Ti-Mn および Ti-Mo 合金の ω 相の結晶構造*

宮城 政和** 森川 正樹*** 新 成夫***

Masakazu Miyagi, Masaki Morikawa and Shigeo Shin : On the Crystal Structure of ω Phase in Ti-Mn and Ti-Mo Alloys. Several workers^{(1)~(5)} have made crystallographic studies of ω phase in titanium alloys. Austin et al⁽¹⁾ and Frost et al⁽²⁾ have reported that the ω phase is bcc with edge length three times that of the basic bcc cell. Silcock⁽³⁾ and Bagaryatskii et al⁽⁴⁾ have independently proposed a hexagonal structure oriented with respect to the β cell. An attempt was made to clarify the true ω structure. For this aim, a single crystal X-ray analysis has been carried out by using Ti-8.2% Mn and Ti-14.1% Mo alloys, and the precipitation in the Ti-Mo alloy has been observed by transmission electron microscopy. The results obtained are summarized as follows: (1) The Laue photographs obtained from aged crystals showed cubic Laue symmetry. As a result of detailed intensity measurements, it was confirmed that the true ω structure is the hexagonal cell which has four orientations in each β cell with the relationship $[111]_{\beta}/[0001]_{\omega}$; $[1\bar{1}0]_{\beta}/[12\bar{1}0]_{\omega}$ as proposed by Silcock. In this experiment, no reflection was observed from the reipoints of which calculated structure factors are equal to zero. Therefore, there is no need to consider the rampling plane proposed by Bagaryatskii et al, that is, the atomic positions may be $0\ 0\ 0$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}$ rather than $0\ 0\ 0$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0.48$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ 0.52$. (3) As a result of transmission electron microscopic observation, it was found that the shape of ω particles is ellipsoidal. The major axis of the ellipsoid may be parallel to the $\langle 111 \rangle_{\beta}$ directions and oriented with four orientations.

(Received February 13, 1968)

I. 緒 言

低濃度の Ti 合金はマルテンサイト変態をするが、 β 安定化元素(たとえば Cr, Fe, Mn, Mo, V)を多く含む $\alpha+\beta$ 系 Ti 合金の Ms 点はかなり低く、合金元素の量によつては Ms 点は常温以下となる。 β 領域からの急冷時においては、常温で β 相が準安定の状態で存在するようになる。

このような合金に時効処理をほどこした場合、平衡状態になる途上で ω 相とよばれる遷移相が形成される。この状態の合金は著しく硬化し、全く粘性の欠けたものとなる。 ω 相の結晶構造については、Austin ら⁽¹⁾および Frost ら⁽²⁾による β 相の約 3 倍の格子常数をもつ体心立方晶であるという報告と、Silcock⁽³⁾ および Bagaryatskii ら⁽⁴⁾ による六方晶であるという報告がある。他に Spachner⁽⁵⁾による斜方晶という報告もあるが、これは粉末法による実験であるので信頼性がうすい。

本実験は単結晶による X 線回折、ならびに透過電子顕微

鏡観察により ω 相の結晶構造の検討および析出状態の観察を行なつたものである。

II. 試料および実験方法

本実験に用いた試料は Ti-8.2 wt% Mn および Ti-14.1 wt% Mo 合金である。試料の組成は Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%)

Specimen	Mn	Mo	Fe	O ₂	N ₂	H ₂
1	8.2	—	0.07	0.0045	0.007	0.007
2	—	14.1	—	—	—	—

厚さ約 1 mm の板状試料を透明石英管に入れ、約 5×10^{-5} mmHg の真空にして、1200°C, 2 hr 加熱後、真空を破つて氷水中に急冷した。この場合約 2~3 mm の大きさに成長した結晶粒が得られるので、適当な結晶粒を切り出し弗酸、硝酸、およびグリセリンの混合液で約 0.2 mmφ の大きさの針状に成形して X 線回折用単結晶試料とした。 ω 相析出試料としては上述のように板状試料を急冷し、450°C で 5~10 min 時効後単結晶を切り出したものを用いた。

