

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560851

研究課題名(和文) 元素偏析を利用した  $\beta$  型チタン合金のハイブリッド組織形成と高延性化

研究課題名(英文) Formation of hybrid structure and enhancement of ductility in beta titanium alloys using elemental segregation

研究代表者

江村 聡 (EMURA, Satoshi)

独立行政法人物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・主任研究員

研究者番号：00354184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は  $\beta$  型Ti-Mo系合金において、Moの元素偏析に起因した渦状組織(VGS組織)を現出させ、機械的性質の向上を図るとともにその機構を解明することを目的としたものである。本研究期間内では、適切な熱処理によってVGS組織に沿った局所的な硬さ分布を与えることで室温引張試験中の局部変形が抑制され破断伸びが向上すること、Feを添加したTi-10Mo-Fe合金においてもVGS組織付与によって室温破断伸びが向上すること、鍛造・圧延前の初期インゴットサイズを変化させることでVGS組織の形態や室温引張特性が変化すること、などの成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at improving the mechanical properties of beta type Ti-Mo alloys using swirly segregation of Mo (VGS structure) and investigating the property improvement mechanism. Applying local hardness distribution corresponding to the VGS structure through appropriate heat treatment restricted the local deformation (necking) during room temperature tensile testing and enhanced the total elongation values. Giving the VGS structure also improved the room temperature total elongation values in Fe added Ti-10Mo-Fe alloys. Changing the initial ingot size before forging and rolling affected the morphology of VGS structure and room temperature tensile properties.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード： $\beta$ 型チタン合金 偏析 ヘテロ構造 強度延性バランス オメガ相

### 1. 研究開始当初の背景

体心立方晶の相を主体相とする型チタン合金は高比強度、高耐食性、高生体適合性などの優れた特性に加え、近年低弾性率や形状記憶効果といった多様な機能性が見いだされており、構造・機能材料として再注目されている。こうした合金の多くは構造的・機能的特性の発現のため、あるいは加工性の向上のため相安定化元素である Mo, Nb といった重金属元素を含有している。こうした重金属元素は溶解・凝固後のインゴット中で偏って分布(偏析)しやすく、その解消・低減が製造上の課題である。

一方、このような偏析に起因して複雑な金属組織が出現することがある。Nakaらは耐熱材料として研究されている Ti-Al-Nb 系金属間化合物を高温で押出加工することで Nb の偏析による渦状の特異な金属組織が生じることを見出し、この組織をゴッホの描いた渦状の空の絵から Van Gogh's Sky (VGS) 組織と名付けた<sup>1)</sup>。また彼らは VGS 組織の付与によって室温延性が大きく向上することも報告している。こうした VGS 組織はチタン合金だけでなく Mg 合金など他の合金系の押出材や線引き材等でも見出されているが、VGS 組織自体に着目した研究例は非常に少ない。

報告者らは高い耐すき間腐食性<sup>2)</sup>を有する Ti-Mo 系合金の研究過程において、本系合金に熱間溝ロール圧延を施すことで Mo の偏析に起因した VGS 組織(図1)が現出することを見出した。さらに、VGS 組織を有する Ti-12 mass% Mo 合金(以下 mass%省略)に硬化第2相である相を析出させる時効処理を行ったところ、Mo 量が局所的に異なることによって相の析出量、およびそれに伴い硬さが局所的に異なる一種のハイブリッド組織が形成され、VGS 組織を有しない材料と比較して室温破断伸びが向上することがわかった<sup>3)</sup>。

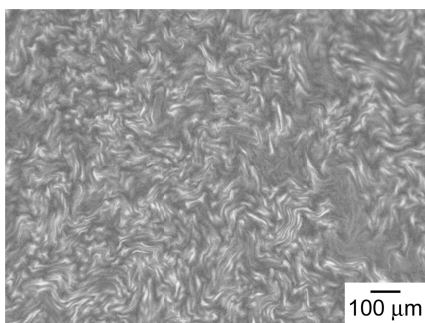


図1 Ti-15Mo 合金における VGS 組織の例。

- 1) S. Naka, T. Khan: J. Phase Equilibria, 18(1997), p.635.
- 2) T. Nishimura: Journal of Power and Energy Systems, 2(2008), p.530.
- 3) S. Emura, X. H. Min, S. Ii, K. Tsuzaki, K. Tsuchiya, Proceedings of the 12th World Conference on Titanium, Science Press, Beijing, 2012, p.536.

