(4) ガラス封着に最も寄与する成分は酸化膜表面層に存在する Mn である。

(5) 大気中と湿潤水素中の酸化速度定数を比較してみると水素露点 24°C では 1100°C 以下で湿潤水素中の方が速い。酸化の活性化エネルギーは大気中では 1000°C で変化し、高温側では 103.5 kcal/mol 、低温側では 23.6 kcal/mol で

ある。湿潤水素中では酸化速度定数は $800\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 間で直線的に変化し、活性化エネルギーは 40.6 kcal/mol である。

また、酸化速度定数は酸素圧の $1/4$ 乗に比例して変化する。

終りに本研究を行うに当たり、有益な御助言を賜った東京大学工学部 久松敬弘教授、増子 昇助教に深く感謝の意を表します。

準安定 β 型 Ti 合金の時効析出におよぼす水素の影響

宮 城 政 和* 新 成 夫**

Masakazu Miyagi and Shigeo Shin : Effect of Hydrogen on Aging and Precipitation in Metastable β -type Titanium Alloys.

Metastable β titanium alloys were made by quenching after solution treatment and then aged after chemical polishing. It was observed that there were three different decomposition reactions in the metastable β phase by the condition of chemical polishing. In order to investigate the cause of these reactions, hardness measurement, X-ray diffraction, electron probe X-ray microanalysis and gas analysis were performed. The results obtained are summarized as follows: (1) In Ti-10 Fe and Ti-8.5 Mn alloys aged below 450°C following after chemical polishing, three different decompositions, that is, (a) $\beta \rightarrow \beta + \omega$, (b) $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ and (c) $\beta \rightarrow \beta + \text{cluster} \rightarrow \beta + \alpha$, were observed depending on the duration of chemical polishing. However, the reaction, (c) was not observed in the Ti-16 Mo and Ti-20.5 V alloys. (2) It was concluded that the difference among the three decomposition reactions was caused by hydrogen which dissolved into the metastable β phase during the process of chemical polishing. (3) From X-ray diffraction patterns for the Ti-10 Fe alloys, it was concluded that during the first step of (c) reaction Fe atoms of alloys clustered onto the $\{100\}$ planes of the β phase.

(Received September 28, 1972)

I. 緒 言

著者らは前報において⁽¹⁾, Ti-Mn および Ti-Mo 合金を用いて X 線回折法によって ω 相の結晶構造解析を行なった結果を報告した。その際、試料の作成過程のちがいによって、以後の分解過程に相違が生じることが認められた⁽²⁾⁽³⁾。すなわち、1 mm 厚の板状試料を溶体化処理後急冷し、 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ で約 30 min の時効処理をほどこすと ω 相の析出が X 線回折によって明確に認められる。しかし溶体化処理した 1 mm 厚の板状試料を化学研摩によって約半分以下の厚さにし、上述と同じ時効処理をほどこした場合には ω 相の析出は認められず、 β 相のみによる回折図形が観察された。このような試料にさらに時効処理をほどこすと α 相の析出が認められた。このように試料の作成過程のちがいによって、準安定 β 相の分解過程に相違が認められたので、さらにこの過程をくわしく検討する目的で本実験を行なった。

II. 試料および実験方法

本実験には主として前報⁽⁴⁾ で用いた試料と同じ組成の Ti-10 Fe 合金 (10.1 wt% Fe) および Ti-16 Mo 合金 (16.2 wt% Mo) を用いた。まず 1 mm 厚の板状試料に、あとで述べるような熱処理をほどこして単結晶および多結晶試料を作成した。これらの試料を室温で化学研摩によって種々な厚さに研摩した後、時効処理をほどこしてその析出過程を硬さ測定および X 線回折によって調べた。その際、異なった析出過程が観察されたので、その原因を EPMA 分析、格子定数測定およびガス分析などを行なって追求した。なお、析出過程の追跡には析出相の検出感度をよくするためにラウエ法を用いた。

単結晶試料の作成には結晶粒成長の速い Ti-10 Fe 合金を用いた。すなわち、1 mm 厚の板状試料を約 5×10^{-5} Torr の真空中に透明石英管に封入し、 1150°C 、3 hr 保持後水水

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

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

(1) 宮城政和, 森川正樹, 新 成夫: 金属学会誌, **32** (1968), 756.

