

Ti-10V-2Fe-3Al合金の硬さと電気抵抗に及ぼす熱処理の影響

杉浦 幸彦*・浜井 升平*²

Effect of Heat Treatment on Hardness and Electrical Resistivity of Ti-10V-2Fe-3Al Alloy

Yukihiko SUGIURA and Shohei HAMAI

Synopsis : The properties of Ti-10V-2Fe-3Al which is a precipitation hardenable alloy depends on heat treatment condition. The relationship between hardness and electrical resistivity changes was studied at various solution and aging temperatures. The changes of these properties with aging was related to each other because of α phase precipitation. Also the activation energy obtained by electrical resistivity changes for α phase precipitation on aging was found to be nearly constant at different solution temperatures above β transus or below.

Key words : near β titanium alloy ; Ti-10V-2Fe-3Al ; hardness ; electrical resistivity ; precipitation ; activation energy.

1. 緒言

Ti-10V-2Fe-3Al(以下Ti-10-2-3)は、 β 安定化元素であるVとFeを含んだNear β 型Ti合金であり、航空機の構造材として適用されはじめた。近年、特に航空機の軽量化のために、 $\alpha+\beta$ 型Ti合金であるTi-6Al-4Vや鉄鋼材料の代替材として、実機への適用が推進されている¹⁻⁵⁾。Ti-10-2-3は、溶体化処理と時効処理から成る熱処理により機械的特性を調質して使用される。このように時効処理を施して使用される合金においては、その時効挙動特性の把握が、合金を使用するうえで極めて重要となる。時効挙動の検討には、Al合金を中心に電気抵抗の測定が、従来から良く用いられている。Ti合金への電気抵抗測定例は二元系の β 型合金を中心に、等時時効処理による相変態挙動を把握するための手段として用いられている⁶⁻¹²⁾。一方、実用Ti合金に対しては、 β 型合金であるTi-15Mo-5Zrについて、 β 域から溶体化処理後の等温時効処理したものについての報告がある¹³⁾が、適用例は少ない。

著者らは、等温時効はTi合金の実用上重要と考え、Ti-10-2-3について $\alpha+\beta$ 域である1013Kで溶体化処理された本合金を種々の温度で時効処理を行い、電気抵抗測定により時効挙動について報告した¹⁴⁾。その結果、時効処理に伴う電気抵抗変化は、 α 相のX線回折強度の変化と良く一致し、時効処理により析出する α 相の量と関連することを示した。本報告では、前報と異なる温度における $\alpha+\beta$ 域と、 β 域で溶体化

処理を行って、その後の時効処理における硬さと電気抵抗の変化について測定を行った。そして、これらの特性変化と当合金の析出挙動の関係を検討した。

2. 実験方法

供試材にはTi-10-2-3の鍛造材を用いた。供試材はVARにて二重溶解し、最終鍛造を変態点 T_{β} 以下の $\alpha+\beta$ 域で断面積減少50%の加工率を与えて製造された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。種々の温度から焼入れした試験片のマイクロ組織観察より、供試材の変態点 T_{β} は約1068Kと推定された。

本実験の溶体化処理温度は、 $\alpha+\beta$ 域である1013K、1033Kと変態点以上となる1083Kにて、処理時間 3.6×10^3 秒とし、冷却は水冷とした。また、時効処理温度は、本合金のTTT曲線図¹⁵⁾より求めた板状 α 相が析出するノーズ温度以下である723~783Kとした。時効処理は、大気加熱中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で行い、すべての試料は水冷を行った。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て、今回の時効

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

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9年10月20日受付 平成10年3月16日受理 (Received on Oct. 20, 1997; Accepted on Mar. 16, 1998)

* 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 Ooe-cho Minato-ku Nagoya 455-0024)

* 2 三菱エンジニアリング(株) (Churyo Engineering, Ltd.)

