

© 1986 ISIJ

Ti-6Al-4V 合金での焼入れ遅延による 強度低下とその機構

.....
論文
.....

末永博義*・大内千秋*

Decrease of the Strength due to Delayed Quenching in Ti-6%Al-4%V Alloy and Its Mechanism

Hiroyoshi SUENAGA and Chiaki OUCHI

Synopsis :

The effect of delayed quenching on the strength of Ti-6%Al-4%V alloy was studied, and the mechanism of strength deterioration with delay time of quenching was investigated based on the quantitative analysis of the microstructural changes. The marked reduction of strength with delay time was a phenomenon peculiar to heat treatment in $\alpha+\beta$ two phase region, and its susceptibility depended on the chemical composition of the alloy. The microstructural changes taken place with the extension of delay time of quenching were coarsening of primary α phase, formation of acicular α phase in β phase matrix, and lateral coarsening and the increase of the number of acicular α phase, in turn. These microstructural changes were very similar to variations in the quenched microstructure due to the mass effect of quenching in this alloy. The strength after aging in the delayed quenched plates could be analyzed with an excellent accuracy by the mixed law of two phase structures which was taken account of grain size in primary α phase. The susceptibility of delayed quenching was controlled by stability of β phase at the reheating temperature of quenching, that is, by the increase of the content of β -stabilizing elements such as V.

1. 緒 言

$\alpha+\beta$ 型チタン合金である Ti-6%Al-4%V 合金は、鋼と同様に焼入性や質量効果を有する合金であり、溶体化-時効 (STA) 処理で得られる強度は、化学成分や焼入冷却速度、板厚などに強く依存する。一方本合金の STA 処理の溶体化が多くの場合、 $\alpha+\beta$ の二相域に加熱後水冷される、いわゆる二相域熱処理であり、これは鋼の熱処理条件と基本的に異なる点である。本合金の平衡状態図は、 β 変態点 (980~1000°C) 以下常温まで $\alpha+\beta$ の二相域であり、温度により各相の組成や体積率が広範囲に変化する。 $\alpha+\beta$ 二相域の加熱温度から水冷焼入れすることにより、加熱時に平衡に存在する primary α 晶と β 晶の急冷変態組織である α' マルテンサイトの二相混合組織となる。

このような二相域加熱の熱処理の特質として、熱処理材を加熱炉から抽出後水冷開始までの放冷時間が長くなると、焼入れまじり及び時効後の強度が大幅に低下することが知られている。この現象は 1956 年に SHERMAN¹⁾ らにより報告されており、以来、本合金系では各溶解成分ごとにこの焼入れ遅延感受性の検討が行われてい

る^{1)~3)}。また工業的には、ガントリー炉で代表されるように、加熱炉と水冷設備を直結することにより、焼入れ遅延時間を極小化する熱処理設備が採用されている²⁾。しかし本合金での焼入れ遅延に伴う強度低下の原因を詳細に検討した報告は余りない。そこで本研究では焼入れ遅延感受性の異なる二種類の Ti-6%Al-4%V 合金厚板を用いて、遅延に伴う強度低下の機構を変態組織の観察と解析に基づいて行つた。また本合金の質量効果を把握するために、丸棒試験片による焼入性と焼入れ遅延感受性の調査を行い、最後に二相混合組織で得られる強度の解析を行つた。

2. 実験方法

供試材の化学成分を Table 1 に示す。主要な実験は供試材 A を用いて行い、 β 安定化元素である V と Fe の含有量が高い B は焼入れ遅延実験の比較材として使用した。真空アーク炉により 3.6 t インゴットに溶製、 β -鍛造によりスラブを作製した後、厚板ミルで $\alpha+\beta$ 域での加熱、圧延により 36 mm 板厚に圧延した。圧延材の板厚中心部から板厚 12.5 mm、長さ 125 mm、幅 100 mm のクーボン試験材切り出し、熱処理を行つた。

昭和 60 年 7 月 2 日受付 (Received July 2, 1985)

* 日本鋼管(株)中央研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwataridacho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

Table 1. Chemical compositions of alloys used (wt%).

	Al	V	Fe	O	C	N	H	Ti
No. A	6.50	4.20	0.28	0.14	0.004	0.0139	0.0037	Bal.
No. B	6.46	4.28	0.31	0.19	0.004	0.0080	0.0032	Bal.