(2) 金属学会昭和 43 年度秋期大会講演概要, (1968), 321.

(3) 金属学会昭和 44 年度秋期大会講演概要, (1969), 176.

(4) 宮城政和, 新 成夫: 金属学会誌, **35** (1971), 716.

中で石英管を破って急冷した。そして得られた粗大結晶より適当な結晶をえらび切り出して、単結晶の研摩前のものとの試料とした。

格子定数測定には結晶粒成長のおそい Ti-16 Mo 合金を用いて、900°C で 2 週間均質化処理後水中で急冷したものを研摩前のもとの試料とした。

ラウエ法には Mo 対陰極を、格子定数測定には Diffractometer を使用し、Cu 対陰極を使用した。標準試料として 99.99% の Si を用いて格子定数の補正を行なった。また、小角散乱写真は Cu 対陰極を用いて撮影した。

化学研摩液は単結晶試料の場合はフッ酸、硝酸の 1:1 の混合液を使用した。しかし多結晶試料の場合は試料寸法が大きくなるため、急速に反応が進み熱を帯びるのでフッ酸、硝酸、水の 1:1:1 の混合液を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 化学研摩後の時効処理にともなう硬度変化

Ti-10 Fe 合金および Ti-16 Mo 合金を溶体化処理後、化学研摩によって約 0.8 および 0.3 mm 厚にした。これらの試料に 450°C で時効処理をほどこした場合の硬さ変化を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。両合金ともに約 0.8 mm 厚の試料は約 10~30 min の時効処理によっていちじるしく硬化している。それに反して、長時間化学研摩を行ない約 0.3 mm 厚にした試料ではほとんど硬化していない。そこでその段階にあるそれぞれの試料のラウエ写真を撮影してみると、0.8 mm 厚の試料は明確に ω 相の析出が認められるが、0.3 mm 厚の試料では β 相のみで析出相はまったく認められなかった。したがって、0.8 mm 厚試料の硬化は ω 相の析出によるものであり、0.3 mm 厚試料では析出がまったく起こっていないで、いまだ硬化していないものと考えられる。0.3 mm 厚試料をさらに時効を進めて、450°C で 2~3 hr 時効した場合、わずかに硬化しているのが Fig. 1

Fig. 1 Hardness change for Ti-10 Fe alloys aged at 450°C after chemical polishing
○ polished from 1 to 0.8 mm thick prior to aging
× polished from 1 to 0.3 mm thick prior to aging

Fig. 2 Hardness change for Ti-16 Mo alloys aged at 450°C after chemical polishing
○ polished from 1 to 0.8 mm thick prior to aging
× polished from 1 to 0.3 mm thick prior to aging, Beam $\parallel$ [001] $_{\beta}$, $\perp$ [100] $_{\beta}$

および Fig. 2 で認められる。この段階の試料のラウエ写真を撮影すると α 相の析出がわずかに認められる。したがって、この硬化は α 相の析出によるもので、 ω 相を経ずに直接 α 相が析出していることがわかる。

2. 化学研摩後の時効処理にともなう X 線回折図形の変化

前節で述べた析出過程のちがいをさらにくわしく検討するために、Ti-10 Fe 合金の粗大結晶から単結晶試料を切り出し、化学研摩によってそれぞれ約 0.8~0.2 mm 厚の試料をつくった。いずれの試料も化学研摩直後では β 単一相を示すラウエ写真が得られた。これらの試料を同一石英管に入れてアルゴン気流中で、450°C、30 min の時効処理をほどこすと、Photo. 1 に示すようなラウエ写真が得られた。Photo. 1 より化学研摩後の時効処理によって、析出過程に 3 段階の変化が生じていることがわかる。すなわち、研摩量が少なく約 0.8 mm 厚の試料では Photo. 1(a) に示すように、 ω 相の析出が観察され化学研摩を行なわなかった場合と同様な析出過程、すなわち $\beta \rightarrow \beta + \omega$ なる相変化が認められる (以下 A 過程とよぶ)。研摩量が多くなり約 0.6 mm 厚の試料では、Photo. 1(b) に示したように β 相は分解せずそのままである (B 過程)。さらに研摩量が多くなり、約 0.4 mm 厚以下の試料になると β 相による回折斑点に streak が認められるようになり、約 0.3 mm 厚以下では Photo. 1(c) に示したように、 β 相による斑点はいちじるしく diffuse し、かつ streak を帯びているのが観察される (C 過程)。B および C 過程の試料にさらに時効を進めると ω 相の析出は認められず、直接 α 相の析出が認められる。