### 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では Ti-12Mo 合金を中心とした Ti-Mo 系合金を対象に、VGS 組織形成に及ぼす出発材料(合金組成、第3元素添加、インゴットサイズ等)およびプロセス条件(鍛造・圧延条件、熱処理条件等)の影響、および作り込んだ VGS 組織と機械的性質(硬さ、室温引張特性)の関係や機械的性質の向上機構について検討することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料の製造方法および評価手法

Ti-Mo 系合金の溶製にはコールドクルーシブル浮揚溶解装置(CCLM)を使用した。所定の組成を有する溶製インゴット(直径約70mm、重量約1.2kg)を単相となる1273 Kでの鍛造及び二相域である923 Kでの溝ロール圧延によって11.8mm角の棒材まで加工し、VGS 組織を付与した(以下 VGS 材)。比較材として鍛造・圧延をより高温の1473 Kで行い、さらに途中で1473 Kで3時間保持する熱処理を加え偏析を低減した材料(Normal 材)を作成した。加工後、相単相域の1073 Kで保持後急冷する溶体化処理(ST)及び溶体化処理後時相が析出する473 K~723 Kで保持する時効処理(STA)を施した。

ST 材および STA 材について、材料中の Mo の偏析状態(VGS 組織の形成状態)や第2相の析出状態等の組織情報を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線後方散乱回折装置(EBSD)、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)等を用いて取得した。

ST 材および STA 材について、ピッカース硬さ試験機による硬さの測定、マイクロピッカース硬さ試験機による硬さ分布の測定及びインストロン型引張試験機による室温引張特性(引張強さ、破断伸び、絞り等)の測定および変形挙動の調査を行った。

#### (2) 時効条件の影響

Ti-12Mo 合金の時効処理において、保持時間を1時間と一定とし、保持温度を473 K~723 Kと変化させた試料、および保持温度を473 Kと一定とし、保持時間を1時間~30時間と変化させた試料を作成し、時効条件が硬さ分布や室温引張特性に及ぼす影響を調べた。

#### (3) 変形挙動の観察

473 Kで1時間ないし10時間の時効処理を行った Ti-12Mo 合金 STA 材に5%の引張塑性ひずみを加えた試験片の外観や内部組織を観察し、変形挙動に及ぼす VGS 組織の影響を調査した。

#### (4) 出発材料の影響

第3元素、特に安価でかつ少量添加で相安定化に寄与する Fe の添加の影響を調べる目的で、Ti-10Mo に最大5%の Fe を添加した

合金を溶製し機械的特性を調査した。また Ti-12Mo に 0.05 mass% の B を添加した合金を溶製し、同じ条件で鍛造・圧延を行い VGS 組織形態に及ぼす微量 B 添加の影響を調査した。さらに Ti-14Mo 合金を用い、直径約 70 mm のインゴットに加えより大型の直径 150 mm のインゴットを作製し、同じ条件で 11.8mm 角まで鍛造・圧延を行い、VGS 組織形態や機械的性質に及ぼす初期インゴットサイズの影響を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 時効条件の影響

時効処理によって 相を析出させることで Ti-12Mo 合金のビッカース硬さは上昇した。今回の試験範囲では時効温度の上昇、時効時間の増加に伴い硬さは単調に増加した。VGS 組織の有無で硬さに大きな差は見られなかった。一方マイクロビッカース試験機による硬さ分布の測定では、VGS 材において平均的な硬さが HV400 前後の試料で局所的な硬さ分布が観察された。Normal 材では VGS 材に比べ顕著な硬さ分布は観察されなかった。図 2 に Ti-12Mo の 473 K、10 時間 STA 材の圧延方向と平行な面の反射電子 (BEI) 像と同じ箇所の硬さ分布を示す。図 2 左の BEI 像の濃淡のコントラストは Mo の偏析によるもので、Mo 量が多いほど明るく観察される。コントラストは圧延方向 (紙面左右方向) に沿った形となっているが、図 2 右の硬さ分布もそれに対応しており、BEI 像で暗く見える部分、すなわち Mo 量が少ない部分ほど硬くなっている。これは Mo 量が少ない部分ほど 相の安定度が低く、硬い 相が析出しやすいためである。

