Ti-Mo 2元系平衡状態図に関する研究*

寺 内 俊太郎** 松 本 弘 司***
 杉 本 隆 史**** 亀 井 清****

Shuntaro Terauchi, Hiroshi Matsumoto, Takashi Sugimoto and Kiyoshi Kamei :
 Investigation of the Titanium-Molybdenum Binary Phase Diagram. The Ti-Mo phase
 diagram was investigated by optical microscopic observation, electrical resistance measurement,
 X-ray diffraction and transmission electron micrographic observation.

The results obtained are summarized as follows :

(1) The miscibility gap exists in the region above 675°C where no gap has been reported
 previously. The maximum temperature of this miscibility gap is 795°C for Ti-32.5 wt% Mo alloy.

(2) The $\beta_1 \rightleftharpoons (\alpha + \beta_2)$ monotectoid reaction is found at 675°C and the monotectoid point lies
 at the composition range from Ti-20 to 22.5 wt% Mo.

(Received January 25, 1977)

I. 緒 言

溶接性および冷間加工性にすぐれた β 型チタン合金は、
 時効処理を施すことによって極めて高い強度が得られるこ
 とから、加工性と強度があわせて要求されるような用途に
 有望な材料として注目されている。また、この β 型チタン
 合金は非酸化性雰囲気中の塩酸および硫酸などに対してもタ
 ンタルについて極めてすぐれた耐食性を有することが知ら
 れている。 β 型チタン合金の実用材料としては Ti-11.5
 Mo-6 Zr-4.5 Sn (β III), Ti-13 V-11 Cr-3 Al, Ti-15 Mo-
 5 Zr (KS 150 MZ), Ti-8 Mo-8 V-2 Fe-3 Al, および Ti-
 3 Al-8 V-6 Cr-4 Mo-4 Zr などがある。これらの合金はい
 ずれも Ti-Mo または Ti-V 2 元合金での ω 相の生成抑制
 と β 相の安定化を目的として Al, Zr, Sn, Cr および Fe
 を複合添加したもので、この β 相の安定性が機械的、化学
 的性質に重要な役割をもつものと考えられている。ところ
 が、Ti-Mo および Ti-V 2 元合金の固相平衡状態図に関し
 ては従来から数多くの研究^{(1)~(4)}がなされているにもかかわらず、
 いまだ明らかでないところが多い。

著者らは Ti-Mo-X (X=Al, Sn, Zr, Ta) 3 元系状態図な
 らびに Ti-Mo 基合金の時効特性に関するこれまでの研究
 結果から、 β 相が 2 相分離を起こすことを示唆してきた⁽⁵⁾。
 それで、本研究ではとくに Ti-Mo 2 元合金の固相領域に
 おける平衡状態図を光学顕微鏡組織観察、電気抵抗測定、
 X線回折試験および透過電子顕微鏡観察により詳細に検討
 した。

II. 実験方法

1. 試料の調製

スポンジチタン (0.006% C, 0.004% N, 0.0045% O,
 0.080% Cl, 0.032% Mg, 0.023% Fe, BHN 89) および
 99.98% 管球用モリブデン板から Table 1 に示す組成の
 Ti-Mo 合金を Ar ガス雰囲気中でアーク溶解により溶製

Table 1 Composition of the Ti-Mo binary
 alloys.

Specimen No.	Nominal composition	Chemical composition	
	Mo (wt%)	Ti (wt%)	Mo (wt%)
1	5.0	—	—
2	10.0	—	—
3	12.0	—	—
4	15.0	balance	15.14
5	17.5	balance	17.68
6	18.0	—	—
7	20.0	balance	19.98
8	22.5	balance	22.47
9	25.0	balance	24.97
10	27.5	—	—
11	30.0	—	—
12	32.5	—	—
13	35.0	—	—
14	37.5	—	—
15	40.0	—	—
16	42.5	—	—
17	45.0	—	—
18	47.5	—	—
19	50.0	—	—
20	55.0	—	—
21	60.0	—	—
22	75.0	—	—
23	85.0	—	—

