

© 1990 ISIJ

論文

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al の二段時効による α 相の析出促進及び強化

岡田 稔*

Acceleration of α Precipitation and Strengthening of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloy by Two Step Aging

Minoru OKADA

Synopsis :

Acceleration of α precipitation and strengthening of metastable β titanium alloy, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (15-3), by 2 step aging was investigated.

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy shows a phase-separation of β phase in low temperature aging at 573 K after β solution treatment. Precipitation of small particles of α phase in the second stage high temperature aging was accelerated by phase separation in which β' phase precipitates, because β' precipitates provided the nucleation sites of α precipitates.

Higher strength by shorter total aging time could be attained by 2 step aging in the combination of 1st step aging of 573 K, (14.4~28.8)ks aging and 2nd step aging of (753~813)K, (3.6~86.4)ks aging.

Key words : titanium alloy ; microscopy ; beta phase ; strength ; precipitation ; phase separation ; α phase ; process control ; cold rolled product ; heat treatment.

1. 緒 言

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (15-3) 合金は冷間加工性にすぐれ、かつ時効により強化可能な β 型チタン合金として開発されており¹⁾、その機械的性質は時効により析出する α 相のサイズ及び分布に強く依存している²⁾。時効により析出する α 相のサイズは時効温度に強く依存し 723 K での低温時効を行うことにより 1400 MPa 以上の高強度が得られることは既に報告している²⁾が、低温時効で 1400 MPa 以上の高強度を得るには 72 ks 以上の長時間時効が必要となる。

準安定 β 相をさらに低温で時効すると ω 相や β' 相という遷移相が析出することはよく知られており、本合金においても 573 K での時効により β 相の相分離によると考えられる析出相が認められている²⁾。

強化に寄与する微細な α 相を β 結晶粒内に均一に析出させるには低温長時間時効による方法があるが、時効時間がかなり長時間となる問題点があり高強度材の実用化のためには時効時間の短縮を行うことが重要である。

時効による α 相の析出を促進し、時効時間の短縮を

行う方法としては、冷間加工により β 結晶粒内に導入される格子欠陥を析出サイトとして利用する方法³⁾の他に、遷移相を α の析出サイトとして利用する方法も考えられ、 ω 相を α の析出サイトとして利用し強度と延性の良好な組合せが得られることが Ti-15 Mo 合金において報告されている⁴⁾。また、 β' 相を α の析出サイトとして利用する二段時効により強化が可能なことについては著者が別報⁵⁾で報告している。

本報告では、15-3 合金を用い β' 相を核として α 相を析出させる二段時効方法でのマイクロ組織の変化を、通常の β 相から α を直接析出させる場合と比較することを第一の目的とし、さらに二段時効により、高強度化するための時効時間の短縮が可能かどうかの検討を行うことを第二の目的とした。

2. 方 法

本研究に用いた供試材の化学組成を Table 1 に示す。14 kg の VAR インゴットを熱間鍛造及び熱間圧延の後表面を除去し 5 mm の厚みとし、1073 K で 1.8 ks の溶体化処理を行い、さらに 1.5 mm の厚さまで冷間で圧延

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 平成元年 6 月 15 日受付 (Received June 15, 1989)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuhondori Amagasaki 660)

を行った。冷延板より平行部幅 $6.25 \times GL$ 25 mm の引張試験片を圧延方向に平行に作成した。熱処理は 1073 K, 1.8 ks, OQ の β 溶体化処理を行った後 Fig. 1 に示

Table 1. Chemical composition (wt%).

