

汎用元素を活用したチタン・チタン合金

藤井秀樹* 高橋一浩** 森 健一**
川上 哲** 國枝知徳*** 大塚広明*

1. 緒 言

チタンおよびチタン合金は、1950年代の後半に工業化されて以来、優れた耐食性、高い比強度(強度/密度)、600°C程度までの中温域の耐熱性などの特徴を活用すべく、化学・電力、海洋、宇宙・航空機分野を中心に発展してきた金属材料である。これらの特徴、特に一定の高温域まで持続する軽量・高強度特性は、自動車を初めとした移動体や高速駆動する機械装置部品、スポーツ用品、その他一般民生品にとって非常に魅力的であり、レース用自動車などには、古くよりチタンが使用ないし検討されてきた。

しかし、実際に一般量産自動車部品を含めゴルフクラブ、眼鏡フレームなど、非航空機部品へチタン合金が多用されるようになってきたのはこの十数年間のことである。例えば自動車部品では、おおよそ1997年頃からチタン・チタン合金が本格的に使用されるようになり、地球温暖化防止の観点から部品の軽量化が一層強く求められるようになったこともあり、2008年には国内の展伸材の生産量の約10%を自動車用途向けが占めるようになった⁽¹⁾⁽²⁾。その他の一般民生品への適用例もこの間に急増しており⁽³⁾、以前はほとんど目にする事のなかったチタン製品が、我々の身の回りでも容易に見つけることができるようになったことは多くの人が実感するところであろう。現在はチタンが身近な材料に変貌を遂げつつある時期に相当すると言っても過言ではない。

このような発展をもたらした背景には、他の材料では代替しがたいチタン・チタン合金の優れた特性が広く認知されるようになったことに加え、製造コスト低減技術や利用加工技術が著しく発展したことが挙げられる。最近では、さらに新精錬法の開発など新たな革新的発展に向けた技術開発も進め

られており⁽⁴⁾⁽⁵⁾、数十%の原料コスト削減を目標値に設定する方法も提案されるなど、期待を集めている。一方、トータルの素材価格に占める割合は高々10%程度であるが、安価汎用元素を活用した低コスト型合金の開発およびその適用が進展したことも、チタン合金適用例が増大している一因である。例えば、著者らが開発した材料だけでも、各種自動車部品、船舶関連部品、高速回転機械部品、スポーツ用品、特種装身具などへ累積で1000 ton近い量が使用されるに至っている。

これら「汎用元素を活用したチタン・チタン合金」は、上記のように、広く市場認知されるようになっており、詳細な内容を記した関連文献も多い。そこで本稿では、個別合金の紹介は最小限に留め、特有の成分系に起因した特性や使用上の注意点など、これら合金を広く市場に普及させるために必要な研究開発の一部を、最近の例を中心に紹介する。

2. 汎用元素を活用したチタン・チタン合金

汎用元素の定義は必ずしも明確ではないが、チタン合金への添加という観点からは、一般に多用されている合金元素よりも安価で(できればチタンよりも安価で)、基盤構造材料としてあるいは添加元素としてチタン以上に広く世の中で使用されていることが必要である。例えば、侵入型のO, C, N, 置換型 α 相強化元素ではAl, Sn, β 安定化元素ではFe, Cr, Ni, Cu, Mn, Siなどが該当すると考えられる。CrやNiなどは元素戦略上は希少金属との位置づけであるが、これら元素を多用するステンレス鋼に比べチタンは圧倒的に総生産量が少なく、代替される側の一般合金元素であるV, Mo, Pd, Ruなどに比べると十分安価かつ汎用である。

上記の汎用合金元素候補の中で、O, Al, Snは、工業用純

* 新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所主幹研究員(〒293-8511 富津市新富20-1)

** 新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所主任研究員

*** 新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所研究員

Titanium and Its Alloys Using Non-rare Common Elements as Alloying Ones; Hideki Fujii, Kazuhiro Takahashi, Kenichi Mori, Akira Kawakami, Tomonori Kunieda, Hiroaki Otsuka (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Futtsu)

Keywords: titanium alloys, phase transformation, precipitation, texture, low cost, Young's modulus, martensite, formability, twinning

2009年8月18日受理

チタンや多くの汎用既存合金で使用されており、Niも白金族を含まないあるいはこれを低減した低コスト型の耐食合金⁽⁶⁾⁽⁷⁾では必須添加元素との地位を確立している。またMnは、Ti-8MnやTi-5Al-3Mn⁽⁶⁾という $\alpha+\beta$ 合金も存在するが、溶解中に蒸発しやすいことから工業的には取り扱いの難しい元素とされている。このような中、この十数年間に開発された多くの汎用元素活用チタン合金の大部分は、N, Fe, Si, Cr, Cuを活用した合金である。

さて、Siを室温～高温域での強化元素あるいは耐酸化性向上元素として活用し、希少元素を極力排除した合金としては、Ti-0.30-0.5Fe-0.6Si⁽⁷⁾, Ti-0.45Si-0.25Fe⁽⁸⁾, Ti-0.5Al-0.45Si-0.2Nb⁽⁹⁾などが開発されている。またFeを β 安定化元素として活用し、希少元素を極力排除した $\alpha+\beta$ 型合金としては、Ti-(1~1.5)Fe-(0.30~0.35)O-(0.01~0.05)N⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, Ti-6Al-1.8Fe-0.1Si⁽¹²⁾, Ti-5Al-1Fe⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾などを挙げるができる。また、Cuを活用した合金としては、Ti-2.5Cuが古くより知られているが、近年室温加工性と高温強度を特徴とするTi-1Cu, Ti-1Cu-0.5Nb⁽¹⁵⁾が開発され自動車排気系に使用されている。

