

© 1986 ISIJ

# β型チタン合金 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al の加工性および熱処理特性

論文

津森 芳勝\*・松本 年男\*<sup>2</sup>・児山 佑二\*

## Workability and Heat Treatment Characteristics of β Titanium Alloy, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

Yoshikatsu TSUMORI, Toshio MATSUMOTO and Yuji KOYAMA

### Synopsis :

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy sheets 1.6 to 7 mm thick were produced from a 100 kg ingot to study characteristics of manufacturing workability and heat treatability of the alloy.

It was proved that the alloy had higher hot working deformation resistance than Ti-6Al-4V alloy, the most widely used titanium alloy, but was superior in cold rollability and bending workability to Ti-6Al-4V. As the alloy was prone to pick up hydrogen during manufacturing processes, the problem of hydrogen contaminant must be fully considered in the processing.

β phase was completely retained throughout the thickness in the plate as thick as 14 mm even by air cooling after solution heating.

The growth rate of β grain was comparatively low in the temperature range of 750 to 900°C tested. After solution treatment and aging, the coarser the β grain was, the lower the ductility became. When aging temperature was lower, precipitated α phase was finer and strength became higher.

Tensile strength as high as 150 kg/mm<sup>2</sup> could be attained by a suitable condition of cold rolling and subsequent aging.

### 1. 緒 言

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金 (以下 Ti-15-3 と略記) は、準安定 β 型合金であり、溶体化処理のままでは引張強さが Ti-6Al-4V 合金 (以下 Ti-6-4 と略記) の 70~80% で軟らかく、冷間で成形加工ができる。

時効後の強度は、引張強さが 120~140 kgf/mm<sup>2</sup> と高いので、今後、航空機構造部材、ファスナー、あるいはロケットチャンバー等へ用途が広がってゆくと予想される。

筆者らは、良好な冷間加工性と熱処理性を兼ね備えた本合金について、小型鋳塊を溶製し、加工性ならびに熱処理性を検討したので報告する。

### 2. 試 験 方 法

真空アーク 2 重溶解により、直径 250 mm×高さ 400 mm の 100 kg 鋳塊を溶製した。この鋳塊を 1100°C で鍛造して厚さ 70 mm×幅 250 mm×長さ 900 mm のスラブとし、鋳塊の頂部 (top)、中間部 (middle)、底部 (bottom) に相当する位置より分析試料を採取して、

偏析状況を調べた。長さを 2 分割したそれぞれのスラブは、小型熱間圧延機で、一方を 950°C で厚さ 5 mm、幅 250 mm に、片方を 1100°C で厚さ 7 mm、幅 250 mm に熱延した。熱延板は各種熱処理試験用に供するとともに、厚さ 5 mm の熱延板はさらに、溶体化処理 (以下 ST と略記) を施し、脱スケールの後、冷延した。冷延率は 20% (厚さ 4 mm)、40% (厚さ 3 mm)、60% (厚さ 2 mm) および 67% (厚さ 1.6 mm) の 4 段階とした。また、一部は冷延加工の限界を把握するため、80% (厚さ 1 mm) まで加工を加えた。

測定方法および条件を次に示す。

1) 熱間変形抵抗: 厚さ 70 mm のスラブを圧下率 15% 一定で圧延し、ロードセルで各パスごとの荷重を測定した。変形抵抗  $K_f$  は SIMS の式により求めた。

$$K_f = P / \sqrt{R' \Delta h} \cdot b_m \cdot Q_p \cdot (R' / h_1 \cdot \epsilon)$$

ここで、 $P$  = 圧延荷重 (kg)、 $R'$  = 扁平化したロールの半径で今回はロール半径とした (mm)、 $\Delta h$  = 圧下量  $h_0 - h_1$  (mm)、 $h_0$  = 圧延前の板厚 (mm)、 $h_1$  = 圧延後の板厚 (mm)、 $b_m$  = 平均板幅 (mm)、 $Q_p$  = 補正係数、 $\epsilon$  = 圧下率  $h_0 - h_1 / h_0$ 。

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 8 月 29 日受付 (Received Aug. 29, 1985)

\* (株)神戸製鋼所チタン本部 (Titanium Metals Division, Kobe Steel, Ltd., 2-3-1 Niihama Arai-cho Takasago 676)

\*<sup>2</sup> (株)神戸製鋼所チタン本部 工博 (Titanium Metals Division, Kobe Steel, Ltd.)

2) 冷間変形抵抗: 冷延率 20, 40, 60, 67% の冷延板を常温引張試験し, 変形応力 (耐力) を求めた. 圧下率 ( $h_0-h_1/h_0$ ) は相当ひずみ  $\epsilon_{\text{equi.}} = \ln 1/1-r$  として表した.

