

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20613012

研究課題名（和文） 新しい相構成の低 Nb 含有量 B 添加軽量耐熱 O 相基チタン合金

研究課題名（英文） Boron modified O phase-based titanium alloy with new phase constitution and reduced Nb content.

研究代表者

萩原 益夫（HAGIHARA MASUO）

九州工業大学・先端エコフィッティング技術研究開発センター・研究職員

研究者番号：80354182

研究成果の概要（和文）：

(O+ $\alpha_2$ ) 型 O 相基 Ti-27.5Al-13Nb は新しいタイプの高温度用軽量高強度合金である。本研究では Nb 量の減量化を目的に、本合金の Nb の一部を Fe 及び Mo で置換した Ti-27.5Al-8.7Nb-1Mo、Ti-27.5Al-5.5Nb-1Fe 及び Ti-27.5Al-4.9Nb-1Mo-0.5Fe の 3 合金を新規に創製した。Ti-27.5Al-13Nb 及びこれらの組成制御合金に 0.1 mass %の微量ボロン（B）添加し、さらに（B2+ $\alpha_2$ ）二相域での加工熱処理を施すと金属組織は微細化され、特に延性の改善に効果的であった。4 合金の中では Ti-27.5Al-8.7Nb-1Mo-0.1B が 800°Cまでの全温度域において強度、延性は一番高い値を示し、高温合金として最も有望であることが判明した。

研究成果の概要（英文）：

The (O+ $\alpha_2$ )-type O phase-based Ti-27.5Al-13Nb is a new type of lightweight and high-strength titanium intermetallic alloy. In the present study, the composition was modified to reduce the Nb content, and three derivative alloys, Ti-27.5Al-8.7Nb-1Mo, Ti-27.5Al-5.5Nb-1Fe and Ti-27.5Al-4.9Nb-1Mo-0.5Fe, were newly designed. A minor addition of boron (B) and a thermo-mechanical treatment in the (B+ $\alpha_2$ ) two-phase region were found to be effective in refining their microstructures and thus in improving their ductility. Among these alloys, the Ti-27.5Al-8.7 Nb-1Mo-0.1B alloy showed the highest tensile strength and ductility in the whole temperature range up to 800°C, and thus turned out to be a most promising alloy for high temperature applications.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：チタン、O相基合金、組成制御、組織制御、ボロン添加、引張り特性

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ジェットエンジン、自動車エンジンなどの各種のパワーエンジニアリング機器の低燃費化、高出力化に対応して、チタン合金に対しては900~1,000°Cの温度まで使用可能であることが要望されている。しかしながら現状では、チタン合金の使用上限温度は600°Cで頭打ちである。一方、近年、高温用途の軽量高強度材料としてチタン系の $\gamma$ -TiAl金属間化合物相が注目され、国内外で膨大な量の研究がなされたが、このような努力にも関わらず本化合物の持つ低延性、低破壊靱性値、加工性の悪さは改善されるに至らず、用途はごく一部の部材に限られている。

このように、現状では、既存の軽量耐熱材料の使用温度は600°Cが限界である。それ故に600°C以上で使用可能な新しいタイプの軽量耐熱材料の開発が強く望まれている。

Ti<sub>2</sub>AlNb相 (Ti-25Al-25Nb (mol %), O相と呼ぶ) は、20年程前に発見されたチタン系の金属間化合物相である。本相は $\gamma$ -TiAlよりも加工性、破壊靱性に優れていることが判明し、これより本相は600°C以上で使用可能なであり、かつ信頼性の高い新しいタイプの軽量耐熱材料として注目された<sup>1)</sup>。

報告者は、以前に、より高温特性の優れたTi<sub>2</sub>AlNb基合金 (O相基合金) を開発することを目的に、O相中に $\alpha_2$ 相 (D0<sub>19</sub>型構造) を組み入れることを試みてみた。その結果 $\alpha_2$ 相を約20%含むTi-27.5Al-13Nb合金は、600°C以上800°Cまでの温度域で優れた高温特性を示すことを見出した<sup>2)</sup>。しかし本合金は希少金属であるNbを13%も含んでおり、高価である。また本合金を、クリープ特性が優れるラメラ組織に制御すると、結晶粒が粗大化したことに起因して、室温延性は1%以下という極めて乏しい値を示した。

従って (O+ $\alpha_2$ ) 型Ti-27.5Al-13Nb合金の実用化のためには、素材の低コスト化の観点からは本合金中のNb量を低減するという組成制御の研究を、また信頼性確保の観点からは室温延性の向上のための組織制御の研究を遂行することが必要である。

1) R.G. Rowe: *Titanium '92 - Science and Technology*, TMS, Warrendale, PA, 1993, pp. 343-350.

