博　士　論　文

β型Ti−Mo合金の中間遷移ω相と変態型変形挙動に関する研究

1997年

（平成9年9月）

竹　元　嘉　利

①

β型Ti−Mo合金の中間遷移ω相と変態型変形挙動に関する研究

1997年

（平成9年9月）

竹　元　嘉　利

目 次

第1章　序論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
1-1. はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
1-2. β型チタン合金のω相 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
1-3. 準安定β型Ti合金特有の変形挙動 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 6
1-3-1. {332}<113> 双晶変形 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
1-3-2. 高温変形における鋸歯状変形挙動(serration) ・・・・・・・・・・・ 8
1-3-3. ω脆性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8
1-4. 本研究の目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9
文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10

第2章　実験方法および予備実験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12
2-1. 緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12
2-2. 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12
2-3. 実験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
2-3-1. 14Mo合金の623K等温時効 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
2-3-2. ω相のHR-TEM観察とマルチスライスシミュレーション ・・・・・・ 18
2-3-3. TEM試料作製条件による構造の変化 ・・・・・・・・・・・・・・・ 24
2-4. 考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 28
2-4-1. 623K等温時効に伴うω相の成長 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 28
2-4-2. ω相の組成分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 29
2-5. 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 31
文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 31

第3章　Ti-14Mo合金単結晶の時効に伴う引張り変形挙動の変化 ・・ 32
3-1. 緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 32
3-2. 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 33
3-3. 実験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 35
3-3-1. 引張り試験と表面観察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 35
3-3-2. 回折図形に及ぼす引張り変形の影響 ・・・・・・・・・・・・・・ 42
3-4. 考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 44
3-4-1. 時効に伴う変形様式の変化について ・・・・・・・・・・・・・・ 44

3-4-2. ω相の形成による脆化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45
3-5. 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48
文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48

第4章　Ti-14Mo合金焼入れ材の{332}<113>双晶形成機構 ・・・・・ 50
4-1. 緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 50
4-2. 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 50
4-3. 実験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 51
4-4. 考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 57
4-4-1. {332}双晶の位置づけ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 57
4-4-2. 変形双晶のマルテンサイト的アプローチ ・・・・・・・・・・・・ 62
4-4-3. {332}双晶形成メカニズム ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 68
4-5. 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70
文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70

第5章　Ti-14Mo合金時効材の冷間圧延生成物と高温引張り挙動 ・・ 72
5-1. 緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72
5-2. 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72
5-3. 実験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 74
5-3-1. 時効材の冷間圧延 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 74
5-3-2. 時効材の高温引張り試験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 79
5-4. 考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
5-4-1. 時効材における変形生成物の機械的性質 ・・・・・・・・・・・・ 90
5-4-2. 高温引張りにおけるserrationの特徴 ・・・・・・・・・・・・・・ 91
5-4-3. Ti-Mo合金の構造的安定性とserration ・・・・・・・・・・・・・ 93
5-5. 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 96
文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 96

第6章　Ti-14Mo合金長時間時効材の脆性破壊機構 ・・・・・・・・・ 97
6-1. 緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 97
6-2. 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 97
6-3. 実験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 98
6-3-1. 高温引張り変形材 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 98
6-3-2. 冷間圧延材 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 106

6-4. 考察 ・・ 106
6-4-1. バンド生成物の同定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 106
6-4-2. β類似構造（β”）ゾーンの形成過程 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 109
6-5. 結言 ・・ 113
文献 ・・ 113

第７章　Ti–14Mo 合金過時効材の変形挙動と ω→α 析出機構 ・・・ 115
7-1. 緒言 ・・ 115
7-2. 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 116
7-3. 実験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 116
7-3-1. 二段時効による過時効材の変形挙動と微細組織 ・・・・・・・・・・・・・・ 116
7-3-2. 823K 等温時効 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 126
7-4. 考察 ・・ 135
7-4-1. 過時効材の変形挙動と微細構造 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 135
7-4-2. ω→α 析出機構 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 136
7-4-3. 823K 時効による α 相の析出形態 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 138
7-5. 結言 ・・ 140
文献 ・・ 141

第８章　総括 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 142

謝辞 ・・・ 146

第１章　序論

1-1. はじめに

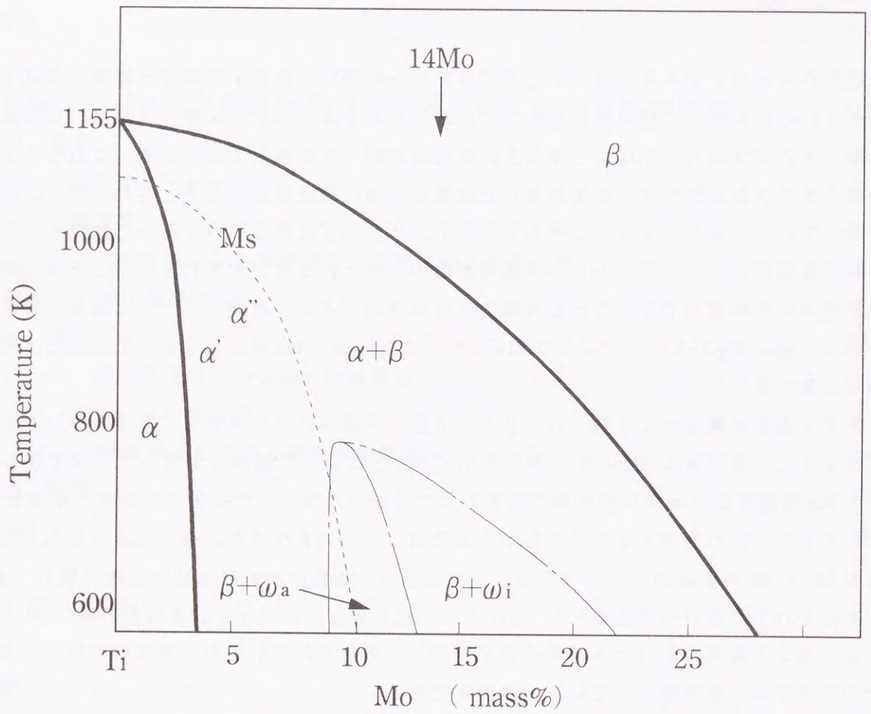
従来チタンおよびチタン合金は化学プラントや航空宇宙産業用材料など特殊な環境下で使用される材料として使用されてきた．しかし近年では腕時計，スポーツ用品，医療用器具など身の回りの日用品にまで使用され身近な材料へと発展してきている．これらの多くの場合チタンおよびチタン合金の優れた耐食性・高比強度が適用基準とされる第一の理由となっている．また，アルミニウムやマグネシウムなどと異なり，チタンには鉄と同じように同素変態があり，歴史の長い鉄鋼技術の中で培われてきた相変態を利用した熱処理や加工処理技術が適用できたことも飛躍的に材料開発が進展した理由の一つである．チタンの同素変態は **Fig.1–1** に示すように 1155K を境に高温側で bcc 構造の β 相，低温側では hcp の α 相を示す(1)，(2)．

チタン合金は構造的に α 型，α＋β 型，β 型の三種類に大別される．α 型チタン合金では α 安定化元素である Al, Sn, N, O 等を添加することによって軽量化を図ることができる反面，hcp 構造をもつ α 相が結晶異方性をもつことから冷間加工性に劣り，強度・耐食性についても他の型の合金より劣ることが欠点である．一方 β 型チタン合金は β 安定化元素である Mo, V, Nb 等を添加し，三つの型のうち比強度・耐食性および冷間加工性に優れ，最も期待されている材料である(1)．現在では二元系合金だけでなく計算材料設計(3)の進歩により多くの最適化された多元系合金が開発・実用化されているが，基本的には二元系合金の特性データを基礎としているのが現状である．

1-2. β型チタン合金の ω 相

Fig.1–1 に Ti–Mo 合金系の状態図(2)を示す．β 型チタン合金では，安定相である α 相，β 相の他に，焼入れによって α’ (hcp) マルテンサイト(4)，α” （斜方晶）マルテンサイト(5)や焼入れ ω 相（三方晶）が形成される．また，焼鈍熱処理によっては時効 ω 相と呼ばれる中間遷移相が析出し，非常に脆くなることが知られており，実用的には ω 相が形成される温度域を避けた熱処理が行われている．

ω 相は発見(6)当初 β 相の三倍体の構造として考えられてきた(8)が，その後の X 線や電子顕微鏡観察の結果から三方晶と決定された(9)．ω 相に関する主な研究の歴史的背景は以下の通りである．



α ： hcp
α' ： hcp martensite
α'' ： Ortho. martensite
ω ： Trigonal
(ωa: athermal ω, ωi: isothermal ω)
β ： bcc

Fig.1−1 Phase diagram of Ti−Mo alloy system[2].
(- - - - - - -) martensite formation region.
(————) ω phase formation region.

1795 年ルチル鉱石から発見した金属をチタンと命名
1947 年アメリカでチタンの工業的生産開始
1952 年我が国でチタンの工業的生産開始
1954 年 Frost が Ti−Cr 合金で ω 相を発見[6]
1955 年 Bagaryatskij が Ti−Cr 合金で ω 相を三方晶[7]
1956 年吉田が Ti−Fe 合金で ω 相を β 相の三倍構造[8]
1958 年 Silcock が Ti−V 合金で ω 相を三方晶定着[9]
1969 年 Cook と de Fontaine が ω 変態理論[10]
1975 年西山が進歩総説「ω 変態」発表[11]
1987 年飛田・助台が集録「ω 変態」発表[12]

ω 相の構造は **Fig.1−2** に示すように β 相の (111) 面積層において，abca 三層周期積層のうち，中間の b 面と c 面が互いに接近した構造をもつ．完全に b 面と c 面が合体した場合 ideal ω となり，合体が不十分であれば rumple ω などと呼ばれる[12]．ω 相は六方晶表記によって β 母相と次の関係がある[11]．

格子定数： $a_\omega = a_\beta\sqrt{2}$ ， $c_\omega = a_\beta\sqrt{3}/2$
方位関係： $(110)_\beta // (11\bar{2}0)_\omega$， $[\bar{1}11]_\beta // [0001]_\omega$

また **Fig.1−3** に示すように β 相の (110) 面から ω 相を観察すると，二つの $\langle 111\rangle_\beta$ 方向に ω 相のバリアント（兄弟晶）が観察される．さらに (110) 面に直交する $(\bar{1}10)_\beta$ 面にも二つのバリアントが存在し，母相中には合計四つのバリアントが存在することになる．

ω 相にはこれまでの研究経緯によって実に様々な呼び名が存在し，これらを **Table 1−1** にまとめて表す．

Table 1−1 Classification of ω phase.

Category	kinds of ω phase
Heat treatment	quenched ω or athermal ω, aged ω or thermal ω
Electron diffraction	commensurate ω, incommensurate ω or diffused ω
Structure	ideal ω, rumple ω

ω 相はこれまで多くの合金系において形成されることが知られている．一般には Ti を母材とした合金に最も多く，その他に Zr 合金や Hf 合金でも見出されている[13],[14]．最近 Ezaki ら[15]は Ni−Cr 合金でも ω 相が形成されることを電子顕微鏡によって観察しており，ω 変態が bcc → hcp 変態に限定された中間相ではなく bcc → fcc 変態においても同様であることは興味深い．ω 相の形成条件は溶媒元素（Ti）より原子直径の小さな β 安定

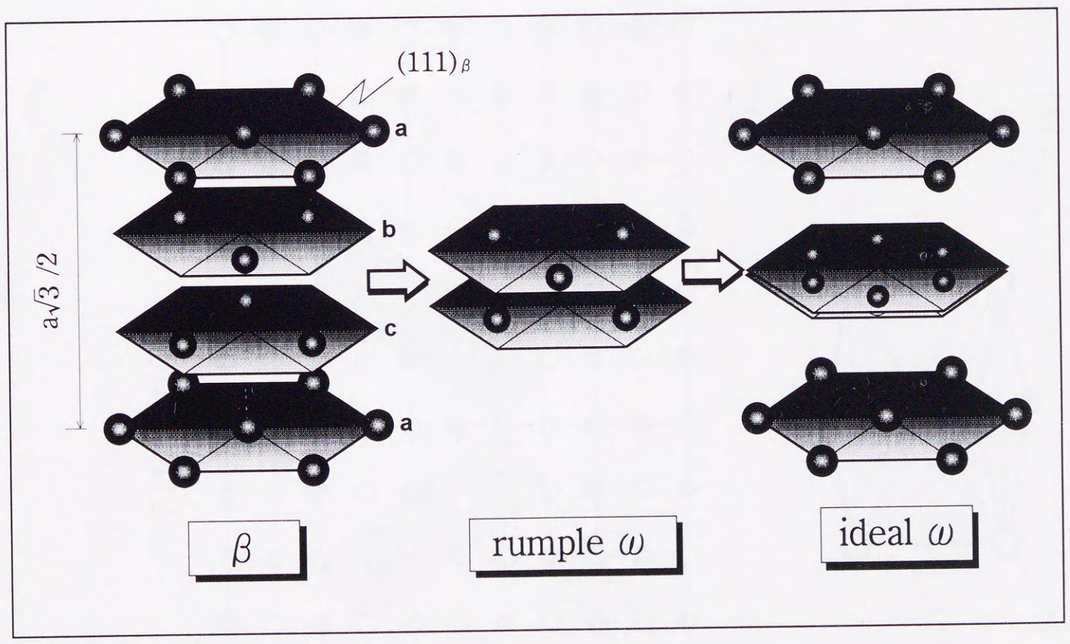
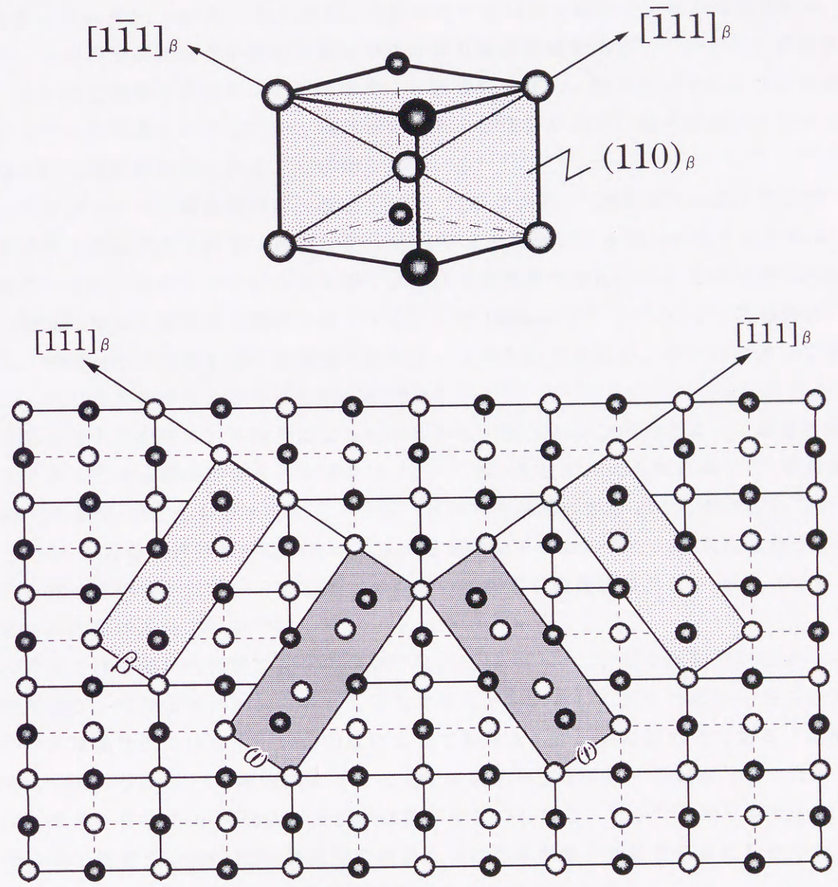


Fig.1−2 Change in structure from β to ω. The left shows three $(111)_\beta$ stacking, the ω structure is produced by combination of **b** and **c** planes. The right shows the perfect ω, and the middle is transitional state.



$$(110)_\beta \ // \ (11\bar{2}0)_\omega$$
$$[1\bar{1}1]_\beta \ // \ [0001]_\omega$$

Fig.1-3 Illustration of orientation relation between β and ω on $(110)_\beta$ projection. There are four ω variants in the β matrix.

化元素を添加することによって形成され[15]，原子直径差が大きいTi−Cr合金（直径比 $D_{Cr}/D_{Ti}=0.870$）などの場合にはω相を形成する組成範囲は狭く，原子直径差が小さいTi−Nb合金（$D_{Nb}/D_{Ti}=0.993$）などの場合にはかなり広い組成範囲でω相が形成されることから，ω相の形成には合金添加元素まわりの歪み場が影響を及ぼしていることが予想される．さらにこの原子直径差はω相の形態にも影響を及ぼし，焼入れωでは非常に微細ではっきりとした形態を持たないが，時効ωでは原子直径差が大きい場合には立方形状で，小さい場合には回転楕円体となることが知られている[16]−[18]．

時効ω相が形成される温度範囲は一般に523K〜723Kである．523K以下の温度では原子拡散が活性化されず実質時効は進展せず，723K以上の温度ではα相が析出するためω相は形成されない．ω相自体の組成はX線による格子定数変化測定によって研究が行われており，時効に伴って溶質原子濃度が低下することがHickman[19],[20]によって報告されている．時効ω相は拡散を伴う相変態であることは明らかであるが，焼入れによって形成されるω相が拡散を伴うかどうかは明らかでない．

ω相の形成は上記の焼入れや時効によるもの以外に，加工および応力によって影響される．加工によってはω相が形成される場合[21],[22]や，生成が抑えられる場合[9]がある．また，純Tiや純Zrでさえも静水圧応力下では，α相からω相が生じることが知られている[23]．一方，応力場の影響が少ないと考えられる超微粒子においても，焼入れω相がバリアントを伴って形成されていることが，最近高分解能電子顕微鏡像およびmicro−beam電子線回折から確認されている[24],[25]．

ω相の形成に伴う機械的性質の変化については主に硬さ[26]，引張り試験[27]によって調べられており，時効ω相が形成されると硬化するとともに著しく脆くなる．一方，焼入れω相のそれは脆性的ではなく，合金組成によっても異なるが一般に延性的である．高組成材料では{112}<111>すべり変形によって約20%の破断伸びを示し，低組成材料では{332}<113>双晶を伴って40〜50%の破断伸びを示すものもある．しかしながら時効ω相形成に伴う脆化機構や{332}<113>双晶変形機構については現象が顕著であるにもかかわらず，その詳細についてはほとんど理解されていないのが現状である．

1-3. 準安定β型Ti合金特有の変形挙動

β型Ti合金は合金組成によって様々な変形様式をもつことが知られている．低組成側から，①応力誘起α″マルテンサイト，②{332}<113>双晶変形，③{112}<111>双晶変形，④{112}<111>すべり変形となる．しかし，引張り条件や熱処理条件によってその挙動はますます複雑なものとなってくる．特に格子不安定組成合金（例えば，Ti−14Mo, Ti−18V, Ti−40Nb, Ti−8Cr等）では顕著であり，その代表的な変形挙動について以下に述べる．

1-3-1. {332}<113> 双晶変形

低組成合金で焼入れωをもつ合金は格子不安定であり，{332}<113> 双晶変形によって非常に延性的な変形挙動を示す．{332}<113> 双晶変形は Crocker[28] によるマルテンサイトの研究から予測された変形モードであり，その後 Blackburn ら[29] が TEM 観察によって発見し，その存在を確かなものとした．{332}<113> 双晶が発生する組成領域は α″ や α′ マルテンサイトの組成領域より多少高組成側であり，マルテンサイトの晶癖面が {332} と接近しているため，Blackburn 以前の研究ではマルテンサイトと {332}<113> 双晶を混同して報告している例が多数あると思われる．Blackburn 以後 {332}<113> 双晶の存在は定着し，その後，花田ら[30]-[33] によって系統的な実験が行われ，様々な合金系で形成されることがわかった．

一般の金属でみられる {112}<111> 双晶機構では全ての (112) 面上の原子が，$[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向に変位することによって双晶を形成するが，{332}<113> 双晶機構では原子の変位が一原子層ごと異なった動き (shuffling) を起こすことによって双晶を形成する[34]．理論的には {112}<111> 双晶の剪断歪み (S) は $S=\sqrt{3}/\sqrt{6}=0.707$ である．一方，{332}<113> 双晶では $S=1/2\sqrt{2}=0.3535$ となり，{112}<111> 双晶の半分の値となる．

{332}<113> 双晶変形挙動の最大の特徴は降伏応力が低く，塑性領域では試料全面に変形が伝播するとともに加工硬化を伴って良好な延性を示す[27] ため実用上重要である．一方，高組成合金の変形モードである {112}<111> すべり変形挙動は高い降伏応力を示すが，降伏後は planar なすべりによって加工硬化せず，局所的に変形が集中するため低い延性にとどまる[26]．

{332}<113> 双晶を形成する合金では焼入れ ω 相が存在しており，花田ら[31] によれば焼入れ材の電子線回折像において，$d^*(0002)_\omega/d^*(222)_\beta$ の値が 0.660 より大きい場合には {332}<113> 双晶が形成され，それより小さい場合には {112}<111> すべりが作動すると報告している．また，合金によっては室温での変形は {112}<111> すべりだが，液体窒素温度では {332}<113> 双晶が作動するものもある[35]．このことについて池田ら[36] は焼入れ ω の温度依存性を電気抵抗測定と電子線回折から実験しており，室温では焼入れ ω の回折強度が diffuse なもの（このような状態では一般に {112}<111> すべり変形を起こす）でも，温度が低下すれば sharp な ω 回折を示し，比抵抗変化についてもこれが完全に可逆的であることを報告している．従って室温では $d^*(0002)_\omega/d^*(222)_\beta$ の値が 0.660 より小さいが，温度の低下に伴って $d^*(0002)_\omega/d^*(222)_\beta$ の値が 0.660 に近づくため {332}<113> 双晶が形成されるとみなされる．