3) 曲げ試験: 溶体化処理状態 (以下 As ST と略記) と溶体化時効処理状態 (以下 STA と略記) について, 最小曲げ半径を求めた. 曲げ角度は  $105^\circ$  で, 除荷後のスプリングバック量も測定した.

4)  $\beta$  粒の成長速度: 厚さ 2 mm の冷延板を変態点以上の  $750\sim 900^\circ\text{C}$  で  $3\sim 140$  min 加熱し, 平均  $\beta$  粒径  $D$  を測定した. 時間を  $t$ , 定数を  $K$  とし, 式  $D = Kt^n$  のべき数  $n$  を求めた.

5) 溶体化処理温度からの冷却速度: 厚さ 7 mm の熱延板を幅 50 mm, 長さ 250 mm に切断し, 板厚中心に熱電対を挿入し, 冷却曲線より  $800^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  までの冷却速度を求めた. 冷却速度は炉冷 (以下 FC と略記) ( $1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 板を 2 枚重ねて放冷 (以下 AC と略記) ( $146^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 単板で AC ( $300^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 同油焼入れ ( $4050^\circ\text{C}/\text{min}$ ) および水焼入れ (以下 WQ と略記) ( $1.4 \times 10^4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) の 5 水準とした.

6) 時効曲線: 厚さ 2 mm の冷延板を用い, 溶体化処理温度を  $780^\circ\text{C}$  一定条件のもとに, 時効条件を  $450\sim 570^\circ\text{C} \times 4\sim 24$  h の範囲で変えて引張試験した.

7) 冷延後の時効: 冷延率 20, 40, 60, 67% において,  $510^\circ\text{C} \times 12$  h 時効後の引張性質を求めた.

### 3. 試験結果

#### 3.1 鋳塊の評価

Table 1 に 100 kg 鋳塊から厚さ 70 mm に鍛造したスラブの分析値を示す. 主元素の V, Cr, Sn, Al は TIMET 推奨値<sup>1)</sup>のほぼ中央で目標どおりであった. Fe, O を含め, 偏析のない健全鋳塊であった.

#### 3.2 加工性

##### 3.2.1 熱間圧延変形抵抗

一般的に  $\beta$  型合金は熱間変形抵抗が高いが, 変形能は優れている. Fig. 1 に Ti-15-3 の変形抵抗測定結果を Ti-6-4 と比較して示す.  $850^\circ\text{C}$  以下の低温になる

ほど, Ti-15-3 が Ti-6-4 より高い変形抵抗値を示した.

##### 3.2.2 冷間加工性

Fig. 2 に相当ひずみ対変形応力 (耐力) との関係を示

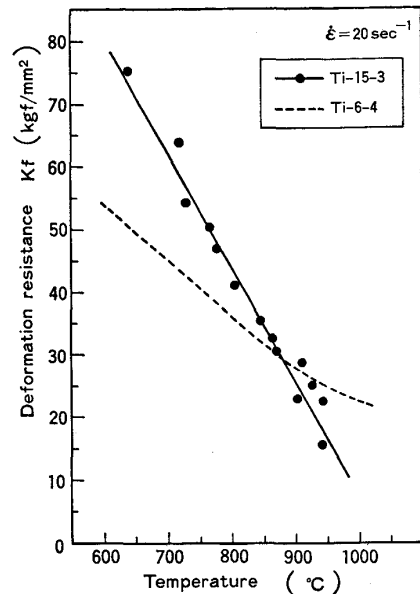


Fig. 1. Deformation resistance of Ti-15-3 and Ti-6-4 at high temperature.

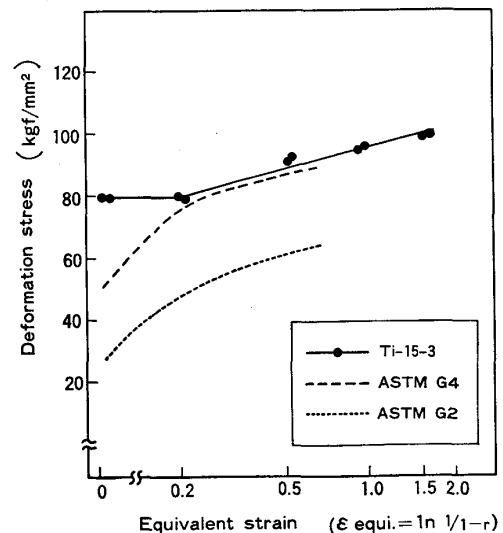


Fig. 2. Relationships between equivalent strain and yield strength for cold rolled plates of Ti-15-3 and pure titanium.

Table 1. Chemical composition on the top, middle and bottom positions of Ti-15-3 100 kg ingot.