X 線回折実験には Mo ターゲットを用い、ラウエ、振動結晶ならびにワイゼンベルグ写真などを撮影して X 線解析を行なつた。ワイゼンベルグ写真は回転軸を $[001]_{\beta}$ とした場合には 0~5 層までを、 $[111]_{\beta}$ とした場合には 0~6 層までを撮影した。撮影条件は 30 kV, 10 mA で、各層それぞれ約 100 hr の露出を行なつた。

回折強度測定には主として回転軸を $[111]_{\beta}$ とした場合のワイゼンベルグ写真を用いて目測によつて行なつた。

** 大阪府立工業奨励館 (Osaka Industrial Research Institute, Osaka)

*** 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

* 1967 年 10 月本会札幌大会に発表; Ti 合金の析出に関する研究 (第 1 報)

(1) A.E. Austin and J.R. Doig: J. Metals, **9** (1957), 27.

(2) P.D. Frost, W.M. Parris, L.L. Hirsch, J.R. Doig and C.M. Schwartz: Trans. ASM, **46** (1954), 231, 1056.

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

(4) Yu. A. Bagaryatskii, G. I. Nosova and T. V. Tagunova: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **105** (1955), 1225.

(5) S.A. Spachner: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 57.

電子顕微鏡観察には Ti-14.1% Mo 合金を用いた。厚さ約 1 mm の板状の薄片を 1000°C, 1 hr 上述のように真空中で加熱後氷水中に急冷し、適当な温度で時効処理を行なった。これらの試料の表面の酸化層を研摩紙で除去して約 0.5 mm 厚とした後、さらに化学研摩によつて約 0.2 mm 厚とし、電解研摩法によつて薄膜試料を作製した。電解研摩は無水酢酸 95%, 過塩素酸 5% の混合液で、液温 -20°C 、電流密度 $1\sim 5\text{ mA/cm}^2$ 、電圧 30 V の条件で行なつた。

III. 結 果 お よ び 考 察

1. X 線 解 析

Photo.1 に Ti-8.2% Mn 合金の透過ラウエ写真の代表

(A) Quenched from 1200°C

(B) Quenched and subsequently aged 5 min at 450°C

Photo.1 Transmission Laue patterns of crystals of Ti-8.2% Mn alloy. X-ray beam parallel to $[100]_{\beta}$ and vertical to $[001]_{\beta}$

されたもので、(B)は急冷後 450°C で 5 min 時効したものである。急冷状態のものは β 相のみによる斑点が観察され、時効状態のものはその他に ω 相析出による多くの斑点が観察される。いずれも入射 X 線に平行に 4 回対称を示している。また ω 相析出試料について、 β 相の $[110]$ ならびに $[111]$ に平行に X 線を入射した場合のラウエ写真を撮影したが、それらは 2 回および 3 回対称を示し、いわゆる立方対称を示した。したがって Austin ら⁽¹⁾ の報告のように ω 相は立方格子であるとも考えられる。しかしながら Silcock⁽³⁾ の報告のように、 ω 相は $a_{\omega} = \sqrt{2}a_{\beta}$; $c_{\omega} = \sqrt{3}/2 a_{\beta}$ の格子常数をもつ六方格子で $[111]_{\beta} // [0001]_{\omega}$; $(1\bar{1}0)_{\beta} // (1210)_{\omega}$ なる方位関係で、しかも β 相の四つの $\langle 111 \rangle$ にそれぞれ ω 相の c 軸が平行に析出すると考えれば、やはり

ラウエ対称はみかけ上は立方対称となる。したがってラウエ写真からは ω 相が立方格子であるか、または六方格子であるかの区別は不能で、これを行なうには回折強度をくわしく測定する必要がある。

Photo.2 は $[001]_{\beta}$ を振動軸とした振動結晶写真で、(A)は急冷状態のものを、(B)は急冷後時効したものを示す。(B)には時効による ω 相の析出によつて、 β 層線の約 $1/2$ のところに ω 相の斑点からなる層線が観察される。(A)の急冷状態では ω 相による diffuse な弱い斑点が観察される。時効によつてこの diffuse な弱い斑点は

