Ti-Fe-Cr 合金の相構成と引張特性に及ぼす β 単相領域温度からの冷却速度の影響^{*1}

池田 勝彦¹ 小松 伸也¹ 妹背 徹^{1,*2} 井上幸一郎²

¹関西大学工学部材料工学科

²大同特殊鋼株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 3 (2002), pp. 131-134

© 2002 The Japan Institute of Metals

The Effect of Average Cooling Rate from a Temperature within Beta Single Phase Region on Phase Constitution and Tensile Properties of Ti-Fe-Cr Alloys

Masahiko Ikeda¹, Shin-ya Komatsu¹, Toru Imose^{1,*2} and Koichiro Inoue²

¹Department of Materials Science and Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

²Daido Steel Co., Ltd., Nagoya 457-8545

The influence of cooling rate on phase constitution and tensile properties of Ti-2.9Fe-4.9Cr and Ti-4.2Fe-6.9Cr alloys was investigated by electrical resistivity and Vickers hardness measurements, X-ray diffraction, optical microstructure observation and tensile testing.

In only Ti-2.9Fe-4.9Cr alloy quenched at an average cooling rate of 25 Ks⁻¹, reflections from isothermal omega phase were identified, whereas only reflections from beta phase were identified by XRD with no reflections of isothermal omega phase present in Ti-2.9Fe-4.9Cr alloy cooled at other cooling rates and Ti-4.2Fe-6.9Cr alloy quenched at all cooling conditions. HV for Ti-2.9Fe-4.9Cr alloy cooled at 25 Ks⁻¹, was about 400 and HV of Ti-4.2Fe-6.9Cr alloy cooled at all cooling conditions, even 25 Ks⁻¹, was around 320. Therefore, quench sensitivity of Ti-4.2Fe-6.9Cr alloy is lower than that of Ti-2.9Fe-4.9Cr alloy.

Tensile strength and reduction in area of Ti-2.9Fe-4.9Cr alloy cooled at three different cooling rates except for 25 Ks⁻¹ showed about 1200 MPa and 45%, respectively. About 1050 MPa in σ_B and 60% in ϕ were obtained in all quenched Ti-4.2Fe-6.9Cr alloys, respectively. The strength/ductility balances of Ti-4.2Fe-6.9Cr alloy quenched at four different cooling rates are comparable with those of developed beta titanium alloys in solution treated and quenched state.

(Received October 3, 2001; Accepted December 6, 2001)

Keywords: cooling rate, specimen size, low cost, isothermal ω phase, quench sensitivity, beta titanium alloys

1. 緒 言

ヨーロッパを中心に高齢化が進んでいることが報告されている¹⁾。日本でも、厚生労働省では 2020 年の人口の 27% が 65 歳以上になると予想している¹⁾。この状況は高齢者用介護用具の開発の必要性を示唆している。もちろん、障害を持つ方々への福祉用具、例えば車椅子などについても、軽量で高強度、さらに生体適合性の高い材料を使用した用具の開発は重要である。さらに、将来電動車椅子の需要はさらに増大すると考えられる。つまり、車椅子のフレーム材料についても、比強度が高い材料の要求が高まるといえる。これらの条件を兼ね備えた金属材料はチタンとその合金、さらに冷間加工性や熱処理性の良好な β チタン合金はそれらの応用に最も適しているといえる。しかし、これらの合金の製造コストが高い²⁾ことも知られており、介護・福祉用具を含む民生品

への応用を非常に困難なものにしている。このような民生品への応用を可能にするためにはより低コストの β チタン合金を開発することが重要である。

著者らは、製鋼用材料であり低コストであるフェロクロム合金を合金用添加材とした Ti-Fe-Cr β 合金を開発し、その溶体化処理状態での強度-延性バランスが従来の β チタン合金、例えば Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金のそれと遜色ないことを見出した³⁾。しかしながら、本合金の合金元素である鉄とクロムの β 相中での拡散係数はチタンの自己拡散係数より大きい⁴⁾ため、試料サイズによっては β 相領域温度からの焼入れ途中に等温 ω 相などの析出が起こり、機械的性質に悪影響を与えることが懸念される。

そこで本研究では、試料サイズ、具体的には断面直径を変化させた長さの同じ丸棒試料を用いて、焼入れ時の冷却速度を変化させ、さらに合金組成として電子/原子比を 4.20 および 4.28 を目標とした合金を溶製し、冷却速度と合金組成が溶体化処理後焼入れ状態での相構成と引張特性どのように影響するかを検討した。

^{*1} 2001 年 9 月 24 日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 関西大学大学院生、現在：フタバ産業㈱ (Graduate Student of Kansai University, Present address: Futaba Industrial Co., Ltd.)

