

β Ti-Fe二元合金の累積等時時効による 比抵抗, 硬さ, 組織の変化

井上 幸一郎*・池田 勝彦*²・小松 伸也*²・杉本 隆史*²・亀井 清*³

The Change in Resistivity, Hardness and Microstructure of
 β Ti-Fe Binary Alloys with Accumulative Isochronal Aging

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

Synopsis : After previous result on the solution treated at 1173K for 3.6ks and water quenched (STQ) state, the β phase was retained in alloys containing more than 4mass% Fe. Resistivity of the 5~15mass% Fe alloys showed the negative temperature dependence. The aging behavior of the quenched Ti-4~10mass% Fe β alloys with accumulative isochronal aging was investigated by changes in resistivity, hardness, and phase constitution which was identified by X-ray diffractometry. The hardness increases by precipitation of isothermal ω phase and decreases by precipitation of α phase consuming the precipitated ω phase. Above 723K, the hardness of the Ti-4~6mass% Fe alloys became lower than that of STQ state. In 50K/1.8ks accumulative isochronal aging, the temperature at which precipitation of isothermal ω phase confirmed by X-ray diffractometry increases with increasing Fe content. On the other hand, the influence of Fe content on the temperature of α phase precipitation is not clear. Precipitation of TiFe can not be detected by the X-ray diffraction in accumulative isochronal aging up to 773K. The increase of resistivity of Ti-8mass% Fe and Ti-10mass% Fe alloys at room temperature observed in the aging up to 523K has been attributed to the phase separation in Fe concentration of β phase or the precursor of isothermal ω phase.

Key words : titanium-iron alloy ; aging behavior ; resistivity ; hardness ; ω phase ; α phase.

1. 緒言

β 型のチタン合金は優れた冷間加工性を有し、さらに時効による高強度化を図ることができるため高い比強度が得られるなどの優れた特性を持つ。これらの特性を活かして、近年では機械構造用部品への適用が広がりつつある。しかし、 β 型合金は、室温で β 相を残留させるためにバナジウムやモリブデンなどの高価な β 安定化元素が15%以上添加される。これが素材コストの上昇を招き β 型チタン合金の適用拡大を抑制する大きな要因になっている。この見方に基づいて、安価な β 安定化元素を用いた合金の開発要求が増加している。

著者らは¹⁾先に、 β 安定化元素のなかで最も安価な鉄を用いたTi-Fe二元合金の焼入れ組織と比抵抗の関係を調査し、4 mass% (以後at.%と表記しない限り、%はmass%)以上の鉄を含有する合金では β 相が残留し、5~15%FeではTi-V²⁾、Ti-Mo³⁾、Ti-Nb⁴⁾合金で認められた非熱的 ω 相の可逆的な生成消滅ともなう比抵抗の負の温度依存性を確かめた。Ti-Fe合金の焼入れ組織と比抵抗におよぼすアルミニウム添加の

影響についても調査し、 β 相に固溶したアルミニウムが非熱的 ω 相の生成開始温度 ω_s および生成終了温度 ω_f を低温側へ移動させることを見出した⁵⁾。

大塩ら⁶⁾はTi-5%Fe合金の673, 773Kの等温時効挙動を電子顕微鏡観察を中心に検討し、Ti-5%Fe合金では焼入れ状態でも ω 相が存在すること、 ω 相粒子は時効により成長し、約30nm以上に成長すると α 相に変態することを報告した。Yamaneら⁷⁾はTi-3.00~7.69%Fe合金を573Kから723Kの温度で等温時効し、焼入れ後 β 単相になるTi-5.83~7.69%Fe合金で、硬さ変化から時効 ω 相析出の活性化エネルギーを133~172kJ/molとしている。

より工業的には主要な β 安定化元素を鉄に置換した β 合金の開発も進められており、Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al合金⁸⁾やTi-8V-5Fe-1~3Al合金⁹⁾などが報告されている。しかし、Ti-Fe二元系合金および鉄を主合金元素とした β 合金の研究はTi-V系、Ti-Mo系合金などに比べると少ない。 β 合金のコストの中で、原材料費の低減に最も大きな効果が望めるTi-Fe二元合金の時効特性を調査することは重要である。

平成9年7月25日受付 平成9年11月16日受理 (Received on July 25, 1997; Accepted on Nov. 16, 1997)