処理条件内では、粒界アタック等、試験片に影響を及ぼさないことを確認した。

電気抵抗の測定は、直流四端子法により行った。抵抗値の測定は、環境の影響を除去するために試験片を液体窒素中に浸漬して行い、抵抗値は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の切出しは溶体化処理後に行い、電気抵抗測定用端子をスポット溶接して、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。

硬さ測定およびX線回折に用いた供試材は、溶体化処理材から $10 \times 10 \times 5$ mmの試験片を切出した後、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試験機を用いて荷重100gにて、供試材の中央部で行い、測定点5点の平均値を求めた。X線回折はX線源としてCuの K_{α} 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、機械研磨後Kroll氏液(HF:10%, HNO_3 :12%, H_2O :83%)を用いてエッチングを行った。

3. 実験結果

はじめに $\alpha + \beta$ 域で溶体化処理した場合について述べる。 $\alpha + \beta$ 域である1033Kで溶体化処理後、723~783Kにて時効処理を施した供試材の時効処理温度と処理時間に対する硬さの変化をFig. 1に示す。硬さは時効処理開始より上昇し、 $10^2 \sim 10^3$ 秒の間でほぼ上昇が終了している。短時間の時効処理における硬さの上昇は、時効処理温度の高い783Kの時効処理が早い。しかし、長時間の時効処理においては、時効処理温度が低い723Kの方が高い硬さを示している。各時効処理温度における到達硬さは723Kの低温側時効処理において約HV450、高温側の783K時効処理においては約HV420であった。

同じ溶体化処理後時効処理を行った場合の電気抵抗変化をFig. 2に示す。図の電気抵抗は、溶体化処理材(時効処理前)の電気抵抗(R_0)に対する時効処理後の電気抵抗(R_t)との比を示す。電気抵抗は時効処理の進行につれて減少していく。累積時効時間が 5×10^3 秒以上になると電気抵抗は溶体化処理時の70%以下となり、時効処理に伴う電気抵抗の減少は緩やかになる。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早い。しかし、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. 1に示した硬さの上昇と同様の傾向がある。

電気抵抗の変化を詳細に調べるためにFig. 2の傾き、すなわち電気抵抗の対数時間による変化率をFig. 3に示す。電気抵抗の変化率が最大となるのは時効処理の開始後、 10^2 秒前後である。また、時効処理温度の高い方が、電気抵抗の変

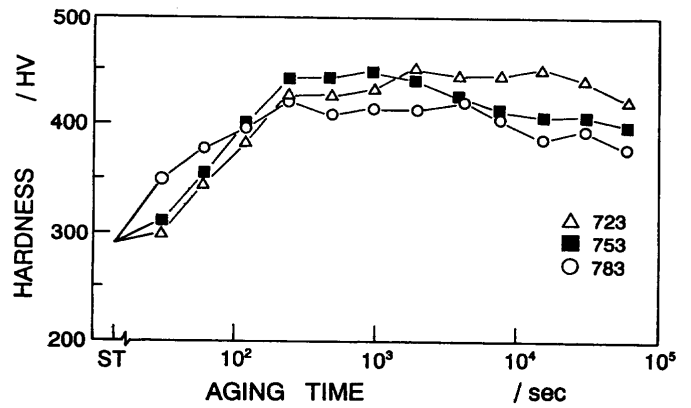


Fig. 1. Changes in micro-vickers hardness during isothermal aging at 723~783K after solution heat treatment at 1033K.

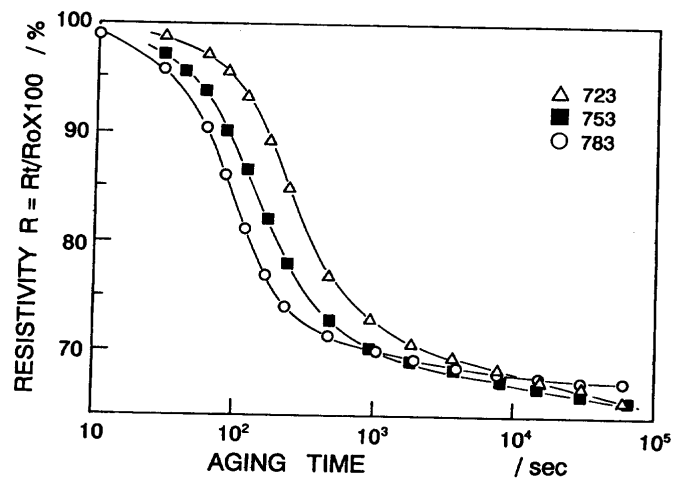


Fig. 2. Electrical resistivity changes during isothermal aging at 723~783K after solution heat treatment at 1033K.

