

チタン合金の合金設計と高温特性

解説

小野寺秀博*・山崎 道夫*

Design of Titanium Alloys and High Temperature Mechanical Properties of Developed Alloys

Hidehiro ONODERA and Michio YAMAZAKI

1. はじめに

Ti 合金は、軽量で強靱性に富み、かつ耐食性に優れており、最近特に注目されている。しかし、Ti 合金の切削加工性は悪く、また航空機部材のような複雑形状部材の場合には、製品重量歩留りが著しく低いため、切削で部品を製造する際のコストが高いことが問題となっている¹⁾。加工歩留りの向上には超塑性加工が有効であることから、超塑性特性が優れ、かつ機械的特性の優れた Ti 合金の開発が望まれている。

Ti 合金には、目的に応じて、10 種類におよぶ元素が合金元素として使用されており、その組成も含めた組合せは膨大な数になる。従って、Ti 合金の利点を最大限に発揮させるためには、特性発現を担う組織及び組成因子を予測し制御する合金設計技術を駆使した効率的な合金開発が不可欠である。

筆者らは、Ti 合金の高温相である β 相 (bcc) と低温相である α 相 (hcp) の 2 相平衡組織の設計手法として、Ti と各合金元素の 2 元系状態図に基づく簡便な A 法²⁾、多元系 Ti 合金における相平衡データに基づく B 法³⁾、及び熱力学に基づく C 法³⁾ の 3 種類の手法を開発した。さらに、Ti 合金の超塑性特性及びその他の機械的特性に及ぼす各組織・組成因子の影響を解明し⁴⁾⁵⁾、得られた知見をもとに、上記手法を駆使して特性の最適化を図ることにより、超塑性特性及び比強度の著しく優れた Ti 合金の開発に成功している⁶⁾。

合金設計は、主に Ni 基耐熱合金に用いられた開発手法で、有害相の経験的な生成予測法である Phacomp 法⁷⁾⁸⁾ が大きな成果を挙げてきた。山崎らのグループは、Ni 基合金における γ - γ' 相平衡の計算及び種々の特性の予測について、多数のデータを重回帰分析して得た回帰式を用いる経験的な手法により、クリープ特性の優れ

た多くの合金の開発を行っている⁹⁾¹⁰⁾。筆者らの B 法は、山崎らの手法を Ti 合金に適用したものである。

一方、近年のコンピューターの大容量化、高速化により複雑で大容量の計算が可能になったことから、熱力学、動力学、及び電子論などの基礎理論から合金の組織と構造を予測しようとする研究が活発化している。特に、KAUFMAN や HILLERT を中心とした Calphad (Calculation of phase diagram) のグループによる状態図計算の試みが成果を挙げつつある。状態図の熱力学計算については西沢らの解説¹¹⁾ に詳しく述べられている。しかし、これらの研究は、合金の構造予測を主体としたものであり、特性予測までを行い、実際の合金開発までを系統的に行っている例は少ない。筆者らの C 法は、HILLERT の準正則溶体モデル¹²⁾ を用いて、多元系 Ti 合金における α 相と β 相の平衡に関する熱力学計算を行い、特性予測につなげようとするもので、熱力学計算の合金設計への応用の方向を示すものと考えられる。また、森永、湯川、足立らのグループでは、分子軌道計算により合金の電子状態を表すパラメーターを求め、Fe 基、Ni 基及び Ti 基の合金設計に応用し、特性の優れた合金を開発しており注目されている。湯川らの手法は彼らの解説¹³⁾ に詳しく述べられているので参照されたい。

以下、本稿では、著者らが行っている Ti 合金の設計手法について述べるとともに、この手法を用いて開発した合金の特性について述べる。

2. 合金設計法

ここで述べる一連の研究は、通産省工業技術院による国家プロジェクト「次世代産業基盤技術開発制度」¹⁾ の一テーマである「高性能結晶制御合金の研究開発」の一環としてなされたもので、超塑性特性及び合金の使用温度として設定された 573 K における比強度、延性など

平成元年 8 月 28 日受付 (Received Aug. 28, 1989) (依頼解説)

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

Key words: alloy design; titanium base alloy; calculation of α - β phase equilibria; thermodynamic calculation; estimation of mechanical properties; tensile properties; superplastic properties.

Table 1. Constants in Eq. (1)²⁾.

j	Al	Sn	Zr	V	Mo	Cr	Fe
a_j	-0.300	0.646	0.152	0.226	0.093	0.630	0.340
b_j	18.241	-9.893	-3.107	-17.057	-19.047	-24.430	-18.048

の目標値を満足するような Ti 合金を開発しようとするものである。

超塑性を得るには、加工温度で 2 相 (α 相と β 相) からなる Ti 合金が適していることは良く知られている¹⁴⁾。一方、Ti 合金の強度に関して、1 種類の β 安定化元素を添加した場合よりも、複数の β 安定化元素を複合添加した場合の方が強化度が大きいとの報告がある¹⁵⁾。そこで本研究開発では、Ti-Al-Sn-Zr-V-Mo-Cr-Fe 8 元系 Ti 合金について研究開発を行ってきた。多元系 Ti 合金の、 $\alpha + \beta$ 2 相温度域において平衡する α 相と β 相の化学組成及びそれらの量比を設計するため、以下に示す 3 種類の手法 (A, B, C) を開発した。

