構造用ベースメタルの最高強度への挑戦

組織制御によるチタン合金の超高強度化

大内 千秋*

1. はじめに

チタンは $\beta \rightleftharpoons \alpha$ の同素変態を有しているために、合金元素の添加や熱処理により種々の変態組織が得られる。また加工熱処理や熱処理による組織制御を通した諸特性の向上が図られるなど、鉄鋼と類似した特質を数多く有している。チタン合金では鋼と同等の高強度が得られる一方、密度が4割程低いために、非常に高い比強度が得られる。この利点のために、高比強度を最も重視する航空機やロケットなど宇宙、航空分野での主要な構造材料として広く用いられている。チタン合金は得られる組織に基づいて α 型、 $\alpha+\beta$ 型および β 型に分類されるが、高強度が得られる合金は $\alpha+\beta$ 型および β 型チタン合金である。実用に供されているこれらの高強度チタン合金の強度水準は、焼鈍状態では900~1100 MPa、溶体化時効処理では1200~1400 MPaである。

近年一層の高比強度化を図るために、チタン合金の超高強度化を目指した研究開発が活発に進められている。新合金開発や新しい加工熱処理法や新熱処理法に基づく超高強度化の研究では、工夫された組織制御を通して強度-延性バランスの向上を併せて目指している。以下ではチタン合金の強化因子について概説した後、 $\alpha+\beta$ 型および β 型チタン合金でいずれも引張強さが1900 MPaに達する超高強度を達成した事例を紹介する。 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の例は、Ivasishinら⁽¹⁾による急速加熱、焼入れ、時効処理によるものであり、また β 型チタン合金の例は筆者ら⁽²⁾の研究であり、冷間圧延、溶体化を2回繰り返した後時効処理を行う方法である。いずれも超高強度化と同時に引張伸び値の向上を達成している点に特長がある。

2. チタン合金での強化因子

チタン合金の強化手法は鋼と類似した点が多いが、チタン特有の強化因子も含まれる。一般的な強化因子として、(1)侵入型元素および置換型合金元素による固溶強化、(2)組織微細化による細粒強化、(3)変態組織強化、(4)時効による析出強化、(5)転位強化、(6)集合組織強化、などがある。鋼と異なり炭化物や窒化物による析出強化が利用し得ない反面、 α 晶でのO, C, Nなどの侵入型元素の固溶範囲が非常に広いことから、これら元素による固溶強化が活用されている。特に酸素による強化が最も広く使われており、実用チタン合金では多くの場合、0.06~0.20質量%の酸素を含有している。許容酸素量の上限は、延性や疲労特性⁽³⁾、或いは遅れ破壊特性⁽⁴⁾などを考慮して決められている。Al, V, Fe, Cr, Mo, Snなどの置換型合金元素による固溶強化は侵入型元素に比較してかなり小さいために、1%以上添加されるのが一般的である。これらの合金元素の選定や添加量は、合金系の選定や β 変態点など、強化以外の他の諸特性への影響を配慮して決定する場合が多い。

一方、細粒強化に関しては、Ti-6%Al-4%V合金での降伏強度の粒度依存性が鋼に比較して小さいことが報告されているが⁽⁵⁾、水素処理法により本合金の組織を1~2 μm まで超微細化した場合には顕著な強化が得られている⁽⁶⁾。チタン合金での組織微細化は通常、高強度化よりも強度-延性バランスや疲労特性の向上の観点から重要視されている。チタン合金の熱処理(焼入れ)により得られるマルテンサイトの硬度は炭素鋼のマルテンサイトよりも柔らかく、むしろ焼入れ後の時効時に析出する α 晶による析出強化により最も高強度化

* NKK 総合材料技術研究所主席研究員(〒210 川崎市川崎区南渡田町1-1)

Achievement of Ultra-High Strength through Microstructural Control in Titanium Alloys; Chiaki Ouchi (Materials and Processing Research Center NKK Corporation, Kawasaki)

Keywords: ultra-high strength, titanium alloy, microstructural control, rapid heating, subgrain, precipitation hardening