また、一方 Ti-Fe 合金の粗大結晶試料を長時間化学研摩をすると試料表面に Photo. 2(a) に示したようなウイドマンステッテン組織[†]が観察されるようになる。Photo. 2(b)

[†] 前述の 0.3 mm 厚以下に化学研摩された単結晶試料にも観察される。

Photo.1 Transmission Laue photographs of Ti-10 Fe alloys aged at 450°C for 30 min after chemical polishing (a) polished from 1 to 0.8 mm thick prior to aging, (b) polished from 1 to 0.6 mm thick prior to aging, (c) polished from 1 to 0.3 mm thick prior to aging, beam $\parallel$ $[001]_{\beta}$, $\perp$ $[100]_{\beta}$

Photo.2 (a) Microstructure of the surface of Ti-10 Fe alloy polished chemically for a long time, (b) transmission Laue photograph taken on the specimen shown in Photo.2(a), (c) transmission Laue photograph taken on the same specimen as shown in Photo.2(a), but the specimen was aged at 450°C for 15 min

は Photo.2(a) のうちの一つの結晶粒にのみ X 線ビームを照射して得られたラウエ写真で、 β 相のみによる斑点が観察される。この場合表面に観察されるウイドマンステッテン組織は量的に少ないか、あるいは非常に薄いため、X 線回折にあづからなかったものと思われる。また、試料表面に対して反射電子回折を行なったところ、 $a=4.4 \text{ \AA}$ の fcc による回折図形が得られた。このこと†と後述する水素分析の結果から考えて、このウイドマンステッテン組織はチタンハイドライドによる組織と思われる。このように C 過程の析出現象は単結晶に限らず、多結晶試料にも生じる。化学研磨量と研磨液に浸漬する時間は比例するので、上述の現象は化学研磨時間の多少によって生じたといえる。

前述の Photo.1(c) は試料の $[100]_{\beta}$ 軸を垂直にし、 $[001]_{\beta}$ 軸に平行に X 線ビームを入射して得られたラウエ写真である。このラウエ斑点および streak をステレオ投影してみ

ると Fig.3 に示すように $\{100\}$ を通る大円に沿ってのびていることがわかる。したがって $\langle 100 \rangle$ 方向に逆格子がの

Fig.3 Stereographic projection of one quadrant of Laue photograph shown in Photo.1(c), X-ray beam parallel to $[001]_{\beta}$ and vertical to $[100]_{\beta}$

† チタンハイドライドの結晶構造は水素量によって異なるが、 $a=4.4 \text{ \AA}$ に近い fcc か fct である。
 $\text{TiH}_{0.95 \sim 1.0} \cdots a = 4.44 \text{ \AA}$; $\text{TiH}_{1.61 \sim 2} \cdots a = 4.45 \text{ \AA}$,
 $c/a = 0.989$

びていると解釈することができる⁽⁵⁾。さらにくわしく検討するために、モノクロメータで単色化した $\text{MoK}\alpha$ を用いて、 $[100]_\beta$ を垂直軸として $[001]_\beta$ 方向から 5° おきに 45° まで回転して静止結晶写真を撮影し、逆格子ののび方向を測定した。そのうちの代表的な回折図形を **Photo. 3** に示す。これらの結果を逆格子にプロットすると **Fig. 4** に示したようになる。これは三つのラウエ条件のうちの 하나가弛緩し、逆格子が $\langle 100 \rangle$ 方向にのび、 $\langle 100 \rangle$ 方向に周期の乱れが生じていることを示している。このことは $\{100\}_\beta$ 面上に溶質原子が集まり G.P. ゾーンのクラスターができたために生じた現象であると解釈することができる^{(5)~(7)}。

Photo. 3 Stationary crystal and characteristic radiation photograph taken on the same specimen as shown in Photo. 1(c), rotated at an angle of 15° from $[001]_\beta$ about $[100]_\beta$, $\text{MoK}\alpha$ radiation

Fig. 4 Reciprocal lattice plot of the Ti-10 Fe alloy shown in Photo. 1(c). Only diffracted intensities which were observed in stationary crystal characteristic radiation photographs were plotted as heavy lines. The photographs were taken at intervals of 5° up to 45° from the $[001]_\beta$

3. 観察された異なる析出過程の成因について

前述のように時効前の試料に化学研摩後、時効処理をほどこすと、その化学研摩条件によって試料の析出過程に相違が認められた。この原因を調べるため次のような検討を加えた。

- (5) C.S. Barrett and A.H. Geisler: J. Appl. Phys., 11 (1940), 733.
- (6) A. Guinier: Compt. rend., 204 (1937), 1115; 206 (1938), 1641.
- (7) G.D. Preston: Nature, 142 (1938), 570; Phil. Mag., 26 (1938), 855.

