

# 新耐熱チタン合金の高温強度特性と表面処理による耐酸化性向上

大山英人(工博)\*・山本兼二\*\*・中山武典(工博)\*\*

\*チタン本部・チタン技術部 \*\*技術開発本部・材料研究所

## New High-temperature Titanium Alloy and Anti-oxidation Surface Treatment Method

Dr. Hideto Ohyama・Ken-ji Yamamoto・Dr. Takenori Nakayama

A new high-temperature titanium alloy including Ta is proposed for use in automotive engine valves. The alloy has superior high-temperature properties such as strength, creep-resistance and fatigue strength. Additionally a new anti-oxidation surface treatment, TiAlN coating, was developed to enhance the oxidation-resistance from 723K (450 °C) to over 923K (650 °C). This new surface treatment method shows great promise for titanium alloys to be used at temperatures above 923K (650 °C).

まえがき = チタン材料は、欧米では主として高比強度の点からチタン合金が航空機分野の軍事材料として大きく成長し、いっぽう、軍事産業を持たない我が国では、工業用純チタンが電力・化学分野の高耐食性材料として発展してきた。これまで、その使用はほとんどこれらの分野に限られてきたが、近年、チタン製のゴルフクラブヘッドなどは、もはやゴルフ界の常識にまでなり、時計や眼鏡フレームなど民生品にもかなり浸透しつつある。また、建材としてもそれなりの地位を築きはじめている。このような状況の中で、自動車・オートバイ分野においては、チタンは伸び悩んでいるといわざるをえない。

しかし、オプションパーツとして、あるいは、アフターマーケットにはチタン製のシフトノブ、メータパネル、マフラーとチタン製部品も種々出回り始めており、一部の量産車では、冷間鍛造で造られた型チタン合金製のバルブリテーナも採用された<sup>1)</sup>。希望的な見方かも知れないが、この分野においても、チタン化の波は、徐々にではあるが着実に押し寄せている。

シフトノブやマフラーはチタンの特性というよりはそのファッション性が好まれての利用であろうが、性能面からのチタン使用の利点は、慣性重量を低減できるという観点から、バルブリテーナや弁ばね、エンジンバルブのような動弁系部品の軽量化にある。弁ばねに関しては本誌軽量化特集号<sup>2)</sup>で紹介した。本報では、エンジンバルブへの適用が期待される耐熱チタン合金開発の現状を述べる。

### 1. 既存の耐熱チタン合金

耐熱材料に要求される代表的な耐熱性は高温強度、耐クリープ性および疲労強度である。一般にクリープ特性の観点からは拡散が遅く、弾性率が高いほうが好ましい。また、高温に曝されるので熱処理感受性も低いほうが特性変化が少ない。したがって、チタンは高温で安定な

相より、低温で安定な相のほうが本質的に耐熱性に有利である。この観点より、耐熱チタン合金の強化は主として安定化元素であるAlと中性的元素のSnやZrによる固溶強化を利用している。ただし、多量の添加は高温曝露で材質劣化を招くため、

$$\%Al + 1/3\%Sn + 1/6\%Zr + 10 \times \%O \leq 9$$

の範囲に限られている<sup>3)</sup>。いっぽう、拡散が速く弾性率の低い相は耐熱性に不利なため安定化元素は多量には添加されないが、Moなどは少量の添加で耐クリープ性が逆に向上したり<sup>4)</sup>、また、熱間加工性や種々の材料特性を調整する組織制御の観点から、数%程度は添加される場合が多い。Siは耐クリープ性を高めるきわめて有効な元素<sup>5)</sup>で、近年開発されている耐熱チタン合金には少量(1%未満)のSiが必ず添加されている。