2) F. Tang and M. Hagiwara: Tensile Properties and Creep Behavior of a New Ti-Al-Nb Intermetallic Alloy with O+ $\alpha_2$  Microstructure, *Metall. Mater. Trans. A*, **34A** (2003), no.3, pp. 633-643.

## 2. 研究の目的

本研究は、Ti-27.5Al-13Nb合金に関して、下記の「3. 研究の方法」で示すように、Nbの一部を他のbcc元素で置換するという組成制御法を用いてNbの低減の問題に対処し、また微量ボロン (B) や加工熱処理という組織制御法を用いて延性の向上の問題を解決して、(O+ $\alpha_2$ ) 型の相構成の低Nb含有量B添加軽量耐熱O相基チタン合金を新たに開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### 3.1 Nbの減量化のための組成制御

Ti-27.5Al-13Nb合金中のNbの一部をMoあるいはFe単独、あるいはFe及びMoで置換することを試みた。置換に際しては、置換前の合金のNb当量と置換後の合金のそれとは等しいという合金設計指針を設けた。これにより置換後もO相を主体とした(O+ $\alpha_2$ )型の合金が得られると考えられる。

このような指針に合致する合金の中から本研究では、Ti-27.5Al-8.7Nb-1Mo (mol %), Ti-27.5Al-5.5Nb-1Fe (mol %)及びTi-27.5Al-4.9Nb-1Mo-0.5Fe (mol %)の3種類の組成制御合金を実験合金として選択した。

### 3.2 延性向上のための組織制御

延性向上のためには結晶粒を微細化することが必要である。クリープ特性はラメラ組織の方が優れているので、従ってラメラ組織の形態を維持したまま結晶粒を微細化することが望まれる。本研究では、Ti-27.5Al-13Nb基準合金及び3組成制御合金を対象に、次のような3種類の組織制御手法を順次適用して、結晶粒は細かく、かつ粒内全域にあるいは粒内の大部分をラメラ組織が占めるような金属組織の作り込みを試みる。

#### (a) 微量B添加による結晶粒微細化

原料としてBを含む合金を溶解すると溶解の凝固時にTiBが形成され、このTiBの粒成長に対するピン止め効果により鑄塊の結晶粒径は80  $\mu\text{m}$ 程度に微細化する。本研究でも、溶解時に0.1%のBを添加して、これら合金に延性を付与することを試みる。

#### (b) (B2+ $\alpha_2$ ) 二相域で圧延・焼鈍するという加工熱処理の適用

「B2-transus温度下に存在する (B2+ $\alpha_2$ ) 二相域で圧延すると球状の $\alpha_2$ 相が基地中に均一微細に分散し、またこの圧延材を同じ (B2+ $\alpha_2$ ) 二相域で焼鈍するとこれら $\alpha_2$ 相の粒界ピン止め作用により、比較的小さな粒径を持つ微視組織が形成される。また焼鈍後の冷却時に粒内は球状 $\alpha_2$ 相とO相ラメラ組織とからなるDuplex組織が形成される」。本研究では、計4種類の合金に対してもこのような加工熱処理を適用し、結晶粒微細化と室温引張特性の向上について検証した。

#### (c) 微量B含有材を (B2+ $\alpha_2$ ) 二相域で圧延・焼鈍するという加工熱処理の適用

微量のBを添加した鋳塊を用いて上記のような加工熱処理を行えば、鋳塊の段階で結晶粒は微細化されていることから、加工熱処理後の結晶粒は、B無添加の鋳塊を出発材料とした場合よりもより微細化されていると予想される。そこで本研究では、0.1%の微量Bを添加した合金に対しても同じ加工熱処理を施し、金属組織のより一層の微細化及び引張特性のより一層の向上を試みた。

