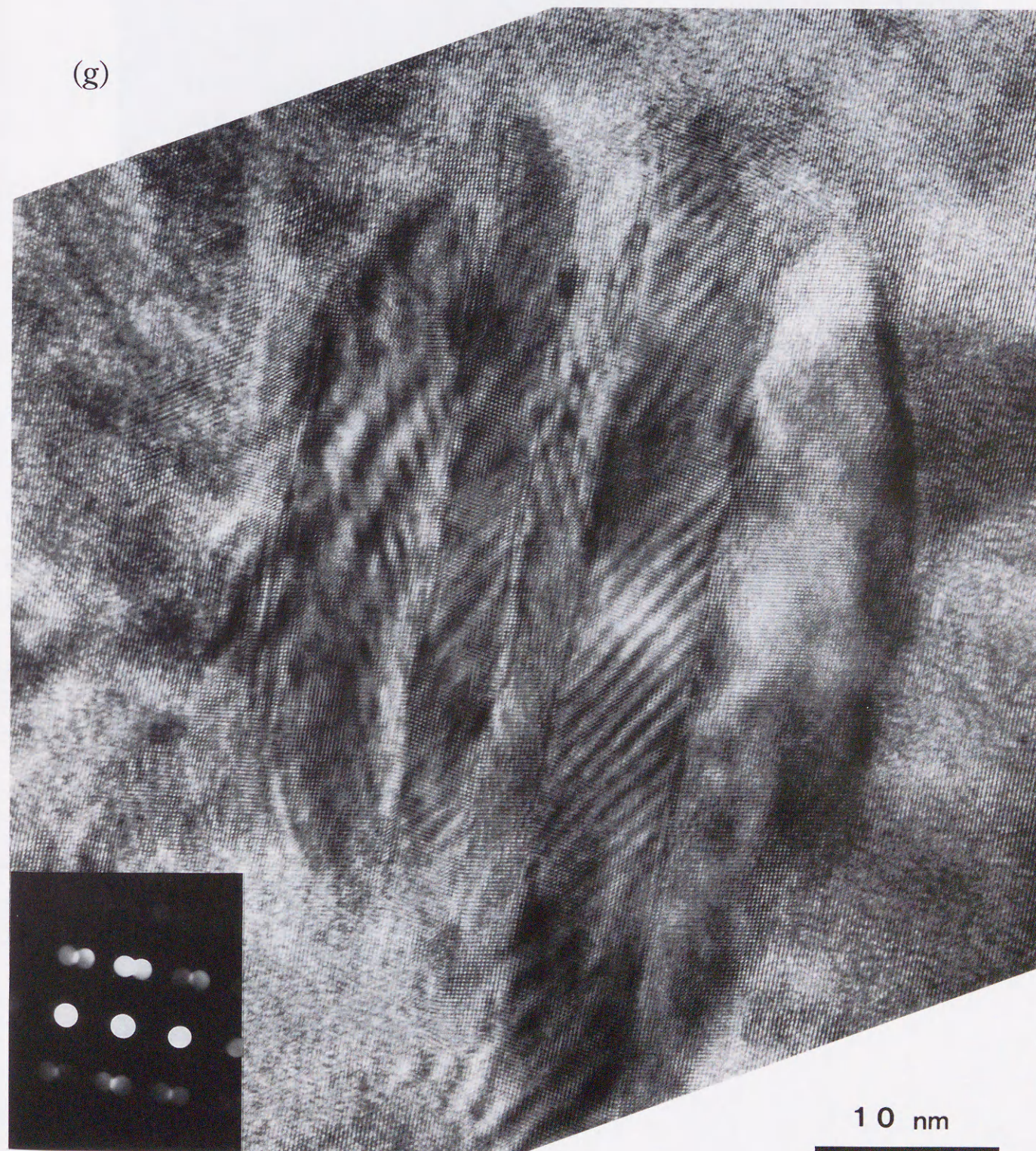


(g)



10 nm

Contin. Fig.7-9(g) HR-TEM image and MBD pattern of the sheared particle in (e). MBD shows two kind of $(121)^*$ patterns of the α phase. The ellipsoidal particle is sheared by $(1011)_\alpha$ twin.

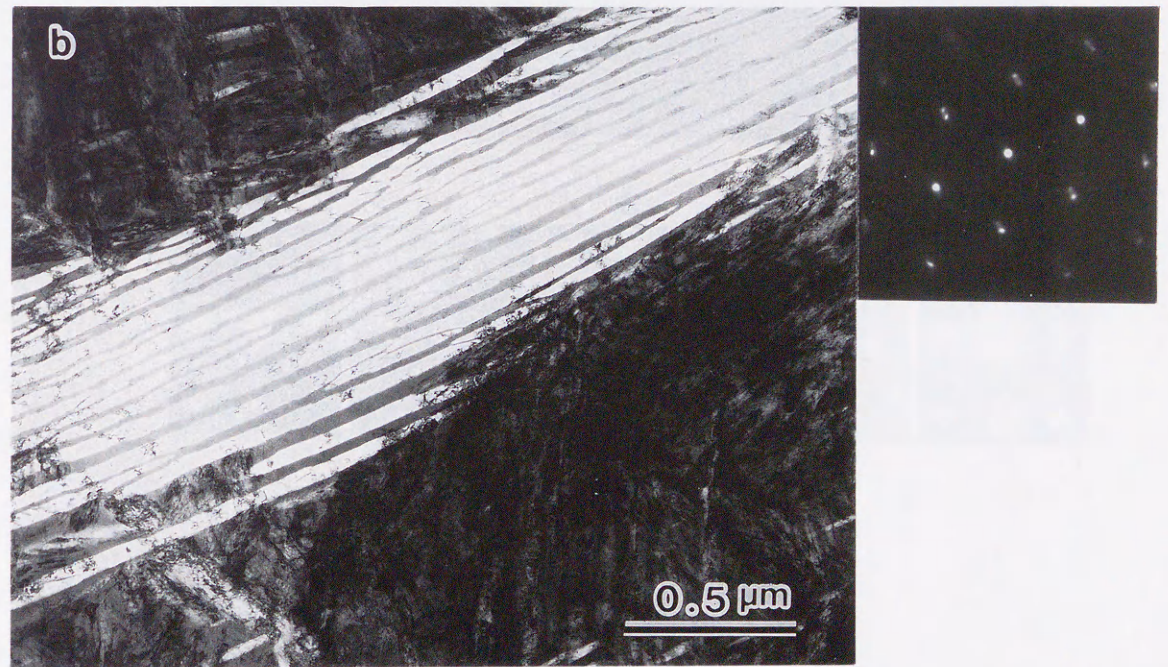
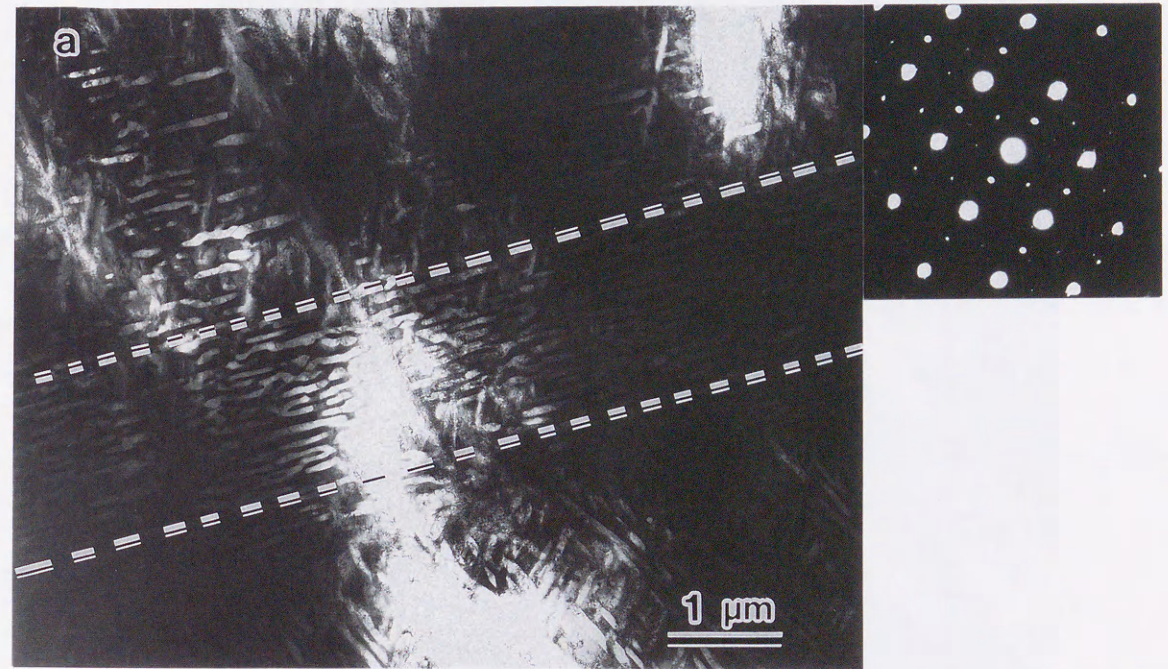


