β 型 Ti-Mo 合金単結晶の時効および焼入れ硬化に及ぼす 結晶方位と表面状態の影響

飛 田 守 孝* 助 台 栄 一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 10 (1986), pp. 893-899

Effects of Crystal Orientation and Surface Conditions on Age and Quench
Hardening of Beta Titanium-Molybdenum Alloy Single Crystals

Moritaka Hida* and Eiichi Sukedai**

The age hardening of Ti-14 and 20 wt%Mo alloys at 623 K was investigated with their plate-like single crystal, bicrystal and polycrystal specimens in relation to crystal orientation and quenching strain induced by rapid cooling from 1223 K or 998 K for 20Mo and from 1223 K for 14Mo. The as-quenched ω phase in single crystals showed higher hardness near the surface than that in the interior, when the specimen was mechanically abraded to a given depth. This phenomenon seemed to be influenced by solute oxygen and/or induced surface strain. The increase in age hardening in the interior, after a certain aging, kept up with that near the surface just under the contaminated layer (10-15 μ m). The specimen with {110} surface hardened more quickly than that with {111} surface. The anisotropy of aging speed was verified with {320} and {211} surfaces of bicrystals (20Mo) for the quenching temperatures 1223 and 998 K. The effect of quenching temperature on age hardening was explained by the difference in the amount of quenched-in vacancies controlling the time period to the appearance of maximum hardness. After a long time aging, the interior of bicrystals showed a remarkable retardation of the age hardening.

(Received February 26, 1986)

Keywords : beta titanium-molybdenum alloy, omega-phase, single crystal, age hardening, residual stress, surface effect, crystal orientation, quenched-in vacancy, Vicker's hardness, oxygen effect

I. 結 言

急冷された格子不安定な β 型チタン合金が急冷オメガ相 (as quenched or athermal ω phase) を含んでいることはよく知られている⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾. 著者らは, Ti-20 wt%Mo 合金については不整合 (incommensurate) な, また Ti-14 wt% Mo 合金は整合 (commensurate) な急冷オメガ相による X 線散漫散乱が認められ, 急冷中に形成されるオメガ相に何んらかの相違のあることを報告した⁽⁸⁾. このオメガ相は 14%Mo の焼入れ材の表層部に特に形成されやすいことを指摘した⁽⁹⁾. また急冷オメガ相を含む板状単結晶試料の表層部は内部よりも高い硬度を示すこと, 時効硬化曲線が結晶方位, 結晶表面からの深さの影響を受けること等が予備的な実験から分っており, その一部はすでに本会大会で発表^{†1}した.

結晶方位による時効硬化速度の違いは技術的に避けることのできない焼入れ中の冷却速度の不確かさにも原因する

ことが考えられるので, この不確かさをできる限り除去した実験が必要である. そこで著者らは双結晶を使い, 両結晶に対する冷却条件を極力そろえた上で時効硬化の様子も調べた. また焼入れひずみによる時効現象の場所的不均一性は, 時効現象の理解に重要であるにも拘らず, 従来あまり考慮されていないようである. この実験では, 試料の厚さ方向への硬さの変化についても詳しく調べた.

本報では, 不整合な急冷オメガ相を形成する Ti-20 wt% Mo 合金を中心に, 単結晶および双結晶の結果について触れる.

II. 実 験 方 法

単結晶および双結晶は既報⁽⁹⁾と同じ帯融法により育成させたロッド材 (Ti-14, 20 wt%Mo 合金, 以後それぞれ 14 Mo, 20Mo と略記する) から切り出して試片とした. 20Mo

†1(a) 1982 年 9 月日本金属学会札幌大会に一部発表; Ti-14, 20 wt%Mo 合金単結晶の熱処理による ω 相の形成と異方性.

(b) 1984 年 10 月日本金属学会広島大会に一部発表; Ti-20 wt%Mo 合金単結晶の時効硬化に伴う内部組織の変化.

