α -チタン合金のひずみ時効*

笹野久興** 花木道夫*** 木村啓造**

Hisaoki Sasano, Michio Hanaki and Hirozo Kimura : Strain Aging in α -Titanium Alloys. Strain aging behaviour in α -solid solution titanium alloys containing various substitutional elements has been investigated.

The yield phenomena due to the strain aging become more prominent with increasing substitutional solute and oxygen contents and also with increasing difference from titanium in regard to the atomic radius of the substitutional solute. Assuming that the strain aging phenomena are caused by the interaction of substitutional-interstitial pairs with screw dislocations, a theory has been proposed. The theory seems to give agreement with the results obtained.

(Received March 26, 1977)

I. 緒 言

工業用純チタンを変形し、200~400°C で時効した後、再び変形すると降伏現象が現われることは古くから知られている⁽¹⁾⁽²⁾。このひずみ時効による降伏現象は、軟鋼などの場合に比較するときわめて僅かであるために、その機構や様相については詳細には知られていない。

著者らは、ある種の α -チタン合金の 300~500°C での引張り変形中に、純チタンではわずかにしか認められなかった動的ひずみ時効による繰返し降伏現象が明瞭に観察されること、およびこの繰返し降伏現象は不純物として含まれている侵入型原子と添加された置換型原子の両方の拡散に支配されることを報告した⁽³⁾⁽⁴⁾。

本実験では、工業用純チタンに α 相の固溶範囲内で、数種類の置換型元素と侵入型元素である酸素を添加した合金の静的ひずみ時効による降伏現象について、次のような観点を主眼に調べた。

- (1) 予ひずみを与えた状態の転位組織
- (2) 置換型元素と侵入型元素の濃度と降伏現象との関係
- (3) 置換型添加元素とチタンとの原子直径の差と降伏現象との関係。また置換型元素とチタンとの原子直径の差は、高温引張り中のセレーションの振幅の大きさ⁽⁴⁾とも良く対応がつく。

これらの結果より、 α -チタンのひずみ時効現象の機構として、チタン中に存在する侵入型原子と置換型原子の pair と、柱面上に存在するらせん転位との相互作用がひずみ時効による降伏現象を決めると考えた。本報は、等方的連続体の弾性論を用いて、この相互作用の大きさを計算して、実験結果との比較、考察を加えたものである。

II. 実験方法

本実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。置換型元素の添加量はいずれも α 相の固溶範囲内である。Zr, Hf, Al, In および Sn を含む合金は、固溶範囲が広いために 8 at% までの合金を用いたが、Ag, Ta, V, Nb を含む合金は 2 at% 以下のものを用いた。Zr, Hf, Al, In および Sn を含む合金の置換型添加元素の化学分析をおこなったが、すべてが配合組成と 10% 以内の違いしかなかったため、いずれも配合組成で表示してある。侵入型元素の

Table 1 The compositions of the alloys used in this work.

Alloy system	Nominal content of substitutional alloying element (at%)	Content of interstitial element (wt ppm)		
		O	N	C
Commercially pure titanium	none	840	87	110
Ti-Zr	0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8	560*	26*	140*
Ti-Hf	0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8	580*	31*	140*
Ti-Al	0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8	550*	38*	110*
Ti-In	0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8	—	—	—
Ti-Sn	0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8	—	—	—
Ti-Ag	0.25, 0.5, 1, 2	680*	62*	130*
Ti-Ta	0.25, 0.5, 1, 2	—	—	—
Ti-Nb	0.25, 0.5, 1	—	—	—
Ti-V	0.25, 0.5, 1, (2)	1100*	66*	110*
Ti-Al-O	2	1300	—	—
	2	2000	—	—
	2	2700	—	—
	2	3200	—	—
	2	3900	—	—
	0.25, 0.5, 1, 2, 4	1400*	—	—
	2	2000	—	—
	2	2200	—	—
	2	3300	—	—
	2	3800	—	—

* Values for 2 at% alloys.

