

© 1986 ISIJ

チタン合金の組織と性質



木村啓造*

Titanium Alloys, Microstructures and Mechanical Properties

Hirozo KIMURA

1. はじめに

チタン [Titanium (英), Titan (独), Titane (佛), 鈦 (中), ТИТАН (ソ)] は周期律表では 4a 族に位置する金属元素で、原子番号 22、原子量 47.90 の遷移金属である。882°C に $\alpha \rightarrow \beta$ の同素変態点があり、低温安定相は α 相または α -Ti と呼ばれ、結晶構造は稠密六方晶 (hexagonal close-packed, hcp) で、チタン、純チタンまたは CP チタン (Commercial Pure Titanium または Chemical Pure Titanium) と呼ばれる材料の基本的な状態である。なお、欧米ではチタン合金 (Titanium Alloy) に対して Unalloyed Titanium とも呼ばれている。

変態温度以上の高温安定相は β 相または β -Ti と呼ばれ、結晶構造は体心立方晶 (body-centered cubic, bcc) で、純チタンでは室温で得られない金属組織であるが、チタン合金では配合元素の種類と量を適切に選ぶことにより常温でも β 相または残留 β を得ることができる^{1)~6)}。

同素変態点の前後における密度や熱膨縮を見ると、チタンでは低温安定相が最稠密の構造で、温度の上昇により原子の並び方に隙間の多い体心立方晶となるが、鉄鋼の A_3 変態における高温側のオーステナイトが最密構造の面心立方晶で低温側のフェライトが隙間の多い体心立方晶であるのに対比すると、逆の関係にある。

2. チタン材の特徴

2.1 チタンの α/β 変態とマルテンサイト

α -Ti (hcp) の格子常数は $a=0.29503$ nm, $c=0.46831$ nm, $c/a=1.587$ であり、 β -Ti (bcc) の格子常数は 900°C で $a=0.332$ nm であるがこの値を室温に換算すると約 0.328~0.329 nm となる³⁾⁵⁾¹³⁾。

チタンの α/β 変態における高温安定相の bcc と低温安定相の hcp の結晶構造の関係は BURGERS の関係²⁰⁾ と呼ばれ、図 1 に示すようで、 $(110)_\beta // (0001)_\alpha$ 、方向は $[111]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$ を基調とし、わずかのずれにより整

合がはかれる。 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態に伴う各原子の位置の関係はチタン合金の場合においても原子の拡散を伴わず、 β の状態で置換型に固溶していた溶質原子はそのままの連係を保つて稠密六方晶の α に移行する。

この際、bcc の 110 面における対角線の作る角度と、これが hcp の底面を構成するのに必要な 60° および原子間距離との間には若干の差異があり、このずれは結晶粒全体では大きなものとなり、結晶の外形を変えなければならぬ。しかし現実には自由表面以外は隣接する結晶粒などによる拘束によつて変形は許されないの、これらを緩和するため双晶、積層不整や転位などの格子欠陥を伴うことになり、金属組織としてはマルテンサイト状となる。

十分に研磨された試料表面では、焼き入れに伴うこれらの双晶やすべりの結果生じた微細な凹凸が観察され、また透過電子顕微鏡観察によつても大きく発達した双晶の内部に細かい内部双晶 (micro twin) や複雑な転位線が観察される⁹⁾¹⁰⁾。

β -Ti は一般に比較的多量の合金元素を固溶し、徐冷すれば平衡状態に従つて α -Ti の固溶限度を超えた溶質原子を第 2 相などとして析出するが、焼き入れなど急冷すれば無拡散で hcp に変わる。本質的には過飽和の α 相であるチタンのマルテンサイトは α' または Transformed β などとも呼ばれている¹⁾³⁾。鋼のマルテンサイトに対比すると、鋼の場合は侵入型に固溶した炭素原子が鉄原子の作る格子に大きな歪みを与えるために大幅な硬化が見られるが、チタン合金の場合は置換型の固溶原子が主体で、双晶を始め各種の格子欠陥を伴った状態で内部歪みも少ないために大きな硬化や強化は見られない。

チタン合金のマルテンサイト変態開始温度は通常の冷却条件では主として合金添加元素の種類と量により支配され、2 元合金においては図 2⁹⁾²⁶⁾ に示すように β 安定型では 5A 族より 8A 族に向かうに従つて M_s 点の低下の効果が強い。

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 8 月 12 日受付 (Received Aug. 12, 1985)
(依頼解説)

* 工学院大学 工博 (Kogakuin University, 1-24-2 Nishishinjuku Shinjuku-ku, Tokyo 160)

