Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo (Ti-17) 合金の静的熱処理過程の粒成長および静的球状化

山根 玄* 松本 洋明

香川大学工学部材料創造工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 2 (2017), pp. 60-65
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Static Globularization and Grain Growth Behavior of Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo (Ti-17) Alloy Under Static Heat Treatment Process

Gen Yamane* and Hiroaki Matsumoto

Department of Advanced Materials Science, Faculty of Engineering, Kagawa University, Takamatsu 761-0396

Grain growth behavior and static globularization behavior of the Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo (Ti-17) alloy (with the lamellar starting microstructure and the equiaxed-grained-microstructure) under static heat treatment process were investigated in this work. Rapid grain-growth and static globularization are exhibited in the 1123HR specimen (with the equiaxed starting microstructure) rather than the lamellar specimen, which is mainly due to the quite difference in fraction of Burgers orientation relationship (BOR) (with coherent relationship) between α and β phases. The interface energy of $\gamma_{\alpha\beta}$ at BOR was estimated to be approximately 0.01 J/m² according to Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) model. Static globularization behavior of the 1123HR specimen is reasonably explained in relation to the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) model. Here, similar apparent activation energies were exhibited for both behaviors of grain growth and globularization, indicating the similar rate-limiting mechanism for both these behaviors. [doi:10.2320/jinstmet.J2016043]

(Received July 20, 2016; Accepted October 13, 2016; Published December 16, 2016)

Keywords: titanium-17 alloy, grain growth, static globularization, Burgers-orientation relationship

1. 緒 言

Ti-5 mass% Al-2 mass% Sn-2 mass% Zr-4 mass% Cr-4 mass% Mo 合金(以下, Ti-17合金と称す)は, 高強度で高破壊靱性を持つニア β 型の Ti 合金 ($T_{\beta}=1153$ K)として1970年代に米国で開発され¹⁾, 航空機のジェットエンジン内の部品(ファン, コンプレッサーディスクなど)に使用されている。本合金は他の Ti 合金に比較して, 強度-靱性のバランスおよび疲労特性に優れ, 中間温度(673 K 程度)での高いクリープ特性を有することを特徴としており, さらに他の β 型合金よりも密度が小さい。この Ti-17合金に関する研究報告は多くあり, 例えば静的熱処理過程の組織変化について, ごく最近では Xu ら, また Li らにより α 相の粗大化や静的球状化について²⁻⁴⁾, また Teixeira らにより冷却過程における詳細な相変態現象について報告⁵⁾がある。Burgers の方位関係(以下, BOR と略記する)を有する α 相と β 相からなるラメラ組織における静的球状化には粒界分離と粗大化の2つのステージがあり, ラメラの端部からの平坦部への溶質元素の拡散にて球状化・粗大化が進行する⁶⁾。この過程にて組織中に予ひずみ(蓄積ひずみ)が導入されている場合, ラメラ中の欠陥をサイトとして粒界分離が起こり, 球状化が促進され, また Ti-17

合金は他の($\alpha+\beta$)型合金に比べラメラ組織の型相の板幅が小さいためこの球状化の速度は速い⁴⁾。

一方で, これらの報告では, α 相の粗大化・球状化現象, もしくは冷却過程の析出形態・組織形成に注目しており, β 相の組織変化および粗大化の現象について, またそれと関連した α 相の粗大化・球状化現象の組織学的な議論については充分ではない。本研究では組織がラメラ形態および等軸形態の2種の Ti-17合金を準備し, α 相および β 相の両相の熱処理過程の粒成長・静的球状化挙動を評価し, これらに及ぼす出発状態の形態, 粒径, 異相界面の方位関係および転位密度の影響を体系的かつ定量的に明らかとする事を目的とする。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

本研究では Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo (in mass%) (Ti-17) 合金を供試材とした。化学組成は Ti-4.89 Al-2.00 Sn-1.92 Zr-3.82 Cr-3.93 Mo-(0.09 Fe-0.014 Si-0.102 O-0.01 C) (in mass%)である。

2.2 熱処理方法

出発組織として Lamellar 形態を有する供試材の試料(以後, Lamellar 材), および供試材を($\alpha+\beta$)域の1123 K で熱間圧延(圧延率: 65%)し, その後 1123 K-3 min で回復処理を施

* 香川大学大学院生 (Graduate Student, Kagawa University)

した等軸形態を有する試料(以後, 1123HR 材)の 2 種を準備した. 厚さ 2 mm (Lamellar 材)および 1.4 mm (1123HR 材)の板材から, 6 mm × 8 mm 角の小型試験片を切り出し, 1023 K ~ 1323 K の温度範囲で, 保持時間を 5 min から 8 h に変化させて静的熱処理を施し, 熱処理後の冷却はマルテンサイト変態を抑制する目的で 10 s の空冷後, 油焼入れを行った.

