α' 型焼結 Ti-Cr 合金の 2 相微細化処理池田 保之^{☆1}, 高木 節雄^{☆2}, 徳永 洋一^{☆2}^{☆1} 九州大学大学院, 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1.^{☆2} 九州大学工学部材料工学教室, 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1.Micro-duplex Treatment of α' -type Ti-Cr Sintered AlloysYasuyuki Ikeda^{☆1}, Setsuo Takaki^{☆2} and Youichi Tokunaga^{☆2}^{☆1} Graduate School of Kyusyu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812.^{☆2} Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyusyu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812.

Received August 17, 1993

By the reversion from hcp martensite (α') to bcc phase (β), refining of the microstructure with ($\alpha+\beta$) two-phase was attempted in sintered Ti-(2~4)mass%Cr alloys. The relation between mechanical properties and microstructures was also investigated for the specimens subjected to several heat treatments.

Quenching from β single phase region gives α' structure in the Ti-Cr alloys containing 2~4mass%Cr, and the annealing of α' in the ($\alpha+\beta$) two-phase region leads to the formation of very fine micro-duplex structure of ($\alpha+\beta$). The balance between tensile strength and elongation can easily be controlled by varying annealing temperature. In order to obtain excellent mechanical properties, however, β phase in the micro-duplex structure should be stable enough thermally and also against deformation.

1 緒 言

著者らは、前報¹⁾において、Tiの優れた焼結緻密化特性を阻害しない系として、bcc構造の β 相域での固相焼結が容易に進行するTi-Cr系を選定し、Ti-4mass%Cr合金(以下、mass%は単に%と記す)について、焼結後の冷却速度を変えてhcp構造の α 相の析出挙動を調整し、($\alpha+\beta$)の2相組織を制御(直接2相化処理)することにより、良好な延

性を有する焼結体を得られることを報告した。この場合、冷却速度が大きいほど組織は微細になり、延性を害することなく強化し得ることがわかったが、冷却速度を極端に大きくすると β 相がhcp構造のマルテンサイト(以下、 α' と記す)に変態してしまうため、組織の微細化にも限界があり、高強度化が不十分であった。

そこで今回は、 β 域から急冷していったん α'

単相とした試料を、 $(\alpha+\beta)$ 2相域で焼鈍して組織をさらに微細化すること(間接2相化処理)を試みた。真島ら²⁾は、室温で β 単相のTi-Fe合金を2相域に加熱する処理で、微細な2相組織を得て機械的性質を改善している。これは、 α 相の形成が室温からの加熱過程で起こるため、核生成が促進されて微細な $(\alpha+\beta)$ 2相組織になるものと解釈される。一方、基地をいったん α' 単相とし、 α' 相の β 相への逆変態を利用すれば、マルテンサイト変態時に導入される多量の欠陥が β 相の核生成を促進し、 β 単相組織の2相化処理よりさらに微細な2相組織が得られるものと期待される。

本研究では、 β 域からの焼入れにより α' 単相組織が得られるTi-(2~4)%Cr合金について、 α' 単相組織を $(\alpha+\beta)$ 2相域で焼鈍する間接2相化処理を採用し、焼結Ti-Cr合金の組織と機械的性質の関係を検討した。

2 実験方法

2.1 試料作製

原料粉末として、Ti粉末(住友シチックス[®]製、TSP-350、 $-45\mu\text{m}$)およびCr粉末(東ソー[®]製、 $-75\mu\text{m}$)を用いた。その化学組成をTable 1に示す。これらの粉末は、Ti-(2~4)%Crの組成に秤量・混合したのち、196MPaの圧力で冷間静水圧プレス(CIP)した。圧粉体は、Crが均一に拡散し、かつ十分な緻密化が起こる1473Kで3.6ks真空焼結(真空度: $4\times 10^{-3}\text{Pa}$)した¹⁾。得られた焼結体は、 β 単相域の1273Kで1.8ks溶体化処理したのち水冷して α' 単相組織とした。 $(\alpha+\beta)$ 2相組織の量比や形態は、923~1173Kで3.6ks焼鈍することにより制御し、試料は焼鈍後すべて水冷した。なお、溶体化処理および焼鈍はAr雰囲気中で行なった。また、炉から取り出して水冷するまでの酸化は試料表面のみで起こり、試料内部の酸素量は焼結体とほぼ同じで、溶体化処理や焼鈍処理によって変化しないことを確認している。

2.2 状態図

焼結体の酸素量は、原料Ti粉末の酸素量より若干増加しており、約0.4%であった。純Tiに酸素が0.4%含まれると、Ti-O 2元系状態図³⁾から判断して、 $\beta/(\alpha+\beta)$ 変態温度(β トランザス)は約50K、 $\alpha/(\alpha+\beta)$ 変態温度は約20K上昇する。このことを考慮して、本研究で作製したTi-Cr合金の β

Table 1 Chemical compositions (mass%) of Titanium and Chromium powders used.

