研 究

焼結 Ti-Co 2 元系合金の機械的性質に及ぼす

$(\alpha+\beta)$ -焼 入 れ の 影 響*

真島 一彦**, 木原 正浩***, 庄司啓一郎**

Kazuhiko Majima, Masahiro Kihara and Keiichiro Shoji: Effect of $(\alpha+\beta)$ -Quenching on the Mechanical Properties of Sintered Ti-Co Binary Alloys.

The effect of $(\alpha+\beta)$ -quenching (water-quenching from 993K after β -quenching) on the static tensile properties of sintered Ti-Co binary alloys was investigated in relation to the additional amount of Co.

The remarkable improvement of the static tensile properties of sintered Ti-Co binary alloys containing less than 5% Co was obtained by the $(\alpha+\beta)$ -quenching. For example, the tensile strength and the elongation of the $(\alpha+\beta)$ -quenched Ti-5%Co specimen were 1100 MPa and 10%, respectively. However, the $(\alpha+\beta)$ -quenched specimen containing more than 6% Co showed the abrupt decrement of elongation due to the precipitation of fine particles along grain boundaries.

(Received August 27, 1985)

I 結 言

筆者らは前報¹⁾において、焼結したままの Ti-Co 合金およびこれに β -焼入れの熱処理を施したものと、伸びが低く、実用に供する上で問題があり、その原因として、本来延性的であるはずの α 相が脆性的になることが考えられることを明らかにした。

本実験では、前報で得られた結果および考察を参考に、 β -焼入れ後、さらに $(\alpha+\beta)$ -焼入れの熱処理を施し、機械的性質に及ぼす影響について検討した。

II 実 験 方 法

本実験に使用した原料粉末は前報とまったく同様の大阪チタニウム製造株式会社製、TSP-350 Ti 粉末、および Societe generale des Minerals 社製、Extra-fine Co 粉末である。これら 2 種類の粉末を 2~10 wt%Co の比率に配合したものに、潤滑剤として、セチルアルコールを約 0.1% 添加してよく混合し、588 MPa で圧縮成形した後、 5×10^{-3} Pa 以上の高真空中、1473 K $\times$ 3.6 ks の焼結を行った。上記のようにして得られた焼結体を β -焼入れ (1173 K $\times$ 1.8 ks 保持後、水焼入れ) した後、さらに $(\alpha+\beta)$ -焼入れ (993 K $\times$ 1.8~144 ks 保持後水焼入れ) を施し、インストロン型万能試験機による静的引張性質の測定、ならびに日本電子製、JSA-733 型 X 線マイクロアナライザーによる反射電子線像の観察、日立製作所製、X-650 型走査型電子顕微鏡による破面の観察を行った。

なお測定条件は、前者 (JSA-733 型) の場合は、加速電圧: 25 kV, 回折結晶: LiF, Time const: 1 s であり、後者 (X-650 型) の場合には、加速電圧: 15 kV, 試料電流: 10^{-11} A であった。

III 結果および考察

Fig. 1 は $(\alpha+\beta)$ 領域からの焼入れを行った、Ti-(2~6) wt%Co 試料に関する硬さと保持時間との関係を示したものである。○印は 2 wt%Co 試料に関する硬さの変化を示しているが、 β 領域から焼入れした試料の H_V : 280 から、 $(\alpha+\beta)$ 領域での 1.8 ks 保持後の H_V : 250 へと低下した後、18 ks 保持の H_V : 270 まで次第に上昇し、これより保持時間が長くなるとわずかに低下する傾向となっている。●印は 3 wt%Co, □印は 4 wt%Co, ■印は 5 wt%Co, △印は 6 wt%Co 試料の硬さの変化を示したものであり、Co 配合量がいずれの場合も、 β 焼入れ試料に比較し、 $(\alpha+\beta)$ 領域の最初の 1.8 ks 保持により、硬さは低下するが、その割合は Co 量の増加とともに大きくなり、2 wt%Co 試料が H_V : 20 程度であったのに対し、□印で示す 4 wt%Co 試料では H_V : 375 から H_V : 340 へと 35、さらに、6 wt%Co 試料では H_V : 490 から H_V : 390 へと 100 近くの低下となっている。なお $(\alpha+\beta)$ 領域