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

*** 日本鉱業株式会社(Nippon Mining Co., LTD., Toda)

* 1975 年 10 月金属学会札幌大会に発表

分析は、主として 2 at% の置換型元素を添加した合金についておこなった。酸素を添加した合金では、酸素の分析をおこなった。

合金原料としては、スポンジチタンと添加金属のスポンジまたは小片を用いた。酸素の添加には酸化チタンの粉末を用いた。これらの原料から、アルゴン雰囲気中での非消耗電極式アーク溶解によって 70 g のボタンインゴットを作成した。ボタンインゴットを冷間圧延と焼なましを繰返して 0.4 mm 厚の板とし、これらの板から平行部長さ 15 mm、幅 4 mm の引張り試験片を圧延方向に平行に打抜いた。各試験片の結晶粒径を 16 μm にそろえるために、625~825°C で真空中で焼なましした。なお一部の試験片は結晶粒径を約 40 μm としたものもある。

引張り試験には、インストロン型試験機を用いた。室温で $5.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ の引張り速度で 5% の予ひずみを与えた後、250~450°C の温度のシリコン油中または真空中で時効処理を施し、予ひずみを与えた場合と同一条件で引張り試験をおこなった。荷重-伸び曲線の例を Fig. 1 に示す。ひずみ時効による降伏応力の増加量と降伏伸びは、チタン合金では軟鋼に比較すると非常に僅かであり、それぞれでは再現性にとばしたために、降伏現象を表わす尺度として Fig. 1 の斜線をほどこした部分の面積を試料平行部の体積で割った値 ΔE_Y 、すなわち降伏の際に要するエネルギーの増加量を用いた。時効温度が高くなると、時効前の流動応力より、時効後で降伏以後の流動応力が僅かに下がる傾向が認められたので、時効後の降伏以後の荷重-伸び曲線を外挿した線を基準にして ΔE_Y を求めた。実験結果はすべてこの ΔE_Y の大きさで整理した。

引張り試験片から電解研磨のみによって作成した薄膜を用いて、転位組織の透過電子顕微鏡観察をおこなった。

Fig. 1 Load-elongation curves of (a) Ti-2 at% Zr-2000 ppm O_2 and (b) Ti-2 at% Zr-2700 ppm O_2 alloys. The alloys were strained 5%, unloaded and then restrained after aging at 350°C for 4 hr. ΔE_Y is the amount of the hatched area divided by the volume of the gauge portion.

III. 実験結果

時効にともなう ΔE_Y の変化の例を Fig. 2 に示す。800 ppm 程度の酸素を含む工業用純チタンでは ΔE_Y は非常に小さい。大きな ΔE_Y を示す Ti-4 at% Zr, Ti-4 at% Hf, Ti-1 at% V などの合金では、時効の初期に ΔE_Y は急激に増大し、時効時間が 0.5 hr (1800 sec) 以後はほぼ一定になる傾向がある。

Fig. 3 は時効時間を 4 hr に一定にした場合の時効温度と ΔE_Y の関係を示す。大きな ΔE_Y を示す Ti-4 at% Zr, Ti-4 at% Hf などの合金の ΔE_Y は、400°C 以下の時効温度では、ほぼ一定であるが、450°C ではいずれの合金でも非常に小さくなる。

Fig. 4 は置換型合金元素の種類による ΔE_Y の違いを示す。また置換型溶質原子とチタン原子の原子直径の差を Table 2 に示す。A* は本実験に用いた 4 at% と 8 at% の溶質原子を含む合金の X 線回折による格子定数の測定から求めた値である。B** は Laves による表から引用したものである。Fig. 4 の合金の配列は、同一濃度のものでは合金元素の原子直径の順に並べてある。チタンとの原子直径

Fig. 2 Increase in ΔE_Y in various α -titanium alloys as a function of aging time at 250°C.