* 関西大学大学院生 (Graduate Student, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita, 564); 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research and Development Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 関西大学工学部 (Faculty of Engineering, Kansai University)

* 3 関西大学工学部 (現: 関西大学名誉教授) (Faculty of Engineering, Kansai University, now Professor Emeritus)

本研究では、少量の試料で多くの時効挙動の情報が得られる累積等時時効を施した試料の比抵抗と硬さの変化を中心とし、X線回折と透過型電子顕微鏡(TEM)観察を補助手段としてTi-4~10%Fe合金の時効挙動を検討した。

2. 実験方法

非消耗電極小型アーク炉で溶解し、0.06kgのボタン型鋳塊を作製した。この鋳塊を約1173Kで熱間鍛造、熱間圧延して約3mm厚の小判状板材とし、この板材から各種測定用の試料形状に切り出した。本研究で使用した試料は前報¹⁾と同じ小判状板材から切り出している。各合金の鉄と酸素の分析値をTable 1に再録する。

試料を石英ガラスのカプセル中へ3mPa以下に減圧封入し、1173K横型炉中で3.6ks保持の溶体化処理後、カプセルを炉から引き出して直ちに氷水中で破碎し、試料を急冷した。この状態を以下STQ(Solution treatment and quenching)と省略する。STQ後、Fig. 1に示すように327Kから1173Kまで、50K間隔の各温度に順次昇温し、1.8ksずつ保持する累積等時処理を加えた。

直流四端子法で室温と液体窒素温度の2定点での比抵抗(ρ_{RT} , ρ_{LN})を測定した。比抵抗測定用試料は前報で焼入れ状態を測定した試料の一つをそのまま用いた。4.9Nの荷重でマイクロビッカース硬さ(HV)を10点測定し、最大と最小の2点を除いた8点の平均をとった。回転対陰極線源からのCuK α 線を使って、ディフラクトメーター法でX線回折図形を得た。

5%Feおよび10%Fe合金では773Kまでの累積等時処理

Table 1. Alloy marks and analyzed contents of Fe and O in specimens.

Alloy marks	Fe(mass%)	O(mass%)
T4Fe	4.06	0.100
T5Fe	5.10	0.097
T6Fe	6.08	0.094
T8Fe	8.16	0.137
T10Fe	9.98	0.103

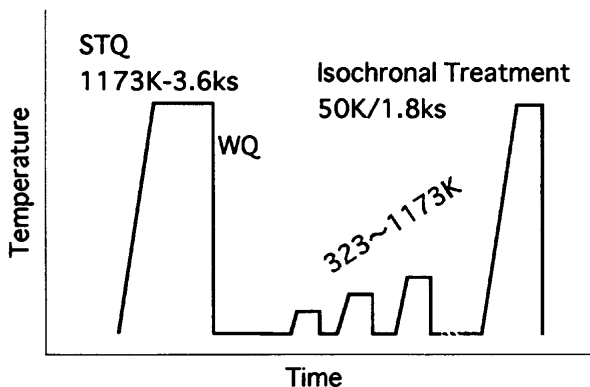


Fig. 1. Schematic diagram of solution treatment and accumulative isochronal aging.

後、X線回折に用いた試料を機械研磨して0.1mm以下の厚さにし、さらにイオン研磨でTEM観察用薄膜を作成した。この薄膜を加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡で観察した。

3. 結果と考察

3.1 焼入れ状態の組織と比抵抗

STQ状態の光学顕微鏡組織はすべて β 等軸粒で α 相は認められない¹⁾。室温でのX線回折では5%以上鉄を含有するT5Fe~T10Feで β 相の、鉄含有量が約4%のT4Feで β 相の他に ω 相の回折線が認められる。

室温および液体窒素温度での比抵抗 ρ_{RT} , ρ_{LN} と抵抗比 ρ_{LN}/ρ_{RT} 、室温で測定したHVの鉄含有量による変化をFig. 2に示す。破線は先に報告した¹⁾2試片の平均値である。5%以上鉄を含有する試料の比抵抗は ρ_{RT} より ρ_{LN} のほうが高く、 ρ_{LN}/ρ_{RT} が1以上になる見かけの負の温度依存性を示す。この現象は非熱的 ω 相の可逆的生成消滅によると考えられている²⁻⁴⁾。