2.3 微細組織の評価

熱処理後の試料の組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) にて評価した. 組織観察用の試料はエメリー紙 #400, #1000, また #1500 の順に湿式研磨後, Al_2O_3 研濁液でバフ研磨を施し, コロイダシリカの研磨溶液で仕上げの鏡面研磨を行った. 組織形態および相構成は SEM 反射電子像 (SEM-BSE) 観察より評価し, また結晶配向は SEM に付随した電子線後方散乱回折 (EBSD) により評価・解析した. 平均粒径について, 針状に伸びた α 相は SEM 反射電子像から粒の短軸方向 (幅) について測定・評価した. また β 粒については SEM 反射電子像もしくは EBSD の Band Contrast 像より粒の長軸および短軸の長さを平均化し, 等軸粒として粒径を評価した. また, α 相の静的球状化率は, 粒の短軸に対する長軸の長さの比を軸比として定義し, 軸比が 4 以下の粒を球状化した粒と判定して測定した. ここで, Lamellar 材における出発状態の α 相の軸比は 20 以上であり, 本研究では球状化を軸比が 4 以下となったとき球状化したと判断した.

3. 結 果

3.1 出発材料 (Lamellar 材, 1123HR 材) の組織形態

熱処理前の (a) Lamellar 材および (b) (c) 1123HR 材の組織を Fig. 1 に示す. ここで, Fig. 1 に記載した $d_{\alpha(w)}$ は α 粒の短径, d_{β} は 1123HR 材の連続再結晶 β の粒径, BOR は BOR を満足する α/β 界面の割合, (c) の HAB は β 粒の高角粒界 (15° 以上) の割合である. ここで, BOR は α 相 (hcp) と β 相 (bcc) にて $(0001)_\alpha // (1\bar{1}0)_\beta$, $[11\bar{2}0]_\alpha // [111]_\beta$, および $[\bar{1}100]_\alpha // [\bar{1}\bar{1}2]_\beta$ の最密面同士および最密方向同士の平行関係が成り立つ方位関係である. BOR の比率の評価では多少の許容差を考慮するため, また Ti 合金の BOR の評価に関する他の報告^{7,8)} も参考として, 上記の方位関係から方位差 5° 以内にある関係を計測して, 評価している. そのため, 本報告で示す BOR は厳密

Fig. 1 (a) (b) SEM-backscattering (BSE) images and (c) EBSD-orientation image of the starting microstructure of the Ti-17 alloy ((a) Lamellar specimen and (b) (c) 1123HR specimen).

には上記した方位関係に対し, 近い関係を指定している.

熱処理前の Lamellar 材は, 1 mm 程度の粗大な β 粒の内部に板状の α 粒 (幅: $0.46 \mu\text{m}$ - 長さ: $11.1 \mu\text{m}$, 平均アスペクト比: 24) を有すウィドマンステッテン組織 (Fig. 1(a)) で α 相分率は 57.7% で, ほとんどの α/β 界面は BOR 関係を満足する. 一方, 1123HR 材は, 球状化した α 粒が多く占め, 伸長した粒も残存しているが, EBSD より内部はサブグレインで分断した形態を呈している事が確認されている. Fig. 1(c) より β 粒は低角粒界で囲まれた等軸状のサブグレイン組織を呈す. また, 熱間加工の影響で α/β 界面の殆どは BOR を満たさない (BOR: 22.7%). これは, 1123 K の熱間圧延過程にて動的再結晶が活性化されたためである. また 1123HR 材の α 相分率は 18.2% で過飽和な β 相が占める準安定状態の組織である. α 粒の平均径は $0.66 \mu\text{m}$ で, サブグレイン β の平均径は $1.71 \mu\text{m}$ で, 1123HR 材は等軸組織が多く占める組織形態を呈す.