基本的な溶体化条件は、955°C で 1.5 h 加熱，加熱炉から抽出後 2 s 以内に噴流水中への焼入れであり，また時効は全て 538°C で 6 h 行つた。焼入れ遅延実験は加熱炉から抽出後，5 s から 60 s までの範囲で放冷，その後焼入れを行つた。また溶体化温度の影響を調査するために加熱温度を 910°C から 970°C まで変化させ，各温度で 1.5 h 保持後，2 s 以内に焼入れした。引張試験片は焼入れまま材及び時効材の板厚中心部から圧延方向に平行に採取した。形状は標点間 35 mm，直径 8.75 mm の丸棒試験片である。

$\alpha + \beta$ 域加熱での本合金の焼入れ性及び焼入れ遅延時間に伴う焼入れ性変化をより厳密に調査するために，著者らが独自に試作した丸棒用全自動熱処理シミュレーター⁴⁾を用いて焼入れ実験を行つた。本装置は上部に真空高周波加熱炉，下部に高圧噴流水槽を有し，長さ 100 mm の丸棒試験片の上部は焼入れ時に水槽中に急降下しうるロッドに接続される。加熱，焼入れ条件，焼入れ時の真空ベッセル下部の解放と接続ロッドの急降下，などはすべてプログラム設定，自動化されており，焼入れ遅延時間は最小 0.4 s が可能である。本装置により直径 15 mm から 33 mm の丸棒試験片を 955°C で 1.5 h 加熱後，水焼入れした。また直径 15 mm 試験片では遅延時間を 10 s まで変化させて焼入れした。焼入れままの試験片を切断，直径方向の硬度分布を 10 kg ビッカース硬度計で測定した。

組織観察は光学顕微鏡観察及び，SEM，薄膜 TEM 観察を行つた。薄膜の作成はテスポールとイオンミリング装置 (GATAN 製 600 型) を用いて行つた。また SEM (日本電子製 840 型) に付属したエネルギー分散型 X 線分析器 (EDX) により primary α 晶と α' マルテンサイト (旧 β 晶) の組成の定量分析を行つた。変態組織の定量化として，primary α 晶の粒径測定及び α 晶と α' マルテンサイトの体積率を線分法により求めた。また時効後の各変態組織の硬度を 5 g 荷重の微小硬度計で測定した。

3. 実験結果

3.1 焼入れ加熱温度と焼入れ遅延時間の引張特性への影響

Fig. 1 には供試材 A での焼入れ加熱温度に伴う焼入

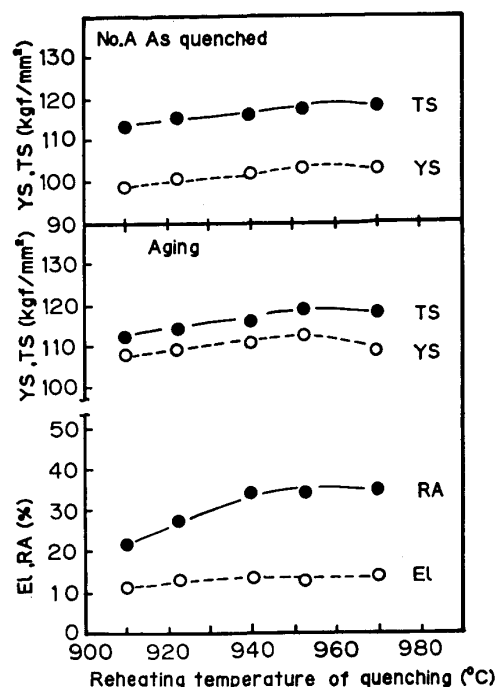


Fig. 1. Effect of reheating temperature of quenching on tensile properties in No. A alloy plate. Delay time of quenching is 2 s.

れまま及び時効後の引張特性の変化を示す。強度は加熱温度の上昇に伴い増大し，955°C で最大強度を示した後軟化している。時効材では焼入れまま材に比較して降伏強度 (0.2% 耐力) が約 10 kgf/mm² 上昇しているが，引張強さの変化は少なく，時効処理により降伏比が著しく高くなっている¹⁾。最高強度が得られた 955°C 加熱の場合について，焼入れ遅延に伴う強度変化を調べたが，供試材 A, B の結果をおのおの Fig. 2, Fig. 3 に示す。供試材 A の場合には遅延時間が 5 s で早くも強度低下が生じ始め，以後 30 s まで連続的に軟化し，強度の低下量は 15~20 kgf/mm² に達している。遅延時間に伴う焼入れ強度の低下は時効後にも引き継がれており，焼入れ遅延により最高 20 kgf/mm² 前後の強度低下が生じている。しかも遅延時間が 10 s までは，著しい強度の低下にもかかわらず，引張延性値の向上は生じていない。Fig. 2 の上部横軸には，遅延に伴う実際の焼入れ開始温度を示すが，遅延時間 10 s の場合の焼入れ開始温度は 914°C である。焼入れ遅延による強度低下は，Fig. 1 に示した焼入れ加熱温度の低下に伴う強度低下よりも大幅に大きいことが分かる。一方，Fig. 3 に示す供試材 B の焼入れ遅延感受性は A に比較して著しく低く，遅延時間 10 s で 2~4 kgf/mm² の強度低下であり，顕著な強度低下は 30 s 以上の遅延時間で生じている。供試材 A と B の焼入れ遅延感受性の大きな違いは，それらの化学成分の相違，特に β 安定化元素である V と Fe

