

論 文

 α - β 型チタン合金の引張特性に及ぼす
 β 安定化元素量の影響小野寺秀博*・大野 勝美*・山縣 敏博*²・山崎 道夫*The Effect of β -stabilizer Content on Tensile Properties of
 α - β Titanium Alloys

Hidehiro ONODERA, Katsumi OHNO, Toshihiro YAMAGATA and Michio YAMAZAKI

Synopsis :

Effects of β -stabilizer content in β phase at solution treatment temperature on microstructures after quenching from solution temperature, aging characteristics, and tensile properties were investigated by using 9 α - β titanium alloys (Ti-Al-V-Sn-Zr-Mo-Cr-Fe system). The main results obtained are as follows:

(1) Partitioning of each element to α and β phases at solution treatment temperature could be well estimated from each Ti-j (j =Al, V, etc.) binary phase diagram.

(2) Phase stability of β phase was considered to relate well with electron-atom ratio ($e/a\beta$). Phase transformations in the alloys during quenching could be classified by $e/a\beta$. From changes of electrical resistivity during heating, it was considered that athermal and isothermal ω phase were formed in the alloys GT-33, 45, and 46 ($e/a\beta$ =4.06-4.16).

(3) Effects of microstructural and compositional factors (Volume fraction (V_α), grain diameter (d_α), and degree of solid-solution strengthening (dDE^α) for primary α phase, $e/a\beta$ for prior β phase, and aging temperature (T_{ag}) on tensile properties at 300°C were examined by using multiple regression analysis. Following regression equations were obtained.

$$\sigma_u \text{ (kgf/mm}^2\text{)} = 207.72 - 318.29V_\alpha + 119.43V_\alpha \cdot dDE^\alpha + 178(1 - V_\alpha) \cdot (e/a\beta - 4) - 19(1 - V_\alpha) \cdot T_{ag}/100$$

$$\text{El. (\%)} = -19.86 - 39.28V_\alpha + 13.08dDE^\alpha + 2.95T_{ag}/100$$

1. 結 言

Ti-6Al-4V 合金に代表される α - β 型チタン合金は、超塑性加工に適したチタン合金であることから、近年改めて注目されている¹⁾。超塑性加工は、航空機用ジェットエンジンのコンプレッサーディスク等の複雑形状部品の製造における歩留りの向上に対して特に有効である。そのため、これらの部品の使用温度である 300°C 付近における α - β 型チタン合金の機械的性質の向上が特に望まれている²⁾。

α - β 型チタン合金は、主として α - β 領域での溶体化処理に続いて、低温で時効処理を行って使用される³⁾。時効による組織変化は主に溶体化温度において β 相であつた部分 (以後旧 β 相と呼ぶ) で生じるため、この型の合金の機械的性質は、旧 β 相中に含まれる β 安定化元素量に大きく依存する。チタン合金の β 相を高温から急冷した場合の変態挙動及びその後の時効挙動については、数多くの報告がなされており、 β 安定化元素量に依存して、生成するマルテンサイトのタイプが異なること⁴⁾⁵⁾、ある β 安定化元素量 (単位原子当たりの価電子数 e/a で約 4.1) で遷移相の ω 相が生成し脆化するこ

と^{6)~8)}などが明らかにされている。しかし、これらは、Ti-V, Ti-Mo 等の単純な系に関する報告が多く、実用的な多元系合金では必ずしも明らかではない。また、 α - β 型チタン合金の機械的性質を把握するためには、溶体化温度で α 相であつた部分 (以後一次 α 相と呼ぶ) の寄与についても明らかにする必要がある。

そこで、本研究では、実用的に用いられる合金元素 (Al, V, Sn, Zr, Mo, Cr, Fe) をすべて含む多元系 α - β 型チタン合金を用いて、旧 β 相の溶体化組織及び時効挙動に及ぼす β 安定化元素 (V, Mo, Cr, Fe) 量の影響について検討を行った。さらに、溶体化時効材の 300°C における引張特性に及ぼす一次 α 相の体積率、結晶粒径、固溶強化度及び旧 β 相の組成の影響について、重回帰分析を用いて検討した。

2. 方 法

2.1 供試材

著者らの考案した合金設計法[†]を用いて、溶体化温度における β 相中の β 安定化元素量を大きく変化させた

† 多元系のチタン合金に関して、任意の温度において、平衡する α 相と β 相の組成及び量比を設計する手法^{9)~11)}。

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 8 月 8 日受付 (Received Aug. 8, 1985)

* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 金属材料技術研究所 理博 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical composiotis (wt%).

Alloy	(wt%)									
	Al	V	Sn	Zr	Mo	Cr	Fe	O	Ti	
GT-5	3.6	—	6.3	12.1	1.1	—	—	0.09	bal.	
GT-9	5.7	0.5	1.4	3.9	1.0	1.3	1.0	0.12	bal.	
GT-10	5.0	0.7	1.2	9.1	0.5	0.6	0.7	0.11	bal.	
GT-11	5.2	0.5	2.7	5.5	0.6	0.6	1.2	0.12	bal.	
GT-15	4.8	0.7	2.1	3.7	0.7	0.6	1.0	0.11	bal.	
GT-16	6.0	0.6	1.1	10.6	0.5	0.5	1.2	0.10	bal.	
GT-33	6.5	1.4	1.4	1.0	2.9	2.1	1.7	0.11	bal.	
GT-45	6.4	2.9	0.9	1.1	2.5	2.5	1.6	0.11	bal.	
GT-46	5.7	1.5	0.9	5.1	2.5	3.5	2.6	0.16	bal.	

