(1) CdTe-Sn 系は擬 2 元系として取扱える。本系の平衡状態図は単純共晶型で、共晶温度は 232°C で共晶組成は 99.995 mol% Sn である。CdTe と Sn とはほとんど相互固溶度を持たない。

(2) CdTe-Pb 系も擬 2 元系として取扱える。本系の平衡状態図も単純共晶型であり、共晶温度は 327°C で、共晶組成は 99.94 mol% Pb である。CdTe と Pb とはほとんど相互固溶度を持たない。

文 献

(1) 田井英男, 堀 茂徳: 金属学会誌, **34**(1970), 843.

(2) M. Rubenstein: J. Cryst. Growth, **3, 4**(1968), 843.

(3) C.D. Thermond and M. Kowalchik: Bell System Tech. J., **39**(1960), 169.

(4) O.J. Kleppa and J.A. Weil: J. Amer. Chem. Soc., **73**(1951), 4848.

(5) たとえば D.A. Stevenson and J. Wulff: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 271; J.B. Darby, Jr. and D.B. Jugle: Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1961), 2515.

(6) A.J. Strauss and J. Steininger: J. Electrochem. Soc., **117**(1970), 1420.

(7) S.W. Strauss: Acta Met., **6**(1958), 604; **10**(1962), 171.

(8) J.R. Weeks: Trans. ASM, **58**(1965), 302.

準安定 β 型 Ti 合金の低温時効*

宮 城 政 和** 新 成 夫***

Masakazu Miyagi and Shigeo Shin: On the Low Temperature Aging of Metastable β -type Titanium Alloys.

The decomposition processes below 300°C in metastable β -type titanium alloys, Ti-Mo, Ti-Cr, Ti-Fe, Ti-Mn and Ti-V, were investigated by means of X-ray diffraction technique. The results obtained were as follows: (1) Side-bands were observed in the Debye-Scherrer patterns obtained from the alloys which contain more than a certain amount of some solute elements during the isothermal aging at 250 and 300°C . The side-bands were observed in the Ti-Cr, Ti-Fe, Ti-Mn and Ti-V alloys in which the morphology of the ω phase is the cubic type, while the side-bands were not observed in the Ti-Mo alloys in which the morphology is the ellipsoidal type. (2) The side-bands appeared in a Ti-12% Mn alloy become stronger and approach the main diffraction lines with increase in aging time. In this process, the asymmetry in position, intensity and configuration of the side-bands becomes remarkable with the progress of aging. From the analysis of an oscillation crystal photograph obtained from a single crystal of the Ti-12% Mn alloy oriented with $[001]_{\beta}$ vertical, it was found that the modulated structure is formed on the $\{100\}_{\beta}$ planes. (3) The side-bands were also observed in Ti-20% V and Ti-25% V alloys during isothermal aging at 250°C . However, the decomposition process similar to the phase separation as reported by Harmon et al. was observed in the case of aging those alloys at temperatures between 300 and 400°C . It is concluded that in this case the metastable β phase decomposed into two bcc phases of different composition, i.e. $\beta \rightarrow \beta + \beta_H$ reaction prior to the $\beta \rightarrow \beta + \omega$ reaction, where β_H is the solute rich precipitate.

(Received December 6, 1973)

I. 緒 言

準安定 β 相の分解過程において, Harmon ら⁽¹⁾は Ti-V-Al 系および Ti-V 系合金について恒温変態を行なった結果, $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ および $\beta \rightarrow \beta + \omega$ 変態のほか、約 270°C 以下の温度では $\beta \rightarrow \beta + \beta_L$ なる相変化が観察されたと報告している。これは彼らが得た X 線回折図形で、 β 相による回折線が二つに分離したことから、 β 相と同じ結晶構造を有する溶質濃度の低い β_L が析出したと解釈したからである。

