Ti-Al-Co 3 元合金の時効挙動と機械的性質について

足立正雄* 辻本得蔵*

Masao Adachi and Tokuzou Tsujimoto: On the Aging Behaviour and Mechanical Properties in Ti-Al-Co Alloys. The aging behaviour and mechanical properties in Ti-2~8 pct. Al-2~8 pct. Co were investigated by tensile test, hardness measurement, microscopic observation and X-ray diffraction techniques. The results obtained were as follows: (1) The quenched β phase of Ti-Al-Co alloys is hardened by aging treatment. The age-hardening is maintained for long period in alloys containing large quantities of Al and Co. (2) Some specimens quenched and aged have excellent tensile properties. The tensile properties of aged specimens are influenced markedly by quenching temperature. (3) At aging, the extinction process of β phase in specimens containing β phase only is dissimilar to that in specimens containing $\alpha + \beta$ phase. The difference of the process is considered to be due to the difference of the nucleation and growth process of α phase.

(Received November 22, 1961)

I. 緒 言

先に Ti-Al-Co 3 元系 Ti 合金の焼入状態の試料に見られるマルテンサイト生成の現象⁽¹⁾および焼入組織と機械的性質の関係⁽²⁾を報告した。これらの合金は焼入後時効処理を施すことにより合金の強度を高められることが期待できる。また Ti-Co 2 元系合金の時効挙動は Raub⁽³⁾らによつて報告されているが、これらの挙動に Al がいかなる作用をおよぼすかという点も興味のあることである。本報告は焼入試料の時効挙動と時効状態における機械的性質に関する実験結果を報告したものである。

II. 予 備 実 験

Ti-Co 2 元系状態図は Orrell⁽⁴⁾らによつて研究された。かれらによれば Ti-Co 2 元系の β 相は 685°C で α 相と Ti₂Co 相に共析変態する。Raub⁽³⁾らによれば β 相から焼入れた Ti-2~16% Co 合金は 150~300°C の温度範囲で時効すれば硬化する。本実験では Ti-Al-Co 3 元合金を用いたが、ここで Al は α 安定化元素であるから時効挙動に何らかの影響を与えると思われる。まず、本実験に用いた Ti-2~8% Al-2~8% Co 合金の時効挙動に対する予備知識を得るために、焼入温度・時効温度および時効時間を変えて硬さの変化を調べた。

予備実験に用いた原材料のうちスポンジ Ti と Al は前報⁽¹⁾に述べたのと同じである。しかし Co は純度 99% の粉末状のものを薄い円板状に圧縮成型後、水素雰囲気中で還元焼結したものを用いた。鋳塊を鍛造した後 4mm 角程度

の試料を切り出し、熱処理と硬さ測定に用いた。

この試料の焼入状態における硬さは前報⁽¹⁾に報告した値に較べて比較的高い。この原因は粉末 Co に吸着していた酸素、窒素が水素還元により充分には除去されず、合金中に固溶して、時効挙動を促進した結果であると思われる⁽⁵⁾。

予備実験で得た結果の一部を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) は Ti-4Al-4Co を 450°C で時効した場合、焼入温度によつて時効硬度に著しく差が出来ることを示している。900°C 以下に焼入温度を下げるに従い、 α 相の量は増加し、 β 相の量は減少するが、それに伴い時効により得る最高硬さも低下している。それ故、この試料の時効硬化は β 相の変態によつていることが判る。

Fig. 1(b) (c) は β 相から焼入れた試料の時効硬化曲線である。Fig. 1(b) は Al 含有量が増加するにつれて、時効硬化後の軟化 (過時効) が長時間側にずれることを示している。Fig. 1(c) は Co 含有量が増加するにつれて軟化が長時間側にずれることを示している。

時効温度を変え、400°C で時効すれば同様に硬化する。しかしこの温度では 100 時間時効後も軟化しない。500°C と 600°C で時効した場合、Al を 8% 含む試料を除いては時効硬化しない。

予備実験により、この合金系の時効硬化性および合金元素含有量の影響が一部判明した。この結果をもとにして以下熱処理した試料の引張特性・時効組織の研究をおこなった。

III. 実 験 方 法

用いた原材料、溶解方法、圧延温度は前報⁽¹⁾に述べたのと同じである。ただし、この実験では 4mm 厚に圧延した板から Fig. 2 に示す引張試験片を作成した。引張試験、X 線分析、顕微鏡観察に用いた方法は前報⁽¹⁾と同一である。

(5) H. R. Ogden, F. C. Holden and R. I. Jaffee: J. Metals, 7 (1955), 105.

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

(1) 足立, 辻本: 本誌, 25 (1961), 568.

