

Ti-15 Mo 系 β 合金の諸性質に及ぼす Al の影響*

大谷 四 聡** 西 垣 実**

Shitoshi Ohtani and Minoru Nishigaki : Effect of Al on the Various Properties of Ti-15 Mo Base Beta Alloys. Though Ti-15 Mo-5 Zr shows, as given previously, such excellent characteristics as corrosion resistance, cold workability and weldability, and is placed under several practical applications, the stability and the resistance to oxidation of the alloy is not satisfactory.

With the intention of improving these imperfections of Ti-15 Mo-5 Zr, the effect of Al addition on the various properties, such as thermal and mechanical stability of beta phase, forgeability, cold workability, aging property, oxidation resistance, and corrosion resistance, were studied. Three Ti-15 Mo-5 Zr base alloys and three commercial or semicommercial alloys were used in this investigation. Though the embrittlement of Ti-15 Mo-5 Zr after slow cooling was much reduced by the addition of 3% Al, because Al suppresses and retards the omega precipitation, Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al-2 V is superior to Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al so far as corrosion resistance is concerned.

The latter alloy showed a marked hardening during the aging at rather high temperature, because Al strengthens the precipitates. This alloy is expected to be an excellent age hardenable alloy for construction application. There was no fundamental difference of oxidation resistance between Al-bearing and Al-free Ti-15 Mo-5 Zr alloys. The forgeability and cold workability of the alloy was not so much affected by 3% Al addition.

(Received November 12, 1971)

I. 緒 言

Ti に対して Al は非常にすぐれた合金元素であり、ほとんどの工業 Ti 合金に添加されているが、Ti-Al 系の α 型あるいは $\alpha+\beta$ 型合金は加工性、とくに冷間加工性に難点がある。したがって最近冷間加工性がすぐれ、しかも高い強度をもつ β 型 Ti 合金の研究が盛んである。筆者らは前報^{(1)~(3)}において Ti-Mo 系ならびに Ti-15 Mo-Zr 系準安定 β 型 Ti 合金の相変態に関する実験結果を報告した

が、その後の研究により Ti-15 Mo-5 Zr 合金が耐食性、冷間加工性、溶接性、強度などの点ですぐれた特性をもち、工業合金として非常に有望であることがわかった。しかしこの合金は耐酸化性、安定性の点にやや難点があるといえる。現在実用されている β 型 Ti 合金 Ti-13 V-11 Cr-3 Al, Ti-8 V-5 Fe-1 Al, Ti-11 Cr-6.5 Mo-3 Al などは 1~3% Al を含むのが普通であるが、 β 型 Ti 合金に及ぼす Al 添加の影響については不明の点も多く、また最近 Ti-12 Mo-6 Sn, Ti-11.5 Mo-6 Zr-4.5 Sn のように Al を含ま

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所(Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., Kobe)

* 1970年4月本会東京大会に発表; Ti-Mo 系 β 合金に関する研究(第4報)

(1) 大谷, 西垣: 金属学会誌, 35(1971), 92.

(2) 大谷, 西垣: 金属学会誌, 35(1971), 97.

(3) 大谷, 西垣, 徳田: 金属学会誌, 35(1971), 378.

ない β 型 Ti 合金^{(4)~(6)} も開発されている. そこで Ti-15 Mo-5 Zr 合金を選び, 工業合金として重要な諸性質, すなわち β 相の安定性, 熱処理性, 加工性, 耐酸化性, 耐食性などに及ぼす Al 添加の影響について実験することとした.

II. 方 法

1. 実験材料

一般に β 型 Ti 合金は 1~3% の Al を含むが, 予備試験により Ti-Mo-Zr 系 β 合金における最適 Al 添加量を検討した結果, 1% では ω 相ぜい性を防止する効果がうすく, また 6% 以上ではぜい弱になることがわかったので 3% を選んだ. すなわち Ti-15 Mo-5 Zr 合金の耐酸化性と安定性を改善するため 3% Al と 3% Al-2% V を添加した Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al と Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al-2 V (以下はそれぞれ 15-5-3, 15-5-3-2 と略記する) の諸性質を Ti-15 Mo-5 Zr (以下 15-5 と略記する) と比較して Al 添加の影響を検討した. このほか比較材として前述の β 型 Ti 合金 Ti-13 V-11 Cr-3 Al, Ti-11.5 Mo-6 Zr-4.5 Sn, Ti-12 Mo-6 Sn (それぞれ 13-11-3, 11.5-6-4.5, 12-6 と略記する) を選び, 消耗電極アーク溶解法によって約 30 kg の鋳塊を溶製し, 1200~900°C の温度で粗鍛造して供試材とした. その化学成分は前報⁽³⁾ に報告したとおりである.

