

## 論文

時効した Ti-13V-11Cr-3Al 合金の機械的性質  
に及ぼす冷間加工度と時効温度の影響

© 1986 ISIJ

郡司牧男\*・北野皓嗣\*<sup>2</sup>・丹羽直毅\*<sup>3</sup>・伊藤邦夫\*<sup>3</sup>Effect of Degree of Cold Working and Aging Temperatures on  
Mechanical Properties of Aged Ti-13V-11Cr-3Al Alloy

Makio GUNJI, Kouji KITANO, Naotake NIWA and Kunio ITO

## Synopsis :

This study deals with the effects of cold work and aging after solution treatment on the mechanical properties of Ti-13V-11Cr-3Al alloy in order to get better strength ductility relationship through varying the state of alpha phase precipitation. The alloy was cold worked with 30%-90% reduction and aged at temperatures of 600 K-750 K. Specimens were then tensile tested at room temperature and their microstructures and fracture surfaces were observed.

Strength has increased with increasing the degree of cold working, while ductility has decreased. The ductility has, however, also been improved by cold working in the sense that the ductility of more cold worked specimens is superior to that of less cold worked ones, when compared at the same strength level. Lower aging temperatures have yielded better strength and ductility combination than higher ones. The variation in the mechanical properties is explained by the change of alpha phase precipitation from the preferential one on the grain boundaries in the solution treated and aged specimens, to uniform one in the matrix in the cold worked and aged specimens.

Cold work improves the mechanical properties, but it accelerates precipitation of TiCr<sub>2</sub> in aging.

## 1. 緒 言

β型チタン合金は、溶体化状態で冷間加工性に優れるため複雑な形状の製品も低いコストで大量生産できる可能性を持っている。加えて時効処理を施すことによりα相が析出し、チタン合金のなかでは最高の強度を得ることができる<sup>1)</sup>。このようなことから次世代のチタン合金として注目されている。

時効後の組織は時効前の材料の状態や時効条件に強く依存し、それに対応して機械的性質も大きく変化する。β型 Ti-13V-11Cr-3Al 合金は、再結晶組織を時効するとα相が粒界に優先的に析出し、時効の進行とともに強度の増加はあるものの粒界破壊が生じるようになり延性が著しく低下することが知られている<sup>2)</sup>。

本研究ではこの合金について、溶体化後冷間加工を加えてから時効することによりα相の析出状態を変えて

強度延性を改善することを目的として、機械的性質に及ぼす冷間加工度と時効温度の影響について調べた。

## 2. 実験方法

供試材の組成を Table 1 に示す。加工履歴は、消耗電極式アーク溶解のインゴットより 1375 K で鍛造した熱間鍛造材である。供試材をアルゴンガス中で 1175 K, 7.2 ks 保持、空冷して溶体化後面削したものをロータリースエージャにより 15-90% の冷間加工を加えた。これらを大気炉中で 600 K-800 K, 3.6 ks-1 Ms の時効を施して試料とした。

これらの試料についてヴィッカーズ硬さを測定し、引張試験、組織観察、破面観察、破面の縦断面観察、X線回折を行つた。引張試験は、インストロン型の試験機を用い、室温でクロスヘッド移動速度  $8.3 \times 10^{-3}$  mm/s で行つた。引張試験片の形状を Fig. 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of Ti-13V-11Cr-3Al alloy used.

Element	Ti	V	Cr	Al	Fe	O	C	N	H
wt%	bal.	13.68	10.58	3.03	0.17	0.166	0.013	0.011	0.0020

昭和 60 年 8 月 12 日受付 (Received Aug. 12, 1985)

\* 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi Bunkyo-ku, Tokyo 113)

\*<sup>2</sup> 東京大学大学院 (現: 日本鉱業(株)) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Nippon Mining Company)

\*<sup>3</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

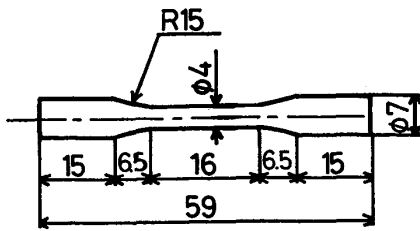


Fig. 1. Dimension of tensile specimens. (in mm)

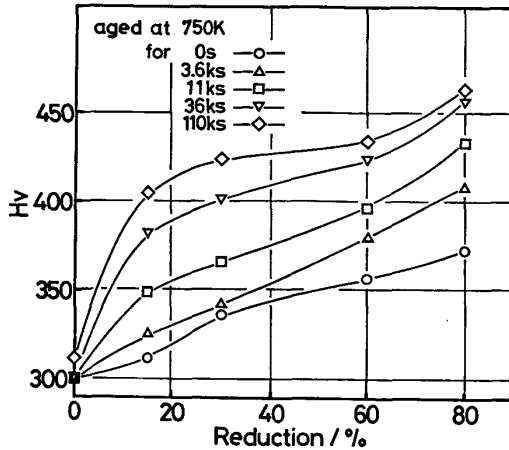


Fig. 2. Effect of reduction of cold working on age hardening characteristics.