Table 1 Alloy code, chemical composition (mass%) and ratio of electron to atom (e/a) of alloys used in this study.

Alloy code	Fe	Cr	O	C	N	e/a
Ti-2.9Fe-4.9Cr	2.93	4.89	0.14	0.010	0.005	4.19
Ti-4.2Fe-6.9Cr	4.21	6.93	0.14	0.011	0.008	4.27

2. 実験方法

目標 e/a が 4.20 の Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金と 4.28 の Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金はプラズマ積層凝固炉法(PPC)の一次溶解, VAR での再溶解後, 熱間鍛造および熱間圧延で約 25 mm の直径の丸棒とした。これらの工程は全て大同特殊鋼㈱に依頼した。Table 1 に合金呼称, 化学組成および e/a を示す。目標 e/a より若干低くなった。これは溶製時にフェロクロム合金が飛散し, 目標組成より若干低くなったためである。切削加工で直径を 10 mm, 15 mm, 20 mm とした。また直径 25 mm 試料については受け入れ合金をそのまま用いた。丸棒の長さは全て 70 mm とした。各直径の試料はマッフル炉を用い, 大気中で 1173 K-3.6 ks 保持後, 氷水中に焼入れた。これら焼入れ丸棒は切削加工で平行部直径 4 mm, 標点距離 30 mm の引張試験片とした。引張試験前に全ての引張試験片について液体窒素温度と室温で比抵抗測定(ρ_{LN} , ρ_{RT})をした³⁾。引張試験は室温, 大気中でクロスヘッド速度 $5 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ で行った³⁾。引張試験後, つかみ部の中央部から試料を採取, 整形して光学顕微鏡観察(OM), X 線回折による相同定(XRD)および荷重 4.9 N でビッカース硬さ(HV)を測定した³⁾。また, 引張試験片の破面も走査電子顕微鏡で観察した³⁾。

焼入れ時の冷却速度は Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金を用いて, 冷却時の時間-温度曲線を測定し, 1073 K と 473 K との温度間での平均冷却速度を採用した。時間-温度曲線は次のようにして測定した。各直径の丸棒試料の断面の中央に直径約 3.3 mm, 深さ約 35 mm の円筒形の穴を作製し, その穴にクロメル-アルメル熱電対を直径約 3 mm の保護管ともに挿入し, セラミックス系接着剤で固定した。この試料を 1173 K で 3.6 ks 保持後, 氷水中に焼入れた時の時間-温度曲線(冷却曲線)をペンレコーダで測定し, 解析した。温度はデジタル温度計を経てペンレコーダに記録させた。解析後, 図化した時間-温度曲線(冷却曲線)を Fig. 1 に示す。また, 1073 K と 473 K 間での平均冷却速度も示してある。473 K 付近から低温側で急激に温度が低下しているのは, セラミックス系接着剤が割れ, 穴に水が侵入したためであると考えられる。Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金については, 同様な測定は行っていないが, 熱的特性が大きく異ならないとして, Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金の結果を用いることとした。

3. 結果および考察

Fig. 2 に平均冷却速度が 25 Ks^{-1} と 60 Ks^{-1} である Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金と Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の光学顕微鏡組織

Fig. 1 Cooling curves of four different sized Ti-2.9Fe-4.9Cr alloy specimens after solution treatment at 1173 K for 3.6 ks.

Fig. 2 Examples of optical micrographs of Ti-2.9Fe-4.9Cr and Ti-4.2Fe-6.9Cr alloys cooled at two different average cooling rates, i.e. 25 Ks^{-1} and 60 Ks^{-1} , respectively.

Fig. 3 Examples of X-ray diffraction profiles of Ti-2.9Fe-4.9Cr and Ti-4.2Fe-6.9Cr alloys cooled at 25 Ks^{-1} .