鉄含有量が多いほど硬さが低いのは、前報でも述べた様に¹⁾焼入れ後に室温で存在する非熱的 ω 相が硬さに寄与しており、鉄含有量の増加とともに室温での非熱的 ω 相量が低下するためと考えられる。

3.2 累積等時時効挙動

Fig. 3にFe含有量が低い側の3試料T4Fe, T5Fe, T6Feの累積等時処理による ρ_{RT} , ρ_{LN} , ρ_{LN}/ρ_{RT} およびHVの変化を示す。各合金の ρ_{RT} と ρ_{LN} は熱処理温度423Kから減少し始め、773~823Kで極小値を示して、それ以上の時効温度で増加する。 ρ_{LN}/ρ_{RT} も ρ_{RT} と ρ_{LN} と同様に、423Kから減少し始

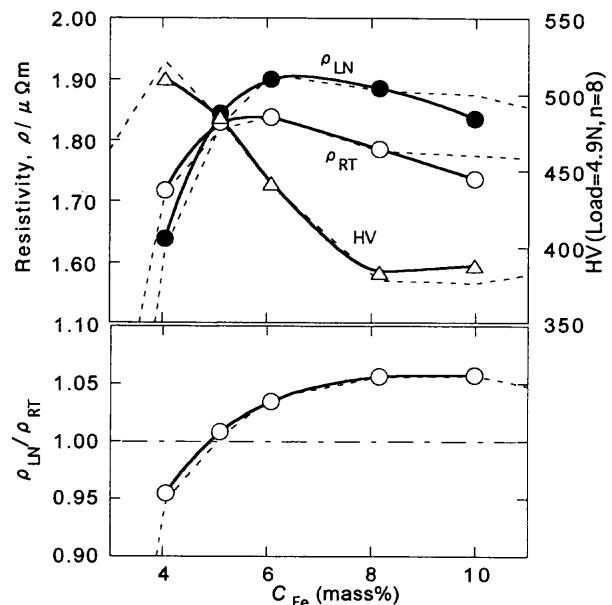


Fig. 2. Changes of resistivity(ρ_{LN} , ρ_{RT}), resistivity ratio(ρ_{LN}/ρ_{RT}) and micro Vickers hardness (HV) with Fe content. Broken line: previously reported value¹⁾, average of two specimens.

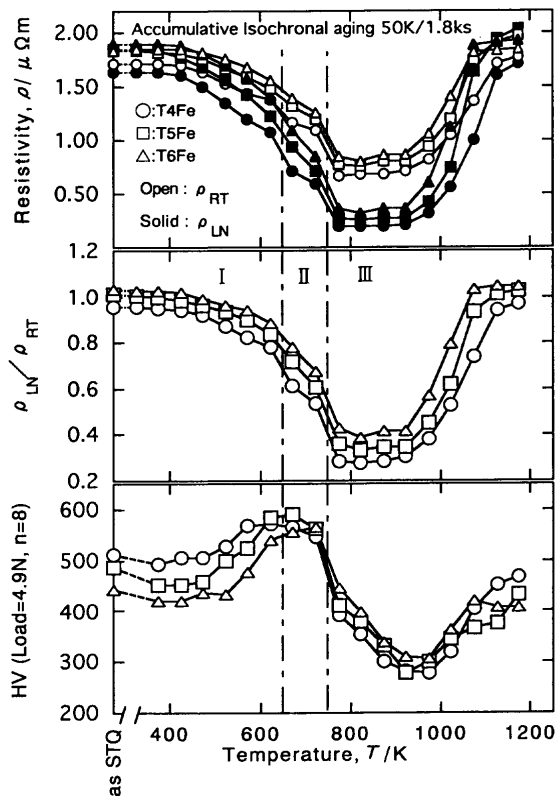


Fig. 3. Changes of ρ_{LN} , ρ_{RT} , ρ_{LN}/ρ_{RT} and HV of T4Fe, T5Fe and T6Fe with accumulative isochronal aging.

