論 文

チタン合金の熱処理の研究 (第 1 報)* Ti-Mo 系合金について

村上 陽太郎** 圓城 敏男**

Yôtarô Murakami and Toshio Enjyô: Heat Treatment of Titanium Alloys (1st Report). On the Titanium-Molybdenum Alloys. The titanium-molybdenum alloys containing 12.2, 7.47 and 2.14 wt % Mo were studied to understand the principles of heat treatment of titanium alloys for the three basic conditions of heat treatment; (a) Water-quenched state. (b) Quenched and reheated state. (c) Isothermally transformed state, chiefly by differential dilatometric method, and also by hardness measurement, X-ray analysis and microscopic observation. By water-quenching 12.2 and 2.14 wt % Mo alloys showed completely retained β and martensite structure respectively, and 7.47 wt % Mo alloy appears to be a mixed structure of them. The hardening and softening reactions are apparently associated with the decomposition of the β -titanium phase and precipitation (ω or α). It was also found that these reactions were accompanied by considerable volume change. The decomposition of martensite structure was also accompanied by volume change, but had little effect upon hardness.

(Received June 2, 1958)

I. 緒 言

Ti 合金の状態図は合金元素の上から Al, Sn の如き α 安定型, Mo, V の如き β 安定型および Fe, Mn, Cr の如き共析型の三つに大別出来る。一般に Ti 合金には合金元素の種類, 量および熱処理条件などによつて残留 β , $\alpha + \beta$, マルテンサイト α' , $\beta \rightarrow \alpha$ 変態の中間に現われる中間相 ω , および中間化合物などの相が現われる⁽¹⁾⁽²⁾。 β 安定型でかつ中間化合物を持たない Ti-Mo 系合金⁽³⁾については従来まで T-T-T 図などについて報告されているが⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾, いずれも ω 相についてはあまり研究されていない。種々実用チタン合金の熱処理に対する基礎的な研究の資料を得るため Ti-Mo 系合金について熱処理により生ずる各相の関係を示差熱膨縮測定を主とし, 顕微鏡組織観察, 硬度測定, ならびに X 線解析により研究を行つた。

II. 実 験 試 料

Ti はクロール法による純度 99.7 % 以上, プリネル硬

度 91 程度のスポンジ・チタンを, Mo は市販の純 Mo 棒を約 1~2 mm 以下の大きさに砕いたものを用いた。Mo 2, 7, 12 wt % になるように化学天秤で精秤し, 既報の如き方法⁽⁷⁾で均一な試料をうるため反転再溶解を繰返してそれぞれ約 160 g のボタンを熔製した。これを約 1000° で熱間鍛造を行い, 酸化層を充分除去した後 1000° で 40 min 間焼鈍焼入後冷間圧延を行つて厚さ約 2 mm の板および約 4 mm 角の棒とした。化学分析は比色法を用いた⁽⁸⁾。配合組成および分析結果を Table 1 に示した。

Table 1 Intended and chemical composition of the specimens.

Specimen No.	Intended comp. wt %		Chemical analysis wt %	
	Ti	Mo	Mo	Ti
1	98	2	2.14	balance
2	93	7	7.47	balance
3	88	12	12.20	balance

III. 実 験 方 法

熱処理はすべて Ar 雰囲気で行い, 焼入中に生じたわずかの酸化被膜はエメリー紙で充分除去した。顕微鏡組織観察には圧延板を 4×6 mm に切断したものを用いた。1000° 30 min 間保持後水焼入れを行つたものを 2°/min の定速加熱を行つて各温度から水焼入れをしたもの, 一定温度で一定時間恒温焼戻しをしたもの, および 1000° より 550° の Pb 浴に焼入れ, 一定時間保持後水焼入れをしたものについ

** 京都大学工学部冶金学教室

* 1957 年 10 月本会戸畑大会に発表

- (1) H. Böhm, H. Westphal: Z. Metallk., **47** (1956), 558.
- (2) L. D. Jaffe: Trans. AIME, **200** (1954), 210.
- (3) M. Hansen, E. L. Kamen, H. D. Kessler, and D. J. Mopherson: Trans. AIME, **191** (1951), 881.
- (4) D. J. Delazaro and W. Rostoker: Trans. ASM, **46** (1954), 292.
- (5) D. J. Delazaro, M. Hansen, R. E. Riley and W. Rostoker: J. Metals, **4** (1952), 265.
- (6) F. C. Holden, H. R. Ogden and R. I. Jaffe: J. Metals, **8** (1956), 1388.