3.2 静的熱処理過程の組織変化

熱処理後の Lamellar 材の組織形態を Fig. 2 に, また 1123HR 材の熱処理後の組織形態を Fig. 3 に示す. Lamellar 材では, 熱処理温度に依存して, α/β 分率が変化するがラメラ形態は維持されたままである. 一方, 1123HR 材では球状化と保持時間の増加に伴う粒成長が明瞭に観察される. この熱処理過程の相分率変化, 粒成長および静的球状化現象について詳細は以下にまとめる.

3.2.1 相分率および組織形態の変化

画像解析より得られた Lamellar 材の β 相分率は 1023 K-5 min 熱処理で約 53.1%, また 1123 K-5 min 熱処理で約 80.0% であり, また 1123HR 材では 1023 K-5 min 熱処理で約 54.7%, また 1123 K-5 min 熱処理で約 79.1% であった. Ti-17 合金の相変態挙動は Teixeira らによって詳細に調査されており⁵⁾, 温度に依存した平衡 α 相の相分率は以下の式で表される.

Fig. 2 Microstructures (SEM-BSE) of the lamellar specimen after heat treatment at (a) 1023 K-5 min, (b) 1023 K-8 h, (c) 1123 K-5 min and (d) 1123 K-8 h.

Fig. 3 Microstructures (SEM-BSE) of the 1123HR specimen after heat treatment at (a) 1023 K-5 min, (b) 1023 K-3 h, (c) 1123 K-5 min and (d) 1123 K-3 h. In (a), EBSD-BC image showing the BOR in white line is also shown.

$$f_{eq}^{\alpha} = f_{eq}^{\alpha}(293K) \{1 - \exp[A(T - T_{\beta})]\} \quad (1)$$

ここで、 T は熱処理温度(K), $f_{eq}^{\alpha}(293K) = 0.67$, $A = 1.0 \times 10^{-2}$, $T_{\beta} = 1153K$ である。

(1)式に基づく β 相の平衡分率は、1023Kで51%で、1123Kでは82%である。これより、両出発材料ともに5minの熱処理で、平衡な相分率にほぼ達する事が確認できる。

また、Fig. 3(a)(b)に示すように、1123HR材の1023Kの熱処理では、初期で β 粒界上にフィルム状 α 相が析出し、保持時間の増加によりそれが粗大化・球状化している様子が観察される。これは1123HR材が過飽和 β 相の多い準安定組織であり、熱処理過程で β 粒のサブグレイン粒界を優先サイトとして α 相が析出したためである。Fig. 3(a)中にはこのフィルム状 α 相周辺に注目したEBSD-バンドコントラスト像を併せて示している。これより、フィルム状 α 相は β 粒界上に片側の β 粒に対し、バリエーション規制でBORを有するように析出している。また殆どの β 粒はサブグレインで構成されており、結晶粒間の方位差が小さいことから、一部のフィルム状 α 相は粒界上で両側の β 粒どちらに対してもBORに近い関係を有する場合もある。多結晶Ti合金にて β 粒界上での α 析出におけるバリエーション規制については、Furuharaらにより詳細に報告されている^{9,10}。1123Kの熱処理(Fig. 3(c)(d))では、5minの保持時間でも明瞭なフィルム状 α 相の生成は確認されないが、熱処理温度が高いため、熱処理開始のごく初期では1023Kの熱処理同様にフィルム状 α 相が生成することが推察される。

Fig. 4はLamellar材および1123HR材の熱処理過程における α/β 界面のBORを満たす比率の変化を示している。これよりばらつきが多少観察されるものの、Lamellar材ではいずれの熱処理温度も保持時間に対しほぼ一定値を示し、板幅方向への粗大化は常にBORを維持しながら成長している事が確認できる。一方で1123HR材では、出発状態ではBORの比率が小さい非整合な界面が多く占める組織であるが、熱処理の初期で高い勾配でBORの比率が増加し、その後、緩やかにその比率は増加する事が観察できる。初期のBORの高い勾配での増加は、1123HR材の過飽和 β からのフィルム状 α 相の生成と関係する。つまり、粒界で生成するフィルム状 α

