α' プロセッシング法で塑性加工した α' マルテンサイト型チタン合金の組織と機械的特性

松本 洋明 小平和 生* 千葉 晶彦

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 12 (2008), pp. 989-996
Special Issue on Strategy for Ubiquitous Titanium Alloys
© 2008 The Japan Institute of Metals

Microstructure and Mechanical Properties of α' Martensite Type Ti Alloy Deformation-Processed under the α' Processing

Hiroaki Matsumoto, Kazuki Kodaira* and Akihiko Chiba

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Microstructure and mechanical properties of cold grooved rolled α' Ti-V-Al and Ti-V-Sn alloys were investigated. Microstructure after solution treatment at 950°C and quenching into ice water showed the acicular martensitic structure of α' phase for (Ti-12 mass%V)-2 mass%Al and (Ti-8 mass%V)-4 mass%Sn alloys and ($\alpha' + \alpha''$) phases for (Ti-12 mass%V)-6 mass%Sn alloy. After cold groove rolling at reduction of 75%, microstructure evolved into the equiaxed refined dislocation cell structure having the preferred rolling texture of $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ parallel to rolling direction. After cold groove rolling, Young's modulus decreases to 47 GPa, in contrast, tensile strength increases to more than 1000 MPa accompanying with work hardening and grain refinement.

(Received June 6, 2008; Accepted July 25, 2008)

Keywords: α' martensite titanium alloys, cold grooved rolling process, α' processing, young's modulus, tensile properties

1. 緒 言

Ti合金は軽量で高い強度特性を有することからスポーツ用品などの一般民生品や航空機を中心とした輸送機器用へ応用され、産業応用としても需要は拡大の一途をたどっている。最近では人工股関節用ステムなどの生体材料への応用を目指した合金開発が国内外で精力的に行われている^{1,2)}。一方、Ti合金は構成元素としてV, Mo, Nb, Cr, およびZr等の持続的な供給が不安視されている高価なレアメタルが多量に使用されている。そのため、資源枯渇問題に対応すべく、また今後益々需要が伸びるチタン合金の持続的生産性の向上を目指すべく、レアメタル使用量の低減やユビキタス元素を利用した環境調和型のチタン合金の開発・実用化が今後重要になる。またチタン合金の特徴として金属素材として高レベルな低ヤング率(100 GPa以下)-高強度特性(1000 MPa以上)を示すことが挙げられ、その特性を活かして輸送機器のサスペンションばねやゴルフクラブなどの一般民生品、更には硬組織代替用生体材料へ応用されている。これらの応用品には優れた冷間加工特性と低ヤング率特性から主に β 型Ti合金が使用されている。我々はこれまでにレアメタル使用量の低減をコンセプトとして新しいタイプの低ヤング率-高強

度 α' マルテンサイト型Ti-V系合金を提案している^{3,4)}。この合金の特徴としては β 型Ti合金に比べて低ヤング率(60 GPa)-高強度特性(1000 MPa)を示し、また同等の冷間加工性を示すことにある。また合金種も汎用なTi-V-(Al or Sn)系で α' マルテンサイト型を採用しているため β 型合金に比べてV量も少量で済む。そのためこの α' 型Ti合金は β 型Ti合金に代わる新しいタイプの環境調和型 低ヤング率-高強度Ti合金として期待できる。 α' 相の組成域である($\alpha + \beta$)型合金の製造は熱間での加工がほとんどであり、この α' 相を介した加工-熱処理技術についてはほとんど報告はない。そのため α' 相の高い冷間加工性を利用した新加工プロセス(α' プロセッシング)はTi合金の新しい省エネルギープロセスとしても期待できる。

