工業用純チタニウムのクリープ性について*

山 本 俊 二** 湯 河 透** 八 木 芳 郎**

The Creep Properties of Commercial Pure Titanium

by

Syunji YAMAMOTO, Toru YUGAWA and Yosiro YAGI

(Kobe Steel Works Co., Ltd.)

Synopsis:

Creep rupture properties have been investigated on the vacuum annealed forged bar of commercially pure titanium KS-70. They were prepared by a consumable electrode double melting method within the temperature range from 200 to 800°F (93 to 427°C). (have been investigated.) The results are summarized as follows: (1) In the temperature range from 400 to 600°F (204 to 316°C) the temperature graph of creep rupture strength is indicated by an extremely gentle slope, compared with that of short time tensile strength. (2) The causes of this indication are possibly considered to be the strain hardening, the precipitation hardening influenced by foreign matters of extremely small amount in test material and so on, but they must under go a further study so as to be made decidedly clear. (3) However, it is confirmed by the investigation on hardness and by the analysis that hardening phenomena by oxidation did not occur on the occasion.

1. 緒 言

チタニウムの特色の一つは、軽い上に強いということである。たとえば、ある種のチタニウム合金はステンレス鋼に比して、その抗張力—密度比が、かなり高温まですぐれている。それゆえ、航空機の機体材料、高速回転体の構造材料、あるいはさらに、超音速航空機やジェット機関の材料として、最も有望視され、一部はすでにこれらの目的に使用されている。

このような材料で、使用上最も必要な性質の一つは、使用温度におけるクリープ強度であるが、今回はその一環として、当社製工業用純チタニウムのクリープ性に関して行った実験の結果について報告する。

2. 試 験 材

試験材として、当社製工業用純チタニウムKS-70材を選び、いわゆる消耗電極式再溶解法により、200 kg (290 mmφ×590 mm) 鋳塊を溶製し、20 mm 丸棒に鍛伸後 JIS 規格 4 号引張試験片および Fig. 1, Fig. 2 に示したときクリープ破断試験片および高温引張試験

Fig. 1. Creep rupture specimen.

Fig. 2. High temperature short time tensile specimen.

片に機械加工し、700°C・1Hr 真空焼鈍を行って供試した。この化学成分および常温機械的性質を Table 1 に示す。

3. 試 験 方 法

前述の真空焼鈍した試験材につき、常温および 200—800°F (93—427°C) 高温短時間引張試験ならびにクリープ破断試験前後の硬度および顕微鏡組織を調べ、そのクリープ特性を求めた。

高温短時間引張試験 (引張速度 3 mm/min.) の場合の伸び測定は、Fig. 2 に示してあるとき標点間の凸起部に適当な伸び測定具を取り付け、これに取り付けてある白金板上の刻みの動きを炉壁の窓を通してマイクロスコープで 1/1 000 mm まで読み取る方法で行った。

クリープ破断試験は Fig. 1 に示したとき試験片を

* 原稿受付 昭和32年6月14日, 昭和32年5月10日第6期総会で講演

** 株式会社神戸製鋼所神戸研究部(賛助員)

Table 1. Chemical composition and tensile properties
(Heat treatment: 700°C hr. vacuum annealing)

Material	Chemical composition (%)					
	Ti	C	Fe	Si	O ₂	N ₂
KS-70 (Specimen)	Residue	0.049	0.060	≤0.05	0.110	≤0.0094
KS-70 (Specification)	99.4	0.02—0.30	0.02—0.10	0.01—0.20	0.01—0.20	0.01—0.03

Material	Tensile Properties				Hardness
	T.S. (kg/mm ²)	Y.S. 0.2 offset (kg/mm ²)	Elong (%)	R. of area (%)	
KS-70 (Specimen)	54.0	44.6	29	59	173 V.H.N.
KS-70 (Specification)	49—70	40—65	20—35	40—60	146—200 B.H.N.

用い、3 トンクリープ兼クリープ破断試験機にて行ない、伸びはブルロッドの動きを1/160mm ダイヤルゲージにて測定した。試験温度は200, 400, 600 および 800°F (93, 204, 316 および 427°C) の4温度とし、各温度で2～3箇の適当な荷重を選び、破断するまでの伸びを測定してクリープ破断曲線を求めた。

4. 試験結果

Fig. 3 に常温, 200, 400, 600 および 800°F (93, 204, 316 および 427°C) における短時間引張試験の結果得られた耐力, 抗張力, 伸び, 絞りおよび弾性率を示した。この図から、本チタニウム材は400—600°F (204—316°C) の間で伸びに最高を生ずると同時に、抗張力, 耐力などの下がり、この温度範囲で、やや

Fig. 3. High temperature short time tensile properties.