2.1 組織・構造の設計

2.1.1 A 法

Ti と各合金元素の Ti-j ($j = \text{Al, Sn, etc.}$) 2 元系状態図に基づく手法²⁾で、以下の手順による。

①まず、Al と Ti 以外の β 相の組成 ($X_j(\beta)$) を各元素の固溶限度内で種々の値に設定する。

② β 面の方程式 ((1)式) から、設定温度における β 相中の Al 濃度 ($X_{\text{Al}}(\beta)$) を計算する。 β 面の方程式とは多元系状態図において、均一 β 相から冷却により α 相が析出し始める温度と合金組成の関係を表す式で、Ti-j 2 元系状態図における $\beta/\alpha + \beta$ 変態温度 (T_β) を j 元素の濃度の関数として表し、各合金元素の効果を加算することにより求めた。

$$T_\beta = 1155 + a_{\text{Al}} \cdot X_{\text{Al}}(\beta)^2 + b_{\text{Al}} \cdot X_{\text{Al}}(\beta) + \sum [a_j \cdot X_j(\beta)^2 + b_j \cdot X_j(\beta)] \dots \dots \dots (1)$$

1155 : 純 Ti の変態温度 (K)

$X_j(\beta)$: j 元素の濃度 (at%)

a_j, b_j : 定数 (Table 1 参照)

③①及び②で設定した β 相と設計温度で平衡する α 相の組成を分配比 ((2)式) を用いて (3)式から求める。各元素の分配比は、Ti-j 2 元系状態図から、あるいは元素によっては既存合金を用いた α 相と β 相の組成の EPMA による分析結果から求めた。

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{Al}} &= 1.426 - 0.0148 \cdot X_{\text{Al}}(\beta) \\ C_{\text{V}} &= 0.731 - 0.263 \cdot X_{\text{V}}(\beta) \\ C_{\text{Zr}} &= 0.914 - 0.032 \cdot X_{\text{Zr}}(\beta) \\ C_{\text{Sn}} &= 0.928 \quad C_{\text{Mo}} = 0.078 \\ C_{\text{Cr}} &= 0.081 \quad C_{\text{Fe}} = 0.089 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

$$X_j(\alpha) = C_j \cdot X_j(\beta) \dots \dots \dots (3)$$

④ α 相の組成に関して、有害相である α^2 相の析出の有無を Al 当量 ((4)式) により確認する。

$$X_{\text{Al}}(\alpha) + X_{\text{Sn}}(\alpha)/3 + X_{\text{Zr}}(\alpha)/6$$

$$+ 10 \cdot X_{\text{O}}(\alpha) \leq 9 \text{ wt\%} \dots \dots \dots (4)$$

$X_j(\alpha)$: (4)式中でのみ wt%

⑤設計温度における α 相の体積率 (V_α) を設定し、合金全体の組成を (5)式により計算する。

$$X_j = V_\alpha \cdot X_j(\alpha) + (1 - V_\alpha) \cdot X_j(\beta) \dots \dots \dots (5)$$

2.1.2 B 法

A 法は、3 元系合金の場合には、良い精度の設計が可能である²⁾。しかし、多元系の場合には、設計温度における α 相の体積率の設計値と実測値の誤差が大きい場合があった。そこで、平衡する α 相と β 相の組成を EPMA で測定し、その結果を用いて、より高精度の合金設計 B 法を開発した³⁾。B 法は、山崎らのグループで行っている Ni 基超耐熱合金の設計手法⁹⁾を参考にした手法で、1173 K で平衡させた 21 種類の合金試料における α 相と β 相の分析組成データを用いて重回帰分析を行い、 β 面の方程式及び分配比として、Table 2 及び 3

Table 2. β -surface equation obtained by regression analysis³⁾.

$X_{\text{Al}}^\beta(\text{at\%}) = 2.192$	$+ 0.468 X_{\text{Zr}}^\beta$	$+ 1.017 X_{\text{V}}^\beta$	$+ 2.078 X_{\text{Mo}}^\beta$
	$+ 1.891 X_{\text{Cr}}^\beta$	$+ 1.271 X_{\text{Fe}}^\beta$	
α^*	0.11	0.01	0.00
	0.08	1.56	
M. C. C.* ²⁾		0.946	

Sample size $N=20$

* : The level of significance for each coefficient (%)

*2 : Multiple Correlation Coefficient

Table 3. Partition ratios obtained by regression analysis³⁾.