{332}<113> 双晶バンドの微細組織の特徴は，双晶バンド内には多数の直線的な欠陥が存在し，合金によってはバンド内で単一の ω バリアントだけが現れており，他のバリアントが観察されないものもある[31]．また，双晶バンドの幅が小さいときには双晶界面に平行に隣接して母相側に歪んだバンド領域が観察されることが多い[29]．

これらの結果から焼入れ ω 相が {332}<113> 双晶形成において何らかの影響を及ぼしていると考えられているが，その因果関係については不明なままである．

1-3-2. 高温変形における鋸歯状変形挙動 (serration)

軟鋼や Al 合金では Portevin–Le Chatelier 効果（P–L 効果）による引張り曲線上に鋸歯状の応力変化（serration）が発生することが知られている[37]．準安定 β 型 Ti 合金でも熱処理条件によってこのような serration が発生することを大谷らは報告している[38]．一般に引張り曲線にみられる serration の発生原因には P–L 効果の他に，Cu–Zn–Sn 合金の低温での双晶変形や，18–8 ステンレス鋼の低温での応力誘起マルテンサイト変態等が報告されている[39]．大谷ら[38] によると，serration の振幅は格子不安定な β 型 Ti 合金ほど大きく，歪み速度が小さいほど振幅が大きくなると報告している．また引張り温度が約 673K で serration の振幅が最大となることから，Ti 合金に現れる serration は ω 相と関係があり，新しいタイプのものであることを指摘している．しかしながらその発生メカニズムについては明確にされていない．

1-3-3. ω 脆性

一般に脆性破壊機構解明の最も困難とされる点は，引張り試験において弾性領域から突発的に破壊が生ずるため，破壊の前駆現象を微視的にとらえることができない点にある．また，時効 ω 相が析出した β 型 Ti 合金においては，破断面以外の領域では全く変形が認められず，変形に対する ω 相の挙動を直接的に観察することができないことも大きな障害となっている．

時効 ω 相析出に伴う脆化機構について Silcock[9] は次のように説明している．すなわち ω 相はそれ自体が脆いわけではなく，四つの ω バリアント（Fig.1–3 参照）のうち一つは β 相の {112}<111> すべり変形と ω 相のすべり変形が一致するが，他の三つのバリアントはすべりに追従できず，高い変形抵抗を示すため脆性的な振舞いを示すとした．一方，Williams ら[40] は ω 相が成長した材料の破面観察においても延性破壊を示すディンプルが認められることから，ω 相は変形しない粒子と考え，β 相のすべり変形が ω 粒子に出会うとすべりが制限されるため，ω 粒子の手前でマイクロボイドが発生する．さらに変形が進行するとこのようなボイドがいくつも形成され，成長すると共に破壊を起こすと考えた．

その後，Duerigら[41]はω相は剪断によって破壊され，局所的なすべりバンド内に転位が集中することによって変形抵抗が低下し，脆性的な破壊をもたらすことを提案した．しかし変形によるω相の破壊とは一体どのような状態となっているのかまでは言及されていない．また，ω相の破壊とは分解した転位がω相を通過することによってω→β逆変態が引き起こされ，局所的なβ領域に変形が集中するため脆性的な破壊をもたらすモデルも提唱されている[27]．

1-4. 本研究の目的

本研究の目的は準安定β型Ti合金のω変態を中心としてω相の基本的性質について明らかにするとともに，熱処理に伴う多彩な変形挙動にω相がどのように関わっているかを組織学的な見地から検討することである．そのために最も基本的な二元系合金であるTi-14mass%Mo合金（14Mo合金と呼称する）について623Kでの時効特性を明らかにし，各時効段階での変形挙動を調べるとともに，その変形機構の解明を行った．特に，焼入れ材では{332}<113>双晶変形機構，短時間時効材（3.6ks ～ $1x10^5$ s）では高温引張りに現れるserration発生機構，長時間時効材（$1x10^6$ s）ではω脆性破壊機構，さらに過時効材（$1x10^8$ s）や高温時効（823K）におけるω→α析出機構についての研究を行った．

第2章では14Mo合金の時効特性について，時効雰囲気の効果，時効ω相の成長に伴う硬さ，ωサイズおよび組成の変化について述べる．また，研究全般に用いられる測定技術を確立するため，電子顕微鏡試料作製法，電子顕微鏡観察におけるω格子像の評価法，EDS分析による組成分析法等についても述べる．

第3章では14Mo合金の単結晶を用いて，時効に伴う引張り変形挙動を調べ，その変形組織を光学顕微鏡観察およびX線によって解析するとともに，マクロな実験結果から推察される時効ωによる脆化機構について検討を行った．

第4章では14Mo合金の焼入れ材の変形モードである{332}<113>双晶変形機構を解明する目的で，双晶界面の高分解能電子顕微鏡観察を行い，そのマルチスライスシミュレーションを行った．そして，従来提唱されてきた{332}<113>双晶形成機構について再検討を行うとともに，{332}<113>双晶形成に伴う原子shufflingの必然性および格子不安定性との関係について述べる．

第5章では14Mo合金の時効材の変形挙動を調べるため，室温での圧延あるいは高温引張り試験を行った．圧延に伴う硬さの変化から変形生成物の機械的性質の評価を行った．また高温引張り試験におけるserrationの発生原因について試料条件および引張り条件を変

えて検討を行った．

第6章では14Mo合金の長時間時効材を高温引張り試験あるいは冷間圧延によって変形を導入し，その変形組織を電子顕微鏡観察することによって変形生成物の構造・サイズ・組成について微視的解明を行った．さらに変形によって時効ω相がどのような構造に変わるかについて，電子線回折の結果を基に計算によってその構造を求めるとともに，ω脆性破壊のモデルを提案した．

第7章では14Mo合金の過時効材の変形挙動を調べる目的で二段時効処理材の硬さ試験，引張り試験および組織観察を行い，変形生成物内でのω相の構造変化ついて述べる．またω→α析出機構を解明する目的で，823K時効処理材の電子顕微鏡観察およびシミュレーションを行った結果について述べる．

第8章では1章から7章までの総括を行い，今後の課題および展望について述べる．

文献

(1) 木村啓造：日本金属学会会報，**9**(1990),620.

(2) 長村光造　他：材料組織学 第5章，朝倉書店，(1991),138.

(3) 森永正彦，斉藤淳一，森下政夫：軽金属，**42**(1992),614.

(4) 岡 宗雄：日本金属学会誌，**12**(1965),1141.

(5) A.R.G.Brown, D.Clark, J.Eastabook and K.S.Jepson: Nature, **29**(1964),914.

(6) P.D.Frost, W.H.Parris, L.I.Hirsch, J.R.Doig and C.M.Schwartz: Trans. ASM, **46**(1954),231.

(7) Y.A.Bagaryatskij, G.I.Nosova, T.V.Tagunova: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **105**(1955),1225.

(8) 吉田秀彦：日本金属学会誌，**20**(1956),292.

(9) J.M.Silcock: Acta Met., **6**(1958),481.

(10) H.E.Cook and D. de Fontaine: Acta Met., **17**(1969),915.

(11) 西山善次：日本金属学会会報，**14**(1975),499.

(12) 飛田守孝，助台栄一：日本金属学会会報，**26**(1987),887.

(13) B.A.Hatt and J.A.Robert: Acta Met., **8**(1960),575.

(14) W.A.Jackson, A.J.Perkins and R.F.Hehemann: Met. Trans., **1**(1970),2014.

(15) H.Ezaki, M.Morinaga, M.Kato and N.Yukawa: Acta Met., **39**(1991),1755.

(16) 井川 博，新 成夫，宮城政和，森川正樹：日本金属学会誌，**34**(1970),673.

(17) 井川 博，新 成夫，宮城政和，森川正樹：日本金属学会誌，**35**(1971),628.

(18) B.S.Hickman: J. Mater. Sci., 4(1969),554.
(19) B.S.Hickman: J. Inst. Metals, **96**(1968),330.
(20) B.S.Hickman: Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969),1329.
(21) R.M.Wood: Acta Met.,**11**(1963),907.
(22) S.Komatsu, T.Sugimoto, K.Kamei, T.Ikeda and M.Ikeda: Proc. 5th Int'l Conf. on Titanium, Titanium Science and Technology, **1−4**(1985),1575.
(23) J.C.Jamieson: Science, **140**(1963),72.
(24) Y.Takemoto, A.Sakakibara and M.Hida: Memo. Fac. Eng. Okayama Univ., **28**(1994),139.
(25) Y.Ishii, Y.Takemoto and M.Hida: Memo. Fac. Eng. Okayama Univ., **31**(1997), 11.
(26) 飛田守孝，助台栄一，横張幸男，長谷川明弘：日本金属学会誌，**44**(1980),436.
(27) 竹元嘉利，飛田守孝，助台栄一，榊原 精：日本金属学会誌，**53**(1989),1004.
(28) A.G.Crocker:Acta Met.,**10**(1962),113.
(29) M.J.Blackburn and J.A.Feeney: J. Inst. Metals, **99**(1971),132.
(30) S.Hanada, M.Ozeki and O.Izumi: Met. Trans., **16**(1985),789.
(31) S.Hanada and O.Izumi: Met. Trans., **17**(1986),1409.
(32) S.Hanada and O.Izumi: Met. Trans., **18**(1987),265.
(33) 花田修治：日本金属学会会報，**25**(1986),755.
(34) R.H.Richman:Deformation Twinning,Ed. by R.E.Reed−Hill et. al.,Gordon and Breach,New York,(1964),237.
(35) 古原 忠，中森英行，牧 正志：日本金属学会誌，**56**(1992),1020.
(36) 池田勝彦，小松伸也，杉本隆史，亀井 清：日本金属学会誌，**54**(1990),743.
(37) 吉永日出男：日本金属学会会報，**10**(1971),519.
(38) 大谷四聰，西垣 実，徳田祥一：日本金属学会誌，**35**(1971),378.
(39) 例えば，伊藤邦夫 他：構造材料［Ⅰ］金属系，東京大学出版会，(1985).
(40) J.C.Williams, B.S.Hickman and H.L.Marcus: Met. Trans., **2**(1971),1913.
(41) T.W.Duerig, G.T.Terlinde and J.C.Williams: Met. Trans., **11**(1980),1987.

第２章　実験方法および予備実験

2-1. 緒言

準安定β型 Ti 合金は 473K ～ 673K 程度の時効によって時効ω相を形成するとともに著しく脆化することが知られている．一方，焼入れによっても焼入れω相が形成されるが，このω相は脆性的挙動を引き起こさない．ω相の結晶構造はβ相 (bcc) の (111) 面積層 (3 層周期：abcabca…) のうち，bc 面が互いに接近した三方晶であるが，接近の度合いによってβ → rumple ω → ideal ω へと連続的に変化する．また，時効処理を行うと拡散が活性化され，焼入れωと時効ωとではω相内部の組成が異なっていると考えられている．Hickman によればＸ線回折の結果から時効に伴ってω相内部の組成は溶質原子濃度が低下すると報告している[(1),(2)]が，Ｘ線回折の結果は格子定数変化による間接的な組成予測であり，結晶の歪みなどの影響によってその値は変動する可能性があるため，直接的な組成分析が望まれる．最近では分析電顕の技術も進み，電子線プローブもナノオーダーにまで絞り込むことができるため，エネルギー分散型Ｘ線分光法 (EDS 分析) によって微細なω相の直接組成分析も可能と考えられる．さらに，高分解能電顕 (HR−TEM) によってはω相の構造像を撮影することも可能となってきた．しかしながらこれらの装置を使っても試料作製条件や観察・測定条件によってはアーティファクト（本来のものとは異なった人工的産物）が生じ，間違った解釈をする可能性も否定できない．

この章では Ti−Mo 合金の時効特性について硬さ，ωサイズおよび EDS による直接組成分析を行うことによって時効現象の全体像を把握するとともに，HR−TEM によるω相観察とそれに対応するマルチスライスシミュレーション (MSS) によってω相の構造変化を定量的に解析することを試みた．

2-2. 実験方法

材料は 9mm φの Ti−14mass%Mo 合金（以下 14Mo と呼称する）ロッド材を用い，ゾーンメルティング法によって単結晶を作製した．単結晶ロッド材からＸ線ラウエ法によって方位決めを行い，板面 $(110)_\beta$ となる板材（約 4x3x1mm^3）をファインカッターによって切り出した．板材を機械研磨後，石英ガラス管中に真空封入（2x10^{-4} Pa）した．溶体化処理は 1223K にて 1.25hr 後，氷水中で石英ガラス管を破砕し急冷を行った．時効処理は真空中 623K にて最長約二年までの処理を行った．また，時効雰囲気の影響を調べる目的で大気

中，Ar雰囲気中での時効処理も行った．硬さ試験にはマイクロ Vickers 硬さ計を用い，荷重 300gf，保持時間 15s にて五点以上の測定を行った．TEM 観察用試料の作製は，両面機械研磨によって約 130 μ m 厚さの薄板とし，試料中央にディンプラーでくぼみを作製後，イオンミリングあるいは電解研磨によって穴をあけ薄膜を作製した．イオンミリングの条件は Ar^+イオンを 5kV−1mA で加速させ，約 10° の入射角で試料に照射した．電解研磨には過塩素酸 (70%):1，n− ブチルアルコール :6，メチルアルコール :10（体積比）の研磨液を用い，液温 218K にて研磨を行った．TEM 観察には Topcon EM−002B を用い，加速電圧 200kV にて HR−TEM 観察，制限視野回折 (SAD) および暗視野像 (DF) 観察を行った．また，EDS 分析には Kevex Level− Ⅲを用い，360 μ m 厚さの Pt 製集束レンズ絞りを用いて偽特性 X 線の発生を極力抑えて測定した．電子線プローブのサイズは ω 相のサイズに適したもの（2 ～ 14nm φ）を用いた．HR−TEM 像の MSS には無機材研の堀内茂雄博士の作製したプログラム[3]を用い，10 段階階調によって画像を出力できるよう改良して使用した．

2-3. 実験結果

2-3-1. 14Mo 合金の 623K 等温時効

Fig.2−1 に 14Mo 合金単結晶板材を 623K にて $1x10^5$ s 時効を行った試料の，表面から内部にかけての硬さの変化曲線を示す．板材の表面は全て $(110)_\beta$ 面とし，（×）が焼入れ材，（▲，△）が Ar 雰囲気，（●，○）が大気雰囲気で時効されたものである．時効材で soild mark は焼入れ皮膜を残した条件で時効処理を行い，open mark は焼入れ皮膜を機械研磨した後時効を行ったものである．試料深さ方向の硬さ測定は，表面から徐々に機械研磨を施すことによって行われた．焼入れ材の硬さは焼入れ皮膜上で約 320Hv であり，表面から約 30 μ m 内部では急激に硬さは低下し約 270Hv で一定となっている．Ar 雰囲気中の時効材では焼入れ皮膜の硬さも増加しており，約 30 μ m 内部からは 450Hv 程度で一定値となっている．一方，大気雰囲気時効材ではさらに焼入れ皮膜の硬さが増加しており，40 μ m 内部で一旦硬さは減少しているものの，50 ～ 100 μ m にかけて多少硬さが増加している．更に内部にかけては緩やかに軟化しているが Ar 時効材の内部硬さと比較すると明らかに大気中時効材の方が硬化しており，大気中の酸素や窒素などの侵入型元素が硬化に影響を及ぼしていることがわかった．

Fig.2−2,3 に 14Mo 合金単結晶における真空中 623K 時効による ω 相の DF 像と $[110]_\beta$ 入射の SAD 像を示す．また，**Fig.2−4** には $(110)_\beta$ SAD 図形の説明と DF 像観察による ω 粒子の方位関係を示す．DF 像観察から ω 粒子は回転楕円体形状をもっており，$[0001]_\omega // <111>_\beta$ に長軸をもつことがわかった．SAD の結果からは焼入れ材では ω 相の回折スポットが多

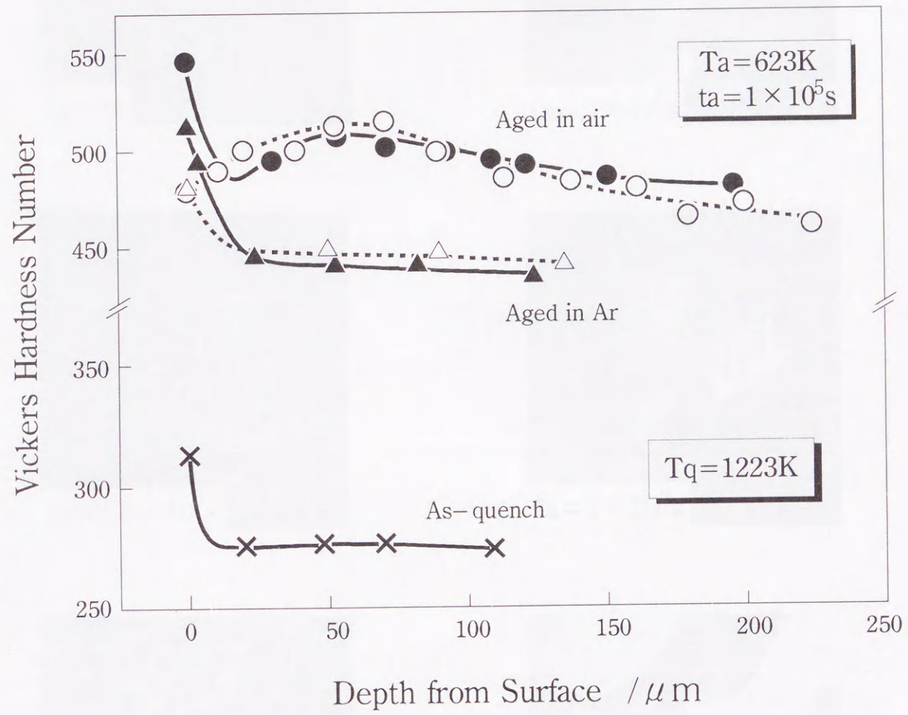


Fig.2−1 Change of hardness depending on depth in Ti−14Mo. The symbol of × represents the specimen quenched from 1223K. Circle and triangle symbols are specimens aged at 623K for $1x10^5$ s in air (circles) and in Ar atmosphere (triangles), respectively. Solid symbols represent specimens having oxide layer on surface, and the open symbols are specimens removed the layer.

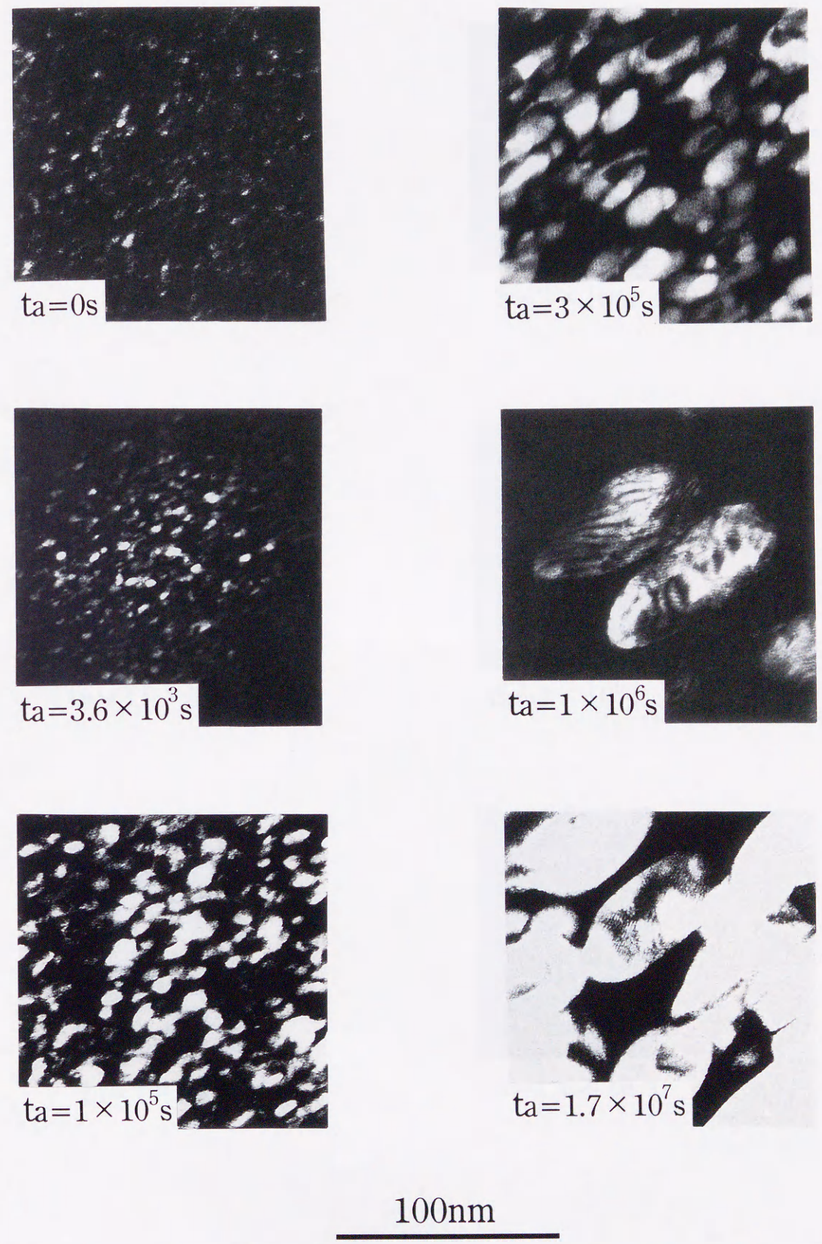
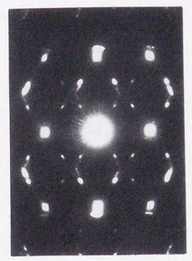
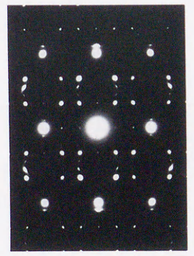


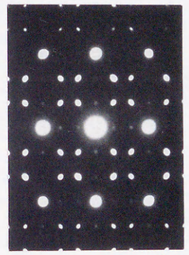
Fig.2-2 Development of dark field image (DF) of ω particles in Ti-14Mo alloy with aging at 623K.