もっとも代表的な耐熱チタン合金のひとつは1974年に開発されたTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Siで、航空機エンジン用部材としては、415MPaの応力下300時間で0.2%以下のクリープ歪みとなる最高の温度として、約790Kまで使用が可能である<sup>6)</sup>。また、近年開発されたIMI834(Ti-5.5Al-4.5Sn-4Zr-0.4Mo-0.8Nb-0.4Si<sup>7)</sup>)やTi-1100(Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si<sup>8)</sup>)では、その耐用温度の上限は約860Kといわれている。

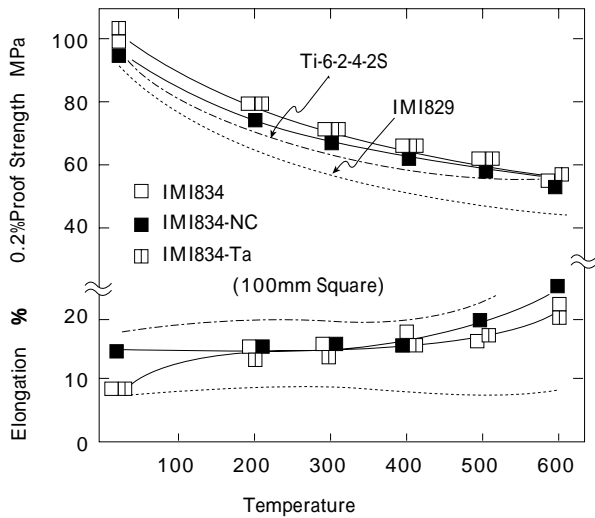
### 2. 新耐熱チタン合金

森永ら<sup>9)</sup>は、IMI834を基本成分系としてd電子論による合金設計を試み、NbよりTaのほうが高温強度特性を上げる相をより高温まで存在させることから、IMI834の0.8%Nbを1%Taで置換することで、耐クリープ性をさらに向上できることを予測した。この知見に基づき松本<sup>10)</sup>は第1表に示すようにIMI834を比較材とし、NbをTaで置換したIMI834-Ta、さらに耐クリープ性を阻害するといわれるFeを低くしたIMI834-TaLF、および、C量の多いことも特徴とするIMI834のCを下げ

第1表 化学成分

Table 1 Chemical compositions

	Al	Sn	Zr	Nb	Ta	Mo	Fe	Si	O	C	N	H
IMI834	5.85	3.57	3.45	0.63	—	0.46	0.038	0.42	0.085	0.054	0.0034	0.0041
IMI834-NC	5.86	3.65	3.47	0.62	—	0.46	0.043	0.43	0.079	0.005	0.0026	0.0034
IMI-834-Ta	5.91	3.89	3.63	—	1.01	0.47	0.037	0.36	0.094	0.054	0.0034	0.0045
IMI-834-TaLF	5.92	4.05	3.56	—	1.11	0.48	0.021	0.39	0.112	0.068	0.0031	0.0049



第1図 高温強度特性  
Fig. 1 High-temperature tensile properties

た IMI834-NC の各々に対し高温特性の比較をおこなった。

実験の詳細はすでに松本<sup>10)</sup>が報告しているので省略するが、高温強度特性(第1図)、クリープ特性(第2図、第3図)、および高温低サイクル疲労特性(第4図)の比較結果を示す。これらの図中には、典型的な耐熱チタン合金の Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si (Ti-6-2-4-2S) および IMI834 の前身で針状組織が推奨されている IMI829 針状材の結果も併せ示してある。