V	Al	Sn	Cr	Fe	\bar{O}	H
14.2	2.8	2.7	2.9	0.55	0.088	0.009

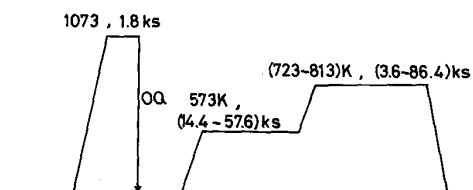


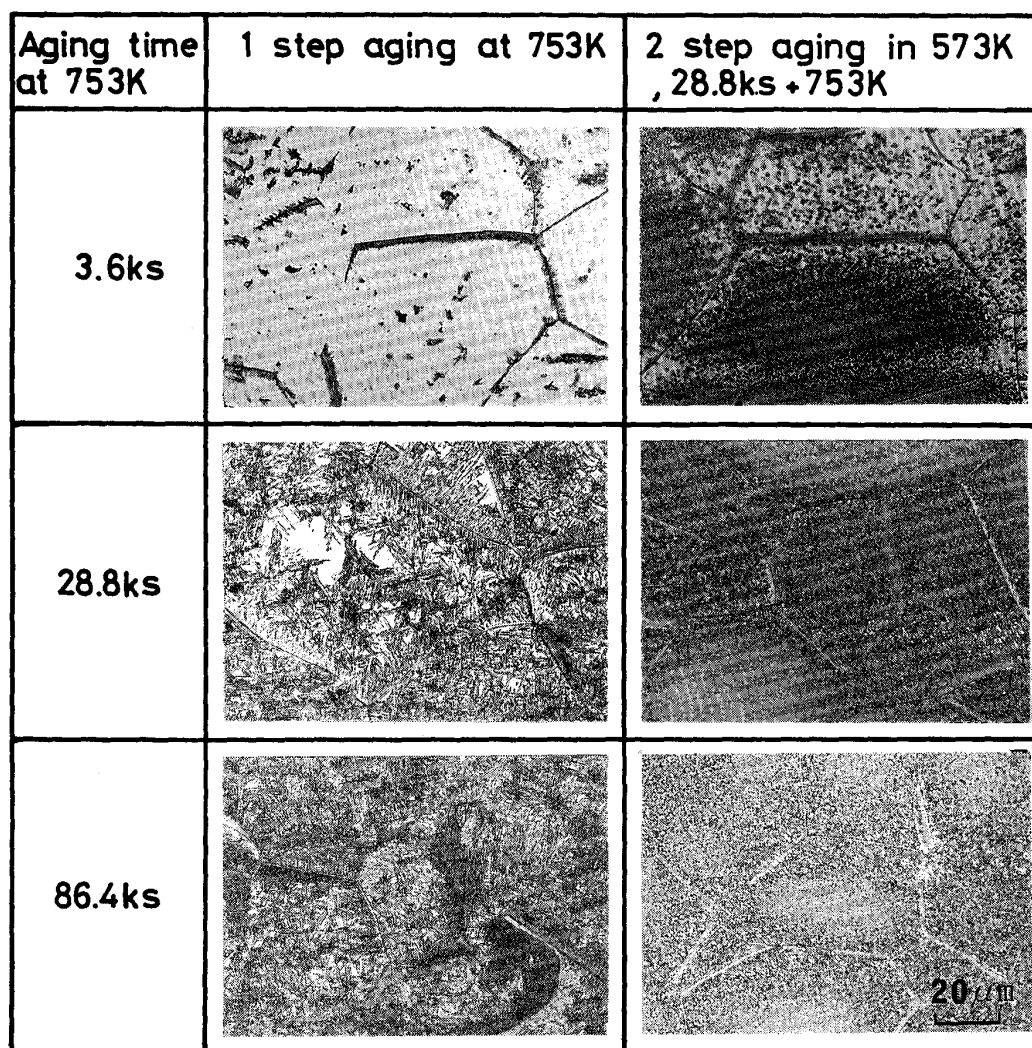
Fig. 1. Two step aging process.

す方法で二段時効を行った。

一段目の低温時効は先の報告²⁾で相分離が起こると予測される 573 K, (14.4~57.6)ks とし, 二段目の高温時効は (723~813)K, (3.6~86.4)ks とした。また比較のため, 低温時効を行わず β 溶体化処理 + (753~813) K, (3.6~86.4)ks の時効を行った試料についても調査を行った。

熱処理後の試験片を用いて室温で引張試験を行った。歪み速度は 0.2% 耐力までは $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 以降破断までを $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした。

引張試験片のチャック部を用いて光学顕微鏡及び透過電顕による組織観察を行った。透過電顕用薄膜は 6% 硫酸 + メタノール溶液を用い, -50°C において Twin-Jet 法により作成した。



ST: 1073 K, 1.8 ks, OQ T-section

Photo. 1. Microstructures of 813 K aged and 573 K, 28.8 ks + 813 K aged samples with aging time at 813 K.

