

# B11 β型チタン合金の冷間圧延によるナノ組織化

戸部裕史 (JAXA), 佐藤英一 (JAXA)

Hirobumi Tobe (JAXA), Eiichi Sato (JAXA)

## 1. 緒言

チタン (Ti) 合金は、軽量、高比強度、高耐食性などの優れた特性から、航空宇宙分野において機体構造材、エンジン部材、ロケット部品などに使用されている。現在、エンジンの燃料消費量低減およびロケット打ち上げコスト低減のために機体の軽量化が求められており、Ti 合金にも使用体積の低減が必要とされている。

軽量化を実現する方法のひとつに、Ti 合金を高強度化することが考えられる。高強度を得ることができれば、使用する合金の断面積を小さくできるため軽量化につながる。一般的に、金属を高強度化する手法としては、固溶強化や析出強化、結晶粒の微細化などが効果的であることが知られている。

Ti にβ安定化元素を添加したβ型 Ti 合金は冷間加工性に優れ、室温において圧下率 99%以上の圧延加工が可能である。著者らはこれまでに Ti に Zr (ジルコニウム) および Nb (ニオブ) を添加したβ型 Ti-18Zr-16Nb (at.%)合金において、99%圧延後にナノメートルサイズの微細粒組織(ナノ組織)が形成されることを見出した[1]。また、この圧延加工によるナノ組織の形成は、合金の高強度化に有効であった。

圧延加工によるナノ組織化の発現条件には合金の組成が関わっており、β安定化元素である Nb の濃度が 2 at.%高い Ti-18Zr-18Nb 合金においては、ナノ組織が形成されず高密度の転位組織の形成がみられた[1]。合金組成の違いは合金のマルテンサイト変態温度に影響し、Nb の添加は 1 at.%あたりマルテンサイト変態温度を約 40 K 低下させβ相を安定化させることが報告されている[2]。そのため、β相の安定性が圧延加工によるナノ組織化に影響

していると示唆された。しかし、現在のところ詳しいナノ組織化の条件やメカニズムは明らかとなっていない。ナノ組織化条件は合金元素によらず相安定性によると考えられることから、具体的な条件が明らかとなれば、Ti-Zr-Nb 合金のみならず、様々な構造用 Ti 合金においても相安定性を調整することで高強度化を図ることができると考えられる。

そこで本研究では、Nb 濃度を変化させ相安定性を変化させた Ti-18Zr-Nb (at.%)合金を作製し、圧延途中の組織を観察することにより、ナノ組織化の条件とそのメカニズムを明らかにすることを目的とした。また、圧下率 99%で圧延を施した試料に対しては引張試験を行い、ナノ組織が合金強度に及ぼす影響についても調査した。

## 2. 実験方法

アルゴンアーク溶解法を用いて、Nb 濃度を変化させた Ti-18Zr-(12~18)Nb (at.%)合金インゴットを作製し、石英管に真空封入した後、1273 K で 7.2 ks の均質化熱処理を施した。その後、室温において各合金インゴットに対し圧下率の異なる試料を冷間圧延により作製した。圧下率 99%の圧延を施した板材の厚さは約 100 μm であった。得られた圧延材からワイヤー放電加工機を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料を切り出した。TEM 観察用試料はツイングレット研磨により薄膜化し、JEOL 社製の TEM (2010F)を用いて観察を行った。観察時の加速電圧は 200 kV とした。

また、99%圧延材からは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。引張試験は室温において行い、その

際、ゲージ長は 20 mm とし、歪み速度は  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  とした。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 圧延によるナノ組織化条件

これまでの研究[1]により、Ti-18Zr-16Nb 合金では圧延によるナノ組織化が生じるが、Nb 濃度の高い Ti-18Zr-18Nb 合金においては生じないことがわかっている。そのため、より Nb 濃度が低く  $\beta$  相が不安定な Ti-18Zr-15Nb および 12Nb 合金に対し、圧延後の組織を TEM を用いて観察した。