Fig.7-10 TEM micrographs of deformation bands induced by tensile test at R.T. for specimens composed by $\beta + \alpha$ phases. (a) specimen duplex aged at 723K for 258h, (b) specimen directly annealed at 973K for 2h after quenching. The α precipitates line to make a bundle.

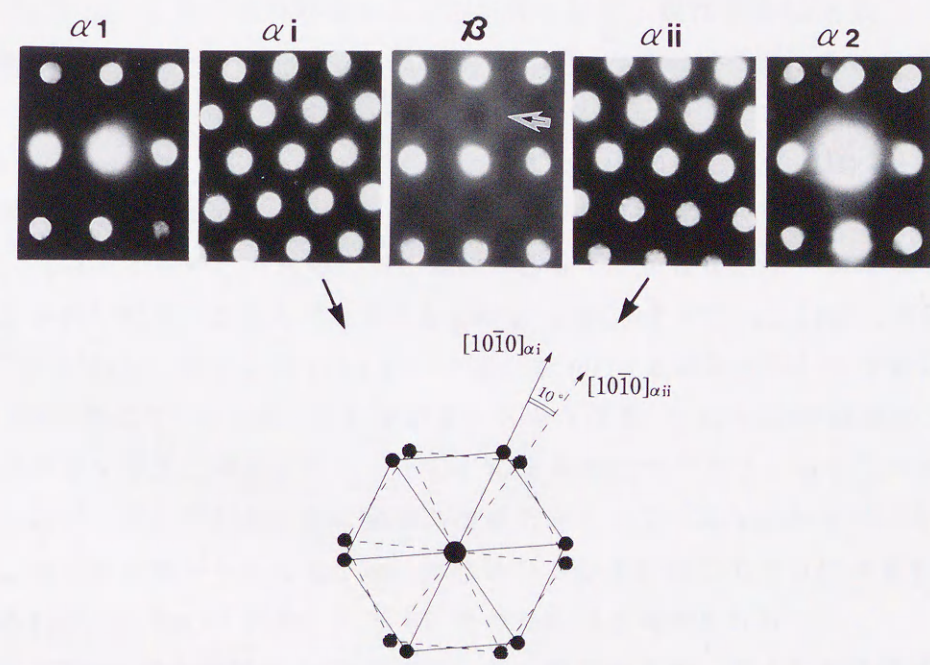
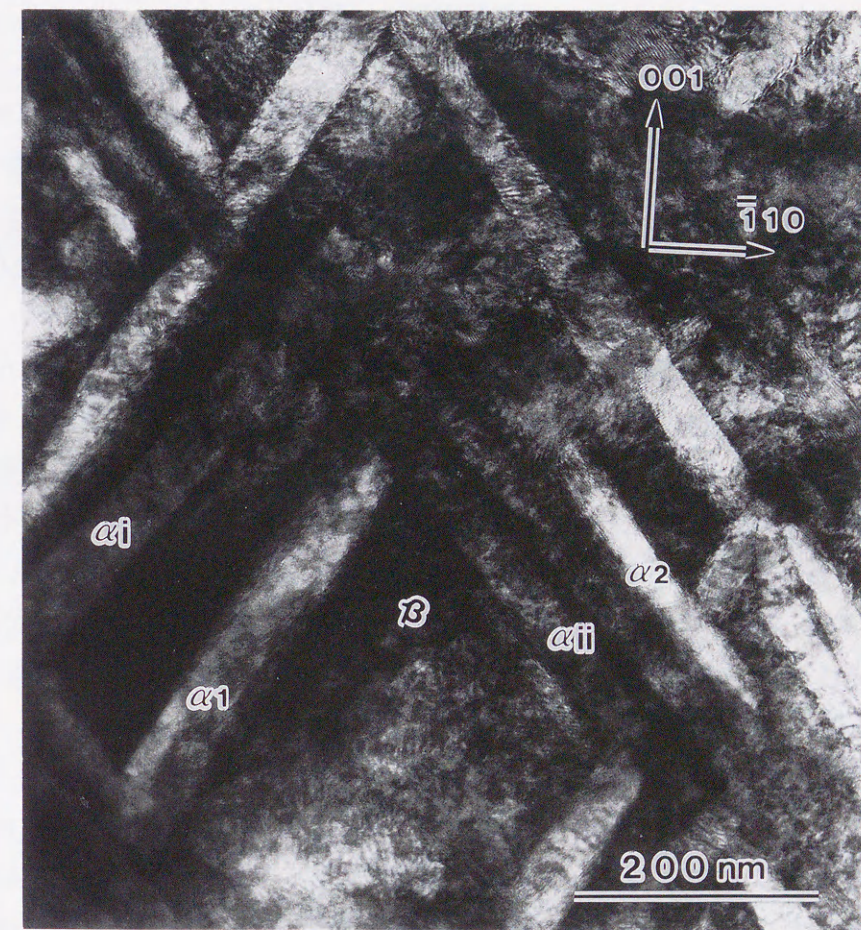


Fig.7-11 BF image of needle α precipitates in a specimen aged at 823K for 1×10^5 s and their MBD patterns taken from each region marked. Beam is parallel to $[110]_{\beta}$.

[0001]_βを軸として互いに約10°の回転関係にあった。このことから α_i, α_{ii} は結晶学的には Burgers の関係に従うが、析出物の伸び方向はそれぞれc軸方向(紙面に垂直方向)とは異なることがわかった。一方、 α_1 と α_2 の析出物は[001]_βを対称軸として約70°の交差角をもち、MBDは共に $(\bar{5}14.4.83)_\beta$ であった(以後 $(\bar{5}14.4.83)$ の表現を逆格子表示で $(311)^*$ と略称する)。また、母相 β におけるMBDには矢印で示されるようなdiffused ω による回折像が現れている。その他の β 相領域からのMBDでもスポット状の ω や、diffused ω の回折像が得られたことから、823Kのような高温時効でさえも ω 相は存在していることが明かとなった。このdiffused ω の回折像は、20mass%Mo⁽¹³⁾の焼入れ材で出現するものより散漫であり、Mo richな組成となっているものと見なすことができる。EDSによる組成分析では平均して α 相で5mass%Mo、 β 相で28mass%Moであった。