Near β 型や β 型合金では大量の β 安定化元素を添加する必要があるが、Fe, Cr, Ni, Cuは極めて凝固偏析しやすい合金元素であり、またNiやCuは冷却中に共析反応を起こしやすく β 相を室温まで凍結することは困難であることから、FeやCrをどの程度添加し希少金属のVやMoをどの程度減じることがポイントとなると思われる。過去、Ti-10V-2Fe-3AlやTi-4.5Al-3V-2Mo-2Fe⁽⁶⁾⁽⁷⁾などの高機能Fe添加合金も開発されているが、低コストという観点から希少元素添加量を抑制した合金としては、near β 型 $\alpha+\beta$ 型合金のTi-5Al-2Fe-3Mo⁽⁷⁾や β 型のTi-1.5Al-6.8Mo-4.5Fe⁽¹⁶⁾などを挙げるができる。前者は二輪自動車エンジンバルブに後者は二輪および四輪車のサスペンションスプリングに使用されている。このTi-5Al-2Fe-3Moの強度をやや下げて破壊靱性を向上させたTi-5Al-2Fe-1.5Mo-低Oも提案されている⁽¹⁷⁾。また最近では、種々の技術的工夫により、希少金属をまったく含まない β 合金として、Ti-13Cr-1Fe-3Al⁽¹⁸⁾も開発されるなど、汎用元素を活用した合金開発の盛んな分野となっている。

α 相強化元素としてNを活用した材料としては、純チタン中の不純物元素であるO, N, Feの許容範囲を拡大した改良型工業用純チタン⁽¹⁹⁾、既出のTi-(1~1.5)Fe-(0.30~

0.35)O-(0.01~0.05)N⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などがある。Nの添加には、未溶解介在物の懸念される高融点のTiNを避け、低融点の窒化鉄が用いられている。

以上のように、ここ十数年の間に様々な汎用元素活用合金が開発され実用化されているが、従来合金にはない特徴的な組成を有することから、この特徴を活かした機能発現や、逆にこの特徴的組成に起因した使用上の課題に関する研究が開発当初から継続的に行われている。本稿ではこれらに関する研究について、著者らの最近の取り組みを紹介する。

3. Fe添加チタン合金の相安定性

Ti-Fe二元系状態図からも類推できるように、チタンにFeを添加した合金の多くは、室温において $\alpha+\text{FeTi}$ 相の二相状態が平衡状態である。しかし実際には $\beta\rightarrow\alpha+\text{FeTi}$ の共析反応は起こりにくく、またFeはチタン中で拡散速度が速く α 相への固溶量が極端に小さいことから、 α 相中に過飽和にFeを含有させ時効処理でFeTiを析出させることも難しい。そのためFeは工業的には実質的にVやMoなどと同じ全率固溶型の β 安定化元素のように取り扱われることが多い。しかし、平衡相はあくまでも β 相ではなくFeTi相であり、拡散の可能な中高温域に長時間曝された場合、FeTi相が生成し、延靱性や耐食性の低下、水素吸収の助長をもたらす可能性がある。そこで、Ti-Fe-O-N系あるいはTi-Fe-Al系合金にて、500°C付近の温度域までの相安定性が種々評価されている。

図1⁽²⁰⁾は、Ti-5Al-2Fe丸棒(15mm ϕ)焼鈍材(750°C, 1

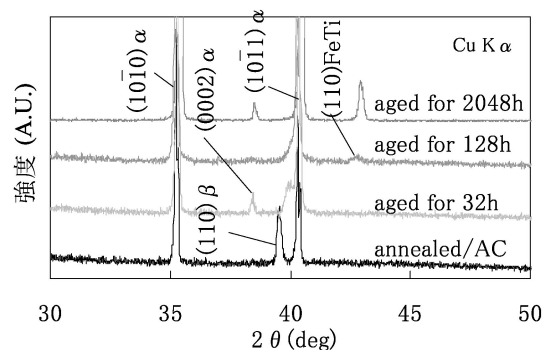


図1 450°Cにて長時間時効したTi-5Al-2Fe焼鈍材(750°C, 1h, 空冷)のX線回折パターン。

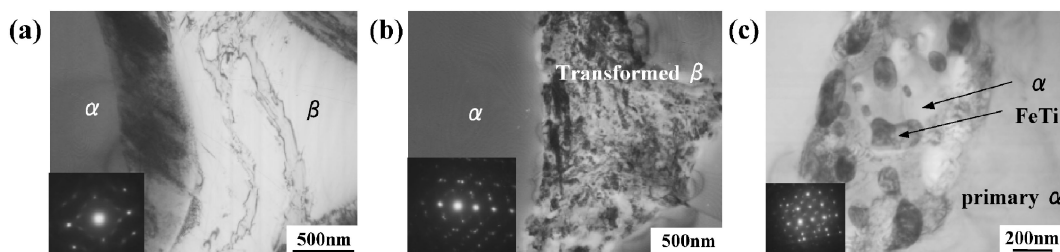


図2 450°Cにて長時間時効したTi-5Al-2Fe焼鈍材(750°C, 1h, 空冷)に含まれる変態 β 相のTEM組織。(a)焼鈍まま(beam//<011> β), (b)128h時効(beam//<011> β), (c)2048h時効(beam//<001>FeTi)

