β 型 Ti 合金の $\omega \rightarrow \alpha$ 変態機構†

竹元 嘉利 飛田 守孝 榊原 精

岡山大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 3 (1993), pp. 261-267

Mechanism of $\omega \rightarrow \alpha$ Transformation in β -Ti Alloy

Yoshito Takemoto, Moritaka Hida and Akira Sakakibara

Department of Mechanics, Faculty of Engineering, Okayama University, Okayama

The mechanism of the $\omega \rightarrow \alpha$ phase transformation following isothermal aging has been studied on a single crystal of a Ti-14 mass%Mo alloy. For isothermal aging at 623 K, the specimen showed a maximum hardness at 1×10^6 s and subsequent softening. At 3×10^5 s to 1×10^6 s the ω particle abruptly grew so far as about 100 nm by combining each other. During further aging, however, the change in ω size was not observed. A part of the large scale ω was transformed to the α phase after aging 1×10^6 s. The orientation relation between the ω and α phases was revealed to be $(11\bar{2}0)_\omega // (0001)_\alpha$ and $[0001]_\omega // [11\bar{2}0]_\alpha$ by the image of HR-TEM and model simulation. The α phases formed according to the orientation relation obeyed the well-known Burgers relation. However, the growth direction of precipitate was not $[0001]_\alpha$.

For isothermal aging at 823 K for 1×10^5 s, needle-like precipitates of Type 1 α and Type 2 α were observed. It was elucidated using micro-beam diffraction technique for the individual precipitates that both types of α phases obeyed the Burgers relation, and that the difference between Type 1 α and Type 2 α was merely in the morphology of growth direction of the precipitates. It was suggested that Type 1 α was directly formed from the β matrix through the transformation mechanism dominated by thermal diffusion, while Type 2 α was formed via ω from β .

(Received October 12, 1992)

Keywords: titanium-molybdenum alloy, phase transformation, α -phase, ω -phase, aging, high resolution transmission electron microscopy

I. 緒 言

β 型 Ti 合金に関する研究は、これまで焼入れおよび時効に伴う ω 相の形成に多くの関心が集められてきた。 ω 相の構造および β 相と ω 相の結晶学的な関係については Silcock らによってほぼ確立され⁽¹⁾、 ω 相は三方晶あるいは六方晶構造をもち、 $\{110\}_\beta // (11\bar{2}0)_\omega$ および $\langle 111 \rangle_\beta // [0001]_\omega$ の方位関係をもつ。 ω 相の形態は溶媒原子半径に対する溶質原子半径の差が小さい場合楕円体状に、逆に大きくなると立方体状となる⁽²⁾。楕円体状 ω 相の場合、その長軸方向は $\langle 111 \rangle_\beta$ に沿って成長し、4つのバリエーションが存在することがわかっている。また、 ω 相の時効に伴う組成の変化については Hickman⁽³⁾⁽⁴⁾により X線解析がなされ、 ω 相は Ti rich の状態、すなわち過飽和 β 相から α 相析出までの中間遷移相であるとされている。しかしながら ω 相から α 相への変態機構については未だ十分に解明されておらず、 α 相は Burgers の関係 ($\{110\}_\beta // (0001)_\alpha$, $\langle 111 \rangle_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$) をもつことが知られているにすぎない⁽⁵⁾。Burgers の関係に従う α 相には12のバリエーションが存在し、このためこれまでの電子顕微鏡(TEM)観察による制限視野回折像(SAD)の解析を困難にしてきた。 α 相の析出形態は合金の種類、熱処理