3. 結 果

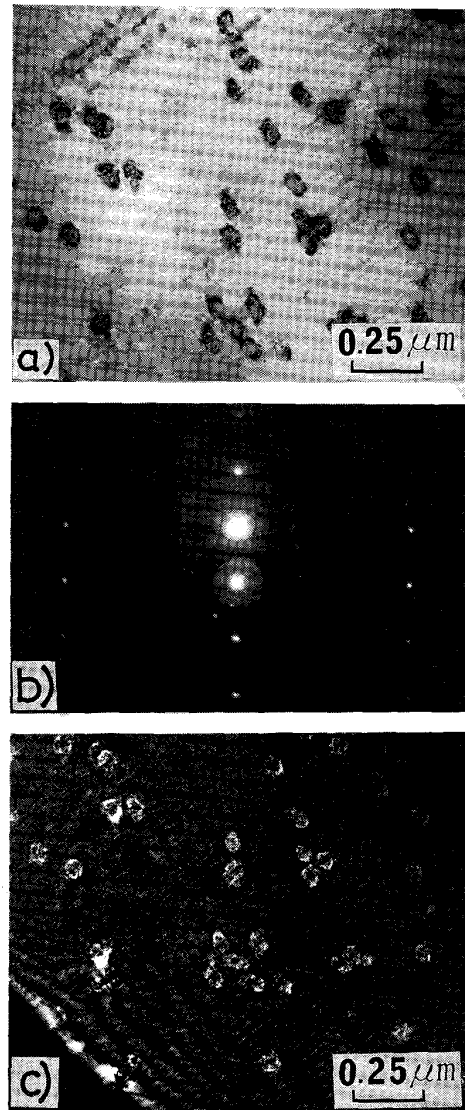
3.1 二段時効にともなうマイクロ組織の変化

Photo. 1 は 1073 K, 1.8 ks, OQ の溶体化処理の後 813 K で 3.6~86.4 ks の時効を行った場合の T 方向断面のマイクロ組織の変化と 573 K, 28.8 ks の低温時効の後 813 K で 3.6~86.4 ks の高温時効を行う二段時効の場合の T 方向断面のマイクロ組織の変化とを比較して示したものである。

813 K 時効では、先の報告²⁾での 873 K 時効の場合と同様に α の析出は粒界反応型析出⁶⁾であり、時効の初期には α は β 粒界に優先析出し、さらに β 粒内に成長していく。その後、 β 粒内にも α が析出するようになる。このような α の析出状況は β の粒内に α の析出に有効な析出核の存在が少ないことによると考えられ、2 相ステンレス鋼の無加工材を ($\alpha + \beta$) 二相領域において時効した時の γ の析出状況として報告されている結果^{7,8)}によく類似している。一方、573 K, 28.8 ks の低温時効の後 813 K で時効を行う二段時効の場合、時効の初期には粒界への α の析出は認められるが同時に粒内にも多くの α の析出が認められ、かつ析出する α のサイズも微細化していると考えられる。さらに時効の進行にともない粒内に α が析出していくが、二段時効により α の析出が著しく促進されていることも明らかである。このことから、573 K, 28.8 ks の低温時効により β の結晶粒内に 813 K での時効で析出する α の析出核が形成されているものと考えられる。このため二段時効では通常の 813 K 時効に比べ α の β 粒内への微細析出が促進されていると考えられる。

本合金においても 523~673 K の低温時効において ω 相の析出が認められるとの報告がある⁹⁾。そこで、本試験における 573 K での 28.8 ks 時効材の透過電顕による観察結果を Photo. 2 に示す。

Photo. 2 b) の電子線回折からは β 相の回折斑点以外は認められず、これらの析出相は β からの回折点を用いた Weak-beam 法による暗視野像 (Photo. 2 c)) で示されることから、この第 2 相は母相の β 相と結晶構造が同じで格子定数もほとんど変わらない相であると考えられ²⁾、母相 β 相の相分離による生成相である β' と考えられる¹⁰⁾。 β と β' は化学組成的には β 安定化元素である V の量が異なり、 β' は V 量が少ないと考えられるが、Ti と V の原子半径に大きな差がないため格子定数もほとんど等しくなると考えられる。この β' 相が後の高温時効の際に α の析出の核となり β 粒内への微細な α の析出を促進するものと考えられる。

