Ti-V 合金の微細組織におよぼす炭素添加の影響

古原 忠¹ 安中 聡^{2,*1} 牧 正志^{2,*2}

¹東北大学金属材料研究所
²京都大学工学研究科材料工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 12 (2008), pp. 942-948
Special Issue on Strategy for Ubiquitous Titanium Alloys
© 2008 The Japan Institute of Metals

Effect of Carbon Addition on Microstructure of Ti-V Alloys

Tadashi Furuhara¹, Satoshi Annaka^{2,*1} and Tadashi Maki^{2,*2}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577
²Department of Materials Science and Technology, Kyoto University, Kyoto 606-8501

Effects of carbon addition on microstructure of Ti-V alloys formed at high temperatures were investigated. By adding carbon to pure Ti and Ti-V binary alloys, precipitation of TiC occurs. With increase of vanadium content, $\beta/(\beta + \text{TiC})$ phase boundary shifts to the lower carbon side slightly. On the other hand $(\alpha + \beta)/(\alpha + \beta + \text{TiC})$ boundaries shifts largely with decreases in α fraction and peritectoid reaction temperature by addition of vanadium. Addition of carbon to a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy results in extensive suppression of recovery during hot deformation of β phase by carbon in solution. Also age hardening kinetics of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al after β solutionizing was accelerated by carbon addition.

(Received July 29, 2008; Accepted September 19, 2008)

Keywords: titanium alloy, interstitial element, phase equilibrium, precipitation, hot deformation

1. 緒 言

従来、チタン合金の開発においては、侵入型元素は延靱性の低下をもたらす不純物として嫌われていた。しかしながら、近年低コスト化などの観点から、酸素(O)・窒素(N)による固溶強化を利用した α 型合金(Ti-Fe-O-N 合金)¹⁾や高温での加工性を落とさず、室温強度を高める炭素(C)を添加して Al 添加量を下げた $\alpha + \beta$ 型合金(Ti-Al-Cr-C)²⁾など、侵入型元素の積極的利用が実用合金で行われている。しかし、 β 型合金での侵入型元素の利用に関する研究は少ない。

V は Mo とともに β 安定化元素として実用的に最も使われている添加元素である。Ti-V 二元合金の状態図は、 β 開放型であった³⁾が、一時偏析反応($\beta \rightarrow \beta' + \alpha$)が存在する状態図⁴⁾が提唱され、近年再度 β 開放型の状態図^{5,6)}に修正されている。著者らは以前 Ti-Mo 合金についても同様に β 開放型の状態図がより妥当であるとの提唱を行っている⁷⁾。

Ti-V 合金における炭素(C)の活用例は、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の時効硬化の促進^{8,9)}、炭化物分散による Ti-6Al-4V 合金の耐摩耗性の改善¹⁰⁾があるが、未だ少ない。その理由として相平衡・相変態におよぼす C 添加の影響が明

らかにされていないことがある。Ti-C 二元系状態図の研究は過去に詳細になされている^{11,12)}が、その他については Ti-V-C 三元系で一部等温断面の研究^{13,14)}があるだけであり、詳細は不明である。

以上のことより、本研究では実用的に最も多く用いられている β 安定化元素である V に注目し、Ti-V-C 三元系合金において β 域から $\alpha + \beta$ 域にかけての種々の温度において得られる相平衡組織の同定を行い、Ti-V 合金での相平衡・相変態への炭素添加の影響について明らかにする。また、実用 β 型合金である Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金への炭素添加の影響についても検討を行ったので報告する。

Table 1 Chemical compositions of Ti-V-C alloys used in the present study (mass%).

	V	C	O	N	Ti
Ti-0.1C	<0.1	0.12	0.068	0.004	bal.
0.2C	<0.1	0.24	0.11	0.006	bal.
0.4C	0.1	0.38	0.085	0.010	bal.
Ti-3V-0.1C	3.05	0.12	0.083	0.005	bal.
0.2C	3.07	0.22	0.090	0.006	bal.
0.3C	3.06	0.35	0.11	0.007	bal.
0.4C	3.07	0.39	0.076	0.008	bal.
Ti-8V-0.05C	8.10	0.080	0.080	0.005	bal.
0.1C	8.08	0.12	0.086	0.007	bal.
0.2C	7.94	0.22	0.082	0.006	bal.