9種類の Ti-Al-V-Sn-Zr-Mo-Cr-Fe 系合金を設計した (Table 1 参照). GT-5, 9, 10, 11, 15, 及び 16 の各合金は 900°C で, GT-33 は 850°C で, GT-45 は 800°C で, GT-46 は 750°C で, α 相と β 相の量比が 1:1 となるように設計された合金である. これらの合金をその設計温度で溶体化処理した. 各合金について, アーク溶解により, 約 2 kg のダブルメルト材を作製し, α - β 温度域で 85% の圧延を行い, 平行部直径 5 mm ϕ , 平行部長さ 25 mm の引張試験片を作製した.

2.2 高温引張試験

各合金について, それぞれの溶体化温度で 1 h の溶体化処理を行い, 水冷後, 500~600°C の種々の温度で 4 h の時効処理を行い, 300°C における引張試験に供した. 試験は, インストロン型試験機を用いて, 赤外線加熱炉中で行った.

2.3 マイクロアナライザーによる組成分析

各合金について, 溶体化温度で 168 h 保持することにより結晶粒を粗大化 (各合金とも 2 μ m 以上) させた後, 水冷し, 一次 α 相と旧 β 相について, マイクロアナライザー (日本電子製 JXA-733) により組成分析を行った. 測定は, 電子線の加速電圧は 15 kV, ビーム直径は 0.2 μ m 以下に調節して行った. 分析線は, Al, V, Cr, Fe については K_{α} 線, Sn, Zr, Mo については L_{α} 線を用いた. 分析線強度から濃度への変換には ZAF 法を用いた.

2.4 硬さ測定, 電気抵抗測定及び組織観察

硬さは, ビッカース硬さ計で, 荷重 10 kg で測定した.

電気抵抗は, 1.5 mm 角, 長さ 50 mm の試料について, 真空理工製 TER 2000 型を用いて, 10°C/min の定速加熱中での抵抗変化を測定した.

透過電顕用薄膜は, BLACKBURN と WILLIAMS¹²⁾ が行ったのと同様の方法で電解研磨により作製した. 電顕は, 日立製作所製 H-700 型を用いた. 溶体化処理後の一次 α 相の体積率及び平均粒径は, 走査電顕による組織像を用いて, ポイントカウント法で求めた.

Table 2. Compositions of α and β phases in alloys at solution treatment temperatures(at%).

Alloy	Phase	(at%)								
		Al	V	Sn	Zr	Mo	Cr	Fe	S.T.*	
GT-5	α	7.69	—	2.59	5.34	0.06	—	—	900	
	β	5.89	—	2.91	6.80	0.79	—	—		
GT-9	α	11.03	0.42	0.54	1.77	0.05	0.13	0.07	900	
	β	8.42	0.87	0.60	2.16	0.70	1.57	1.25		
GT-10	α	9.93	0.46	0.46	3.77	0.02	0.07	0.06	900	
	β	7.70	1.02	0.54	4.71	0.34	0.69	0.73		
GT-11	α	10.20	0.45	1.05	2.66	0.02	0.06	0.09	900	
	β	7.72	0.73	1.10	3.19	0.34	0.68	1.45		
GT-15	α	9.41	0.51	0.76	1.88	0.04	0.07	0.08	900	
	β	7.06	1.02	0.84	2.32	0.43	0.67	0.94		
GT-16	α	11.13	0.47	0.44	3.79	0.02	0.04	0.09	900	
	β	8.31	0.90	0.49	4.40	0.35	0.56	1.31		
GT-33	α	14.29	0.61	0.43	0.45	0.09	0.24	0.06	850	
	β	10.23	1.65	0.35	0.48	1.73	2.30	1.74		
GT-45	α	13.24	1.66	0.31	0.53	0.07	0.25	0.08	800	
	β	8.60	4.19	0.26	0.46	1.55	3.18	1.82		
GT-46	α	12.59	1.14	0.28	2.44	0.06	0.25	0.11	750	
	β	7.80	2.34	0.24	2.88	1.47	3.94	2.69		

*Solution temperature (°C) same as design temperature.

3. 結果及び考察

3.1 溶体化処理状態

3.1.1 一次 α 相及び旧 β 相の組成

各合金について, 溶体化処理後, 一次 α 相と旧 β 相の組成をマイクロアナライザーで測定した結果を Table 2 に示す. 測定値は, 隣接する一次 α 相と旧 β 相の 3 対に関する測定の平均値である.

α 安定化元素の Al は α 相に多く固溶し, 中性元素の Sn と Zr は α 相と β 相にほぼ等しい割合で固溶している. また, β 安定化元素の V, Mo, Cr 及び Fe は β 相に多く固溶している. これらの結果は, Ti と各合金元素の 2 元系状態図から予測される傾向と良く一致している. また, 中性元素の Sn は, β 安定化元素量が少ない場合には β 相にやや多く固溶するのに対し, β 安定化元素量が多い場合には, 逆に α 相にやや多く固溶する. これは, β 安定化元素との相互作用に起因するものか, あるいは, 溶体化処理温度の違いに起因するものと考えられる.

β -Transus に及ぼす各 β 安定化元素の影響は異なることから, β 相の相安定性に及ぼす各元素の影響は異なると考えられる. 従つて, 各 β 安定化元素濃度の単純な加算値で多元系チタン合金の β 相の相安定性を考察することはできない. 一方, チタン合金の β 相を冷却あるいは低温で時効 (250~400°C) した場合に生成する ω 相は, β 安定化元素量が一定の値になると生成し, その濃度は元素の種類によつて異なるが, 単位原子当たりの価電子数 (e/a) で表すとほぼ一定値 (約 4.1) となることが報告されている⁹⁾. そこで, 本研究では, 旧 β 相の e/a (e/a^{β}) を用いて, β 相の相変態挙動及び時効挙動に及ぼす β 安定化元素量の影響について検討した. Table

Table 3. Microstructural and compositional parameters for alloys quenched from respective solution treatment temperatures.