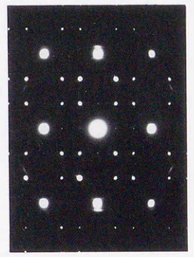
ta=0s



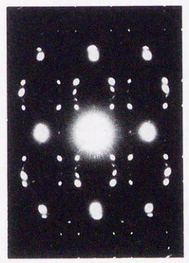
ta=3×10^5s



ta=3.6×10^3s



ta=1×10^6s



ta=1×10^5s

ta=1.7×10^7s

Fig.2–3 Change in selected area diffraction (SAD) pattern in Ti–14Mo alloy with aging at 623K, beam//[110]$_\beta$.

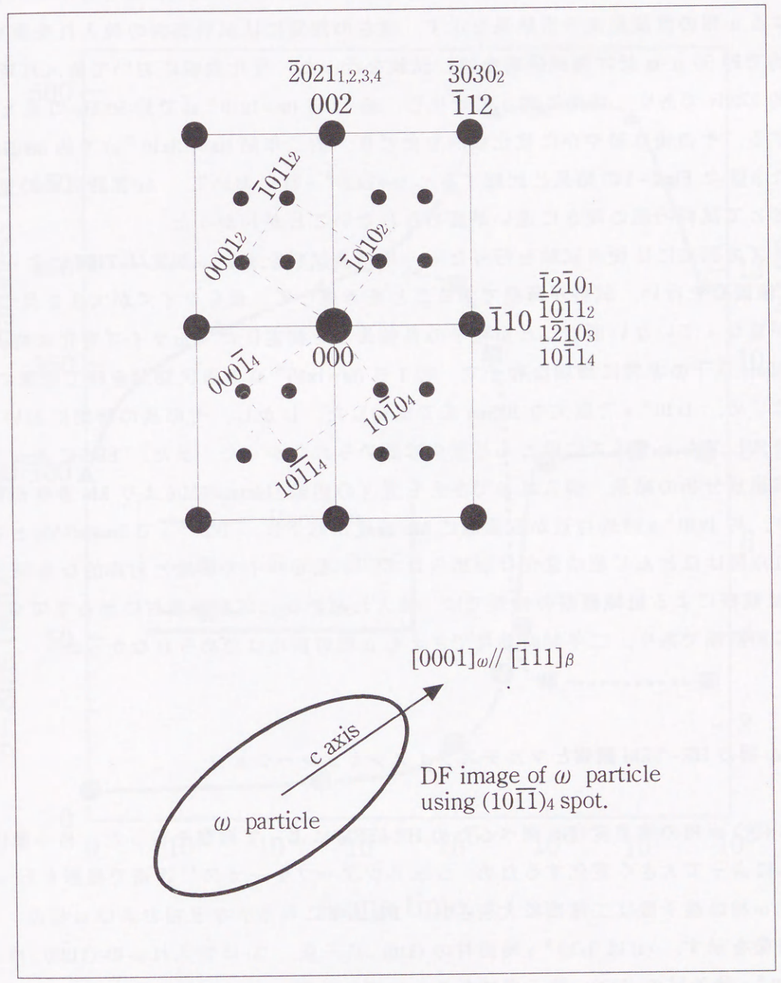


Fig.2−4 Illustration of SAD pattern of Fig.2−2 and DF image of Fig.2−3. Incident beam is parallel to $[110]_\beta$. SAD pattern contains two kinds of ω patterns. DF image of ω particle using $(10\bar{1}\bar{1})_\omega$ spot shows an ellipsoidal shape having c axis coincident with $[\bar{1}11]_\beta$ direction.

少ストリークを引いているが，時効の進展に伴ってスポットは点状に変化していることがわかった．

Fig.2−5 に 14Mo 合金単結晶 $(110)_\beta$ 板面における 623K での時効硬化曲線と ω サイズおよび EDS による ω 相の直接組成分析結果を示す．硬さの測定には試料表面の焼入れ皮膜を除去する目的で約 50 μ m だけ機械研磨を施し試験を行った．硬化曲線において焼入れ時点の硬さは約 270Hv であり，時効に伴って硬化し，約 11 日 ($ta=1x10^6$ s) で約 500Hv の最大硬さに到達する．その後は緩やかに軟化傾向をたどり，約二年間 ($ta=6.3x10^7$ s) で約 380Hv まで低下した．また Fig.2−1 の結果と比較すると $ta=1x10^5$ s 材において，Ar 雰囲気中時効と真空中時効とで試料内部の硬さに違いが認められないことがわかった．

ω サイズの測定には硬さ試験を行った同一単結晶試料を用い，測定は TEM によって ω 相の DF 像観察を行い，試料が薄膜であることを考慮して，最もサイズが大きく且つ ω 粒子同士が重なっていない孤立した ω 粒子の長軸長さを測定した．ω サイズ変化は焼入れ時点で約 10nm 以下の非常に微細な粒子で，約 1 日 ($ta=1x10^5$ s) の潜伏期間を経て急激に大きくなりはじめ，$1x10^6$ s で最大の 100nm まで成長した．しかし，その後の時効においては二年間時効しても ω サイズにほとんど変化は認められなかった．また，EDS によって ω 相の直接組成分析の結果，焼入れ ω でさえも元々の組成 (14mass%Mo) より Mo 濃度が低下しており，約 $1x10^5$ s 時効付近から急激に Mo 濃度が低下し，$1x10^6$ s で 3mass%Mo となった．それ以降はほとんど組成変化は認められず，丁度 ω サイズ曲線と対称的な曲線となった．TEM 観察による組織観察の結果では，焼入れ材から二年間時効材に至るまで全て $\beta+\omega$ の二相組織であり，二年間時効材でさえも α 相の析出は認められなかった．

2-3-2. ω 相の HR−TEM 観察とマルチスライスシミュレーション

時効に伴う ω 相の構造変化を調べるため HR−TEM によって観察を行った．格子像はフォーカスによって大きく変化するため，シェルツアーフォーカス[†1]近傍で撮影を行った．その結果 ω 相の格子像は二種類に大別され，**Fig.2−6** に典型的な β 相および ω 相の HR−TEM 像を示す．(a) は $1x10^6$ s 時効材の $(110)_\beta$ 格子像，(b) は焼入れ ω の $(11\bar{2}0)_\omega$ 格子像，(c) は $1x10^6$ s 時効材の $(11\bar{2}0)_\omega$ 格子像である．いずれも横（水平）方向が $[\bar{1}11]_\beta // [0001]_\omega$ で，縦方向が $[1\bar{1}2]_\beta // [10\bar{1}0]_\omega$ の方位関係を有する．β 相には斜め方向に $(1\bar{1}0)_\beta$ 格子縞 (d=0.23nm) と，それとは直交して $(002)_\beta$ 格子縞 (d=0.16nm) が認められる．焼入れ ω では $(1\bar{1}0)_\beta$ 格子縞と平行に $(10\bar{1}1)_\omega$ 格子縞 (d=0.23nm) と，横方向に $(10\bar{1}0)_\omega$ (d=0.40nm) および縦方向に $(0001)_\omega$

[†1] シェルツアーフォーカス (ε_s)=$1.2Cs^{1/2}\lambda^{1/2}$, Cs; 球面収差係数，λ ; 電子線の波長．EM−002B で 200kV 使用の場合，ε_s =38nm (under focus)

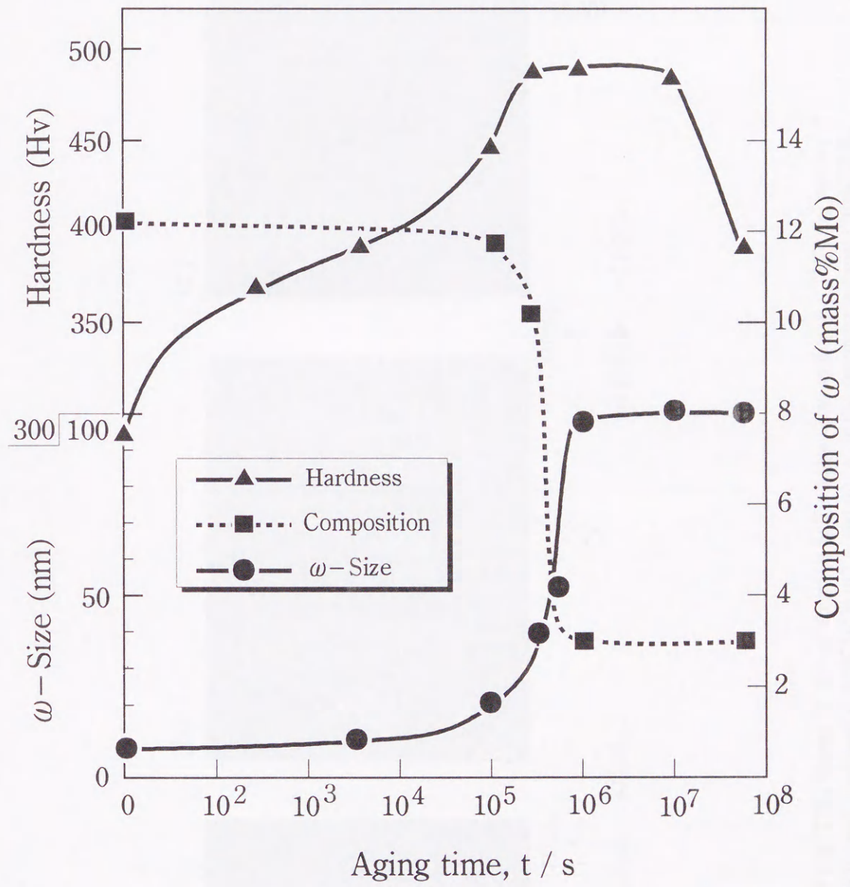


Fig.2−5 Characteristic change in hardness (▲), in ω−size (●), and in composition of ω (■) of Ti−14Mo alloy with aging at 623K.

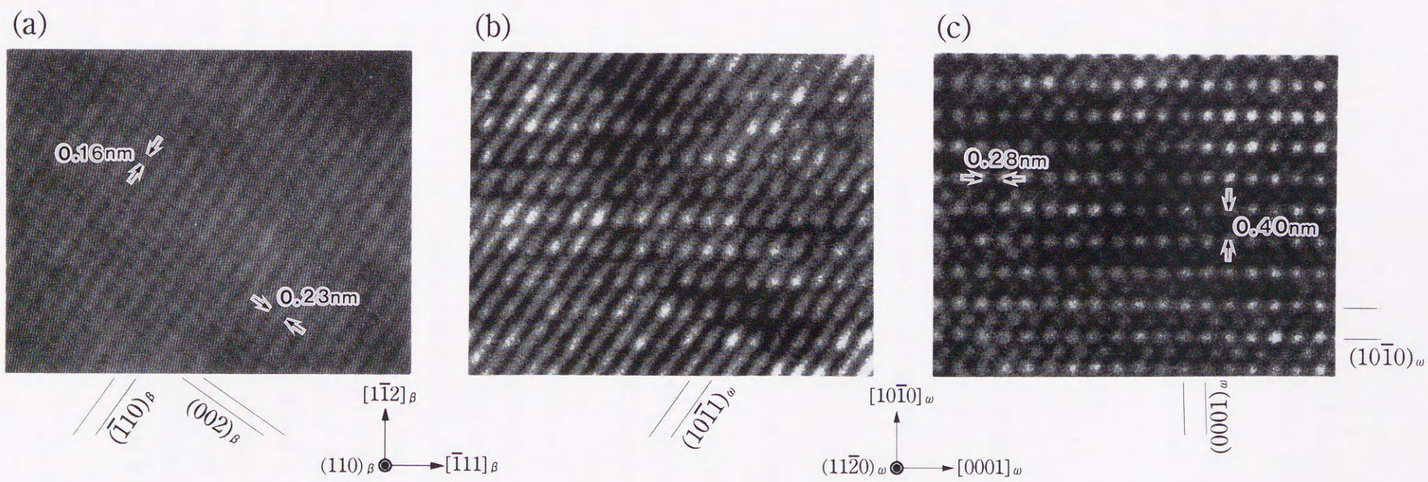


Fig.2-6 Typical HR-TEM images of $\beta \sim \omega$ structure in Ti-14Mo alloy, zone axis // [110]. (a) and (c); β and ω phases in the specimen aged at 623K for 1×10^6 s, and (b); ω in the specimen quenched from 1223K.

格子縞 (d=0.28nm) が認められる．一方，時効 ω では焼入れ ω とよく似ているが，$(10\bar{1}0)_\omega$ と $(0001)_\omega$ の格子縞がよりはっきりと現れており，両者において構造が異なっていると考えられる．

Fig.2−7 は Fig.2−6 の格子像の MSS 解析を行うため用いた β と ω 構造ユニットのモデルを示す．いずれのモデルも Fig.2−6 の方位関係に適合させるため，**a** 軸を水平方向に $[\bar{1}11]_\beta/2$（｜**a**｜=0.28nm）とし，**b** 軸を鉛直方向に $[11\bar{2}]_\beta$（｜**b**｜=0.80nm），**c** 軸を紙面上下方向に $[110]_\beta$（｜**c**｜=0.46nm）とするユニットセルを設定した．このユニットセルにおいて β 相と ideal ω 相の原子座標は以下の通りである．

β 相　　：① (0,0,0), ② (0,1/2,1/2), ③ (1/3,1/3,0), ④ (2/3,2/3,0), ⑤ (2/3,1/6,1/2), ⑥ (1/3,5/6,1/2)
ideal ω 相：① (0,0,0), ② (0,1/2,1/2), ③ (1/2,1/3,0), ④ (1/2,2/3,0), ⑤ (1/2,1/6,1/2), ⑥ (1/2,5/6,1/2)

β 相を ω 変態率（R）0% とし，ideal ω 相を 100% の変態率とすると，変態率 R を使って一般的な ω 相の構造を以下のように表すことができる．

変態率 R の ω 相：
① (0,0,0), ② (0,1/2,1/2), ③ (1/3+R/6,1/3,0), ④ (2/3−R/6,2/3,0), ⑤ (2/3−R/6,1/6,1/2), ⑥ (1/3+R/6,5/6,1/2)

また，計算で用いた原子散乱因子（f）は ω 相が均一固溶体であるとし，Ti と Mo の平均原子散乱因子を使用した．例えば ω 相の組成が Ti−$x$at%Mo の場合，$f=(1-x)\cdot f_{Ti}+x\cdot f_{Mo}$ とした．主な光学定数は加速電圧 200kV，球面収差係数 Cs=0.4mm，光学分解能 0.14nm とし，試料の厚さは 18.4nm で MSS を行った．

Fig.2−8 は Fig.2−7 のモデルを用いて MSS を行った結果を示す．上から大きく三段の画像群は，それぞれ組成を 14mass%Mo，10mass%Mo，5mass%Mo として MSS を行った結果である．また左から右にかけての画像列は ω 変態率に伴う画像の変化で，一番左側の β から変態率を 20% づつ変化させ，一番右側で ideal ω の構造となっている．さらに各段の上から三行の画像はそれぞれアンダーフォーカス (UF) 30nm, 25nm, 20nm の MSS 像に対応している．14Mo の β（変態率 0%, UF=30nm）では左斜め下方向に $(1\bar{1}0)_\beta$ の格子縞がはっきりと現れており，それとは直交した $(002)_\beta$ 格子縞もわずかに認められる．rumple ω になると変態率が 20% でも横方向に $(10\bar{1}0)_\omega$ 格子縞と縦方向に $(0001)_\omega$ 格子縞が現れてくることがわかった．変態率 20 ～ 40% の範囲で最もはっきり現れる格子縞は $(\bar{1}10)_\beta$ と一致する $(10\bar{1}1)_\omega$ 格子縞であった．一方，変態率 80 ～ 100% ではむしろ $(10\bar{1}0)_\omega$ と $(0001)_\omega$ 格子縞が強調されて現れており，変態率の少ない ω 構造とは明らかに異なることがわかる．組成変化に伴う画像の変化は構造変化に伴う画像変化に比べ差違が少なく，HR−TEM 像観察から ω 相の組成を決定するには不適当であると考えられる．

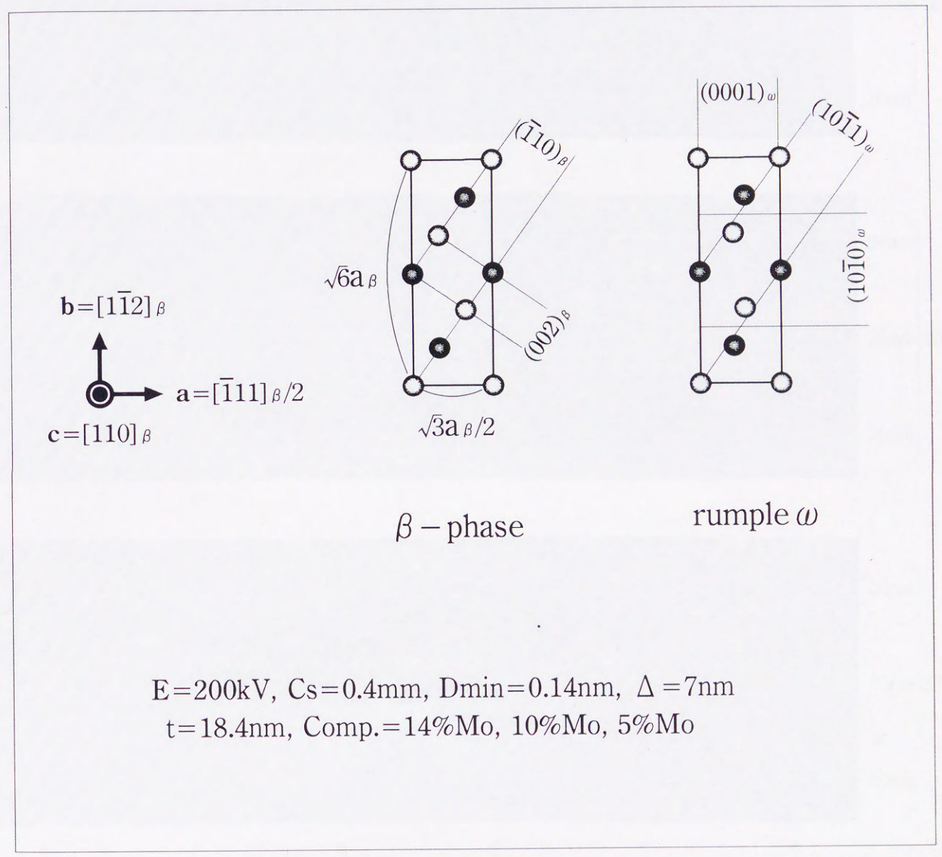


Fig.2−7 Model for multi−slice simulation (MSS) of β and ω phases.

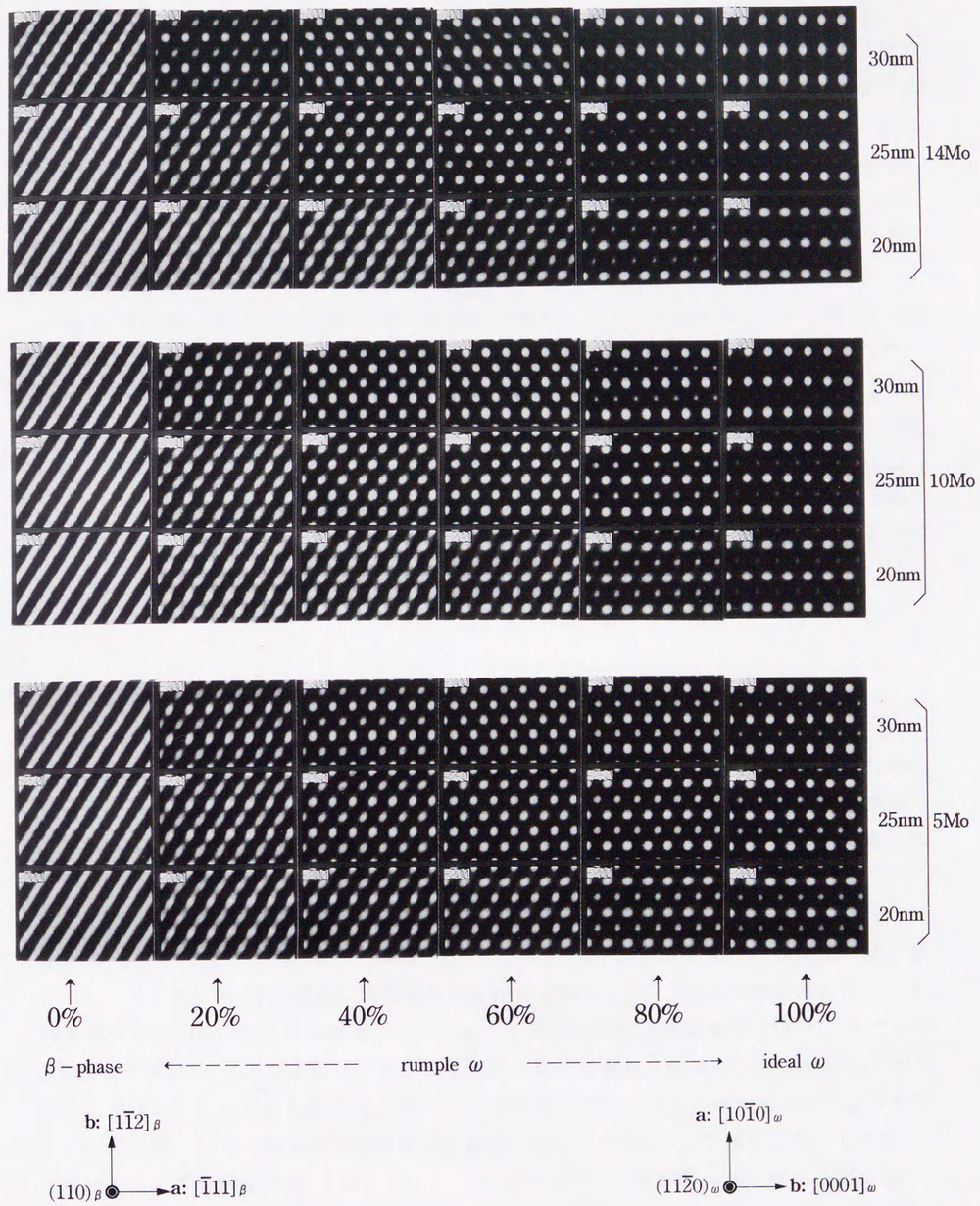


Fig.2–8 MSS through–focus images of $\beta \sim \omega$ structure changing the composition and the rate of transformation.