*1 京都大学大学院生，現在：トヨタ自動車㈱(Graduate Student, Kyoto University, Present address: Toyota Motors Corporation)
*2 京都大学名誉教授，現在：新日本製鐵㈱(Professor Emeritus, Present address: Nippon Steel Corporation)

2. 実験方法

Ti-V-C 三元系の相平衡の研究の供試材として, Table 1

に示す Ti-C 二元合金および Ti-V-C 三元合金のボタン状試料を Ar ガス雰囲気中でのアーク溶解により作製した. C 添加は TiC 粉末の混合および溶解によって行った. その後全てのボタン状試料について 1033 K での 50~75% の温間圧

Fig. 1 Optical microstructures observed in Ti-C alloys, (a) Ti-0.2C, 1573 K, (b) Ti-0.4C, 1573 K, (c) Ti-0.1C, 1473 K, (d) Ti-0.2C, 1473 K.

Fig. 2 Optical microstructures observed in the Ti-3V-C alloys, (a) Ti-3V-0.2C, 1573 K, (b) Ti-3V-0.3C, 1573 K, (c) Ti-3V-0.1C, 1473 K, (d) Ti-3V-0.2C, 1473 K.

延を施し厚さ 3 mm の板材に仕上げた．電子線マイクロアナライザー (EPMA) による分析の結果，溶解まま試料の V の凝固偏析はほとんど認められなかったが，微量偏析による組織への影響をなくすために，Ti-3V-(0.1, 0.2C) と Ti-8V-(0.05, 0.1)C 合金について石英管中に Ar ガス封入し， β 単相域である 1473 K, 86.4 ks の均一化处理を行った．一方，より高 C の合金については析出物が固溶しないことから，溶解後温間圧延材をそのままその後の熱処理に用いた．

各試料は石英管中に Ar ガス封入し，973~1473 K の種々の温度で 86.4 ks 等温保持した後，水中に焼入れ，直ちに石英管を割ることによって急冷し，組織観察を行った．1473 K 以上の温度では石英管が軟化し，封入ができないため，酸化等の影響を避けるために Ti 箔で包み，真空中で 3.6 ks 等温保持した後，水中に焼入れ，組織観察を行った．

また， β 相中の固溶 C および炭化物が，高温での変形組織や時効硬化挙動におよぼす影響について調べる目的で，実用合金 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (mass%) 合金に 0.05, 0.1, 0.5 mass% の炭素を添加した合金を作製した．これらについて

は，溶解後ボタン材から直接 8 mm ϕ × 12 mm h の円柱状試験片を切り出し直接 1273 K および 1073 K に加熱した後温間圧縮変形 (初期歪速度： $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) を行った．また 1423 K での β 溶体化水冷後 773 K で種々の時間等温時効を行った．一部には溶体化水冷材に冷間圧延を施した後同じ時効処理を施した．

組織観察は光学顕微鏡，SEM-EBSD および TEM を用いて行い，時効硬化挙動をマイクロビッカース硬度測定 (load: 9.8 N) により調べた．

3. 実験結果および考察

3.1 β 相中の TiC 析出

Fig. 1 に Ti-C 二元合金の 1573 K で 3.6 ks および 1473 K で 86.4 ks の等温保持によって形成された組織の光学顕微鏡写真を示す．この温度では α 相の析出は見られない．ほぼ全面が保持温度では β 単相で，その後の急冷によって形成されたマルテンサイトの板状もしくは針状の変態組織を呈

Fig. 3 Optical microstructures observed in the Ti-8V-C alloys, (a) Ti-8V-0.1C, 1573 K, (b) Ti-8V-0.2C, 1573 K, (c) Ti-8V-0.1C, 1473 K, (d) Ti-8V-0.2C, 1473 K, (e) Ti-8V-0.05C, 1373 K, (f) Ti-8V-0.1C, 1373 K.

