

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 25 年 4 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760551

研究課題名（和文） 航空機チタン合金のマルテンサイト組織・相変態による新しい結晶粒微細化機構の解明

研究課題名（英文） Examination of new type of grain-refinement process via martensitic microstructure-phase transformation in airplane Ti alloy

研究代表者

松本 洋明 (MATSUMOTO HIROAKI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40372312

研究成果の概要（和文）：

本研究は航空機用チタン合金においてマルテンサイト組織を利用した新しい微細化機構について、加工・熱処理過程の組織変化を詳細に評価した。Ti-V-Al 系合金の加工・熱処理過程では加工後に超微細粒組織が形成され、微細 β 析出を組合せる事で、著しく高強度化される。Ti-10V-2Fe-3Al 合金の熱間加工過程では、900℃以上-高速変形下(0.1s⁻¹以上)で均質なマルテンサイト組織が得られ、これは加工過程の蓄積される転位密度を制御することで現れる現象である。

研究成果の概要（英文）：

Microstructural evolution during deformation-heat treatment process of martensite microstructure of airplane Ti alloy was evaluated in this work. Refined microstructure is obtained after cold working in α' -Ti-V-Al alloys and high-strengthening is achieved by combining the fine β precipitation under low temperature-heat treatment. Furthermore, homogeneous martensitic microstructure is found to be appeared by high speed deformation at more than 900℃ due to high accumulation of dislocations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：金属材料科学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：航空機 Ti 合金、マルテンサイト、相分解、組織制御

1. 研究開始当初の背景

近年の環境問題から航空機や自動車などの輸送機器にチタン合金(以後、Ti合金)を中

心とした軽量構造用金属材料が多く使用されてきている。特に航空機産業ではカーボンファイバーとの相性からアルミニウム合金

に替わり、Ti 合金が特に多く使用されてきている。我々はこれまでの研究成果から、チタン合金中のマルテンサイト組織を利用した日本発の新しい結晶粒微細化技術を工業的に提案している。Ti 合金で結晶粒微細化手法は高強度化・高延性化、更にはその後の熱間でのネットシェイプ加工に適用するための超塑性化にも非常に効果的である。この新しい結晶粒微細化手法は初期組織を微細なマルテンサイト組織とした強加工に依らない手法であり、工業的にも容易に展開可能なプロセスである。一方でマルテンサイト組織の加工過程の結晶粒微細化過程、更には加工-熱処理過程の微細相分解過程の基礎的な機構は明らかでない。そのため、Ti 合金におけるマルテンサイト組織のポテンシャルを熱処理・加工と組織形成の関係を中心として基礎的に評価することを本研究の目的とする。

2. 研究の目的

本研究ではこの航空機に既に使用されているチタン合金のマルテンサイト組織を利用した新しい結晶粒微細化機構について特に基礎研究に立脚して、相変態および結晶学に基づいて解明して、その組織変化と機械的特性の関係から Ti 合金の新しい組織形成の基本原理の確立を目指す。各年度の具体的な目的は下記通りである。

- ・航空機用 Ti 合金のマルテンサイトの熱処理過程の組織変化の解明
- ・航空機用 Ti 合金 (Ti-6Al-4V, Ti-10V-2Fe-3Al)のマルテンサイトの組織変化に及ぼす加工(冷間加工(低加工率)、熱間加工)の影響
- ・航空機用 Ti-6Al-6V-2Sn 合金、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 合金のマルテンサイトの組織形態評価

3. 研究の方法

合金は多種多様な航空機用 Ti 合金 (Ti-6Al-4V, Ti-12V-2Al, Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo)を選定している。本報告では指数の都合上、Ti 合金のマルテンサイト相の組織変化に及ぼす加工・熱処理の影響と機械的特性との関係、およびマルテンサイト変態に及ぼす熱間加工の影響を中心として報告する。

4. 研究成果

(1) 航空機用 Ti 合金のマルテンサイトの熱処理過程の組織変化の解明

本節では、Ti 合金におけるマルテンサイト組織の低温熱処理過程の組織変化・分解挙動について述べる。Ti 合金において near- α 側の組成では拡散 β 相が微細に形成するために、熱処理過程の組織形態と機械的特性の関係