Fig. 3 The effect of aging temperature on ΔE_Y in various α -titanium alloys aged for 4 hr.

Fig.4 The effect of alloying element on ΔE_Y .

Table 2 The relative size factors of the substitutional atoms with titanium.

Solute		Zr	Hf	In	Sn	Nb	Ta	Ag	Al	V
Size factor (%)	A* B**	11.9 10.3	11.3 9.0	6.9 8.3	6.3 9.0	— 1.4	— 0.7	— -0.7	-3.8 -1.3	— -6.2

A* : Calculated from the lattice constants of 8at% alloys in this work.

B** : After F.Laves, "Theory of Alloy Phases", 1954, ASM.

の差が少ない元素を含む合金はチタンの近くに、原子直径の差が大きい元素を含む合金はチタンと離れて記してある。V, Sn, In, Hf, および Zr を含む合金の ΔE_Y は大きく、その他の元素を含む合金の ΔE_Y は小さい。すなわち、合金の置換型溶質原子とチタン原子の size factor の違いが大きい合金ほど大きな ΔE_Y を示す傾向がある。

ΔE_Y におよぼす置換型溶質濃度の影響の例を Fig.5 に示す。550 ppm の酸素を含む Ti-Al 系合金では、Al 濃度によらずひずみ時効による降伏現象はほとんど現われなかった。比較的大きなひずみ時効による降伏現象が現われる Ti-Zr 系などの合金では、溶質濃度が増すと ΔE_Y は大きくなる傾向がある。

ΔE_Y におよぼす侵入型溶質原子である酸素濃度の影響について、酸素濃度を変えた Ti-2at% Zr と Ti-2at% Al 合金を用いて調べた結果を Fig.6 に示す。550 ppm 程度の酸素量でも比較的大きな降伏を示す Ti-2at% Zr 合金で

Fig.5 The effect of the substitutional solute concentration on ΔE_Y .

は、 ΔE_Y は酸素量の増加とともに次第に大きくなる。Ti-2at% Al 合金では、1400 ppm 以下の酸素量まで ΔE_Y は非常に小さく、酸素量が 2000 ppm 以上になると ΔE_Y は大きくなる。このことから、置換型溶質原子ばかりでなく、侵入型溶質原子もチタンのひずみ時効に影響を与えるといえる。

Sakai と Fine は、Ti-Al 合金の単結晶の塑性変形の挙動を調べて、Al の添加による固溶軟化現象を見つけ、この固溶軟化現象は Al による侵入型不純物の scavenge に起因すると報告している⁽⁵⁾。Al による侵入型不純物の scavenge の作用があるかどうかを、1400 ppm 程度の酸素を含み Al 濃度を変えた Ti-Al 合金を用いて調べた結

果を Fig.7 に示す。 ΔE_Y は Al 濃度が低い合金では大きい、1 at% の Al の添加によってかなり観測される

Fig.6 The effect of oxygen concentration on ΔE_Y in Ti-2at% Zr and Ti-2at% Al alloys aged at 350°C for 4 hr.

Fig.7 The effect of aluminum concentration on ΔE_Y in the titanium containing 1400 ppm O_2 .

程度に減少する。このことは α -チタン中では、侵入型原子の酸素は Al と結合しており、結合した状態ではひずみ時効による降伏現象にはほとんど寄与がないことを示している。

室温付近の温度で変形した純チタン⁽⁶⁾⁽⁷⁾と Ti-Al 合金⁽⁵⁾⁽⁷⁾の転位組織には、主としてらせん転位が観察されている。Photo. 1 には、室温で 3% 引張り変形した Ti-4 at% Zr 合金の $[11\bar{2}0]$ 方向から見た転位組織を示す。チタンの主すべり面は柱面であることから、観察される転位はほとんどらせん転位であると判断される。本実験に用いた他の合金においても、刃状転位よりらせん転位の方がはるかに多く観察された。

Photo. 1 Transmission electron micrograph of Ti-2 at% Zr alloy deformed 3% at room temperature. Incident beam $\parallel [11\bar{2}0]$.