する. 1573 K では(a)の Ti-0.2C 合金は完全に β 単相であるが(b)の Ti-0.4C 合金では TiC が一部存在する. 1473 K では TiC は(c)の Ti-0.1C 合金では観察されないが, (d)の 0.2C 合金では存在する. これらの TiC は β 溶体化温度でも一部未固溶であったと思われる.

Fig. 2 は Ti-3V-C 合金の 1573 K および 1473 K 保持によって形成された組織の光学顕微鏡写真である. (a)の Ti-3V-0.2C 合金では高温での β 単相組織が, 室温への焼入れ時にマルテンサイト変態した組織を呈する. 一方 C 添加量が 0.3% になると (Fig. 2(b)), β 中に炭化物 (TiC) が分散した組織が得られる. 1473 K 保持の場合, (c)の Ti-3V-0.1C 合金では β 単相であるのに対して, (d)の 0.2% C 添加材では β 中に炭化物 (TiC) が未固溶で残存する. すなわち, Ti-3V-C 合金においても温度の低下にともない, β 相中の C 固溶限は低下することがわかる.

Fig. 3 は, Ti-8V-(0.05-0.2)C 合金の 1573 K, 1473 K および 1373 K 保持によって形成された組織の光学顕微鏡写真である. (a)および(b)を見ると, 1573 K では 0.2 mass% ま

での C は十分 β 相中に固溶することがわかる. 一方, 1473 K になると 0.2C 合金において炭化物が生成し (Fig. 3(d)), 1373 K では C 固溶限は 0.1 mass% よりも少ない (Fig. 3(e) および (f) 参照).

Fig. 4 は, Ti-C および Ti-3V-C 合金を 1173 K で保持した場合の光学顕微鏡組織である. (a), (c) および (e) を比較すると炭素量の増大に伴って α 相の分率が增大するのがわかる. 一方同じ炭素量で比較すると V 添加により α 相の分率は減少する. 例えば, (e) と (f) を比較すると, Ti-0.4C 合金では α 相が大部分を占める ($\alpha + \beta$) 二相組織であるが, 3 mass% V の添加により C 量が 0.3% でも α 相は消失し, $\beta + \text{TiC}$ 二相組織になっている.

Fig. 5 は, Ti-3V-C 合金を 1073 K で保持した組織である. (a)の 0.1C 合金では, β 溶体化焼入れによりマルテンサイトに変態した後の等温保持により ($\alpha + \beta$) 二相組織を呈する. (b)の 0.2C 合金では β 相中に残留する TiC 粒子の周囲に α 相の生成が見られ包析反応が起こっている. また炭素量がさらに増加すると α 相の量が大きくなる (Fig. 5(c)).

Fig. 4 Optical microstructures observed in the Ti-V-C alloys held at 1173 K: (a) Ti-0.1C, (b) Ti-3V-0.1C, (c) Ti-0.2C, (d) Ti-3V-0.2C, (e) Ti-0.4C, (f) Ti-3V-0.3C.

Fig. 5 Optical microstructures observed in the Ti-3V-C alloys held at 1073 K: (a) 0.1C, (b) 0.2C, (c) 0.3C.

Fig. 6 に、本研究における組織観察結果を Thermo-Calc による計算状態図(垂直断面図)および過去の実験的研究^{11,12)}で求められた相境界と共に示す。(a)の Ti-C 二元合金の観察結果は Thermo-Calc による計算状態図とはほぼ一致する。ただし、包析温度直上における β 中の C 固溶限は、以前の報告よりも若干低 C 側にあることが分かる。一方、(b)および(c)の Ti-V-C 三元系の結果を二元系の場合と比較すると、V を添加することにより β 相中の C 固溶限はわずかに低下し、 α 相の生成する温度域も低下しているのがわかる。この観察結果を Thermo-Calc を用いた計算結果と比べると、包析温度以上での $\beta/(\beta + \text{TiC})$ 相境界は両者ではほぼ一致している。しかしながら、包析温度以下では $(\alpha + \beta)/(\alpha + \beta + \text{TiC})$ 相境界が計算よりも若干高 C 側にずれている。以上

