

焼入れTi-5Fe合金の比抵抗, 組織に及ぼすAl添加の影響

池田 勝彦*・小松 伸也*・杉本 隆史*・亀井 清*・井上 幸一郎*2

Influence of Al Addition on Resistivity and Phase Constitution of Quenched Ti-5Fe Alloy

Masahiko IKEDA, Shin-ya KOMATSU, Takashi SUGIMOTO, Kiyoshi KAMEI and Koichiro INOUE

Synopsis : Previous results on β quenched Ti-2~15%(mass%) Fe alloys suggested that the volume fraction of athermal ω phase (ω_{ath}) was maximum in the Ti-5%Fe alloy. In present work, influence of Al addition to the Ti-5%Fe alloy on the formation of ω_{ath} has been investigated by resistivity and hardness measurement, X-ray and electron diffractometry in the β quenched state.

In alloys containing up to 8%Al, optical microscopy reveals single phase structure, and only β phase is detected by X-ray diffraction.

Resistivity monotonously increases with Al content. Resistivity ratio between liquid nitrogen and room temperature, ρ_{LN}/ρ_{RT} , shows a maximum at 6%Al, at which hardness shows a minimum.

Room temperature electron diffraction pattern due to athermal ω phase is changed by the Al addition from clear spots to diffuse scattering.

Similarly as the case of Ti-20V-Al, it is considered that the added Al dissolves substitutionally into β Ti-5%Fe lattice, lowers starting and finishing temperatures of athermal ω phase formation, ω_s and ω_f , and then decreases volume fraction of athermal ω phase at room temperature.

Key words : Ti-5Fe-Al alloys ; quenched state ; resistivity ; hardness ; electron diffraction ; β phase ; athermal ω phase.

1. 緒言

β 相を室温まで残留させるために必要な濃度の下限付近の組成を持つTi-V, -Mo, -Nbなどの2元合金で, 電気比抵抗の負の温度依存性 (NTD) が観察されている^{1)~3)}。著者らもこれらの合金の焼入れ状態での比抵抗と組織との関係を検討してきた。その結果, 比抵抗の負の温度依存性は非熱的 ω 相が温度低下とともに生成し, 温度上昇とともに可逆的に消滅していることで定性的に解釈できることを報告した^{4)~6)}。透過電子顕微鏡内で試料温度を変化させても, 非熱的 ω 相の生成消滅は観察できる^{7)が}, その生成消滅が完全に可逆的で温度ヒステリシスを示さないことは比抵抗法でのみ確認することができる⁵⁾⁶⁾。さらに上述の各2元合金で実測した温度-比抵抗曲線 (T - ρ 曲線) から非熱的 ω 相の生成開始温度 (ω_s) および終了温度 (ω_f) を推定し⁵⁾⁶⁾⁸⁾, ω_s および ω_f が β 安定化元素の増加とともに低温側に移動することも明らかにした⁵⁾⁶⁾。 ω_s はTEMでも推定できる^{7)が}, ω_f の推定は不可能である。またTi-20V合金で, α 安定化元素である酸素またはアルミニウムの添加は比抵抗およびその温度依存性にどのような影響を及ぼすかについて検討し, 酸素およびアルミニウムの添加は比抵抗値を上昇させ, ω_s およ

び ω_f を低温側に移動させることを報告した⁹⁾¹⁰⁾。

Ti-Fe合金の電気比抵抗についての研究は, 超伝導を主に検討したPrekulらによる報告¹¹⁾や, Shcherbakovらによる比抵抗の負の温度依存性に関する報告^{12)が}ある。また, 著者らもTi-Fe合金の焼入れ状態での比抵抗と相構成について検討した結果, β 共析型であるTi-Fe合金でも, β 全率固溶 (isomorphous) 型の状態図を示すTi-V合金などと同様, 比抵抗の負の温度依存性は, 温度変化による非熱的 ω 相の可逆的な生成と消滅で定性的に説明できた¹³⁾。

これまでの実用 β チタン合金に添加されている主要な β 安定化元素は, VおよびMoである。しかし最近, 製造コスト低下の目的で, 比較的安価で β 安定化能の高いFeを主合金元素とする実用 β チタン合金の開発研究が行われ始め, 例えばTi-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al合金などが開発されている¹⁴⁾。このような開発研究は始まったばかりで, β Ti-Fe合金に α 安定化元素, 特にAlを添加した場合の諸性質がどのように変化するかについての系統的な研究は皆無である。