本研究では β 型Ti合金に代わる新しいタイプのTi合金の開発として、この α' プロセッシング技術を取り入れて冷間溝ロール加工により α' 型Ti合金丸棒加工材を作製して、組織と機械的特性について β 型Ti合金の結果と併せて評価した。また α' 型Ti合金の溶体化焼入れ材および溝ロール加工材について300°Cの低温熱処理を施し、組織変化について調査した。調査した合金はこれまでの合金組成とヤング率の系統的な関係の研究から低ヤング率な α' (Ti-12 mass%V)-2 mass%Al合金、 α' (Ti-8 mass%V)-4 mass%Sn合金、 α' (Ti-12 mass%V)-6 mass%Sn合金を選定している。また比較として低ヤング率な β 型Ti合金である(Ti-20 mass%

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

V)-4 mass%Sn 合金も併せて作製，評価した．

2. 実験方法

作製した合金種および組成は (Ti-12 mass%V)-2 mass%Al, (Ti-8 mass%V)-4 mass%Sn, (Ti-12 mass%V)-6 mass%Sn および (Ti-20 mass%V)-4 mass%Sn である．試料はアーク溶解により棒状の鋳塊 (150 g) を作製して，その後 1150°C-24 h で均質化熱処理を施した．この棒状試料 ($\phi 12$ mm) は冷間で溝ロール加工により $\phi 10$ mm まで丸棒加工し，その後 950°C-2 h の条件で氷水中に溶体化焼入れ処理を施した．その後それぞれ $\phi 7$ mm (減面率：51%，3 パス) と $\phi 5$ mm (減面率：75%，5 パス) まで冷間で溝ロール加工を行った．今後，溶体化焼入れ処理後の試料を溶体化焼入れ材と呼び，加工後の試料については溝ロール加工材と呼ぶ．またこの溶体化焼入れ材および溝ロール加工材について 300°C-2~500 h および 550°C-24 h の時効熱処理を施した．

組織は光学顕微鏡 (OM)，透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した．相構成および集合組織は X 線回折 (XRD) により評価・解析した．機械的特性は自由共振法によりヤング率を，また引張試験 (室温，初期ひずみ速度： $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) により強度特性を評価した．

3. 実験結果および考察

3.1 950°C 溶体化焼入れ材および冷間溝ロール加工材の組織形態

Fig. 1 は (Ti-8%V)-4%Sn 合金の 950°C の溶体化焼入れ材，および減面率が 51% および 75% で冷間溝ロール加工した丸棒加工材の概観を示している．これから 950°C で溶体化焼入れされた (Ti-8%V)-4%Sn 合金は冷間溝ロール加工後も表面割れが観察されず，丸棒形状へ塑性加工が可能であることがわかる．また他の 1223 K の溶体化焼入れ後の (Ti-12%V)-2%Al, (Ti-12%V)-6%Sn および (Ti-20%V)-4%Sn 合金についても同様に冷間で減面率 75% の溝ロール加工が可能であった．

Fig. 2 は 950°C の溶体化焼入れ材と減面率が 75% で冷間溝ロール加工した (Ti-8%V)-4%Sn 合金，(Ti-12%V)-2%Al 合金，(Ti-12%V)-6%Sn 合金および (Ti-20%V)-4%Sn

Fig. 1 Appearance of (a) as-quenched bar with diameter of 10 mm and (b) cold grooved bars with diameter of 7 mm (Cold reduction: 51%) and 5 mm (Cold reduction: 75%).

合金の光学顕微鏡組織を示している．これより溶体化焼入れ後では (Ti-8%V)-4%Sn, (Ti-12%V)-2%Al および (Ti-12%V)-6%Sn 合金でアシキュラー状の組織を示し，(Ti-20%V)-4%Sn 合金で 400 μm 程度の結晶粒径の等軸な単相組織を示す．冷間溝ロール加工後ではいずれの合金も加工方向に組織が伸長した繊維組織を示している．Fig. 3 はこれらの合金の溶体化焼入れ材および冷間溝ロール加工材 (減面率：75%) の XRD プロファイルを示している．これから (Ti-8%V)-4%Sn, (Ti-12%V)-2%Al 合金では溶体化焼入れ後および冷間溝ロール加工後ともに H.C.P. 単相であることがわかる．また (Ti-12%V)-6%Sn 合金では H.C.P. 相のピーク以外に斜方晶 (Orthorhombic) のピークが観察され，(Ti-20%V)-4%Sn 合金では B.C.C. 単相である．ここでいずれの合金も溶体化焼入れ後とその後の冷間溝ロール加工により相変化しないことが分かる．また本研究での組織観察，および構成相同定の結果 (Fig. 2, 3)，更に以前の報告³⁾ で得られた知見を併せると，(Ti-8%V)-4%Sn 合金および (Ti-12%V)-2%Al 合金は H.C.P 構造の α' マルテンサイト単相であり，(Ti-12%V)-6%Sn 合金は α' マルテンサイト相と α'' マルテンサイト相の 2 相が混在した組織である．また (Ti-20%V)-4%Sn 合金は β 単相の組織であることがわかる．