1997年3月11日受理

が得られる。β型チタン合金での溶体化時効の場合もβ晶マトリックスへのα晶の微細析出により強化が得られる。以下に紹介するα+β型およびβ型チタン合金での超高強度化の事例もこの時効強化に基づいている。またチタン合金はα晶、β晶とも集合組織形成が顕著であり、強度には集合組織強化が少なからず寄与している。面内および板厚方向の機械的特性の異方性は集合組織形成により大きくなるが、特定方向のみを強化する場合には集合組織制御が有効な強化手法となり得る。

3. 急速加熱法による超高強度化

Ivasishinらはβ rich α+β型チタン合金を用いて、直接通電による急速加熱法により引張強さが1900 MPaに達する超高強度化の達成を報告している。基本的な熱処理は、最高400 K/sまでの加熱速度でβ域に急速加熱後、水冷し時効する方法である。供試材の化学成分とMo当量(Co), β変態点、さらに通常の熱処理における溶体化時効条件とそれにより得られる引張特性を表1に示す。超高強度が得られる基本

的条件は、(1)合金系の最適化、(2)急速加熱前の初期組織の制御、(3)急速加熱の加熱速度と最高加熱温度の最適化、である。必要な初期組織は非常に微細なα晶とβ晶ないしはβの変態組織からなるduplex組織である。α晶、β晶に各々濃縮しているαおよびβ安定化元素は、急速加熱によりβ変態点以上に加熱すると、β単相化に向かって各合金元素の拡散が生じる。その合金組成均一化の過程で、βおよびα晶内に初期組織の微細化度に対応して各合金元素の濃度勾配が生じる。Mo当量で表示した最高濃度(C_{max})と最低濃度(C_{min})およびその差である ΔC の値は、加熱速度と最高加熱温度および合金系に依存して変化する。超高強度化はこの ΔC 値が最適値の時に得られる。

図1には最高強度が得られるチタン合金VT23での加熱温度および ΔC に伴う時効後の引張強さと伸び値の変化を示す。 ΔC が3%で加熱温度が1273 Kの時に最高強度1900 MPaが得られており、 ΔC が0および8%の場合にはピーク強度が低い。また ΔC が3%の時に伸び値が最も高い。チタン合金は通常加熱の場合、β変態点以上に加熱すると急激なβ粒成長を示す。これに対して急速加熱では化学組成の濃度分布が粒成長のバリアになり、図2に示すようにβ粒成長が著しく抑制される。この濃度分布は非常に狭い領域で生じる必要があり、そのために初期組織のα晶粒径が1~2 μmの超微細粒であることが必要となる。

急速加熱によりβ域に加熱した後直ちに水冷し入れすると、微細β粒内に濃度分布を有した準安定β相は、マルテンサ

図1 時効後の強度と伸び値に及ぼす溶体化時の加熱温度と ΔC 値の影響(チタン合金VT23).
1. $\Delta C=0$, 2. $\Delta C=8\%$, 3. $\Delta C=3\%$.

図2 加熱温度に伴うβ粒径の変化. 1. 通常炉加熱, 2. 急速加熱(100 K·s⁻¹).

表1 各種チタン合金の化学成分, Mo当量, β変態点および標準の熱処理条件と得られる引張特性.

合金	化学成分, 質量(%)					Mo 当量 Co 質量(%)	β 変態点 (K)	標準熱処理条件	降伏強度 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
	Al	Mo	V	Fe	Cr						
VT 6	6.0		3.8	0.2		3.2	1233	1173 K, 1 h/WQ+773 K, 14.4 ks	1030	1120	7
VT16	3.0	4.7	4.2			8.5	1123	1073 K, 2 h/WQ+823 K, 28.8 ks	1130	1280	8
VT23	5.3	2.3	4.1	1.0	1.0	9.2	1153	1073 K, 1 h/WQ+773 K, 36 ks	1290	1440	7
VT22	5.4	5.0	2.9	0.9	1.3	13.5	1123	1023 K, 1 h/WQ+823 K, 36 ks	1280	1450	8