Ti-18Zr-15Nb 合金における、圧延前、30% 圧延後および 99% 圧延後の内部組織観察結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1a は圧延前の試料から得られた明視野像と回折図形である。結晶粒は数十  $\mu\text{m}$  と大きく、また回折図形により  $\beta$  相単相であることがわかった。これより、この合金のマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ ) は室温以下であることがわかる。一方で Fig. 1b に示した 30% 圧延材の組織には、小さなプレート状の組織が数多く観察された。回折図形にはリング状の  $\beta$  相からの回折スポットに加え、白矢印で示したように  $\alpha''$  マルテンサイト相からの回折スポットがみられ、プレート状組織が応力によって誘起されたマルテンサイト相であることがわかった。合金の  $M_s$  が室温に近い場合は、マルテンサイト相の誘起応力が低いため、 $\beta$  相のすべり応力よりもマルテンサイト相の誘起応力が低ければ、応力を負荷した際にマルテンサイト相が応力誘起される。これより、Ti-18Zr-15Nb 合金は、圧延の際にマルテンサイト相が応力誘起し、マルテンサイト相の変形が生じていることがわかった。また、特記すべきことは、マルテンサイトプレートの内部にさらに小さなプレートの導入がみられ、プレート界面で結晶が分断されることで結晶粒の微細化が生じていることである。Fig. 1c には 99% 圧延材の組織を示しており、結晶粒径が 20 nm 程度のナノ組織の形成がみられる。回折図形が完全なリング状となっていることから、微細

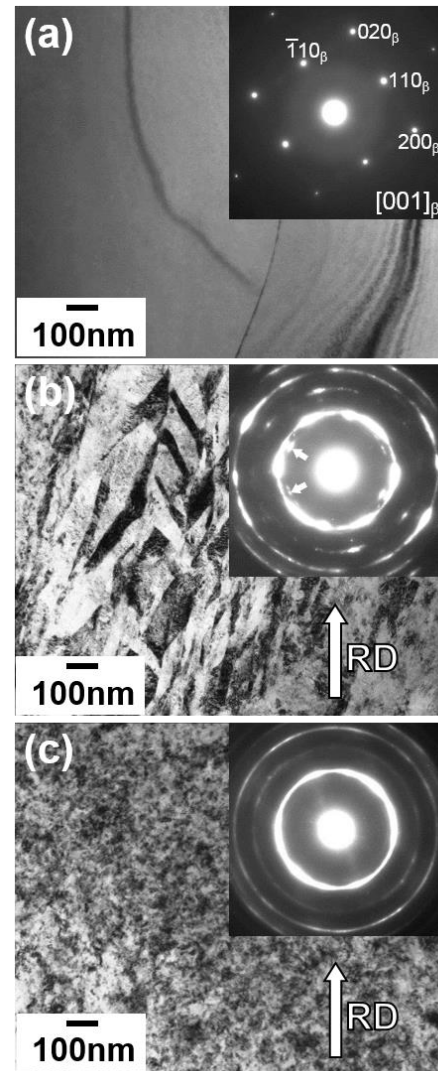


Fig. 1 (a) 圧延前、(b) 30% 圧延後、(c) 99% 圧延後における Ti-18Zr-15Nb 合金の明視野像と回折図形。

な結晶粒が様々な方位を向いていることが確認できる。

Fig. 2 には、さらに Nb 濃度の低く  $\beta$  相が不安定な Ti-18Zr-12Nb 合金の圧延過程における内部組織を示す。Fig. 2a は圧延前の組織である。プレート状組織がみられ、回折図形からこの合金は室温で  $\alpha''$  マルテンサイト相単相であることがわかった。これより、この合金の  $M_s$  が室温以上であることがわかり、Nb 濃度の低下が  $M_s$  の上昇をもたらしたことがわかる。Fig. 2b には 30% 圧延を施した試料の組織を示す。太いマルテンサイトプレートの内部に細かいマルテンサイトプレートの導入が観

察される。Fig. 2c に示した 99% 圧延材には、ナノ組織の形成が確認でき、回折図形にはリングパターンがみられた。以上のことから、マルテンサイト相での変形、すなわちプレート内部にさらに小さなプレートが導入されていく過程の繰り返しによって、ナノ組織化が生じているものと考えられる。以前の研究[1]において、Ti-18Zr-18Nb 合金の圧延後には、ナノ組織の代わりに高密度の転位を含む大きな結晶粒組織が観察されたが、これは Nb 濃度が高いために  $M_s$  が室温に比べてはるかに低く、マルテンサイト相の誘起応力が  $\beta$  相のすべり応力以上であることで、圧延の際に  $\beta$  相のすべり変形のみが生じたことが原因であると考えられる。