### 3.3 合金の溶製及び試験方法

B無添加及び0.1重量%のBを添加したTi-27.5Al-13Nb基準合金及び3種類の組成制御合金は浮揚溶解法により溶製した。本合金鋳塊をまず (B2+ $\alpha_2$ ) 二相域で高さ38 mm、幅38 mm、長さ約150 mmの角材に鍛造した後、同じく二相域で溝圧延して直径が11.8 mmの丸棒に仕上げた。これら丸棒をB2単相域で、あるいは (B2+ $\alpha_2$ ) 二相域で焼鈍した後、平行部直径4 mm、平行部長さ16 mmの丸棒平滑引張試験片を引張軸が溝圧延方向と平行となるように切り出した。引張試験は室温から850°Cの範囲で行った。

## 4. 研究成果

### 4.1 微量B添加による結晶粒微細化

B無添加及びB添加のTi-27.5Al-13Nb基準合金及び3種類の組成制御合金をB2単相域の1,200°Cに1時間保持した後0.03K/sの冷却速度で600°C付近まで冷却し、その後950°C/33時間の安定化熱処理を施した。この熱処理により、B無添加材ではB2結晶粒は500 $\mu$ m程度と粗大化した(図1)。このような粒の粗大化によりいずれの合金も早期破断を起こし、延性値は零であった。Ti-27.5Al-13Nb合金で

は350°C以上の温度域で降伏強さが得られた。一方B添加材ではB2結晶粒は80 $\mu$ m程度と著しく微細化し(図2)、またいずれの合金でも2%程度の室温伸びが得られた。

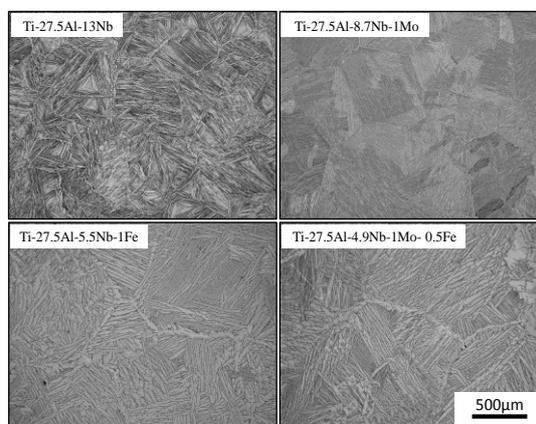


図1 B無添加合金をB2単相域から冷却した際の金属組織

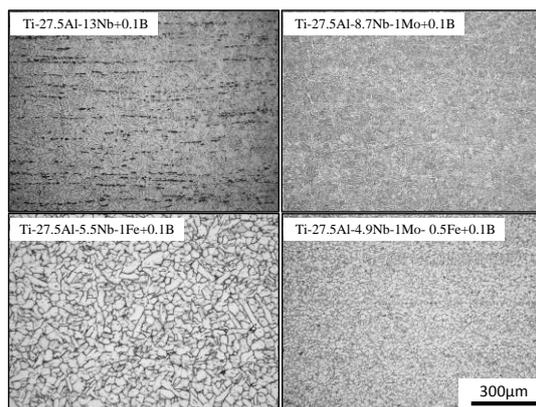


図2 B添加合金をB2単相域から冷却した際の金属組織

2%程度の室温伸びは、工業用材料の信頼性確保の観点からは不十分である。さらに延性を向上させるためには結晶粒及び粒内微視組織のより一層の微細化が必要である。

### 4.2 (B2+ $\alpha_2$ ) 二相域で圧延・焼鈍するという加工熱処理の適用

B無添加のTi-27.5Al-13Nb基準合金及び3種類の組成制御合金を、(B2+ $\alpha_2$ )二相域の1,100°Cで鍛造し、その後同じ1,100°Cで1時間焼鈍するという加工熱処理を行った際の金属組織を図3に示す。