Fig. 4 は (a) (Ti-8%V)-4%Sn 合金，(b) (Ti-12%V)-2%Al 合金および (c) (Ti-12%V)-6%Sn 合金の冷間溝ロール加工後 (減面率：75%) の加工方向に対して垂直な断面で測定した α' マルテンサイトの $(10\bar{1}0)$ 極点図を示している．極点図は方位の集積度を易くするために 3 次元で表示している．これよりいずれの合金も溝ロール加工後に H.C.P. の底面内の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ が加工方向に対して平行に配向した組織を形成することがわかる．また Fig. 4 には集積強度が最も高かった部分とその規格化した値を示しており， $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の配向性は (Ti-8%V)-4%Sn 合金で最も強く，(Ti-12%V)-6%Sn 合金では強い分散が観察される．この (Ti-12%V)-6%Sn 合金は α' 相だけでなく α'' 相も生成しており (Fig. 3)，組織は 2 相で構成されているために他の 2 合金 ((Ti-8%V)-4%Sn, (Ti-12%V)-2%Al) に比べて α' 相は加工後に分散した配向を呈すと考えられる．Fig. 5 は (Ti-12%V)-2%Al 合金の冷間溝ロール加工 (減面率：75%) 後の TEM 組織を示している．観察方向は試料の加工方向に対して (a)~(c) では平行断面，(d)~(f) では垂直断面を示している．これらの TEM 像はそれぞれの断面に対して垂直方向から観察した組織である．Fig. 5(c) (f) は 3.5 μm の領域の制限視野回折図形を示しており，Fig. 5(b) (e) はこの制限視野回折図形の丸点線上の暗視野像を示している．この TEM 組織から加工後は数十 nm の微細な転位セル状の加工方向に組織が伸長した繊維組織を示すことがわかる．また平行断面の制限視野回折図形 (Fig. 5(c)) から入射電子ビーム方向は $[000\bar{1}]$ および $[\bar{1}2\bar{1}0]$ に相当して圧延方向 (RD) は極点図 (Fig. 4) で観察された方位と同じ $[10\bar{1}0]$ であることがわかる．一方，垂直断面の制限視野回折図形 (Fig. 5(f)) はリング状を示し，その晶帯軸は $[\bar{1}2\bar{1}0]$ や $[10\bar{1}0]$ に近い方位である．極点図 (Fig. 4) と TEM 観察の結果 (Fig. 5) から，アシキュラー状の α' 型 Ti 合金は冷間溝ロール加工後に数十 nm の微細な等軸状で転位セル状

Fig. 2 Optical micrographs of quenched and cold grooved rolled alloys of (a) (b) (c) (Ti-8%V)-4%Sn, (d) (e) (f) (Ti-12%V)-2%Al, (g) (h) (i) (Ti-12%V)-6%Sn and (j) (k) (l) (Ti-20%V)-4%Sn, in which pictures were taken from the direction parallel to the rolling direction (RD) in (b) (e) (h) (k) and perpendicular to RD in (c) (f) (i) (l).