** 大阪冶金興業株式会社 (Osaka Yakin Heat Treating Co., Ltd., Osaka)

*** 大阪産業大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka Industrial University, Daito)

**** 関西大学工学部 (Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

* 1975 年 10 月金属学会札幌大会に一部発表

した。溶解にさいしては、とくに Mo のマクロ偏析が生じないように 6 回の反転溶解を行なった。Table 1 の No.4, 5, 7, 8 および 9 の試料については化学分析を行ない、配合組成と合金組成にほとんど差がないことをたしかめた。溶製した試料は 950~1000°C の温度領域で約 50% の熱間鍛造を施した。37.5% 以上の Mo を含む試料は鍛造中に亀裂が発生したので、その時点で加工を中止した。このようにして熱間鍛造した試料を機械加工によって光学顕微鏡、電気抵抗、X線回折および透過電子顕微鏡用試験片にそれぞれ仕上げ、 5×10^{-5} Torr の真空中の石英管内に封入して熱処理を行なったのち、観察および試験に供した。

2. 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡組織観察用試験片は 950~600°C の種々の温度で Fig.1 に示すような熱処理を行なった。組織観察には 5% HF, 5% HNO₃, 10% グリセリンからなる腐食液を用いた。

Fig.1 Schematic diagram of heat treatment.

3. 電気抵抗測定

15~32.5% Mo 量の試料について 2 mmφ×20 mm の棒状試片を作製した。これらの試片を 950°C×120 hr 保持後 850°C まで炉冷し、その温度で 120 hr 保持したのちひきつづき 750°C×120 hr, 550°C×120 hr および 450°C×360 hr 保持して室温まで冷却し、電気抵抗測定用に供した。電気抵抗測定には 0.3 mmφ の Mo 導線を用い、 5×10^{-5} Torr の真空中で 450~900°C の温度範囲にわたって行なった。そのさいの昇温速度は 2°C/min で、4 端子法で電気抵抗変化を測定した。

4. X線回折試験

鍛造加工によって 15×20 mm に成形した板状 X線回折用試験片を 950°C で 120 hr 保持後、つづいて 900, 800, および 700°C で 120 hr 保持して、それぞれの温度より氷水中へ焼入れた。測定は X線ディフラクトメータを用いた。対陰極には Cu を用い、管電圧 40 kV, 管電流 15 mA とした。測定時のゴニオメータの走査速度および記録計の送り速度はそれぞれ 0.25°/min および 2 cm/min とした。

5. 透過電子顕微鏡組織観察

熱処理したいくつかの試片について透過電子顕微鏡観察を行なった。板状試片は湿式研磨によって注意深く約 0.2 mm 厚さまで薄くしたのち、窓枠法で電解研磨した。電解液には 95% 無水酢酸, 5% 過塩素酸の混合溶液を用い、液温 -30~-20°C, 電流密度 0.2 A/cm² および電圧 30~40 V の条件⁽⁶⁾下で行なった。

III. 実験結果および考察

1. 光学顕微鏡組織観察

各温度から焼入れたときの光学顕微鏡による組織観察の結果をまとめると Fig.2 のようになる。またその代表的な組織を Photo.1(a)~(e) に示す。5~12% Mo の試片を β または (α + β) 領域から焼入れると、 β は針状の α' 組織と

Fig.2 Result of microscopic observation on quenched Ti-Mo alloys.

Photo.1 Microstructures of Ti-Mo alloys. ($\times 200 \times 36$)

(a) Ti-15 wt% Mo, 700°C W.Q., (b) Ti-20 wt% Mo, 700°C W.Q., (c) Ti-22.5 wt% Mo, 700°C W.Q., (d) Ti-27.5 wt% Mo, 700°C W.Q., (e) Ti-22.5 wt% Mo, 600°C W.Q.