(1) EPMA および蛍光X線分析

まず第一に生ずる疑問は真空熱処理によって溶質元素が試料表面から蒸発し、そのため試料表面部と内部に濃度変化が起きているのではないかということである。そこで、Ti-16 Mo および Ti-10 Fe 合金の化学研摩前の試料を用いて厚さ方向の濃度変化を EPMA 分析によって調べた。その結果、ほとんど濃度変化は観察されなかった。さらに化学研摩後の濃度変化を調べるため、化学研摩後時効処理をほどこし、それぞれ A 過程および B 過程にある試料について蛍光 X 線分析を行なった。その結果、 $\text{MoL}\alpha$ の強度はほとんど同じで濃度変化は認められなかった。したがって、前述のような析出過程の相違は溶質元素の濃度変化、すなわち偏析によるものではないことがわかった。

(2) ガス分析による検討

次に考えられることは熱処理中あるいは化学研摩中に固溶したガスの影響である。そこでこれを検討するため酸素および水素ガスの分析を行なった。

(a) 酸素分析

Ti-10 Fe 合金に化学研摩をほどこし、厚さの異なった試料を 4 種類つくった。それらの試料を 400°C 30 min アルゴン気流中で時効をほどこした後、X 線回折によって相を同定し、その後酸素分析を行なった。その結果を **Table 1** に示す。Table 1 にみられるように同定された相と酸素分析値との間に規則だった傾向は認められなかった。酸素は α 相安定化元素であるため、酸素の含有量が多くなれば、 α 相の析出は促進されるはずであり、Table 1 の第 2 列に示した β 相を安定化するような現象は酸素によると考えがたい。したがって、前述の析出過程の相違は試料中に含まれている酸素によるものではないと考えられる。

Table 1 Identified phases and oxygen contents in Ti-10 Fe alloys aged at 400°C for 30 min after chemical polishing

Thickness (mm)	Identified phase	Oxygen content (wt%)
0.90	$\beta + \omega$	0.154
0.85	$\beta + \omega$	0.257
0.35	β	0.162
0.30	β	0.172

(b) 水素分析

Ti-16 Mo 合金に化学研摩をほどこし、種々な厚さにした試料について水素分析を行なった。その結果を **Table 2** に示す。Table 2 にみられるように厚さの薄いほど、すなわち化学研摩時間の長いほど水素含有量が多くなっており、明らかに水素が試料中に吸蔵されたことを示している。したがって、前述の化学研摩後の時効処理によって生じた析出過程の相違は試料中に吸蔵された水素によるものと考えられる。

Table 2 Hydrogen contents in Ti-16 Mo alloys polished chemically

Thickness (mm)	cc/100 g	wt% ppm	at%
1.0	203	170	0.88
0.75	284	240	1.23
0.55	427	360	1.84
0.40	1041	870	4.33
0.25	1535	1380	6.29

4. 水素含有量と β 相の格子定数との関係

前項で述べたように化学研磨によって水素が β 相中に吸収されていくことがわかったので、あらたに Ti-16 Mo 合金を種々の厚さに化学研磨した試料をつくり、格子定数測定および水素分析を行なった。その結果、Fig. 5 に示すような関係が得られた。すなわち、水素含有量の多い程格子定数が増大し、ほぼ直線的な関係を示している。これは水素が固溶していることを示すものである。

Fig. 5 Relationship between lattice constants and hydrogen contents in Ti-16 Mo alloys polished chemically