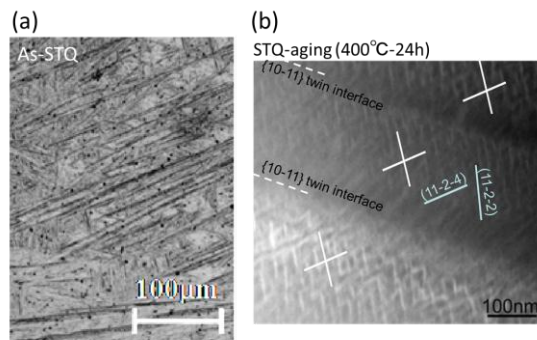


Fig.1 Ti-V-Al合金の(a)溶体化焼入れ後の組織と(b)400°C-24h熱処理材の組織(STEM-HAADF像)

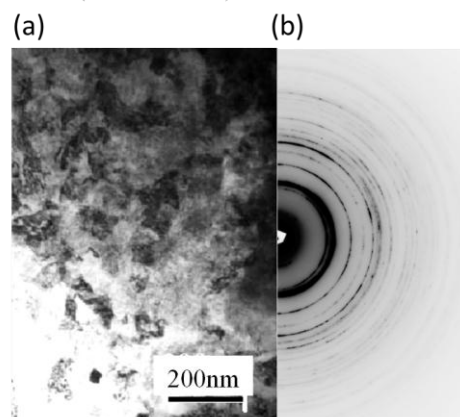


Fig.2 Ti-V-Al合金の溶体化焼入れ後に圧延加工を施したTEM組織

を議論する際、特性の変化がマルテンサイト組織からの組織変化・分解過程を反映されない可能性があり、ここでは拡散・相が形成しない near- β 側の Ti-V-Al 合金 (Ti-12mass%V-2mass%Al)の組成にて、 α' マルテンサイトの組織変化を評価している。Fig. 1(a)は均質化熱処理を施した後に1100°Cで溶体化焼入れ処理(STQ)を施したTi-V-Al合金の組織形態を示している。Fig. 1(b)はそれを400°C-24hの条件で等温時効を施したTi-V-Al合金のマルテンサイトバリエーション内部に注目したSTEM-HAADF像を示している。これより溶体化焼入れ後では組織は針状の α' -マルテンサイト組織を呈しており、詳細なTEM観察から β 相の形成も確認されず、 α' 単相組織を呈していることが分かった。その後の低温熱処理過程においては保持時間が24hで400°Cまでは α' (HCP)単相組織を維持していることが確認され、500°Cから活発に β 析出が起きることが分かった。この低温熱処理過程では、STEM-HAADF像(Fig. 1(b))より得られた組織形態の色調の濃淡からマルテンサイトバリエーション内部で微視的に濃度変調が起きていることが理解され、特定の結晶学的な面において優先的に濃度ゆらぎが起きている。これは α 相析出の前駆段階に対応した結果である。次に冷間加工(圧延)-熱処理過程の組織変化についてみる。Fig. 2はこのSTQしたTi-V-Al合金

について総加工率が 75%となるよう段階的に冷間加工(圧延)を行った組織形態(a)TEM明視野像, (b) (a)の領域における制限視野電子線回折図形)を示している。これより冷間加工により粒径 200nm 以下の超微細粒・転位セルの組織形態に変化し、更に電子線回折図形から加工により結晶はランダムに結晶回転を起こしていることが理解される。このTEM 観察において試料ホルダーを傾けながら詳細に観察した結果、多量のひずみコントラストが観察され、加工により多量の転位が集積されたことが確認された。また加工後においても構成相は α' マルテンサイト単相組織のままであり、加工誘起での β 変態等は起きていない。この加工後において低温で熱処理を施した組織はいずれの熱処理条件においても熱処理過程で著しい粒成長は起きず、微細粒形態は維持されたままであった。電子線回折図形もリング状を呈しており、ランダムな結晶配向を維持している。また熱処理温度が 500°Cになると原子拡散を伴う回復が進行している。ここでXRDのプロファイル解析やTEM 観察から 400°C以上の熱処理温度では β 相が形成していることが確認された。溶体化焼入れ後の 400°Cの熱処理過程(保持時間: 24h)では β 相の析出は確認されない事から、加工後の熱処理過程においては超微細粒形態もしくは多量の転位集積が要因となり β 析出が