ω相には四つのバリアントが存在し，$(110)_\beta$面からの観察では二つのωバリアント（Fig.1−3参照）がFig.2−8で見られたような格子像として観察できる．しかし他の二つのωバリアントについては，同じ$(110)_\beta$面から観察すると，β相と同じ回折図形を示すため区別ができないと考えられる．そこで，$(110)_\beta$面上で通常観察できないω相（ω_{uv}）についてもMSS解析を行った．**Fig.2−9**はMSSに用いたω_{uv}のユニットセルのモデルを示す．計算の都合上**a**軸は$[1\bar{1}0]_\beta$（$|\mathbf{a}|$=0.46nm），**b**軸は$3[001]_\beta$（$|\mathbf{b}|$=0.98nm），**c**軸は$3[110]_\beta$（$|\mathbf{c}|$=1.38nm）とし，原子座標36個をもつω_{uv}ユニットを**c**軸方向から観察することにした．

Fig.2−10のMSS像は5mass%Moの原子散乱因子を用い，光学定数はFig.2−8で用いたものと同じとし，試料厚さは19.3nmとした．結晶方位は横方向に$[1\bar{1}0]_\beta$，縦方向に$[001]_\beta$で，Fig.2−9のモデルにおいて**c**軸から観察した像となっている．左列から右列にかけてβ相→ideal ωまで変態率20%づつ変化させており，縦の並びはスルーフォーカス像となっている．ω相では縦方向に$(11\bar{2}0)_\omega$格子縞(d=0.23nm)が明瞭に現れており，フォーカスによって，それとは直交した$(20\bar{2}1)_\omega$格子縞(d=0.16nm)が認められる．そして，$(20\bar{2}1)_\omega$格子縞は変態率100%のω構造でさえも出現することから，$(110)_\beta$面からのHR−TEM観察においてはβ相とこのようなωバリアントとは全く区別できないことがわかった．

2-3-3. TEM試料作製条件による構造の変化

TEM試料作製の問題は古くから指摘されており[4]，特に電解研磨法において薄膜による自発変態[5]や水素化合物[6]の形成など元々の組織観察に間違った結果を与える要因と成りかねない．そこで予めTEM試料作製法を確立しておくことがTEMを利用して解析を行う上で最も重要である．

イオンミリングか電解研磨のどちらの研磨法が適切であるかを調べるために，623Kで1×10^6 s時効材を電解研磨によって薄膜化し，これをTEM観察した後，さらにその試料をイオンミリングしてTEM観察した結果を**Fig.2−11**(a)(b)に示す．(a)の電解研磨だけによるTEM試料では$(110)_\beta$だけの回折像となっており，ω相のスポットは観察されず，全ての回折スポットはシャープではない．さらに収束電子線回折条件で菊池パターンが認められないことやベンドコンタ等も観察されないことが特徴的であった．また試料中にはコントラストは弱いが，バンド状の生成物も幾つか観察された．一方，(a)の試料に対してさらにイオンミリングを行った(b)では，シャープな$\beta+\omega$の回折像が得られ，試料全面に渡ってベンドコンタが観察された．また，バンド状生成物などは全く認められず，正常な組織であると判断された．すなわち長時間時効によって構造が不安定になっている試料に対して，電解研磨のような低温，電解液および液流といった条件は，薄膜領域での構造変化や

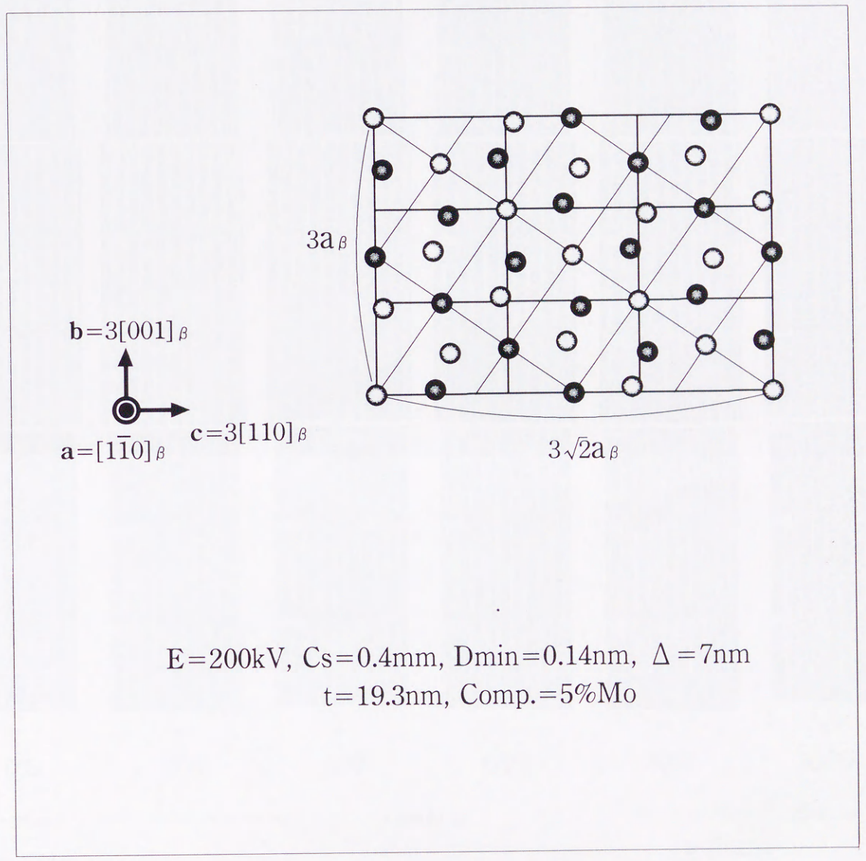


Fig.2−9 Model for MSS of the other ω variant which is indistinguishable from β matrix on (110) projection.

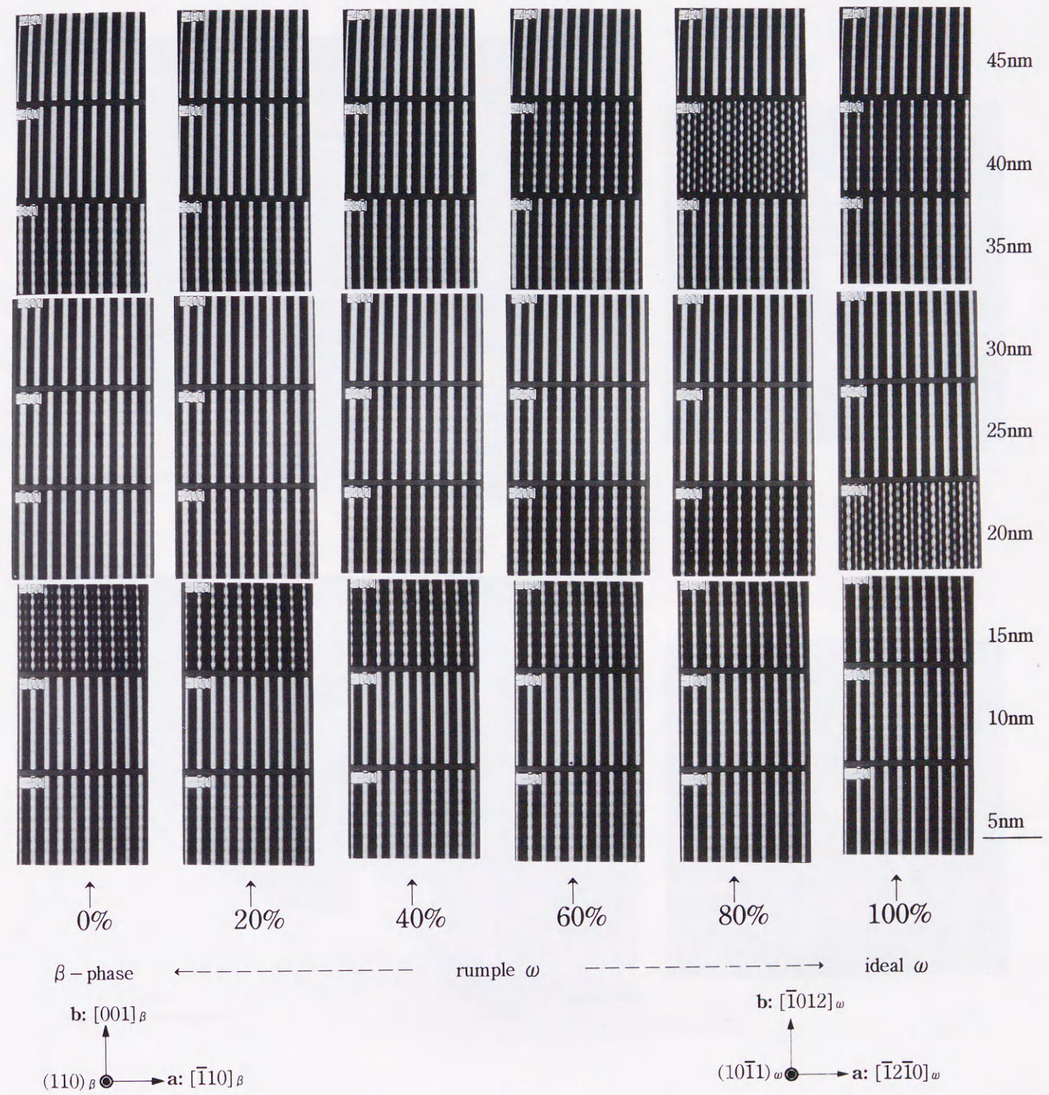


Fig.2–10 MSS through–focus images using the model in Fig.2–9 changing the rate of transformation. Atom scattering factor used is that of Ti–5mass%Mo, the other parameters are same as them in Fig.2–8 except for thickness.

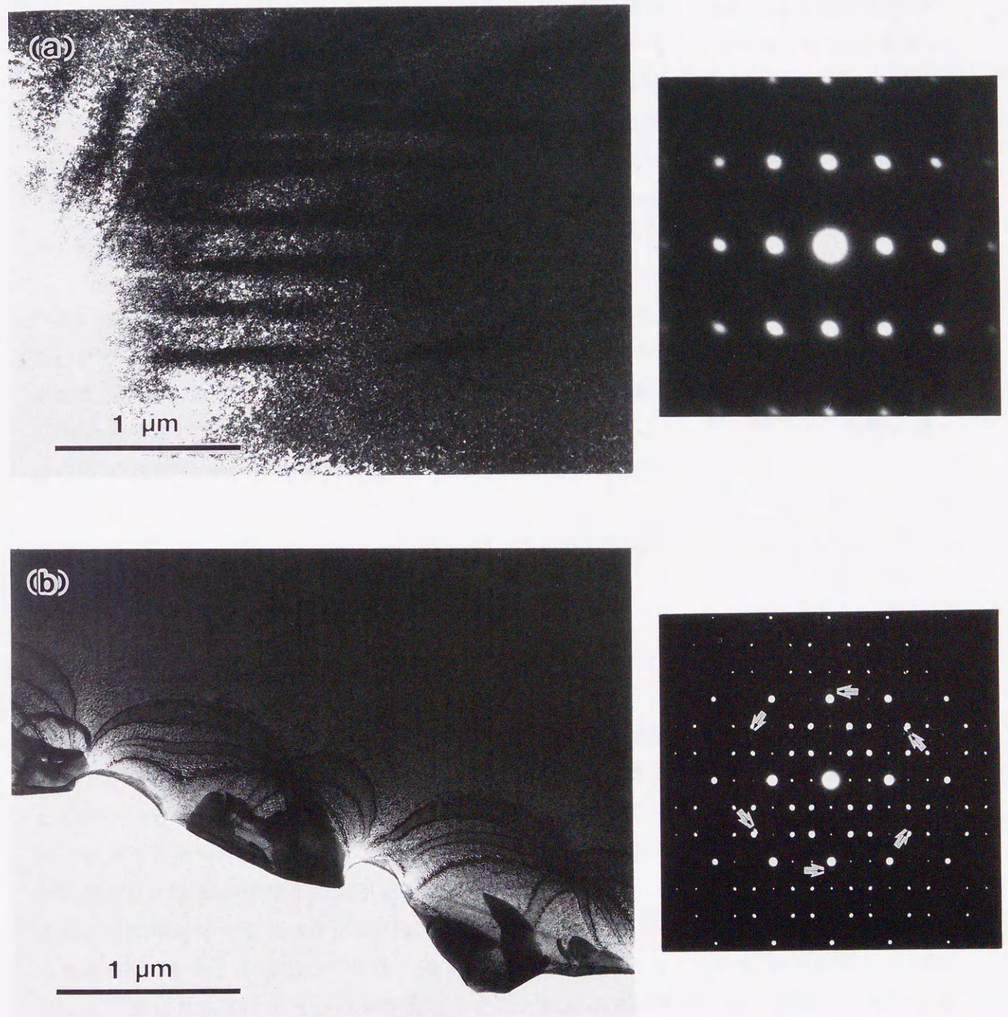


Fig.2-11 Change of structure depending on thinning techniques of TEM foil. (a);Ti-14Mo aged at 623K for 1×10^6 s thinned by electrolytic polishing, (b);the same sample of (a) applied by ion-milling in addition.

変形の導入を引き起こすものと考えられ，電解研磨法は適当な研磨法ではないといえる[†2]．

イオンミリングの試料については $\beta+\omega$ による回折だけでなく Fig.2−11(b) の SAD 中の矢印で示すように，多少すじを引いた回折像 (streak) が現れている．この streak は 623K における全ての時効材だけでなく，焼入れ材についても共通して現れた．イオンミリング中の温度上昇を測定した結果，試料台において約 333 ～ 343K で比較的低温であったが，試料先端部における実際の温度は測定不可能であった．現段階ではこれらが材料固有の相であるのか，あるいはイオンミリング中に発生する熱が局所的な α 変態の進行を引起こしたものであるかはわからない．

[†2] 長時間時効材の TEM 試料作製において，電解研磨が常に異なる構造・組織を出現させるわけではない．電解研磨前の予備研磨条件か，電解研磨時間などによっては正常な組織を現すこともある．しかし，同一条件下で電解研磨を行えば，長時間時効材について正常な TEM 試料を作製できる確率はかなり低いことから適当ではないと判断した．電解研磨法も ta < 1×10^{5} s までの時効材に対しては正常な研磨が行える．

2-4. 考察

2-4-1. 623K 等温時効に伴う ω 相の成長

Fig.2−1 の結果から時効雰囲気が大気中と Ar 気流中とで約 50Hv もの硬さに違いが生じていることがわかった．大気中の窒素や酸素は侵入型元素であると同時に Ti 合金における α 安定化元素であり，ω 相の生成を抑えることが知られている[(7),(8)]．同じ 623K 時効時間において大気中時効硬化が著しいことは，ω 相の生成が抑制され硬化が遅れる効果より，侵入型原子による固溶硬化の方が硬さの上昇に大きく寄与していることを示唆している．また，大気中時効材を約 400 μ m 内部まで研磨すると，Ar 雰囲気時効材での内部硬さ（約 450Hv）と等しくなることから，侵入型元素の拡散がかなり速いものであるといえる．従って，時効雰囲気は不活性ガスか真空中で行われる必要があり，硬さは表面から 50 μ m 以上内部での硬度値を基準とすべきであることがわかった．

Fig.2−5 の時効硬化曲線は全て表面から 50 μ m 以上内部での硬さであり，時効雰囲気も真空中である．時効によって ω 相が成長するとともに硬化するが，623K 時効では約 100nm が最大の ω サイズであり，この時点で ω 相の成長は止まり，硬化もそれ以上は進まないことがわかる．しかしながら，二年間時効しても ω サイズ・組成共に変化が見られないのに対し，硬さは明らかに低下している．これらの結果から，硬さを支配する因子が ω 相の成長サイズだけではないといえる．このことは時効初期の ω サイズの潜伏期間についてもあ

てはまると思われるが，この場合ω相が微細であるため組成分析が非常に困難であり，次節(2-4-2)で述べる分析誤差を考慮すると組成変化がないとは言い難い．

Fig.2-5の結果からω相成長に伴う硬化機構について考察を進める．時効初期ではωサイズに大きな変化は見られず，焼入れωと $1x10^5$ s時効ωとを比較すると同程度のサイズである．しかし形態的には後者の時効ωの方がより明瞭な楕円体を形成しており，個々のω粒子として識別できるようになるのが特徴である．従って，焼入れωでは溶質原子濃度の低い領域がωエンブリオとして形成され，時効によってωエンブリオのまわりの溶質原子は排出されるとともに，組成境界がはっきりとしたω領域を形成するようになると考えられる．この時点で既に硬化が起こる原因として，ωエンブリオがω核へと変化することによって発生する歪み場が考えられる．さらに時効が進展すると長距離拡散が行われ，ω相が粗大化するとともに歪みエネルギーは蓄積され硬化は促進される．しかしながら，$1x10^6$ sの時効でβ相とω相とは安定組成となり，ω相の成長も停止する．その後の時効（$t>1x10^6$ s）による熱エネルギーは蓄積された歪みエネルギーを解放するために消費され，その結果次第に軟化してゆくものと考えられる．従って過時効によって軟化した時効ω相は，何らかの変形や熱エネルギーを介して容易にα相へと変態できるなど，構造が非常に不安定になっていると考えられる．但し623K程度の時効温度ではω→α相へ変態するための駆動力が低く，この変態が起こるためには数年間の歳月を要することになる．過時効軟化の度合いはω相の構造不安定性，あるいはω相の変形能を考える上でよい尺度になると考えられる．

2-4-2. ω相の組成分析

HR-TEM観察はω相の研究を行う上で非常に有力な手法であり，MSSを併用してω相の変態率を推定できることがわかった．Fig.2-8のMSSと組成分析の結果を基にFig.2-6のHR-TEM像を考察すると，焼入れωでは変態率20%程度の構造であり，$1x10^6$ s時効材のω相では変態率80～100%であると判断できる．しかしω相の格子像からω相の組成を判断することは困難であり，MSS解析自体もある程度EDSによる組成分析データに頼らざるをえない結果となった．

Fig.2-10で示されたように$\{110\}_\beta$面上で通常観察できないω_{uv}については，β母相との区別ができず注意が必要であるが，実際のTEM観察において $1x10^6$ s時効材のようにω相が粗大化している場合には，β相とω相とで組成が大きく異なるため回折コントラスト法によってω_{uv}は粒子としてはっきりと区別ができるようになる．従ってω相が微細な場合にのみβとω_{uv}の識別に注意を払う必要があるといえる．

EDS分析によるω相内部の溶質原子濃度が高い結果を示す報告[9]は，その分析方法に

問題があると考えられる．すなわち，文献(9)での分析条件は，①使用した集束レンズ絞り(CA)に通常のMo製薄板絞りを用いていること，②ω相の暗視野観察条件で分析を行っていること，③TiKα線(4.5keV)とMoLα線(2.3keV)のピーク高さの比を用いて定量化を行っている点が，分析値の信頼性を低下させている原因と考えられる．すなわち加速された電子線がMo薄板CAで止められた場合，発生する制動放射X線はCAを透過し，試料全面に照射されるため分析値が平均化されることになる．また対物絞り(OA)を使用して暗視野条件で分析を行えば，OAによって止められたダイレクトビームや回折ビームは反射電子線や制動放射X線を発生させ，これらが再び試料を照射し正確な測定はできなくなる[10]．さらに定量化においてTiKα線(4.5keV)とMoLα線(2.3keV)のピーク高さの比を用いる場合，MoLα線のエネルギーは著しく低いため，測定中に試料汚染(contamination)が発生すれば，contaminationによってMoLα線が吸収されやすいなどの問題がある．本実験ではこれらの点に留意してPt厚板CAの採用およびOAを用いない条件で測定を行い，TiKα線とMoKα線(17.5keV)で定量解析を行った．従って，たとえcontaminationが発生してもMoLα線と比べMoKα線の吸収効果は少ないものと考えられる．なお分析はωサイズが大きい場合(～100nm)には非常に容易で，14nm径の電子線プローブを使用し短時間で測定が行えた．一方，時効初期でωサイズの小さいもの(～10nm)に対しては，2nm径の電子線プローブを使用し，TVモニター上でプローブ内にω相特有の$(10\bar{1}0)_\omega$と$(0001)_\omega$格子縞を確認しながら検出を行った．分析するω相は試料のエッジ付近の最も薄膜領域で孤立したω相を選定したため，発生するX線強度が少なく，一点の分析に非常に時間(約20～40min)をかけて行ったが，最後まではっきりとω相の格子像が観察できるほどcontaminationは少ないものであった．もしcontaminationの影響があるとすれば，TiKα線の方が吸収されやすく相対的にMo濃度が高まる結果となるはずである．しかしながらωサイズの小さなものについての分析値は，ωサイズの大きなものと比較して幾分誤差が大きくなっていると考えられる．その他に試料作製上における問題としてイオンミリングによる元素間のスパッタ効率の違いが考えられる．Ti-Mo合金の場合Tiの方がMoよりスパッタされやすく，優先スパッタが発生するとすれば，この場合にもMo濃度が高まるはずである．

以上の理由からEDSによる分析誤差はω相のMo濃度を高める結果を導くが，実際の分析結果はいずれもω相のMo濃度が低く，本実験での組成分析は十分信頼できるものと考えられる．従って，ω相の構造が窮屈な原子配列をもつためω相内部では原子半径の小さな溶質原子濃度が高まるとする考え方[9]は間違いであると言えよう．

2-5. 結言

準安定β型 Ti-14mass%Mo 合金の 623K 時効特性を調べるため，硬さ，TEM 観察，EDS 分析および MSS を行い，以下のことが明らかとなった．

(1) 大気中の時効では酸素や窒素など侵入型元素が硬さに大きく寄与するため，時効雰囲気は不活性ガスや真空中で行う必要がある．また，焼入れ皮膜表面から約 50 μm 内部で硬さは一定値となる．

(2) 623K 時効によって硬さは上昇し，$1x10^6$ s で最大硬さとなる．その後の時効によってはωサイズ，組成ともに変化が認められないが軟化が進行する．従って，硬さを支配する因子はω相の成長だけでなく，それに伴う歪み場が大きく影響していることを示唆した．

(3) HR-TEM 観察によるω相の格子像と MSS からω相の構造（変態率）が推定できたが，組成については EDS 分析が必要であることがわかった．

(4) EDS 分析の結果からω相内部では常に溶質原子濃度が低下しており，$1x10^6$ s 時効以降ではほとんど組成変化は認められないことがわかった．

(5) TEM 試料作製において長時間時効材のようにω相が粗大化した試料では構造が不安定であるため，電解研磨によって組織が変化することがあり，イオンミリングによる研磨が望ましい．

文献

(1) B.S.Hickman: J. Inst. Metals, **96**(1968),330.