なる。この針状の α' 組織は Mo 量が 15% 以上になると現われない。Mo が 22.5% 以上の試片を β 単相領域の 700°C から焼入れたものには β 相内に微細な析出物が生じている。この析出物の量は Photo.1(c), (d) から明らかなように Mo 量とともに増加する。15% Mo 以上の試片を 600°C から焼入れた場合、Photo.1(e) に示すような α 相と微細な析出物が観察された。ところが 15% Mo 以上の試片を 800°C から焼入れたときには低温度でみられるような析出物は観察されず、 β 単相となる。

低温度で β 相内に微細な析出物が現われる現象については Williams と Jaffee⁽⁷⁾, Schofield と Bacon⁽⁸⁾ および Bowen と Stubbington⁽⁹⁾ によって Ti-Mo, Ti-Fe および Ti-Mn 系ですでに観察されているが、析出物が何であるかについては組織顕出時の腐食液による水素化物の生成、転位の優先腐食によるエッチピットあるいは TiC の析出などの報告がなされており、いまだに明らかにされていない。

15% Mo および 17.5% Mo の試片を 700°C から焼入れると、Photo.1(a) に示すように ($\alpha + \beta$) 組織となり α 相が大きく成長しているのがわかる。ところが 600°C から焼入れると、 α 相内には微細な析出物が現われる。このことはいったん α 相中へ Mo が平衡濃度まで固溶したのち、温度の降下とともに固溶度の減少によって未知相が析出したものと考えられる。

2. 電気抵抗測定

Fig. 3 は 15~32.5% Mo を含む試片の昇温にともなう電気抵抗値の変化を示す。図から明らかなように、測定したすべての試片において 2 段の折点が認められた。低温側の折点はすべての試片で 675°C 一定で、高温側の折点は Mo 量によって異なる。すなわち、Mo 量が 15, 20, 22.5, 25 および 32.5% でそれぞれ 787, 697, 707, 740 および 795°C となる。電気抵抗値の高温側の折点は Mo 量の増加

Fig. 3 Electrical resistance change of Ti-15 to 32.5 wt% Mo alloys during heating.

につれて温度が低下し、20% Mo 付近で最小値を示したのち再び上昇する。低温側の 675°C での折点は Photo.1(c)~(e) に示すように、700°C および 600°C より焼入れた試片の組織の相違に対応するものと思われる。15% Mo 試片における高温側の折点は ($\alpha + \beta$) $\rightarrow \beta$ の変態温度に相当し、20% Mo を境にして 22.5~32.5% Mo 試片では β と未知相の領域から β 単相への変態に対応するのではないかと考えられる。

3. X線回折試験

Fig. 4 に 900°C より焼入れた 15~85% Mo 試片および 800°C から焼入れたときの 15~40% Mo 試片の格子定数の変化を示す。900°C および 800°C から焼入れたときの 15~85% Mo 試片はすべて bcc 構造の結晶を有し、図から明らかなように Mo 量が増加するにつれて格子定数は減少する。ここで、900°C より焼入れたときの 15~85% Mo の組成範囲では格子定数は Mo 量が増加するにつれてほぼ直線的に減少する。10~90% Mo の組成範囲の Ti-Mo 2 元合金を 1050°C で 60 min 保持後、焼入れたときの格子定数の変化はすでに Dupouy と Averbach⁽¹⁰⁾ によって報告されている。また Grum-Grzhimailo と Gromova⁽¹¹⁾ は 1050°C より焼入れた Ti-Mo 2 元合金の β 相の格子定数の実験式を次のように報告している。

$$\alpha(\text{\AA}) = 3.1400 + 0.137 \times C_{\text{Ti}} + 1.00 \times C_{\text{Ti}}^4 \times C_{\text{Mo}} - 0.967 \times C_{\text{Ti}}^3 \times C_{\text{Mo}} - 0.32 \times C_{\text{Ti}} \times C_{\text{Mo}}^4$$

ここで、 C_{Ti} および C_{Mo} はそれぞれ Ti と Mo の原子濃度である。Fig. 4 に Dupouy ら⁽¹⁰⁾ および Grum-Grzhimailo ら⁽¹¹⁾ の実験式から求めた格子定数も示したが、本実験結果とはほぼ一致しているのがわかる。

Fig. 4 Effect of Mo contents on the lattice parameters in Ti-Mo alloys.