またその後、Blackburn ら⁽²⁾、および Hickman⁽³⁾が Ti-

20% V 合金について同様な実験を行なったが、 $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$ 変態のような相分離は観察されなかったし、またスピノーダル分解の特徴であるサイドバンドも観察されなかったと報告している。Hickman の報告⁽³⁾によれば、析出過程の早い時期に β 相による回折線の分離が観察されたこともあるが再現性は悪く、Harmon ら⁽¹⁾の観察したのはおそらくこのような現象であり、これは true transformation ではなく、macroscopically inhomogeneous precipitation によるものであろうと述べている。

* 大阪府立工業技術研究所 (Osaka, Prefectural Industrial Research Institute, Osaka)

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

* 1973 年 4 月金属学会東京大会に発表

また, Koul ら⁽⁴⁾は Ti-V 系および Ti-Mo 系合金について実験を行ない前述の相分離について検討を加えたが, そのような現象は認められなかったと報告している。

このように, 低温度での β 相の分解過程に異論が唱えられているので, 本実験では種々な 2 元系 Ti 合金を用いて 300°C 以下の低温時効をほどこし, 低温での分解過程に検討を加えることにした。

II. 試料および実験方法

本実験に使用した供試材は Ti-10Cr (分析値 10.3%Cr), Ti-14Cr (13.9% Cr), Ti-20Mo (20.5% Mo), Ti-30Mo (30.1% Mo), Ti-10Fe (10.1% Fe), Ti-8.5Mn (8.6% Mn), Ti-12Mn (11.9% Mn), Ti-20V (20.1% V), Ti-25V (24.9% V) 合金である。

各試料は真空溶解後, 鍛造, 圧延によって約 1 mm 厚にし, 約 1×10^{-5} mmHg の真空中に排気した透明石英管中に封じて, 900°C, 2 週間の均質化処理を行なった。均質化後石英管を水中に投入し, ただちに破壊して試料を急冷した。これらの試料を真空中に排気したガラス管に封入し, 250 および 300°C で約 1 週間から 1 カ月間の時効処理をほどこし, 主として X 線粉末法 (写真法) によって相変化を観察した。この場合, X 線はモノクロメータ (LiF) で単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて, 40 kV, 80 mA で 2 hr の露出を行なった。なお, 試料より発生する蛍光散乱 X 線を吸収せしめるために, 厚さ約 50 μ のアルミ箔でフィルムの前面を覆った。

X 線回折用試料としては, 熱処理をほどこした試料の一部から約 1 mm 径の棒状試料を切り出し, 希酸および硝酸の 1:1 の混合液で化学研磨を行ない, 約 0.2 mm 径に成形した針状試料を用いた。なお, 粉末写真撮影中は試料に回転を与えた。また, 粉末法以外に必要に応じてラウエ法, 振動結晶法などを用いて解析を試みた。

III. 実験結果および考察

1. X 線粉末回折法による相変化の観察

Ti-20 Mo 合金を 250 および 300°C で 4 週間時効した試料の X 線回折写真を **Photo.1** に示す。いずれの写真にも β 相による sharp な回折線と ω 相による弱い diffuse した回折線が観察され, 350 および 400°C における時効とおなじく, $\beta \rightarrow \beta + \omega$ 変態が認められる。

Photo.2 に Ti-30 Mo 合金を 250 および 300°C で 4 週間時効した試料の X 線回折写真を示す。それらの写真には β 相による回折線のみが観察され, 本実験で行なった時効時間内では β 相はまったく分解されないことを示している。Ti-Mo 合金では 300°C 以下の低温時効でも, 350 および 400°C で時効した場合と同じような析出現象が認められ, 異状な回折現象はまったく観察されなかった。

Photo.3 に Ti-10 Cr 合金を 250 および 300°C で 4 週間

Photo.1 X-ray diffraction patterns of Ti-20% Mo alloy; aged for 4 weeks
(a) at 250°C and (b) at 300°C.

Photo.2 X-ray diffraction patterns of Ti-30% Mo alloy; aged for 4 weeks.
(a) at 250°C and (b) at 300°C.

