

## B12 超塑性チタン合金のマルテンサイト変態と

### 圧延加工を利用した組織微細化

戸部裕史 (ISAS/JAXA), 佐藤英一 (ISAS/JAXA)  
Hirobumi Tobe (ISAS/JAXA), Eiichi Sato (ISAS/JAXA)

#### 1. 緒言

宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所 (ISAS/JAXA) では、難加工材であるチタン合金に対し、超塑性成形 (SPF: superplastic forming) を利用することによって、球型の燃料タンクやガスタンクライナを成形し、小惑星探査機「はやぶさ」など数多くの宇宙機へと応用してきている[1]。その超塑性チタン合金のひとつである $\alpha+\beta$ 型の Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo (mass%)合金 (SP-700) は、Ti-6Al-4V (mass%)合金に比べて微細な $\alpha+\beta$ 組織を有し、100°C以上低温である750°Cや800°Cにおいて優れた超塑性を示す[2]。超塑性変形をより低温で生じさせることは、合金表面に酸化物の層や $\alpha$ ケースと呼ばれる酸素濃化層の形成を抑制することにおいて重要である。 $\alpha$ ケースは延性や疲労強度の低下をもたらすことが知られており、除去するにもコストがかかり問題となっている。そのため、SP-700の組織を制御し、さらに超塑性変形を低温化することが望まれている。

超塑性変形の低温化を実現するには、結晶粒を微細化させることが一つの手法として挙げられる。本発表者はこれまでに、Ti-Nb系の準安定 $\beta$ 型チタン合金において、斜方晶構造を有する $\alpha'$ マルテンサイト相で圧延加工を施すことで、粒径が数十nmの微細粒組織が形成されることを報告してきた[3]。また、マルテンサイト相での加工による組織微細化は、hcp構造を有する $\alpha'$ 相においても確認されており、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金において室温での冷間圧延で約60nm[4]、750°Cから800°Cでの熱間圧延で約400nm[5]の微細 $\alpha'$ 粒組織形成が報告さ

れている。SP-700においては850°C以上の温度から急冷することで室温において $\alpha'$ 相を得ることができ[6]、 $\alpha'$ 相での加工を利用した組織微細化が期待できる。そこで本研究では、SP-700において $\alpha'$ 相状態での冷間圧延により微細 $\alpha'$ 組織が得られるかどうかを明らかにすること、また、圧延後に $\alpha+\beta$ 領域温度で熱処理を施すことによって、微細 $\alpha+\beta$ 二相組織が得られるかどうか検討することを目的とした。

#### 2. 実験方法

本研究では、JFEスチール(株)製の厚さ1mmのSP-700板(以後、受取材と呼称する)を用いた。平均結晶粒径は約1 $\mu$ mである。受取材に対し、 $\beta$ 変態点(約880°C)以上である950°Cで3時間の溶体化処理を施し、水中に焼き入れ急冷することで $\alpha'$ 相単相にした。その後、室温において冷間圧延を施し、圧下率50%の厚さ約500 $\mu$ mの板材と、圧下率80%の厚さ約200 $\mu$ mの板材を作製した。圧延材から放電加工により試料を切り出したのち、 $\alpha+\beta$ 領域内の3種類の温度(600°C, 700°C, 800°C)で熱処理を施した。圧延材と熱処理材に対し、X線回折(XRD)測定により相同定を行い、JEM-3010透過型電子顕微鏡(TEM)およびJSM-7100F走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて圧延面法線方向(ND: normal direction)から組織観察を行った。TEM観察時の加速電圧は300kVとした。