Positions	V	Cr	Sn	Al	Fe	O	N	H
Top	15.34	3.02	2.93	2.99	0.242	0.111	0.0074	0.0027
Middle	15.16	3.03	2.96	2.98	0.243	0.112	0.0076	0.0015
Bottom	15.07	3.02	2.94	2.95	0.246	0.101	0.0061	0.0022
TIMET 1) recommended range	14-16	2.5-3.5	2.5-3.5	2.5-3.5	0.30 max	0.13 max	0.03 max	0.015 max

Table 2. Bending and spring back characteristics of as solution treated, and solution treated and aged Ti-15-3.

		(105° Bend)				
ST <sub>2</sub> (780°C/15 min AC)	Bend Radius	3 T	2.5 T	2 T	1.5 T	1 T
	Direction					
	L	○ (20°)	○ (20°)	○ (15°)	○ (13°)	○ (5°)
	T	○ (20°)	○ (18°)	○ (13°)	○ (10°)	○ (3°)
STA <sub>1</sub> (ST+480°C/12 h AC)	Bend Radius	13.8 T	12 T	11.5 T	11 T	8.5 T
	Direction					
	L	○ (64°)	○ (58°)	○ (65°)	×	—
	T	—	○ (65°)	○ (55°)	×	×

○ No crack, × cracked ( ) Spring back angle

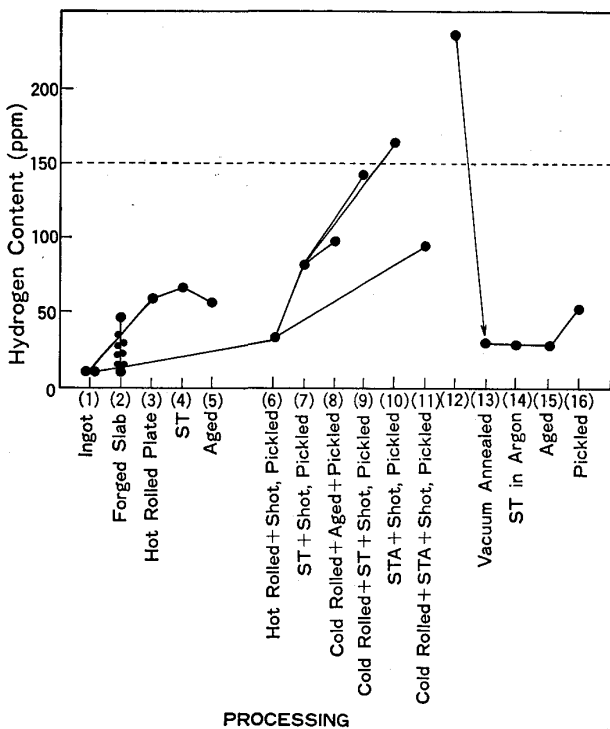


Fig. 3. Hydrogen pick up in Ti-15-3 during manufacturing processes.

す。Ti-15-3 は、工業用純チタン、ASTM G4 とほぼ等しい変形応力とみなせる。冷延性は良好で、冷延率 80% でもわれなしに圧延できた。

冷間曲げ加工性について調査した結果を Table 2 に示す。As ST 状態では 1T (T=板厚) の曲げ半径で 105° を満足でき、除荷後のスプリングバック角も小さい。

ところが、STA 状態では 11.5 T と曲げ半径が大きく、かつ、スプリングバック角が非常に大きい。実際の部品成形においては、時効後の成形加工はほとんど不可能であると予想される。

### 3.3 水素吸収

β 型合金は加熱サイクルおよび酸洗などによつて、水

素吸収しやすいといわれている<sup>3)</sup>。Fig. 3 は、鋳塊から鍛造、圧延、熱処理および酸洗などの処理工程によつて、水素が増加する様子を示した図である。TIMET の水素量推奨範囲は上限を 150 ppm としており、場合によつては製造工程の途中あるいは最終熱処理時に真空中加熱による脱水素処理が必要になるとと思われる。

### 3.4 熱処理特性

#### 3.4.1 β 粒径と引張性質

冷延率 60% の厚さ 2 mm の冷延板について、変態点以上の溶体化処理温度における β 粒成長速度を求めた。Fig. 4 に 750~900°C の温度で、3~140 min 保持したときの β 粒成長速度を示す。

当然、温度が低く、短時間保持したもののほど β 粒が微細であり、750°C、3 min では 45 μm の平均粒径であった。D=Kt<sup>n</sup> の n は 0.05~0.14 であつた。