促進された事が推察される。この β 析出の形態を詳細に観察した結果が Fig. 3 である。これはSTEM-HAADF 像から β 相の析出形態を3次元的に再構築した像であり、Fig. 3(a)が 400°C-24h 熱処理材の結果を、また Fig. 3(b)が 500°C-24h 熱処理材の結果を示している。この β 析出は熱処理温度に依存して、析出する形態が異なっていることに気付く。つまり 400°C-24h の熱処理では粒状もしくは棒状の析出形態、一方で 500°C-24h の熱処理では板状の析出形態である。その析出形態を理解し易くするため、Fig. 3 には簡易的な絵図を図の左側に示している。これらの結果は 400°Cの熱処理では集積した転位を析出サイトとして不連続的に β 相が析出するのに対し、拡散が活発に起こる 500°Cの熱処理では β 相は板状に特定の方位に沿って形成している事から、 β 相は α' 相(もしくは平衡 α 相)と特定の方位関係を有しながら析出することを示唆し、これより加工を施した α' マルテンサイト組織は熱処理温度に依存して β 相の析出形態が異なってくる事が理解された。

次に機械的特性に及ぼす影響について述べる。Fig. 4 は保持時間が 24h の時の熱処理温度とビッカース硬さの関係を示している。ここでは溶体化焼入れ後に熱処理した結果および加工を加えて熱処理を施した結果を合わせて示している。両者ともに熱処理後に硬さは増加し、400°Cの熱処理温度でピーク硬さを示して、その後の温度の増加により硬さは減少する傾向にある。溶体化焼入れ後に加工を施すことによる硬さの増加はシンプルに転位強化と微細化強化に起因すると考えられ、また溶体化焼入れ後、加工後の両者において 400°Cの熱処理温度までの硬さの増加と 500°Cでの軟化は、これもシンプルに β 相の微細析出と回復・過時効(β 相の粒成長)現象と強く関係する事でうまく説明ができる。一方でこの Fig. 4 で最も注目したいのは

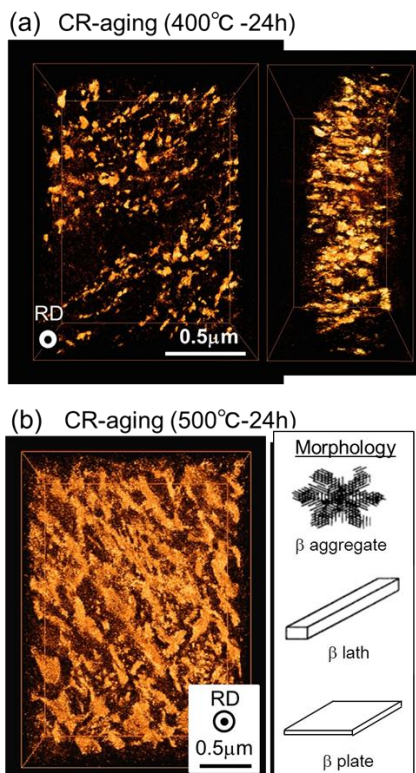


Fig. 3 Ti-V-Al合金の冷間圧延後の(a)400°C-24h熱処理材、(b)500°C-24h熱処理材の組織(STEM-HAADF, 3D再構築像)

