

技 術 資 料

金属チタンの製錬と加工 (II)

高尾善一郎\*・草道英武\*\*

FACTS ABOUT TITANIUM AND ITS ALLOYS (II)

—REVIEW—

Zenichiro Takao and Hidetake Kusamichi

Synopsis:

Titanium ore is iron sand abundantly produced on the sea-coast of Japan, and refining process of iron sand to sponge titanium and consolidation process of titanium are being successfully carried out on the industrial scale in Japan. A brief description of them was published in the previous issue.

In this paper, described are the processing of titanium and titanium alloys both in Japan and the United States of America, metallographical properties of titanium and various characteristics of them as a structural material.

Discussions contained in the main text are as summarized below.

- XI Physical properties of titanium.
- XII Chemical compositions of unalloyed and alloyed titaniums and their mechanical properties.
- XIII Metallographical properties of titanium.
  - (1) Phase diagrams
  - (2) Comparison with Fe-C alloy and martensitic transformation
  - (3) Structures of titanium alloys and their characteristics
  - (4) Heat treatment of titanium alloys
    - a. Heat treatment of 2Al-2Fe-titanium alloy
    - b. Heat treatment of 5V-titanium alloy
    - c. Discussion on the heat treatment of titanium alloys and on a new titanium alloy-6Al-4V-titanium alloy
- XIV Processing of titanium and titanium alloys
  - (1) Forging of titanium and titanium alloys
  - (2) Rolling
  - (3) Extrusion
  - (4) Tubing and wire drawing
  - (5) Machining
- XV Weldability, corrosion resistance, descaling and conversion curves for hardness and strength
- XVI Conclusions (XIV, XV and XVI is to be printed in the next issue)

〔第 41 年第 8 号 899 頁よりつづく〕

XI. 金属チタンの物理的性質

工業用純チタンと他の構造用金属材料との物理的性質を比較して、特に興味を引く工業用純チタンの性質は、

- (1) 高融点であること
- (2) 885°C で結晶構造が変化すること
- (3) 比較的比重が小さいので強度/密度の値が特に大きいこと
- (4) 熱伝導度が小さくまた熱膨張係数も小さいことの 4 点である。Table 9 にヨード法純チタン、アルミニウム合金 75-ST-6、マグネシウム合金 AZ

-31X および不銹鋼 AISI 302 の物理的性質の比較表をかかげた。

XII. チタン及びチタン合金の化学組成と抗張性質

純度が高いチタンは硬度が低い。最も純度の高いチタ

\* 大阪チタニウム製造株式会社取締役  
株式会社神戸製鋼所研究部長  
\*\* 株式会社神戸製鋼所研究課



Photo. 1. Shown is a 1000 pound titanium ingot, produced by Kobe Steel.

Table 9. Comparison of physical properties of titanium and other structural materials.

Property	Commercially pure titanium	Al alloy 75-ST-6	Mg alloy AZ-31X	Stainless steel AISI 302
Melting range °C	1725 (Ti)	476~638	565~632	1400~1420
Crystal structure type	H.C.P. below 885±5°C B.C.C. above 885±5°C (Ti)	F.C.C.	H.C.P.	F.C.C.
Lattice constant KX unit	3.276 and 4.6833	4.0413 (Al)	3.2033 and 5.1998 (Mg)	—
Density gr/cm <sup>3</sup>	4.5	2.80	1.78	7.93
Atomic number Atomic weight	22 47.90	13 (Al) 26.97 (Al)	12 (Mg) 24.32 (Mg)	26 (Fe) 55.84 (Fe)
Tensile modulus of elasticity (×10 <sup>2</sup> kg/mm <sup>2</sup> )	108.5	72.8	45.5	195
Torsional modulus of elasticity (×10 <sup>2</sup> kg mm <sup>2</sup> )	45.5	26.6	16.8	87.5
Poisson's ratio	0.34	0.33	0.35	0.3
Electrical resistivity (20°C) micro ohm-cm	55	5.75	9.3	72
Electrical conductivity % of copper	3.1	30.0	18.5	2.35
Thermal conductivity cal/cm <sup>2</sup> /sec/°C/cm	0.036	0.29	0.23	0.039
Thermal expansion cm/cm/°C (20~100°C)	9.0×10 <sup>-6</sup>	23.6×10 <sup>-6</sup>	26.0×10 <sup>-6</sup>	17.3×10 <sup>-6</sup>
Specific heat cal/gr/°C (room temp.)	0.13	0.23	0.25	0.12

ンは沃化チタンを熱分解して得られるヨード法チタンでチタン分は 99.9% 以上あり、ブリネル硬度は通常50前後である。工業的に生産されるのはクロール法チタンでこのものは海綿状で得られるから、これをスポンジチタンと称し、チタン分は最低 99.0%, 通常は 99.4%以上でまたブリネル硬度は通常 100~200 である。これを特殊熔解炉で熔解鑄造してチタン鑄塊とする方法については前稿で紹介した通りである。かくして生産される工業用純チタン鑄塊は最高の品質管理を受け乍ら加工工場で加工されて殆んど純度を低下することなく各種製品となる。従来スポンジチタンのブリネル硬度は 160~200 であつたが最近我国で生産されるスポンジチタンの硬度は通常 110~160 になり米国の主要生産会社 T.M.C.A. および Du Pont 社のチタン製品より純度がよい。また外国製品に比して国産スポンジチタンの水素含有量は極めて微量であることも特長となつている。この優れた国産スポンジチタンを熔解加工して製造した各種工業用純

チタンの化学組成と抗張性質をヨード法チタンのそれと比較表示すれば Table 10 の通りである。KS-50 に該当する高純度の工業チタンは米国においてはまだ市販されていない。

工業用純チタンは加工性よく構造用材料としてアルミニウムと鉄との中間的性質を示し極めて有望な材料と考えられるが前述した通り適当な合金元素を選びチタン合金とすることによつて更に優れた構造用材料として使用する事ができる。Fig. 11 に示す通りアルミニウム合金はマック数が1を超える超音速航空機の機体材料として使用するには高温強度が低過ぎる。工業用純チタンについても同様のことが考えられる。然しステンレス鋼を使用するには比重が大きく現在ではその必要がないので勢い軽いチタン合金を開発することによつて 400°C 以下の構造用機体材料として利用しようという計画が進められている<sup>3)</sup>。Fig. 12 にチタン、チタン合金、アルミニウム合金およびステンレス鋼の高温強度比較図を示し

Table 10. Comparison of chemical composition and mechanical properties of Iodide titanium and commercially pure titanium.