(A) Quenched from 1200°C

(B) Quenched and subsequently aged 5 min at 450°C

Photo.2 Oscillation photographs from Ti-8.2% Mn alloy crystals oriented with $[001]_{\beta}$ vertical. The oscillation was over the range of approximately $\pm 20^{\circ}$ from the $[110]_{\beta}$ direction

的なものを示す。Photo.1 はそれぞれ β 相の $[100]$ 方向に平行に X 線が入射されたもので、(A)は 1200°C より急冷

その位置は変らず鋭くなる。

急冷によつて生じた ω 相の本性については本報告では

ふれないことにする。

さらに時効試料の振動軸を $[110]_{\beta}$ および $[111]_{\beta}$ とした振動結晶写真を撮影してみると、やはり β 層線の約 $1/3$ のところに ω 相による層線が観察される。したがって、Austin ら⁽¹⁾ の報告のように ω 相は β 相の約 3 倍の格子常数をもつ体心立方で $\langle 100 \rangle_{\beta} // \langle 100 \rangle_{\omega}$ なる方位関係で析出するとの解釈が考えられる。しかしながら、Photo. 2(B) を検討してみると β 相の層線上には ω 相よりの回折斑点は全く観察されず β 相からの斑点のみである。しかし ω 相が上述の $\langle 100 \rangle_{\beta} // \langle 100 \rangle_{\omega}$ で析出し、すべての原子が特殊位置にあるとすれば β 相の層線上には ω 相よりの斑点も観察されるはずである (たとえば赤道線上には $(200)_{\omega}$, $(400)_{\omega}$ など)。Austin ら⁽¹⁾ は原子の位置にパラメーターを与えて回折強度を計算した結果、それらの ω 相の斑点は弱すぎて観察されなかつたとしている。しかしながら Table 2 に示すようにその回折強度の計算値と観測

間群に属し、単位格子に 3 個の原子を有し、原子位置はそれぞれ $0\ 0\ 0$; $1/3\ 2/3\ 1/2$; $2/3\ 1/3\ 1/2$ にあるとする。構造因子の自乗 F^2 を計算すると、 $h-k=3n$ で l が偶数なときは $F^2=9f^2$ で、 l が奇数なときは $F^2=f^2$ となる。 $h-k \neq 3n$ で l が偶数なときは $F^2=0$ で、 l が奇数なときは $F^2=4f^2$ となる。つぎに Silcock の報告のように、 ω 相が $[111]_{\beta} // [0001]_{\omega}$; $[1\bar{1}0]_{\beta} // [1\bar{2}10]_{\omega}$ なる方位関係で析出し、かつ β 相の四つの $\langle 111 \rangle$ に ω 相の $[0001]$ がそれぞれ平行に析出する、すなわち四つの variants があるとする。

そして上述の構造因子 F^2 を用いて、 β 相格子に対する逆格子中に、上述の方位関係を満す四つの方位の ω 逆格子を組込んだ複合逆格子をつくつた。この複合逆格子の $[001]_{\beta}$ に垂直な逆格子面を 0 層から順次 5 層まで示すと Fig. 1† のようになり、そしてそれらの逆格子面は $1/3 a_{\beta}^*$ なる距離で等間隔にならんでいる。したがって Photo. 2(B) に観察される β 相斑点の層線の $1/3$ の間隔であらわれた ω 相