Photo.3 X-ray diffraction patterns of Ti-10% Cr alloy; aged for 4 weeks.
(a) at 250°C and (b) at 300°C.

時効した試料の X 線回折写真を示す。いずれの写真にも β および ω 相による回折線が観察され, Ti-20 Mo 合金と同様の $\beta \rightarrow \beta + \omega$ 変態が認められる。

Photo.4 に Ti-14 Cr 合金を 250 および 300°C で, 2 および 4 週間時効した試料の X 線回折写真を示す。この合金では上記合金とは少し異なった現象が観察される。すなわち, 300°C で時効した場合に, ω 相による回折線以外に母相 β による回折線の両側に diffuse した衛星斑点が認めら

Photo.4 X-ray diffraction patterns of Ti-14%Cr alloy; aged (a) at 250°C for 2 weeks, (b) at 250°C for 4 weeks, (c) at 300°C for 2 weeks and (d) at 300°C for 4 weeks.

Photo.5 X-ray diffraction patterns of Ti-10%Fe alloy; aged (a) at 250°C for 1 week, (b) at 250°C for 4 weeks, (c) at 300°C for 1 week and (d) at 300°C for 4 weeks.

れ、いわゆるサイドバンドが観察されることである。この現象についてはあとで詳細に検討することにして、ここではまず各 2 元系 Ti 合金の低温時効における相変化について順次述べることにする。

Photo.5 に Ti-10 Fe 合金を 250 および 300°C で 1 および 4 週間時効した試料の X 線回折写真を示す。この合金も Ti-14 Cr 合金と同じく 300°C の時効によってサイドバンドが観察されている。

Photo.6 に Ti-8.5 Mn 合金を 250 および 300°C で 2 および 4 週間時効した試料の X 線回折写真を示す。この合金では、250°C の時効によっても 300°C における時効と同様にサイドバンドが観察されている。

Photo.7 に Ti-12 Mn 合金を 250 および 300°C で 1~4 週間時効した試料の X 線回折写真を示す。この合金でも Ti-8.5 Mn 合金と同様に、250 および 300°C の時効ともにサイドバンドが観察されている。

Photo.8 に Ti-20 V 合金を 250 および 300°C で、2 および 4 週間時効した試料の X 線回折写真を示す。250°C で時効した試料ではサイドバンドが強度が弱いけれども観察されている。しかし 300°C で時効した試料では、サイドバンドとは回折現象が少し異なり、 β 相による回折線の高角度側のみ diffuse した回折斑点が観察されている。これはあたかも β 相が濃度の異なった二つの体心立方晶に分離したように思われる。

しかしながら、Harmon ら⁽¹⁾が Ti-V 系合金で観察した

Photo.6 X-ray diffraction patterns of Ti-8% Mn alloy; aged (a) at 250°C for 2 weeks, (b) at 250°C for 4 weeks, (c) at 300°C for 2 weeks and (d) at 300°C for 4 weeks.

Photo.7 X-ray diffraction patterns of Ti-12% Mn alloy; aged (a) at 250°C for 1 week, (b) at 250°C for 2 weeks, (c) at 250°C for 4 weeks, (d) at 300°C for 1 week, (e) at 300°C for 2 weeks and (f) at 300°C for 4 weeks.

$\beta \rightarrow \beta + \beta_L$ なる相変化とはよく似ているが二、三異なっているところがある。この現象についてはあとで詳しく検討することにする。

Photo.9 に Ti-25 V 合金を 250 および 300°C で 2 週間時効した試料の X 線回折写真を示す。250°C の時効では明確にサイドバンドが観察され、そして 300°C の時効では Ti-20 V 合金と同じように β 相による回折線の分離が観察されている。

以上に述べた各合金の回折図形より得た結果をまとめてみると、低温時効によりほとんどすべての合金に ω 相の析出が認められ、Ti-Mo 合金を除いて、ある一定の濃度以上の合金元素を含む合金では、ある温度範囲 (300~250°C) の時効処理によってサイドバンドが観察されたということになる。これより母相 β 中には濃度分布の周期的な変動が生じ、いわゆる変調構造が生じていると考えられる。また、Ti-V 合金では少し様子が異なり、300°C で時効した場合に Harmon ら⁽¹⁾ の報告した $\beta \rightarrow \beta + \beta_L$ 変態によく似た現象が観察されている。

Photo.8 X-ray diffraction patterns of Ti-20% V alloy; aged (a) at 250°C for 2 weeks, (b) at 250°C for 4 weeks, (c) at 300°C for 2 weeks and (d) at 300°C for 4 weeks.

