Ti-2Fe-2Cr 合金について*

草道英武** 八木芳郎** 湯河 透** 宮本一雄**

Hidetake Kusamichi, Yôshirô Yagi, Tôru Yukawa and Kazuo Miyamoto: Study on Ti-2Fe-2Cr Alloy. As a typical titanium alloy with good heat treating property, a titanium alloy containing approximately 2 % each of iron and chromium was induction-melted to enable a study in its heat treating property. The α - β transformation point of the experimental alloy is in the neighborhood of 850° and the structure quenched from the β region is the retained β . In the isothermal transformation test, hardness was found to be minimum at about 700° and increased as the temperature went down, reaching a maximum value at about 200°. In quench-aging test, the maximum hardness was shown at the aging temperatures of 300~400°. All these results showed that precipitation took place under a low temperature. Next, the alloy of the same composition was melted by means of an arc and induction to produce specimens with and without carbon. The mechanical properties of these two specimens were compared at ambient and high temperatures.

(Received April 20, 1955)

I. 緒 言

高周波溶解チタン合金は炭素を 0.5~0.9% 含有するのが常であり、アーク溶解チタン合金は炭素を含有しない。著者等はアーク溶解によつて均一健全なチタン合金⁽¹⁾を作製し、そのうち Ti-2 Fe-2 Al 合金の加工性、熱処理性およびその他各種の性質⁽²⁾について先に報告したが、本報告は高周波溶解によつて均一な Ti-2 Fe-2 Cr 系合金を熔製し、その熱処理性について述べ、かつアーク溶解チタン合金と高周波溶解チタン合金の機械的性質の比較試験の結果をも簡単に記した。

II. 試 料

高周波爐によつて、スポンジチタンおよび電解鐵、クロムを適量混合せる原料を溶解し約 1 lb のインゴットとした。これを鍛造、機械加工によつて 10mm 立方體とせる後、700° 1hr, 5×10^{-5} mm Hg の真空中で焼鈍し熱処理試験試料とした。その成分は C 0.70, Fe 2.17, Cr

2.08, N₂ 0.025 % である。

熱処理後検鏡および硬度測定を行つた。腐蝕液は硝酸液 (10 % HNO₃ + 2 % HF) を使用し、組織の明瞭でないものは、さらに約 80° のピクリン酸ソーダ液 (ピクリン酸 2g, NaOH 25g を 100 cc の水に溶解) 中に 4 min 保持して腐蝕するいわゆる重疊腐蝕を行つた。この方法は後述するごとく非常に有効であることが明かとなつた。

III. 焼 入 試 験

試料を 500° より 1000° まで 50~100° 間隔に、真空中 (10^{-3} mm Hg) で 1 hr 加熱後水焼入した。850° 以上の温度から焼入れたものは白地の中に大きな粒界がみえ、800° より焼入せるものは白地の中に多数の針状があらわれる。その状態を Photo. 1~3 に示す。

チタンと Fe, Cr などとの合金、あるいは両者を同時に含有する合金においては合金元素の含有量がある一定量以上となると、焼入によつて變態をおこさず β 相が残留する⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。Ti-Fe-Cr 合金たる Ti-150A は β 域から焼入

** 株式会社神戸製鋼所

* 1954 年 4 月本會東京大會に發表

(1) 草道, 八木, 湯河, 宮本, 輕金屬, No. 12(1954), 118.

(2) 草道, 八木, 湯河, 戸田, 宮本, 本誌, 19(1955), 81.

(3) Pol Duwez & J.L. Taylor, Trans. ASM, 45 (1952), 495.

(4) H. W. Worner, J. Inst. Metals, 80(1952), 213.

(5) D. J. Darazaro et al, J. Metals, 4(1952), 265.

Photo. 1 $\times 100$
1000° $\times$ 1hr W. Q.
(B)

Photo. 2 $\times 100$
900° $\times$ 1hr W. Q.
(B)

Photo. 3 $\times 400$
800° $\times$ 1hr W. Q.
(A)

Photo. 4 $\times 400$
700° $\times$ 1hr F. C.
(A)

Photo. 1~3 Microstructure of Ti-C-2Fe-2Cr alloy water quenched.