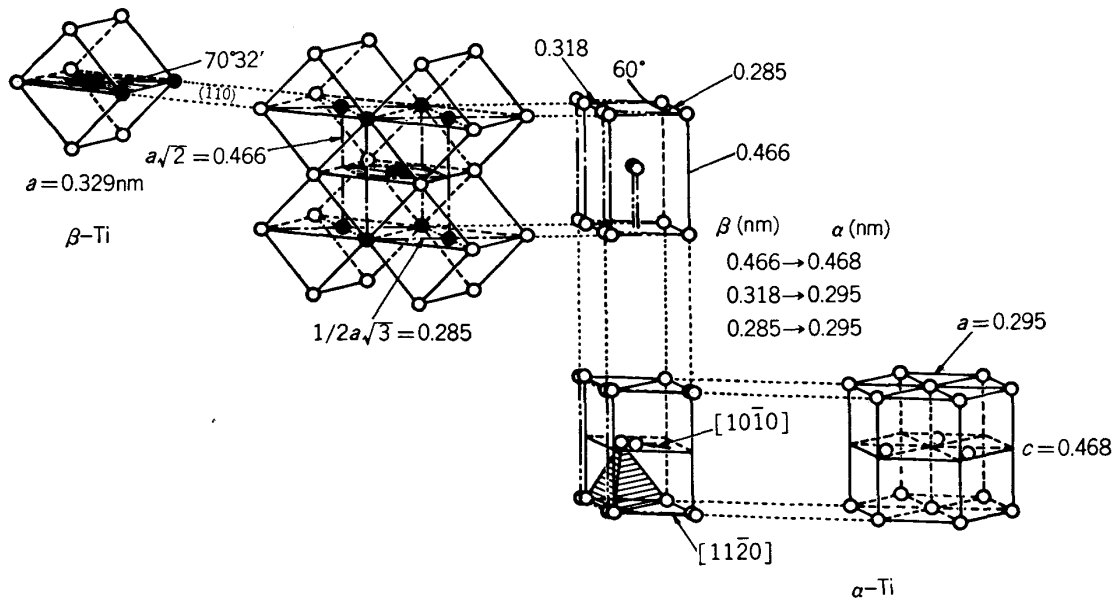


図1 体心立方晶 (β) と六方晶 (α) との関係

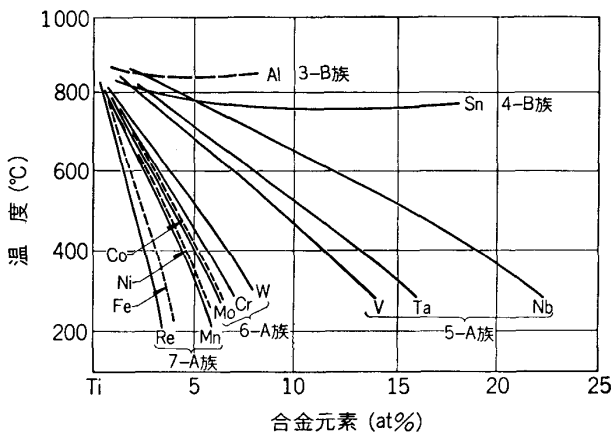


図2 チタン合金のマルテンサイト変態開始温度に及ぼす合金添加元素の影響

2.2 チタンに対する合金元素の効果

実用チタン合金はそれぞれの用途目的に対処するために CP チタンの長所をさらに伸ばしたり、短所を抑制することをねらって、それぞれの改良効果を有する合金元素の最適量を単独または複合して配合したものである。金属材料の特性はその結晶構造およびマクロないしミクロの金属組織と密接な関係があり、チタン合金においては α/β 変態の調節により、六方晶金属としての特徴と立方晶金属としての特徴を強調したり、あるいは組み合わせて性質を制御することができる。

チタンは各種の元素を比較的多量に固溶し^{14)~16)}, Ti 側に構成される1次固溶体の領域は α 相に比べて一般に β 相において広く、また α/β 変態温度が変化するとともに変態開始と終了温度に幅を持つようになり、 $\alpha+\beta$ 2相領域に幅ができる。チタン合金の基本となる2元状態図において、これらの変化する様子を模式的に

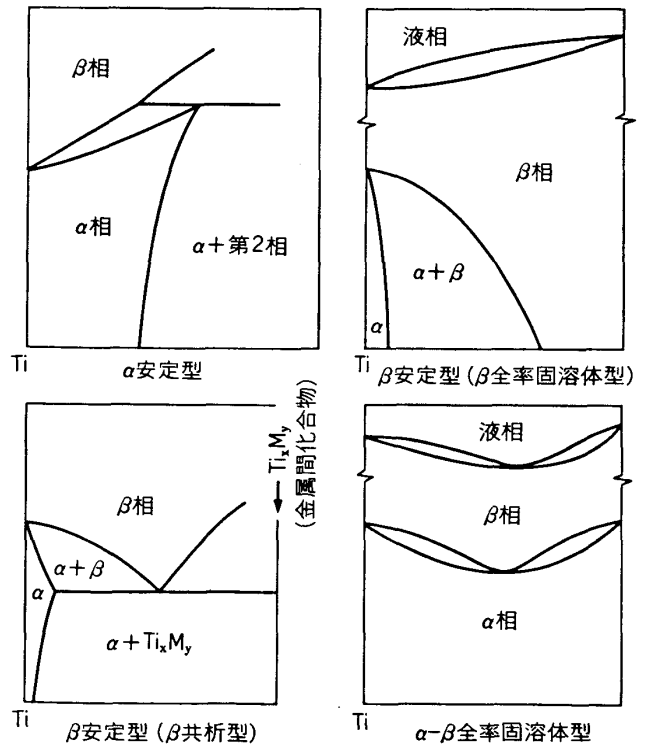


図3 Tiの α/β 変態に着目した Ti 2元平衡状態図の分類

示すと図3のように大別され、配合金属をグループ分けできる。

α/β 変態温度を上昇するとともに α 相の領域を拡げる元素を α 安定型元素と呼び、安定作用の強弱や固溶限の大小などにより効果に相違がある。非鉄金属元素では O, N 及び C が代表的で、金属元素で実用上重要なものは Al が唯一のものと考えられ、Sn はむしろ中立的

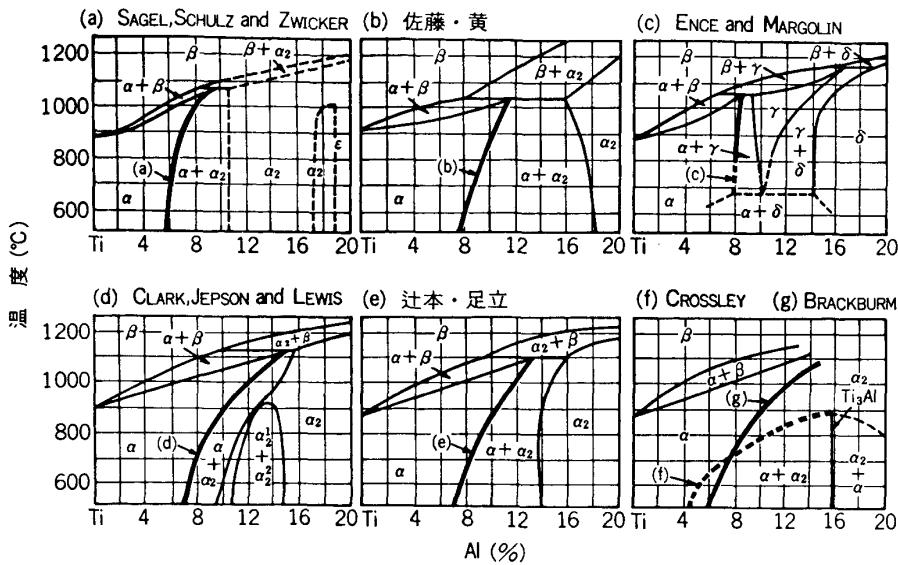


図4 現在までに発表された Ti-Al 2 元系の α/α_2 境界

である。

α/β 変態温度を低下させて β 相領域を拡大する β 安定型元素はほとんどの金属元素を含み、さらに細分して全率固溶体を作る Mo, V, Nb 及び Ta などの β 全率固溶体型と、金属間化合物を作るとともに共析反応を生じる Cr, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Si, Pb などの β 共析型とがある。2 元平衡状態図において $\beta/\beta+\alpha$ 境界すなわち β トランズス (Transus) の傾斜が大きくかつ α 固溶体領域の小さい元素ほど β 相の安定能が強い。この効果の順は Fe, Mn, Cr, Co, Ni などが強く、Cu, Mo, V, W, Nb, Ta と弱くなり、残留 β を得るためには順次多量に配合する必要がある。