Material designation and grade	Chemical composition %						
	Ti min.	C max.	Fe max.	Si max.	O <sub>2</sub> max.	N <sub>2</sub> max.	H <sub>2</sub> max.
Iodide titanium, purest	99.97	0.02	0.01	0.005	0.01	0.003	0.001
KS-50, commercially super pure	99.5	0.03	0.15	0.10	0.10	0.03	0.001
KS-70, commercially pure, high ductility	99.4	0.08	0.30	0.10	0.20	0.03	0.001

Designation	Mechanical properties				
	U.T.S.	Y.S.	Elong.	R. A.	B. H. N.
Iodide-Ti	26 min.	15 min.	50 min.		90 Vickers max.
KS-50	35~49	25~45	30~45	40~70	110~145
KS-70	49~70	40~65	20~35	40~60	146~200

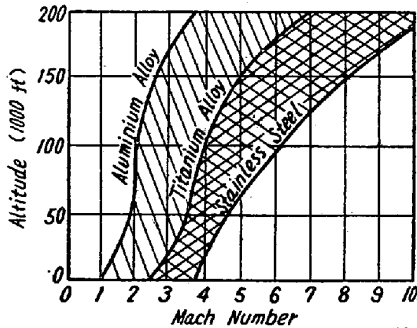


Fig. 11. Relation between flight speed altitude and surface temperature of airplane, and application limits of aluminium, titanium and stainless steel (Spencer L. Shaw)

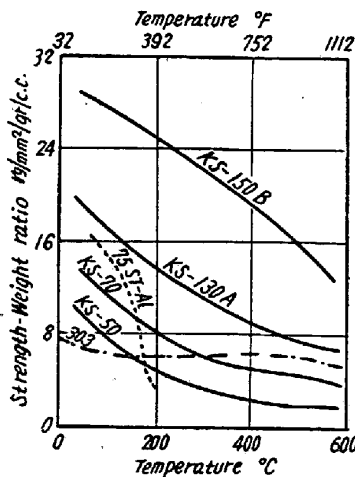


Fig. 12. Strength-weight ratio vs. temperature for KS-50, KS-70, KS-130A, KS-150B, 75ST-Al and 303 stainless steel.

た。縦軸は強度—密度比が示してある<sup>2)</sup>。チタン合金は400°Cまでの構造用材料として最も優れた抗張性質を示している。

次に金属チタンの機械的性質におよぼす合金元素の影

響について述べる。

1) 炭素: 最近のスポンジチタンを用いて機械的性質におよぼす炭素の影響について研究した結果を Fig. 13 に示す<sup>4)</sup>。炭素濃度が0.08%以上になると酸素その他の成分に変化が無くとも抗張力は49 kg/mm<sup>2</sup>以上、伸び率は30%以下、ブリネル硬度は145以上となり所謂KS-70の機械的性質を示す様になる。0.2%以上炭素が混入すると現在の工場熔接では結果がよくないので工業用純チタン炭素は一般に0.2%以下と規定されている。Fig. 14は0.04%, 0.20%および0.90%の炭素を含むチタンの各温度におけるシャルピー値を示した。顕微鏡組織を調べると0.05%以上炭素を含んだ工業用純チタンには炭化物の析出が認められるがこの炭化物はシャルピー値を劣化させる原因になっていると考えられる。

2) 酸素および窒素: 金属チタン中の酸素および窒素はチタンの抗張性質に大きな影響を与えるが特に窒素の

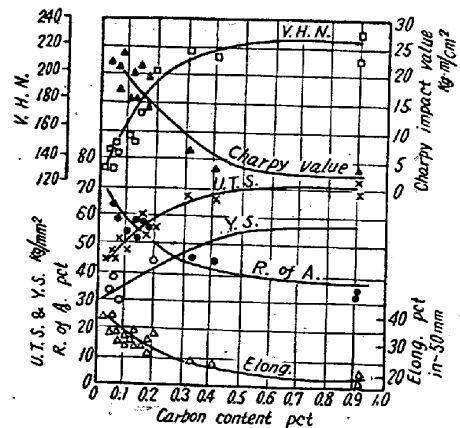


Fig. 13. Effect of carbon on the tensile properties, hardness and impact value of kroll process titanium.

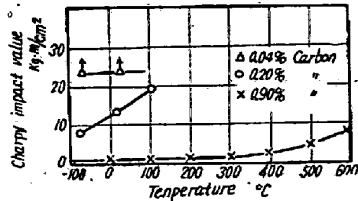


Fig. 14. Effect of carbon on the impact value of Kroll process titanium at various temperatures.

作用は大きい。T.M.C.A.の研究結果を示すと Fig. 15 の如くである<sup>5)</sup>。縦軸はヴィツカース硬度、横軸は酸素濃度が取つてあり各硬度—酸素濃度曲線は窒素濃度が夫々一定の場合のものである。チタン硬度または強度と窒素濃度が簡単な測定から得られるならば各換算図表を利用して大略の酸素濃度は推定できる。窒素は通常0.02%チタン中に含まれている。工業用純チタンの抗張性質に窒素は勿論大きな影響を持っているけれども窒化速度は酸化速度より小である。工業用純チタンは加工中酸素に汚染される可能性が大きい。従つて酸素は合金元素中最も重要な因子と目されている。

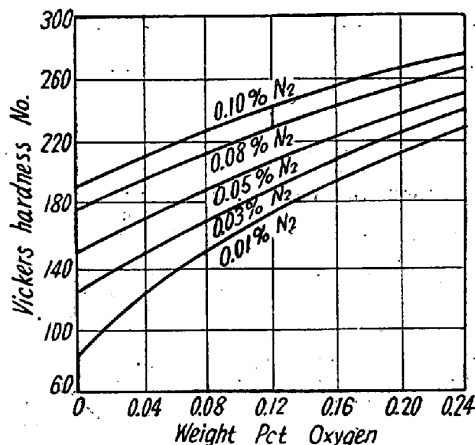


Fig. 15. Correlation of oxygen and nitrogen content of titanium with Vickers hardness (T.M.C.A.)

3) 水素: 工業用高純度チタンの水素含有量は 300 p.p.m.(0.03 wt%) 以上となることは殆んどないが、かかる試料と真空焼鈍処理して 10 p.p.m. に脱水素した試料と比較試験しても抗張性質におよぼす水素含有量の影響は無視し得るものである。然しシャルピー値に与える影響は無視できない。R. I. Jaffee et al の研究によれば Fig. 16 に示す如く 30 p.p.m. 以上のチタンは著しく衝撃値が低下するので将来は 30 p.p.m. 以下のチタンが要求されるかも知れない。またその場合析出水化物の組織如何によつて衝撃値は異なるので適当な熱処理が必要である<sup>6)</sup>。

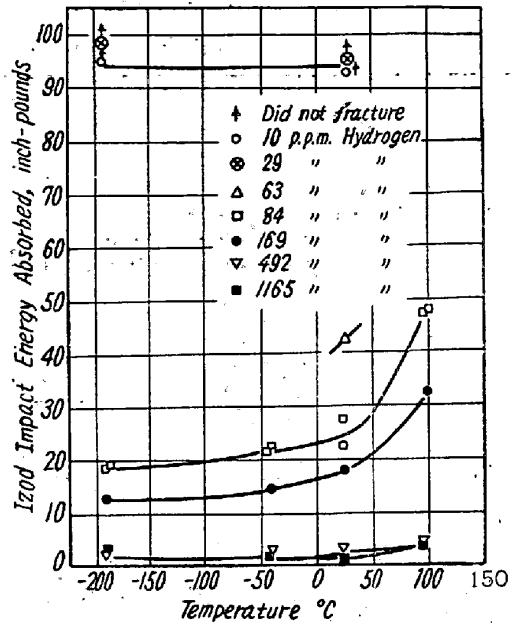


Fig. 16. Effect of hydrogen on impact properties of high pure titanium. Specimens cooled through hidride-precipitation range at about 15° to 20°C per min (R.I. Jaffee et al)