を示す。どちらの合金も光学顕微鏡的には単相で等軸組織であった。また, 平均粒径は Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金で約 270 μm , Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金で約 160 μm であった。Fig. 3 に示すように, XRD による相同定の結果, 25 Ks^{-1} の平均冷却速度で冷却された Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金で β 相以外に等温 ω 相からの反射が認められた。Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金での他

Fig. 4 Changes in resistivity ratio (ρ_{LN}/ρ_{RT}) and Vickers hardness (HV, load; 4.9 N) of Ti-2.9Fe-4.9Cr and Ti-4.2Fe-6.9Cr alloys with average cooling rate, respectively.

の冷却速度の試料および Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の試料では β 相からの反射のみが確認された。

Fig. 4 に Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金と Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の抵抗比 (ρ_{LN}/ρ_{RT}) と HV の平均冷却速度に伴う変化を示す。破線で示した直線は同合金の断面を約 3 mm × 3 mm とし、長さを約 50 mm とした直方体試料で、同溶体化処理した後の各々の測定値を示している。Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金で平均冷却速度が遅くなるに伴って抵抗比は低下し、本研究で最も遅い 25 Ks⁻¹ で急激に低下している。また HV では、31 Ks⁻¹ までは直方体試料のそれとほぼ同程度であったが、25 Ks⁻¹ で急激に硬化している。これは、前述の XRD の結果同様、等温 ω 相が 25 Ks⁻¹ 試料で析出していることを示している。Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金では、Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金同様、平均冷却速度が遅くなるとともに抵抗比は減少するが、その減少程度は小さく、48 Ks⁻¹ 以下の冷却速度ではほぼ同じ値となっている。この冷却速度以下では拡散を伴う β 相の分解は生じていると思われるが、その程度は初期的なもので、等温 ω 相の析出には至っていないと考えられる。これは HV がどの冷却速度の試料でも、直方体試料とほぼ同程度の数値であることからいえる。これらの結果から、Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金が Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金より β 相領域温度からの焼入れ感受性が低い、つまり β 相の安定性が高いといえる。

Fig. 5 に Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金と Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の引張強さ (σ_B)、伸び (δ) および絞り (ϕ) と平均冷却速度の関係を示す。Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金の引張強さ、伸びおよび絞りの値は 31 Ks⁻¹ まで 60 Ks⁻¹ の値をほぼ維持したが、25 Ks⁻¹ では、伸びおよび絞りが減少し、その試料間でのバラツキも他の冷却速度の較べて大きくなった。また、若干ではあるが、同冷却速度での試料で引張強さは増加した。これら

Fig. 5 Change in tensile strength (σ_B), elongation (δ) and reduction in area (ϕ) of Ti-2.9Fe-4.9Cr and Ti-4.2Fe-6.9Cr alloys with average cooling rate, respectively.

の変化は焼入れ中に析出した等温 ω 相が原因であると考えられる。しかし、等温 ω 相の析出に関わらず、12%程度の伸びを示した。これは β 相の結晶粒サイズに関係すると思われる⁵⁾が、今回の研究では明確には出来なかった。Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金では、引張強さおよび絞りは本研究で最も遅い冷却速度である 25 Ks⁻¹ でも、60 Ks⁻¹ の値をほぼ維持した。伸びは 25 Ks⁻¹ で冷却した試料で若干増加したが、他の冷却速度は 60 Ks⁻¹ の時の値をほぼ維持した。次に、60 Ks⁻¹ の平均冷却速度で冷却された両合金の引張特性を比較すると、Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金の引張強さは Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金のそれより大きい、伸びおよび絞りでは逆に前者の値が後者のそれらより小さくなっている。引張強さの違いは β 相の安定性に伴う非熱的 ω の体積率の変化で説明できる。つまり、本研究の場合は Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金の β 相安定性は Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金のそれより低いため、室温での非熱的 ω の体積率が前者の合金が後者より大きく、HV も前者が後者より大きくなった⁶⁾。この硬さの違いが引張強さの違いとなったと思われる。伸びおよび絞りについては、 β 結晶粒サイズが前者より後者が小さいことを考慮すること、変形モードについても (332) < 113 > 変形双晶⁷⁾によるかすべり変形⁷⁾によるか検討する必要がある。しかし、本研究では変形モードまでは検討していない。

Fig. 6 に平均冷却速度が 25 Ks⁻¹ で冷却された Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金と Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の引張試験後の破面の SEM 写真を示す。Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金では、粒界破壊によると思われる破面も認められるが、Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金では延性破面の特徴であるディンプルのみが観察された。

Fig. 7 に Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金と Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の引張強さと絞りの関係を示す。また、実用 β チタン合金の引張強さと絞りデータから河部らによってまとめられた範囲⁵⁾

Fig. 6 Fracture surfaces of Ti-2.9Fe-4.9Cr and Ti-4.2Fe-6.9Cr alloys cooled at 25 Ks^{-1} , respectively.