イト変態を生じるか、ないしは残留 β 晶として残存する。マルテンサイト変態に際しても、濃度分布がバリアとなりその成長は限定される。引き続き時効処理過程では合金元素の再分配が生じ、微細な β 晶内に超微細な α 晶が析出した時効組織を生じる。このような微細 β 粒と微細分散組織のために、超高強度化に伴って引張延性は向上する。図3には急速加熱により β 化した時に生じる1 μm 当たりの濃度分布差 ΔC と時効後の引張特性の関係を各チタン合金の場合について示す。ピーク強度は各合金とも ΔC が2~4%の時に生じる。しかし合金組成の不均一分布があまりに高い場合や、逆に低い場合には強度は急激に低下する。合金系ではMo当量が9.2%のVT23で最高強度が得られ、Mo当量がこれよりも低い合金や高い合金では強化の割合が低下している。VT23では最高強度として1950 MPaが、また6~7%の伸び値が得られている。

急速加熱の適正な加熱速度や加熱温度は、合金系や初期組織の微細化度により変化するが、重要な点は ΔC が3%前後になる加熱条件の選定である。一般に加熱速度が速くなる程加熱温度は高くなり、また初期組織が微細な程同じ加熱速度では低い加熱温度が適正な条件となる。

4. 新プロセスによる β 型チタン合金の超高強度化

β 型チタン合金は常温で準安定な β 相が存在する合金であり、時効処理により α 晶の析出に基づく時効硬化を生じる。代表的な β 型チタン合金であるTi-15%V-3%Cr-3%Sn-3%Al合金(以下ではTi-15-3と略記する)は、強度な冷間圧

図3 各種チタン合金での ΔC 値に伴う時効後の引張特性の変化。
1. VT6, 2. VT23, 3. VT16, 4. VT22.

延でも β 相が安定に維持され、また冷間成形が可能なために薄板として製造、使用される場合が多い。本合金は通常の溶体化時効処理により1300~1400 MPaの引張強度が得られる。筆者らは本合金薄板での冷間圧延と溶体化の諸条件を厳密に制御することにより、引張強度が1900 MPaに達する超高強度を得た。本法では析出サイトの制御を通して、 α 晶の時効析出の均一微細化の促進を図ったものであり、超高強度化と同時に延性の向上が同時に得られる点に特長がある。図4はC.P.チタンを含め各種チタン合金での強度と伸び値の関係を示す。新プロセスによるTi-15-3合金では強度の増大に伴って伸び値が向上している。

図5に新プロセスを図化して示す。通常のプロセスでは冷間圧延後、溶体化時効処理が行われるが、本法の特徴は時効処理の前に冷間圧延と溶体化を2度繰り返す点にある。溶体化温度は1073 Kで1.2 ks分、時効は773 Kで36 ksと一定であるが、1段目、2段目の冷間圧延時の圧下率、或いは溶体化時の加熱温度と冷却速度を適正に制御する必要がある。第1段目の冷延率(CR1)は50%以上で十分高いことが必要であり、強圧下率程引き続き溶体化時に微細な β 粒組織が得られる。 β 粒が微細な程2段目の冷延時に均一な転位分布の形成が得られる。一方、2段目の冷延率(CR2)はより厳密に制御する必要がある。図6にCR2と時効後の引張特性の関係を示すが、板厚1 mmと2 mmの場合とも冷延率が5~20%の時に超高強度が得られている。20%以上の冷延率では通常の溶体化時効で得られている強度水準へ急激に低

図4 C.P.チタンおよび各種チタン合金の強度と引張伸び値の関係。

図5 新プロセスの冷間圧延、溶体化、時効過程の模式図。

図6 第2段目冷間圧延時の圧下率(CR2)に伴う時効後の引張特性の変化。

図7 時効後の引張特性に及ぼす溶体化加熱速度の影響。

下している。図6では板厚が薄い程高強度が得られているが、これは溶体化処理時の加熱速度と冷却速度の相違に基づく。図7では超高強度が得られている第1、第2段目の冷延率のもとで、溶体化時の加熱速度の影響を示す。加熱速度が速い程、時効後の強度と伸び値が向上している。一方溶体化後の冷却速度は本合金は比較的安定な β 相なために、薄板の場合通常の溶体化では空冷である。しかし、新プロセスでは特に2段目の軽圧下率で冷延、溶体化時の冷却は高冷却速度が不可欠である。