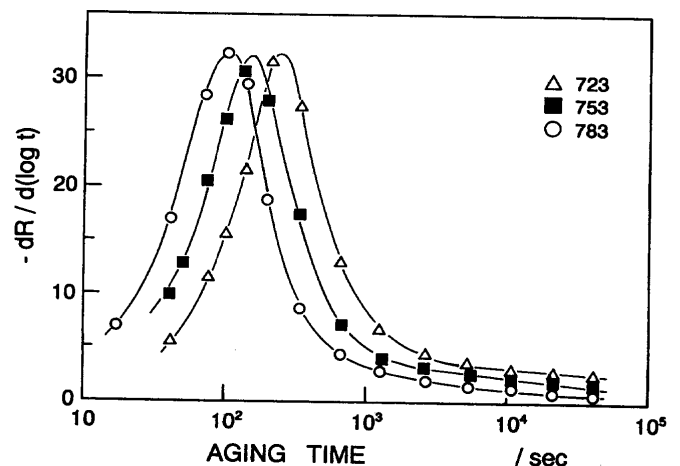


Fig. 3. Logarithmic time derivation curves of electrical resistivity for specimens aged isothermally at 723~783K after solution heat treatment at 1033K.

化率が最大となるのは、短時間側となっている。これは、Fig. 1における時効処理による硬さの変化と同一の傾向である。

次に β 域で溶体化処理を行った場合について述べる。Fig. 4は1083Kの溶体化処理後に、上記と同様に723~783Kで時効処理を施した場合の硬さ変化である。 β 域で溶体化処理した場合でも、 $\alpha + \beta$ 域で溶体化処理した場合と同様の傾向を示した。つまり、時効初期より硬さが上昇し、 $10^2 \sim 10^3$ 秒で硬さの上昇がほぼ終了している。短時間の時効処理における硬さの上昇は、時効処理温度が高い方が早く、時効処理により得られる最高硬さは、時効処理温度が低い方が高いことも $\alpha + \beta$ 域で溶体化処理した場合と同様である。最高硬さは、783K時効処理においては約HV440であるが、723K時効処理においては約HV480であった。

Fig. 4と同一温度で溶体化処理後、時効処理を行った試験片の電気抵抗変化をFig. 5に示す。 β 域で溶体化処理した場合、時効処理開始直後10~20秒程度で、 $\alpha + \beta$ 域の溶体化処理では生じなかった電気抵抗の急激な減少が認められている。しかし、その後は $\alpha + \beta$ 域溶体化処理と同様の傾向を示した。時効処理温度が高いほど、時効処理初期の電気抵抗

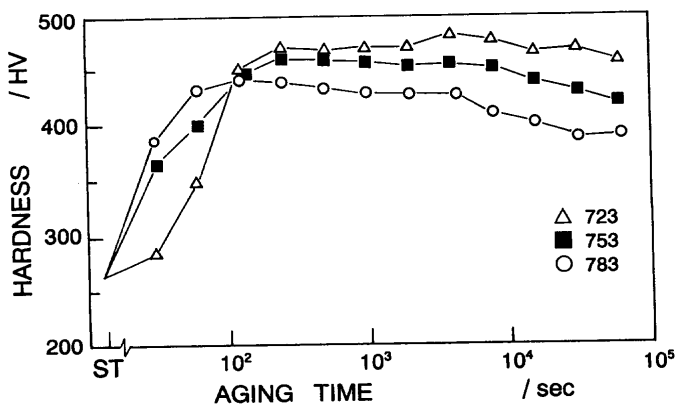


Fig. 4. Changes in micro-vickers hardness during isothermal aging at 723~783K after solution heat treatment at 1083K.