α/β 変態温度の変化に対して中立的である元素は同族の Zr 及び Hf のように α 相、 β 相ともに全率固溶体を作る元素と Sn がある。

2.3 Ti-Al 系 2 元系状態図の現状

合金設計や熱処理などに基本的な指針を与えるものに平衡状態図があり、特に合金の構成要素となる相の境界線、例えば各温度における固溶限などは実際の作業条件の設定には不可欠のデータである。チタンの 2 元系平衡状態図は 1950 年の頭初より精力的に研究され、現在ではほぼ明らかとなつてはいるが、チタンの性質や相境界は微量不純物元素の影響を受けて測定値がかなり変化するなどの実験技術上の困難さもあつて、すべての条件が明確になつてはいるとは言えない現状にある。

チタンに対し最も効果的な α 安定型元素である Al と Ti の 2 元系平衡状態図において、チタン合金の強度と靱性とのバランスに最も影響を与えるものとして、Ti の α 固溶体に対する Al の溶解度曲線があり、この限度を超えると第 2 相として Ti_3Al (α_2 相) が析出するようになつて靱性や耐応力腐食特性に問題を生ずることがある。図 4 は現在までの Ti-Al 系状態図の報告を α/α_2 の相境界に重点を置いて併記したものである³⁾¹⁷⁾。

α -Ti に対する Al の固溶限は室温では約 6%、800°C では 9% 前後の値が示されていて、研究者達による一致した見解は得られていない。耐熱・強力チタン合金の開発において、脆い α_2 相の析出を見ることなく、Al の固溶強化の効果を十分に活用したいというねらいに対しては、 α_2 相の析出しない範囲でなるべく多量の Al を配合することは当然の合金設計の手法であるが、このような基本的なことが情報の不一致から決定的な数値は得られていない。

強力チタン合金の基本である Ti-Al 系における詳細データの不一致は測定技術の困難さと他の微量不純物元素により受ける影響の大きさによつていて、例えば Ti 原子と Al 原子はいずれも金属元素としては軽いために X 線を使う場合に区別が付き難く、また α_2 相は六方晶を基調とする Ti と Al との規則格子であるために回折図形の判別が困難であるなどの理由による。実用チタン合金においては β 安定型元素も配合されるので、この β 安定型元素の種類と配合量、原料や製造工程より必然的に入ってくる微量不純物元素の内容及び加工熱処理条件の変化などが、 α/α_2 境界条件に与える影響を把握し、総合的に分析し管理する必要がある。

2.4 チタンに対する微量不純物元素の影響

チタンは室温付近では各種の化学環境に対しては極めて安定であるが、数百 °C 以上の高温になると空気やその他の環境ガス雰囲気と反応し、表面酸化などの反応および内部への不純物の拡散を伴う吸収汚染を生じる。これらの汚染を受けるとチタンの機械的性質は劣化し、図 5 に見られるようわずかであつてもとくに靱性に悪影響を及ぼすので注意が必要である⁵⁾⁶⁾。これらは使用環境に限らず製造工程における高温取扱、例えば溶解、鋳造、鍛造や圧延および熱処理に関しても厳重な品質管理が必要で、たとえ短時間の暴露であつても製品の品質に大きな影響を与えることが他の材料には見られない特異

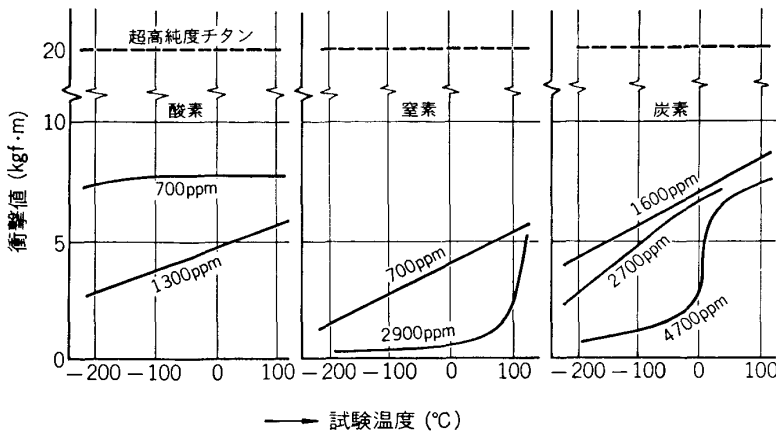


図5 低温におけるチタンの衝撃値に及ぼす侵入型不純分の影響

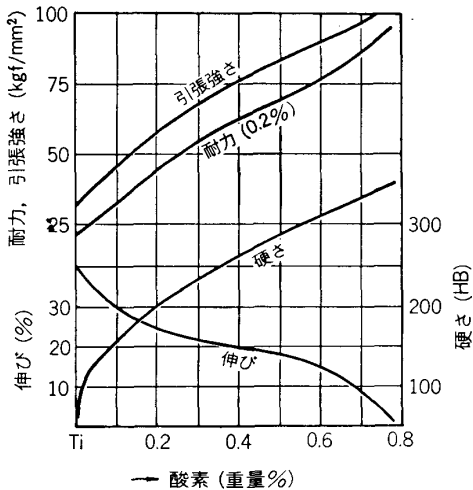


図6 CPチタンの機械的性質に及ぼす酸素の影響

点で、これらの関係はチタン合金についてもほぼ同様である。

非金属元素のガス成分原子はチタンに対し侵入型に固溶するが、鉄鋼やアルミニウム、銅合金などの従来の金属との大きな相違点は、その固溶量が極めて大であること及び材質に与える劣化の程度が大きく、したがって許容量が小さいことである。

ガス不純物元素のうち、酸素は製造や使用環境において最も接触の機会が多く、また材質に与える影響も大きい。Ti-O 2元系平衡状態図に示される α -Tiの酸素固溶限は重量%で約15%、原子%では約34%と非常に広いことが特徴である¹⁴⁾。チタンの機械的性質に及ぼす酸素の影響は微量であつても硬さを増すとともに室温強度を上昇させる。実用のCPチタン材において600~1500ppm程度の酸素含有量の領域では硬さ(HB, HV)と酸素量との間に直線関係が成立し、純度の判定に手軽な硬さの測定が有用となつている²¹⁾。この微量範囲内では通常の靱性には悪影響はなく、むしろ強度の上昇に有効な場合もあり、図6に示すようである⁵⁾。しかし、極低温における靱性やクラックの伝ば挙動に対しては不