次に α 析出物の形態を観察するため(111)_β面からの観察も行った。Fig.7-12(a)は823Kで 1×10^6 s時効材の(111)_βによる明視野像および回折像を示す。 α 析出物はいずれも針状を呈し、3つのバリエントが互いに60°の関係で $\langle 110 \rangle_\beta$ 方向に伸びている。MBDでは3つのバリエント($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$)は、いずれも $(11\bar{2}0)_\beta$ 回折像を現し、[0001]_βと析出伸び方向が一致している。従って模式図に示されるようにSADパターンは(111)_βに3つの α バリエントによる $(11\bar{2}0)_\beta$ パターンが120°づつ回転して現れており、いずれの α 相も Burgers の関係をもつがわかった。しかし、同一試料の他の視野で、これと様子の少し異なる領域も観察され、Fig.7-12(b)にその明視野像および回折像を示す。観察面は(a)と同じ(111)_βである。 α 析出物は白いコントラストを呈した針状で、3つの方向に析出しているが、いずれも $\langle 110 \rangle_\beta$ とは異なった方向に伸びている。析出物の交差角は、それぞれ75°(α_i, α_{ii})、62°($\alpha_{ii}, \alpha_{iii}$)、43°(α_i, α_{iii})であった。また、SADにおいて(111)_β回折像の $\{110\}_\beta$ 回折スポット近傍にストリークをひいた α 相からの回折が現れている。これらは、Rhodesら⁽⁴⁾がType2 α と判断したものと同一のものである。しかしながら、MBDによる個別の α 析出物の解析の結果、これらの α 相($\alpha_i, \alpha_{ii}, \alpha_{iii}$)はすべて $(1\bar{2}14.83)_\beta$ の回折像を現していることがわかった(以後 $(1\bar{2}14.83)$ の表示を $(011)^*$ と略称する)。すなわちSADでは(111)_β回折像に3つの $(011)^*$ 回折像が重なり合う結果、 $\{110\}_\beta$ 回折近傍にストリークを伴った回折像を現すと考えられる。 $\alpha_i, \alpha_{ii}, \alpha_{iii}$ はそれぞれ1 μ m以上の細長い針状析出物であるが、それぞれのc軸は紙面の法線方向と32.7°はなれた方向に存在している。従ってこの α 析出物がそれぞれc軸方向に伸びるとすればこのように伸長したものとしては観察されず、c軸とは異なった方向に伸びたものと判断される。

Fig.7-11,12はいずれも焼入れ材を823Kで時効したものであるが、焼入れ材には β 相の他に ω 相も存在している。 ω 相が α 相の析出にどのような影響を及ぼすのかを調べるため、623Kで 1×10^6 s時効によって ω 相を粗大化させた後、823Kで300sの極短時間時効処理を行ったHR-TEM写真をFig.7-13に示す。観察面は(110)_βで2つの点線で囲まれた ω バリエント(ω_1, ω_3)が認められる。 ω_1 では丁度豆から芽が出たように α 相が析出を始め

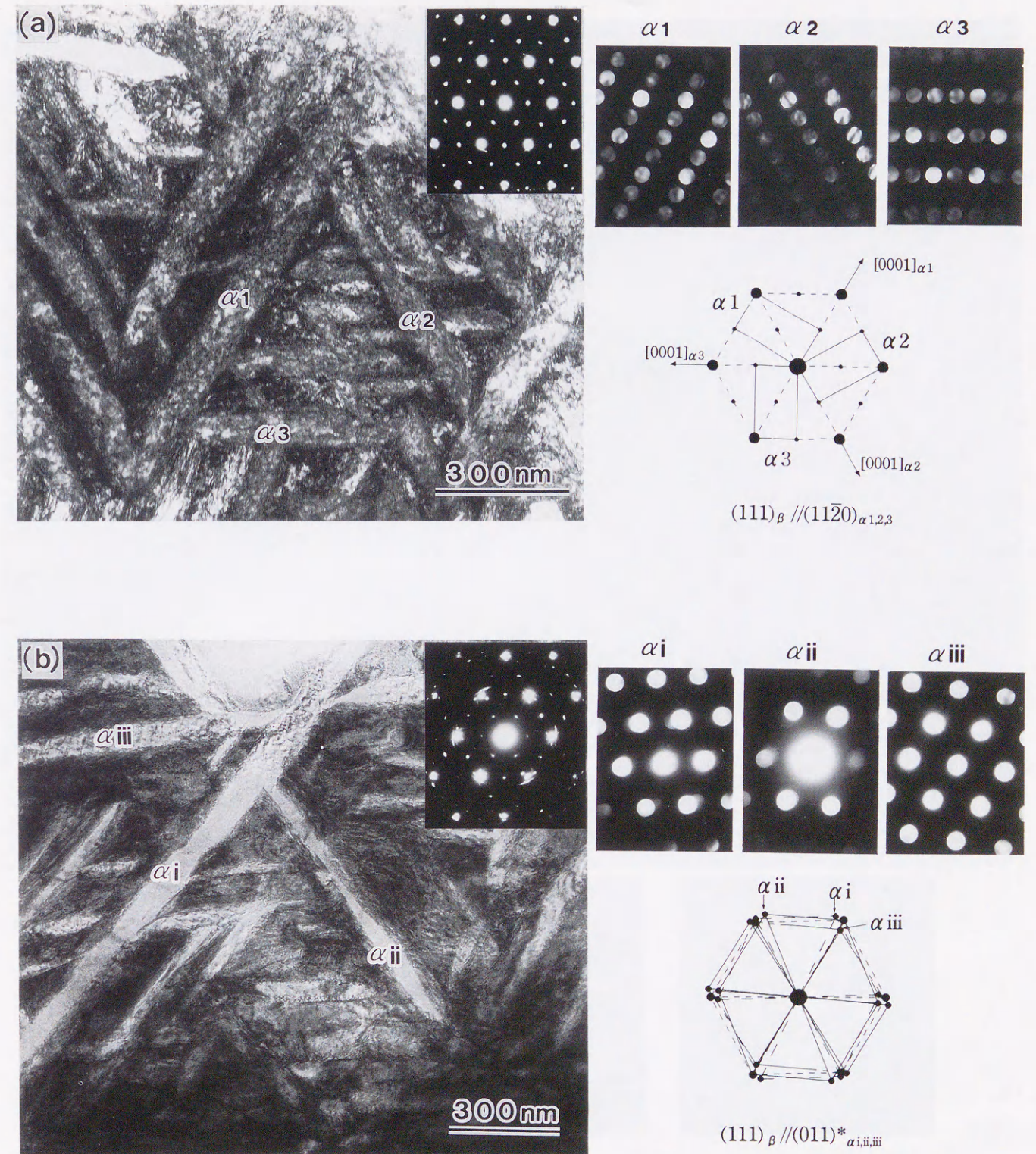


Fig.7-12 (a) BF image of the α precipitates in a specimen aged at 823K for 1×10^5 s and their MBD patterns. (b) other α precipitates and their MBD patterns in another region of the same specimen as (a). Both beams are parallel to $[111]_\beta$.