Photo.9 X-ray diffraction patterns of Ti-25% V alloy; aged (a) at 250°C for 2 weeks and (b) at 300°C for 2 weeks.

2. 準安定 β 型 Ti 合金に観察される変調構造について

前節で述べたように Ti-Cr, Ti-Fe, Ti-Mn および Ti-V 系合金を時効した場合、ある濃度以上の合金ではある温度範囲でサイドバンドが観察された。このようなサイドバンド構造をさらに詳しく検討するために、代表的な合金として Ti-12 Mn 合金を選んで考察を加えた。

(1) Ti-12 Mn 合金の変調構造

Photo.7 に示した X 線回折写真にみられるように (200) β 斑点の両側に明確にサイドバンドが観察され、時効の進行とともにサイドバンドの強度が増加し、主回折線に近い

ていくことがわかる。このようなサイドバンドの位置、強度および形状の変化をしらべるために、Photo.7(a), (b), (c)に観察される(200) β 回折斑点の両側の強度分布をマイクロフォトメータを用いて測定した。その結果を Fig.1 に示した。同図にみられるように、高角度側および低角度側のサイドバンドの位置、強度および形状が非対称であることがわかる。そして時効を進めるとその非対称性は顕著になっていくことがわかる。

サイドバンドは過飽和固溶体が化合物または固溶体に分解する以前の析出初期に生じる現象で、この異状回折効果を説明するために、いろいろな濃度変動を含む固溶体モデルが提案されている。Fig.2 にその代表的なものを示した。

Fig.1 Side-bands obtained by photometry of films shown in photo.7.

Fig.2 Proposed models of solid solution for side bands.

Fig.2(a)ははじめ Daniel と Lipson⁽⁵⁾によって提案されたもので、このようなモデルはsharpなサイドバンドを要求し、また第2次、第3次の衛星斑点が生じるはずであるが、通常得られる実験事実と反しているので、(b)以下の角型の濃度分布をしたモデルが考え出された。

しかしその後、Cahn⁽⁶⁾によって展開されたスピノーダル分解の理論は、スピノーダル分解が Fig.2(a)に示した正弦波型の濃度分布を生じることを示した。

変調構造の形成は核生成・成長型機構による析出なのか、あるいはスピノーダル分解によるものなのか現在のところ

明確にされていない。しかしながら、サイドバンドすなわちスピノーダル分解と考えるのは早計と思われる。

最近、辻本ら^{(7)~(10)}は Cu-4% Ti 合金の時効過程に詳細な検討を加え、同合金を 350°C 以上で時効した場合に観察されるサイドバンドはスピノーダル分解によるものではなく、界面の明確な角型の濃度分布をもった粒子によって形成されたものであると結論した⁽⁸⁾。

また、Cu-4% Ti 合金を 350 および 400°C で時効した際に観察されるサイドバンドは位置、強度、半価幅ともに非対称で、そして時効の進行にともないその非対称性はいちじるしくなると報告している⁽⁹⁾。彼らはこのようなサイドバンドの挙動を都合よく説明できるモデルとして Fig.2(c)に示したようなゾーンコンプレックスを濃度分布の単位領域として、この単位領域がばやけた周期性をもって分布しているモデルを提案した⁽¹⁰⁾。

