チタニウム-鐵合金における中間相 ω の 結晶構造について

吉 田 秀 彦*

Hidehiko Yoshida : On the Crystal Structure of the Intermediate Phase ω in Titanium-Iron Alloy.

In several titanium alloys the β phase, stable at high temperatures, can be retained on quenching. When re-heated at temperatures below 500°, the alloys become hard and brittle. This has been associated with the precipitation of an intermediate phase ω . To determine the structure of this ω phase, single crystal X-ray examination has been carried out on titanium-6 per cent iron alloy. The results obtained are as follows: (1) The ω structure has a complex body-centred cubic lattice and its lattice parameter is $a_{\omega}=9.76 \text{ \AA}$. (2) The space group of ω structure is $I\bar{m}3m$. (3) The orientation relationships between β phase and ω phase are $(100)_{\beta} // (100)_{\omega}$, $[010]_{\beta} // [010]_{\omega}$. (4) It is supposed that the ω phase may be an intermetallic compound but its situation on the equilibrium diagram is not clear.

(Received December 15, 1955)

I. 緒 言

數種の β 安定型チタニウム合金において、高温で安定な β 相を焼入れにより室温に残留させ、これを 500° 以下の温度に焼戻した場合、著しく時効硬化を起し、その際中間相 ω が析出することが、以前に報告された⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。この ω 相の結晶構造に関しては、英國の Hardy らが Ti-16%V について行つた簡単な報告⁽⁴⁾があるが、著者はこれと獨立に Ti-6%Fe 合金における ω 相の結晶構造を單結晶を用い、X線の振動結晶法、ラウエ法により調べたのでここに報告する。

II. 實驗方法

實驗に用いた合金は大阪チタンのスポンジチタニウムと電解鐵をアルゴン雰囲気においてアーク爐で熔解し、このインゴットを 800° で熱間壓延し厚さ 1.2 mm の板とした後、酸洗いをして十分にスケールを取つたものより 1 mm $\times$ 1 mm $\times$ 20 mm の棒状試料を切り出し、これを 1200° で 7~8 hr 真空中で加熱し、長さ約 5 mm の β の粗大結晶を作つた。この試料を高真空中で石英管に封じこみ、950° で 30 min 間加熱し、室温の 10% NaOH 溶液中に焼入れをした。さらにこれを X線用の試料とするために、Ti の電解研磨液中で數十分に亘り研磨し、0.2 mm 以下まで細くした。X線源としては主に Ni 箔で濾過した $\text{CuK}\alpha$ を用いたが、場合によっては LiF を monochromator として使用し單色 X線により Laue streak で蔽われた點を調べた。また多くの斑點について調べたい時には、 $\text{MoK}\alpha$ を

補助として使用した。廻轉結晶カメラは直徑 70 mm のものを使用して振動寫眞をとつた。時効の熱處理をする時、試料をとりはずすための結晶方位の再調整を最小にするためと試料の酸化を防ぐために、上記の試料をゴニオメーターに正確にとりつけ得る眞鍮棒に石膏で固定し、常温に數日間以上放置して十分に石膏を乾燥させたものを、ガラス管中へ真空中で封じこみ、爐中で必要な焼戻しを行つた。

III. 實驗結果

Ti-6%Fe 合金の焼入れ状態のものを 400° に 1 hr 焼戻したもののラウエ寫眞を Photo. 1 a, b, c, d に示す。入

Photo. 1 Laue photograph of Ti-6% Fe alloy aged for 1 hour at 400°. Arrows indicate β -titanium spots.

* 機械試驗所

- (1) P. D. Frost, W. M. Parris, L. L. Hirsch, J. R. Doig and C. M. Schwartz, Trans. Amer. Soc. Metals, **46** (1954), 231; 1056.
- (2) F. R. Brotzen, E. L. Harmon and A. R. Troiano, J. Metals, **7** (1955), 413.
- (3) 吉田(進), 吉田(秀), 荒木, 津谷, 機械試驗所所報, **9** (1955), 178.
- (4) J. M. Silcock, M. H. Davies, H. K. Hardy, Nature, **175** (1955), 731.