* 岡山大学工学部 (School of Engineering, Okayama University, Okayama)

** 岡山理科大学工学部 (School of Engineering, Okayama University of Science, Okayama)

の単結晶と双結晶とはロッド材が異なる。単結晶片については、板面が $\{110\}$ および $\{111\}$ となるように準備し、その形状は、試験片により多少異なるが、ほぼ $30\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ である。双結晶片の形状は単結晶片のそれとほぼ同じである。双結晶の板面は $\{320\}$ および $\{211\}$ であり、 $\{110\}$ および $\{111\}$ からそれぞれ約 15° 、 14° ずれている。また両方位の板面面積比は表裏 2 面についてそれぞれ約 $1:1.5$ で、両晶の境界は試験片長軸と約 15° をなす。多結晶材は既報⁽¹⁰⁾と同じ板材から打抜いたものを用いた。その形状は $17\text{ mm} \times 6.0\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ である。

焼入れ方法は既報⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾と同じく、石英中に封入(真空度、 $1.3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$)し、焼入れ温度(T_Q)、 1223 K または 998 K ($1223\text{ K}-4.5\text{ ks}$ の溶体化後、 998 K へ徐冷)で 4.5 ks 加熱後、氷水中で石英管を破碎して急冷した。焼入れ温度が異なっても、溶体化温度が同じなので、内部組織や石英管内の示酸素圧による酸素の固溶量(急冷中に浸入する酸素については別に考える)に差はないものとした。また状態図⁽¹¹⁾から、 20 Mo に対する $T_Q=998\text{ K}$ は β -transus より 25 K ほど高いので、 T_Q は固溶体域にあるものとみなした。特に断らない限り、硬さ測定用試料には既報⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾と同じく機械的研摩による酸化膜(表面 $10 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$)除去後、電解研摩を施した。表層部とはこの電解研摩された試料表面を指す。時効処理はこの研摩済み焼入れ試料を大気中において時効温度(T_A) 623 K で行なった。時効時間が長くなると試料面は薄い黄金色を呈する。

ビッカース硬さ測定は室温にて荷重 0.3 kgf 、負荷時間 30 s の条件で行なった。硬さは 5 回測定し、平均値を採用した。なお、厚さ方向への硬さの変化を測定する際には、ほぼ $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度づつ機械的研摩(バフ仕上げを含めて)を施しては遂行した。

III. 結果と考察

1. 焼入れ歪と硬さ

長さ(l) 17 mm の 20 Mo 多結晶焼入れ材($T_Q=1223\text{ K}$ 、両面の酸化膜を機械的に研摩除去したもの)を片面のみ機械的に研摩し、板厚(t)を減少させる。 $t_0=0.5\text{ mm}$ から出発して $t=0.25\text{ mm}$ で反りは発生しなかったが、 $t=0.15\text{ mm}$ では未研摩面が凸面となる撓み(δ)が 0.6 mm ほど認められた。この δ は残留応力の不均衡から生じたもので、焼入れにより表面に何んらかの原因で圧縮応力が生じていたことを示す。

この δ は、曲率半径(ρ 、 $\rho=2\delta/\theta^2$ 、円弧開き角 $2\theta=l/\rho$) 60 mm の円筒に沿わせて、平面薄板材を曲げた場合に生ずるものに相当する。このとき発生する曲げ応力(σ_t)は、ヤング率(E) $17 \times 10^4\text{ MPa}$ (応力-ひずみ曲線⁽¹⁰⁾から求めた)と簡単な材料力学の公式 $\sigma_t=(E/\rho)(t/2)$ を使って、 210 MPa 程度となる。これは 20 Mo 多結晶材の降伏強度の $1/4$ に近い値であり、後述するところの単結晶試料表層部と内

部の硬さの差 25 に近い(Fig.1)。試片の厚さ方向への残留応力の評価についてはまだ試みていない。上述の撓みをもたらし原因としては、急冷オメガ相の形成、急冷中の酸素等の侵入型原子の吸収または単なる熱応力型残留応力が考えられる。 14 Mo では急冷オメガ相の形成が表層部に著しいことが確認されており⁽⁹⁾、焼入れ時の圧縮残留応力によって急冷オメガ相が誘起されるならば、それだけその残留応力は緩和されるとみなされる。

