準安定・不均準安定・不均質微細組織制御した
航空機チタン合金の低温・高速超塑性の実現と基礎原理

神戸大学　工学部
教授　松本　洋明
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022021-B3）

キーワード：α’マルテンサイト，不均質組織，超塑性，Ni-Cu 複合添加，高温易加工性

１．研究の目的と背景

近年，金属材料中の様々な不均質・不均一性（ヘテロ構造）を積極的に利用した機能化・高度化に関する研究開発が注目浴びている．例えば，JST の産学共創基礎基盤研究プログラムでもヘテロ構造制御に注目したプロジェクトが進行しており，新しい基礎原理が最新に発信されている．最近では，新学術領域研究においても“ハイエントロピー合金”のナノ・アトミックスケールでの不均一性（ヘテロ）に基づく新しい学理の探求が始動している．このように，材料科学において“不均質・不均一性（ヘテロ）”をキーワードとした新しい組織制御の学術原理の展開が強い注目を浴びている．申請者も最近に，航空機チタン(Ti)合金においてミクロンスケールでの不均質（ヘテロ）組織形態および準安定状態の最適な組織設計により世界最高レベルの低温・高速超塑性の発現に成功している[1]．申請者は航空機 Ti 合金(Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-Si)における超塑性の低温・高速化を発現する新手法（組織設計）について，“いかに粒界すべりを発現させるために等軸な均質超微細粒を形成するか”に着眼した設計（プロセス・組織）のみならず，“塑性過程における動的な組織変化（準安定状態を起点とした動的再結晶・動的 β 析出）に由来した応力緩和機構の活性化（均一変形の促進化に貢献）”に着眼した設計指針に着眼し，例えば α’マルテンサイトを出発とした塑性過程における動的再結晶の促進[2]および準安定 α 単相状態を起点とした塑性過程における動的 β 析出[3]を起点とした応力緩和機構の発現で超塑性現象が更に低温・高速化される事を見出している．本研究では上記概念をより発展化し，高度に“粒界すべり”と“応力緩和機構”を最適に協調化させる指針で，「超微細粒（変形初期から粒界すべりを活性化）と粗大粒（動的再結晶を起点とした応力緩和機構の寄与）が混在した不均質化」，「準安定 α 単相の出発状態（塑性過程の動的 β 析出を起点とした応力緩和機構の寄与）」および「粗大 α 粒域と微細 α 粒域の濃度分配（塑性過程の両域間での濃度分配を起点とした応力緩和機構）（(α+α’)duplex 組織を出発状態とした圧延加工による組織制御に起因）」を実現する“もの造り”（新規）と高温塑性の基礎評価を実施することを目的としている．加えて，易加工性化（低応力・高延性化）する合金設計にも挑戦して，高温での高速拡散元素（第 4 周期遷移金属元素）を適量複合添加した高温延性の高度化も図る．

２．Ti-6Al-4V 合金における準安定微細組織制御と超塑性

2.1　不均質組織形成

図 1(a)は α’マルテンサイト出発組織を呈す Ti-64 合金に対して 700℃-10s^{-1} の一般的な速度での高速鍛造加工で製造された加工組織を示している．このように，均質な超微細粒等軸組織を呈していることが分かる．またこの図での黒線の粒界部は 15°以上の高角粒界であり，殆どが高角粒界で占める加工組織であることが分かる．一般に Ti 合金の(α+β)出発組織における熱間加工においては動的復旧過程にて連続型の動的再結晶が支配的で低角粒界で占める加工組織となることが一般である．著者らはこの α’マルテンサイト組織を出発組織とした Ti 合金の熱間加工においては適切な高速変形条件で不連続型の動的再結晶が支配的におき，高角粒で占める微細組織を形成することを報告している[4]．またこの組織の特徴では，β 相が生成されず準安定な α 単相組織を呈すことも特徴として挙げられる．