また、受取材と80%圧延材からは高温引張試験用の試料を切り出した。引張試験片は、試験片の引張軸が圧延方向(RD: rolling direction)と平行と

なるように切り出した。その際、ゲージ長は 10 mm、ゲージ幅と厚さはそれぞれ 5 mm と 200  $\mu\text{m}$  とした。高温引張試験は大気炉が備え付けられたオートグラフ AG-100kNG を用いて 600°C の大気雰囲気下で行った。ここで、高温引張試験の直前に、試料および治具の温度の安定化を目的として、試料と治具に炉内で 30 分の温度保持を行った。そのため、高温引張試験を行った試料は、受取材および 80% 圧延材に 600°C-30 分の熱処理を施したものに相当する。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 圧延による結晶構造変化

圧延前後の試料に対し XRD 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。圧延前試料は 950°C で 3 時間の熱処理を施した試料であり、 $\alpha''$  マルテンサイト単相であることを確認した。圧延後の試料は、50% 圧延材と 80% 圧延材ともに同様の XRD パターンを示した。圧延前の試料と圧延後の試料でピークのずれが生じていることが、 $2\theta = 71^\circ$  付近および  $76^\circ$  付近のピークからわかる。圧延後の試料の XRD パターンは hcp 構造のマルテンサイト ( $\alpha'$ ) として解析できた。斜方晶構造の  $\alpha''$  相は、bcc 構造の  $\beta$  相と hcp 構造の  $\alpha'$  相との中間的な構造を有しているが、圧延の際の応力負荷により  $\alpha''$  から  $\alpha'$  への応力誘起変態が生じたものと考えられる。

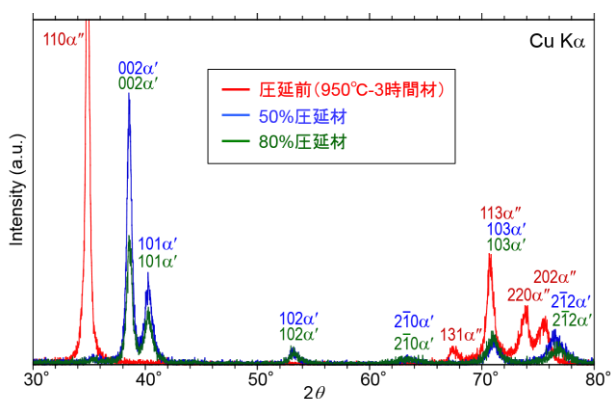


Fig. 1 圧延前後の試料から得られた XRD プロファイル。

#### 3.2 圧延後の微細マルテンサイト組織

圧延後の試料の組織を、TEM を用いて観察した。Fig. 2 に 50% 圧延材の組織を示す。50% 圧延材の組織は非常に不均一であり、Fig. 2(a) と 2(b) は同一の試料から得られた写真であるが、Fig. 2(a) のように数  $\mu\text{m}$  サイズのプレート状組織が観察される領域や、Fig. 2(b) において赤線で囲った領域のように、数十 nm サイズの微細な粒状組織が観察される領域が存在した。

一方で、80% 圧延材には 50% 圧延材にみられた大きなマルテンサイトプレートは観察されず、圧下率を増加させることで、より均一な微細組織に近づくことがわかった。Fig. 3(a) に 80% 圧延材から得られた明視野像と回折図形を示す。回折図形がほぼリング状のパターンとなっていることから、小さな結晶粒が存在し様々な方位を有していることがわかる。回折図形において、赤丸で囲った回