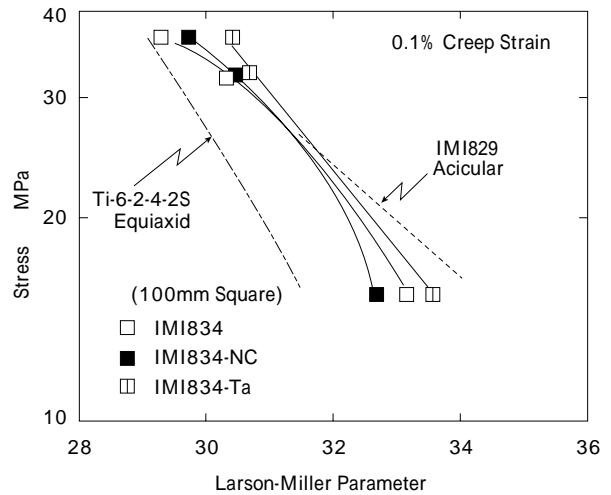
第1図の高温強度特性では、Nb 添加 (IMI834)、Ta 添加 (IMI834-Ta) とも差は認められないが、第2図あるいは第3図のクリープ特性では耐クリープ性に対する Ta 添加の優位性が確認できる。とくに第3図の板材での結果では Ta を添加し Fe を下げた IMI834-TaLF では、通常耐クリープ性にとっては針状組織が有利であるにもかかわらず、IMI829 針状材を上回る耐クリープ性がえられている。第4図の高温低サイクル疲労特性に関しても、Ta 添加材は従来材とくらべ、何ら遜色がない。

これらの Ta 添加材の高温試験結果は IMI834 に対する推奨熱処理条件を参考に、溶体化温度を 変態温度差 だけずらして溶体化 ( $T - 15K$ ) し、一律に 973K で時効したものである。材料特性は組織に大きく依存することから、Ta 添加材の加工熱処理条件を最適化することにより、さらなる特性改善が期待できる。実際の適用に際しては、適用部位の要求特性に応じた最適な加工熱処理条件を検討する必要がある。

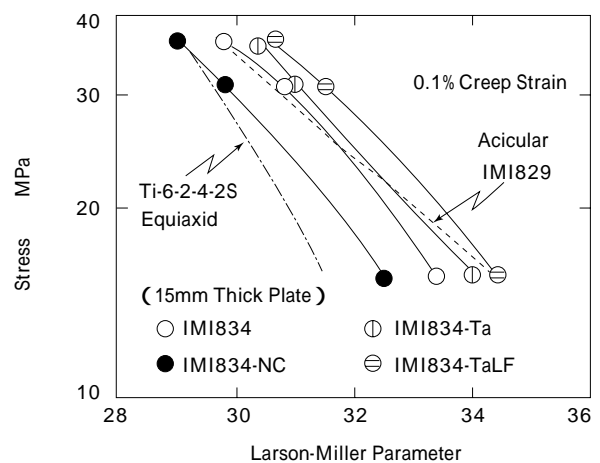
### 3. 表面処理による耐酸化性向上の可能性

前述したように航空機エンジン部材としてのチタン合金の耐用温度上限は現時点で約 860K といわれているが、実際には、チタン合金はおよそ 770K 以上の高温になってくると激しく酸化が起るため、この程度の温度が実質的な使用温度の限界と思われる。

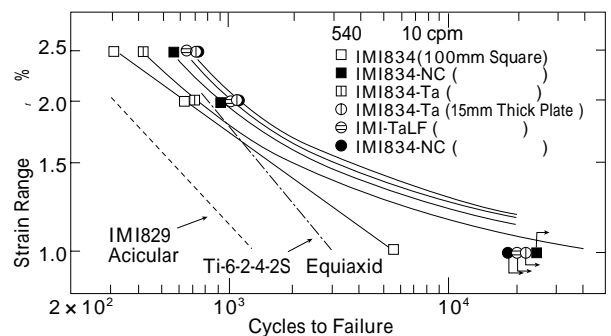
第5図にもっとも代表的なチタン合金 Ti-6Al-4V および耐熱チタン合金の代表 Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo-0.1Si との比較で、IMI834-Ta の 723K (450 ) から 1023K (750 ) での 100 時間大気酸化後の重量増加量を測定した結



$P = [9/5 \cdot T( ) + 491] \cdot [20 + \log t (h)] \cdot 10^{-3}$   
第2図 100mm 角材のクリープ特性  
Fig. 2 Creep properties of 100mm square bar