Alloy	V_{α}	d_{α} (μm)	dDE^{α}	e/a^{β}
GT-5	0.30	3.0	2.08	3.96
GT-9	0.29	2.6	1.92	4.02
GT-10	0.29	2.6	1.94	3.98
GT-11	0.26	3.5	1.97	4.01
GT-15	0.32	3.2	1.74	4.00
GT-16	0.36	3.2	2.11	4.00
GT-33	0.37	1.3	2.28	4.06
GT-45	0.31	1.1	2.21	4.12
GT-46	0.33	1.1	2.25	4.16

V_{α} : volume fraction of primary α phase

d_{α} : grain diameter of primary α phase

dDE^{α} : parameter showing degree of solid-solution strengthening for primary α phase

e/a^{β} : electron-atom ratio for prior β phase due to group number

2の結果から求めた、各合金の旧 β 相の e/a^{β} をTable 3に示した。Ti(IV族)に対して、V(V族)、Mo(VI族)、Cr(VI族)、Fe(VIII族)の固溶量が増加すると e/a^{β} は大きくなり、Al(III族)の固溶量が増加すると小さくなる。

3.1.2 溶体化組織

e/a^{β} の相違に対応して、各合金の溶体化組織には明瞭な相違がみられた。 e/a^{β} が3.96のGT-5合金では、旧 β 相のほとんどすべてがhcpの α' マルテンサイトに変態している(Photo. 1, a参照)。 e/a^{β} が3.98~4.02のGT-9, 10, 11, 15, 及び16の各合金では、 α' マルテンサイトの他に残留 β 相が存在する(Photo. 1, b参照)。また、 e/a^{β} が4.06以上のGT-33, 45, 及び46合金では、旧 β 相はすべて残留 β 相となっている(Photo. 1, c参照)。

β 相から生成するマルテンサイトに関しては、 β 相の組成により、hcpマルテンサイトのほかに、fcc⁴⁾あるいは斜方晶マルテンサイト¹³⁾が生成するという報告がある。しかし、本研究の範囲では、X線回折の結果、hcp以外のピークは認められなかった。

以上のように、多元系チタン合金の β 相の相安定性は、 e/a^{β} で判定することが可能と考えられる。

3.2 時効過程

各合金の溶体化処理材について、10°C/minの昇温速度で加熱中の電気抵抗変化をFig. 1に示す。電気抵抗は、100°Cの値に対する変化率で示してある。GT-5及び15合金では、温度の上昇とともに電気抵抗は増大し、500°C付近でピークを示した後低下する。GT-5合金の溶体化組織は、一次 α 相とマルテンサイトから成り、これを時効するとマルテンサイトが分解して α 相と β 相を生成する⁴⁾。この過程で抵抗は減少ピークが現れるものと考えられる。GT-9合金では二つの山が観察される。GT-9合金の溶体化組織は、一次 α 相と

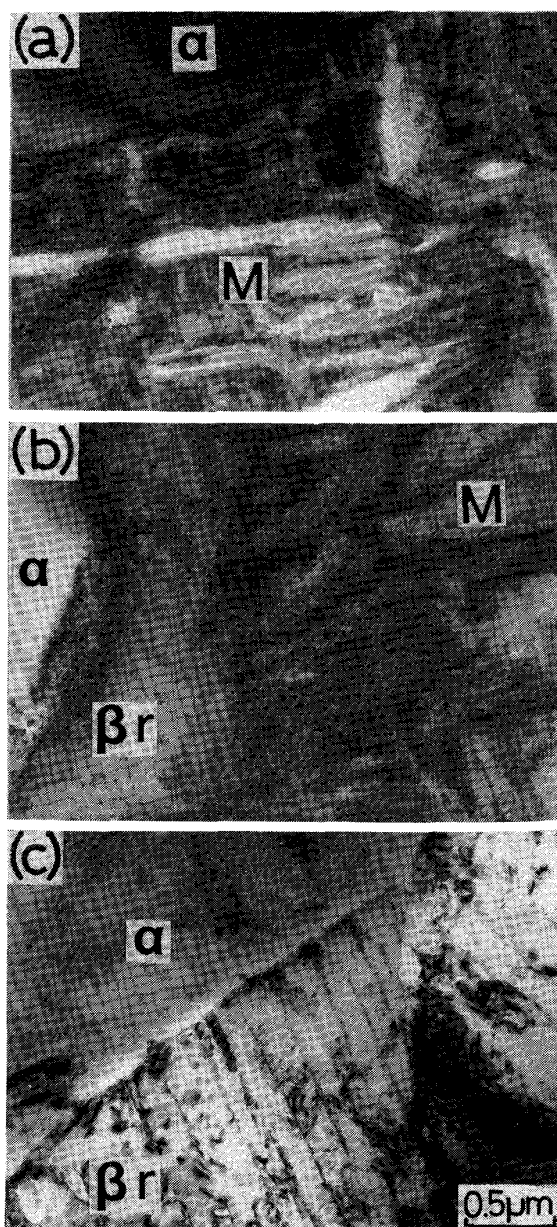


Photo. 1. Transmission electron micrographs of solution treated GT-5(a), 9(b), and 33(c).

M and β_r represent α' martensite and retained β phase, respectively.