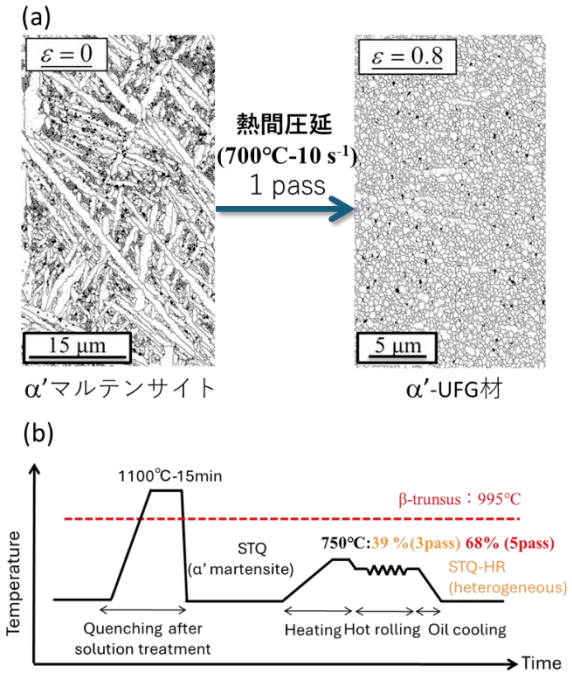


図１　α’マルテンサイトを起点とした微細粒組織形成と本研究でのプロセススケジュール

このような特徴から，熱間加工でのひずみ量を制御することで，マルテンサイトの針状形態から等軸微細粒形態への遷移過程で針状形態と微細等軸形態が混在した組織制御が可能となる．この不均質組織を最適形成する利点として，この針状形態では高温塑性過程で動的復旧過程（動的再結晶）が活性化され，変形過程での応力緩和に寄与することが期待でき，他方で等軸微細粒形態では高温塑性過程で粒界すべりが起きやすくなり，粒界すべりと動的再結晶の共存した高温塑性・組織変化が期待できる．そこで本研究では，α'マルテンサイト組織を出発組織とした Ti-64 合金に対して熱間圧延にて圧下率（導入するひずみ量）を制御して，針状形態と等軸微細粒が混在した不均質組織を形成して，高温塑性特性（超塑性特性）を評価した．図 1(b)が圧延スケジュールであり，39%の圧下率と 68%の圧下率での熱間圧延を実施した．

図 2 は圧延後の組織であり，以降では 68%の圧下率で圧延した試料を 68%HR，39%の圧下率で圧延した試料を 39%HR と呼称する．図 2 では EBSD 像であり，バンドコントラスト像と方位像（圧延面に平行な結晶配向像）を示している．これより，両者で針状形態と等軸微細粒形態が混在した不均質組織を呈していることが分かる．ここで等軸粒の占める割合では，68%HR 材で 79%，39%HR 材では 65%と計測された．結晶方位では，鍛造加工の場合とは異なり，圧延での強い平面ひずみ圧縮の変形モードに影響され，α 相の[0001]が圧延面法線方向に平行になる優先配向性を呈していることがわかる．このように，多少，結晶配向性で集合組織を呈して，微細粒形態と針状形態が混在した不均質組織制御が可能であることが分かる．以降では，この 2 つの不均質組織に対して，高温塑性特性を体系的に評価した．