プロセスによって異なり、板状や針状のものが報告されているが、析出物の晶癖面や成長方向などは不明な点が多い。Rhodes と Williams⁽⁶⁾は SAD の解析によって α 相には Burgers の関係に従う Type 1 と従わない Type 2 が存在し、Type 1 α は c 軸方向に成長し、Type 2 α は Type 1 α と $(10\bar{1}2)_\alpha$ 双晶関係にあると報告したが、Banerjee⁽⁷⁾は Type 2 α を fcc 相であると主張している。また多くの研究者はこれまで Ti 合金の TEM 試料作製に電解研磨法を用い、これによる薄膜自発変態や、水素化合物の形成などが解析上の問題とされてきた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。最近、稲葉らはイオンミリングを用いて TEM 試料を作製し、SEM, TEM および Micro-Beam Diffraction (MBD) により、 α 相には $(10\bar{1}1)$ 双晶型のものが存在し、いずれも Burgers の関係をみたすバリエーションに帰結することを明らかにした⁽¹⁰⁾。また、Furuhara らは β - α の析出界面はステップ構造を持つことを、計算機を使った格子の部分的整合性の理論と HR-TEM による実験から立証している⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

本実験では基本的な二元系 Ti-Mo 合金を用い、等温時効における $\omega \rightarrow \alpha$ 変態過程を明らかにすることを目的とし、硬さ試験, HR-TEM, MBD, EDS, 計算機等を使って実験・検討を行った結果、新たな知見が得られたので報告する。

† 1992年10月日本金属学会秋期大会において一部発表

II. 実験方法

試料は既報⁽¹³⁾と同一の Ti-14 mass%Mo 合金単結晶を用い、ファインカッターにより $\{110\}_\beta$ および $\{111\}_\beta$ を板面にもつ板材を切り出した。試料の熱処理はすべて真空中 (2×10^{-4} Pa) で行った。1223 K で 3.6 ks 溶体化処理の後、氷水中に焼入れを行い、623 K および 823 K にて各種時効処理を施した。熱処理後、試料表面から約 50 μm 機械研磨を行い、荷重 300 g でビッカース硬さ試験を行った。TEM 試料の作製はイオンミリングを用い、場合によっては電解研磨も使用した。イオンミリングは 5 kV-1 mA で加速された Ar^+ イオンを 30° の入射角で照射し研磨を行った。電解研磨には過塩素酸 (70%) : 1, n-ブチルアルコール : 6, メチルアルコール : 10 (体積比) の研磨液を用い、液温 218 K にて研磨を行った。HR-TEM 観察は Topcon 社製 002B を使用し、加速電圧 200 kV, 軸上照射条件にて高分解能像および暗視野像観察を行った。EDS 分析には Kevex 社製 Level-III で、厚さ 360 μm の Pt 集束レンズ絞りをを用い、制動放射による偽特性 X 線の発生を最小に抑えた。特性 X 線の取り込みは合計 10 万 cps まで行った。

III. 実験結果

1. 623 K 等温時効

Fig. 1 上段の曲線は 623 K 等温時効における $\{110\}_\beta$ 面の時効硬化曲線を示す。硬さの増加は時効時間 (t_a) が 1×10^6 s 付近で極大値 (488 Hv) をもち、その後軟化することがわかる。これに対して、TEM による暗視野像から求めた ω サイズの変化を下段の曲線に示す。 ω 相は 1×10^5 s までゆるやかに成長するが、 3×10^5 s 付近で急激に増加し、 1×10^6 s で約 100 nm まで達する。しかし、その後の時効による変化は殆ど見られない。また、SAD から求めた逆格子間隔比 $d_{0002\omega}^*/d_{222\beta}^*$ の変化を中段の曲線に示す。焼入れ材における $d_{0002\omega}^*/d_{222\beta}^*$ の値 (0.662)

Fig. 1 Effects of isothermal aging at 623 K on Ti-14%Mo, upper: change in hardness, middle: change in the ratio of $d_{0002\omega}^*/d_{222\beta}^*$, lower: change in the size of ω particles.