(7) 村上, 円城: 本誌, **22** (1958), 328.

(8) E. B. Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, (1950), 455.

て研磨後試料に応じて弗酸, 硝酸, グリセリンの混合容量比を適当に変えた液を用いて腐食した。硬度測定は組織観察に用いたものを微小硬度計を用い荷重 500 g で測定したが, 腐食の度合により硬度値に影響を受けるためバフ仕上げの状態で行うことにした。示差熱膨縮測定には長さ 90 mm の圧延棒を用い, 中性体として純 Ti 棒を使用した。水焼入れ後 2°/min の定速加熱および恒温焼戻しを行いながら測定した。X 線試験は Mo 12.2 wt % 合金の 0.8 mm 厚の試料を用い, 組織観察の場合と同様の熱処理を行ったものについて理学電機製のガイガーフレックス (対陰極 Cu) を用いて解析を行った。

IV. 実験結果ならびに考察

1. 1000° 焼入れ試料について

1000° 水焼入れ試料の顕微鏡組織を Photo. 1 に示した。Mo 12.2, 2.14 wt % 合金はそれぞれ完全な残留 β およびマルテンサイトの組織であり, Mo 7.47 wt % 合金はマルテン

Photo. 1 Micrographs of the specimens water-quenched from 1000°. (×180)

サイトの組織に類似しているが後述の如く残留 β とマルテンサイトの 2 相の組織である⁽⁸⁾。硬度値を Photo. 1 に附記した。

2. 焼入れ試料の定速加熱による変化

(1) Mo 12.2 wt % 合金について

Fig. 1 に示差熱膨縮曲線および硬度の変化を示した。加熱曲線において約 100° より 440° まで著しい収縮を示し, 440° から 550° まで急激な膨脹を示した。800° で 1 hr 保持した後冷却すると 630° 近傍より α の析出による膨脹が見られ, また加熱冷却の前後において著しい膨脹が認められた。この試料を再び加熱冷却したが著しい収縮, 膨脹は認められなかつた。これを硬度と比較してみ

ると焼入直後の V. H. N. 290 より収縮と共に硬化し,

440° では 540 となり, 急激な膨脹段階では軟化し 700° で 305 となつた。X 線解析では収縮硬化の段階において α (稠密六方格子), β (体心立方格子) による回折線以外の位置

Fig. 1 Differential dilatometric curve of water-quenched 12.2wt% Mo alloy by heating at 2°/min. Hardness was measured in water-quenched state after heating up similarly up to each temperature

2 $\theta = 79.1^\circ, 83.6^\circ$ に新しい回折線が認められた。これは $\beta \rightarrow \alpha$ の変態の中間相(以後 ω と称す)によるものであらうと考えられる。Table 2 に X 線解析の結果を示した。顕微鏡組織では 200° で Photo. 2 に示す如く極めて腐食され易い微細な組織が現われ, 500° 以上ではこの組織は逆に腐食されにくくなり, 800° では Photo. 3 に示す

Table 2 Debye-Scherrer patterns given by heat treated 12.2 wt % Mo alloy.

Treatment	Pattern
30 min at 1000° W. Q.	β
30 min at 1000° W. Q. and heating up to 300° by 2°/min; W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and heating up to 440° by 2°/min; W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and heating up to 510° by 2°/min; W. Q.	$\alpha + \beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and heating up to 650° by 2°/min; W. Q.	$\alpha + \beta$
30 min at 1000° W. Q. and 20 min at 450° W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 310 min at 450° W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 2000 min at 450° W. Q.	$\alpha + \beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 6000 min at 450° W. Q.	$\alpha + \beta$
30 min at 1000° W. Q. and 360 min at 500° W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 2 min at 400° W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 5 min at 400° W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 1 min at 450° W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 2 min at 450° W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 1 min at 500° W. Q.	$\beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 1 min at 600° W. Q.	$\alpha + \beta + \omega$
30 min at 1000° W. Q. and 1 min at 650° W. Q.	$\alpha + \beta$
30 min at 1000° W. Q. and 1 min at 700° W. Q.	β
30 min at 1000° W. Q. and 2 min at 700° W. Q.	$\alpha + \beta$
30 min at 1000° W. Q. and 5 min at 750° W. Q.	$\alpha + \beta$

如く粒界より粒内にむかつて $\alpha + \beta$ と考えられるパーライト状の組織が見られる。これらの結果より残留 β を定速加熱した場合 $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha$ の変態を生ずると考えられ

Photo. 2 12.2 wt% Mo alloy heated up to 200° by 2°/min after W. Q. from 1000°. $\beta + \omega$

Photo. 3 12.2 wt% Mo alloy heated up to 800° by 2°/min after W. Q. from 1000°. $\alpha + \beta$

Photo. 4 7.47 wt% Mo alloy heated up to 600° by 2°/min after W. Q. from 1000° decomposition of martensite on the boundary.