Table 2 Comparison of the calculated structure factors and observed intensities

Index		(1)	(1)	(2)	(2)	(Present work)	
Cubic	Hexagonal	Calculated $ F ^2 \times 10^{-3}$	Observed intensity	Calculated $ F ^2 \times 10^{-3}$	Observed intensity	Calculated†† relative intensity	Observed* intensity
200	—	0.8	—	0	abs.	0	abs.
112	10 $\bar{1}0$	0.0	—	0	V V W	0	abs.
222	0001†	12.9	F	1	M	1.3	M
400	—	2.0	—	0	abs.	0	abs.
114	10 $\bar{1}1$	15.3	MF	4	V S	5	V S
330 β	11 $\bar{2}0$	620.0	V V S	9	V V S	0.65	V V S
224	20 $\bar{2}0$	0.2	—	0	V V W	0	abs.
125	11 $\bar{2}1$	4.7	V V F	1	M	0.65	W
244	20 $\bar{2}1$	8.8	F	4	S	1.85	M
600 β	—	400.0	V V S	4	V V S	1.85	V V S
145	12 $\bar{3}0$	0.8	—	0	V V V F	0	abs.
444	0002†	33.3	M	9	V S	2.9	S
255	101 $\bar{2}$ †	14.8	—	0	V V V W	0	abs.
127	12 $\bar{3}1$	7.5	V F	4	S	1.0	W-M
336 β	30 $\bar{3}0$	290.0	V V S	9	V S	0.19	V V S
800	—	5.5	—	0	abs.	0	abs.
147	11 $\bar{2}2$	26.3	M	9	V S	3.0	S
118	30 $\bar{3}1$	4.7	V V F	1	M	0.18	V V W
228	20 $\bar{2}2$	11.1	—	0	V V W	0	abs.
660 β	224 $\bar{0}$	224.0	V V S	9	V V S	0.12	V V S
257	134 $\bar{0}$	1.6	—	0	V V V W	0	abs.
248	224 $\bar{1}$	3.2	—	1	W	0.13	V V W
158	123 $\bar{2}$	9.2	—	0	V V V F	0	abs.
475	134 $\bar{1}$	5.1	—	4	S	0.47	W
448	404 $\bar{0}$	1.3	—	0	V V V F	0	abs.
277	303 $\bar{2}$	15.6	MF	9	S	1.1	M
2210	404 $\bar{1}$	19.9	V F	4	M	0.35	V W-W
558	1103†	12.2	V V F	4	MS	0.34	V W-W
178	235 $\bar{0}$	1.5	—	0	V V V F	0	abs.
2410	224 $\bar{2}$	15.6	MF	9	MS	0.9	W-M
1510	235 $\bar{1}$	7.7	V V F	4	M	0.27	V W
1411	145 $\bar{1}$	—	—	1	W	0.06	—
778	505 $\bar{1}$	—	—	4	MW	0.18	V V W
5710	145 $\bar{2}$	—	—	9	MS	0.43	V W-W

* V V V S > V S > S > M > W-M > W > V W-W > V W > V V W

†† Lorentz and polarization factors and Cox and Shaw factor were applied and normalized to 12 $\bar{3}1$ spot

† Observed from Weissenberg photographs obtained from a crystal oriented with $[001]_{\beta}$ vertical

値の一致はよくなく、 ω 相を立方格子とすることに疑問がある。

そこで前述の Silcock⁽³⁾ の報告のように ω 相を六方格子とした場合の検討を行なつた。 ω 相は六方格子で D'_{6h} の空

斑点による層線は ω 相が六方格子としてもよく説明される。しかも β 相斑点の層線に ω 相による斑点が観察され

† $[100]_{\beta}$ 軸に対して 4 回対称を示すので 1 象限だけを示してある。

ないのは上述の方位関係によつて、Fig.1 の第0層および第3層に示したように β および ω 相による斑点が重なり

Fig.1 Relplanes perpendicular to $[001]_{\beta}$ of the reciprocal lattice which is made by considering that the ω phase precipitates with the following lattice relationship; $[111]_{\beta} // [0001]_{\omega}, (\bar{1}\bar{1}0)_{\beta} // (1\bar{2}10)_{\omega}$; and precipitates with four orientations in a crystal. Solid circles indicate the relpoints corresponding to ω phase

- ⊙----relpoints of ω phase with four orientations overlapping with β relpoints
- ⊗----relpoints of ω phase with three orientations overlapping with β relpoints
- relpoints of ω phase with two orientations overlapping with β relpoints
- only β relpoints
- No weight is added to the relpoints on the zero and the 3rd layer
- $9f^2$; ●---- $4f^2$; ●---- f^2

