チタン合金のミクロ組織と強度および破壊特性

新 家 光 雄* 小 林 俊 郎**

1. は じ め に

航空宇宙産業の発展に伴い、高比強度新金属系材料であるチタン合金への航空宇宙機器用構造材としての期待が高まり、チタン合金の高性能化および新チタン合金の開発が急務となってきた。チタン合金には、 α 、 $\alpha+\beta$ および β 型合金と広範な合金系があり⁽¹⁾、航空宇宙関係だけでなく、自動車などの輸送用機器の構造材、医用材料、歯科材料あるいは低温用材料などと広範囲な分野での用途が望まれているため、こういった方面に要求される性能の改善も必要となっている。

我が国でも上記のようなことからチタン合金の製造や特性に関する研究報告が精力的になされ、それらに関するデータもかなり蓄積されてきている⁽²⁾。しかし、まだ不十分であり、チタン合金の高性能化に向けての研究は、ますます必要であり、ますます増え続けると思われる。

そこで、本稿ではチタン合金の高強度・高靱性化への基礎となる強度および破壊特性とミクロ組織との関係を概説し、さらにはチタン合金の高強度・高靱性化につき、ミクロ組織と関連させて紹介する。

2. ミクロ組織と力学的性質

(1) α および near α 型合金

α 型チタン合金は、一般に非熱処理型合金であり、冷間加工、冷間加工と焼きなましによる結晶粒の調整あるいは含有元素による固溶強化などによりその力学的性質を制御する⁽³⁾。後述する $\alpha+\beta$ 型チタン合金でも同様であるが、 β 域に加熱・加工する β 処理により針状 α 組織に、 α 域に加熱・加工する α 処理(near α 型では $\alpha+\beta$ 域に加熱・加

工する $\alpha+\beta$ 処理)により等軸 α 組織になるため、ミクロ組織による力学的性質の変化が認められる。 α 型合金に β 安定化元素を少量添加したnear α 型チタン合金もほぼ同様に考えることができ、これらは極低温から高温までを含めた耐熱チタン合金として注目される。

針状 α 組織では、き裂の分岐や偏向が生じ、破壊靱性⁽⁴⁾⁽⁵⁾、疲労き裂伝播特性およびクリープ特性に優れる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。等軸 α 組織では低サイクル疲労強度および引張延性に優れる⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

例えば、後に示す図5でもわかるように、Ti-8Al-1Mo-1V (Ti-8-1-1)合金の破壊靱性と強度との関係は、 $\alpha+\beta$ 型合金であるTi-6Al-4V (Ti-6-4)合金の場合と同じく針状および等軸 α 組織に応じて、2つのバンドに分類される⁽⁹⁾。

α およびnear α 型チタン合金で、他に重要なミクロ組織として、時効あるいは焼きなましなどの後の冷却速度に依存して析出する α_2 相(Ti₃Al, DO₁₉型構造の金属間化合物)がある。この相の存在により、強度上昇はあるが、引張延性および靱性が低下する⁽⁶⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。転位が α_2 相をバイパス機構により通過する場合には、ある程度の伸びが得られるが、切って進む場合には、すべりが著しく平面的になり、粒界破壊を呈するようになり、伸びが認められなくなる。

(2) $\alpha+\beta$ 型合金

Ti-6-4合金に代表される最も一般的な合金系であり、 β 処理および $\alpha+\beta$ 処理により、針状および等軸 α 組織となり、溶体化・時効処理などによりミクロ組織が様々に変化し、力学的性質もそれに応じて変化する。研究報告もこの型のチタン合金に関してのものが最も多い。したがって、ミクロ組織と強度および破壊特性とに関する解説⁽⁶⁾⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾もかなり多く見受けられるので、さらに詳細にはそれらを参照して頂き、ここでは簡単に述べることにしたい。

強度が同一レベルの場合、等軸 α 組織では引張延性、疲労き裂発生抵抗および高温低サイクル疲労強度に優れ、針状 α 組織では破壊靱性、疲労き裂伝播抵抗およびクリープ強度に優れるとされる⁽¹⁴⁾。引張強度および疲労強度⁽¹⁵⁾などの強度特性はミクロ組織を微細にした方が上昇し、図1⁽¹⁶⁾に例を示すように破壊靱性およびき裂進展特性は粗大にした方が良好となる。ただし、Ti-6Al-2Sn-

* 豊橋技術科学大学助教授；生産システム工学系

** 豊橋技術科学大学教授；生産システム工学系
Microstructure, Strength and Fracture Characteristics in Titanium Alloys; Mitsuo Niinomi, Toshiro Kobayashi (Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi)
Keywords: titanium alloy, microstructure, strength, fracture, toughness, fatigue, toughening

1990年8月24日受理

図1 Ti-6.2.4.6 合金(針状 α 組織)の旧 β 粒径とシャルビー公称き裂発生エネルギー($\diamond$: E_I), シャルビー公称き裂伝播エネルギー($\square$: E_p), 静的破壊靱性値(∇ : J_{IC}), 動的破壊靱性値($\triangle$: J_{ID}), 静的き裂進展抵抗靱性($\odot$: T_{mat}^s)あるいは動的き裂進展抵抗靱性($\circ$: T_{mat}^d)との関係。

