Ti-8% Mn 合金の焼入材の電子顕微鏡組織*

井 川 博** 新 成 夫**
宮 城 政 和*** 森 川 正 樹****

Hiroshi Ikawa, Shigeo Shin, Masakazu Miyagi and Masaki Morikawa: Transmission Electron Microscope structure of the Quenched Ti-8% Mn Alloy. The transition phase, ω , which was formed during the decomposition of the quenched Ti-8% Mn alloys was directly observed by means of transmission electron microscopy, using its thin foils. Three phases were observed in the specimen: a retained β phase, a diffuse- ω or (ω') phase and a face-centered cubic martensite (α''). Of these phases, the fcc martensite is a new phase which cannot be expected from the equilibrium diagram of the Ti-Mn system, its lattice parameter being approximately 4.3 Å. This martensite includes many microtwins in it. If the quenching temperature is higher than 1000°C, the fcc martensite cannot be observed in the alloy.

(Received March 4, 1968)

I. 緒 言

$\alpha + \beta$ 系 Ti 合金において $\beta \rightarrow \alpha$ 変態過程で見られるせん移相 ω は合金の硬化あるいはぜい化に著しく影響する。このせん移相 ω の結晶系については研究者によつて二、三の異なる結晶系、たとえば、六方晶⁽¹⁾、あるいはマトリックス β 相の約 3 倍の格子定数を有する体心立方晶⁽²⁾などが提

唱されている。著者らもまた最近の X 線回折結果から、このせん移相 ω は非常に特異な六方構造をもっていることを確認した⁽³⁾。 ω 相の結晶系については比較的多くの報告がみられるが、顕微鏡組織などの形態的なものについてはまったく研究されていない。これは X 線回折結果からも予想されているように ω 相が非常に微細であつてマトリックス β 相と short range で coherent であるために光学顕微鏡はもちろんのこと、2 段レプリカ、抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察では見出しえなかつたためと思われる。したがつて、 ω 相を組織的にとらえるためには、どうしても薄膜による直接観察が必要になる。一方 ω 相ならびにマイクロ偏析など微細組織についての研究は、単に学問的な意味ばかりでなく、溶接用強力 Ti 合金の開発に利するところが

** 大阪大学工学部溶接工学科 (Department of Welding, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

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

**** 大阪大学大学院 (Graduate Student, Osaka University, Suita)

* Ti 合金の変態と組織変化に関する研究 (第 1 報)

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

(2) A.E. Austin and J.R. Doig: Trans. AIME, 1 (1957), 27.

(3) 宮城, 森川, 新: 本誌, 32 (1968), 756.

多いと考えられる。本研究ではまず ω 相を組織的にとらえるとともにその析出形態を検討するために薄膜による直接観察ならびに電子線回折を行なった。使用した Ti 合金は熱処理過程において、 ω 相が比較的現われやすいと思われる Ti-8% Mn 合金である。本報は時効処理を行なう前段階としての焼入れ材について検討したものである。

II. 実験方法

板厚 1.5 mm の bulk 材を 20×20 mm および 10×10 mm に切出し、前者を薄膜試料に、後者を硬さ測定、光学顕微鏡組織観察、X線回折試料とした。熱処理は真空中 ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg), 950°C および 1000°C で 1 hr 加熱後、 0°C の食塩水中に冷却した。この試料を化学研磨とペーパーで 0.2 mm 厚に研磨し、さらに電解研磨法によつて、直接観察用薄膜試片を作製した。電解研磨法としては、Window 法と Ballmann 法を併用した。電解液は無水酢酸 95、過塩素酸 5 の混合液で電解電圧 30 V、同電流 $1 \sim 5$ mA/cm 2 で、 -20°C の液温で薄膜を作製した。供試材料の化学成分を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of Ti-8% Mn alloy (wt%)

Mn	O $_2$	N $_2$	H $_2$	Fe
8.2	0.0045	0.007	0.007	0.07

III. 実験結果

Photo.1 は Ti-8% Mn 合金を 950°C から食塩水冷却した材料の光学顕微鏡組織である。デバイ-シェラー法による

Photo.1 Optical microstructure of Ti-8% Mn alloy brine-quenched from 950°C , β phase