相はバリエーション規制でBORを有して析出し、これが初期のBORの急激な増加に対応する。後述するように、1123HR材の熱処理にて β 相は連続再結晶が支配的で低角粒界で構成するサブグレインの粒成長が起こり、結晶配向の強い変化は伴わない。また前述した通り、保持時間が5minの初期で α/β 分率は平衡状態の分率に達するため、熱処理過程で相分率に変化はない。そのため、相分率はほぼ変化しないが粒成長が起きているため、 α 相の粒成長はオストワルド成長に支配される事が示唆される。では、なぜフィルム状 α 相の形成とその後のオストワルド成長の過程にてBORの比率が増加したのだろうか。1123HR材の出発組織の非整合界面を有する α 粒が熱処理初期で生成したフィルム状 α 相を吸収、もしくはオストワルド成長したとすればBORの比率が増加する事はない。つまり、1123HR材の熱処理過程ではBORを有するフィルム状 α 相が出発組織の α 粒を吸収した、もしくはオストワルド成長する過程で β 粒とBORを示すように α 粒が結晶回転した事が考えられる。いずれにせよ本結果は熱処理過程にて β 粒は強い方位回転を伴わないにも関わらず、初期の非整合な界面を有する α 粒はBORを形成するように粒成長が起きている事を示唆している。この過程については不明な点も多く、基礎的には興味深い現象であることから、詳細は今後明らかにする必要がある。

3.2.2 α 相および β 相の粒成長

Lamellar材および1123HR材の熱処理過程の α 粒径、 $(\alpha + \beta)$ 2相域における β 粒径、また β 単相域(1223K)における β 粒径をFig. 5にまとめている。 α 相の粒成長挙動は初期の組織形態によって大きく異なり、等軸形態を有する1123HR材では粒成長が著しい(Fig. 5(a))。これは粒成長の駆動力である α/β 間の界面エネルギーの違いに起因した事が推察され、これについては4-1にて詳細に議論する。 $(\alpha + \beta)$ 2相域での熱処理過程の粒径(Fig. 5(a)(b))は、 α 相および β 相ともに熱処理初期では著しい粒成長を示し、保持時間の増加に伴い粒成長の傾きが緩やかとなる。

$(\alpha + \beta)$ 2相域の熱処理過程で1123HR材の β 相の粒径は α 相と同様、熱処理温度に強く依存した粒成長挙動を示す(Fig. 5(b))。この熱処理過程における β 粒間の高角粒界の頻度は、1023Kの熱処理では29.2% (5min), 20.2% (3h), 23.8% (8h)、また1123Kの熱処理では25.8% (5min), 27.0% (3h)であり、1123HR材出発組織(Fig. 1(b)(c))の高角粒界の頻度(30.0%)より若干に低下し、多少大小するが傾向としては熱処理過程にてほぼ一定の値を示している。さらに図面では示していないが、EBSD解析にて熱処理過程で β 粒の大きな方位回転は観察されていないことから、 $(\alpha + \beta)$ 2相域にて1123HR材の β 粒は方位変化を伴わない連続的なサブグレインの成長が支配的である事が理解できる。

一方で、 β 単相域(1223K)の熱処理では、5minの熱処理でいずれの出発材も β 単相の等軸組織を示し、Fig. 5(c)よりLamellar材にて粗大な母相 β 粒の粒径変化はほぼ観察されないが、850HR材では、出発材の加工・熱処理で形成された連続再結晶 β 粒の持続的な粒成長が観察される。Lamellar材の β 粒は出発状態から十分に粗大(旧 β 粒の粒径: 約1mm)な状態で、ギブス-トムソンの関係式($\Delta G = 2\sigma/R$ (G :粒成長

Fig. 4 The change in fraction of Burgers orientation (BOR) relationship at α/β interface with annealing time (h) under heat treatment of the lamellar specimen and the 1123HR specimen.

Fig. 5 The change in (a) the α grain width and (b) (c) β grain size under heat treatment ((a) (b) at 1023 K and 1123 K, (c) at 1223 K) of the lamellar specimen and the 1123HR specimen.

の駆動力, σ : 界面エネルギー, R : 平均結晶粒径)) より与えられる駆動力が小さいため, 粒成長はほとんど起こらないと推察される。

3.2.3 1123HR 材の静的球状化

Fig. 2 および Fig. 3 に示したとおり 1123HR 材では Lamellar 材に比べて熱処理過程にて α 相の球状化が顕著に起こる。Fig. 6 は 1123HR 材の熱処理過程における保持時間と α 相の球状化率の関係をまとめている。実線部は 4-2 節にて後述する Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) の関係式に対してフィッティングした曲線である。出発状態の組織 (Fig. 1 (b) (c)) では 25% の球状化率であり, 熱処理過程で球状化が進行して, 熱処理温度の増加で球状化が促進されている。静的球状化はラメラ内部の欠陥もしくはラメラの溝部 (Groove) をサイトとして粒界分離が起こり, 分離した端部からの溶質元素の拡散にて球状化・粗大化が進行する機構である⁶⁾。1123HR 材は Lamellar 材に比べ球状化するサイトが多いため, 静的球状化が強く促進されている。詳細は 4-2 節にて述べる。