Fig.1 は、 14 Mo と 20 Mo の焼入れ単結晶の表面(酸化膜を含む)から中心部への、硬さ変化を示すものである。 14 Mo は 20 Mo よりも、 $\{110\}$ 板面および $\{111\}$ 板面ともに、表層部硬化量が大きく、深いところまで硬化している。しかし内部においては、 $\{110\}$ と $\{111\}$ 板面との硬さに有意な差は認められない。また 14 Mo および 20 Mo ともに硬さの深さ方向への勾配に板面方位差が認められる。

Fig.1 Depth dependence of hardness changes in $\{110\}$ and $\{111\}$ plate like specimens prepared from Ti-14 and 20 wt% Mo single crystals after quenching from 1223 K .

表層部の硬化については次の様に考えられる。硬化が熱応力型残留応力に依るならば、表面圧縮応力のみならず、内部での引張残留応力に依っても硬さは変化することになるが、深さ 0.15 mm まで測定しても内部では顕著な硬さ変化は認められなかった。中村ら⁽¹²⁾に依れば、圧縮および引張応力の硬さへの寄与は、それぞれ変形抵抗のせいぜい $+5$ および -8% 程度とみなしてよい。本合金の場合、残留圧縮応力による硬さの差は 5 程度に相当し、表層部の硬化 25 を熱応力型残留応力のみでは説明できない。従って Fig.1 の結果は、焼入れ時に侵入したと考えられる酸素^{†2}と圧縮残留応力によって誘起されたと考えられる急冷

†2 高チタンの β 型合金ほど格子定数は大きい⁽¹¹⁾。 14 Mo は 20 Mo より酸素の吸収に有利であると思われる。

オメガ相が表層部の硬化に寄与したものと見做すことができる。なお急冷オメガ相が硬化に寄与しているかどうかについては検討が必要である。14Mo 焼入れ材の表層部をX線的に調べると⁽⁹⁾、酸素濃度が表層部では高いと予想されるにも拘らず整合急冷オメガ相が形成されやすいこと。また 14Mo と 20Mo に対する表層部と内部の硬さの差 ΔH (14Mo) ≈ 75 と ΔH (20Mo) ≈ 25 の開きを考慮すると、整合急冷オメガ相が、整合時効オメガ相同様、硬化に寄与しているとみなすのは妥当であり、表層部 (14Mo) での硬化には固溶酸素のみならず急冷オメガ相も関与していると考えられる。しかし 20Mo においては、急冷オメガ相が不整合で 14Mo のそれと構造上も異なる上に、 β 相の安定度が高いため急冷オメガ相は量的にも少ないので、硬さへの不整合急冷オメガ相の寄与は殆んど無視できると見るのが妥当であろう。従って 20Mo における表層部での硬化は固溶酸素 (急冷時の) に依るものと考えられる。

2. 時効硬化の方位依存性

Fig.2 は $T_Q=1223$ K の単結晶 (14, 20Mo, 試料面は $\{110\}$) の表層部と内部^{†3} (電解研摩済み) の等温時効硬化曲線である。時効初期では、表層部が内部よりも硬さは高いが、内部の硬さが後から追いつく傾向を示し、やがて両時効硬化曲線はほぼ一致してくる。その結果、両者の最高硬さ (以後 H_M と略記する) に達するまでの時間 (t_M と略記す

