

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金におけるPFZの形成に及ぼす熱処理の影響

草開 清志, 高嶋 敏昭, 大岡 耕之*

1 緒 言

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金(以後Ti-15-3と記す)は β 型チタン合金で, 高比強度, 耐食性に加えて, 優れた冷間加工性と成形性を持つ特徴がある。この合金は $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点以上の温度で固溶化熱処理後急冷して β 単相(BCC)とし, その後 $\alpha + \beta$ 二相域で時効処理を行い, 母相中に α 相(HCP)を析出させることで高強度が得られる。本合金の α 相の析出と機械的性質に及ぼす時効条件の影響については詳しく報告されている。^{1)~7)}しかし, 時効処理により β 相の結晶粒界近傍に形成される無析出帯⁸⁾(precipitates free zone, 以後PFZと記す)の熱処理条件の影響や形成機構に関しては不明な点が多い。

PFZの形成は時効硬化型合金の一般的挙動の一つと見なされ, 多くの合金でその存在が報告⁹⁾されており, 成因は粒界近傍での広範囲の溶質原子, あるいは空孔の不均一な分布に起因するものと考えられている。現在, 提案されているPFZの形成機構は, 粒界近傍における溶質原子または空孔の枯渇により析出物の核生成が困難になり, PFZが形成されるとするモデル, および溶質原子の枯渇に伴う析出物のOstwald成長と関連づけたモデルに分けることができる。⁹⁾しかし, 合金によってはいづれの説を用いても十分に説明できない実験結果があり, PFZの形成機構を明白にすることは容易ではない。

本研究では, Ti-15-3に3種類の固溶化熱処理を施し, 時効時のPFZの形成に及ぼす熱処理条件の影響を調査し, その形成機構について考察した。

2. 実験方法

2-1 供試材, 熱処理

真空溶製したインゴットに鍛造, 熱間圧延を施し, 1073Kで3.6ks加熱後, 冷間圧延を行い板厚1mmの冷延板とした。これを20mm×15mm×1mmの寸法に切断して試料とした。合金の化学組成をTable 1に示す。

Table 1 Chemical composition of specimen.

(mass%)

Ti	V	Al	Cr	Sn	Fe	O	C	N	H
Bal.	14.63	3.33	2.73	3.03	0.18	0.11	0.009	0.01	0.008

*元富山大学工学部

熱処理は酸化、窒化を防止するために試料を純チタン箔で包み、真空中で行った。すなわち、固溶化熱処理は真空中で1073Kないしは1273Kで1.8ks保持後水冷する一段固溶化熱処理と1273Kで1.8ks保持後1073Kまで炉冷し、1073Kで1.8ks, 3.6ks, 7.2ks保持後水冷する二段固溶化熱処理を採用した。いずれの試料も固溶化熱処理後、523Kから973Kでそれぞれ3.6ksから864ks時効した。

二段固溶化熱処理材は1073K一段固溶化熱処理材と焼き入れ温度が同じであるが、 β 相の結晶粒径は1273K一段固溶化熱処理材と同じである。

2-2 組織観察

熱処理後の試料は厚さが約0.5mmになるまでエメリー紙で片面を研磨した。その後、OPS研磨液を用いたバフ研磨により表面を鏡面に仕上げ、化学腐食を施して光学顕微鏡による組織観察用試料とした。腐食には、3%フッ化水素酸-20%硝酸-77%水混合液を用いた。

熱処理後の試料を厚さ30 μ m程度にした後、3mm ϕ の円板に打ち抜き、ツインジェット電解研磨装置を用いて約233Kで電解研磨(電流密度:0.1A/m², 電圧:60V)して薄膜試料を作製した。電解研磨液には、6%過塩素酸-35%ブタノール-59%メタノール混合液を用いた。得られた薄膜試料は、加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡を用いた組織観察用試料とした。