光学顕微鏡による組織観察，縦断面観察の腐食には 10% ふつ酸水溶液を使用した。透過電子顕微鏡用の試料は，CH<sub>3</sub>OH 60%，C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH 34%，HClO<sub>4</sub> 6% の電解液を用い，噴射式研磨法で作成した。

時効した試料から粉末を作成し，X線回折により析出相の同定を行い，時効に伴う  $\alpha$  相の析出量の変化を求めた。(4.2 時効温度依存性参照)

### 3. 実験結果

#### 3.1 加工度依存性

時効後の機械的性質に及ぼす加工度の影響は，溶体化後の冷間加工度 15-80%，時効温度 700 K, 750 K について調べた。

Fig. 2 は 750 K で時効した場合の硬度の変化を加工度に対して示す。時効前の硬さが加工度とともに直線的に上昇しているのに対応して時効後の硬さも加工度が高いほど高い値を示している。溶体化のままの試料(加工度 0%)を時効した場合と比べると，硬化開始が著しく速くなっている。

Fig. 3, Fig. 4 は 700 K で時効した試料の引張試験における 0.2% 耐力 ( $\sigma_{0.2}$ )，引張強さ ( $\sigma_B$ )，絞り (R. A.)，破断伸び (El.) の変化を示す。溶体化のままの試料は 100 ks まで時効しても強度上昇が見られない

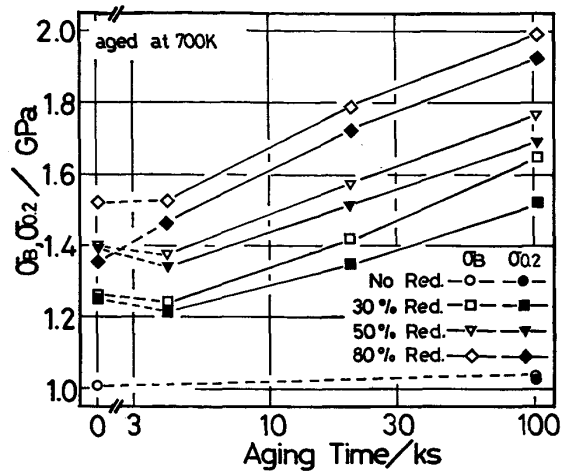


Fig. 3. Variation of ultimate tensile strength (GPa) and 0.2% proof stress (GPa) with aging at 700 K as influenced by reductions of cold working.

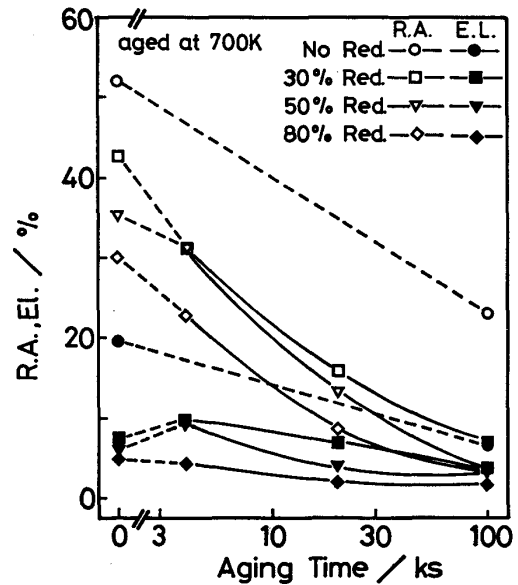


Fig. 4. Variation of reduction of area (%) and elongation (%) with aging at 700 K as influenced by reductions of cold working.