$C_{\text{Al}} = 1.363$	$+ 0.012 X_{\text{Al}}^\beta$	$+ 0.016 X_{\text{Sn}}^\beta$	$+ 0.009 X_{\text{V}}^\beta$	$+ 0.030 X_{\text{Cr}}^\beta$
α^*	1.6	16.6	8.3	1.5
Multivariable correlation coefficient for twenty alloys				0.788
$C_{\text{Sn}} = 0.595$	$+ 0.077 X_{\text{Sn}}^\beta$	$+ 0.048 X_{\text{V}}^\beta$	$+ 0.065 X_{\text{Mo}}^\beta$	$+ 0.186 X_{\text{Fe}}^\beta$
α^*	2.62	0.68	1.44	0.13
Multivariable correlation coefficient for fourteen alloys				0.834
$C_{\text{Zr}} = 0.686$	$+ 0.045 X_{\text{Mo}}^\beta$	$+ 0.124 X_{\text{Cr}}^\beta$		
α^*	7.6	0.85		
Multivariable correlation coefficient for thirteen alloys				0.721
$C_{\text{V}} = 0.475$	$+ 0.021 X_{\text{Al}}^\beta$	$+ 0.068 X_{\text{V}}^\beta$	$+ 0.018 X_{\text{Zr}}^\beta$	$+ 0.039 X_{\text{Mo}}^\beta$
α^*	9.8	0.01	13.3	11.1
Multivariable correlation coefficient for eighteen alloys				0.875
$C_{\text{Mo}} = 0.08$	$C_{\text{Cr}} = 0.09$	$C_{\text{Fe}} = 0.10$		

* : The level of significance for each coefficient (%)

に示す回帰式を得た。

2.1.3 C法

(6)式に示す HILLERT の準正則溶体モデル¹²⁾を用いて、多元系 Ti 合金における α 相と β 相の平衡に関する熱力学計算を行った³⁾。各純元素の自由エネルギー及び相互作用パラメーターの値としては、主に KAUFMAN と BERNSTEIN¹⁶⁾ 及び KAUFMAN と NESOR¹⁷⁾ の報告値を用いた (Table 4, 5 及び 6 参照)。

$$G = \sum X_i G_i + RT \sum X_i \ln X_i + \sum A_{ij} X_i X_j + \sum B_{ij} X_i X_j (X_j - X_i) \dots \dots \dots (6)$$

Table 4. Interaction parameters in Eq. (6) taken from the works of KAUFMAN and BERNSTEIN¹⁶⁾ and KAUFMAN and NESOR¹⁷⁾.

		(J/mol)			
i-j	β , (bcc)	α , (hcp)			
Ti-Al	$A_{ij} = -117\ 152$	$+41.84 T$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -121\ 336$	$+41.84 T$
Ti-Sn	$A_{ij} = -87\ 780$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -87\ 780$	$B_{ij} = 0$	
Ti-Zr	$A_{ij} = 4\ 309.6$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = 8\ 740.4$	$B_{ij} = 0$	
Ti-V	$A_{ij} = 11\ 115$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = 11\ 115$	$B_{ij} = 0$	
Ti-Mo	$A_{ij} = 5\ 192$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = 15\ 359$	$B_{ij} = 0$	
Ti-Cr	$A_{ij} = 18\ 828$	$B_{ij} = 6\ 276$	$A_{ij} = 45\ 689.5$	$B_{ij} = 6\ 276.5$	
Ti-Fe	$A_{ij} = -34\ 518$	$B_{ij} = 11\ 506$	$A_{ij} = 0$	$B_{ij} = 0$	
Al-V	$A_{ij} = -52\ 647.1$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -56\ 827.1$	$B_{ij} = 0$	
Al-Sn	$A_{ij} = 11\ 704$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = 11\ 704$	$B_{ij} = 0$	
Al-Mo	$A_{ij} = -7\ 524$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -7\ 524$	$B_{ij} = 0$	
Al-Cr	$A_{ij} = -60\ 250$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -60\ 250$	$B_{ij} = 0$	
Al-Fe	$A_{ij} = -117\ 040$	$+28.424 T$	$A_{ij} = 0$	$B_{ij} = 0$	
	$B_{ij} = 58\ 520$	$-42.636 T$			
V-Mo	$A_{ij} = -22\ 990$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -22\ 990$	$B_{ij} = 0$	
V-Cr	$A_{ij} = -13\ 284$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -13\ 284$	$B_{ij} = 0$	
Mo-Fe	$A_{ij} = 27\ 797$	$-8.569 T$	$A_{ij} = 27\ 797$	$-8.569 T$	
	$B_{ij} = 6\ 497$	$-2.717 T$	$B_{ij} = 6\ 497$	$-2.717 T$	
Mo-Fe	$A_{ij} = 32\ 813$	$-4.18 T$	$A_{ij} = 32\ 813$	$-4.18 T$	
	$B_{ij} = -627$	$-4.18 T$	$B_{ij} = -627$	$-4.18 T$	
Cr-Fe	$A_{ij} = 25\ 104$	$-10.46 T$	$A_{ij} = 25\ 104$	$-10.46 T$	$B_{ij} = 0$

Table 5. Interaction parameters³⁾ in Eq. (6) determined from equilibrium composition data of α and β phases in the binary phase diagrams by HANSEN.