4) アルミニウム: Fig. 17 に Al 濃度が Ti-Al 合金の抗張性質に与える影響を示した<sup>7)</sup>。強度は Al の添加によつてかなり改善されるが伸び率はかなり保つことができる。

この研究では 7.5% 以上の Al を含んだチタン合金は圧延不可能であつた。Ti-Al 合金は常温組織が純チタンと同様に  $\alpha$ -Ti であるから熔接性は純チタンと同様に良好で更に比重は小さく耐熱性は改善される等の理由から強化合金元素として Al は最も多く利用される。

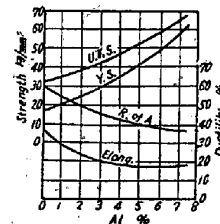


Fig. 17. Influence of aluminium content on the properties of binary Ti-Al alloys prepared from Iodide titanium. (R.I. Jaffee et al)

5) その他の元素 Battelle Memorial Institute の研究によれば二元合金の抗張性質について調査した結果各合金元素は次のように分類される<sup>8)</sup>。(1) 上記酸素窒素等の非金属元素は凡て少量の混入で ductility を著しく悪くするものに属する。その他 Be および Si がこ

れに属し Table 11 中に斜線を加えこれを示した。

(2) Ag, Zr 等の強度および ductility に殆んど影響を与えないものは○で囲み (3) Ni, Zn 等強度にわずかに影響を与えるものはマークを附せず (4) Al, Mo 等のかなり強度を改善するものは—を (5) Mn, Cr 等の強度を大きく改善するも ductility を大きく損わないものは—を附した。

Table 11. Binary alloys investigated by Battelle.

Group of periodic system							
1	2	3	4	5	6	7	8
H			C	N	O		
Cu	Be	(B)	Si	V	Cr	Mn	Fe
(Ag)	Zn	Al	(Sn)	(Sb)	Mo		Co
			(Pb)	(Bi)	W		Ni
			(Ge)	Cb			
			(Zr)	Ta			

強化合金元素として代表的なものは Mn である。Fig. 18 に Ti-Mn 合金の抗張性質に与える Mn 濃度の影響

を图示した。

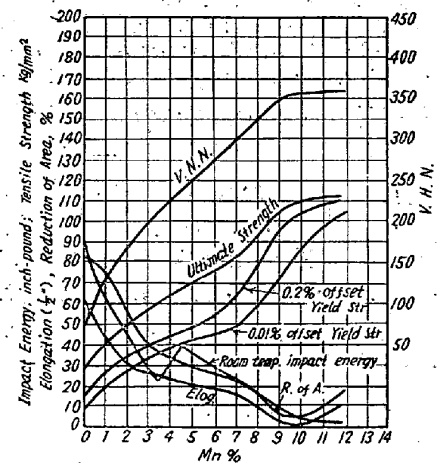


Fig. 18. Influence of manganese content on the properties of binary Ti-Mn alloys, prepared from Iodide-titanium: (R. I. Jaffee et al)

各元素が実用チタン合金に如何に利用されているかを示すために Table 12 に実用合金成分強度および組織一覧表をかかげた。

### XIII. 金属チタンの金相学

#### 1) 状態図<sup>10)</sup>

室温の金属チタンは稠密六方晶に属し格子常数は  $a = 2.944KX$ ,  $c = 4.674KX$  である。885°C で変態があつて  $\alpha$  相から  $\beta$  相に変わる。  $\beta$  相のチタンは体心立方晶で格子常数は  $a = 3.276KX$  である。

Table 12. Chemical composition, mechanical properties and heat treating properties of unalloyed and alloyed titaniums.

Designation	Producer	Nominal composition	U. T. S. kg/mm <sup>2</sup>	Y. S. kg/mm <sup>2</sup>	Elong. %	Brinell hardness	Micro-structure
Iodide Ti	—	99.9% Ti	26—34	14—17	55	50	$\alpha$ after slow cooling
KS-50	Kobe steel	99.5% Ti min.	35—49	25—45	30—45	110—145	
KS-70	Kobe steel	99.4% Ti min.	49—70	40—65	20—35	146—200	
A-55	Rem-Cru	"	45.5	38.5	20		
A-70	Rem-Cru	"	56	49	15		
Ti-75A	TMCA	"	52.7—70	42—63	20—25	190—240	
Ti-100A	TMCA	99.3% Ti min.	70—84	56—77	15—20	250—290	
A-110AT	Rem-Cru	5Al-2.5 Sn	91	77	18		
KS-130B	Kobe Steel	5Al-1Cu	91—105	75min.	10—25	250—350	$\alpha + \beta$
Ti-140A	TMCA	2Cr2Fe-2Mo	91—105	80.5—94.5	12—15	310—350	
Ti-150A	TMCA	2.8Cr-1.5Fe-0.2O <sub>2</sub>	98—115.5	84	12min.	311—364	after slow cooling, and $\alpha' + Ret. \beta$
Ti-155	TMCA	5.5Al-1.5Cr-1.5Fe-1.5Mo	105min.	98min.			
KS-130A	Kobe Steel	2Al-2Fe	91—105	75min.	10—25	250—350	after quenching
KS-150A	Kobe Steel	5Al-2Cr-1Mo	105—130	90min.	10—20	300—400	
KS-150B	Kobe Steel	5Al-2Cr-1Fe	105—130	90min.	10—20	300—400	
C-130AM	Rem-Cru	4Al-4Mn	98	91	10		
RS-110	Republic Steel	2Fe-4Cr	84—108.5	77—87.5	12—20	25—40 (RC)	

RS-110BX RS-130 RS-140X MST-3Al-5Cr MST-4Al-4Mn MST-6Al-4V	Republic Steel Republic Steel Republic Steel Mallory Sharon Mallory Sharon Mallory Sharon	1.5Al-3Fe 4Al-4Mn 5Al-2.7Cr-1.3Fe 3Al-5Cr 4Al-4Mn 6Al-4V	The same as C-130 108.5 The same as C-130 105-140	AM. 101.5 AM. 91-126	13.5 9-13	30-38 (RC)	
Ti-150B C-110M RS-120 MST-3Mn Complex MST-8Mn	TMCA Rem-Cru Republic Steel Mallory Sharon Mallory Sharon	4.5Cr-4.5Fe-4Mo 8Mn 7Mn 3Mn-1Cr-1Fe-1Mo-1V 8Mn	108.5-115.5 84 91-119 150(?) The same as C-110M	94.5min. 77 84-112	8-12 10 10-20	300-350 28-40 (RC)	$\alpha + \beta$ after slow cooling, and Ret. $\beta$ after quenching
30-Mo alloy	On trial	30 Mo					Stable $\beta$ after slow cooling or quenching

この時の体積変化は約 0.1% で比較的小さく従つて Dilatometer 曲線には僅かにあらわれるのみである。β から α への変態は瞬間的におこり急冷によつてもこの変態を阻止することができない。885°C 以下の温度から焼入れた組織は equiaxed grain structure (Fig. 19) で変態点より高い温度から焼入れた組織は acicular type of structure (Fig. 20) である。

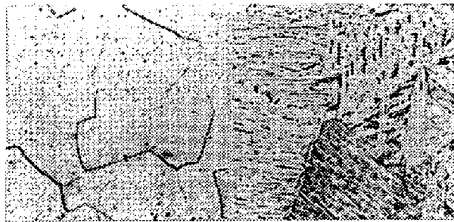


Fig. 19. ×500 (2/3) 787°C/W.Q. equiaxed  $\alpha$   
Fig. 20. ×500 (2/3) 926°C/W.Q. transformed  $\beta$  (acicular  $\alpha$ )

Figs. 19 to 20. Unalloyed titanium, heat treated as indicated.