4Zr-6Mo (Ti-6.2.4.6) 合金の等軸 α 組織では、等軸 α を粗大にすると、疲労き裂伝播速度が増大するとの報告も見受けられる⁽¹⁷⁾。

通常、チタン合金の靱性は、き裂の分岐、偏向、き裂先端の鈍化およびマイクロクラックの生成状況によって決まってくると考えられる⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾が、 $\alpha+\beta$ 型合金でより明白にされていると言えよう。き裂の分岐および偏向は、単位体積あたりのき裂面を形成するエネルギーが増大し、き裂先端の有効応力拡大係数が減少⁽²⁰⁾するとともに、き裂閉口を引き起こすので、靱性ととも、長いき裂の場合の疲労き裂伝播抵抗を増大させる⁽²¹⁾。この現象は、特に平面すべりが形成されやすい針状 α 組織で著しく、しかも組織が粗大である方がすべり距離が長くなるのでより強く現れる。このため、短いき裂の疲労き裂進展速度は、マイクロ組織が微細な方が遅くなり、等軸 α 組織でより遅い⁽²²⁾。

著者ら⁽²³⁾は、Ti-6.2.4.6 合金の Widmanstätten タイプの針状 α 組織を粗大化すると旧 β 粒およびコロニーは粗大化するが、それらを構成する下部組織であるサブコロニーが微細化され、結局のところ下部組織の微細化により破壊靱性およびき裂伝播抵抗が改善されることを報告している。

針状 α 組織では、き裂先端でのマイクロクラックの生成は、応力緩和をもたらすため、靱性改善に有効に働く⁽²⁴⁾と考えられるが、等軸 α 組織のようにマイクロ組織が微細であるような時には、その生成量が過多となるとともに、それらの間隔が小さすぎて逆にき裂の進展経路を提供することになり、靱性の低下につながるが Ti-6.4 合金で報告されている。マイクロクラックの積極的な導入は、破壊靱性やき裂伝播抵抗の向上につながると考えられ

るが、それが有効に働くようなマイクロ組織の制御が必要と考えられる。

(3) near β および β 型合金

Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-10.2.3) 合金に代表される near β 型合金では、 $\alpha+\beta$ 型合金と類似して、加工および熱処理プロセスによってマイクロ組織が複雑に変化する。概略的には、 β 処理後溶体化で再結晶 β 相、 $\alpha+\beta$ 処理後溶体化で初析 α および β 相となり、引き続き時効により α 相が析出し、強度が上昇する⁽²⁵⁾。この合金では、同一強度では、図 2⁽²⁵⁾に示すように初析 α の体積率が小さい方が破壊靱性が高い。これは、初析 α 相量の増大に伴い、マトリックスの時効硬化量が増すからであり、マトリックスの時効硬化程度が同一であればその逆となる。また、初析 α 相が伸長している方が、等軸にくらべ、すべりの距離が長くなり、き裂の偏向が生じ(図 3 (a)⁽²⁶⁾)、き裂進展開始靱性(破壊靱性)およびき裂進展抵抗靱性(T_{mat} : テアリングモジュラス)が増大する⁽²⁶⁾。しかし、延性は、低下する。これらと類似した現象は、 $\alpha+\beta$ 型合金の Ti-6.4 合金でも見られる⁽²⁷⁾。 β 域で溶体化し、初析 α 相をなくし時効した場合には、高強度側で初析 α 相がある場合に比べ高靱性となる。等軸初析 α 組織では、その直径が変化(2~4 μm)しても、強度および靱性に差は認められない。時効析出 α 相の量が增大すると、強度は増大するが、やわらかい初析 α 相と時効により硬化したマトリックス相との強度差が著しくなり、マトリックスへの局所的な応力集中が増大するため、き裂進展開始靱性およびき裂進展抵抗靱性が著しく減少する⁽²⁶⁾。初析 α 相が存在する組織では連続した厚い粒界 α 相が存在すると靱性が著しく低下するが、 β 処理材で初析 α 相がない場合には粒界 α 相が存在しても β 粒径が塑性域寸法よりも大きくなってれば、破壊靱性の低下

図2 Ti-10.2.3 合金の初析 α (α_p) 量と $K-\Delta a$ 曲線 (0.2% 耐力はいずれもほぼ 1190 MPa)。

図3 き裂成長の模式図。(a)初析 α の形状とき裂の偏向、(b)初析 α が無い時の塑性域の大きさと粒径(I:高靱性粒内き裂、II:低靱性粒界き裂)および(c) β 、 $\alpha + \beta$ 型合金での粒界 α の靱性への影響(Y.S. 降伏応力)。

には至らない(図3(b)⁽²⁶⁾)。しかし、粒界 α 相へのひずみの集中は避けられず、延性は低下するので実用的には、粒界 α の析出は避けるべきである。

near β 型合金や後述する β 型合金では、 $\alpha + \beta$ 型合金に比べ、粒界 α 相が靱性に大きく影響する。通常、 $\alpha + \beta$ 型合金では、near β および β 型合金の場合に比べ、析出 α 相が粗く、大きいため、マトリックス強度が低いと同時に、 α 安定化元素であるAlの含有量が多く、Alの粒界 α 相への固溶量が多いので粒界 α 相強度が高い。したがって、near β および β 型合金では、粒界 α 相とマトリックスとの強度差が大きくなる。このため、図3(c)⁽²⁸⁾に示すように $\alpha + \beta$ 型合金では塑性域がマトリックス中へ広がるが、 β 型合金では粒界へ限定され、粒界 α 相での割れが発生するので靱性が低下する。

