Ti-Fe 合金の微細組織と機械特性に及ぼす Al 添加の影響

竹元 嘉利¹ 越智 昌宏^{1,*} 瀬沼 武秀¹
高田 潤¹ 清水 一郎¹ 松木 一弘²

¹岡山大学大学院自然科学研究科

²広島大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 5 (2012), pp. 332-337
© 2012 The Japan Institute of Metals

Influence of Al Addition on Microstructures and Mechanical Properties of Ti-Fe Alloys

Yoshito Takemoto¹, Masahiro Ochi^{1,*}, Takehide Senuma¹,
Jun Takada¹, Ichiro Shimizu¹ and Kazuhiro Matsugi²

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530

²Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Higashihiroshima 739-8527

The influence of Al content on the evolution of microstructures and mechanical properties of Ti- x Fe- y Al alloys quenched from a β field was investigated via hardness measurements, tensile tests, scanning electron microscopy (SEM) equipped with electron back scattering pattern (EBSP) analyzer, and conventional transmission electron microscopy (TEM). The hardness of Ti-(3-6)Fe- y Al decreased remarkably on addition of 1% Al. In comparison to binary alloys, the maximum hardness decrease was achieved in Ti-4Fe-1Al. The hardness of Ti-4Fe- y Al decreased with increasing Al content up to around 5%, reaching a minimum, then gradually increased. Though all of the Ti-3Fe- y Al alloys showed the martensite structure, Ti-4Fe- y Al showed a structural change of $\beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \text{martensite} \rightarrow \beta + \omega$ with increasing Al content. Consequently, Ti-4Fe-7Al had the lowest density in the β -type alloys equivalent to that of Ti-6Al-4V. The ratio of reciprocal distance $d_{0002\omega}^*/d_{222\beta}^*$ on selected-area diffraction (SAD) pattern, which is often used as an indicator of $\{332\}\langle 113 \rangle$ twin formation, was nearly constant up to 5% Al of Ti-4Fe- y Al, but decreased over 6% Al. The tensile tests of both Ti-4Fe-5Al and Ti-4Fe-7Al showed ductility. The deformation behavior of Ti-4Fe-5Al producing strain-induced martensite resembled that of Ti-8Mo. On the other hand, Ti-4Fe-7Al was deformed by a coarse slip of $\{112\}\langle 111 \rangle$ in the same manner as Ti-20Mo, and the SAD pattern analysis revealed that the diffuse reflection of the ω phase in the non-deformed area turned into the spots at the deformation band. It was suggested that Al behaves as a β stabilizer element when added to the lowest β alloy and is available for weight saving, while maintaining the β structure.

(Received January 26, 2012; Accepted February 13, 2012; Published May 1, 2012)

Keywords: β -stabilizer, α -stabilizer, ubiquitous element, lightweight alloy, omega phase, martensite

1. 緒 言

β 型 Ti 合金は高強度、加工性、耐食性に優れた構造材料であるとともに、低ヤング率、形状記憶など機能性に富んだ合金として知られている¹⁻⁶⁾。しかし、Mo, Ta, V, Nb といった高価な添加元素を多く必要とし、素材コスト高に加えて軽量化が損なわれるのが欠点である。一方、Ti 合金の代表格でもある Ti-6Al-4V は強度・延性バランスに優れ純 Ti より軽量であるが、 $\alpha + \beta$ 型合金であるため冷間加工性が非常に悪く、熱間により成形するため加工コストが高くなる。また V が非常に高価で毒性があるため生体への使用にはその為害性が懸念されている。もし β 型 Ti 合金が高価で軽量かつ冷間加工性に優れるものであれば、その利用は飛躍的に増加

すると思われる。

一方で近年の Ti 資源の枯渇問題や希少金属の高騰に伴い、安価な元素で代替した合金開発が進められている^{7,8)}。安価な元素としては Fe や Al 等が考えられる。Fe は β 共析型元素でわずか 4% 以上の添加で β 相を安定化させることができるため軽量化にも効果的である⁹⁾。しかし Ti-Fe 合金は Ti-Mo や Ti-V などの β 安定型合金と比べ、加工性が非常に悪いことからこれまであまり研究されてこなかった。一般に β 型 Ti 合金の変形様式は高組成合金ですべり変形、低組成合金で $\{332\}\langle 113 \rangle$ 双晶変形することが知られており、特に $\{332\}$ 双晶は加工硬化を伴って 50% もの破断伸びが得られ工業的に非常に有用である¹⁰⁾。また $\{332\}$ 双晶の生成条件は β 領域からの焼入れ材において、整合性の高い ω 相が出現する合金組成で形成され、花田らによると電子線回折の $d_{0002\omega}^*/d_{222\beta}^*$ が 0.66 以上の整合度が $\{332\}$ 双晶形成の条件としている¹¹⁻¹⁴⁾。この条件は同時に ω 相が最も多く生成す