マルテンサイト及び残留 β 相から成る。従つて、観察された二つの山は、マルテンサイトの分解反応と残留 β 相から α 相が析出する反応がかさなつて生じたものと考えられる。

GT-33, 45, 及び46合金では、GT-5, 9, 及び15合金とはまったく異なる抵抗変化を示した。すなわち、200°C以下の温度では、温度の上昇とともに電気抵抗が減少する逆温度依存性を示した。さらに高温になると、抵抗は上昇し始め、300°C付近及び600°C付近に二つの山が認められた。これらの合金では、溶体化処理により、旧 β 相はマルテンサイト変態を起こしていない。

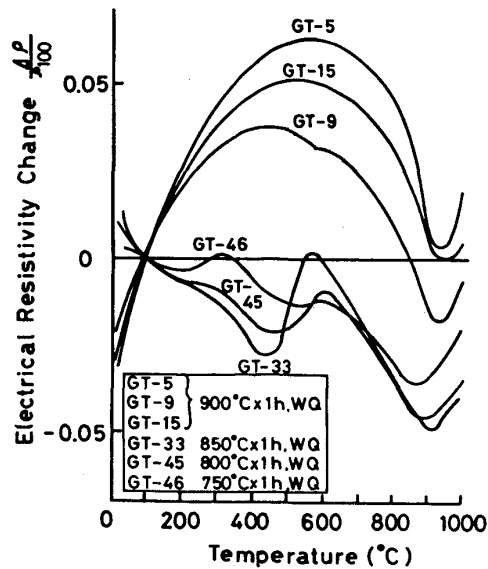


Fig. 1. Resistivity changes during heating of solution treated alloys.

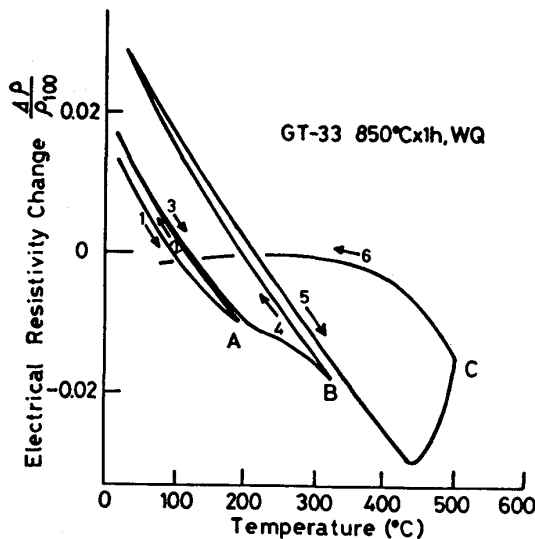


Fig. 2. Resistivity changes during heating and cooling of solution treated GT-33 alloy. A, B and C correspond to maximum temperature in each heating cycle. Arrows indicate directions of resistivity change.

HAYMAN ら¹⁴⁾は、Ti-16Mo 合金で、焼入 ω 相 (ω_q) の生成により、電気抵抗に逆温度依存性が現れることを報告している。また、de FONTAINE と BUCK¹⁵⁾ は、Ti-16Mo 合金の内部摩擦を測定することにより、ω_q 変態は可逆で、加熱と冷却によるヒステリシスが小さいことを示している。

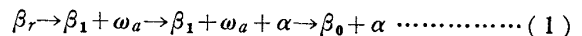
そこで、GT-33 合金の溶体化処理材について、加熱及び冷却を繰り返して電気抵抗の変化を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。最高加熱温度が 200°C の場合 (Fig. 2 の A)、加熱(1)と冷却(2)による電気抵抗の

変化のヒステリシスは小さく、可逆変化と考えられる。ひき続き、320°C まで加熱した場合 (Fig. 2 の B)、加熱(3)と冷却(4)でヒステリシスは大きくなるが、逆温度依存性は認められる。これに対し、ひき続き 500°C まで加熱した場合 (Fig. 2 の C)、冷却過程(6)で逆温度依存性が失われている。GT-45 及び 46 合金の場合も、GT-33 合金と同様の抵抗変化を示した。

以上のことから、これらの合金の、低温域での逆温度依存性は、残留 β 相中に生じた ω_q 相が加熱により消失してゆく過程に対応すると考えられる。これらの合金の e/a^β は 4.06~4.16 であり、e/a が 4.07~4.18 の Ti-Cr 合金で ω_q が観察されたという HICKMAN⁶⁾ の報告と良く一致している。

なお、Fig. 2 の可逆な逆温度依存性は、残留 β 相の寄与によるものであるから、残留 β 相の組成と量を調節する合金設計により、抵抗の温度変化が負、あるいは非常に小さい抵抗材料の開発が可能と考えられる。

ω_q 相が生成する合金を時効した場合、時効 ω 相 (ω_a) の析出が予想される⁷⁾。ω_a 相が析出する場合の残留 β 相の分解反応は次の過程で生じる⁸⁾。



(β_r: 残留 β 相, β₁: ω_a の析出で濃度が変化した β 相, β₀: 平衡濃度の β 相)

(1)式と GT-33, 45, 及び 46 合金の抵抗変化 (Fig. 1 参照) を対比すると、低温側の山は β_r→β₁+ω_a の反応に対応し、高温側の山は β₁+ω_a→β₁+ω_a+α→β₀+α の反応に対応すると考えられる。従つて、Fig. 2 で 320°C まで加熱した場合、加熱(3)と冷却(4)で大きなヒステリシスが認められたのは、ω_a 相の析出に起因すると考えられる。また、500°C まで加熱すると抵抗変化の逆温度依存性が失われたのは、α 相の析出により、残留 β 相中の β 安定化元素量が増加し、残留 β 相が安定化したため冷却過程で ω_q 相の生成が抑制されたものと考えられる。