前述したように Ti-12 Mn 合金に観察されるサイドバンドは Cu-4% Ti 合金に観察されているサイドバンドとよく似た挙動を示している。したがって、Ti-12 Mn 合金に生じた変調構造は上記の辻本らが提案したようなモデルが考えられると思う。

次に Ti-12 Mn 合金の変調構造をさらに詳しく検討するために、単結晶試料を用いて振動結晶写真を撮影し考察を加えた。Ti-12 Mn 合金の粗大結晶試料に 250°C で4週間時効処理をほどこし、それから一つの結晶粒を切り出して単結晶試料をつくり、試料を [001] β 軸のまわりに振動せしめて撮影した振動結晶写真を Photo.10 に示した。 β 相の赤道層線と第1層線間の約 $\frac{1}{2}$ と $\frac{3}{4}$ のところに ω 相による層線が観察され、 ω 相の析出が明確に認められる。そして、 β 相による回折斑点の附近に衛星斑点が観察され、それらの斑点の最高強度点は Photo.10(b)に示したように、 $\langle 100 \rangle_\beta$ 方向に沿って存在しているのが観察される。これは $\langle 100 \rangle_\beta$ 方向に沿って等方的な散乱中心が存在することを意味し、 $\{100\}_\beta$ 面上に変調構造が生じていると解釈することができる⁽¹¹⁾。

Ti-Mn 系合金では、300~400°C の時効処理によって ω 相は微細な立方体状の析出物として析出し、そしてその稜は $\langle 100 \rangle_\beta$ 方向に平行である⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

Ti-12 Mn 合金のような高濃度の合金に 300 および 250°C というような低温度での時効をほどこせば、 ω 相はさらに微細にかつ全面的に析出することが考えられるので、時効初期では ω 相が析出するのにさきだち、 β 相中に Fig.2(c)に示したような角型の濃度分布をもったゾーンコンプレックスが、 $\langle 100 \rangle_\beta$ 方向にある規則性をもって分布していると考えてもまちがいはないと思われる。

サイドバンドが認められたX線回折図形を詳細に観察すると、時効初期ではサイドバンドの強度にくらべて ω 相による回折線は非常に弱く、diffuse している。さらに時効を進めると、サイドバンドの強度が増し、かつ主回折線

Photo.10 Oscillation photograph of Ti-12% Mn alloy aged at 250°C for 4 weeks; (a) the crystal oriented with $[001]_{\beta}$ vertical and the oscillation was over the range of approximately $\pm 30^\circ$ from the $[010]_{\beta}$ direction and (b) some of the diffraction spots shown in (a) were enlarged.

に近づいて行くとともに ω 相の強度も増加する。したがって、時効初期ではまず $\{100\}_{\beta}$ 面上にゾーンコンプレックスがある週期性をもって形成され、それが時効の進行とともに ω 相に成長していくという過程が考えられる。

本実験において、種々の準安定 β 型 2 元系 Ti 合金を時効した場合、回転楕円体状の ω 相を析出する Ti-Mo 系合金を除き、ある濃度以上の合金元素を含み、そして立方体状の ω 相を析出する合金ではすべてサイドバンドが観察された。このことは上記の $\{100\}_{\beta}$ 面上で $\langle 100 \rangle$ 方向に生じた変調構造が、時効の進行によって ω 相に成長するという考え方を支持するに思われる。

(2) Ti-V 系合金の変調構造

Ⅲ・1 節で述べたように、Ti-V 系合金は 250°C で時効した場合には、サイドバンドが観察されるけれども、300°C における時効では少し異なった回折現象が観察され、 ω 相による回折線以外に β 相による回折線が二つに分離したような回折現象が観察される。

これはさきに述べた Harmon ら⁽¹⁾が報告した実験結果とよく似ているけれども、本実験と比較するとかなりの相違が観察されている。すなわち、本実験ではこのような現象が観察される温度範囲は 300~400°C で、また析出相を体心立方晶とすれば、析出相の濃度は β 相よりも高濃度で β_H ともいふべき相である。それに反し、彼らの実験ではこの温度範囲は約 270°C 以下で、また析出相の濃度は β 相よりも低濃度で β_L 相である。さらに本実験では 250°C の時効によってサイドバンドが観察され、 ω 相の析出も認められるが、彼らはサイドバンドおよび ω 相の析出を全く観察していない。