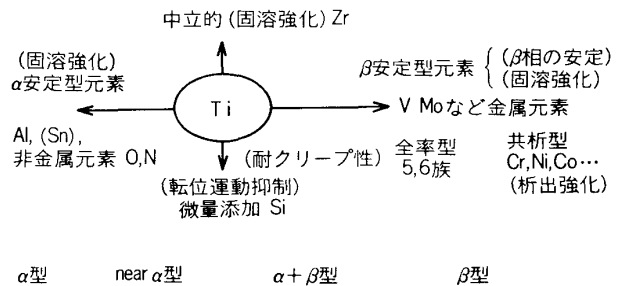


図7 実用チタン合金の構成

純物の酸素は微量であつても悪い影響を与えるので、工業的に特に管理が必要で、これらの材料はELI級(Extra Low Interstitial)材として製造されている。

チタンを大気中など酸化性の環境で高温に加熱すると表面酸化が起こり、500~600°C程度より影響が出始める²²⁾。チタン表面に高温で生成する酸化皮膜は粗で、保護性がなく、また表面付近で吸収された酸素は材料の内部にまで拡散浸透して表面近傍には劣化した酸化影響層を生じ、これらの傾向は α/β 変態温度の約900°C以上では極めて顕著になるため、製造工程や設備において汚染劣化の防止対策が必要で、作業コストと見合つて高度の生産技術が必要とされるゆえんである。

3. チタン合金の種類

3.1 チタン合金の構成と特性の概略

チタン合金は目的用途に対応してCPチタンの特性をさらに改善するために、それぞれの添加効果をもつた合金元素を配合するとともに加工熱処理等の製造プロセスの適切な制御によつてマクロ的及びミクロ的に金属組織を調節したもので、用途別には強力チタン合金、耐熱チタン合金、極低温用チタン合金、耐食チタン合金および特殊機能合金などが実用に供されている。

実用チタン合金組成の構成は、特性の大枠を支配する結晶構造に基づいて α 型(near α 型を含む)、 $\alpha + \beta$ 型及び β 型に大別され、チタン合金の特性の概略の把握と使用上の便宜をはかつていて、世界市場でもこれらの

分類が使われている。これはチタン合金開発が 1950 年以降と新しく、合金設計の考え方の台頭と時期が合っていたので体系的に開発研究が進められ、市場に及んだものである。

またチタン合金の呼び方は商品名またはニックネームとして固有名詞が使われることもあるが、大勢としては配合組成に基づき、主要元素の標準的な含有%の数字および元素記号が併記されている。なお簡略化のためとくに多元合金では数字だけをハイフンでつないで表示することが多く、元素の順序は α 安定型の Al, Sn および中立型の Zr に続き β 安定型の Mo, Nb, V ……とし、最後に微量添加の Si は通常 $<0.3\%$ であるために数字の代りに S で表すことが一般的である。しかし、最近開発された β 型チタン合金の呼び方は固有名詞的なものや配合組成による場合であつても β 安定型元素とその量を先に、Al 量を最後としている。

3.2 α 型チタン合金

α -Ti 相は低温安定型であるため、 α/β 変態温度以下の使用環境においてはその金属組織は安定で、耐熱チタン合金の基本でありまた溶接性をもっている。チタン合金の使用環境において 500°C は高温の領域とされ、例えばジェットエンジンの設計においてチタン合金部品の設計温度の上限は現技術のレベルでは $<500^\circ\text{C}$ とされていて、仮にこの上限温度を 550°C と高くできる合金が開発されるならばエンジンの効率は飛躍的に向上し、経済上の価値は極めて大であるため、各国の重要な研究目標となつている¹⁾。

しかしチタン合金で α 安定型として実用できる金属元素は Al が唯一のものであるために厳密に α 相だけを対象に考えると、合金技術的に高強度の達成限界が低くなる。そこで、 α 相を基調として金属組織的に幅を持たせることにより材料性能の向上をはかつたものが near α 型と呼ばれている。六方晶の α 相のヤング率は立方晶の β 相よりも約 10% 大きく、高温クリープ特性の重視される用途に対しては α 型チタン合金は有利である。

3.3 β 型チタン合金

β 相は体心立方晶で結晶の対称性が高く、塑性変形に際してはすべり面も多いために一般には β 型チタン合金の加工性は良く、チタン合金製品のコスト低下に期待が寄せられている。また高温安定相の β 相を室温付近まで安定にするためには比較的多量の β 安定型元素の配合が必要となり、その組成は高濃度合金となるので固溶強化の程度が大きく、また熱処理による析出強化も期待できる。 β 型チタン合金は加工熱処理技術の応用によつてチタン合金のうちで最も強力な材料を得るための基本的な条件を備えていて、近年アメリカではとくに注目を集めている。なお設計にあたり β 相のヤング率は α 相よりも約 10% 低いこと及び使用環境や製造工程にお

いて後述する ω 脆性温度範囲を避けるように配慮することが必要である。

3.4 $\alpha+\beta$ 型チタン合金

構成要素の α 相と β 相とのそれぞれの特徴に加え、マクロ的な結晶粒径や寸法および熱処理による配合元素濃度の各相への分配の組合せ等の調節により、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金は加工性を持つとともに熱処理性や溶接性も併せもち、製造にあつてはコントロール幅が大きいために使いやすい合金で、現在最も広く実用されている Ti-6Al-4V 合金はこの部類である。

熱処理にあたり、 β トラフズ温度直下の $\alpha+\beta$ 2 相領域温度では溶質原子の拡散速度が大きく、工業的な処理時間である 1h ではほぼ平衡状態に到達することは特徴的である³⁾。このため約 $800\sim 950^\circ\text{C}$ の 2 相範囲で熱処理または均熱保持された $\alpha+\beta$ 型チタン合金の顕微鏡組織において、模式的に β 安定型元素の濃度が $C_{\beta-0}$ の合金を考え、図 8 の t_1 及び t_2 温度に保つた場合の β 相部分の合金濃度はそれぞれ $C_{\beta-1}$ 及び $C_{\beta-2}$ となる。