4. 考 察

4.1 α 相および β 相の粒成長速度 K_{LSW}

静的熱処理過程における粒成長は Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) モデル¹¹⁾ の以下の (2) 式で示され, Ti 合金の粒成長も以下の式より多く議論されている^{12,13)}。

$$\bar{r}_t^n - \bar{r}_0^n = K_{LSW} \cdot \Delta t \quad (2)$$

ここで, $\bar{r}_t^n$ は熱処理時間 t における粒の半径, $\bar{r}_0^n$ は熱処理前の粒の半径, K_{LSW} は粒成長速度, Δt は熱処理時間である。また, K_{LSW} は以下のような関係式¹¹⁾ で示される。

$$K_{LSW} = \frac{8D\gamma_{\alpha\beta}C_{\beta}V_M}{9RT} \quad (3)$$

D [m^2/s] は成長を律速する溶質元素の拡散速度, $\gamma_{\alpha\beta}$ [J/m^2] は α/β 界面エネルギー, C_{β} は β 中にて拡散律速する溶質元素の原子分率, V_M はモル体積, R [$\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$] はガス定数, T [K] は絶対温度である。(2) 式の n について, 結晶粒の成長は粒界エネルギーの総和を低減するために起こる現象であり, 単相組織においては一般に $n = 2$ で表され, また 2 相組織でマトリックス中の分散粒子が界面エネルギーを駆動力として体

Fig. 6 The change in globularization fraction of α phase of the 1123HR specimen heat treated at 1023 K, 1073 K and 1223 K (symbol: experimental result, solid line: JMAK result).

拡散で成長する現象では $n = 3$ で表される事が報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。また, 最近の Ti-17 合金の粒成長に関する研究²⁾ でも, T_{β} 付近にて熱処理温度の増加とともに, n は約 3 から 2 へ遷移している事が報告されている。そのため, n について本研究では, T_{β} 未満の 2 相域については $n = 3$, 一方で T_{β} 以上の β 単相域については, $n = 2$ として粒成長速度を評価している。

Fig. 7 に静的熱処理過程における α 相および β 相の保持時間と $\bar{r}_t^n - \bar{r}_0^n$ ($n = 3$ ($(\alpha + \beta)$ 2 相の場合), $n = 2$ (β 単相の場合)) の関係と得られた K_{LSW} 値を示す。 α 相の K_{LSW} は Lamellar 材に比べ 1123HR 材で著しく高い値を示す (Fig. 7 (a))。ここで, この熱処理過程での組織中に蓄積されているひずみ量に注目して, 簡易的ではあるが EBSD-Local misorientation の結果より Calcagnotto らが示している式 ($\rho_{GND} = 2\Delta\theta / (\mu b)$, $\Delta\theta$: 局所方位差, μ : ステップサイズ ($0.2 \mu\text{m}$), b : バーガスベクトルの大きさ ($2.95 \times 10^{-10} \text{m}$)¹⁷⁾ より幾何学的に必要な転位 (GND) の平均密度を計測すると, 1023 K-5 min の熱処理材で Lamellar 材が $\rho_{GND}^{\alpha} = 6.75 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$, $\rho_{GND}^{\beta} = 7.43 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$, また 1123HR 材が $\rho_{GND}^{\alpha} = 7.22 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$, $\rho_{GND}^{\beta} = 7.29 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ となる。Fig. 7 で示した粒成長については, 転位集積によるひずみエネルギーを駆動力とした成長過程も考慮すべ

Fig. 7 The change in (a) (b) $r^3 - r_0^3$ and (c) $r^2 - r_0^2$ with annealing time of (a) α phase, and (b) (c) β phase for the lamellar specimen ((a) and the 1123HR specimen ((a) (b) and (c)).