* 岡山大学大学院生 (Graduate Student, Okayama University)

る比較的硬い合金で{332}双晶が形成されることを意味する。Ti-Feに限らず Ti-Co や Ti-Ni でも同様な傾向を示すが、そのような条件では硬さが異常に高い(500 Hv $\sim$)のが特徴である⁹⁾。このため Ti-Fe 合金では脆性破壊を示し構造材料としては不適である。但し非常に限定された組成(Ti-4.5Fe)では{332}双晶が形成することが報告されているが¹⁴⁾、その機械特性までは知られていない。以上のことから Ti-Fe 合金の実用化には機械特性の改善が必須であり、第 3 元素を考慮する必要がある。本研究では Ti-Fe 合金に α 安定化元素である Al を添加し、その微細組織、硬さ測定を行い Ti-Fe 合金の機械的性質の改善を試みた。

2. 実験方法

合金の作成には、純度 99.9% Ti, 99.99% Fe および 99.99% Al の原料を用い、Ti-(3 $\sim$ 6 mass%) Fe-(1 $\sim$ 7 mass%) Al 合金(以降 mass% を省略して表記する)を作成した。溶解は非消耗型アーク溶解炉にて Ar 減圧雰囲気中で約 5 g のボタンインゴットを作成した。均質化のため 3 回反転 4 回の溶解を行った。また機械特性を調査するための合金作製には浮遊溶解炉にて約 700 g のインゴットを作成した。それぞれインゴットからファインカッターにより約 1 mm 厚の板材を切り出し、真空中 1223 $\sim$ 1323 K で 1 h の溶体化処理後、氷水中で焼入れを行った。焼入れ材について Vickers 硬さ試験、光顕組織、SEM-EBSP、TEM 観察、引張試験を行った。光顕組織はフッ酸：硝酸：水=1：1：10 の腐食液を用いて観察を行った。TEM 試料は過塩素酸：*n*-ブチルアルコール：メタノール=1：6：10 の電解液を用い、液温 230 K にてツイングジェット研磨により作成した。また変形箇所など局所領域の TEM 試料作成には FIB を用いた。引張試験はゲージ部 10 mm $\times$ 3 mm $\times$ 0.8 mm の試験片を用い、初期ひずみ速度 $8.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて破断まで行った。

3. 実験結果

3.1 硬さにおよぼす Al 添加の影響

Fig. 1 は Ti-*x*Fe-1Al 合金の硬さにおよぼす 1% Al 添加の影響を示す。比較のため 2 元系 Ti-Fe 合金の硬さの結果⁹⁾も示した。2 元系では 4Fe で硬さのピーク(約 530 Hv)を示し、Fe の増加と共に軟化しているが、全組成にわたって高硬度

である。一方 1% の Al 添加により、いずれも 2 元系合金より軟化することが分かった。特に 4Fe では約 100 Hv もの軟化が認められた。

Fe 組成を 3%, 4% および 5% に固定し、Al 添加量を変えた合金の焼入れ硬さを Fig. 2 に示す。Al の増加に伴って軟化したが、4Fe が最も顕著であった。特に Ti-4Fe-(5 $\sim$ 7) Al では 2 元系 Ti-4Fe より約 200 Hv もの軟化が認められた。

3.2 焼入れ組織

Ti-(3 $\sim$ 6)Fe-1Al の TEM 観察の結果、3Fe まではマルテンサイト(M 相)組織で、4Fe 以上では M 相は形成されず $\beta + \omega$ 組織であった。

Fig. 1 Vickers hardness of Ti-*x*Fe⁹⁾ and Ti-*x*Fe-1Al quenched from β field.

Fig. 2 Vickers hardness with Al content of Ti-(3-5)Fe-yAl alloys.

Fig. 3 TEM micrographs of quenched Ti-3Fe-yAl alloys.

Fig. 4 SAD patterns and TEM micrographs of quenched Ti-4Fe-yAl alloys.

Fig. 5 Ratio of reciprocal distance $d^*_{0002\omega}$ to $d^*_{222\beta}$ in Ti-4Fe-yAl alloys as a function of Al content.

Fig. 6 Stress-strain curves of Ti-4Fe-5Al and Ti-4Fe-7Al compared to Ti-5Fe.