Hickman ら⁽³⁾も β 相による回折線が分離するような現

象を観察しているが、彼らによればこのような現象は再現性にとぼしく、真の変態ではなく macroscopically inhomogeneous precipitation であろうといっている。

しかしながら、著者らの行なった実験では、この現象は非常に再現性がよく、300°C で時効した場合には必ず観察することができた。

いっぽう、用いた試料に偏析があるのではないかという疑問が生じるが、これを検討するために XMA 分析によって試料中の合金元素の濃度分布を測定した。その結果、本実験に採用した 900°C、2 週間という均質化処理をほどこした試料ではまったく偏析は認められなかった。このように XMA 分析によって、偏析がないことを確かめた試料について 300°C で時効をほどこしたところ、やはり β 相による回折線が分離するような現象が観察された。

また、900°C、2 週間の均質化処理を行なった試料をさらに 1100°C で 5 日間、真空中で均質化処理を行なったのち、250 および 300°C で時効処理をほどこし、X 線粉末写真を撮影したところ、Photo.11 に示したような写真が得られた。同写真にみられるように、 β 相領域からの急冷状態では回折線の分離は観察されず β 単一相であるが、300°C における時効では Photo.8(c), (d) および Photo.9(b) に示した回折図形と同じく β 相による回折線の分離が観察される。そして、250°C における時効ではサイドバンドが明確に観察されている。したがって、このような 2 相分離と思われるような現象やサイドバンドの形成は Hickman のように、単に偏析のような原因によって生じたとは考えがたい。

β 相による回折線の高角度側に現われた回折斑点は β 相と同じ体心立方晶で濃度の高い、したがって格子定数の小さい結晶 (β_H) からの反射であるとすれば都合よく指数づ

Photo.11 X-ray diffraction patterns of Ti-20% V alloy aged after homogenizing at 1100°C for 5 days, (a) quenched, (b) aged at 250°C for 2 weeks and (c) aged at 300°C for 2 weeks.

けるので、いまのところ平衡状態の $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ 変態の途中の中間状態と考えたほうが合理的なようである。

析出する β_2 相 (β_L または β_H) については 3 元系合金であるけれども、Narayanan ら⁽¹⁴⁾ は溶質濃度の高い相であると報告しているが、Williams ら⁽¹⁵⁾ は反対に濃度の低い相であると報告している。

以上に述べた結果から、Ti-V 系合金においても他の合金系と同じように、ある温度範囲 (この場合は 250°C 以下) でサイドバンドが観察され、変調構造が生ずることはまちがいないと考えられる。ただ合金元素の種類が異なるために、その形成温度範囲が異なると思われる。そして 300~400°C の時効では、母相 β 中に V 濃度の低い ω 相と、V 濃度の高い β_H 相が析出すると考えられる。この 2 相分離の形成過程について次のような推察を行なった。

Photo.8(c) にみられるように、300°C、2 週間の時効では ω 相による回折線はかなり sharp である[†]。したがって、この状態では ω 相はある程度成長していると考えられ、この段階では時効初期というよりも、むしろ時効のかなり進んだ状態と思われる。これは V は β 安定化能が小さいため、準安定 β 相の分解が起こりやすく、析出速度が他の合金系にくらべて速いためであると思われる。

したがって、250°C という低温では変調構造が形成されるが、300~400°C の時効では析出速度が速く、変調構造形成時期をすばやく通りすぎ、さらに析出過程の進んだ状態である中間的な状態が現われ、それが β_H の形成であると考えた。いい換えると、サイドバンドが時効の進行と

もに非対称な変化をなし、さらに時効が進むと、低角度側のサイドバンドが移動して主回折線と合体して、高角度側サイドバンドのみが観察されるようになり、この特別な状態が β_H の析出であろうと推論した。