IV. 考 察

1. ひずみ時効現象に影響をおよぼす溶質原子の状態

固溶体のひずみ時効現象は、転位と溶質原子の相互作用に起因すると考えられる。 α -チタンを室温で変形した場合に観察される転位はほとんどらせん転位であるために、 α -チタンが等方弾性体であると仮定すると、ひずみ時効現象が現われるにはらせん転位と溶質原子が相互作用を示さねばならない。溶質原子がらせん転位と相互作用を示すためには、溶質原子の周りのひずみに異方性がなければならない。Tyson は侵入型元素を含む α -チタンの格子定数 a と c の変化の割合が異なることから、八面体位置にある侵入型原子の周りのひずみに異方性があるとして、らせん転位と侵入型原子の間に相互作用が働くことを示した^{(8)~(10)}。Tyson の考えを拡張すれば、置換型原子についても同様の相互作用を考える必要があろう。置換型合金元素の Sn と In の添加によって α -チタンの軸比 c/a は大きく変わるのに対して、Zr と Hf の添加によっては軸比の変化は比較的小さい⁽¹¹⁾。それにもかかわらず、ひずみ時効による降伏の大きさは、これらの 4 種類の元素を添加した合金ではほぼ同程度である。また、 α -チタン合金の 300~500°C で現われる動的ひずみ時効現象は置換型溶質原子と侵入型溶質原子の両方の拡散に支配されること⁽³⁾⁽⁴⁾から、単独に

存在する侵入型原子または置換型原子とらせん転位の相互作用によって α -チタン合金のひずみ時効現象が起るとは考え難い。

Gupta と Weinig は、Ti-O 合金と数種類の置換型元素を含む Ti-O-Me 合金の内部摩擦を測定し、侵入型原子-置換型原子の pair によって 400°C 付近の緩和ピークが現われると報告している⁽¹²⁾。また、Miller と Browne は侵入型原子-侵入型原子の pair によっても緩和ピークが現われることを示した^{(13)~(15)}。これらの pair は、その周りのひずみに異方性をもたらし、このためにらせん転位と相互作用を起すと考えられる。これらの pair と転位との相互作用エネルギーについては、これまで計算されたものはない。

2. 置換型原子-侵入型原子の pair とらせん転位の相互作用

Cochardt らが体心立方金属中の侵入型原子について⁽¹⁶⁾、Fleischer が面心立方金属中の照射損傷によってできる格子欠陥について⁽¹⁷⁾、また Tyson が α -チタン中の単独に存在する侵入型原子について⁽⁸⁾おこなった方法と同様の方法で、 α -チタン中の置換型原子-侵入型原子の pair と柱面上にあるらせん転位との弾性的相互作用エネルギーを計算した。

稠密六方晶のチタンの α 相が等方弾性体であると仮定すると、 α -チタンは立方晶と同様の扱いをすることができる。直交座標系 1, 2, 3 を Fig. 8(a) に示すようにとる。I の八面体位置に侵入型原子があり、S の位置に異種の置換型原子がある pair を考えると、この pair によるひずみテンソルは

$$S^{1,2,3} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

で与えられる。 α -チタン中のらせん転位は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 軸に平行に存在する。この方向を系 1, 2, 3 で表わすと $\langle 101 \rangle$ になる。Fig. 8(b) に示すように、系 1, 2, 3 の $[101]$ 方向にあるらせん転位のバーガースベクトル b の向きに X 軸をとり、転位と r だけ離れた位置にある pair の方向に Y 軸をとり、2 軸と Y 軸のなす角度が θ とするように、新たな直交座標系 X, Y, Z をとる。らせん転位の応力テンソルは、

$$T^{D,X,Y,Z} = \frac{Gb}{2\pi r} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