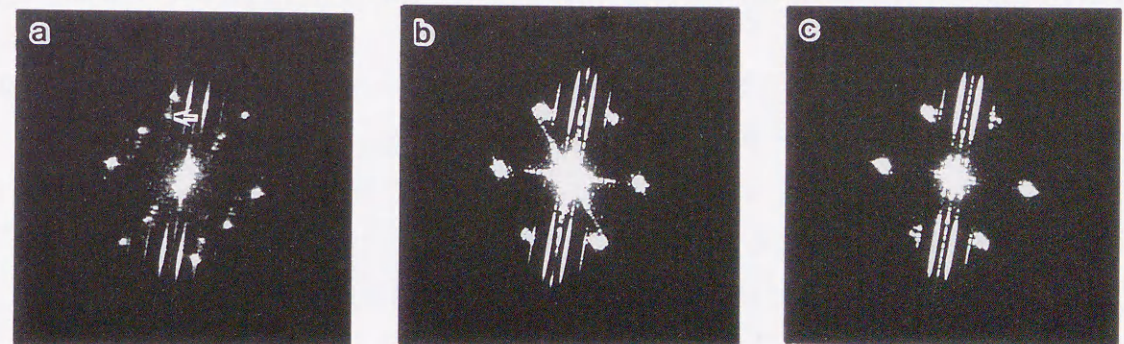
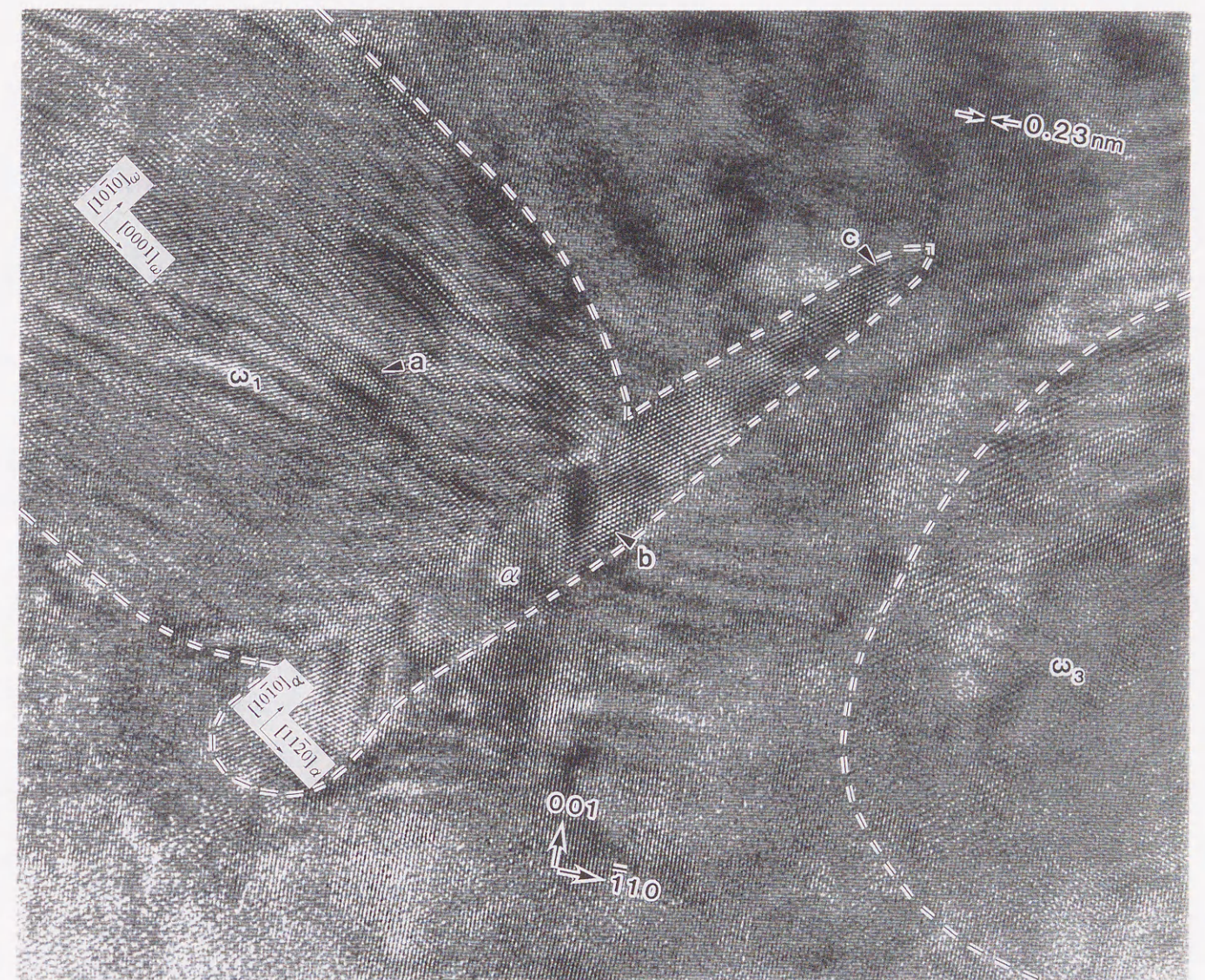


Fig.7-13 HR-TEM image of the $\omega \rightarrow \alpha$ precipitation of specimen aged at 823K for 300s after aging at 623K for 1×10^6 s, and Fourier-transformed patterns (FTP) of regions marked by "a", "b" and "c". Beam is parallel to $[110]_{\beta}$. A needle α elongates from the ω to $[335]_{\beta}$ direction. FTP of ω shows unknown spot indicated by an arrow suggesting instability in ω - structure, FTP of "b" exhibits a perfect hcp structure but the FTP of "c" shows distorted hcp structure.

ている様子が観察された。α相は先端の尖った針状で、β相との方位関係は $(110)_\beta // (0001)_\alpha$ 、 $[\bar{1}11]_\beta // [1\bar{1}20]_\alpha$ であり Burgers の関係を満たしていた。しかしその伸び方向は c 軸とは異なり、β相の指数でいえば $[335]_\beta$ であった。図中のそれぞれ a,b,c の部分からのフーリエ変換像では、ω内部 (a) では ω相以外の反射 (矢印) も現れている。α相の中央部分 (b) では $(10\bar{1}0)_\alpha$ スポットが正六角形に配置しており完全な hcp 構造を現している。一方、α相先端部分 (c) では多少縦方向に潰れた六角形配置のパターンとなっていることから、hcp というよりはむしろ斜方晶に近い構造であることがわかった。

7-4. 考察

7-4-1. 過時効材の変形挙動と微細構造

第2章 Fig.2-5 の 623K での時効曲線からもわかるように、 1×10^6 s で ω相の組成は既に α相の組成と変わらないほど Mo 濃度が低下しており、組成的にみれば α相に変態してもよさそうである。しかしその後の時効でも ω→α 変態は進行せず、サイズも組成も変化しないが硬さだけ低下してゆく。623K で約二年間の時効材では約 380Hv まで硬さが低下しており、これは Fig.7-3 の 723K で 64h 二段時効材 (β+ω) の硬さにほぼ等しい。しかし、128h 二段時効材 (β+微細α) と比べると硬さの差はほとんど認められず、過渡的な状態において、ω→α 変態に伴う硬さの変化はないといえる。従って、64h 二段時効材の ω相は非常に構造が不安定であり、変形などによって容易に α相へ変態できる状態にあると考えられる。

64h 二段時効材の変形生成物の特徴は第6章のバンド生成物 (β+β^{''}) と非常に似たものであったが、生成物内で ω相は β^{''} とは異なる構造に変わっていた。Fig.7-7 の生成物内の SAD パターンは高温時効による α相の SAD (Fig.7-12(a)) と全く同一なものであることから、Burgers の関係をもつ3つの αバリエーションから構成されていることがわかった。しかし Fig.7-7 における変形生成物内の α相は鱗片状の細かい粒子であり、楕円体が細片化された形状を呈していた。このことは Fig.7-9 で観察された変形生成物内の粒子についても同様で、変形生成物内の α粒子は $(10\bar{1}1)$ 双晶によって剪断されているため鱗片状の粒子として観察されると考えられる。

変形生成物内の ω相が β^{''} か鱗片状の α粒子に変態するかによって、変形生成物内での変形抵抗も異なると考えられる。すなわち第6章でも述べたように、バンド内が β+β^{''} であれば両者の構造が類似なため変形の伝達が容易であり、バンド内で変形が集中するとともに巨視的には脆性破壊を引き起こす。一方バンド内が β+鱗片状αの場合、βとαで構造が大きく異なるだけでなく、αバリエーションおよびその双晶粒子も存在するため、βと

鱗片状 α 間では変形が容易に伝播されないと考えられる。従って 64h 二段時効材の室温引張りにおいて降伏と同時に破壊が起こらなかった理由は、降伏時に変形生成物が形成されたが、その内部で変形が容易に行われず、別の場所で新たな変形生成物が形成されたため、わずかな伸びを示したと考えられる。