めて773~823Kで極小を示す。より高い時効温度では増加する。これらの量が極小値を示すまでの変化は
 I) 緩やかに低下するSTQ~623K,
 II) I)よりも減少率が大きくなる673~723K,
 III) 低下しきった後ほぼ一定をとる773~923K,
 の3つの温度領域からなる。

硬さは373K処理でわずかに減少する。それ以上の時効温度で硬化が始まり、比抵抗変化によるI)領域とII)領域の境界付近に極大硬さが現われる。比抵抗変化のII)領域とIII)領域の境界では大きく軟化する。また、III)領域で比抵抗がほぼ一定値になっていても、軟化は続き、923~973Kで極小硬さが現われた。比抵抗の再増加が顕著になる973K以上では硬さも再増加してSTQ状態の値に近づいた。

Fig. 4にT5Feの等時処理によるX線回折図形の変化を示す。焼入れ直後には β 相の回折線だけがみられ、573K以上で ω 相の回折線が現われる。 ω 相の回折線は時効温度の上昇とともに強度を増し、673Kでは明瞭になる。773Kでは一転して ω 相の回折線が認められなくなり、 α 相の強い回折線が現われる。673K以下では明瞭であった β 相の回折線の強度も773Kまで時効した試料では著しく低下する。6%Fe合金でも同様のX線回折プロファイルの変化が認められる。4%Fe合金ではSTQ状態から ω 相の回折線が認められるが5%Fe、6%Fe合金と同様に、773Kでは ω 相の回折線は検出できなくなり、 α 相の強い回折線が現われる。

Fig. 5は773Kまでの累積等時処理後、X線回折を行った

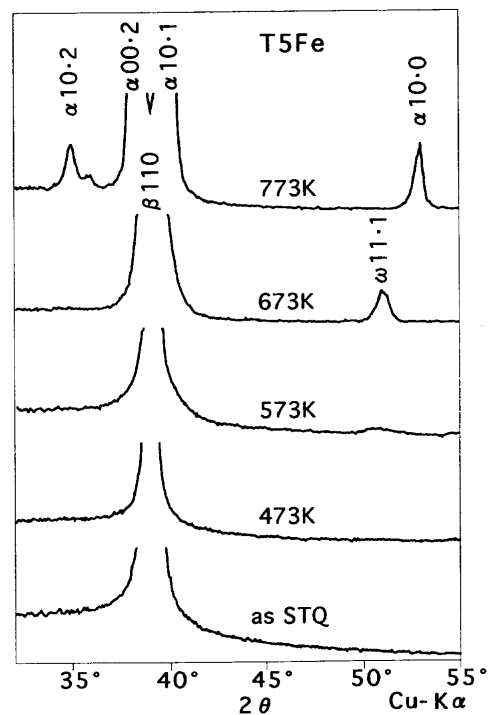


Fig. 4. Change of X-ray diffraction profile of T5Fe with accumulative isochronal aging.

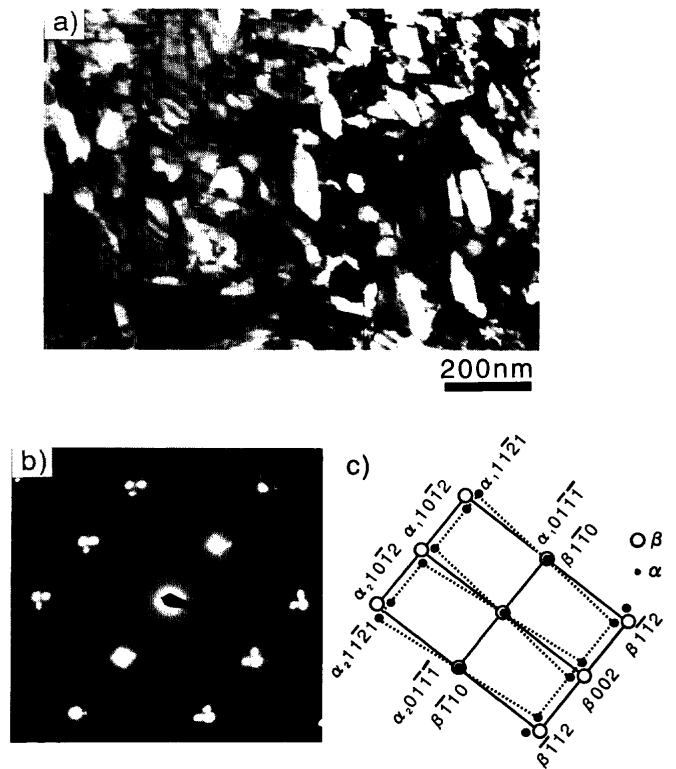


Fig. 5. TEM micrographs of T5Fe accumulatively aged up to 773K. a) Bright field image, b) SAD pattern (Beam direction is $[110]_{\beta}$) and c) Key diagram of SAD pattern in b).