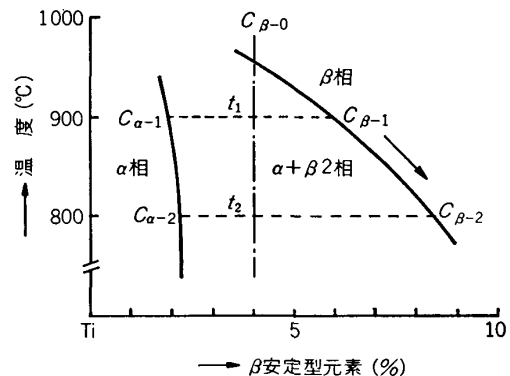


図 8 3 元 $\alpha+\beta$ 型 Ti 合金の 6%Al 断面の模式状態図

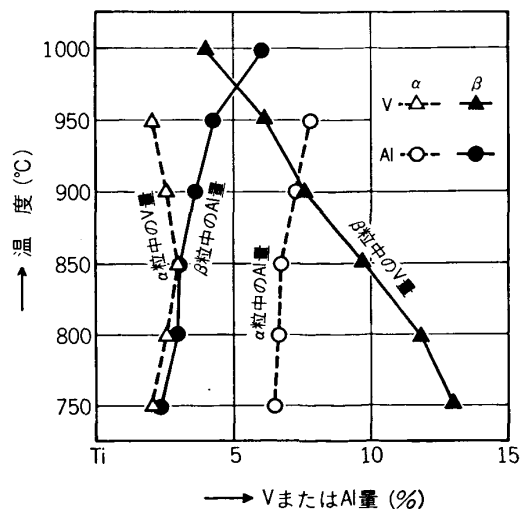


図 9 Ti-6Al-4V 合金の $\alpha+\beta$ 2 相温度範囲における β 粒または α 粒中に含まれる V と Al の量 (%)

実用合金においても β トランザスの濃度勾配は比較的大きく、上述の記号で表示するとき $C_{\beta-2}/C_{\beta-0}$ の比が2~3となる。このことは熱処理条件によつては β 安定型元素が配合量の2~3倍に濃縮された β 相であった部分 (Prior β) の金属組織に観察され、例えば Ti-6Al-4V 合金について実測した結果¹⁹⁾は図9に示すように750°C×1h 保持の場合の β 粒中には約13%のVが含まれる。すなわち β 安定型元素は β 粒に、 α 安定型元素は α 粒に多く分配され、それぞれ局部的に合金濃度が異なるが、その程度は2相領域内での保持温度により大幅に変化することになり、EPMA 分析により明瞭に把握できる。

これらの結果、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金では高温取扱い後の熱処理条件によつては残留 β を生じたり、場合によつては直接遷移相の ω 相を生じることがある。残留 β 相の部分は使用環境などの変化により後述する ω 脆性に対する対策と配慮が必要である。

4. チタン合金の機械的性質と特異な因子

4.1 オメガ相 (ω)

残留 β は焼入れ後の焼戻しや使用環境などで400~500°Cの温度範囲になると、この温度では過飽和の β 安定型元素の拡散移動が不十分なため、平衡相の α 相に移るにあたり準安定の遷移相を生じ、 ω 相と呼ばれている。

チタン合金において ω 相を生じると、材質は硬く、脆くなるので強さの向上が見られても実用上は有害であるために“ ω 脆性”と呼ばれ、工学的には避けなければならない注意点の一つである。

ω 相は六方晶で²³⁾、母相である β (bcc) との関係は図10に示すように、方位関係は $[111]_{\beta} // [0001]_{\omega}$, $(110)_{\beta} // (11\bar{2}0)_{\omega}$ で、 β 相の四つの $\langle 111 \rangle$ に対応して4方向の c 軸をもつ ω 相が生成する。 ω 相の格子常数は母相である β 相と関係があり、 $a_{\omega} = \sqrt{2} a_{\beta}$, $c_{\omega} = \sqrt{3}/2 a_{\beta}$ である。

合金の組成と種類によつては急冷状態でも直接に ω 相を生じることがあつて、焼き入れ ω (quenching ω) と呼ばれているが、その観察や内部構造などより名付けられ martensitic ω , diffused ω , coherent ω または athermal ω などとも呼ばれる。これに対し前述の400~500°C 焼もどしにより生じるものは、aged ω , bulk ω , metastable ω または non-coherent ω などとも呼ばれ研究過程の複雑さを示唆している。なお研究の初期には ω 相の結晶構造は β -Ti の3倍体の立方晶とされていた時期もあつた。 ω 相は電子顕微鏡観察・X線回折により実証されるが、チタン合金では直接的な硬さや靱性の変化により検討される。

4.2 集合組織と機械的性質

六方晶を基調とする α 型チタン合金や CP チタンに限らずチタン合金の加工材の機械的性質は加工方向に対応して異方性を示す。チタンの塑性変形はすべりと双晶とが関与するが、チタンのすべり系は限定されているので工業製品である多結晶では変形双晶がその不足を補つていて、合金組成、微量不純物元素および加工温度などの影響を受ける²¹⁾。

CP チタンの板材における圧延集合組織は底面 (0001) が板面に対し約30°傾いたものとなるが、チタン合金の場合には基本的な配合元素である Al 添加により双晶変形が抑制されるので、底面が圧延面と平行となる²⁴⁾。

α チタンのすべり面は底面上にあるため、(0001) が板面と平行になる集合組織をもつたチタン合金板材は c 軸方向 (板厚方向) のひずみを生じ難くなる。すなわち板厚を減少させるような2軸引張応力の状態では変形し難いために強化が見られ、texture hardening または texture strengthening と呼ばれ、工業的にも強化法として応用されている²¹⁾。

反面、成形などの2次加工には困難性が見られるのでその対策として、熱間ないし温間成形において治具の形状を改良したり、クリープ性質を応用したクリープ成形法により加工精度を向上させること及び近年は超塑性加