3 結果と考察

3-1 光学顕微鏡組織

各固溶化熱処理材はいずれも均一な等軸晶(β 相)から成り、結晶粒径は1073K一段固溶化熱処理材では40~60 μ mであり、1273K一段固溶化熱処理材では約200 μ mであった。二段固溶化熱処理材は、組成、結晶粒径ともに1273K固溶化熱処理材と大差がなく、しかも、1073Kでの保持時間(1.8-7.2ks)に依存することはなかった。

Fig. 1は1273K一段固溶化熱処理後、573Kで86.4ks:A, 623Kで86.4ks:B, 673Kで86.4ks:C, 823Kで28.8ks時効した試料:Dの光顕組織である。573K時効材:Aでは粒内に均一で微細な α 相が析出し、623K時効材:Bではレンズ状の α 相と不均一で針状の α 相が析出している。673K時効材:C, 823K時効材:Dでは不均一で針状の α 相が析出している。573K時効材:A, 623K時効材:Bでは β 相の結晶粒界近傍でPFZの形成が確認される。

Fig. 2は1073K一段固溶化熱処理後、573Kで864.0ks:A, 623Kで518.4ks:B, 673Kで259.2ks:C, 823Kで28.8ks時効した試料:Dの光顕組織である。 β 相の結晶粒径は1273K一段固溶化熱処理材と比べて小さいが、析出する α 相の形態は1273K一段固溶化熱処理材の時効組織と類似している。

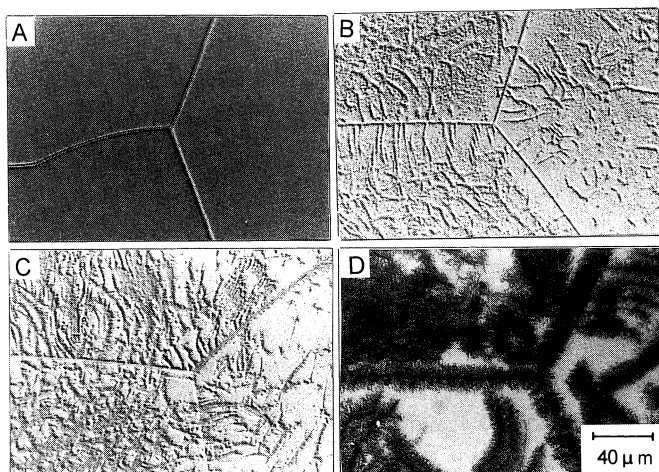


Fig. 1 Optical micrographs of Ti-153 aged at 573K for 86.4ks: A, aged at 623K for 86.4ks: B, aged at 673K for 86.4ks:C, and aged at 823K for 28.8ks:D, after 1-step solution treatment at 1273K.

Fig. 3は二段固溶化熱処理（1073 Kで1.8ks保持）後、573 Kで86.4 ks：A、623 Kで86.4ks：B、673 Kで86.4ks：C、823 Kで28.8ks時効した試料：Dの光顕組織である。573 K時効材：Aでは均一で微細な α 相が析出し、623 K時効材：B、673 K時効材：Cではレンズ状の α 相が緻密に析出している。823 K時効材：Dでは不均一で針状の α 相が析出している。573 K時効材：A、623 K時効材：B、673 K時効材：Cでは β 相の結晶粒界近傍で明瞭なPFZの形成が確認される。

二段固溶化熱処理材は、時効材でも1073 Kの保持時間（1.8–7.2ks）とは無関係に類似した組織が観察された。以後、二段固溶化熱処理材については1073 Kで1.8ks保持したものを用いて考察を行う。

3-2 透過型電子顕微鏡組織

Fig. 4は1273 K一段固溶化熱処理後、573 Kで86.4ks時効した試料の電顕（TEM）組織と下方の結晶の下中央部から得られた制限視野電子回折（SAD）像を示したものである。写真の中央に粒界が存在し、その両側約 $1.5\mu\text{m}$ の幅にわたってPFZが確認できる。粒界の極く近傍で幅が約 $0.5\mu\text{m}$ の粒界析出帯が認められる。SADにより、母相 β 中の微細な析出物は α 相であり、 α 相と β 相との間には丹羽ら⁴⁾も認めている