時効 ω 相は、転位に切断されるので平面すべりを誘発し、脆化に通じるが、結晶粒径を減じることで、延性を改善することもできる⁽²⁹⁾。一方、溶体化後急冷して形成される焼入れ ω は、力学的性質に影響しないとされる⁽³⁰⁾。体積率25%以下の ω 相は、強度および延性に対し、極めてわずかな影響しか及ぼさないことが指摘されており⁽³¹⁾、焼入れによって形成される ω 相の体積率が小さいことに

よっていると考えられよう。

ここで、問題としているTi-10・2・3合金では、特にParis域での疲労き裂伝播速度へのマイクロ組織の影響が少ない⁽³²⁾。これは、この領域では、塑性域寸法が著しく小さく、その中に2,3個の析出 α 相が含まれるのみであるためと考えられている⁽³³⁾。すなわち、時効により種々の大きさおよび分布の時効析出 α 相が得られるが、塑性域寸法に比較してその変化が小さいと考えられ、疲労き裂伝播速度に差が生じない。また、初析 α および粒界 α 相でのき裂の分岐あるいは偏向もあるが、これらの疲労き裂伝播速度への影響は、少ない⁽³⁰⁾。ただし、高 ΔK 領域になると、マイクロ組織の影響がやや現れて来る⁽³⁰⁾。その場合、初析 α 相の量が減少し、その形態が伸長している方が疲労き裂伝播速度が遅延し、靱性の場合と同様な傾向を示す。

時効析出 ω 相は、転位によって切断されるため、粗大平面すべりをもち、ひずみの局部集中につながり、疲労き裂伝播速度を増大すると考えられるのが普通であるが、Ti-10・2・3では、時効析出 ω 相がある組織では疲労き裂伝播速度が図4⁽³⁰⁾に示すように著しく遅延する。

さらに β 安定化度の高いTi-15V-3Cr-3Sn-3Al(Ti-15・3)合金などに代表される β 型合金では、 β 処理後の溶体化・時効により析出する α と β 相とからなり、力学的性質は、主として時効析出 α 相の寸法および分布、粒界 α 相ならびに結晶粒径などによって決まる。

Ti-15・3合金の破壊靱性⁽³⁴⁾は、微細 α 相($< 0.1 \mu\text{m}$)に比べ、粗大針状 α 相(数 μm 長さ)の場合の方がき裂進展開始靱性およびき裂進展抵抗靱性に優れる。微細 α 相で

図4 Ti-10・2・3合金の疲労き裂伝播速度に及ぼす時効 ω 相の影響。

図5 273 Kでの Ti-15.3, Ti-6.4 および Ti-8.1.1 合金の破壊靱性(臨界 CTOD)と強度(0.2%耐力)との関係。

は、その量が増加すると、き裂進展開始靱性が著しく低下するが、き裂進展抵抗靱性はあまり変化しない。一方、粗大針状 α 相では、逆に体積率の増加とともに、き裂進展抵抗靱性が著しく増大するが、き裂進展開始靱性は殆ど変化しない。粗大針状 α 相が析出した場合には、き裂の偏向およびマイクロクラックの生成が認められる。

図5⁽³⁴⁾のように、 α 、 $\alpha+\beta$ 型合金の室温近傍での強度と靱性との関係は、 α 相の形態が異なると、すなわち針状および等軸 α 相とで異なったバンドで示されるが、Ti-15.3 合金では、同一バンドで整理できる。

時効した Ti-15.3 合金での β 粒径と強度および伸びとの関係では、強度および伸びとも β 粒径が小さい方が良好である⁽³⁵⁾。ただし、伸びは粒径に依存しないとする報告もある⁽³⁶⁾。Ti-15Mo 合金での強度および伸びは、溶体化材および時効温度が低い場合(523 K)には β 粒径の小さい方が高いが、時効温度が高い場合(833 K)には逆の傾向となっており⁽³⁷⁾、時効条件によって異なってくると考えられる。また、シャルピー衝撃吸収エネルギーも β 粒径が小さい方が良好である⁽³⁶⁾。強度は、 α 相が微細で体積率が大きいほど上昇する⁽³⁸⁾。

Briggs ら⁽³⁹⁾は、Ti-15.3 合金では、疲労き裂伝播速度は β 粒径の増大に伴い増大するが、溶体化材と時効材での疲労き裂伝播特性に大差はなく、したがって微細析出 α 相は疲労き裂伝播特性に影響しないとしている。しかし、Chakraborty ら⁽⁴⁰⁾は、Ti-24V 合金での疲労き裂伝播速度を検討したところ、析出 α 相は疲労き裂伝播速度を増大させ、その間隔が小さいほど疲労き裂伝播速度が速くなるとしている。Salgat ら⁽⁴¹⁾は Ti-30V 多結晶合金でこれとほぼ同様の疲労き裂伝播特性の傾向を報告しているが、Ti-27V 単結晶合金では一部の条件を除いて、析出 α 相が疲労き裂伝播速度を遅延させる傾向にあるとしており、粒界 α 相がき裂伝播を促進することの影響がかなり大きいことを示唆している。また、Ti-30V 多結晶および Ti-27V 単結晶合金では、時効 ω 相により疲労き裂伝播速度