2. 試験方法

これら 6 種類の合金はいずれも準安定 β 型 Ti 合金であり, 前報と同様に溶体化処理後の冷却速度を水冷 (2100°C/min), 空冷 (28°C/min), 炉冷 (6°C/min) の 3 種類変化させた場合の常温引張性質, カタサ, ミクロ組織の変化から安定性を比較した. 引張試験片は平行部の径が 7 mm, 標点距離が 25 mm で, 溶体化温度は 900°C とした. また β 相の機械的安定性に及ぼす Al の影響についても前報⁽²⁾ と同様に耐力/引張強さ比と冷間圧延時の加工硬化率で比較検討した.

新しい合金を開発する場合に熱間加工性は重要な特性のひとつである. 筆者らは Ti 合金の鍛造性, とくに変形能を比較する手段として切欠き試験片のすえこみ鍛造試験が有効であることを報告⁽⁷⁾ したが, これら β 型 Ti 合金の鍛造性をこの方法によって比較した. 試験方法は前報⁽⁷⁾ と同様で, 径 30 mm, 高さ 35 mm の円柱形で, 上下方向に深さ 7 mm, 角度 45° の切欠きをもつ試験片を高さが 14 mm になるまですえこみ鍛造して, 切欠き部に発生する割れの有無から熱間変形能を比較した.

一般に β 型 Ti 合金は α 型あるいは $\alpha+\beta$ 型 Ti 合金に比較すると高温における耐酸化性が悪く, 工業的には熱間加工あるいは熱処理中に生成する深い酸化層(スケールと

硬化層)が問題になる. そこでこれら β 型 Ti 合金の 900~1100°C における耐酸化性を比較した. 試験片は径が 20 mm, 高さが 30 mm の円柱状で, これを電気炉中で 900~1100°C に 4 hr 加熱し, 冷却後に容易に剝離する酸化層を 240 番エメリーペーパーで除去し, 重量減少を比較した.

前報⁽¹⁾ でも説明したように Ti-Mo 系合金は還元性環境における耐食性がすぐれているが, この耐食性に及ぼす Al 添加の影響を明らかにするため, 沸騰塩酸中の耐食性を比較した. 試験片 (3×20×25 mm) をエメリー 500 番まで湿式研磨し, 沸騰 5% および 10% 塩酸中に 8 hr 連続浸漬 (比液量 30 mL/cm²) し, 腐食量を測定した.

時効性に及ぼす Al 添加の影響については各合金を 350~650°C で 1500 min までの時効を行ない, 引張性質の変化を求めた.

III. 結 果

1. Al 量に関する予備実験

β 型 Ti 合金に及ぼす Al 添加の影響を検討するに先立って予備実験として Ti-12 Mo-5 Zr 合金に Al を 0, 1, 3% 添加した合金の時効硬化曲線を求めた. この結果は Fig. 1 に示すとおりで, Al 量が 1% では β 相を安定化する効果が薄く, また 6% 以上ではぜい化することがわかったので Ti-Mo 系 β 合金における Al 量は 3% が適当であるとし, 以下の実験を進めた.

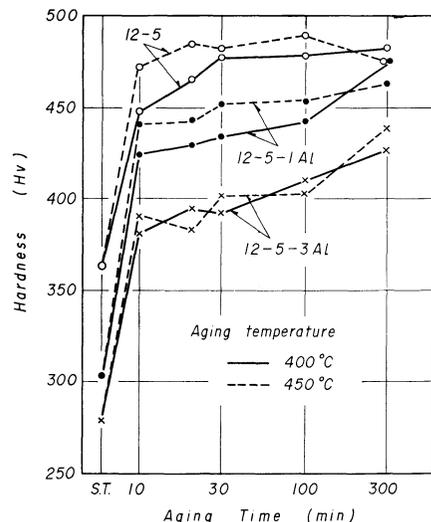


Fig. 1 Effect of Al addition on the age hardening of Ti-12 Mo-5 Zr

2. 安定性

前報で説明したように準安定 β 合金を β 域から徐冷したときに起こるぜい化と硬化の度合はその合金の安定性に依存する. そこで各合金について溶体化後の冷却速度を変

(4) U.S. Patent : No. 2, 769, 707.