が，冷間加工を加えたものは著しく上昇し，加工度が高いものほど高い。80% の試料では 100 ks で引張強さ 1.99 GPa に達する。時効前の延性値を見ると，絞り，破断伸びとも加工度が高くなるほど低い。冷間加工を加えた試料を時効すると強度の増加に対応して絞りは単調に低下するが，溶体化のままの試料では強度はほとんど上昇せず延性値がほぼ 1/2 に低下する。

Fig. 5 に溶体化のままの試料と，溶体化後冷間加工を加えた試料を 700 K で時効した際の強度，延性の変化を示した。時効時間が同じものを点線で結んである。時効が進むとすべての試料において延性の低下，強度の上昇がおきているが，加工度が高いほど同一強度にお

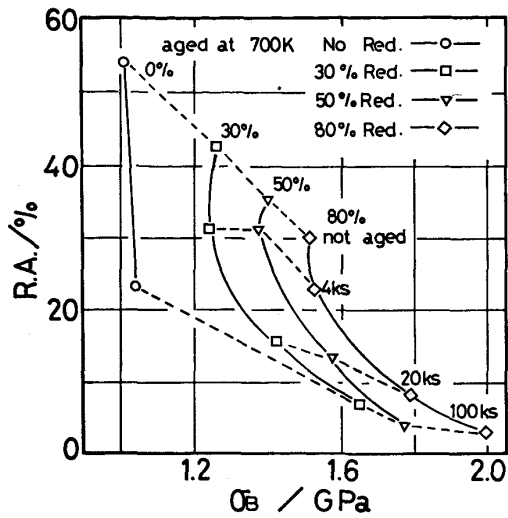


Fig. 5. Re-plot of the data in Fig. 's 3 and 4 as relation between reduction of area (%) and ultimate tensile strength(GPa).

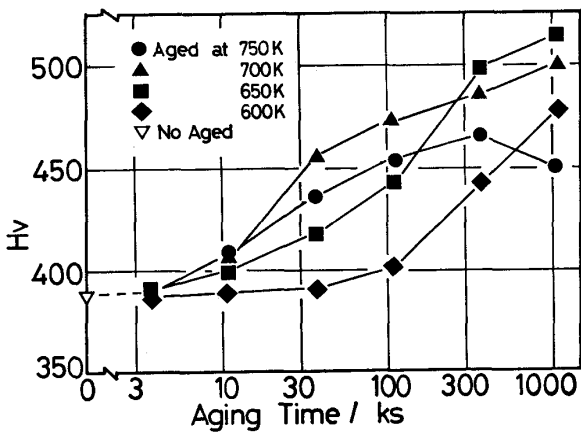


Fig. 6. Age hardening characteristics of Ti-13V-11Cr-3Al alloy cold worked 90% reduction.

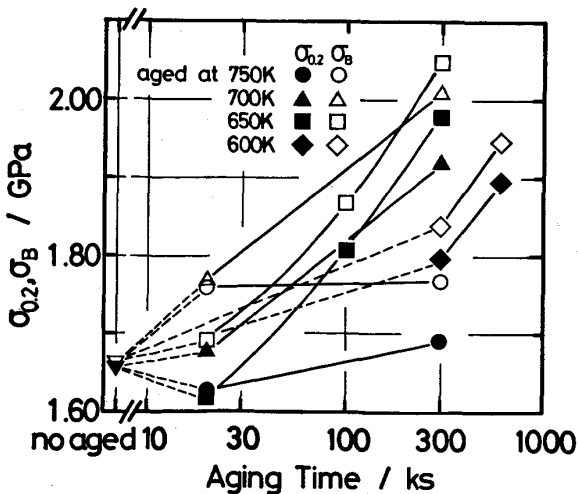


Fig. 7. Variation of ultimate tensile strength(GPa) and 0.2% proof stress (GPa) of the specimen cold worked 90% reduction as influenced by aging temperatures and time.

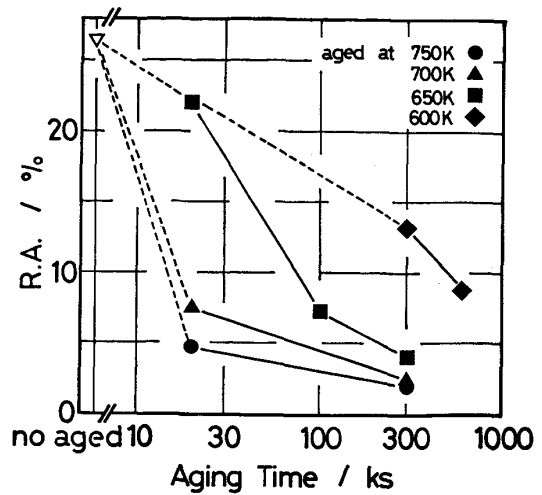


Fig. 8. Effect of aging temperature and time on reduction of area (%) of the same specimens as Fig. 7.