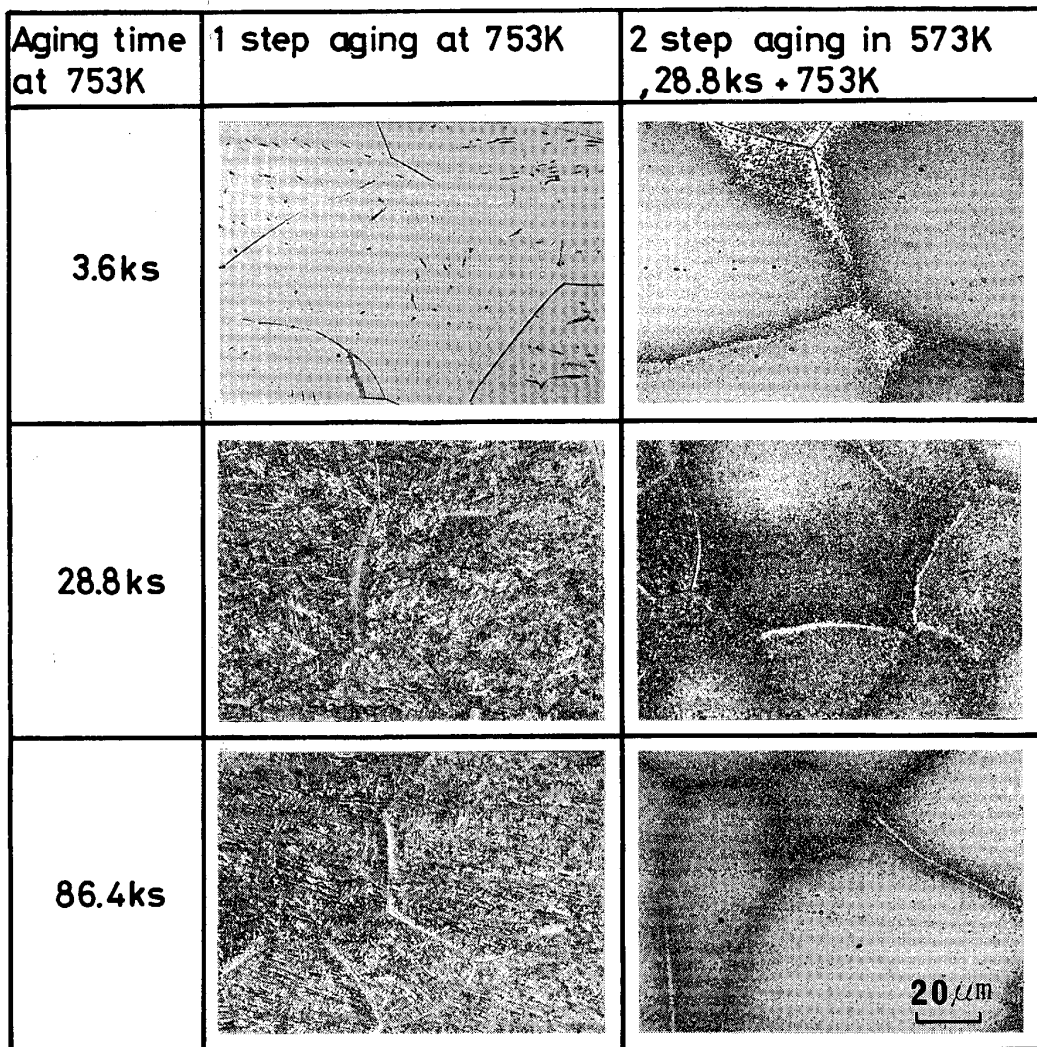


a) BF b) SAD from $[221]_{\beta}$ c) DF with 110_g
Solution treatment : 1073 K, 1.8 ks, OQ

Photo. 2. Transmission electron microstructures after 573 K, 28.8 ks aging.

Photo. 3 には、 β での溶体化処理の後 753 K で 3.6~86.4 ks の時効によるマイクロ組織の変化を 573 K, 28.8 ks の低温時効の後 753 K で 3.6~86.4 ks の高温時効を行う二段時効の場合のマイクロ組織の変化と比較して示す。753 K での時効では、 β 粒界への α の優先析出は認められず、時効の初期から α は β の粒内に析出しており 813 K での高温での時効とは α の析出様式が異なっていることが認められる。しかし、この場合にも 573 K, 28.8 ks の低温時効を行った後 753 K で時効を行う二段時効では α の析出は著しく促進していることが認められ、かつ微細な α が析出していると考えられる。

Photo. 4 に時効により析出する α 相の透過電顕による観察結果を示す。813 K, 28.8 ks の時効で析出する α



ST : 1073 K, 1.8 ks, OQ

Photo. 3. Microstructures of 753 K aged and 573 K, 28.8 ks + 753 K aged samples with aging time at 753 K.



- a) 813 K, 28.8 ks 1 step aging
 b) 573 K, 28.8 ks + 813 K, 86.4 ks 2 step aging
 c) 573 K, 28.8 ks + 753 K, 86.4 ks 2 step aging
 Solution treatment : 1073 K, 1.8 ks, OQ

Photo. 4. Transmission electron microstructures after aging.

相は幅が約 $0.2 \mu\text{m}$ の針状晶であり、その粒子間隔は $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であるが (Photo. 4 a)), 573 K , $28.8 \text{ ks} + 813 \text{ K}$, 28.8 ks の二段時効で析出した針状 α の幅は約 $0.08 \mu\text{m}$ と著しく微細化し粒子間隔も小さくなっており (Photo. 4 b)), さらに 573 K , $28.8 \text{ ks} + 753 \text{ K}$, 86.4 ks の二段時効ではいっそう微細な α の析出が認められ粒子間隔も $0.05 \sim 0.10 \mu\text{m}$ 程度に減少しており (Photo. 4 c)), 二段時効により析出する α 相の微細化及び高密度の析出による粒子間距離の減少が行われることが明瞭であり、析出する α のサイズには二段目の高温時効の温度も大きな影響を与えることが明らかである。