合金元素の添加はチタンの変態温度を変える。Fe, Cr, Ni, Mn, Cu, V, Mo, Cb, Ta, Ag および W 等の合金元素は β 相を低温側に広げて変態温度を下げるからこれ等の元素は “β-formers” と呼ばれる。Al, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> および C 等の添加元素は変態温度を上げるので “α-formers” または “α-stabilizers” と呼ばれる。

チタンの結晶構造内部における合金元素の原子排列から分類すれば侵入型と置換型合金元素とに分けられる。従つて各元素の分類表を作製すると Table 13 に示す通りとなる。

チタンに対して各元素がどの様に α を安定化し或いはまた β を安定化するかということは熱力学的平衡条件を満足する平衡状態図に表わされる。二元合金状態図の型

Table 13. Classification of alloying elements.

α-stabilizing		β-stabilizing	
interstitial	substitutional	interstitial	substitutional
C	Al B	H <sub>2</sub>	Ag Co Cr Cu Fe Mn Ni W
O <sub>2</sub>	(Pb?)		Cb Mo Ta V
N <sub>2</sub>	Sn		Zr

に応じて合金元素を分類すると次の4群になる。

- (a) 包析型 Al, Sn, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C, B, (Fig. 21)
- (b) 共析型 Cu, Fe, Mn, Ni, H<sub>2</sub>, Ag, W, Co, Cr, Si (Fig. 22)

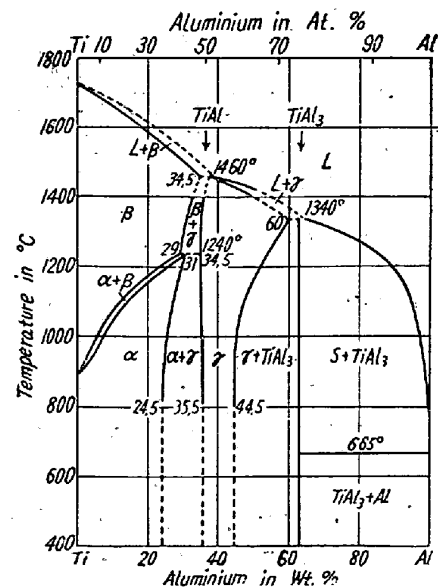


Fig. 21. Ti-Al diagram (Type a. limited solubility in β, limited but higher solubility in α.)

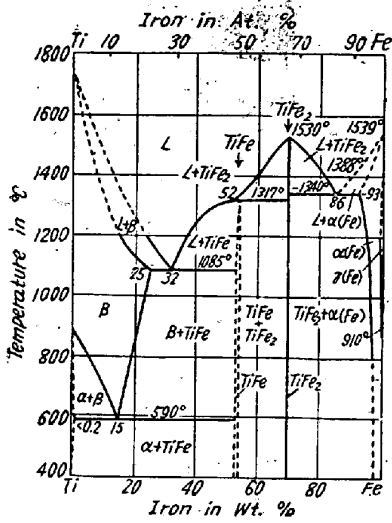


Fig. 22. Ti-Fe diagram (Type b. partial solubility in  $\beta$ , very limited solubility in  $\alpha$ .)

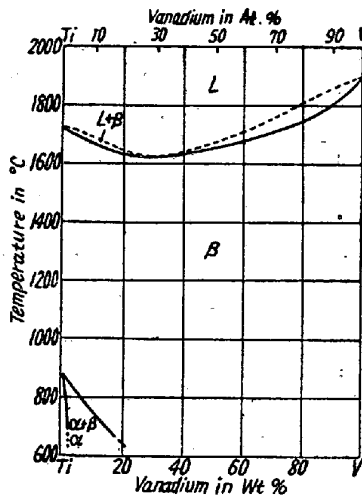


Fig. 23. Ti-V diagram (Type c. complete solubility in  $\beta$ , limited solubility in  $\alpha$ .)

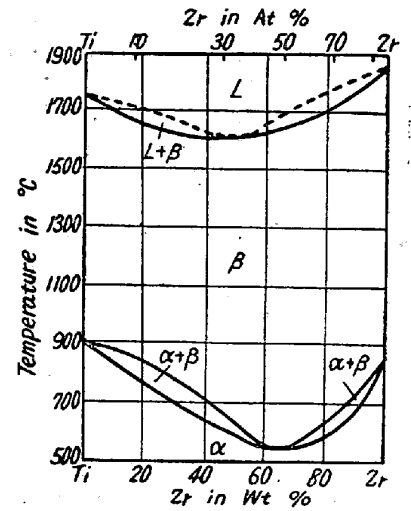


Fig. 24. Ti-Zr diagram (Type d. complete solubility in  $\alpha$  and  $\beta$ .)

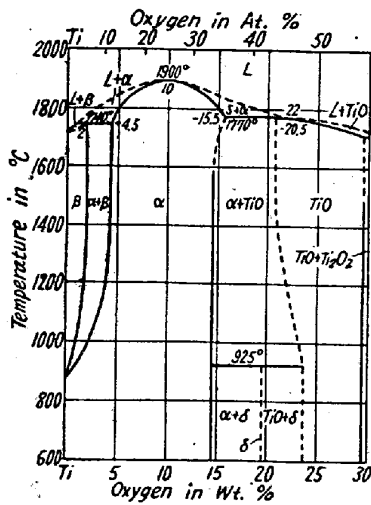


Fig. 25. Ti-O system.

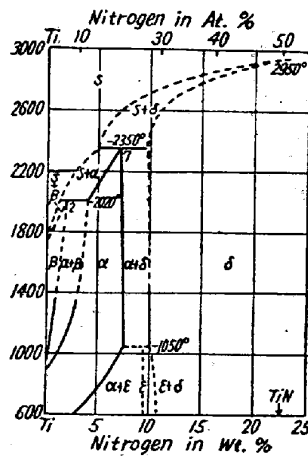


Fig. 26. Ti-N system.