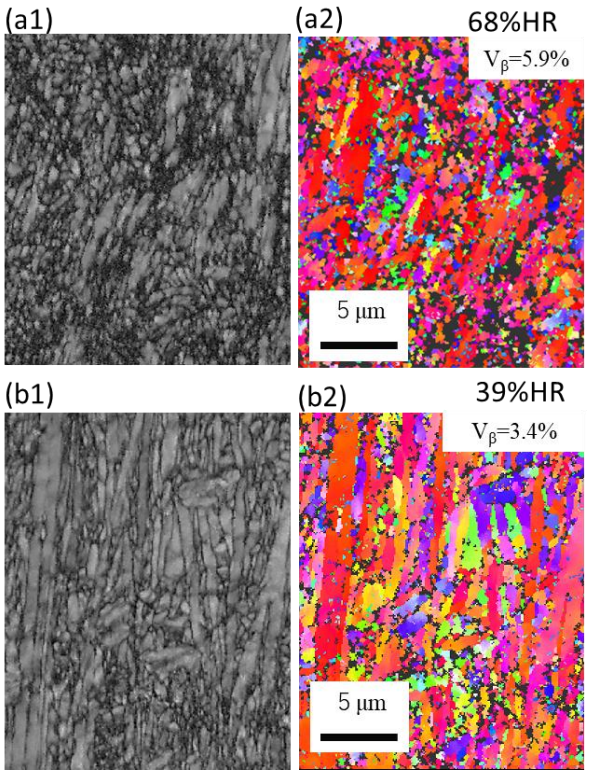


図 2　制御圧延後の組織形態（EBSD-バンドコントラスト像，方位像），(a) 68%HR 材，(b) 39%HR 材

2.2　不均質組織形成と高温塑性

図 3 では 68%HR 材および 39%HR 材の 650℃, 750℃での引張試験による応力ひずみ曲線をまとめている．ここでは，初期ひずみ速度を $5\times10^{-4}s^{-1}$ ~ $10^{-2}s^{-1}$ の範囲で変化させて引張試験を実施している．実線が 68%HR 材の結果で，点線が 39%HR 材の結果である．ひずみ速度の影響ではいずれの試験温度，試料においても一様にひずみ速度の低下に伴い流動応力値が低下していることがわかる．これは単純に熱活性化過程の影響によるものと推察できる．また塑性流動特性においては，$10^{-2}s^{-1}$ の高速変形では降伏後に大きな加工軟化現象が観察され，塑性域は不均一変形で支配されていることが分かる．他方で，$10^{-3}s^{-1}$ 以下の変形域ではいずれの試料・試験温度でも広く定常変形域が観察され塑性域が均一変形で支配されていることが分かる．

また試料間で比較すると各試験条件で傾向が異なり，650℃の試験温度では，高速変形域において 68%HR 材で高い応力値を，他方で低速変形域では同等もしくは 39%

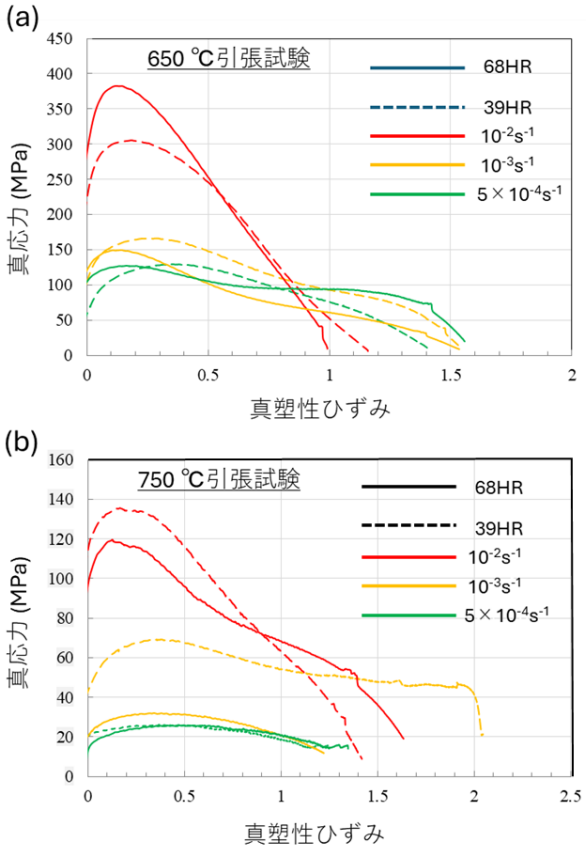


図 3　68%HR 材および 39%HR 材の高温引張特性・応力-ひずみ曲線　(a) 650℃，(b) 750℃

HR 材で高い流動応力値を示している．750℃の高温の試験温度では総じて 39%HR 材にて高い流動応力値を示しており，とりわけ特筆すべきは $10^{-3}s^{-1}$ で大きな応力差（強度差）を生じている（$5\times10^{-4}s^{-1}$ では同等な応力値を示している）．650℃の高速変形域にて 68%HR で高応力値を示すのは熱活性化の影響が小さい中で Hall-Petch 則の影響が強く作用したことが推察される．他方で、他の試験条件では，一様に 68%HR 材で低応力値であり，これは均質な等軸微細組織に由来した粒界すべりが活発に起きたためと推察される．後述する通り，破断伸びは決して一様に 68%HR 材で優れている訳ではなく，試験条件によっては 39%HR 材にて極めて優れた破断伸び（延性）を示すことが明らかとなっている．この現象については後述で詳細に論述する．

図 4 では初期ひずみ速度に対する破断伸びの結果をまとめている．実線が 68%HR 材の結果で，点線が 39%HR 材の結果である．これより，両者を比較した場合，温度・ひずみ速度に依存して伸びの優劣が変化し，650℃, 700℃では差異はあるものの，同程度な伸びを示し，この条件下では両者の圧延材での組織の不均質性は伸びの値には大きく影響を及ぼさないことが理解できる（より詳細には 700℃では高速変形，650℃では低速変形で差異はあり，68%HR 材で良好な延性を呈し，均質な微細粒組織で良好な伸びを呈す）．他方で，750℃の熱活性化過程がある程度高い条件では，39%HR 材の方で著しく高い塑性伸びを示すようになる．特に中速変形域($10^{-3}s^{-1}$)で 700%を超える巨大伸びを呈すようになることが分かる．