		(J/mol)			
i-j	β , (bcc)	α , (hcp)			
Al-Zr	$A_{ij} = -8\ 894.9$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -10\ 591.4$	$B_{ij} = 0$	
V-Zr	$A_{ij} = 41\ 601.8$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = 76\ 136$	$B_{ij} = 0$	
Sn-Zr	$A_{ij} = -39\ 918.8$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -46\ 878.2$	$B_{ij} = 0$	
Zr-Mo	$A_{ij} = 27\ 383.2$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = 37\ 540.6$	$B_{ij} = 0$	
Zr-Cr	$A_{ij} = -85\ 476.5$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = -80\ 651.1$	$B_{ij} = 0$	
Zr-Fe	$A_{ij} = 27\ 889.1$	$B_{ij} = 0$	$A_{ij} = 66\ 766.9$	$B_{ij} = 0$	

Table 6. Free energy differences between α and β phases ($G^\alpha - G^\beta$) for the pure metals taken from the works of KAUFMAN and BERNSTEIN¹⁶⁾.

Element	$G^\alpha - G^\beta$ (J/mol)
Ti	$-4\ 351 + 3.7656 \times T$
Al	$-4\ 602.4 + 3.0125 \times T$
V	$6\ 270 + 3.344 \times T$
Sn	$-418 + 0.418 \times T$
Zr	$-4\ 305.4 + 3.7656 \times T$
Mo	8 368
Cr	8 368
Fe	$11\ 124.6 - 3.4618 \times T - 0.7472 \times 10^{-2} \times T^2 + 5.1254 \times 10^{-6} \times T^3$

G: 系の自由エネルギー

G_i : i 元素の自由エネルギー

A_{ij}, B_{ij} : 相互作用パラメーター

種々の合金について、A, B, 及び C の各手法により、種々の温度における α 相の体積率を計算し、実測値と比較した (Table 7 参照)。B法では、A法に比べて著しい精度の向上が認められた。ただし、Sn 量が B法の作製に使用した合金の組成範囲 (0~4.9 wt%) から外れた GT-5 合金 (Sn 量 6.3 wt%) では、誤差が大きくなっており、適用範囲に注意する必要がある。また、C法による計算値も B法と同程度の精度であることがわかった。また、各合金元素の両相への分配比についても良い一致を示した³⁾。この結果から、8 元素を含む多元系の Ti 合金においても、熱力学による相平衡の計算が可能なることが明らかにされた。

また、SUNDMAN と ÅGREN の副格子モデル¹⁸⁾を用いて、侵入型元素である酸素についても熱力学計算に含めることにより、計算精度はさらに向上している¹⁹⁾ (Table 7 の C' 参照)。

2.2 特性の予測

合金設計を行うためには、何らかの形で目標とする特性値を予測する必要がある。そこで、筆者らのグループでは、Ti 合金の超塑性特性及び引張特性に及ぼす各種

Table 7. The volume fraction of α phase (V_α) at 1 173 K³⁾¹⁹⁾.

Alloy	V_α				
	Observed	Calculated			
		A	B	C	C'
GT-1	0.30	0.42	0.25	0.23	0.26
GT-2	0.41	0.43	0.36	0.36	0.39
GT-3	0.16	0.51	0.21	0.08	0.15
GT-5	0.30	0.52	0.004	0.26	0.34
GT-6	0.46	0.45	0.36	0.61	0.64
GT-8	0.32	0.48	0.31	0.36	0.38
GT-9	0.40	0.48	0.31	0.31	0.34
GT-10	0.37	0.49	0.30	0.26	0.30
GT-11	0.33	0.47	0.34	0.31	0.35
GT-12	0.41	0.50	0.32	0.34	0.37
GT-13	0.29	0.42	0.19	0.25	0.27
GT-14	0.31	0.47	0.27	0.28	0.32
GT-15	0.37	0.50	0.31	0.35	0.37
GT-16	0.25	0.51	0.37	0.31	0.33
GT-17	0.36	0.53	0.37	0.33	0.35
GT-33*	0.37	0.36	—	0.26	0.27
GT-45*2	0.31	0.51	—	0.34	0.34
GT-46*3	0.33	0.47	—	0.31	0.31
\bar{d}		0.13	0.08 (0.06)*4	0.059	0.045
sd		0.087	0.068 (0.034)*4	0.036	0.042

A: The method based on Ti-X binary phase diagram

B: The method based on composition data of α and β phases

C: Thermodynamical calculation excluding the oxygen

C': Thermodynamical calculation including the oxygen

\bar{d} : Average difference between the observed and the calculated V_α ;

$$\bar{d} = (\sum |V_{\alpha, \text{obs}} - V_{\alpha, \text{calc}}|) / n$$

sd: Sample standard deviation of d

*: at 1 123 K *2: at 1 073 K *3: at 1 023 K

*4: The GT-5 alloy was excluded in the calculation

Table 8. Chemical compositions of representative alloys (wt%).

Alloy	Al	Sn	Zr	V	Mo	Cr	Fe	O	Ti
GT-5	3.6	6.3	12.1	—	1.1	—	—	0.09	Bal.
GT-9	5.7	1.4	3.9	0.5	1.0	1.3	1.0	0.12	Bal.
GT-10	5.0	1.2	9.1	0.7	0.5	0.6	0.7	0.11	Bal.
GT-11	5.2	2.7	5.5	0.5	0.6	0.6	1.2	0.12	Bal.
GT-15	4.8	2.1	3.7	0.7	0.7	0.6	1.0	0.11	Bal.
GT-16	6.0	1.1	10.6	0.6	0.5	0.5	1.2	0.10	Bal.
GT-33	6.5	1.4	1.0	1.4	2.9	2.1	1.7	0.11	Bal.
GT-45	6.4	0.9	1.1	2.9	2.5	2.5	1.6	0.11	Bal.
GT-46	5.7	0.9	5.1	1.5	2.5	3.5	2.6	0.16	Bal.
GT-60	7.2	0.5	1.0	1.8	0.5	0.9	3.2	0.10	Bal.
GT-61	6.7	1.3	2.0	2.0	0.5	0.6	2.7	0.11	Bal.