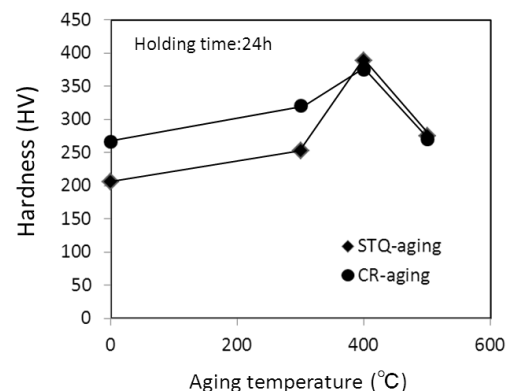


Fig. 4 Ti-V-Al合金の α' 組織の冷間圧延後の熱処理温度と硬さの関係

400°Cおよび 500°Cの熱処理材で溶体化焼入れ後および加工後で同程度の硬さを示す点にある。この現象について、400°Cの熱処理

材について検討する。加工材については400°Cの熱処理後においても転位は多量に集積したままで、微細粒形態は維持しており、更にβ相が微細に析出している事から、高強度化の観点で最適な組織形成を示しているように思われる。一方、溶体化焼入れ後の素材において、同等の高硬さを示すことから、Ti合金のマルテンサイト組織における最適な高強度指針は、代表的な転位強化、微細化強化および析出強化のバランスされた融合ではなく、スピノダルライクな濃度ゆらぎを利用した強化手法が最も効果的であることを本結果は示している。今後、更に詳細な評価を要するが、以上の結果は、Ti合金において新しい高強度化の指針を明示していると考えられる。

Ti-6Al-4V合金においては溶体化焼入れ過程のマルテンサイト変態時に生成したバリエーション内部の{10-11}双晶界面で微細な拡散β相が生成する。溶体化焼入れ後の熱処理過程ではこの双晶界面での析出が促進され、高強度化するものの、更に詳細に研究・評価を要するが、上記した濃度ゆらぎに起因した著しい硬化現象は観察されていない。これについては、今後、更に詳細な熱処理条件の検討を行う必要がある。

(2) 航空機用 Ti合金(Ti-10V-2Fe-3Al)のマルテンサイトの組織変化に及ぼす(冷間加工(低加工率)、熱間加工の影響

これまでの報告で記したように、世界的にあまり注目されなかったTi合金におけるマルテンサイト組織は適切に加工-熱処理する事で、広範囲な特性の制御が可能であり、Ti合金の高機能化において新しい可能性を有している。ここでは航空機用で既に実用化されているTi-10V-2Fe-3Al合金の熱間加工制御した均質なマルテンサイト組織形成につ

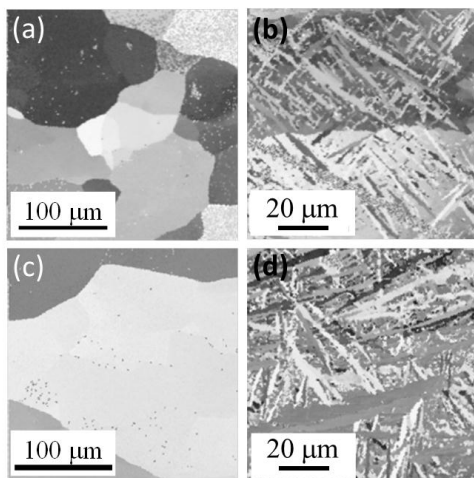


Fig.5 Ti-10V-2Fe-3Al合金の恒温鍛造後の組織形態 (a)900°C-0.001s⁻¹, (b) 900°C-10s⁻¹, (c) 1000°C-0.001s⁻¹, (d) 1000°C-10s⁻¹

いて述べる。Fig.5は等軸状β単相のTi-10V-2Fe-3Al合金を真ひずみ量が0.8となるまでに(a)900°C-0.001s⁻¹, (b)900°C-10s⁻¹, (c)1000°C-0.001s⁻¹, および(d)1000°C-10s⁻¹の条件で恒温鍛造を施し、ガス冷却した際の組織形態(EBSD-OIM)像を示している。ここで低速変形後(0.001s⁻¹)では粗大な・等軸組織であるのに対し、高速変形後(10s⁻¹)では針状の形態を呈していることに気付く。XRDプロファイルの結果からこの針状組織はα^{''}(Orthorhombic)マルテンサイト相に対応し、高速変形下では冷却過程でマルテンサイト変態が均質に起きていることが分かった。