の組織を形成して、また $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の繊維集合組織を示す。

この α' 型 Ti 合金の室温での塑性変形過程に関する報告はほとんどない。これまでに我々は 950°C 溶体化焼入れ後の α' 型 Ti 合金の塑性変形過程で変形初期は a 転位のすべりと $(10\bar{1}1)$ の双晶変形が主に活動し⁵⁾、変形量の増加とともに $\langle a + c \rangle$ 転位が活発に活動することを報告している⁶⁾。また圧延加工後では H.C.P. 構造の底面内の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ が圧延方向に平行に配向することを報告している⁴⁾。冷間溝ロール加工過程で素材は円周方向に対して均一に変形し、加工方向に対し一軸変形する。圧延も加工方向への一軸変形で素材が変形する。これから、冷間溝ロール加工後の α' 型 Ti 合金の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 繊維集合組織は圧延加工と同様な変形様式で形成されたと考えられる。

3.2 (Ti-12%V)-2%Al 合金の 950°C 溶体化焼入れ材と溝ロール加工材の低温時効熱処理後の組織

Fig. 6 は (Ti-12%V)-2%Al 合金の 950°C で溶体化焼入れ後に 300°C-500 h および 550°C-24 h の時効熱処理を施した後の XRD プロファイルを示している。550°C の熱処理では

β 相 (B.C.C.) 相のピークが観察され、溶体化焼入れ後で生成した α' マルテンサイトは 550°C 熱処理で平衡な $(\alpha + \beta)$ に相分解している。一方、300°C-500 h の熱処理後では溶体化焼入れ後に比べて $(101)\alpha' \{ (10\bar{1}1)\alpha' \}$ のピークに注目すると半値幅が増加している。しかしながらこの 300°C の熱処理でひずみが導入されることは考えにくい。300°C-500 h の熱処理材の $(101)\alpha' \{ (10\bar{1}1)\alpha' \}$ ピーク付近の拡大図 (Fig. 6(d)) では特に高角側へのピークの拡がりに気付く。これは α'' 相 (Orthorhombic) のピークに対応すると考えられ、300°C の低温熱処理で α' マルテンサイトから α'' 相が生成していることが推察できる。Fig. 7 は 950°C 溶体化焼入れ後に 300°C-500 h {Fig. 7(a) (b)} と 550°C-24 h {Fig. 7(c) (d)} で熱処理した (Ti-12%V)-2%Al 合金の TEM 組織を示している。950°C の溶体化焼入れ後で組織は α' 単相のアシキュラー状を呈していたが、550°C の熱処理でラメラ状に $(\alpha + \beta)$ に微細に相分解していることがわかる (Fig. 7(c))。このラメラ状組織の制限視野回折図形 (Fig. 7(d)) から $(\alpha + \beta)$ 相は $(110)\beta // (0001)\alpha$ の Burgers 関係を満たして分解している。300°C-500 h の熱処理材で主要相は α' 相であるが、微細なプレート

Fig. 3 XRD profiles of quenched and cold grooved rolled (a) (Ti-8%V)-4%Sn alloy, (b) (Ti-12%V)-2%Al alloy, (c) (Ti-12%V)-6%Sn alloy and (d) (Ti-20%V)-4%Sn alloy at reduction of 75%.

Fig. 4 $(10\bar{1}0)$ pole figures of cold grooved rolled (a) (Ti-8%V)-4%Sn alloy, (b) (Ti-12%V)-2%Al alloy and (c) (Ti-12%V)-6%Sn alloy.

が混在する領域 (Fig. 7(a) の丸点線内) の制限視野回折図形 (Fig. 7(b)) には α' 相の以外に (100) 入射の α'' 相の回折図形 (点線部) も同時に観察されている。この結果は XRD プロファイルの結果で報告したように、 300°C の長時間の熱処理過程で α' 相から α'' 相が生成したことを示唆している。(Ti-12%V)-2%Al 合金の α' 相のマルテンサイト逆変態開始温度 (As 点) は 400°C 以上である。これを考慮すると 300°C 熱処理過程で生成する α'' 相は逆変態でのシアーよりむしろ低温での拡散で生成したと考えられる。 $(\alpha+\beta)$ 型 Ti-6%Al-4%V 合金では溶体化焼入れ温度に依存して α'' 相が生成することが報告されている⁷⁾。この α'' 相は β トランザス以下の溶体化焼入れ処理で生成しており、V が濃化した β 相から変