が増大しており、前述の Ti-10.2.3 合金の場合と異なった傾向が報告されている。

β 型合金のマイクロ組織と力学的性質との関係については、系統的な報告が極めて少なく、今後の研究が切望される。

3. 強化とマイクロ組織

(1) 特殊熱処理

チタン合金の力学的性質は、焼きなましあるいは溶体化・時効などの熱処理によりマイクロ組織を制御することでも改善されるが、著しい改善は、後述する熱処理と加工との組合せによった方が容易であると言える。しかし、加工などを施さないで、熱処理のみでマイクロ組織を制御し、飛躍的な力学的性質の向上を達成しようとする、多少複雑な熱処理法が考えられている。

$\alpha+\beta$ 型の強化に対して、著しく有効とされる2重溶体化処理⁽⁴²⁾はよく知られているが、加工ひずみが必要であり、精密鋳造や粉末冶金合金製品などに代表される near net shape 加工法で作られた製品、さらには溶接部などは加工を施すことがなく、この手法を採用する効果が期待できない。そこで、野末ら⁽⁴³⁾は、Ti-6.4 合金につき、加工ひずみを与えずに2重溶体化処理材と同程度の力学的性質を得るための S 処理を考案している。S 処理は、試料を β 域より水冷し、マルテンサイト組織にした後、1073 K に加熱保持後1073および1223 K の間を熱的平衡状態および組織の均一性に優れた結果をもたらす28 K/s の加熱および冷却速度で繰返し加熱・冷却を3回行い、1173 K より急冷する。この処理により、アスペクト比の比較的低い針状 α 相が等軸化し、まだ等軸化しない針状 α 相と適度に混合した組織となる。その結果、マイクロクラックの生成およびき裂の偏向が促進され、破壊靱性が改善されると共に、伸びも改善され、2重溶体化処理材と同等の力学的性質が得られる。S 処理では、針状 α 相の等軸化を熱処理のみによって達成する工程を取り入れているが、強度と靱性とのバランスを良好とするため、組織全体の等軸化は狙っていない。

Ti-6.4 合金鋳物材の粗大針状 α 組織では、強度、伸びあるいは疲労強度に劣るため、組織全体を等軸 α 化する加熱・冷却処理が茨木ら⁽⁴⁴⁾によって報告されている。鋳造針状 α 組織を、鋳造組織中に存在する転位、空孔などによる再結晶も考慮し、再結晶温度(773 K)から拡散速度が大きくなる高温(1173 K 以上)までの繰返し加熱・冷却により等軸化する方法である。例えば、773 K から1173 K までの加熱時間および1173 K から773 K までの冷却時間を各々同様に120 s とした場合、この繰返しを50回行うと針状 α 相が等軸状となる。加熱速度が遅いと粒径は大きくなるが、少ない繰返し数で等軸化するので実用面

ではこの方が有利であるとしている。これと類似した Ti-6.4 合金針状 α 組織の等軸化のための加熱・冷却繰返し熱処理が Fan ら⁽⁴⁵⁾によっても報告されており、鑄造のままに比べ、この熱処理を施すと強度値の低下がほとんどなしで、伸びが144%，断面減少率が87%も改善され、耐熱性、衝撃靱性、高サイクル疲労も改善されることが認められている。

β 型合金では、溶体化・2 段時効が力学的性質の改善に有効である⁽⁴⁶⁾。Ti-15.3 合金では、溶体化後、低温で時効し、 $\beta \rightarrow \beta' + \beta$ の分解反応⁽²⁹⁾により、 β' 相を粒内に均一に析出させ、その後高温で時効し、 β' 相を α 相の核生成サイトとし、 α 相の粒内微細均一析出を達成すると、強度が著しく上昇する⁽⁴⁷⁾。このような 2 段時効は、アルミニウム合金などでも強度の改善のため、よく行われる⁽⁴⁸⁾。しかし、 β 型チタン合金では、靱性の改善と強度の上昇とを同時にもたすため、溶体化後、高温で時効し、粗大 α 相を析出させたのち低温で時効し、微細 α 相を析出させる 2 段時効処理が報告されている⁽⁴⁹⁾。この場合粗大析出 α 相が靱性に、微細析出 α 相が強度に影響し、強度と靱性とのバランスに優れた結果がもたらされる。

(2) 化学熱処理(TCP: Thermochemical processing)

チタン合金への水素の添加は、水素化物を形成し、水素脆化をもたらすことは、良く知られている⁽⁵⁰⁾。しかし、チタン合金への水素の吸脱は、可逆的であるので、水素の除去は容易に行え、合金の力学的性質も水素添加前の状態へ復元する⁽⁵¹⁾。また、水素は、 β 安定化元素であるため、チタン合金の β トランザスを下げる。これらのことから、化学熱処理(TCP)、すなわち水素吸脱処理は、チタン合金の粉末製造⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾や高温加工性の改善⁽⁵¹⁾⁻⁽⁵³⁾に利用されるが、同時にマイクロ組織が極めて微細化するので、マイクロ組織の微細化法としての利用価値が認められるようになってきている。

前述したように、チタン合金では、一旦粗大針状化した組織を加工を加えないで熱処理のみで微細化することは、困難であり、特に精密鑄造鑄物のような near net shape 加工による製品では加工を加えてのマイクロ組織の微細化はできない。このようなことから、水素吸脱処理によるチタン合金鑄物の粗大針状化したマイクロ組織の微細化は、極めて有効なプロセスであると言える。