5. 化学研磨後の析出過程に対する考察

以上述べたように、化学研磨後の時効処理によって生じた析出過程の相違について種々な検討を加えたが、その結果析出過程に相違を生じさせる原因は、化学研磨中に水素が β 相中へ固溶したためであることが明らかとなった。この事実から、前述の三つの析出過程すなわち A, B および C 過程について考察してみる。A 過程では β 相中の水素の固溶量が少なく、ほとんど析出過程に影響を与えず、化学研磨をほどこさない合金と同じ析出過程、すなわち $\beta \rightarrow \beta + \omega$ 変態を経る。しかし B 過程では、化学研磨時間の増加とともに水素の固溶量が増大する。もし、Ti-Fe または Ti-Mo 合金の化学研磨以前のものの TTT 図を模式的に表わせば Fig. 6(a) に示したようになったとする。このような合金に β 安定化元素である水素⁽⁸⁾ が固溶し、その量が増加すると Fig. 6(b) に示したように α および ω 相の析出開始曲線は、長時間側にかつ低温度側に移動すると考えられる。したがって、この B 過程にある試料は、化学研磨前の試料が $\beta \rightarrow$

Fig. 6 Schematic TTT diagrams of Ti-10 Fe and Ti-16 Mo alloys (a) original low hydrogen content, (b) high hydrogen content

$\beta + \omega$ なる分解を起こす程度の時効時間、すなわち Fig. 6(b) の T で示したような時効時間では、 α および ω 相の析出開始曲線をよこぎらず β 相のまま存在する。しかしさらに時効を進めると低温度側に移動した α 相の析出開始曲線をよこぎるため、 ω 相の析出は認められず直接 α 相が析出するものと考えられる。

C 過程の析出現象は前述のように化学研磨によってチタンハイドライドが形成されるような試料には再現性よく観察されるが、このような試料には多量の水素が吸蔵されているものと思われる。ところで、このウイドマンステッテン組織として観察されているチタンハイドライドの生因であるが、つぎのような過程によって形成されたものと考えられる。準安定 β 相試料を化学研磨した場合、前述の実験結果から多量の水素が固溶することがわかったが、その固溶限に限度があり、長時間化学研磨を行なうと室温近くでの準安定 β 相の水素の固溶限を超え、それ以上吸蔵される場合はチタンハイドライドとして析出し、それがウイドマンステッテン組織として観察されたものと考えられる。この状態の試料の水素分析はいまだ行っていない。しかし別に簡単な Sieverts の装置を用いて、種々な量の水素を添加した試料について水素分析を行なった結果、水素添加処理によってチタンハイドライドが形成された試料の水素含有量は約 1.7 wt% (約 45 at%) であった。したがって、C 過程を経る試料は多分これに近い水素を含有しているものと思われる。

この C 過程を経てクラスターが形成されるような現象ははじめ Ti-10 Fe 合金に認められたが、他の合金系と比較するために、Ti-16 Mo, Ti-8.5 Mn および Ti-20.5 V 合金について同じような実験を行なった。前述と同じような条件で化学研磨を行なった場合、合金によって試料表面に観察されるウイドマンステッテン組織の発生のし方に差が認められ、Ti-10 Fe 合金が最も発生しやすく、ついで Ti-8.5 Mn 合金、しかし Ti-16 Mo および Ti-20.5 V 合金では発生しがたくなりほとんど観察されなくなる。このような合金に時効をほどこした場合、Photo. 2(c) に示したようなクラスターの形成が認められたのは Ti-10 Fe および

(8) R.I. Jaffee: J. Metals, 7(1955), 247.

Ti-8.5 Mn 合金だけで、Ti-16 Mo および Ti-20.5 V 合金には認められなかった。

つぎに、このような G.P. ゾーンのクラスターが形成される温度範囲であるが、250~600°C の範囲で 50°C おきに 1 気圧より少し高いアルゴン気流中で時効処理をほどこしたが、クラスター形成が認められたのは 450°C 以下の温度で時効した場合だけで、500°C 以上では観察されなかった。

以上述べたように多量の水素を固溶した Ti-10 Fe および Ti-8.5 Mn 合金に 450°C 以下の時効処理をほどこすと、Photo.1(c) にみられるように β 相のラウエ斑点に異常散乱が観察され、{100} 面上に G.P. ゾーンのクラスターが生じていると解釈される現象が観察されている。

一方、時効にともなう X 線の異常散乱は G.P. ゾーン以外の原因によって、たとえば積層不整によっても生じるといわれている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。しかし、Photo.1(c) に示したようないちじるしく diffuse し、streak をともなうラウエ斑点をそのような積層不整のみによって説明することは困難と思われる。