h, 空冷)を450°Cで時効した際の相変化をX線回折により調べた結果である。焼鈍ままでは $\alpha+\beta$ の二相状態であるが、時効時間が長くなるに連れ、 β 相のピークが高角側に遷移し、 α 相の(0002)のピークが新たに出現する。128 h以上の時効では、FeTi相に対応する回折ピークが現れ、 β 相のピークは消失する。このときの変態 β 相の変化をTEM観察した結果が図2⁽²⁰⁾である。焼鈍後は、微弱な ω 相の反射を伴った β 相が残留しているが(図2(a))、450°C, 128 h時効によりその中に微細な α 相が確認されるようになり(図2(b))、2048 h時効材ではこれが粗大化し、 α 相と規則反射をともなった等軸のFeTi相が生成している(図2(c))。このように、450°Cに長時間保持すると残留 β 相は平衡相の α +FeTi相に変化するが、その変化は、まず α 相が析出し、その後これが粗大化・等軸化するとともに残部 β 相が等軸のFeTi相に変化する。すなわち、FeTi相の生成は β 相が直接 α +FeTi相に分解する共析反応ではないと考えられる⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。なお、この温度域では時効時間とともに機械的性質も大きく変化する⁽²¹⁾。Alの濃度変化や高Al濃度 α 相中への α_2 相(Ti₃Al)生成に加え、上記 β 相中の組織変化も影響をおよぼしていると考えられている。また、同様の組織変化がTi-1.5Fe-0.5O-0.05NなどのTi-Fe-O-N系合金でも確認されている⁽²²⁾。

このようなFeTi相の生成は、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の強化熱処理である高温 $\alpha+\beta$ 域溶体化焼入れ処理+時効処理では加速される⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。例えば、Ti-5Al-2Feを二相域高温の910°Cから水冷し450°Cで時効すると4 hでFeTi相が生成する(図3)⁽²¹⁾。これは上述の焼鈍材に比べると極めて短時間である。このような焼入れ材では、FeTi相は、焼入れの際に生成したマルテンサイト相のラス界面や初析 α /変態 β 相界面に微細析出する(図4)⁽¹⁴⁾。このようなFeTi相生成速度の初期組織依存性は、Ti-1.5Fe-0.5O-0.05NなどのTi-Fe-O-N系合金でも確認されているが、母相がマルテンサイト組織であったり β 相中のFe濃度(β 相安定度)が低い場合にFeTi相の生成が速くなる傾向がある⁽²²⁾。

一方、Ti-5Al-2Feに3%のMoを添加したTi-5Al-2Fe-3Moでは、FeTi相の生成は著しく抑制される⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。熱力学計算ソフトThermo-calcおよびデータベースTi-DATA(Ver.3)を用いて検討したところ、3%程度のMoを添加しても500°C付近の中温域ではFeTi相が安定相として存在するが、実際には、焼鈍材、溶体化処理材とも、450~500°Cで長時間時効してもFeTi相は確認されなかった。これはMo添加により β 相がさらに安定化されているためと思われる。Mo添加効果はFeTi相生成抑制だけでなく、長時間中温域に曝露した際の組織の粗大化抑制にも効果がある⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

なお、350°C以下の温度にFe含有合金を長時間曝露しても、明瞭なFeTi相の生成は確認されていない。しかし、高O, N添加合金は、300~350°Cに1000 h規模の長時間曝露を行うと強度が上昇し延性が低下する⁽²²⁾。状態図や転位組織(plannerなすべりが主)から、OあるいはNとTiの規則相が生成したことがその原因と思われるが、明瞭な規則相は確認されておらず、これは今後の課題である。