図 5 では引張変形・破断後の変形組織（EBSD 方位像，引張方位）をまとめている．これよりいずれの試料，試験条件においても大変形後の破断後においても等軸形態が維持されており，結晶配向性もランダム配向を呈しており，いずれも粒界すべりが支配的に活動していることが示唆

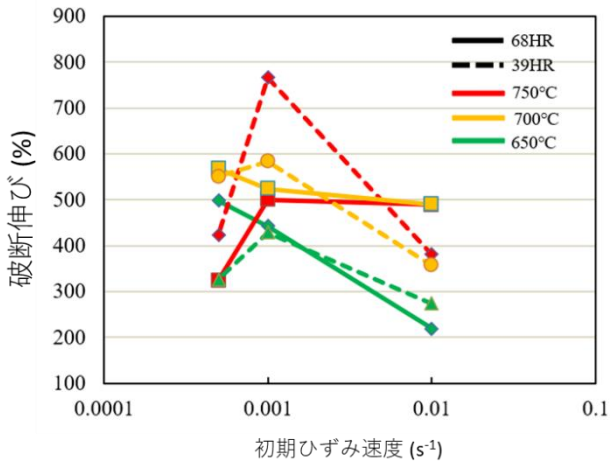


図 4　68%HR 材および 39%HR 材の高温引張特性（全伸び）のひずみ速度依存性
（試験温度：650℃，700℃，750℃）

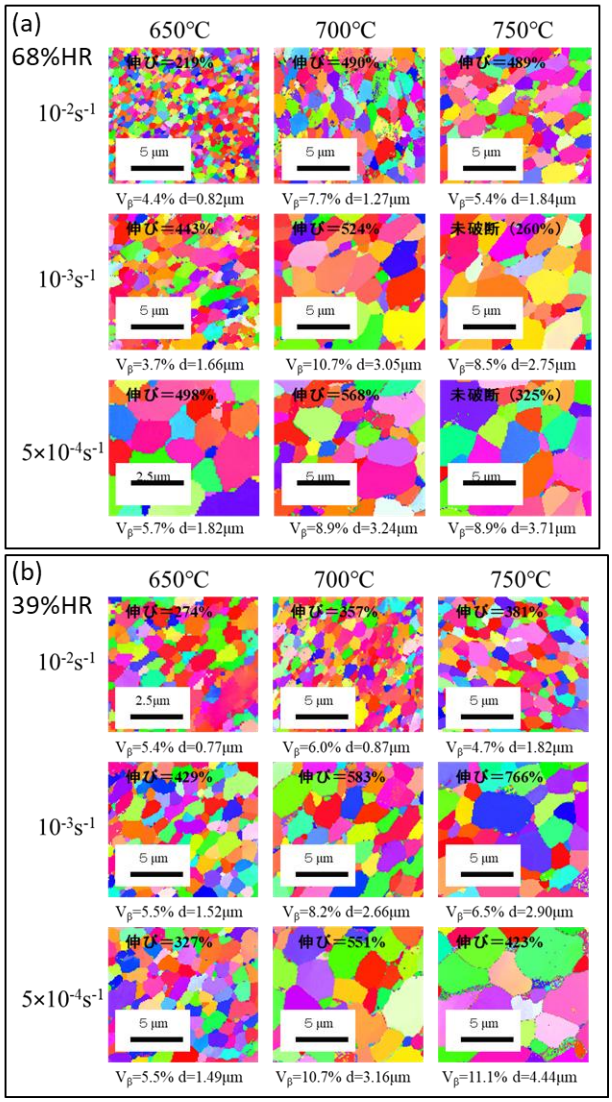


図 5　変形組織（破断後）（EBSD 方位像），(a) 68% HR 材，39%HR 材
（試験温度：650℃，700℃，750℃- 10-2 s-1, 10-3 s-1, 5×10-4 s-1）