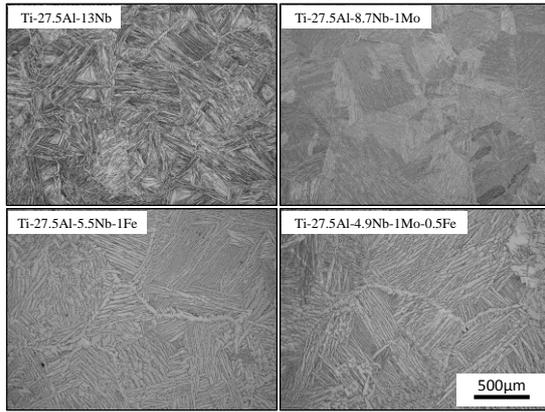


図3 B無添加合金を(B2+α<sub>2</sub>)二相域で加工熱処理した際の金属組織

基準合金及びTi-27.5Al-8.7Nb-1Moでは焼鈍後においても結晶粒は圧延方向に引き延ばされている。圧延直角方向の、即ち短軸方向の粒径は約80 μmである。粒界には等軸状のα<sub>2</sub>相が団子状に多数存在しており、また粒内はO相ラメラ組織となっている。Feを含むTi-27.5Al-5.5Nb-1Fe及びTi-27.5Al-4.9Nb-1Mo-0.5Fe合金では、試料の全面に亘って等軸状のO相が存在している。等軸状のO相の直径はFe量の多い前者の合金の方が大である。このような二相域圧延・焼鈍を行った場合の合金の組織形態の組成依存性は先のB<sub>2</sub>単相域から冷却した場合のそれと全く同じ傾向を示しており、両熱処理のどちらでもTi-27.5Al-8.7Nb-1Mo合金が最も微細な組織を呈した。またFeが含まれると組織は粗大化する傾向にあった。

室温から800℃までの引張り試験結果より、これら4種類の合金の中で各温度においてTi-27.5Al-8.7Nb-1Mo合金が最も高い降伏強さ及び引張り強さを示した。本合金の800℃における降伏強さ及び引張り強さは、それぞれ、372MPa及び494MPaである。

またこの加工熱処理の適用により、図1に示した全域ラメラ組織と比較して、延性は大幅に改善された。Ti-27.5Al-13Nb基準合金では4.3%の全伸びが得られた。Ti-27.5Al-8.7Nb-1Mo及び後の二つの合金のそれは、それぞれ、1.5%及び1%以下であった。800℃ではTi-27.5Al-13Nb及びTi-27.5Al-8.7Nb-1Moの両合金では、それぞれ、14.3%及び8.8%の均一伸びが得られ、また頂上強さに達した後も強度の低下は緩やかであり、それぞれ、

4.8%及び13.6%の局部伸びを示した後に破断した。

#### 4.3 微量B含有材を(B2+α<sub>2</sub>)二相域で圧延・焼鈍するという加工熱処理の適用

Bを添加した4種類の合金に4.2と同一の条件の加工熱処理を施した場合の金属組織を図4に示す。B添加材では、B無添加材と比較して、O相ラメラのアスペクト比は小さい傾向にある。Ti-27.5Al-13Nb基準合金ではO相ラメラは大部分が等軸化している。Ti-27.5Al-8.7Nb-1Moでは等軸化したO相ラメラと針状のそれとが混在した組織となっている。このようにO相ラメラのアスペクト比が小さくなった理由として、B添加材では鑄塊の状態での結晶粒は小さく、またこれに起因して二相域圧延後の結晶粒も小さいので、O相ラメラの長手方向の成長が阻止されたことが考えられる。Feを含むTi-27.5Al-5.5Nb-1Fe及びTi-27.5Al-4.9Nb-1Mo-0.5Fe合金では、等軸状のO相のみが存在しており、またそれぞれの合金のO相の直径はB無添加材の場合と同じである。これらの直径は粒径よりも大幅に小さく、またTiBのスペーシングよりも小さいので等軸状O相の成長をブロックするものは無く、それ故にB添加材でもB無添加材と同じ大きさの等軸状O相が出現したと考えられる。

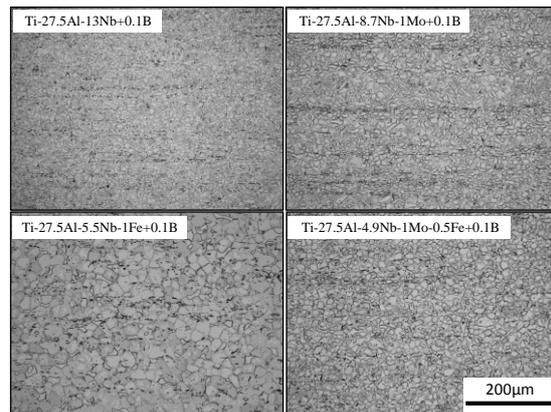


図4 B添加合金を(B2+α<sub>2</sub>)二相域で加工熱処理した際の金属組織

これらB添加合金の室温から800℃までの引張り曲線を図5に示す。B添加による金属組織が微細化したことに起因して、B無添加

合金よりも、延性は大幅に改善された。例えばTi-27.5Al-8.7Nb-1Moでは、全伸びはB無添加の1.5%から4.7%に向上した。また延性が向上したために破断強さも増加した。