本研究では, 先に検討したTi-Fe2元合金での結果から非熱的 ω 相が室温で比較的大量に生成しているTi-5Fe合金を基本組成とし, アルミニウムを0~10%添加したTi-5Fe-Al合金を用いて, 焼入れ状態で生成している非熱的 ω 相の生成

平成6年3月7日受付 平成6年7月8日受理 (Received on Mar. 7, 1994; Accepted on July 8, 1994)

* 関西大学工学部 (Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho Suita 564)

* 2 関西大学大学院生 (現: 大同特殊鋼(株)) (Graduate Student, Kansai University, now Daido Steel Co., Ltd.)

量, 生成開始温度 (ω_s), 生成終了温度 (ω_f) に及ぼすAl添加量の影響を, 主に比抵抗測定および組織観察から検討した。

2. 実験方法

純度99.8%の高純度スポンジチタン, 純度99.9%の電解鉄および純度99.99%の工業用純アルミニウムをTable 1の組成になるよう精秤し, 小型アーク炉で溶製した¹³⁾。得られたボタン状インゴットは鑄造組織の破壊と均質化のために約1170K (約900°C) で熱間鍛造, 熱間圧延して約3mmの板状に仕上げ, 各測定用の試料寸法に成形した¹³⁾。

各試料を石英カプセル中に約3mPaに減圧して封入後, Al無添加合金では1173K-3.6ks, Al添加合金では1273K-3.6ks各々溶体化処理後, 氷水中でカプセルを破碎して焼入れた (STQ)。

比抵抗は, 室温と液体窒素温度 (ρ_{RT} と ρ_{LN}) の2定点およびそれら間の約10K間隔に保持した温度で測定した¹³⁾。

Table 1. Alloy marks and analyzed compositions.

alloy marks	Chemical Analyses (mass %)		
	Fe	Al	O
0Al	5.01	—	0.109
2Al	4.96	1.99	0.165
4Al	5.00	3.93	0.142
6Al	5.08	6.02	0.100
8Al	5.00	7.93	0.142
10Al	5.03	9.98	0.120

硬さ測定, 光学顕微鏡観察およびX線回折による相同定をした¹³⁾。

一部の試料は, 液体化処理, 焼入れ後0.1mm厚まで機械研磨し, その後ジェット研磨で薄膜とし, その薄膜を加速電圧200kVの透過電子顕微鏡で観察した¹³⁾。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 2, 8, 10%Al合金の溶体化処理—氷水焼入れ (STQ) 後の光学顕微鏡組織を示す。8Al合金までは1273KでのSTQで単相組織が得られたが, 10Al合金は2相組織であった。Fig. 2 に同処理後の室温での $2\theta=30\sim55^\circ$ 間のX線回折プロファイルの例を示す。8%Alまでの合金では β 相からの回折線のみであったが, β 相中へのAl固溶による格子定数変化に対応する β 相の回折角の変化は明確でなかった。10%Al合金では α 相の反射も認められ, Fig. 1の第二相は初析 α 相であると判断した。

Al添加量にともなう室温と液体窒素温度での比抵抗 ρ , 硬さHVの変化をFig. 3に示す。図上部にX線回折で同定した相構成もあわせて示した。

ρ はAl添加によって増加している。また, Al無添加のTi-5Fe合金では ρ_{RT} と ρ_{LN} がほぼ等しいが, 2%以上のAl添加で $\rho_{RT} < \rho_{LN}$ となる見かけの ρ 負の温度依存性が現われる。硬さはAl添加量とともに減少して6%Alで極小となり, その後わずかに増加した。Al添加による比抵抗の増加は, β 相中に固溶したAl濃度の増加で説明できる。6%以上のAl添加による硬化は, Ti-20%V合金に酸素を添加した場合¹⁰⁾と同様

