

# Ti-10V-2Fe-3Al合金における種々の温度での 時効処理中の電気抵抗変化

杉浦 幸彦\*・浜井 升平\*<sup>2</sup>

Electrical Resistivity Changes during Isothermal Aging at  
Various Temperatures in Ti-10V-2Fe-3Al Alloy

Yukihiko SUGIURA and Shohei HAMAI

**Synopsis :** The changes in electrical resistivity and Vickers hardness during isothermal aging in near  $\beta$  titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al which is used as the aircraft structure materials are investigated. The results reveal that the electrical resistivity of this alloy decreases during isothermal aging at 603K~813K, while the Vickers hardness increases during the aging. However, the both changes in electrical resistivity and Vickers hardness correspond to each other. Also, the results obtained by X-ray measurements show that the precipitation of  $\alpha$  phase proceeds during isothermal aging. This implies that the change in the resistivity reflects the behaviour of  $\alpha$  phase precipitation during aging. Further, from the data of the X-ray and resistivity measurements it is found that the activation energy for the precipitation has two different values depending on aging temperatures above 723K or below 663K.

**Key words :** near  $\beta$  titanium ; Ti-10V-2Fe-3Al ; electrical resistivity ; precipitation.

## 1. 目的

航空機構造材として、従来は $\alpha + \beta$ 型Ti合金であるTi-6Al-4Vが多用されてきた。本合金は強度、靱性の組合せに優れ、通常は焼鈍状態で使用される。近年はより高強度であるNear $\beta$ 型Ti合金であるTi-10V-2Fe-3Al(以下Ti-10-2-3)の実用化が推進されている<sup>1-7)</sup>。本合金は溶体化時効処理して使用されるため、熱処理条件と機械的性質に関する報告は多数あるが、電気抵抗法を用いた時効現象による研究は非常に少ない。Ti-10-2-3は溶体化処理により形成した準安定 $\beta$ 相が、時効処理により $\alpha$ 相を析出して硬化する。定性的には、時効処理温度を低くすることにより、析出する $\alpha$ 相が微細になるため引張強さが上昇する<sup>8-11)</sup>。時効挙動の検討には硬さ測定が最も簡便であり、従来より析出硬化型のAl合金、Cu合金、Fe合金等に対して利用されている。また、Al合金では電気抵抗の測定も時効挙動の把握に良く利用されている。Ti合金への電気抵抗測定の利用例は、二相合金を中心に $\beta$ 型Ti合金で、相変態挙動を把握するための試験手段として報告されている<sup>12-18)</sup>。また、 $\beta$ 相の安定化元素である、Mo、V、Nb、Feを構成元素とするTi-Mo系<sup>12-14)</sup>、Ti-V系<sup>15,16)</sup>、Ti-Nb系<sup>17)</sup>、Ti-Fe系<sup>18)</sup>合金の電気抵抗を測定した例が報告されている。これらの多くは焼入れ材の等時時効

処理による相変化を検討したものであり、Ti-15Mo-5Zrについての報告<sup>19)</sup>を除いて、等温時効処理への適用例は少ない。しかし、実用上等温時効処理は重要であるため、ここでは、硬さ測定とこれまでTi合金の等温時効処理(以下単に時効処理)の検討にほとんど用いられていない電気抵抗変化を測定して、Ti-10-2-3合金の時効挙動の検討を行った。

## 2. 実験方法

供試材に用いたTi-10-2-3鍛造材はVARにて二重溶解し、最終鍛造を変態点 $T_{\beta}$ 以下の $\alpha + \beta$ 域で50%の加工率を加えて製造した100×100×300mmの自由鍛造材である。供試材の化学成分をTable 1に示す。また、供試材の変態点 $T_{\beta}$ の推定は、高温から急速焼入れした試験片のマイクロ組織観察をもとに行なった。焼入れ時のマイクロ組織の一例をFig. 1に示す。1063~1073Kにおいて一次 $\alpha$ 相は消失しているのがわかる。また、焼入れ材に観察される一次 $\alpha$ 相の体積率は、走査型電

Table 1. Chemical composition of Ti-10V-2Fe-3Al alloy. (mass%)

V	Fe	Al	C	O	N	H	Ti
10.55	2.04	3.07	0.007	0.06	0.0084	0.0005	Bal.

平成8年10月11日受付 平成9年1月14日受理 (Received on Oct. 11, 1996; Accepted on Jan. 14, 1997)

\* 三菱重工業(株)名古屋航空宇宙システム製作所 (Nagoya Aerospace System Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 10 Oye-cho Minato-ku Nagoya 455)

\* 2 中菱エンジニアリング(株) (Churyo Engineering, Ltd.)