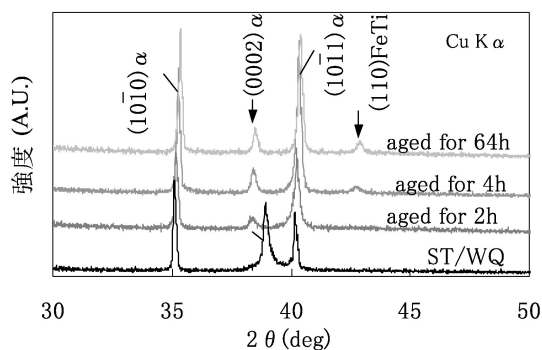


図3 910°C, 1 h, 水冷の溶体化焼入れ後、450°Cにて時効したTi-5Al-2FeのX線回折パターン。

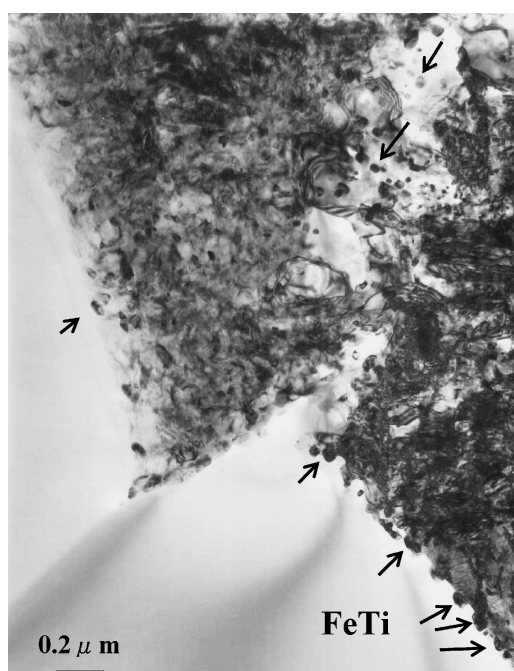


図4 940°C, 1 h, 水冷の溶体化焼入れ後、500°C, 8 hの時効を施したTi-5Al-1Fe(0.1O, 0.05N)のTEM組織。

4. Ti-Fe-O-N系チタン合金の材質特性異方性制御

α 相を主相とする α 型や $\alpha+\beta$ 型チタン合金は、hcp結晶構造に起因した強い材質特性異方性が一つの特徴である。これを活用し、板厚方向に変形にくい集合組織を発達させた集合組織強化が厚中板に対して古くより活用されてきたが、低コスト化に寄与の大きい薄板ストリップ製品は、Ti-3Al-2.5Vや自動車排気系用に開発された各合金⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾のように比較的軟質の材料に限定されており、高強度 $\alpha+\beta$ 型合金のストリップ製品は少数例しかない⁽²³⁾⁽²⁴⁾。

高強度の $\alpha+\beta$ 型チタン合金で薄板ストリップ製品が一般的でない最大の理由として、高強度ゆえ冷間圧延性に乏しいことに加え、板面内材質異方性が極端に強いことを挙げるこ

とができる。特に、Oで強化されたチタン合金は、双晶変形が抑制された上にすべり方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ がhcpの底面内に限定され、結晶粒個々内で塑性変形能に強い異方性が生じる。加えて、Feを含有する合金では比較的 β 相量の多い高温二相域で熱間圧延されるため、加工を受けた β 相から強いバリエーション選択を持って変態した α 相の変態集合組織のため、熱延板の板面内異方性が極めて強くなる。この集合組織は一般にT-texture (Transverse Texture; $\langle 0001 \rangle$ が板幅方向に配向)と呼ばれ、板の長手方向や板厚方向には高い変形能を有するも板幅方向の延性が乏しくなる。したがって冷延は可能であるが、強すぎる板面内材質特性異方性が好ましくない用途向けには、これを改善する必要がある。

この一方圧延材の板面内異方性を軽減する方法としては、「二相域高温への加熱+急冷+低温二相域での安定化」からなる複合熱処理が提案されている⁽²³⁾⁽²⁵⁾。まず、 $\alpha+\beta$ 高温域に加熱することで、T-texture成分を有する初析等軸 α 相を減少させ β 相を増加させる。これを緩冷却すると元の組織に戻ってしまうが、急冷すると、 β 相中には比較的ランダムな方位を有する微細な針状 α 相(あるいはマルテンサイト相)が生成する。さらに $\alpha+\beta$ 低温域で安定化処理を行うことで、等軸 α 相と微細針状 α 相(変態 β 相)からなるBimodal組織に変換される。この一連の熱処理により、強い異方性の原因であったT-textureを有する等軸 α 相の割合が減少し、面内異方性は軽減する。この熱処理は、 β 変態点を挟んで急激な相変化をする純チタンや α 型の単相合金では困難な処理で、1~2%程度のFeを添加し、 β 変態点近傍で α/β 相の体積分率変化の温度依存性が緩やかな $\alpha+\beta$ 型合金とすることで可能となった処理である。

一方、高冷延率で冷延した後、適当な条件で焼鈍することにより、強いT-texture型からなる圧延集合組織を、低異方性のB-texture型(Basal texture; $\langle 0001 \rangle$ が板面法線方向に配向)が混在したB/T型の再結晶集合組織に変換することも可能である。図5⁽²³⁾に、800MPa級の引張強度を有するTi-1Fe-0.35O冷延板の硬さ異方性におよぼす冷延率、焼鈍時間の影響を示す。

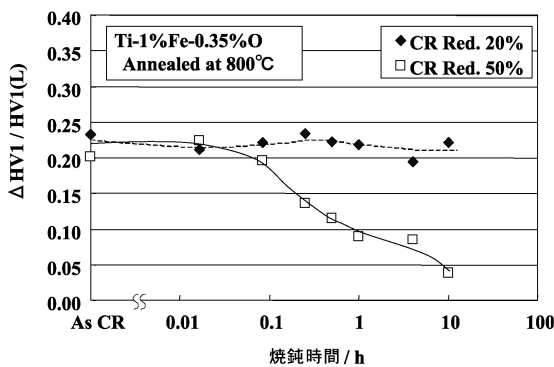


図5 Ti-1Fe-0.35O冷延板の硬さ異方性におよぼす冷延率(20, 50%), 焼鈍時間の影響。焼鈍温度は800℃。ΔHV1/HV1(L); 硬さ異方性指標。ΔHV1; L断面とT断面の硬度差の絶対値(1kgf荷重で測定), HV1(L); L断面硬度。