る。また内部での硬化も表層部と同じ程度の時効オメガ相の形成が進んだところ (500 s)、酸素の固溶による時効速度の減少が始まり、以後表層部とはほぼ同じ硬化曲線を辿る。この際、表層部と内部の凍結空孔量の違い (一般に急冷中、表面よりの空孔の消滅が起きやすいと考えられている) の時効オメガ相形成への影響を考慮するならば、Al 合金における無析出帯による影響と同様に考えて、内部の硬さが表層部のそれを超えてしかるべきと思われるが、そのような事は Fig.2 には認められない。20Mo では、整合な時効オメガ相の形成がおきるまでに潜伏期間 ($\{110\}$ 板面表層部で $\sim 10^4$ s) があり^{†1(b)}、それまでは酸素の侵入による硬化が先行する。内部の方で固溶酸素がいくらか低いとすれば、表層部よりも先ず内部で時効オメガ相の形成が始まり、 10^3 s 後あたりから表層部の硬さに近づき始め、 3×10^3 s で両曲線はほぼ一致とする見方である。他の見方は時効オメガ相よりも酸素の固溶による硬化に重点をおくものである。14Mo の場合、もし時効中大气から酸素の固溶が生じなければ、表層部と内部は平行線をたどって (急冷中に入った表層部の酸素の内部への拡散を無視する) 時効オメガ相による硬化が進むはずである。大気中時効では、内部の固溶酸素濃度が 300 s あたりから上昇し始め、時効オメガ相による硬化に上乘せ⁽¹³⁾ されていき、表層部の酸素濃度と同程度になって表層部の硬さに追いつくとき

Fig.2 Effect of the depth from surface on age hardening curves. Measurements were made on $\{110\}$ surfaces just under contaminated layer and on inside surface when abrasion was made to a given depth.

る)にも殆んど差はない。これらは極めて興味のあることで、この現象について2つの見方ができる。1つは時効オメガ相の形成に重点をおくものである。例えば、14Moの表層部において整合急冷オメガ相によって時効オメガ相の形成が促進され^{†4}、時効初期において表層部の硬化が先行するが、300 s あたりから大気中からの酸素の固溶によって時効オメガ相形成の抑制が効き始め、時効速度が減少す

なす。20Mo では、14Mo より酸素固溶量が低い⁽¹⁴⁾ため酸素の拡散速度は遅く、内部の酸素固溶量が表層部のそれに追いつくのに約 3×10^3 s かかり、時効オメガ相による硬化はそれ以後 (表層部で $\sim 10^4$ s 以後^{†1(b)}) とする見方である。後の Fig.5 の結果と関連づけて、14Mo に対しては前者の、

†3 内部とは、Fig.1 における硬化層以上に研摩した (0.15 mm 前後) 試料面を以後指すことにする。

†4 Al 合金の析出が溶質原子偏析型であるのに対して、時効オメガ相は溶媒原子偏析型⁽¹⁾である。急冷オメガ相は整合と不整合で偏析の内容に差異があると予想されるが、不整合オメガ相は溶質原子偏析型のモデル⁽¹⁵⁾⁽⁸⁾が考えられている。

Fig.3 Anisotropy of age hardening of 14 and 20Mo single crystals.

20Mo に対しては後者の見方をとるのが妥当のようである。

Fig.2 に示した時効速度の表層部と内部における差異の外に、次の Fig.3 に示すように板面方位による時効速度の差異も認められる。Fig.3 は 14Mo, 20Mo ($T_Q=1223$ K, 試料板面 {110}, {111}) の内部における時効速度の方位依存性を示す。図から分かるように、14Mo は 20Mo よりもまた {110} は {111} 板面よりも硬化速度が明らかに大きい。また時効が進むにつれて、{110} と {111} 板面の硬さの差が大きくなる。Fig.3 は内部での時効硬化曲線であり、表層部にてできる急冷オメガ相の時効硬化への寄与は考慮する必要がないので、時効硬化速度に対しては凍結空孔量、酸素の固溶速度および残留応力等の方位依存性が、また時効硬化量に対しては酸素固溶量や時効オメガ相の強度の方位依存性の影響が大きいと考えられる。