Fig. 3 に Ti-3Fe-yAl の TEM 組織を示す。7Al まで Al を添加しても M 相組織のままであったが、Al の増加に伴ってマルテンサイトの幅が大きくなる傾向があった。

Fig. 4 は Ti-4Fe-yAl の TEM 組織を示す。Al 添加量が 2Al までは 2 元系とほとんど変わらず $\beta + \omega$ であったが、3 ~ 5Al では $\beta + \omega$ の他に M 相が形成された。しかし 6Al 以上の添加では M 相が消滅し、再び $\beta + \omega$ 組織となった。この結果 Ti-4Fe-7Al の密度は β 型 Ti 合金では最小の密度 $4.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ となり、Ti-6Al-4V 合金に匹敵するものとなった。母相の制限視野回折像(SAD)では Al が増加するに従って ω 相の反射が spot $\rightarrow$ diffuse に変化した。

Ti-4Fe-yAl の $\{110\}_\beta$ SAD パターンを用いて $\{332\}\langle 113 \rangle$ 双晶形成の指針となる $d^*_{0002\omega}/d^*_{222\beta}$ を測定した結果を Fig. 5 に示す。1~5Al までは約 0.662 を保ち変化はほとんど見られなかったが、6Al 以上の合金では減少して 0.660 を下回った。

3.3 Ti-4Fe-yAl の引張挙動と変形組織

Fig. 6 は Ti-4Fe-5Al と Ti-4Fe-7Al の引張曲線を示す。2 元系 Ti-5Fe(4Fe も同様¹⁴⁾)では ω 相のため脆性的で塑性変形を示さないが、5Al 以上では延性を示すようになった。Ti-4Fe-5Al では降伏応力が低く、その後加工硬化を示していることから、Ti-Mo 合金での Ti-8Mo の引張挙動に近い^{15,16)}。一方、Ti-4Fe-7Al では降伏応力が高く、加工硬化をあまり示さないことから、Ti-20Mo の挙動^{17,18)}に近いことが分かった。

引張破断後の試料から FIB により変形箇所の TEM 試料をサンプリングし TEM 観察を行った。Fig. 7 は Ti-4Fe-5Al のサンプリングを行った箇所の SEM, EBSD と TEM 組織を示す。変形生成物は(a)に示すように、約 4 μm の幅を有したバンド状の生成物であるが、(b)に示す IPF 解析の結果、バンド状生成物の左側半分は母相と同じ方位関係を示した。また(c)の Phase マップよりバンドの右半分は M 相

Fig. 7 EBSD, SEM, and TEM images of the deformation product of Ti-4Fe-5Al. Image quality (IQ), inverse pole figure (IPF), and phase maps correspond to (a), (b), and (c), respectively. The dashed line shows the outline of the product. SEM image of the appearance of a sampling of TEM-foil by focused ion beam (FIB) method, (d). TEM image of the product and SAD pattern taken from the matrix, (e).

Fig. 8 SEM and TEM images of Ti-4Fe-7Al after deformation. Appearance of TEM foil sampling by FIB, (a). TEM image of deformation band at low magnification, (b). Dark field images using the ω spots circled in the SAD patterns, beam // $\langle 113 \rangle_{\beta}$, (c) and // $\langle 110 \rangle_{\beta}$, (d).

で、左半分は母相と同じ構造を持つことが分かった。TEM 試料は (d) に示すようにバンド状生成物と直交する板材を FIB により切り出し薄片化した。その薄片を TEM 観察した結果を (e) に示す。写真の点線より左側は (a) におけるバンド状生成物の左半分に対応しており構造は $\beta + \omega$ であった。また (b) の IPF より M 相は単一な方位を有する生成物として解析されたが、TEM 観察からは M 相内部は幾つかのセクションに分かれており、双晶などの欠陥も観察された。この組織的な違いが EBSD 測定における分解能のためなのか、あるいは薄片化に伴って生じた M 相の構造緩和によるものなのかは現時点では分からなかった。母相と M 相の境界は $\{334\}_\beta$ であり、Ti 合金で報告されている晶癖面¹⁹⁾と一致した。Fig. 5 の結果より Ti-4Fe-5Al では $\{332\}\langle 113 \rangle$ 双晶の形成が期待されたが、本研究の範囲内では $\{332\}$ 双晶は認められなかった。

