研究

焼結 Ti-4%Cr-Al 合金の組織制御と超塑性

弘中 諭^{☆1}, 土山 聡宏^{☆2}, 高木 節雄^{☆2}^{☆1}九州大学大学院, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1.^{☆2}九州大学大学院工学研究院材料工学教室, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1.

Microstructure Control and Superplasticity of Sintered Ti-4%Cr-Al Alloy

Satoshi Hironaka^{☆1}, Toshihiro Tsuchiyama^{☆2} and Setsuo Takaki^{☆2}^{☆1}Graduate School, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812-8581.^{☆2}Materials Engineering Group, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812-8581.

Received September 8, 2000

SYNOPSIS

It has been confirmed that sintered Ti-4mass%(%)Cr alloy with martensitic structure exhibits superplasticity, at around 1023 K. Mechanical properties of the sintered material can be improved with rising density by superplastic deformation. In this study, superplastic deformation behaviors of Ti-4%Cr-Al ternally alloys were investigated for the purpose of fabricating a sintered Ti alloy with higher strength. Ti-4%Cr-6%Al alloy with martensitic structure exhibited superplasticity (about 350% elongation) on condition that the phase ratio α to β is about 1:1. However, the superplastic elongation could not be obtained in the Ti-4%Cr-(2,4)%Al alloys. It is important for an exhibition of superplasticity in Ti-4%Cr-Al alloys to do alloy design that the phase ratio α to β is about 1:1 at temperature which equiaxization of acicular α grains finishes, and Ti-4%Cr-6%Al is suitable for the composition. Mechanical properties of densified Ti-4%Cr-6%Al alloy are in not at all inferior to those of Ti-6Al-4V alloy produced by ingot metallurgy.

KEY WORDS

Titanium alloy, powder metallurgy, martensite, superplasticity

1 緒 言

Ti合金は、鋼に比べて比強度が高く耐食性にも優れるため、主に航空宇宙機器や化学プラントなどの特殊構造用として不可欠な材料に位置づけられている。しかし、溶製法でTi合金を製造する場合、Tiが高温で活性なため特殊な溶解法を必要とするだけでなく、Ti自体が難切削性であり加工歩留まりも悪いため製造コストが高くなることが問題となっている。そこで、Near-Net-Shape成形により製造コストの低減が可能となる粉末冶金法が注目されている。特にTiは、高温で自己拡散の容易なbcc構造を有するため焼結緻密化特性に優れるという点から粉末冶金法に適した金属材料であるといえる。

Ti合金を粉末冶金法で製造する場合、まず第一に優れた焼結緻密化特性を阻害せず、なおかつ機械的性質や経済性を損なわない合金元素の選択が重要となる。以上の観点から、著者らは合金元素としてCrを選定し、これまでにTi-Cr2元系合金の組織や機械的性質について調査してきた¹⁻³⁾。特に、焼結Ti-4mass%Cr合金(以下、mass%は単に%と記す)では、 β 域

から水冷してマルテンサイト組織を得たのち、 $(\alpha+\beta)$ 2相域で変形させると超塑性現象が発現し²⁾、この超塑性現象を利用すれば低応力のホットプレス処理によって完全に緻密化できることも示した³⁾。

一方、AlはTiの合金元素として唯一の α 安定型金属元素であり、 α Ti中で大きな固溶強化を示す⁴⁾。実際、Tiに数%程度のAlを添加すると、伸び、韌性ならびに加工性をそれほど低下させずに、引張強さ、耐力などが増加することが報告されている⁴⁾。加えて、Al添加は軽量化、高温での耐酸化性の向上、ヤング率の増加、耐クリープ特性の向上⁵⁾といった点からも、Ti合金の性能向上に極めて有効である。

本研究では、Ti-Cr合金の軽量化と機械的性質の改善を目的として、まず焼結Ti-4%Cr合金の組織および機械的性質に及ぼすAl添加の影響を調査した。そして超塑性変形の発現に必要な諸条件を抽出したのち最適の合金(Ti-4%Cr-6%Al)を選定し、超塑性変形を利用した緻密化を図って、焼結Ti合金の強度-延性バランスの改善を試みた。

2 実験方法

原料粉末として, Ti 粉末 (−45μm), TiAl 粉末 (−45μm), Cr 粉末 (−75μm) を使用した. 各粉末の化学組成を Table 1 に示す. これらの粉末を Ti-4%Cr-(2~6)%Al の組成となるように秤量・混合した後, 196MPa の圧力で冷間静水圧プレス (CIP) により成形した. 得られた圧粉体は, 1573 K で 3.6ks の真空焼結 (真空度; 4×10^{-3} Pa) を施したのち, 徐冷した (焼結材). さらに一

Table 1 Chemical compositions of Ti, Cr and TiAl powders used (mass%).