時間の影響を示す。焼鈍温度は800℃である。縦軸の $\Delta HV1/HV1(L)$ は、L断面とT断面の硬度差(硬度は1kg荷重で測定)の絶対値($\Delta HV1$)をL断面硬度($HV1(L)$)で除した「異方性指標」であり、この値がゼロに近づくほど板面内の異方性が小さいことを示している。さて図5において、熱延と同じ方向に一方冷延した冷延まま材(As CR)では、20, 50%冷延材とも強い異方性を示しており、異方性指標は0.2以上である。冷延率が低い場合は焼鈍後も0.2以上の高い指標値を示し強い材質異方性が維持されているが、高冷延率では、焼鈍時間とともに異方性は低下しており、1h程度で異方性の指標値は0.1に半減している。さらに長時間の焼鈍で異方性指標値はさらに低くなっている。

この現象は集合組織の大きな変化によってもたらされている。図6⁽²⁶⁾に、上記20%および50%冷延材を800℃, 4h焼鈍した際の(0002)極点図を示す。低冷延率の場合、焼鈍前後で極点図の大きな変化はなく、焼鈍後も、一部中心近傍に集積したB-texture(厳密には、(0002)がTD, RD方向に10~30°程度傾斜)に加え、強いT-texture成分が維持されている。一方、高冷延率材の場合、T-texture成分が焼鈍により軽減し、B-texture成分(厳密には、(0002)がTD方向に30~40°程度傾斜したsplit TD)が混在した集合組織に変化している。

一般に、純チタン冷延板では、(0002)面方位の大きな変化は塑性変形によるところが大きく、焼鈍では $\langle 0001 \rangle$ 軸周りの回転が主で、(0002)面方位の大きな変化はほとんど例がない⁽²⁷⁾。そこで、本研究で得られた集合組織変化を検討するため50%冷延材に対してEBSD解析を行った。その結果を図7⁽²⁶⁾に示す。50%もの高い冷間加工率のため大部分の結晶粒は方位解析困難であったが、一部の結晶粒は高信頼性の方位解析が可能であり(CI値30以上)、塑性変形量の小さい結晶粒が混在している可能性が示唆されている。その結晶粒は、(0001)から30~40°程度($11\bar{2}0$)に傾いた方位が板面法線方向に配向しており、これは(0002)極点図のsplit TD方位と合致する。先にも述べたが、Oで強化されたチタン合金は双晶変形が抑制された上にすべり方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ がhcp底面内に限定されることから、冷間圧延前素材において、 $\langle 0001 \rangle$ が板面法線方向からsplit TD方向に分布する結晶粒は、冷間圧延時に大きな塑性変形は受けにくい。そのため、このような方位の粒は50%冷延時にも大きな塑性変形を受けることなく(転位密度の低い)この結晶粒が核となり再結晶集合組織が形成された可能性が考えられる。このような結晶方位はすべり変形しにくいいため、50%を超える冷延率で冷延を行っても転位密度は低く、50%冷延時と類似の焼鈍集合組織が形成される。この特定方位の結晶粒が優先的に成長する機構については、室温と焼鈍温度域における β 相の関与も含め現在検討中の課題である。なお、20%冷延材では、歪量が不十分で再結晶が十分進行しておらず、そのため冷延時と同じB/T型の集合組織を示したと思われる。

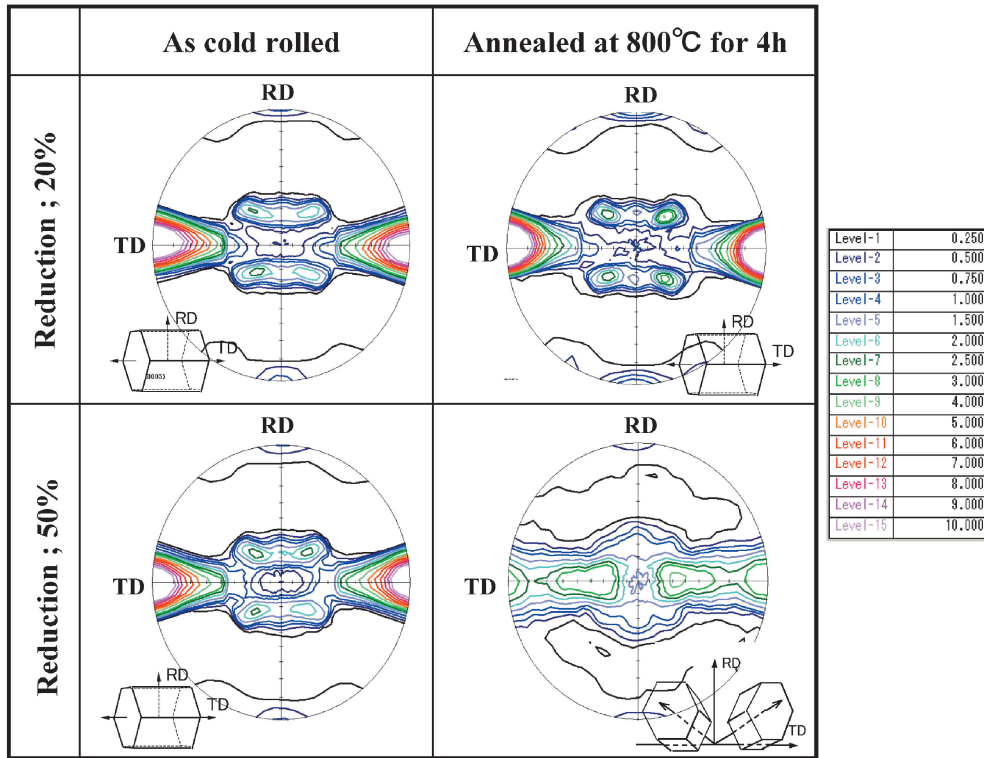


図6 冷延圧下率20%および50%で冷延したTi-1Fe-0.35Oの冷延ままおよび800°C, 4h焼鈍後の(0002)極点図.