組織因子及び組成因子の影響を定量的に明らかにし、特性の予測式を求めるための研究を行った。

2・2・1 超塑性特性

Ti 合金の超塑性に関しては、文献²⁰⁾に詳しくまとめられており、また、その塑性加工への適用についてもいくつか解説²¹⁾²²⁾が出されている。微細粒超塑性を得るには、加工温度で2相 (Ti 合金の場合は、 α 相と β 相)の合金が適していることは、良く知られているが¹⁴⁾、最適な加工温度については必ずしも明らかではない。

従って、超塑性加工に適した Ti 合金の組成設計を行うためには、最適な超塑性加工温度及びその温度における最適な α 相と β 相の量比を明らかにする必要がある。

筆者らは、 $\beta/\alpha + \beta$ 変態点 (β transus) の大きく異なる合金 (Table 8 参照) を用いて、超塑性特性に及ぼす試験温度と α 相の体積率の影響について検討した⁵⁾。各合金について、1023~1223 K の種々の試験温度で10 min 保持後、Ar 雰囲気中で、 $6.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪み速度で超塑性試験を行った。

その結果、各合金とも1123 K 以下の温度で400%を超える大きな伸びを示した (Fig. 1 参照)。一方、最大変形応力は各合金とも1123~1223 K の温度範囲で20 MPa 近傍の低い値を示したが、1073 K 以下では急激に上昇した (Fig. 2 参照)。以上の結果から、超塑性加工温度としては、1073~1123 K の温度が最適と考えられた。

また、各合金について、超塑性特性を表す代表的なパラメーターである歪み速度感受性指数 (m 値) を歪み速度急変試験により求めた。 m 値に及ぼす試験温度と α 相の体積率の影響について、重回帰分析により検討した結果、以下の関係式を得た。

$$m = -17.128(\theta - 1.095)^2 - 0.514(V_\alpha - 0.426)^2 + 0.422 \dots \dots \dots (7)$$

θ : 試験温度 K $\times 10^{-3}$, V_α : α 相の体積率

(7)式から、試験温度が1095 K で、 α 相の体積率が0.426 のときに m 値が最大となることがわかる。

2・2・2 573 K における引張特性

一般に $\alpha + \beta$ 型 Ti 合金は、 $\alpha + \beta$ 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²³⁾。

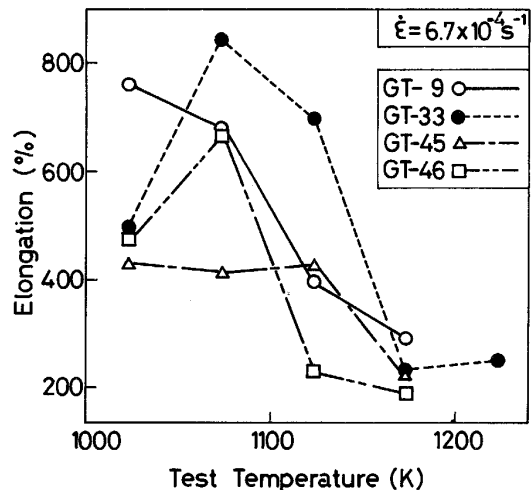


Fig. 1. Influence of temperature on elongation for alloys GT-9, 33, 45 and 46⁵⁾.

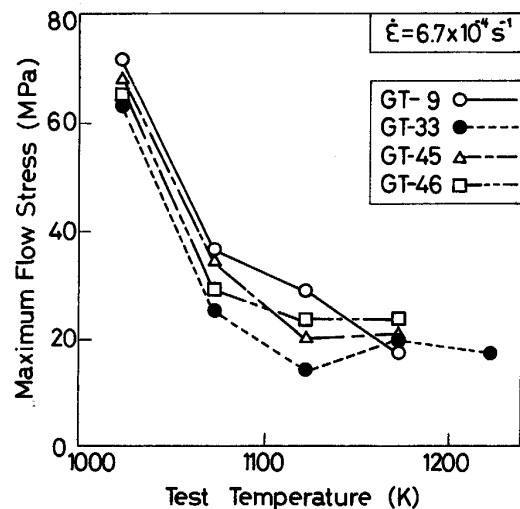


Fig. 2. Influence of temperature on maximum flow stress for alloys GT-9, 33, 45 and 46⁵⁾.