Ti	Fe	Cl	O	N	C	H	Ti
	0.016	<0.01	0.27	0.025	0.007	0.017	bal.
Cr	Si	C	P	S	Fe	Al	Cr
	0.002	0.008	0.001	0.032	0.22	0.001	bal.
TiAl	Fe	Si	N	O	Al	Ti	
	0.016	0.015	0.38	1.09	35.8	63.9

Fig.1 Microstructures of Ti-4%Cr-Al alloys, which were sintered at 1573 K for 3.6ks.

部の試料については焼結後, Ar 雰囲気中で 1473 K-0.9ks の溶体化処理を施したのち水冷した (溶体化材). ホットプレス処理は溶体化材から 18×18×30mm の試料を切り出し, 真空中にて 1190 K で圧縮速度 9.0×10^{-6} m/s の条件で総荷重 3.92×10^4 N まで加圧して行った (ホットプレス材). 気孔率は, アルキメデス法により得られた試料の密度と真密度 (理論密度) の差から算出した.

組織観察は, 試料の切断面を OP-S 懸濁液およびアルミナ懸濁液を用いてバフ研磨仕上げし, フッ酸水溶液 (H₂O:HF = 100:5) で腐食したのち, 光学顕微鏡を用いて行った. 引張試験片の破面断面の観察は, 破面に Ni メッキを施した試料を切断して行った. α 相と β 相の相比は画像解析により求めた.

引張試験は, 各試料から機械加工で切り出した平行部 φ3×10mm の引張試験片 (高温引張試験は φ3×5mm) について行った. 室温での引張試験は, 初期歪速度 1.7×10^{-5} m/s の条件下で, また高温での引張試験は Ar 雰囲気中にて 1050~1190 K で初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-2}$ s⁻¹ の条件下で行った. 流動応力, 伸びは荷重-変位曲線より求めた.

3 実験結果および考察

3.1 Ti-4%Cr-Al 焼結材の組織と機械的性質

Fig.1 は, Ti-4%Cr-(2~6)%Al 焼結材の光顕組織 (a)~(c) を示す. 焼結温度での β 粒径 (旧 β 粒径) は, Al 添加量によらずいずれも約 60μm 程度であるが, 旧 β 粒界に析出する粒界 α 相および旧 β 粒内に析出する粒内 α 相は, Al 添加量の増加にともない粗大化する傾向にある. これは, α 安定化元素である Al の添加量が増加すると β→α 変態点が上昇し, より高温で α 相が析出するためである. 一方, α 相の量も Al 添加量の増加

Fig.2 Tensile properties of Ti-4%Cr-Al alloys, which were sintered at 1573 K for 3.6ks.

にともない増加する傾向にあった。なお写真中の球状の黒色部は気孔を示しており、各合金の気孔率はいずれも約4vol%であった。Fig.2は、Ti-4%Cr-Al焼結材の室温での引張強度および伸びとAl添加量の関係を示す。Al添加量の増加にともない組織が粗大になるにもかかわらず、室温での強度は向上している。Al添加による強度の向上は、 α 相量の増加およびAlによる α 相自体の固溶強化によるものと考えられる。一方、伸びはそれほど大きく低下せず、最も高い強度を有するTi-4%Cr-6%Al焼結材でも約4%の伸びが保たれている。しかし、この値は溶製法で作製された市販のTi-6Al-4V合金(例えば、引張強度993MPa、伸び14%)と比較すると著しく劣っている。焼結材の伸びの低下は、残留気孔の影響によるもので、伸びの改善には緻密化が不可欠である。

Fig.3は、Ti-4%Cr-(2~6)%Al焼結材を β 単相となる1473Kで0.9ks溶体化処理後水冷して得られた試料の光顕組織(a)~(c)を示す。Al添加量に関わらず、各試料とも β 相が冷却中にすべてhcp構造のマルテンサイト(α')に変態しており、その形

態は薄い板状を呈している。Fig.4は、Ti-4%Cr-2%Al溶体化材について($\alpha+\beta$)2相域内の種々の温度に加熱して3.6ks焼鈍した試料の光顕組織(a)~(c)を示す。 α' を($\alpha+\beta$)2相域で焼鈍すると、 β 相が α' のプレート界面に沿って板状に生成して成長するために、残存する α がもとの α' 組織を反映した針状組織を呈することがTi-4%Cr合金で明らかになっている⁹⁾。Ti-4%Cr-Al合金でも、焼鈍で形成された($\alpha+\beta$)2相組織は、 β 基地中に微細な針状の α 粒が分散した形態となっているが、焼鈍温度の上昇にともない α 相量はしだいに減少している。他の合金においても種々の温度で焼鈍した試料について組織観察を行い、画像解析により各焼鈍温度での α 相量を求め、Al量と焼鈍温度で相量を整理した結果をFig.5に示す。この図より、Ti-4%Cr-(2~6)%Al溶体化材を種々の温度で焼鈍すれば、2相組織の相量を自由に制御できることがわかる。

3.2 焼結 Ti-4%Cr-Al 合金の高温変形挙動

一般に、2相合金では相比が1:1のとき粒成長が効果的に抑制され、大きな超塑性伸びが得られると報告されている⁷⁾。実

Fig.3 Microstructures of Ti-4%Cr-Al alloys, which were water-quenched after the solution treatment of 1473 K-0.9ks.