最も基本的な水素吸脱処理法は、HVC (Hydrovac) 法⁽⁵¹⁾⁽⁵³⁾であると思われる。この方法では、水素添加処理した試料を β 域へ加熱して、共析温度以下の温度で熱処理後、最終的に脱酸素処理を行う。CST (Constitutional Solution Treatment) 法⁽⁵⁴⁾では、共析温度以上で水素添加し、共析温度以下の温度へ冷却後、低温で脱酸素するが、 β Q-HDH (Hydrogenation/Dehydrogenation of Beta Quenched Materials) 法⁽⁵⁵⁾では β 域加熱・焼入れ後、共析温度以下で水素吸脱処理をする。さらに、HTH (High

図 6 Ti-6.4 合金鑄物材での各水素吸脱処理の引張強さおよび疲労強度への影響。

Temperature Hydrogenation) 法⁽⁵⁶⁾では、共析温度以上で水素添加し、室温まで冷却後、共析温度以下で脱酸素する。水素吸脱処理を適用した場合、一般には伸びの低下がなく、引張強度および疲労強度の上昇を達成できる。Ti-6.4 合金鑄物の各水素吸脱処理による引張強度および疲労強度の比較例を図 6⁽⁵⁷⁾に示す。特に、疲労強度の改善が著しい。

Ti-6.4 合金の水素吸脱処理でのマイクロ組織変化の主要過程は、水素を含有した斜方晶マルテンサイト(α_H)が転位密度の高い α 相と水素化物(γ)に変態し、脱酸素処理により水素化物が微細 α 相に分解することにある⁽⁵⁸⁾。鑄物材では、通常 HIP 処理および熱処理により力学的性質の向上が図られるが、さらに本法を適用することでかなりの力学的性質の向上が望めると考えられる。

一方、加工材についても本法を用いてマイクロ組織を微細化しようとする一連の試みがなされている⁽⁵⁹⁾⁻⁽⁶¹⁾。この場合には、水素吸脱処理および熱処理だけでなく、加工工程を取り入れての再結晶現象も利用し、マイクロ組織の超微細化を達成する。 $\alpha + \beta$ 型チタン合金の鑄物材などでは、脱酸素処理後も針状 α 組織であることに変わりがないと思われるが、この場合には加工工程を取り入れることが出来るため、粒径 1 μm 程度の等軸 α 組織も得ることが出来る。

本法は、チタン粉末合金の組織微細化にも有効に用いられ、やはり疲労特性の改善効果が報告されている⁽⁶²⁾。

(3) 加工熱処理

鋼やアルミニウム合金と同様、チタン合金でも加工と熱処理を組み合わせた加工熱処理によるマイクロ組織の制御を行い強靱化をしようとする試みが注目される⁽⁶³⁾。一般に

は、高温での加工とそれに続く熱処理との組合せで行われる⁽⁶³⁾。しかし、near β および β 型チタン合金では、室温で bcc 構造の β 相を多量に存在させることができるため、冷間加工と熱処理との組合せによる加工熱処理が可能である。したがって、加工熱処理法の範囲が広がり、 β 型チタン合金のよりいっそうの強靱化が期待できると言える。そこで、ここでは、near β および β 型チタン合金の冷間加工熱処理に的を絞って述べることにしたい。

代表的な near β 型チタン合金である Ti-10-2-3 合金の $\alpha+\beta$ 処理材では、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の等軸 α 組織材とミクロ組織が類似しており、初析 α および粒界 α 相が靱性を、時効析出 α 相が強度を支配していることは既に前述した。したがって、粒界への α 相の析出を抑え、初析および時効 α 相の量、大きさおよび形態をバランスよく制御することが本合金の強靱化につながると考えられる。

Ti-10-2-3 合金では、冷間加工により β 相が容易にマルテンサイト変態する⁽⁶⁴⁾ため、冷間加工度を上げるための、溶体化処理温度や初析 α 相量の調整も重要な因子となる。本合金での冷間加工と熱処理による強靱化の報告例は、極めて少ないが、十分適用可能と考える。

この合金に、 $(\alpha+\beta)$ 域での溶体化→冷間圧延→ $(\alpha+\beta)$ 域での短時間溶体化→時効のプロセスにより、引張降伏強さ 1220 MPa、引張強さ 1320 MPa、伸び 10% および動的破壊靱性値 (J_d) 75 kJ/m² (K_d 換算値 80 MPa) が得られている⁽⁶⁵⁾。この場合の破壊靱性値は、valid 値でなく、動的条件下で得られているため過大評価になっている可能性が残っているが、図 7 に従来得られている強度と破壊靱性値 (K_{IC}) との関係⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾ および AMS の規定範囲⁽⁶⁸⁾ との比較を示すように良好な結果が得られている。この時の最終的なミクロ組織は、初析 α 相が伸長し、回復組織に α 相が均一微細に析出した状態となっている。靱性の向上は、