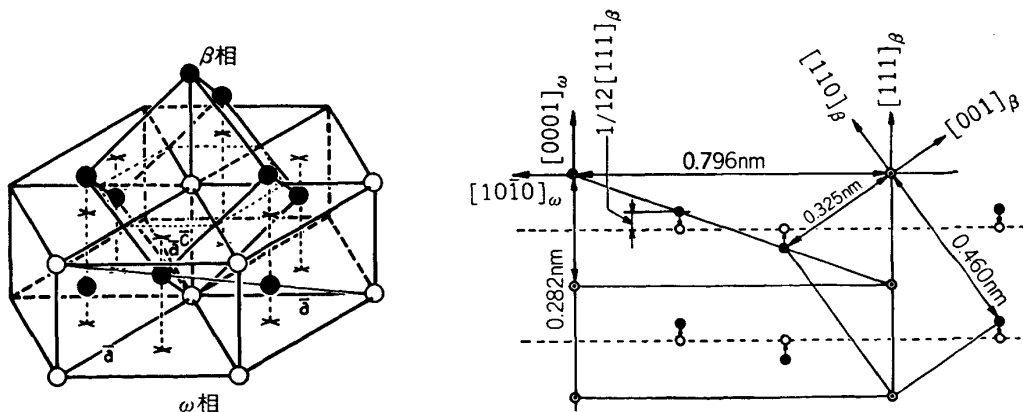


図10 チタン合金の ω 相

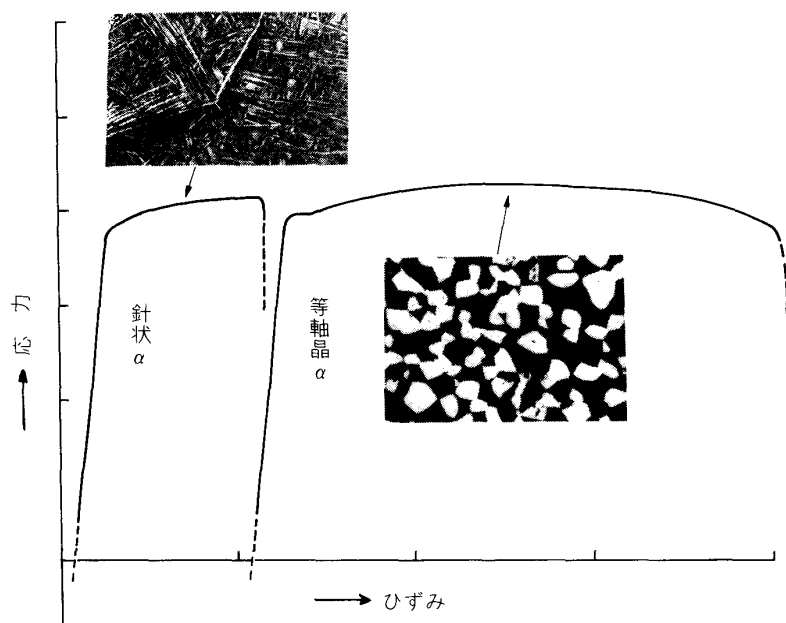


図11 チタン合金の応力-ひずみ曲線に及ぼす金属組織の影響

工や加圧ガスや真空成形法を適用して複雑形状部品の一体成形が研究されている。

4.3 チタン合金の2次再結晶と機械的性質

チタン合金の高温加熱による再結晶挙動として結晶粒の成長ないし粗大化は β 相領域で顕著で、 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ を超える場合には工業材料としての適性を失うにまで粗大化し、靱性が劣化するので“ β 脆性”と呼ばれている³⁾。

十分に成長した粗大 β 粒が冷却され α/β 変態温度を通過した時の $\alpha+\beta$ 2相組織では α 相が大きく発達した針状に析出し、針状 α 、acicular α またはウイドマン α (widmanstätten α) 等と呼ばれる。これに対し、強度と靱性の総合バランスを持つ $\alpha+\beta$ 2相組織では α 相は粒状または等軸晶 α (equiaxed α) 等と呼ばれ、通常 $\alpha+\beta$ 2相領域での加工熱処理(鍛造など)によつて調整される。

チタン合金の機械的性質、とくに靱性はその金属組織の変化に対して敏感で、 α 粒の形状が針状 α と等軸晶 α の場合の引張挙動を対比して示すと図11のようで、引張強さの値にはほとんど差が見られないが、伸びや絞りにおいて大きな差があり、針状 α の組織においては脆性的な破断が見られ、衝撃試験値や疲労強度および疲労き裂の伝ば挙動に対しても好ましい組織ではない。しかし、後述するようにクリープ速度に対しては他の条件が同じであれば粗大粒の方が優れているので、クリープ特性を特に重視する特殊の用途に対しては制御された針状 α 組織が検討される。疲労き裂の伝ばに対して有利な組織としては後述するように金属組織を微細粒よりもやや粗粒に調整するとともに疲労強度を高めるためには表面仕上げの平滑さや加工残留応力の種類など、総

合的な技術が必要である。

5. 実用チタン合金

5.1 合金の組成と特性

現在開発され実用されている主なチタン合金の室温における代表的な引張性質は表1に示すよう¹⁾⁷⁾¹²⁾¹³⁾で、組成においてAlは α 相の固溶強化と耐酸化性を改善する効果が顕著であるため、強力チタン合金には必ず配合される基本的な添加元素である。不純物である酸素は侵入型固溶体を形成してチタン合金の常温強さの向上には有効であるが、転位のピン止め効果は室温より試験温度の上昇に伴つてほぼ直線的に減少し、約 300°C では強化の効果がほとんど失われるので、エンジン部品など環境温度が上昇する使用個所においては強化元素として扱われない。

チタン合金の強さや特性の向上は唯一の α 安定型のAlの他に、種々の β 安定型元素を併せ配合し、変態温度の調節と熱処理作業の組合せまたは二段の熱処理など巧緻な金属組織の調節によりはかれる。チタン合金の塑性加工性の改善は基本的に β 型チタン合金を選ぶこととされているが、 $\alpha+\beta$ 2相合金では β トランザス直下の高温領域を選んで β 相の容積率を多くする操作により加工性を改善し、引き続いて微細粒とする熱処理を行うことにより、全体として経済的に健全な金属素材が製造される。

チタン合金の焼入れ性は他の金属材料に比べると悪く、例えば使用実績の多いTi-6Al-4V合金においても100mm以上の厚板は焼入れの効果が期待できない。これはチタンの熱伝導度が低いことに加え、高温における拡散速度が大であるなど、チタンの基本的な性質に強く

表 1 チタン及びチタン合金の引張性質

	合金名 (組成%)	熱処理	引張性質 (室温)			備考	溶接性
			引張強さ kgf/mm ²	耐力 kgf/mm ²	伸び%		
α 型 near α	CP チタン JIS 1 種 (0<0.15)	加工材	28~42	>17	>27	数値の幅は不純分と加工度	有
	" JIS 2 種 (0<0.20)	"	35~52	>22	>23		有
	" JIS 3 種 (0<0.30)	"	49~63	>35	>18		有
	Ti-Pd Pd (0.12~0.25)	焼 鈍	43	32	26	耐食性良	有
	Ti-5Ta	焼 鈍	40	30	6	耐食性良 α 型の初期開発	有
	5-2.5 (5Al-2.5Sn)	"	87	83	18		
	5-2.5 ELI	"	78	65	20	高強度 耐熱・耐クリープ	有
8-1-1 (8Al-1V-1Mo)	"	112	105	15			
6-2-4-2-S (6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si)	"	91	—	15			
IMI685 (6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si)	"	108	90	12	" "		
α+β 型	6-4 (6Al-4V)	焼 鈍	101	93	14	汎用性大	有
	"	時効	119	113	10		
	6-4 ELI	焼 鈍	91	84	15	極低温靱性 高温強度大、焼入性	有
	6-2-4-6 (6Al-2Sn-4Zr-6Mo)	時効	129	120	10		
	6-6-2 (6Al-6V-2Sn)	"	130	119	10	高温特性良	
	IMI679 (11Sn-5Zr-2.5Al-1Mo-0.25Si)	"	130	116	11		
β 型	13V-11Cr-3Al	時効	130	125	8	初期の開発 加工性良・強力	有
	β III (11.5Mo-4.5Sn-6Zr)	"	141	134	11		
	β C (4Mo-8V-6Cr-3Al-4Zr)	"	147	140	7	" "	
	10V-2Fe-3Al	"	125	118	8	" "	
	8Mo-8V-2Fe-3Al	"	133	126	8	" "	
	15-5 (15Mo-5Zr)	"	160	—	7.5	耐食性 (要の注意) 加工性良・強力	有
	15-5-3 (15Mo-5Zr-3Al)	"	150	147	14		