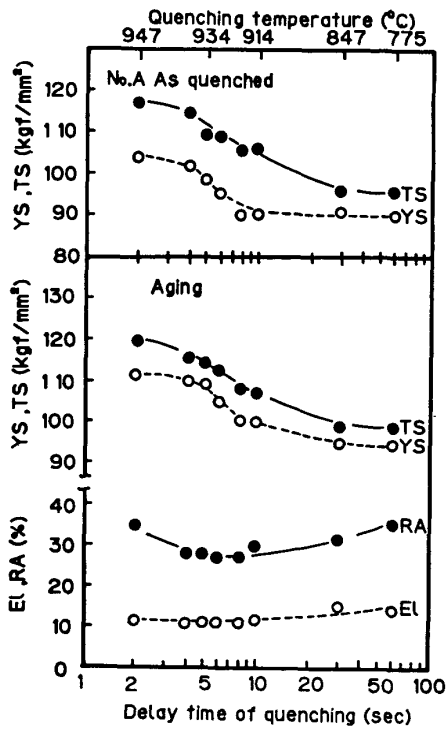


Fig. 2. Effect of delay time of quenching on tensile properties in No. A alloy plate.

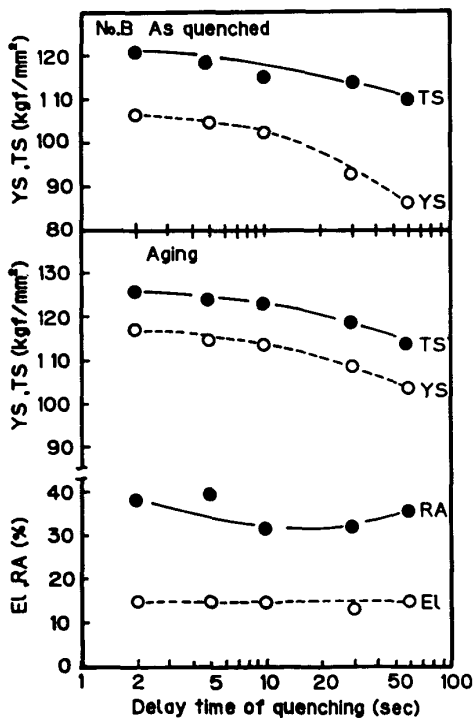


Fig. 3. Effect of delay time of quenching on tensile properties in No. B alloy plate.

の含有量の違いに基づいていると考えられる²⁾。

一方 Fig. 4 には丸棒試験片による供試材 A の焼入れ性と焼入れ遅延感受性試験結果を示す。同図 (a) は丸棒直径が 15 mm から 33 mm まで変化した場合の焼入れ

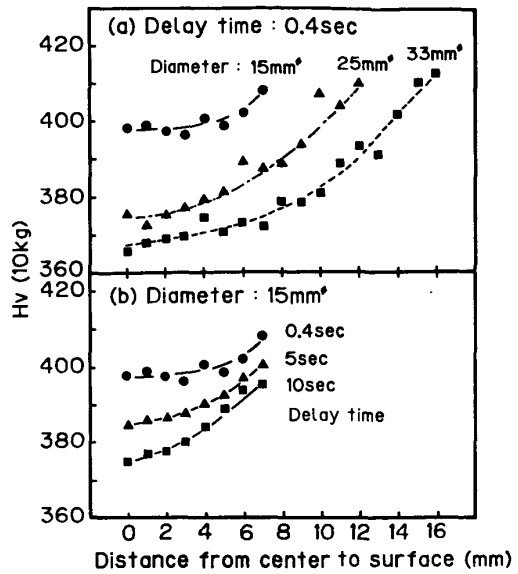


Fig. 4. Hardenability variations with the changes of diameter and delay time of quenching in round bar specimens of No. A alloy.