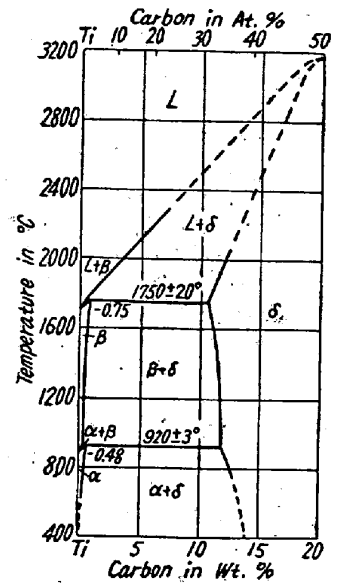


Fig. 27. Ti-C system.

(c)  $\beta$ -固溶型 V, Mo, Cb, Ta (Fig. 23)

(d)  $\alpha+\beta$ -固溶型 Zr (Fig. 24)

Al および Sn は Fig. 21 に示した様に金属チタンの状態図が(a)の包析型となる金属元素である。O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> および C は 3つの重要な侵入型元素で Al と同様な状態図となる。(Fig.25~27) Al, O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> は強力な  $\alpha$ -formers で  $\alpha+\beta$  二相合金の  $\alpha$  相中によく固溶する。従つてその場合  $\alpha$  相は強度が増すが反面 ductility を減少させる。また  $\alpha-\beta$  変態温度を上昇させる力も大きい。前述の特長の他に合金元素としての添加も容易である理由から Al は  $\alpha$  単相合金用添加元素としても

$\alpha+\beta$  二相合金用添加元素としても工業的に多く利用されている。Sn は強力な  $\alpha$ -formers ではないが Al と併用すると展性を減少させることが少なく強度を大きくすることができるので利用されている。

(b) および (c) は高強度チタン合金を生産する上に重要な意味を持つている。Cu, Ni, Cr, Fe および Mn の状態図を Fig. 28 に示したがこれ等元素の添加に基づく共析変化は次の通りにおこる。

$\beta \rightarrow \alpha +$  共析化合物

然し共析化合物を形成するために1ヶ月以上要することが多い。通常のチタン合金は 10% 以下の合金元素を

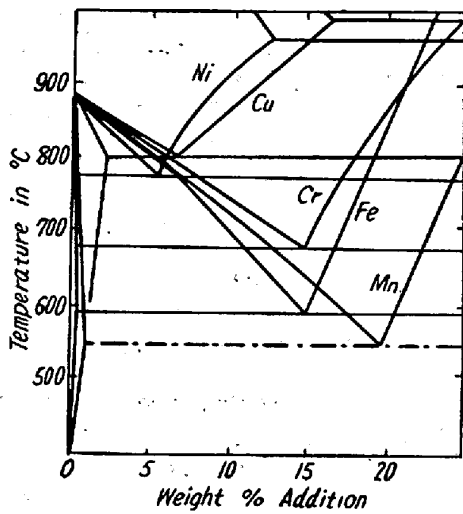


Fig. 28. Titanium rich end of binary diagrams with copper, nickel, chromium iron and manganese.

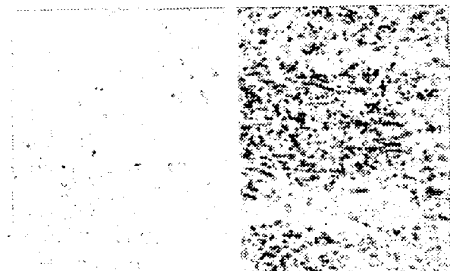


Fig. 29.  $\times 150(2/3)$

Quenched from  $\beta$  regions; retained  $\beta$ .



Fig. 30.  $\times 150(2/3)$

Rolled and stabilize-annealed at  $\alpha+\beta$  regions; globular mixture of  $\alpha+\beta$ .

Figs. 29 to 30. Microstructure of commercial  $\alpha+\beta$  alloy (R.C. 130A : 8% Mn). Heat treatment : as indicated.

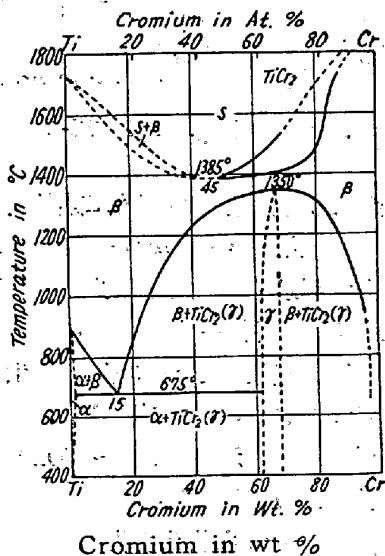
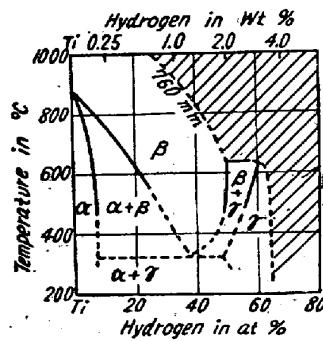


Fig. 31. Ti-Cr dtagram. This system is interesting in so far as it is a transition stage between types b and c.

含んでいるが室温で使用する場合には共析変化は殆んどおこらず従つて重要でない。この場合 (b) も (c) も同様に Fig. 23 に示される状態図が利用され徐冷組織は  $\alpha+\beta$  となりこれ等2相が微細な equiaxed mixture となつた合金の性質は一般に良好で現在の実用合金は多くこの種に属する。Fig. 29. は  $\alpha+\beta$  合金 (Rc 130A 8% Mn) を  $\beta$  相から焼入れした組織で残留  $\beta$  であるが Fig. 30 は  $\alpha+\beta$  混合域で熱間圧延後この領域で焼鈍した組織を示している。これは  $\alpha$  (灰色) と  $\beta$  (白) の好ましい混合組織を呈している。この組織は  $\alpha$  チタンおよび  $\beta$  チタンの諸性質が最も適当に持ち合わされて更に  $250^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$  で加熱中も相変化がおこらず比較的安定な合金になつている。

共析型に属する Cr は  $\beta$  相に完全に固溶する点他と異つている。また  $H_2$  は共析型に属する侵入型に原子排



列することが他の元素と異つている。Fig. 31, 32 にTi-Cr および Ti- $H_2$  の状態図を示した。

(2) Fe-C 系との類似性およびマルテンサイト変態

チタンおよびチタン合金は最初熱処理してもそ

の価値を増すものではないと考えられていた。その後の研究によつてこれは間違いであることがわかつた。更に最近では機械的性質に対する成分の影響は熱処理の際の諸現象を考慮する事によつて非常に明瞭になつてきた。

従つてチタン合金の熱処理性に関する研究はチタンの実用研究中最も重要なテーマの一つとなつている。

チタンの機械的性質は Fe-C 系合金の性質と同様であつて、さほど成分には依存しないで現われた相とかその割合によるものである。

純チタンでは稠密六方  $\alpha$  相が常温から  $850^{\circ}\text{C}$  までの温度範囲で安定な体心立方晶の相に変る。(鉄では低温で安定な  $\alpha$  相が  $910^{\circ}\text{C}$  においてこの温度以上で安定な  $\gamma$  相に変る) Table 14 に鉄とチタンの結晶構造を比較表示した。

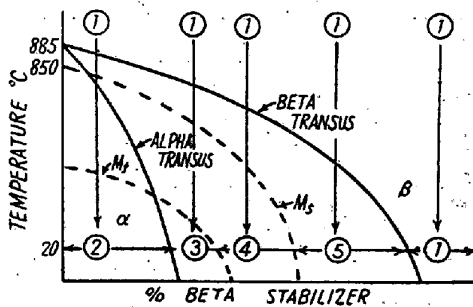
チタン合金の熱処理性質を説明するには Fig. 33 を利用するとよい。Fig. 33 から容易に考えられる様に冷却中のチタン合金はマルテンサイト変態を受ける。 $\beta$  相は焼入れするとマルテンサイト  $\alpha'$  即ち  $\alpha'$  に変態する



Table 14. Crystallography of pure titanium and iron.