図 7 Ti-10-2-3 合金における加工熱処理適用材、従来材および AMS 規定の破壊靱性値 (K_{IC}) および強度 (降伏応力) の比較。

SZW (ストレッチゾーン幅) の増大、すなわち塑性変形能の増大、マイクロクラックの増大およびき裂の偏向の増大によってもたらされたとされている。

一方、 β 型チタン合金に関するこの種の研究は、Ti-15-3 合金を中心に最近急速に見受けられるようになってきている。 β 型チタン合金の加工熱処理では、基本的には β 粒を微細化し、 β 粒界への α 相の析出を防ぎ、粒内での α 相の均一析出を達成することにある。一般的には、回復組織上への α 相の均一析出を目標とし、靱性と強度とのバランスをとるため粗大および微細析出 α 相の量をうまく制御する方向にあると言えよう。

基本的な報告例⁽⁶⁹⁾としては、冷間加工後直接時効した場合の機械的性質の変化の検討が Ti-13V-11Cr-3Al (Ti-13-11-3) および Ti-15-3 合金などについてなされている。冷間加工により導入される格子欠陥が時効析出 α 相の析出サイトとなり、粒内に微細 α 相が均一に析出する状態が得られ、強度の上昇が認められている。Ti-13-11-3 合金では、著しい強度の上昇が報告されている。しかし、析出 α 相が極めて微細・高密度に析出した場合には、伸びの低下あるいは低応力破壊を生じる。

鉛山ら⁽⁷⁰⁾は、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金および Ti-12Mo-6Zr-5Sn 合金について、冷間圧延後、直接時効のプロセスについて検討し、80% 冷間圧延後、873 K で 72 ks 時効すると $\alpha+\beta$ の微細 2 相混合組織が得られ、強度および伸び共に改善されることを示している。この場合、図 8⁽⁷⁰⁾ のように、 β 相の回復過程と α 相の析出とが競合して生じ、 β 相サブグレン粒界に α 相が優先的に核生成するためと評価している。

これまでもよく紹介されている⁽⁷¹⁾が、Ouchi ら⁽⁷²⁾は、 β 粒の再結晶微細化と回復組織への微細 α 相の均一微細析出を組み合わせた Ti-15-3 合金の強靱化法を報告している。この手法では、先ず十分大きな圧下率での冷間圧延・溶体化により微細再結晶 β 粒を得、さらに小さな圧下率 (5~20%) での冷間圧延を行い回復組織を得、引続き時効を行う。2 回の溶体化処理とも、溶体化温度へは急速加熱を、溶体化後は急速冷却をし、昇温および冷却時の α 相の析出を防ぐことも重要である。岡田ら⁽⁷³⁾は、Ouchi ら⁽⁷²⁾の加工熱処理法での第 1 段目の冷間圧延・溶体化処理工程でも回復組織とする手法、すなわち冷間圧延・回復処理を 2 回繰り返した後時効する手法を Ti-15-3 合金に適用し、引張強さ 1940 MPa、伸び 2.8% の結果を得ている。筆者らは⁽⁷⁴⁾、やはり Ti-15-3 合金について、十分な溶体化後、冷間圧延・短時間の溶体化処理により微細 β 粒を得、続いて時効・冷間圧延・時効の加工熱処理プロセスを適用し、高強度側で優れた靱性を得ている。新井ら⁽⁷⁵⁾は、溶体化・冷間圧延後高温で時効し、続けて低温で時効する手法を Ti-15-3 合金および Ti-13-11-3 合金などに適用している。1 段目の時効温度が高い場合、回復によって転位密度の低くなった β 相に微細 α 相が析出した組織になり、1

図8 $\alpha+\beta$ 微細混合組織形成機構の模式図。

段目の時効温度が低い場合、1 段目の時効で回復と共に析出する粗大な α 相 2 段目の時効で析出する微細 α 相の混合組織となる。これらの加工熱処理は、Ti-15.3 合金では非常に優れた強度と延性のバランスが得られる。Ti-13.11.3 合金では、1 段目の時効を高温とし、回復組織にした後、2 段目の低温時効を行う場合に機械的性質が向上する。前述したが、2 段時効では、低温で時効後高温で時効するプロセスが一般的であるが、この逆である点に特色がある。

(4) 加工誘起変態

$\alpha+\beta$ および β 型チタン合金では、溶体化処理により、室温に β 相を多量に残留させることができ、これにひずみ加わるとマルテンサイト相、 ω 相あるいは双晶に変態する⁽⁷⁶⁾⁽⁷⁷⁾。この現象、いわゆる加工誘起変態を利用して、チタン合金でも、ある種の鋼などと同じ様⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾に、強靱化を達成することが可能である。 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の Ti-6.4 および Ti-6.2.4.6 合金では、残留 β 相がマルテンサイトへ、 β 型チタン合金の Ti-15.3 合金では双晶へ加工誘起変態し、特に低温で強度および靱性が向上する⁽⁸⁰⁾。残留 β 相がマルテンサイトへ加工誘起変態するような場合、引張試験では、応力-ひずみ曲線は、2 段の加工硬化挙動を示す。図 9⁽⁸⁰⁾は、Ti-6.2.4.6 合金溶体化材の静的および動的き裂進展抵抗靱性 (T_{mat}) の温度変化を調べた結果であるが、223 K でいずれも著しく上昇しており、このときマルテンサイト量が最も多くなっていることが X 線回折で確かめられている。

Ti-6.4 合金では、溶体化材の疲労特性も溶体化時効材に比べ良好となり、この場合もやはり残留 β 相がマルテンサイトへ加工誘起変態することに起因していることが確認されている⁽⁸¹⁾。