ままの丸棒直径方向の硬度分布を示す。丸棒の表層部から中心部に向かって U 曲線の硬度分布を示し、また丸棒の径によらず表層部硬度はほぼ一定であるが、中心部硬度は太径丸棒ほど低下している。同図 (b) には 15 mm 直径の丸棒試験片での焼入れ遅延試験結果を示す。遅延時間が長くなるにつれて、表層部から内部に向かって全体的に硬度が低下している。すなわち、焼入れ遅延に伴う焼入れ深度の変化は、直径の異なる丸棒の焼入れ硬度分布変化と対応しており、焼入れ遅延は二相域熱処理における焼入れ性支配因子のひとつと考えることができる。

3.2 焼入れ遅延に伴う組織変化

焼入れ加熱温度を 910°C から 970°C まで変化させた場合の焼入れ組織はすべて primary α 晶と α' マルテンサイトの二相混合組織であった。加熱温度の上昇に伴い、primary α 晶の等軸化が進み、またその体積率が減少したが、後者はより高温加熱で β 晶体積率、すなわち α' マルテンサイト量が増大することに対応している⁵⁾⁶⁾。一方供試材 A での焼入れ遅延時間に伴う焼入れ組織を光学顕微鏡及び SEM により観察した結果を Photo. 1 に示す。遅延時間が 2s の場合には等軸 α 晶と α' マルテンサイトの二相組織であり、遅延時間が長くなると個々の α 晶の粒径が粗大化し、 α 晶体積率が增大している。これらの遅延焼入れ材を SEM により高倍率で観察すると、遅延時間 5s では α' マルテンサイト晶中に細く針状に伸びた α 晶が形成しているのが分かる。この針状 α 晶はより遅延時間が長くなるにつれて肥大化し、またその量が増大している。供試材 B の遅

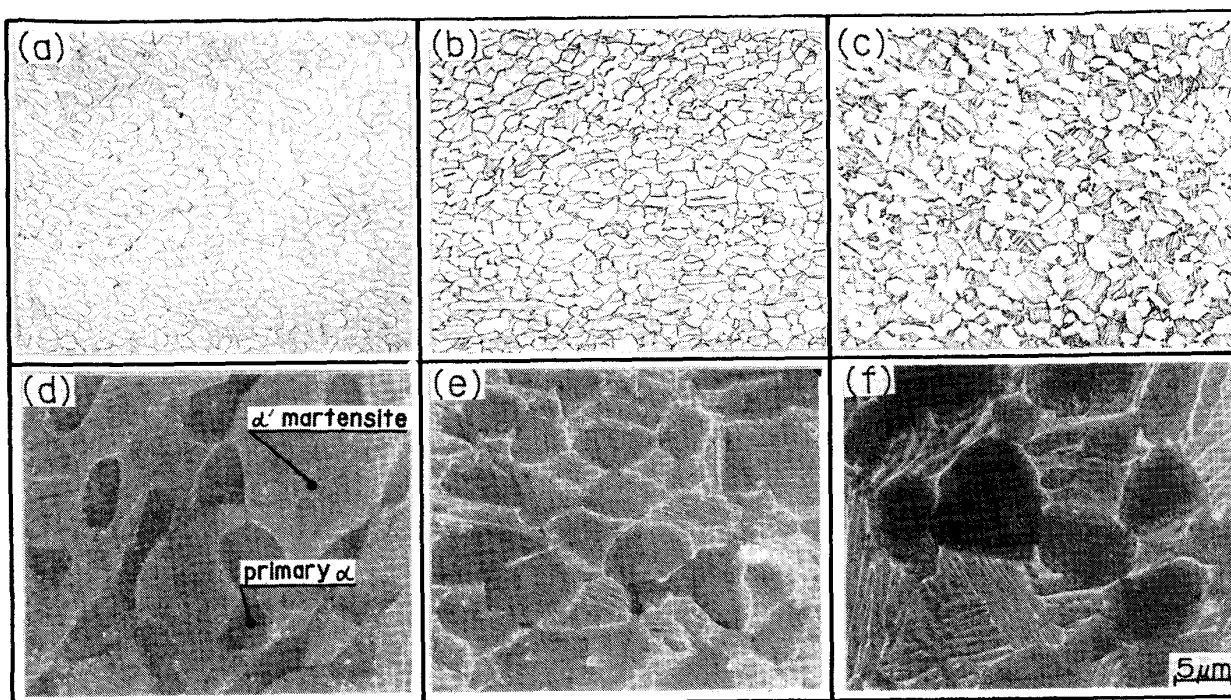


Photo. 1. Changes of as-quenched microstructures with delay time of quenching in No. A alloy plate. Delay time is 2 s, for (a) and (d) 5 s, for (b) and (e), and 30 s, for (c) and (f).

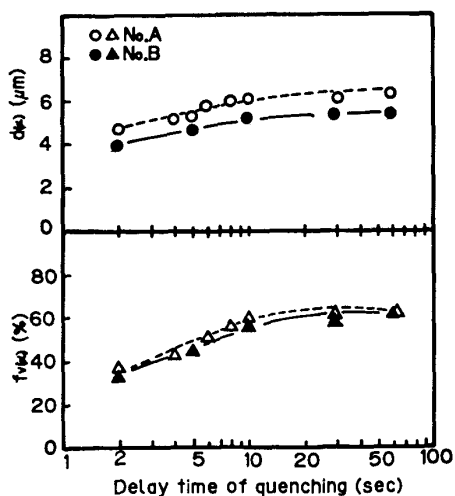


Fig. 5. Change of grain size in primary α phase and its volume fraction with delay time of quenching.