される．変形組織の特徴として，試験条件では低温・高速変形域で結晶粒は微細化しており，熱活性・拡散の影響で粒成長が抑制されていることが分かる．68%HR 材と 39% HR 材を比較した場合，変形組織での形態・粒度・結晶方位で大きな差異はなく，変形組織から変形機構の差異は考察できない．他方で出発組織からの変化・変遷を鑑みると 39%HR 材では先述したように微細粒と伸長粒の混在した不均質形態を呈しており，39%HR 材では変形過程で大きな組織変化，すなわち伸長粒での動的再結晶化が頻繁に起きたことを示唆している．つまり，68%HR 材および 39%HR 材で変形組織では大きな差異はないものの，出発状態にて等軸粒で占める 68%HR 材では変形初期から粒界すべりが支配的に起き，39%HR 材では粒界すべりに加えて，伸長粒を起点として動的再結晶が並行して起きてお

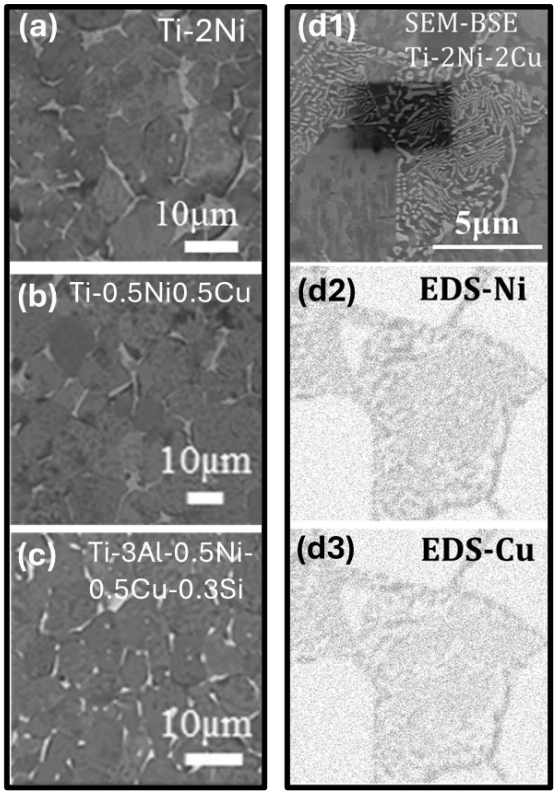


図 6　Ti-(Ni,Cu)合金の組織((a)-(c))と Ti-2Ni-2Cu 合(in mass%)金の EDS マッピング分布

り，これが 68%HR 材とは異なる変形モードとして挙げられる．この動的再結晶が活動する点では，粒界すべりに対する粒界部での応力集中を低減・応力緩和する役割として期待でき，粒界すべりと動的再結晶化・その動的再結晶粒の粒界すべりの活性化が重畳することで高延性化が期待でき，試験条件 750℃においては特異的に粒界すべりと動的再結晶の活動が最適にバランス化され，巨大延性が発現する最適な熱活性化条件に相当し（特に 750℃-$10^{-3}s^{-1}$の試験条件），図 4 で示すような結果になったと推察される．

本研究では，Ti 合金においていかに超塑性を今以上に高度化することができるのか，この点について組織の不均質化から変形モードが粒界すべりに加えて，様々なモードが重畳することで高延性化する方針を指向した．先述したように α'マルテンサイトを出発組織として熱間圧延条件を制御して等軸粒および伸長粒が混在した組織の均質性を調整して，それらの試料の高温塑性を評価し，上述した通り最適な不均質組織において，引張条件は限定されるものの極めて優れた高温延性を示すことが示された．これにより超塑性を高度化する新規な組織制御の指針を示すことが出来た．