きであるが、簡易的に計測した GND 密度から両材料で大きな違いが観察されないため、その影響は小さいと推察される。つまり、(3)式を参考にすると、Lamellar 材および 1123HR 材で D , C_β および V_M は同じ合金で同値であり、両材料で $\gamma_{\alpha\beta}$ が異なり、これが粒成長に影響を及ぼす事が推察される。ここで両材料にて K_{LSW} の比をとると、例えば 1123 K の熱処理では 20 倍ほど 1123HR 材の方で $\gamma_{\alpha\beta}$ が高い事が見積もられる。Xu らは Ti-17 合金における α 相と β 相の界面エネルギーは 0.2 J/m^2 ¹⁸⁾ と見積もっており、これを参考にすると Lamellar 材の α/β 界面エネルギーはその 20 分の 1 の 0.01 J/m^2 と見積もる事ができる。次に方位差 θ の界面エネルギー $\gamma(\theta)$ について以下の Read-Shockley の関係式¹⁹⁾ で考察する。

$$\gamma(\theta) = \gamma_m \left(\frac{\theta}{\theta_m} \right) \left[1 - \ln \left(\frac{\theta}{\theta_m} \right) \right]; \theta \leq \theta_m (= 15^\circ) \quad (4)$$

(4)式で $\theta[^\circ]$ は方位差で γ_m は 0.2 J/m^2 である。これを参考にすると、例えば 2° の低角粒界の界面エネルギーは 0.08 J/m^2 となり、Lamellar 材の界面エネルギーの方が小さい結果となる。

これは、Lamellar 材の α/β 界面の殆どが整合性の良い BOR を有している事に起因し、BOR 関係を有す整合性の良い界面ではそのエネルギーは約 0.01 J/m^2 迄に減少する。これまでの Ti 合金の報告で、BOR を有した界面のエネルギーについて推定した報告は殆どなく、本結果は非常に興味深い結果である。

1123HR 材の β 粒の粒成長速度は Fig. 7(b) および (c) に示す通りであり、1123 K の熱処理にてばらつきは大きい。他の熱処理温度では良い線形関係が観察される。 $(\alpha + \beta)$ 2 相域での熱処理では、 α 相の K_{LSW} と比較して、 β 相の粒成長速度は著しく高い。これは、(3)式にて溶質元素の拡散速度 D が β 中にて高い事が要因として挙げられ、また Teixeira らの報告によると Ti 合金の β/β 間の界面エネルギー $\gamma_{\beta/\beta}$ は 0.8 J/m^2 と報告しており²⁰⁾、前述した α/β の界面エネルギーに比べて約 4 倍高く、この違いも β 相の高い粒成長速度の要因となっている。また Fig. 7(c) で示される β 単相域での粒成長では α 相によるピン止めの効果も無くなり、著しく高い粒成長速度を示すようになる。

4.2 粒成長速度および静的球状化の活性化エネルギー

Fig. 7 で示される通り、 α 相および β 相の粒成長挙動はおよそ良い線形関係で LSW の関係で整理される。この関係より得られた K_{LSW} をアレニウスの関係で整理すると下記の (5) 式のように表される。

$$K_{LSW} = K_0 \exp \left(\frac{-Q_1}{RT} \right) \quad (5)$$

ここで、 R はガス定数、 T は絶対温度 (K)、また K_0 は速度定数で Q_1 は粒成長における活性化エネルギーに相当する。Lamellar 材では熱処理過程でラメラの幅方向の成長はわずかであるため、ここでは 1123HR 材のみについて (5) 式の各種の材料定数を非線形回帰分析より導出した。得られた K_0 はそれぞれ $8.99 \times 10^4 \mu\text{m}^3/\text{h}$ (α 相, $(\alpha + \beta)$ 域), $3.26 \times 10^8 \mu\text{m}^3/\text{h}$ (β 相, $(\alpha + \beta)$ 域), また $1.18 \times 10^9 \mu\text{m}^2/\text{h}$ (β 相, β 単相域) である。また見積もられた Q_1 は 121.3 kJ/mol (α 相, $(\alpha + \beta)$ 域), 178.3 kJ/mol (β 相, $(\alpha + \beta)$ 域), また 107.3 kJ/mol (β 相, β 単相域) である。4-1 の議論と同様に上記の結果は α 相に比べ β 相の方が粒成長速度が高い事を示唆している。また β 相の活性化エネルギー Q_1 に注目すると、 β 単相域でより小さな Q_1 を示すようになり、これは T_β 以上の粒成長過程では粒界拡散で律速される事を示唆している。次に実験で評価された静的球状化率 (Fig. 6) について、Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) の関係式より静的球状化挙動を評価した。この JMAK の関係は再結晶化を議論する関係式として良く認識されているが、静的球状化現象についてもこの JMAK の関係から整理されている^{21,22)}。