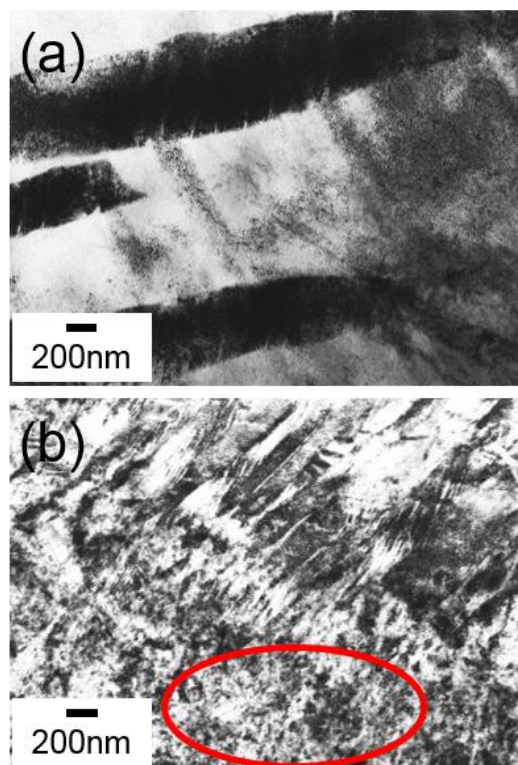


Fig. 2 50% 圧延材の同一試料に観察された (a) プレート状組織と (b) 微細粒組織。

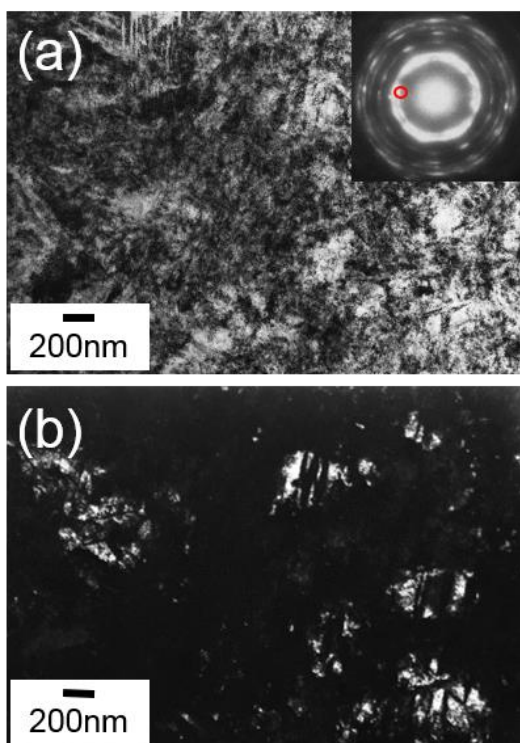


Fig. 3 80%圧延材に観察された微細粒組織の(a)明視野像と回折図形および(b)回折図形に赤丸で示した回折点を用いて得られた暗視野像。

折点から得られた暗視野像を Fig. 3(b)に示す。200 nm 程度のプレート状組織や、数十 nm サイズの粒など、非常に微細な組織が確認でき、準安定 $\beta$ 型チタン合金などと同様に、SP-700においてもマルテンサイト相の冷間圧延によって微細組織を得ることができた。

### 3.3 熱処理による微細 $\alpha+\beta$ 組織の形成

均一な微細マルテンサイト組織の得られた80%圧延材に対し、熱処理を施すことによって微細 $\alpha+\beta$ の二相組織形成を試みた。熱処理温度が組織に及ぼす影響を調べるために、 $\alpha+\beta$ 領域温度内の温度から、600°C、700°C、800°Cの3つの温度を選択した。

Fig. 4に熱処理材のXRD測定結果を示す。比較としてFig. 1に示した80%圧延材のXRDパターンも併せて示している。80%圧延材のピークに比

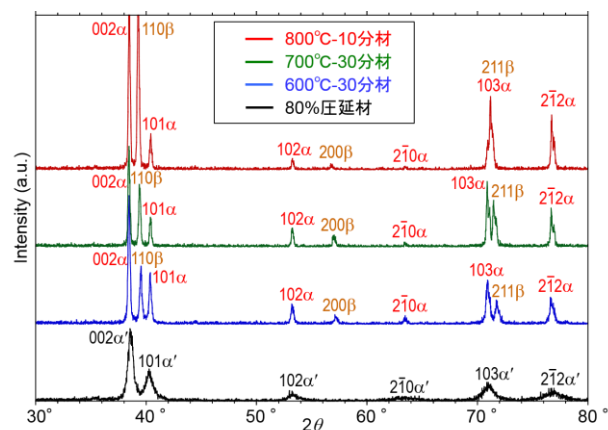


Fig. 4 80%圧延材と圧延後熱処理材のXRDプロファイル。

べ、いずれの温度の熱処理でもピークがシャープになっている。また、 $\beta$ 相のピークがみられ、 $\alpha+\beta$ の二相となっていることが確認できた。

