Ti-Al-Co 合金における応力による マルテンサイト生成について*

足立 正雄** 辻 本 得 蔵**

Masao Adachi and Tokuzô Tsujimoto : On the Formation of Stress-Induced Martensite in Ti-Al-Co Alloys. The phenomenon of decrease of yield strength in Ti-4~8%Al-2~6%Co alloys quenched from β or $\alpha+\beta$ fields was investigated by tensile test, hardness measurement, microscopic observation and X-ray diffraction techniques. The remarkable decrease of yield strength in alloys containing 2~4%Co is due to the deformation caused by martensite formation. The stress required to form martensite has relation with the stability of retained β phase, and the stability of retained β depends principally on the content of Co. The reason why the formation of stress-induced martensite takes place in Ti-Al-Co ternary alloys and not in Ti-Co binary alloys is that in the ternary alloys aluminium inhibits the formation of ω phase.

(Received April 25, 1961)

** 金属材料技術研究所

* 1961 年 4 月本会東京大会に発表

I. 緒 言

Ti-Al-Co 3 元合金のあるものは焼入状態で著しく低い耐力をもっている。このような焼入状態における耐力の低下は他の Ti 合金に対しても報告されており、この原因は焼入れの際常温に残留する β 相が応力によりマルテンサイト変態を起すことに起因するとされている^{(1)~(7)}。この耐力の低下は冷間加工に関連して興味のある問題である。それ故本論文においては 2~8% Al, 2~8% Co を含む合金に対して焼入温度と組成が応力-歪曲線と耐力におよぼす影響、および耐力低下の原因などを調べた。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

本実験には Al 2~8%, Co 2~8% を含む 9 種類の Ti-Al-Co 合金を用いた。原材料は純度 99.7% のスポンジ Ti 99.99% の Al, およびモンド法により製造された Co である。溶解は A 雰囲気中で W 電極によりおこなった。均一化のために 2 回以上再溶解をおこなった。厚さ 20 mm の鋳塊は熱間圧延により厚さ約 2 mm の板材とした。圧延温度は Al 含有量 4% 以下の合金では 800°C, 4% 以上の合金では 900°C である。この板材からスケール除去の後、試験片を切り出した。

Fig. 1 Dimensions of tensile test specimen.

引張試験には精密小型万能試験機を用いた。試験片の形状を Fig. 1 に示す。加工した引張試験片は熱処理・酸洗いの後、0.5 mm/min の引張速度で常温引張試験をおこなった。

この場合の酸洗いは 50% HNO_3 , 10% HF , 40% H_2O_2 の混合液を用いた。焼入処理には 1 時間真空中加熱の後、水中に焼入れた。試験片に成型の後熱処理を施したのは、機械工作の際の応力によりマルテンサイト変態をおこすのを防ぐためである。硬さは破断試験片の変形しない部分を Vickers 硬さ試験機により測定した。

顕微鏡観察のための腐食には HNO_3 6 cc, HF 2 cc, H_2O 92 cc の混合液を用いた。X 線回折には熱処理後、前述の

酸洗液により腐食した約 0.5 mm ϕ の試料を用いた。対陰極には Cu を用い粉末法によることとし、この際 Ni 箔を試料とフィルムの上に挿入した。

III. 実 験 結 果

1. 機械的性質と焼入組織

引張試験結果、硬さ測定結果を焼入組織と共に Table 1 に示す。焼入組織は X 線分析と顕微鏡観察により調べたものである。

Ti-6 Al-2 Co は 1000°C 以上の焼入温度では硬さは著しく増加し、伸びは低下している。この硬さの増加は焼入れの際 ω 相が部分的に生じたためと思われる。

2. 応力によるマルテンサイト生成について

Table 1 における Ti-4 Al-4 Co, Ti-6 Al-2 Co, Ti-6 Al-4 Co, Ti-8 Al-4 Co の各合金を β 相または α を少量含む $\alpha + \beta$ 相範囲から焼入れた場合に起る耐力の低下と残留 β 相の応力によるマルテンサイト変態の関係を調べるために、引張試験片の変形部の顕微鏡観察をおこなった。Photo. 1 (a) (b) にこれを示す。用いた試料は 900°C から焼入れた Ti-4 Al-4 Co であり、著しい耐力の低下を示すものである。この場合観察を容易にするため、熱処理により結晶粒を粗大にしてある。強く変形のおこなわれた部分の β 相には著しくマルテンサイトが生成していることが判る。この現象は結晶粒が小さくても同様である。