射 X 線の方向はそれぞれ $[100]_{\beta}$, $[110]_{\beta}$, $[111]_{\beta}$, $[123]_{\beta}$ 方向である。 β の斑點の外に多くの ω の斑點が出ている。これらの写真および他の種々の方向から X 線をあてたとつたラウエ写真から直ちに判る如く ω 相の析出により、そのラウエ對稱は變化せず、しかも多くの ω の斑點は β の斑點と同一の晶帶楕円上に存在している。つぎに同一處理狀態のものを β 相の $[001]_{\beta}$, $[\bar{1}10]_{\omega}$, $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta}$ 軸をそれぞれ振

相との結晶方位關係は

$$(100)_{\beta} \parallel (100)_{\omega},$$

$$[010]_{\beta} \parallel [010]_{\omega}$$

である。

ω が格子常數 $a_{\omega}=9.76 \text{ \AA}$ を持つ立方構造であるとして上の振動写真および MoK α でとつた、より多くの ω の斑點に面指數をつけ、それらの相對強度 I を示したものが

Table 2 である。

これらはすべて $h+k+l=2n$ を満足し、體心立方構造であることが再確認された。現われた指數間の關係よ

(a) Oscillation axis $[001]_{\beta}$
Oscillation angle 30°

(b) Oscillation axis $[\bar{1}10]_{\beta}$
Oscillation angle 60°

(c) Oscillation axis $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta}$
Oscillation angle 30°

Photo. 2 Oscillation photograph of Ti-6% Fe alloy aged for 1 hour at 400° monochromatised CuK α . Large arrows indicate β -titanium layer lines. Small arrows indicate ω layer lines.

Table 1 Identity distance of ω structure

Oscillation axis	Phase	Identity distance (Å)
$[001]_{\beta}$	β ω	3.25 9.76
$[\bar{1}10]_{\beta}$	β ω	4.60 13.76
$[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta}$	β ω	2.81 8.43

動軸としてとつた振動写真を Photo. 2 a, b, c に示す。この振動写真より ω 構造の恒同距離を求めてみると Table 1 のようになり、振動写真の精度内で正確に β 構造の 3 倍の格子間隔を持つた體心立方構造を有することが判かる。

以上の結果より、 β 相と ω

り ω 構造の空間群を選定すれば、 $I m \bar{3} m$ である。

さらに時効を進めると、 α の斑點が現われ始め、 ω の斑點の強度は著しく弱くなり、その位置も廻折角の大きい側へわずかにずれる。 β 相は α 相の出現により當然鐵成分が多くなり、従つて斑點は高角度側へずれ、格子常數が小さくなる。over-aging の狀態では、 β と α の斑點のみとなり、 α 斑點はデバイ環上に伸びており、その層線間隔も非常に多様となる。核成長の際の β 相と α 相の方位關係については、後日報告する豫定である。

IV. 考 察

次の段階としては、上記の實驗結果を説明するような單位胞内の原子配列を定めることであるが、非常に多くの原子を含む複雑な立方構造であるため、これは成功しなかつた。そのさい障害となつたのは次の點である。まず ω の單一相が得られないために、密度測定より單位胞中の原子數を定める普通の方法が行えず、従つてその數が不明であつたこと。これは格子常數のみからいへば正確に β 構造の 3 倍の立方晶系であるから、この中には β 相の 27 個の單位胞が存在し、従つて單位胞中の原子數は 54 個であるが、 ω が β 相から析出してくるに従つて體積收縮がおこることより (α 相の析出は體積膨脹を伴う)⁽²⁾ ω の單位胞中にはさらに多くの原子が含まれている可能性がある。第二に Ti 原子番號 22) に對して原子番號の接近した Fe (原子番號 26) を合金せしめたために單位胞中の鐵原子の位置が mask されたことである。次にはこれを避けるために Ti-Mo 合金の ω 構造を調べる豫定である。以上のような結晶構造を持つた ω 相を $\beta \rightarrow \alpha$ の變態過程においてどのように考えるかが問題であるが、第一に考えられるのは、 β 相中で配列の規則化が起つたのではないかということである。しかし Ti と Fe の原子番號が近いのにこのように強度の大きい規則格子反射が現われるとはとても考えられない。Ti と

Table 2 Indices of spots observed in ω structure and their relative intensities.