他方 $\beta + \alpha$ 組織である 128h 二段時効材 ($\beta +$ 微細 α) の室温引張り挙動が、加工硬化を伴い高い引張り強さを示したことは、変形によって形成される生成物内が他の未変形領域よりも強化されることを意味している。しかし α 相をさらに粗大化させると、今度は引張り強さおよび延性の低下を招くことになる。 $\beta +$ 微細 α 組織を得ることが β 型 Ti 合金における最も有効な強化処理法であると考えられる。

7-4-2. $\omega \rightarrow \alpha$ 析出機構

Fig.7-2 の 1×10^5 s 時効材の ω 相内で α 相変態領域が観察されたことは、TEM 試料の薄膜部で緩和によって誘起された自発変態と見なせるが、 $\omega \rightarrow \alpha$ 析出機構を解明する上で重要な手がかりとなる。特に Fig.7-2 の挿入写真に示されるように、 ω 相の $(10\bar{1}0)_\omega$ 格子縞が 1 本おきに 2 本に分裂し、 α 相の $(10\bar{1}0)_\alpha$ を形成する様子を計算機実験によって再現できるかどうか検討を進める。

Fig.7-14(a) は ω 相の $(11\bar{2}0)$ 面原子投影図に、 α 相の (0001) 面原子投影図を $[0001]_\omega // [11\bar{2}0]_\alpha$ の関係で重ね合わせた図を示す (計算には 2 つの ω ユニットを 3 つの α ユニットに対応させるため $2[10\bar{1}0]_\omega = 3[10\bar{1}0]_\alpha$ となる関係を用いた。従って厳密には α は hcp 構造ではなく斜方晶構造として近似し、格子定数はそれぞれ ω : $a=0.460\text{nm}$, $c=0.280\text{nm}$, α : $a=0.294\text{nm}$, $(b=0.531\text{nm}), c=0.460\text{nm}$ とした)。原子密度の低い部分は ω と α 格子の整合性の高い領域に相当し、この領域で ω / α 界面が形成されれば格子ミスフィットが少ない界面となる。整合性の高い方向 (invariant line) を直線で表すと、 $[0001]_\omega$ と約 14.5° の角度をなしている。この方向は β 指数を用いれば $\langle 335 \rangle_\beta$ あるいは $\langle 221 \rangle_\beta$ に近い方向である¹²。Fig.7-14(b) は Fig.7-14(a) において ω と α の格子が一致する点を境に、右に α の格子、左に ω の格子で原子配列を展開した $\omega - \alpha$ 遷移境界の原子配列計算像である。Fig.7-2 中の挿入写真と比較すると、 ω の $(10\bar{1}0)_\omega$ 格子縞が 1 本おきに 2 本に分裂し α の $(10\bar{1}0)_\alpha$ を形成している。また ω / α 界面はステップを成しており、計算像が HR-TEM 像をうまく再現していることがわかる。

¹² $(110)_\beta$ から ω を観察すれば 2 つの ω バリエントが存在し、どちらの ω バリエントをとるかによって invariant line の方向は $\langle 335 \rangle_\beta$ あるいは $\langle 221 \rangle_\beta$ となる。

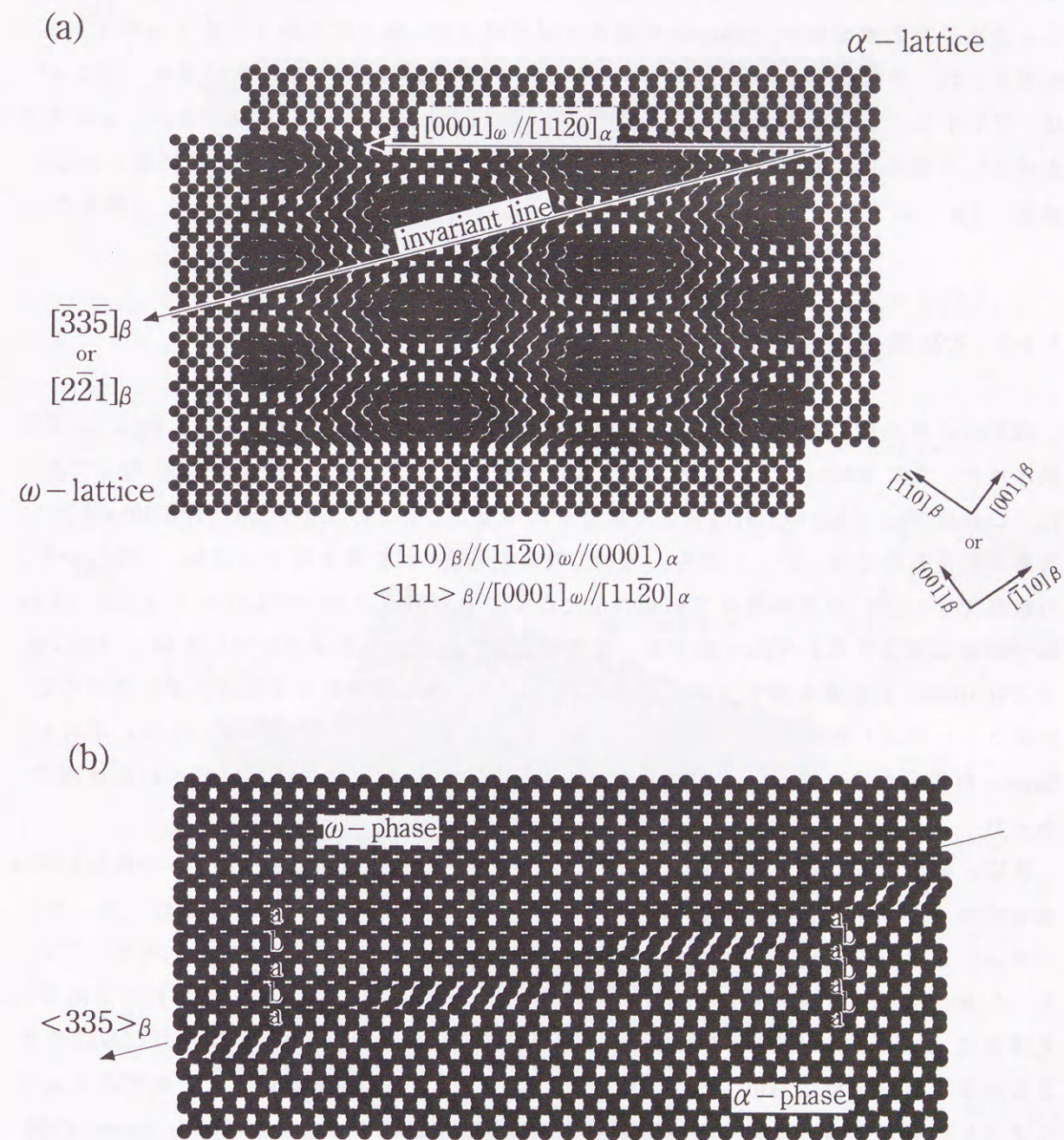


Fig.7-14 (a) Coincident lattice pattern between ω and α phases. Orientation relation is $(11\bar{2}0)_\omega // (0001)_\alpha$ and $[0001]_\omega // [11\bar{2}0]_\alpha$. (b) Computed atomic arrangement in the $\omega - \alpha$ transitional region is reproducing the inserted photograph in Fig.7-2.