β 粒径と引張性質の関係を調べるため、スラブ (β 粒径 1300 μm)、熱延板 (同 100~170 μm) および冷延板

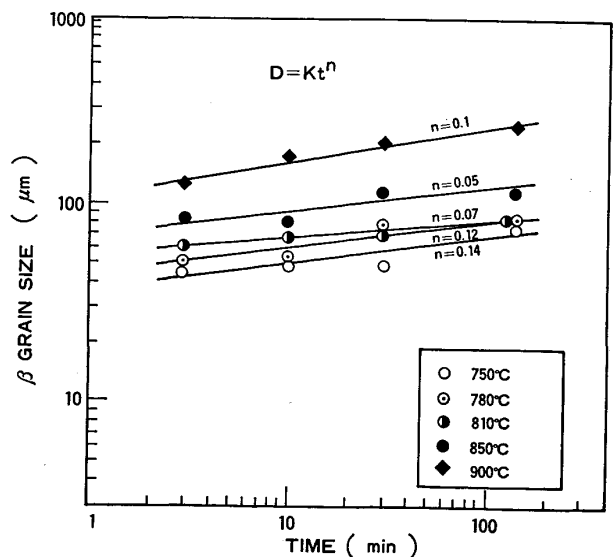


Fig. 4. β grain growth variation of a cold rolled Ti-15-3 sheet with solution treatment temperature.

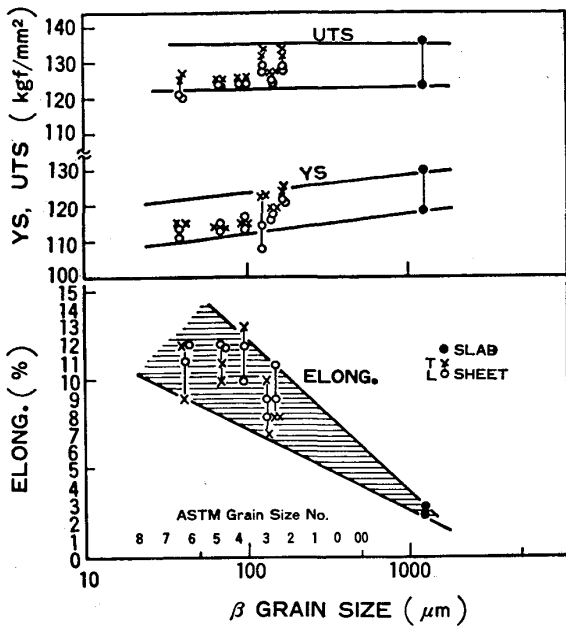


Fig. 5. Tensile properties versus  $\beta$  grain size of Ti-15-3.

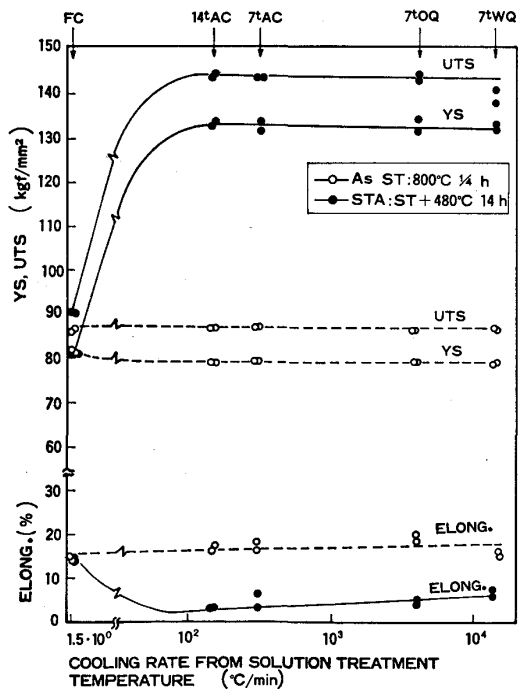


Fig. 6. Tensile properties versus cooling rate after solution treatment.

(同 45~70  $\mu\text{m}$ ) の引張性質を  $\beta$  粒径で整理した。Fig. 5 にその結果を示す。STA 条件は 780~800°C  $\times$  15 min + 510°C  $\times$  14 h AC の一定条件で行った。この図から、 $\beta$  粒径に顕著な影響がみられたのは伸びであった。 $\beta$  粒径が 1300  $\mu\text{m}$  では伸びが 3% と低いのにに対し、170  $\mu\text{m}$  以下の  $\beta$  粒径では伸びが 7% 以上に向上している。引張強さと耐力は  $\beta$  粒径の依存性がみられ

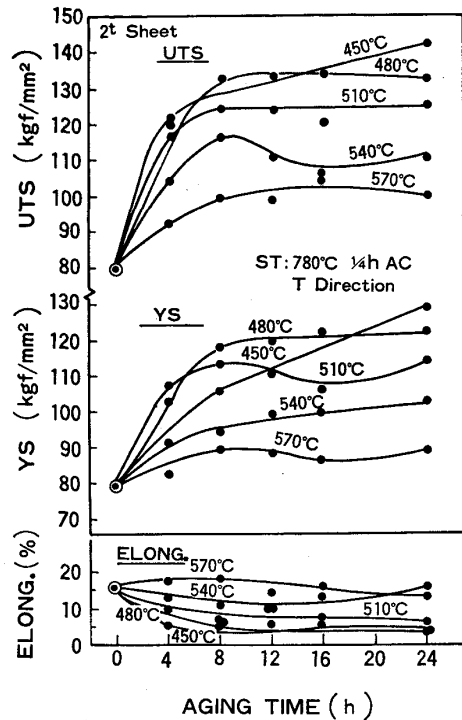


Fig. 7. Variation of tensile properties with aging temperature on a cold rolled 2 mm thick sheet of Ti-15-3.