(5) J.B. Guernsey et al. : Met. Progress, 11 (1969), 121.

(6) E. Buhnek : TMS Paper Selection No. A 68-48 (1968).

(7) 大谷, 津森, 徳田 : 塑性と加工, 11 (1970), 645.

化させて、引張性質、カタサを測定し、Fig. 2 に示した。ここで溶体化温度は 900°C を選んだが、比較材の 12-6、11.5-6-4.5 については文献⁽⁵⁾ や後述の酸化しやすさを考慮して 750°C とした。Fig. 2 によれば各合金は 2 種類に大別され、12-6、11.5-6-4.5、15-5 (図中の破線) は冷却速度による変化がいちじるしく、一方 13-11-3、15-5-3、15-5-3-2 (図中の実線) は冷却速度による変化が小さい。すなわち Al を含まない前者の急冷材は低強度、高延性であるが、徐冷によって高強度、高硬度、低延性となり、なかでも 11.5-6-4.5 の変化がいちじるしい。これに対し Al を 3% 含有する後者は徐冷してもほとんど硬化、ぜい化が起っていない。

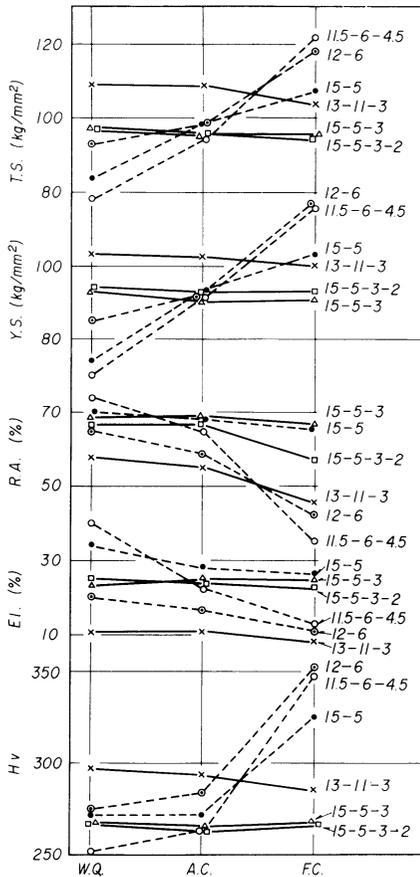


Fig. 2 Effect of cooling rate on the tensile properties and the hardness of beta titanium alloys

15-5 は前報で報告したように Zr 添加によってかなり安定化しているが、3% の Al を添加するとさらに安定化し、15-5-3 と 15-5-3-2 では大差はない。工業合金 13-11-3 も安定であるが、この合金は水冷状態でも高強度、低延性である。

次に β 相の機械的安定性に及ぼす Al 添加の影響をみるため 15-5 系合金について耐力/引張強さ比を比較すると

Fig. 3 に示すとおりで、水冷状態の耐力/引張強さ比は 15-5 が 0.88 程度であるのに対して 15-5-3、15-5-3-2 は 0.96 以上の値を示している。これは Al あるいは Al-V 添加によって準安定 β 相が安定化された結果であるが、その原因については後で考察する。また前報と同じように冷間圧延時の加工硬化曲線をこの 3 合金について比較すると Fig. 4 のとおりで、15-5-3-2 において初期の加工硬化が小さい傾向がみられるが、大差はなかった。