Ti	Fe	Cl	O	N	C	H	Ti
	0.023	0.017	0.33	0.007	0.009	0.02	bal.
Cr	Si	C	P	S	Fe	Al	Cr
	0.002	0.008	0.001	0.032	0.22	0.001	bal.

Fig. 1 Effect of oxygen on β -transus and solidus lines in the phase diagram of Ti-Cr alloy.

トランザスおよび $\alpha/(\alpha+\beta)$ 変態温度を、Ti-Cr 2元系状態図⁴⁾に図示すると、それぞれFig. 1の太線のようになる。

2.3 組織観察

組織観察は、試料をエメリー紙による湿式研磨後ダイヤモンドペーストおよびアルミナ懸濁液で仕上げ研磨し、5%フッ酸水溶液で腐食したのち光学顕微鏡を用いて行なった。 α 相と β 相の定量は、過酸化水素60%-フッ酸10%水溶液で表面を化学研磨した試料について、CoのK α 線を用いたX線回折法により行なった。

2.4 引張試験

引張試験は、焼結体から機械加工で作製した平行部 $\phi 3\times 10\text{mm}$ の引張試験片について、インストロン型試験機を用い、初期ひずみ $2.0\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ で行なった。引張強さ、0.2%耐力および伸びは荷重-変位曲線より求めた。

3 結果および考察

3.1 焼入れ材の組織

Fig. 2は、焼結Ti-Cr合金を β 域の1273Kで1.8ks保持後水冷した試料のCr量と残留 β 相量の関係を示す。純Tiは、いくら急冷しても拡散型の $\beta\rightarrow\alpha$ 変態を阻止できないので、室温では α 単相となっている。また、 β 安定化元素であるCrの量が6%以上の試料では、冷却中に何ら相変態は起

Fig. 2 Relation between Cr content and the volume fraction of β phase in the Ti-Cr alloys used; water quenched from 1273K after 1.8ks solutioning.

こらず、 β 相の回折ピークのみしか認められなかった。これに対して、Cr量が2~4%のTi-Cr合金は、冷却中に α' に変態してしまうため、 β 相は全く残留していない。これらの試料の光顕組織をPhoto. 1に示す。Ti合金のマルテンサイトは、 β 安定化元素の量が増加するにつれて、 α' から斜方晶マルテンサイト（以下、 α' と記す）へと変化する傾向にあることが知られている⁵⁾が、少なくとも2~4%のCrを含むTi-Cr合金で形成されるマルテンサイトは、すべてhcp構造の α' であり、その形態は、Cr量に依存せず薄い板状を呈していることがわかる。なお、焼結体の気孔率は5%程度にまで減少し、個々の気孔も、写真からわかるように、ほぼ球状化している。

3.2 間接2相化処理材の組織と機械的性質

間接2相化処理条件と組織の関係を検討するために、ここでは代表的な合金として、Ti-4%Cr合金を選定した。Photo. 2に間接2相化処理を施したTi-4%Cr合金の光顕組織を示す。写真中、板状の白い組織が α 相^{*1)}に対応し、(a)~(d)の変化を連続的に観察すると、粒内の板状の α 相や粒界の α 相が取り残されるような形で β 相が成長してい

*1) この α 相は焼戻し α' のことであるが、後述するように、ほぼ平衡状態に達するまで十分に焼戻されているので、以後、 α 相と記す。

Photo. 1 Photographs showing martensitic structure in Ti-2mass%Cr (a), -3mass%Cr (b) and -4mass%Cr (c) alloys; water quenched from 1273K after 1.8ks solutioning.