Table 2. Creep rupture test results.

Test temperature (°F)(°C)	Test stress (kg/mm ²)	Min. creep rate (%/hr.)	Rupture time (hrs.)	Elongation after rupture (%)	R. of area after rupture (%)
200 (93)	35.0	6.7	2.7	36	57
	50.0	0.24	89.3	39	57
	28.0	0.005	550.0 stop	—	—
400 (204)	25.3	9.4	0.5	50	63
	23.0	1.04	19.5	41	66
	22.3	0.023	132.4	35	63
	22.0	—	320.0 stop	—	—
	21.0	—	430.0 stop	—	—
600 (316)	20.3	60.0	0.1	38	70
	20.0	34.8	0.2	26	68
	19.5	—	340.0 stop	—	—
	19.0	—	200.0 stop	—	—
800 (427)	17.0	0.14	23.6	27	82
	14.0	0.045	102.2	22	85
	12.0	0.017	601.6	52	82

ゆるやかになる傾向が認められた。Table 2 は 200, 400, 600 および 800°F (93, 204, 316 および 427°C) の各温度におけるクリープ破断試験の結果で、このうち最小クリープ速度はFig. 4に示したクリープ破断曲線により求めたものである。

Fig. 4 の各温度におけるクリープ破断曲線から次の傾向が認められる。すなわち、試験時間内において、200°F (93°C) では、第一期クリープがきわめて長く、400°F (204°C) および 600°F (316°C) では、第一期クリープがきわめて短く、第二期クリープが長く、800°F (427°C) では、第一期および第二期クリープが短く、第三期クリープがきわめて長い。

Fig. 5 および Fig. 6 は、Table. 2 および Fig. 4

Fig. 4-1. Creep rupture curves at 200 and 400°F (93 and 204°C)

Fig. 4-2. Creep rupture curves at 600 and 800°F (316 and 427°C)

の結果をそれぞれ応力—破断時間および応力—最小クリープ速度の両対数軸にとって表わしたもので、Fig. 5 から 200°F (93°C) では、約 100 時間までの破断時間では、破断時間に対する応力の下がり方が急激であるが、約 100 時間以上ではこの傾斜がきわめてゆるくなり、400°F (204°C) ではやはり破断時間の短かい間はこの傾斜がある程度認められるが、約 10 時間以上ではほとんど認められず、600°F (316°C) ではさらに短時間からほとんど破断時間軸に平行になる傾向にある。800°F (427°C) では、これとは逆に約 10 時間までの破断時間では、応力の下がり方がわずかであるが、それ以

上の破断時間では、破断時間が長くなるにつれ、急激に応力下がる傾向が認められた。また、最小クリープ速度に対する応力の下がりも Fig. 6 から各温度に対する同じ傾向が認められた。

Fig. 5 から各試験温度について 10, 100 および 300 時間で破断すべき応力、すなわち 10, 100 および 300 時間破断強度を内挿あるいは外挿によって求め、応力—試験温度軸に対して高温抗張力および 0.2 パーセント耐力と比較して示すと Fig. 7 のごとくなる。この図から 400—600°F (204—316°C) の温度範囲で、クリー

Fig. 5. Stress rupture time curves.

Fig. 6. Stress minimum creep rate curves.

Fig. 7. Rupture strength-temperature curves.

ブ破断強度曲線の試験温度上昇による下がり勾配が高
温抗張力および0.2パーセント耐力の下がり勾配に比
し、きわめてゆるやかであることが認められる。しか
も破断時間が長時間になるほど、この曲線のゆるやか
な勾配が上記試験温度範囲に特異の現象である傾向が
強く見られる。

この現象をさらに検討するために、まず、その原因
として、(1)歪硬化に伴う現象(本チタニウム材は
Fig. 7にも示したように、特にこの温度範囲で0.2
パーセント耐力以上の応力で長時間耐えうる特性を有
するので、歪硬化に伴う現象が考えられる。)(2)析
出硬化現象(C, Nその他の微量元素が、この温度範囲
で析出物を形成するための硬化現象が考えられる。)
(3)酸化による硬化現象(この温度範囲で、酸素が表
面に滲透して酸化物を形成するための硬化現象が考え
られる。)を考えてみた。実験方法として、まず(1)
クリープ破断試験前後の硬度顕微鏡組織を調べ、次に
(2)クリープ破断試験結果から、第二期クリープおよ
び第三期クリープの始まる時間における伸びならびに
中止試料については中止直前の伸びから、その時間
における真応力を求め、さらに(3)400および600°F
(204および316°C)の試験温度で中止した試験片につ
き、試験前後の酸素および水素量ならびに試験中止後
700°C・1Hr真空焼鈍して硬度を測定した。これらの
結果をTable 3-5に示した。

Table 3 からクリープ破断試験前後の硬度が試験前
に比してV.H.N.で約10~35硬化されていることが認

められた。クリープ破断試験において少なくとも第三
期クリープ開始までは局部的収縮が起らないと仮定し、
第二期クリープ開始時、第三期クリープ開始時および
試験中止した試験片については、中止時の全伸び量か
ら試験片の標点間の体積が一定であるとして、その時
の真応力を計算してみた。Table 4 はこれらの結果で
ある。Table 4中②—①、③—①および④—①と示

Table 3. Hardness before or after
rupture test.