Fig.7-14で行った解析は ω/α 遷移領域に限定されたものであるため、 α 相の β 母相中の析出伸び方向については β と α (hcp)の格子対応を考える必要がある。Fig.7-15は β と α の格子対応図を示す。Burgersの関係に従えば $(110)_\beta$ 面上に2通りの $\beta-\alpha$ 格子対応が考えられ、それぞれ(a)および(b)に示す。いずれもinvariant lineの方向は β の $\langle 335 \rangle_\beta$ となっていることがわかる。従ってFig.7-14で得られたinvariant lineも考慮すると、 ω 相を析出核として成長する α 相は $\langle 335 \rangle_\beta$ 方向に沿って伸びると考えられる。観察結果と対応させるとFig.7-13で観察された α 相の析出伸び方向はFig.7-15(b)のinvariant lineと一致する。

7-4-3. 823K時効による α 相の析出形態

最初に α 析出物の伸び方向が c 軸方向と一致するものについて検討する。Fig.7-11で観察されたように $(110)_\beta$ 面で白いコントラストを呈した $\alpha 1$ と $\alpha 2$ の交差角は約 70° であった。これはFig.7-12(a)の $(111)_\beta$ 面上で観察された $\alpha 1$ と $\alpha 2$ の交差角 60° が $(110)_\beta$ 面上へ投影されたものに等しい。しかも、 $(110)_\beta$ 観察で $(311)^*$ 回折像を現す α 相は、 $(111)_\beta$ からの観察では $(11\bar{2})_\alpha$ 回折像を現す結晶方位となることから、 $(110)_\beta$ 面での $\alpha 1, \alpha 2$ は $(111)_\beta$ 面での $\alpha 1, \alpha 2$ とそれぞれ一致する。また $(111)_\beta$ で観察された $\alpha 3$ については、 $(110)_\beta$ 面上では $(10\bar{1})_\alpha$ 回折像を現す方位となる。 $(10\bar{1})_\alpha$ と $(110)_\beta$ 回折像とは見分けがつきにくく回折コントラスト法によって母相 β との区別はつけ難いものとなる。 $\alpha 1, 2, 3$ はいずれもBurgersの関係を満たし c 軸方向に伸びた針状 α 相であり、一般によく観察される α 相であった。

次に c 軸とは異なる方向に伸びた α 相について考察を行う。823K- 1×10^5 s時効材 $(110)_\beta$ 面の観察ではFig.7-11にみられたように α 相には4つのバリエーションが確認され、黒いコントラストを呈する2つの α 相($\alpha i, \alpha ii$ 交差角 80°)は共にBurgersの関係を満たしていた。しかしながら、析出伸び方向は c 軸方向ではなく、 $(110)_\beta$ 面上に投影される方向でいえばほぼ $\langle 335 \rangle_\beta$ であった。これは前述した $\omega \rightarrow \alpha$ 析出機構によって形成されたものと考えられる。通常 ω 相は $(110)_\beta$ 面上において2つのバリエーションが観察され、それぞれの ω バリエーションに対して $\omega \rightarrow \alpha$ 析出機構を適用すれば、形成される α 相はいずれもBurgersの関係を満足する。析出伸び方向がそれぞれ $[335]_\beta$ および $[\bar{3}35]_\beta$ であるとき、互いに 80.6° で交差し合うことになりFig.7-11の実験事実と適合する。また、この2つの α 相を $(111)_\beta$ 面から観察すれば、Fig.7-12(b)で観察された $(011)^*$ 回折像を現す結晶方位に近い方向となる。従って $(110)_\beta$ 面で観察された αi と αii は、 $(111)_\beta$ 面での αi および αii とそれぞれ同一のものと考えられる。しかし $(111)_\beta$ 面における αi と αii の交差角(75°)の関係が説明できない。すなわち $\langle 335 \rangle_\beta$ を析出伸び方向であるとすれば、 $(111)_\beta$ 面上で観察される αi と αii の交差角は約 90° となり、実際の交差角 75° とは大きく異なる。さらに $(111)_\beta$ 面上

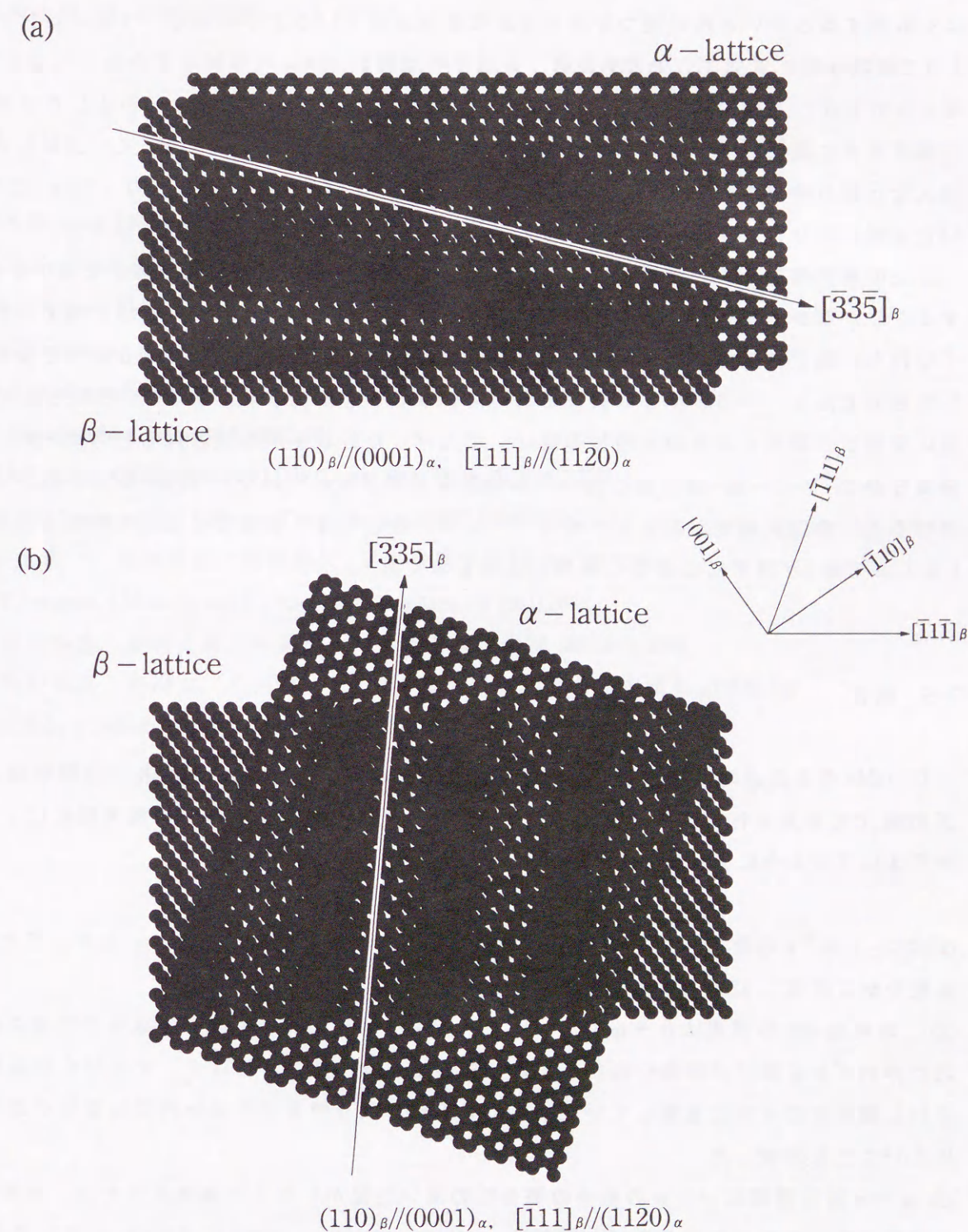


Fig.7-15 Two kind of coincident lattice patterns between β and α phases. Orientation relation is $(110)_\beta // (0001)_\alpha$ and (a): $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$, (b): $[\bar{1}11]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$. The direction of invariant line in (b) agrees with the elongation direction of α in Fig.7-13.