チタン合金での加工誘起マルテンサイトの結晶構造に関しては、かなりの議論がなされたが、最近では斜方晶マルテンサイト (α'') であり、他の結晶構造のマルテンサイトは生じないとする方向にある⁽⁷⁶⁾。しかし、Ti-6.4 では、その同定は容易ではなく、六方晶マルテンサイト (α') が加工誘起生成するとの報告⁽⁸¹⁾もあり、いまだ議論の余地が残っていると言えよう。

図9 Ti-6.2.4 合金溶体化材の静的および動的き裂進展抵抗靱性 ($T_{mat}^{(s)}$, $T_{mat}^{(d)}$) に及ぼす温度の影響。

4. おわりに

チタン合金の強度および破壊特性に及ぼす因子として、不純物、集合組織、環境や試験条件など、他にも重要なものが種々ある。また、強靱化についても合金設計や急冷凝固粉末を用いる方法などもあるが、本稿では述べなかった。チタン合金の強度および破壊特性とマイクロ組織との関係については、さらに検討が必要であるとともに、チタン合金の高強度・高靱性化へ向けての研究が期待される。

文 献

- (1) 草道英武：鉄と鋼，**72**(1986)，538。
- (2) 例えば，チタン材料研究会：チタン合金破壊靱性値データ集，(財)日本鉄鋼協会チタン材料研究会，(1990)。
- (3) C. R. Brook: *Heat Treatment, Structure, and Properties of Nonferrous Alloys*, ASM, (1982), p. 339.
- (4) 長井 寿，由利哲美，石川圭介，平賀啓二郎，緒形俊夫，中曽根裕司：日本金属学会秋期講演概要，(1984)，391。
- (5) J. D. Boyd: NASA CR-1846, (1971) 10.
- (6) H. Margolin, J. C. Williams, J. C. Chesnutt and G. Lütjering: Proc. 4th Int. Conf. on Titanium, (1980), 169.
- (7) J. B. Borradaile and R. H. Jeal: 文献(6), p. 141.
- (8) A. W. Thompson and B. C. Odegard: Metall. Trans., **4**(1973), 899.
- (9) 堀谷貴雄，鈴木洋夫，岸 輝雄：鉄と鋼，**76**(1990)，