(2) 足立, 辻本: 本誌, 26 (1962), 21.

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

(4) F. L. Orrell and M. G. Fontana: Trans. ASM, 47 (1955), 554.

時効後の冷却は石英管に封入したまま水冷することとした。

Fig.1 Hardness of specimens aged at 450°C.
 (a) Effect of quenching temperature on age hardening.
 (b) Effect of Al content on age hardening of Ti-Al-Co alloys quenched from β phase.
 (c) Effect of Co content on age hardening of Ti-Al-Co alloys quenched from β phase.

Fig.2 Dimensions of test specimen.

IV. 実験結果

1. 引張特性について

Fig.3に予備実験でおこなった硬さ測定値と引張試験結果の比較を示す。図で判るように試料の引張強さと耐力の増加は硬さの増加に対応しており、硬化と同時に伸びは減少する。また過時効状態になれば硬さと共に引張強さ、耐力が減少し、同時にこの試料では伸びは回復している。

Table 1に種々の温度から焼入れた後、450°Cおよび550°Cで時効した試料に対する引張試験結果を示す。Ta-

Fig.3 Relation between hardness and tensile properties of Ti-6Al-4Co quenched from 950°C and aged at 450°C.

ble 1から焼入温度が低い場合には時効による強度増加は少なく、焼入温度が高い場合には時効硬化状態で脆くなることが判る。そして焼入温度が適当な場合に、強度と伸びのよい組合せが得られている。

前報⁽¹⁾に焼入温度と焼入組織の関係を報告したが、その結果を参照すれば、時効状態で脆くなる試料は β 相から焼入れた試料か、 α を僅かに含む $\alpha+\beta$ 相から焼入れた試料であること、および β 相から焼入れた試料では過時効状態になつても伸びを回復しないことが判る。また時効してもほとんど強度を増加しない試料は、焼入状態で β 含有量の少ない試料であることが判る。

2. 時効に伴う組織変化について

(1) X線回折線の変化について

Fig.4に時効に伴うX線回折線の変化を示す。図で回折線の強度は線の長さによつて示してあり、最高強度のものを基準にとつてある。時効状態では回折線はぼやけることがあるが、このような回折写真には*印を付して表わしてある。*印の数が多いほど回折線のぼやけ方は強いことを示す。

Fig.4 (a), (b)に焼入状態で β 相のみを含む試料を時効した場合の回折線の変化を示す。図で判るようにこのような試料では時効初期(450°Cで30分時効)に β 相は消失し、ぼやけた α 相のみになる。この α 相は時効時間の増加と共に鮮明になるのであるが、鮮明になるに必要な時間はAl含有量の少ないもの程少い(α 相がぼやけなくなるのはFig.4(a)で判るようにTi-2Al-6Coでは10時間時効の後であるが、Fig.4(b)で判るようにTi-6Al-6Coでは30時間時効の後である)。 β 相から焼入れたこれらの試料では長時間時効の後でも伸びを回復しない。

Fig.4(c)に焼入状態では α を僅かに含む $\alpha+\beta$ 相である試料を時効した際の回折線の変化を示す。この場合には β 相の回折線は強度を減じつつ高角度側に移行する。この変化は β 相中のAl, Co含有量が増加したことに対応している。

Fig.4(d) は Fig.4 (c) に較べて α を多く含む $\alpha + \beta$ 相をもつ試料を時効した場合の X 線回折線の変化を示す。この

(2) 顕微鏡組織の変化について

光学顕微鏡によって β 相の分解過程に対する詳細を追跡

Table 1 Mechanical properties of heat-treated specimens.