熱処理材の組織をSEMにより観察した結果をFig. 5に示す。反射電子を用いて得た組成像であり、明るい部分が $\beta$ 相、暗い部分が $\alpha$ 相に対応している。Fig. 5(a)に示すように、800°Cにおいては10分の熱処理で大きく粒成長が起こり、結晶粒径は平均で1  $\mu\text{m}$ と、受取材と変わらない大きさとなった。一方で、Fig. 5(b)と5(c)に700°Cおよび600°Cで30分の熱処理材を施した試料の組織をそれぞれ示したが、1  $\mu\text{m}$ 以下の微細 $\alpha+\beta$ 粒が確認できた。600°Cでは、700°Cの熱処理よりも小さな結晶粒が得られた。

特に微細な組織が得られた600°C-30分熱処理材の組織をより詳しく調べるために、電子線後方散乱回折(EBSD)法による結晶方位解析を行った。Fig. 6(a)に600°C-30分熱処理材のPhaseマップを、Fig. 6(b)に比較として受取材のPhaseマップを示す。受取材の組織は不均一であったため、Fig. 6(a)に比べ広範囲のマップを示している。15°以上の方位差をもつ大角粒界を黒線で示したが、Fig. 6(a)におけるほとんどの粒界がこれに相当し、600°C-30分熱処理材が微細粒を有していることが

確認できる. 平均粒径は約  $0.3\ \mu\text{m}$  と, 今回行った熱処理条件では, 最も微細な $\alpha+\beta$ 組織を得ることができた. 一方で,  $\alpha$ 相の粒を赤色で,  $\beta$ 相の粒を緑色で表しているが,  $600^\circ\text{C}$ -30分熱処理材における $\beta$ 相の体積率は約 16%と, Fig. 6(b)の受取材における $\beta$ 相の体積率(約 32%)に比べ小さいことがわかる.  $\alpha+\beta$ 型合金においては,  $\beta$ 相の体積率が 40-50%程度の場合に最も優れた超塑性が発現するとされており[7], この観点からは受取材のほうが超塑性変形に有利であるといえる. 受取材と, 圧延後  $600^\circ\text{C}$ 熱処理材との超塑性特性を比較した結果を次に示す.