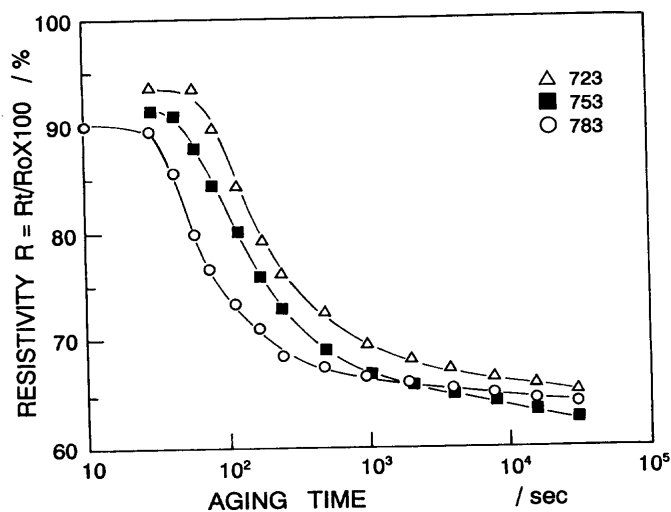


Fig. 5. Electrical resistivity changes during isothermal aging at 723~783K after solution heat treatment at 1083K.

変化が大きい。また、時効処理時間が 10^3 秒までは電気抵抗の変化は大きいですが、その後は緩やかな変化となり、溶体化処理時の65%以下となる。

Fig. 6は、電気抵抗の対数時間による変化率を示しているが、上述したように時効開始直後は、大きな電気抵抗の変化が生じているので、Fig. 6には溶体化処理時と時効開始直後の変化率を除いて、プロットされている。時効開始直後の大きな変化を除き、電気抵抗が大きく変化するのは時効処理時間がほぼ 10^2 秒前後である。Fig. 3と比較すると β 域で溶体化処理した場合は、 $\alpha + \beta$ 域で溶体化処理した場合より、変化率は大きい。また、時効の進行により変化する電気抵抗は、時効処理時間が 10^3 秒以上ではほぼ一定となっている。

次に溶体化処理温度の影響について整理した結果を示す。Fig. 7は、 $\alpha + \beta$ 域である1013K、1033Kおよび β 域である1083Kで溶体化処理を行い、その後、最も高温の783Kで時効処理を行った試験片の硬さの変化を示す。溶体化処理温度が高いほど、時効処理初期における硬さの上昇が大きく

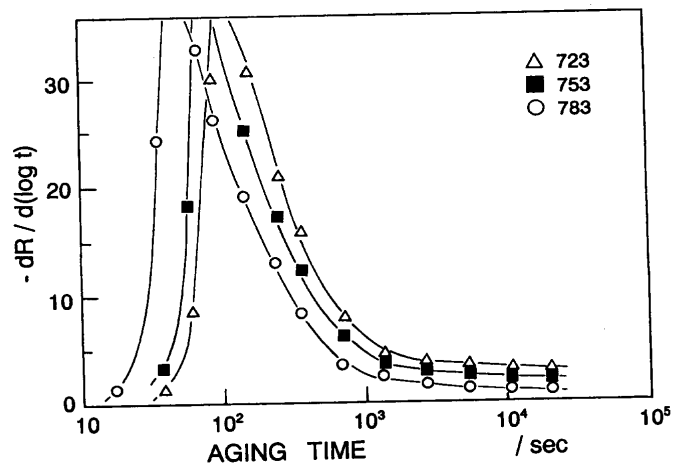


Fig. 6. Logarithmic time derivation curves of electrical resistivity for specimens aged isothermally at 723~783K after solution heat treatment at 1083K.

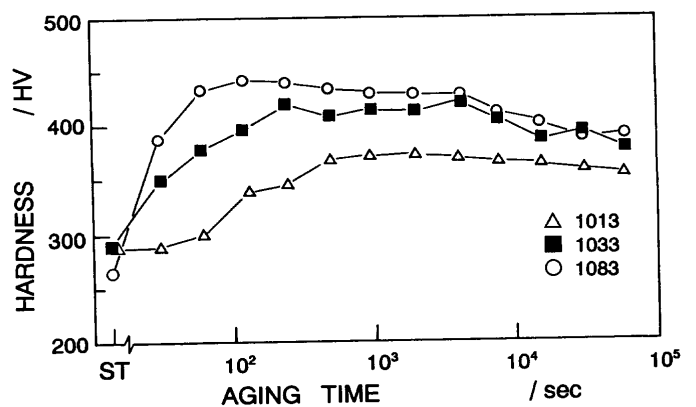


Fig. 7. Changes in micro-vickers hardness during isothermal aging at 783K after solution heat treatment at 1013~1083K.