各合金の溶体化処理材を、350~600°C の温度で各 4 h 時効した場合の室温硬さの変化を Fig. 3 に示す。GT-5, 9, 及び 15 合金では時効による硬さの変化が小さい。これに対し、GT-33, 45, 及び 46 合金では、400°C 以上の時効により大きな硬さの上昇がみられる。後者の合金では、柔らかい残留 β 相を多量に含むので溶体化状態では硬さが低いため、時効による α 相の析出により、大きな硬さの上昇が得られたものと考えられる。これらの合金の低温側 (400~450°C) での大きな硬化は、電気抵抗変化との対応から、ω_a 相の析出によるものと考えられる。α 相の析出が起こる温度における、GT-9

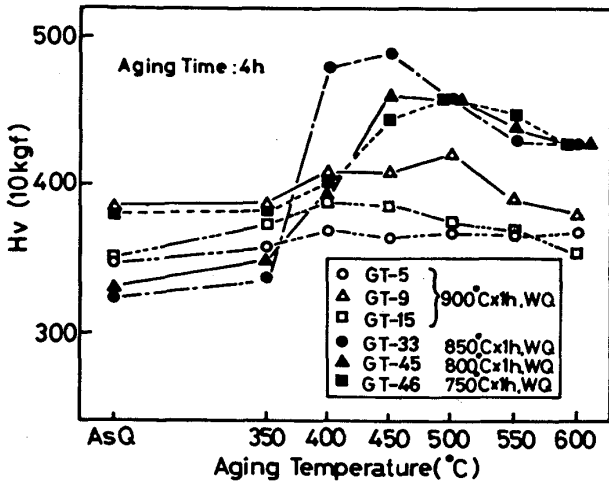


Fig. 3. Hardness changes during isothermal aging of solution treated alloys.

及び 33 合金の時効組織を Photo. 2 に示す。GT-9 合金の場合、粗大な析出 α 相と微細な析出 α 相が入り組んだ組織であるが、GT-33 合金の場合は、 α 相が規則的に析出しており、寸法も小さい。時効状態における硬さの相違は、このような α 相の析出状態の相違がひとつの要因となつていゝと考へられる。また、一次 α 相の強度、体積率及び寸法等も考へる必要がある。これらの要因の総合的な考へは、高温引張特性の項で行う。

3.3 高温引張特性

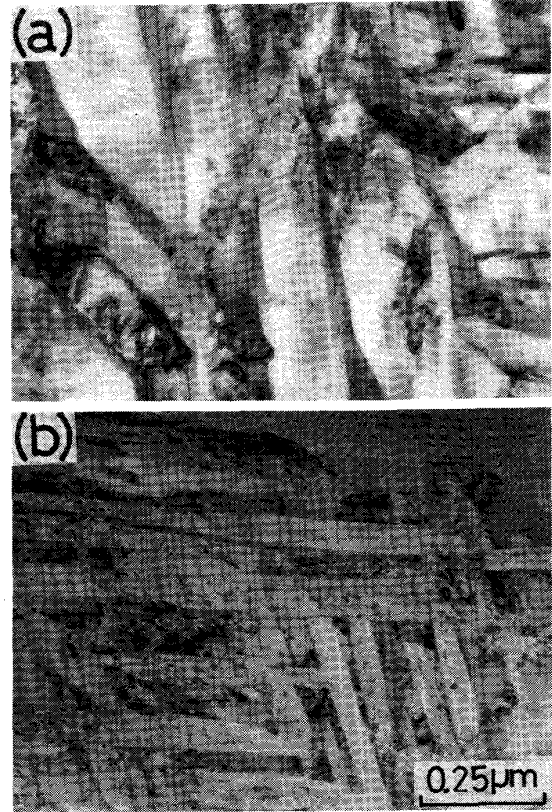
各合金の溶体化処理材について、500~600°C の温度で 4 h の時効を行い、300°C で引張試験を行つた結果を Table 4 に示す。この引張特性に及ぼす、旧 β 相の $e/a\beta$ 、一次 α 相の体積率、結晶粒径及び強度の影響について検討を行つた。

本研究で用いた合金の組織は、一次 α 相と旧 β 相の

2 相から成る。従つて、合金の強度は、混合則が成り立つと仮定して、次式で表される。

$$\sigma = V_{\alpha} \cdot \sigma_{\alpha} + (1 - V_{\alpha}) \cdot \sigma_{\beta} \dots \dots \dots (2)$$

(2) 式で、 V_{α} は一次 α 相の体積率、 σ_{α} は一次 α 相の



(a) : GT-9, aged 4h at 600°C showing coarse precipitated α phase.
 (b) : GT-33, aged 4h at 565°C showing fine precipitated α phase.

Photo. 2. Transmission electron micrographs showing aged structure of GT-9(a) and GT-33(b).

Table 4. Tensile properties at 300°C with a strain rate of $3 \times 10^{-4} s^{-1}$.