$$X = 1 - \exp(-k_{JMAK} t^{n(J)}) \quad (6)$$

ここで、 X は静的球状化率、 k_{JMAK} は球状化における速度定数、 t は保持時間、また $n(J)$ はアプラミ指数である。 k_{JMAK} および $n(J)$ のアレニウスの関係式を式 (7) および式 (8) に示す。

$$k_{JMAK} = k_{J0} \exp \left(\frac{-Q_2}{RT} \right) \quad (7)$$

$$n(J) = n_{J0} \exp \left(\frac{-Q_3}{RT} \right) \quad (8)$$

1123HR 材の静的球状化率の実験結果から非線形回帰分析よ

り各種定数を導出し、得られたJMAKの関係をFig. 6の実線で示している。Fig. 6より実験結果とJMAKの結果は良く一致しており、実験結果と相関性が良く、球状化現象もJMAKの関係で整理できる事を示唆している。得られた各種定数は $k_{j0}=22000$, $Q_2=136.2$ kJ/mol, $n_{j0}=2.52$, また $Q_3=156.1$ kJ/molである。ここでアブラミ指数が2~3の範囲にあることから、 α 相の球状化が2次元的な成長で律速される事を示唆しており、静的球状化の機構⁶⁾と合致する。この α 相球状化の速度定数における活性化エネルギー(136.2 kJ/mol)と前述した α 相の粒成長速度における活性化エネルギー(121.3 kJ/mol)はほぼ同等であり、粒成長および球状化の現象はともに同一な因子(特定の溶質元素による拡散)で律速される事を示唆している。Ti-17合金もしくはTA15合金の球状化機構について、Xuら⁴⁾やFanら²²⁾はMoの相互拡散で律速される事を前提に議論されている。さらには、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si(Ti-6242S)合金の第2相の α の粒成長においても β 母相中でのMoの拡散により律速される事が報告されている²³⁾。

これに基づく、Ti中のMoの相互拡散の活性化エネルギーは154 kJ/molであり²⁴⁾、上述した α 相の粒成長および球状化の活性化エネルギーと同様な値を示すことから、本合金の α 相の粒成長および球状化の現象もMoの相互拡散で律速される事が推察される。しかしながら、厳密には1123HR材の粒成長および球状化の活性化エネルギーはTi中のMoの相互拡散のエネルギーに比べ、わずかに小さく、転位芯のパイプ拡散や粒界拡散の影響も無視できない事は付記しておく。

5. ま と め

本研究ではラメラ形態(BOR: 73.3%)および等軸形態(BOR: 22.7%)を出発組織としたTi-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo(in mass%)(Ti-17)合金(それぞれ、Lamellar材および1123HR材と称す)の静的熱処理過程の粒成長・球状化挙動を詳細に調査した。以下に得られた知見を記す。

(1) Lamellar材の α 相の静的熱処理過程での粒成長速度は等軸形態を有す1123HR材に比べて著しく遅い。これはLamellar材での α/β 異相界面の殆どが整合性の良いBurgersの方位関係(BOR)を有しているためであり、Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW)モデルから見積もった粒成長速度より、BORを有す α/β 界面は非整合な場合に比べ界面エネルギーは約20分の1の約0.01 J/m²迄に低下する事が見積もられた。この値はRead-Shockleyの関係式で見積もられる2°の低角粒界の界面エネルギー(0.08 J/m²)よりも小さい。

(2) 等軸形態が支配的な1123HR材の静的熱処理過程(T_β 未満)では、初期でサブグレインの β 粒界にBORを有すフィルム状 α 相が生成し、保持時間の増加とともにオストワルド成長する。この過程では、保持時間の増加により α/β のBORが増加している。出発状態では非整合な粒状 α 相が多く占めることから、この結果は粒成長の過程にて粗大化したBORを有すフィルム状 α 相に吸収されたか、出発状態の非整合な粒状 α 相も整合性が良くなるよう結晶回転した事を示唆している。

(3) 熱処理過程にて1123HR材では著しく強い静的球状化の現象を示す。この球状化は温度の増加により顕著となり、粒成長とともに強く進行する。この球状化現象については実験値と良い相関性を有しJohnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov(JMAK)の関係で整理する事ができる。