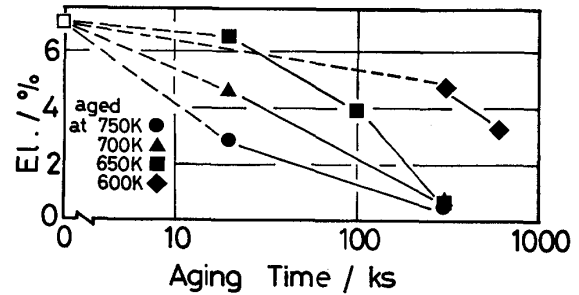


Fig. 9. Effect of aging temperature and time on elongation (%) of the same specimens as Fig. 7.

る延性は高い。

### 3.2 時効温度依存性

時効後の機械的性質に及ぼす加工度の影響を調べた結果、高加工度の方が良い性質を与えることが明らかになったので、加工度 90% の試料についての時効後の機械的性質に及ぼす時効温度の影響について調べた。時効温度は 600 K, 650 K, 700 K, 750 K の 4 温度である。硬さの時効に伴う変化を調べたのが Fig. 6 である。時効温度が低いほど、硬化開始は遅いが後の硬度上昇は大きい。また 750 K で時効したものは 300 ks 以降軟化しており、過時効が見られた。

Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 は、各温度で時効した試料の引張試験における 0.2% 耐力 ( $\sigma_{0.2}$ ), 引張強さ ( $\sigma_B$ ), 絞り (R. A.), 破断伸び (El.) の変化を示す。0.2% 耐力, 引張強さは硬さと同様な変化を示しており時効が進むと低温で時効したほうが高温で時効したものより強度が高くなっている。絞り, 伸びは、低温側のほうが大きい、その差は時効が進むと小さくなる。

Fig. 10 に時効温度による強度, 延性の変化を示す。時効時間が同じものを点線で結んである。時効温度が低

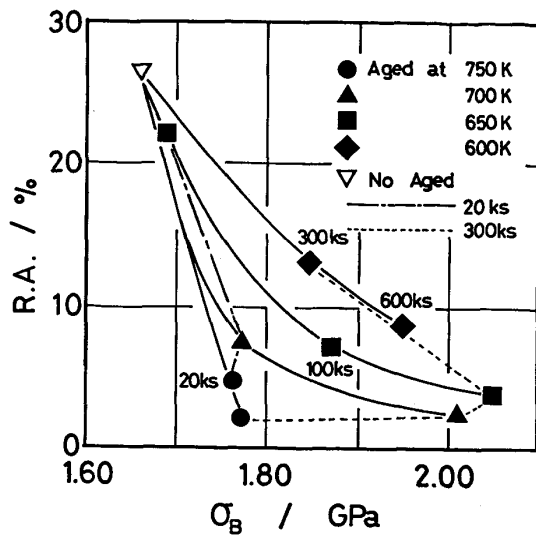


Fig. 10. Re-plot of the data in Fig. 7 and 8 as relation between reduction of area (%) and ultimate tensile strength (GPa).

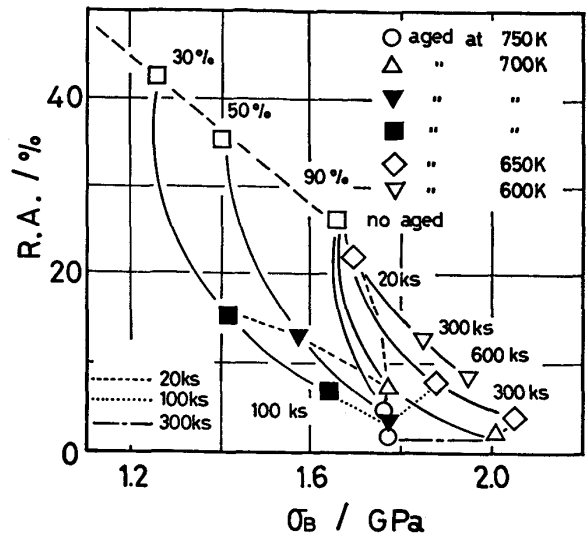


Fig. 11. Relation between reduction of area (%) and ultimate tensile strength (GPa) as influenced by reductions of cold-work (30%, 50% and 90%) and aging temperatures (600K, 650K, 700K and 750K).