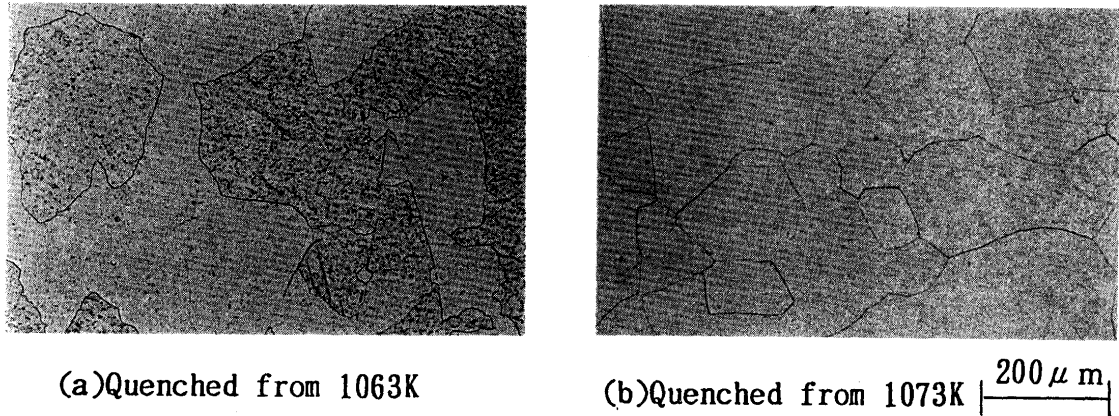


Fig. 1. Microstructures of specimens quenched from 1063K and 1073K in Ti-10V-2Fe-3Al alloy.

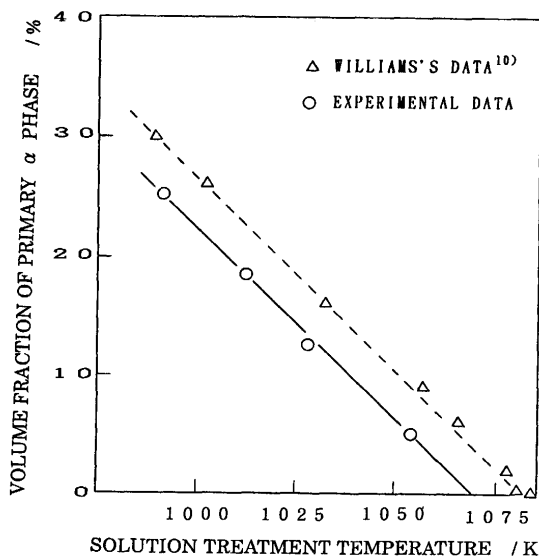


Fig. 2. Volume fraction of primary  $\alpha$  phase in Ti-10V-2Fe-3Al alloys quenched from each solution temperature.

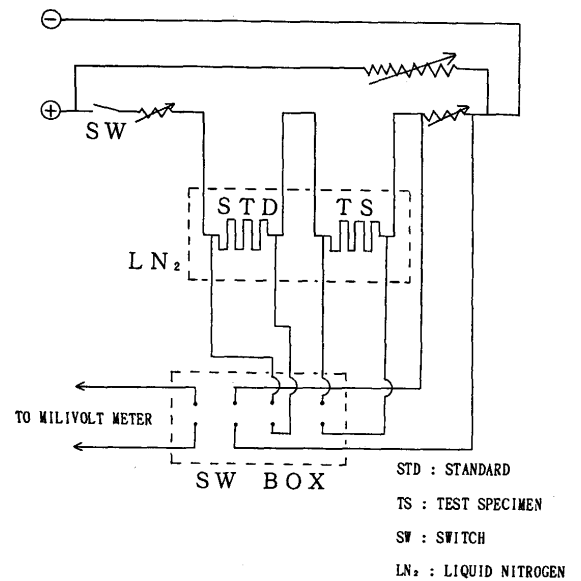


Fig. 3. Schematic illustration of the circuit for measurement of electrical resistivity.