ることがわかる。 β 相の形成メカニズムについてはさらに詳細に検討する必要があるが、1073K以下で2相化焼鈍した試料(a, b)については、焼鈍温度が高いほど組織が若干粗大化する傾向にはあるものの、板状 α 相と β 相からなる極めて微細な2相組織を呈していることがわかる。焼鈍温度が高くなるにつれて β 相の量が増加し、1123Kで焼鈍した試料(c)では、 α 相の量は極めて少なくなっている。このように、 β 相の量が多くなると、 β 相中のCr濃度が低下するので、 β 相は焼鈍後の冷却中に再び α' 相に変態するようになる。そのため、旧 β 相の領域は、Photo. 1に示した α' 単相組織と同様に黒く腐食されている。1173Kで焼鈍した試料(d)では、前掲Fig. 1に示した状態図か

Photo. 2 Micro-duplex structures of ($\alpha+\beta$) two phases in Ti-4mass%Cr alloy: Specimens with martensitic structure were annealed for 3.6ks at 1023K (a), 1073K (b), 1123K (c) and 1173K (d).

Fig. 3 Relation between annealing temperature and volume fraction of β phase in Ti-4mass%Cr alloy: Specimens with martensitic structure were annealed for 3.6ks at selected temperatures.

らもわかるように、焼鈍温度が β 単相域に入ると、水冷後の組織は再び α' 単相となる。

Fig. 3は、間接2相化処理を施したTi-4%Cr合金の2相化処理温度と β 相量の関係を示す。なお、同図中には、焼鈍温度保持中に、 α 相と β 相が前掲Fig. 1の状態図に太線で示した平衡状態に相分離したものと仮定し、さらに、前掲Fig. 2の結果から、Cr量が6%より少ない β 相は冷却中に α'

へ変態することを考慮して、計算で求めた β 相量も細線で併示している。実測値と計算値はほぼ一致していることから、各温度で3.6ks焼鈍することにより、ほぼ平衡状態の相分離が起こっていると考えるよいであろう。 β 相量は焼鈍温度が高くなるほど増加するが、1100K付近で最大量に達したのち急激に減少している。これは、1100K以上で焼鈍した場合、状態図からわかるように β 相のCr濃度が6%より少なくなり、 β 相が水冷により再び α' に変態するためである。

一方、Fig. 4は間接2相化処理を施したTi-4%Cr合金の2相化焼鈍温度と引張特性の関係を示す。極めて微細な($\alpha+\beta$)2相組織を呈する、1023K以下で焼鈍した試料は、強度は低いが良好な延性を示している。また、1100K以上で焼鈍した試料については、 β 相の再マルテンサイト化により組織が α' 単相となり、延性が低下したことは明らかである。ここで注目すべき点は、1073Kで焼鈍した試料は、1023K以下で焼鈍した試料と同様の($\alpha+\beta$)2相組織を呈しており、しかも軟らかい β 相をより多く含んでいる(約50%)にもかかわらず、ほとんど伸びが得られていない点である。その理由は次のように説明できる。Photo. 3は、1273Kの β 単相域から水冷して室温で β 単相組織としたTi-6%Cr合金の、引張試験後の破断面近傍に生成

Fig. 4 Effect of annealing temperature on the tensile properties at room temperature of Ti-4mass%Cr alloy: Specimens with martensitic structure were annealed for 3.6 ks at selected temperatures.

Photo. 3 Microstructure of the stress-induced phase in Ti-6mass%Cr metastable β alloy.

した組織を示す。応力誘起で生成する組織としては α' や α'' あるいは双晶が考えられる⁶⁻⁷⁾が、Y. C. LiuはTi-6%Cr合金の急冷材で Photo. 3と同様の組織を観察し、 α' と同定している⁸⁾。また我々は、この組織が生成する準安定 β 組織を有するTi-(6~8)%Cr合金が著しく脆化することを実験的に確認している。1073Kで焼鈍した試料の β 相のCr濃度は、前掲Fig. 1の状態図から約7.5%と推定されるので、($\alpha+\beta$) 2相中の β 相が同様に脆い性質を有し、この試料でほとんど伸びが得られなかったと考えられる。ただ、Ti-6Al-4Vなどの($\alpha+\beta$)型合金では、 β 相の応力誘起変態により靱性が向上するという報告例もあり⁹⁾、応力誘起変態相の種類や形態が変われば、機械的性質に対する影響も

Fig. 5 Relation between tensile strength and elongation in sintered Ti-Cr alloys subjected to several heat treatments. Data of Ti-6Al-4V are after J. C. Chang⁹⁾.