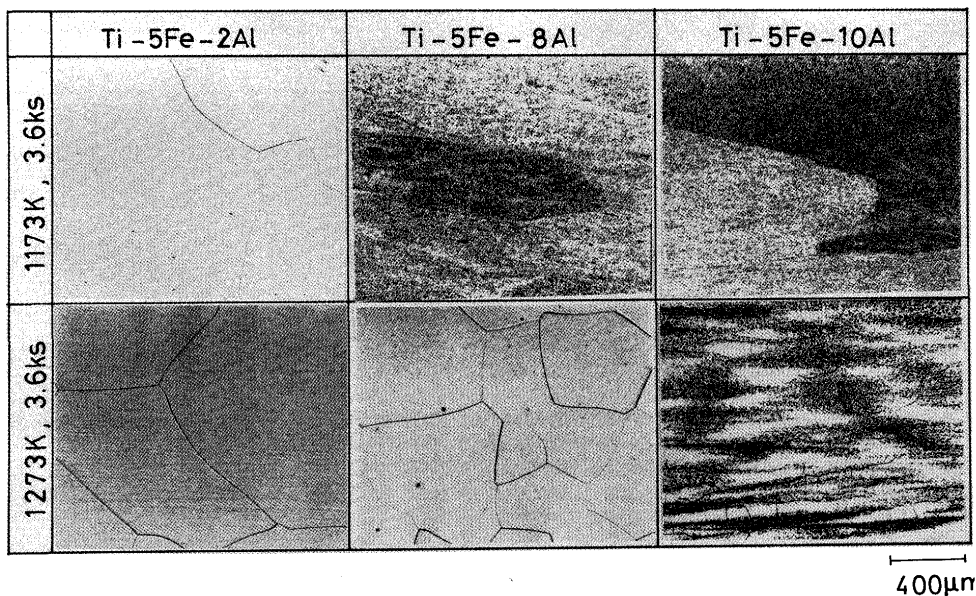


Fig. 1. Effects of Al addition and solution temperature on microstructure of the Ti-5Fe alloy.

† 室温と液体窒素温度間で比抵抗の温度依存性 ($d\rho/dT$) が正から負または負から正になる場合もあることを著者らは観察しており⁴⁾⁵⁾⁶⁾, 2定点の比抵抗でのみ, その温度依存性を議論する場合には『見かけの』という表現をした。

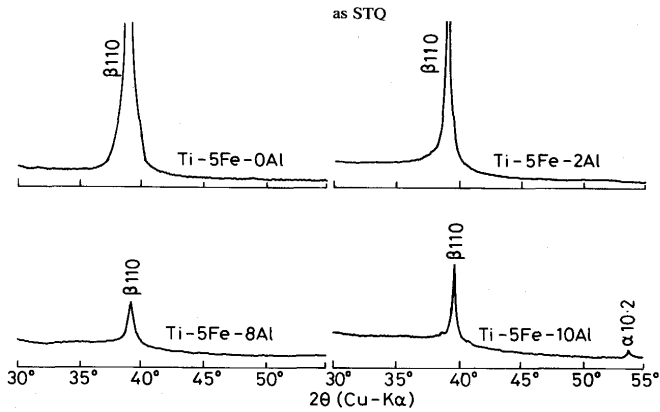


Fig. 2. Examples of X-ray diffraction profile. Only Ti-5Fe-0Al alloy was quenched from 1173K.

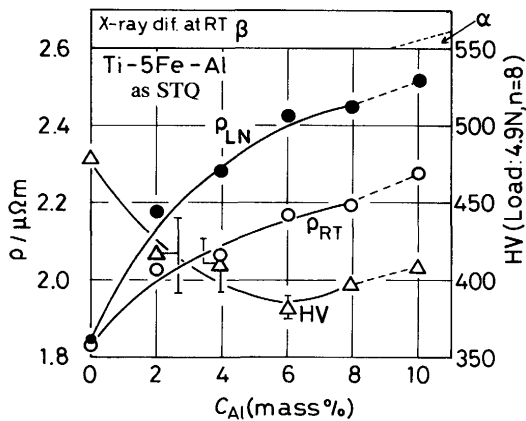


Fig. 3. Relations between Al content, C_{Al} and resistivity, ρ , Vickers hardness, HV. Phase constitution determined by X-ray diffraction and optical microscopy is also shown.