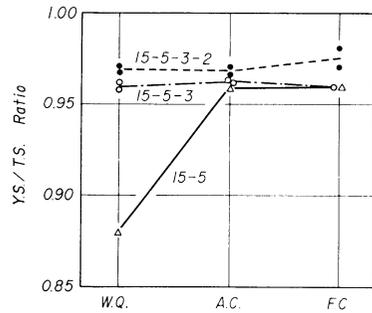


Fig. 3 Effect of cooling rate on the YS/TS ratio of three Ti-15Mo base alloys

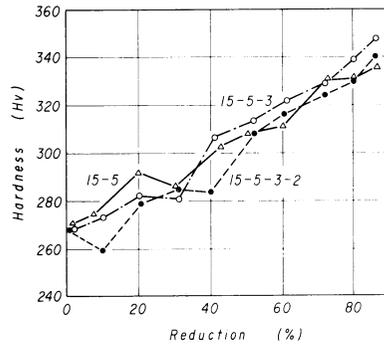


Fig. 4 Hardness change during cold rolling of three Ti-15Mo base alloys

3. 鍛造性

切欠きをもつ円柱試験片のすえこみ鍛造試験結果の一例を Photo. 1 に、また結果のまとめを Table 1 に示す。 β 型 Ti 合金は Ti-Al 系 α 型合金に比較すると変形能がすぐれており⁽⁷⁾、800°C 以下の低温でも割れの発生は少なかった。とくに 15-5 系合金は いずれも変形能がすぐれており、500°C でも割れは認められず、Al 添加の影響はみられなかった。13-11-3 は 700°C でも切欠き部に割れが発生し、600°C では大きく割れたが、これは Cr が変形能を悪くしているためと考えられる。また 11.5-6-4.5 および 12-6 も 15-5 系合金に比較すると変形能が劣っているが、これは試験温度 500~600°C で平衡する α 量が前者の方が多いたことが原因と考えられる。以上のように 3% の Al を添加しても 15-5 の変形能は劣化しないことがわかった。

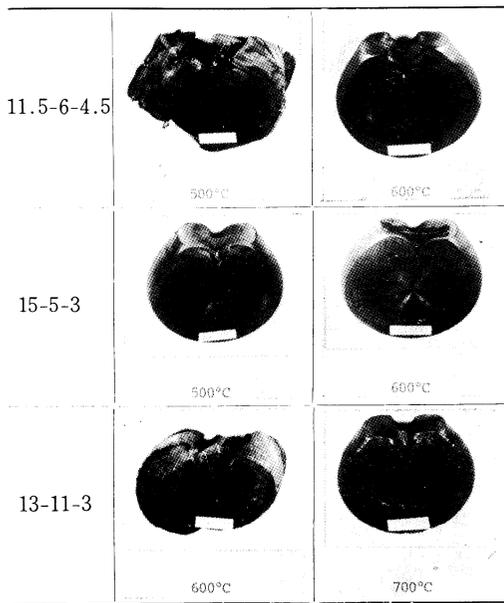


Photo.1 Appearance of up-set forged beta titanium alloys

Table 1 Summary of notched up-set forging test results

Alloy	Test temperature (°C)			
	500	600	700	800
11.5-6-4.5	×	●	○	○
12-6	×	●	○	○
15-5	○	○	○	○
15-5-3	○	○	○	○
15-5-3-2	○	○	○	○
13-11-3	-	×	●	○

○ no crack ● crack at the notch
 × severe crack - no data

4. 耐酸化性

各合金を 900°~1100°C に 4 hr 加熱した場合の酸化重量は Fig.5 のとおりで、11.5-6-4.5 と 12-6 の耐酸化性はいちじるしく悪い。純 Ti, α 合金 Ti-6 Al, Ti-5 Al-2.5 Sn, $\alpha+\beta$ 合金 Ti-6 Al-4 V, Ti-5 Al-2 Cr-1 Fe, Ti-8 Mn などの同じ試験における酸化重量は 900°C では 0.06~1.7, 1100°C では 0.25~0.57 であることを考えると 13-11-3 を除く β 合金の耐酸化性は α あるいは $\alpha+\beta$ 合金よりかなり劣っているといえる。13-11-3 の耐酸化性がすぐれているのは耐酸化性改善に効果のある Cr を多量に含むためと考えられる。15-5 系合金は 11.5-6-4.5 や 12-6 よりかなりすぐれており、900°C では 13-11-3 と大差はないが、1100°C では酸化量が多い。15-5 系合金における Al 添加の影響はあまり顕著でなく、1050°C 以下では酸化量に大差がなく、1100°C で若干の差のみみられたにすぎない。