(2) B.S.Hickman: Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969),1329.

(3) 堀内繁雄，松井良人：日本結晶学会誌，**25**(1983),3.

(4) M.J.Blackburn and J.Cc.Williams: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968),2461.

(5) R.A.Spurling, C.G.Rhodes and J.C.Williams: Met. Trans., **5**(1974),2597.

(6) C.G.Rhodes and J.C.Williams: Met. Trans., **6**(1975),1670.

(7) F.H.Froes, C.F.Yolton, J.M.Capenos, MG.H.Wells and J.C.Williams, Met. Trans.,**11**(1980),21.

(8) J.C.Williams, D. de Fontaine and N.E.Paton: Met. Trans.,**4**(1973),2701.

(9) Y.Takemoto and M.Hida: Scripta Met., **25**(1991),299.

(10) D.B.Williams:Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science,Philips Elect. Inst.(1984).

第３章 Ti-14Mo 合金単結晶の時効に伴う引張り変形挙動の変化

3-1. 緒言

急冷整合（commensurate）ω相[1]を含む格子不安定なβ型 Ti 合金では，{332}<113> 双晶変形による著しい延性を示すが，時効に伴って {112}<111> すべり変形へと遷移する[2]とともに，中間遷移相である時効整合ω相の生成が合金の延性を著しく低下させることが知られている．そして実用上は時効ω相の生成を避けるために，高温焼き戻しによってα＋βの二相共存状態で使用され，脆化の原因究明についてはあえて行われていなかったようである．時効ω相による脆化の原因としては，Silcock[3]は次のように考察している．時効ω相（β相との方位関係は $[111]_\beta//[0001]_\omega$，$(110)_\beta//(11\bar{2}0)_\omega$，４つの兄弟晶がある）は $(0001)_\omega$面内に形成された最近接原子が強い結合をもっているため，すべりベクトル $(a/2)[111]_\beta$ が剪断的に１つの兄弟晶 $(0001)_\omega$面を垂直方向に切断できても，他の３つの兄弟晶の強い結合が有効に働く $\{40\bar{4}1\}_\omega$ 面を切断するには，極めて大きな変形抵抗が課せられる．また時効の進行に伴う $(0001)_\omega$面内原子間の結合強度の変化のほかに，ω粒子のサイズ，ω相粒子の平均間隔等が時効材の強度を決めているとしている．したがって，ω相の形成による脆化は，ω相そのものが本質的に脆いのではなく，ω相がβ相の降伏強度をβ相の脆性破壊（へき開破壊）強度以上に，上昇させるためと推測している．

この脆性破壊の原因を更に検討すると，延性低下には大別して二種類の変形機構が考えられる．ひとつは結晶のすべり変形が阻止されてへき開破壊へ移行する場合で，bcc における低温脆性が代表的な現象として知られており，この場合 bcc のへき開面は通常 {001} である[4]．第二には極端な不均一すべり変形に移行する場合である．これは加工硬化領域が伝播せず，塑性波の伝播速度がゼロに近づくためにおきるもので，延性材料におけるくびれ発生（塑性不安定の発現）から，非晶質のようにくびれが極端に局在化したものまで様々な状態が認められ，それに応じてくびれ発生とその成長拡大の機構も多様であると考えられている．

破断前に現れる不均一変形に関しては，Ti 合金の引張り変形様式の研究で Hida らが指摘した[5]ように，応力誘起による相変態がかかわっており，この新しい相の形成が局所変形，すなわち加工軟化を引き起こす可能性をもっている．この塑性不安定性の応力誘起相変態の立場は，金属の水素脆性における，応力集中点での化合物の生成に伴う遅れ破壊[6]と類似しているが，局所変形における誘起生成相には，双晶，熱弾性マルテンサイト相，逆変態相，空孔の集合析出（ボイドの発生），さらにはアモルファス中の応力緩和生成物の形成まで考慮されるべきである[1]．

この章では Ti−14mass%Mo の変形様式の遷移，特にその過渡的状態と時効 ω 相の形成による脆化機構を検討するために，単結晶の引張り試験において変形様式の時効に伴う変化を，光学顕微鏡，干渉顕微鏡，走査電顕 (SEM) による表面観察とプリセッションカメラによって調べた．

3-2. 実験方法

単結晶は Ti−14mass%Mo 合金（以後，14Mo 合金とと呼称する）ロッド材を帯融法により育成し[5,7]，試料板面が $(\bar{1}10)$ となるように，ファイン・カッターで約 1mm 厚さの板材を切り出した．**Fig.3−1** 中に切り出した板状試料を放電加工により作成した引張り試験片の形状と結晶方位（板面 $(\bar{1}10)$，側面 $(33\bar{1})$，引張り方向 [116]）を示す．β 単相[†1]にするための熱処理は次のように行った．機械研磨によって放電加工層を除去した引張り試験片を石英管に真空封入 (1.33×10^{-4} Pa) し，1223K で 4.5ks の溶体化後，氷水中で石英管を破砕し急冷した（以後，焼入れ試料を AQ 材と略称する）．引き続き 2 枚の AQ 材を 1 枚ずつ真空封入し，一つは 623K で 250s，もう一つは 623K で 1×10^5 s の時効処理を施した[†2]（以後，この時効材をそれぞれ AG(S)，AG(L) 材と略称する）．AQ, AG 材とも板面および側面を機械的研磨により約 30 μ m 除去し，さらに電解研磨を施し引張り試験片とした．このように調整した試料でも表層部と中心部で材質が異なる可能性のあることは避けられない[5,7]．

引張り試験は室温にて歪速度 8.33×10^{-4} s^{-1} で破断まで行った．破断試料の組織観察には光学顕微鏡，干渉顕微鏡による表面トレース観察と SEM による破断面の観察を行った．X 線プリセッション用試料は破断部近傍を残すようにファイン・カッターで切り出し，切断面の加工歪を化学研磨（フッ酸：硝酸 =1:1) により除去し，それをゴニオヘッドにとりつけた．この試料の <110> と X 線（Mo ターゲット使用，フィルターなし）とを直交させて，$[\bar{1}10]$ zone axis のプリセッション写真を撮影した．

---

†1 厳密には β ＋焼入れ ω 相である．後者の形成は避けられない．

†2 表面に焼入れ時の酸化被膜をつけたまま時効処理を施した．

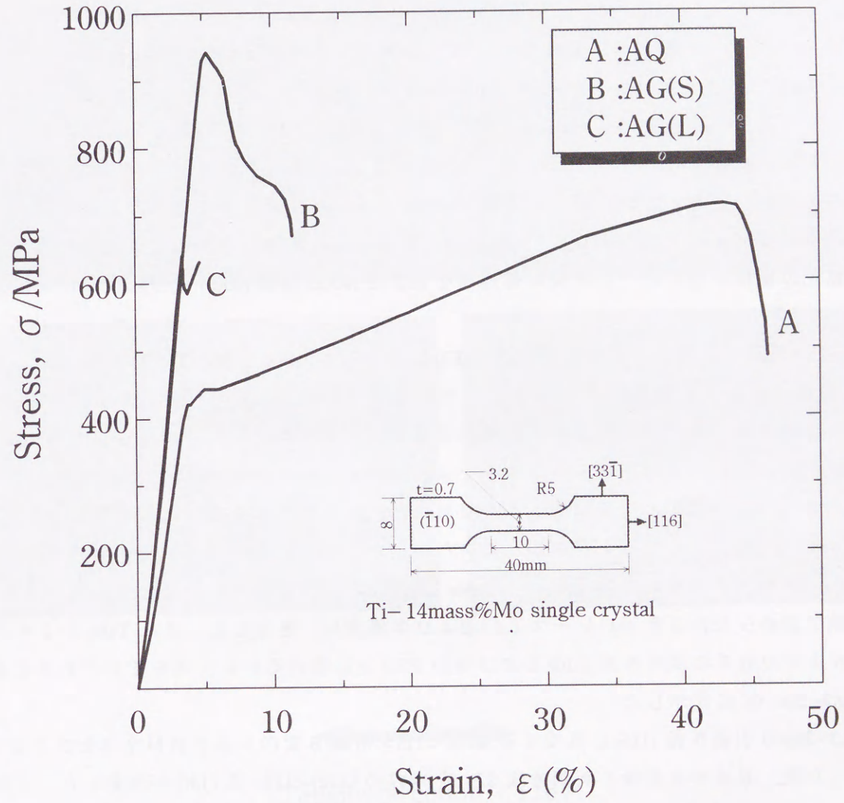


Fig.3−1 Stress−strain curves of Ti−14Mo alloy single crystals deformed in tension at room temperature; AQ denotes as−quenched specimen, AG(S) denotes aged one at 623K for 250s and AG(L) denotes aged one at 623K for 1×10^5 s. The shape, size and orientation of the specimen are also shown.

3-3. 実験結果

3-3-1. 引張り試験と表面観察

AQ, AG(S) および AG(L) 材の公称応力－公称歪曲線を Fig.3−1 に示す. AQ 材は格子不安定な β 型 Ti 合金に特有の高い延性を示した. 試験片形状が異なるので直接比較はできないが, Hida らが行った引張り方向が <110> の場合[5]に比べ, 加工硬化が比較的低歪領域から生じた. 引張り強さは, Hida ら[5]の 480MPa に対して本実験では, 750MPa であり, 伸びは 62% に対して 44% にとどまった. AG(S) 材は AQ 材より弾性域での勾配は大きく, 約 10% の破断伸びを示した. 最大応力は 931MPa であった. 降伏後の応力の急激な降下は, 多結晶材で指摘されているように[1]短時間の時効によって塑性波の伝播速度の異常による加工軟化の様相を呈した. 長時間時効処理を施した AG(L) 材は AG(S) 材と同じ弾性勾配を示した.

AQ 材の引張り試験後の表面観察結果を **Fig.3−2** に示す. Fig.3−2(a) は試料板面全体, (b) は (a) を拡大した平行部板面, (c) は側面の光顕写真である. 板面の干渉顕微鏡による観察結果も含めて変形帯は双晶のごとき直線的で薄いレンズ状コントラストを示した. 破断まで変形させたため, 変形量が多いところでは初期シュミット因子(S.F.)の小さい系まで作動しており, 高い精度の二面解析は困難であった. 本実験で観察された変形帯は伸び型の {332}<113> 双晶を主とする系が作動していた. しかし {112}<111> 系についてはすべり変形の可能性を否定するものではない. **Table 3−1** には {332}<113> と {112}<111> 系の S.F. と本実験で認められた活動面トレース(○および半黒丸印)を示した. また Table 3−1 中の A ～ N までの各系の試料板面 $(\bar{1}10)$ および側面 $(\overline{33}1)$ 上に現れるトレースをそれぞれまとめて **Fig.3−3**(a), (b) に図示した.

Fig.3−2(a) は引張り軸 [116] と直交する {332}<113> 系 A, B 変形双晶が試料全体をひととおり覆った後, 写真中央を除く両側では S.F. が 0.447 の {112}<111> 系(J,K) が作動した. この板面上のトレースは系 A, B と平行ではなく, 時計方向に約 10°程傾いていた. Fig.3−2(b) は (a) の一部を拡大したもので, 板面には双晶 A, B の間に細かいトレースが認められた. これは S.F. が 0.156 の {332}<113> 双晶系の F であると判定された[†3]. さらに {332}<113> 系 C,D または {112}<111> 系の I の双晶もわずかに認められるようである. SEM 観察によれば, AQ 材の破面はディンプルで構成されており, それらディンプルが試料幅の方向に帯状に集合し, 側面から延性破壊が進んだことを示す特徴ある破面組織が認められた.

[†3] 大きく粗い双晶の間に入る細かい双晶 (accomodation twin) は必ずしも伸び型でなく縮み型の双晶も考慮すべきであるが, 本研究ではすべて伸び型の双晶として検討を進めた.

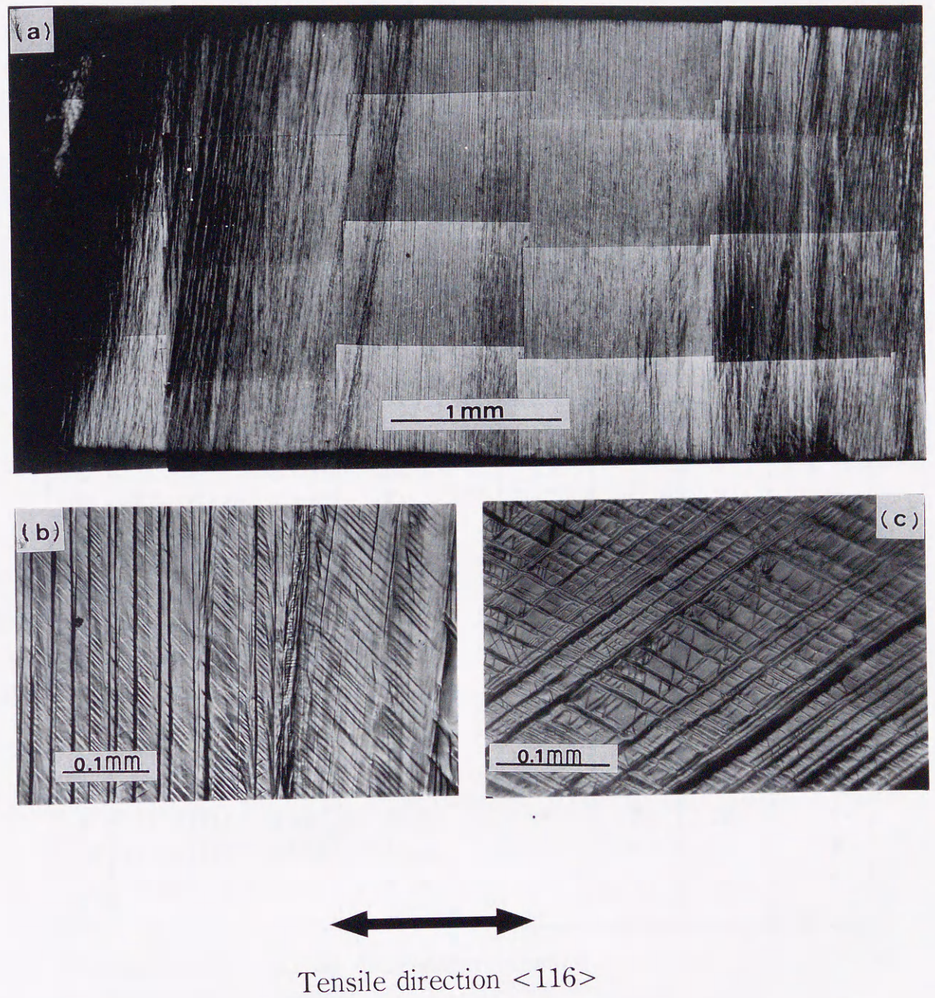


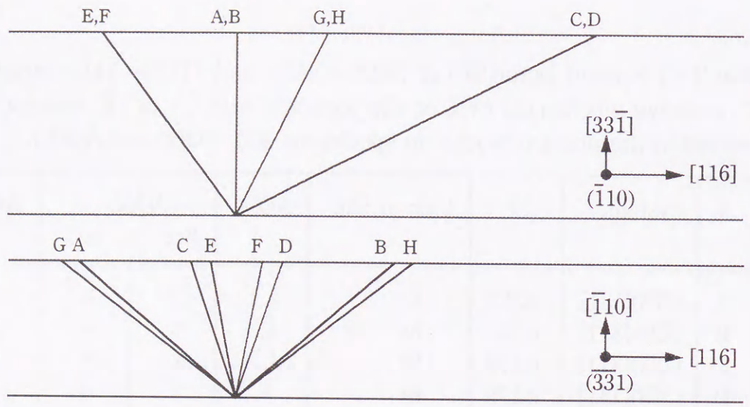
Fig.3−2 Optical micrographs taken from the specimen AQ; (a) a wide view of the top surface on which fine traces are introduced by mechanical twinning of systems A and B in Table 3−1; (b) a high magnification micrograph of (a) on which some other fine traces are observed as explained by {112}<111> systems; (c) high magnification micrograph of the side surface. Trace analysis are shown in Table 3−1 and Fig.3−3.

Table 3–1 Schmid factor(SF) of {332}<113> and {112}<111> sysytems, and operative mechanical twin or slip (denoted with ○ or ◑, respectively) observed in the present works on specimens AQ, AG(s) and AG(L).

#	System	SF	Twin or Slip	AQ	AG(s)		AG(L)
					Ext.	Int.	
A	$(3\bar{2}3)[131]$	0.321	Et	○	○	×	(○)
B	$(\bar{2}33)[311]$	0.321	Et	○	×	×	(○)
C	$(\bar{2}\bar{3}3)[3\bar{1}1]$	0.176	Et	(○)	×	×	×
D	$(\bar{3}\bar{2}3)[\bar{1}31]$	0.176	Et	×	×	×	×
E	$(323)[1\bar{3}1]$	0.156	Et	○	×	(○)	×
F	$(233)[\bar{3}11]$	0.156	Et	○	○	(○)	×
G	$(2\bar{3}3)[\bar{3}\bar{1}1]$	0.058	Et	×	×	×	×
H	$(\bar{3}23)[\bar{1}31]$	0.058	Et	×	×	×	×
I	$(\bar{1}\bar{1}2)[111]$	0.496	Et,S	(○)	○	(○)	◑
J	$(\bar{1}12)[1\bar{1}1]$	0.447	Et,S	○	×	(◑)	◑
K	$(1\bar{1}2)[\bar{1}11]$	0.447	Et,S	○	◑	(◑)	◑
L	$(112)[\bar{1}\bar{1}1]$	0.347	Et,S	·×	◑	(◑)	×
M	$(121)[1\bar{1}1]$	0.335	Ct,S	×	×	×	◑
N	$(211)[\bar{1}11]$	0.335	Ct,S	×	×	×	×

Et. elongation twin S: slip Ct: contraction twin
( ): undetermined accurately
Ext.: external part of specimen
Int.: internal part extruded

(a) {332}<113> system



(b) {112}<111> system

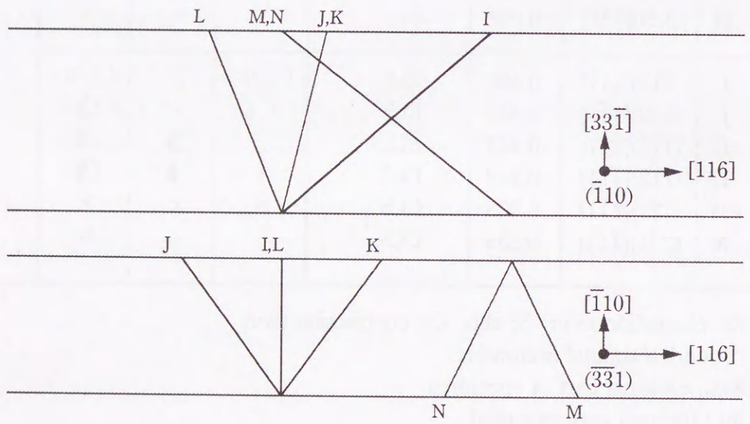


Fig.3−3 Trace of deformation bands on both the top and side surfaces, expected by the operations of systems A〜H and I〜N in Table 3−1; (a) for {332} and (b) for {112} systems.