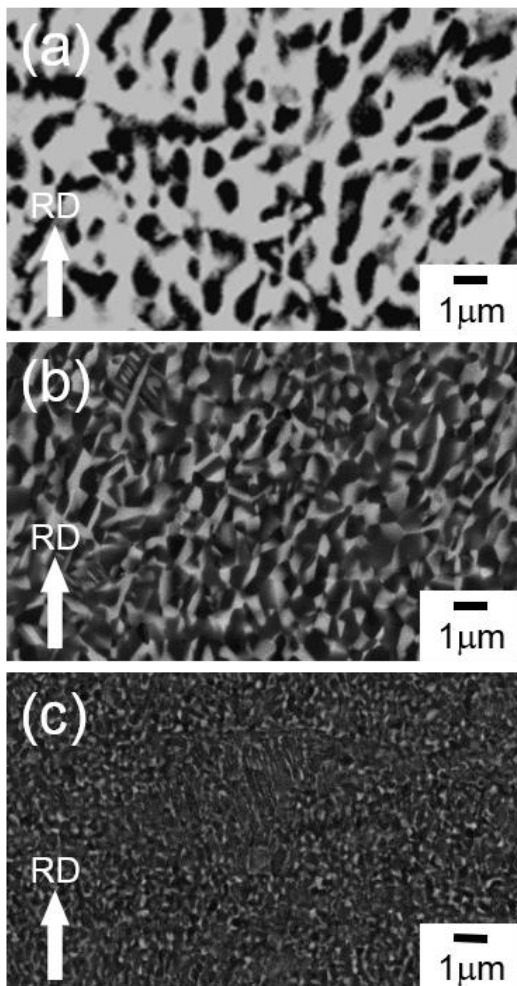


Fig. 5 80%圧延後(a) $800^\circ\text{C}$ -10分, (b) $700^\circ\text{C}$ -30分, (c) $600^\circ\text{C}$ -30分の熱処理を施した試料の反射電子組成像.

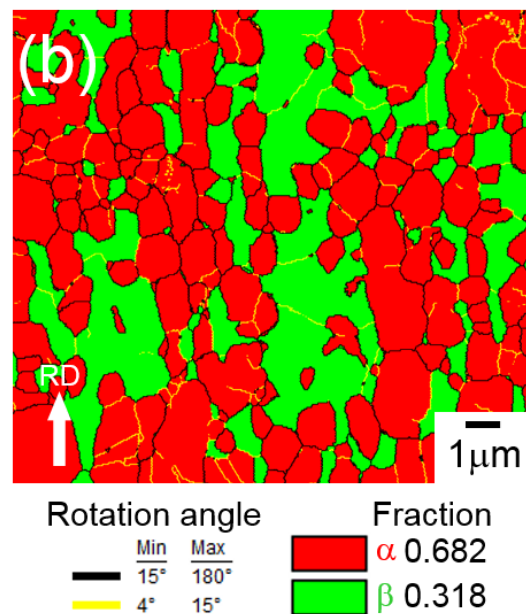
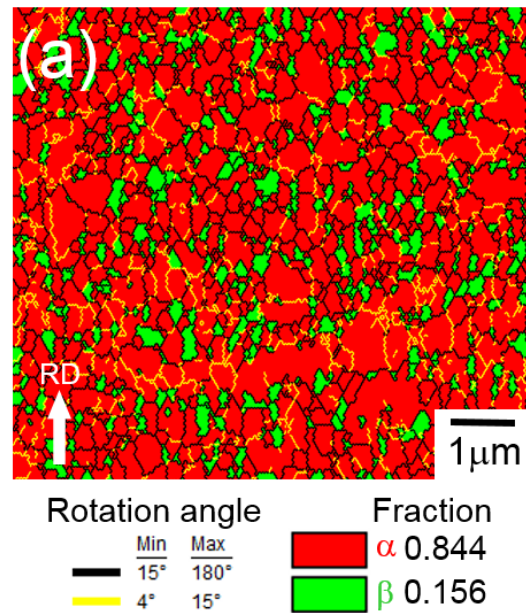


Fig. 6 (a) $600^\circ\text{C}$ -30分熱処理材および(b)受取材の Phase マップ.

### 3.4 引張試験による超塑性特性評価

低温における SP-700 の超塑性特性を調べることを目的とし, 引張試験の温度を  $600^\circ\text{C}$ に設定した. 試料は, 受取材および 80%圧延材を用いた. 引張試験機に備え付けられている電気炉によって試料を  $600^\circ\text{C}$ に加熱し, その温度で試料と治具の温度を安定化させるために 30 分の温度保持を行

った。その後、初期歪み速度  $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  で引張荷重を負荷し、試料が破断するまで試験を行った。