ここでは、時効オメガ相に依る硬化量の異方性について触れる。{110} 板面が {111} 板面より硬化しやすい理由としては、オメガ相が β 相中の {111} β 面がつぶれた $\langle 111 \rangle$ 方向を軸とする回転楕円体⁽¹⁵⁾と考えられている事と密接な関係があるようである。単純にみれば、硬さは試料の板面に垂直方向のみならず、面内方向への変形抵抗をも加算したものである。いま圧子の押し込み方向が $\langle 111 \rangle$ 方向と一致したときの押し込み変形抵抗を 1 とすれば、{110} 板面の押し込み変形抵抗の成分和^{†5}は 6.8、また {111} 板面に対しては 4.8 となり、Fig.3 における時効オメガ相の硬さへの効果は {110} 面に強く現われたものと考えられる。時効硬化量については、20Mo 双結晶の時効硬化の焼入れ温度依存性と関連して 3. で触れる。

3. 時効硬化曲線の焼入れ温度依存性

時効硬化速度の方位依存性が凍結空孔量、時効中の大気

からの酸素の固溶速度および残留圧縮応力の方位依存性に起因することが考えられることを 2. で触れた。本実験における如く比較的大きい試料サイズに対しては、高村⁽¹⁶⁾が指摘したように、凍結空孔量が焼入れ歪によって影響を受けるとすると、焼入れ中の冷却速度によってきまる空孔量の空間分布を考慮した上で Fig.2, 3 の時効速度を検討する必要がある。しかし焼入れ温度を変えれば、相対的に凍結空孔量を制御できるので、時効オメガ相の形成速度への空孔の役割に新しい知見が得られるはずである。特に双結晶を使えば、両方位の結晶に対する冷却条件をほぼ揃えられる点で硬さの異方性に対する情報について曖昧さが少くなると考えられる。そこで、20Mo 双結晶を用いて時効硬化速度の結晶方位、焼入れ温度および試料表面からの深さ依存性を調べ、その結果を Fig.4, 5 に示した。Fig.4 はいずれも表層部における等温時効硬化曲線であり、{320} 板面は {211} 板面より早く硬化を開始することを示している。例えば、 $T_Q=1223$ K では、{320} 板面の時効速度は {211} 板面のそれより大きく、この {211} 板面のそれは T_Q の低い場合 (998 K) の {320} 板面の時効速度程度しかない。 $T_Q=998$ K の {211} 板面の時効曲線の様子は Fig.3 における {110} 板面のそれに似ているが、時効硬化速度は約 1 桁遅い。また $T_Q=998$ K の {320} 板面は Fig.3 における {110} 板面とほぼ同じ時効硬化曲線を迎えている。以上の如く Fig.3 におけると同じく、Fig.4 においても時効現象に対する異方性は顕著であることが分かる。また Fig.4 から、双結晶では、硬さが最大になるまでの時間 t_M が異方性を示す外に、 T_Q が高い (凍結空孔量の増大) 場合には、 t_M が短くなる傾向を示していることが分かる。このことから時効硬化の律速因子が凍結空孔量とみなしてよい現象を呈している。 t_M については、空孔量のみならず酸素固溶速度の影響についても考慮する必要があるが、2. で述べた様に 20Mo の場合、初期の酸素濃度の違いに依って時効オメガ相の形成による H_M が現われる時間 t_M にはほとんど影響されないこと。また武村⁽¹³⁾の Ti-V 合金に

^{†5} ステレオ標準投影を使って $\langle 111 \rangle$ の個数とそれぞれの表面に対する角度を求め、押し込み変形抵抗の成分和を計算すると {110}, {111} 板面試料に対してそれぞれ 6.8, 4.8 となる。また {320}, {211} 板面に対しては 5.1, 5.9 となる。

Fig. 4 Quenching temperature dependence of age hardening on bicrystals (20Mo) with {320} and {211} planes.

Fig. 5 Depth dependence of retardation in age hardening in 20Mo single crystal and bicrystals. (a) Hardness changes depending on depth from both surfaces hardened by the aging treatment for 6.5×10^5 s at 623 K. Dotted line shows the hardening profile of 14Mo aged for 1.0×10^5 s at 623 K. (b) Hardness changes depending on depth from the surface of bicrystal with {320} and {211} planes after a long aging time marked by A in Fig. 4 ($T_Q=1223$ K). (c) Same as (b), in the case of $T_Q=998$ K.