Burgersの結晶学的方位関係¹⁰⁾— $(110)_\beta // (0001)_\alpha$, $[111]_\beta // [\bar{1}1\bar{2}0]_\alpha$ —が確認された。

他の時効材についても同様な観察を行った。時効温度が異なると α 相の析出形態には相違が認められたが、 α 相と β 相の間には同様な結晶学的方位関係の存在することが確認された。

3-3 時効硬化

Fig. 5は623 K時効材の時効時間と硬さの関係を示したものである。二段固溶化熱処理材の方が硬化が速く、1073 K一段固溶化熱処理材は硬化が遅れる傾向がある。

なお、時効温度が高い場合（723 K以上）には硬化はあまり進行せず、しかも、固溶化熱処理の違いに依らず各時効温度で類似した硬化挙動を示した。この傾向は高温時効材ほど顕著であった。

二段固溶化熱処理後573 Kから723 Kで時効したものは明瞭なPFZが形成されるので、 β 相の結晶

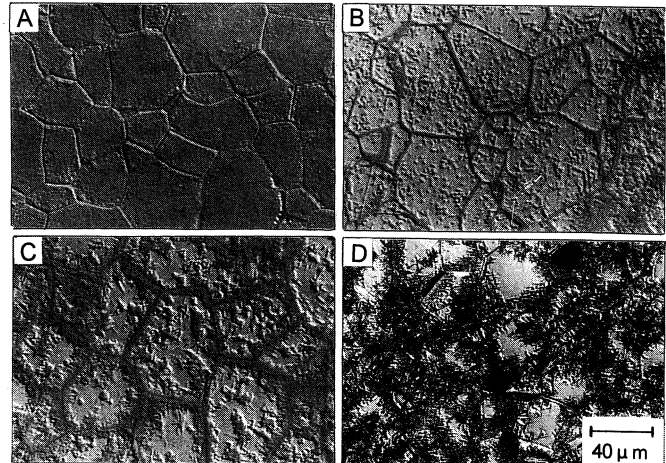


Fig. 2 Optical micrographs of Ti-15-3 aged at 573K for 864.0ks: A, aged at 623K for 518.4ks: B, aged at 673K for 259.2ks:C, and aged at 823K for 28.8ks:D, after 1-step solution treatment at 1073K.

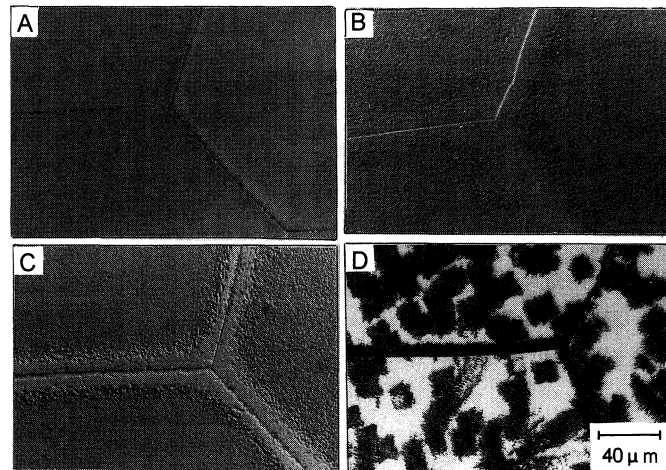


Fig. 3 Optical micrographs of Ti-15-3 aged at 573K for 86.4ks: A, aged at 623K for 86.4ks: B, aged at 673K for 86.4ks:C, and aged at 823K for 28.8ks:D, after 1-step solution treatment.