Fig.4 Microstructures of Ti-4%Cr-2%Al alloy; annealed for 3.6 ks at 1073 K (a), 1123 K (b), 1173 K (c) after solution treatment of 1473 K-0.9ks, W.Q.

際に焼結 Ti-4%Cr 合金では、溶体化材を $\alpha:\beta=1:1$ となる温度付近で引張試験に供すると、組織が微細な針状から等軸状に変化し、超塑性現象が発現することが明らかになっている²⁾。そこで、まず相比を重視し、 $\alpha:\beta=1:1$ となる条件で引張試験を行い、高温変形挙動に及ぼす Al 添加の影響を調査した。前掲 Fig.5 から、 $\alpha:\beta=1:1$ となる温度を各合金について求めると、それぞれ Ti-4%Cr-2%Al 合金では 1050 K、Ti-4%Cr-4%Al 合金では 1100 K、Ti-4%Cr-6%Al 合金では 1190 K となる。Fig.6 は、 $\alpha:\beta=1:1$ となるこれらの温度で引張試験したときの各合金の伸びの初期ひずみ速度依存性を示す。焼結 Ti-4%Cr-2%Al 合金は、ひずみ速度が大きくなるにつれて伸びは低下する傾向にあり、伸びも最大で 200% 程度である。一方、焼結 Ti-4%Cr-(4,6)%Al 合金は、初期ひずみ速度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の条件で伸びの極大値を示しているが、焼結 Ti-4%Cr-4%Al 合金の伸びの値は最大でも 200% 程度である。それに対して焼結 Ti-4%Cr-6%

Fig.5 Effect of Al content and annealing temperature on volume fraction of α phase.

Fig.6 Effect of initial strain rate on elongation of Ti-4%Cr-Al alloys with martensitic structure.

Al 合金では、伸びの極大値が約 340% と他の 2 条件に比べ著しく大きくなっている。Fig.7 は、初期ひずみ速度を $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で一定とし、温度を種々変化させて高温引張試験に供した Ti-4%Cr-(2~6)%Al 合金の伸びの温度依存性を示す。図中には各条件での $\alpha:\beta$ の相比も示している。各合金とも伸びの大きさは温度に応じて変化しているが、伸びの大きさを比較すると、Ti-4%Cr-6%Al 合金については 1150 K~1190 K の試験温度で 350% 以上という他の 2 つの合金より著しく大きな伸びを示している。ただし、試験温度が低く α 相量が多くなりすぎると伸びは急激に低下する傾向にある。Fig.8 は、初期ひずみ速度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha:\beta=1:1$ の条件で引張試験を行い破断させた Ti-4%Cr-(2~6)%Al 溶体化材の平行部の光顕組織 (a)~(c) を示す。すべての合金において、針状であった α 粒の形態が等軸状へと変化している。ただし、Ti-4%Cr-6%Al 合金では結晶粒の等軸化が完全に終了しているのに対し、Ti-4%Cr-(2,4)%Al 合金では等軸の粒以外に一部針状の形態を受けついた展伸粒も観察される。超塑性現象の発現には、 α/β 相比に加えて等軸粒の組織が形成されることが重要である。焼結 Ti-4%Cr-(2,4)%Al 合金では、最適の相比となる試験温度が 1050 K~1100 K と低温であるため、針状 α 粒の等軸化が不十分で、超塑性変形が起こり難いことがわかる。一方、針状 α 粒の等軸化を優先して試験温度を高温にすると、 α 相量が減少して相比のバランスが悪くなるため、超塑性変形が起こり難くなるものと解釈される。以上のことから、焼結 Ti-4%Cr-Al 合金において超塑性現象を発現させるには、完全な等軸化が生じ得る温度以上で、 α と β の相比がほぼ 1:1 となるような合金設計が必要であり、その組成としては Ti-4%Cr-6%Al 合金が適当と結論できる。

3.3 超塑性を利用して緻密化した焼結 Ti-4%Cr-6%Al 合金の組織と機械的性質

3.1 節でも述べたように、焼結 Ti-4%Cr-(2~6)%Al 合金は焼結ままでも良好な強度特性を有するが、溶製法で得られる Ti-

Fig.7 Relation between temperature and elongation in Ti-4%Cr-Al alloys with martensitic structure.