Photo. 4 Microstructure of alloy annealed. (A) Etched in 10% HNO₃, 2% HF (B) Etched in sodiumhydroxide, picric acid at 80° after in 10% HNO₃, 2% HF.

1000° $\rightarrow$ W. Q.
 $\rightarrow$ 600° $\times$ 100min $\rightarrow$ W. Q.
(A)

Photo. 9 Microstructure of Ti-C-2Fe-2Cr alloy tempered after water quench.

焼鈍組織と同様になる。

Photo. 4 に 700° 1hr 真空焼鈍せる試料の組織を示した。状態図よりみれば組織は α +TiCr₂+TiFe となるべきであるが、この種合金の共析反応は極めて緩慢であつて共析物たる TiCr₃, TiFe の存在は明かでなく大部分が α + β 組織で β が準安定な状態で残っているものである。

なお 950° 以上の温度から焼入れた試料を重疊腐蝕すると、Photo. 1のごとく白い粒内にさらに小さい龜子状の組織があらわれるが、この本質については明かでない。各温度から焼入れた試料の硬度は Fig. 1 に示すごとく、 β 地内に α が出はじめると急激に硬度が低下する。600° 以下の温度より焼入れた硬度は焼鈍硬度と同様の値を示す。

IV. 恒 温 変 態 試 験

焼入試験により試作合金の變態點は約 850° なることが判つたので、本試験では加熱温度を 1000° と定め1hr 保持

Photo. 5 $\times 400$
1000° $\rightarrow$ 800° $\times$ 10 sec
 $\rightarrow$ W. Q. (A)

Photo. 6 $\times 400$
1000° $\rightarrow$ 800° $\times$ 100min
 $\rightarrow$ W. Q. (A)

Photo. 7 $\times 100$
1000° $\rightarrow$ 600° $\times$ 10sec
 $\rightarrow$ W. Q. (A)

Photo. 8 $\times 100$
1000° $\rightarrow$ 400° $\times$ 10sec
 $\rightarrow$ W. Q. (B)

Photo. 5~8 Microstructure of Ti-C-2Fe-2Cr alloy isothermally transformed.

すれば變態をおこし α' となるか⁽⁶⁾、筆者等の場合は β 相が残留しているものである。800° 以下の温度から水焼入した時にみられる針状の部分 α であり、これより本合金の變態點は850° 附近と確定される。加熱温度が低くなるにつれて、 α は次第に細かく量は増加し

後 200, 300, 400, 500, 550, 575, 600, 700, 750, 800, 850, 900°

Fig. 1 Effect of solution temperature on hardness of Ti-C-2Fe-2Cr alloy quenched in water.

の各温度に焼入れ 10 sec~100 min 575°では8hr恒温變態處理後再び水焼入し硬度および組織を観察した。焼入槽は 900~400° は Pb-槽、300° は Pb-Sn 槽 200° は種子油槽を使用した。次に各温度における恒温變態の結果を述べる。

る。

1. 600° 以上における恒 温 變 態

この温度區間は状態図⁽⁷⁾よりみて、 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ となる領域である。850° で各時間保持後水焼入せるものはすべて残留 β の組織を示した。800° における恒温變態では、Photo. 5~6 に示すごとく、10 sec では針状の生成物が粒界から僅かに發生し、時間の経過と共に多量に且粒内よりも一面に出てくる。これは α が β より變態生成してくるものと考えられる。750° 700° および 600° の各温度における變態では、保持時間 10 sec より α が β 地の粒内からも一面に出ており、温度が低い程細かく時間が長い程多くなる。一例を Photo. 7 に示す。

これらの組織を反射偏光顯微鏡で觀察すると、 β 組織は

(6) C. W. Phillips & D. N. Frey, J. Metals, 4 (1952), 381.