(4) 1123HR材のLSWの関係より得られた粒成長速度における活性化エネルギー(121.3 kJ/mol)はJMAKの関係で得られた速度定数における活性化エネルギー(136.2 kJ/mol)とほぼ同等であり、粒成長および球状化の現象はともに特定の溶質元素による拡散で律速される事を示唆している。この因子について、これまでの報告からMoの相互拡散($Q=154$ kJ/mol)により律速される事が推察される。

本研究の一部は、総合科学技術・イノベーション会議のSIP(戦略的イノベーション創造プログラム)「革新的プロセスを用いた航空機エンジン用耐熱材料創製技術開発」(管理法人: JST)によって実施された。

文 献

- 1) T. K. Redden: *Beta Titanium Alloys in the 1980's*, (TMS/AIME, Warrendale, PA, 1984) p. 239.
- 2) J. Xu, W. Zeng, X. Sun, Z. Jia and J. Zhou: *J. Alloys. Comp.* **631** (2015) 248-254.
- 3) H. Li, M. Q. Li, T. Han and H. B. Lin: *Mater. Sci. Eng. A* **546** (2012) 40-45.
- 4) J. Xu, W. Zeng, Z. Jia, X. Sun and J. Zhou: *J. Alloys. Comp.* **603** (2014) 239-247.
- 5) J. D. C. Teixeira, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, S. Denis, G. Cailletaud and N. Spath: *Mater. Sci. Eng. A* **448** (2007) 135-145.
- 6) N. Stefansson and S. L. Semiatin: *Metall. Mater. Trans. A* **34** (2003) 691-698.
- 7) D. G. Leo Prakash, P. Honniball, D. Rugg, P. J. Withers, J. Quinta da Fonseca and M. Preuss: *Acta Mater.* **61** (2013) 3200-3213.
- 8) J. R. Seal, M. A. Crimp, T. R. Bieler and C. J. Boehlert: *Mater. Sci. Eng. A* **522** (2012) 61-68.
- 9) T. Furuhashi, T. Ogawa and T. Maki: *Scr. Mater.* **34** (1996) 381-386.
- 10) T. Furuhashi, S. Takagi, H. Watanabe and T. Maki: *Metall. Mater. Trans. A* **27** (1996) 1635-1646.
- 11) J. W. Martin, R. D. Doherty and B. Cantor: *Stability of Microstructure in Metallic Systems*, (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1997).
- 12) G. A. Sargent, A. P. Zane, P. N. Fagin, A. K. Ghosh and S. L. Semiatin: *Metall. Mater. Trans. A* **39** (2008) 2949-2964.
- 13) C. H. Johnson, S. K. Richter, C. H. Hamilton and J. J. Hoyt: *Acta Mater.* **47** (1999) 23-29.
- 14) T. Takayama, M. Y. Wey and T. Nishizawa: *Tetsu-to-Hagane* **68** (1982) 1016-1023.
- 15) L. D. Graham and R. W. Kraft: *Trans. AIME* **236** (1966) 94-102.
- 16) G. Grewal and S. Ankem: *Metall. Trans. A* **21** (1990) 1645-1654.
- 17) M. Calcagnotto, D. Ponge, E. Demir and D. Raabe: *Mater. Sci. Eng. A* **527** (2010) 2738-2746.
- 18) J. Xu, W. Zheng, Z. Jia, X. San and J. Zhou: *J. Alloys. Comp.* **618** (2015) 343-348.
- 19) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, second ed., (Elsevier, Oxford, 2004).
- 20) J. D. C. Teixeira, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, S. Denis and F. Bruneseaux: *Acta Mater.* **54** (2006) 4261-4271.
- 21) J. Xu, W. Zeng, Z. Jia, X. Sun and J. Zhou: *Computational Mater. Sci.* **92** (2014) 224-230.
- 22) X. G. Fan, H. Yang, S. L. Yan, P. F. Gao and J. H. Zhou: *J. Alloys. Comp.* **533** (2012) 1-8.
- 23) S. L. Semiatin, T. M. Lehner, J. D. Miller, R. D. Doherty and D. U. Furrer: *Metall. Mater. Trans. A* **38** (2007) 910-921.
- 24) The Japan Institute of Metals and Materials: *Kinzoku-Data-Book*, 3rd revised edition, (MARUZEN Company, Tokyo, 1993) p. 24.