遅延に伴う組織変化は基本的にはAと同様であるが、遅延時間が30sで初めて針状 α 晶が生成しており、より短時間側ではprimary α 晶の粒径のみが粗大化した二相組織であった。このような焼入れのままの組織変化は時効後にもそのまま維持されていた。

焼入れ遅延に伴う組織変化を定量的に測定した結果をFig. 5に示す。この場合、焼入れ組織の構成をprimary α 晶と β 変態生成物の二相として取り扱ったが、

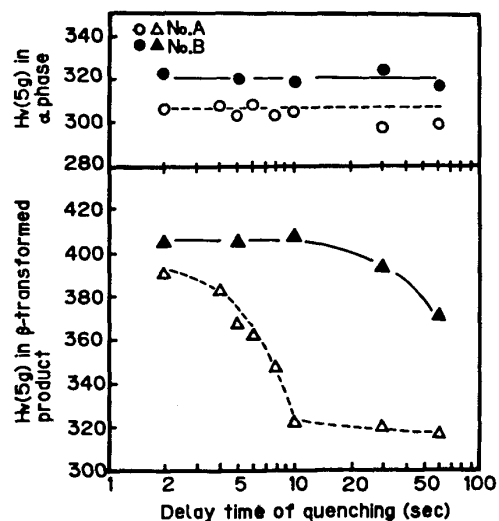


Fig. 6. Changes of microhardness in primary α phase and β transformed product after aging with delay time of quenching.

後者は α' マルテンサイトないしは針状 α 晶を含んだ α' マルテンサイトである。すなわち、本図での α 晶体積率はprimary α 晶のみを測定したもので、旧 β 晶中に生じた針状 α 晶は含まれていない。遅延時間が2sの場合の供試材A, Bの α 粒径はおのおの $4.5\mu\text{m}$ と $4.0\mu\text{m}$ であり、 α 晶の体積率はおのおの37%と33%である。A, Bとも遅延時間が長くなると α 粒径は粗大化し、30s後にAが $6.1\mu\text{m}$ 、Bは $5.3\mu\text{m}$ 前後に達し

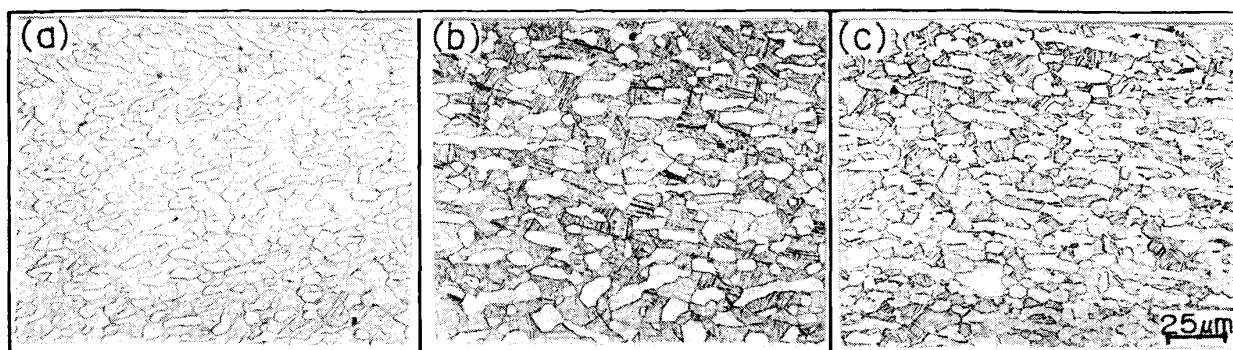


Photo. 2. Changes of as-quenched microstructure in the center location with bar diameter in No. A alloy, (a) : 15φmm (b) : 25φmm (c) : 33φmm.