は Hanada ら⁽¹⁴⁾の結果とほぼ一致するが、時効とともにこの値は ideal ω のもつ値に近づき、 1×10^6 s ではほぼ 0.667 となった。

Fig. 2 は 1×10^6 s 時効材 $(110)_\beta$ の ω 相の暗視野像を示す。 $t_a < 1 \times 10^6$ s までの ω 暗視野像では、 ω 粒子全体が白いコントラストを呈するが、 1×10^6 s 時効材では ω 粒子内部にモアレ縞や黒いコントラストを示す領域が多く観察された。このことは、 ω 相の構造がかなり不安定であり、部分的には α 相へと変態していることを示唆するものである。 1×10^6 s 時効材における ω 相と β 相の組成分析の結果は、平均してそれぞれ 7 mass%Mo (ω) および 23 mass%Mo (β) であった。

Fig. 3 は 1×10^6 s 時効材 $(110)_\beta$ の ω 相の HR-TEM 像である。点線で囲まれた領域が ω 相の外形である。 ω 相の端部には四角で囲まれた領域に示すように $\omega \rightarrow \alpha$ 遷移界面が観察され、その拡大像を挿入写真に示す。遷移境界では ω 相の $(10\bar{1}0)$ 格子縞 ($d=0.40$ nm) が 1 本おきに 2 本に分裂し、 $(10\bar{1}0)_\alpha$ を形成していることが挿入写真からわかる。すなわち $(10\bar{1}0)_\omega$ の積層を ($ababa$) とすると、 α 相領域では ($abababa$) という積層となり[†]、2 つの ω ユニットの 3 つの α ユニットに対応している。このことから ω 相と α 相の結晶学的な方位関係は $(11\bar{2}0)_\omega // (0001)_\alpha$ および $[0001]_\omega // [11\bar{2}0]_\alpha$ をもつことがわかった。

Fig. 4(a) は 2×10^6 s 時効材に観察された、 ω 相の暗視野像を示す。中央に 3 つの ω 粒子が合体したものが観察される。このような ω 相の合体は $t_a > 3 \times 10^5$ s 頃から観察されており、いずれも直線的な $(10\bar{1}0)_\omega$ 接合界面をもっている。接合界面の HR-TEM 像を Fig. 4(b) に示す。ここで水平方向の点線は ω 同志の接合界面を表している。 $(11\bar{2}0)_\omega$ 格子縞 ($d=0.28$ nm) に着目すれば接合界面において、格子縞が不連続に変位してい

Fig. 2 Dark field image of ω phases in a specimen aged at 623 K for 1×10^6 s.

[†] 写真上の黒い部分が原子の存在する位置であることがシミュレーションの結果から確認されたが、ここでは便宜上白い部分を格子像として取り扱っている。また、六方晶構造において $(10\bar{1}0)$ は 2 層周期 ($ababa \cdots$) をもち 1 ユニットとは (aba) に相当する。

Fig. 3 High resolution image of ω and α phases in a specimen aged at 623 K for 1×10^6 s. Inserted photograph shows the ω - α transitional region.

Fig. 4 (a): Dark field image of ω phases in a specimen aged at 623 K for 2×10^6 s. The center ω was formed by combining three ω particles. (b): High resolution image of interface structure of the combined ω .

ることがわかる。変位量は $(11\bar{2}0)_\omega$ 面間隔の約 $1/3$ に相当し、位相のずれた界面が形成されている。

2. 823 K 等温時効

Fig. 5 に 823 K で 1×10^5 s 時効材の $(110)_\beta$ の明視野像およ

び、母相と各種 α 析出物からの MBD を示す。 $(110)_\beta$ 観察では 4 種の α バリエントが確認された。 α 析出物は針状をなし、コントラストの違いによって黒いもの (α_1, α_{ii}) と、白いもの (α_1, α_2) の 2 種類に分類される。 α_1 と α_{ii} は $[001]_\beta$ を対称軸として約 80° の交差角をなし、長手方向は $(110)_\beta$ 面に投影される

方向でいえば、それぞれ $[3\bar{3}5]_{\beta}$ および $(\bar{3}35)_{\beta}$ と表される。MBDの解析によれば、 αi および αii はいずれも $(0001)_{\alpha}$ 回折

Fig. 5 Bright field image of needle like α precipitates in a specimen aged at 823 K for 1×10^5 s and their micro-beam diffraction (MBD) patterns. Beam is parallel to $[110]_{\beta}$.