粒内とPFZに対して別々に時効硬化挙動を調べた。結果の一例をFig. 6に示す。β粒内では時効硬化は速いが、PFZでは析出が遅れて硬化は遅いことを示している。これは藤井ら¹¹⁾の結果と一致している。

3-4 PFZの評価

3-4-1 時効温度の影響 二段固溶化熱処理材と1273K一段固溶化熱処理材の母相βの結晶粒径はほぼ同じである。両者を比較して、固溶化熱処理温度の違いがPFZの形成に及ぼす影響について考察する。Fig. 7は1273K一段固溶化熱処理 (A, C) および二段固溶化熱処理 (B, D) 後それぞれ673Kで28.8ks (A, B), 86.4ks (C, D) 時効処理した試料の光顕組織である。二段固溶化熱処理材は明瞭なPFZを示している。1273K一段固溶化熱処理材では針状のα相が時効時間の経過に伴って成長し、β相の粒界近傍でやや析出の遅れは見られるもののPFZを形成しているとは言い難い。623Kおよび723K時効材でも同様な傾向が確認された。

823Kあるいは973K時効材では固溶化熱処理条件に依らず、それぞれいずれも針状あるいは粗大な棒状のα相が析出し、時効温度で析出物の形態や大きさに相違はあるが、固溶化熱処理条件の違いによる影響は認められなかった。いずれもPFZは観察されなかった。

3-4-2 時効時間の影響 Fig. 8は二段固溶化熱処理後、673Kで28.8ks : A, 43.2ks : B, 86.4ks : C, 259.2ks時効した試料 : Dの光顕組織である。時効時間の経過とともにPFZの幅が減少していることが確認できる。

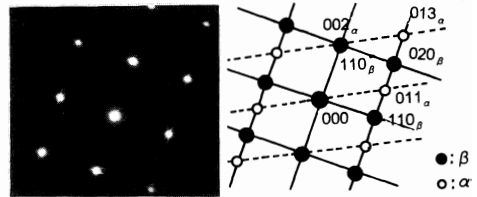
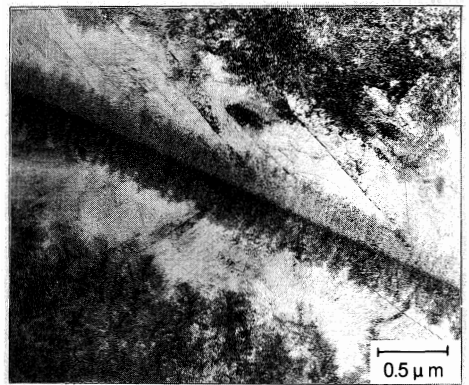


Fig. 4 TEM image and its SAD patterns of Ti-15-3 aged at 573K for 86.4ks after 1-step solution treatment at 1273K. (Beam // $[001]_{\beta}$ // $[\bar{2}110]_{\alpha}$)

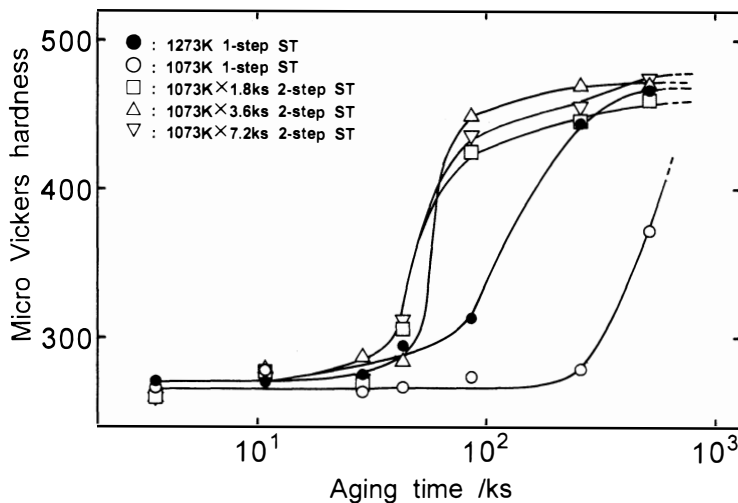


Fig. 5 Variations in micro Vickers hardness of Ti-15-3 aged at 623K with aging time after various solution treatment.