最近、Narayanan ら⁽¹⁶⁾ および Chandrasekaran ら⁽¹⁷⁾ は Ti-Cr 合金 [15 wt% Cr, および 20 at% Cr (約 21 wt% Cr)] の分解過程を電子顕微鏡によって観察し、300°C の時効処理によって ω 相の析出に先だって、 $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$ なる相分離が起きることを報告している。

彼らの用いた Ti-Cr 合金は本実験に使用した Ti-14 Cr 合金よりも高濃度である。それゆえ、低温度での準安定 β 相の分解過程において、合金元素の濃度と相変化との間には次のような関係が推察される。すなわち、準安定 β 相は合金元素の濃度によって分解過程が変化し、 ω 相の析出がきわめて抑制されるような高濃度の合金では、その分解に際して ω 相の析出前に $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$ なる相変化をする。合金濃度がそれより低く本実験で用いたような濃度範囲の合金では、分解途中で変調構造が形成されると思われる。しかし、この境界は明確ではないので、この両者の中間的な濃度に相当するような合金、すなわち本実験に用いた Ti-20 V および Ti-25 V 合金では時効温度のちがいで、いずれかの相変化が生じるとと思われる。さらに濃度の低い合金では直接 $\beta \rightarrow \beta + \omega$ 変態を経ると考えられる。

IV. 総 括

準安定 β 型 Ti 合金 (Ti-Mo, Ti-Cr, Ti-Fe, Ti-Mn および Ti-V 合金) の 300°C 以下での分解過程を X 線回折法を用いて検討した。得られた結果を要約すると次の通りである。(1) ある一定濃度以上の合金元素を含む合金を 250 および 300°C で時効するとサイドバンドが観察された。そして、このサイドバンドは ω 相の析出形態が立方体状である Ti-Cr, Ti-Fe, Ti-Mn および Ti-V 合金に観察されたが、析出形態が回転楕円体状である Ti-Mo 合金では観察されなかった。(2) Ti-12 Mn 合金に観察されたサイドバンドは時効時間が増すとともに強度が増加し、そして主回折線に近づく。その際、サイドバンドの位置、強度および形の非対称性は時効の進行とともに著しくなる。Ti-12 Mn 合金の単結晶試料の $[001]_\beta$ 軸を振動軸として得た振動結晶写真を解析した結果、 $\{100\}_\beta$ 面上に変調構造が形成されることを確かめた。(3) Ti-20 V および Ti-25 V 合金を 250°C で時効した場合にもサイドバンドが観察された。しかしながら、300~400°C で時効した場合には、Harmon ら⁽¹⁾ によって報告された相分離によく似た分解過程が観察された。種々な検討を加えた結果、この場合準安定 β 相は濃度の異なった二つの体心立方格子に分解する、すなわち $\beta \rightarrow \beta + \omega$ 変態に先だち $\beta \rightarrow \beta + \beta_H$ なる変態をする[†]と結論した。ここで β_H は溶質濃度の高い析出物を意味する。