像を現し、 $[0001]_{\alpha}$ を軸として互いに約 10° の回転関係にあった。このことから αi , αii は結晶学的にはBurgersの関係に従うが、析出物の伸び方向はそれぞれ c 軸方向とは異なることがわかった。一方、 $\alpha 1$ と $\alpha 2$ の析出物は $[001]_{\beta}$ を対称軸として約 70° の交差角をもち、MBDはともに $(5\ 1\ 4\ 4.83)_{\alpha}$ であった(以後 $(5\ 1\ 4\ 4.83)$ の表現を逆格子表示で $(311)^*$ と略称する)。また、母相 β におけるMBDにはDiffused ω による回折像が現れており、その他の β 相領域からのMBDでもスポット状の ω や、Diffused ω の回折像が得られたことから、823 Kのような高温時効でさえも ω 相が存在することは注目値する。このDiffused ω の回折像は、20 mass%Mo⁽¹⁵⁾の焼入れ材で出現するものよりdiffuseであり、かなりMo richな組成となっているものと見なすことができる。EDSによる組成分析では平均して α 相で5 mass%Mo、 β 相で28 mass%Moであった。

次に α 析出物の形態を観察するため $(111)_{\beta}$ 面による観察も行った。Fig. 6(a)は823 Kで 1×10^5 s時効材の $(111)_{\beta}$ による明視野像および回折像を示す。 α 析出物はいずれも針状を呈し、3つのバリエントが互いに 60° の関係で $\langle 110 \rangle_{\beta}$ 方向に伸びている。MBDでは3つのバリエント($\alpha 1$, $\alpha 2$, $\alpha 3$)は、いずれも $(11\bar{2}0)_{\alpha}$ 回折像を現し、 $[0001]_{\alpha}$ と析出伸び方向が一致することから、Burgersの関係をもつがわかった。しかし、同一試料の他の視野で、これと様子の少し異なる領域も観察され、Fig. 6(b)にその明視野像および回折像を示す。観察面は(a)と同じ $(111)_{\beta}$ である。 α 析出物は白いコントラストを呈した針状で、3つの方向に伸びているが、いずれも $\langle 110 \rangle_{\beta}$ とは異なっている。析出物の交差角は、それぞれ 75° (αi , αii), 62° (αii , αiii), 43° (αi , αiii)であった。また、SADにおいて $(111)_{\beta}$ 回折

Fig. 6 (a): Bright field image of Type 1 α precipitates in a specimen aged at 823 K for 1×10^5 s and their MBD patterns. (b): Type 2 α precipitates and their MBD patterns in another region of the same specimen as (a). Both beams are parallel to $[111]_{\beta}$.

像の $\{110\}_\beta$ 回折スポット近傍にストリークをひいた α 相からの回折が現れている。これらは、Rhodes と Williams⁽⁶⁾ が Type 2 α と判断したものと同一のものである。しかしながら、MBD による個別の α 析出物の解析の結果、これらの α 相(ai, aii, aiii)はすべて $(1\bar{2}14.83)_\alpha$ の回折像を現していることがわかった(以後 $(1\bar{2}14.83)$ の表示を $(011)^*$ と略称する)。すなわち SAD では $(111)_\beta$ 回折像に 3 つの $(011)^*$ 回折像が重なり合う結果、 $\{110\}_\beta$ 回折近傍にストリークを伴った回折像となることがわかった。

3. 試料作製条件による構造の変化

TEM 試料作製条件によって現れる SAD の違いを Fig. 7(a) および (b) に示す。試料は (a) (b) とともに 623 K で 1×10^6 s 等温時効材であり、同時に熱処理が行われたものである。(a) はイオンミリング、(b) は電解研磨によって薄膜化され、入射電子線はいずれも $[110]_\beta$ に平行である。(a) では ω 相の回折ははっきりと確認されるが、(b) においてはすでに ω の回折は認められず、 β 相の (110) と α 相の $(10\bar{1}0)$ 回折像が現れている。しかしながら、 $t_a < 1 \times 10^5$ s までの時効材に対しては電解研磨によっても、通常の $\beta + \omega$ の回折像が現れた。