表 2 各種チタン合金の機械的性質の傾向

	α 型	near α 型	α+β 型	β 型
	耐熱・強力		強力	強力・加工性
一般的に	熱処理性、強化 → 大 耐熱・安定性、耐クリープ性 → 大 弾性常数 → 大 塑性加工性 → 大			
ミクロ組織依存	耐疲れ特性 (HCF, LCF, K _{IC})・クリープ特性			

支配されているためである。

β 型チタン合金は β 安定型元素を比較的少量に配合することにより得られるが、これらの金属元素はチタンよりも重く、Ta やWを多量配合すると密度が大となつて軽量強力材料としての利点を失うので、V, Mo など軽い元素の添加が主力となる。Cr, Fe, Co, Ni など共析型を作る元素は β 安定化能が大であるが、ω 相を作つて脆化しやすいため、実用合金への配合量は限られている。

チタン合金の機械的性質及び材料特性の傾向を合金のタイプに分けて示すと表 2 のように与えられる。

5.2 用途と特性

チタン合金に対する課題を総合的にまとめると、材質そのもの、生産性やコストに関連するもの及び関連技術による改善の 3 項目に大別できよう。

チタン合金の材料特性として改良または開発の社会的要求の強いものは、航空機エンジン材料としての耐熱チタン合金が挙げられよう^{1)~11)}。これは世界的には最も多いチタン合金の需要で、材質的には数百 °C 程度の高温でクリープ変形が小で、供用期間を通じ高応力で高温

使用に耐えること及び疲労きれつの伝ば挙動として高応力下でもその進展速度が遅く、十分に安全余裕をもつことが要求される。

この二つの基本的な材料特性に対処する金属組織の調節原理はお互いに相反する要素がある。

チタン合金のクリープ速度は次式で与えられ、D_s の拡散係数および γ の積層欠陥エネルギーは合金元素の種類に支配され、E の弾性係数は α 相が優れ、L は結晶粒の大きさで、熱処理温度が高く粗粒ないし針状 α が優れている。

$$\dot{\epsilon} = K \cdot D_s \cdot \gamma^M \cdot (\sigma/E)^N \cdot L^{-2}$$

高サイクルの疲労強度は耐力の 80~90% の値を採ることができ、ジェットエンジンの代表的な使用環境温度として約 500°C (900°F) の耐力が評価の参考とされる。これを縦軸にとり、横軸にクリープ特性である使用限界温度として 100 h で 0.1% クリープ歪みを生ずる温度をとり、各種のチタン合金の特性を比べると図 12 のようで、両者は負の相関にあり、現在の技術では図中に点線の矢印で示した方向に材料性能を向上することが目標となつている。

疲労きれつの成長速度は荷重の種類、サイクル、部品の形状、環境雰囲気などの外部要因のほか、ミクロ組織の影響を受け、マルテンサイト組織に調節することによりきれつの進展速度は遅くなり、α+β 2 相組織では大きな結晶粒界に沿つて一方向に進展が観察されるので粗大粒や針状 α は好ましくない。また同一のチタン合金においても時効処理その他の調節により高強度 (引張りの耐力) の条件では破壊靱性値が低くなり、両者の関係は図 13 に示すように負の相関が認められる。

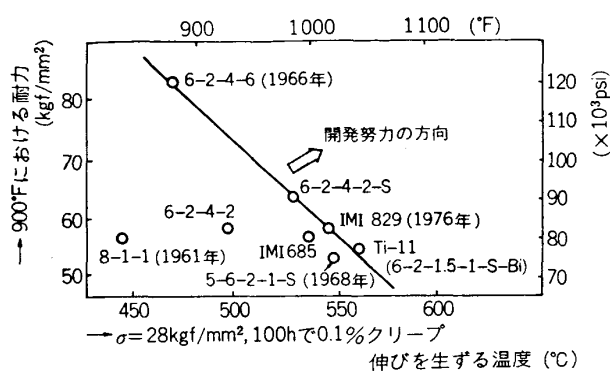


図12 強力・耐熱チタン合金の高温クリープ特性と高温強さ

低サイクル疲労強度は総ひずみ量を0.8%~2%の範囲に制御して疲労寿命を求め、一般には1%ひずみ量で 10^4 サイクルの寿命があれば航空機の離陸時のエンジンの使用状況より判断して実用上問題は無いとされている。

この場合、マイクロ組織の相違により同一のチタン合金においても約1桁の数値の差があることが指摘され、 β 領域で熱間加工した後溶体化・時効を施した“マルテンサイトと残留 β ”よりなる組織よりも $\alpha+\beta$ 2相領域で熱間加工を行った後溶体化処理・時効を施した“粒状 α と微細マルテンサイト (Prior β が分解して $0.1\mu\text{m}$ 程度の α' と残留 β)”よりなる金属組織の方が優れている。また後者の組織は疲労き裂の進展に対しても抵抗が大である。

写真1はTi-6Al-4V合金ELI材について、クリープ強度と靱性を組み合わせた総合評価が優れている $\alpha+\beta$ 2相組織で²⁵⁾、粒状 α (白い部分)と微細マルテンサイトの地の部分よりなつていて、6000m級潜水調査船の船殻材料などに使われる。

6. チタン合金の課題

生産性を向上することによりコストを低下させることは産業界においては重要で、現在のチタン合金製部品は加工費(1次・2次加工及び機械加工)及び管理費がほぼ3/4を占め、素材費は約1/4と言われている。

合金設計において偏析が起こり難い組成を選ぶことにより、铸造性や溶接性の向上が見られ、また大型鍛造材や板材においては縞模様(Striation)など品質の信頼性を損なうおそれのあるマクロ的な欠陥が出難くなり、ひいては加工条件の幅が広がるので総合的には加工性が向上するとともに歩留りも改善されるものであろう。

現実の課題として、少量多品種の需要は量産効果を失うため、合金の特性としては合金組成を集約し、素材の加工熱処理や後処理によって特徴を出し得るならば量産には極めて効果的である。Ti-6Al-4V合金はこれらの条件をかなり具備しているため、全世界のチタン合金生