である。 $S^{1,2,3}$ を X, Y, Z 系に変換して、相互作用エネルギー U を式 (3) から求める。

$$U = \sum \sigma_{ik}^D \varepsilon_{ik}^P V \quad (3)$$

ここで、 V は稠密六方格子中の一原子あたりの体積 $b^3/\sqrt{2}$ をとった。このようにして求めた相互作用エネルギーは、

$$U = -Gb^4 \Delta \varepsilon \cos \theta / 2\sqrt{2}\pi r \quad (4)$$

となる。ここで $\Delta \varepsilon$ は $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ である。

Fig.8 Coordinate systems used to express the interaction between the substitutional-interstitial pair and the screw dislocation lying on the prismatic plane of hcp crystal.

(a) The coordinate transformation from the system a_1a_2c to the system 123.

(b) The coordinate transformation from the system 123 to the system XYZ.

(c) Definition of x and y .

α -チタンの主すべり系である柱面をらせん転位が $[0001]$ 方向に動く場合を考えてみる。式(4)の θ と r を、pairとすべり面上の転位の相対的位置で表すために、Fig.8(c)に示すような座標 x, y, z をとる。 y はすべり面とpairの間の距離、 x はpairからすべり面に下した垂線とすべり面の交点かららせん転位までの距離である。座標 x, y, z 系で式(4)を表わすと、

$$U = \frac{-Gb^4\Delta\epsilon}{2\sqrt{6}\pi} \left(\frac{x + \sqrt{2}y}{x^2 + y^2} \right) \quad (5)$$

となる。すべり面に沿った距離 x について極値を求めると、

$$U_{\max} = \sqrt{3}Gb^4\Delta\epsilon/2\sqrt{6}(6+2\sqrt{6})\pi y \quad (6)$$

$$U_{\min} = -\sqrt{3}Gb^4\Delta\epsilon/2\sqrt{6}(6-2\sqrt{6})\pi y \quad (7)$$

となる。またらせん転位の受ける力 F は式(5)を x について偏微分することによって得られる。

$$F = \frac{Gb^4\Delta\epsilon[(x/y)^2 - 2\sqrt{2}(x/y) + 1]}{2\sqrt{6}\pi y^2[(x/y)^2 + 1]^2} \quad (8)$$

Fig.9には、すべり面上のらせん転位の位置と相互作用エネルギーおよび転位の受ける力の関係を示してある。なおFig.8(a)の1軸に垂直なバーガスベクトルを持つ転位とは、このpairは相互作用を示さない。

転位と溶質原子などの欠陥との相互作用エネルギーを定

Fig.9 Interaction energy between the substitutional-interstitial pair and the screw dislocation of b_1 and b_2 . The dislocation of b_3 does not interact with pair. The dotted line shows the force-distance curve.

量的に求める上で最も困難なことは、欠陥によるひずみの大きさを決めることである。ここでは、 $\Delta\epsilon$ を求めるために3つの仮定を置いた。すなわち、(1)侵入型原子も置換型原子も単独に存在する場合は、格子を等方的にそれぞれ ϵ_0 と ϵ_S だけひずませる。(2)侵入型原子と置換型原子が両方存在する場合の体積変化は、それぞれの原子が単独で存在する場合の体積の和で表わされる。(3)侵入型原子と置換型原子が並ぶ方向のひずみ ϵ_1 は、侵入型原子によるひずみ ϵ_0 と置換型原子によるひずみ ϵ_S との和で表わされる。以上の仮定をおくと、

$$(1 + \epsilon_1)(1 + \epsilon_2)^2 - 1 = (1 + \epsilon_0)^3 + (1 + \epsilon_S)^3 - 2 \quad (9)$$

となる。 $\epsilon_1 = \epsilon_0 + \epsilon_S$ であるので、 ϵ_0 と ϵ_S が求まれば、 $\Delta\epsilon$ を求めることができる。