イオンミリングの試料については $\beta + \omega$ による回折だけでなく矢印で示すように、多少ストリークを伴った回折像が現れている。この回折スポットは正六角形に配置をなし、 $(11\bar{2}0)_\alpha$ の面間隔とはほぼ一致する。また、この回折ストリークは約 10° の広がりをもっており、Burgers の関係に従う α 相の (0001) 回折像に似ているが、 $(10\bar{1}0)_\alpha$ の回折スポットは確認されなかった。このようなイオンミリング特有の現象は、623 K におけるすべての時効材だけでなく、焼入れ材についても共通して現れ

Fig. 7 Difference of diffraction patterns between ion-milled (a) and electropolished (b) specimens aged at 623 K for 1×10^6 s. Both beams are parallel to $[110]_\beta$.

た。イオンミリング中の温度上昇を測定した結果、試料台において約 333~343 K で比較的低温であったが、試料先端部における実際の温度は測定不可能であった。現段階ではこれらが材料固有の相であるのか、あるいはイオンミリング中に発生する熱が局所的な α 変態の進行を引起したものであるかはわからない。

N. 考 察

1. 623 K 等温時効における ω の成長と分解

623 K の等温時効で硬さは増加し、 ω 粒子のサイズも増大するが、 ω 粒子の成長は約 100 nm でとどまることがわかった。これは、 ω 相の成長がオストワルド型成長機構ではなく弾性拘束を伴った成長であることを示唆している⁽¹⁶⁾。すなわち時効初期では焼入れひずみエネルギーによって原子拡散が活性化され、 ω 相は Mo を排出しながら母相 β から直接成長する。時効中期 ($t_a \sim 3 \times 10^5$ s) では ω 相の成長に伴い、個々の ω 相が作るひずみ場が干渉を起こし弾性相互作用エネルギーを増加させ硬さはますます増大し、 ω 相同士の合体によって急激に ω サイズは倍増する。 ω 相の合体は、Fig. 4(a) にみられるように $(10\bar{1}0)_\omega$ を接合界面とし、この時形成される位相のずれた接合界面は、 $\langle 111 \rangle_\beta$ 方向のせん断によって整合界面となる。合体後、全体の形状は表面エネルギーが最小となるように、再び楕円体状に調整されるものと考えられる。更に時効終期では ω 相内の組成変化は殆ど起こらず、次第にひずみエネルギーを解放し軟化傾向をたどる。最終的に、 ω 構造を保持させるだけの母相 β のひずみも緩和され、急激に α 相へと変態を引き起こすものと考えられる。

このような不安定状態にある ω 相(時効終期)に対して TEM 試料のごとき薄膜の作製にあたっては、電解研磨のような低温下における格子の不均一収縮、あるいは薄膜表面に形成される水素化物被膜による引張応力等⁽¹⁷⁾、自発的な α 変態を引き起こすのに十分な要因となるであろう。したがって、これまでの報告において $\omega \rightarrow \alpha$ 遷移過程が研究され難かった原因は、不安定 ω 相がわずかな外的応力によって急激に、あるいは “sympathetic” に⁽¹⁸⁾ α 相へと変態してしまったためであるといえよう。しかしながら、イオンミリングによる薄膜化に際しても、SAD による $(110)_\beta$ 回折像面上に六角形状の回折スポットが形成されることなど不明な点は残るので、今後の研究課題としたい。