AG(S) 材の表面観察の結果を **Fig.3−4**(a) 〜 (e) に示す．短時間の時効では，変形の大部分は試料の中央部のみに集中した（Fig.3−4(a)）．(b) に示すように表層部においては延性が乏しいが，中心部では延性を示し，中心部が突き出た様相（側面からの模式図 (c)）を呈した．短時間の時効処理における中心部の時効硬化の遅れ現象は硬さ試験の結果[7]からも支持される．(b) にみられるように板面のトレースは AQ 材より細かく波状的で，すべり線のごとき様相を呈しており，側面のトレースを考慮するとそれらのすべり系は系 J, L が作動して構成されているとみなすことができた．しかし変形量が少ない板面の端部における干渉顕微鏡写真には直線的で，細い双晶トレースが交差（交差角は約 55°）したような模様も認められた（Fig.3−4(d)）．交差角 55°を満たすのは {332} 系の A か B と {112} 系の I のトレースであるとみなされた．

Fig.3−4(e) に突出中心部の拡大写真を示す．ここには二種類の幅の広い双晶帯（T_1, T_2, それらのなす角は 80°）の他，粗いすべり線 (S) と細かいすべり線のパケット (P) が認められた．Fig.3−3(a) と (b) から板面でトレースの交差が 80°に近いものとして，{332} 系では 80.7°の（E or F）と（C or D），{112} 系では交差角 80° の I と（M or N）の組合せが考えられた．AG(S) 材破断面の SEM 観察によると，AQ 材に比べディンプルは少なく，粗く不完全で延性の乏しさが認められた．しかし突出部が現れたことは，中心部が表層部より軟らかい複合材料のような材質であることを示し，これが起因して応力−歪曲線に塑性伝播の異常性を示すことがわかった．

AG(L) 材の光顕および SEM 観察の結果を **Fig.3−5**(a) 〜 (c) に示す．Fig.3−5(a) は破断面全体の SEM 写真であり，Fig.3−5(b) は破断部近傍の ($\bar{1}$10) 板面の光顕写真である．板面上にみられる四種類のトレースの方向を図中に 4 本の線分で示した。Fig.3−5(a) より亀裂は C 部で始まり，引き続き急速な破壊が A 部に向かって脆性的に伝播したことがわかった．トレース解析の結果，板面（$\overline{CD}$）では {112} 系の J,K のトレースが認められ，また板面（$\overline{AB}$, Fig.3−5(b)）には {112} 系の I, J, K, M, N，更に {332} 系の A,B のトレースが認められた．さらに破断開始を導いたものは側面 ($\overline{BC}$) から S.F. の最も大きい {112} 系の I によって行われたことが明らかとなった．Fig.3−5(c) は Fig.3−5(a) の C 部近傍を拡大したものである．ここには側面と板面にほぼ平行な二種類のステップが相互に干渉しあった模様（シェブロン模様）が認められた．側面に平行な多数のステップは側面から深さ約 70 μm のところから認められ，しかも板面に平行なステップに比べ細かく乱れが少ないことが分かった．それらシェブロン模様を構成する二種類のステップ間のなす角は，[116] 方向からみて 80 〜 100°であった．この脆い AG(L) 材にも試料の極く表層部（10 〜 20 μm）に限って，浅いディンプルがところどころに認められた（例えば (c) 矢印）．また破断面は立体的にはすりばち状に凹んだ状態となっていて，ステップはその斜面に乗っており，このことからも破断面が {001} のへき開破壊ではないことがわかった．

Fig.3−1 や Fig.3−5 でみられるようにバルク状態で極めて脆い挙動を示した AG(L) 材も，

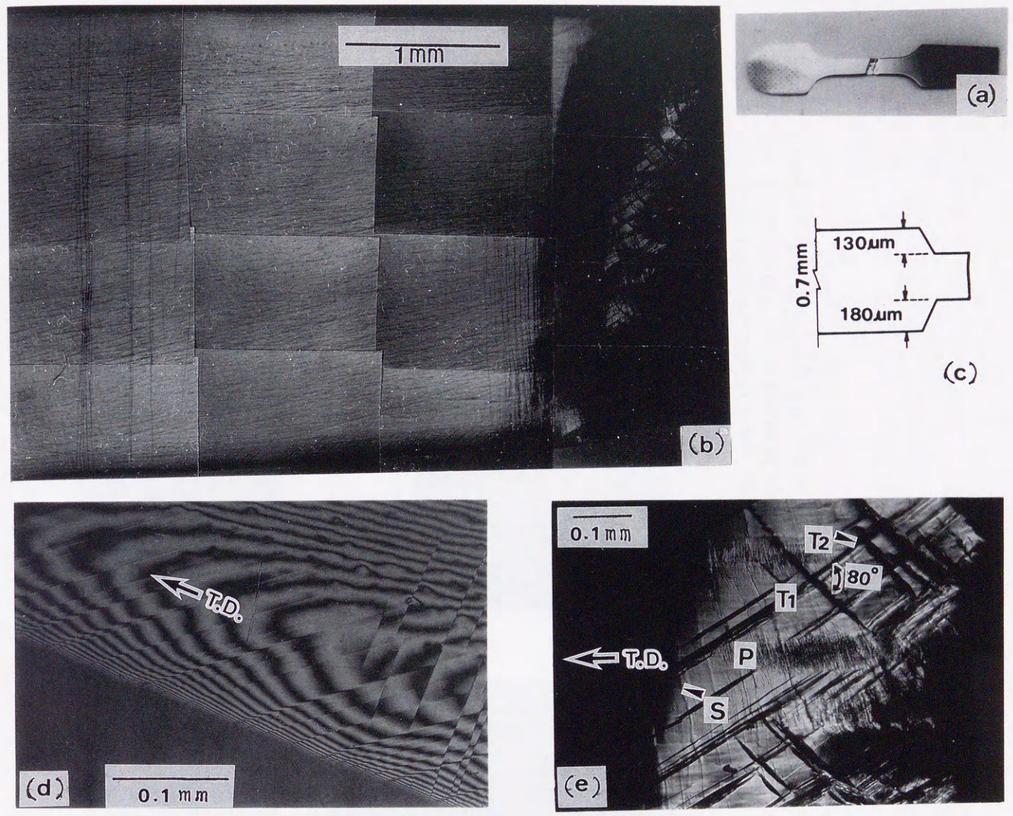


Fig.3–4 Optical micrographs taken from the ruptured specimen AG(S); (a) a whole shape of the specimen; (b) a wide view near the rupture part, some rather fine and somewhat wavy traces are observed on the top surface; (c) the feature of core part extruded in tension is also shown with a schematic diagram in view of side plane; (d) an interference micrograph in the vicinity to an edge on the top surface showing very fine twin–like traces of systems A (or B) and I in Table 3–1; (e) a high magnification photograph taken from the surface of the tip in (b), in which two kinds of coarse twin traces (T_1, T_2), coarse slip lines (S) and slip line packets (P) are observed.

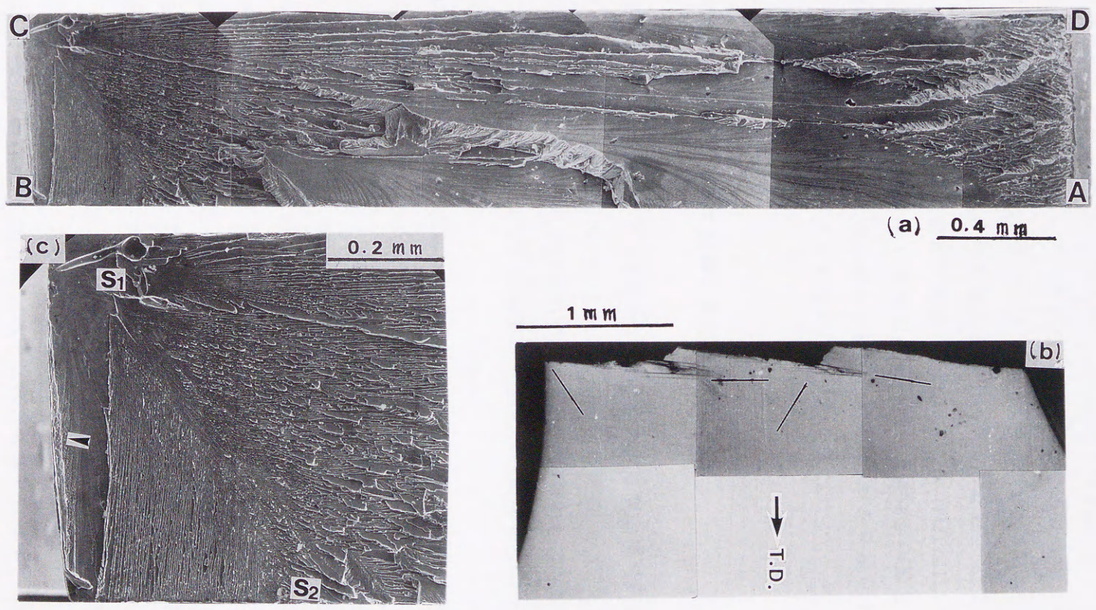


Fig.3–5 (a) A scanning electron micrograph taken from the fracture surface of specimen AG(L), the fracture propagated from the corner C to A and D; (b) an optical micrograph of taken from the (110) surface showing some traces induced by the fracture. All traces are identified as {112}<111> systems; (c) a chevron pattern observed in the vicinity of the corner C.

TEM 観察用に電解研磨によって薄膜化した状態では **Fig.3−6** に示すように変形双晶が容易に導入されることがわかった．これらシャープな変形双晶帯のトレースは $(\bar{1}12)$，$(\bar{1}\bar{1}2)$ および (112) 面によって構成されていた．AG(S) 材の TEM 用試料表面にも薄膜作製中に {112}<111> 型の変形双晶が多数導入されていた．しかし，{332}<113> 引張り変形双晶を多く含む AQ 材を TEM 観察用に薄膜化したときには {112}<111> 型の双晶は導入されず，他方表面上の {332}<113> 系の変形双晶が光顕では識別が困難となった．すなわち，すでに双晶の発生により変形応力が十分緩和された AQ 材を薄膜化する際には，AG 材におけるように粗大な双晶は導入されないことがわかった．

3-3-2. 回折図形に及ぼす引張り変形の影響

破断まで引張り変形した AQ 材の $(\bar{1}10)$ 晶帯による制限視野回折図形には，マトリックスのスポットと焼入れ ω 相のかなり強いスポットの他に，{332}<113> 双晶のスポットが認められた．TEM 明視野像では双晶の中に積層欠陥ないしは転位が密に含まれていた．なお {112}<111> 双晶のスポットは ω 相のスポットと重なるため，その存在を確認することは困難であった．

AG(S) 材の破断突出部における双晶の同定は，TEM 観察が試料作製上困難であること，および破断部から離れたところでは変形量が少ないため，変形双晶の観察が困難であることを考慮してプリセッションカメラによる解析を行った．**Fig.3−7**(a) は破断突出部のプリセッション写真であり，Fig.3−7(b) はその key diagram である．変形による結晶の反時計方向への回転（$[\bar{1}10]$ 軸のまわり約 10°）のためスポットは弧状を呈した．変形双晶の量がわずかなため，回折強度の極く高い母相 $(110)_\beta$ 反射点の $(\overline{332})$ および $(\overline{112})$ 双晶による弧状スポットが認められたので，これら双晶スポットに 10°の回転を与えて key diagram に示した．$(\overline{112})$ 双晶によるスポットは母相中の ω スポットと重なるが，制限視野回折図形の場合と異なり双晶によるシャープな円弧のため判別が容易になった．key diagram では母相のスポットを○印で，$(\overline{332})$ 変形双晶によるスポットを●印で示し，また $(\overline{112})$ 変形双晶によるスポットを■印で示した．さらに ω のスポットには△印をつけた．プリセッション写真での {332} スポットの強度と {112} 双晶のそれは同程度とみなすことができた．なおプリセッション写真では {013} の指数（破線丸印）も認められ，結晶の回転が複雑であることがわかった．

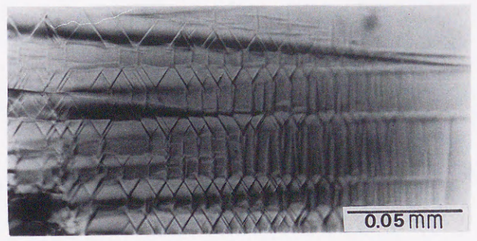
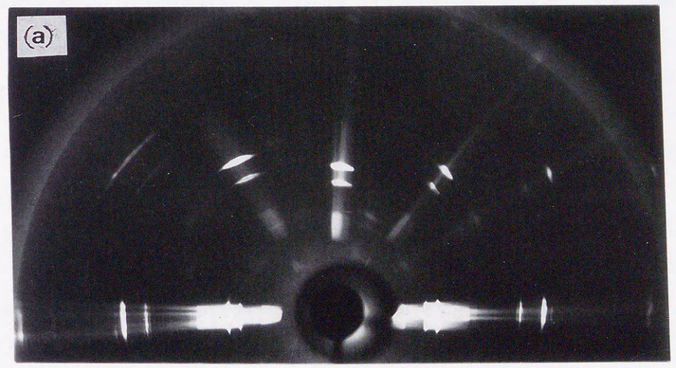


Fig.3–6 An optical photograph of a thin foil for TEM sample showing {112}<111> twin trace introduced during jet polishing even in the specimen AG(L) expected to be very brittle.



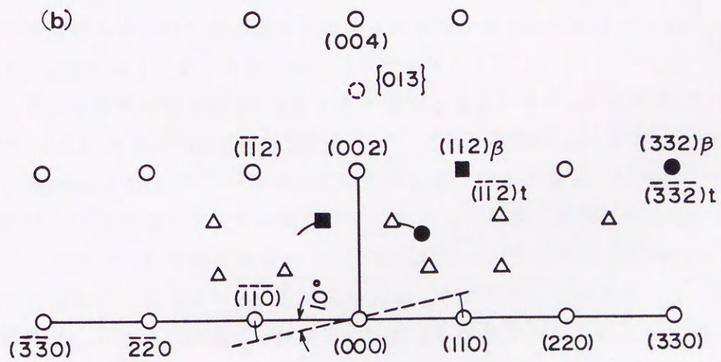


Fig.3–7 (a) A precession photograph taken from the core tip shown in Fig.3–4(d); (b) its key diagram showing two kinds of arc–shaped twin spots (denoted with ● and ■) belonging to fundamental Bragg spots (denoted with ○) of $\{110\}_{\beta}$, and ω phase denoted by △.

3-4. 考察

3-4-1. 時効に伴う変形様式の変化について

花田ら[2]によると，Ti−13Mo 合金の圧縮変形においては，S.F. 値の大小に関係なく {332}<113> 双晶が現れるのに対し，15Mo 合金では圧縮方向に依存して S.F.=0.45 以上なら {332}<113> 双晶となり，S.F. が小さければ {112}<111> すべり変形となることが報告されている．本研究で用いた Ti−14Mo 合金の AQ 材を破断まで引張り変形した場合，双晶変形の一方向性と結晶の回転により S.F. が 0.321 (Table 3−1 で A,B 系), (0.176) (C 系), 0.156 (E,F 系) の伸び型 {332}<113> 双晶系，および S.F. が (0.496) (I 系), 0.447 (J,K 系) の伸び型 {112}<111> 双晶系が作動したものとみなされる．{332}<113> と {112}<111> 両系が混在することは既報[5]とも矛盾しない．{112}<111> 系では S.F. が 0.496 (I 系) ではなく主に 0.447 (J,K 系) が作動した．これは {332}<113> の A, B 系双晶変形に伴う結晶の回転によって S.F. が変化したためと考えられる．このようなことは {332}<113> 系における S.F. が 0.176 の C 系よりも，S.F. が 0.156 の F 系が A, B 系の次によく作動したことにも現われている．

時効に伴う変形モードの変化についての報告[8]によれば，時効 ω 相の形成によって {332}<113> 双晶変形が抑えられ，{112}<111> のすべり変形が支配的となる．本実験においても時効によって AG(S) 材板面の表層部はもちろんのこと，Fig.3−4 で明らかなように内部においてもすべり変形は容易となる．しかし，この材料の変形様式は {332}<113> 双晶から直ちに全てがすべり変形に移行するのではなく，Fig.3−7 のプリセッション写真の結果からわかるように，遷移段階として {332}<113> と {112}<111> 系の双晶が生じている．そこで突出部（ Fig.3−4(e) ）にみられた挟み角約 80°の粗い変形双晶の活動系を推定するならば，同系の組み合わせの他に変形前の挟み角が 95°の {332}<113> と {112}<111> 系の組合せ，I と E または I と F も考慮されるべきである．

以上のことより格子不安定な AQ 材を大きく変形させるとき，S.F. の大きい {112}<111> 系双晶変形（せん断歪 S=0.707) よりも S.F. が小さくても，{332}<113> 系双晶変形（せん断歪 S=0.3535, shuffling を伴う[9]）が基本的には作動し易い傾向にある．しかし，AG(S) 材において {332}<113> 系の S.F. が大きい順に作動しなかったのは，変形に伴う格子回転によって Table 3−1 に示す S.F. の順位が変わった可能性もあり，伸び型の {112}<111> 系双晶変形が代わって作動するようになったと考えられる．これらのことは変形に伴う結晶の回転による S.F. の変化の他に，双晶せん断歪 S とも関連した格子不安定性にもとづく効果があることを示唆している．したがって，短時間の時効処理で格子は安定化に向かうが，表層部と内部で時効の進みに著しい差が現れ，それが変形の様相を複雑にしているようである．すなわち時効が進めば双晶変形からすべり変形に移行する結果[8]は本研究にも認められたが，さらに 3-3-1 節で述べたように AG(S) 材は {332}<113> と {112}<111> 系の双晶の活動も

なお起こりうる過渡的状態にある．しかし活動双晶系はAQ材のそれと必ずしも一致していない．それは表層部と内部で変形量が違うために起きる境界層での歪束縛条件が新たに加わるためと考えられる．

3-4-2. ω相の形成による脆化

時効が十分進むと格子は安定化するため，{332}<113>系は有効に作動せず{112}すべり変形となる．しかし3-3-1節で述べたようにAG(L)材は変形の初期においては{001}へき開破壊を示してはいない．Fig.3-5に示したように破面を構成している重要な面は板面上のトレースからI, J, K, M, Nであり，側面上のトレースからI, J, Kであった．破断面(116)面上でみられたシェブロン模様の開き角から考察すると，IとJあるいはIとKの破断面上トレースがそれぞれ110°と80°であることから，これらS.F.の大きな面によって形成されたものと考えられる．AG(L)材の亀裂の伝播過程は以下のように推定される．

最初$(\bar{3}\bar{3}1)$側面からS.F.の最も大きいすべり系$I(\bar{1}\bar{1}2)[111]$（S.F.=0.496）の転位が作動するが，ω相によってその運動が阻止されると，ω相に阻止された転位の応力レベルが上昇するとともに，何らかの方法で部分転位がω相中を運動し，ω相中に積層欠陥が導入されるとする．例えばらせん転位がfccにおけるstair-rod cross slip[10]と類似の機構[†4]，または形式上双晶変形のポール機構[†5]と同様な分解反応が働き，ω相中のひきつづく三層に$b_1=(a/12)[111]$，$b_2=(a/3)[\bar{1}\bar{1}1]$，$b_3=b_1$なる欠陥が導入された領域ができるとするものである．いずれの様式にせよ，引き続く三層の積層欠陥は後述するようにω相→β相への逆変態[†6]を誘起することになる．その後は逆変態領域において特異的にすべりが集中し，応力集中によるクラックの発生をまねく．その後シェブロン模様を形成する一方の破面ステップ形成準備段階に入る．わずか遅れて，すなわち側面（$\overline{BC}$）から約70μmクラックが入ったときに，板面（$\overline{CD}$）から積層欠陥をともなうすべりが導入される．このような両面からの二つの反応によって，破断前線であるシェブロン模様のステップの形成はゆっくりと進む．その際この両者のステップは，干渉しあって稜線(S_1S_2)を形成しながら破断を進行させ，S_2近傍に到達する．その時点で$(\bar{1}10)$板面に沿うステップ状の亀裂が，AとDに向かって急速に速度を増していったようである．

[†4] 例えば積層欠陥を伴う部分転位$(a/2)[111]_{(\bar{1}\bar{1}2)}$→$(a/3)[111]_{(\bar{1}2\bar{1})}$＋2×$(a/12)[111]_{(2\bar{1}\bar{1})}$ $(\bar{1}\bar{1}2)$が作動し，無秩序にω相に積層欠陥が導入される．

[†5] 例えば$(a/2)[111]_{(11\bar{2})}$→2×$((a/6)[121]+(a/12)[\bar{1}\bar{1}1]_{(121)})$なる分解をおこす．ω/β界面に堆積する不動転位は高い応力場のもとに反対符号のもの同士の反応により消滅する．