従って、その引張特性を予測するためには、溶体化処理温度で、 α 相であった部分と β 相であった部分の両方の寄与を明らかにすることが必要である。

筆者らは、溶体化時効材の引張特性に及ぼす各種組織因子 (一次 α 相の体積率 (V_α), 結晶粒径 (d_α)) 及び組成因子 (一次 α 相の固溶強化度 (dDE^α), 旧 β 相の電子/原子比 (e/a^β)) の影響を定量的に明らかにすることを目的として、Table 9 に示した各合金 (Table 8 参照) の573 K における引張特性と Table 10 に示す組織及び組成因子との関係を重回帰分析を用いて検討し、以下の回帰式を得た⁴⁾。

$$\sigma_u \text{ (MPa)} = 2543.59 - 3627.57 \cdot V_\alpha + 1170.41 \cdot V_\alpha \cdot dDE^\alpha + 1744 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot (e/a^\beta - 4) - 186 \cdot (1 - V_\alpha) \cdot T_{\alpha\beta} / 100 \dots \dots \dots (8)$$

$$EL(\%) = -27.91 - 9.28 \cdot V_\alpha + 13.08 \cdot dDE_\alpha + 2.95 \cdot T_{\alpha\beta}/100 \dots (9)$$

一次α相の固溶強化度 (dDE^α) は, SASANO と KIMURA の Ti と各合金元素の 2 元系合金の α 相の固溶強化に関する研究結果²⁴⁾ を多元系 Ti 合金に拡張した次式で表した。

$$dDE^\alpha = \sum X_i \cdot |(D_i - D_{Ti})/D_{Ti}| \cdot 100 + \sum X_j \cdot \Delta\rho_j \dots (10)$$

i: 遷移金属元素 j: 非遷移金属元素

Table 9. Tensile properties⁴⁾ at 573 K with a strain rate of $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Alloy	Heat treatment	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	EL (%)	R. A. (%)
GT-5	1173 K×1h-WQ+773 K×4h-AC	884.9	1048.6	12.9	55.0
	1173 K×1h-WQ+823 K×4h-AC	900.6	1044.7	11.7	45.8
	1173 K×1h-WQ+873 K×4h-AC	833.0	978.0	11.7	42.8
GT-9	1173 K×1h-WQ+773 K×4h-AC	987.8	1250.5	9.0	31.9
	1173 K×1h-WQ+823 K×4h-AC	1016.3	1178.9	10.8	40.6
	1173 K×1h-WQ+873 K×4h-AC	913.4	1053.5	14.2	56.1
GT-10	1173 K×1h-WQ+773 K×4h-AC	868.3	1003.5	12.1	60.6
	1173 K×1h-WQ+823 K×4h-AC	891.8	1048.6	8.7	35.8
	1173 K×1h-WQ+873 K×4h-AC	806.5	930.0	11.5	50.1
GT-11	1173 K×1h-WQ+773 K×4h-AC	939.8	1155.4	10.0	28.5
	1173 K×1h-WQ+823 K×4h-AC	923.2	1100.5	13.2	43.5
	1173 K×1h-WQ+873 K×4h-AC	867.3	1049.6	10.8	34.5
GT-15	1173 K×1h-WQ+773 K×4h-AC	826.1	1010.4	2.4	2.8
	1173 K×1h-WQ+823 K×4h-AC	762.4	899.6	8.5	32.5
	1173 K×1h-WQ+873 K×4h-AC	1069.2	1223.0	7.3	34.8
GT-16	1173 K×1h-WQ+773 K×4h-AC	982.9	1151.5	10.9	48.1
	1173 K×1h-WQ+823 K×4h-AC	965.3	1130.9	11.1	35.3
	1173 K×1h-WQ+873 K×4h-AC	1241.7	1391.6	9.1	23.5
GT-33	1123 K×1h-WQ+838 K×4h-AC	1185.8	1303.4	14.2	54.6
	1123 K×1h-WQ+873 K×4h-AC	1050.6	1165.2	14.8	53.9
	1073 K×1h-WQ+823 K×4h-AC	1210.3	1315.2	9.8	23.4
GT-45	1073 K×1h-WQ+838 K×4h-AC	1210.3	1310.3	13.5	41.3
	1073 K×1h-WQ+873 K×4h-AC	1123.1	1207.4	16.1	57.5
	1023 K×1h-WQ+823 K×4h-AC	1232.8	1357.3	12.1	33.9
GT-46	1023 K×1h-WQ+838 K×4h-AC	1187.8	1310.3	13.1	37.4
	1023 K×1h-WQ+873 K×4h-AC	1158.4	1277.9	14.2	37.2

Table 10. Microstructural and compositional parameters for alloys quenched from respective solution temperatures⁴⁾.

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

X_i, X_j : 一次α相中の i, j 元素濃度 (at%)
 D_i, D_{Ti} : 原子半径 (Table 11 参照)
 $\Delta\rho_j$: j 元素を単位濃度添加したときの電気抵抗の変化量 ($\Omega \cdot \text{cm/at}\%$, Table 11 参照)

3. 合金開発

筆者らは, 当初, 合金設計A法を用いて, 1173 K で α 相と β 相の量比が 1:1 となるように合金設計を行い, 17 種類の合金 (GT-1~17) を作製した (Table 8 参照). 各合金ともアーク溶解により約 2 kg のインゴットを作製し, α + β 温度域で約 85% の圧延後, 引張試験片を作製した. 1173 K × 1h → 水冷の溶体化処理後, 773~873 K の温度で 4h の時効を行い, 573 K で引張試験を行った. その結果を Fig. 3 に示す. Fig. 3 の斜線部分は次世代プロジェクトの開発目標である.