V. S. = very strong; S = strong; M = medium; W = weak; V. W. = very weak

hkl	Σh^2	I	hkl	Σh^2	I
222	12	M	774	114	M
114	18	S	10-3.3	118	W
330	18	V.S.	10-4.2	120	M
125	30	M	11-2.1	126	M
600	36	V.S.	10-5.1	126	M
442	36	M	9-6.3	126	S
444	48	S	11-3.0	130	W
721	54	S	10-4.4	132	M
633	54	V.S.	882	132	M
118	66	W	866	136	V.W.
741	66	S	11-4.1	138	W
554	66	W	875	138	W
644	68	V.W.	11-5.2	150	W
660	72	V.S.	10-7.1	150	M
842	84	W	12-3.3	162	W
655	86	V.W.	990	162	M
664	88	M	877	162	W
930	90	V.S.	886	164	V.W.
754	90	M	12-5.1	170	W
844	96	W	13-2.1	174	M
853	98	W	10-7.5	174	M
10-1-1	102	M	10-8.4	180	V.W.
772	102	M	13-4.1	186	W
862	104	V.W.	11-8.1	186	W
666	108	V.S.	888	192	W
855	114	M	13-5.2	198	W

他の遷移金属 V, Cr, Mn, Ni, Mo などとの二元合金でも同様に ω の強いデバイ線が観察されている。また、これらの合金で ω の観察されるのは添加元素が原子濃度で数%から 10% まで位であり、従来の置換型規則格子を作る AB, A_3B 型合金より遙かに溶質元素濃度の小さい領域においてである。従つて少くとも長範囲の規則化によるものとは考え難い。第二に考えられるのは ω を構造的に $\beta(b.c.c.) \rightarrow \alpha(b.c.p)$ 変態への全く中間的な (遷移的な) ものと見做すことである。しかしこれも $\beta(b.c.c. a=3.25\text{\AA}) \rightarrow \omega(b.c.c. a=9.76\text{\AA}) \rightarrow \alpha(h.c.p. c/a=1.59)$ 或いは ω の結晶格子を六方晶形に轉換して考えて $\beta \rightarrow \omega(\text{hexagonal } c/a=0.613) \rightarrow \alpha(h.c.p. c/a=1.59)$ としても β と α の中間構造をもつものとは考えられない。従つて Al-Cu 合金における θ' , Ag-Ag 合金における γ' のような中間相とは異ると解釋せざるを得ない。第三の可能性は、やはり β 相内で β の 3 倍格子を基にした配列の規則化がおこり、しかも Ti 原子と Fe 原子が舊の β 格子点から變位して出來た金屬間化合物であると考えることである。 ω のこの大きな單位胞中で Ti と Fe 原子は $Ti_{1/3}Fe_{2/3}$ のような一定の組成割合を中心にした狭い濃度領域でのみ準安定的に結合していると想像される。この點は γ -真鍮が β -真鍮の 3 倍格子を基にし原子の適當な變位と再配列により出來ると類似しているのではないかと考えられる。 ω が金屬間化合物らしいという唯一の積極的な證據は、Tl-Sb 系における Tl_7Sb_2 なる金屬間化合物の X 線寫真において、觀測される格子面指數とその相對強度の關係が ω 相のそれに非常によくにていることである。なおまた ω 構造が非常に大きな單位胞を持つと

いうことや、 ω 相が析出してくると硬くなるばかりでなく、非常に脆くなるという點は、これが金屬間化合物であるという考えに消極的な支持を與える。時効の後期において α 相の析出が始まり、 ω 相が X 線寫真上で漸次強度が弱くなり、最後には β 相と α 相の斑點のみとなることは、 α 相の析出につれて β 相は鐵成分が多くなり、 ω 相の存在し得ない濃度となるためと思われる。この間の事情は、アルミ合金などにおいて G. P. Zone が時効の末期に matrix の溶質濃度の減少のために安定に存在し得なくなり消失してゆくのも同じであると考えられる。すなわち ω 相は、限られた温度範囲、濃度範囲でのみ準安定的に存在し得るものである。恐らく ω 相は、 α -Mn や γ -真鍮のような複雑な體心立方構造に屬するものであろう。

V. 總 括

以上を總括すると、

(1) ω 相は複雑な體心立方構造を持ち、その格子常数は $a_\omega=9.76\text{\AA}$ である。

(2) ω 構造の空間群は $I m \bar{3} m$ である。(ラウエ對稱は $m\bar{3}m$)

(3) β 相と ω 相の結晶方位關係は $(100)_\beta // (100)_\omega$, $[010]_\beta // [010]_\omega$ である。

(4) ω 相は種々の理由から金屬間化合物の類のものであると想像されるが、その平衡狀態圖における位置は明かでない。

最後に本實驗を行うに當り有益な御討論と御忠告を戴いた小林理研萩原博士と機械試驗所吉田課長に對して厚く感謝する。