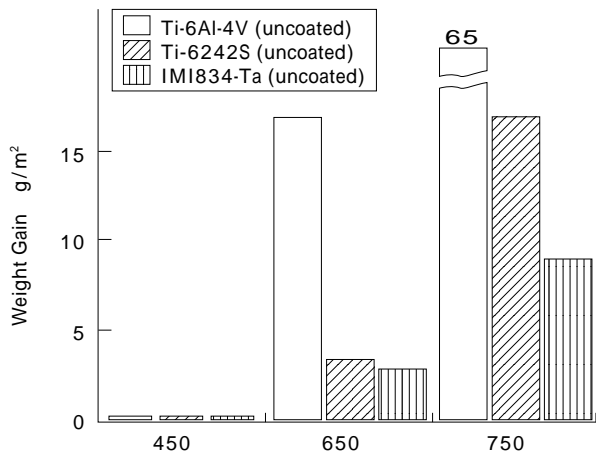
$P = [9/5 \cdot T( ) + 491] \cdot [20 + \log t (h)] \cdot 10^{-3}$   
第3図 15mm 厚板材のクリープ特性  
Fig. 3 Creep properties of 15mm thick plate



第4図 高温低サイクル疲労強度特性  
Fig. 4 High-temperature low cycle fatigue

果を示す。723K (450 ) ではそれほど顕著な酸化は起こらず、合金間の違いも認められないが、923K (650 ) 以上では顕著な酸化が起っている。酸化挙動は合金間で異なり、Ta が添加されている IMI834-Ta は未表面処理でも明らかに耐酸化性に優れている。しかし、723K (450 ) での酸化程度が高温での使用限界の酸化状況とすれば、たとえ高温での機械的性質が優れているとしても、大気中での未表面処理での使用は不可能である。

また、表面酸化は耐クリープ性、疲労特性を劣化させることが報告されており、耐酸化性を向上させることで、



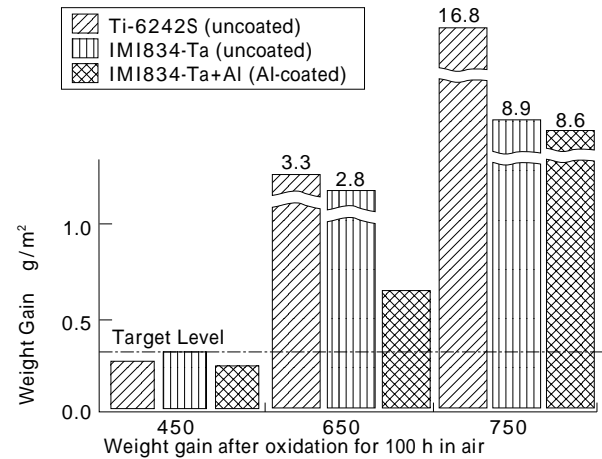
第5図 チタン合金未表面処理材の酸化挙動(大気中100時間後)  
Fig. 5 Weight gain after oxidation for 100 h in air

さらなる高温特性の向上も期待される<sup>11)</sup>。そこで著者らは、チタン合金の使用限界温度を高めることを目的に、表面処理による耐酸化性の向上を試みた。具体的には、923K (650 )での酸化レベルが未表面処理での723K (450 )での酸化レベル以下となる表面処理条件について検討した。