T5Fe試料のTEM写真である。全面に多量の析出相が観察される。この析出相は長時間時効した場合に析出すると言われているBurgersの方位関係を満たさない α 相¹⁰⁾であることを電子線回折で確認した。773Kまでの累積等時時効で

はTEM観察、X線回折のどちらでも平衡相TiFe化合物は検出されない。

これらのことから、比抵抗変化のI)領域とII)領域の境界温度付近まで続く硬化は、時効ω相の析出に対応している。また、比抵抗変化のII)領域からIII)領域へかけての急激な軟化はα相の析出とそれにとまう時効ω相の再固溶・消滅による。Ti-V合金ではα相が析出しても、このように急激な軟化は認められない¹¹⁾。Ti-Fe合金で現われる急激な軟化と比抵抗の急減は、βチタン中の鉄の拡散がバナジウム等の他のβ安定化元素に比べて速く¹²⁾、軟質で比抵抗の低いα相が急速かつ大量に析出できるためであろう。この様子はFig. 5のTEM写真からも明らかである。

また、III)領域の773~923Kではρの諸数値には大きな変化は見られないが、この温度範囲でも軟化は続き923~973Kで極小硬さが現われる。この解釈としては、773K以上の温度では多量に析出したα相が連結することにより主にα相中を選択的に大部分の電流が流れ、β相中にα相が島状に分布している時に比べて比抵抗はα相体積率の影響を受けにくくなること、硬さはその後も軟質相であるα相体積率の増加にとまない、低下し続けることが考えられる。

Fig. 6に鉄含有量の高いT8Fe、T10Feの累積等時時効によるρ_{RT}、ρ_{LN}、ρ_{LN}/ρ_{RT}およびHVの変化を示す。8、10%Fe合金では鉄含有量の低い4~6%Fe合金とは比抵抗変化の様相がやや異なる。ρ_{RT}は焼入れ後523Kまでわずかに増加し、573Kから減少する。ρ_{LN}の減少開始温度は上昇しているが、

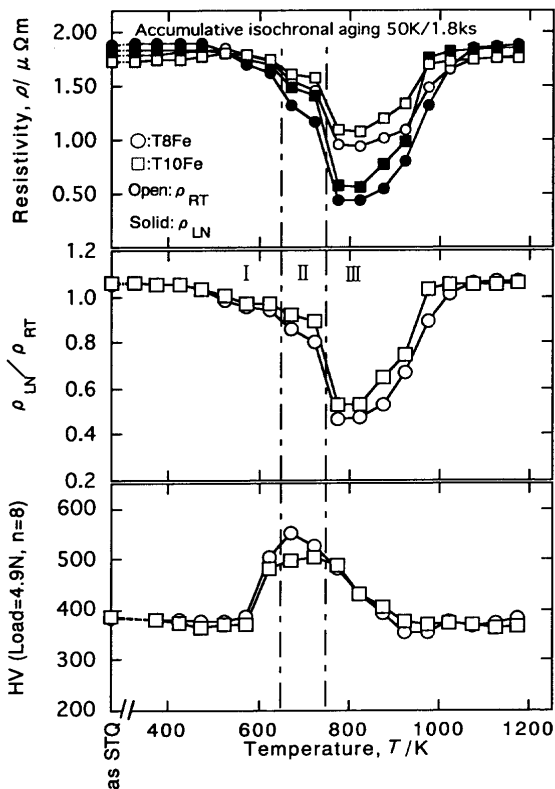


Fig. 6. Changes of ρ_{LN} , ρ_{RT} , ρ_{LN}/ρ_{RT} and HV of T6Fe and T8Fe with accumulative isochronal aging.

4~6%Fe合金と同様に773Kまで減少する。結果的にρ_{LN}/ρ_{RT}は鉄含有量の低いものと同様に423Kから低下する。523Kまでのρ_{RT}増加とρ_{LN}/ρ_{RT}の減少はTi-Nb合金で報告したようにβ相内部で濃度の高いβ_{rich}と低いβ_{lean}に分離する反応、または時効ω相の析出前駆段階によるためと考えられる¹³⁾。Ti-15Mo-5Zr¹⁴⁾、Ti-15Mo-5Zr-3Al¹⁴⁾の573K以下の低温等温時効で同様の挙動を観察している。