る。この ω の析出には収縮，硬化を伴い，組織は極めて腐食され易くなるが $\omega \rightarrow \alpha$ の変態では逆に膨脹，軟化を伴い組織は再び腐食されにくくなる。なお β が $\beta + \omega$ を経て $\beta + \alpha$ になる際著しい膨脹を伴う。

(2) Mo 7.47 wt% 合金について

Fig. 2 に示差熱膨縮曲線および硬度変化を示した。加熱曲線において約 440° より 550° までに収縮が見られ，硬度は焼入直後の V. H. N. 249 より収縮と共に硬化し 550° で 425 となり，以後再び軟化する。Photo. 4, 5 は 600° および 800° の

Fig. 2 Differential dilatometric curve and hardness change of water-quenched 7.47 wt% Mo alloy for the same conditions as Fig. 1.

Photo. 5 7.47 wt% Mo alloy heated up to 800° by 2°/min after W. Q. from 1000° decomposition of martensite.

Photo. 6 2.14 wt% Mo alloy heated up to 800° by 2°/min after W. Q. from 1000° decomposition of martensite.

Photo. 7 12.2 wt% Mo alloy solution treated at 1000° for 30 min and water quenched and then tempered for 10 min at 550°.

組織で 600° では粒界でマルテンサイトの分解が認められ，800° ではマルテンサイトは殆んど分解している。これらの結果より，焼入れにより一部残留した β から加熱と共に ω が析出すると収縮，硬化を生じ， $\omega \rightarrow \alpha$ では再び軟化する。Mo 12.2 wt% 合金の場合の如く急激な膨脹をみないのは $\omega \rightarrow \alpha$ の変化による膨脹がほぼ同じ温度範囲に生じると考えられる。後述する如き，マルテンサイトの分解に

Fig. 3 Differential dilatometric curve and hardness change of water-quenched 2.14 wt% Mo alloy for the same conditions as Fig. 1.

よる収縮に打消され，その合成されたものとして現われるためと考えられる。このことは焼入試料を加熱冷却を行った後第 2 回目のサイクルを行った場合の曲線から明らかである。

(3) Mo 2.14 wt% 合金について

Fig. 3 に示差熱膨縮曲線および硬度変化を示した。膨縮曲線には顕著な収縮，膨脹は見られないが，加熱冷却の前後において大きい収縮が認められた。第 2 回目の加熱曲線と冷却曲線は大体一致している。硬度は殆んど変化は見られない。800° では Photo. 6 に示す如くマルテンサイト組織は殆んど分解している。

3. 焼入れ試料の恒温焼戻しによる変化

(1) Mo 12.2 wt% 合金について

Fig. 4 に 1000° 水焼入後 400°, 450°, 500° で焼戻しを行った場合の示差熱膨縮曲線を示した。400° では約 1500 min まで収縮を続け，以後 7000 min を経過しても変化しなかつた。450° では約 200 min まで収縮し，以後変化しないが約 500~4500 min の間に急激な膨脹が見られた。500° では約 25 min まで収縮するが，引き続き徐々に膨脹

を開始し、40~200 min の間に急激な膨脹を示した。これら各温度において最も収縮するに要する時間の対数と絶対

Fig. 4 Differential dilatometric curves of water-quenched 12.2 wt % Mo alloys by holding isothermally at 400°, 450° and 500°.

Fig. 5 Hardness change of 12.2, 7.47 and 2.14 wt % Mo alloys by tempering isothermally after water-quenched from 1000°.