	Titanium	Iron
Low-temperature phase	$\alpha$	$\alpha$ or ferrite
Name	H.C.P.	B.C.C.
Crystal structure	2.95Å	2.86Å
Lattice constant, a	4.68	—
c	—	—
Transition temperature	885°C	910°C
High temperature phase	$\beta$	$\gamma$ or austenite
Name	B.C.C.	F.C.C.
Crystal structure	3.29Å	3.57Å
Lattice constant	—	—

傾向がある。図中の Ms 線即ちマルテンサイト変態の開始線が常温以上の成分範囲では (2)(3) および (4) 焼入後の  $\beta$  は主として  $\alpha$  から成りそれに多少の残留  $\beta$  が含まれる場合と含まれない場合とある。Ms 線が常温より低い成分範囲では (5) 焼入組織は残留  $\beta$  となる。残留  $\beta$  は時効させると安定な  $\beta$  に変わるがこの時硬化する。 $\beta$  変態が常温より低い成分範囲では (1) 焼入組織は安定  $\beta$  となる。



- As quenched structure
- ① Wholly stable beta
  - ② Martensitic alpha (After aging would become stable alpha.)
  - ③ Martensitic alpha (After aging would become stable alpha and beta.)
  - ④ Some martensitic alpha and remainder beta
  - ⑤ Wholly unstable beta

Fig. 33. Schematic metastable diagram for titanium alloys. Ms and Mf lines represents martensite start and finish. Ms temperature for pure titanium according to Duwez. Mf temperatures have not been measured for any of the alloys.

二元チタン合金の組成と熱処理組織との関係を表で示すと Table 15 となる<sup>11)</sup>。

チタンおよびチタン合金を焼入組織および徐冷組織から分類すれば既に示した Table 12 の通りとなる。工業用純チタンを焼鈍すれば多くの場合完全な  $\alpha$  組織であるが微量含まれる不純分元素の影響で  $\beta$  相が共存するこ

Table 15. Structure of binary alloys of titanium at room temperature (weight % of alloying elements).

Beta stabilizer	② and ③	④	⑤
Quenched structure	$\alpha'$	$\alpha'$ + Ret. $\beta$	Ret. $\beta$
Slow cooled structure	$\alpha$ or $\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
Al in wt. pct.	25	—	—
B	0.04	—	—
C	0.08	—	—
Cb	6	6—36	36—50
Cr	1	1—6.5	6.5—50
Fe	0.2	0.2—5	5—30
H <sub>2</sub>	0.2	0.2—1.4	—
Mn	1	1—6.4	6.4—40
Mo	1	1—12	12—50
N <sub>2</sub>	7	—	—
Ni	0.1	0.1—8	8—10
O <sub>2</sub> in wt. pct.	1.5	—	—
Ta	1.5	1.5—45	45—50
V	4	4—15	15—50
W	1.5	1.5—25	25—50
Zr	5.0	—	—

ともある。

(3) チタン合金の組織からした分類と夫々の特性。チタン合金をその組織から分類すれば上記した通り、(1)  $\alpha$  (2)  $\alpha + \beta$  (3) 残留  $\beta$  (熱処理可能) および (4)  $\beta$  (熱処理不能) の4種となるがそれぞれの特長および短所を表示すれば Table 16 となる。

Table 16. Characteristics of titanium alloys.

Type	Advantages	Disadvantages
$\alpha$	650°C まで強度を保つ。1100°C まで酸化に耐え、従つて高温鍛造も可。熱処理により脆化しない。熔接展性及び強度は母合金と同程度。低温で展性が良い。水素脆性がおこり難い。	シートの曲げ展性が $\alpha + \beta$ 合金より悪い。又 $\beta$ 合金よりかなり悪い。 $\alpha + \beta$ 合金よりも熱間加工の為に大きなエネルギーを要する。
共析型 $\alpha + \beta$	純チタンの約2倍の強度を有つ。300°C 以下で $\alpha$ 合金及び $\beta$ 合金より強い。展性が良い。曲げ展性が勿論良好。鍛造・圧延・成形が $\alpha$ 合金及び $\beta$ 合金より容易。比較的産出が容易。熱処理により強度を大きく出来る。	熱処理が適当でなければ展延性を損う。 $\alpha$ 合金より熔接性が悪い。430°C 以下で強度を保つに過ぎない。熱的に不安定 ( $\omega$ 現象及び共析変化) 水素脆性をおこし易い。
固溶体型 $\alpha + \beta$	共析型 $\alpha + \beta$ 合金の特長その他、水素脆性少し。熔接も可能。熱的に比較的安定で高温で共析変態がおこらない。	固溶体型合金元素が多くなれば熱的に不安定となる ( $\omega$ 現象がおこり易くなる。)

不安定 (熱処理性) $\beta$	展延性がよく、焼入れで中程度の強度を保つ加工後にある程度熱処理によつて強度を大とすることが出来る。高温強度は $\alpha + \beta$ 合金と同様	180°~430°Cで長時間保持すれば脆くなる(ω現象)成分の調整が困難である。戦略合金元素を多く要する。
安定 $\beta$	特に展延性が良い。又曲げ展性も目立つてよい。約 540°C まで強度を保つ。強度を高くするために熱処理を要しない。熱処理不要で失敗がない。ある成分のものは熔接性がよい。	成形時スプリング・バックが大きい。不安定 $\beta$ 合金より更に多くの戦略合金元素を要する。比較的比重が大きい。

(4) 各種チタン合金の熱処理

各種チタン合金の中徐冷組織が $\alpha + \beta$ となり焼入組織がマルテンサイト $\alpha'$ +残留 $\beta$ となるものの中代表的なKS-130Aチタン合金の熱処理について述べよう。多くの実用チタン合金の熱処理性質はKS-130Aと比較すれば200°C~600°Cの温度範囲で再加熱すると焼鈍後の組織も幾分不安定である。然しこの点を除いてはKS-130Aの熱処理性質と類似している。次に15% Vi-Ti alloyを例にかかげて焼入組織が残留 $\beta$ で徐冷組織が $\alpha + \beta$ となるチタン合金の熱処理性質について述べた。最後に各種チタン合金の総括熱処理説明図を用いてチタン合金の熱処理に関するしめくりをした。

(i) KS-130A (2Al-2Fe-Ti alloy) の熱処理性質<sup>12)</sup>

(a) 焼入組織と焼鈍組織

KS-130Aは常温組織が $\alpha + \beta$ で熱処理可能合金である。500°C~1100°Cの各温度から水焼入れした時の硬度はFig. 34の様になり1000°C以上ではV. H. N. 460以上である。950°C以下の温度から焼入れした場合は温度が下るに従つて硬度は急激に減少し700°CではV.H.N. 285となり700°C以下は700°Cと同一硬度を与える。これはまた焼鈍硬度(700°C 1h.  $5 \times 10^{-5}$  mm Hg 真空保持後炉冷)と同一硬度である。

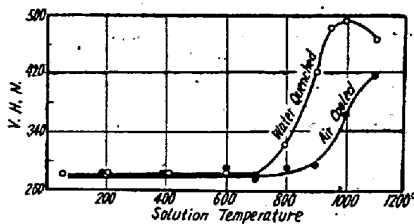


Fig. 34. Effect of solution temperature on hardness of Ti-Fe-Al alloy.