Alloy	Heat treatment	$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_u (kgf/mm ²)	El. (%)	R.A. (%)
GT-5	900°C × 1h-WQ + 500°C × 4h-AC	90.3	107.0	12.9	55.0
	" 550°C × 4h-AC	91.9	106.6	11.7	45.8
	" 600°C × 4h-AC	85.0	99.8	11.7	42.8
GT-9	" 500°C × 4h-AC	100.8	127.6	9.0	31.9
	" 550°C × 4h-AC	103.7	120.3	10.8	40.6
	" 600°C × 4h-AC	93.2	107.5	14.2	56.1
GT-10	" 500°C × 4h-AC	88.6	102.4	12.1	60.6
	" 550°C × 4h-AC	91.0	107.0	8.7	35.8
	" 600°C × 4h-AC	82.3	94.9	11.5	50.1
GT-11	" 500°C × 4h-AC	95.9	117.9	10.0	28.5
	" 550°C × 4h-AC	94.2	112.3	13.2	43.5
	" 600°C × 4h-AC	88.5	107.1	10.8	34.5
GT-15	" 500°C × 4h-AC	84.3	103.1	2.4	2.8
	" 600°C × 4h-AC	77.8	91.8	8.5	32.5
	" 600°C × 4h-AC	109.1	124.8	7.3	34.8
GT-16	" 500°C × 4h-AC	109.1	124.8	7.3	34.8
	" 550°C × 4h-AC	100.3	117.5	10.9	48.1
	" 600°C × 4h-AC	98.5	115.4	11.1	35.3
GT-33	850°C × 1h-WQ + 550°C × 4h-AC	126.7	142.0	9.1	23.5
	" 565°C × 4h-AC	121.0	133.0	14.2	54.6
	" 600°C × 4h-AC	107.2	118.9	14.8	53.9
GT-45	800°C × 1h-WQ + 550°C × 4h-AC	123.5	134.2	9.8	23.4
	" 565°C × 4h-AC	123.5	133.7	13.5	41.3
	" 600°C × 4h-AC	114.6	123.2	16.1	57.5
GT-46	750°C × 1h-WQ + 550°C × 4h-AC	125.8	138.5	12.1	33.9
	" 565°C × 4h-AC	121.2	133.7	13.1	37.4
	" 600°C × 4h-AC	118.2	130.4	14.2	37.2

Table 5. Parameters in equation (3).

Parameters	Element					
	V	Zr	Transition (i) Cr	Mo	Fe	Non-transition (j) Al Sn
$\left \frac{D_i - D_{Ti}}{D_{Ti}} \right \cdot 100$	8.93	9.69	13.56	5.71	14.15	—
$\Delta\rho_j (\Omega \cdot \text{cm/at}\%)$	—	—	—	—	—	14.40* 17.61*

* After SASANO et al.¹⁶⁾

Table 6. Summary of multiple regression analysis for σ_u (kgf/mm²).

Valuable	Data (n=26)				MLTREG		BSTPREG	
	min.	max.	mean	S. D.	Coefficient	t-value	Coefficient	t-value
V_α	0.26	0.37	0.31	0.035	-335.24	-3.08*	-318.29	-3.03*
$V_\alpha \cdot dDE^\alpha$	0.51	0.84	0.65	0.11	130.26	3.43*	119.43	3.47*
$100 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot (e/a^\beta - 4)$	-2.80	10.72	2.30	4.51	2.06	3.90*	1.78	5.06*
$(1 - V_\alpha) \cdot T_{ag}/100$	3.20	4.44	3.82	0.30	-18.78	-4.01*	-19.00	-4.12*
d_α	1.10	3.50	2.37	0.94	2.03	0.71	—	—
σ_u (kgf/mm ²)	91.8	142.0	117.3	14.1	—	—	—	—
Constant	—	—	—	—	199.67	—	207.72	—
M. C. C.	—	—	—	—	0.925 (23.66†)	—	0.923 (30.17†)	—

* t-test 1% significant † F-value

強度, σ_β は旧 β 相の強度を表す。

α 相の強化機構は固溶体強化と考えられる。著者らは, SASANO らの結果¹⁶⁾を拡張して, チタン合金の α' マルテンサイト (hcp) の強度が次式で示す固溶強化の度合を表すパラメーター dDE に比例して大きくなることを示した⁹⁾¹¹⁾。

$$dDE = \sum_i X_i \cdot \left| \frac{D_i - D_{Ti}}{D_{Ti}} \right| \cdot 100 + \sum_j X_j \cdot \Delta\rho_j \quad \dots (3)$$

i : 遷移金属元素, j : 非遷移金属元素

X_i, X_j : i, j 元素の濃度 (at%)

D_i : i 元素の原子半径, D_{Ti} : Ti の原子半径

$\Delta\rho_j$: j 元素を単位濃度添加した時の電気抵抗の変化量 ($\Omega \cdot \text{cm/at}\%$)

(3)式の各パラメーターは Table 5 に示す。 $\Delta\rho_j$ の値は, SASANO ら¹⁶⁾の報告値である。 α' マルテンサイトは溶質原子が過飽和に固溶した α 相と考えられるので, (3)式を用いて α 相の固溶強化度の推定が可能と考えられる。そこで, 本研究では, 一次 α 相の強度を次式で表す。

$$\sigma_\alpha = C_0 + C_1 \cdot dDE^\alpha \quad \dots (4)$$

(4)式で, C_0, C_1 は定数, dDE^α は一次 α 相に関する dDE を表す。各合金の dDE^α を, Table 2 の結果から計算し, 一次 α 相の体積率及び平均粒径の測定値とともに, Table 3 に示した。本研究で用いた合金は, 溶体化温度で α 相と β 相の体積率が 1:1 となるように設計した合金であるが, 設計精度及び溶解組成のずれ等の問題があり, 実際には 1:1 となっていない。

旧 β 相の時効後組織は, Photo. 2 に示すように, 析出 α 相とその間を埋める β 相から成る。本研究で用い

た合金では, マルテンサイトの分解反応で α 相が生成する場合と残留 β 相から α 相が析出する場合があります。その生成機構は異なる。しかし, いずれも拡散支配の反応と考えられ, 析出 α 相の量と寸法に対する時効温度と時間の影響は, 次式の焼もどし指数 (Q) で表すことが可能と考えられる。

$$Q = T_{ag} (\log t + C) \quad \dots (5)$$

(T_{ag} : 時効温度 (°C), t : 時効時間, C : 定数)