時に最高硬度値となり、以後膨脹と共に軟化することがわかる。550°, 600° では最初硬化するがすぐに軟化し、700° では硬化は認められなかつた。顕微鏡組織は加熱の場合と同様硬化と共に非常に腐食され易い微細な組織が現われ、軟化と共に腐食され難くなり、充分軟化した後では粒界より $\alpha + \beta$ と考えられるパーライト状の組織が見られた。X線解析においても、硬化しているものには ω によると思われる回折線が認められた。Table 2 に X 線解析の結果を示した。

温度の逆数の関係をとると各点はほぼ一直線上にあり、これら収縮、硬化(後述)は同一反応によると考えられる。直線の勾配より求めた活性化エネルギーは約16,000 cal/mol であった。

(2) Mo 7.47 wt % 合金について

Fig. 5 に 1000° 水焼入れ後各温度で焼戻しを行った場合の硬度変化をも示した。400° では 20 min 頃より硬化が始まり、450° では硬化開始はさらに速く、1000 min 前後で一定値に達する。500°, 550°, 600°, 700° と高温になるほど短時間で硬化し、かつ速かに軟化する。Mo 12.2 wt % 合金の場合から考えてこの硬化および軟化も焼入れの際一部残留した β が $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha$ の如く変化するためと考えられる。但し Mo 12.2 wt % 合金に較べて同一温度における硬化および軟化は遅れる。また 700° においても硬化が認められた。組織では加熱の場合と同様粒界よりマルテンサイトの分解していくのが見られる。

(3) Mo 2.14 wt % 合金について

Fig. 5 に 1000° 水焼入れ後各温度で焼戻しを行った場合の硬度変化を示した。550° までは殆んど変化はないが、600°, 約 500 min 以上および 700° ではわずかに軟化する。

5. 550° の恒温焼戻しと恒温変態との比較

1000° より 550° へ焼入れ、一定時間保持後水焼入れした場合と、水焼入れ後 550° で一定時間保持した後再び水焼入れした場合について硬度および組織を比較検討した。Mo 12.2 7.47 wt % 合金の硬度変化を Fig. 6 に示した。1000°

Fig. 6 Effect of heat treatment conditions on the hardness change of 12.2 and 7.47 wt % Mo alloy.

Fig. 5 に焼入れ後各温度で恒温焼戻しを行った場合の硬度変化を示した。これを示差熱膨脹曲線と比較すると、収縮と共に硬化し最大収縮を示す

×180

Photo. 8 12.2 wt % Mo alloy solution treated at 1000° for 30 min and isothermally transformed for 10 min at 550° and water quenched.

より直接 550° へ焼入れた方が焼戻しをしたものより硬度および軟化が先行する。組織には大きな差は認められず、Photo. 7 及び 8 はそれぞれ恒温焼戻と恒温変態を行わしめた組織で、温度及び時間は同一であるが恒温変態の方が β の分解が速く硬度も低下しているが組織も幾分粗い。

V. 総括

(1) 1000° より水焼入れを行うと Mo 12.2 wt % 合金は残留 β , Mo 7.47 wt % 合金は一部残留 β , 一部マルテンサイト, Mo 2.14 wt % 合金はマルテンサイトの組織となる。

(2) 焼入れの際生ずる残留 β の一部は 2°/min の定速加熱によつて中間相を経て α に変態する。中間相の析出に伴つて収縮、硬化し非常に腐食され易い微細な組織が現われる。中間相から α へ変態する際膨脹、軟化を生じ、段々腐食され難くなり最後に α, β 相が明確に認められる。残留

β が α に変態する場合かなり膨脹する。恒温焼戻しにおいても 550° 以下では $\beta \rightarrow$ 中間相 $\rightarrow \alpha$ の変態が明確に認められた。

Fig. 7 Effect of tempering time and temperature on the structure of 12.2 wt% Mo alloy water-quenched from 1000° .

なお Mo 12.2 wt % 合金の場合中間相析出に要する活性化エネルギーは約 16,000 cal/mol である。Mo 7.47 wt % 合金を焼入れた際に生ずる一部残留した β は Mo 12.2 wt % 合金の残留 β に比べて同一熱処理を行つた

場合 $\beta \rightarrow$ 中間相 $\rightarrow \alpha$ の変態が遅れる。

(3) Mo 12.2 wt % 合金を焼入れ後各温度で恒温焼戻しを行つた場合、温度、時間、組織の関係は Fig. 7 の如くなる。

(4) 焼入れの際生ずるマルテンサイト組織は $2^\circ/\text{min}$ の定速加熱を行つた場合著しい収縮膨脹は認められず、硬度にも変化は認められなかつた。マルテンサイト組織の分解に伴つてかなり収縮する。恒温焼戻しにおいて 600° 以上でわずかに軟化する。軟化を示すものでは明確に α, β 2 相の組織となる。

(5) 1000° より直接 550° で変態させたものは、水焼入れ後 550° で恒温焼戻しを行つたものより変態が早い。