[†6] 逆変態を完了するには6個のa/12[111]が必要である．

上述の完全転位から部分転位への分解の容易さはω相中での積層欠陥エネルギー（γ）に依存する．ところでβ型Ti合金中のω相（これはβ相中の一種の積層欠陥，そのエネルギーをγ'と呼称する）に接するβ相は，Al-Cu系合金におけるG.P.ゾーンと同じような整合歪によって<111>方向への圧縮応力場の中にある．またこれとは逆にω相は母相から<111>方向への強い引張りの応力場におかれβ相に戻ろうとしている．このような状態において外部応力は積層欠陥を導入して応力誘起ω相[5]の形成を促す方向に作用すると考えられる．実際，格子不安定なβ型Ti合金（擬β固溶体）では，交差すべりの痕跡をとどめる積層欠陥の様相がTEM観察においてしばしば認められるし[11]，またMo濃度の低い領域ではMo量とともにγ'値は低下することが帯磁率χ_mの測定[12]から間接的に予想される．したがってすでに指摘されているように[13]，一層の積層欠陥はbcc中において不安定で存在しにくくとも，三層の積層欠陥は導入されやすい可能性がある．他方時効が進み高い変形抵抗を示す場合には，ω相はすでに十分形成されており母相は安定β相になるとともに，β相のγ'はbcc本来の高い値を示し，β相の変形は主に完全転位によるすべり変形となる．そしてγ'に比べγが相対的に低下する結果，引張り応力はω相をβ相に戻すように作用したものと考えられる．特にω相の{0001}面内の強い結合（β相中の最近接原子間距離(R)はR_β(0.281nm)>R_ω(0.265nm)[14]）が転位の堆積に伴う応力状態の上昇に有効に寄与し，ω相中に積層欠陥を広げながら可動部分転位の掃引を容易にしたと考えられる．この可動部分転位（b_1，b_2，$b_3=b_1$）が連続する三層を掃引すれば，**Fig.3-8**に示すようにω相はβ相へ逆変態することになる．この図におけるような三層の積層欠陥を導入する変形様式はLasalmonieら[15]のβ→ω変態モデル（三層積層欠陥モデル）を逆に利用したものである．すなわちFig.3-8の左端のω相ではb原子（□）とc原子（■）の結合距離はR_ωでR_βより短く強い結合を形成しているだけ，d原子（○）とe原子（■）およびf原子（□）とa原子（●）との結合は弱くなっている．Fig.3-8は左端のω相の矢印のところを順次(a/12)<111>，(a/3)<111>，(a/12)<111>の変位ベクトルだけ移動させると右端のβ相になることを示す．

時効ω相の形成は見かけ上β型Ti合金を極めて脆弱にするが，この合金の脆化の本質は，ω相による完全転位の高いblocking，およびすべり抵抗の低下を誘発するω→β逆変態部での集中すべりにあるとみなすことができる．ω相の析出した脆いTi-Mo合金でも，薄膜にすると容易に{112}<111>変形双晶が導入されること，および破断面の表面近傍（10～20μm）ではディンプルが認められることから，時効材の表面近傍および薄膜での変形様式はバルク材と異なった挙動をとる．したがってAG(L)材における{112}<111>すべり系による脆性的破壊と{112}<111>双晶変形は，積層欠陥エネルギーを介して極めて微妙な関係にあることがうかがえる．

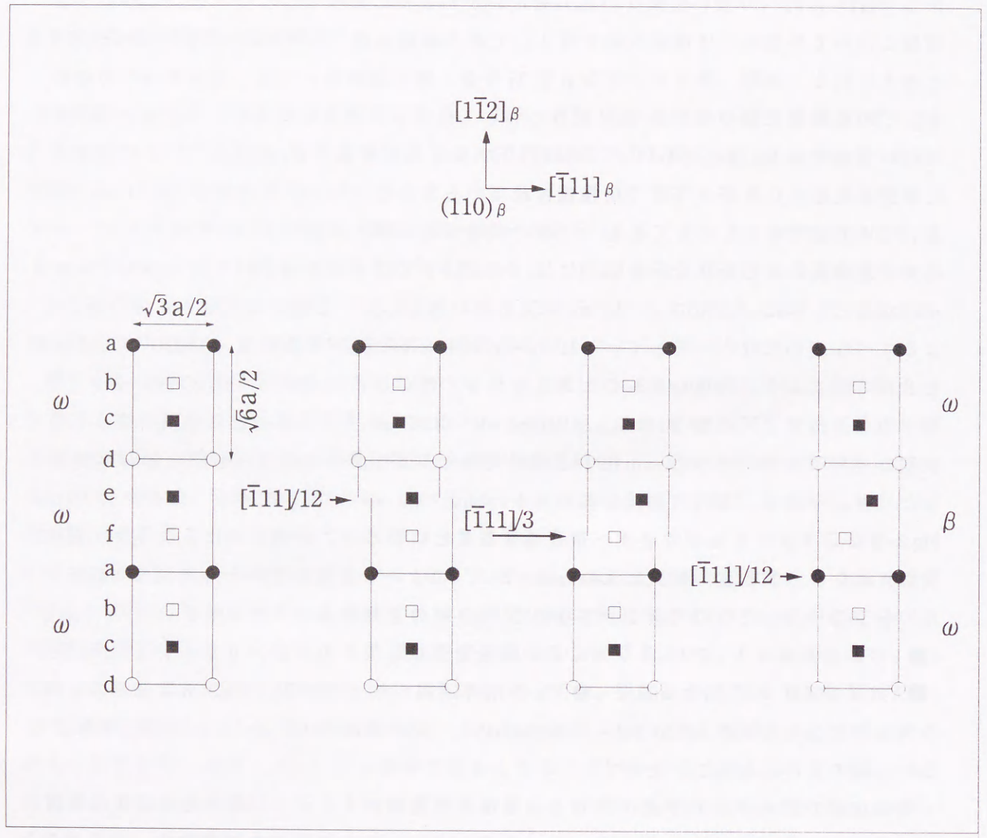


Fig.3–8 Schematic diagram of stacking sequence in the (110) plane of β phase parallel to the paper plane on partial inverse transformation from ω to β phase; ● and ■ atoms in the paper, ○ and □ atoms in the upper plane. Shear of the three layer stacking faults parallel to the (112) plane is also described.

3-5. 結言

Ti-14Mo 合金単結晶の時効処理に伴う変形および破壊様式の遷移を光顕，SEM およびプリセッションカメラを使って調べ次のような知見を得た．

(1) 焼入れ材（AQ 材）を破断まで引張り（<116> 軸）変形したとき著しい延性を示した．その変形様式は主にシュミット因子（S.F.）が 0.321 と 0.156 の {332}<113> 変形双晶（系 A, B, E, F： Table 3-1 参照）と S.F. が 0.447 の {112}<111> 系の双晶（系 J, K）であった．

(2) 極短時間の時効（623K; 250s）処理を施した AG(S) 材では著しい延性低下を示し，かつ応力－歪曲線上に塑性伝播の異常を示した．これは試料の中心部で時効硬化が遅れ，材質に二重性が生じるために起きると考えられる．

(3) AG(S) 材の破断部では中心部が突出し，その突出部表面にはすべり線の他に {332}<113> と {112}<111> の粗い変形双晶（系 E または F と系 I）がわずかながら認められた．試料表面では {112}<111> 系のすべり線の他に極めて薄い変形双晶（系 A, F, I）もわずかに観察された．

(4) AG(L) 材（623K; 1x10^5 s 時効処理）では時効 ω 相の形成によって極端な脆化を示すが，破壊形態は {100} のへき開破壊ではなく，{112}<111> 系多重すべりに起因する破壊であった．また，亀裂の伝播過程についていえば，試料の側面と板面からクラックのステップは形成され，それらが干渉しあってシェブロン模様をつくり徐々に亀裂が進行した．その後，急速な破壊へと進展したものと考えられる．

(5) 非常に脆化を示した AG(L) 材ではあるが，破面の極く表面近傍においてのみ浅いディンプルがわずかに観察された．また AG(L) 材を電解研磨法で薄膜化したときに {112}<111> 系の変形双晶が導入された．

(6) 時効 ω 相形成による AG(L) 材の脆化は ω 相による完全転位の運動阻止のみではなく，それに起因する $\omega \rightarrow \beta$ 逆変態（可動部分転位の運動に伴って入る ω 相中の三層積層欠陥の導入と等価）によって誘起される極端な局所すべり（局所軟化）とそれに伴う応力集中が重要な因子であることを指摘した．

文献

(1) 飛田守孝，助台栄一：日本金属学会会報，**26**(1987), 887（加工硬化については p.892 図 4 参照）．

(2) S. Hanada and O. Izumi: Metall. Trans., **17A** (1986), 1409.

(3) J. M. Silcock: Acta Metall., **6**(1958), 481.

(4) B. Jaoul: 金属の塑性（丸善，1969), 諸住正太郎訳，p531.

(5) M. Hida, E. Sukedai, C. Henmi and H. Terauchi: Acta Metall., **30**(1982), 1471.
(6) S. Takano and T. Suzuki: Acta Metall., **22**(1974),265.
(7) 飛田守孝，助台栄一：日本金属学会誌，**50**(1986), 893.
(8) S. Hanada, M Ozeki and O. Izumi: Metall. Trans., **16A**(1985), 789.
(9) A. G. Crocker: Acta Metall., **10**(1962), 113.
(10) H. Fujita and T. Mori: Scripta Metall., **9**(1975), 631.
(11) M. Hida, E, Sukedai, Y. Yokohari and A.Nagakawa: Titanium '80 Science and Technology, Proc. 4th (Int'l. Conf. on Titanium, Ed. by H. Kimura et al., **2**(Kyoto, 1980), 1327.
(12) E. W. Collings: ibid, **1**(1980), 77.
(13) V. Vitek: Phil. Mag., **18**(1968), 773; Ibid., **21**(1970), 1275.
(14) M. Hida, E. Sukedai and H. Terauchi: Acta Metall., **36**(1988), 1429.
(15) A. Lasalmonie and C. Chaix: Phil. Mag. A, **44** (1981), 973.

第４章　Ti−14Mo 合金焼入れ材の {332}<113> 双晶形成機構

4-1. 緒言

準安定 β 型 Ti 合金の特異な変形モードの一つとして {332}<113> 双晶（以後 {332} 双晶と略称する）変形が知られている[(1)−(6)]．この変形モードは双晶変形であるにも関わらず非常に延性的であり，低い降伏応力をもち加工硬化を示すことから実用上重要である．{332} 双晶変形の系統的な研究は花田ら[(2)−(4)]によってなされており，多くの Ti 合金系で出現することが明らかとなっている．{332} 双晶の一般的な特徴を挙げると以下のようにまとめられる．

(1) 双晶バンド内には多くの直線的な転位等の欠陥が，双晶 <111>$_\beta$ 方向に認められる．
(2) 双晶界面に隣接して歪んだバンド領域がマトリクス側によく観察される．
(3) 双晶内部では単一な ω バリアントが形成されている合金もある．
(4) 合金によっては，室温ですべり変形するものでも，低温 (77K) では {332} 双晶が出現するものもある．
(5) {332} 双晶が出現する合金には，整合な焼入れ ω が存在する．

一方，{332} 双晶形成メカニズムには解明されていない点が多く残されている．特に一般の bcc 金属の {112}<111> 双晶に見られる単一方向の原子変位によって双晶が形成される場合と異なり，{332} 双晶では shuffling を伴った原子変位を必要とするが[(7)]，その必然性はほとんど理解されておらず，単に格子不安定なためこのようなメカニズムが作動すると説明されているにすぎない[(8)]．歴史的にみれば，この変形モードはマルテンサイトの研究から Crocker[(9)] によって理論的に提唱され，Blackburn and Feeney[(10)] が電子顕微鏡観察によってその存在を初めて明らかにしたが，それ以後，マルテンサイトとの関係で研究された例が少ないようである．この章では，今一度 {332} 双晶とマルテンサイトとの関係に着目して，{332} 双晶に必要な原子 shuffling の必然性を理解するとともに，{332} 双晶形成メカニズムの解明を試みた．

4-2. 実験方法

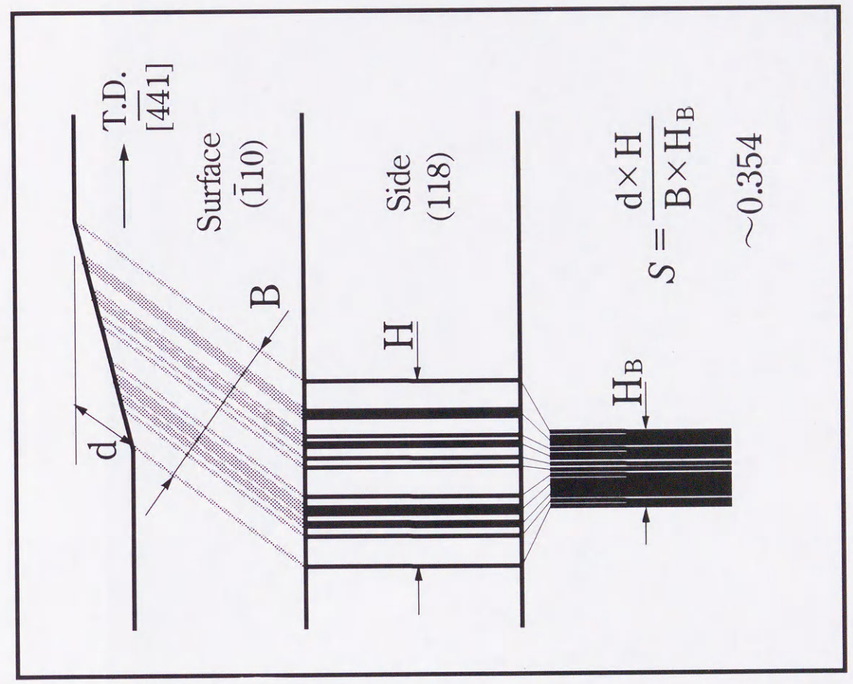
試料は，Ti−14mass%Mo 合金 (14Mo と呼称する）の多結晶および単結晶を用い，真空中 1223K で 1.25hr 溶体化処理後，氷水中にて焼入れを行った．引張り変形に用いた単結晶試料は板面 $(\bar{1}10)_\beta$，引張り方向 $[\overline{44}1]_\beta$ とした．機械研磨および電解研磨後，室温にて約 5%

の引張り変形を与え，{332} 変形双晶を導入した．変形後，光学顕微鏡観察を行い，イオンミリングによって電子顕微鏡試料を作製した．高分解能電子顕微鏡 (HR−TEM) 観察には Topcon 社製の EM−002B（加速電圧 200kV，球面収差係数 Cs=0.4mm）を用いた．画像解析には PIAS3 による画像処理および，マルチスライスシミュレーション (MSS) を併用して行った．

4-3. 実験結果

{332} 双晶変形メカニズムを考察する上で剪断歪み (S) は非常に重要な因子の一つである．理論的には S=0.3535 であるが[7][9]，これまで実験的な検証が行われていなかったため，単結晶を用いて S の測定を試みた．**Fig.4−1** の光顕組織写真は，14Mo 単結晶焼入れ材を室温にて約 5% 引張り変形後に表面，側面，裏面に現れた変形トレースを示すものである．試料の結晶方位は表面 $(\bar{1}10)$，側面 (118)，引張り方位 $[\bar{4}\bar{4}1]$ であった．導入された双晶系は二面解析の結果，$(332)[11\bar{3}]$ であり，Schmid 因子は 0.471 であった．剪断方向が表面とほぼ平行なため，試料表面では双晶の表面起伏が小さく，コントラストが認めにくい．一方，側面では双晶のトレースが非常にはっきりと現れていることから，双晶バンドの幅を容易に測定できる．模式図に示すように，S は変形帯 B における剪断変位 d を，正味のバンド幅 ($=B \times H_B/H$) で除することによって求められる．H_B の測定は側面の写真を画像処理によって二値化処理し，白（マトリクス）および黒（双晶）の画素数を計測した．その結果 S=0.354 となり，ほぼ理論通りの値であることがわかった．

Fig.4−2 は Fig.4−1 の試料表面を薄膜化し，{332} 双晶界面と平行に観察した HR−TEM 像を示す．観察面は $(\bar{1}10)_\beta$ で双晶界面には β 相とは異なった面間隔をもつ格子縞 (d=0.25nm) が双晶界面とほぼ直交して観察された．またそれぞれの領域からの SAD では母相，双晶ともに ω 相の反射が認められ，双晶側で ω 相が単一バリアントにはなっていないことがわかった．界面構造を見やすくするため Fig.4−2 を逆フーリエ変換 (IFFT) を施したものを **Fig.4−3** に示す．界面の幅は約 2nm の幅広がりをもち，界面にほぼ垂直で湾曲した格子像がみられ，界面領域では縦に伸びた六角形状の格子像も認められる．また，界面は完全な整合ではなく，幾つかの転位も観察される（矢印）．このような特徴的な格子像は {332} 双晶界面全般にわたって観察され，MSS によって再現できるかどうか Richman モデル[7] と界面で構造緩和を導入したモデル[11] とで比較を行った．MSS の計算に用いた光学パラメータは両モデルとも同一とし，結晶パラメータは 14Mo の平均原子散乱因子を用い，原子座標のみが二つのモデルにおいて異なるだけである．また，MSS を行うにあたってモデルとなる結晶のユニットを次のように設定した．



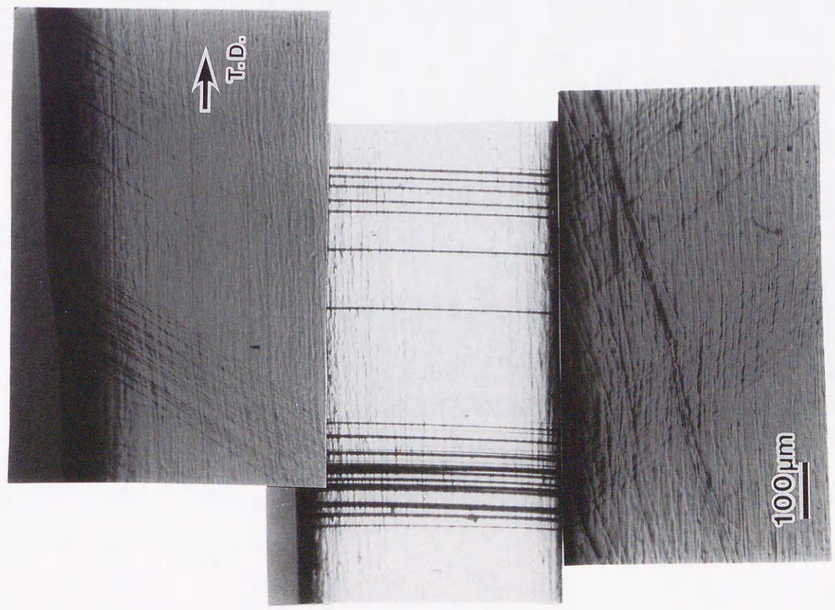


Fig.4−1 Optical micrographs and schematic diagram of {332}<113> twin traces on the faces of Ti−14Mo single crystal quenched from 1223K, which was deformed to 5% permanent elongation in tension at room temperature. Since the twinning shear direction is nearly parallel to the top surface, the traces on the top and the back surfaces are not clear. As the traces on the side distinctly appear, the magnitude of twinning shear (S) can be determined by method shown in diagram, S=0.354.

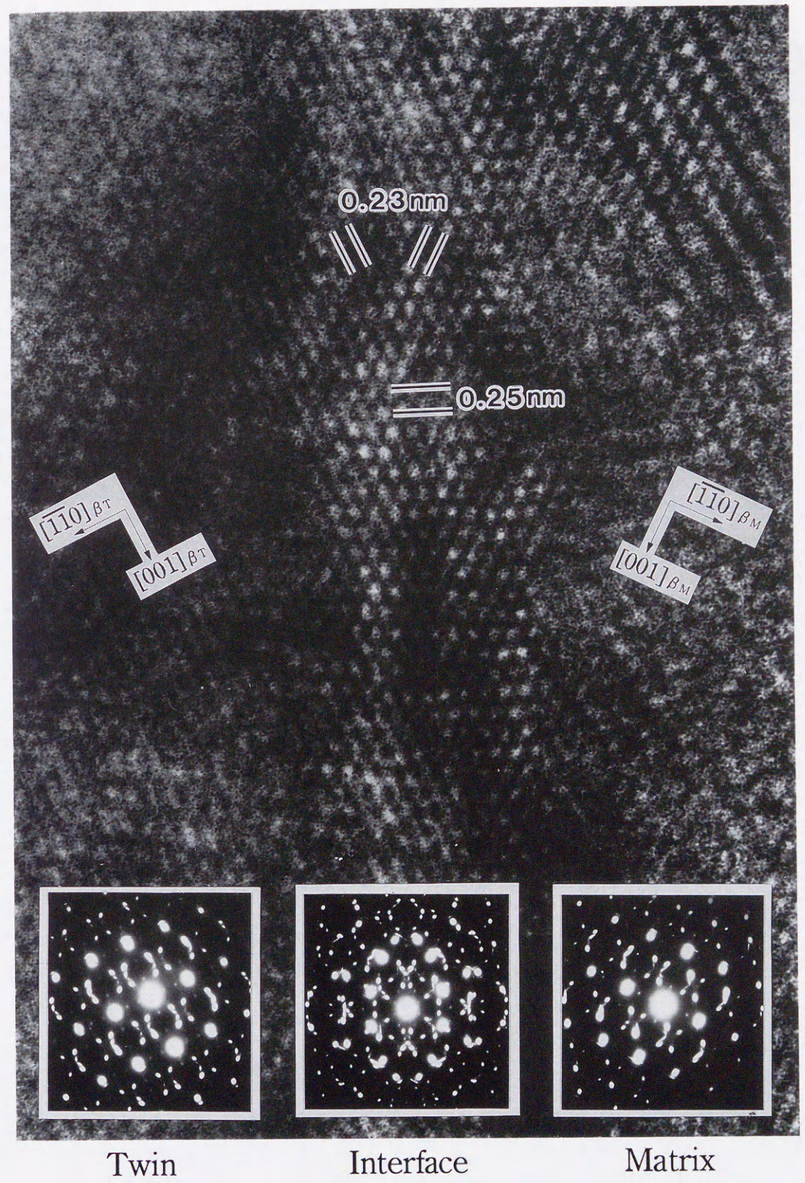


Fig.4−2 HR−TEM image of {332}<113> twin interface and SAD patterns. Beam//[$\bar{1}$10]. The twin interface is not sharp and shows special plane distance of d=0.25nm different from both β and ω phases.