態・生成している。これは α'' 相が α' 相から生成している訳ではないことを示唆している。では (Ti-12%V)-2%Al 合金で α'' マルテンサイトが低温熱処理過程で生成した理由について考察する。Ti-10V-2Fe-3Al 合金の相変態挙動を参考にした α (H.C.P.) / α'' (Orthorhombic) / β (B.C.C.) の格子対応関係は Table 1 で示した格子変形量を伴う⁸⁾。この相変態で格子対応関係は β/α では $(110)\beta // (0001)\alpha$, $[\bar{1}10]\beta // [11\bar{2}0]\alpha$ のいわゆる Burger's の方位関係で、また β/α' では $(011)\beta // (001)\alpha'$, $[100]\beta // [100]\alpha'$ の方位関係を示す。この Ti-10V-2Fe-3Al 合金の格子対応関係 (Table 1) から β/α 変態に比べて β/α' 変態は変態に要するひずみ量が小さいことがわかる。Duerig らはこの格子対応関係から β/α 変態過程で

Fig. 5 (a)(d)TEM bright field images, (b)(e) TEM dark field images and (c)(f) selected area diffraction patterns of cold grooved rolled (Ti-12%V)-2%Al alloy at reduction of 75%, at which pictures observed in the cross sections parallel ((a)(b) and (c)) and perpendicular ((d)(e) and (f)) to rolling direction.

Fig. 6 XRD profiles of (a) as quenched (Ti-12%V)-2%Al alloy and heat treated (Ti-12%V)-2%Al alloy at 300°C for 500 h ((b) and (d)) and at 550°C for 24 h (c).

Fig. 7 (a)(c) TEM bright field images and (b)(d)selected area diffraction patterns of heat treated (Ti-12%V)-2%Al alloy at 300°C for 500 h ((a) and (b)) and at 550°C for 24 h ((c) and (d)).

α'' 相が生成することの妥当性を示している⁸⁾。また、この報告は α/α'' 変態のひずみ量は α/β 変態に比べて小さいことを同時に意味する。溶体化焼入れ後の (Ti-12%V)-2%Al 合金の XRD プロファイルで測定した α' 相の格子定数は $a=0.296$ nm, $c=0.456$ nm で、その後 550°C で ($\alpha+\beta$) に相分解した α 相の格子定数は $a=0.294$ nm, $c=0.469$ nm である。これから相分解に伴う格子定数の変化は観察されるが、Table 1 で示した格子変態ひずみ量に比べると無視できるほど小さいことに気付く。そのため (Ti-12%V)-2%Al 合金の α'/α'' 変態と α'/β 変態についても Duerig らの報告⁸⁾ と同様な格子対応関係で議論でき、それに基づくと 300°C の熱処理過程で α' 相から直接 ($\alpha+\beta$) に変態するよりむしろ準安定な α'' 相の変態を介した方が変態ひずみ量、原子のシャフリングの程度が小さくなることが推察できる。これから (Ti-12%V)-2%Al 合金の溶体化焼入れ後で 300°C の熱処理過程で α'' 相が生成した理由と可能性について定性的に説明できる。また、この α'' 相の生成過程について、 A_s 点が 400°C 以上であり、300°C-2 h の熱処理では α'' 相の生成が確認できないことから、300°C-500 h 熱処理後に観察された α'' 相は拡散過程で準安定相として生成したことが考えられる。これまでに Ti 合金で α' から α'' が相分解する報告は無く、興味深い現象である。

Table 1 Lattice correspondence with strains under the phase transformations between β (B.C.C.)/ α (H.C.P.), and β (B.C.C.)/ α'' (Orthorhombic) in Ti-10V-2Fe-3Al alloy⁸⁾.