ている。またこれに伴い α 晶の体積率は 60% 前後まで増大している。

Fig. 6 は供試材 A, B の時効について, primary α 晶と β 変態生成物の硬度を荷重 5g の微小硬度計で測定した結果を示す。 α 晶の硬度は遅延時間に伴う変化は少なく, 供試材 A, B でおのの 305, 320 前後の HV 値となつている。遅延時間が 2s の時の β 変態生成物は α' マルテンサイトであり, A が 390, B が 405 の HV 値を示し, α 晶と比較して著しく高硬度である。A では遅延時間が 5s 前後から急激な硬度低下を示しており, 10s では HV 値が 320 近くまで低下している。他方, B では 10s までは α' マルテンサイトであり, 硬度変化はほとんどなく 30s 以降の遅延時間で硬度低下が生じている。すなわち β 変態生成物の硬度は供試材 A, B とも, 針状 α 晶が生成すると急激に低下することを示している。

Photo. 2 は丸棒試験片での焼入れ性試験における丸棒直径に伴う中心部の焼入れ組織の変化を示す。直径が 15mm から 35mm まで増大するにつれて, primary α 晶の粗大化と針状 α 晶の生成, 肥大化が観察される。これは焼入れ遅延に伴う組織変化と同様であり, 組織の面からも焼入れ遅延が焼入れ性を支配する因子のひとつであることが明白である。

4. 考 察

4.1 焼入れ遅延による強度低下の原因

Ti-6%Al-4%V 合金の熱処理では, 焼入れの際の秒オーダーの遅延時間で焼入れまじり及び時効後の強度が著しく低下しうることを, またその遅延感受性は化学成分に支配されていることが明らかとなった。この焼入れ遅延現象が $\alpha + \beta$ 域での熱処理に特有であることは以下に示す β 域加熱焼入れでの遅延実験から明らかである。Fig. 7 は供試材 A を 1050°C に加熱, 2~10s の遅延時

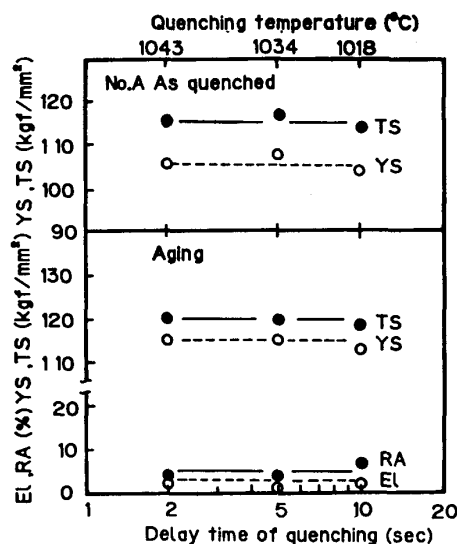


Fig. 7. Effect of delay time of quenching on tensile properties of No. A alloy plate. Reheating was conducted at 1050°C 1 h.

間で焼入れした場合の引張特性を示す。同図上部に示す焼入れ開始温度から明らかなように, すべて β 域焼入れであり, 焼入れ組織は α' マルテンサイト単相である。Fig. 2 との対比から, β 域焼入れでは遅延による強度低下がきん少であること, また時効後の引張延性が非常に低いことが分かる。なお, 後者は粗大な旧 β 粒界に沿った粒界延性破壊であることを確認した。

焼入れ遅延は焼入れ開始温度の低下を伴うが, その強度低下は焼入れ加熱温度 (溶体化温度) の低下の場合のそれとは基本的に原因を異にする。すなわち, 後者は primary α 晶と α' マルテンサイトの二相組織のもとで, おののの体積率と強度 (硬度) の変化に基づいて強度変化が生じている⁵⁾。溶体化温度が 955°C から 910°C まで低下すると, primary α 晶の体積率は 37% から 52% まで増加, それに対応して α' マルテンサイト量が減少する。これに対して焼入れ遅延の場合の焼入

組織は、遅延時間が長くなるにつれて、(イ) primary α 晶の粒径の粗大化、(ロ) 旧 β 晶中での微細針状 α 晶の生成、(ハ) 針状 α 晶の肥大化とその量的増加、の順で変化する。遅延の間の空冷の冷却速度に基づく温度降下により、各温度での平衡に向かつて α 晶が増大する駆動力が作用するが、遅延の初期では primary α 晶の粒成長によりこれが達成される。さらに遅延時間が長くなると、 α 晶の粒成長だけでは追従しえなくなり、 β 晶中に針状 α 晶が生成し、全 α 晶の体積率の増加が生じる。残部の β 晶はその後の急冷によりマルテンサイト変態する。このような遅延に伴う組織変化は質量効果に基づく焼入組織の変化と同様であり、焼入れ遅延による強度低下は化学成分に依存する焼入性に支配されている。

供試材 B は A に比較して、焼入れ遅延感受性が著しく低いことを示したが、化学成分上では B は A に比較して β 安定化元素である Fe, V が多く、また α 安定化元素の O の含有量も高い。しかし実際の遅延感受性は、 $\alpha + \beta$ 域加熱時に平衡的に二相分離した β 晶の化学成分⁶⁾⁸⁾⁹⁾、すなわち β 晶の安定性により支配されていると考えられる。そこで 955°C に 1.5 h 加熱後、2 s 以内に焼入れした試験材を用いて、primary α 晶と α' マルテンサイト (旧 β 晶) の組成を SEM に付属した EDX により定量分析した。Table 2 に示すように、供試材 B は A に比較して β 晶中の V 量と Fe 量が多い。すなわち、B 材は β 晶の安定性がより高く、焼入れ遅延感受性が低いことを裏付けている。