子顕微鏡によるマイクロ組織写真の画像処理を行って求めた。一次 $\alpha$ 相の体積率については、Williams<sup>10)</sup>らによって溶体化温度との関係が報告されている。今回実験に用いた供試材は、Fig. 2に示すように彼らとほぼ同じ傾向であり、1063~1073Kで一次 $\alpha$ 相の体積率はゼロとなる。これは、マイクロ組織の関係と一致する。以上より本供試材の変態点 $T_\beta$ は1063~1073Kであると推定できる。

本実験の溶体化処理温度は $T_\beta$ より約50~60K低い1013Kとし、処理時間は $3.6 \times 10^3$ secとした。また、時効処理温度は603~813Kとした。時効処理は加熱時の酸化による物性への影響や、昇温時の加熱遅れを可能な限り低減させるために硝石系の中性ソルトバス中にて行った。なお、本実験の時効処理に先立ち、硝石炉にて加熱した供試材のマイクロ組織を調べ、今回の時効処理条件内では粒界アタック等がマイクロ組織に影響を及ぼさないことを確認した。

電気抵抗の測定はFig. 3に示すように直流四端子法により行い、抵抗値は、測定環境の影響を除去するために測定試

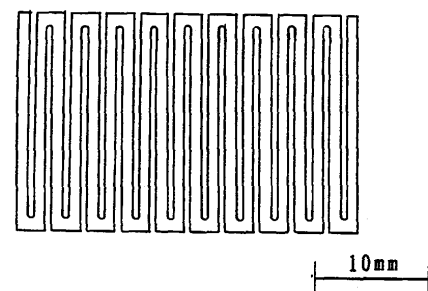


Fig. 4. Test specimen for measurement of electrical resistivity.

験片を液体窒素中に浸漬して、標準試料との抵抗比として求めた。また、電気抵抗測定用の試験片は溶体化処理後、Fig. 4の形状に加工し、測定用端子として純Ni線を端部に2本ずつ計4本スポット溶接し、その状態で時効処理を行った。なお、電気抵抗測定用試験片の時効処理は累積加熱により行った。

硬さ測定及びX線回折に用いた供試材は、溶体化処理材から10×10×5 mmのブロックに切出し、電気抵抗測定用試料と同様に硝石炉を用いて時効処理を行った。硬さ測定はマイクロビッカース100gにて行い、測定点5点の平均を用いた。X線回折はX線源としてCuのK<sub>α</sub>線を用い、管電流20mA、管電圧30KVにて行った。

マイクロ組織観察に用いる供試材に対しては、Kroll氏液(HF:10%, HNO<sub>3</sub>:12%, H<sub>2</sub>O:83%)を用いてエッチングを行った。

### 3. 実験結果

時効処理温度として一般によく用いられている773K近傍について、まず検討を行った。Ti-10-2-3合金を1013Kで溶体化処理した後、723~783Kにて時効処理を施したときの処理温度と処理時間によるマイクロビッカース硬さの変化をFig. 5に示す。硬さは時効処理開始より10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>秒の間で上昇し、その上昇は短時間処理側では時効処理温度の高い783K時効の方がやや早い。しかし、長時間処理側では時効処理温度が低い723Kの方が硬さが増している。また、いずれも最高硬さに到達する時効処理時間は10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>秒であった。各時効処理温度における到達硬さは低温側の723K時効処理において約HV420、高温側の783K時効処理において約HV370であった。

Fig. 6にTi-10-2-3合金の723Kから783Kでの時効処理による電気抵抗の変化を示す。図の電気抵抗は、時効処理前の溶体化処理時の電気抵抗(R<sub>0</sub>)に対する、時効処理後の電気抵抗(R<sub>t</sub>)との比で示してある。電気抵抗は時効処理が進むにつれて減少していき、累積時効時間が10<sup>4</sup>秒をすぎると、溶体化処理時と比較して75%以下になる。また、この電気抵抗の減少は時効処理初期においては時効処理温度が高い方が速く、時効処理が進行するにつれて処理温度の低い方が到達する電気抵抗は小さくなっている。つまり、電気抵抗の変化はFig. 5に示した硬さの変化と同様の傾向がある。

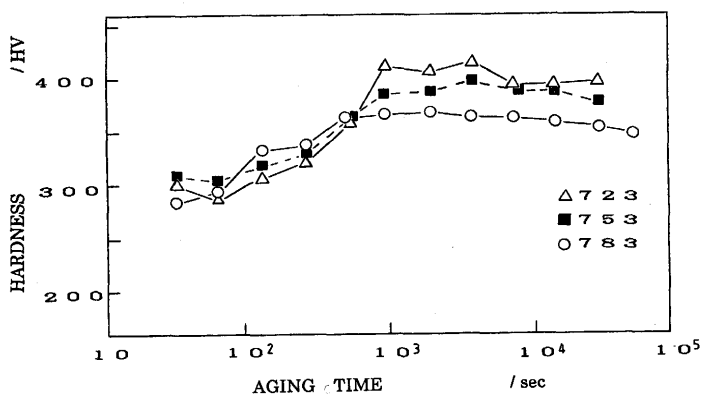


Fig. 5. Changes in micro-vickers hardness during isothermal aging at 723~783K in Ti-10V-2Fe-3Al alloy.