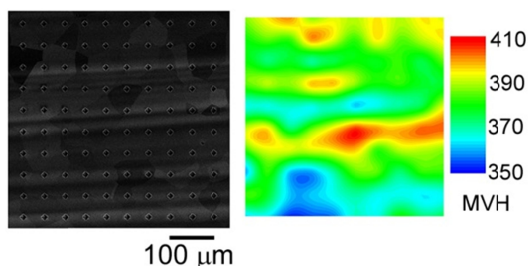


図 2 Ti-12Mo 473 K、10 時間 STA 材の圧延平行面の BEI 像 (左) と硬さ分布 (右)。

STA 材について室温で引張試験 (クロスヘッド速度制御、初期ひずみ速度  $3 \times 10^{-4}$  /s) を行った結果、引張強さは硬さと同様に時効温度の上昇、時効時間の増加に伴い増加した。一方破断伸び、絞りは Normal 材では時効温度の上昇、時効時間の増加に伴いほぼ単調に減少するのに対し、VGS 材では時効温度、時効時間が増加しても変化しないか、逆に増加する箇所が存在した。図 3 に各条件で時効処理した STA 材の引張強さと破断伸びの関係を示す。図 3 に示す通り、引張強さが約 1000 ~ 1100 MPa の試料において VGS 材の破断伸びが Normal 材を大きく上回った。これらの試

料はビッカース硬さが HV400 前後で VGS 材において局所的な硬さ分布が見られた試料であることから、この硬さ分布が破断伸びを向上させていることがわかる。また絞りについてはより広範囲の時効条件において VGS 材の絞り値が Normal 材より大きくなった。

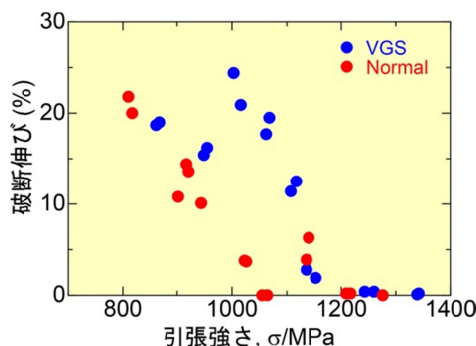


図 3 STA 材の室温引張強さと破断伸びの関係。

##### (2) 変形挙動の観察

473 K で 1 時間ないし 10 時間の時効処理を行った Ti-12Mo 合金 STA 材に 5% の引張塑性ひずみを加えた試験片の外観を図 4 に示す。破断伸びに大きな差がなかった 1 時間時効処理材では VGS 材、Normal 材共に試験片平行部に局部変形 (くびれ) が生じていた。一方 VGS 材の破断伸びが大きかった 10 時間時効処理材では、Normal 材ではくびれが生じているのに対し、VGS 材では目視できるくびれは観察されなかった。平行部全体の直径変化の測定からも 10 時間時効した VGS 材のみ平行部が均一に変形しており、他の試料ではくびれが生じていることが確認された。さらに変形後の試験片の内部組織観察から、くびれが生じた試料では Ti-12Mo 合金の代表的な変形組織である変形双晶がくびれ部分で多量に観察され、平行部の他の部分ではあまり観察されなかったのに対し、くびれが生じなかった 10 時間時効した VGS 材では変形双晶が平行部全体で均一に観察された。この結果から、VGS 材に適切な熱処理を加え適量の 相を析出させることで、試験片全体に変形を分散させることができ、くびれの発生が抑制されることから破断伸び、絞り等の延性が向上することがわかった。

##### Ti-12Mo 473 K STA 材

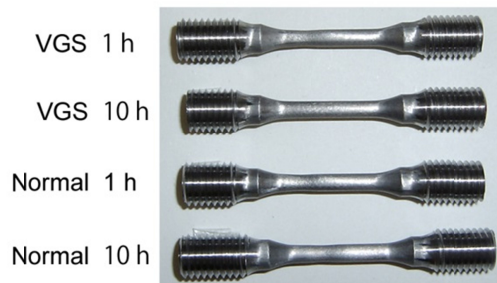


図 4 5%引張塑性ひずみを加えた試験片。

### (3) 出発材料の影響

Ti-10Mo に最大 5 %の Fe を添加した合金について Ti-12Mo と同様の製造方法で棒材を作製し、溶体化ま及び時効処理状態で室温引張特性を評価した。図 5 に 523 K で 1 時間の時効処理を行った Ti-10Mo-3Fe の室温引張曲線を示す。Ti-10Mo-Fe 合金においても VGS 組織による破断伸びの向上が観察された。さらに Ti-10Mo-3Fe および Ti-10Mo-5Fe の VGS 材においては、溶体化状態の ST 材より時効処理後の STA 材の方がより大きな破断伸びが得られた。これらの合金では 相をより安定化させる Fe が多く含まれており、Ti-12Mo 合金と異なり時効処理による 相の析出は少ないかほとんどないと考えられるため、破断伸び向上の原因が局所的な硬さ分布であるとは考えにくい。この点については現在さらに調査を進めている。

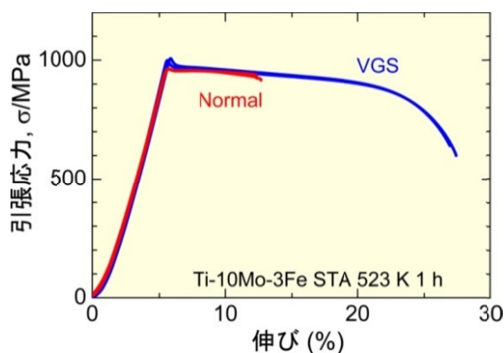


図 5 Ti-10Mo-3Fe 合金 STA 材の室温引張曲線 .