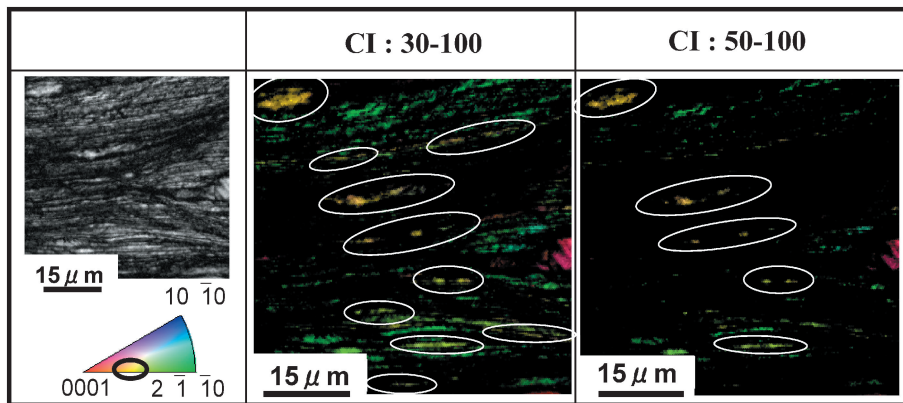


図7 冷延圧下率50%で冷延したTi-1Fe-0.35OのEBSD解析結果. 楕円はステレオ三角形中に楕円で示した方位を有する結晶粒.

5. Ti-5Al-2Fe-3Mo の相変態を活用した高機能化

この合金は、安価汎用元素のFe, Alに加え3%のMoが添加されており、添加合金元素の点ではやや高コストの構成になっている。しかし、焼鈍状態でも最汎用のTi-6Al-4Vに比べ高強度であり、溶体化時効処理によりさらに高強度を得ることができる⁽²⁸⁾。またTi-6Al-4Vよりも熱間加工性に優れ、高温での耐酸化性もTi-6Al-4Vよりも優れるという特徴を有しており⁽²⁸⁾、高機能を有するチタン合金の一つである。加えて、β型に近いα+β型合金の特徴を活かした熱処理による高機能化も種々検討されている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。その一部

を紹介する。

図8⁽²⁹⁾は、Ti-5Al-2Fe-3Alの20mmφ丸棒を850~930°Cにて溶体化処理し、その後空冷ないし水冷した材料から切り出した引張試験片(平行部6.25mmφ, 32mm長, 評点距離25mm)を用いて、室温にて引張試験した際の応力-歪(伸び)曲線である。この合金のβ変態点は約955°Cであり、溶体化処理した温度はすべてα+β二相温度である。850°C溶体化材および900~930°C溶体化+空冷材は、典型的なα+β型チタン合金の応力-歪曲線を呈しており、0.2%耐力(900~1000MPa), 引張強さ(1100~1200MPa), ヤング率(95~120GPa)とも、熱処理条件による幅は大きい、通常の高強度α+β型チタン合金のそれらと同水準の値であ

る。一方、900および930°C溶体化+水冷材は、400~600 MPaの著しく低い0.2%耐力、その後の大きな加工硬化と著しく高い引張強度(1250~1400 MPa)、高い伸び値(10~15%)、 β 型チタン合金並みの低いヤング率(75~80 GPa)を示し⁽²⁹⁾、二段の加工硬化をともなう特徴的な応力-歪曲線を示した。

このように、この合金は同じ組成・初期組織であるにも関わらず、単純な一回の熱処理で、0.2%耐力、引張強さ、ヤング率を幅広く変化させることが可能であるという特徴を有しており、機構解明とともにこれら機能の応用研究も進められている。

この低耐力、高引張強度、低ヤング率を発現する材料の二段加工硬化型応力-歪曲線は、加工誘起マルテンサイト変態をともなう多くの材料の特徴であり、この合金でも加工誘起変態が上記特徴を発現させていることが明らかになっている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。引張試験前後および引張試験途中除荷後の各試料に対して行ったX線回折およびTEM観察の結果から、変態 β 相(β 相および β 相中に生成した非熱的 ω 相、 α' および α'' マルテンサイト相)中で、以下の変化がおこっていることが確認されている。すなわち、930°C溶体化処理+水冷材では、水冷; $\beta \rightarrow \alpha''$ 、引張試験初期; $\alpha'' \rightarrow \alpha'$ 、引張試験後期; α' の変形と加工硬化が、900°C溶体化処理+水冷材では、水冷; $\beta \rightarrow \beta + \omega$ 、引張試験初期; $\beta \rightarrow \alpha''$ 、引張試験後期; $\alpha'' \rightarrow \alpha'$ および α' の変形と加工硬化が、主に起こっている⁽³⁰⁾。なお、930°C溶体化処理+水冷材の方が900°C溶体化処理+水冷材よりもやや引張強さが高くなっているが、溶体化処理時の平衡 β 相比は930°Cの方が高く、そのため水冷時の変態 β 相(溶体化処理時の β 相から変態した相および残留 β 相(ω 相含む))比も多くなっており、最終的に引張試験で生じる α' の体積分率も多くなったためと思われる。