* 昭和60年5月本協会春季大会にて発表、昭和60年8月27日受理。

** 大阪大学工学部、〒565 吹田市山田丘2-1。

*** 大阪大学大学院、(現在) 東レ(株)。

Fig. 1 Relationship between hardness and holding time of $(\alpha+\beta)$ -quenched P/M Ti-Co binary alloys, after β -quenching.

における保持時間に対する硬さの変化は、いずれも 2 wt%Co 試料に類似し、保持時間の経過とともに一旦わずかに上昇した後、低下する結果となっており、また硬さが最高になる保持時間は 2 wt%Co 試料では 18 ks 付近であったのに対し、4 wt%Co 試料では 7.2~18 ks 付近、6 wt%Co 試料では 3.6~7.2 ks 付近と、Co 量の増加とともに低時間側に移行する傾向にある。

$(\alpha+\beta)$ 領域から焼入れを行った試料についての引張強さと保持時間との関係は Fig. 2 に示す通りである。○印で示す 2 wt%Co 試料においては、1.8 ks の保持によ

Fig. 2 Relationship between ultimate tensile strength and holding time of $(\alpha+\beta)$ -quenched P/M Ti-Co binary alloys, after β -quenching.

り、 β 焼入れ試料の引張強さ 890 MPa から 800 MPa へと低下するが、その後 18 ks までは順次上昇し、18 ks の保持で最高の 850 MPa に達した後、さらに長時間の保持では、逆に低下する傾向を示した。このように、 $(\alpha+\beta)$ 領域での最初の保持時間 1.8 ks で一旦低下した引張強さが保持時間とともにわずかに上昇した後、再び低下する現象は、3 wt%Co, 4 wt%Co 試片でも認められ、Fig. 1 の結果とよい対応を示す。

5 wt%Co 試片でも、1.8 ks の保持で、引張強さが一旦低下した後、3.6 ks でわずかに上昇し、その後低下するのは Fig. 1 の結果によく対応するが、36 ks 以上で再び上昇傾向となっている。

Fig. 3 には $(\alpha+\beta)$ 領域から焼入れした試片に関する伸びと保持時間との関係を示す。○印で示す 2 wt%Co 試片においては、 β 焼入れ試片の伸びが 4%程度であったのに対し、 $(\alpha+\beta)$ 領域における最初の 1.8 ks の保持で、約 2 倍の 8%に上昇し、さらに 18 ks の保持では 14.5%の伸びを呈するに至ったが、保持時間がこれより長くなると逆に伸びが低下し、144 ks の保持では 8%程度にまで減少する結果となっている。このような傾向は 5 wt%Co までの各試料において認められ、伸びが最大となる保持時間は上記の 2 wt%Co の 18 ks から、3 wt%Co の 7.2 ks, 4 wt%Co の 3.6 ks, 5 wt%Co の 1.8 ks へと Co 量の増加とともに低時間側に移行する傾向にあり、また伸びの最大値は 2 wt%Co では 14.5 wt%, 3 wt%Co では 13.5%, 4 wt%Co では 12.2%, 5 wt%Co では 10.2%と Co 量の増加とともに減少する傾向にあるが、それで

Fig. 3 Relationship between elongation and holding time of $(\alpha+\beta)$ -quenched P/M binary alloys, after β -quenching.

Photo. 1 Scanning electron micrographs (a), (b), (c), and fractographs (d), (e), (f) of the $(\alpha+\beta)$ -quenched Ti-2 wt%Co binary sintered alloys after β -quenching. Holding time at $(\alpha+\beta)$ -region; (a), (d): 1.8 ks, (b), (e): 3.6 ks, (c), (f): 18 ks.