の観察結果より、Ti-V 合金においても C 添加により炭化物の固溶・析出を組織制御に利用できると考えられる。

3.2 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の組織におよぼす炭素添加の影響

Fig. 7 は、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の C-free 材およびそれに 0.1 mass% C 添加した合金を β 単相である 1073 K で 50% 圧縮変形した組織である。ただし、0.1% C 添加材では一部 TiC 粒子が分散している。両合金とも元の β 粒が圧縮面に沿って扁平になっているが、(a), (b) の C-free 材では、以前¹⁵⁾に報告した通り、粒内に小角粒界が多く形成されると同時に、元の粒界付近にセレーションや動的再結晶により生成したと考えられる大角粒界で囲まれた等軸粒(図中の円内参照)が観察される。一方、0.1% C 添加材では、粒内に方位差はほとんどなく、粒界にも顕著なセレーションは見られない。この原因としては、固溶炭素によるドラッグ効果もしくは分散する TiC 粒子によるピン止め効果により粒界移動が抑制されていることが考えられる。Fig. 8 は C-free 材と 0.1% C 添加材の加工材の TEM 写真である。(a)の C-free 材では粒内の動的回復が顕著で亜粒界以外には転位があまり見られないのに対して、(b)の 0.1% C 添加材では高密度な転位が均一に分布している。これより、固溶炭素の存在により β 相中の変形組織の回復が大きく抑制されることが明らかである。

Fig. 9 は 0.5 mass% C を添加した合金を 1073 K で 50% 圧縮した試料の光学顕微鏡写真および対応する β 方位マップである。初期組織では等軸 β 粒中に多くの TiC 粒子が列状に分散していたが、圧縮変形によって TiC 周囲に比較的方向差の大きな領域が生まれているのがわかる。この方位差の形成は硬質粒子である TiC の周囲に変形時に導入された転位が集積するために起こると考えられる。

Fig. 10 は、0.1% C 添加による Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の 773 K での時効硬化曲線の変化である。溶体化後時効 (S.T.+A) では Wu ら^{8,9)}の報告と同様、C 添加により時効硬化速度が大きくなる。しかしながら、時効による硬度の上昇分は C 添加の有無に関わらずほとんど同じである。C 添加材ではほぼ溶体化までの C の固溶強化量の分だけ硬度上昇があると言える。このことは、時効硬化量も C 添加により増加するとした Wu らの結果とは異なっている。一方、0.1C 材に溶体化後 25% 冷間圧延を施すと、その後の時効による硬化速度はさらに大きくなり、C-free 材の強冷延-時効材よりも高い硬度を示す。これは時効処理中の回復による転位密度の減少が C 添加によって抑制されるため、 α 相析出がより微細に起こることが考えられる。しかしながら、 α 相中への C の濃縮等も含めてより詳細な検討が必要である。また、C 添加により β 溶体化後の冷間加工性は著しく損なわれることがわかった。Fig. 8(b)の 1073 K, 50% 圧縮材を 773 K で時効すると、25% 冷延材とほぼ同様の硬度が得られる。冷延材ではすべり変形が局在化するのに対して高温変形時には均一な転位分散が得られたことから、より良好な機械的特性が期待できるが、今後実際の強度-延性バランスの改善などでは C 添加量や熱処理条件の最適化を行う必要があ

Fig. 6 Comparison between the observation and calculated phase diagrams by Thermo-Calc.

Fig. 7 Optical microstructures and corresponding orientation maps after 50% compression at 1273 K with an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (a), (b) Ti-15-3 (C-free), and (c), (d) Ti-15-3-0.1C. Thin and thick solid lines represent low-angle β boundaries, of which misorientations are less than 15 degrees, and high-angle β boundaries, respectively.