Photo.1(c) に示したような異常散乱が G.P. ゾーンのクラスターによって生じたものであるという根拠は次の事実からも支持されるであろう。すなわち、Photo.1(c) に示したようにラウエ写真の中心部すなわち逆格子の原点にも streak が観察され、しかも試料の [100] 方向に沿って X 線を入射せしめて得られた小角散乱像は Photo.4 に示すように十文字に現われている。このことから試料の [010] β および [001] β 軸に垂直な格子面上に G.P. ゾーンのクラスターが生じていると解釈することができる⁽¹¹⁾。

この場合 {100} β 面上に集まった溶質原子は鉄原子か水素原子かという疑問が生じるが、水素原子とすればその原子散乱能は非常に小さく無視できるので、Photo.1(c) にみられるような強い streak を生じるとは考えにくい。現象

Photo.4 Small angle scatter photograph of Ti-10 Fe alloy aged at 450°C for 30 min following after chemical polishing, Beam // [001] β , $\perp$ [100] β

論的に考えてこれは多分鉄原子が集まり散乱に寄与しているのではないと思われる。

このようなクラスターの形成機構は明らかではないが、現在までの実験事実から考えて次のような点がクラスター形成の一因ではないかと考えられる。現在までの実験事実を整理すると、(1)このような現象は β 相中に過飽和に達するほど多量の水素が固溶していると考えられる合金に生じること、(2)前述のように Ti-Fe および Ti-Mn 合金にともに観察されることである。Ti-10 Fe および Ti-8.6 Mn 合金を β 領域から急冷すると、室温で準安定 β 相 (bcc) が得られる。このような準安定 β 相中に多量の水素が固溶すると、結晶格子が膨張しそしてかなりの格子歪が生じているものと考えられる。bcc 中に固溶されている水素原子の位置は確定していないが、tetrahedral site か octahedral site のいずれかであり、水素原子は β 相の {100} 面あるいはその近くに位置していると考えられる。

さて、上述のように多量の水素を固溶し、結晶格子の膨張と格子歪をともなう準安定 β 相に時効処理をほどこした場合、平衡状態に到する途上の分解過程で、Ti 原子より原子半径の小さい Fe あるいは Mn 原子は結晶格子間隔をおし広げている水素原子の位置する {100} 面上に集まった方が格子歪が緩和され、エネルギー的により安定であるため、Fe または Mn 原子のクラスターが形成されるのではないと思われる。参考のために各原子の原子半径を Table 3

Table 3 Atomic radii of solute elements

Alloying elements	Goldschmidt, atomic radii (Å)	Differences of atomic radii between solute and solvent (%)
Ti	1.47	—
Mo	1.40	5
V	1.36	7.5
Mn	1.30	11.6
Fe	1.27	13.6

に示した。表にみられるように Ti 原子と Mo および V 原子との原子半径の差は 10% 以下で、Ti 原子と Mn および Fe 原子とのその差は 10% 以上ある。これよりクラスターが形成されるためには溶媒と溶質原子との原子半径の差がある程度以上(たとえば 10% 以上)なければならないと推定される。

このようなクラスター形成の議論は、今後クラスター形成過程の活性化エネルギーの測定、透過電顕による観察、さらに時効を進めた場合のクラスター形成後の α 相の析出過程などについて実験を行ない検討しなければ結論することはできないと思われる。したがって本報告では、水素を過飽和状態に吸蔵した準安定 β 相が分解途上でクラスターが形成されるという実験結果と、それに対する一考察を加えたことにとどめておきたい。

(9) R.Glocker, W.Köster, J.Scherb und G.Ziegler: Z.Metallk., **43**(1952), 208.

(10) C.S.Barrett: J.Metals, **188**(1950), 123.

(11) H.K.Hardy and T.J.Heal: Progress in Metal Physics, **5**(1954), 143.