いほど同一強度での延性に優れている。650 K で 300 ks 時効したものは、引張強さ 2.05 GPa, 絞り 4.1% に達した。750 K で時効したものは、強度が上昇せず延性のみが低下している。

これまでの引張試験の結果を引張強さ、断面減少率について整理してまとめたものを Fig. 11 に示す。

機械的性質に及ぼす冷間加工度の影響を見るため、まず同じ強度レベルで延性を比較すると、加工度 50%, 700 K で 100 ks 時効したものは引張強さ 1.71 GPa, 断面減少率 3.8% であるが、加工度 90%, 700 K で 20 ks 時効したものは引張強さ 1.77 GPa, 断面減少率 7.5% であり、高加工度の方が延性は良くなっている。次に同じ延性のレベルで強度を比較すると、加工度 50%, 700 K で 100 ks 時効したものは引張強さ 1.71 GPa, 断面減少率 3.8% であるが、加工度 90%, 700 K で 300 ks 時効したものは引張強さ 2.01 GPa, 断面減少率 2.5% であり高加工度の方が強度が高い。

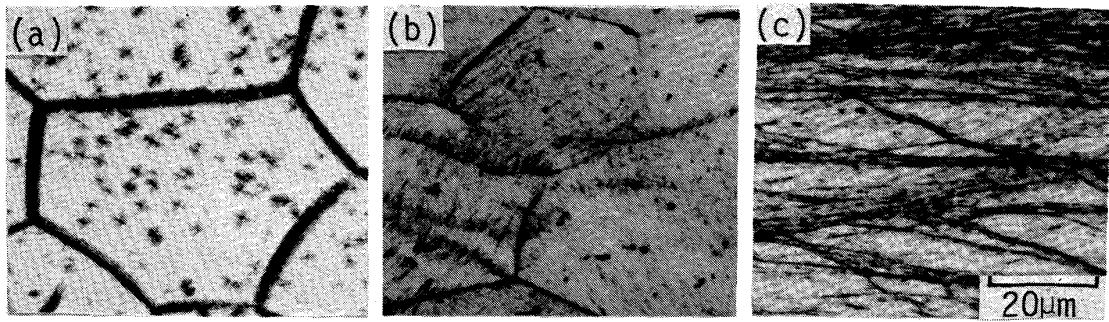
また、機械的性質に及ぼす時効温度の影響をみるため加工度 90% の試料について、まず同一強度レベルで延性を比較すると、600 K で 600 ks 時効したものは引張強さ 1.95 GPa, 断面減少率 8.7% であるが、700 K で 300 ks 時効したものは引張強さ 2.1 GPa, 断面減少率 2.5% であり、時効温度が低い方が延性が良い。次に同じ延性のレベルで強度を比較すると、600 K で 300 ks 時効したものは引張強さ 1.95 GPa, 断面減少率 8.7% であるが、700 K で 20 ks 時効したものは引張強さ 1.77 GPa, 断面減少率 7.5% であり、時効温度の低い方が強度が高い。

## 4. 考 察

### 4.1 加工度依存性

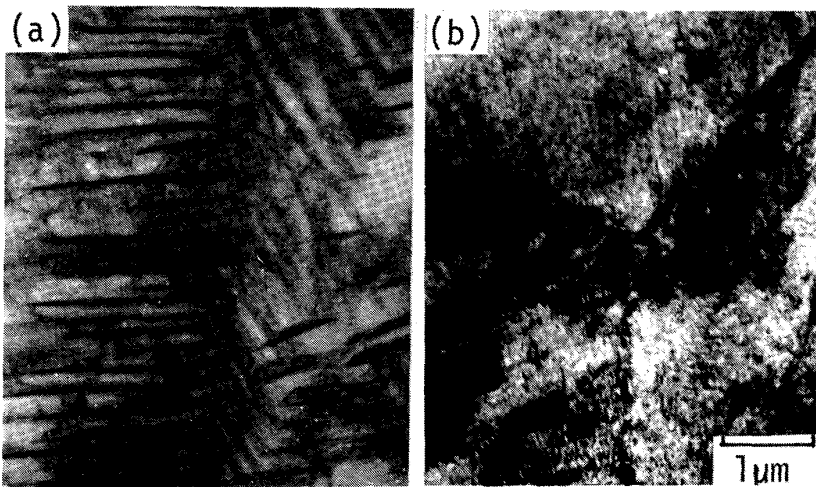
Photo. 1 の (a) は溶体化後冷間加工せず、(b) は溶体化後 30% の冷間加工を加え、(c) は溶体化後 80% の冷間加工を加えてそれぞれ 700 K で時効した試料を顕微鏡で組織観察したものである。(a) の冷間加工をしていない溶体化時効組織では粒界に厚く、粒内には井桁状に  $\alpha$  相が析出しているが、冷間加工を加えてからの時効組織では  $\alpha$  相の形は定まっていない。冷間加工度 30% のものには粒界が深くエッチされているが、冷間加工度 80% のものでは粒界は判別できないが変形帯に対応して深くエッチされている。X線回折の結果析出相は  $\alpha$  相だけであった。