についての報告の様に、酸素は時効硬化曲線を高硬度側に平行移動(多結晶 Ti-20 wt%V-0.06 wt%O と Ti-20 wt%V-0.21 wt%O 合金の焼入れ後の硬さは、それぞれ Hv=250 と 290 と報告されている)させるのみであるとしている。これらのことより t_M への酸素の影響は無視できようである。従って t_M の異方性は凍結空孔量とその易動度の異方性の現われとみなせるし、間接的には残留応力の異方性を反映しているものと見ることもできよう。次に H_M について検討する。 H_M は空孔支配によって形成される時効オメガ相による硬さへのプラス効果、固溶酸素のオメガ相形成に対する抑制による硬さへのマイナス効果および酸素の固溶による硬さへのプラス効果の総和とみなすことができる。これらの効果を分離することはできない。そこで、も

し H_M が時効オメガ相の数に比例するとすれば、 $T_Q=1223$ K の場合、 H_M の異方性は時効オメガ相の数の差として現われる。いま t_M の小さい方が、即ち空孔量が多く細かいオメガ相が多数できて硬さをより増大させると考えると {211} 板面の H_M より {320} 板面のそれの方が高いはずである。しかし Fig. 4 に示した様に、{211} 板面の H_M が僅かではあるが高い。このことより、{211} 板面の H_M に対しては酸素の固溶に依る硬さへの寄与と時効オメガ相の硬さへの寄与が効果的であったことを示していると考えられる¹⁵。

4. 試料内部における時効硬化の遅れ

Fig. 5 は深さ方向の硬化の進行状況を明らかにしたもの

で、試料 (20Mo) の内部は表層部に比べ硬さが低下しているばかりでなく、硬さの異方性が内部において拡大されていることが分かる。Fig. 5(a) は、Fig. 2 における 20Mo {110} 板面材と同じように、両面の時効硬化がほぼピークに達した時点 (6.5×10^5 s) で時効処理を止め、両面を研磨しながら深さ方向の硬さを調べたものである。また比較のために 14Mo の表層部と内部の硬さがほぼピークに達したとき (1.0×10^5 s) の深さ方向への硬さの変化を Fig. 5(a) に併せ示した。20Mo とは逆の勾配を表層部で示していることが分かる (20Mo では、深部での硬化に遅れが現われている)。

{110} 板面 (20Mo) では、時効処理終了時の両表面の時効状態が同じであるから、深さ方向の両側の差はないものと予想したが、なお僅かな硬さの差が認められる。この僅かの差は焼入れ時の固溶酸素量による影響が残っているものと思われる。真空石英カプセル中で時効処理した場合 (多結晶 20Mo) でも、内部において表層部より硬さが減少する傾向に変わりなかった。

14Mo では、表層部よりも内部において硬さが高くなる。これは、固溶酸素の時効オメガ相形成に対する硬化の抑制が酸素による固溶体硬化よりも効いているためと見做して間違いない。14Mo でも時効現象が進むにつれて、表層部と内部がほぼ一致したことから (Fig. 2)、凍結空孔量の表層部と内部の差による硬化への影響は 2. で述べたと同じ理由で無視してよいであろう。

Fig. 5(b) は Fig. 4 の A 時点における ($T_Q = 1223$ K) 双結晶の表層部から深部への硬さ変化を示す。深さ方向の硬さの低下は極めて明瞭である。硬さの方位差は深部において大きいことも分かる。 $T_Q = 998$ K の場合には、A 時点における内部の硬化遅延は更に大きく、 H_M に達していなかった {211} 板面の結晶では、内部での時効は殆んど進んでいなかったことが分かる (Fig. 5(c) 参照)。