に、 β 相へのAlの固溶硬化で、6%までのAl添加による硬さの減少は α 安定化元素量の増加による室温での非熱的 ω 相の減少で説明できる。これらの解釈については T - ρ 曲線との関連で後に考察する。

Fig. 4にAl添加にともなう抵抗比 (ρ_{LN}/ρ_{RT}) の変化を示す。Fig. 3の硬さ変化も比較のため一点鎖線で示した。 ρ の見かけの負の温度依存性の指標となる ρ_{LN}/ρ_{RT} はAl添加量とともに増加し、6%Alでの極大の後、それ以上の添加で減少した。室温での硬さと ρ_{LN}/ρ_{RT} の増減はほぼ逆の関係となっている。

Fig. 5に焼入れ状態での各合金の T - ρ 曲線を示す。 T - ρ 曲線はAl無添加のTi-5Fe合金では上に凸となり、2%Al合金ではほぼ直線となり、4および8%Al合金では下に凸となった。もし β 単相の10%Al以上のTi-5Fe-Al合金が得られれば、2温度間での T - ρ 曲線は比抵抗の極小を含む下に凸な曲線に、高温側で直線部分を含むものになるであろう^{4)~6)}。

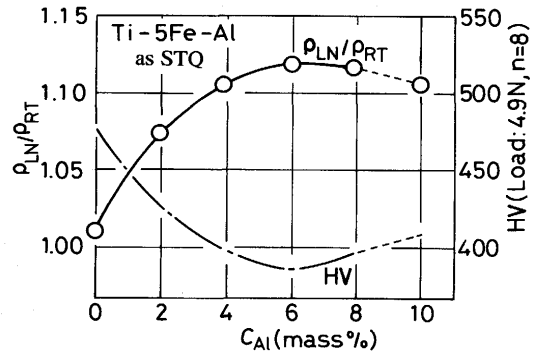


Fig. 4. Effect of Al addition on ρ_{LN}/ρ_{RT} . C_{Al} -HV curve in Fig.3 is also shown for comparison.

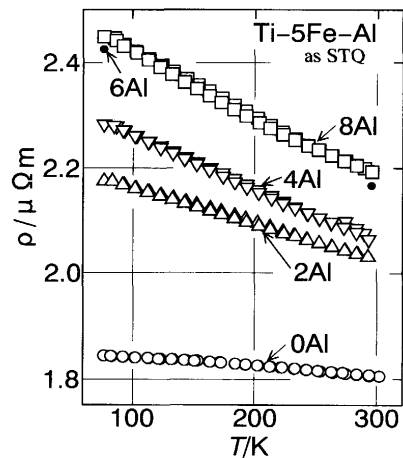


Fig. 5. Examples of temperature-resistivity (T - ρ) curve. ρ is shown as function of temperature at which the ρ is measured. Solid circles show ρ values of Ti-5Fe-6Al alloy at room temperature and liquid nitrogen temperature, respectively.

全般的な比抵抗の増加は β 相中のAl固溶量の増加⁹⁾による。Al添加による T - ρ 曲線変化については、著者がTi-Mo⁴⁾、Ti-Nb⁵⁾およびTi-V⁶⁾合金で比抵抗の負の温度依存性の組成による変化の定性的な説明のために提案した模式図、Fig. 6で説明する。図中の曲線Cは、測定される T - ρ 曲線を示している。しかし、実測できる T - ρ 曲線は測定温度範囲による制限および高温側では拡散等による相変化のため、その一部のみである。この曲線Cを、安定な β 相の正の温度依存性を示す比抵抗の直線Bと、冷却によって形成され加熱とともに可逆的に消滅する非熱的 ω 相量に比例して低温ほど増加する曲線A、の和で定性的に表わした^{4)~6)}。先に述べたAl添加による比抵抗増加は、模式図中の直線Bを上方に平行移動させる。

次に、曲線Aに現われる非熱的 ω 相の生成開始温度(ω_s)、その終了温度(ω_f)のAl添加による変化を検討する。しかし、

† 抵抗比は普通 ρ (高温)/ ρ (低温) だとするが、チタン合金だけは逆にとる例¹⁰⁾もある。 $\rho_{LN}/\rho_{RT} > 1$ で見かけの負の温度依存性となる。