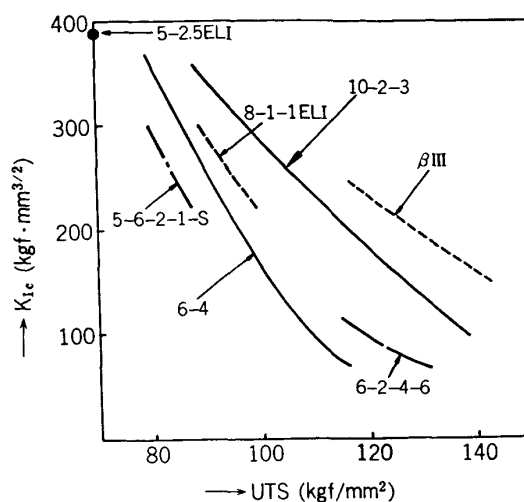


図13 強力チタン合金の破壊靱性値と引張強さの傾向

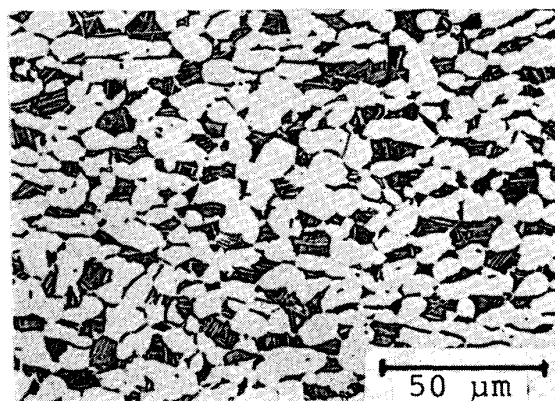


写真1 6-4チタン合金

靱性をもつ等軸晶 α とクリープ特性に優れた針状の微細 α' の組合せ²⁵⁾

産量の約2/3~3/4を占めていることは注目に値しよう。しかし、チタン合金の性能が、機器や装置の設計の決め手となる応用分野では、特性の向上を優先させた特殊チタン合金の必要性は言うまでもないことで、この分野での開発は多元合金の方向にある。

このほか、関連技術の応用も重要で、チタン合金の疲労強さは表面近傍の材料の内部状態および表面仕上げにより大きな影響を受ける。これらの状態は工業的には部品の加工仕上げ作業に依存している。切削仕上げにより通常表面層の約 $50\mu\text{m}$ が冷間加工を受け、マクロ組織には結晶粒の流れが見られ、約 10kgf/mm^2 の圧縮応力に相当するひずみが残っているため、疲労強さは向上し、グラインダーによる研磨仕上げよりも約20%高い疲労強さが得られる。

一方、表面の平滑度を上げるための電解研磨やケミカルミーリングを施すと、上述の冷間加工層が除去されるため、かえって疲労強さは低下する。これを補うため、必要に応じてGBB(glass beads blazing)またはショ

ットピーニングなどにより表面層に圧縮残留応力を与える処理が効果的である。

また PVD (physical vapor deposition) や CVD (chemical vapor deposition) 法により, 表面にファインセラミックスなどを被覆することによつて表面硬度を高め, 耐摩耗性を向上させたり, イオンプレーティングにより耐酸化性に優れた白金などの安定な金属の薄膜で被覆することによつて耐酸化性の向上や疲労き裂の発生を防止できることが知られている。

また他の金属材料では既に実用されている粉末冶金技術を始め, 品質の向上や機械加工の簡略化につながる HIP (hot isostatic pressing) などの新しい生産技術の適用により経済面においても総合的に価格の合理化を図つて需要を広げることは産業界の課題であらう。

文 献

- 1) 村上陽太郎, 和泉 修, 藤城四郎: 金属チタンとその応用 (草道他編) (1983), p. 51, 41, 121 [日刊工業新聞社]
- 2) 木村啓造: 新材料開発と材料設計学 (三島良績編) (1984), p. 187 [ソフトサイエンス社]
- 3) 木村啓造: 日本金属学会会報, 9 (1970), p. 620
- 4) 木村啓造: 日本金属学会会報, 16 (1977), p. 829
- 5) 木村啓造: 軽金属, 18 (1968) p. 374; 19 (1969), p. 112
- 6) チタニウム懇話会編: チタニウム・ジルコニウム・ハフニウム (1965) [アグネ]
- 7) チタニウム協会編: 創立 30 周年記念国際シンポジウムプロシーディングス (1982) [チタニウム協会]
- 8) Titanium Science and Technology (第 2 回チタン国際会議プロシーディングス), ed. by R. I. JAFFEE and H. M. BURTE (1973) [Plenum Press]
- 9) Titanium and Titanium Alloys (第 3 回チタン国際会議プロシーディングス), ed. by J. C. WILLIAMS, A. F. BELOV (1982) [Plenum Press]
- 10) 木村啓造, 和泉 修編: Titanium '80, Science and Technology (第 4 回チタン国際会議プロシーディングス) (1981) [AIME]
- 11) Titanium, Science and Technology (第 5 回チタン国際会議プロシーディングス), ed. by G. LUTJERING, U. ZWICKER and W. BUNK (1985) [DGM]
- 12) MCIC: Titanium Alloys Handbook, MCIC-HB-02 (1972) [Battell C. Lab.]
- 13) Aerospace Structural Materials Handbook, 2, Code No. 3701~3713 (1976) [Syracuse Univ. Press]
- 14) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958) [McGraw-Hill Book Co.]
- 15) R. P. ELLIOT: ibid First supplement (1965) [McGraw-Hill Book Co.]
- 16) F. A. SHUNK: ibid Second supplement (1969) [McGraw-Hill Book Co.]
- 17) 村上陽太郎: チタニウム・ジルコニウム誌, 15 (1967), p. 159
- 18) 笹野久興, 小森進一, 木村啓造: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 199
- 19) 木村啓造: チタニウム・ジルコニウム誌, 29 (1981), p. 90
- 20) W. G. BURGERS: Physica's Grav., 1 (1934), p. 561
- 21) 日本規格協会: JIS H 2151 (1983) 解説
- 22) 大野 隆, 新井 等, 木村啓造: チタニウム・ジルコニウム誌, 32 (1984), p. 17
- 23) J. M. SILCOCK: Acta Metall., 6 (1958), p. 481
- 24) 日本金属学会編: シンポジウム予稿, チタンおよびチタン合金の加工性 (1981), p. 1
- 25) 森鼻英征, 豊原 力, 高野元太, 西村 孝, 安井健一: 鉄と鋼, 71 (1985), S 720
- 26) P. DUWEZ: J. Inst. Met., 80 (1951~52), p. 525