また顕微鏡観察は β 相から焼入れた Ti-4 Al-6 Co と Ti-6 Al-6 Co, および 900°C から焼入れた Ti-6 Al-6 Co 変形部に応力によりマルテンサイトが生成していることを明らかにした。この代表的顕微鏡組織を Photo. 1 (c) に示す。この合金では β 相から焼入れた場合 β 相が完全に常温に残留する点と、耐力の低下が少ない点で、上述の合金と異なっている。

Fig. 2 は応力によりマルテンサイトを生成する試料を加工した場合に起る X 線回折線の変化を示す。Fig. 2 (a) では焼入状態の試料に存在する β 相からの回折線が加工により消滅すること、Fig. 2 (b) では焼入状態の試料には存在しないマルテンサイトからの回折線が加工により現われることを示している。応力によりマルテンサイトを生成しない試料ではこのような現象は生じない。この結果は残留 β 相が応力によりマルテンサイトに変態することを確証している。

3. 応力-歪曲線について

Fig. 3 は応力によりマルテンサイトを生成する合金の応力-歪曲線の例である。このうち (a)~(b) は耐力の著しい低下を示す合金であり、(c) は耐力低下の少ない合金である。

Fig. 3 (a) で 900°C から焼入れた Ti-4 Al-4 Co (通常の熱処理を施した微細結晶粒を示す試料) は、永久変形を生じた後加工硬化の少ない部分が現われる。この試料の変形に必要な応力は 850°C から焼入れた試料と同じ変形機構であ

- (1) H.R. Ogden, F.C. Holden and R.J. Iaffee : Trans. AIME, **211** (1955), 105; **212** (1956), 1388; L.W. Berger, D.N. Williams and R.I. Jaffee : Trans. ASM, **50** (1958), 384.
- (2) R.G. Sherman and H.D. Kessler : Trans. ASM, **48** (1956), 657; R.S. Richards, D.L. Day and H.D. Kessler : Trans. ASM, **50** (1958), 398.
- (3) E.L. Harmon, J. Kozol and A.R. Troiano: ibid, **50** (1958), 418.
- (4) A.J. Griest, H.R. Robinson and P.D. Frost : Trans. AIME, **214** (1958), 117.
- (5) W. Knorr : Z. Metallk., **47** (1956), 548.
- (6) U. Zwicker : ibid, **50** (1959), 261.
- (7) R.H. Hiltz : Trans. AIME, **215** (1959), 138.

Table 1 Mechanical properties and structures of Ti-Al-Co alloys quenched in water.