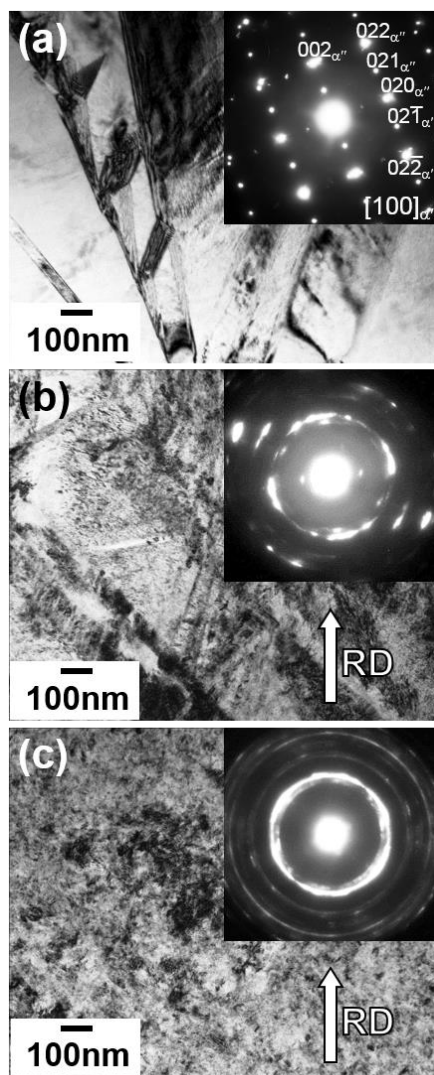


Fig. 2 (a) 圧延前、(b) 30% 圧延後、(c) 99% 圧延後における Ti-18Zr-12Nb 合金の明視野像と回折図形。

以上より、ナノ組織化の条件は、 $M_s$  が室温以上もしくは室温に近く、圧延の際にマルテンサイト相での変形が生じることであった。

### 3.2 ナノ組織が合金強度に及ぼす影響

ナノ組織が合金強度に及ぼす影響を調べるため、99% 圧延を施した Ti-18Zr-(12~18)Nb 合金に対し、室温において引張破断試験を行った。Fig. 3 に各合金の応力-歪み曲線を示す。合金の破断強度は Nb 濃度により大きく異なることがわかる。Ti-18Zr-16Nb および 17Nb 合金は 1000 MPa を超える高強度を示した。また、合金のヤング率も Nb 濃度によって大きく異なっており、Nb 濃度が低い合金が低いヤング率を有していることがわかる。

Fig. 4 に破断強度とヤング率の Nb 濃度依存性をまとめた。ヤング率は、Fig. 3 の応力-歪み曲線における 0% 歪み付近の傾きから求めた。Ti-18Zr-18Nb 合金に比べ Ti-18Zr-16Nb 合金で高強度が得られたのは、ナノ組織の形成による高強度化のためである[1]。一方で、Fig. 1c および Fig. 2c に示したように、Ti-18Zr-15Nb および Ti-18Zr-12Nb 合金においても同様のナノ組織が得られたが、Nb 濃度の低い合金ほど、強度が低いこ