での α 相の析出長さも説明が困難である。しかしながら Fig.7-12(b)の α iや α iiの形態をよく観察すると短い α 相が幾つか連結されて構成されているようである。1個の ω 粒子が1つの針状 α 相に変態するのであれば、 α 析出物は概ね100nmの微細な集合体となるとも考えられるが、 ω 相の体積分率は約60%と高く、実際には1個の ω 相から析出した α 相は近接する α と連結し1 μ m以上の長さにまで成長すると考えられる。従って、連結した粗大な α 相の伸び方向は必ずしも $\langle 335 \rangle_{\beta}$ とは一致しないが、それは個々の $\langle 335 \rangle_{\beta}$ に伸びた α 相が結合して成長するためと考えられる。

以上の解析結果より、 α 相はいずれも Burgers の関係を満たし、析出形態が2通り存在することが明かとなった。析出形態の違いは析出過程の違いに起因するものと考えられる。すなわちc軸方向に伸びる α 1, α 2等は、 β 相から直接原子拡散によって α 相へと変態したものであり、一方c軸とは異なる方向に伸びる α i, α ii等は、 ω 相を析出核として α 相に変態し、隣接する他の α 相と連結し、粗大化した針状 α が形成されることが考えられる。稲葉らがTi-V-Cr-Sn-Al合金において時効温度が高まるにつれて、Type1 α (c軸方向に伸びる α)の出現頻度が高まると報告⁽¹¹⁾していることは、高温では拡散支配の α 変態(α 1, α 2等)が優勢になることを裏付けるものである。

7-5. 結言

Ti-14Mo合金の過時効材の変形挙動と $\omega \rightarrow \alpha$ 析出機構を調べるため723K二段時効および823Kでの時効を行い、硬さ試験、引張り試験、顕微鏡・電顕観察、計算機実験を行った結果は以下のようにまとめることができる。

- (1) 623K-1x10⁶sの後723K二段時効を行うと二段時効初期に急激に軟化を示すが、その後は緩やかに軟化し128hで微細な α 相が析出した。
- (2) 二段時効64hの構造は $\beta + \omega$ であったが、室温引張りにおいて変形生成物が形成されたためわずかに降伏が認められた。しかし変形生成物内では ω 相は β'' ではなく双晶剪断された鱗片状の α 相に変態していた。また $\beta +$ 鱗片状 α の変形生成物内では変形が集中しにくいことを示唆した。
- (3) $\omega \rightarrow \alpha$ 析出機構は ω と α の格子の整合性の高い位置から格子の膨張が行われ、 α 相へと変態する。このとき結晶学的な関係は、 $(11\bar{2}0)_{\omega} // (0001)_{\alpha}$ 、 $[0001]_{\omega} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$ が成立するが、 α 相の析出伸び方向はc軸方向とは異なり、 $\langle 335 \rangle_{\beta}$ 方向に伸びることを計算機実験およびHR-TEM観察から明かとした。
- (4) 823K時効によって析出する α 相はすべて Burgers の関係を満たしており、いずれも針状で析出形態が二種類存在する。析出形態はc軸方向に伸びるものと、c軸とは異なる方向

に伸びるものが確認された。前者は β から直接 α へ変態したものであるのに対し、後者は ω を析出核として α に変態したものであった。

文献

- (1) B.S.Hickman: J.Mater.Sci.,4(1964),554.
- (2) M.K.Koul and J.F.Breedis:Acta Met., 18(1970),579.
- (3) W.G.Burgers: Physica's Grav.,1(1934),561.
- (4) C.G.Rhodes and J.C.Williams: Met.Trans.,6A(1975),2103.
- (5) C.G.Rhodes and N.E.Paton: Met.Trans.,8A(1977),1749.
- (6) D.Banerjee: Met.Trans.,13A(1982),681.
- (7) R.A.Spurling, C.G.Rhodes and J.C.Williams: Met. Trans.,5(1974),2597.
- (8) M.J.Blackburn and J.C.Williams: Trans.Met.Soc. AIME,239(1967),287.
- (9) 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次: 日本金属学会誌,51(1987),923.
- (10) T.Furuhara, J.M.Howe and H.I.Aaronson: Acta Met.,39(1991),2873.
- (11) 稲葉輝彦, 飴山 恵, 時実正治: 日本金属学会誌,53(1989),1188.
- (12) 牧野武彦, 野川友, 松田昭一: 日本金属学会春期大会講演概要,(1996),328
- (13) M.Hida, E.Sukedai and H.Terauchi: Acta Met.,36(1988),1429.

第8章 総括

本研究は準安定 β 型 Ti-14mass%Mo 合金 (14Mo 合金) について、時効熱処理に伴って現れる様々な変形挙動を、焼入れ材から ω 相成長および α 相析出材に至るまでの広い時効範囲で、微視的な観察を行うとともに変形誘起相変態の立場からその変形機構の解明を行った。

各章で取り上げた時効段階における ω 相の構造と、変形による ω 相の変態挙動、および巨視的な変形挙動の特徴についてまとめると以下のように表すことができる。

Table 8-1 Relation between deformation behavior and ω structure in each aging stage

Aging Stage	ω Structure	Transformation	Deformation Behavior
As-Quench	ω_a (athermal ω)	α''	{332} Twin
Short Age	$\omega_a + \omega_i$ (isothermal ω)	β	{112} Intense Slip
Long Age	ω_i	β''	Brittle Fracture
Over Age	ω_o (over aged ω)	α	Non Brittle

Table 8-1 からわかるように各時効段階における特異な変形挙動は、その段階での ω 相の変形誘起相の違いによって影響されていることがわかる。本研究ではこれらの変形挙動を単に延性的あるいは脆性的と解釈するにとどまらず、その本質がどこに存在するのか、脆さとはいったいどのような現象の現れであるのかまで踏み込んで研究を行った。特にこれまで不明とされてきた焼入れ材における {332}<113> 双晶変形機構では、応力誘起 α'' マルテンサイトの形成および β 相への逆変態が原子シャフリングを導入する必然性であることを解明するとともに、{332} 双晶がマルテンサイト型の変形様式であることを始めて明らかにした。短時間時効材の高温引張りにおいて現れる serration の発生原因は、熱的構造変化が可逆な ω_a が残留しているため、高温下での β 的変形挙動 ({112} すべり) と、応力下での時効 ω 的変形挙動 (急速な集中すべり変形) および変形領域での ω 相の動的成長が交錯することによって引き起こされることを示唆した。また、長時間時効材における脆性破壊機構では、 ω 相が β 類似構造 (β'') へと変態し、局所的バンド領域 ($\beta + \beta''$) に変形が集中するため巨視的な脆性破壊を引き起こすことを明らかにした。一方、過時効材では変形によって ω 相は α 相に変態し、 $\beta + \alpha$ 変形バンド領域を形成するが、このバンド生成物内では変形が容易に伝播せず、脆性破壊を引き起こさないことを示した。さらに、 ω 相から α 相への析出変態機構については、高温で直接 β 相から析出する α 相とはその成長方向が異なることを明らかにした。以下に各章で得られた結果をまとめる。

第1章では β 型 Ti 合金の ω 相変態に関する研究の背景と、 ω 相の結晶構造および母相との方位関係について概説するとともに、時効に伴う変形様式の変化について問題点を指

摘し、本研究の目的を明かにした。

第2章では本研究を遂行するために必要な実験条件を確立することを目的とし、14Mo 合金の 623K 時効特性について調べ、以下のことを明らかとした。

- (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ことを明らかにした。また 623K 時効に伴って硬さは上昇し、 1×10^5 s で最大硬さとなるが、その後の時効によっては ω サイズ、組成ともに変化は認められないが軟化が進行する。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。
- (2) HR-TEM 観察による ω 相の格子像とマルチスライスシミュレーション (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。
- (3) 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ことがわかった。

第3章では 14Mo 合金単結晶を使って 623K 時効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たような知見を得た。

- (1) 焼入れ材の変形様式は主に {332}<113> 変形双晶によって著しい延性がみられた。
- (2) 短時間時効 (250s) 材では延性低下を示し、かつ引張り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たと考えられる。
- (3) 1×10^5 s 時効材では時効 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。また破面の極く表面近傍において浅いディンプルがわずかに観察された。
- (4) 時効 ω 相形成による脆化は 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。