β phase		α phase
Lattice expansion or contraction		
$a_\beta (=a_\beta) = 0.324$ nm	→ - 9.9%	$a_\alpha (=a_\alpha) = 0.292$ nm
$b_\beta (= \sqrt{2} a_\beta) = 0.458$ nm	→ + 10.4%	$b_\alpha (= \sqrt{2} a_\alpha) = 0.505$ nm
$c_\beta (= \sqrt{2} a_\beta) = 0.458$ nm	→ + 3.1%	$c_\alpha (= 1.59 a_\alpha) = 0.461$ nm
β phase		α'' phase
Lattice expansion or contraction		
$a_\beta (=a_\beta) = 0.324$ nm	→ - 7.1%	$a_{\alpha''} = 0.301$ nm
$b_\beta (= \sqrt{2} a_\beta) = 0.458$ nm	→ + 7.2%	$b_{\alpha''} = 0.491$ nm
$c_\beta (= \sqrt{2} a_\beta) = 0.458$ nm	→ + 1.1%	$c_{\alpha''} = 0.463$ nm

Fig. 8 (a) TEM bright field image, (b) TEM dark field image, and (c) selected area diffraction pattern of (Ti-12%V)-2%Al alloy cold grooved rolled at reduction of 75% and subsequently heat treated at 300°C for 6 h.

Fig. 8 は (Ti-12%V)-2%Al 合金の溝ロール加工材の 300°C-6 h の熱処理後の加工方向に対して垂直断面の TEM 組織 ((a) 明視野像, (b) 暗視野像, (c) 径 3.5 μ m の領域での制限視野回折像) を示している。この熱処理後の組織と溝ロール加工後の組織 (Fig. 5) を比較すると熱処理後も微細な転位セル組織が維持されている。この冷間溝ロール加工材の 300°C-6 h の熱処理後は XRD プロファイルからは α' 単相のみであり、また回折の半値幅が減少していることからミクロひずみが回復して結晶性が増加していることが確認されている。Fig. 8(c) の TEM 観察の制限視野回折図形で斑点はリング状で α' 相からの回折が主であるが、暗視野像を撮影した丸点線内の回折は溝ロール加工材の回折 (Fig. 5(f)) に比べて斑点に拡がり観察され、これは微細な相分解もしくは格子の不安定性に起因していることが挙げられる。一方、準安定 β 型 (Ti-20%V)-4%Sn 合金では溶体化焼入れ後および溝ロール加工後ともに β 単相であるが 300°C の熱処理後では時効初期に ω 相が生成することが XRD プロファイルから確認されている。

3.3 950°C 溶体化焼入れ材および冷間溝ロール加工材のヤング率と引張特性

Fig. 9 は (Ti-8%V)-4%Sn 合金, (Ti-12%V)-2%Al 合金, (Ti-12%V)-6%Sn 合金および (Ti-20%V)-4%Sn 合金の 950°C 溶体化焼入れ後および溝ロール加工後 ($\phi 7$ mm (減面率: 51%), $\phi 5$ mm (減面率: 75%)) の加工方向に対するヤング率を示している。主相が α' マルテンサイトである (Ti-8%V)-4%Sn 合金, (Ti-12%V)-2%Al 合金および (Ti-12%V)-6%Sn 合金では冷間溝ロール加工後に加工率の増加とともにヤング率は減少している。特に (Ti-8%V)-4%Sn 合金では冷間溝ロール加工後にヤング率は著しい減少を示す。ここでヤング率は (Ti-12%V)-6%Sn 合金の溝ロール加工材 ($\phi 5$ mm) でヤング率は 47.5 GPa の最小値を示す。前述した通り、 α' 相を主相とする合金は冷間溝ロール加工後に加工方向に対して $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 配向の繊維集合組織を示す (Fig. 4)。これまでに α' 型 Ti 合金のヤング率の結晶異方性は H.C.P. 構造の c 軸からの角度で定性的に説明でき、(0001)

Fig. 9 Young's modulus of (Ti-8%V)-4%Sn alloy, (Ti-12%V)-2%Al alloy, (Ti-12%V)-6%Sn alloy and (Ti-20%V)-4%Sn alloy as-quenched and cold grooved rolled at reductions of 51% (7 mm ϕ) and 75% (5 mm ϕ).