523K以上でρ_{LN}、ρ_{RT}、ρ_{LN}/ρ_{RT}の減少が始まり、623~673Kで最初の、723~773Kで二度目の急減が現われて、ほぼ極小値に近い値になる。このようにI)領域では4~6%Fe合金と異なる挙動を示すが、II)、III)の領域では4~6%Fe合金と同様の傾向を示している。累積等時時効による硬さ変化も、鉄含有量の低い試料とは異なり、373~573Kまでの硬化は認められなくなる。623Kから硬化が見られ、T8Feでは673K、T10Feでは723Kから軟化が始まる。

Fig. 7、8にT8Fe、T10FeのX線回折プロファイルの変化を示す。Fig. 7のT8Feでは573Kまでβ相の回折線のみが、673Kではごく弱いω相の回折線が認められる。また、Fig. 8のT10Feでは673Kまでβ相の回折線のみで、ω相の回折線はいずれの時効温度でも認められない。Fig. 6の673Kで現われた最高硬さはX線回折で検出できない程度の少量のω相析出によると思われる。T8Fe、T10Feともに軟化段階の773Kでα相の明確な回折線が現われる。T5~6Feと同様、T8Fe、T10FeでもTiFeの回折線は検出されない。

Fig. 9に773Kまでの累積等時処理後、X線回折に供した

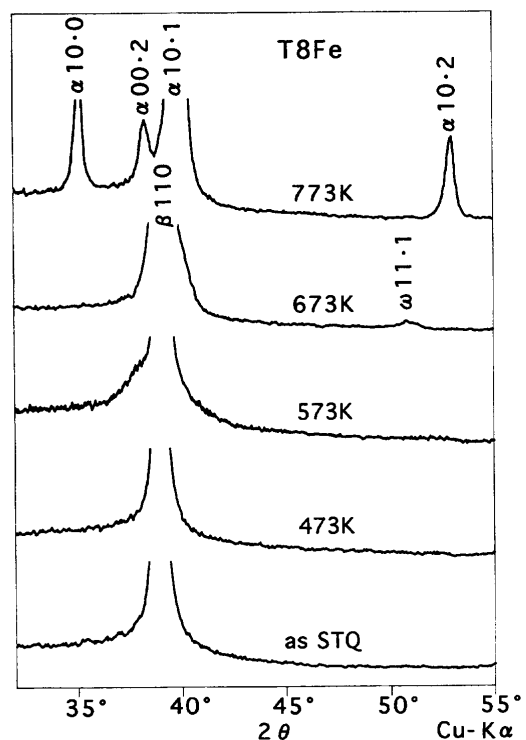


Fig. 7. Change of X-ray diffraction profile of T8Fe with accumulative isochronal aging.

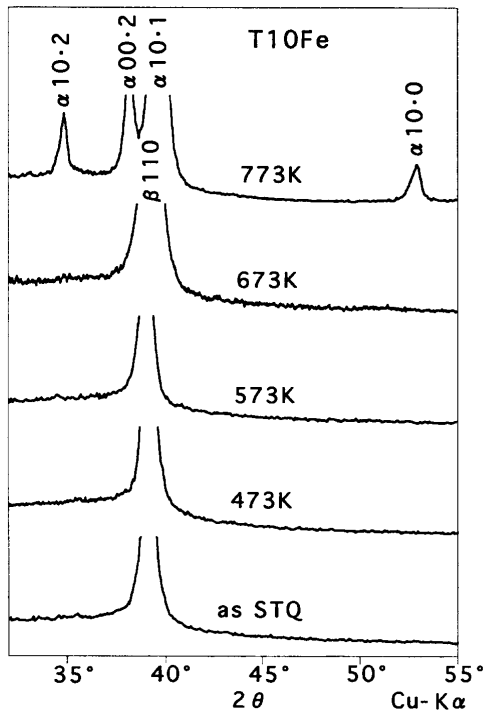


Fig. 8. Change of X-ray diffraction profile of T10Fe with accumulative isochronal aging.