稠密六方格子の八面体位置は、チタン原子1個に対して1個あるので、侵入型原子が50%の組成の合金の格子定数から ϵ_0 を求めることができる⁽⁸⁾。侵入型原子として酸素を考え、Ti-O合金の格子定数測定データ⁽¹⁸⁾を50%Oまで外挿した値から、Ti-50at%Oの場合の単位胞の体積を求めた。この体積から、ひずみが等方的であると仮定して ϵ_0 を求めると0.037となる。式(9)にこの値を入れると、 ϵ_S が小さい場合は、

$$\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2 \approx 0.1\epsilon_S \quad (10)$$

になる。

置換型溶質原子としてZrを考えると、size factorから、 $\epsilon_S \approx 0.1$ であるので $\Delta\epsilon$ は0.01程度である。剛性率 G が 4×10^{11} dyne/cm²、 $y \approx b = 3.0 \times 10^{-8}$ cmとすると、式(7)から相互作用エネルギーは 6.6×10^{-3} eVとなる。この値は、Tysonが求めた α -チタン中の転位と単独に存在する酸素の相互作用エネルギー0.14 eV^{(8)~(10)}に較べて小

さく、また Cocharadt らが求めた鉄中の炭素に関する値 $0.75 \text{ eV}^{(16)}$ に較べても小さい。

α -チタン中の置換型溶質原子 Zr と侵入型溶質原子 O との間に相互作用 Q が働くとすると、Zr-O pair の濃度 C_P は、式(11)によって与えられる。

$$C_P / (C_O - C_P) (C_{Zr} - C_P) = Z \exp(Q/kT) \quad (11)$$

ここで、 C_O は O 濃度、 C_{Zr} は Zr 濃度、 Z は八面体位置の周りの格子点の配位数で 6 である。O 濃度が 0.2 at%，Zr 濃度が 4 at% の場合で、チタン中の Zr と O 原子の間に相互作用が働かないとすると、 $C_P = 3.8 \times 10^{-4}$ となる。pair の方向とらせん転位のバーガースベクトルの相対的な関係から、これらの pair の中の 2/3 がらせん転位と相互作用を示し得ると考えられるので、チタンの一立方 mm あたり 1.5×10^{16} 個の pair がらせん転位と相互作用を示す可能性がある。ひずみ時効後の変形の初期に、この相互作用を示し得る pair のすべてが、近傍を通過するらせん転位によって相互作用を示さない向きに変えられる過程で降伏現象が現われるとすると、一つの pair の相互作用エネルギーが $6.6 \times 10^{-3} \text{ eV}$ であるから、降伏の際に要するエネルギー ΔE_Y は $1.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mm/mm}^3$ となる。この値は、Zr と O 原子の間に相互作用がないとした仮定および時効中に回復が起り得ることを考えると、実験結果と比較的良く一致していると思われる。

上述したように、チタン中に存在する侵入型原子と置換型原子の pair と、らせん転位の相互作用が降伏現象を支配すると考えると、 ΔE_Y の置換型溶質原子の size factor 依存性、および置換型および侵入型溶質原子の濃度依存性を説明できる。 ΔE_Y の時効温度依存性については、式(11)の pair 濃度によるが、固溶体中の置換型と侵入型原子の相互作用が明らかでないために詳細な議論はできない。

3. 時効時間について

ひずみ時効現象は、一般に溶質原子の拡散と関連づけられている。チタン合金では Fig.2 に示したように、 250°C の時効温度では約 1000 sec で時効がほぼ完了する。この時効完了までにどの程度溶質原子が移動できるかを考えてみる。