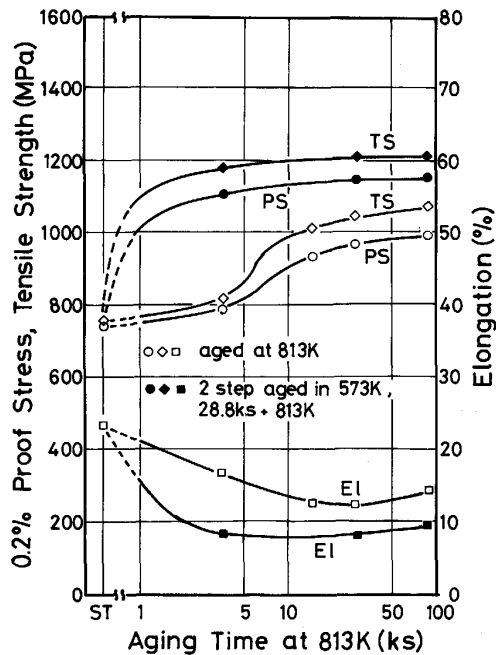
以上の結果、 α の析出は 813 K 以上の高温時効では β の粒界に優先析出する粒界反応析出であるのに対し、 753 K 以下の低温時効では β 粒内に α が均一析出し、温度により α の析出様式が異なること、及び 573 K での低温時効を行った後、より高温で時効を行う二段時効を行うことにより、二段目の時効での α の析出は α の析出様式にかかわらず促進され、析出する α は著しく微細化し粒内に均一析出すること、 α の析出の促進及び微細化は 573 K , 28.8 ks 時効での β 相の相分離により析出した β' 相が α の析出の核になったためと考えられることが明らかになった。

3.2 二段時効による機械的性質の変化

1073 K , 1.8 ks , OQ の溶体化処理の後 573 K , 28.8 ks の時効を行い、さらに 813 K での時効を行った場合の 813 K での時効時間にもなる機械的性質の変化を Fig. 2 に示す。Fig. 2 には 1073 K , 1.8 ks , OQ 後 813 K での時効を行った場合の機械的性質の変化もあわせて示す。

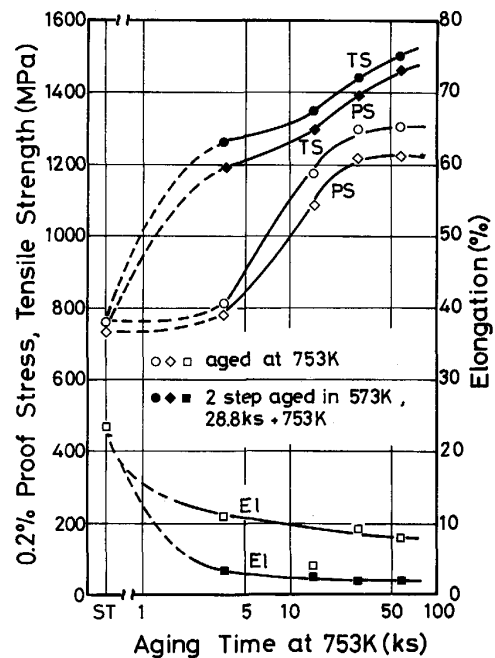
1073 K , 1.8 ks , OQ + 813 K 時効では時効時間の増加にともない強度が上昇し 86.4 ks 時効により最大引張強さ 1080 MPa を示しているが、 573 K , 28.8 ks の時効を行った後 813 K 時効を行う二段時効では 813 K での時効時間が 3.6 ks ではほぼ最高強度に達しており、高温時効中の α の析出が著しく促進されていることが明らかである。また、最大の引張強さも 1220 MPa と通常の 813 K 時効に比べ強度の上昇が認められる。この結果より、 β 溶体化処理の後 573 K , 28.8 ks の一段目時効を行った後 813 K での時効を行う二段時効により強化のために必要な時効時間の短縮及び時効による最高強度の上昇が可能であることが明らかとなった。

Fig. 3 には 1073 K , 1.8 ks , OQ + 573 K , $28.8 \text{ ks} + 753 \text{ K}$ 時効の二段時効と 1073 K , 1.8 ks , OQ + 753 K 時効との 753 K での時効時間にもなる機械的性質の変化を比較して示している。この場合にも二段時効においては 753 K 時効による高強度化が著しく促進され