設計温度を低くすることにより, α 相と β 相の量比を一定に保ったまま, V, Mo, Cr, Fe などの β 安定化元素添加量を増加させることができる. そこで, 設計温度 (ここでは α 相と β 相の量比が 1:1 となる温度とした) を 1173 K (GT-1~17) から 1123 K (GT-33), 1073 K (GT-45) 及び 1023 K (GT-46) と低下させて設計した各合金を用いて (Table 8 参照), 573 K における引張特性に及ぼす β 安定化元素添加量の影響について検討し

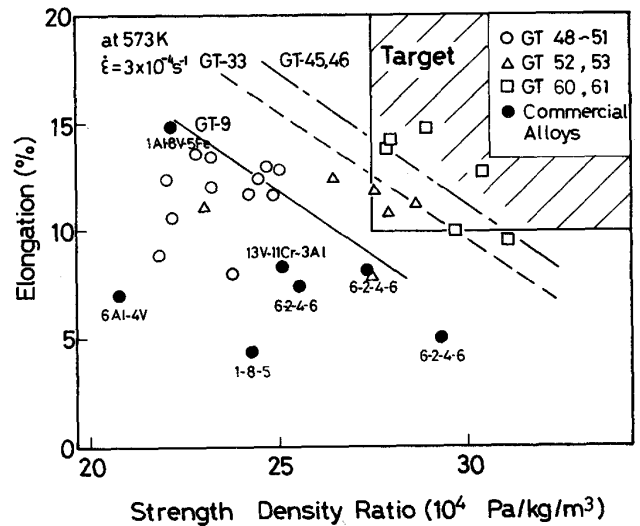


Fig. 3. Tensile properties⁴⁾⁶⁾ of developed alloys and commercial alloys at 573 K with a strain rate of $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Table 11. Constants in Eq. (10).

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

*: After SASANO and KIMURA²⁴⁾

た⁴⁾。その結果、GT-33, 45 及び 46 の各合金は、いずれも開発目標を上回る特性を示した(Fig. 3 参照)。

これらの合金の超塑性特性は Fig. 1, 2 に示してある。GT-45, 46 等の合金は、573 K では優れた引張特性を示したが、超塑性伸びの大きい 1073 K 以下の温度では変形応力が高く、超塑性特性は良くない。

そこで、筆者らは、2・2 で得られた知見に基づいて、両特性の最適化を試みた。2・2・1 の結果から、超塑性加工に適した Ti 合金の設計条件として、1123 K で α 相と β 相の量比を 1:1 とすれば良いと考えられる。そこで、1123 K における両相の量比を 1:1 とし、3・1 の結果から得られた知見をもとに強化パラメーター (dDE^α 及び e/a^β) を最適化することにより超塑性 Ti 合金の開発を試み、従来の開発合金を上回る性能の GT-60 及び 61 合金の開発に成功した⁶⁾ (Fig. 3 及び Table 12 参照)。

木村らは、次世代プロジェクトの一環として、上記開発合金 (GT-33) を用いて、Photo. 1 に示す翼付きディスク (150 mm ϕ) の超塑性鍛造による成形に成功している²⁵⁾。彼らは、合金粉末を HIP (Hot Isostatic Press) して作製したプリフォームを用いて、1173 K で、鍛造初期の歪み速度を $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ とし、中期に歪み速度を $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ と変化させ、終期には、クリープ鍛造を行う超塑性鍛造工程により、大きな鍛造力の低減と製品寸法の高精度化を得た。

Table 12. Superplastic properties of developed alloys at 1123 K with a strain rate of $6.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ⁶⁾.

Alloy	El. (%)	σ_{max} (MPa)
GT-48	610	11.5
GT-49	604	12.0
GT-50	566	10.5
GT-51	616	10.0
GT-52	650	13.0
GT-53	536	13.5
GT-60	552	21.6
GT-61	662	13.5

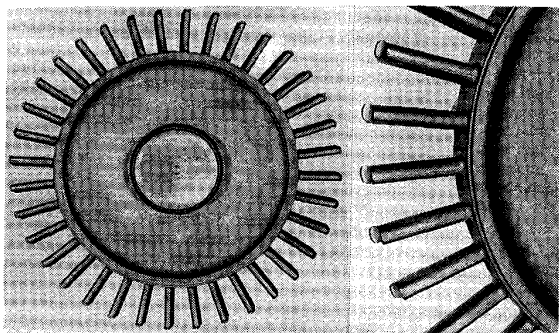


Photo. 1. A near net-shape turbine disk of the GT-33 alloy with a diameter of 150 mm formed by superplastic forging²⁵⁾.