Browne⁽¹⁵⁾は稠密六方晶金属中の侵入型原子の a 軸方向への拡散係数は、

$$\bar{D} \approx a^2 \nu_1 + c^2 \nu_2 / 12 \quad (12)$$

で与えられることを示している。ここで a と c は格子定数、 ν_1 と ν_2 はそれぞれ a 軸と c 軸方向へのジャンプ頻度であり、 $\nu_2 \approx 2\nu_1$ である。 $c \approx 1.6a$ であるので式(12)は、

$$\bar{D} \approx 1.4 a^2 \nu_1 \quad (13)$$

となる。

α -チタン中の酸素の拡散のデータはこれまでに多く報告されている^{(19)~(22)}。これらのデータから求めた 250°C における拡散係数と緩和時間 $1/\nu_1$ を Table 3 に示す。これらの値は非常に広い範囲に分散しておりいずれが正しい

Table 3 Activation energy, diffusion coefficient and jump time of oxygen in α -titanium.

Q (kcal/mol)	D_0 (cm^2/sec)	D at 250°C (cm^2/sec)	Jump time at 250°C ($1/\nu$ sec)	Reference
26.0	1.34×10^{-6}	1.7×10^{-17}	7.0×10	(19)
33.5	5.08×10^{-3}	4.5×10^{-17}	2.6×10	(20)
52.0	1.6×10	2.5×10^{-21}	4.9×10^5	(21)
52.5	8.9	8.5×10^{-22}	1.4×10^6	(22)

値かは不明であるが、最も緩和時間が短い 26 sec とし、時効がほぼ完了する 1000 sec の間には 40 回のジャンプしか起らない。すなわち酸素が動く距離は非常に短い。一方、置換型溶質原子の α -チタン中での拡散のデータはこれまでほとんどないが、置換型原子の拡散が酸素の拡散に較べて著しく大きいとは考え難い。すなわち、時効が完了するまでに置換型または侵入型溶質原子のいずれも、少しの距離しか移動し得ない。したがって時効の過程は、予ひずみを与えた状態でらせん転位の通過によって一定の向きに方向を変えられた pair が、再び無秩序な向きに方向が変わる過程に対応するものと推測される。

最近、箕西らは、工業用純チタンの P-L 効果は主として、侵入型溶質原子どうしの pair によるものと報告している⁽²³⁾。本実験に主として用いた試料の酸素量は、箕西らの用いた試料よりも少ないために、特に侵入型原子どうしの pair については考察しなかったが、酸素量が多い合金に見られるひずみ時効現象は侵入型原子どうしの pair にも影響を受けるものと考えられる。

V. 結 言

チタンの α 相の固溶範囲内の置換型元素と酸素を含む各種チタン合金のひずみ時効による降伏現象を調べて、次のことが明らかになった。

- (1) 予ひずみを与えた状態では、主としてらせん転位が観察される。
- (2) 置換型元素と酸素のいずれの濃度が増加しても、降伏現象は顕著になる。
- (3) チタンとの原子直径の差が大きい置換型元素を含む合金ほど、顕著な降伏現象を示す。

これらの結果に基づいて、 α -チタン合金のひずみ時効による降伏現象は、らせん転位と置換型-侵入型溶質原子の pair の相互作用に起因するという理論を提案した。

おわりに、有益な討論をして戴いた鈴木敏之博士と上原重昭氏および試料の溶解をして戴いた菅 広雄氏に感謝の意を表わします。

文 献

- (1) F.D.Rosi and F.C.Perkins : Trans. ASM, **45** (1953), 972.
- (2) A.T.Charchman : Acta Met., **3**(1955), 22.