冷間圧延条件と溶体化の諸条件の最適化を図ることにより特性の板厚依存性は軽減でき、板厚3 mm材で降伏強度が

表2 新プロセスによる1 mm材および3 mm材の引張特性。

板厚	引張方向	YS(MPa)	TS(MPa)	El(%)
1 mm	L	1828	1955	16.0
3 mm	L	1777	1894	12.1
	45°	1775	1862	10.3
	T	1795	1902	9.8

図8 通常の溶体化時効材と新プロセスによる時効材の顕微鏡およびTEM組織。
(a)(b)通常プロセス、(c)(d)新プロセス、(a)(c)顕微鏡組織、(b)(d)TEM組織。

1800 MPaに近い超高強度が得られる。表2には引張特性の面内異方性を示すが、圧延長手、直角方向および45°方向の強度異方性は非常に小さく、かつ伸びは10%前後の値が得られている。

新プロセスで得られる超高強度は時効後の組織と密接に関連している。図8に通常の溶体化時効と新プロセスで得られる組織の光顕および薄膜電子顕微鏡(TEM)観察結果を示す。Ti-15-3合金では本図でも見られるように、通常の溶体化時効で得られる組織が、 β 粒界への優先析出と各結晶粒内での針状 α 晶析出が不均一に生じ易いことが知られている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。これに対して新プロセスでは粒界から粒内にわたって全面的な均一析出を生じており、 β 粒界は光顕では明瞭には識別できない。またTEM観察では、 α 晶の析出が極めて微細かつ均一析出を生じていることがわかる。このような微細 α 晶の均一析出が超高強度化の主因であり、また粒界から粒内にわたっての不均一析出の完全な抑制が引張延性の向上をもたらしている。引張破断面の観察では、通常の溶体化時効材では旧 β 粒界に沿った粒界延性破壊がしばしば見られるが、これは粒界への優先析出による粒界から粒内にわたる不均一析出に基づくと考えられる。新プロセスによる時効材の破断

図9 α 晶の析出の温度-時間曲線の模式図。

面は粒内の延性破断で、かつ非常に微細なディンプルを示しており、新プロセスで得られる組織と対応した破面形態を生じている。

新プロセスではまず、第1段目の高圧下率による冷間圧延と溶体化により微細な β 粒を得る。一方第2段目の冷延での圧下率は5~20%に制御するが、この圧下率では溶体化時に再結晶には至らず回復のみが生じる。すなわち2段目の溶体化処理では、 β 粒内にサブグレインが形成し、個々のサブグレイン内には転位のネットワークを含んだ微視組織が得られる。bcc構造の β 晶は典型的な動的回復型の金属に属し、高い積層欠陥エネルギーを持つA1型の回復、再結晶挙動を示すために、軽圧下後の回復過程ではサブグレインを形成する。サブグレインや転位のネットワークは β 粒界と同等の時効 α の優先析出サイトとなる。すなわち新プロセスでは時効時に粒界と粒内の両方にわたって多数存在する析出の核生成サイトを利用して、一斉に α 晶の析出が生じ、ピーク時効では粒界と粒内での不均一析出が解消され、均一微細な析出状態が得られる。第2段目の冷延率を20%以上にすると、溶体化時に再結晶を生じるために、時効後の強度は通常の溶体化時効で得られる強度水準に急激に低下することになる。