4.2 変態組織と強度の関係

溶体化温度や焼入れ遅延に伴う焼入れままの強度変化は、いずれの場合とも時効後にも維持され、また焼入れままと時効後の顕微鏡組織の大きな差は認められなかった。Photo. 3 (a), (b) は供試材 A の焼入れ遅延時間 5 s の場合のおおの、焼入れまま及び時効後の薄膜 TEM 観察を示す。 α' マルテンサイトやそこに含まれる針状 α 晶の形状やサイズには (a), (b) で差が認められないが、マルテンサイト地には極めて微細に β 晶が析出していると考えられる¹⁰⁾。このことは X 線回折

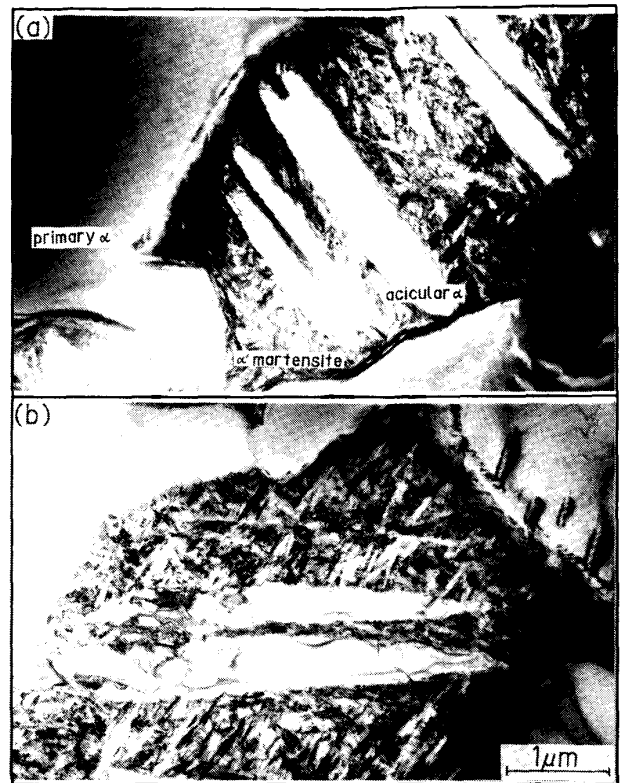


Photo. 3. TEM observations of as-quenched (a) and aged (b) microstructure with delay time of 5 s, for quenching in No. A alloy plate.

で確認され¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾、焼入れままでは残留 β 晶は検出されず、時効後約 6.5% の β 晶の析出が認められた¹⁰⁾。すなわち時効により降伏強度が増大するのは、マルテンサイト地に微細析出する β 晶によりマルテンサイトが硬化するためと考えられる。

著者らは本合金の時効後の強度が、primary α 晶の粒径¹²⁾を考慮した α 晶と α' マルテンサイトの二相混合則で整理できることを報告した⁵⁾¹³⁾。すなわち時効後の降伏強度 (YS) は次式で示される。

$$YS = (YS)_{\alpha} f_{V(\alpha)} + (YS)_{\alpha'} f_{V(\alpha')} + 0.33 d_{\alpha}^{-1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで $(YS)_{\alpha}$, $(YS)_{\alpha'}$ はおおの primary α 晶と α' マルテンサイトの降伏強度、また $f_{V(\alpha)}$, $f_{V(\alpha')}$ はおおの体積率であり、 d_{α} は α 晶の粒径である。焼入れ遅延で生じる組織の場合にも、 β 変態生成物、すなわち針状 α 晶を含んだ α' マルテンサイトと粗大化した primary α 晶を構成単位とした二相組織¹⁴⁾として取り扱うことにより (1) 式による解析を行った。Ti-6%Al-4%V 合金での成分変動、溶体化温度あるいは α 粒径などが変化した時の時効後の強度とビッカース硬度 (HV) の関係を重回帰分析により求めたが、以下の関係式が得られた¹³⁾。

Table 2. Chemical compositions of α and β phases at 995°C (wt%).