4. Ti 合金の合金設計の展望

以上、次世代制度において、筆者らのグループが担当した超塑性加工用 Ti 合金の設計及び開発の状況について述べた。本制度においては、合金開発と並行して、開発した合金について合金粉末を作製し、超塑性加工により部品を製造するための研究が、三菱金属(株)中央研究所において進められた。次世代制度における材料開発の特徴はプロセス研究と合金設計研究の協調にある。新しい加工プロセスは材料の利用価値を高め、また、合金設計によって、新しいプロセスの特徴を十分利用した合金の開発が可能となる。両者の協調があって初めて有用な部品が製造されるものと考えられる。

最近の Ti 合金に関する研究動向としては、 Ti_3Al 、TiAl 及び TiAl_3 などの金属間化合物が、より革新的な軽量、高比強度、及び耐熱性を持つ材料として注目されており、基礎的な情報がかなり集積されてきている。従って、材料の観点からみた今後の方向としては、これらの金属間化合物に関して、合金設計手法を用いた効率的な材料開発が必要となってくるものと考えられる。筆者らのグループでも、 Ti_3Al を積極的に利用した耐熱 Ti 合金の設計手法及び $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$ 二相材料の設計手法に関する研究を始めており、既に一部発表²⁶⁾ している。

一方、合金設計法に関しては、筆者らの組織、構造の設計手法 B 法を見ると解るように、経験式を用いる方法は極めて高い精度の設計が可能であるが、温度や組成に関する適用範囲が限定されるという欠点がある。従って、今後合金設計法が発展してゆくためには、これらの経験的な手法に加えて、C 法で試みられた熱力学に基づく手法や、湯川らの行っている電子論に基づく手法などのように基礎理論の積極的な利用を行い、合金設計法の適用範囲を拡大し、高精度化を図ることが不可欠と考えられる。しかし、現実には、特に引張特性や疲労特性などの機械的特性を理論的に予測することは不可能であり、組織因子等を介した経験的な手法に頼らざるを得ない。従って当面は、経験的な手法とより基礎的な理論に基づく手法の両者が、互いの欠点を補いつつ発展してゆくものと考えられる。

文 献

- 1) 山崎道夫: チタニウム・ジルコニウム, 31 (1983), p. 54
- 2) H. ONODERA, Y. RO, T. YAMAGATA and M. YAMAZAKI: Proc. 5th Int. Conf. on Titanium, ed. by G. LUTJERING, U. ZWICKER and W. BUNK, Deutch Gesellschaft für Metallkunde, FRG (1984), p. 1883
- 3) H. ONODERA, K. OHNO, T. YAMAGATA and M. YAMAZAKI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 28 (1988), p. 802
- 4) 小野寺秀博, 大野勝美, 山県敏博, 大越恒雄, 山崎道夫: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 123
- 5) 小野寺秀博, 大野勝美, 山県敏博, 山崎道夫: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 284
- 6) H. ONODERA, K. OHNO, T. YAMAGATA and M. YAMAZAKI:

- Proc. of 6th World Conf. on Ti, ed. by P. LACOMBE, R. TRICOT and G. BÉRANGER (1988), p. 1191 [Les Éditions de Physique, France]
- 7) W. J. BOESCH and J. S. SLANEY: *Metal Progress*, **86** (1964) 7, p. 109
 - 8) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: *Metall. Trans.*, **3** (1972), p. 2889
 - 9) 原田広史, 山崎道夫: *鉄と鋼*, **65** (1979), p. 105
 - 10) H. HARADA, M. YAMAZAKI, Y. KOIZUMI, N. SAKUMA, N. FURUYA and H. KAMIYA: Proc. of a Conf., "High Temperature Alloys for Gas Turbine 1982", Liege, Belgium (1982), p. 721 [D. Reidel Publishing Co.]
 - 11) 西沢泰二, 長谷部光弘: *鉄と鋼*, **67** (1981), p. 1887, p. 2086
 - 12) M. HILLERT and M. WALDENSTROM: *Scand. J. Metall.*, **6** (1977), p. 211
 - 13) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 1441
 - 14) C. H. HAMILTON and G. H. STACHER: *Metal Progress*, **109** (1976) 3, p. 34
 - 15) A. I. KHOREV: Proc. 3rd Int. Conf. on Titanium, ed. by J. C. WILLIAMS and A. F. BELOV (1976), p. 2111 [AIME]
 - 16) L. KAUFMAN and H. BERNSTEIN: *Computer Calc. of Phase Diagrams* (1970) [Academic Press New York and London]
 - 17) 例えば, L. KAUFMAN: *Calphad*, **1** (1977), p. 7
 - 18) B. SUNDMAN and J. ÅGREN: *J. Phys. Chem. Solids*, **42** (1981), p. 297
 - 19) 小野寺秀博, 大野勝美, 横川忠晴, 山県敏博, 山崎道夫: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 1278
 - 20) 西野良夫, 木村敏郎: *塑性と加工*, **27** (1986), p. 339
 - 21) 西村 尚: *設計製図*, **20** (1985), p. 25
 - 22) 宮川松男, 小林 勝: *日本金属学会会報*, **25** (1986), p. 8
 - 23) Y. MURAKAMI: Proc. 4th Int. Conf. on Titanium, ed. by H. KIMURA and O. IZUMI (1980), p. 153 [AIME]
 - 24) H. SASANO and H. KIMURA: Proc. 4th Int. Conf. on Titanium, ed. by H. KIMURA and O. IZUMI (1980), p. 1147 [AIME]
 - 25) 木村敏郎: 第6回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集 (1989), p. 179
 - 26) 小野寺秀博, 山県敏博, 山崎道夫: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 331