なっている。また、到達する硬さも溶体化処理温度が高いほど高くなっており、1083Kの溶体化処理では約HV450であるが、1013K溶体化処理では約HV370であった。

Fig. 7の硬さの結果に対応する処理条件の電気抵抗変化をFig. 8に示す。時効処理温度が同じ場合、溶体化処理温度が高いほど、電気抵抗は小さくなっている。例えば、累積時効処理時間が 10^4 秒になると、溶体化処理温度が1013K, 1033K, 1083Kの試験片の電気抵抗はそれぞれ溶体化処理時の71%, 68%, 65%となっている。また、溶体化処理温度が $\alpha + \beta$ 域である1013K, 1033Kの試験片は時効開始時になだらかに電気抵抗が減少し、 10^2 秒ごろに大きく減少している。一方、溶体化処理温度が β 域となる1083Kでは、時効処理開始において急激な電気抵抗の減少が生じているが、その後の減少は他の $\alpha + \beta$ 域溶体化処理材とほぼ同様の傾向を示している。

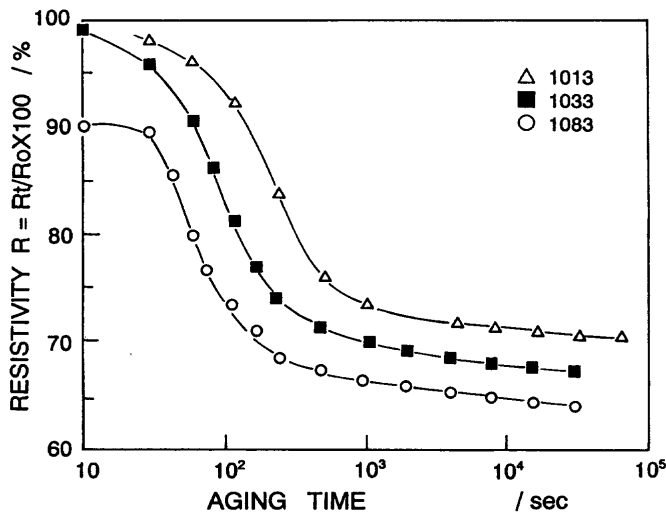


Fig. 8. Electrical resistivity changes during isothermal aging at 783K after solution heat treatment at 1013~1083K.

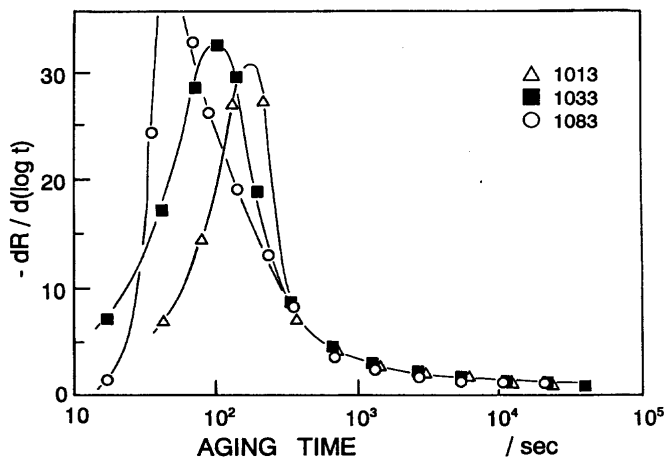


Fig. 9. Logarithmic time derivation curves of electrical resistivity for specimens aged isothermally at 783K after solution heat treatment at 1013~1083K.

Fig. 9は、電気抵抗の対数時間による変化率を示す。電気抵抗の変化率が最大となるのは溶体化処理温度が高いほど時効処理の短時間側となっている。また、変化率は、溶体化処理温度が高いほど大きくなるが、時効処理が進行して 10^3 秒以上の時効を行うと、溶体化処理温度によらず、電気抵抗の変化率は一定となっている。

4. 考察

組織変化の確認として、Fig.10に1033K溶体化処理状態および783Kにおける時効処理状態のX線回折プロファイルの一例を示す。1033Kは $\alpha + \beta$ 域であるため、溶体化処理時において α 相および β 相が検出されている。時効処理材では α 相の回折ピークが溶体化処理材より高くなり、一方、 β 相の回折ピークは低くなっている。これは時効処理温度によって、溶体化処理時の準安定 β 相から、 α 相が析出されるためである。X線回折によって認められた α 相と β 相のピークの積分強度は、時効処理によって変化する電気抵抗と良く一致することが報告されている¹⁴⁾。