Fig. 5 は 20~30% Mo の試片を 700°C より焼入れた場合の (110) β 回折図形を示す。図形から明らかなように、20% Mo 試片では β 単相で、回折ピークはほぼ左右対称となる。ところが、組織観察ならびに電気抵抗測定の結果から 2 相が存在すると思われる 22.5% Mo 以上の試片では β 相の回折図形が高角度側に移動し、回折ピークの分離が認められる。高次の (200) β , (211) β , および (220) β では回

Fig.5 X-ray diffraction profiles of the $(110)_\beta$ reflection of Ti-Mo alloys quenched from 700°C.

折ピークの分離は認められなかったが、回折ピークの非対称な広がりを示した。このことはおそらく β 相および β 相と同一結晶構造を有する未知相の回折ピークが重なって現われたもので、 β 相の高次の回折は相対強度が弱いうえに未知相の量が少ないために回折ピークの分離が認められなかったものと考えられる。 $(110)_\beta$ の回折ピークをもとに高次の重なった回折ピークを解析し、おのおのの格子定数を求めると、 β 相が $a=3.258 \text{ \AA}$ および未知相が $a=3.238 \text{ \AA}$ となる。本実験で行なったX線回折試験の 22.5~32.5% Mo 組成の範囲内では 700°C において 2 相領域であることが知られる。これは先の光学顕微鏡による組織観察において 700°C より焼入れた同一組成の試片で 2 相からなる組織が見出されたこと、および電気抵抗測定においても 22.5% Mo 以上の組成で電気抵抗変化に 2 つの折点が認められたことと対応しているのがわかる。

これまでの実験結果から Ti-Mo 2 元合金の固相領域において 675°C で 22.5~48% Mo の組成範囲にモノテクトイド反応が存在するものと考えられる。モノテクトイド反応があると考えれば、これまで述べてきた 22.5% Mo 以

Fig.6 Effect of Mo contents on the lattice parameters of Ti-Mo alloys quenched from 700°C.

上の組成で生じる未知相は β_2 相であり、もとの β 相が β_1 相となる。 β_1 相および β_2 相は Fig.6 に示すように Mo 量が増加しても格子定数は変化しない。

4. 透過電子顕微鏡組織観察

光学顕微鏡組織観察、電気抵抗測定およびX線回折試験の結果から Ti-Mo 2 元合金の固相領域で存在すると考えられる β , $(\alpha+\beta)$, $(\beta_1+\beta_2)$ および $(\alpha+\beta_2)$ の組織を確認するために透過電子顕微鏡による組織観察を行なった。

Photo.2 は 30% Mo 試片を β 領域の 950°C より焼入れたときの電子顕微鏡像および回折像を示す。回折図形から明らかにように組織は β 単相であり、光学顕微鏡組織および

Photo.2 (a) Electron micrograph of β phase in Ti-30 wt% Mo alloy quenched from 950°C.

(b) Electron diffraction pattern taken from the dotted circle in (a).

(c) Schematic of illustration (b).

Photo.3 Electron micrograph of $\alpha+\beta$ phases in Ti-17.5 wt% Mo alloy quenched from 700°C.

Fig. 7 Partial phase diagram of the Ti-Mo binary system proposed on the basis of the present work.