なかつた。

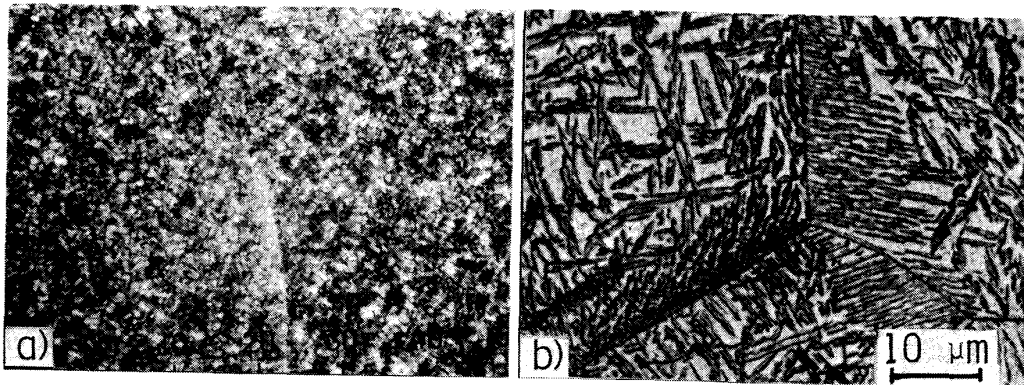
3.4.2 溶体化処理温度からの冷却速度が引張性質に及ぼす影響

Ti-15-3 は、AMS 4914<sup>2)</sup> において、3通りの冷却方法が推奨されている。つまり、厚さ 4.75 mm 以下は AC、厚さ 4.75 から 9.5 mm 以下はファンクーリング、厚さ 9.5 mm を超えるものは WQ を行う。本研究では、厚さ 7 mm の熱延板を使って、5通りの冷却速度で溶体化処理を行い、そのままの状態および時効後に引張試験を行い、冷却速度依存性を調査した。溶体化処理条件は 800°C  $\times$  15 min、時効処理は 480°C  $\times$  14 h の一定条件のもとで行った。

Fig. 6 にその結果を示すが、As ST 状態では、溶体化処理温度からの冷却速度に関係なく、ほぼ一定の強度、伸びを示した。一方、時効後の強度は、厚さ 7 mm の AC 材は無論、14 mm の AC 材でも十分な耐力(約 133 kgf/mm<sup>2</sup>) が得られることがわかった。冷却速度のもつとも小さい FC 材 (1.3°C/min) は、冷却過程で変態が進行し、粗大な  $\alpha$  相が観察された。従つて、時効後の耐力は 81 kgf/mm<sup>2</sup> と低かつた。

3.4.3 時効条件と引張性質

Fig. 7 に厚さ 2 mm の冷延板について、溶体化処理温度 780°C における時効曲線を示す。時効温度が 480



a) 450°C×24 h aged      b) 570°C×24 h aged  
Photo. 1. Microstructures of aged specimens.

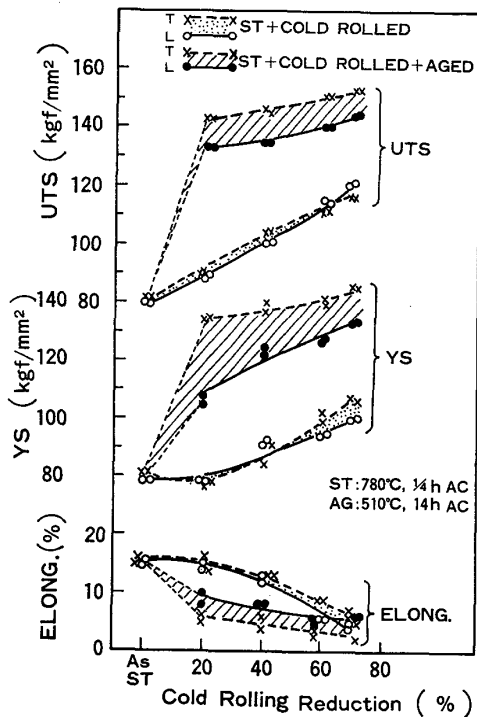


Fig. 8. Effect of cold rolling and cold rolling plus aging on tensile properties of Ti-15-3 sheet.