Fig. 5 の結果の原因として考えられるもののひとつは、時効中に大気から侵入する酸素の濃度分布を示すとするものである。この場合には、もし固溶酸素による硬さが時効オメガ相による硬さに加算されるのみであるとすれば、時効時間、時効温度および結晶方位が同じなら焼入れ温度に依存しないと見なせる。しかし、例えば表層部と内部 (深さ ~ 0.13 mm) との硬さの差 ΔH_V の T_Q 依存性をみると、{320} の場合 (ΔH_V)_{320}^{1223} = 35, (ΔH_V)_{320}^{998} = 75 となり、有意な差 (40) が生ずる。この差 40 には焼入れ温度の違いによる表層部の初期酸素濃度による硬度差を考慮する必要はある。しかしながら焼入れ時の酸素の固溶は、本実験の T_Q では変化しない同じ構造の酸化膜を通して行なわれるとみなせば、 T_Q の高低による表層部での酸素濃度には大きな差はない (例えば Fig. 5(a) の程度) と考えられる。以上のことより、深さ方向への硬さの変化は固溶酸素の分布だけでは説明できない。特に $T_Q = 998$ K の {211} 板面の試料}}

では、表層部と内部との硬さの差 (ΔH_V)_{{211}}^{998} = 90 にもおよぶのは酸素の固溶のみとは考えられない。この点については、内部微細構造と時効過程^{†6}との関係で今後の研究にまきたい。}

Fig. 5 の如き硬さの深さ依存性が生ずる他の原因は、時効オメガ相の形成は内部での残留引張応力^{†7}によって硬化の遅延が生ずるとするものである。Hickman (1968)⁽¹⁾ の主張によれば、時効オメガ相の形成はマトリックスの格子定数を減少させなければならないので、内部の残留引張応力は時効オメガ相の形成に不利となる。

以上の考察から、大気中での時効では、20Mo の場合上述の両者の原因が時効時間と共に複雑に重畳した結果、Fig. 5 の如き時効硬化の深さ方向への分布を示したものと考えられる。この分布の異方性は、時効速度の異方性と酸素の拡散速度の異方性を反映していると思われるが、今後の研究に待たねばならない。他方、時効オメガ相の形成が容易な 14Mo では、硬化の深さ方向への硬さの増加は 20Mo と違って、オメガ相の形成を抑える酸素の役割を考慮するだけで比較的簡単に説明できるようである^{†7}。

以上の考察においては、硬さの絶対値について特に言及しなかったが、Fig. 3, 4 の 20Mo を比較してみると、帯融法に依る結晶育成中の汚染、試料封入条件および焼入れ時の表面酸化の違い等が酸素含有量を左右し、特に硬さの初期値に少なからず影響を与えているようである。しかしながら、このことによって時効硬化の方位、焼入れ温度、深さ依存性等の興味ある結果が失われるものではない。

IV. 結 言

Ti-14, 20 wt%Mo 合金単結晶急冷材 ($T_Q = 1223$ または 998 K) の時効硬化現象 ($T_A = 623$ K) が結晶表層部からの深さおよび結晶方位に依ってどの様な影響を受けるかを調べた。実験には 20Mo 双結晶をも使って焼入れ条件の曖昧さを避ける様な工夫も行ない、興味ある結果を得た。この興味ある結果に対する定性的な考察も試みた。

(1) 14Mo および 20Mo のいずれの単結晶急冷材も表層部の硬さは内部のそれよりも高かった。この硬化は急冷中に固溶する酸素が主な原因と考えられるが、14Mo では残留圧縮応力によって誘発される急冷オメガ相形成による硬化への寄与も考慮すべきであることが分かった。

(2) 内部の硬さは、時効初期において表層部よりも低い

†6 $T_Q = 998$ K の場合には、酸素濃度がある値以上になると、表層部で時効オメガ相形成の前に $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$ の分解⁽¹⁷⁾を経て低 Mo β_1 がオメガ相または α 相になる可能性もある。