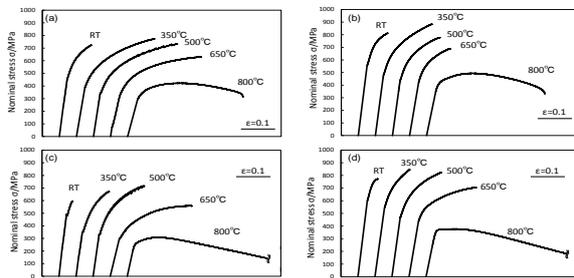


図5 B添加合金を(B2+α<sub>2</sub>)二相域で加工熱処理した試料の応力ひずみ曲線

(a) Ti-27.5Al-13Nb、(b) Ti-27.5Al-8.7Nb-1Mo、  
(c) Ti-27.5Al-5.5Nb-1Fe、(d) Ti-27.5Al-4.9Nb-1Mo-0.5Fe

以上のようにB添加合金に二相域圧延・熱処理という加工熱処理を施すと、特に延性の改善に効果的であることが判明した。4合金の中ではTi-27.5Al-8.7Nb-1Mo-0.1Bが全温度域において強度、延性は一番高い値を示しており、最も優れた軽量耐熱材料であることが判明した。

図6は、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Moなどに代表される通常のチタン合金、γ-TiAl金属間化合物合金の高温比強度と今回の実験により得られた結果とを比較したものである。Ti-27.5Al-13Nb基準合金、Ti-27.5Al-8.7Nb-1Mo及びこれらにBを添加した合金の高温比強度は、γ-TiAlのバンド幅の上寄りに収まっており、これよりこれら新開発O相基合金の比強度はγ-TiAlと同等であると言える。一方延性、

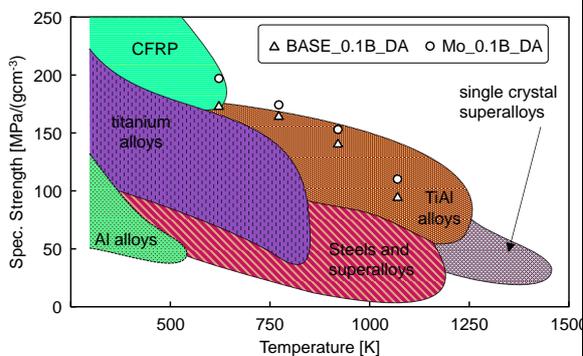


図6 各種合金の高温比強度の比較

靱性はO相基合金の方がγ-TiAlよりも大幅に優れている。従って開発合金は、「強度的にはγ-TiAlと同等であるが、材料としての信頼性は格段に高い新しいタイプの軽量高強度耐熱材料」として位置付けられよう。Feを含む新開発O相基合金は、高温強度は前二つの合金と比較して劣るものの高価なレアメタルの含有量が大幅に低減されていることより、中高温度域向け(～700°C)の低コスト型軽量耐熱材料としての適用があろう。

今後は特に有望合金であるTi-27.5Al-8.7Nb-1Mo-0.1Bを対象に、材料学的には、特性に及ぼすAl量の影響、金属微視組織形態に及ぼす(B2+α<sub>2</sub>)二相域からの冷却速度の影響、加工熱処理条件の最適化、相構成、各相の比率などを詰めておく必要がある。また新規の合金は、レアメタル量が減量化されたといってもNb及びMoをある量含むので、溶解時にはこれら高融点金属の偏析の問題が生じる。偏析を避け均質な金属組織を得るためには、ガス噴霧法あるいは回転電極法により合金粉末を作製し、これを固形化するという粉末冶金の製造手法を採用するのも効果的と考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① 萩原益夫, 北浦知之, 微量ボロンを含有し希少金属を減量した高温用(O+α<sub>2</sub>)型Ti<sub>2</sub>AlNb基合金の開発、*日本金属学会誌*、平成24年3月投稿。〈査読あり〉
- ② M. Hagiwara, T. Kitaura, Y. Ono, T. Yuri, T. Ogata and O. Kanou, High Cycle Fatigue Properties of a Minor Boron-Modified Ti-6Al-4V Alloy, *Mater. Trans.*, 平成24年8月号掲載。〈査読あり〉
- ③ M. Hagiwara, T. Kitaura, Y. Ono, T. Yuri, T. Ogata, and S. Emura, Tensile and High Cycle Fatigue Properties of a Minor Boron-Modified Ti-22Al-11Nb-2Mo-1Fe Alloy, *Mater. Trans.*, 平成24年6月号掲載。〈査読あり〉
- ④ 北浦知之, 萩原益夫, Ti-22Al-11Nb-2Mo-1Fe合金の高サイクル疲労特性に及ぼす微量B添加の影響, *日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告*, **51**, 113-120, (2010). 〈査読なし〉
- ⑤ M. Hagiwara and T. Kitaura, Effect of