異なるのかもしれない。

3.3 間接2相化処理材の強度・延性バランス

以上の結果より、間接2相化処理により良好な延性を有する試料を得るには、微細な($\alpha+\beta$) 2相組織として、かつ変形中に相変態しない安定な β 相が得られる温度で焼鈍しなければならないことが判明した。Fig. 5に、923~1173Kの種々の温度で間接2相化処理を施したTi-(2~4)%Cr合金の強度と伸びの関係を示す。なお、同図中には直接2相化処理を施したTi-4%Cr合金¹⁾、 β 域から焼き入れて α' 単相組織としたTi-4%Cr合金および溶製法で作製したTi-6Al-4V合金¹⁰⁾の値も併示している。間接2相化処理では、直接2相化処理に比べて容易に組織を微細化することができ、延性をそれほど低下させずにTi-Cr合金を強化し得ることがわかる。Ti-2%Cr合金では、あまり望ましい結果は得られなかったが、Ti-(3~4)%Cr合金については、2相化温度を調整することにより、伸び0~10%、強度0.7~1.3GPaの範囲で強度・延性バランスを容易に制御することが可能である。ただし、溶製法で作製したTi-6Al-4V合金に比べると、焼結体中に5%程度気孔が残存するため、同一強度レベルではやはり延性が劣っている。延

性を改善するには焼結体の気孔率をさらに下げることが重要であり、実際に、素粉末混合法で作製したTi-6Al-4V合金に関して、気孔率が1%以下の焼結体では、溶製法で得られた合金と同等の引張特性を有することも報告されている¹¹⁾。このほかに、Ti合金では酸素量が0.2%以上になると靱性を損なう危険がある¹²⁾ので、焼結体の酸素量を低減させることも必要であろう。本合金では、焼結体で0.4%程度の酸素が含まれており、焼結に伴う0.1%程度の酸素の増加は真空度との関係でやむを得ないとしても、より低酸素のTi粉末を用いれば、その害をかなり低減できる可能性もある。すでに、ガスアトマイズ法により酸素量が0.1%を下まわる低酸素Ti粉末が試作されており¹³⁾、再加圧焼結法などによる高緻密化が達成されれば、強度・延性バランスを大幅に改善し得るものと期待される。

4 結 論

焼結Ti-(2~4)%Cr合金を β 域から焼入れていった α' 単相組織としたのち、 $(\alpha+\beta)$ 2相域で焼鈍する間接2相化処理により、 $(\alpha+\beta)$ 2相組織の微細化強化を試みた結果、以下の結論を得た。

1) 間接2相化処理で $(\alpha+\beta)$ 2相組織を微細化することにより、 β 域から直接2相化する直接法に比べて、適度な延性を有した状態での強化が可能である。また、2相化温度を調整することにより、強度・延性バランスを容易に制御できる。

2) 2相化温度が高すぎる場合、 β 相が焼鈍後の水冷により再びマルテンサイト化するため延性が著しく低下する。また、それ以下の温度で焼鈍しても、準安定な β 相となる場合には、応力誘起変態で α' と思われる相が形成されるため延性が低下する。

3) 間接2相化処理で良好な延性を有する焼結体

を得るには、変形中に相変態しないような安定な β 相と α 相が微細に混在した2相組織とする必要がある。

文 献

- 1) 池田保之, 高木節雄, 鎌田政智, 徳永洋一: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 774.
- 2) 真島一彦, 磯野貴宏, 庄司啓一郎: 粉体および粉末冶金, 34 (1987) 349.
- 3) J. L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ASM International, (1987) 211.
- 4) J. L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ASM International, (1987) 68.
- 5) 村上陽太郎, 亀井清: 非鉄金属材料学, 朝倉書店, (1978) 105.
- 6) T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richer, P. Fischer: Acta Metall., 30 (1982) 2161.
- 7) S. Hanada, O. Izumi: Metall. Trans., 17A (1986) 1409.
- 8) Y. C. Liu: Journal of Metals, 8 (1956) 1036.
- 9) 小林俊郎, 新家光雄, 稲垣育宏: 鉄と鋼, 75 (1989) 537.
- 10) J. C. Chang: The Science, Technology and Application of Titanium, Proceedings Inter. Conf., AIME, London, (1986) 1053.
- 11) M. Kim, P. C. Chen, K. Vedula: Modern Developments in Powder Metallurgy, 16, Proceedings Inter. Conf., MPIF and APMT, Toronto, (1984) 547.
- 12) 木村啓造: 日本金属学会会報, 9 (1970) 620.
- 13) 森盛, 山崎孝二, 白石博章, 有本伸弘, 落合崇: 材料とプロセス, 5 (1992) 1881.