		Al	V	Fe
No. A	α phase	6.85	2.30	0.04
	β phase	5.56	5.59	0.33
No. B	α phase	7.03	2.19	0.04
	β phase	5.29	5.98	0.36

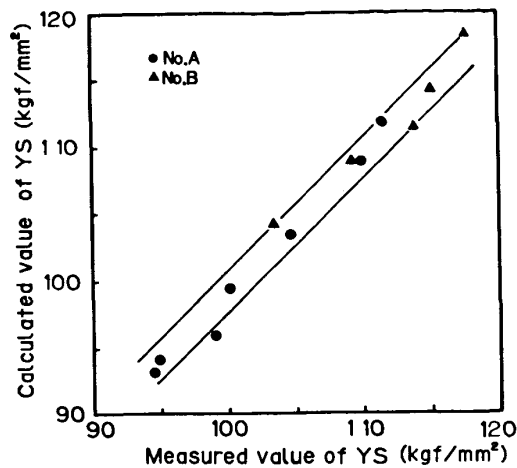


Fig. 8. Correlation of measured and calculated yield strength after aging.

$$YS = 0.32 HV - 7.7 \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 6 に示した遅延時間に伴う各相の硬度変化を(2)式により降伏強度に換算し、Fig. 5 に示した primary α 晶の粒径と体積率及びその残部である β 変態生成物の体積率をもとに、(1)式により降伏強度が算出される。供試材 A, B の各遅延時間での計算値と、Fig. 2, Fig. 3 に示した実測降伏強度の相関関係を Fig. 8 に示す。A, B 材の場合とも両者の間に良い一致が得られており、焼入れ遅延材の時効後の強度は、粒径を考慮した二相混合則で整理しうることを示している。すなわち焼入れ遅延時間に伴う強度低下は、遅延時間が短い場合には primary α 晶の粒径粗大化により生じ、より長時間の遅延時間での急激な強度低下は、主として針状 α 晶を含んだマルテンサイト相の軟化と primary α 晶体積率の増加の相乗効果により生じていると結論できる。

5. 結 言

Ti-6%Al-4%V 合金での二相域熱処理における焼入れ遅延時間に伴う強度変化を検討し、以下の結果が得られた。

(1) 焼入れ遅延による強度低下は、本合金の化学成分に強く依存し、二相域加熱時の β 晶の焼入れ性が低い場合には数秒の遅延時間で顕著な強度低下が生じ始め、強度の低下は最大 20 kgf/mm² 前後に及ぶ。

(2) 焼入れ遅延時間に伴う組織変化は primary α 晶の粒径粗大化、 β 晶中での針状 α 晶の生成、さらに

針状 α 晶の肥大化と量的増大、の順で生じる。残部の β 晶は焼入れ時に α' マルテンサイト変態を生じるために、焼入れ組織は粗大化した primary α 晶と針状 α 晶を含んだマルテンサイトの混合組織となる。

(3) このような焼入れ遅延に伴う焼入れ組織の変化は質量効果に基づく組織変化と同様であり、焼入れ遅延感受性は二相域熱処理での焼入れ性支配の一因子と考えられる。

(4) 遅延に伴う焼入れ組織の変化は時効後にもそのまま維持される。時効後の降伏強度は、primary α 晶と針状 α 晶を含んだマルテンサイトから成る二相混合組織として取り扱うことにより、primary α 晶の粒径を考慮した二相混合則により整理できる。

(5) 焼入れ遅延感受性は、二相域加熱時に平衡的に形成する β 晶中の β 安定化元素の含有量、すなわち V 量等を増大することにより軽減できる。

本研究を実施するに際して、作山秀夫、澤村一郎及び増山雄平の各氏に協力を得ましたが、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. G. SHERMAN and H. D. KESSLER: Trans. ASM, 48 (1956), p. 1956
- 2) Metals Handbooks: ASM, 4 (1981), p. 763
- 3) 徳田健次: 熱処理, 22 (1982), p. 100
- 4) 三瓶哲也, 阿部 隆, 大内千秋: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 561
- 5) 末永博義, 大内千秋: 鉄と鋼, 71 (1985), S 743
- 6) 笹野久典, 小森進一, 木村啓造: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 199
- 7) I. W. HALL and C. HAMMOND: Proc. Int. Conf. on Titanium, 3d (1976), p. 601
- 8) M. A. IMAN and G. M. GILMORE: Metall. Trans., 14A (1983), p. 233
- 9) P. J. FOPIANO, M. B. BEVER and B. L. AVERBACH: Trans. ASM, 62 (1969), p. 324
- 10) J. M. DUPOUY, M. B. BEVER and B. L. AVERBACH: Trans. ASM, 52 (1959), p. 222
- 11) B. L. AVERBACH, M. F. COMERFORD and M. B. BEVER: Trans. Metall. Soc. AIME, 215 (1959), p. 682
- 12) 田中耕司, 岡崎謙二: 日本金属学会誌, 37(1973), p. 307
- 13) C. OUCHI and H. SUENAGA: Trans. ISIJ, 掲載予定
- 14) 田村今男, 友田 陽, 山岡幸男, 金谷三郎, 小沢正俊, 赤尾 明: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 96