合っているためである。したがつて ω 相を立方格子とするよりも六方格子であるとする方が妥当なようである。

Hatt ら⁽⁶⁾は Zr 合金について ω 相の解析を行なつたが、それによると ω 相の軸比 c/a は立方格子から導いた理想的な値 $\sqrt{3}/2\sqrt{2}=0.6124$ よりもやや大きく $c/a=0.622$ としている。本実験において Ti-8% Mn 合金の振動写真より得た格子常数は、 $a=4.61 \text{ \AA}$, $c=2.82 \text{ \AA}$ で、 $c/a=0.611$ である。振動写真上のすべての斑点は層線上にあつて一直

線をなし、分離は認められなかつた。したがつて ω 相の軸比 c/a は、振動写真の精度を考慮にいれると、実験誤差範囲内で理想値に非常に近い値であろう。

さらにくわしく検討するために、Fig.1 の逆格子と各層のワイゼンベルグ写真より得た逆格子点とを比較した。

$[100]_{\beta}$ を回転軸として第0～第5層線までのワイゼンベルグ写真に観察された回折斑点は、Fig.1 に示した逆格子点の位置と全く一致した。

つぎに回折強度のくわしい測定を行なつたが、測定に際して試料の回転軸を $[111]_{\beta}$ として適当な層線をえらぶと、四つの $\langle 111 \rangle_{\beta}$ に析出した ω 相のうち一つの方位に析出した ω 相の斑点だけをえらび出すことができる。したがつて析出方位の違いによる吸収補正が無視でき、またワイゼンベルグ写真の指数づけも、 $[001]_{\beta}$ を回転軸とした場合よりも容易で強度測定が行ないやすい。そこで $[111]_{\beta}$ を回転軸としたワイゼンベルグ写真の赤道層、第3層および第6層を撮影し、主としてこれらの写真を用いて回折強度の測定を目測によつて行なつた。その結果と計算値とを比較したものを、他の実験者の実験結果とともに Table 2 に示した。

本実験で行なつた回折強度の計算には、Ti と Mn 原子の原子散乱因子には大差がないので、Ti 原子を 100% として計算して構造因子を求めた。それらの構造因子にそれぞれローレンツかたより因子および回転因子を補正して、 $(1231)_{\omega}$ に標準化した。なお実験には約 $0.2 \text{ mm}\phi$ の非常に径の小さい試料を使用したので吸収に対する補正は行なわなかつた。

Table 2 に示した ω 相を立方格子とした Austin ら⁽¹⁾による計算値と観測強度とを比較検討してみると、 $|F|^2=4.7$ の (125) および (118) の反射は観察されているが、 (255) , (800) , (228) および (158) などの計算値が (125) の 1～3 倍の強度のものが観察されていない。しかしながら本実験による計算値と観測強度とを比較すると、 β 相と ω 相の回折斑点の重なり合っている反射を除いて非常によく一致している。

また Silcock⁽³⁾は $|F|^2=0$ なる格子面からの弱い斑点を観察しているが本実験では全く観察されなかつた。Silcock の観察した弱い斑点は主として多重反射によるものと考えられる[†]。

以上のことから ω 相の結晶構造は立方格子ではなく、Silcock⁽³⁾ が報告したような六方格子であるとする方が妥当である。

なお Ti-14.1% Mo 合金については 450°C , 10 min 時効を行ない ω 相が析出した試料についてラウエ、振動写真を撮影した。しかし Ti-8.2% Mn 合金の場合に得られた回折図形と同じで、振動写真に観察された ω 相斑点の相対強度もほとんど差は認められなかつた。

† 撮影方法や露出時間の違いによると考えられ、Silcock は試料を $0^{\circ}\sim 27^{\circ}$ までを 2° おきに静止して撮影した場合に弱い斑点を観察している。

(6) B.A.Hatt and J.A.Roberts: Acta Met., 8(1960), 575.