β 型合金において酸化が問題になるのは酸化損失だけでなく、酸素拡散による硬化層が深いこともある。そこで

15-5 系合金の表面硬化層の深さを比較したが、いずれも大差はなく、Al 添加の効果はみられなかった(データ省略)。

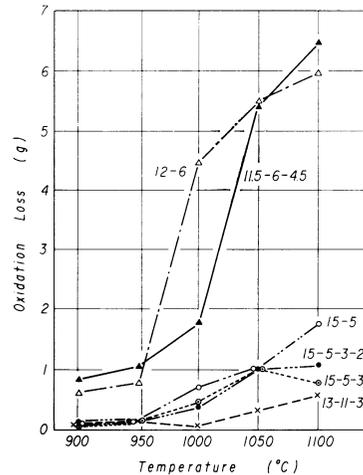


Fig.5 Oxidation rate of beta titanium alloys at 900°~1100°C for 4 hr

5. 耐食性

5% および 10% 沸騰塩酸中における各 β 合金 (W.Q. 材) の耐食性を比較すると Fig.6 のとおりで、Mo を含まない 13-11-3 は非常に腐食量が多い。12-6 と 11.5-6-4.5 は溶体化処理温度が β transus 以下であったために α 相が析出しており、これが耐食性を下げていることも考えられるが、15-5 系合金に比較して Mo 含有量が低いため耐食性が劣るものと考えられる。15-5 系合金の耐食性に大差はなく、Al 添加の影響はみられなかった。

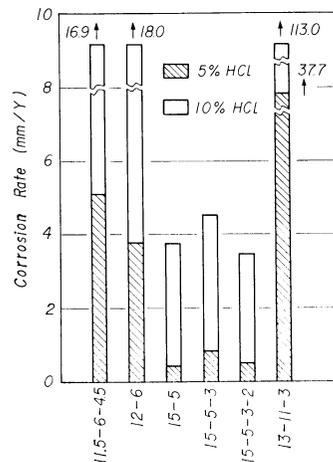


Fig.6 Corrosion rate of beta titanium alloys in 5% and 10% boiled HCl solution

6. 時効性質

15-5 系合金について 350°~650°C で 1500 min までの時効処理を行ない引張性質の変化を測定した。この結果の一

部を Fig. 7 に示すが、350°, 450°C の低温では 15-5, 15-5-3, 15-5-3-2 の順で硬化とぜい化が遅くなる傾向がみられ、15-5-3-2 は 350°C で 1500 min まで時効してもほとんど硬化とぜい化が起こらなかった。450°C ではいずれも硬化とぜい化が起こったが、15-5-3 はいちじるしい硬化がみられた。550°C では 15-5 は過時効で、ほとんど硬化しなかったのに 15-5-3 は硬化がみられた。

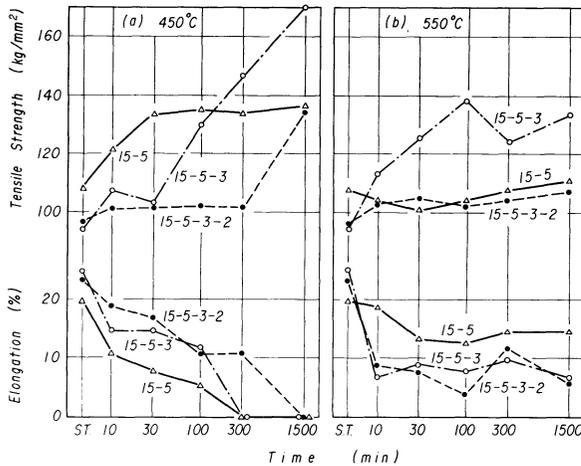


Fig. 7 Aging properties of Ti-15 Mo-5 Zr base alloys at 450° and 550°C

IV. 考 察

β 型 Ti 合金に必要な安定性の度合は使用目的によって異なり、本実験結果からもわかるように工業的には種々の安定度の合金が知られている。すなわち構造材料として用いられる β 型合金は時効硬化性が大きいほど、いいかえると β 相が不安定で析出する α 量が多いほど有利であるが、一方 Ti-Mo 系耐食合金の場合には耐食性の劣る α 相を析出しないように安定であるほど有利である。前述のように 15-5 は耐食用 Ti 合金として特異な存在であるが、また一方では時効処理によって高い強度が得られ、構造材料としても有望である。