２．高温延性を向上させるための Ti-Al-V 合金に対する高速拡散元素(Ni，Cu)の複合添加の影響

Ti 合金の研究開発・実用化の歴史において，航空機用途をターゲットとして先述した Ti-6Al-4V 合金を中心として，耐熱強度をいかに改善できるかに着眼した多くの Ti 合金が世界的に開発・実用化されてきた．その後，多面的な用途への実用化の流れにおいて，航空機 Ti 合金を一般民生品および医療用部材に実用展開する場合が多いのが実状である．これまで航空機エンジン用 Ti 合金の研究開発において，遷移金属元素である例えば Fe，Co，Ni，Cu の合金添加は室温での高強度化には寄与するものの，高温での耐クリープ特性を著しく低下させることから，いわゆる“不純物”として取り扱われるケースが多い．一方で，これらの金属元素は安価であるため航空機用に囚われない用途で，多くの Ti 合金が開発・実用化されてきた．本研究では室温~500℃付近で使用される Ti 合金部材（本研究では Ti-3Al-2.5V 合金をリプレイスする合金系に着眼）をターゲットとした合金開発を行う．ここでは，部材が使用される温度範囲（ターゲット：室温~500℃付近）では Ti-3Al-2.5V 合金および β 安定化性を本開発合金と同様になるように組成を調整した Ti-3Al-2V 合金を比較材として高い延性を呈して高強度化，一方で高温（600℃以上）では易加工性（低応力化・高延性）を呈す合金開発を目標とする（先述した結果では Ti-6Al-4V 合金に対し組織制御の点で高温延性・加工性の向上を図っていた（超塑性の高度化）ものの，ここでは合金設計の点で高温延性・低応力易加工性化を指向した成果を紹介する）．ここでは，α 相(HCP)での強化と共析変態相による高温での低応力化をバランスさせる目的で最適に Ni および Cu を複合添加させた合金系に着眼し，具体的には純 Ti および Ti-3 mass%Al をベース合金として Ni，Cu を単独および複合的に微量添加した合金を製造・評価することを目的とする．加えて，室温での更なる高強度化を指向し，Si も複合添加した合金も製造する．

図 6 は等軸組織化処理を行った代表合金((a)Ti-2Ni, (b)Ti-0.5Ni-0.5Cu, (c)Ti-3Al-0.5Ni-0.5Cu-0.3Si)について，SEM-反射電子(BSE)像を示す．すべての合金系で等軸な α 粒（黒色相）を有する組織が確認された．白色相では微視的に共析反応で形成された黒色相（α 相）と白色相（金属間化合物相）が層状に配列したラメラ状の組織が観察された．図 6(d1)は Ti-2Ni-2Cu 合金の旧 β 域における共析相に着眼した SEM-BSE および同領域での EDS マッピングの結果を示している．旧 β 粒域における共析相の領域ではラメラ状の形態を呈しており，Ni および Cu の元素マップからこれらは共析相での化合物相に特に集中して濃化している．またここでは，Ni，Cu が同一箇所で濃化していることから，Ni，Cu が同一相の金属間化合物中で濃化していることが推察できる．これより，共析相はラメラ状の形態を呈し，Ni および Cu が同一の化合物相中で共存している事が推察できる．XRD および TEM 評価も実施しており，これらの評価結果も併せると Ti において Ni および Cu を複合添加することで得られる（共析相で生成する）金属間化合物相は，Ti_2(Ni，Cu)であることが推定された．ここで α＋Ti_2(Ni, Cu)の共析相の面積率では，Ti-2Ni では

18.3%, Ti-0.5Ni-0.5Cu では 4.1%, また Ti-3Al-0.5Ni-0.5Cu-0.3Si では 3.9%である．これより, Ni の量で共析相量が大きく変化することが理解できる．

図 7 では本研究で評価したすべての合金系における室温での引張特性（0.2%耐力，引張強度，破断伸び）をまとめている. 純 Ti および Ti-0.5Ni-0.5Cu 合金に比べて Ti-3Al を母材とした合金の方が，上述した通り Al の α 相への固溶強化により 0.2%耐力および引張強度が著しく増加している. また金属間化合物相が多量に生成する Ti-2Ni-2Cu 合金では, Ti-3Al 合金と比較して同程度な引張強度と延性を示すものの, 0.2%耐力は低い．つまり，先述した共析相中において多量に生成する Ti_2(Ni，Cu)の化合物形成に起因した析出強化性は Al の α 相への固溶強化には劣ることを示唆しているものの, 一方で延性には強く阻害しないことも理解できる．Ti-3Al 合金系に着眼すると，Ni，Cu の添加により総じて延性がわずかに低下するものの, 強度は増加する．加えて Si 添加(0.3mass%)を重畳，α 相への固溶強化性を上げることで引張強度は 700MPa を超え，今回比較用として作製した Ti-3Al-2V 合金および汎用な Ti-3Al-2.5V 合金を上回る引張強度，0.2%耐力を示していた．以上より室温における機械的特性において Ti-3Al-0.5Cu 合金および Ti-3Al-0.5Ni-0.5Cu 合金が最も強度-延性バランスに優れていることが見て取れるとともに，Si を 0.3mass%添加した合金が高い強度特性を呈し，有望な V フリー高強度合金として期待できる．そのために，以下では室温で強度・延性バランスに優れる．また高温での易加工性化（低応力化）が期待できる Ti-3Al 合金系における Ni および Cu を複合添加した. また室温での更なる高強度化を指向して Si も複合添加した合金にも着眼した Ti-3Al-(Ni,Cu,Si)合金の機械的特性および高温塑性挙動を詳細に評価した.