電気抵抗の変化を詳細に調べるために、Fig. 6の傾き、すなわち電気抵抗の対数時間による変化率をFig. 7で、時効時間に対してプロットした。時効処理温度が723~783Kにおいては、電気抵抗の変化率が最も大きくなるのは時効処理開始後、10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>秒の比較的短時間であることが示される。

Fig. 6で示した時効処理温度以外で、さらに低温側の603~663K及び高温側の813Kでの時効処理についても電気抵抗変化の測定を行った。その結果をFig. 8に示す。どの時効処理温度においてもFig. 6で述べたように時効処理時間の増加につれて電気抵抗は減少していき、その減少は時効処理温度が高いほど速くなっている。Fig. 9にはFig. 7と同様な電気抵抗の変化率(Fig. 8の傾き)の時間変化を示す。この図では電気抵抗の変化が大きくなる時効処理時間が明確にわかる。低温側である603~663Kでの時効処理において、電気抵抗の変化が最大となるのは時効処理開始後10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>秒である。また、高温側である813Kでの時効処理では5×10<sup>2</sup>秒となっている。

Fig.10に今回の供試材の代表的なX線回折プロファイルを示す。溶体化処理状態及び時効処理状態のいずれもα相とβ

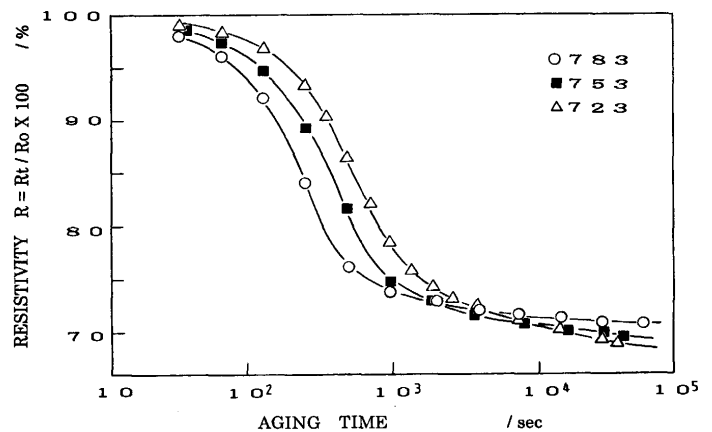


Fig. 6. Electrical resistivity changes during isothermal aging at 723~783K.

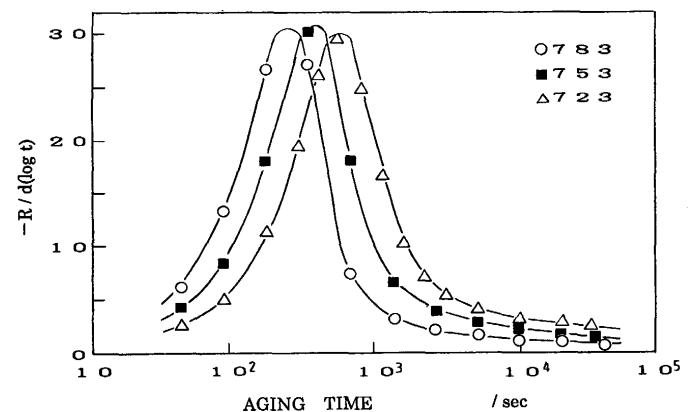


Fig. 7. Logarithmic time derivation curves of electrical resistivity for specimens aged isothermally at 723~783K.

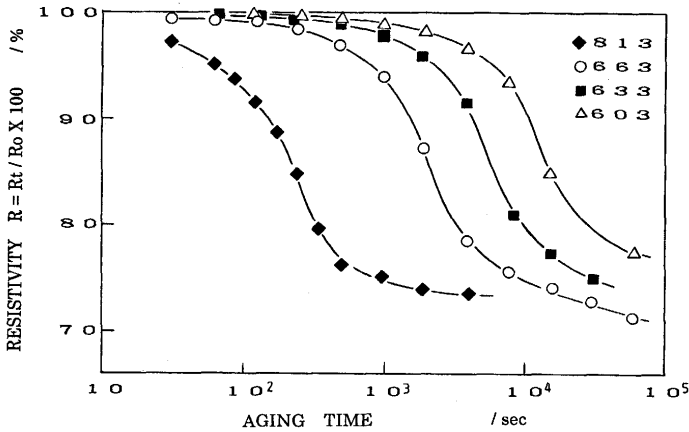


Fig. 8. Electrical resistivity changes during isothermal aging at 813K and 603~663K.