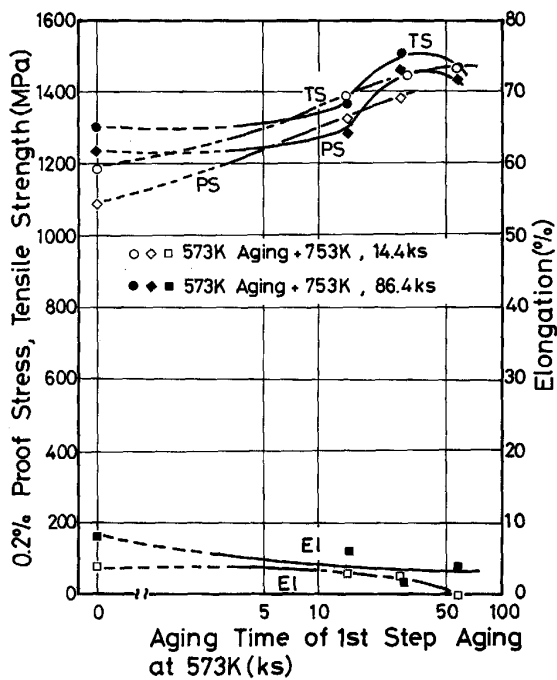
Solution treatment : 1073 K , 1.8 ks , OQ

Fig. 2. Mechanical properties of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al after agings at 813 K and 2 step agings in 573 K , $28.8 \text{ ks} + 813 \text{ K}$.



Solution treatment : 1073 K , 1.8 ks , OQ

Fig. 3. Mechanical properties of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al after agings at 753 K and 2 step agings in 573 K , $28.8 \text{ ks} + 753 \text{ K}$.



Solution treatment : 1073 K, 1.8 ks, OQ

Fig. 4. The effect of aging time at 573 K on the mechanical properties after 2 step agings.

ており、最高引張強さは通常時効の場合の 1300 MPa から二段時効では 1500 MPa へと上昇していることがわかる。

以上の結果をまとめると、 β 溶体化処理の後 573 K において 28.8 ks の低温時効を行いさらに (753~813) K で時効を行う二段時効により二段目の高温時効での微細な α 析出が促進され時効時間が短縮されることおよび最高引張強さも高い値が得られること、さらに二段目の時効温度を低くすることにより、より高い強度が得られることが明らかとなった。

3.3 二段時効による時効時間短縮の検討

Fig. 4 には、二段目の時効温度が 753 K である場合の二段時効後の機械的性質に及ぼす 573 K での一段目の時効時間の影響を示す。二段目の時効時間が 14.4 ks と短い場合 573 K での時効時間が長くなるにつれ強度は上昇しているが、573 K での時効が 57.6 ks の場合延性は得られず早期破断を起している。この早期破断の原因は、573 K での 57.6 ks の時効により極めて微細な α 相が局部的に析出したためであると考えられる。このような、極微細な α 相の局部的析出によっても延性の著しい低下が起こることは先の報告²⁾ で述べたとおりである。二段目の 753 K での時効時間が 86.4 ks と長い場合、573 K での時効時間が 28.8 ks で最高強度を示し、57.6 ks の時効を 573 K で行った場合には強度はむしろ

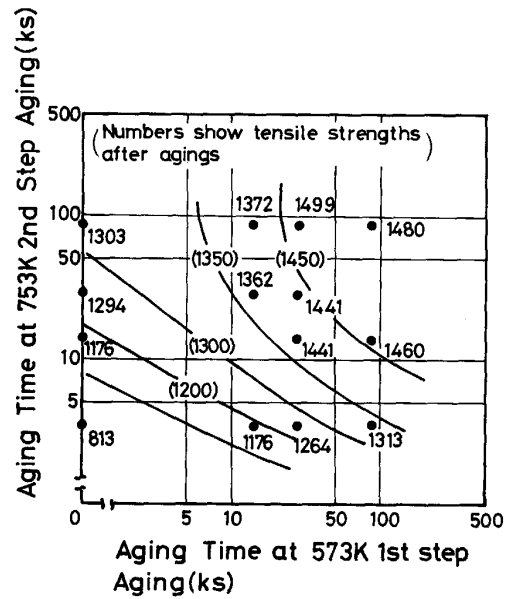


Fig. 5. Contour lines of tensile strength of the aging time at 573 K and 753 K in 2 step aging.

わずかに低下していることが認められる。これは 573 K での 57.6 ks の時効の後、さらに 753 K での時効を行った場合には過時効となり α が成長するためではないかと考えられる。

以上の結果を総合して考えると、二段時効により析出する α のサイズ及び分布には、二段目の高温時効の温度及び時間のほかに一段目の β 相の相分離による β' の析出に影響を与える 573 K での時効時間も影響を与えており、一段目の 573 K での時効時間および二段目の高温時効の温度および時間を適当に組み合わせることにより、全体の時効時間の短縮の可能性もあるのではないかと考えられる。