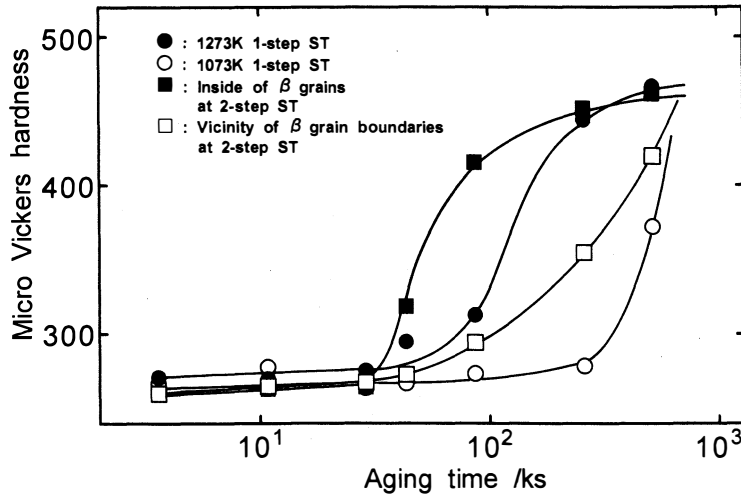


Fig. 6 Variations in micro Vickers hardness of Ti-15-3 aged at 623K with aging time.

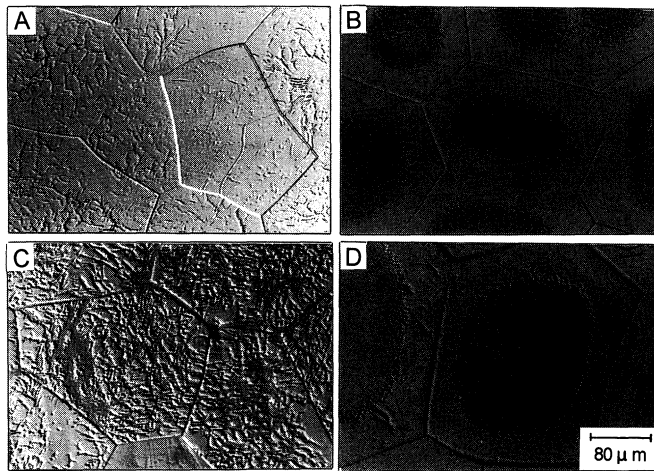


Fig. 7 Optical micrographs of Ti-15-3 aged at 673K for 28.8ks after 1-step solution treatment at 1273K: A, for 28.8ks after 2-step solution treatment: B, for 86.4ks after 1-step solution treatment at 1273K: C, and for 86.4ks after 2-step solution treatment: D.

Fig.9は二段固溶化熱処理後，623K，673K，723Kで時効した試料の時効時間とPFZの幅の関係を示したものである。図中のaはPFZ，bは粒界析出層の幅，また，●○は623K，■□は673K，▲△は723Kの結果を示す。いずれの時効材も時効時間の経過とともにPFZの幅は漸減し，粒界析出層の幅は漸増することを示している。PFZは低温時効ほど幅が広く，長時間時効後もPFZは残存する傾向がある。