ると考えられる。

4. 結 言

以上、本研究では、Ti 合金における C 添加による組織への影響を明らかにするため、Ti-C 二元合金、Ti-V-C 三元合金について、包析組成、包析温度周辺の平衡組織について

調べた。以下に得られた結果を示す。

(1) Ti-C 二元系における β 相に対する C 固溶限は温度低下に伴って低 C 側に移行する。本研究の結果は過去の報告ともほぼ一致しているが、包析温度直上の 1223 K, 1273 K での C 固溶限は本研究の結果のほうがより低 C 側にある。

(2) V 添加により、 β 相に対する C 固溶限は低 C 側に、包析温度は低温側にそれぞれ移行する。また Ti-V-C 三元系

Fig. 8 TEM microstructure of specimens deformed by 50% compression at 1273 K with an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (a) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, (b) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al-0.1C.

Fig. 9 (a) Optical microstructures and (b) corresponding orientation maps of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al-0.5C after 50% compression at 1073 K; (a), (b) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (C-free), and (c), (d) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al-0.5C. Thin and thick solid lines represent low-angle β boundaries and high-angle β boundaries, respectively.

Fig. 10 Hardness change of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al-C alloys by aging at 773 K. S.T.: β solution treatment, C.R.: cold rolled, H.C.: hot compressed, A: aged.

における $(\alpha + \beta) / (\alpha + \beta + \text{TiC})$ 相境界は温度低下に伴って高 C 側に移行する。

(3) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金への C 添加は、 β 相の熱間変形時の動的回復を抑制すると共に、および時効時の α 析出による時効硬化を促進する。

文 献

- 1) H. Fujii, S. Soeda, M. Hanaki and H. Okano: *Titanium '95 Science and Technology*, ed. by P. A. Blenkinsop, W. J. Evans and H. M. Flower, (TIM, UK, 1996) pp. 2309-2316.
- 2) S. Kojima and H. Oyama: *Ti-2003 Science and Technology*, ed. by G. Lutjering and J. Albrecht, (Wiley-VCH, Germany, 2003) pp. 3089-3095.
- 3) J. L. Murray: *Bull. Alloy Phase Diagrams* **2**(1981) 48-55.
- 4) J. L. Murray: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, (ASM International, 1990) pp. 47-51.
- 5) Wei Fuming and H. M. Flower: *Mater. Sci. Tech.* **5**(1989) 1172-1177.
- 6) H. Okamoto: *J. Phase Equil.* **16**(1995) 202-203.
- 7) T. Furuhashi, T. Makino, Y. Idei, H. Ishigaki, A. Takada and T. Maki: *Mater. Trans. JIM* **39**(1998) 31-39.
- 8) X. Wu, M. H. Loretto and D. Hu: *Ti-2003 Science and Technology*, ed. by G. Lutjering and J. Albrecht, (Wiley-VCH, Weinheim, 2004) pp. 1067-1074.
- 9) X. Wu, J. del Prado, Q. Li, A. Huang, D. Hu and M. H. Loretto: *Acta Mater.* **54**(2006) 5433-5448.
- 10) W. Takahashi, M. Okada, Y. Shida and M. Nakanishi: *Tetsu-to-Hagane* **77**(1991) 1336-1343.
- 11) I. Cadoff and J. P. Nielsen: *Trans. AIME* **197**(1953) 248-252.
- 12) F. C. Wagner, E. J. Bucur and M. A. Steinberg: *Trans. ASM* **48**(1956) 742-761.
- 13) M. Enomoto: *J. Phase Equil.* **17**(1996) 237-247.
- 14) T. F. Fedrov, L. V. Gorshkova and E. I. Gladyshevsky: *Izvest. Akad. Nauk SSSR* **4**(1966) 128.
- 15) T. Furuhashi, Y. Toji, H. Abe and T. Maki: *Mater. Sci. Forum* **426-4**(2003) 655-660.