さらに 4.5%以上の Al 添加では、等温 ω 相の再固溶による抵抗比の増加は消失した。これは、Al 添加により等温 ω 相の析出が抑制されていることを示唆している。

Fig. 10 に等温 ω 相と α 相の析出温度域で等時熱処理を施したときの最大硬さを示す。等温 ω 相の析出温度域における最大硬さは、0~3.0%の Al 添加で 400HV 以上を示しており、4.5%の Al 添加で減少している。3.0%Al の X 線回折パターンにおいて、等温 ω 相の明確な回折線は認められなかったが、523 K から抵抗比の減少と硬さの増加が認められ、さらに 573 K で硬さが 400HV に達していることから、3.0%Al でも等温 ω 相が析出していると推定される。X 線回

Fig. 5 Changes of ρ_{LN} , ρ_{RT} , ρ_{LN}/ρ_{RT} and HV of 0%Al alloy with increase in temperature of isochronal heat treatment.

Fig. 6 Change of X-ray diffraction profiles of 0%Al alloy with increase in temperature of isochronal heat treatment.

折パターンで等温 ω 相が確認できなかった理由としては等温 ω 相の析出量が少なかったことが考えられるが、現時点では明確ではない。 α 相の析出温度域での最大硬さは、Al 添加により増加していることから、 α 相の析出量が増加していることと α 相自体が Al の固溶によって硬化していることが考えられる。

上述の結果をまとめると、Fig. 11 のようになる。等温 ω 相の析出範囲は Al 無添加で 550 K から 700 K 程度であったものが、Al 添加でその下限温度が上昇し、上限温度は低下

Fig. 7 Selected area electron diffraction pattern of 0%Al alloy isochronally heat treated up to 623 K and dark field image by arrowed ω reflection.

Fig. 8 Selected area electron diffraction pattern of 0%Al alloy isochronally heat treated up to 823 K and dark field image by arrowed α reflection.

した。また、Al 添加ではその析出温度範囲は狭くなり、4.5%以上の Al 添加で等温 ω 相析出範囲は消滅した。つまり 4.5%以上の Al 添加で等温 ω 相の析出を抑制できることが分かった。また、3.0%以上の Al 添加で、 α 相析出開始温度が上昇した。これは、このような熱処理方法であれば、 α 安定化元素である Al を添加しても、 α 相析出を促進しないことを示している。今回の熱処理が同じ試料について累積的に熱処理温度を上げていく方法であったため、試料は多段時効を施された状態となっている。等温 ω 相は Al 添加量が少ないほど析出量が増加し、また等温 ω 相は α 相析出における核生成サイトになると言われている¹⁹⁾。そのため、低温域で核生成し、3.0%Al 添加の方が 4.5%Al 添加より低い時効温度で α 相が析出したと考える。さらに、 α 安定化元素である Al を添加しているのであるから当然であるが、Al 添加によって β 変態点温度が上昇した。以上のことから、Ti-13Cr-1.2Fe 合金を 50 K/3.6 ks のような比較的遅い昇温速度で熱処理した場合に、等温 ω 相の析出を抑制するためには、4.5%以上の Al 添加が必要である。

Fig. 9 Changes of ρ_{LN}/ρ_{RT} and HV of 1.5%Al, 3.0%Al, 4.5%Al and 6.0%Al alloys with increase in temperature of isochronal heat treatment.

4. 結 論

Ti-13Cr-1.2Fe-Al 合金の等時熱処理挙動に及ぼす Al 添加量の影響を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 焼入れ状態

- 比抵抗および硬さは Al 添加により増加していた。

Fig. 10 Comparison of maximum HV between two isochronal heat treatment temperature regions, i.e. 573 K to 773 K and 773 K to 1023 K in Ti-13Cr-1.2Fe-Al alloys. HV in STQed state is also shown in this figure.

Fig. 11 Change of phase constitution estimated by results of resistivity measurement and X-ray diffraction with accumulative isochronal heat treatment in Ti-13Cr-1.2Fe-Al alloys.

- 0%Al, 3.0%Al の電子回折パターンで円弧状散漫散乱が認められ、6.0%Al で β 相の回折スポットのみとなった。Al 添加量の増加により、室温での非熱的 ω の生成量が減少したと考えられる。

(2) 等時熱処理

- Al 添加量の増加に伴い、623~673 K の抵抗比の減少量が小さくなる。これは等温 ω 相の析出量が減少したためと考えられる。
- 50 K/3.6 ks のような比較的遅い等時熱処理の昇温条件で熱処理した場合に、等温 ω 相を析出させないためには、少なくとも 4.5% の Al 添加が必要である。

文 献

- 1) A. Suzuki, M. Ogawa and T. Shimizu: Electric Furnace Steel **75** (2004) 127-131.
- 2) P. J. Bania: *Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium industry, Beta Titanium Alloys in the 1990's*, Ed. by D. Eylon, R.

- R. Boyer and D. A. Koss, (TMS, Warrendale, 1993) pp. 3–14.
- 3) K. Yamada, A. Ogawa, C. Ouchi and D. Eylon: *Mater. Trans.*, JIM **37** (1996) 855–859.
- 4) A. K. Singh, A. Bhattacharjee and A. K. Gogia: *Mater. Sci. Eng. A* **270** (1999) 225–230.
- 5) S. Komatsu, M. Ikeda, T. Sugimoto, K. Kamei and K. Inoue: *J. Japan Inst. Metals* **55** (1991) 491–496.
- 6) M. Ikeda, S. Komatsu, K. Inoue, H. Shiotani and T. Imose: *J. Japan Inst. Metals* **64** (2000) 279–282.
- 7) M. Ikeda, S. Komatsu, M. Ueda and K. Inoue: *CAMP-ISIJ* **14** (2001) 1340.
- 8) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Imose and K. Inoue: *J. Japan Inst. Metals* **66** (2002) 131–134.
- 9) M. Ikeda, S. Komatsu, M. Ueda and A. Suzuki: *Mater. Trans.* **45** (2004) 1566–1570.
- 10) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto and K. Kamei: *J. Japan Inst. Metals* **52** (1988) 1206–1211.
- 11) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto and K. Kamei: *J. Japan Inst. Metals* **54** (1990) 743–751.
- 12) J. C. Williams, D. de Fontain and N. E. Paton: *Met. Trans.* **4** (1973) 2701–2708.
- 13) J. C. Ho and E. W. Collings: *Phys. Rev. B* **6** (1972) 3727–3738.
- 14) E. W. Collings: *Phys. Rev. B* **9** (1974) 3989–3999.
- 15) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto and K. Kamei: *J. J. I. L. M.* **42** (1992) 622–626.
- 16) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto and K. Kamei: *J. J. I. L. M.* **44** (1994) 35–40.
- 17) K. Inoue, M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto and K. Kamei: *Tetsu-to-Hagane* **84** (1998) 206–211.
- 18) M. Ikeda, S. Komatsu, M. Ueda, T. Imose and K. Inoue: *Proceedings of the 4th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 4)*, Eds. by S. Hanada, Z. Zhou, S. W. Nam and R. N. Wright, (JIM, 2001) pp. 213–216.
- 19) G. M. Pennock, H. M. Flower and D. R. Flower and D. R. F. West: *Titanium '80 Science and Technology*, Eds. by H. Kimura and O. Izumi, (AIME, 1980) pp. 1343–1351.