°C 以上 570°C までは 8 h でほぼ強度が飽和する。より低温の 450°C 時効では 24 h においても未飽和状態で上昇傾向にある。高強度を得るには 480°C 以下の温度で 24 h 以上の時効がよいが、伸びが低く 5% 以下となる。強度と延性の組合せのすぐれた時効条件は 510°C 以上で 8 h 以上がよいと判断される。

Photo. 1 に 480°C と 570°C における 24 h 時効後のミクロ組織を示す。低温の時効では析出 α 相が微細で粒状であるのに対し、高温の時効では析出 α 相が板状で粗大である<sup>6)</sup>。

#### 3.4.4 冷延後時効材の引張性質

溶体化処理を行つたのち、時効を行う前に冷延加工を

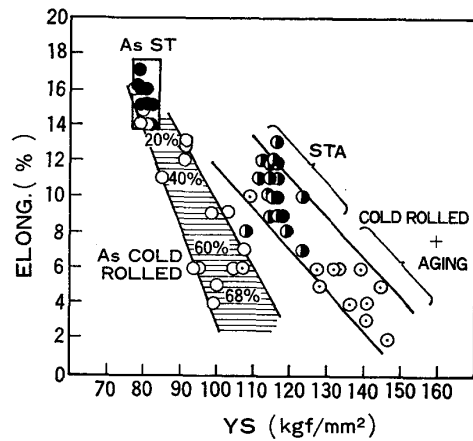


Fig. 9. Relationship between yield strength and elongation on Ti-15-3 sheets and plates.

加えることにより強化できる。Fig. 8 にそのときの冷延率の影響を調べた結果を示す。20% の冷延率において、冷延のままの引張強さは 90 kgf/mm<sup>2</sup> であるが、冷延後時効処理すると、約 1.5 倍の 140 kgf/mm<sup>2</sup> になる。冷延後時効材の強度は冷延率とともに増加し、冷延率 67% では引張強さが 150 kgf/mm<sup>2</sup> になった。STA 処理で得られた引張強さは、同じ 510°C 時効で 125 kgf/mm<sup>2</sup> である (Fig. 7) から、冷延加工による効果の大きいことがわかる。伸びは強度と逆の相関を示し、高強度になるほど低下した。

Fig. 9 に、各種加工および熱処理状態における耐力と伸びとの関係図を示す。Ti-15-3 は加工と熱処理の組合せで、耐力を 80 kgf/mm<sup>2</sup> から 140 kgf/mm<sup>2</sup> の範囲に、伸びを 16% から 2% の範囲に幅広く変えることができる合金であることがわかった。

## 4. 考 察

### 1) 水素の引張性質への影響について

β 型合金は α 型合金や α+β 型合金より水素吸収し

Table 3. Hydrogen diffusion constants for Ti and Ti Alloys<sup>3)</sup>.

Material	Phase	$D^{#350K}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D^{#950K}$ (cm <sup>2</sup> /s)
Electrolytic Ti	$\alpha$	$2.0 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^{-5}$
Iodide Ti	$\alpha$	$3.3 \times 10^{-10}$ *	$2.6 \times 10^{-5}$
Ti	$\beta$	$1.4 \times 10^{-7}$ *	$5.8 \times 10^{-5}$
Ti-13V-11Cr-3Al	$\beta$	$9.6 \times 10^{-7}$ *	$1.04 \times 10^{-4}$
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	$\beta$	$8.8 \times 10^{-7}$	---
C. P. Ti	$\alpha$	---	$4.56 \times 10^{-9}$ D (self)

\* — extrapolated value

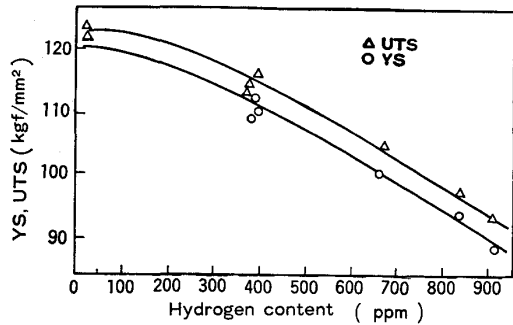


Fig. 10. Effect of hydrogen content on strength of Ti-15-3 sheet, hydrogen added before aging at 510°C for 8h.

やすい。水素拡散定数が BCC 構造の  $\beta$  相の方が HCP 構造の  $\alpha$  相より大きいからである。Table 3 は COSTA<sup>3)</sup> がまとめた純チタンとチタン合金の  $\alpha$  相および  $\beta$  相の拡散定数である。350 K および 950 K において、 $\alpha$  相より  $\beta$  相の方が格段に大きい値となつている。

水素は強力な  $\beta$  安定化元素であるため、 $\beta$  相の安定性を高める働きがあるといわれている<sup>3)5)</sup>。そのために、水素含有量があまりに多いと、STA 後の強度が低く、反面、伸びが向上する。Fig. 10 は SHAMES<sup>4)</sup> が発表した水素量と引張強度との関係図である。水素が強度に影響を及ぼすのは、時効処理の前に水素を吸収させた場合である。