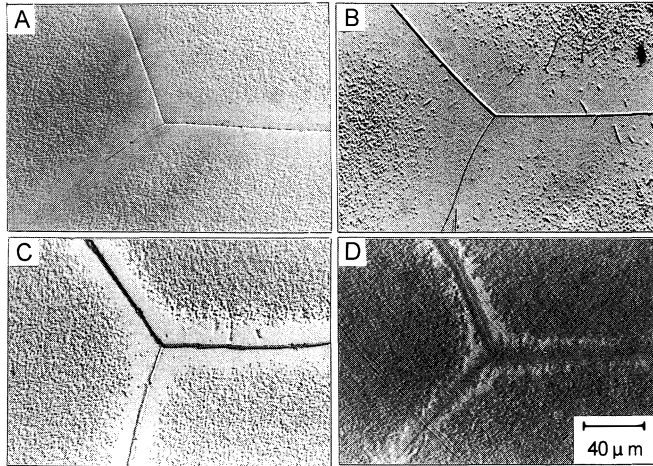


Fig. 8 Optical micrographs of Ti-15-3 aged at 673K for 28.8ks: A, for 43.2ks : B, for 86.4ks : C, for 259.2ks : D, after 2-step solution treatment.

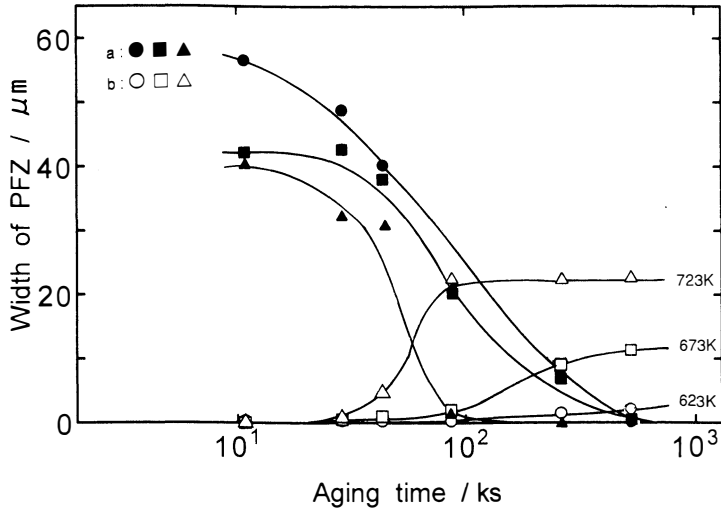


Fig. 9 Variations in width of PFZ with aging time at various aging temperatures.

3-5 PFZの形成機構

上述のように573K~723Kの時効では、固溶化熱処理条件により時効硬化挙動は著しく異なる。PFZの形成に焼き入れ凍結空孔の役割の重要性を指摘する報告^{12)~14)}が数多くあり、凍結空孔の役割に注目する必要がある。本研究においても、空孔のシンクとなり得るβ相粒界ではα相の析出が遅れていることから、焼き入れ凍結空孔の影響があると考えるのが妥当と思われる。

現在、提案されているPFZの形成機構には、粒界近傍において溶質原子または空孔が枯渇しているために析出物の核生成が困難になりPFZが形成されるとする説、および溶質原子の枯渇に伴う析出物のOstwald成長と関連付けた説がある。⁹⁾粒界が空孔のシンクとして働いた場合、過剰空孔が粒界近傍で枯渇し、それに伴い過剰空孔の流れと反対方向へ溶質原子の流れが起こり、溶質原子が偏析することで、PFZが形成されることも考えられる。そこで本研究ではEPMAを用い、粒界近傍の溶質原子

の分布について調査してみた。Fig. 10は二段固溶化熱処理後623Kで86.4ks時効した試料の断面のEPMAによる二次電子像と水平白線部分のTi, V, Al, Cr, Snの特性X線による線分析結果を示したものである。β相粒内はもちろんPFZのあるβ相の粒界近傍においても、溶質元素の枯渇あるいは富化を示唆する現象は認められない。PFZの形成は粒界付近の溶質元素の偏析によるものではないことがわかる。