の底面内方位でヤング率は最小を示すことを報告している⁶⁾。これを考慮すると、(Ti-8%V)-4%Sn 合金、(Ti-12%V)-2%Al 合金および(Ti-12%V)-6%Sn 合金の溝ロール加工後のヤング率の減少は α' 相の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 繊維集合組織形成で説明できる。また、この $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 配向は(Ti-8%V)-4%Sn 合金で最も強く、(Ti-12%V)-6%Sn 合金で最も弱い(Fig. 4)。これらの合金で β/α' のマルテンサイト変態開始温度を見ると、(Ti-8%V)-4%Sn 合金で最も高く、(Ti-12%V)-6%Sn 合金で最も低い。これを考慮すると、室温にて α' 相は(Ti-8%V)-4%Sn 合金で最も安定で、この α' 相の安定性の違いに起因して冷間溝ロール加工後の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の配向性は異なり(Fig. 4)、それに付随して(Ti-8%V)-4%Sn 合金は加工後に著しくヤング率が減少したと考えられる。また(Ti-12%V)-6%Sn 合金ではこれまでに報告されている Ti-V 系合金の中では最小なヤング率(47.5 GPa)を示す。この合金では α' 相以外に α'' 相も生成している。これまでの Ti-Nb 系合金の報告では α'' 相の生成と加工による結晶配向制御でヤング率は 40 GPa までに減少して⁹⁾、特に圧延加工や冷間溝ロール加工などの一軸変形下で加工方向に $[010]\alpha''$ の強い配向を形成させることでヤング率は 30 GPa 近くまでに減少することがわかっている。これに基づく α' 相の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の配向性が低い(Ti-12%V)-6%Sn 合金で冷間溝ロール加工後に低いヤング率を示すのは第 2 相として α'' 相が生成したためと考えられる。一方で準安定 β 型の(Ti-20%V)-4%Sn 合金では溶体化焼入れ後および冷間溝ロール加工後で大きなヤング率の変化は観察されない(Fig. 9)。

Table 2 は(Ti-8%V)-4%Sn 合金、(Ti-12%V)-2%Al 合金、(Ti-12%V)-6%Sn 合金および(Ti-20%V)-4%Sn 合金の冷間溝ロール加工材のヤング率と引張特性について純 Ti および他の産業用 Ti-V 系合金の特性と併せて示している。これらの α' 型 Ti 合金の溶体化焼入れ後の引張強度は 690~760 MPa であり、冷間溝ロール加工後に 200 MPa 以上強度が増加していることがわかる。この α' 型 Ti 合金の組織は冷間加工過程でアシキュラー状(Fig. 2)から数十 nm の超微細な結晶粒から成る繊維組織(Fig. 5)を示すようになる。そのため上述した α' 型 Ti 合金の冷間溝ロール加工過程の著しい強度の増加は加工硬化とともにこの組織の微細化が有効に作

用したためと考えられる。また α' 型 Ti 合金は汎用の($\alpha+\beta$)型、 β 型 Ti 合金と比較してヤング率はほぼ半分でありながら同等な強度特性を示し、良好な低ヤング率-高強度特性を示すことがわかる。

このように α' 型 Ti 合金は冷間加工性に優れ、また優れた低ヤング率-高強度特性を示すことから輸送機器用ばね、ねじ、ボルト、またスポーツ用品などへの応用を目指した β 型 Ti 合金に代わる新しいタイプの合金として今後、期待できる。またこの α' 型 Ti 合金は β 型 Ti 合金と同様な特性を示しながら希少金属である β 安定化元素の V 量が低減されるためにユビキタス化を考慮した新しい環境調和型の合金としても期待できる。更にこの α' 相は従来の($\alpha+\beta$)の 2 相合金と比較して冷間加工性に優れるために板材のコイル圧延加工が可能な Ti 合金の新しい加工プロセス(α' プロセッシング)の可能性を示している。