X線回折結果では β 相のみが同定された。つぎに薄膜による電子顕微鏡観察について述べる。Photo.2(a)は焼入れ材の代表的な透過組織であり、写真中で直線状に見えるものは結晶粒界である。Photo.2(b)に示すのはPhoto.2(a)のA

の部分の制限視野回折像である。これらの回折斑点群は β 相の $[13\bar{1}]_\beta$ 晶帯によるものである。しかし詳細に観察す

Photo.2(a) Transmission electron microstructure of Ti-8% Mn alloy brine-quenched from 950°C , showing grain boundaries

Photo.2(b) Diffraction pattern of framed area in Photo.2(a), showing β phase and very weak diffraction spots from ω phase

Fig.1 Key diagram of Photo.2(b), incident beam $// [13\bar{1}]_\beta$
 ○ β phase; ● ω phase (diffraction spots observed in Photo.2(b)); ○ ω phase (diffraction spots observed from ω phase in aged materials)

ると、非常に弱いけれどもほかの回折斑点を認めることができる。これらの斑点群は β 相の他の晶帯による回折斑点でもなく double diffraction でもない。Fig.1 の key dia-

gram に示すように、1 の回折斑点は $(2\bar{1}\bar{1})_{\beta}$ 斑点と $(101)_{\beta}$ 斑点との距離の $\frac{1}{2}$ のところに認められる。他の 2, 3, 4

Photo.3 Transmission electron microstructure of Ti-8% Mn alloy brine quenched from 950°C, showing grain boundary and dislocations

Photo.4(a) Transmission electron microstructure of Ti-8% Mn alloy brine-quenched from 950°C

Photo.4(b) Diffraction pattern of Photo.4(a), showing matrix β and diffused diffraction spots from ω phase

の回折斑点も同様である。これらの斑点は $d=2.30 \text{ \AA}$ の $\{1\bar{1}01\}_{\omega}$ に相当するもので ω 相の $\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle_{\omega}$ 晶帯による回折斑点群の一部と解釈できる。結晶粒 B に認められる非常に微細な析出物はおそらく ω 相であると思われる。**Photo.3** においては転位群と結晶粒界を認めることができる。しかし制限視野回折像からは ω 相の回折斑点は見出せなかつた。**Photo.4(a)** の粒界の右上の部分の制限視野回折

像は β 相のみであつた。**Photo.4(b)** に示す粒界の左下の部分の制限視野回折においては、 ω 相の diffused spots を認めることができた。 ω 相による回折斑点は、**Photo.2(a)** よりもはるかに明りようであり、透過像にも ω 相と思われる微細な粒子を認めることができるが、その形状は明らかでない。しかしながら、 ω 相の diffused spots に見られるストリークによつて ω の形状を予想することができる。**Fig. 2** は **Photo.4(b)** の回折像の説明図である。これらの回折斑

Fig.2 Key diagram of Photo.4(b). Three zones of ω are identified: Two with $[1\bar{1}23]_{\omega}$ zone, One with $[1\bar{1}00]_{\omega}$ zone. Incident beam is nearly parallel to $[12\bar{1}]_{\beta}$