高速変形下においては内部応力場が高くなり、この応力場を起点としてマルテンサイト変態が促進された可能性がある。ここでは、XRDにより残留ひずみ量(転位密度)を計測し、組織内部のひずみ蓄積エネルギーから高速変形下におけるマルテンサイト変態について議論する。Fig.5で得られた組織におけるそれぞれの材料について精密なX線回折測定を行い、Garrod法により・粒もしくは残留・粒中の転位密度を計測した。計測に際し、対象としたピークはβ200である。Fig.6は1000°Cで恒温鍛造を施した後のひずみ速度と計測された転位密度の関係、更には応力-ひずみ曲線のデータより以下の式で算出された転位密度も合わせて示している。また、

$$\rho_m = \left[\frac{(\sigma - \sigma_y)}{M\lambda\mu b} \right]^2$$

Fig.6には、マルテンサイト相とβ相の相量比を検討するためXRDプロファイルにおいてα^{''}200とβ200の強度比I_{α^{''}200}/I_{β200}の結果も合わせて示している。β/α^{''}の結晶方位関係においてα^{''}(200)とβ(200)は互いに平行な面に相当している。Fig.6よりひずみ速度の増加に伴い、α^{''}相の強度が増加し、マ

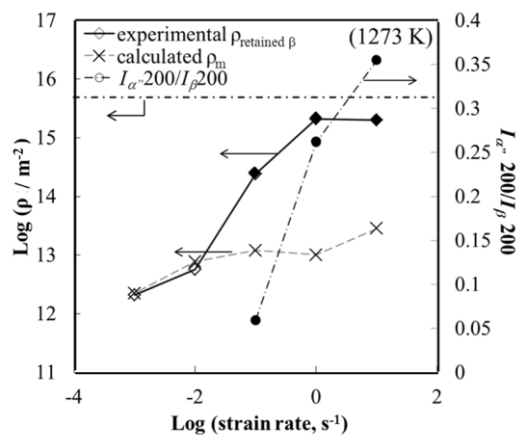


Fig.6 1000°Cで恒温鍛造を行った時のひずみ速度と転位密度、XRDプロファイルより得られた相量比の関係

ルテンサイト変態が促進されていることが分かる。XRD より計測された転位密度についても、ひずみ速度の増加に伴い増加することが確認される。このプロット点においてマルテンサイト変態が確認された条件を黒点で、確認されなかった条件を白点で示している。これから、転位密度が 10^{14}m^{-2} を境としてマルテンサイトが出現する境界が存在することが理解され、これは転位集積が駆動力となり、マルテンサイト変態を促進したことを示唆するものである。

以上の結果より、Ti-10V-2Fe-3Al 合金の高速変形後のマルテンサイト変態について考察する。X 線による解析結果から、ひずみ速度の増加に伴い残留 β 相中の不均一ひずみおよび転位密度が増加しており、それと共にマルテンサイトの割合も増加していたことから、加工中に残留したひずみの蓄積に起因して室温への冷却時にマルテンサイト変態が活発に起きたと考えられる。しかし、このひずみはマルテンサイト変態によって導入された可能性もあるため、マルテンサイト変態による影響も考える。 $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態における格子定数の変化は Duerig らによって報告されており、 β/α'' の体積変化は 0.68% 程度で、これからマルテンサイト変態により導入されるひずみは加工中に導入されるひずみに比べ、極めて小さいと言える。この結果は Fig. 6 での転位密度において、マルテンサイト変態の影響は極めて小さいと言える。また、加工中に蓄積されたひずみがマルテンサイト変態に与える影響について考察するため、自由エネルギーの観点から議論する。Fig. 7 は Duerig らの実験結果をベースとして見積もられた α'' と β の自由エネルギー差 $\Delta G(\beta - \alpha'')$ を示す。太線が Duerig らの結果から Clausius-Clapeyron の関係を用いて計算した Ti-10V-2Fe-3Al 合金 (粒径 $200 \mu\text{m}$) の $\Delta G(\beta - \alpha'')$ である。この結果より、マルテンサイト変態開始点 (M_s) 点は $-225 \text{ }^\circ\text{C}$ 、また M_s 点での自由エネルギー差 $\Delta G(\beta - \alpha'')$ は 1.52 J/g と見積もられる。本研究