図 8 に代表的に Ti-3Al-2V 合金，Ti-3Al-0.5Ni-0.5Cu 合金，および Ti-3Al-0.5Ni-0.5Cu-0.3Si 合金の 0.2%耐力の試験温度依存性をまとめている．室温では上述したように Ti-3Al-(Ni,Cu)合金と比較用である Ti-3Al-2V 合金は同程度の強度特性を示しており, Si 添加合金において最も高い強度を呈す．また 500℃の中温域までは Si 添加材を含む Ti-3Al-(Ni,Cu)合金系の方が汎用系である Ti-3Al-2V 合金と比較して高い強度特性を呈している．上述したように Ni，Cu の共析相への固溶強化および金属間化合物による析出強化が 500℃の中温域においても強化機構として有効に作用したことが示唆される．一方で，550℃以上の温度域において Si 添加材を含む Ti-3Al-(Ni,Cu)合金の応力値が著しく低下するとともに破断伸びが著しく増加しており，熱活性化過程の影響で応力-ひずみ曲線では軟化領域の大きい高温変形特有の塑性挙動が観察された．他方，高温の 700℃では，Ti-3Al-2V 合金では 0.2%耐力は 95 MPa を超えているのに対して，Si 添加材を含む Ti-3Al-(Ni,Cu)合金においては 65 MPa 以下であり著しい応力の低下と延性の増加が確認された. この高温域では熱活性化過程がより活性化され，Ti 中の自己拡散および溶質元素の相互拡散が活発となり動的回復や再結晶などの復旧過程が活発化したためである．

本研究で着眼・複合添加した Ni と Cu は α 相中および β 相中の両者において Ti の自己拡散よりも相互拡散係数が高いことが知られている．Cu および Ni 添加により，特に Ni 添加においては拡散性が強く，熱活性化過程による高温変形がより律速されたことが推察できる. 他方で興味深い現象として，強度の温度依存性（図 8）において Ti-3Al-2V 合金においては試験温度の増加に伴い単調に 0.2%耐力は低下し，一方で Si 添加材を含む Ti-3Al-(Ni,Cu)合金においては中温域 400℃-500℃間での強度低