Fig. 5 に 1073 K, 1.8 ks, OQ の後 573 K での一段目時効と 813 K での二段目時効とを組み合わせさせた二段時効を行った場合の引張強さの等高線を示す。横軸に第一段の 573 K での時効時間、縦軸に第二段の 753 K での時効時間をとっており、図中に示した数字は引張強さを示している。例えば、1300 MPa の引張強さは 753 K 時効では 50 ks の時効時間が必要であるが、二段時効では 14.4 ks の 573 K 時効の後 753 K での 8~9 ks の時効で得られることになり、1300 MPa 以上の高強度を得る場合には、二段時効は時効時間の短縮に極めて有効な方法であることがわかる。

4. 考 察

4.1 二段時効と冷間加工後の直接時効との比較

15-3 合金を用いて 1300 MPa 以上の高強度を得よう

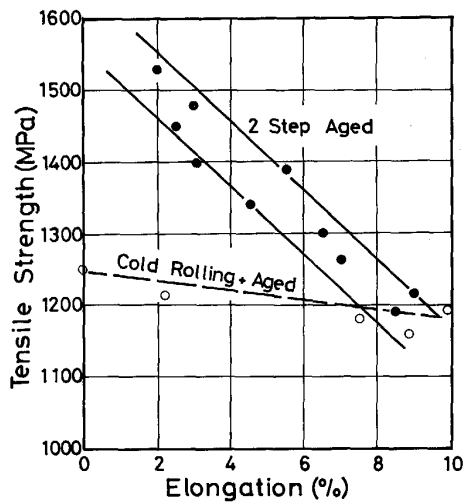


Fig. 6. The comparison of strength ductility balance between 2 step aged and cold rolling + aged samples.

とする場合、573 K 時効で相分離により析出する β' 相を α の析出核として利用する二段時効を行うことにより、微細な α 相の β 粒内への均一析出が促進され、時効時間の短縮及び高強度化が可能であることをこれまでに報告してきたが、冷間加工後の直接時効を行うことによっても微細な α の析出促進による時効硬化の促進³⁾ 及び高強度化が可能である¹¹⁾ ことは既に報告しているとおりである。

そこで、二段時効と冷間加工後の直接時効との機械的性質を比較し、両者の効果の比較を行った。

Fig. 6 に 20~80% の冷間圧延後 813 K で 28.8 ks の直接時効材と二段時効材の引張強さと伸びとの関係を比較して示す。二段時効材では、冷間加工後直接時効材に比べ、1 300 MPa 以上の高強度側での伸びが高いことが認められる。これは、二段時効では β 単相温度での溶体化処理により母相の β 相が延性の良好な再結晶組織となっていること、および二段時効では析出する α 相が冷間加工後直接時効材に比べ均一に析出しているものと考えられ、変形の不均一な集中²⁾¹²⁾ が防止され、破断につながるクラックの早期発生が防止されたことによるものであろうと考えられる。

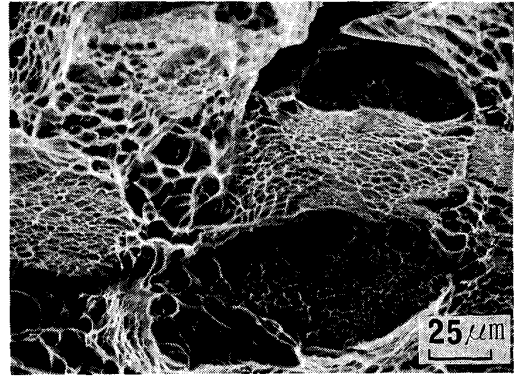
4.2 いっそうの高強度化の可能性の検討

二段時効により析出する α 相は遷移相である β' 相を利用した二段時効を行い細粒化することにより強化できることがこれまでの結果よりわかった。そこで、さらに高強度を得る方法について考察を行う。

Table 2 に、573 K、28.8 ks の時効の後 723 K、86.4 ks の時効を行う二段時効を行った結果を示す。結果は

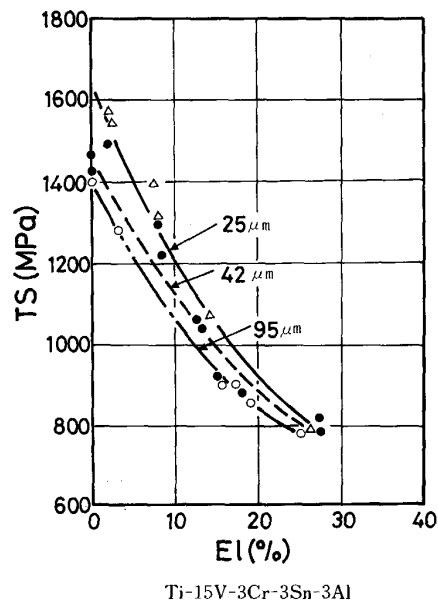
Table 2. Tensile test result of 2 step aged in 573 K, 57.6 ks + 723 K, 86.4 ks.

