チタン合金の連続冷却変態, とくに Ms 点に関する考察

金子 秀 夫* 黄 燕 清**

Hideo Kaneko and Y. C. Huang: Some Considerations on the Continuous Cooling Diagrams and Ms points of Titanium-base Alloys. The continuous cooling diagrams of sixteen titanium-base binary alloys have already been reported by the present authors in three reports. This paper deals with some considerations on the experimental data contained in these previous reports.

Ms curves of titanium alloys do not coincide neither with $\alpha(\alpha+\beta)$ boundary lines nor with $\beta-(\alpha+\beta)$ boundary lines.

To curves can be obtained experimentally by measuring Ms and β_s points. On the other hand, they are able to be calculated thermodynamically by Kaufman's equation. Both methods were applied to Ti-Mo and Ti-V alloys and the results were found to be in good agreement.

(Received February 8, 1963)

I. 緒 言

前報までに多くのチタン合金の連続冷却変態図を構成した結果を報告した。本報においては、これら連続冷却変態図より得られる Ms 点について考察した結果を述べる。

合金の材料学的諸性質は、平衡状態のものは平衡状態図より推測できるが、チタン合金は前報までの報告でよくわかる通り、少々の熱履歴では平衡状態に達し難い。とくに共析型チタン合金の共析変態は進行が極めて緩慢である。故に通常のチタン合金の組織は平衡状態図をもつて律することは困難で、むしろ焼入状態図が必要である。焼入組織は前報までに各合金系について実測した Ms 線および Mf 線によつて決まる。焼入によつて得られるものは、マルテンサイト (α') と残留 β の 2 相であるが、残留 β 相が分解するに当つては前段階として ω 相の生成を伴うことが報告されている文献もある^{(1)~(4)}。

II. チタン合金の Ms 点と平衡状態図の関連

まづ純 Ti の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点を降下せしめる同素変態型チタン合金すなわち Ti-Mo, Ti-V, Ti-Nb 系について、Ms 曲線と平衡状態図を対比して図示すれば Fig. 1 のごとくなる。この 3 種の合金については Duwez⁽⁵⁾ の研究があるが、図に付記したごとく著者の研究とよく一致している。常温でマルテンサイト組織とするための合金元素量は、Fig. 1 の Ms 曲線を常温まで外挿すれば求めることができる。この外挿値は Ti-Mo 合金では 16% Mo, Ti-V 合金では 15% V, Ti-Nb 合金では 36% Nb である。また Fig.

1 より明らかにわかることは Ms 曲線は $\beta/(\alpha+\beta)$ 境界線または $\alpha/(\alpha+\beta)$ 境界線のいずれとも一致しておらず、両境界線のほぼ中央に位する。

Fig. 1 Ms points of Ti-Mo, Ti-V and Ti-Nb alloys.

つぎにチタンと共析型状態図を構成する合金系すなわち Ti-Fe, Ti-Mn, Ti-Cr, Ti-Co, Ti-Ni, Ti-Cu, Ti-Bi, Ti-Pb, Ti-Ag および Ti-Pt の 10 種の合金につき、前報までに得られた結果を基とし、Ms 曲線と平衡状態図とを対比して示せば Fig. 2 のごとくなる。Fe, Mn, Cr などは Ms

* 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Tohoku University, Sendai)

** 成功大学鉱冶工程系 (Taiwan Provincial CHeng Kung University, Tainan) (Univ. of Ill.)

(1) 村上: 本誌, 25(1961), 683.

(2) J. Silcock: Acta Met., 6(1958), 481.

(3) A. Austin: J. Metals, 9(1957), 27.

(4) 佐藤, 黄, 近藤: 本誌, 25(1961), 689.

(5) P. Duwez: Trans. ASM, 45(1953), 934.

点の降下に大きく寄与し、Pb, Ag, Pt などはこの効果が少ない。しかしいずれの場合も Ms 線は $\alpha/(\alpha+\beta)$ 境界線ま

Fig. 2 (a)

Fig. 2 (b)

Fig. 2 Ms points of titanium alloys of eutectoidal type.

たは $\beta/(\alpha+\beta)$ 境界線のいずれとも、またその延長線とも一致していない⁽⁶⁾。

つぎに $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点を上昇せしめる例として Ti-Al 合金

および Ti-Sn 合金につき、Ms 曲線と平衡状態図を対比して示せば Fig. 3 のごとくなる。Ti-Al 合金の Ms 曲線は Al 添加量に関係なく 800°C 付近にある。Al を固溶した β 相が常温まで過冷されないのはこのためである。Ti-Sn 合金の Ms 点も Sn を多量に固溶した場合でもほとんど変化なく、700°C 付近に存在する。

III. チタン合金の Ms 点の添加元素による降下

以上の結果を全部総合してチタンの Ms 点降下におよぼす添加元素の影響を図示すれば Fig. 4~5 のごとくなる。Fig. 4 は添加量を wt % で示したものであり、Fig. 5 はこれを at % で示したものである。Fig. 5 で示された合金元素の Ms 点降下能の序列を示せば (1) 式のごとくなる。なおここで各種元素とチタンとの原子直径の大小の序列を示すと (2) 式のごとくなる。

$$\text{Fe} > \text{Bi} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Mo} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Pt} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Nb} > \text{Zr} > \text{Ag} > \text{Sn} > \text{Al} \quad (1)$$

$$\text{Fe} < \text{Cr} < \text{Ni} < \text{Mn} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{V} < \text{Mo} < \text{Pt} < \text{Nb} < \text{Al} < \text{Au} < \text{Zr} < \text{Ti} < \text{Ag} < \text{Sn} < \text{Bi} < \text{Pb} \quad (2)$$

この (1) と (2) を比較すると 2, 3 の例外はあるが、Ms 点降下能と原子直径の間には類似関連のあることがわかる。すなわちチタンの β 相に他元素が固溶した場合、チタンの原子直径と溶質原子のそれと比較して差が大きい程 Ms 点の降下に大きく寄与することを知った。

IV. チタン合金のマルテンサイト変態における等自由エネルギー曲線

(6) D. Maykuth: Trans. AIME, **194** (1952), 495.