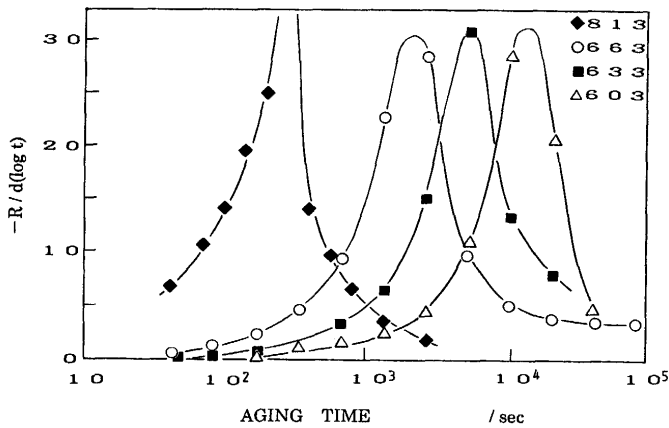


Fig. 9. Logarithmic time derivation curves of electrical resistivity for specimens aged isothermally at 813K and 603~663K.

相の回折ピークが認められる。本供試材の溶体化処理温度は変態点 $T_{\beta}$ 以下の1013Kであるため、溶体化処理状態においても一次 $\alpha$ 相が残留する。そのため $\alpha$ 相の回折ピークが認められる。 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の回折ピークの強さは、図からわかるように時効処理材では溶体化処理時と比較して、 $\beta$ 相の回折ピークは弱くなり、逆に $\alpha$ 相の回折ピークは強くなっている。つまり、時効処理により $\beta$ 相から $\alpha$ 相の析出が進行していることが認められる。

#### 4. 考察

Near $\beta$ 型Ti合金であるTi-10-2-3は溶体化処理時に形成される過飽和状態の $\beta$ 相から時効処理の進行により $\alpha$ 相が析出する。この析出挙動はここで得られた電気抵抗の挙動にも関連すると考えられる。Fig.10に示したX線回折の結果から、時効処理の進行によって $\alpha$ 相の析出に伴って、 $\beta$ 相量が相対的に減少することは明らかである。そこで、この挙動に注目して $\beta$ 相及び $\alpha$ 相に対するX線回折ピークの積分強度比と時効処理時間との関係を調べた。残留オーステナイトの測定に用いられているように、X線回折の積分強度は、相の量を示す。ここでは $\alpha$ 相、 $\beta$ 相の量を回折線強度の総和を用いて、析出による相の変化を検討した。つまり、両相の回折ピークに対して下記のような強度比を求め、これを $\alpha$ 相の全体に対する積分強度比とした。

$$\text{X-Ray Intensity Ratio} = I_{\alpha} / (I_{\alpha} + I_{\beta})$$

$$I_{\alpha} = I_{\alpha(010)} + I_{\alpha(002)} + I_{\alpha(011)} + I_{\alpha(012)} + I_{\alpha(110)}$$