體心立方格子で、光學的に等方性であるから、試料を 360° 回転するも視野は暗いままである。 β 地内の針状の部分は回転により 4 回の明暗を生ずるから、光學的に非等方性である。 α の結晶構造は稠密立方格子で非等方性であるからこの事実よりも $800\sim 600^\circ$ で生ずる針状部分は α なることが判る。

これらの温度区間における硬度の変化を Fig. 2 に示す。 $850\sim 900^\circ$ では時間的に変化はない。 800° では、はじめ硬度高く保持時間が長くなるにつれて α の量が増すと急激に硬度が低下する。変態温度が低くなると傾向は上記と同様であるが、最初の硬度が低くなり時間の経過とともにほぼ一定の硬度に近づく。これは最初から α が多量に変態生成し、生成する α 量がある一定値に近づくためと考えられる。

Fig. 2 Effect of isothermal holding time on hardness of Ti-C-2Fe-2Cr alloy.

2. 600° 以下の恒温変態

$575\sim 200^\circ$ における恒温変態の組織は、硝酸のみで腐蝕すると、 β 域から焼入れた組織と同様の白色地の組織を示す。重畳腐蝕すると微細な針状様の組織があらわれる。顕微鏡観察では 600° 以上の恒温変態であらわれた $\alpha+\beta$ 組織の微細化したものごとくである。温度が低くなり $300\sim 200^\circ$ になると、白地の部分が多くなる。Photo. 8 に 400° の恒温変態結果を示す。

状態図⁽⁷⁾よりみれば 600° 以下では TiCr_2 が、 540° 以下では TiFe が析出するが、先にも述べたように Ti-Cr , Ti-Fe , Ti-Fe-Cr などの合金は共析変態が緩慢で、殊に亜共析成分の Ti-Fe-Cr 合金は長時間の焼鈍によっても共析物の生成はみられない⁽⁷⁾。著者等の実験においても 600° 以下の恒温変態において、顕微鏡観察ではこれらの共析相は認められなかった (Photo. 5~8)。

Fig. 2 に硬度の変化を示す。 550° では時間の経過とともにはじめは僅かに低くなり 10 min 以後はほぼ一定の硬度を示す。この最終一定硬度は 700° における最終硬度よりも高い値を示す。 400° においては逆に時間の経過とともに硬度が上昇し長時間では硬度が低下する傾向がみられる。 200° では時間の経過とともに硬度が上昇しほぼ一定値に近づく。この値は各温度中最高の硬度を示す。

(7) R. J. Van Thynne et al, J. Metals, 5(1953), 209.

温度と硬度の関係を Fig. 3 に示した。 β 領域より焼入れたものは高い硬度を示し、変態温度が低くなり α が変態

Fig. 3 Effect of isothermal holding temperature on hardness of Ti-C-2Fe-2Cr alloy.

生成しはじめると急激に硬度が低下する。 $600\sim 700^\circ$ で最低値を示し変態温度が低くなるにつれて徐々に硬度が上昇する。硬度上昇の原因は変態温度が 600° 以下となると生成する α 量が少くなるとともに何らかの析出があるためと考えられる。この析出相が果して ω 相⁽⁸⁾⁽⁹⁾ であるか、 Ti-Cr_2 , Ti-Fe 相であるか又はその他の相であるかを筆者等は確認することが出来なかつた。

上述せる結果より試作合金の恒温変態領域は、約 850° より下で β より α が変態生成する領域と低温で生ずる新

Fig. 4 Tentative T-T-T diagram of Ti-C-2Fe-2Cr alloy.

ごときものと豫想される。

V. 焼入時効

1000° 1 hr 真空中で加熱後水焼入せる試料を $200, 300,$

Fig. 5 Effect of aging time on hardness of Ti-C-2Fe-2Cr alloy.

しい相の二つの領域より成ると考えられその T-T-T 曲線を圖解すれば Fig. 4 の

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

ごときものと豫想される。

(8) L. D. Jaffe, J. Metals, 6(1954), 210.

(9) F. R. Brotzen et al, J. Metals, 7(1955), 413.