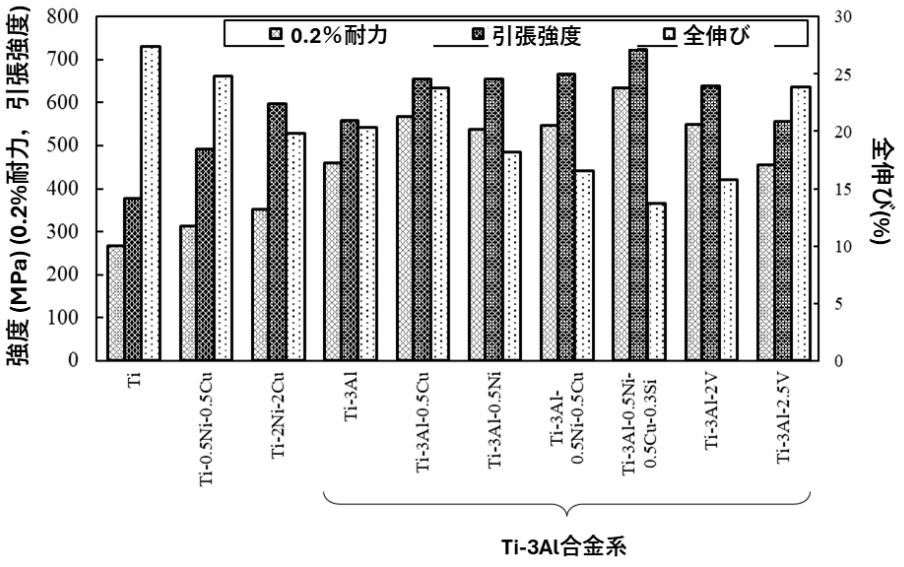


図 7　各種 Ti-(Ni, Cu), Ti-Al-(Ni, Cu), Ti-Al-V 合金(in mass%)の引張特性（強度，破断伸び）

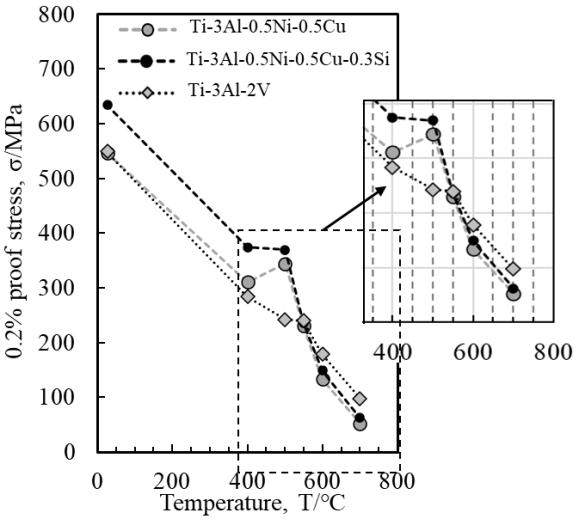


図 8　Ti-3Al-0.5Ni-0.5Cu, Ti-3Al-0.5Ni-0.5Cu-0.3Si, Ti-3Al-2V(in mass%)の強度（0.2%耐力）の試験温度依存性

下がなく，逆に強度が増加する傾向も観察され，異常強化現象が観察できる．このように Ni，Cu および Si の複合添加材において中温域(400~500℃)では，α 相への Si の固溶による固溶強化および共析相における金属間化合物相による強化（異常強化）が強く寄与して良好な中温強度特性を示したと考えられる. この中温での強化機構については今後，解明していく必要がある．いずれにせよ，図 8 の結果より汎用な Ti-Al-V 系合金（ここでは Ti-3Al-2V）と比較して，Ni，Cu および Si を最適に添加した合金系（ここでは Ti-3Al-0.5Ni-0.5Cu，Ti-3Al-0.5Ni-0.5Cu-0.3Si）において，良好な延性を示しながら優れた室温・中温(~500℃)での高強度特性を呈し，一方で 550℃以降の高温域では低応力化して高温での塑性加工での易加工性が実現できる期待ができる．このように，高温域（700℃以上）で造り易い（高温での低応力加工の実現），他方で室温・中温域(~500℃)で高強度が担保できる V フリーな新合金の開発に成功した．詳細は文献 5 を参照されたい.

このように, 先述した Ti-6Al-4V 合金の不均質組織を基盤とした組織制御，加えて Ni，Cu などの遷移金属元素を最適に複合添加した両面での設計指針から, 高温で高温延性化・低応力化（易加工性化）される Ti 合金・組織を設計することができた.

３．まとめ

本研究では，Ti-6Al-4V の α’マルテンサイトを出発組織として適切に熱間圧延条件を制御することで微細 α 粒と伸長 α 粒が混在した不均質組織を形成, 均質な微細粒組織と比較して，750℃の中速条件($10^{-3}s^{-1}$)にて高温延性で特に大きな差異が生じ，最適な不均質組織にて 700%以上の極めて優れた超塑性伸びが発現することが見出された. これは塑性過程で動的再結晶が活性化･応力緩和機構として強く作用し, 動的再結晶後においても継続的に粒界すべりが頻繁に活動したためである．加えて，Ni，Cu を複合添加した合金設計の観点でも特性を評価し, 適切に複合添加することで高温での低応力化（易加工性化）-高延性化に寄与することが見出された．これより，Ti 合金において高温加工性を改善するための新しい組織設計（不均質組織制御）と元素選択（高速拡散性のある遷移金属元素の複合添加）の制御指針を明示することができた.

謝　辞

本研究は，2022 年度天田財団一般研究開発助成(AF-2022021-B3)の支援を受け実施された．ここに謝意を表する.

参考文献

1）H. Matsumoto et al., Adv. Eng. Mater., (2017) DOI: 10.1002/adem.201700317，H.Matsumoto et al., MSEA 754 (2019) 569-580.
2）H.Matsumoto et al,, Mater.Sci.Eng., A661(2016)68-78.
3）H.Matsumoto et al,, Mater. Design, 66(2015)611-617.
4）H. Matsumoto et al., MMTA 2013
5）檜垣弥里，松本洋明，軽金属，75 (2025)156-165.