次に、 ω 相から α 相への変態機構がどのようなものであるかについて考察する。Furuhara と Aaronson⁽¹¹⁾ が行った、 β - α 変態における格子の部分的整合性の理論を $\omega \rightarrow \alpha$ 変態にも適用する。Fig. 8(a) は ω 相の $(11\bar{2}0)$ 上に、 α 相の (0001) の原子配列を $[0001]_\omega // [11\bar{2}0]_\alpha$ の関係で重ね合わせたものを示す(計算に用いた格子定数は $\omega : a = 0.460$ nm, $c = 0.280$ nm, $\alpha : a = 0.294$ nm, $c = 0.460$ nm とした)。原子密度の低い部分は整合性の高い領域に相当する。整合性の高い方向(invariant line)を直線で表すと、 $[0001]_\omega$ と約 14.5° の角をなす[†]。この方向は

† 厳密には invariant line はステップ構造をもつが、近似的に直線で表した。計算に用いる格子定数および若干の回転操作によって 14.5° の値は多少異なる。

Fig. 8 (a): Computed superimposed pattern of atomic arrangements of ω and α phases. Orientation relation between ω and α is $(11\bar{2}0)_\omega // (0001)_\alpha$ and $[0001]_\omega // [11\bar{2}0]_\alpha$. (b): Computed atomic arrangement in the ω - α transitional region is reproducing the inserted photograph in Fig. 3.

ほぼ $\langle 335 \rangle_\beta$ と一致し $([0001]_\omega$ と $\langle 335 \rangle_\beta$ のなす角は 14.4°)、Furuharaらの結果⁽¹²⁾と同じものとなる。Fig. 8(b)はFig. 8(a)において ω と α の格子が一致する点を境に、右に α の格子、左に ω の格子で原子配列を展開した $\omega \rightarrow \alpha$ 遷移境界の計算像である。Fig. 3中の挿入写真と比較すると非常に良く一致することがわかる。このことから $\omega \rightarrow \alpha$ 変態には、部分的整合性の高い原子位置から格子の膨張が行われ、 α 相へと変態するものと考えられる。しかしながら1つの ω 粒子から変態できる α 析出物のサイズには限界があり、いくつかの ω 相に渡って連携した $\omega \rightarrow \alpha$ 変態機構を適用しなくてはならない。また、この変態機構によって形成される α 相は、結晶学的にはBurgersの関係に従うが、析出形態はType 1 α (針状析出物の場合、長手方向が c 軸と一致する)とは異なることについて次節で述べる。

2. 823 K 等温時効による α 相の析出

1×10^5 s 時効材 $(110)_\beta$ 面の観察ではFig. 5にみられたように α 相には4つのバリエントが確認され、黒いコントラストを呈する2つの α 相(ai, aii)はともにBurgersの関係を満たしていた。しかしながら、析出伸び方向は c 軸方向ではなく、 $(110)_\beta$ 面上に投影される方向でいえばほぼ $\langle 335 \rangle_\beta$ であった。これは前述した $\omega \rightarrow \alpha$ 変態機構によって形成されるもの、およ

びFuruharaらの結果⁽¹²⁾と一致する。通常 ω 相は $(110)_\beta$ 面上において2つのバリエントが観察され、それぞれの ω バリエントに対して $\omega \rightarrow \alpha$ 変態機構を適用すれば、形成される2つの α 相はともにBurgersの関係をもつ。しかも析出伸び方向はそれぞれ $[33\bar{5}]_\beta$ および $[\bar{3}35]_\beta$ となり、互いに 80.6° で交差し合うことになる。また、この2つの α 相を $(111)_\beta$ 面から観察すれば、ともに $(011)^*$ 回折像を現す方向になる。したがって $(110)_\beta$ 面で観察されたaiとaiiは、 $(111)_\beta$ 面でのaiおよびaiiとそれぞれ同一のものである。しかしこの析出物の伸び方向は、 $\langle 335 \rangle_\beta$ では析出物の交差角の関係が説明できない。すなわち $\langle 335 \rangle_\beta$ を伸び方向であるとすれば、 $(111)_\beta$ 面上で観察されるaiとaiiの交差角は約 92° となり、実際の交差角 75° とは大きく異なる。交差角の関係を満足させるためには、析出物の伸び方向は $(110)_\beta$ と $(111)_\beta$ の間に存在する面、例えば $(332)_\beta$ 上の $\langle 14\bar{4}15 \rangle_\beta$ 等に伸びるものと考えられる[†]。