Photo. 2 の (a) は冷間加工を加えていない試料を 700 K で 200 ks 時効処理したもの、(b) は加工度 30% の試料を 700 K で 100 ks 時効処理したものを TEM 観察したものである。(a) の冷間加工を加えていない試料では粒界から粒内に向かって成長する羽毛状の粗大な  $\alpha$  相が見られるが、(b) の加工度 30% の試料では  $\alpha$  相が細かく析出しており、また粒界には連続的な  $\alpha$  相が見られる。これは加工を加えることにより粒内での析出サイトが増加したため粒界は加工を加えない試料に比べて、それほど優先的な析出サイトとはなっていないためであると考えられる。加工度 80% のものも同様な組織であるが、 $\alpha$  相の大きさが小さく分布が密になる傾向が見られた。これは加工度が高くなるとともにさらに  $\alpha$  相



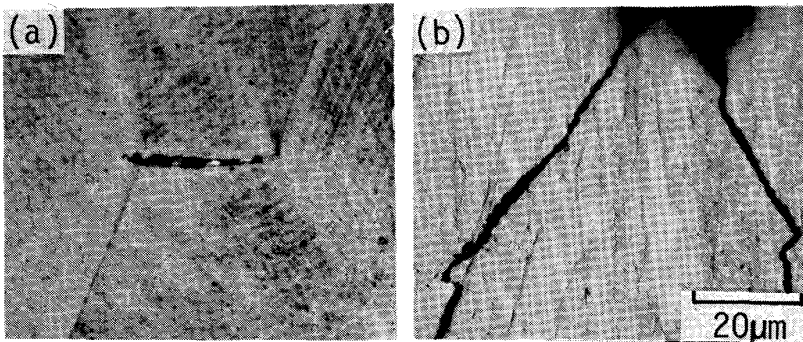
a) Solution treated and aged for 360 ks at 700 K. b) Cold worked 30% reduction for 20 ks at 700 K.  
c) Cold worked 80% reduction and aged for 20 ks at 700 K.

Photo. 1. Structures of Ti-13V-11Cr-3Al alloy.



a) Solution treated and aged for 200 ks at 700 K  
b) Cold worked 30% reduction and aged for 100 ks at 700K.

Photo. 2. Microstructures of Ti-13V-11Cr-3Al alloy.



a) Cold worked 30% reduction and aged for 100 ks at 700K.  
b) Cold worked 80% reduction and aged for 100 ks at 700K.

Photo. 3. Longitudinal sections of fractured specimens.

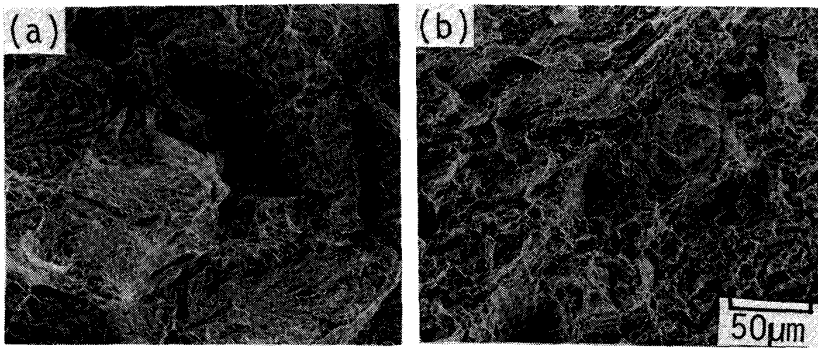
の析出, 成長サイトが多くなり, 均一になるからと考えられる。

加工度 30% と 80% の試料の破面の縦断面を光顕観察したものを Photo. 3 に示す。この写真に示されているように(a)の加工度 30% の試料では, 破面近傍に粒界割れが観察され, (b)の加工度 80% の試料では変形帯に対応すると考えられる引張方向に対して傾斜している強く腐食された線に沿って生じている割れが観察された。次に同じ試料の破面を Photo. 4 に示す。Photo. 4 によると加工度 30% の試料の破面(a)は平面的な破面とディンプルから構成されている。平面的な破面は縦断

面の観察からもわかるように粒界割れに対応していると考えられる。また加工度 80% の試料の破面(b)は引張軸に対して傾斜している平面的な破面とディンプルから構成されている。この平面的な破面は変形帯での割れに対応していると考えられる。

Photo. 5 は, 加工度 90%, 650 K で 300 ks 時効した試料の縦断面の暗視野像である。α相が長手方向に析出しているのが観察され, 変形帯での割れは変形帯に α相が優先的に析出するためであると考えられる。

すなわち低加工度の試料の時効においては, 粒界での析出が優先するので冷間加工を加えていない試料で見ら



a) The same specimen as Photo. 3(a).  
b) The same specimen as Photo. 3(b).