時効処理にて到達する硬さは、時効処理温度が低いほど高い。これは、時効処理温度が低いほど析出する α 相が微細になる¹⁵⁾ことに起因すると考えられる。さらに、同じ時効処理温度において、溶体化処理温度が高いほど到達する硬さが

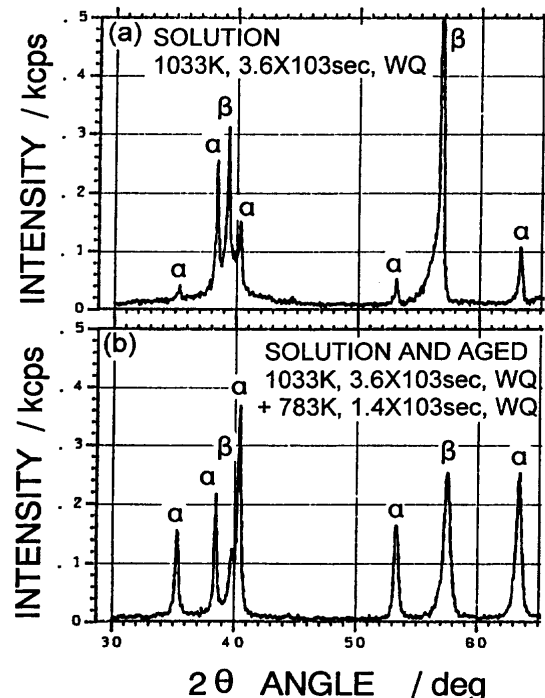


Fig. 10. X-ray diffraction profiles of specimens heat treated for solution and isothermally aged.
(a) Specimen heat treated for solution at 1033K for 3.6×10^3 sec and quenched in water.
(b) Specimen aged isothermally at 783K for 1.4×10^4 sec after solution heat treatment.