水素量が 150 ppm 以下の材料で耐力が 119 kgf/mm<sup>2</sup> あつたものが、900 ppm では 89 kgf/mm<sup>2</sup> まで水素量増加とともに耐力が直線的に下がっている。

同様の報告が BANIA<sup>5)</sup> からなされている。水素添加のタイミングを次の 4 通りとし、引張試験した。

- (a) 水素添加—焼鈍—試験
- (b) 焼鈍—水素添加—試験
- (c) 焼鈍—時効—水素添加—試験
- (d) 水素添加—焼鈍—時効—試験

ここでの焼鈍とは、溶体化処理の意味である。Fig. 11 に引張試験結果を示す。4 通りの条件の内、引張性質に顕著な動きがみられたのは (d) であつた。つまり、焼鈍状態の引張試験では、焼鈍の前後どちらで水素を加えようと引張性質にあまり大きな変化がみられない

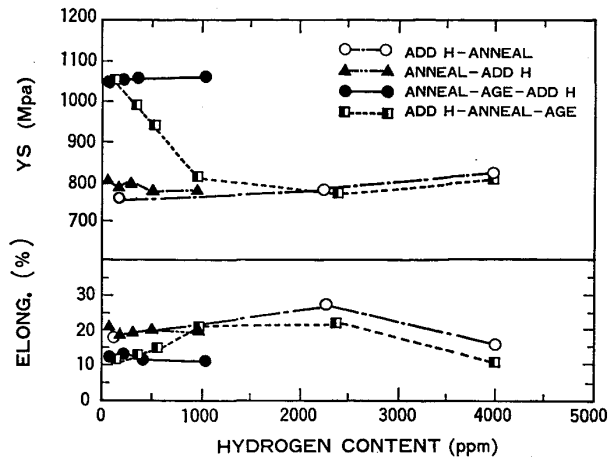


Fig. 11. Effects of hydrogen content on tensile properties of Ti-15-3 sheet.

(a), (b). 時効を行つた場合には、時効後の水素添加は引張性質にほとんど影響していないようであるが (c), 焼鈍前の水素添加は時効後の引張性質に大きく影響している (d)。

以上、二つの文献は、時効前の水素添加が時効後の引張性質に影響を与えるということ共通している。これは、時効前の水素添加は  $\beta$  相の安定性が高められ、時効硬化性が低下するため、時効反応 ( $\beta \rightarrow \alpha$  析出 +  $\beta$ ) を終了させておけば、その後の水素添加は強度にあまり関与しないことになる。

TIMET が定めている Ti-15-3 の水素許容量は 150 ppm と低く、また、1984 年に制定された AMS 4914 でも同じ許容量が定められている。この程度の低いレベルの範囲であれば、強度に影響を及ぼすことはないと考えられるが、今回の試験結果において、鍛造、圧延、熱処理等における加熱サイクル、および酸洗等の工程によって水素含有量の増加が認められた。これらの 1 次加工に加えて、2 次加工時にはさらに成形時の中間溶体化処理、最終溶体化処理およびケミカルミーリング等が最終的な時効処理の前に加わるかもしれない。このような、一連の処理工程において、水素吸収には他の  $\alpha$  合金や  $\alpha + \beta$  合金以上に注意をはらわねばならないと考える。

## 2) $\beta$ 粒径と伸びとの関係について

Fig. 5 に示した STA 材の  $\beta$  粒径と引張性質の関係について考察してみたい。粗大な  $\beta$  粒は低い伸びを示す傾向にあり、この原因を解明するために、引張試験片の破面を SEM 観察した。観察した試験片は平均粒径が 1300  $\mu\text{m}$  のスラブから切出した試験片 (直径 22 mm × 長さ 100 mm を STA したもの) で伸びが約 3% のもの、および平均粒径が 70  $\mu\text{m}$  の厚さ 2 mm の冷延板の