また、前節で述べたように1つの ω 粒子が1つの α に変態するのであれば、 α 析出物は概ね100 nmの微細な集合体となると予想されるが、実際には1 μm 程度のものまで観察されて

[†] aiとaiiの伸び方向をそれぞれ $(332)_\beta$ 面上の $[14\bar{4}15]_\beta$ および $[\bar{4}1415]_\beta$ と仮定すると、 $(110)_\beta$ 面上では 80.6° 、 $(111)_\beta$ 面上では 75.9° の交差角をもつことになり、実験結果と良い一致を示す。

いる。このことから、 c 軸とは異なる方向に伸びる α 析出物の形成は次のように推測される。すなわち $\omega \rightarrow \alpha$ 変態機構にしたがって ω 粒子内部には部分的に α 相が形成される。この変態は同種の ω バリエントの変態を誘発し、上下に存在する ω にも伝播し成長する。その結果、 $\langle 14\ 4\ 15 \rangle_\beta$ 等に沿って伸びる粗大な針状 α 相が形成されるものと考えられる。

次に、析出物の伸び方向が c 軸方向と一致するものについて検討する。 $(110)_\beta$ 面で白いコントラストを呈した $\alpha 1, \alpha 2$ の交差角は約 70° であった。これは $(111)_\beta$ 面上で観察された $\alpha 1, \alpha 2$ の交差角 60° が $(110)_\beta$ 面上へ投影されたものに等しい。しかも、 $(110)_\beta$ 観察で $(311)^*$ 回折像を現す α 相は、 $(111)_\beta$ 観察では $(11\bar{2}0)_\alpha$ 回折像を現す方向となることから、 $(110)_\beta$ 面での $\alpha 1, \alpha 2$ は $(111)_\beta$ 面での $\alpha 1, \alpha 2$ とそれぞれ一致する。更に、 $(111)_\beta$ で観察された $\alpha 3$ については、 $(110)_\beta$ 面上では $(10\bar{1}0)_\alpha$ 回折像を現す方向となり、回折コントラストから母相 $\beta(110)$ との区別は一見してはつけ難い (Fig. 7(b) 参照)。以上の解析結果より、 α 相はいずれも Burgers の関係を満たし、析出形態が 2 通り存在することが明らかとなった。析出形態の違いは析出過程の違いに起因するものと考えられる。すなわち c 軸方向に伸びる $\alpha 1, \alpha 2$ 等は、 β 相から直接原子拡散によって α 相へと変態したもの、 c 軸とは異なる方向に伸びる $\alpha i, \alpha ii$ 等は、 β 相から ω 相を経由して α 相に変態し、 $\omega \rightarrow \alpha$ 変態機構が同種の ω バリエントに伝播し成長したものと考えられる。稲葉らが Ti-V-Cr-Sn-Al 合金において時効温度が高まるにつれて、Type 1 α の出現頻度が高まると報告⁽¹⁰⁾していることは、高温で拡散支配の α 変態 ($\alpha 1, \alpha 2$ 等) が優勢になることを裏付けるものである。

最後に、823 K での時効初期 ($t_a = 3.6$ ks) 試料の $(110)_\beta$ 観察では、写真で示さなかったが針状 α 相内に多くの積層欠陥フリンジが観察された。これより α 相の形成初期段階において、 α 相内には部分的に fcc 相が形成されていることが推測され、Banerjee の主張した Type 2 α ⁽⁷⁾ と関連があるものと考えられる。

V. 結 論

Ti-14 mass%Mo 合金単結晶の 623 K および 823 K 等温時効を行い、硬さ試験、HR-TEM、EDS、MBD 等により ω および α 析出の解析を行った結果は以下のようにまとめることができる。