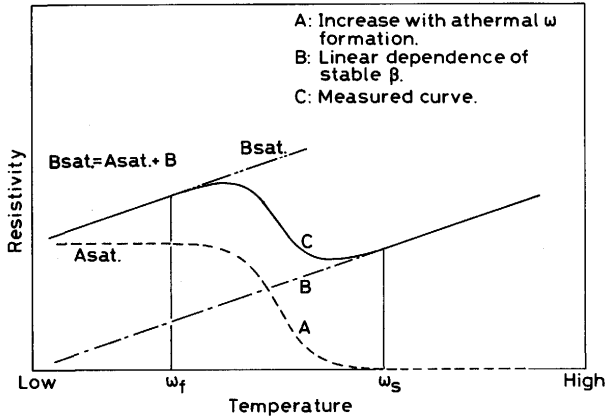


Fig. 6. Sum of curve A and straight line B becomes curve C. A, B and C correspond to the increase in resistivity due to increasing volume fraction of athermal ω with cooling, the decrease by normal temperature dependence of β and the measured resistivity, respectively.

Fig. 5 に示す $T-\rho$ 曲線から ω_s, ω_f を直接推定することは不可能である。なぜなら、これらの温度を推定するには実測された $T-\rho$ 曲線内に直線部分の存在が必要で、したがって、このような場合の ω_s を推定するためには、室温以上まで $T-\rho$ 曲線を測定し、直線部分を得ることが必要となる。著者らはTi-V合金等で室温以上での測定を行い、 ω_s を推定している¹⁶⁾。しかし、Ti-5Fe合金はTi-V系合金と比べ時効速度が速く、室温以上での $T-\rho$ 測定中に時効することが予想されるので、今回はこのような測定を行わず、 ω_s, ω_f の変化を $T-\rho$ 曲線の曲率変化で間接的に推定することにした。Fig. 6 の模式図から $T-\rho$ 曲線は非熱的 ω 相の生成開始温度 (ω_s) 近傍の高温側では下に凸となり、その生成終了温度 (ω_f) 近傍の低温側では上に凸となる。したがって、Al添加による $T-\rho$ 曲線の変化、つまり上に凸の曲線から下に凸の曲線に変化した原因としては、Al添加によって ω_s および ω_f が低温側に移動したためであると考えられる。これはTi-20V合金にAl添加した場合の $T-\rho$ 曲線変化の解釈と同じであり、 β 安定化元素の種類に関係なく同じ解釈でまったく矛盾なく説明できる。

次に、0~6%Al合金までの硬さ減少について検討する。6%Alのように ω_s の近傍に室温が位置する場合の非熱的 ω 相の体積率を0%Alのように ω_f の近傍に室温が位置する場合のそれと比較すれば、Fig. 6 の模式図から明らかに、後者の方が、前者より室温での非熱的 ω 相の体積率は大きい。したがって、得られた $T-\rho$ 曲線や ρ_{LN}/ρ_{RT} の変化から、Al添加量とともに室温での非熱的 ω 相の体積率は減少していると解釈できる。また、飛田ら¹⁷⁾によるTi-Mo合金の硬さ測定から、非熱的 ω 相の存在は硬さを増加させ、非熱的 ω 相の体積率が減少すれば硬さは減少すると考えられる。以上の結果から、Al添加量とともに非熱的 ω 相による硬さは減少する。本合金でのAlによる固溶硬化は6~8%Alでの硬さ増加から見る

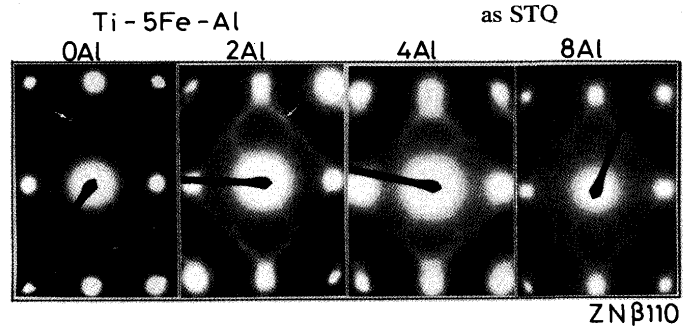


Fig. 7. Change in electron diffraction pattern at RT, with Al content.