(7) F. Orrell: Trans. ASM, **47** (1955), 554.

(8) A. Joukainen: J. Metals, **194** (1952), 776.

(9) F. Holden: Trans. AIME, **203** (1955), 117.

(10) P. Farrar: Trans. AIME, **203** (1955), 101.

マルテンサイト変態は単相から単相への変態であると考えられるから, チタンの β 相からマルテンサイト相 α' へ

する. この温度が Ms 点である. 逆に α' 相を急速に加熱すると T_0 より上の温度で β 相に変態を開始する. これが

Fig.3 Ms points of Ti-Al and Ti-Sn alloys

Fig.4 Effects of alloying elements on the Ms point of titanium (A).

Fig.5 Effects of alloying elements on the Ms points of titanium (B).

の変態においては, β 相の自由エネルギーと α' 相の自由エネルギーとは等しくなる温度が存在する. この温度を T_0 とする. しかし β 相から急冷すると β 相のまま T_0 を通過し, ある温度に到達して始めてマルテンサイト変態が開始

逆変態点 β_s である. しかして T_0 は $1/2(Ms + \beta_s)$ と考えられる. 故に T_0 は Ms と β_s を実測することにより求めることができる. 他方 T_0 を熱力学的計算により求める方法が Kaufman⁽¹¹⁾ によつて報告されている.

$$\Delta F_{Ti-\gamma}^{\beta \rightarrow \alpha'} = (1-x) \Delta F_{Ti}^{\beta \rightarrow \alpha} - x \left\{ RT \ln \frac{x_\beta}{x_\alpha} - \frac{x - 2x_\beta + x_\beta^2}{x_\beta^2} \Delta F_{Ti}^{\beta \rightarrow \alpha} + RT \ln \frac{1-x_\beta}{1-x_\alpha} \right\} \quad (1)$$

ただし x_β は一定温度における $\beta/\alpha + \beta$ の平衡濃度, x_α は同じく $\alpha/\alpha + \beta$ の平衡濃度である. この式の $\Delta F_{Ti-\gamma}^{\beta \rightarrow \alpha'} = 0$ となる温度 T がすなわち T_0 である. 以下著者の実測より求めた T_0 と (1) 式より求めた T_0 を比較検討しよう. ただし β_s の測定が困難であつたため, 実験的に T_0 を求めることができたのは Ti-Mo および Ti-V の 2 合金のみであつたので, この 2 合金についてのみ考察することとする.

(1) 式より T_0 を算出するにはまづ $\Delta F_{Ti}^{\beta \rightarrow \alpha}$ の値を知る必要があるが, これはつぎの式で示される.

$$\Delta F_{Ti}^{\beta \rightarrow \alpha} = \Delta H_{T_0}^{\alpha-\beta} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) - \int_{T_0}^T \Delta C_p^{\alpha-\beta} dT + T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\alpha-\beta}}{T} \cdot dT \quad (2)$$

$$\Delta C_p = C_p^\beta - C_p^\alpha \quad (2)$$

(2) 式の試算に必要な数値を Table 1 に示した. これら

Table 1 Thermodynamical data of Ti.

$\Delta F^{\alpha-\beta}=0$ ($T=T_0$)	$T_0=1155^\circ\text{K}$
$\Delta H^{\alpha-\beta}$ ($T=T_0$)	1050 cal/mol ⁽¹²⁾
C_p^α ($T=300\sim1150^\circ\text{K}$)	$5.25 + 2.52 \times 10^{-3} T$ cal/mol·deg ⁽¹³⁾
C_p^β ($T=600\sim1300^\circ\text{K}$)	7.25 cal/mol·deg ⁽¹⁴⁾

より (1) 式から $\Delta F=0$ となる温度 T_0 を求め, ついで Ti-Mo, Ti-V 合金について実測した T_0 を比較して図示すれ

(11) L.Kaufman: Acta Met., 7 (1959), 575.

ば Fig.6 のごとくであり、両者よく一致していることがわかる。

また Ti に合金元素を添加した場合の Ms 点の降下は、添加元素の size factor と密接な関連のあることを見出し

Fig.6 T_0 curves of Ti-Mo, Ti-V and Ti-Nb alloys.

V. 総 括

チタン合金の連続冷却変態に関する前報までの多くの実測値に基づき考察を加えたものである。とくに M_s 曲線が平衡状態図で示される固相線と関係ないことを確認した。

た。ついで M_s と β_s の実測より求めた T_0 と熱力学的に求めた T_0 の値の比較検討も行なった。

終りに臨み、御指導を受けた佐藤知雄博士に感謝の意を表する。