†7 焼入れ中は勿論、時効中においても酸素の侵入する温度が低いほど、また酸素の固溶量が多いほど、表面に圧縮の、内部に引張の大きい応力が誘起される。14Mo での時効オメガ相形成にもこれらの応力の影響を考える必要があるかもしれない。

が、時効時間と共に表層部の硬さに近づき、最大硬さの差はほぼ認められなくなった。

(3) 14Mo は 20Mo よりも $\{110\}$ および $\{111\}$ 板面ともに時効硬化速度および硬化量が大きかった。両合金の $\{110\}$ 板面は $\{111\}$ 板面よりも硬化速度、硬化量ともに大きかった。

(4) $\{320\}$ と $\{211\}$ 板面をもつ 20Mo 双結晶 ($T_Q=1223$, 998 K) では、 $T_Q=1223$ K の場合、 $\{320\}$ 板面は $\{211\}$ 板面より硬化速度は大きく (最高硬さ (H_M) に達するまでの時間 (t_M) は小さい)、 H_M は $\{211\}$ 板面の方が僅かに大きかった。 $T_Q=1223$ K の $\{211\}$ 板面の硬化速度は $T_Q=998$ K の $\{320\}$ 板面のそれと同程度であるが、最高硬さは $\{211\}$ 板面の方が大きかった。

(5) 0.78 Ms 時効後、双結晶の深さ方向の硬さを調べると、20Mo の場合には深さと共に硬さは減少し、 ~ 0.10 mm の深さに達するまでには一定となる。これは時効中の吸収酸素の固溶分布によることの外に、内部での残留引張応力による時効硬化の遅延も考えられる。14Mo の場合には、表層部の硬さが低く内部が高く、時効中に固溶した酸素が時効オメガ相の形成を抑制し、酸素の固溶による硬化を上回る効果が硬さの低下を招いたものと考えられる。

文 献

- (1) B.S.Hickman : Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), 1329 ; J.Inst.Met., **96** (1968), 330 ; J.Mat. Sci., **4** (1969), 554.
- (2) M.Blackburn and J.C.Williams : Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), 2461.
- (3) G.Hari Narayanan and T.F.Archbald : Metall. Trans., **1** (1970), 2281.
- (4) A.J.Perkins, P.E.Yaffe and R.F.Hehemann : Metall. Trans., **1** (1970), 2785.
- (5) C.W.Dawson and S.L.Sass : Metall. Trans., **1** (1970), 2225.
- (6) 大塩英世, 吉賀章政, 足立正雄 : 日本金属学会誌, **33** (1969), 437.
- (7) J.C.Williams, D.de Fontaine and N.E. Paton : Metall. Trans., **4** (1973), 2701.
- (8) H.Terauchi, K.Sakaue and M.Hida : J.Phys. Soc. Jpn., **50** (1981), 3932.
- (9) M.Hida, E.Sukedai, C.Henmi, K.Sakaue and H.Terauchi : Acta Met., **30** (1982), 1471.
- (10) 飛田守孝, 助台栄一, 横張幸男, 長川明弘 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 436.
- (11) 寺内俊太郎, 松本弘司, 杉本隆史, 亀井 清 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 632.
- (12) 中村雅勇, 戸沢康寿 : 塑性と加工, **17** (1976-7), No.186, 582.
戸沢康寿, 中村雅勇 : 塑性と加工, **8** (1967), No.82, 631.
- (13) 武村 厚, 花田修治, 和泉 修 : 日本金属学会講演概要, (1980・10 月), p.395, 396.
- (14) T.Khaled, G.H.Narayanan and S.M.Copley : Metall. Trans., **9A** (1978), 1883.
- (15) B. Borie, S.L. Sass and A.Andrewsen : Acta Cryst., **A29** (1973), 585, 594.
- (16) J.Takamura : *The Proceedings of the International Conference on Lattice Defects in Quenched Metals, Illinois*, (1964), Academic Press, (1965), p.521.
- (17) V.Chandrasakaran, R.Taggart and D.H.Palonis : Metallography, **6** (1973), 313.