Alloy	Quenched temperature (°C)	Ultimate tensile strength (kg/mm ²)	0.2 % offset yield strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Vickers hardness numbers	Quenched structure
Ti-2 Al-6 Co	800	74.9	70.0	11.9	362	$\alpha + \beta$
	850	77.4	70.6	3.2	365	$\alpha + \beta$
	900	66.0	62.8	0.8	367	β
Ti-2 Al-8 Co	800	76.5	70.4	11.2	363	$\alpha + \beta$
	850	78.6	70.6	7.6	364	β
	900	71.9	68.3	4.4	373	β
Ti-4 Al-4 Co	800	64.0	57.9	20.9	322	$\alpha + \beta$
	850	71.0	62.7	23.3	336	$\alpha + \beta$
	900	74.8	40.9	33.5	353	$\alpha + \beta$
	950	84.3	44.0	13.0	360	$\alpha' + \beta$
	1000	80.6	45.2	10.0	373	$\alpha' + \beta$
Ti-4 Al-6 Co	800	70.3	65.4	20.2	332	$\alpha + \beta$
	850	77.9	71.9	17.1	349	$\alpha + \beta$
	900	76.6	60.9	14.7	359	β
	950	74.0	61.5	10.9	363	β
Ti-4 Al-8 Co	850	69.4	58.8	20.5	336	$\alpha + \beta$
	900	64.3	60.2	0.5	334	β
	950	64.7	62.3	0.5	343	β
Ti-6 Al-2 Co	850	64.0	53.7	19.2	317	$\alpha + \beta$
	900	72.4	47.9	23.4	310	$\alpha + \beta$
	950	78.9	46.1	23.0	317	$\alpha + \beta$
	1000	93.1	80.2	4.2	415	$\alpha' + \omega$
	1050	93.7	85.7	1.8	451	$\alpha' + \omega$
	1100	89.3	89.3	0	457	$\alpha' + \omega$
Ti-6 Al-4 Co	850	68.3	61.2	15.1	339	$\alpha + \beta$
	900	77.2	57.7	16.0	344	$\alpha + \beta$
	950	86.2	34.0	12.1	336	$\alpha + \beta$
	1000	75.5	34.4	9.7	344	$\alpha' + \beta$
	1050	74.5	34.3	10.2	359	$\alpha' + \beta$
Ti-6 Al-6 Co	800	72.3	67.2	8.9	351	$\alpha + \beta + \text{Ti}_2\text{Co}$
	850	71.8	67.6	14.8	351	$\alpha + \beta$
	900	71.7	64.8	13.9	351	$\alpha + \beta$
	950	69.1	54.5	6.9	350	β
Ti-8 Al-4 Co	850	75.2	65.4	20.8	346	$\alpha + \beta + \text{Ti}_2\text{Co}$
	900	77.6	67.8	24.1	353	$\alpha + \beta$
	950	87.8	43.1	21.9	347	$\alpha + \beta$
	1000	92.3	37.0	11.6	352	$\alpha' + \beta$
	1050	77.4	33.1	8.3	356	$\alpha' + \beta$
	1100	68.6	33.7	6.2	355	$\alpha' + \beta$

(a)

(b)

(c)

Photo.1 Formation of stress-induced martensite. Polished and etched after tensile test.

(a) Ti-4Al-4Co, quenched in water from 900°C, after 1000°C 1 hr, 950°C 1 hr, and 900°C 1 hr annealing. Heavily deformed part. ($\times 200$)

(b) Same as (a), lightly deformed part ($\times 100$)

(c) Ti-4Al-6Co, quenched in water after 950°C 1 hr annealing. Heavily deformed part. ($\times 100$)

ると仮定すると、60 kg/mm²以上と推定されるから、この応力に達するまではマルテンサイト変態により変形が起つ

Fig.2 Effect of cold rolling on the X-ray pattern.

- (a) Ti-4Al-4Co alloy. Water quenched from 900°C.
 (a₁) As quenched. (a₂) Quenched and 23% cold reduced.
 (b) Ti-4Al-6Co alloy. Water quenched from 950°C.
 (b₁) As quenched. (b₂) Quenched and 27% cold reduced.

ているものと思われる。

Ti-4 Al-4 Co を 950°C から焼入れれば結晶粒が大きくなると共に焼入状態でマルテンサイトが現われる。この試料の応力-歪曲線を見ると、耐力は低いが加工硬化は相当著しく、ま

を与えることを示していると思われる。

破線で示した応力-歪曲線は粗大結晶粒試料を 900°C から焼入れた場合である。この曲線の変形初期の部分は 900°C から焼入れた通常の熱処理の試料と類似しているが、加工硬化後の破断の状況は 950°C 以上の温度から焼入れた試料と類似している。それ故高温から焼入れた試料の伸びの少ないのは結晶粒の大きさの影響であろう。

Fig.3(b)に示したTi-8 Al-4 Co では 950°C の焼入温度がTi-4 Al-4 Co の 900°C の焼入温度に対応する。すなわちこれ以下の焼入温度では応力によりマルテンサイト変態は起らず、これ以上の焼入温度では焼入状態でマルテンサイトを一部生成する。そして応力-歪曲線も対応する温度から焼入れた Ti-4 Al-4 Co と同じ形状を示している。Ti-4 Al-4 Co と比較して挙動の対応する温度が約 50°C 上したのは Al 含有量の影響であろう。

Fig.3(c)に示したTi-4 Al-6 Co では焼入状態でβ相を示す場合、チタン合金特有の高い耐力はやや低下し、なだらかに加工硬化する。同様に焼入れにより常温にβ相を残

Fig.3 True stress-strain curves of alloys forming stress-induced martensite, when quenched from suitable temperatures. Curves are drawn to limit of uniform elongation. Some specimens ruptured at strain marked by x. Quenched structures are shown in the parentheses.
 — Specimens quenched after 1 hr annealing.
 Specimens heat treated as Photo.1(a).