Photo. 4. Scanning electron micrographs of fracture surfaces.



Photo. 5. Longitudinal section of the specimen cold worked 90% reduction and aged for 300 ks at 650K imaged by (201) $\alpha$  diffraction.

れる粒界割れが破壊機構として働き、あまり強度の上昇を伴わずに延性が低下する。高加工度の試料の時効においては、析出が低加工度のものに比べて微細、均一に起こるのに対応して強度の上昇がもたらされるが破壊機構としては変形帯での割れが働く。

#### 4.2 時効温度依存性

750 K で時効した試料においては、Fig. 10 に示すように 300 ks まで時効しても引張強さは上昇せず延性のみが下がる。X線回折により 750 K で 100 ks 以上時効した試料においてのみ  $\text{TiCr}_2$  のピークが観測された。従つて、この延性の低下は  $\text{TiCr}_2$  の析出によると考えられる<sup>3)</sup>。Fig. 12 の  $\beta$  相の格子定数の変化によると、減少していた格子定数が 300 ks 以降増加し始めている。RAW<sup>4)</sup> らによると、時効により  $\beta$  相が溶質原子を取り入ると格子定数が減少し、 $\text{TiCr}_2$  の生成により  $\beta$  相が溶質原子を掃き出すと格子定数は増加する。本実験でもX線回折での  $\text{TiCr}_2$  のピークの出現と格子定数の変化とはよく対応している。冷間加工を加えていない試料での  $\text{TiCr}_2$  の析出は 750 K では 6.7 Ms で、800 K では 2.4 Ms で初めて観測された<sup>5)</sup>。このようにこの材

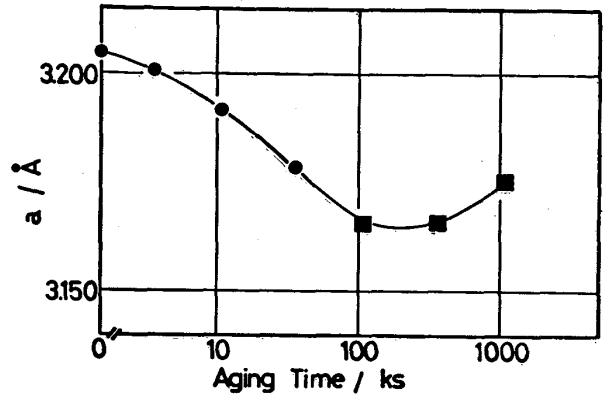
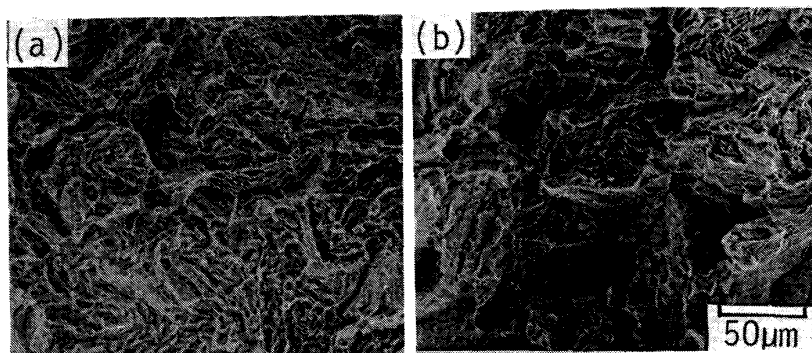


Fig. 12. Variation of  $\beta$ -phase lattice parameter of the specimen cold-worked 80% reduction with aging. ■  $\text{TiCr}_2$  was detected.

料の高温での長時間時効においては  $\text{TiCr}_2$  の析出が知られているが<sup>6)</sup>、冷間加工を加えたことにより  $\text{TiCr}_2$  の析出が著しく早くなっている。

Photo. 6 はほぼ同一強度レベルの試料について破面を比較したものである。(a)は時効温度 600 K の試料で引張強さ 1.95 GPa、絞り 8.7%、(b)は時効温度 700 K の試料で引張強さ 2.01 GPa、絞り 2.5% である。(a)はディンプル破面が多く、(b)は引張軸に傾斜した平面的な破面が多い。この両試料においてはほぼ同じ引張強さを示すにもかかわらず絞りは異なる。この延性の差は破面の違いと良く対応している。これは時効温度により  $\alpha$  相の析出状態が変化するためと考えられる。従つて、次にX線回折により時効に伴う  $\alpha$  相の析出量を時効温度ごとに調べた。ただし、 $\alpha$  相のピークが小さくその大きさを直接測定できなかつたので、 $\beta$  相のピークの大きさ(積分強度)の減少量が  $\alpha$  相の析出量に対応していると考えた。Fig. 13, Fig. 14 は  $\text{TiCr}_2$  の析出がおきていない時効条件を選び、時効前の  $\beta$  相のピークの大きさを 100 としてその変化と 0.2% 耐力、絞りの関係を示す。0.2% 耐力は同じ  $\alpha$  相の量で比較すると時効温度が低いほど大きくなっている。また絞りは  $\alpha$  相の析出に伴い急激に低下し、その後は  $\alpha$  相の量とともに徐々に低下している。絞りは時効温度に依存せず  $\alpha$