Tensile strength	Elongation
1 480 MPa	0%



ST: 1 073 K, 1.8 ks, OQ

Photo. 5. Fracture surface of the tensile specimen aged 573 K, 57.6 ks + 723 K, 86.4 ks.



Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

Fig. 7. The relation between tensile strength and elongation with various β grain sizes.

高強度は得られていないが、これは弾性限内で破断するいわゆる早期破断が生じているためである。573 K、28.8 ks + 723 K、86.4 ks の二段時効材の引張試験片の破面を Photo. 5 に示す。ファセットが多く認められ、 ω 相が析出し脆化した破面と同様な破面であると考えられる¹³⁾¹⁴⁾。微細な α 相が析出することにより延性が失われる原因として、 α 相の析出が均一でない場合変形は局部的に集中し、すべり帯どうしの交点や粒界とすべり

帯との交点にクラックが発生し、そのクラックが粒界近傍を伝播し破断にいたるのではないかと考えられる。

したがって、微細な析出 α をより有効に強度上昇に寄与させるためには変形をできるだけ均一化することが必要と考えられ、そのためには β 粒径を極力微細化することが二段時効においても高強度化のためには重要であり、さらに二段時効により α を均一に析出させることが重要と考えられる。

Fig. 7 にいくつかの β 粒径の場合に得られた強度と伸びとの関係を示す。Fig. 7 より、早期破断をおさえ高強度を得るためには β 粒の細粒化が有効であると考えられ、今後さらに加工熱処理条件の検討により β 粒の細粒化を行うことおよび微細な α を均一析出させる方法を開発することが高強度化のためには必要であると考ええる。

5. 結 論

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の二段時効によるミクロ組織の変化とそれにもなう高強度化及び時効時間短縮の検討を行い下記の結果を得た。

(1)二段時効により β 粒内への α の析出は著しく促進されかつ析出する α 相のサイズは著しく微細となる。これは573 Kでの時効により母相 β 相の相分離が起こり、相分離により生成した第2相 β' を核として α が析出することによる。

(2)二段時効を行うことにより同一強度を得るための時効時間の短縮が可能である。特に1300 MPa以上の高強度を得る場合にその効果が大きい。

(3)1073 K, 1.8 ks, OQの β 溶体化処理の後、573 K, 28.8 ks + (753~813)K, (3.6~86.4)ksの二段時効を行うことにより、時効による強化が著しく促進され、最高

強度も通常の時効よりも高い値を得ることが可能である。

終わりに、本研究の遂行に関し有益なご指導を賜った京都大学名誉教授田村今男博士に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) W. A. REINSCH and H. W. ROSENBERG: *Metal Progress*, **118** (1980) Mar., p. 64
- 2) M. OKADA, D. BANERJEE and J. C. WILLIAMS: *Titanium Science and Technology*, ed. by G. LÜTZERING, U. ZWICKER and W. BUNK (1985), p. 1835 [D. G. M.]
- 3) J. C. WILLIAMS: *Titanium Science and Technology*, ed. by R. I. JAFFEE and H. M. BURTE (1973), p. 1433 [Prenum Press]
- 4) G. M. PENNOCK, H. M. FLOWER and D. R. F. WEST: *Titanium '80 Science and Technology*, ed. by H. KIMURA and O. IZUMI (1980), p. 1343 [A.I.M.E.]
- 5) M. OKADA: *Proceedings of 6th World Conference on Titanium*, ed. by P. LACOMBE, R. TRICOT and G. BÉRANGER (1988), p. 1269 [Société Française de Metallurgie]
- 6) 長村光造, 北川正樹, 竹田真帆人, 村上陽太郎: *日本金属学会誌*, **42** (1978), p. 986
- 7) 飴山 恵, 村上晃一, 牧 正志, 田村今男: *日本金属学会誌*, **49** (1985), p. 1045
- 8) 飴山 恵, 牧 正志, 田村今男: *日本金属学会誌*, **50** (1986), p. 10
- 9) 稲葉輝彦, 林 行信, 飴山 恵, 時実正治: *日本金属学会講演概要昭和63年秋期大会*, p. 387
- 10) G. H. NARAYANAN and T. F. ARCHBOLD: *Metall. Trans.*, **1** (1970), p. 2281
- 11) 岡田 稔, 西川富雄: *日本金属学会誌*, **50** (1986), p. 555
- 12) 郡司牧男, 北野皓嗣, 丹羽直毅, 伊藤邦男: *鉄と鋼*, **72** (1986), p. 610
- 13) J. C. WILLIAMS, B. S. HICKMAN and H. L. MARCUS: *Metall. Trans.*, **2** (1971), p. 1913
- 14) A. GYSLER, G. LÜTZERING and V. GEROLD: *Acta Metall.*, **22** (1974), p. 901