- 606.
- (10) 徳田祥一：金属材料，**9**(1969)，5，80.
- (11) 小林俊郎，新家光雄：材料，**36**(1987)，831.
- (12) 新家光雄，小林俊郎：鋳鍛造と熱処理，**43**(1990)，33.
- (13) 田中 実：鋳鍛造と熱処理，**42**(1989)，13.
- (14) 河部義邦：日本金属学会，鉄鋼協会東海支部講演会資料，(1989)，1 月.
- (15) G. Lütjering and A. Gysler: Proc. 5th Int. Conf. on Titanium, (1984)，2009.
- (16) 例えば，新家光雄，稲垣育宏，小林俊郎：鉄と鋼，**73**(1987)，1397.
- (17) 草道英武，松本年男：鉄と鋼，**69**(1983)，1215.
- (18) 岡 勉，前 善治，岸 輝雄：鉄と鋼，**74**(1988)，2169.
- (19) A. Gysler and G. Lütjering：文献(15)，p. 169.
- (20) S. Suresh: Metall. Trans. A, **14A**(1983)，2375.
- (21) 皆川邦典：鉄と鋼，**75**(1989)，1104.
- (22) L. Wagner and G. Lütjering: Z. Metallkunde, **78**(1987)，369.
- (23) M. Niinomi, I. Inagaki and T. Kobayashi: Mat. Sci. Tech., **4**(1988)，803.
- (24) 例えば，増野茂美，堀谷貴雄，鈴木洋夫，岸 輝雄：日本金属学会誌，**54**(1990)，153.
- (25) G. Terlinde, H. J. Rathjen and K.-H. Schwalbe: Metall. Trans. A, **19A**(1988)，1037.
- (26) G. Terlinde and K.-H. Schwalbe: *Microstructure, Fracture Toughness and Fatigue Crack Growth Rate in Titanium Alloys*, Ed. by A. K. Chakrabarti and J. C. Chesnutt, AIME, (1987)，p. 97.
- (27) M. Niinomi, T. Kobayashi and N. Sasaki: Mat. Sci. Eng., **100**(1988)，45.
- (28) J. C. Williams, F. H. Froes, J. C. Chesnutt, C. G. Rhodes and R. G. Berryman: ASTM STP 651, (1978)，64.
- (29) T. W. Duerig and J. C. Williams: *Beta Titanium Alloys in the 1980's*, Ed. by R. R. Boyer and H. W. Rosenberg, AIME, (1983)，p. 19.
- (30) T. W. Duerig, G. T. Terlinde and J. C. Williams: Metall. Trans. A, **11A**(1979)，1980.
- (31) J. C. Williams, B. S. Hickman and H. L. Marcus: Metall. Trans. A, **2**(1971)，1913.
- (32) T. W. Deering, J. E. Allison and J. C. Williams: Metall. Trans. A, **16A**(1985)，739.
- (33) B. Dogan, G. Terlinde and K.-H. Schwalbe: Proc. 6th World Conf. on Titanium, (1988)，p. 181.
- (34) 堀谷貴雄，鈴木洋夫，岸 輝雄：鉄と鋼，**76**(1990)，126.
- (35) 岡田 稔：鉄と鋼，**76**(1990)，614.
- (36) 流郷和範，本田弘之，新家光雄，小林俊郎：材料とプロセス，**2**(1989)，335.
- (37) A. W. Bowen: Proc. 2nd Int. Conf. on Titanium, (1973)，p. 577.
- (38) 丹羽直毅，出村泰三，伊藤邦夫：鉄と鋼，**76**(1990)，910.
- (39) R. D. Briggs, R. Taggart and D. H. Polonis：文献(26)，p. 65.
- (40) S. B. Chakraborty and E. A. Starke, Jr.: Metall. Trans. A, **10A**(1979)，1901.
- (41) G. W. Salgat and D. A. Koss: Mat. Sci. Eng., **35**(1978)，263.
- (42) 特許広報：昭52-23966，(1977)，23.
- (43) 野末 章，大木恵史，大久保忠恒：日本金属学会誌，**54**(1990)，7，764.
- (44) 茨木善郎，佐々木敏美：日本金属学会誌，**43**(1979)，845.
- (45) Z. Fan, Z. Bachang, H. Ming, W. Zhongherg, X. Zhigiang and W. Jingyou: Proc. Int. Symp. on Microstructure and Mechanical Behaviour of Materials, EMAS, (1986)，p. 945.
- (46) M. Okada：文献(33)，p. 1625.
- (47) 岡田 稔：鉄と鋼，**76**(1990)，614.
- (48) 土田 信，吉田英雄，平野清一：軽金属，**39**(1989)，587.
- (49) 丹羽直毅，新井 聖，伊藤邦夫，高取英男，作山秀夫：材料とプロセス，**1**(1988)，1363.
- (50) 例えば，M. Niinomi, K. Suzuki and T. Kobayashi：文献(33)，p. 217.
- (51) W. R. Kerr: Metall. Trans. A, **16A**(1985)，1985.
- (52) U. Zwicker and H. W. Schleicher: U. S. Patent No. 2892742, June 1959.
- (53) W. R. Kerr, P. R. Smith, L. R. Bidwell, M. E. Rosenblum, F. J. Gurney and Y. Mahajan：文献(6)，p. 2477.
- (54) J. Stinson, R. G. Vogt and D. Eylon: *High Integrity Castings*, Ed. by C. V. White, D. Eylon and F. H. Froes, ASM INT., (1988)，p. 3.
- (55) L. Levin, R. G. Vogt, D. Eylon and F. H. Froes：文献(15)，p. 2107.
- (56) D. Eylon, C. F. Yoder and F. H. Froes：文献(33)，p. 1523.
- (57) F. H. Froes, D. Eylon and C. Suryanarayana: J. Metals, **42**(1990)，26.
- (58) Y. Mahajan, S. Nadiv and W. R. Kerr: Script. Met., **13**(1979)，695.
- (59) 吉村博文，木村欽一，林 正之，石井満男，高村仁一：日本金属学会春期講演概要，(1990)，80.
- (60) 林 正之，石井満男，木村欽一，吉村博文，高村仁一：文献(59)，p. 80.
- (61) 木村欽一，林 正之，石井満男，吉村博文，高村仁一：文献(59)，p. 81.
- (62) 萩原益夫，河部義邦：鉄と鋼，**75**(1989)，221.
- (63) 例えば，大内千秋：日本金属学会会報，**25**(1986)，672.
- (64) 前田尚志，岡田 稔，西川富雄：日本鉄鋼協会第110大会講演概要集，(1985)，p. 440.
- (65) 本田弘之，新家光雄，小林俊郎，村岡義章：鉄と鋼，**76**(1990)，1712.
- (66) 宗木政一，河部義邦，高橋順次：日本金属学会誌，**51**(1987)10，916.
- (67) *Aerospace Structural Metals Handbook No. 4*, Ed. by Mechanical Properties Data Center, Traverse, (1984).
- (68) Aerospace Materials Specification 4983.
- (69) 例えば，岡田 稔，西川富雄：日本金属学会誌，**50**(1986)，555.
- (70) 飴山 恵，山下公彦，稲葉輝彦，時実正治：日本金属学会誌，**53**(1989)，1098.
- (71) 宇野照生，新家光雄：日本金属学会会報，**27**(1988)，631.
- (72) C. Ouchi, H. Suenaga and Y. Kosaka：文献(33)，p. 819.
- (73) 岡田 稔，志田善明：材料とプロセス，**2**(1989)，1312.
- (74) 新家光雄，小林俊郎，本田弘之：材料とプロセス，**3**(1990)，345.
- (75) 新井 聖，竹本 聡，丹羽直毅，伊藤邦夫，高取英男，作山秀夫：材料とプロセス，**1**(1988)，1364.
- (76) 例えば，T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richcher and P. Fisher: Acta Metall., **30**(1982)，2161.
- (77) 例えば，S. Hanada and O. Izumi: Metall. Trans. A, **17A**(1986)，1409.
- (78) 田村今男：鉄と鋼，**56**(1970)，429.
- (79) 小林俊郎，山本浩喜，高林英央：鋳物，**59**(1987)，747.
- (80) M. Niinomi, T. Kobayashi, I. Inagaki and A. W. Thompson: Metall. Trans. A, **21A**(1990)，1733.
- (81) M. A. Iman and C. M. Gilmore: Metall. Trans. A, **14A**(1983)，233.