本研究の結果, e/a^β は β 相の相安定性と密接な関係があり, α 相の析出状態とも密接な関係のあることがわかった。しかし, e/a^β と σ_β の関係は明らかでないので, 次式の線型の関係式を仮定し, 重回帰分析によりその寄与を検討した。

$$\sigma_\beta = C_2 \cdot (e/a^\beta - 4) + C_3 \cdot Q + C_4 \quad \dots (6)$$

(C_2, C_3, C_4 : 定数)

なお, (6)式では e/a^β と純チタンの $e/a (=4)$ の差を取り, 形式的に β 安定化元素量として表示した。

(4)式~(6)式を(2)式に代入し, 展開して, さらに一次 α 相の粒径を考慮することにより次式が得られる。

$$\sigma = a_0 + a_1 \cdot V_\alpha + a_2 \cdot V_\alpha \cdot dDE^\alpha + a_3 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot (e/a^\beta - 4) + a_4 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot T_{ag} + a_5 \cdot d_\alpha \quad \dots (7)$$

($a_0 \sim a_5$: 定数)

本研究では, 時効時間は一定なので, Q の時間の項は定数に含めた。

Table 4 の引張試験結果における, 引張強度 (σ_u) を従属変数とし, (7)式の右辺の各パラメータを独立変数として重回帰分析を行った。重回帰分析は, 独立変数を選択しない方法 (MLTREG) と, t 検定の結果有意でない判定された独立変数をはぶいて再び回帰式をたて

Table 7. Summary of multiple regression analysis for E1. (%).

Valuable	Data (n=26)				MLTREG		BSTPREG	
	min.	max.	mean	S. D.	Coefficient	t-value	Coefficient	t-value
V_α	0.26	0.37	0.31	0.035	-41.13	-3.06*	-39.28	-2.98*
dDE^α	1.74	2.28	2.06	0.16	13.55	3.45*	13.08	4.61*
e/a^β	3.96	4.16	4.04	0.065	-12.24	-1.05		
d_α	1.1	3.5	2.37	0.94	-0.70	-0.77		
$T_{ag}/100$	5.0	6.0	5.58	0.38	3.00	2.92*	2.95	2.97*
E1. (%)	2.4	16.1	11.30	2.84				
Constant					30.81		-19.86	
M. C. C.					0.802 (7.18†)		0.789 (12.10†)	

* t-test 1% significant † F-value

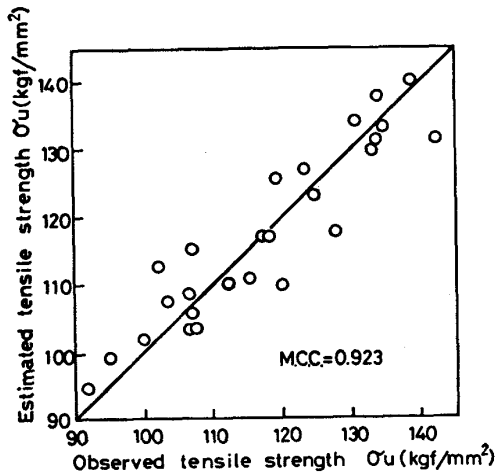


Fig. 4. Correlation between estimated values of σ_u and observed values of σ_u .

る変数減少法 (BSTPREG) により行つた。後者では、変数を減らしてゆき、得られた回帰式の中でF検定で最も有意と判断される回帰式を最良回帰式とした。

26 種類のデータの内容及び回帰分析の結果を Table 6 に示す。MLTREG の場合、t 検定の結果、一次 α 相の粒径のみが有意でない。これは、一次 α 相の粒径の変化量が標準偏差 (S.D.) に比べ小さいため、一次 α 相の粒径が本質的に強度に影響を与えないことを意味するものではないと考えられる。得られた最良の回帰式を次に示す。

$$\begin{aligned} \sigma_u (\text{kgf/mm}^2) = & 207.72 - 318.29 \cdot V_\alpha \\ & + 119.43 \cdot V_\alpha \cdot dDE^\alpha + 178 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot (e/a^\beta - 4) \\ & - 19.0 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot T_{ag}/100 \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

(8)式から推定される σ_u と実測値との関係を Fig. 4 に示す。図中の直線は、推定値と実測値が一致することを示す。重相関係数 (M.C.C.) は 0.923 であり、両者には極めて良い相関が認められる。(8)式から、強度の低い一次 α 相の量が増すと強度が低下すること、一次 α 相の固溶強化度が増すと合金の強度が上昇すること、旧 β 相の β 安定化元素量 (e/a^β) が増すと強度が上昇

すること、時効温度が高くなると強度が低下することがわかる。 e/a^β が大きいほど強度が高くなる原因としては、3.2 項で示したように、時効により析出する α 相の寸法とその生成形態の影響と考えられるが、その物理的意味を定量的に明らかにするためには、さらに詳細な検討を要し、今後の課題と考えられる。また、 e/a^β が本研究の範囲を越えて大きくなり、 β 相がさらに安定化した場合、 α 相の析出が起りにくくなるため、強度は逆に低下することが予想される。

Table 4 における伸びの値を従属変数とし、 V_α 、 dDE^α 、 d_α 、 e/a^β 、及び T_{ag} を独立変数とした場合の重回帰分析の結果を Table 7 に示す。各因子の伸び (延性) に及ぼす寄与は明らかではなく、強度の場合の (7) 式のように数式化するのは困難なので、各因子の線型結合とした。MLTREG の結果、t 検定で 1% 有意と判定されたのは、 V_α 、 dDE^α 、及び T_{ag} である。BSTPREG の結果得られた最良の回帰式を次に示す。

$$\begin{aligned} E1. (\%) = & -19.86 - 39.28 \cdot V_\alpha + 13.08 \cdot dDE^\alpha \\ & + 2.95 \cdot T_{ag}/100 \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