$$I_{\beta} = I_{\beta(110)} + I_{\beta(200)}$$

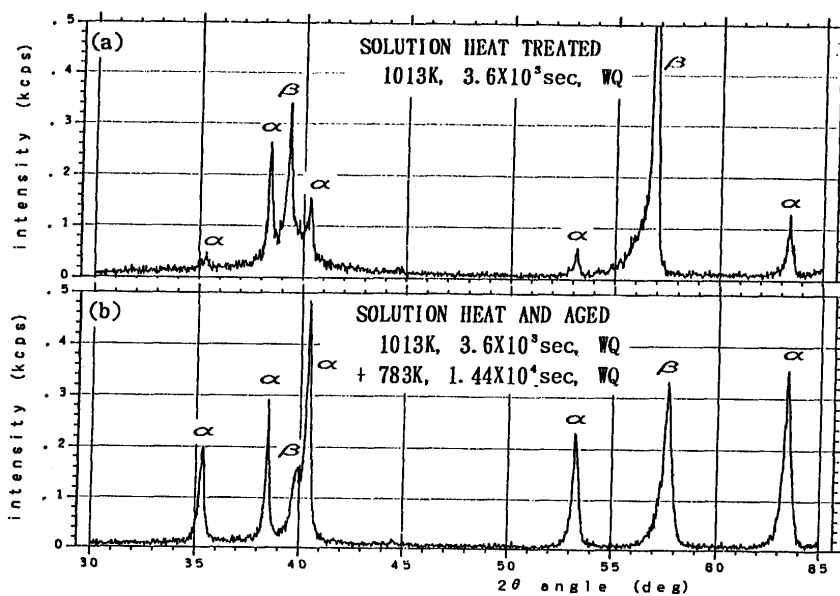


Fig. 10. X-ray diffraction profiles of specimens heat-treated for solution and isothermally aged in Ti-10V-2Fe-3Al alloy.

- (a) Specimen heat-treated for solution at 1013K for  $3.6 \times 10^3$  sec and quenched in water.
- (b) Specimen aged isothermally at 783K for  $1.44 \times 10^4$  sec after the solution heat treatment.

$I_{\alpha(hkl)}$  :  $\alpha$ 相(hkl)面からの積分強度

$I_{\beta(hkl)}$  :  $\beta$ 相(hkl)面からの積分強度

この積分強度比を時効処理時間に対して、プロットしたものがFig.11である。この図は、時効処理温度が高いほど積分強度比が速く増大するが、時効処理が進むにつれて低温側での時効処理の方が積分強度比が大きくなることを示している。これは高温時効処理では、より短時間で $\alpha$ 相の析出が開始するものの、その時効処理温度において平衡に達するために必要な $\alpha$ 相の析出量は少ないためである。

$\alpha$ 相の析出に対する活性化エネルギーを求めるために、Fig.11の積分強度比が40%となる時効処理時間において、アレニウスプロットを試みた。その結果をFig.12に示すが、活性化エネルギーとして76kJ/molが得られた。また、Fig.6に示した723~783K時効及びFig.9に示した603~666K時効で電気抵抗の変化率が最大となる時効処理時間においてもアレニウスプロットを行った。その結果を上述したX線回折の場合とあわせて、Fig.12に示す。図の高温側での時効処理に対する直線の傾きより得られた活性化エネルギーは67kJ/molであった。この値はX線回折にて求めた結果と比較的良好く一致しており、電気抵抗の変化が $\alpha$ 相の析出に関連するものであることが示される。

$\beta$ 型Ti合金は $\beta$ 安定化が増すと電気抵抗は減少すると報告されている<sup>20)</sup>。今回の時効処理の進行による電気抵抗の減少は、 $\beta$ 相の安定化が考えられるが、さらにX線回折の結果で示されたように $\alpha$ 相の析出にも関係する。ただし、今回の実験では時効による電気抵抗減少は、 $\beta$ 相の安定化と $\alpha$ 相の析出のどちらの寄与が大きいかは、不明であった。

一方、603~663Kの低温時効処理での活性化エネルギーは、723~783Kの時効処理で求めた値より大きい103kJ/molとなった。この時効処理温度の相違による活性化エネルギーの相違は、低温側の時効処理と高温側の時効処理とで、析出挙動が異なることを示唆するものと考えられる。

Fig.6及びFig.9で示された電気抵抗の変化が最大となる

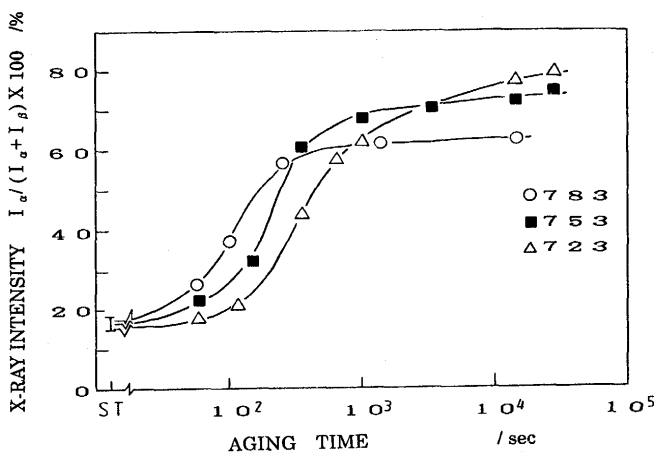


Fig. 11. Changes in X-ray intensity ratio,  $I_{\alpha}/(I_{\alpha}+I_{\beta})$ , during isothermal aging at 723~783K.