Trace Boron Addition on the Microstructure and Tensile Elongation of Ti<sub>2</sub>AlNb-Based Orthorhombic Titanium Alloys, *Materials Science Forum*, **638-642**, 1439-1444 (2010). <査読あり>

- ⑥ T. Kitaura and M. Hagiwara, Tensile Behavior and Hot Formability of Orthorhombic Ti-22Al-11Nb-2Mo-1Fe Alloy with Trace Boron Addition, *Proc. Processing and Fabrication of Advanced Materials-XVIII*, **2**, 805-814, (2009). <査読あり>
- ⑦ 北浦知之, 萩原益夫, 微量の TiB 化合物の分散によるチタン合金の金属組織制御と特性向上, *日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告*, **50**, 325-330 (2009). <査読なし>

[学会発表] (計 7 件)

- ① 萩原益夫, 北浦知之, 江村 聡, 微量ボロンを含有し希少金属を減量した Ti<sub>2</sub>AlNb 基軽量耐熱合金の開発, *第 150 回日本金属学会春期講演大会*, 2012.3.30, 横浜国立大学(横浜)
- ② M. Hagiwara, T. Kitaura, Y. Ono, T. Yuri, and T. Ogata, Improving Properties of Titanium Alloys and Titanium Intermetallic Alloys by Minor Addition of boron, *11<sup>th</sup> IUMRS Int'l Conf. in Asia*, 2010.9.25-28, Qingdao (China)
- ③ 北浦知之, 萩原益夫, 佐田鉄哉, (O+B<sub>2</sub>) 型 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金の金属組織制御による室温および高温強度特性の高性能化, *日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会*, 2010.9.25-27, 北海道大学 (札幌)
- ④ 佐田鉄哉, 北浦知之, 萩原益夫, (O+α<sub>2</sub>) 型 Ti-27.5Al-13Nb 合金の金属組織と引張特性に及ぼす B 添加と熱処理の影響, *日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会*, 2010.9.25-27, 北海道大学 (札幌)
- ⑤ M. Hagiwara, T. Kitaura, Y. Ono, T. Yuri, and T. Ogata, Improved Properties of Boron-Modified Titanium Alloys, *7<sup>th</sup> Pacific Rim Int'l Conf. on Advanced Materials and Processing*, 2010.8.2-6, Cairns (Australia)
- ⑥ 北浦知之, 萩原益夫, 微量の TiB 化合物の分散によるチタン合金の金属組織制御と特性向上, *第 158 回日本鉄鋼協会秋季*

講演大会, 2009.9.16 日, 京都大学 (京都)

- ⑦ 萩原益夫, 北浦知之, 江村 聡, 軽量耐熱 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金の開発, *第 144 回日本金属学会春期講演大会*, 2009.3.28, 東京工業大学 (東京)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: O相基耐熱チタン合金及びその製造方法

発明者: 北浦知之, 萩原益夫,

権利者: 九州工業大学

種類: 特許権

番号: 特願 2009-199407

出願年月日: 2009 年 9 月 27 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.lsse.kyutech.ac.jp/~ecofitting>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

萩原 益夫 (HAGIWARA MASUO)

九州工業大学・先端エコフィッティング  
技術研究開発センター・研究職員

研究者番号: 80354182

### (2) 研究分担者

北浦 知之 (KITAURA TOMOYUKI)

九州工業大学・先端エコフィッティング  
技術研究開発センター・助教

研究者番号: 30467948