も10%以上の高い値を有していることが明らかとなった。伸びと保持時間との関連が上記のような結果となったことについては、後述の EPMA の結果とあわせて考察する。

なお、6 wt%Co 試片の結果を示していないのは、 $(\alpha+\beta)$ 領域における保持時間がいずれの場合にも、伸びが0.2%に達するまでに破断し、きわめて脆性的な破壊挙動を呈したからである。

Photo. 1 には、 $(\alpha+\beta)$ 領域から焼入れを行った試片を SEM により観察した組織および破面形態を示す。Photo. 1 (a)は $(\alpha+\beta)$ 領域において、1.8 ks 保持した Ti-2 wt%Co 試片について示したものであり、前報における β 焼入れ試片と同じく、(A)部に示すように α 相が残留している。また(B)部に示す領域は、 β 焼入れしたままの 2 wt%Co 試料では、前報で述べたように、残留 β 相 + マルテンサイトの組織となっていたが、 $(\alpha+\beta)$ 領域における保持により、(B)部は非常に微細な α 相と β 相から成る組織を呈している。また(B)部の微細組織がマルテンサイトに類似した、ある結晶学的な方位をもった方向に配列している部分が観察されることから、 $(\alpha+\beta)$ 領域における保持中に生ずる $\beta \rightarrow (\alpha+\beta)$ への変態（正確には $(\alpha'+\beta) \rightarrow (\alpha+\beta)$ ）がマルテンサイト α' を析出核として進行するものと考えられる。

Photo. 1 (b), (c)は、それぞれ 3.6 ks および 18 ks 保持した 2 wt%Co 試料の組織で、両者とも 1.8 ks 保持の(a)と同様、 β -焼入れ時に残留した α 相（以後、残留 α と称する。）が存在し、また上記の $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ 変態により生じた α （以後、析出 α と称する。）と β とから成る微細組織における相間隔が保持時間とともに広がっている

のが認められる。

Photo. 1 (d)~(f)は上記の組織に対応する各試料の破面を示している。Photo. 1 (d)は $(\alpha+\beta)$ 領域での保持時間が 1.8 ks の 2 wt%Co 試料に関する破面であり、伸びが約 8%程度のものである。前報における β 焼入れしたままの試料と同様、(A)部に示す脆性的な部分と(B)に示す延性的な部分が観察され、Photo. 1 (a)と対比することにより、脆性的な部分(A)が残留 α 相であることがわかる。Photo. 1 (e)は $(\alpha+\beta)$ 領域での保持時間が 3.6 ks の10%程度の伸びを有する試料の破面である。一部に脆性的な部分が存在する Photo. 1 (d)と比較して、全体的に延性的な破面を呈しているものの、ディンプルの形状は完全に延性的な破面において観察されるような円形ではなく、ある程度、残留 α の形状を残した形態となっている。Photo. 1 (f)は 2 wt%Co 試料において最大の伸び(14.5%)を示した試料の破面である。(d), (e)に比較して、脆性的な部分が見あたらず、またディンプルの形状も円形に近く、ほぼ完全な延性破面形態を呈していることがわかる。

Photo. 2 (a)は $(\alpha+\beta)$ 領域で 3.6 ks 保持した後、焼入れした 4 wt%Co 試料の 2 次電子線像であり、Fig. 3 に示す結果で、4 wt%Co 試料に関しては、最大の伸びが得られたものに対応する。Photo. 1 の 2 wt%Co 試料の組織に比し残留 α 相の量が減少し、また Ti-Co 系状態図から予想されるように、析出 α と β との微細組織中における β 相の量が、2 wt%Co 試料の場合より増加し、さらに β と β の相間隔が狭くなっていることがわかる。

Photo. 2 (b)は(a)に対応した破面であり、ディンプルの大きさに明らかな差異が認められる。この破面における

Photo. 2 Scanning electron micrograph (a), fractograph (b), and schematic illustration (c) of the $(\alpha+\beta)$ -quenched Ti-4 wt%Co binary sintered alloy after β -quenching. Holding time at $(\alpha+\beta)$ -region; 3.6 ks.