状態、つまり、析出反応が最も活発な状態となる温度と時間との関係をDuerig<sup>10)</sup>らの報告しているTTT曲線とともにFig.13に示す。今回の結果は、彼らのTTT曲線図より長時間側にあることがわかる。Duerigらは673K以上ではアスペクト比が大きい板状 $\alpha$ 相が析出し、673K以下では等軸 $\alpha$ 相が析出するとしている。この析出挙動の相違が活性化エネルギーの相違になっていると考えられる。一方、813K時効処理ではその温度がTTT曲線のノーズより高温であることがわかる。これは温度が高いにもかかわらず、 $\alpha$ 相の析出が遅れることを意味しており、Fig.12中のプロット点 $\Delta$ が723~783Kのアレニウスプロットの直線から大きくはずれた原因になっていると思われる。

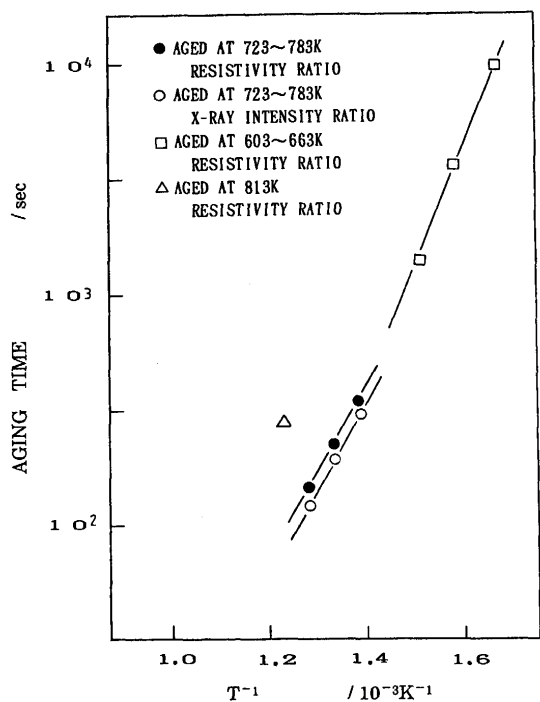


Fig. 12. Arrhenius plot obtained from maximum change of electrical resistivity ratio and 40% change for intensity ratio of X-ray diffraction peak.

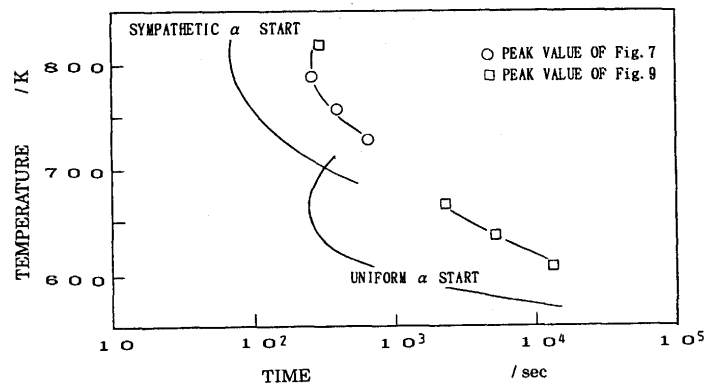


Fig. 13. Time-temperature-transformation diagram of Ti-10V-2Fe-3Al alloy.

Ti合金の析出挙動は、拡散、相変態によると考えられるため、Fig.12より得た活性化エネルギーと拡散の活性化エネルギーの比較を行った。

Ti合金が $\alpha$ 相と $\beta$ 相を有する場合、 $\beta$ 相安定化作用の強い元素は $\beta$ 相に多く存在し、 $\alpha$ 相安定化作用の強い元素は $\alpha$ 相に多く存在する。このように各成分は $\alpha$ 相と $\beta$ 相に均一に分散しないので、 $\alpha$ 相が析出するためには各成分の拡散が必要となる。例えば、 $\beta$ 型Ti合金中のTiの自己拡散に対する活性化エネルギーは1473K以下で125kJ/mol<sup>21)</sup>、 $\beta$ 型Ti合金中の $\beta$ 安定化元素であるVの拡散に対する活性化エネルギーは、同じく1473K以下で145kJ/mol<sup>21)</sup>となることが報告されている。今回723~783K時効から得た活性化エネルギーは67~76kJ/molであり、これらの値よりもかなり小さい。これには次の理由が考えられる。しかし、今回の実験では以下の内容が活性化エネルギーに与える影響について、分離できなかったため、活性化エネルギーが小さい理由は特定できなかった。