一方、溶体化時の加熱速度や冷却速度を高速度化する必要性は、図9に示す α 晶析出の温度-時間曲線に基づいて説明できる。一般にチタン合金の時効析出によりピーク強度を得るには、熱処理型のA1合金の場合と同様に非常に長時間を要する。冷間圧延により β 晶マトリックスに転位が導入されると、歪誘起析出により析出のC曲線は大きく短時間側に移行する。すなわち冷間圧延後溶体化時の加熱速度が遅いと、昇温過程で α 晶の析出が生じるために、溶体化時の合金成分の不均一性が増大する。また2段目の溶体化後の冷却過程では、転位を含んだ回復組織のために冷却速度が遅いと歪誘起析出を生じる。冷却過程での析出は析出物のサイズや形状が不均一になり易く、時効過程での不均一析出の促進因子となりうる。このように溶体化温度で β 晶マトリックスの合金成分の均一化や冷却過程での歪誘起析出を完全に抑

制するために、加熱速度や冷却速度の制御が必要となる。

5. おわりに

チタン合金で1900 MPaの超高強度を達成した2例を紹介したが、いずれも超高強度化と同時に引張伸び値が向上している点に特長がある。 $\alpha+\beta$ 型チタン合金で急速加熱により超高強度が得られている、その詳細な機構は必ずしも明確ではない。しかし超微細な複相組織を初期組織として、極めて微小な領域での合金組成の不均一分布をもとに非常に大きな時効硬化を得ている点に新規性がある。他方、 β 型チタン合金では時効 α 晶の析出サイトとしてサブグレインを新たに導入し、微細で均一な析出を実現している。Tokizaneら⁽⁹⁾は加工熱処理技術を駆使して、低合金鋼のオーステナイト粒径を0.9 μm まで超微細化しているが、この場合にも $\alpha\rightarrow\gamma$ 変態の際の核生成サイトとしてフェライトマトリックスにサブグレインを導入しており、類似な手法として注目される。チタン合金では高強度化に伴って切欠き感受性が大きくなることが知られており⁽¹⁰⁾、単に超高強度化を達成しただけでは実用に供しえない。高強度化と同時に延性の向上を図ることにより、切欠き感受性が改善しうかの検討が今後の課題である。

チタン合金に限らず金属材料の強度や延性、靱性などの機械的性質は光顕組織とTEM観察オーダーの微視組織の両方の影響を受ける。これらの組織は基本的に、再結晶や変態、析出などの核生成、成長プロセスにおける駆動力の増大、あるいは核生成サイトの増大、均一化、さらに種々の金属学的手法による成長の抑制、などを通して超微細化や均一化の方向へ制御することができる。ここに報告した超高強度化を達成した事例は、これらの組織制御の基本因子をより高度に活用することにより、さらなる超高強度や延性の向上が達成できる可能性を示している。

文 献

- (1) O. M. Ivashin, P. E. Markovsky and V. M. Prossorov: *Metalurgy and Technology of Practical Titanium Alloys*, Ed. by S. Fujishiro, O. Eylon and T. Kishi, TMS, (1994), 283.
- (2) C. Ouchi, H. Suenaga and Y. Kohsaka: *Proc. Sixth World Conf. on Titanium*, Ed. by P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, (1988), 819.
- (3) J. C. Williams and G. Lutjering: *Proc. Titanium '80, Science and Technology*, Ed. by H. Kimura and O. Izumi, (1980), 671.
- (4) R. W. Judy Jr, I. L. Caplan and F. D. Bogar: *Proc. Titanium '92, Science and Technology*, vol. 3, Ed. by F. H. Froes and I. Caplan, TMS, (1993), 2073.
- (5) H. Suenaga, Y. Kohsaka and C. Ouchi: *Trans. ISIJ*, **26**(1986), 148.
- (6) 吉村博文：まてりあ，**34**(1995)，141.
- (7) D. Banerjee, C. G. Shelton, B. Ralph and J. C. Williams: *Acta Metall.*, **36**(1988)，125.
- (8) F. Furuhashi, S. Takagi, H. Watanabe and T. Maki: *Metal. and Mater. Trans. A*, **27A**(1996)，1635.
- (9) M. Tokizane, K. Ameyama and K. Takao: *Scripta Met.*, **22**(1988)，697.
- (10) 河部義邦：金属，**65**(1995)，667.