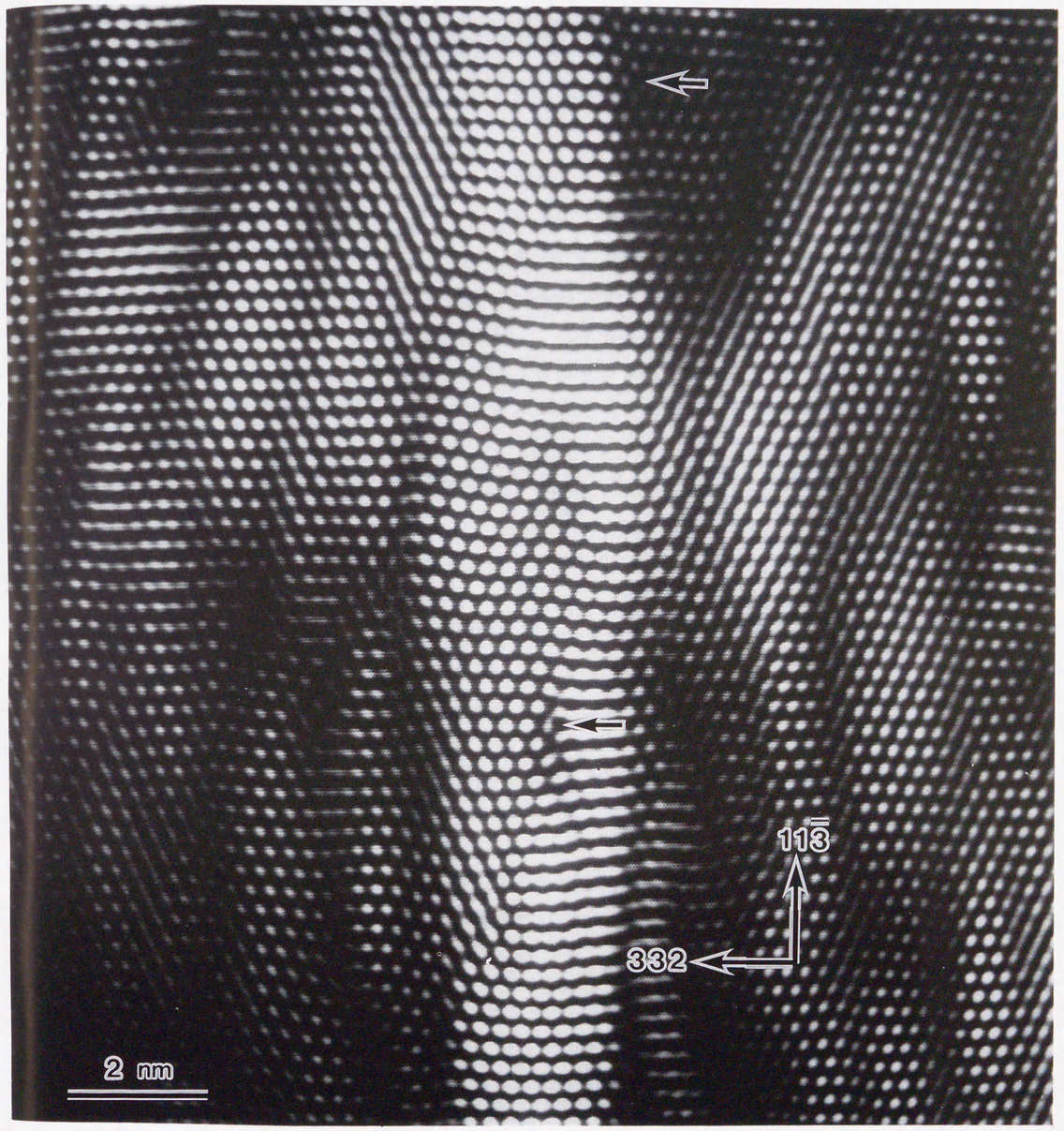


Fig.4–3 IFFT image of HR–TEM micrograph of {332}<113> twin interface, incident beam// [$\bar{1}$10]//twin plane. The interface of twin shows some features such as extension about 2nm in width, curved fringes and misfit dislocations indicated by arrows.

$$\mathbf{a}=[11\bar{3}]/2=0.536\text{nm},\quad \mathbf{b}=2[332]=3.049\text{nm},\quad \mathbf{c}=[\bar{1}10]=0.460\text{nm}$$

Richman モデルでは，{332} 双晶形成に伴う原子変位は母相座標系を使って以下のように表すことができる．

$[\overline{332}]/22$	$n=1$	
$n[11\bar{3}]/44$	$n=2m$	$(m=1,2,3,...)$
$[\overline{332}]/11+(n-1)[11\bar{3}]/44$	$n=2m+1$	$(m=1,2,3,...)$

ここで {332} 双晶面を n=0 とし，n 層目の {332} 面内にある原子の変位ベクトルを n が偶数番目と奇数番目とで区別して表している．n が偶数の面内原子は双晶化方向と同一の $[11\bar{3}]$ 方向に変位するが，n が奇数の面内原子は複雑な変位ベクトルをもつことになる．

一方，緩和モデルを設定するにあたって観察結果との整合性をもたせるため次のような仮定を導入した．

(1) 準安定 β 型 Ti 合金では容易に ω 相を形成することから，$\langle 111\rangle_\beta$ 方向への原子変位がしやすい．

(2) 最小原子間距離（ Dmin ）は双晶界面においても 0.265nm(ω)<Dmin<0.281nm(β) 範囲内にある．

(3) HR−TEM 像から双晶界面での緩和領域は約 2nm の幅を持つことから，双晶界面の両側 ± 1nm 程度で緩和は完了する．

以上の仮定の下に緩和モデルの双晶側原子変位を以下のように表した．

$n[11\bar{3}]/44$	$n=2m$	$(m=1,2,3,...)$
$\{1+\gamma(n)\}[332]/22+\{2n+1+\gamma(n)\}[11\bar{3}]/88$	$n=2m-1$	$(m=1,2,3,...)$

ただし，$\gamma(n)=1-\exp\{-k(n-1)\}$　　$k=\text{const.}$

一方，双晶側に上述の緩和モデルを導入すると鏡面対称性の関係から母相側での原子変位も必要となり，それは以下の式によって表される．

0（変位なし）	$n=2m$	$(m=1,2,3,...)$
$\{1-\gamma(n)\}[332]/22-\{1-\gamma(n)\}[11\bar{3}]/88$	$n=2m-1$	$(m=1,2,3,...)$

緩和モデルによる実質的な緩和方向はそれぞれ母相および双晶座標系における $\langle 111\rangle_\beta$ 方向である．また，緩和の度合いは指数関数的に減少するものとし，定数 k によってその幅を設定できる．k=0.05 としたとき双晶界面での Dmin は 0.266nm となり仮定 (1) および (2) の条件を満足している．

Fig.4−4 はそれぞれ，二つのモデルについての MSS スルーフォーカス像を示す．紙面は両モデルとも **a−b** 面のシュミレーションであり，上方向に **a**，右方向に **b** となっている．Richman モデルでは双晶界面（写真中央部）で複雑な像となっており，特徴的な湾曲格子

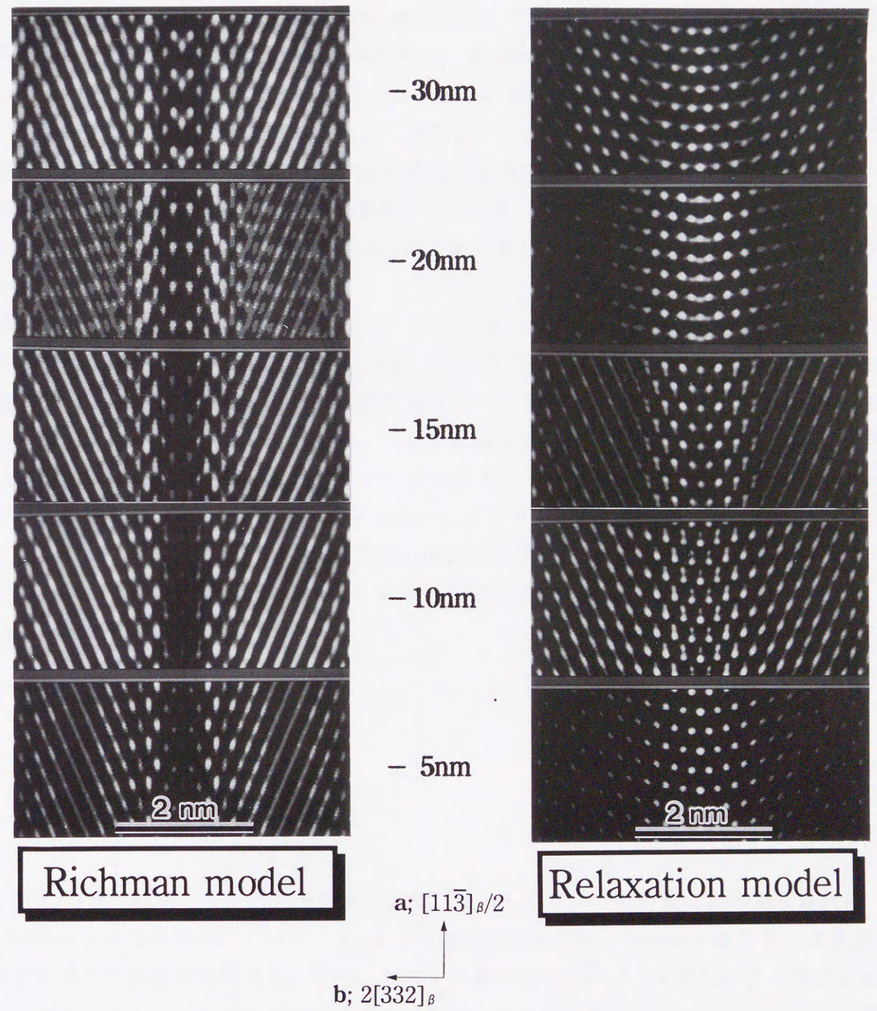


Fig.4−4 Trough focus images by MSS of {332}<113> twin interface model based on the Richman model and the relaxation model. The parameters for MSS are identical in each model with the exception of atom positions, E=200kV, Cs=0.4mm, Δ =10nm, f=that of Ti−14mass%Mo and thickness=24nm. Richman model could not reproduce the features of Fig.4−2. On the other hand, the relaxation model could well express them.

縞は再現できない．一方，緩和モデルでは界面に湾曲格子縞が約 2nm の幅広がりをもって現れており，フォーカスによっては縦に歪んだ六角形状の格子縞も再現されていることがわかる．この違いは双晶界面での Dmin が原因であり，両モデルにおける双晶界面近傍の原子配列モデルと動径分布を **Fig.4−5** に示す．Richman モデルでは双晶界面において Dmin（ =0.139nm ）が著しく小さく，β，α，ω 等の Dmin と比べても非現実的である．また，界面から少し離れた所では β の分布と同じものとなっている．一方，緩和モデルでは，双晶界面の Dmin が ω の Dmin(=0.265nm) とほぼ同等であり，界面から離れるに従って動径分布が β に近づくように緩和された構造をもっている．緩和モデルにおいて双晶界面での原子配列をみると，縦に伸びた六方構造の原子配列をもつことから，α'（ hcp ）あるいは α''（ 斜方晶）に近い構造と思われる．

{332} 双晶界面が α' あるいは α'' に近い構造を持つとすれば，{332} 双晶を有する試料を高温で熱処理を行うと，双晶界面で α 相（ hcp ）が優先的に析出することが予想される．**Fig.4−6** は室温で {332} 双晶を導入した試料を 823K で 1 時間熱処理を行った試料の TEM 組織である．双晶バンド内で方向性をもった α 相が現れており，双晶界面には細長い α 相が優先的に析出している．双晶界面近傍での TEM 組織と MBD (electron micro−beam diffraction) パターンを **Fig.4−7** に示す．母相と双晶における β 相では $\{110\}_\beta$ パターンが {332} 双晶関係となっており，界面に析出した α 相では $(0001)_\alpha$ が現れていることから，方位関係は $\{110\}_\beta // (0001)_\alpha$ および $\langle 113\rangle_\beta // [10\bar{1}0]_\alpha$ をもち，この関係は Burgers の関係[12]に近いことがわかった．

4-4. 考察

4-4-1. {332} 双晶の位置づけ

β 型 Ti 合金の格子不安定性を考察する上で，池田ら[13][14]の電気抵抗の実験結果は実に興味深い内容を示唆している．**Fig.4−8** の図は池田らが行った合金組成あるいは温度に対する電気抵抗変化の模式図と[14]，対応する変形モードについてまとめたものである．抵抗変化曲線で右下がりを示す所が逆温度依存性を示す領域であり，ω 相の生成と深く関与している[†1]．また，{332} 双晶は抵抗曲線の山の部分で発生し，ここでは焼入れ ω 相を形成し，格子が非常に不安定であるとされている．

[†1] 電気抵抗の逆温度依存性の定性的な解釈は，温度が低下すると非熱的 ω 相の生成量が増加し，共有結合構造の領域が増大するため抵抗が増加すると考えられている．

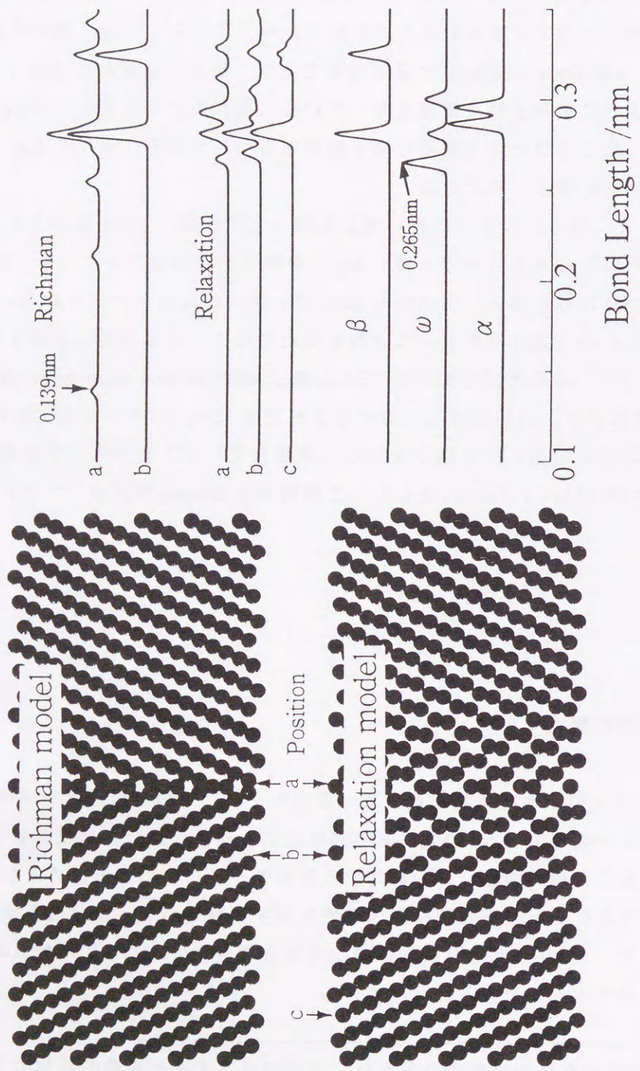


Fig.4-5 Atom arrangement of the {332}<113> twin interface and the radial distribution for the Richman and the relaxation models. The minimum bond length (D_{min}) in Richman model is 0.139nm which is too little comparing with β, ω and α phases. The relaxation model was designated to have D_{min} equal to that of ω at the interface.

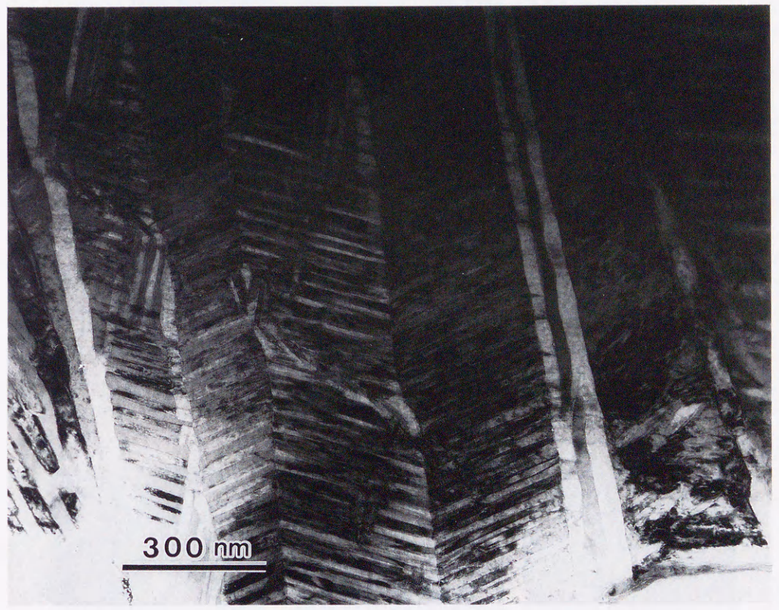


Fig.4-6 TEM micrograph of the Ti-14Mo specimen heated at 823K for 1h after deformation at room temperature. Needle-like α regularly precipitate in each band, and long α precipitate can be also seen at the twin/matrix interface.

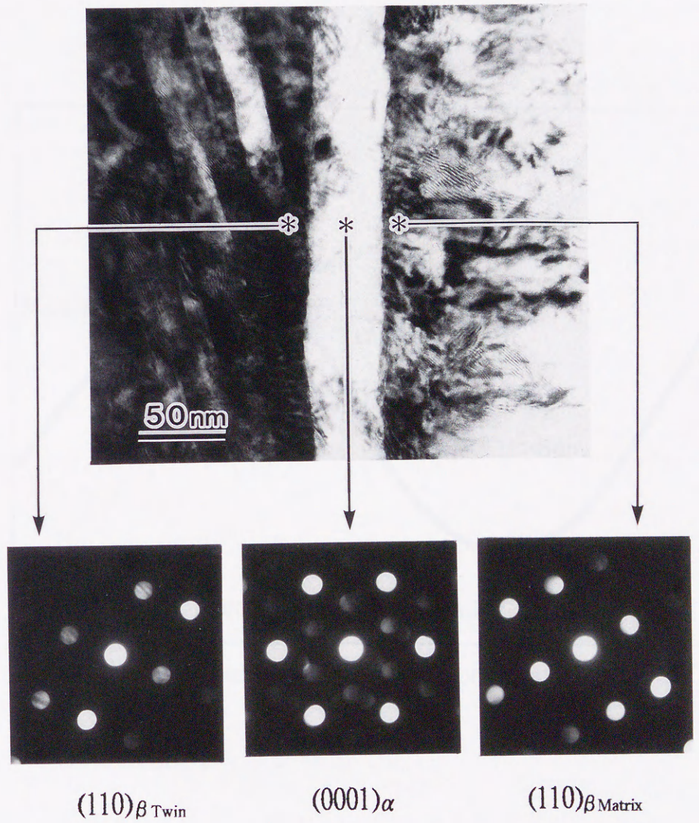


Fig.4-7 TEM micrograph and micro-beam diffraction (MBD) patterns at the twin interface of the same sample as Fig.4-6. MBD patterns between matrix and twin exhibit {332}<113> twin relation, and the MBD at the interface indicates (0001)$_\alpha$ pattern.

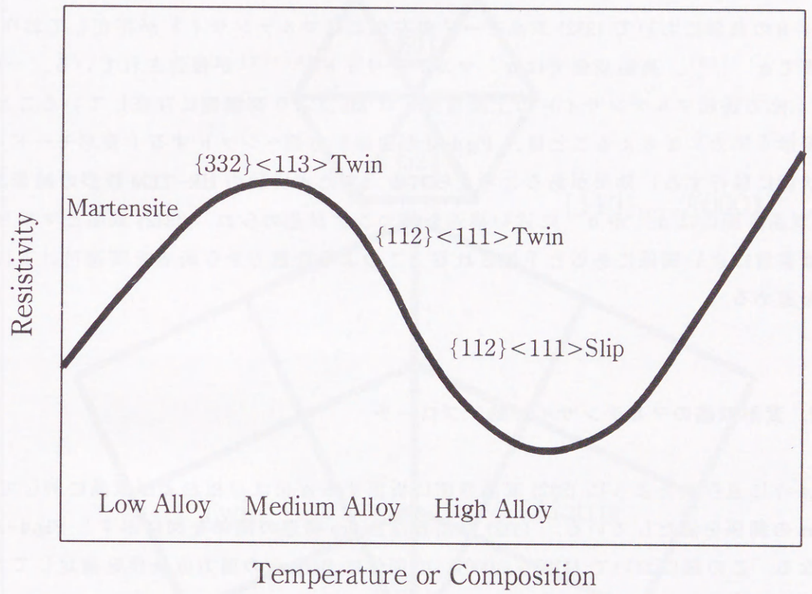


Fig.4−8 Schematic diagram of change in resistance with temperature or composition of β type titanium alloy. The range exhibits inverse temperature dependency relates with the ω−transformation.