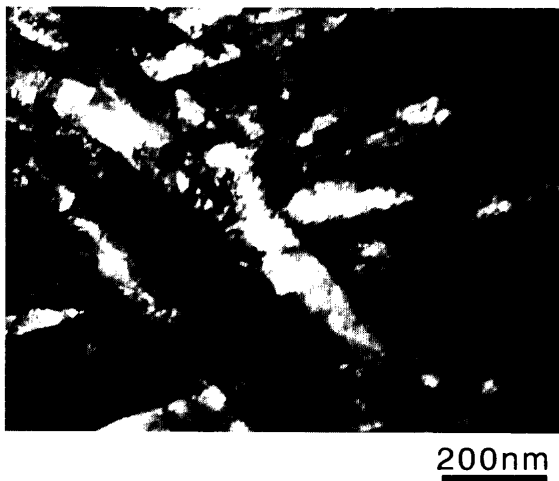


Fig. 9. TEM bright field image of T10Fe accumulative aged up to 773K.

T10FeのTEM写真を示す。T5Feと同様に多量の析出相が見られ、これはBurgersの方位関係を満たさない α 相¹⁰⁾であることを電子線回折で確認した。板状の析出相の長さはT5Feに比べて長い。鉄含有量が低く、 β 相の不安程度が大きいT5Feでは α 相の核生成がT10Feよりも多く、成長時に析出相が互いに干渉し、T10Feに比べて析出相の長さが短くなったのであろう。また、これとは反対に α 相核生成数の少ないT10Feでは析出相が長く成長できたと考えられる。T10FeでもTEM観察でTiFeの析出は見られない。

これらのことからT8Fe、T10FeのI)領域での比抵抗および抵抗比の減少と硬化は時効 ω 相の析出によると考えられる。鉄含有量の増加とともに β 相が安定化され、573K以下

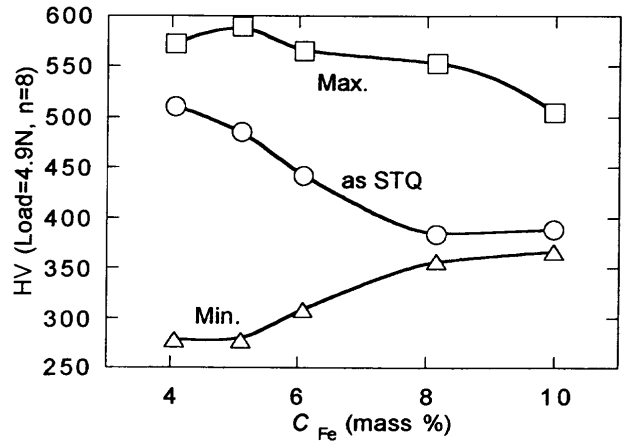


Fig. 10. Influence of Fe content on hardness of STQ state (as STQ), maximum hardening (Max.) and minimum (Min.) with accumulative isochronal aging.

での時効 ω 相析出も抑制されている。

Ti-4~10%Fe合金のSTQ後の硬さと累積時効による最高および最低硬さを鉄含有量の関数としてFig.10に示す。鉄含有量の増加とともに最高硬さは減少する。一方、最低硬さは増加する。鉄含有量が8%以上では最低硬さはSTQ後の値より10~20HV程度低いが、6%以下では最低硬さはSTQ後の値に比べて約130~230HV低い。最低硬さがSTQ後の値より大きく低下するのはTi-Fe合金に特有の現象で、Ti-V¹¹⁾のような他の β Ti合金の時効では見られない。Ti-Fe合金のこのような現象は、実用アルミニウム合金で実施されている過時効軟化による塑性加工時の変形抵抗低下の可能性を示唆している。

累積等時処理による最高硬さが鉄含有量の増加とともに低下することは、硬化に大きく影響する時効 ω 相の析出量が、 β 安定化元素である鉄の含有量の増加に伴って減少するためであろう。10%Fe合金では生成した時効 ω 相の体積率が少なく、X線回折で ω 相の回折線が検出されなかったと考えられる。つまりT10FeでもI)領域では ω 相が析出しており、硬さの増加と比抵抗および抵抗比の減少はT8Feと同様に時効 ω 相のごく少量の析出によると考えられる。II)からIII)領域の比抵抗、抵抗比の急激な減少と硬さの低下は α 相の析出と時効 ω 相の再固溶・消滅による。鉄含有量が増えると α 相析出による軟化の程度が小さくなり、10%Fe合金ではSTQ状態からの軟化はほとんど認められない。 β 安定化元素である鉄含有量の増加とともに、軟化を支配している α 相析出量が少なくなるためであろう。