また、Fig. 8に示したようにα相は時効時間の経過と共に増加し、成長するが、Ostwald成長に類似するような成長は見られない。したがって、本合金におけるPFZの形成の原因は藤井ら¹¹⁾が唱えるように過剰空孔の枯渇にあり、凍結空孔は析出相の核生成サイトの候補であると考えられる。

3-6 β相の結晶粒径の影響

二段固溶化熱処理材は1073K一段固溶化熱処理材と焼き入れ温度は同じであるがβ相の結晶粒径が異なるので、両者を比較することによりPFZの形成に及ぼすβ相の粒径の影響を検討することができる。両合金を623Kで時効すると二段固溶化熱処理材は、β相の粒界近傍にPFZ形成するため粒界近傍の時効硬化は遅く、この領域では1073K一段固溶化熱処理材と類似した挙動を示した。ここでPFZは焼き入れ温度である1073Kで存在した空孔の大部分が冷却中にβ相の粒界に吸収され、粒内に比べ空孔濃度が極端に低くなった場所であると考えられる。二段固溶化熱処理後623Kで86.4ks時効材のPFZの幅は最大約40μmであるから、β相の粒界から片側約20μmの範囲では空孔の枯渇が起こっているものと考えられる。1073K一段固溶化熱処理材のβ相の粒径は約40μmであり、二段固溶化熱処理材のPFZの幅とほぼ同じであることから、1073K一段固溶化熱処理材ではβ相の粒内全域で空孔の枯渇が起きていると考えられる。故に1073K一段固溶化熱処理材では1073Kで存在していた空孔の大部分は焼き入れ時もしくは時効初期の段階でβ相の粒界に消滅したため、粒内全域で析出が遅れたものと考えられる。

3-7 焼き入れ温度の影響

二段固溶化熱処理材は1273K一段固溶化熱処理材とほぼ同じ結晶粒径をしており、転位密度にも差がないと考えられるので、この両者の比較から焼き入れ温度の影響を検討することができる。焼き入れの際にβ相の粒界に空孔の一部が消滅すると考えられるものの、両者の時効硬化挙動の差は1073Kおよび1273Kにおける空孔濃度の差を反映したものと考えられる。例えば、623Kで86.4ks時効させたものは二段固溶化熱処理材では明瞭なPFZが観察されたが、1273K一段固溶化熱処理材ではさほど明瞭なPFZではなかった。これは1273Kにおける空孔濃度は1073Kにおける空孔濃度よりも高いため、1273K一段固溶化熱処理材ではβ相の粒界近傍で空孔の枯渇が起こりながらもβ粒内から空孔が供給されるため、明瞭なPFZが形成されなかったものとする。

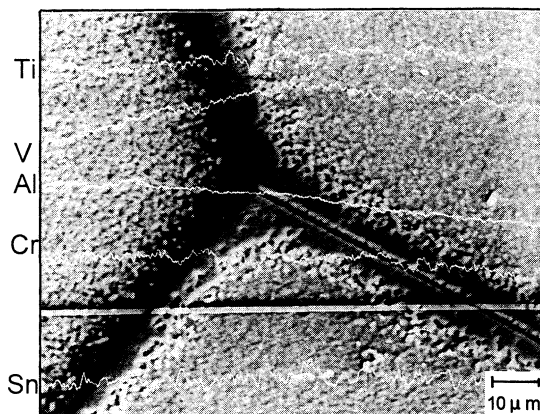


Fig. 10 Reflective electron image of Ti-15-3 aged at 623K for 86.4ks after 2-step solution treatment.