Photo.2 Microstructures of the surface of the same alloy heat treated as mentioned on Photo.1(a). Tensile tested after etching. (×500)
 (a) 2.4% strain. (b), (c) After rupture.

た少ない伸びで破断する。曲線の形状は 900°C から焼入れた結晶粒の小さい試料の 4~13% 歪までの加工硬化曲線と似ている。これは焼入れの際に生成するマルテンサイトが応力によって生成するマルテンサイトと同様な加工硬化性

留できる Ti-2 Al-6 Co, Ti-2 Al-8 Co, Ti-4 Al-8 Co では耐力低下は生じないし (Table 1 参照), また組織を見ても応力によるマルテンサイト変態は観察されない。

4. 変形過程の観察

上述したように応力-歪曲線を分析すれば、低下した耐力から通常の迂りに必要な応力までは β 相のマルテンサイト変態によつて変形が進行すると考えるのが適当であろう。しかし Hiltz⁽⁷⁾ は、マルテンサイト生成による変形は僅かであり、また初期の迂りの後に起るとしている。この点を明確にするため変形過程の観察をおこなつた。Photo. 2 にこれを示す。用いた試料は粒大結晶粒を示す Ti-4 Al-4 Co を 900°C から焼入れたものである。2.4% 歪を与えた試料では β の地にマルテンサイトが発生している。この状態では通常の迂り線は観察できなかった。迂り線は 4.5% 歪を与えた試料に僅かに観察された。Photo. 2(c) にマルテンサイトを横切る迂り線を示す。Photo. 2 からこの試料の初期の変形は迂りでなくマルテンサイト生成により起つていないこと、およびマルテンサイト生成により少なくとも 4.5% 以上変形がおこなわれることは明らかである。

IV. 考 察

1. 耐力の低下について

以上記したように、応力によりマルテンサイトを生成する合金は、耐力の著しい低下を起す合金と、耐力低下の少ない合金に分かれる。

Fig. 4 E. Scheil⁽⁸⁾ diagram showing resistance to shear for slip τ_s and martensite formation τ_m as a function of temperature.

相から焼入れた場合一部分マルテンサイト変態を起しているのに反し、後者は β 相を完全に常温に残留する点である。

β 相の焼入挙動と耐力低下の上述の関係は Fig. 4 によりよく説明できる。Fig. 4 は Scheil⁽⁸⁾ が Fe-Ni 系合金の応力によるマルテンサイト変態に対しておこなつた説明図であり、迂りおよびマルテンサイト変態に対する抵抗と、過冷却状態における温度の関係を示すものである。迂りに対する抵抗 τ_s は温度上昇と共に減少する。一方マルテンサイト変態に必要な剪断迂りに対する抵抗 τ_m は温度低下と共に減少し、温度 T_B 以下では自然発生的にマルテンサイトを生成する。すなわち温度 T_B は M_s 点である。この τ_m と τ_s の曲線は温度 T_A で交叉し、 T_A 以上の温度では迂りに必要な応力 τ_s がマルテンサイト生成に必要な応力 τ_m より小さい。すなわち T_A より充分高い温度では応力によりマルテンサイトを生じない。温度が T_B と T_A の間では、応力によりまずマルテンサイトを生成し、その後に通常の迂りが起る。このマルテンサイト生成に必要な応力は、温度が T_A から T_B に近づくほど小さい。実験結果にこの考えを適用すると、Ti-4 Al-4 Co のように β 相から焼入れた場合 M_s 点を切る合金では、常温は Fig. 4 の T_B 温度に近く、低い応力でマルテンサイトを生成して変形する。

(8) E. Scheil: Z. anorg. Chem., **207**(1932), 21.