(1) 623 K 等温時効において ω 相の成長は 3 段階に分類することができる。第 1 段階では時効初期において ω 相は Mo を排出し、母相 β から直接 ω が成長する。第 2 段階では ω 同士の合体により ω サイズは急激に増大し、約 100 nm まで達する。第 3 段階では ω の組成は殆ど変わらず、ひずみエネルギーが解放されることによって軟化し、 ω 相の構造自体、非常に不安定となる。

(2) ω 相の合体は $(10\bar{1}0)_\beta$ を会して接合が行われる。この時位相のずれた接合界面が形成されるが、 $\langle 111 \rangle_\beta$ 方向のせん断

によって整合界面になると考えられる。

(3) $\omega \rightarrow \alpha$ 変態は ω と α の格子の整合性の高い位置から格子の膨張が行われ、 α 相へと変態する。このとき、結晶学的な関係は、 $(11\bar{2}0)_\omega // (0001)_\alpha$, $[0001]_\omega // [11\bar{2}0]_\alpha$ が成立する。これは β - ω の関係を経由した Burgers の関係と見なすことができる。

(4) 823 K 等温時効によって析出する α 相はすべて Burgers の関係を満たしており、いずれも針状で析出形態が二種類存在する。析出形態は c 軸方向に伸びるもの (Type 1 α) と c 軸とは異なる方向に伸びるものが確認された。前者は β から直接 α へと変態したものであるのに対し、後者は β から ω を経由して α に変態したものと考えられる。

(5) 長時間時効によって ω 相の構造が不安定となっている試料の薄膜化に際しては、電解研磨は不適當でイオンミリングによる薄膜化が望ましい。

本研究を遂行するにあたって実験・解析に協力された、院生の鶴田勝之君、学生の茨木 進君および当時学生の牟田口良彦君 (現在：ローム㈱) に感謝致します。また、考察にあたって兵庫県立工業技術センターの稲葉輝彦氏より有意義なご意見をいただき、HR-TEM 像のシミュレーションにあたっては無機材料研の堀内繁雄氏に便宜を図って頂きました。更に、HR-TEM 等の使用に際し岡山大学地域共同研究センター内の設備を利用させていただき併せて感謝の意を表します。

文 献

- (1) J. M. Silcock: Acta Met., **6**(1958), 481.
- (2) 井川 博, 新 成夫, 宮城政和, 森川正樹: 日本金属学会誌, **35**(1971), 628.
- (3) B. S. Hickman: Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 1329.
- (4) B. S. Hickman: J. Inst. Metals, **96**(1968), 330.
- (5) W. G. Burgers: Physica's Grav., **1**(1934), 561.
- (6) C. G. Rhodes and J. C. Williams: Met. Trans., **6A**(1975), 2103.
- (7) D. Banerjee: Met. Trans., **13A**(1982), 681.
- (8) R. A. Spurling, C. G. Rhodes and J. C. Williams: Met. Trans., **5**(1974), 2597.
- (9) M. J. Blackburn and J. C. Williams: Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 287.
- (10) 稲葉輝彦, 鈴山 恵, 時実正治: 日本金属学会誌, **56**(1992), 881.
- (11) T. Furuhashi and H. I. Aaronson: Acta Met., **39**(1991), 2857.
- (12) T. Furuhashi, J. M. Howe and H. I. Aaronson: Acta Met., **39**(1991), 2873.
- (13) 竹元嘉利, 飛田守孝, 助台栄一, 榊原 精: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1004.
- (14) S. Hanada and O. Izumi: Met. Trans., **17A**(1986), 1409.
- (15) M. Hida, E. Sakedai and H. Terauchi: Acta Met., **36**(1988), 1429.
- (16) 土井 稔, 宮崎 亨: 日本金属学会会報, **28**(1989), 467.
- (17) 諸住 高, 水野忠彦: 日本金属学会会報, **16**(1977), 119.
- (18) T. W. Duerig, G. T. Terlinde and J. C. Williams: Met. Trans., **11A**(1980), 1987.