(9)式による伸びの推定値と実測値にはかなり良い相関が認められる (重相関係数 0.789)。(9)式から、一次 α 相の強度が増加すると延性が增大することがわかる。また、時効温度の上昇は(8)式で旧 β 相の強度の低下に対応することから、旧 β 相の強度が低下すると延性が增大することがわかる。

友田と田村¹⁷⁾によると、2 相合金を変形する場合、2 相の強度差が小さいほど、2 相間の変形の不均一度が小さい。従つて、本研究の結果は、一次 α 相と旧 β 相の強度差が小さくなるほど、一次 α 相に対するひずみの集中が緩和され、延性が增大することに対応すると考えられる。

(9)式から、一次 α 相の量が増すと延性が低下することがわかる。一次 α 相は、割れ伝ばの優先的な場所となるとする説¹⁸⁾と割れ伝ばの抵抗となるとする説¹⁹⁾の両方がある。本研究の結果は前者を支持するものである

が、破壊機構に関するさらに詳細な検討を要すると考えられる。

4. 結 論

溶体化温度における β 相中の β 安定化元素量の異なる 9 種類の Ti-Al-V-Sn-Zr-Mo-Cr-Fe 系 α-β 型チタン合金を用いて、溶体化組織、時効過程、及び時効材の高温引張特性について検討した結果、以下のことが明らかにされた。

(1) 溶体化温度における各合金元素の α 相と β 相への分配は、チタンと各合金元素の 2 元系状態図から予測される傾向と良く一致していた。

(2) β 相の相安定性は、 e/a (1 原子当たりの価電子数) で判定できることがわかった。すなわち、旧 β 相の e/a^β が 3.96 の GT-5 合金では、冷却により旧 β 相はほとんどすべてマルテンサイトになるのに対し、 e/a^β が 3.98~4.02 の GT-9, 10, 11, 15, 及び 16 合金では一部残留 β 相となる。また、 e/a^β が 4.06 以上の GT-33, 45, 及び 46 合金ではすべて残留 β 相となる。

電気抵抗変化から、 e/a^β が 4.06~4.16 の GT-33, 45, 及び 46 合金では、焼入 ω 相及び時効 ω 相が生成するものと考えられた。

(3) 高温引張特性に及ぼす、一次 α 相の体積率、固溶強化の大きさ、粒径、旧 β 相の β 安定化元素量及び時効温度の影響について、重回帰分析により検討した結果、以下の関係式を得た。

$$\begin{aligned} \sigma_u (\text{kgf/mm}^2) &= 207.72 - 318.29 \cdot V_\alpha + 119.43 \\ &\quad \cdot V_\alpha \cdot dDE^\alpha + 178 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot (e/a^\beta - 4) \\ &\quad - 19.0 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot T_{ag}/100 \\ \text{El.} (\%) &= -19.86 - 39.28 \cdot V_\alpha + 13.08dDE^\alpha \\ &\quad + 2.95 \cdot T_{ag}/100 \end{aligned}$$

本研究は、通産省工業技術院の「次世代産業基盤技術研究開発制度」の一環としてなされたものである。関係各位に心から感謝の意を表します。また、合金材料を溶

解していただいた三菱金属(株)の関係各位に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. H. HAMILTON and G. E. STACHER: Met. Progress, 109 (1976) March, p. 34
- 2) 山崎道夫: チタニウム・ジルコニウム, 31 (1983), p. 54
- 3) Y. MURAKAMI: Proc. of 4th Int. Conf. on Titanium (1980), p. 153
- 4) J. C. WILLIAMS and M. J. BLACKBURN: Trans. ASM, 60 (1967), p. 373
- 5) M. OKA, C. S. LEE and K. SHIMIZU: Metall. Trans., 3 (1972), p. 37
- 6) B. S. HICKMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1329
- 7) J. C. WILLIAMS, D. de FONTAINE and N. E. PATON: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2701
- 8) 西山善次: 日本金属学会会報, 14 (1975), p. 499
- 9) H. ONODERA, Y. RO, T. YAMAGATA and M. YAMAZAKI: Proc. of 5th Int. Conf. on Titanium (1984), p. 1883
- 10) 小野寺秀博, 山縣敏博, 大野勝美, 山崎道夫, 平野 淳: 日本金属学会講演概要 (1984・10月), p. 382
- 11) 小野寺秀博: 第 2 回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集 (1984), p. 239
- 12) M. J. BLACKBURN and J. C. WILLIAMS: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 287
- 13) L. A. BAGANITSKII, G. I. NOSOVA and T. V. TAGUNOVA: Soviet Phys. Dokl. (Engl. Trans.), 3 (1959), p. 1014
- 14) C. HAYMAN and W. W. GERBERICH: Metall. Trans., 16A (1985), p. 187
- 15) D. de FONTAINE and O. BUCK: Phil. Mag., 27 (1973), p. 967
- 16) H. SASANO and H. KIMURA: Proc. of 4th Int. Conf. on Titanium (1980), p. 1147
- 17) 友田 陽, 田村今男: 日本金属学会会報, 14 (1975), p. 657
- 18) J. M. CHOPIN, A. REYES, J. F. FRIES and P. LACOMBE: Proc. of 3rd Int. Conf. on Titanium (1976), p. 1595
- 19) H. MARGOLIN and L. ROSENBERG: Proc. of 4th Int. Conf. on Titanium (1980), p. 1637