Ti-6 Al-6 Co のように残留 β 相の比較的安定な合金では常温は T_A 温度に近く、マルテンサイト変態に高い応力が必要とするため耐力はほとんど低下しない。後者のような場合、迂りによる変形とマルテンサイト生成による変形は変形初期からほとんど同時に起るものと思われる。この説明は特別な場合として Hiltz⁽⁷⁾ の得た結果も包含している。

以上のように、耐力は常温における β 相の安定度の如何により上下し、また常温における残留 β 相の安定度は合金元素含有量により変わる。

2. 応力によるマルテンサイト生成と合金元素含有量の関係について

Ti 合金の Al 含有量は M_s 点にはほとんど影響を与えない⁽⁹⁾。一方 Ti-Co 2 元系では Co 含有量の増加と共に M_s 点が下がり、6% Co 以上を含む合金では常温に β 相を完全に残留できると報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。それ故 Ti-Al-Co 3 元合金でも Co 含有量が β 相の安定度に主な影響を与えると推測される。Fig. 5 に β 相から焼入れた場合の硬さと Co

Fig. 5 Hardness and structures of the alloys quenched from β phase.

..... Results for Ti-Co alloys⁽¹⁰⁾.

———— Results for Ti-Al-Co alloys.

Solid symbols represent specimens forming stress-induced martensite.

含有量の関係および焼入組織を示すが、この図は上述の考えと一致している。すなわち β 相から焼入れた場合、Co 含有量が 4% 以下の合金では $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態が一部分進行するが、6% 以上の合金では β 相が完全に残留している。応力によりマルテンサイトを生成するのは、焼入の際 M_s を切る合金 (4% Co) と、 β 相を完全に残留するが M_s が比較的常温に近い合金 (6% Co) である。図から明らかなように、この挙動は Al 含有量によりほとんど影響を受けない。

Fig. 6 は焼入温度と残留 β 相の格子常数、焼入組織、応力によるマルテンサイト変態の有無の関係を示している。図は焼入温度を下げ $\alpha + \beta$ 相範囲から焼入れた場合、Co 含有量 4% 以下の合金でも β 相は常温に完全に残留するこ

(9) 黄燕清: 未発表

(10) E. Raub und H. Beeskow: Z. Metallk., **49**(1958), 185.

(11) P. R. Swann and J. G. Parr: Trans. AIME, **214**(1958), 276; F. L. Orrell and M. G. Fontana: Trans. ASM, **47**(1955), 554.

と、および焼入温度をさらに下げた場合、残留 β 相は応力によりマルテンサイト変態を起さなくなることを示している

Fig.6 Effect of quenching temperature on structures and lattice constants of retained β phase. Symbols represent as Fig.5.

る。 β 相の挙動の変化は β 相中のCo含有量の影響と思われる。Al, Co共にTiより原子半径が小さいから、Fig.6で焼入温度を下げるにより生ずる格子常数の減少は β 相中のAl, Co含有量が増加したことを示しており、上述の見解と一致する。

3. Ti-Co 2元系との関係について

Ti-Co 2元合金では応力によるマルテンサイト生成の現象は見出されていない。これはTi-Co 2元系では焼入れの際 ω 相が生成し、応力によるマルテンサイト生成が抑制

されているためであると考えられる。すなわち β 相から焼入れたTi-6Al-2Coと同じ現象が広範囲に現われたものと思われる。Fig 5でTi-Co 2元合金に較べて、Ti-Al-Co 3元合金においては4~8% Coの範囲で硬さは著しく低下している。これはAl添加により β_1 相から ω 相が析出するのが抑制されたことを示している。その結果Co含有量4%前後でTi-Co 2元合金に現われない応力によるマルテンサイト生成の現象が現われて来たものである。

V. 結 論

(1) 4~8% Al, 2~6% Coを含む合金は、 β 相あるいは α を少量含む $\alpha+\beta$ 相範囲から焼入れた後に、応力を加えれば残留 β 相はマルテンサイトに変態する。このマルテンサイト生成により変形がおこなわれるため、Co 2~4%を含む合金では耐力が著しく低下する。

(2) マルテンサイト生成に必要な応力は残留 β 相の安定度にかかっている。それ故常温が M_s 点に近い合金では耐力が低く、安定な β 相をもつ合金では耐力はほとんど低下しない。また残留 β 相の安定度は主としてCo含有量にかかっている。

(3) Ti-Co 2元合金で応力によるマルテンサイト生成の現象は見られず、Ti-Al-Co 3元合金で起るのは、Al添加により ω 相の生成が抑制された結果であると思われる。