比較的大きなデンプルだけに着目し、それを模式的に表すと Photo. 2(c) となる。これから明らかなように、大きなデンプルの配列は、ある一定の列に沿って並んでおり、これと Photo. 2 (a)の組織とを対比することにより、残留 α 相が大きなデンプルを呈していることが明らかであり、この場合にも、 $(\alpha+\beta)$ 領域での保持により、 β 焼入れ時、脆性的であった α 相が延性的な性質に変化したことがわかる。

以上のような実験結果から、 β 焼入れ後、各 Co 量について、 $(\alpha+\beta)$ 領域中で適当な時間、保持することにより、Fig. 3 に示されるように、伸びが大幅に改善されるのは、 β 焼入れのままの状態では非常に脆性的であった残留 α 相が、 $(\alpha+\beta)$ 領域における保持により延性的な性質に変化することに起因するものと考えられるので、以下にその要因について考察する。

β 焼入れしたままの焼結 Ti-Co 合金が脆性的な性質を示すのは、Ti-O 系状態図²⁾に基づき、 β 領域での保持中に、残留 α 相中の酸素濃度が上昇し、本来延性的であるはずの α 相が脆性的になることに起因する可能性があることは前報において述べた通りであり、事実、 β 相中より、残留 α 相中に酸素が多いことを EPMA により確かめている。

本実験においても、前報とまったく同様の手法により、Fig. 3 の結果で最も高い伸びが得られた $(\alpha+\beta)$ 領域における保持時間が 18 ks の Ti-2 wt%Co 試料に関し、EPMA による酸素の分析を行ったところ、Fig. 4 のような結果が得られた。

β 焼入れしたままの 2 wt%Co 試料では、前報で述べたように、STE 回折結晶の 66.3° の位置に検出される酸素のピークが(a)の α 相の方が鋭く、また点分析の結果でも(a)の α 相と(b)の β 相では約 3:2 となり、明らかに、 α 相に酸素が多いことが確かめられている。

これに対して、Fig. 4 の結果から明らかなように $(\alpha+\beta)$ 領域での恒温保持により、伸びが大幅に改善された 2 wt%Co 試料では、(a)で示す残留 α 相と(b)で示す β から分離した $\alpha+\beta$ 相の 2つの領域から検出される酸素のピークにほとんど差がないことが認められ、酸素が試料

全域にわたって均一になったことを示している。

Ti の機械的性質に及ぼす含有酸素の影響を調べた、Jaffee らの報告³⁾では、酸素量が0.6%以上になると、伸びが急に減少するが、それまでは十分に延性を保っていると言われている。本実験で用いた焼結 Ti-Co 合金の酸素含有量を LECO 社製、酸素、室素同時分析装置により測定したところ、いずれの試料も 0.4%程度であったことを考慮すると、 $(\alpha+\beta)$ 領域での保持により、上述のような過程を経て、酸素が試料全体に均一になることが延性の回復に対する大きな役割となっていると考えても大きな誤りはないものと考えられる。

β -焼入れ後の $(\alpha+\beta)$ 領域での保持中には上記のように、含有酸素が試料全域にわたって均一になろうとする拡散過程に加えて、Ti と Co との相互拡散による $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ の反応が同時に進行する。後者の反応は α および β の量が状態図で規定された量になるまで続き、その後は結晶粒の粗大化となる。既述のように、試料中での酸素の均一化過程が伸びに影響するのは勿論のこと、 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ の反応にともなう組織的な因子も伸びに影響を及ぼすので、それらの最適の条件が得られたとき、伸びが最大値になるものと解される。Fig. 3 の結果で、ある保持時間の所で伸びの最大を示すのは上記のような理由によるものと考えられる。また Fig. 3 の結果で Co 量が高くなる程、伸びの値が低下するのは酸素が均一になった後での伸びに寄与する α 相が少ないこと、および β 中で