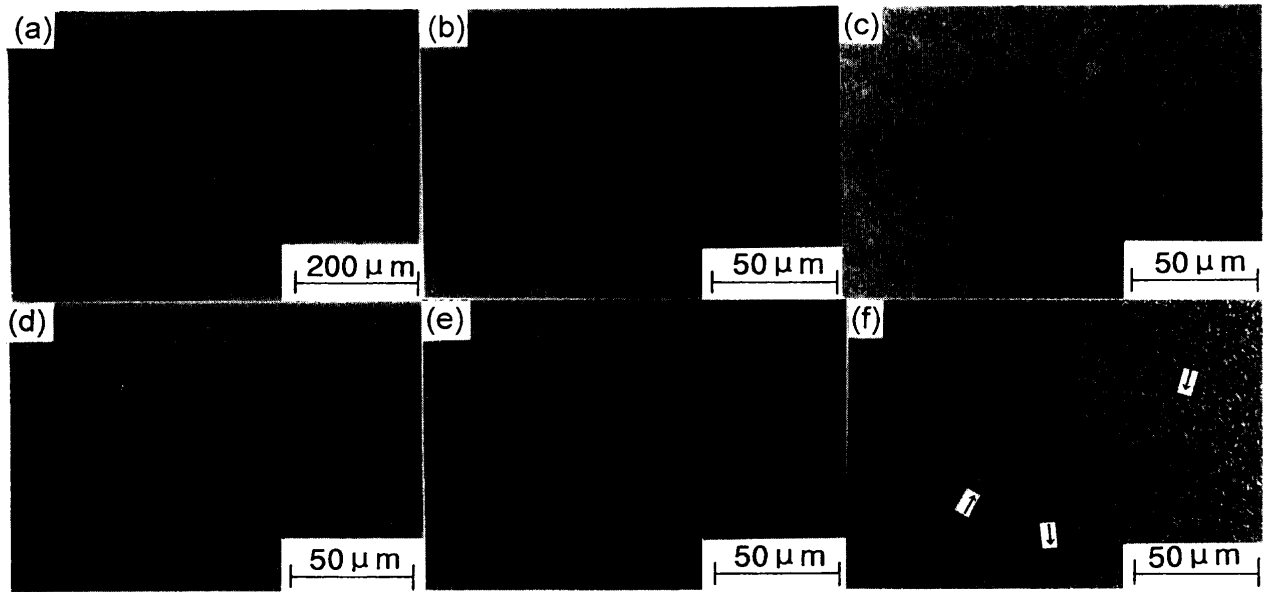


Fig. 11. Optical microstructures of specimens.
 (a) 1083K, 3.6×10^3 sec, water quenched.
 (b) 1083K, 3.6×10^3 sec, water quenched and 783K, 1.2×10^2 sec, water quenched.
 (c) 1083K, 3.6×10^3 sec, water quenched and 783K, 2.88×10^4 sec, water quenched.
 (d) 1033K, 3.6×10^3 sec, water quenched.
 (e) 1033K, 3.6×10^3 sec, water quenched and 783K, 2.5×10^2 sec, water quenched.
 (f) 1033K, 3.6×10^3 sec, water quenched and 783K, 2.88×10^4 sec, water quenched.

高いのは、溶体化処理温度が高い場合、溶体化処理中に固溶する α 相安定化元素が多く、その後の時効処理によって析出する α 相が多くなるためと考えられる。一方、時効処理による電気抵抗変化は次のように考えられる。時効処理温度が高いほど、時効処理開始から短時間で α 相の析出が開始するため、高温側の時効処理では電気抵抗の減少が早くはじまる。低温側の時効処理では α 相の析出に長時間を要し、且つ微細な α 相を析出するため、電気抵抗の減少が大きくなると考えられる。

β 域で溶体化処理を行った場合、Fig. 8 に示したように時効処理開始時に急激な電気抵抗の減少が認められた。溶体化処理後時効処理を行った代表的なマイクロ組織をFig.11に示す。 β 域である1083Kで溶体化処理を行った試験片にはPrimary α 相は認められないが、マルテンサイト組織(α'')が認められた。しかし、この α'' 相は時効処理の初期段階で消失している。さらに時効処理が進行すると、 β 粒内に α 相の析出が認められる。 $\alpha + \beta$ 域である1033Kで溶体化処理を行った試験片には、Primary α 相が認められている。この α 相の体積率は約12%である¹⁴⁾。時効処理を行うとマトリックス中に α 相が析出し、かつ、矢印で示したようにPrimary α 相間をつなぐ線が認められるようになる。この線は、時効処理により析出する α 相である¹⁵⁾。

Ti-10-2-3は、 β 域からの急冷や応力によって、斜方晶の α'' 相が生じることが報告されている^{16,17)}。この α'' 相は、時効処理温度への加熱によって、 α'' 相が β 相に逆変態する¹⁷⁾ため時効処理の初期段階に α'' 相は消失したと考えられる。また、 β 域から急冷された後、時効処理をされたTi-10-2-3は

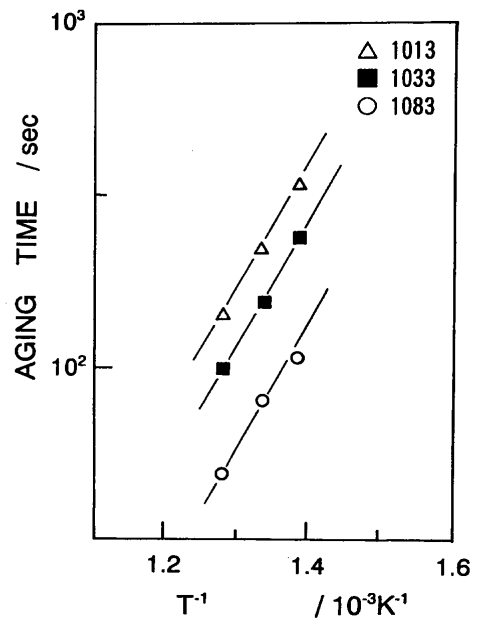


Fig. 12. Arrhenius plot obtained from maximum changes of electrical resistivity ratio.