鏡組織をしらべた。

組織は 400° までは残留 β 組織を示し、600° では大きな粒内に微細なパーライト状の組織を呈する。600° にて加熱せる組織は偏光でみると回轉により 4 回の明暗を生ずる。500° では極く僅か明暗を生ずる。これよりこれらの組織は残留 β が α に變態せるものと考えられる。(Photo. 9)

硬度の變化は Fig. 5 のごとく 200~400° では保持時間

Fig. 6 Effect of aging temperature on hardness of Ti-C-2 Fe-2Cr alloy.

も本合金は 200~400° において析出があるものと考えられる。

VI. 機械的性質

高周波溶解によつて炭素を含有せる合金 (C 0.7~0.8, Fe 1.9~2.2, Cr 1.9~2.2, N₂ 0.025%) と、消耗電極式二重溶解法によつて炭素をほとんど含有せざる 2 合金 (C 0.04, Fe 2.80, Cr 2.41, N₂ 0.026%) の 2 種を製作しその常温および高温の機械的性質を求めた。インゴットは鍛造後機械加工し、抗張試験は JIS B 7702 4 號試験片を、シャルピー試験片は JIS B 7703 に定められたものを使用した。試験片は 700° 1 hr 5×10⁻⁵ mmHg の真空中に保持後爐冷した。

常温における機械的性質を Table 1 に、高温における性

Table 1 Mechanical properties of Ti-2Fe-2Cr alloy.

	U. T. S. (kg/mm ²)	Elong. in 35mm (%)	V. H. N.	Charpy impact value (kg·m/cm ²)
Induction melted alloy	97	14	290	2.5
Arc melted alloy	91	25	280	4.2

質を Fig. 7~8 に示す。炭素を含有する合金は強度はやゝ高いが靱性は劣化する。高温における抗張力は炭素の有無に拘らず同様の傾向を示し、400° までは徐々に減少するがそれ以上では急激に低下する。伸率は炭素を含有するもの

と共に硬度が上昇するが 500°, 600° では残留 β が α に變態し始めるために時間とともに硬度が低下する。加熱温度と硬度との関係を Fig. 6 に示す。300~400° で最高値を示し温度が上昇すれば急激に硬度は低下する。以上の事實から

Fig. 7 Short time tensile mechanical properties of arc melted and induction melted alloys at temperature variations.

る。

Fig. 8 Charpy impact values of arc melted and induction melted alloy at various temperature.

焼入時効試験を行つた。ついで炭素を含有せざる合金を消耗電極式二重溶解法によつて熔製し、兩者の機械的性質を比較した。得られた結果の要約は次のごとくである。

(1) 試作合金の變態點は約 850° で β 領域から水焼入すれば残留 β となる。

(2) 恒温變態領域は $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ となる領域と低温で析出の行われる領域があり豫想される T-T-T 圖を求めた。

(3) 硬度は恒温變態によつて α が生成し始めると急激に低下し 600~700° で最低値を示し、それ以下は組織が細かくなると同時に析出が行われる。そのため硬度が上昇し 200° 附近で最高値を示し、焼入硬度よりも高い値を示す。

(4) 焼入時効試験では加熱温度 200~300° で最高硬度となり析出のあることを示している。500° 以上では $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ となるため硬度は低下する。

(5) 機械的性質は常温ではいずれも抗張力 90 kg/mm またはそれ以上の値を示し、チタン合金中では中程度の高力合金である。炭素を含有せるものは靱性の低下が認められる。高温強度はほとんど同様の傾向を示すが、伸率は炭素を含有せざるものは 500° 以上で急激に増加する。

本報を終るにあたり、發表を許可された會社上司に對しまた懇切なる御指導を賜つた高尾善一郎部長、高橋課長に厚く感謝の意を表する。

は 600° でもなお 30% 程度であるが炭素を含有せざるものは 500° より急激に大きくなる。シャルピー衝撃値は何れも温度とともに増大す

VII. 結 言

Fe, Cr 約 2%, C 0.70% を含有するチタニウム合金を高周波爐にて熔製し、その熱處理性をしらべるために恒温變態