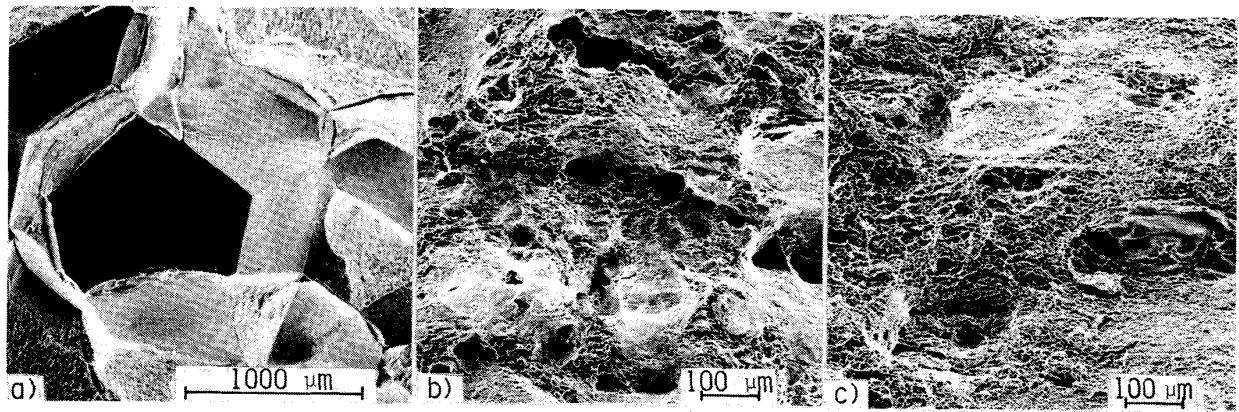
a) Slab, STA (GS 1300 $\mu$ m)b) Cold rolled sheet, STA (GS 70 $\mu$ m)c) Hot rolled sheet, ST (GS 100 $\mu$ m)

Photo. 2. SEM of three tensile specimens.

STA 材で伸びが約 12% のものである。また、あわせて、As ST 材（厚さ 7mm の熱延板を ST し、平均粒径が約 100  $\mu$ m で、伸びが約 17%）も観察し、比較した。

Photo. 2 にこの三つの試験片の SEM 写真を示す。伸びが 3% のスラブ STA 材（1300  $\mu$ m の粗大粒径）は、典型的な粒界破壊を呈しており、粗大  $\beta$  粒粒界のいたるところに引張変形によつて生じたき裂が認められる。これに対して、伸びが 12% と高い冷延板 STA 材（70  $\mu$ m の微細粒径）は、大半がディンプルとなつており、 $\beta$  粒径が細かいほど、破壊形態が粒界破壊から粒内破壊へ移行すると考えられる。17% の高い伸びを示した As ST 材では、大部分が延性に富むディンプル破壊を呈している。

## 5. 結 言

準安定  $\beta$  型 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の加工性および各種熱処理条件と引張性質の関係を検討した。

その結果をまとめると次のとおりである。

1) Ti-15-3 合金の熱延変形抵抗は、850 $^{\circ}$ C 以下では Ti-6-4 合金より高い。冷間加工性は冷延率 70~80% でもわれず、変形応力は ASTM G4 並みである。曲げ加工性は、As ST 状態で 1T, 105 $^{\circ}$  でもわれなく曲げ加工でき、良好である。

2) 加熱、熱処理、酸洗などの処理においてかなり水素吸収する。時効処理前に水素を多く含むと、時効後の強度が低下し、伸びが向上すること、時効後の水素吸収は引張性質にあまり影響しないことがわかつた。水素による強度低下は、 $\beta$  相の安定性が高められ、時効硬化性が低下するためである。

3) 750~900 $^{\circ}$ C の  $\beta$  域温度における  $\beta$  粒の成長速度は、 $D=Kt^n$  の  $n=0.05\sim 0.14$  で小さい。 $\beta$  粒が粗大であると時効後の伸びが小さく、粒界破壊破面を示した。

4) 溶体化処理温度からの冷却速度の影響は、厚さ 14mm の板でも空冷 (146 $^{\circ}$ C/min) で十分に高い時効後の強度が得られた。

5) 時効後の強度は低温時効ほど高強度になる。時効温度が低いと、析出  $\alpha$  相が微細に分散しているのに対し、高温時効は析出  $\alpha$  相が板状で粗大である。

6) 冷延後時効材の強度は、冷延のままの状態と比べて、約 1.5 倍の引張強度になる。具体的には 67% の冷延後に 510 $^{\circ}$ C 時効を加えると、150 kgf/mm<sup>2</sup> の引張強さが得られた。

7) Ti-15-3 合金の耐力は、時効条件に応じて 80~150 kgf/mm<sup>2</sup> まで幅広く変化させることができる。

## 文 献

- 1) TIMET DATA SHEET, Ti-15-3 1982 年 11 月
- 2) AMS4914 Issued 1984-4, Titanium alloy sheet and strip Ti-15-3 Solution heat treated
- 3) J. E. COSTA, D. BANERJEE and J. C. WILLIAMS: Hydrogen Effects in  $\beta$  Titanium alloys Beta Titanium Alloys in the 1980's
- 4) A. SHAMES, M. ROSEMBLUM and W. B. TREPPE: Cold Forming Titanium Ti-15-3 Alloy Beta Titanium Alloys in the 1980's
- 5) P. J. BANIA, G. A. LENNING and J. A. HALL: Development and properties of Ti-15-3 Beta Titanium Alloys in the 1980's
- 6) M. OKADA, D. BANERJEE and J. C. WILLIAMS: Titanium Science and Technology, ed. by G. LÜTZERING, U. ZWICKER and W. BUNK, DGM (1985), p. 18