VGS 組織形態を変化させる目的で、0.05 %の微量 B を添加する、出発インゴットのサイズを大きくする、の 2 種類の手法を試みた。

の微量 B 添加ではおそらくは析出する微細な TiB 粒子の影響によって VGS 組織が若干微細化する傾向が見られたが、室温引張試験の結果、引張強さや破断伸びには今のところ大きな違いは見られていない。一方のインゴットサイズの影響については、出発インゴットの直径を約 70 mm から約 150 mm に大きくすることで、定性的には VGS 組織が微細化しているように観察された。これについては現在 3 次元形状も含めた定量的な解析を進めている。図 6 に Ti-14Mo 合金において 70 mm インゴットを用いた VGS 材 (VGS-S) および Normal 材、150 mm インゴットを用いた VGS 材 (VGS-L) の 523 K 1 時間時効材の室温引張曲線を示す。インゴットサイズにかかわらず、VGS 材は Normal 材と比較して大きな破断伸び、絞りを示した。一方で大きなインゴットを用いた VGS-L 材の破断伸び、絞りは小さなインゴットを用いた VGS-S 材に比べ小さかった。引張破断後の破面観察では VGS-L 材に粒界割れ等の脆性的な破面がより多く観察されており、この脆性破面の増加が VGS 形態の違いによるものか、それ以外の原因によるものかも含めて現在検討を進めている。

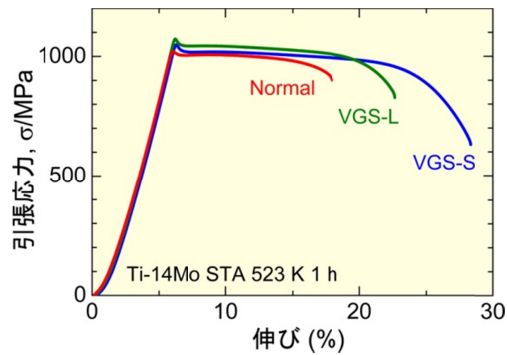


図 6 Ti-14Mo 合金の室温引張曲線 .

### 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 0 件)

[学会発表](計 5 件)

江村聡、井誠一郎、土谷浩一、渦状偏析組織を有する Ti-Mo 合金の引張特性に及ぼすインゴットサイズの影響、日本金属学会第 154 回春期講演大会、2014 年 3 月 21 ~ 23 日、東京工業大学 (東京都)

江村聡、井誠一郎、関小華、土谷浩一、渦状偏析組織を有する Ti-Mo 合金の室温引張特性に及ぼす Fe 添加の影響、日本金属学会第 152 回春期講演大会、2013 年 3 月 27 ~ 29 日、東京理科大学 (東京都)

S. Emura, X. H. Min, S. Ii and K. Tsuchiya, Effect of swirly segregation of Mo on omega phase precipitation behavior and tensile property of Ti-12Mo alloy, TMS2013 Annual Meeting, 2013 年 3 月 3 ~ 7 日, Henry B. Gonzalez Convention Center, San Antonio, Texas, USA

江村聡、井誠一郎、関小華、土谷浩一、Ti-12Mo 合金の室温引張変形に及ぼす偏析組織および時効処理の影響、日本金属学会第 151 回秋期講演大会、2012 年 9 月 17 ~ 19 日、愛媛大学 (愛媛県)

江村聡、井誠一郎、関小華、土谷浩一、Ti-12Mo 合金の室温引張挙動に及ぼす偏析組織および時効処理の影響、日本金属学会第 149 回秋期講演大会、2011 年 11 月 7 ~ 9 日、沖縄コンベンションセンター (沖縄県)

### 6 . 研究組織

#### (1) 研究代表者

江村 聡 (EMURA, Satoshi)

物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・主任研究員

研究者番号：00354184

#### (2) 連携研究者

土谷 浩一 (TSUCHIYA, Koichi)

物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・センター長

研究者番号：50236907