Test temp.		Test load	V.H.N.	
(°F(°C))		(kg/mm ₂)	Center of specimen	End of specimen
before test			173	173
After test	200 (93)	35·0	208	183
		30·0	207	174
		28·0	196	174
	400 (204)	25·3	202	181
		23·0	204	178
		22·3	210	176
		21·0	185	181
	600 (316)	20·3	208	178
		20·0	205	173
		19·5	193	176
	800 (427)	17·0	207	177
		14·0	200	179
12·0		201	175	

Table 4. True stress at the beginning of secondary and tertiary creep and at the stop of test.

Test temp. (°F(°C))	① Test stress (kg/mm ²)	At the beginning of secondary creep				At the beginning of tertiary creep				At the stop of test.			
		Time (hrs)	Total elong (%)	② True stress (kg/mm ²)	②—① (kg/mm ²)	Time (hrs)	Total elong (%)	③ True stress (kg/mm ²)	③—① (kg/mm ²)	Time (hrs)	Total elong (%)	④ True stress (kg/mm ²)	④—① (kg/mm ²)
200 (93)	35.0	0.5	6.8	37.4	2.4	1.1	10.8	38.8	3.8	—	—	—	—
	30.0	50	20.0	36.0	6.0	75	26.0	37.8	7.8	—	—	—	—
	28.0	410	22.8	34.4	6.4	—	—	—	—	550	23.4	34.6	6.6
400 (204)	25.3	—	12.7	28.5	3.2	0.2	14.8	29.3	4.0	—	—	—	—
	23.0	7	18.9	27.3	4.3	11	23.3	28.4	5.4	—	—	—	—
	22.3	55	18.9	26.5	4.2	105	20.1	26.8	4.5	—	—	—	—
	22.0	20	11.4	24.5	2.5	—	—	—	—	320	11.5	24.6	2.6
600 (316)	20.3	1.5min	19.3	24.2	3.9	2.5min	20.4	24.2	4.2	—	—	—	—
	20.0	5min	13.0	22.6	2.6	8.5min	15.3	23.1	3.1	—	—	—	—
	19.5	10	10.6	21.6	2.1	—	—	—	—	340	10.9	21.7	2.2
	19.0	15	7.0	20.3	1.3	—	—	—	—	200	7.1	20.4	1.4
800 (427)	17.0	2	8.5	18.5	1.5	10	10.7	18.8	1.8	—	—	—	—
	14.0	5	2.3	14.3	0.3	50	3.3	14.5	0.5	—	—	—	—
	12.0	10	0.6	12.1	0.1	110	2.4	12.3	0.3	—	—	—	—

Table 5. Oxygen and hydrogen content before or after creep test and hardness before or after creep test and after vacuum annealing.

Material	O ₂ (%)		H ₂ (%)		V.H.N. (Center of specimen)		
	before creep test	after creep test	before creep test	after creep test	before creep test	after creep test	after vacuum annealing
400°F(204°C), 21.0 kg/mm ² 430 H not rupture	0.110	0.125	0.0026	0.0021	173	185	173
600°F(316°C), 19.5 kg/mm ² 330 H not rupture	0.110	0.100	0.0026	0.0029	173	193	173

Before test

Center of specimen

End of specimen

200°F (93°C), 35.0 kg/mm², 2.7 hrs rupture.

Center of specimen

End of specimen

800°F (427°C), 12.0 kg/mm², 601.6 hrs rupture.

Photo. 1-1. Microstructure before or after creep rupture test. (HNO₃+5%HF) solu, etch. (×100)

Center of specimen

End of specimen

400°F (204°C), 21.0 kg/mm², 430 hrs not rupture.

Center of specimen

End of specimen

600°F (316°C), 19.5 kg/mm², 330 hrs not rupture.