[†] X 線回折写真は省略したが、300°C、1 週間の時効でも、 ω 相による回折線は同程度の sharp さであった。

文 献

- (1) E.L.Harmon and A.R.Traiano : Trans.ASM, **53** (1961), 43.
- (2) M.J.Blackburn and J.C.Williams : Trans. Met. Soc.AIME, **242**(1968), 2461.
- (3) B.S.Hickman : J.Inst.Metals, **96**(1968), 330.
- (4) M.K.Koul and J.F.Breedis : Acta Met., **18**(1970), 579.
- (5) V.Daniel and H.Lipson : Proc. Roy. Soc., **A 181** (1943), 367.
- (6) J.W.Cahn : Acta Met., **9**(1961), 795.
- (7) 辻本得蔵, 斎藤一男, 橋本健紀 : 金属学会誌, **37** (1973), 61.
- (8) 辻本得蔵, 橋本健紀, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37** (1973), 67.
- (9) 辻本得蔵, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37**(1973), 173.
- (10) 辻本得蔵, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37**(1973), 179.
- (11) A.Kelly and R.B.Nicholson : *Progress in Material Science*, **10**(1961), 151.
- (12) 井川 博, 新 成夫, 宮城政和, 森川正樹 : 金属学会誌, **35**(1971), 628.
- (13) J.C.Williams and M.J.Blackburn : Trans. Met. Soc.AIME, **245**(1969), 2352.
- (14) G.H.Narayanan and T.F.Archbold : Met.Trans., **1**(1970), 2281.
- (15) J.C.Williams, B.S.Hickman and D.H.Leslie : Met.Trans., **2**(1971), 477.
- (16) G.H.Narayanan, T.S.Luhman, T.F. Archbold, R.Taggart and D.H.Polonis : *Metallography*, **4** (1971), 343.
- (17) V.Chandrasekaran, R.Taggart and D.H.Polonis : *Metallography*, **6**(1973), 313.

急冷凝固した Al-3% Mn 合金の凝固組織に及ぼす 凝固速度と肉厚の影響*

池田 徹之** 多賀 精二** 西 成基***

Tetsuyuki Ikeda, Seiji Taga and Seiki Nishi : Effects of Solidification Rate and Thickness on Solidified Structures of Rapidly Solidified Al-3% Mn Alloy. The present investigation examined thickness ranges and conditions to form the super-saturated solid solution and the equilibrium phase in Al-3% Mn alloy, which had a strong tendency to produce the super-saturated solid solution and remarkable section-sensitivity, by means of rapid cooling in various solidification conditions. Then the experimental procedures used were measurements of micro-vickers hardness and lattice parameter, thermal analysis and microscopic observation. The results obtained were as follows :

(1) The structural diagram of Al-3% Mn alloy concerning the average solidification rate was established from the changes of hardness and lattice parameter for the thickness up to 8mm.

(2) The minimum solidification rate $d(D\epsilon)/dt$ required to form each solidified structure was 4.9×10^{-2} cm/sec, 1.5×10^{-2} cm/sec, and 1.0×10^{-2} cm/sec for the completely super-saturated solid solution, the incompletely super-saturated solid solution and the primary compound + eutectic phase, respectively.

(3) Assuming the solidification model of hexagonal array in the solid-liquid region for the super-saturated solid solution, the solid fraction $f_s(D_0, \theta)$ was proportional to the time $\theta = (t - t_i)$ at a constant thickness D_0 . At a constant time t_0 , the solid fraction curve $f_s(D, t_0)$ showed such curves as being $d^2 f_s / dD^2 > 0$ for the incompletely super-saturated solid solution and $d^2 f_s / dD^2 < 0$ for the completely super-saturated solid solution.

(Received December 4, 1973)

I. 緒 言

合金が溶湯から急速に凝固した場合、合金系により、ある冷却速度において均一固溶体(分配係数が1)⁽¹⁾⁽²⁾、強制固溶体(準安定過飽和固溶体)⁽³⁾、準安定中間相⁽⁴⁾とか無定形組織⁽⁵⁾などが得られる。 α -相の過飽和固溶体は網目状長形セル組織を、そして強制固溶体化過程の合金(不完全強制固溶体)は過飽和固溶体と第2相の混合組織を示し、過

飽和量および冷却速度の増加に伴い凝固時の過冷度を著しく増加する⁽⁶⁾。また完全強制固溶体では、結晶粒微細硬化および固溶体硬化による機械的性質の変化と、高密度の格子欠陥の存在および溶質原子の過飽和固溶による物理的性質の変化が、認められている。しかしながら強制固溶体の凝固様式および生成凝固条件に関する研究は、非常に少ない。水冷冷し金へ合金溶湯を自然落下することによる急冷

** 名古屋大学大学院(Graduate School, Nagoya University, Nagoya)

*** 名古屋大学工学部(Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 1973年4月金属学会東京大会に一部発表