6Al-4V 合金と比較すると残留気孔の影響により延性に劣る。そこで本節では、焼結 Ti-4%Cr-6%Al 合金を用いて、超塑性を利用してホットプレスによる緻密化を行い、強度-延性バランスの改善を試みた。

Fig.9は、超塑性変形が発現する条件下(1190 K, 圧縮速度 9.0×10^{-6} m/s)でホットプレスを行った焼結 Ti-4%Cr-6%Al 合金の光顕組織を示す。ホットプレス中に針状 α 粒の大部分が等軸化されている様子が観察される。また気孔はほとんど残存せず、ホットプレス処理により緻密化が完全に達成されている。このような組織を有する試料の室温での引張特性を Fig.10 に示す。同図中には比較のため、Ti-4%Cr-(0~6)%Al 合金の焼結材、Ti-4%Cr 合金のホットプレス材および溶製法で作製した Ti-6Al-4V 合金の値⁹⁾を併示する。Ti-4%Cr 合金に Al を添加することで、焼結ままの状態でも Ti-4%Cr 合金のホットプレス材を上回る比強度が得られている。さらに Ti-4%Cr-6%Al 合金にホットプレスを施して緻密化すると、大幅に比強度を向上させることができた。緻密化による伸びの改善は7%

程度にとどまっているが、強度-延性バランスで評価すると、溶製法で作製した Ti-6Al-4V 合金に勝るとも劣らない機械的性質が得られることが明らかになった。

4 ま と め

Al 添加による焼結 Ti-Cr 合金の機械的性質の改善を目的として、焼結 Ti-4%Cr-Al 合金の組織や機械的性質、および超塑性変形挙動を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) Ti-4%Cr-(2~6)%Al 焼結材の室温での強度は、Al 添加量の増加にともない向上する。これは主に、Al による α 相の強化によるものである。
- (2) Ti-4%Cr-6%Al 溶体化材は 1150 K, 初期ひずみ速度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の条件下で超塑性現象が発現し、約 380% の伸びを示した。
- (3) 焼結 Ti-4%Cr-Al 合金において超塑性現象を発現させるには、針状 α 粒の完全な等軸化が生じ得る温度以上で、 α と β の相比がほぼ 1:1 となるような合金設計が必要であり、その組成としては Ti-4%Cr-6%Al 合金が適当である。

Fig.8 Microstructures of Ti-4%Cr-Al alloys, which were tensile tested and fractured at 1100 K, 1150 K, 1190 K, respectively.

Fig.9 Microstructures of Ti-4%Cr-6%Al alloy with hot-pressing treatment.

Fig.10 Relation between elongation and specific strength at room temperature in Ti-4%Cr-Al alloys.

- (4) 焼結 Ti-4%Cr-6%Al 合金は, 超塑性変形を利用したホットプレス処理により完全な緻密化が達成される。得られた緻密材は溶製法で作製した Ti-6Al-4V 合金に勝るとも劣らない強度-延性バランスを有する。

文 献

- 1) 池田保之, 鎌田政智, 高木節雄, 徳永洋一: "素粉末混合法で作製した Ti-4mass%Cr 合金の組織と機械的性質", 粉体および粉末冶金, 40(1993)774-779.
- 2) K.Okazaki, T.Tsuchiyama, N.Nakamura and S.Takaki: "Superplasticity of Sintered Titanium Alloy with Martensitic Structure", Proceedings of Towards Innovation in Superplasticity II, T.Sakuma, T.Aizawa, K.Higashi ed., Kobe, Trans Tech Publications, (1998)121-126.
- 3) 岡崎康祐, 中村展之, 高木節雄: "マルテンサイト組織を有するチタン合金の超塑性", 日本金属学会講演概要集, (第 121 回大会, 1997), 92.
- 4) H.R.Ogden, D.J.Maykuth, W.L.Finlay and R.I.Jaffee: "Mechanical Properties of High Purity Ti-Al Alloys", J. Metals, 5(1953)267-272.
- 5) 木村啓造: "最近のチタンおよびチタン合金", 日本金属学会会報, 9(1970)620-638.
- 6) 弘中論, 土山聡宏, 高木節雄: "Ti-4%Cr 合金におけるマルテンサイト (α') の β 相への逆変態機構", 日本金属学会講演概要集, (第 126 回大会, 2000), 313.
- 7) 呂芳一, 小野寺秀博, 大野勝美, 山縣敏博, 富塚功, 山崎道夫: "Ti-Al-V 系合金の超塑性挙動に及ぼす α 及び β 相の量比の効果", 鉄と鋼, 72(1986)276-283.
- 8) 岸輝雄監修, 鈴木洋夫, 原田健一郎訳: チタンテクニカルガイドー基礎から実務までー, 内田老鶴圃, (1993)418.