Fig. 8 は Ti-4Fe-7Al の変形材から TEM 試料のサンプリングの様子と TEM 観察の結果を示す。(a) の SEM 観察より、変形は粗大すべりによるものであることが分かった。TEM 試料はすべり線と直交するように薄片をサンプリングし、その低倍 TEM 写真を (b) に示す。変形は Planner な $\{112\}\langle 111 \rangle$ すべりであり、すべりが集中してバンドを形成していることが分かった。(c) と (d) は同一箇所て試料を傾斜し、それぞれバリエーションの異なる ω 反射で撮影した暗視野像である。未変形領域の Fig. 4 と比較すると変形帯での SAD パターンは ω 相の反射が spot 状に変化していることが分かった。また (c) の領域 A で観察される ω 相は (d) では観察されず、領域 B では逆転している。したがってすべり帯では 4 つの ω バリエーションが均等に spot 状の反射に変化しているわけではなく、すべり帯によって特定の ω バリエーションが優先的に変化していることが分かった。

4. 考 察

β 共析型 Ti-Fe 合金は β 相が形成されても非常に硬いために塑性加工はほとんど不可能であるが、Al 添加により軟化し延性が発現することが分かった。Al 添加による軟化現象は、Al が ω 相の形成を抑制するためであると説明されている²⁰⁾。しかし Fig. 2 で示したように ω 相が形成されない Ti-3Fe-yAl でも Al 添加により軟化が認められた。TEM 組織 (Fig. 3) から考察すると M 相のサイズが Al 添加とともに大きくなっており、これが Ti-3Fe-yAl における軟化の原因と考えられる。また Ti-5Fe-yAl と Ti-4Fe-yAl の高 Al 組成材で硬さの増加が少ないことから Al による固溶強化能は低いと考えられる。

Al 添加は組織においても特異な現象を引き起こした。特に Ti-4Fe-yAl の焼入れ組織は Al の増加に伴って $\beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + M$ 相 $\rightarrow \beta + \omega$ へと変遷した。M 相が生成されたことは、Al が強力な α 安定化元素であるため Ms 点が室温以上に上昇したことによると考えられる。しかしさらなる Al 添加で M 相が消滅し再び β 相が安定化されることは、Al が β 安定化元素として作用することを意味している。この現象はこれまでに池田らが Ti-11Mo-yAl²¹⁾ と Ti-7Cr-yAl²²⁾ で

報告しており、Ohya さんと Nishimura は Ti-16V-yAl²³⁾ で報告している。本研究の Ti-4Fe-yAl も含めるといずれも β 下限組成に Al を添加した場合にこの現象が発現すると考えられる。さらに池田らは Ti-5Fe-yAl²⁰⁾ と Ti-20V-yAl²⁴⁾ で同様の実験を行っているが、基準合金が β 下限組成より高いため、Al 添加により M 相は形成されず SAD における ω 相の反射が spot $\rightarrow$ diffuse へと変化したのみであった。これについて Ohya さんらは Al 添加に伴う Ms 点の定性的な変化挙動を提唱している²³⁾。彼らの解釈を用いれば、本研究における現象も説明が可能である。また Ti-3Fe-yAl で β 相が形成されなかったのは、基準合金の Ti-3Fe の Ms 点が室温より高く、Al 添加により Ms 点がますます高温側に移行したため M 相しか生成されなかったと考えられる。しかしながら Al が α 安定化として作用したり β 安定化として作用するのは不明なままである。

花田らはこれまで多くの β 型 Ti 合金で合金組成に伴う $d^*_{0002\omega}/d^*_{222\beta}$ の変化を明らかにしている¹¹⁻¹⁴⁾。 $d^*_{0002\omega}/d^*_{222\beta}$ の比が減少することは、 ω 相の反射が spot $\rightarrow$ diffuse になるとともに β 相が安定化することを意味しており、Fig. 5 の結果も Al が β 安定化元素として振る舞っていることを支持している。また Fig. 6 の引張試験の結果から、Ti-4Fe-5Al は Ti-8Mo と、Ti-4Fe-7Al は Ti-20Mo とよく似た引張挙動を示した。さらに Fig. 8 で示したように SAD における ω 相の反射が変形によって diffuse $\rightarrow$ spot へ変化していることは Ti-20Mo の特徴¹⁷⁾そのものであり、変形挙動の観点からも Al が β 安定化元素として作用することを支持している。