点は ω 相の 2 種類の晶帯によるものと解釈される。すなわち $[1\bar{1}23]_{\omega}$ と $[1\bar{1}00]_{\omega}$ 晶帯である。これらの晶帯はそれぞれ β 相の $[13\bar{1}]_{\beta}$ と $[12\bar{1}]_{\beta}$ 晶帯とに平行であり、 $(13\bar{1})_{\beta}$ と $(12\bar{1})_{\beta}$ との交角は 10° であるので、薄膜試片がわずかにわん曲しているために二つの晶帯が観察されたものと思われる。さて、まず $[13\bar{1}]_{\beta}$ と $[1\bar{1}23]_{\omega}$ 晶帯について考えてみると、 ω 相による回折斑点のストリークの方向は $[2\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$ と $[1\bar{1}2]_{\beta}$ に平行である。 $(13\bar{1})_{\beta}$ 面で $[2\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$ と $[1\bar{1}2]_{\beta}$ に垂直な方向はそれぞれ $[417]_{\beta}$ 、 $[7\bar{1}4]_{\beta}$ である。前者は $[111]_{\beta}$ 、後者は $[1\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$ の $(13\bar{1})_{\beta}$ 面への投影方向と一致する。一方、 $[12\bar{1}]_{\beta}$ 晶帯と $[1\bar{1}00]_{\omega}$ 晶帯について検討してみると、 ω の回折斑点のストリークは $[101]_{\beta}$ に平行である。 $(12\bar{1})_{\beta}$ 面で $[101]_{\beta}$ に垂直な方向は $[1\bar{1}1]_{\beta}$ である。以上のことから焼入れ材に見られる ω 相は非常に微細ではあるけれども、 $\langle 111 \rangle_{\beta}$ 方向、すなわち $[0001]_{\omega}$ 方向に伸びた棒状あるいは針状であると思われる。**Photo.2**、**Photo.4** で認められた ω 相は急冷によつて生じたものであるので、一応マルテンサイト変態によるものと考えられる。しかし焼入れ試片を小さくして焼入れ速度を速くすると ω 相の回折斑点は認めにくくなるということからオートテンパーによつて生成されたものともいえる。一方、残留 β 相は冷間加工によつて ω 相に変態するという報告⁽⁴⁾があるので、マルテンサイト変態によつて生ずる ω 相の存在を無視することはできないが、本論文ではマルテンサイト変態と断定せず、一応マルテンサイト変態の可能性があるとすることに止める。焼入れ時の ω 相が、時効によつて生じる ω 相とはたして同じ

(4) R.M.Wood: Acta Met., 11 (1963), 906.

ものであるかどうかは現在のところ明白でないで、本報においては、前者を ω' 、後者を ω とする。なお ω' の指数づけは、引続き行なつた時効材より得た ω 相のネットパターンを参考にして行なつたものである。ところで本実験では α' (*hcp* マルテンサイト) 以外の *fcc* 構造をもつたマルテンサイトが見出された。本報ではこのマルテンサイトを α'' とし、その代表的なものを **Photo.5(a)** に示す。この写

Photo.5(a) Transmission electron microstructure of the *fcc* martensite in Ti-8% Mn alloy brine-quenched from 950°C, having twins along an arrow

Photo.5(b) Enlargement of the framed area A in Photo.5(a), white bands are parallel to $[211]_{\alpha''}$ direction

Photo.5(c) Diffraction pattern of framed area in Photo.5(a), showing face-centered cubic structure including $[111]_{\alpha''}$ twin

真において、左右に走る大きなマルテンサイトの結晶内に多数の白い band が矢印の方向に見られる。そこで B の部分の制限視野回折を行なつてみた。Photo.5(c) (**Fig.3** 参照) の回折像において、強い斑点群はマルテンサイト板内のマトリックスから生じたものであり、弱い斑点群は白い band から生じたものである。これらの斑点群は α' 、 β 、 ω のいずれでもなく格子定数が約 4.3 Å の面心立方晶の $[01\bar{1}]$ 晶

Fig.3 Key diagram of Photo.5(c), ○ matrix, ● twin spots, incident beam $// [01\bar{1}]_{\alpha''}$

帯によるものであつた。強い回折斑点群も弱い回折斑点群もともに $[01\bar{1}]_{\alpha''}$ 晶帯によるものであつて、band の trace は $[211]_{\alpha''}$ であつた。そこでこの band はマルテンサイト板の matrix とは $\{111\}_{fcc}$ 双晶の関係にあると解釈できる。Ti 合金における *fcc* マルテンサイトの存在は、Ti-3% Fe⁽⁵⁾、Ti-6 Al-4 V⁽⁶⁾、Ti-8 Al-1 Mo-1 V⁽⁶⁾、Ti-4 Al-3 Mo-1 V⁽⁶⁾ 合金などにも報告されている。その格子定数は多少異なるけれども、本実験で見出された *fcc* マルテンサイトも同様のものであると思われる。しかし同じ材料でも、焼入れ温度が 1000°C を越えると、この *fcc* マルテンサイトは現われず、残留 β 相と ω' だけであつた。焼入れ温度が高くなると *fcc* マルテンサイトが現われなくなるということは、Ti-6 Al-4 V⁽⁶⁾ 合金でも見られることが報告されている。焼入れ温度によつて生成相がどうして相違するのかは現在明らかでない。いずれにしても焼入れ時に ω 相の diffused spots を観察することができた。diffuse になる原因は明確でないが、焼入れ時に複雑な diffuse spots を生じるとは Cu-Sn⁽⁷⁾、Cu-Al⁽⁶⁾、Cu-Zn⁽⁷⁾ などの合金についても報告されており、いずれもマルテンサイト変態に関係ある現象と解釈されている。焼入れ材における ω 相は非常に微細であつて、透過像からは ω の形状を明らかにすることはできなかつた。