上記観察結果は、 $\beta \rightarrow \alpha''$ という一般的なマルテンサイト変態だけでなく、水冷時の $\beta \rightarrow \alpha''$ +変形時の $\alpha'' \rightarrow \alpha'$ 、あるいは

は変形時の $\beta \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha'$ の二段の加工誘起変態(母相と最終相のみに着目すると $\beta \rightarrow \alpha'$)が生じていることを示しており、一般的な現象か否か他の組成での確認が待たれるところである。なお、低耐力は、加工誘起変態が応力誘起で発生したために生じたものと考えられる。大きな加工硬化および高い引張強度は本成分系における α' 相の大きな加工硬化能と変形能に基づくものと考えられる。また、低ヤング率は、変態 β 相のMo当量が、5~8%の一般的な低ヤング率発現領域にあること、およびその体積分率が約70%以上占めており、マクロな機械的特性へ影響が大きかったために発現したと考えられる⁽²⁹⁾。

6. Ti-1Cuの冷間成形性

二元系状態図に記載されているように、Cuは β 相安定化元素でありながら α 相への固溶限の比較的大きい元素であり、共析温度である790°Cにて最大1.5 mol%が α 相に固溶する。また、過飽和にCuを含む α 相中への平衡相Ti₂Cuの析出が遅いという特性を有している。Ti-1Cuはこのようなチタン中のCuの特性を活用し、高温域でのCuの固溶強化能を発揮させた自動車排気系用の合金である⁽¹⁵⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾。

自動車排気系用の材料は当然のことながら高温特性に加え、室温での優れた加工性・成形性が要求されることから、高温では大変有益な固溶強化能は、室温ではあまり好ましくない。Cuはこの一見矛盾する要求を満たすに適した合金元素であり、図9⁽¹⁵⁾に示すように、O含有量をJIS 1種純チタン並みにすると、Ti-1Cuは、室温ではJIS 2種純チタンよりも軟質で、500~700°Cの高温域では、JIS 2種純チタンの2倍程度の強度を示すようになる。このような室温での高加工性は、純チタン(特にJIS 1種、ASTM Gr.1)の高加工性の源泉である双晶変形をCuが抑制しないため、比較的低い0.2%耐力がCuを添加しても維持できるからである。図10⁽¹⁵⁾⁽³²⁾は、ASTM Gr.1(O: 0.05%)、Gr.2(O: 0.1%)およびTi-1Cu(O: 0.05%)薄板を3~5.5%引張変形した試料の光

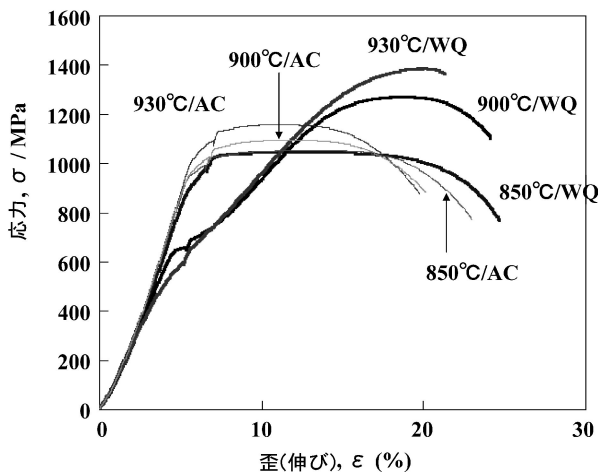


図8 850~930°Cで溶体化処理したTi-5Al-2Fe-3Mo熱延棒(20 mmφ)の室温における公称応力-歪(伸び)曲線。AC, WQは溶体化処理後の冷却条件(空冷, 水冷)を示す。