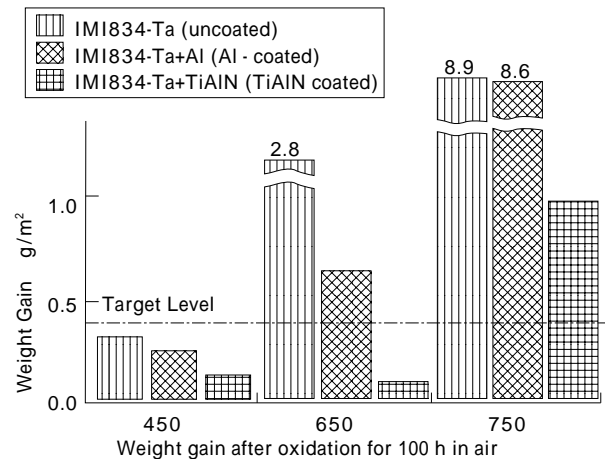
第6図はチタン合金表面にAlをコーティングした場合の同様の酸化試験結果である。Alをコーティングすることで耐酸化性は大幅に改善される。しかし、目標レベルは達成されておらず、また、1023K (750 )ではAlコーティングは保護性を失い、未表面処理材(第5図)と同程度に酸化が起こっている。これに対し、第7図にTiAlNコーティングした場合の結果を示した。TiAlNコーティングにより、923K (650 )において目標レベルをはるかに上回る耐酸化性がえられている。

また、1023K (750 )の高温においてすらTiAlNコーティングの保護性はある程度維持され、未表面処理材あるいはAlコーティング材の約1/8まで酸化が抑制されている。もちろん、現時点での結果は静的酸化環境下でのものであり、実際に適用するには、動的環境下での剥離性、耐摩耗性など、検討すべき課題は多く残されている。しかし、これらは、適用部位に応じた特性改善のための研究開発を通じて、実用に耐えられる技術にまで発展するものと思われる。

むすび=自動車のエンジンバルブなど高温部位への適用が期待される耐熱チタン合金の当社の開発現状を述べた。種々の耐熱チタン合金は幾分の特性差はあるものの、IMI834とTi-1100 加えて、IMI834-Taの合金組成をくらべればわかるように、成分的にほぼ一点に収束してきている。これらのいわゆるオーソドックスな耐熱チタン合金が自動車であれ航空機であれ、さらに適用範囲を広げていくためには、合金設計というよりはむしろ適用部位に応じた要求特性を十分に引き出すための加工熱処理の開発が必要であろう。そして、これにも増して重要なひとつの課題は、高温部材としてのチタン合金の最大の欠点である耐酸化性の欠如を克服することであり、この意



第6図 Alコーティングによる酸化抑制の効果  
Fig. 6 Oxidation-resistance of Al coating



第7図 TiAlNコーティングによる酸化抑制の効果  
Fig. 7 Oxidation-resistance of TiAlN coating

味から、本報で述べたTiAlNコーティングは、きわめて有効な技術の原形ともいえよう。しかし、素材メーカー単独でこの技術をさらに発展させ、汎用技術にまで育成していくにはもはや限界がある。すなわち、ユーザとの共同開発が不可欠で、これがなされることにより、耐熱チタン合金が自動車エンジンなどの性能向上を担えるものと確信している。

#### 参考文献

- 1) M. Mushiake et al.: SAE Technical paper Series 910428, Soc. Automotive Engineers, Inc., Warrendale, Penn. (1991).
- 2) 織屋 匡ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol. 42, No. 1 (1992), p. 64.
- 3) H. W. Rosenberg: Pergamon Press, NY (1970), p. 851.
- 4) C. S. Hall et al.: Titanium Science and Technology, Plenum Press, New York-London, (1973), p. 2141.
- 5) S. R. Seagle et al.: Met. Eng. Quarterly, Feb. (1975), p. 48.
- 6) D. Eylon et al.: J. Metals, Nov. (1984), p. 55.
- 7) D. F. Neal: Titanium Science and Technology, DGM, Oberursel, (1985), p. 2419.
- 8) P. J. Bania: Sixth World Conference on Titanium, Les Editions de Physique, Paris (1989), p. 825.
- 9) 森永正彦ほか: 日経ニューマテリアル, No. 112 (1992), p. 42.
- 10) 松本年男: 金属, Vol. 65 (1995), p. 1082.
- 11) S. Fujishiro et al.: Titanium 1980 Science and Technology, AIME (1980), p. 1175.