(1) 溶体化処理温度からの急冷により、 $\beta$ 相が過飽和状態となって $\alpha$ 相析出の駆動力が働くため、準安定 $\beta$ 相中での拡散挙動は安定 $\beta$ 相領域の拡散とは異なる挙動を示す可能性がある。

(2)  $\beta$ 型Ti合金中の拡散では低温側で活性化エネルギーが小さくなるBCC金属中の異常拡散<sup>22)</sup>がある。

(3) 今回のX線回折では確認されなかった微量な準安定 $\omega$ 相が焼入れ時に生成され、この $\omega$ 相が拡散を助け、活性化エネルギーを小さくする<sup>23)</sup>。

(4) 析出は転位等欠陥サイトを利用するため単純な拡散の活性化エネルギーより小さくなる。

## 5. 結言

Near $\beta$ 型Ti合金であるTi-10-2-3の時効処理中の電気抵抗を測定し、その結果と $\alpha$ 相のX線回折強度とを比較検討した結果、次のことが判明した。

(1) 電気抵抗は時効処理が進行するにつれて減少する。また、電気抵抗の減少は時効処理温度が高い程速いが、長時間時効処理を行うと時効処理温度が低い程、電気抵抗の減少は大きくなる。

(2) 時効処理に伴う電気抵抗の変化はX線回折の結果とよく一致し、準安定 $\beta$ 相から時効処理により析出する $\alpha$ 相の量が増加することを示している。

(3) 時効処理温度が723K以上の場合と663K以下の場合では析出の活性化エネルギーが異なる。これは723K以上の時効処理では板状 $\alpha$ 相が析出し、時効処理温度が663K以下では等軸 $\alpha$ 相が析出して、 $\alpha$ 相の析出挙動が異なるためである。

## 文 献

- 1) C.C.Chen and R.R.Boyer : J.Met., (1980)July, 33.
- 2) G.W.Kuhlman and T.B.Gurganus : Met. Prog., (1980)June, 30.
- 3) R.R.Boyer : Beta Titanium Alloys in the 1990's, TMS, (1993), 335.
- 4) P.J.Bania : Beta Titanium Alloys in the 1990's, TMS, (1993), 3.
- 5) W.A.Reinsch and H.W.Rosenberg : Met. Prog., (1980)Mar., 64.
- 6) G.W.Kuhlman : ALCOA Green Letter No224, (1987)Aug.
- 7) R.R.Boyer : J.Met., (1980)Mar., 61.
- 8) G.T.Terlinde, T.W.Duerig and J.C.Williams : Metall. Trans. A, **14A** (1983), 2101.
- 9) R.R.Boyer and G.W.Terlinde : Metall. Trans. A, **18A** (1987), 2095.
- 10) T.W.Duerig, G.T.Terlinde and J.C.Williams : Metall. Trans. A, **11A** (1980), 1987.
- 11) G.Terlinde, H.J.Rathjen and K.H.Schwalbe : Metall. Trans. A, **19A** (1988), 1037.
- 12) G.Hayman and W.W.Gerberich : Metall. Trans. A, **16A** (1985), 187.
- 13) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清 : 日本金属学会誌, **52** (1988), 144.
- 14) S.Terauchi, H.Matsumoto, T.Sugimoto and K.Kamei : Titanium '76, ed. by J.C.Williams and A.F.Belov, AIME, (1976), 1335.
- 15) 中野 理, 笹野久興, 鈴木敏之, 木村啓造 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 653.
- 16) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清 : 軽金属, **44** (1994), 35.
- 17) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清 : 日本金属学会誌, **52** (1988), 1206.
- 18) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清, 井上幸一郎 : 鉄と鋼, **80** (1994), 865.
- 19) S.Komatsu, T.Sugimoto, K.Kamei and O.Maesaki : Titanium '80, ed. by H.Kimura and O.Izumo, Met. Soc. AIME, (1980), 865.
- 20) R.R.Hake, D.H.Leslie and T.G.Berlincourt : J.Phys.Chem. Solids, **20** (1961), 177.
- 21) J.Askill : Phys.Status.Solidi, **11** (1965), 557.
- 22) A.D.LeClaire : Diffusion in Body-Centered Cubic, ed. by J.A.Wheeler, Jr. and F.R.Winslow, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1965), 3.
- 23) J.W.Sanchez and deFontaine : Phys. Rev. Lett., **35** (1975), 227.