累積等時時効によるTi-Fe合金の相変化をまとめてFig.11に示す。図中のプロットはX線回折により同定された相構成で、実線でその境界を示している。破線は、Fig.6で述べたI)領域での比抵抗変化で、 β 相の濃度分離等によると思われる ρ_{RT} の増加がみられた鉄含有量と時効温度の領域を示している。この図から β Ti-Fe二元合金の50K/1.8ksの累積

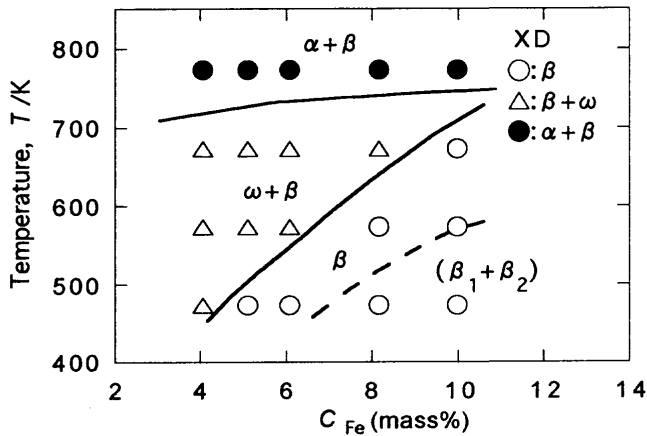


Fig. 11. Change of phase constitution identified by X-ray diffraction with 50K/1.8ks accumulative isochronal aging of Ti-Fe alloys quenched from 1173K.
Solid line: Phase boundary estimated by X-ray diffractions.
Broken line: Phase boundary estimated by increase in resistivity, ρ_{RT} .

等時時効では ω 相が析出する温度は鉄含有量の増加にともなって上昇する。より低温からの累積時効の効果で α 相の析出温度には鉄含有量の影響が小さく、あまり変化しない。鉄含有量の高いT8Fe、T10Feでは523Kまでの時効温度で β 相の濃度分離もしくは時効 ω 相の前駆段階と思われる比抵抗増加が現われることがわかる。

4. 結言

Ti-4~10%Fe合金の累積等時時効による比抵抗と硬さ変化およびX線回折による析出相の同定とTEMによる組織観察から以下のことが明らかになった。

(1)すべての供試材で時効 ω 相の析出による硬化と、 α 相析出すなわち時効 ω 相析出量の減少にともなう軟化が認められた。軟化の程度は鉄含有量が少ないほど大きく、4~6%

Fe合金では焼入れ状態の硬さよりも低下する一種の過時効軟化現象が現われる。

(2)X線回折および硬さ増加から時効 ω 相の析出が確認できる温度は、鉄含有量の増加とともに上昇する。鉄含有量の α 相析出温度への影響は小さい。X線回折で α 相析出が認められる温度は全試料で773Kである。

(3)8,10%Fe合金の累積等時時効では523Kまで ρ_{RT} の増加と抵抗比の減少が認められ、 β 相の濃度分離または時効 ω 相の前駆段階が生じている可能性がある。

(4)本実験の条件では773Kまでの累積等時時効でTiFeの析出は検出できない。

文 献

- 1) 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), 491.
- 2) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌, **54** (1990), 743.
- 3) 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.
- 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), 1206.
- 5) 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), 866.
- 6) 大塩英世, 吉賀章政, 足立正雄: 日本金属学会誌, **33** (1969), 437.
- 7) T.Yamane and A.Miyakubi: Titanium Science and Technology, ed. by H.Kimura and O. Izumi, AIME., New York, (1980), 2941.
- 8) P.J.Bania: Beta Titanium Alloys in the 1990's, ed. by D. Eylon, R.R.Boyer and D.A.Koss, TMS, Warrendale, (1993), 3.
- 9) K.Yamada, A.Ogawa, C.Ouchi and D.Eylon: Mater. Trans., JIM, **37** (1996), 855.
- 10) C.G.Rhodes and J.C.Williams: Metall. Trans.A, **6A** (1975), 1975.
- 11) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 軽金属, **44** (1994), 35.
- 12) H.Nakajima and M.Koiwa: ISIJ Int., **31** (1991), 757.
- 13) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌, **53** (1989), 664.
- 14) S.Komatsu, M.Ikeda, T.Sugimoto, K.Kamei, O.Maesaki and M.Kojima: Mater. Sci. Eng., **A213** (1996), 61.