Alloy	W.Q.				450°C aging after W.Q.									550°C aging after W.Q.		
	Quench Temp. (°C)	T.S.	Y.S.	El.	1 hr aging			10 hr aging			100 hr aging			100 hr aging		
					T.S.	Y.S.	El.	T.S.	Y.S.	El.	T.S.	Y.S.	El.	T.S.	Y.S.	El.
Ti-2 Al-6 Co	800	74.9	70.0	11.9	96.3	96.1	0.5	93.9	73.1	1.5	86.9	68.9	1.9	63.2	48.8	3.3
	850	77.4	70.6	3.2	brittle			brittle			80.4	78.0	0.1	65.1	53.2	2.2
	900	66.0	62.8	0.8	brittle			brittle			brittle			brittle		
Ti-2 Al-8 Co	750	70.8	63.5	13.0	78.0	57.9	1.6	77.5	62.4	1.3	78.2	60.0	2.0	86.6	77.1	7.9
	850	78.6	70.6	7.6	brittle			brittle			brittle			brittle		
Ti-4 Al-4 Co	850	71.0	62.7	23.3	108.6	82.0	1.6	—	—	—	95.3	78.9	8.3	78.5	67.4	7.8
	900	74.8	40.9	33.5	103.9	88.2	1.1	121.7	94.6	1.9	93.4	75.0	3.4	72.4	59.7	5.9
Ti-4 Al-6 Co	800	70.3	65.4	20.2	109.5	76.9	2.5	101.3	75.3	3.0	92.8	70.4	5.1	78.1	63.1	11.0
	850	77.9	71.9	17.1	103.7	103.7	0.0	100.5	85.2	6.1	101.2	92.2	4.7	76.5	60.5	8.9
	900	76.6	60.9	14.7	brittle			brittle			brittle			70.8	58.4	2.4
Ti-4 Al-8 Co	750	76.7	67.1	17.5	79.2	67.0	9.8	80.1	65.8	9.1	80.6	68.2	7.6	79.6	67.8	11.6
	800	71.4	62.5	16.6	113.8	96.4	1.1	124.2	113.8	0.7	96.1	89.0	0.8	87.9	70.5	6.8
	850	69.4	58.8	20.5	brittle			brittle			brittle			brittle		
Ti-6 Al-2 Co	1000	93.1	80.2	4.2	107.4	76.5	2.2	107.4	82.9	4.6	103.7	86.8	4.3	82.5	62.8	3.9
Ti-6 Al-4 Co	900	77.2	57.7	16.0	107.8	75.3	1.4	100.4	80.4	1.1	101.0	84.1	4.4	81.8	70.2	6.4
	950	86.2	34.0	12.1	117.9	113.9	0.4	123.0	112.4	0.8	106.7	91.5	1.7	90.7	77.0	2.6
Ti-6 Al-6 Co	800	72.3	67.2	8.9	84.8	70.1	8.0	85.6	73.0	6.0	85.2	74.4	5.3	75.3	61.5	6.4
	850	71.8	67.6	14.8	106.9	84.8	1.5	117.2	87.1	1.3	107.7	87.2	3.7	93.7	80.0	4.5
	950	69.1	54.5	6.5	brittle			brittle			brittle			brittle		
Ti-8 Al-4 Co	900	77.6	67.8	24.1	90.3	70.5	4.0	91.9	73.3	3.3	96.1	82.5	2.6	89.7	82.7	3.3
	950	87.8	43.1	21.9	100.7	76.1	3.5	98.8	75.0	2.6	103.9	88.1	3.7	95.9	88.6	3.2
	1000	92.3	37.0	11.6	129.9	129.2	0.5	brittle			123.4	106.8	0.8	104.2	95.9	1.6

T.S.: Ultimate tensile strength (kg/mm²); Y.S.: Yield strength (kg/mm²); El.: Elongation (%)

Fig.4 (a)

場合は β 相は比較的初期に消失する。また α 相は時効のどの段階でもほとんどぼやけない。 β 相の量が適当ならばこの型の時効挙動を示す試料は最高強度に時効した時でも或る程度の伸びを保有する。また過時効状態になれば伸びを次第に回復する。

Fig.4 (a)

することは困難であつた。熱処理組織の一例を Photo.1 に示す。Photo.1(a) は焼入状態の組織であり $\alpha + \beta$ 相である。この組織のものを短時間時効すれば、Photo.1(b) に示すように α 相には変化はないが、 β 相はやや黒く腐食されるようになる。さらに時効すれば Photo.1(c) のように焼入状態の時 β 相であつた部分は黒く腐食される部分と、腐食度の少い白い部分の混合物になる。黒く腐食される部分は Ti_2Co であり、白い部分は α 相と考えられる。顕微鏡

観察によれば Ti_2Co と考えられる組織は X 線回折で検出されるよりも短時間時効した試料にも見られる。

Fig.4 (c)

Fig.4 (d)

Fig.4 Schematic X-ray patterns of specimens quenched and aged at 450°C. At the diagram marked by symbol*, Debye-rings are in diffused state. Increase of number of symbols shows stronger diffused state.

Photo.1(d), (e) は焼入状態では β 単相である試料の時効組織である。この場合 Photo.1(d) のように時効しても光学顕微鏡では単相に見えるが、電子顕微鏡で観察すれば Photo.1 (e) のように Ti_2Co と思われる組織が微細に分布

していることが明らかになる。

V. 考 察

本実験に用いた合金系は焼入後時効処理を施すことによ

り強度を高めることが出来る。しかし、Table 1 に示すように、時効処理を施した試料の機械的性質は焼入温度によ

Photo.1 Microstructures of quenched and aged specimens.