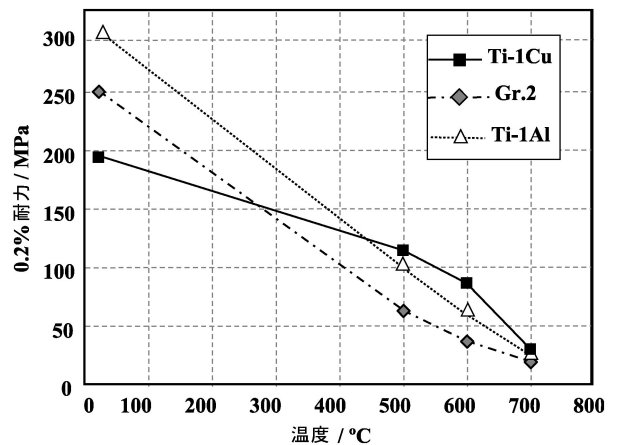


図9 Ti-1Cu, Ti-1Al, ASTM Gr.2純チタンの室温および高温域での0.2%耐力。

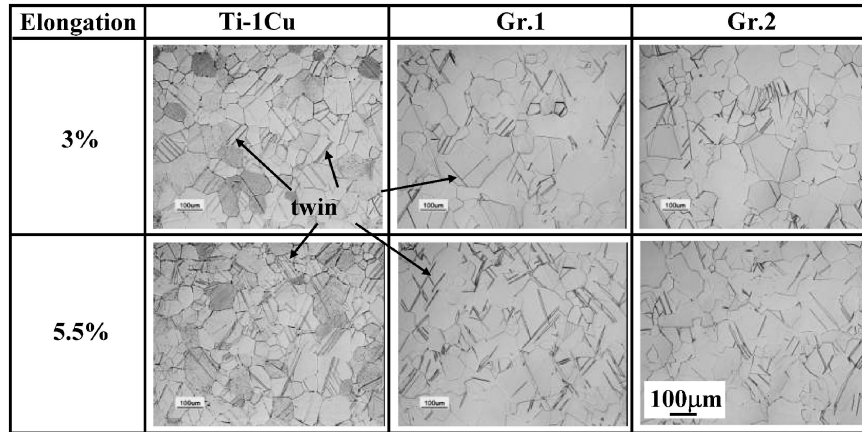


図10 室温にて3~5.5%引張変形したTi-1Cu, ASTM Gr.1 および Gr.2 純チタン焼鈍板(1 mm)の光学顕微鏡断面組織。

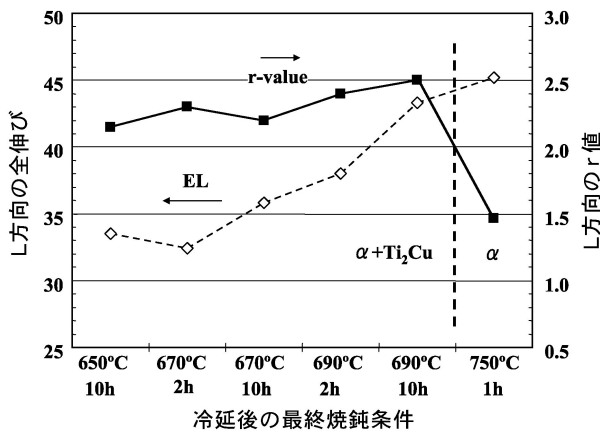


図11 Ti-1Cu 冷延焼鈍板(1.5 mm)のL方向の全伸びおよびr値におよぼす焼鈍条件の影響。

学顕微鏡組織である。Ti-1Cuの双晶発生量は同じO濃度レベルのGr.1並みで、O含有量が多く双晶変形が抑制されたGr.2に比べると多くなっている。一般にAlやOなどの汎用 α 相強化元素は双晶発生を抑制すると考えられているが、Cuがなぜ逆の特性を示すのか現在のところ明らかになっておらず、類似の現象の活用を図るためにも、チタンの双晶変形におよぼす影響因子の解析は今後の研究として期待される場所である。

さて、Ti-1Cuは、先に紹介したように、平衡相である Ti_2Cu の生成が遅いという特性を活用している。しかし、600~700°Cの高温域に長時間保持すると α 相の粒界に僅かながら Ti_2Cu が析出し、その後の α 相の粒成長を抑制する⁽³¹⁾⁽³²⁾。この温度域を境に、加工性の指標の一つであるランクフォード値(r値)が変化する。図11⁽³¹⁾⁽³²⁾は、650~750°Cの各温度にて焼鈍したTi-1Cu(1.5 mm)のL方向r値と全伸びである。使用した試験片は平行部幅12.5 mm、標点間距離50 mmである。全伸びは高温で焼鈍し結晶粒径が大きくなるほど高くなっており、 Ti_2Cu の生成しない750°C焼鈍で最も高い値を示すが、r値は、逆に小さくなってい

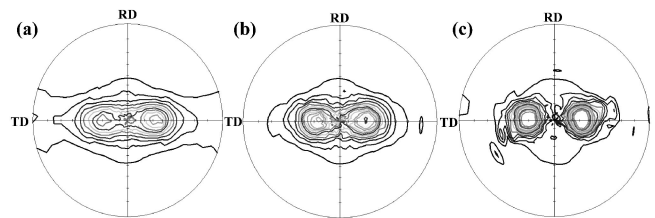


図12 (a) 670°C, 10 h, 炉冷, (b) 690°C, 10 h, 炉冷, (c) 750°C, 1 h, 炉冷の条件で焼鈍したTi-1Cu冷延板の(0002)極点図。

る。全伸びが重視される場合単相焼鈍が、r値が必要な加工では700°C以下の温度での焼鈍が好ましいことを示している。図12⁽³¹⁾⁽³²⁾は、690°C以下で焼鈍した高r値材とr値のやや低い750°C焼鈍材の(0002)極点図である。ともにsplit TD型の集合組織であるが、極点図の中央部(Center Pole位置)への集積度が両者で若干異なっており、前者の方がSplit TD位置間への集積がやや大きくなっている。これは、主たるすべり方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の板厚方向成分が前者の方が小さいことを示しており、r値が大ききことと対応している。

7. 結 言

以上、その特異な組成に起因した新機能探索や使用上の注意点という視点から、汎用元素を活用したチタン・チタン合金に関わる最近の研究例を紹介した。著者ら以外の研究グループでも、2.で紹介した様々な合金に対し、個別の関連研究開発が展開されているはずである。

さて、一般に、要求特性に見合う材質特性を有する既存汎用チタン合金が存在する場合(その大部分は高価な希少元素を多用した航空機用合金であるが)、その合金の適用がまず進められ、その後、安価汎用元素を活用した合金にシフトする動きが一般的である。一方、適当な特性を有するチタン合金が存在しない、あるいは入手しにくい場合、新たな合金が開発され、それが適用されているが、この場合、端緒より安