600°Cで30分の温度保持は、試料に600°C-30分の熱処理を施したことに相当する。そのため、80%圧延材における温度保持後(引張直前)の組織は、Fig. 6(a)に示す微細 $\alpha+\beta$ 組織である。Fig. 7に引張試験より得られた真応力-真歪み曲線を示す。受取材は高い降伏応力を示し、ほとんど変形硬化せずに破断に至った。破断伸びは真歪みで0.478(公称歪みで0.613)であった。一方で80%圧延材の降伏応力は受取材に比べ低く、変形中の応力は変形硬化に伴い徐々に増加していく傾向がみられた。受取材に比べ大きな破断伸びを示し、真歪みで0.845(公称歪みで1.328)であった。これらの結果より、微細組織が低温超塑性の発現に有効であることが確認できた。相分率の観点からは受取材が超塑性変形に有利と考えられるが、圧延後600°C熱処理材のように結晶粒径が小さい効果のほうが超塑性変形に有利に働くものと考えられる。微細粒かつ $\beta$ 相率を40-50%程度に調整できればさらに良い超塑性を期待することができるが、 $\beta$ 相率を増やすには熱処理温度を600°Cよりも高温にする必要があり、その代わりに高温での粒成長を抑えるために熱処理時間を極短時間にすべきであると考えられる。今後は、熱処理温度や時間が組織に及ぼす影響をより詳細に調べ、結晶粒径や相分

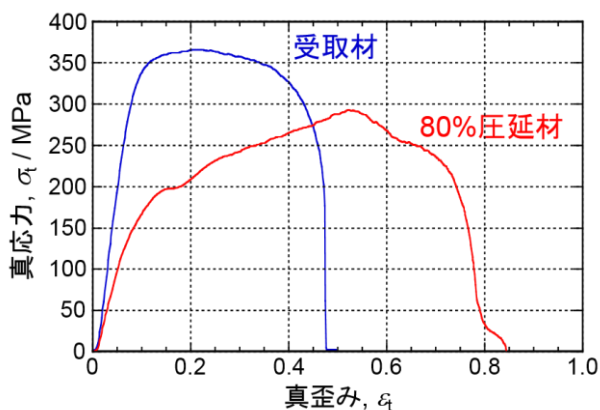


Fig. 7 受取材および80%圧延材に対する600°Cにおける初期歪み速度  $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  での引張試験結果。

率が超塑性特性にどのように影響を及ぼすかを明らかにしていく予定である。

#### 4. 結言

超塑性 Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金 (SP-700) において、マルテンサイト相での冷間圧延とその後の熱処理により微細 $\alpha+\beta$ 組織が得られるかどうか検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 室温での冷間圧延の際に、 $\alpha$ 相から $\alpha'$ 相への応力誘起変態が生じた。80%の圧下率で圧延を施した試料では、数十 nm から 200 nm 程度の微細なマルテンサイト組織が得られた。
- (2) 圧延後に 600°C-30分、700°C-30分などの適切な条件で熱処理を施すことによって、受取材よりも微細な $\alpha+\beta$ 二相組織を得ることができた。
- (3) 組織の微細化は、低温での超塑性発現に有効であるとわかった。

#### 参考文献

- [1] E. Sato, S. Sawai, K. Uesugi, T. Takami, K. Furukawa, M. Kamada and M. Kondo: Mater. Sci. Forum, 551-552 (2007), 43-48.
- [2] A. Ogawa, H. Fukai, K. Minakawa and C. Ouchi: Beta Titanium Alloys in the 1990's, ed. by D. Eylon, R.R. Boyer and P.A. Koss, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), 513-524.
- [3] H. Tobe, H.Y. Kim and S. Miyazaki: Mater. Trans., 50 (2009), 2721-2725.
- [4] H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: Mater. Sci. Eng. A, 448 (2007), 39-48.
- [5] H. Matsumoto, V. Velay and A. Chiba: Mater. Desig., 66 (2015), 611-617.
- [6] H. Tobe and E. Sato: Proceedings of the 13th World Conference on Titanium, (2015), accepted.
- [7] T.G. Nieh, J. Wadsworth and O.D. Sherby: Superplasticity in Metals and Ceramics, Cambridge University Press, Cambridge, (1997).