第4章では格子不安定な β 型 Ti 合金特有の {332}<113> 双晶変形機構を解明するため、双晶界面の HR-TEM 観察および対応格子を用いたシミュレーションを行い、以下の知見を得た。

- (1) {332} 双晶の剪断歪み S は理論値 (0.3535) に近い値を持つことが実験的に証明された。
- (2) {332} 双晶界面は完全な整合界面ではなく、ミスフィット転位が存在する。また双晶界では最小原子間距離を緩和させる構造を持つことをシミュレーションから明らかにした。
- (3) {332} 双晶形成に必要な原子 shuffling は $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態に伴う変位様式であることを示すと同時に、{332} 双晶形成機構は応力誘起 α'' マルテンサイトが関与し、 $\beta \rightarrow \alpha'' \rightarrow$ 双晶 β 変態過程を通じて {332} 双晶を完了させることがわかった。さらに双晶バンド内に見られる単一 ω パリアントや欠陥は、 $\alpha'' \rightarrow$ 双晶 β 逆変態過程で導入されることを示唆した。

第5章では14Mo合金時効材の変形挙動を調べるため、高温引張り試験や室温での圧延試験を行い、その変形生成物について硬さ試験、腐食組織観察、顕微鏡観察、TEM観察を行った結果は以下のようにまとめることができる。

- (1) 14Mo合金時効材は室温では非常に脆性的であるが、室温での圧延あるいは高温引張りによっては変形が可能であった。
- (2) 長時間時効材(623K; 1×10^6 s)の変形生成物は単純なすべりや双晶変形ではなく、相変態を伴ったものであることが腐食観察の結果から示された。また、変形生成物は未変形領域よりも軟らかいことが硬さ試験から示された。変形生成物内部で変形が集中するとともに、クラックが優先的に伝播し脆性的な破壊をもたらすことを示唆した。
- (3) 短時間時効材(623K; 1.8ks ~ 1×10^5 s)の高温引張りでは serration が現れ、それは多結晶材よりも単結晶材の方が顕著であった。またその変形様式は $\{112\}\langle 111 \rangle$ すべりであった。
- (4) serration は熱的構造変化が可逆な athermal ω の存在を必要とし、高温下での β 的変形挙動($\{112\}$ すべり)と、応力下での時効 ω 的変形挙動(急速な集中すべり変形)および変形領域での ω 相の動的成長が交錯することによって引き起こされることを示唆した。

第6章では14Mo合金に長時間時効(623K; 1×10^6 s)を施し、 ω 相の析出粗大化によって著しく脆化させた試料を、高温引張りあるいは冷間圧延により変形を導入し、微視的変形組織観察を行った結果、脆性破壊に対する以下の知見が得られた。

- (1) 高温引張りあるいは冷間圧延によってバンド生成物が形成され、クラックはバンド内で優先的に発生・伝播することがわかった。
- (2) バンド生成物の形態は $\{110\}$ あるいは $\{001\}$ 晶癖面を有する板状で、その内部で ω 相は消滅し、 β 相と構造上類似な β'' ゾーン(ω 相が変態したもの)に変態している。バンド内部は $\beta + \beta''$ によって構成されており、バンド内部での変形が容易なため変形が集中するとともに巨視的な脆性破壊を起こすことを提案した。
- (3) 1種類の ω バリエーションから形成される β'' には、母相 β と方位関係が近いもの(β''_n)と、それとは $\{112\}\langle 111 \rangle$ 双晶関係にあるもの(β''_r)の2種類存在し、 β'' の種類によってバンド生成物の晶癖面が異なることを示した。

第7章では14Mo合金の過時効材の変形挙動と $\omega \rightarrow \alpha$ 析出機構を調べるため二段時効あるいは823Kでの時効を行い、硬さ試験、引張り試験、顕微鏡・電顕観察、計算機実験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 623K- 1×10^6 s時効後723K二段時効を行うと二段時効初期に急激な軟化を示すが、その後は緩やかに軟化し128hで微細な α 相が析出した。
- (2) 二段時効64hの構造は $\beta + \omega$ であったが室温引張りにおいて変形生成物が形成されたためわずかに降伏が認められた。しかし変形生成物内部で ω 相は β'' ではなく双晶剪断された鱗片状の α 相に変態していた。また $\beta +$ 鱗片状 α の変形生成物内では変形が集中しに

くいため脆性破壊を引き起こさないことを示した。

(3) $\omega \rightarrow \alpha$ 析出機構は ω 相と α 相の格子の整合性の高い位置から格子の膨張が行われ、 α 相へと変態する。 α 相はすべてBurgersの関係を満たしており、いずれも針状であるが、析出伸び方向がc軸方向に伸びる α 相と、c軸とは異なる方向に伸びる α 相の2種類が確認された。前者は β 相から直接 α 相へ変態したものであるのに対し、後者は ω 相を析出核として α 相に変態したものであることを明らかにした。

第8章では第1~7章までの総括を行った。

以上各章でみられたように14Mo合金特異な変形挙動は、いずれも単純なすべりや双晶変形ではなく、変形に伴った相変態が関与していることがわかった。本研究では脆化を招くため変形挙動についてはこれまでほとんど研究されなかった ω 相について、系統的な ω 相の成長段階における変形挙動を微視的な立場から明かにしており、今後 ω 相を積極的に利用してより優れた材料を開発する上で役立つものと期待される。

最後に本研究で採り上げた14Mo合金に特有な変形挙動は単に β 型Ti合金に限定された特殊なものではなく、形状記憶合金における擬弾性やAu-Cd合金のゴム状弾性あるいはFe-Mn-Al-C合金における serration などはいずれも相変態を伴って特異な変形挙動を示す点で14Mo合金と類似な機構が働いているものと思われる。従って材料の種別を越えて相変態が関係した特異な変形挙動について包括的な研究が行われれば、今後の材料開発にさらなる発展が期待されるものと思われる。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始暖かいご指導、ご鞭撻を賜りました岡山大学工学部 飛田守孝教授に深い敬意と感謝の意を表し、心より厚く御礼申し上げます。

本論文の査読とご助言を賜りました、岡山大学工学部 高田 潤教授、宇野義幸教授、鳥居太始之教授および岡山大学理学部 澤田昭勝教授に心より感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり多方面に渡って適切なお助言、ご指導を賜りました岡山大学工学部 榊原 精助教授、山田益男技官に厚く御礼申し上げます。

本論文第3章の脆性破壊機構において、適切なお指導を賜りました大阪大学工学部 森 博太郎教授、岡山理科大学工学部 助台栄一教授、第4章の {332} 双晶機構および第6章のバンド生成物内 β'' の解析において、有益なお助言を賜りました鳥取大学工学部 岡 宗雄教授、第7章の $\omega \rightarrow \alpha$ 析出機構について有意義なお意見を賜りました京都大学工学部 古原 忠先生に心より感謝申し上げます。

MSSシュミレーションでは基本プログラムを快くご提供頂き、また解析にあたって多くのご指導を賜りました無機材質研究所 堀内繁雄博士に深く感謝の意を表します。

単結晶の育成にあたりゾーンメルティング装置を長期間に渡り快く使用させていただきました九州大学大学院総合理学研究所 当時吉永研究室のスタッフの方々に厚く御礼申し上げます。

学会ならびに研究会において常に暖かいご指導、ご鞭撻を賜りました関西大学工学部 小松伸也教授、池田勝彦先生に感謝の意を表します。特に池田勝彦先生には E-mailにより常日頃から多大なお指導を賜り重ねて御礼申し上げます。

最後に本研究の遂行にあたって多大なお協力を頂きました岡山大学工学部機械工学科の諸先生方ならびに機械材料学研究室の大学院生、学部生および卒業生の皆様に心より深く感謝の意を表するとともに厚く御礼申し上げます。