Photo. 3 Scanning electron micrograph (a), and fractograph (b) of the $(\alpha+\beta)$ -quenched Ti-6wt%Co binary sintered alloy after β -quenching. Holding time at $(\alpha+\beta)$ -region: 1.8 ks.

Fig. 4 Scanning electron micrograph of the $(\alpha+\beta)$ -quenched Ti-2wt%Co sintered alloy, and (B) X-ray intensity pattern of oxygen for α -phase and $(\alpha+\beta)$ -phase (b) corresponding to (a) and (b) in (A).

の固溶 Co 量が多いことによる固溶体硬化に起因するものと考えられるが、伸びが最大となる保持時間が Co 量とともに低時間側に移行する傾向にあることについては、現在のところ明らかに出来なかったため、今後 Co 以外の共析型元素についても同様の実験を行い総合的な観点から検討したく思っている。

Photo. 3 には、上述の 2、あるいは 4 wt%Co 試料とは異なり、 $(\alpha+\beta)$ -焼入れによっても、伸びの上昇が認められず、きわめて脆性的な破壊挙動を呈した 6 wt%Co 試料に関する組織および破面の観察を SEM により行った結果を示す。

Photo. 3 (a)は $(\alpha+\beta)$ 領域で 1.8 ks 保持した場合の組織を示しており、粒界に沿って矢印で示すような微細な析出物が認められる。これに対応する破面の状況は Photo. 3 (b)に示す通り、粒界破壊の様相を呈していることが明らかである。

以上のような実験結果から、 $(\alpha+\beta)$ 領域で保持後、水焼入れした 6 wt%Co 試料がきわめて脆性的な性質を示すのは、粒界に沿って観察される球状の微細な析出物により、粒界破壊となるためと考えられる。

なお、この析出物の粒径は、約 $1\mu\text{m}$ と小さく、EDX 法により組成分析を行うには少し不確かなところもあるが、一応の目安として分析を行ったところ、約 35 wt% の Co が含有されていることが確かめられた。したがって、上記の析出物としては Ti_2CoO 、あるいは Ti-Co-O の

3 元系化合物である $\text{Ti}_4\text{Co}_2\text{O}_9$ 等が考えられるが、その生成過程をも含めて、詳しくは、今後の課題として、さらに追求したく思っている。

IV 結 言

本実験で得られた結果を要約すると以下ようになる。

1) β -焼入れ後、 $(\alpha+\beta)$ -焼入れした場合には、2 wt% Co 試料で伸びが 14.5% に達し、また 5 wt%Co 試料では 1100 MPa の引張強さを有し、且つ 10% の伸びが得られる等、機械的性質の向上が認められた。

2) β -焼入れしたままの試料の破面では、 α 相が脆性的であったのに対し、上記のような高い伸びを示す $(\alpha+\beta)$ -焼入れ試料では、 α 相が延性的な状態に変化しているのが認められた。

3) 6 wt%以上の Co を含有する試料では、 $(\alpha+\beta)$ -焼入れにより、粒界に微細な析出物が生じ、このため伸びが急激に低下することが確かめられた。

文 献

- 1) 真島, 木原, 庄司: 粉体および粉末冶金, **33** (1986), 318.
- 2) M. Hansen and K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958), 1068.
- 3) Jaffee, Ogden and Maykuth: Trans. AIME, **188** (1950), 1261.
- 4) B. Chalmers and R. King: Progress in Metal Physics, **7** (1958), 84.
- 5) W. Rostoker: Trans. AIME, (1952), 209.