Photo. 1-2. Microstructure after creep test (HNO₃+5%HF) solu etch. (×100)

した応力は、それぞれ第二期クリープの開始時、第三期クリープの開始時および破断試験中止時の直応力から負荷時の応力を差し引いた値で、各時期で負荷時の応力よりこの値だけ多く堪えていたことを示している。ここで注目すべきことは、試験中止試料の中止時における真応力がいずれも相当高く、最初からこの程度の荷重をかければ、いずれも非常に短時間で破断する応力であることである。Table 5 は 400 および 600°F (204 および 316°C) のクリープ破断試験中止試料について、試験前後の酸素および水素量ならびに試験前後および試験後真空焼鈍した試料の硬度値を示したもので、酸素および水素量はほとんど変化なく、硬度も真空焼鈍を行うと試験前と同一値になることが認められた。このことは、この温度範囲における硬化現象が酸化によるものではないと想像される。Fig. 8 はクリープ破断試験前後の顕微鏡組織を試験片中心部および末端ネジ部についてその代表的数例を示したものである。中心部の組織は、破断した試料については破断位置、他は平行部中心位置のいずれも引張方向の写真である。また、末端ネジ部についても中心部と同じ方向の組織を示してある。破断付近の組織は、いずれも引張方向に組織が繊維状に伸ばされ、多くの引きちぎら

れて生じた空孔が認められる。試験中止試料の中心部およびすべての末端ネジ部（ネジ部も多少応力がかかる）は、引張応力によって生じたすべり、あるいは双晶と思われるもののがかなり認められたが、析出物については 1 000 倍程度に倍率を上げては明かではなかった。

5. 考 察

Fig. 8 および Fig. 9 は文献より引用した 99.2 パーセント Ti 焼鈍チタニウムシートのクリープ試験結果である。Fig. 9 と Fig. 5 を比較すると、ともに同一の傾向がある。すなわち、400°F (204°C) の曲線がほとんど横軸に平行で、その上下の温度では傾斜が急である。Fig. 8 中の 0.0001%/Hr の最小クリープ速度を生ずる応力は 400°F (204°C) 付近で最高を生じている。このことは、Fig. 7 中で 10, 100, 300 時間破断強度と時間が長くなるほど 200 (93) および 800°F (427°C) における破断強度が下がるにかかわらず 400 および 600°F (204 および 316°C) の破断強度がほとんど下がらない傾向をより顕著に示しているものと思われる。すなわち、Fig. 6 において図中の試験よりさらに低応力の試験を行えば、Fig. 8 のごとき結果が生ずるものと考えられる。

Fig. 8. Creep properties of annealed titanium sheet (99.2 Ti).

このような現象に対して現在までは歪硬化に伴う現象であるという推測が最も有力視されているが、析出硬化に対しては 1000 倍程度の倍率に上げてでも判定困難であるので、なお今後の研究に待たねばならないと考えられる。酸化による硬化現象は、(1)試験前後の酸素量がほとんど変化しないこと。(2)試験後真空焼鈍することにより、試験前の硬度に帰ることから、酸化現象は関係ないと思われる。

Fig. 9. Creep rupture curves for annealed Titanium sheet (99.2 Ti).

6. 結 言

消耗電極式再溶解法により工業用純チタニウム KS-70 の鋳塊を溶製し、その真空焼鈍材について 200—800°F (93—427°C) でクリープ破断試験を行い、高温短時間引張試験による強度の温度勾配が、400—600°F (204—316°C) でゆるやかになる傾向が、クリープ破断強度ではより顕著にあらわれることを確認した。この原因として、歪硬化および工業用純チタニウム中に少量含まれる不純物にもとづく析出硬化が考えられるが、これは今後の研究に待たねば明らかに断定しえなかった。しかし、酸化による硬化現象でないことは、ガス分析、硬度測定試験の結果から確認された。

注：—

- 1) The ASM Committee on Titanium, Metal Progress, July 15, pp. 80/89 (1954)
- 2) D.R. Luster, W.W. Wentz and D.W. Kaufmann, Materials and Methods, Vol. 37, No. 6, pp. 100/103 (1953)
- 3) W.R. Kiessel and M.J. Sinnott, Transactions AIME, pp. 331/338 (1953)

(39頁より)

Autographic Bearing-Strength Test and Typical Test Values on Some Magnesium Alloys at Room and Elevated Temperatures, A.A. Moore and James A. Gusack

室温および高温における数種のマグネシウム合金の自記耐圧強度試験及び試験結果

Evaluation of Test Variables in the Determination of Shear Strength, R.W. Fenn, Jr., and R.B. Clapper

剪断強度決定の際の試験条件の評価

Creep-Rupture Tests in Shear of Cast Antimony-Lead Alloys, J. Neil Greenwood

鋳造アンチモン鉛合金の剪断クリープ破断試験

The Corrosion Properties of Chromium-Nickel-Manganese Austenitic Stainless Steels, W.G. Renshaw and R.A. Lula

クロム・ニッケル・マンガン・オーステナイト不銹鋼の腐蝕特性

(48頁へつづく)