- (3) 笹野久興, 木村啓造: 金属学会誌, **39**(1975), 142.
- (4) H.Sasano and H.Kimura: *Proceedings of 3rd International Conference of Titanium*, (in press), Akademiya Nauk SSSR.
- (5) T.Sakai and M.E.Fine: *Acta Met.*, **22**(1974), 135.
- (6) J.C.Williams, A.W.Sommer and P.P.Tung: *Met. Trans.*, **3**(1972), 2979.
- (7) T.R.Cass: *The Science, Technology and Application of Titanium*, Ed. by R.I.Jaffee and N.E.Promisel, Pergamon Press, Oxford, (1970), 459.
- (8) W.R.Tyson: *Canad. Met. Quart.*, **6**(1967), 301.
- (9) W.R.Tyson: *The Science, Technology and Application of Titanium*, Ed. by R.I.Jaffee and N.E.Promisel, Pergamon Press, Oxford, (1970), 479.
- (10) W.R.Tyson: *Scripta Met.*, **3**(1969), 917.
- (11) 笹野久興, 木村啓造: 金属学会誌, **41**(1977), 933.
- (12) D.Gupta and S.Weinig: *Acta Met.*, **10**(1962), 292.
- (13) D.R.Miller: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224**(1962), 275.
- (14) D.R.Miller and K.M.Browne: *The Science, Technology and Application of Titanium*, Ed. by R.I.Jaffee and N.E.Promisel, Pergamon Press, Oxford, (1970), 401.
- (15) K.M.Browne: *Acta Met.*, **20**(1972), 507.
- (16) A.W.Cochardt, G.Schoek and H.Wiedersich: *Acta Met.*, **3**(1955), 533.
- (17) R.L.Fleischer: *Acta Met.*, **10**(1962), 835.
- (18) D.Gupta and S.Weinig: *Trans. Met. Soc. AIME*, **215**(1959), 209.
- (19) E.A.Gurbransen and K.F.Andrew: *J. Metals*, **185**(1949), 741.
- (20) W.P.Roe, H.R.Palmer and W.R.Opie: *Trans. ASM*, **52**(1960), 191.
- (21) L.F.Sokiryanskiy, D.V.Ignatov and A.Ya.Shinyaev: *Fiz. Metal. Metalloved.*, **28**(1969), 287.
- (22) P.Kofstad: *J. Less-Common Metals*, **12**(1967), 449.
- (23) 箕西靖秀, 吉永日出男, 諸住正太郎: 金属学会誌, **40**(1976), 1000.

α -チタン合金の変形双晶と低温の機械的性質*

笹 野 久 興** 木 村 啓 造**

Hisaoki Sasano and Hirozo Kimura: The Effect of Deformation Twinning on Mechanical Properties of α -Titanium Alloys at Low Temperatures. The effect of deformation twinning on the mechanical properties of α -solid solution titanium alloys containing various substitutional elements has been investigated. The results obtained are summarized as follows:

(1) Almost all of the twins observed in the specimen deformed below 25°C are identified as {11 $\bar{2}$ 2}.

(2) The easiness of {11 $\bar{2}$ 2} twinning increases with the decrease of c/a ratio.

(3) Stress-strain curves show a linear work hardening character and a large work hardening rate with deformation twinning.

(4) If the prestrain at -196°C and the subsequent deformation at 25°C are added, the total elongation and the work hardening rate become greater than those of a specimen deformed only at 25°C.

(5) The increase of the work hardening rate is considered to be due to the number of the twin than the volume fraction of the twin. The effect of deformation twinning on the mechanical properties is similar to that of grain size refining.

(Received March 26, 1977)

I. 緒 言

純チタンおよびチタン合金は、これまで主として耐食材料、あるいは比強度が優れていることを利用して室温から 500°C までの温度範囲での構造材料として用いられてきた。純チタンは室温以下の低温では、室温に比較すると強さははるかに大であり、しかも延性も優れていることが知られている。これらの優れた性質と熱伝導度が比較的低い

ことなどの性質を利用することにより、低温の液化ガス容器などの極低温材料としての新たな用途が考えられる。また低温での延性が優れていることを利用することにより、チタンの用途拡大上の一つの問題点とされている冷間加工が比較的困難であるという問題を解決できる可能性も考えられる。したがってチタンおよびチタン合金の低温の塑性変形の特徴を明らかにすることは意義のあることと思われる。

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1976 年 10 月金属学会仙台大会に発表