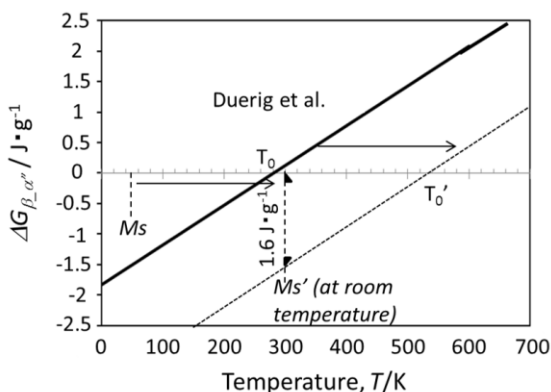


Fig.7 Ti-10V-2Fe-3Al合金における β 相および α'' 相の自由エネルギー差

において、高温・高速での加工後の M_s 点を加工後の冷却曲線や熱間加工シミュレーター (ThermecMaster-Z) に付属している膨張計により測定したが検出されず、そのため、加工過程で M_s 点がどの程度変化したかは実験的に明らかにすることはできない。しかしながら、室温までの冷却によって変態は生じたため、 M_s 点は室温以上と見積もることが出来る。 M_s 点が室温 (M_s') まで上昇したと仮定したときの自由エネルギー変化を Fig. 7 中において点線で示している。ここで、 M_s 点を室温まで上昇させるために必要なエネルギーは 1.6 J/g であることが見積もられる。転位集積による蓄積エネルギーは以下の式で示され、これにより算出されたエネルギーは $1000 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ s}^{-1}$ の加工条件で 0.71 J/g である。上記した 1.6 J/g を満たすために要する転位密度を Fig. 6 に合わせて示しており、 $10^{15} (\text{m}^{-2})$ オーダーの密度を必要とする。そのため高速加工域で蓄積される転位密度はオーダーとしては M_s 点を室温まで上昇させるために必要なエネルギーに近く、これがマルテンサイト変態を助長した主たる要因とであることが分かる。しかし実際には若干低い値であるため、他の要因も考慮する必要がある。

以上の結果より、Ti-10V-2Fe-3Al 合金は near β な組成の合金で、室温でマルテンサイト変態を出現させるには冷間加工を利用する必要があったが、上記の結果から熱間でも加工条件 (高速変形下) を最適化することで athermal マルテンサイト変態を促進させることが可能であることが示され、マルテンサイト組織を均質に形成するための、新しい指針となることを見出すことが出来た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

T. Akanuma, H. Matsumoto, S. Sato, A. Chiba, I. Inagaki, Y. Shirai, T. Maeda: "Enhancement of athermal α " martensitic transformation in Ti-10V-2Fe-3Al alloy due to high-speed hot deformation, Scripta Mater., 67 (2012) 21-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.03.011>,

[学会発表] (計 2 件)

1. 赤沼俊之、松本洋明、李云平、千葉晶彦、稲垣育宏、白井善久、前田尚志: "Ti-10V-2Fe-3Al 合金の熱間加工後の微細組織形成とマルテンサイト変態", 2011 春期 日本金属学会 講演会 (講演会は東日本震災で中止、概要は発刊)

2. 赤沼俊之、松本洋明、千葉晶彦、稲垣育宏、白井義久、前田尚志：“航空機用 Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr 合金の高温変形挙動と組織変化”，2012 年春期(第 150 回) 日本金属学会 講演会 2012 年 3 月 29 日
会場：横浜国立大学常盤台キャンパス

〔図書〕

特に無し。

〔産業財産権〕

特に無し。

〔その他〕

ホームページ等

特に無し。

6. 研究組織

松本 洋明 (MATSUMOTO HIROAKI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：40372312