- (a) Ti-8 Al-4 Co, quenched from 950°C. ($\times 200$)
- (b) Ti-8 Al-4 Co, quenched from 950°C and aged for 1 hr at 450°C. ($\times 200$)
- (c) Ti-8 Al-4 Co, quenched from 950°C and aged for 100 hr at 500°C. ($\times 200$)
- (d) Ti-6 Al-6 Co, quenched from 950°C and aged for 100 hr at 550°C. ($\times 200$)
- (e) The same specimen with (d). ($\times 2400$)

り著しく異なる。すなわち、 β 相から焼入れた試料では脆くなる。また焼入温度が低く焼入状態で β 相の量が少ない試料では強化しない。このように焼入温度における α 相と β 相の比に敏感である。それ故 $\alpha + \beta$ 相が広い温度範囲にわたっている成分の合金を用いることが、熱処理操作を考えた場合有利であろう。この意味からは Co を多く含む合金 (6% Co, 8% Co など) は適当でないと思われる。

この合金の時効硬化が β 相の分解によっていることは Fig.1(a) から判る。しかし、 β 相の変態のどの段階で時効硬化が起るか現在の実験では明らかでない。しかし、X 線回折で Ti_2Co が検出されれば軟化が起こっていることは、Fig.4 と Table 1 を比較すれば判る。 ω 相の生成を X 線回折で認めることはできなかった。 ω 相は Al が添加されると時効状態で生成されなくなるといわれているが⁽⁶⁾、本実験で ω 相が見出せなかった理由は、このことにも関係していると思われる。

焼入組織が β 単相か、 $\alpha + \beta$ 相かによつて β 相の分解過程に X 線回折写真で差が認められた。このうち Fig.4(c) のように時効の進行と共に β 相の回折線が高角度側にずれる現象は Frost⁽⁷⁾ らによつて β 相から焼入れた Ti-Mn 系および Ti-Cr 系合金を時効した場合に観察された。また Raub⁽⁸⁾ は β 相から焼入れた Ti-Co 系合金においても同じ現象を観察した。しかし、本実験で β

(6) A.T.Griest, J.R.Doig and P.D.Frost: Trans. AIME, **215** (1959), 627.

(7) P.D.Frost, W.M.Parris, L.L.Hirsch, J.R.Doig and C.M.Schwartz: Trans. ASM, **46** (1954), 231, 1056.

相から焼入れた試料は Fig.4(a), (b) に示したように時効初期に非常にぼやけた α 相のみとなり, この点で他の報告と異なっている。

β 相のみを含む試料と $\alpha+\beta$ 相の試料の上に述べたような時効挙動の差は次のように考えることができる。焼入状態で α 相が既に存在する場合には, この α 相の成長は容易であるため, β 相は量を減少しながら合金元素が濃化してくる。これに反して β 相のみを含む試料では β 相の分解に核が必要であり, これらの核は β 相の全面に急速に多数生成し, かつこれから生じた分解物は非常に微細なため, X線回折写真でぼやけた α 相のみを得ることになったものと思われる。Photo.1(e) に示したように, 焼入状態で β 相である試料は長時間時効した後も非常に微細な組織であることは, この考えを支持している。また α を比較的多く含む $\alpha+\beta$ 相の試料 (Fig.4(d)) では β 相は時効初期に消失し, また α 相の回折線はぼやけもしない。これは本質的には上述した α を僅かに含む $\alpha+\beta$ 相の試料と同じ時効過程を経るのであるが, α 相に比べて β 相の量が少いため時効初期に β 相は消失したものと思われる。

VI. 総 括

Ti-2~8% Al-2~8% Co 合金を β または $\alpha+\beta$ 相から焼入れた後時効すれば時効硬化する。この時効硬化は Al, Co 含有量が増加する程, 長時間保持される。この時効処理によつてこの合金系では大きな強度を得ることができる。焼入温度における α 相と β 相の比が時効後の機械的性質を決定する大きな因子であり, 適当な伸びを保有しながら高強度に時効するためには $\alpha+\beta$ 相範囲内の適当な温度から焼入れることが必要である。 β 相のみを含む試料と $\alpha+\beta$ 相の試料では, 時効の際の β 相の消失過程は異なり, β 相のみを含む試料の X線回折写真では時効初期に β 相は全て消失し, ぼやけた α 相のみになるが, $\alpha+\beta$ 相から焼入れた試料では β 相は合金元素含有量を増加しながら比較的長時間残留する。このような差を示した原因は前者の試料では β 相の分解の際核が試料全面に多数に発生するのに対し, 後者の試料では焼入れた試料に存在する α 相が容易に成長するためであると考えられる。