IV. 総 括

溶体化処理後、急冷して得られた準安定 β 相合金に化学研磨をほどこした後時効処理を行なうと、化学研磨条件によって三つの異なった分解過程が観察された。この原因を明らかにするため、硬さ測定、X線回折、EPMA 分析およびガス分析などを行なって検討し、次のような結果を得た。(1) Ti-10 Fe および Ti-8.5 Mn 合金を化学研磨後、450°C 以下の温度で時効した場合、化学研磨時間によって、

(a) $\beta \rightarrow \beta + \omega$, (b) $\beta \rightarrow \beta + \alpha$, (c) $\beta \rightarrow \beta + \text{クラスター} \rightarrow \beta + \alpha$ の三つの異なった分解過程が観察された。しかし、Ti-16 Mo および Ti-20.5 V 合金では上述の(c)過程は観察されなかった。(2)このような分解過程の相違は化学研磨によって準安定 β 相中に水素が固溶したためであることが明らかとなった。(3) Ti-10 Fe 合金から得たX線回折図形を解析した結果、上述の(c)過程で示されたクラスターは β 相の $\{100\}$ 面上に Fe 原子が集まっているものと解釈された。

Al-Cu 単結晶および双結晶の応力腐食割れ*

昆 謙 造** 大 谷 南海男***

Kenzo Kon and Namio Ohtani: Stress Corrosion Cracking of Al-Cu Single and Bicrystals. The stress corrosion cracking of single crystals and bicrystals of Al-1% Cu alloys, prepared by the Bridgman method, was examined with reference to slip characteristics and misorientation of grain boundary.

Preferential corrosion attack was clearly observed along (100) traces in both single and bicrystal specimens. Stress corrosion cracking occurred along these (100) traces in the single crystals. Therefore, the distribution of slip lines and the slip step height on the specimen surface gives little influence on the stress corrosion cracking in this case.

On the other hand, cracking always occurred at the grain boundary, regardless of the degree of misorientation in the bicrystals. Fracture time decreased with the increase of tilt and twist angles when a constant normal stress and shear stress were given to the grain boundary.

(Received October 3, 1972)

I. 緒 言

ジュラルミンをはじめとする一般の Al 合金は酸化剤を含む食塩水中で粒界腐食割れを起こすことが知られており、無析出帯の形成⁽¹⁾、変形下部組織⁽²⁾⁽³⁾ および表面酸化皮膜⁽⁴⁾ などとの関連から多くの研究がなされているが、その機構についてはまだ十分解明されていない。

粒界割れ感受性は粒界をはさむ結晶粒の方位差⁽⁵⁾、粒界面に作用する応力および粒界近傍の析出相の有無など、多くの因子に関係している。これらの因子を考慮に入れた研究を行うためには、単結晶および直線的な粒界をもつ双結

晶を用いる必要がある。応力腐食割れに関するこのような研究は少ないが⁽⁶⁾、Smialowski⁽⁷⁾ および Engell⁽⁸⁾ は軟鋼の粒界腐食割れ感受性が結晶粒間の方位差角が大きくなるにつれて増大することを報告している。

一方 Al 合金単結晶では粒内腐食割れ感受性を有するか否かという問題がある。一般に粗大すべりを起こす合金では planar な転位分布を示し、微細すべりを起こす合金は cellular な転位分布が認められる。前者は後者に比べて割れ感受性が大いことがオーステナイト系ステンレス鋼について示されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。またアンモニア雰囲気中における α -黄銅単結晶では割れは、すべりステップから発生

** 一関工業高等専門学校 (Ichinoseki Technical College, Ichinoseki)

*** 名古屋工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

* 1972 年 4 月金属学会東京大会に発表; 応力腐食割れに関する基礎的研究 (第 3 報)

(1) G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Metals, **88** (1959), 81.

(2) P. R. Swann: Corrosion, **19** (1963), 102 t.

(3) W. D. Robertson and A. S. Tetelman: *Strengthening Mechanism in Solid*, ASM, (1962), 217.

(4) E. N. Pugh and W. R. D. Jones: *Metallurgica*, **3** (1961), 63.

(5) H. L. Logan: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Ed. by T. N. Rhodin, Interscience, (1959), 259.

(6) H. W. Paxton et al.: *ibid.*, (1959), 181.

(7) M. Smialowski: *Proceedings of First International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, (1961), Discussion, 295.

(8) H. J. Engell and A. Baumel: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Ed. by T. N. Rhodin, Interscience, (1959), 341.

(9) P. R. Swann and J. Nutting: J. Inst. Metals, **90** (1961/62), 133.

(10) D. L. Douglass, J. Thomas and W. D. Roser: *Corrosion*, **20** (1964), 157t.