$\beta \rightarrow \beta + \alpha'' + \omega \rightarrow \beta + \alpha$ の変態が報告されている^{16,17)}。今回の実験で認められた時効処理開始時の急激な電気抵抗の減少は、溶体化処理時の焼入れによって生成された α'' 相の β 相へ逆変態或いは ω 相や α 相の析出に起因すると考えられ、その後の時効処理時間の増加とともに減少する電気抵抗変化は、 α 相の析出によるものと考えられる。

Ti-10-2-3は溶体化処理時に形成される準安定 β 相から時効処理の進行とともに α 相が析出する。 α 相の析出に関する

活性化エネルギーをアレニウスプロットにより求めた。溶体化処理温度が1033Kの場合, Fig. 3より電気抵抗の減少が最大となる時効処理時間によるアレニウスプロットをFig.12に示す。その結果, $\alpha + \beta$ 域である1033K溶体化処理温度では, 活性化エネルギーは69kJ/molであった。また, 溶体化処理温度が1013Kの時の活性化エネルギーもFig.12に示すとおり, 67kJ/molであり¹⁴⁾, これらはほぼ一致した。さらに β 域の1083K溶体化処理材についても同様にアレニウスプロットを行った。その結果, 活性化エネルギーとして70kJ/molが得られた。本合金は, 時効処理温度が663K以下の場合, 活性化エネルギーが異なった¹⁴⁾。しかし, 溶体化処理温度による α 相析出の活性化エネルギーの相違は認められず, 活性化エネルギーはほぼ一定であった。

5. 結言

Near β 型Ti合金であるTi-10-2-3の溶体化処理温度を変えて, 時効処理を行いその硬さと電気抵抗を測定した。これらの結果とマイクロ組織変化とを比較検討し, 次のことが判明した。

(1)硬さは溶体化処理温度によらず, 時効処理温度が高いほど, 時効初期では高い。しかし, 到達する硬さは, 時効処理温度が低い方が高い。また, 同一時効処理温度ならば, 溶体化処理温度が高い方が, 到達する硬さは高い。

(2)溶体化処理温度によらず, 時効処理が進行するにつれて, 電気抵抗は減少した。また, 電気抵抗の減少は同一時効処理温度であるならば, 溶体化処理温度が高いほど, 電気抵抗の減少は大きくなる。

(3) β 域溶体化処理を行った場合, 光学顕微鏡のマイクロ組

織観察においてマルテンサイト組織 α'' 相が認められ, この相の β 相への逆変態が, 時効処理初期の急激な電気抵抗の減少の一因と推定された。

(4)溶体化処理温度によらず, 時効処理により析出する α 相の活性化エネルギーはほぼ同じで, 67~70kJ/molが得られた。

文 献

- 1) R.R.Boyer: Beta Titanium alloys in the 1990's, TMS, Warrendale, (1993), 335.
- 2) P.J.Bania: Beta Titanium alloys in the 1990's, TMS, Warrendale, (1993), 3.
- 3) S.Ashley: Mech. Eng., **115** (1993), 60.
- 4) S.W.Kandebo: Avia. Week Space Technol., (1993), May, 36.
- 5) R.R.Boyer: Mater. Sci. Eng., **A213** (1996), 103.
- 6) G.Hayman and W.W.Gerberich: Metall. Trans.A, **16A** (1985), 187.
- 7) 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.
- 8) S.Terauchi, H.Matsumoto, T.Sugimoto and K.Kamei: Titanium '76, ed.by J.C.Williams and A.F.Belou: Met. Soc. AIME, New York, (1976), 1335.
- 9) 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.
- 10) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 軽金属, **44** (1994), 35.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) S.Komatsu, T.Sugimoto, K.Kamei and O.Maesaki: Titanium '80, ed.by H.Kimura and O.Izumi, Met.Soc.AIME, New York, (1980), 865.
- 14) 杉浦幸彦, 浜井升平: 鉄と鋼, **83** (1997), 269.
- 15) 杉浦幸彦, 中村康一, 浜井升平: 熱処理, **37** (1997), 48.
- 16) T.W.Duering, G.T.Terlinde, and J.C. Williams: Metall.Trans. A, **11A** (1980), 1987.
- 17) J.R.Toran and R.R.Biederman: Titanium'80, ed.by H.Kimura and O.Izumi, Met. Soc. AIME, New York, (1980), 1491.