15-5 における Al 添加の目的の一つは耐食用途に対して安定性を増し、単相化処理を容易にすること、すなわち徐冷しても β 単相が得られることにあり、Fig. 2 の結果より Al が徐冷ぜい化防止に有効であることがわかる。Al 添加によって β 型 Ti 合金の ω 析出が遅れ、また析出量も減ることが報告されているが^{(8)~(11)}、15-5 における Al の徐冷ぜい化防止効果もこれで説明される。しかし 15-5 系合金板の炉冷材について Table 2 の結果が得られており、15-5 空冷材の最小曲げ半径が 1.2 T, 10% 沸騰 HCl 中の腐食量が 3 mm/Y であることを考慮すると、3% Al 添加

Table 2 Bend properties and corrosion resistance to boiled HCl solution of Ti-15 Mo-5 Zr base alloys furnace-cooled from 900°C

Alloy	Direction	Bend test (105°C)				Corrosion rate (mm/Y)	
		3T	2T	1.5 T	1T	5% HCl	10% HCl
15-5-3	L	P	P	P	F	1.22	6.29
	T	P	F	F	F		
15-5-3-2	L	P	P	P	F	0.61	4.20
	T	P	P	P	F		

L : longitudinal T : transverse
P : passed F : failed

だけでは不十分であり、3% Al-2% V 添加してはじめて焼鈍に炉冷を採用できるといえる。

Al 添加による 15-5 水冷材の耐力、YS/TS 比の増大は機械的安定性の向上で説明される。Holden ら⁽⁸⁾ は Ti-12 Mo 合金に 2.5% Al を添加すると ω 生成が防止されてひずみ変態が助長され、耐力が低下することを報告している。筆者らの 15-5 の結果はこれと逆の傾向にあるが、これは Ti-12 Mo 合金が 15-5 より不安定で、急冷しても冷却中に濃度変化を伴う時効 ω を析出して硬化し、したがってひずみ変態が起こらないのに対して 15-5 では急冷すると時効 ω を析出せず、硬化しないからひずみ変態が起こり、Al を添加するとさらに安定化することで説明される。Al 添加による安定化の機構としては Al が β 安定化元素と同様の効果を示すことと、Al が α 析出を助長して残りの β が安定化することが考えられるが、本実験の範囲では明らかでない。

O も強力な α 相強化元素であるが、 β 合金ではあまり強化に寄与しないと考えられている。しかし O も Al と同じように安定性に影響することが報告されている⁽¹¹⁾ ので 15-5 における O 含有量と安定性の関係を見ると Fig. 8 のとおりで、0.09% と 0.12% の場合を比較すると Al と同じ傾向がみられるが、工業合金としての含有量 0.10~0.20% の範囲ではあまり大きな O 含有量の影響はないと考えられる。

15-5 における Al 添加の第 2 の目的は時効硬化性を高めることにある。Fig. 7 の時効性質からわかるように Al 添加は 550°C における硬化を促進している。前報⁽⁹⁾ において 15-5-3, 15-5-3-2 の高温強度が 600°C では 15-5 より 10 kg/mm² 以上高いことを報告したが、高温カタサ測定結果でもこの傾向がみられる(データは省略)。これは Al が主として α 中に固溶して α 相を強化するためと考えられ、時効硬化性が Al 添加によって高められることが期待され

(8) C. Holden et al. : Trans. Met. Soc. AIME, **221** (1961), 1110.

(9) E. Harmon and A. Troiano : Trans. ASM, **53** (1961), 43.

(10) H. Weigand and H. Dorst : Z. Metallk., **56** (1965), 114.

(11) J.C. Williams et al. : Met. Trans., **2** (1971), 477.

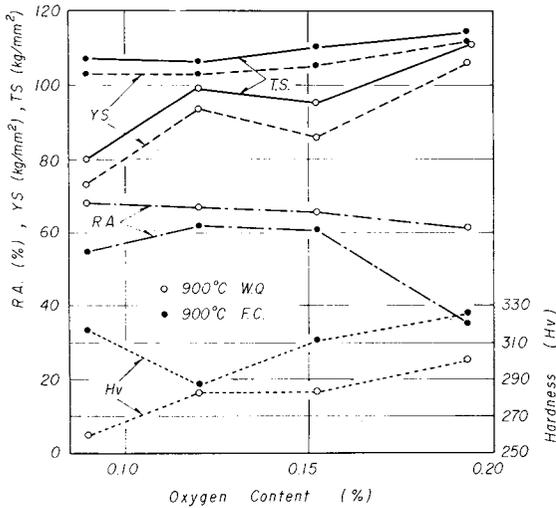


Fig. 8 Effect of oxygen content on the tensile properties and hardness of Ti-15 Mo-5 Zr