a) Cold worked 90% reduction and aged for 600ks at 600K.  
b) Cold worked 90% reduction and aged for 399ks at 700K.

Photo. 6. Scanning electron micrographs of fracture surfaces.

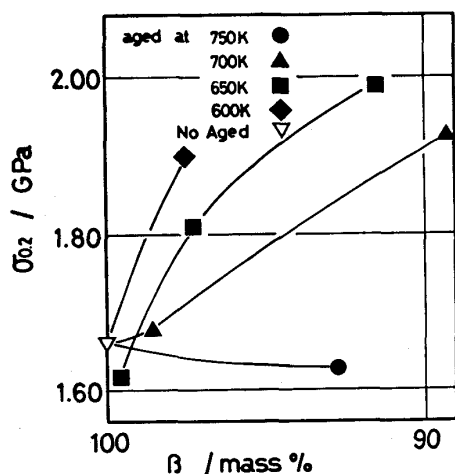


Fig. 13. Relation between 0.2% proof stress (GPa) and mass fraction of  $\beta$ -phase (%) of the specimens cold-worked 90% reduction and aged.

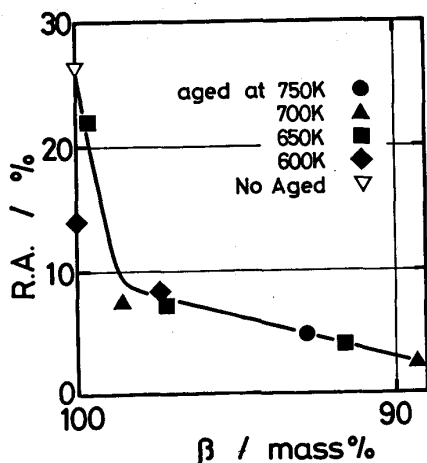


Fig. 14. Relation between reduction of area (%) and mass fraction of  $\beta$ -phase (%) of the same specimens as Fig. 12.

相の量だけに依存していることがわかる。この変化を説明するには、冷間加工後の時効過程において回復と析出が平行して起きており、機械的性質は両者の兼ね合いで決定されるということを考慮しなければならない。α相

は粒界や転位を析出サイトとしているので、回復が起こると軟化と析出サイトの減少とが起こる。同じα相の量でも低温で時効した方が強度が高くなる原因としては、時効温度が低いと時効温度が高い時に比べて回復による軟化が少なく、またα相の析出サイトの減少も少ないのでα相が均一微細に析出することが考えられる。

## 5. 結 言

溶体化後冷間加工を加えることにより時効前の組織を冷間加工組織とし、α相の析出状態を変えて、強度延性を改善することを目的としてβ型Ti-13V-11Cr-3Al合金の0.2%耐力、引張強さ、絞り、伸びに及ぼす冷間加工度と時効温度の影響を調べた結果以下の知見を得た。

- 1) 本合金を溶体化後冷間加工を加え時効すると溶体化後時効したものに比べ著しく機械的性質が改善される。
- 2) この処理の際、冷間加工における加工度を高く取り低い温度で時効する方がより好ましい機械的性質が得られる。
- 3) 工業的には高温短時間時効がのぞましいが、冷間加工を加えることによりその後の時効過程においてTiCr<sub>2</sub>の析出が早まるとともに延性の低下をもたらすので時効温度、時効時間の選択に注意を払う必要がある。

## 文 献

- 1) MCIC: Titanium Alloys (1972) Sep, p. 20
- 2) G. H. NARAYANAN and T. F. ARCHBOLD: Electron Microscopy and Structure of Materials (1972), p. 657 [Univ. of California Press, Berkeley]
- 2) A. DELON and D. O. NORTHWOOD: Microstructural Science, (1983), p. 29 [Elsevier Science Publishing Co., Inc.]
- 4) R. A. RAWE, J. M. DUPONY and M. B. BEVER: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p. 821
- 5) 北野皓嗣: 東京大学大学院金属材料専門課程修士論文 (1984)
- 6) L. E. TANNER: Trans. ASM, 53 (1961), p. 407