これを組織と比較すれば一層明瞭となる。1000°C以上の高温から焼入れると組織は $\alpha'$ と少量の残留 $\beta$ から成

る。950°Cから焼入れると( $\alpha'$ +残留 $\beta$ )組織中に少量の $\alpha$ が認められる様になり900°Cではこの $\alpha$ が次第に多くなつている事が明らかで800°C以下では焼鈍組織と同一になる。

焼鈍組織は $\alpha$ と $\beta$ が細く混合した状態である。焼入および焼鈍組織をFig. 35~38に示した。

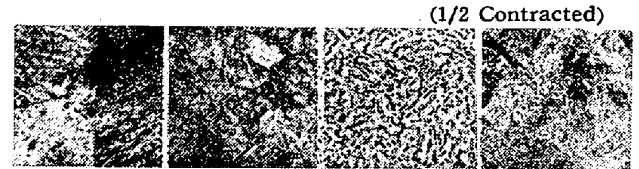


Fig. 35. ( $\times 100$ ) Ti+2%Al+2%Fe; Quenched from 1000°C  
 Fig. 36. ( $\times 100$ ) Ti+2%Al+2%Fe; Queued from 950°C  
 Fig. 37. ( $\times 100$ ) Ti2%Al+2%Fe; Quenched from 900°C  
 Fig. 38. ( $\times 100$ ) Ti+2%Al+2%Fe; Furnace cooled from 700°C

Figs. 35 to 38. Quenched structures of annealed  $\alpha + \beta$  alloys and annealed structure. (echant:  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ).

(b) 恒温変態

試料を1000°Cに加熱して $\beta$ 組織とし、これを950°C~450°Cの各温度で恒温変態させると次の通り変化する。950°Cでは30秒の保持でかなりの量の $\alpha$ が変態生成し100分間保持すればそれが成長するのが見られる。処理温度が低くなるにつれて組織は微細化し $\alpha$ 量は多くなるが700°C以下では $\alpha$ 量が少くなる。硬度は保持時間が長くなるにつれてやや減少するのが見られ処理温度と硬度との関係は950°Cより次第に低くなり850°C~700°Cで最低となり更に温度が低くなると硬度は上昇する。Fig. 39およびFig. 40にこれを示した。恒温変態組織をFig. 41~44に示した。

$\beta$ から $\alpha$ の析出は precipitation and growth reaction であるから以上の試験結果に基づいて T-T-T diagram を作れば Fig. 45 の通りとなる。

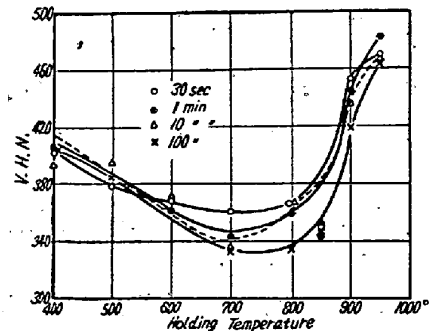


Fig. 39. Effect of holding temperature on hardness [in isothermal transformation treatment].

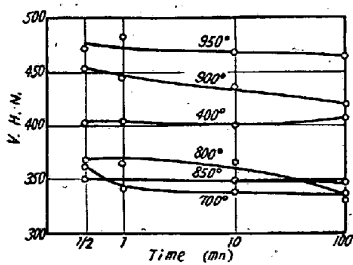


Fig. 40. Effect of holding time on hardness in isothermal transformation treatment.

(1/2 Contracted)



Fig. 41. ( $\times 100$ ) Ti+2% Al+2% Fe; 1000°C; Q. to 950°C, held for 30 sec; W.Q. 100 mn; W.Q. 10 mn; W.Q.  
 Fig. 42. ( $\times 100$ ) Ti+2% Al+2% Fe; 1000°C; Q. to 950°C, held for 950°C, held for 100 mn; W.Q. 100 mn; W.Q. 10 mn; W.Q.  
 Fig. 43. ( $\times 100$ ) Ti+2% Al+2% Fe; 1000°C; Q. to 850°C, held for 30 sec; W.Q. 100 mn; W.Q. 10 mn; W.Q.  
 Fig. 44. ( $\times 100$ ) Ti+2% Al+2% Fe; 1000°C; Q. to 600°C, held for 30 sec; W.Q. 100 mn; W.Q. 10 mn; W.Q.

Figs. 41 to 44. Microstructures of  $\alpha+\beta$  titanium alloys isothermally transformed at indicated temperatures. Echant:  $\text{HNO}_3+\text{HF}$ .

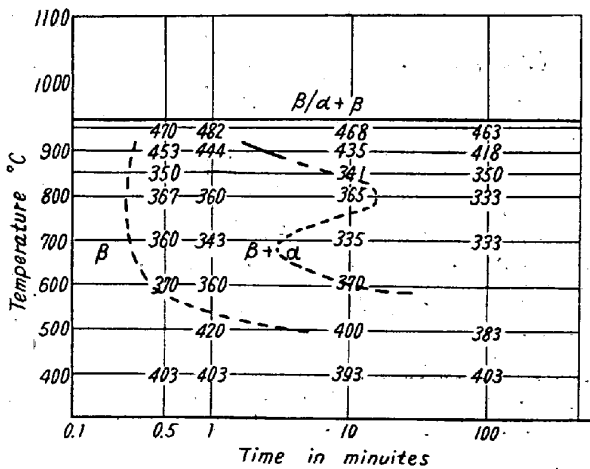


Fig. 45. T-T-T diagram of Ti-2% Al-2% Fe alloy.

(c) 焼入時効

$\beta$ 域より焼入後再加熱すると Fig. 46 に示す通り 500°C 附近で硬度の上昇するのがみられる。これは析出現象が起つていることを示している。時効時間と硬度の関係を Fig. 47 に示した。

(ii) 15 V-Ti alloy の熱処理性質

チタン合金中添加元素の多いものの中には焼入組織が残留  $\beta$  となるものもある。これは前述した通りであるがこの残留  $\beta$  を加熱すると  $\beta$  は  $\beta+\omega$  に変化し次で  $\alpha+\beta$  となる。代表的な時効曲線では最高硬度は低温時効より高温短時間時効で得られる。15% V-Ti alloy はこの種

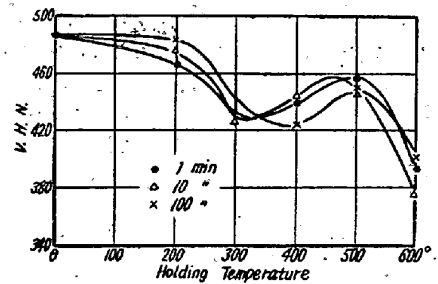


Fig. 46. Effect of holding temperature on hardness in high temperature aging.