IV. 考 察

950°C から焼入れした Ti-8 wt% Mn 合金中には残留 β

- (5) 西山, 岡, 中川: 本誌, **30**(1966), 16.
- (6) M. J. Blackburn: ASM Trans. Quart., **59**(1966), 694.
- (7) 清水: 金属学会会報, **6**(1967), 757.

相以外に *fcc* マルテンサイト (α') および ω 相の diffuse な回折斑点が認められた。 *fcc* マルテンサイトは内部に微細な双晶を含んでいる。この双晶は、双晶面が $(1\bar{1}\bar{1})_{\alpha'}$ 、双晶軸 $[1\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'}$ 、向き方向 $[211]_{\alpha'}$ で *fcc* 双晶の典型的なものであつた。しかしマトリックス β 相との habit plane などとは明らかにすることはできなかった。 Fig. 4 は Silcock⁽¹⁾

Fig. 4 Atomic position across the possible plane of coherence $(110)_{\beta}$ and $(11\bar{2}0)_{\omega}$
 ● Atom position in β lattice ; ○ Atom position in ω lattice ; ⊙ Section through four cell outline (after G. Silcock)

による β 相が ω 相に変態する機構を示したものである。細線の部分がマトリックス β 相の $(110)_{\beta}$ 面であり太線が ω 相の $(11\bar{2}0)_{\omega}$ 面を示している。 β 相から ω 相に変態するには $(110)_{\beta}$ 面で $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$ 方向に $\pm\sqrt{3}/12 a_{\beta} = 0.47 \text{ \AA}$ 移動することによつて完成される。すなわち黒丸が矢印の方向に

移動して白丸の位置になる。このようにして形成された ω 相の六方晶がマトリックス β 相の $\langle 111 \rangle_{\beta}$ の 4 方向にできることによつて完全な ω 相となるといわれている。ところで ω' の回折斑点は非常に diffuse であるが、この原因についてつぎのようなことが考えられる。(1) 原子移動が完全に起こらない。すなわち $\sqrt{3}/12 a_{\beta} = 0.47 \text{ \AA}$ の全距離を動かず、途中で止まる場合、(2) $\sqrt{3}/12 a_{\beta}$ の全行程は移動するのであるが生成された ω 相が非常に小さい場合、(3) (1) と (2) との合同によるときである。一方 1000°C で焼入れすると、 *fcc* マルテンサイトは認められず、残留 β 相と ω' 相のみであつた。このことにより α' は Mn 原子の偏析によるものではないかという疑問が生ずるが、偏析とすれば、 α' (*hcp* マルテンサイト) が生じてもよさそうであるが、本実験ではこの *hcp* マルテンサイトは見出せなかつた。そこでこの *fcc* マルテンサイトは、Ti 合金の変態機構に新たな問題をもたらすものと思われる。これについては現在実験中である。

V. 結 論

Ti-8 wt% Mn 合金の焼入れ材中には残留 β 相以外に ω' 、 *fcc* マルテンサイトの存在が認められた。焼入れ温度が高くなると、 *fcc* マルテンサイトは現われず、残留 β 相と ω' のみであつた。その後行なつた時効処理では、シャープな ω 相の回折斑点をうることができたが、それについては第 2 報として報告する。

最後に本実験遂行にあたり、御協力賜つた住友軽金属株式会社、三菱重工業株式会社広島研究所の方々に謝意を表します。