Fig. 7 Relationship between reduction in area (ϕ) and tensile strength (σ_B) of Ti-2.9Fe-4.9Cr and Ti-4.2Fe-6.9Cr alloys cooled at various cooling rates. The strength/ductility balance band for developed beta Ti alloys is also shown in this figure. This band was reported by Y. Kawabe *et al.*⁵⁾.

を破線で示す。つまり、現在までに開発された β チタン合金の引張強さと絞りの関係はこの破線で示されたバンド内に存在することを示している⁵⁾。さらに、低コスト β チタン合金として開発された Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al 合金の溶体化処理・焼入れ状態での引張強さと絞りの関係もあわせて示した⁸⁾。両 Ti-Fe-Cr 合金とも、いずれの冷却速度でも、得られた引張強さと絞りの関係は全てバンド範囲内にある。特に Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金では、冷却速度によって引張強さと絞りの関係が大きく変化せず、安定していることが明らかとな

った。また、既に低コスト β チタン合金として開発されている Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al 合金の引張強さと絞りの関係と比較すると、Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の引張強さはほぼ同じ値であるが、その絞りは約 1.5 倍となっている。また、冷却速度が最も遅い 25 Ks^{-1} 焼入れ試料を除いた Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金では、ほぼ同じ絞り値で、その引張強さは約 150 MPa 程度高い値を示す。

以上の結果、Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金では、直径 25 mm の丸棒試料までは、 β 相領域温度からの焼入れによって、他の実用 β チタン合金と遜色ない強度-延性バランスが得られる。

4. 結 言

Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金と Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の相構成と引張特性に及ぼす冷却速度の影響を電気比抵抗、ビッカース硬さ測定、X 線回折による相同定、光学顕微鏡観察および引張試験で検討し、次の結果を得た。 25 Ks^{-1} の平均冷却速度で焼入れられた Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金のみ、X 線回折により等温 ω 相の反射が認められ、そのビッカース硬さは 400 HV 以上となった。Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金の他の冷却速度で焼入れられた試料および Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金では、等温 ω 相からの反射は認められず、 β 相のみの反射であった。これは、Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の焼入れ感受性が Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金のそれより小さいといえる。 25 Ks^{-1} の平均冷却速度で焼入れられた試料を除いて Ti-2.9Fe-4.9Cr 合金では、引張強さは 1200 MPa で、伸び 15%、絞り 45% であった。また、全ての冷却速度で Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金の引張強さは 1050 MPa、伸び 24%、絞り 60% であった。これらの合金、特に Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金は良好な強度-延性バランスを示した。

本論文を纏めるにあたり、Imperial College の H. M. Flower 教授から有益なご意見を頂いたことに感謝します。

また、本研究の一部は、平成 13 年度関西大学学術研究助成基金(奨励研究)によって行った。

文 献

- 1) Home page of Japan Ministry of Health, Labour and Welfare (2001).
- 2) Private communication, Mr. H. Itoh of The Japan Titanium Association.
- 3) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Imose and K. Inoue: Mater. Sci. and Technol. **16** (2000) 605-608.
- 4) H. Nakajima and M. Koike: ISIJ Intl. **31** (1991) 757-766.
- 5) Y. Kawabe and S. Muneki: ISIJ Intl. **31** (1991) 758-791.
- 6) E. W. Collings: *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ed. by R. R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings, (ASM, Materials Park, 1994) pp. 102-103.
- 7) S. Hanada and O. Izumi: Metall. Trans. A **17A** (1986) 1409-1420.
- 8) P. J. Bania: *Beta Titanium Alloys in the 1990's*, ed. by D. Eylon, R. R. Boyer and D. A. Koss, (TMS, Warrendale, 1993) pp. 3-14.