る。しかし Al 添加による硬化はぜい化を伴うので時効条件について詳細な検討が必要である。

15-5 に対する Al 添加の第 3 の目的は耐酸化性向上であるが、3% ではその効果は顕著でなかった。13-11-3 が α あるいは $\alpha + \beta$ 型合金と同程度の耐酸化性を示すのは Al 以外に多量の Cr を含むためと考えられる。

Fig. 6 の耐食性の差異は Mo 量によって説明される。V も Mo と同様に還元性環境における耐食性改善に効果があるが⁽¹²⁾、13-11-3 の場合は Cr が耐食性を下げていると考えられる。11.5-6-4.5, 12-6 の耐食性が 15-5 系合金より悪いのは α 相の存在より、Mo 量が低いことが原因である。このことは Photo. 2 において 15-5-3 FC 材の方が 11.5-6-4.5 WQ 材より α 析出量が多いにもかかわらず腐食量が少ないことから明らかである。

V. ま と め

β 型 Ti 合金における Al 添加の影響を明らかにするため Ti-15 Mo-5 Zr に 3% Al および 3% Al-2% V を添加した合金、ならびに 3 種の工業合金あるいは半工業合金について諸性質を比較し、次の結果を得た。

(1) 工業合金として β 相の安定性は重要な性質であるが、Al 添加はこれに大きな影響を及ぼす。 ω ぜい性防止

(12) D.J. Maykuth et al. : DMIC Report, 136 B (1961), 24.

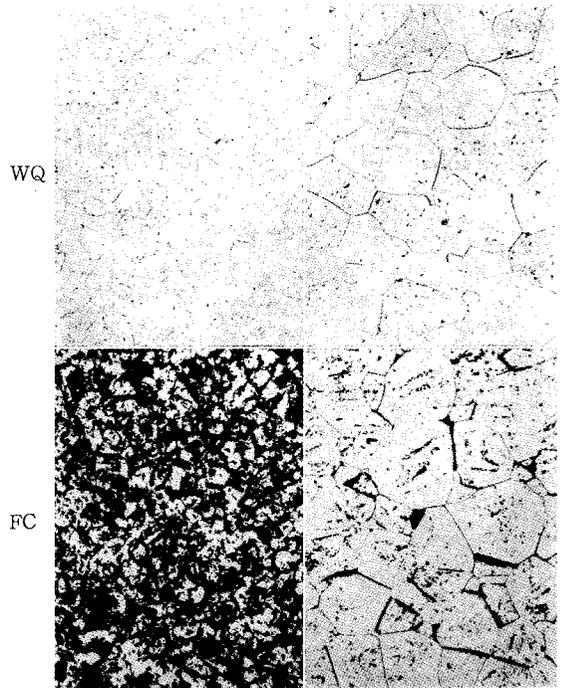


Photo. 2 Effect of cooling rate after solution treatment on the microstructure of beta titanium alloys ($\times 100 \times$)

効果のある Al 添加によって徐冷ぜい化が防止でき、また急冷材の機械的安定性が向上した。Al 添加量は 3% が適当であり、3% Al によって Ti-15 Mo-5 Zr の安定性は改善できるが、耐食用合金を目標として徐冷しても α 相を析出せず、耐食性の低下、曲げ性質の劣化が起らないようにするには 3% Al-2% V 添加が有効であることがわかった。

(2) Al 添加は時効中に析出する α 相を強化するので Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al は時効硬化性合金として期待できることがわかった。ひきつづきこの合金の時効性質について実験を進めている。

(3) Ti-13 V-11Cr-3 Al を除く β 型合金は耐酸化性に難点があるが、3% Al 添加では Ti-15 Mo-5 Zr の耐酸化性をあまり改善できなかった。

(4) 3% Al 添加は Ti-15 Mo-5 Zr の鍛造性、冷延性などの加工性にあまり影響しなかった。また耐食性への影響も α 相を含まない急冷材では小さいことがわかった。