ら⁽¹³⁾によると、Ti-V および Ti-Nb 2 元合金はモノテクトイド反応を有すると報告しているが、Ti-Mo 系ではまだ実験的な証明はなされていない。Ti-V 系において Harmon ら⁽¹⁴⁾は低温度領域で 2 種類の *bcc* 構造の β 相が存在すると述べているが、Blackburn ら⁽¹⁵⁾は Ti-Mo 系ではこの傾向が認められなかったと報告している。また Williams⁽¹⁶⁾は Harmon らが X 線で相分離を認めたのは ω 相と誤ったのではないかと述べており、これまで Ti-Mo 系において不明な点が残されていた。しかし、本研究において $(\beta_1 + \beta_2)$ の相分離が存在する領域はこれまで示唆されてきた Mo 量よりも高濃度、高温側にあることを明らかにした。 ω 相は熱処理時間を考慮しても現われないと考えられる。本研究の結果では Fig. 7 の状態図に示すように、675°C において $\beta_1 \rightleftharpoons (\alpha + \beta_2)$ のモノテクトイド反応が生じ、モノテクトイド点は 20~22.5% Mo の組成範囲内に存在する。Hansen によって示された $\beta/(\alpha + \beta)$ 相境界は本実験で示した相境界よりもやや低温度側にあるが、これは本実験に使用した Ti がクロール法によるもので O 含有量が異なるために生じたものと思われる。

IV. 結 言

Ti-Mo 2 元系平衡状態図を光学顕微鏡組織観察、電気抵抗測定、X 線回折および透過電子顕微鏡組織観察により検討した結果、次のようになる。

(1) 従来、 β 単相領域と考えられている範囲に不溶解領域が存在する。その領域は 675°C 以上の温度で、20~48% Mo の領域であり、不溶解領域の最高温度は 32.5% Mo 組成附近で 795°C である。

(2) 675°C の温度において $\beta_1 \rightleftharpoons (\alpha + \beta_2)$ のモノテクトイド反応が存在する。

(3) モノテクトイド点は 20~22.5% Mo 組成範囲内にある。

最後に、本研究を遂行するにあたって終始ご指導を賜った京都大学名誉教授 西村秀雄先生、京都大学 村上陽太郎教授、足立正雄教授、前 榎 神戸製鋼所 高尾善一郎博士ならびに 榎 神戸製鋼所中央研究所各位に感謝の意を表します。また電子顕微鏡観察に関してご指導、ご助言を賜った鳥取大学 岡 宗雄教授に感謝の意を表します。

文 献

- (1) M. Hansen, E. L. Kamen, H. D. Kessler and D. J. McPherson : Trans. AIME, **191** (1951), 881.
- (2) C. M. Craighead, O. W. Simmons and L. W. Eastwood : Trans. AIME, **188** (1950), 485.
- (3) P. Duwez : Trans. AIME, **191** (1951), 765.
- (4) P. Duwez : Trans. AIME, **194** (1952), 518.
- (5) 寺内俊太郎, 山本太一, 亀井 清 : 金属学会講演概要, (1975.4), 65.
- (6) M. Oka : Trans. JIM, **8** (1967), 215.
- (7) D. N. Williams and R. I. Jaffee : J. Metals, **9** (1957), 254.
- (8) T. H. Schofield and A. E. Bacon : Acta Met., **7** (1959), 403.
- (9) A. W. Bowen and C. A. Stubbington : J. Less-Common Metals, **20** (1970), 367.
- (10) J. M. Dupouy and B. L. Averbach : Acta Met., **9** (1961), 755.
- (11) N. V. Grum-Grzhimailo and V. G. Gromova : Zh. Neorgan. Khim., **2** (1957), 2426.
- (12) L. Kaufman and H. Nesor : *Titanium Science and Tech.*, Ed. by R. I. Jaffee, Plenum Press, New York, **2** (1973), 773.
- (13) M. K. Koul and J. F. Breedis : Acta Met., **18** (1970), 579.
- (14) E. L. Harmon and A. R. Troiano : Trans. ASM, **53** (1961), 43.
- (15) M. J. Blackburn and J. C. Williams : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 2461.
- (16) J. C. Williams : *Titanium Science and Tech.*, Ed. by R. I. Jaffee, Plenum Press, New York, **3** (1973), 1433.