以上のことから Al はある一定量以上の添加で β 安定化元素として振る舞うものと考えられるがそのメカニズムに関しては今後の課題としたい。

5. 結 論

Ti-Fe 合金に Al を添加した合金について組織、機械特性を調査した結果、以下の知見が得られた。

(1) Ti-(3~6)Fe に Al を 1% 添加することにより硬さは大幅に減少し、特に Ti-4Fe では 100 Hv もの軟化が見られた。

(2) Ti-4Fe に Al を添加した Ti-4Fe-(5~7)Al では Ti-4Fe より 200 Hv もの軟化が見られた。

(3) Ti-3Fe-yAl の組織はいずれも M 相組織であったが、Ti-4Fe-yAl では Al の添加量の増加に伴い、 $\beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + M$ 相 $\rightarrow \beta + \omega$ へと変遷した。特に Ti-4Fe-7Al の密度は β 型 Ti 合金で最小の $4.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ を有する。

(4) Ti-4Fe-yAl の SAD における軸比 ($d^*_{0002\omega}/d^*_{222\beta}$) 変化は 1~5Al までは一定値で 6Al 以上で低下した。

(5) Ti-4Fe-5Al と Ti-4Fe-7Al の引張試験では延性が認められ、Ti-4Fe-5Al は Ti-8Mo の引張挙動に類似しており、加工誘起 M 相が観察された。一方、Ti-4Fe-7Al では Ti-20Mo の引張挙動に類似して $\{112\}\langle 111 \rangle$ すべり変形であった。またすべり帯の SAD では特定の ω バリエーションが diffuse $\rightarrow$ spot へと変化した。

(6) β 下限組成の合金に Al を添加すると一定量以上の添加で Al は β 安定化元素として振る舞う。

文 献

- 1) H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: Mater. Trans. **46** (2005) 1070-1078.
- 2) N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda and H. Toda: J. Japan Inst. Metals **68** (2004) 1076-1082.
- 3) H. Y. Kim, Y. Ohmatsu, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Mater. Trans. **45** (2004) 1090-1095.
- 4) H. Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater. **54** (2006) 423-433.
- 5) T. Maeshima and M. Nishida: Mater. Trans. **45** (2004) 1096-1100.
- 6) T. Maeshima and M. Nishida: Mater. Trans. **45** (2004) 1101-1105.
- 7) B. Gunawarman, M. Niinomi, T. Akahori, T. Souma, M. Ikeda and H. Toda: Mater. Sci. Eng. C **25** (2005) 304-311.
- 8) A. Bhattacharjee, P. Ghosal, A. K. Gogia, S. Bhargava and S. V. Kamata: Mater. Sci. Eng. A **452-453** (2007) 219-227.
- 9) S. Komatsu, M. Ikeda, T. Sugimoto, K. Kamei and K. Inoue: J. Japan Inst. Metals **55** (1991) 491-496.
- 10) Y. Takemoto, M. Hida, E. Sakedai and A. Sakakibara: J. Japan Inst. Metals **53** (1989) 1004-1012.
- 11) S. Hanad, M. Ozeki and O. Izumi: Metall. Trans. A **16** (1985) 789-795.
- 12) S. Hanada and O. Izumi: J. Mater. Sci. **21** (1986) 4131-4139.
- 13) S. Hanad and O. Izumi: Metall. Trans. A **17** (1986) 1409-1420.
- 14) S. Hanada, T. Yoshio and O. Izumi: J. Mater. Sci. **21** (1986) 866-870.
- 15) Y. Mantani, Y. Takemoto, M. Hida, A. Sakakibara and M. Tajima: Proc. the 3rd Int. Conf. on Advanced Materials Processing, (2004) pp. 516-520.
- 16) Y. Takemoto, A. Sakakibara and T. Senuma: Ti-2007 Science and Technology (Proc. the 11th World Conf. on Titanium, JIMIC5), (the Japan Inst. Metals, 2007) pp. 539-542.
- 17) Y. Takemoto, I. Shimizu, A. Sakakibara, M. Hida and Y. Mantani: Mater. Trans. **45** (2004) 1571-1576.
- 18) Y. Takemoto, I. Shimizu, A. Sakakibara and T. Senuma: J. Japan Inst. Metals **70** (2006) 110-113.
- 19) P. Gaunt and J. W. Christian: Acta Metall. **7** (1959) 534-543.
- 20) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto, K. Kamei and K. Inoue: Tetsu-to-Hagane **80** (1994) 866-870.
- 21) M. Ikeda, S. Komatsu and T. Sugimoto: J. JILM **50** (2000) 435-440.
- 22) M. Ikeda, D. Sugano, S. Masuda and M. Ogawa: Mater. Trans. **46** (2005) 1604-1609.
- 23) H. Ohyama and T. Nishimura: Titanium '95, Science and Technology, ed. by P. A. Blenkinsop *et al.*, (The Institute of Materials, London, 1996) 2273-2280.
- 24) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto and K. Kamei: J. JILM **42** (1992) 622-626.