結 言

Ti-15-3に3種類の固溶化熱処理を施し、時効により形成されるPFZに及ぼす各種の熱処理条件の影響を調査し、その形成機構について考察を加えた。本研究で得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) Ti-15-3は固溶化熱処理後、低温で時効処理を行うと、 β 相の結晶粒界近傍にPFZを形成する。凍結空孔濃度が低くなるような条件で固溶化熱処理した試料は、凍結空孔濃度が高い試料に比べ、PFZを形成する時効温度域が広く、明瞭なPFZを形成する。
- (2) 773K以上の時効材では、固溶化熱処理条件に依存せず、時効材の組織や時効硬化挙動は各時効温度で類似している。この時効温度域ではPFZは観察されない。
- (3) PFZは単に析出が遅れている場所であり、PFZは固溶化熱処理したままの硬さである。
- (4) β 相の結晶粒径が小さい固溶化熱処理材は、焼き入れ時もしくは時効初期の段階で凍結空孔が β 相の結晶粒界に吸収され消滅するため、粒内全域で空孔が枯渇し、 α 相の析出が遅れる。

謝 辞

合金試料を提供して戴いた日本ステンレス㈱直江津研究所（現、住友金属工業㈱直江津製造所）に深甚なる謝意を表す。また、御支援を戴いた富山大学工学部新井甲一教授、佐治重興教授に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 稲葉輝彦, 飴山 恵, 時実正治: 日本金属学会誌, 54,853(1990)
- 2) E.Breslauer and A.Rosen: Materials Science and Technology, 441(1991)
- 3) 丹羽直毅, 新井 聖, 高取英男, 伊藤邦夫: 鉄と鋼, 77,131(1991)
- 4) 丹羽直毅, 出村泰三, 伊藤邦夫: 鉄と鋼, 76,910(1990)
- 5) 堀谷貴雄, 鈴木洋夫, 岸 輝雄: 鉄と鋼, 76,932(1990)
- 6) 岡田 稔, 西川富雄: 日本金属学会誌, 50,555(1986)
- 7) P.J.Bania, G.A.Lenning and J.A.Hall: Beta Titanium Alloys in the 1980's, Ed. by R.R.Boyer and H.W.Rosenberg, AIME, New York, 209(1984)
- 8) 宮城正和, 新 成夫: 日本金属学会誌, 35,716(1971)
- 9) 藤川辰一郎, 平野賢一: 日本金属学会会報, 10,667,751(1971)
- 10) W.G.Burgers: Physica, 1,561(1934)
- 11) 藤井秀樹, 鈴木洋夫: 日本金属学会誌, 55,1063(1991)
- 12) 飛田守孝, 助台栄一: 日本金属学会誌, 51,979(1987)
- 13) 藤井秀樹, 鈴木洋夫: 日本金属学会誌, 55,1071(1991)
- 14) Chen Hai-Shan: Titanium '80, Science and Technology, Ed. by H.Kimura and O.Izumi, AIME, New York, 131(1980)

日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸支部 平成6年度連合講演会 1994年12月10日

Effect of solution treatments on the formation of PFZ in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

Kiyoshi Kusabiraki, Toshiaki Takashima and Takayuki Ooka

Effect of the solution treatments on the precipitation of α phase and the formation of precipitates free zone (PFZ) in a β titanium alloy, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, is studied by optical and transmission electron microscopy. α phase precipitates homogeneously inside the β grain at the aging temperatures between 573 and 723K. However, the precipitation delay and the PFZ are observed in the vicinity of the β grain boundaries. These phenomena are strongly affected by the solution conditions and are considered to be caused by a effect of the excessive vacancies in the β grains.

〔英文和訳〕

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金におけるPFZの形成に及ぼす熱処理の影響

草開 清志, 高嶋 敏昭, 大岡 耕之

β チタン合金, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, 中の α 相の析出と無析出帯 (PFZ) の形成に及ぼす固溶化熱処理の影響を光学顕微鏡法と透過型電子顕微鏡法により研究した。 α 相は573-723Kの時効温度で β 結晶粒の内部に均一に析出する。しかし, β 結晶粒界の近傍では析出の遅れとPFZが観察される。これらの現象は固溶化熱処理条件に強く影響され, β 結晶粒中の過剰空孔の影響によって引き起こされているものと考えられる。