4. 結 言

本研究ではマルテンサイトを主相とする α' 型 Ti 合金を冷間溝ロール加工により丸棒材を作製して、その組織と機械的特性を調査した。また α' 型 Ti 合金の 950°C 溶体化焼入れ材および溝ロール加工材について時効熱処理を施して、組織変化を調査した。以下に得られた結果を記す。

(1) 950°C 溶体化焼入れ後(Ti-8%V)-4%Sn 合金および(Ti-12%V)-2%Al 合金は α' 単相で(Ti-12%V)-6%Sn 合金は($\alpha'+\alpha''$)相のアシキュラー状のマルテンサイト組織を示す。一方、(Ti-20%V)-4%Sn 合金は β 単相の組織を示す。

(2) 冷間溝ロール加工後(減面率: 75%)で α' 型 Ti 合金は数十 nm の微細な転位セル組織を示し、結晶配向は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の繊維集合組織を示す。

(3) α' 型 Ti 合金で 950°C の溶体化焼入れ後に比べて冷間溝ロール加工後に加工方向のヤング率は著しく減少する。特に(Ti-12%V)-6%Sn 合金で冷間溝ロール加工後にヤング率は 47.5 GPa までに減少した。この加工後のヤング率の減少は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 繊維集合組織の形成で定性的に説明できる。

(4) 950°C の溶体化焼入れ後の α' 型(Ti-12%V)-2%Al 合金で 300°C-500 h の低温-長時間熱処理後に微細な α'' 相の生

Table 2 Mechanical properties of typical Ti alloys and cold grooved rolled α' Ti alloys.

Alloy	E (GPa)	YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)	Condition
α type high purity Ti	100~145	140	235	50	
($\alpha+\beta$) type Ti-6-4	110~140	800~1100	900~1200	13~16	
Metastable β type Ti-10-2-3 Ti-15-3	110 8~100	1000~1200 800~1000	1000~1400 800~1100	6~16 10~20	
α' type in this work (Ti-8%V)-4%Sn (Ti-12%V)-6%Sn (Ti-12%V)-2%Al	57.3 47.5 53.3	872 865 945	954 1028 1047	8.5 9.4 3	CGR CGR CGR
Metastable β type (Ti-20%V)-4%Sn	61.7	693	796	13	CGR

CGR: Cold grooved bar deformed at diameter from 10 mm to 5 mm.

成が確認された。これは $\alpha'/\alpha''/\beta$ の格子対応関係で定性的に説明でき、また α'/β の逆変態過程で生成したのではなく拡散過程で生成したと考えられる。

本研究の一部は NEDO 産業技術研究助成事業 若手研究グラント(日本発の産業用チタン合金の新加工プロセス(α' プロセッシング)技術とその高機能化技術の開発)の下で研究を遂行している。

文 献

1) T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri, C. Ruis and H. J. Rack: *Titani-*

- um' 95 Science and Technology*, (The Institute of Materials, London, 1996) pp. 1760–1767.
- 2) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro: *Mater. Sci. Eng. A* **243**(1998) 244–249.
- 3) H. Matsumoto, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada: *Metall. Trans. A* **37**(2006) 3239–3249.
- 4) H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: *Mater. Sci. Eng. A* **448**(2007) 39–48.
- 5) H. Matsumoto, K. Kodaira, A. Chiba and S. Hanada: *Collected Abstracts of the 2008 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals* (2008) p. 466.
- 6) H. Matsumoto, A. Chiba and S. Hanada: *Mater. Sci. Eng. A* **486**(2008) 503–510.
- 7) Y. T. Lee and G. Welsch: *Mater. Sci. Eng. A* **128**(1990) 77–89.
- 8) T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter and P. Fischer: *Acta Metall.* **30**(1982) 2161–2172.
- 9) H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: *Mater. Trans.* **46**(2005) 1070–1078.