2. 電子顕微鏡観察

Photo. 3 は Ti-14.1% Mo 合金を 1000°C, 1 hr 保持後急冷し, 420°C で 24 hr 時効した試料の透過電子顕微鏡像を

Photo. 3 Transmission electron micrograph of Ti-14.1% Mo alloy quenched from 1000°C and aged 24 hr at 420°C, and its selected area electron diffraction pattern

示す。黒枠部からの制限視野回折像をその上部に示す。顕微鏡像には凸レンズ状のものが観察され、その長軸方向がある方位におおよそ平行にならんでいる。写真上部の電子回折像には、Fig. 2 の Key diagram に示したように明確に ω 相による斑点が観察され、また暗視野像を観察するとコントラストが逆転することからこの凸レンズ状のものは時効により析出した ω 相と考えられる。凸レンズ状の析出物は一定の形状をしていないので、その長軸の方向を正確に測定し難いが比較的はつきりした形状のものを取りあげると、黒枠内に矢印で示した方向に揃っている。それらの矢印間の角度を測定するとそれぞれ約 35° および約 70° である。回折像† を解析すると Fig. 2†† に示したように試料面は $(\bar{1}31)_\beta$ に平行で、Photo. 3 の矢印の方向はそれぞれ四つの $\langle 111 \rangle_\beta$ 方向を試料面に投影した方向と一致し、それらのなす角度は計算によれば 34° および 73° である。

以上電子顕微鏡観察の結果から、 ω 相は楕円体状で析出

† Photo. 3 の回折像は像の回転に対して補正した方位にして入れてある。

†† 2 方位に析出した ω 斑点のみしか観察されていないが、実際には 4 方位に析出しており、他の 2 方位の ω 斑点は β 斑点と重なる。

し、X線解析の結果を考慮に入れると、その長軸はおそらく $\langle 111 \rangle_\beta$ に平行で、かつ 4 方位に析出していると考えられる。

楕円体状析出物の内部のコントラストが一樣でないもの

Fig. 2 Key diagram of photo. 3. Incident beam is parallel to $(\bar{1}31)_\beta$

- reflections arising from β , and from ω overlapping with β , reflections
- reflections arising from ω with the orientation a
- reflections arising from ω with the orientations b
- double diffraction
- *all ω reflections from the orientation c and d coincide with β reflections

が観察されることや、その形状が不規則で正確に長軸方向が決定し難いなど疑問点はあるが、これらのことについては、くわしく熱処理による ω 相の変化を観察した結果とも別に別報で報告する予定である。

IV. 結 言

以上、 ω 相の結晶構造を明らかにするために Ti-8.2% Mn および Ti-14.1% Mo 合金を用いて、単結晶による X 線解析ならびに透過電子顕微鏡観察を行なった。その結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 時効した単結晶試料から得られたラウエ写真は立方ラウエ対称を示した。しかし ω 相が立方格子ではなくて、Silcock⁽³⁾ が報告した特殊な六方構造でもやはり立方ラウエ対称を示す。したがって立方格子であるか、六方格子であるかを区別するには、くわしい回折強度の測定を行なわなければならない。

強度測定の結果、 ω 相は六方格子で $[111]_\beta // [0001]_\omega$; $[1\bar{1}0]_\beta // [\bar{1}210]_\omega$ なる方位関係で、かつ β 相中に 4 方位に析出しているとした方が妥当である。

(2) 本実験では $|F^2| = 0$ なる格子面からの反射は全く観察されず、したがって Bagaryatskii ら⁽⁴⁾ の報告にある

ような rampling plane は考えられなく、原子位置は 000 ; $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0.48$; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}0.52$ ではなくて、 000 ; $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ であろう。

(3) 振動写真に観察された斑点はすべて層線上にあり分離はみられなかつた。したがつて本実験に用いた Ti 合金の ω 相の軸比 c/a は実験誤差範囲内で立方体から導いた理想値 $\sqrt{3/2}\sqrt{2}=0.6124$ にほとんど近い値であろう。

(4) Ti-14.1% Mo 合金の薄膜による透過電子顕微鏡観察を行なつた結果、 ω 相の形状は楕円体状のもので、その長軸方向は $\langle 111 \rangle_\beta$ に平行で、かつ 4 方位に析出していると考えられる。

終りに本研究に有益な御助言を賜つた大阪大学 清水謙一教授に感謝の意を表します。