と比較的小さく、室温での非熱的 ω 相体積率減少にともなう硬さ減少量がAlの固溶硬化量より大きいと考えれば、6%Alまでの硬さ減少はAl添加量の増加にともなう非熱的 ω 相の室温(硬さ測定温度)での体積率減少によると解釈できる。

Fig. 7 に焼入れ状態のTi-5Fe-0~8Alの制限視野電子線回折像(SAD)を示す。Al無添加のTi-5Fe合金では矢印で示したように明確な ω 相のスポットが確認できるが、Al添加量の増加にともなって ω 相による回折スポットは弱くなり(矢印)、4%Al以上では円弧状散漫散乱のみとなった。SADの変化は、Sassら¹⁸⁾がTi-18~57at%Nb(29.9~72.0mass% Nb)合金でNb量増加とともに、さらにWilliamsら⁷⁾がTi-12mass%MoおよびTi-15mass%Mo合金を101~293Kの間で鏡筒内加熱して観察している。このような ω 相回折強度の低下とスポットから散漫散乱への移行はかなり広い組成と温度の幅をもって連続的に起こり、 ρ の値、 $T-\rho$ 曲線、HVの変化の様子に対応している。著者らはこれらの変化が、明確な組成や温度の境界をはさんで起こるものではないという立場から非熱的 ω 相の体積率減少によると考えた⁹⁾。SAD変化はAl添加による $T-\rho$ 曲線変化および0~6%Al合金までの硬さ減少が、Al添加による室温での非熱的 ω 相の体積率減少で説明できることを支持している。

4. 結言

Ti-5Fe合金にAlを0~10mass%まで添加した合金について、焼入れ状態での比抵抗とその温度依存性および硬さと相構成、さらに光学および透過電子顕微鏡組織を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 1273Kからの焼入れでTi-5Fe-0~8Al合金は β 単相となった。
- (2) 比抵抗はAl添加によって増加し、見かけの負の温度依存性の傾向は大きくなった。
- (3) 硬さは6mass%AlまでAl添加による固溶硬化を示さず減少し、6%Alで極小を示し、その後わずかではあるが固溶硬化で増加した。
- (4) 温度-比抵抗曲線の形状はAl添加によって上凸形状

から下凸形状と変化した。

(5)(3), (4)はAl添加により非熱的 ω 相の生成開始温度(ω_s)および終了温度(ω_f)が低温側に移動し,室温での非熱的 ω 相体積率が減少したためである。

文 献

- 1) J.C.Ho and E.W.Collings : Phys. Rev. B, **6B** (1972), p.3727
- 2) S.L.Ames and A.D.McQuillan : Acta Met., **2** (1954), p.831
- 3) E.W.Collings : Phys. Rev. B, **9B** (1974), p.3989
- 4) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清 : 日本金属学会誌, **52** (1988), p.144
- 5) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清 : 日本金属学会誌, **52** (1988), p.1206
- 6) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清 : 日本金属学会誌, **54** (1990), p.743
- 7) J.C.Williams, D.de Fontaine and N.E.Paton : Met. Trans., **4** (1973), p.2701
- 8) M.Ikeda, S.Komatsu, T.Sugimoto and K.Kamei : Proceedings of 6th World Conference of Titanium, ed by P.Lacombe, R.Tricot and G.Béranger, (1988), p.313 [Société Française de Métallurgie]
- 9) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清 : 軽金属, **42** (1992), p.622
- 10) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清 : 日本金属学会誌, **55** (1991), p.260
- 11) A.F.Prekul, A.S.Shcherbakov and N.V.Volkenstein : Sov. J. Low Temp. Phys., **2** (1976), p.684
- 12) A.S.Shcherbakov, A.F.Prekul and R.V.Pomortsev : Phil. Mag. B, **47** (1983), p.63
- 13) 小松伸也, 池田勝彦, 杉本隆史, 亀井 清, 井上幸一郎 : 日本金属学会誌, **55** (1991), p.491
- 14) P.J.Bania : Beta Titanium Alloys in The 1990's, ed. by D. Eylon *et al.*, (1993), p.3 [TMS]
- 15) F.Faudot and J.Bigot : Titanium, Science and Technology, ed. by G.Lütjering, U.Zwicker and W.Bunk, (1985), p.1445 [DGM]
- 16) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清, 鷲尾英俊 : 日本金属学会春期 (第108回) 大会概要集, (1991), p.268
- 17) 飛田守孝, 助台栄一 : 日本金属学会誌, **50** (1986), p.893
- 18) E.W.Collings : The Physical Metallurgy of Titanium Alloys, (1984), p.104 [ASM]