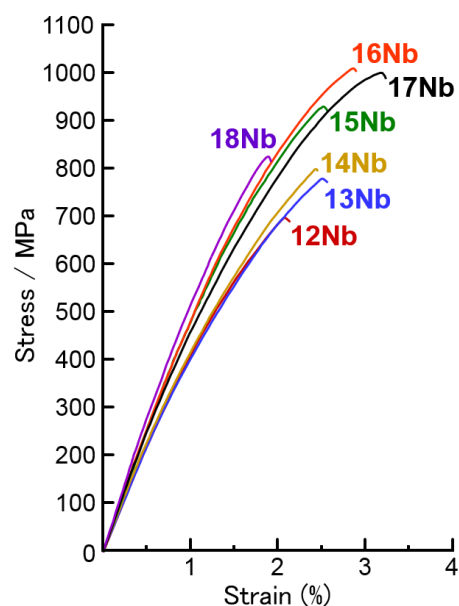


Fig. 3 Ti-18Zr-(12~18)Nb 合金 99% 圧延材の室温における引張破断試験結果。

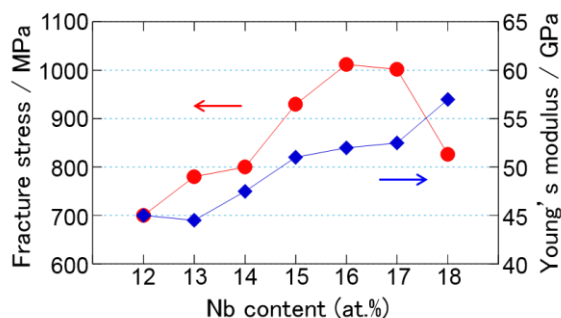


Fig. 4 Ti-18Zr-(12~18)Nb 合金 99%圧延材における破断強度とヤング率の Nb 濃度依存性.

とがわかった. 合金のヤング率に注目すると, Nb 濃度の低下に伴いヤング率は低下していき, Ti-18Zr-13Nb 合金で最低値を示した後, Ti-18Zr-12Nb 合金において僅かに増加した. 一般的に, 低いヤング率を持つ合金は原子間の結合力が弱いので低い応力で破断する. そのため, ナノ組織を有する Ti-18Zr-(12~16)Nb 合金においても, ヤング率の低下に伴い破断強度の低下がみられるという結果となった.

Nb 濃度の低下に伴いヤング率が低下した原因としては, 以下の二点が考えられる. まず一つ目としては格子の不安定性によるヤング率低下である. これまでにβ型 Ti 合金において,  $M_s$  に近い温度ではβ相の bcc 格子に軟化が生じ, ヤング率が低くなることが報告されている [3,4]. Ti-18Zr-(12~18)Nb 合金においては Ti-18Zr-13Nb 合金の  $M_s$  が最も室温に近いことがわかっており [5], これにより室温では Ti-18Zr-13Nb 合金において最も低いヤング率を示したと考えられる (Fig. 4). ヤング率が Nb 濃度によって異なる原因の二つ目としては, α"マルテンサイト相の体積率が Nb 濃度によって異なることが考えられる. Nb 濃度が低い合金ほどマルテンサイト相が室温において安定となるため, 低 Nb 濃度の合金はマルテンサイト相の体積率が高いと考えられる. このようなβ相とα"相の体積率の違いが, ヤング率の Nb 濃度依存性をもたらしている可能性が考えられるが, これにはさらなる検討が必要である.

以上の結果より, ナノ組織形成による合金強度の上昇を図る場合,  $M_s$  が室温付近でマルテンサイト相での変形によるナノ組織を有する合金のうち, β安定化元素濃度 (Nb 濃度) の高い合金においてヤング率が高く, 高強度が得られるということがわかった. この条件を考慮し, 合金組成および相安定性を調整することにより, 様々な Ti 合金の高強度化を実現できると考えられる.

#### 4. 結言

Nb 濃度を変化させ相安定性を変化させた Ti-18Zr-(12~18)Nb (at.%)合金において, 圧延によるナノ組織の形成条件と, ナノ組織が合金強度に及ぼす影響を調べ, 以下の結論を得た.

- (1) 圧延過程の組織を観察した結果,  $M_s$  が室温付近でマルテンサイト相の変形が生じることがナノ組織化の条件であることがわかった. また, 微細なマルテンサイトプレートの導入による結晶の分断が, ナノ組織形成につながっていることがわかった.
- (2) 99%圧延材に対し引張試験を行った結果, ナノ組織は合金強度を上昇させるが, Nb 濃度が低い合金ではヤング率が低く, 合金強度も低いことがわかった. そのため, ナノ組織を有する組成のうち, Nb 濃度が高い組成において最も高い強度を示すことがわかった.

#### 参考文献

- [1] H. Tobe, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Mater. Trans. 50 (2009) 2721-2725.
- [2] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Acta Mater. 54 (2006) 2419-2429.
- [3] H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada, Mater. Trans. 46 (2005) 1070-1078.
- [4] T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki, Mater. Trans. 46 (2005) 1597-1603.
- [5] M. Tahara, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Mater. Trans. 50 (2009) 2726-2730.