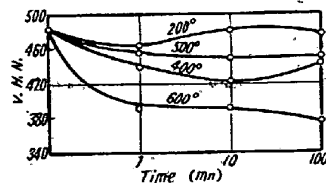


Fig. 47. Effect of holding time on hardness in high temperature aging.

合金の代表であつて 315°C 1h の時効は如何なる長時間の熱処理もこれ以上に達しないという高硬度を与える。Table 17 にこの性質を示した。斯かる高硬度ではこの材料は脆く長時間の時効処理によつて展延性を回復する。

Table 17. Age hardening of 15% V-Ti alloy.

Temp. °C	Time in h	Ultimate tensile strength kg/mm <sup>2</sup>	Elong. %	V.H.N.
Room* temp		76	14	330
120	26	94	2	425
200	1	109	1	435
315	1	79	1	515

\* Solution treated 5h at 745°C and quenched in ice brine.

勿論時効処理前に試料の組織が  $\beta+\omega$  になつていると時効によつて軟化するのみである。また時効前の組織が既に  $\alpha+\beta$  になつていると時効によつて殆んど軟化しない。ある種の合金は二次時効をする。これは中間化合物等の共析反応による析出のためと考えられる。

(iii) チタン合金熱処理結果の考察と新合金の開発

最後に  $\beta$  域からの冷却速度と組織硬度および脆性との関係を示す熱処理説明図を Fig. 48 にかかげた<sup>13)</sup>。この図にはまた添加合金元素の影響も判然とする様に記入してある。

例えば 12% Mn を含んだ合金は焼入硬度が徐冷硬度より低い。0.5% Mn を含んだ合金は反対に焼入硬度が徐冷硬度より高い。この理由は前述の  $\omega$  相の現象と凡て関連したものとして説明されている。

この説明図の示す意義は大きい。現在の实用合金は

殆んど図中の $\omega$ 現象のおこる範囲にあるため中高温度で使用材料の変化が認められる。即ち脆化現象がおこつて材質的に信頼性が乏しくなるという致命的な欠陥を持っている。8Mn 合金, 4Al-4Mn 合金, 5Al-2Cr-1Mo 合金等凡てこの現象が認められる。これに対して図中の純 Ti, 7Al-Ti 合金, 2V-Ti 合金および 4Al-2V-Ti 合金は $\omega$ 現象の範囲外にあつて中高温度で使用中も材質変化を殆んど無視し得ることが示されている。Al は既に記した様に  $\alpha$ -former であるから純 Ti の安定性を害することが無く強度を大きくするために8% 前後まで添加して効果をあげることができるが Al の強化剤としての使用には限界があり強力合金は Al の添加のみで作ることはできない。Sn の重畳添加にも限界が認められる。これに対して  $\beta$ -former である V の添加は既に述べた如く多過ぎれば $\omega$ 現象がおこつて不安定化作用を呈するが少量の場合は純 Ti の強度を増大すると共に純 Ti の中高温度の安定性を害しない。従つて Al と少量の V との重畳添加は Al-Sn-Ti 合金よりも強度が大でしかも中高温度においても安定性がよく極めて優れた性質を示す。

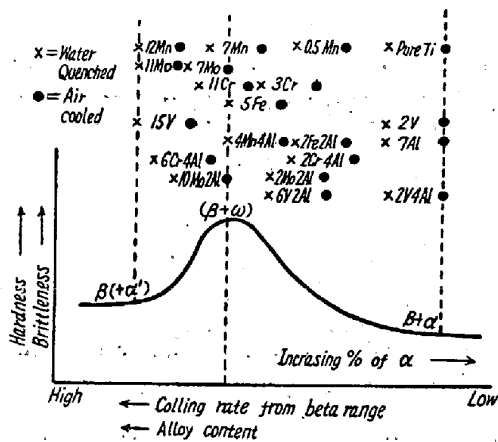


Fig. 48. Generalized curve showing effect of alloys noted in upper part on structure of titanium alloys (Leonard D. Jaffee)

U.S.A. の Armour Research Foundation が開発し Mallory Sharom 社が生産を開始した 6Al-4V-Ti 合金は上述した (1) 5Al-2.5Sn-Ti 合金, 4Al-4Mn-Ti 合金, 3Al-5Cr-Ti 合金より 500°C の短時間抗張

試験ではその耐力が約 20 kg/mm<sup>2</sup> 以上も大きいこと。(2) 適当な Heat treatment をおこなえば高温で使用しても脆化現象が認められないこと, の2 特長の他に, (3) impact test の結果通常の  $\alpha$ - $\beta$  Ti 合金より高い値を示すこと。(4) 熔接性がよいこと。(5) 焼入れによつて安定な熱処理性があること。(6) 比重が小さいことおよび (7) 水素に対して寛容であること等, 優れた特長が認められる。従つて現在の所最も将来性のある Ti-合金の一つと考えられる。6Al-4V-Ti 合金の発見はチタン合金の開発研究の一方向を指示するものとして注目されている<sup>14)</sup>。(続く) (昭和30年11月寄稿)

REFERENCE

- 1) "Rem-Cru Titanium Manual" (1954) By Rem-cru titanium Inc, Midland, Pennsylvania.
- 2) "Titanium Metals" (1954) By Kobe steel Works, Ltd. Kobe.
- 3) Spencer L, Shaw: Materials and Methods 40 (1954) No. 6, 89.
- 4) H. Kusamichi et al: Light Metals by Japan Institute of Light Metals, No. 12 (1954) 118.
- 5) "Handbook on Titanium Metal" 7th Ed. (1953) By Titanium Metals Corp of America. New York, N. Y.
- 6) R. I. Jaffee, et al: Jnl. of Metals 6 (1954) No. 3 367.
- 7) R. I. Jaffee, et al: Jnl. of Metals 5 (1953) No. 2 267.
- 8) C. M. Craighead, et al: Trans. A. I. M. E. 188 (1950) 277.
- 9) R. I. Jaffee, et al: Jnl. of Metals, 7 (1954) No. 2 169.
- 10) D. J. Mcpherson v, Max Hansen, Z. Metallkde 45 (1954) Heft 2, 76.
- 11) Leonard D. Jaffee: Metal Progress, 67(1955) No. 2 101.
- 12) H. Kusamichi, et al: Jnl. of Japan Inst. Metals 19 (1955) No. 2, 81.
- 13) Leonard D. Jaffee: Metal Progress 67(1955) No. 3 104.
- 14) R. J. McClintick, et al: Materials and Methods 42 (1955) No. 2, 90.