Ti-20 mass%Mo 合金における焼入れ ω 相の 変形誘起構造変化^{*1}

万谷 義和^{1,*2} 竹元 嘉利¹ 飛田 守孝¹ 榊原 精¹
高山 和義^{1,*2} 保田 英洋²

¹岡山大学工学部機械工学科

²大阪大学超高压電子顕微鏡センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 10 (2000), pp. 934-939

© 2000 The Japan Institute of Metals

Deformation Induced Structural Change of Quenched ω Phase in Ti-20 mass%Mo Alloy^{*1}

Yoshikazu Mantani^{1,*2}, Yoshito Takemoto¹, Moritaka Hida¹, Akira Sakakibara¹,
Kazuyoshi Takayama^{1,*2} and Hidehiro Yasuda²

¹Department of Mechanics, Faculty of Engineering, Okayama University, Okayama 700-8530

²Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Suita 565-0871

Tensile testing the Ti-20 mass%Mo alloy quenched from 1223 K was performed at 293 K, 623 K and 723 K to investigate the effects quenched ω phase on the mechanical properties. Nominal stress-strain curves after yielding became horizontal with increasing deformation temperature. When deformed at 293 K the dislocation structure observed by TEM had a feature of planner slip concentrated in a banded area. When deformed at elevated temperatures, on the other hand, wavy dislocations were observed to form a cell structure. The specimen deformed after thinning for TEM foil showed the formation of a band product which consisted a single ω_c variant in the vicinity of the crack tip. *In situ* tensile test in TEM revealed that ω_{IC} changed into ω_c as deformation progressed. It is considered from these results that deformation behavior at elevated temperatures approached to that of bcc metals because of the stabilization of the β phase, and that the deformation behavior at room temperature was affected by the band product which consists of a single ω_c variant transformed from ω_{IC} . It is further suggested that ω_c can play an obstructing role to the ductility.

(Received June 30, 2000; Accepted September 5, 2000)

Keywords: titanium-molybdenum alloy, ω -phase, tensile property, *in situ* observation, structural change

1. 緒 言

β 型 Ti-Mo 合金焼入れ材の引張り特性は Mo 濃度によって著しく変化することが知られている¹⁻³⁾。例えば、Ti-20 mass%Mo 合金焼入れ材は高い降伏応力を示し、降伏後 {112}<111>すべりによって変形が局在化し、加工硬化を示さず低い延性にとどまる¹⁾。これに対し、Ti-14 mass%Mo 合金焼入れ材では、降伏応力は低いものの {332}<113>双晶を伴って著しく加工硬化し、均一変形により良好な延性を示す³⁾(以下、Ti-20 mass%Mo 合金焼入れ材、Ti-14 mass%Mo 合金焼入れ材を Ti-20Mo, Ti-14Mo と呼称する)。

この引張り特性の変化の要因には、焼入れによって形成される ω 相の構造の違いが考えられる⁴⁻⁷⁾。Ti-14Mo では焼入れ ω 相の電子線回折は {110} 逆格子面上で <222>逆格子ベクトルの 1/3 および 2/3 の位置に強い回折スポットが出現する。これを整合 ω (commensurate ω ; ω_c) と呼んでいる。一

方、Ti-20Mo では <222>逆格子ベクトルの 1/3+ δ および 2/3- δ に散漫な弧状の回折が現れ(δ は合金組成によって異なる¹⁰⁾)、<111>逆格子点を中心としたリング状の回折像を示す。このような ω 相を不整合 ω (incommensurate ω ; ω_{IC}) と呼んで区別している。

また、これまでの研究で比較的 β 安定化元素濃度の低い Ti 合金焼入れ材では、変形により {332}<113>双晶の内部において ω 変態が誘発されることが報告されている^{1,8-11)}。これに対し、 β 相がより安定な高組成合金 (Ti-20Mo) における {112}<111>すべり変形の組織では、変形によって ω 変態が誘発されるといった実験結果は得られてない。しかし、Fe-3%Si 合金¹²⁾などの bcc 金属材料とは異なり、加工硬化を示さず、局所的に変形が進行する要因には、何らかの構造上の変化が関与しているのではないかと考えられる。

本研究では、焼入れ ω_{IC} が存在する Ti-20Mo を用い、異なる変形温度で行った引張り変形組織の微視的観察および TEM による引張りその場観察を行った。これらの実験より得られた結果に基づいて、変形帯の形成に及ぼす ω 相の影響について検討したので報告する。

^{*1} 1999年11月日本金属学会秋期大会において一部発表

^{*2} 岡山大学大学院生 (Graduate Student, Okayama University)

2. 実験方法

試料は Ti-20 mass%Mo 合金の多結晶板材(厚さ約 1 mm)および単結晶ロッド材(直径約 9 mm)を使用した. 単結晶ロッド材からは表面が(110), 引張り方向が $[\bar{1}10]$ となるようにフラインカッターで板材を数枚切り出した. Fig. 1 に示すような, 実験目的に応じた 3 種類の形状に試験片をワイヤカット放電加工により切り出した後, 放電加工層を機械研磨により取り除き, 別々に石英管中に真空封入(5.0×10^{-5} Pa)した. その後 1223 K で 4.5 ks の溶体化処理を行い, 氷水中で石英管を破碎して焼入れを行った. 試料表面は電解研磨(過塩素酸:n-ブチルアルコール:メタノール=1:6:10; 液温 223 K; 電圧 20 V)により鏡面に仕上げた.

変形温度による引張り挙動の変化を観察するため, Ti-20Mo 単結晶試験片(Fig. 1(a))を用いて 293 K, 623 K および 723 K に保持し, 破断まで引張り試験を行った. 歪み速度は $1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とした. 試験中の高温酸化を防ぐため 623 K および 723 K での引張り試験は Ar ガス雰囲気中で行った. 引張り試験後, 変形試験片を機械研磨および電解研磨により薄膜化し, TEM(Topcon EM-002B)により転位組織観察を行った.

バルク状態で変形させた試料では薄膜作成過程において構造が変化する可能性があるため, Ti-20Mo 多結晶および単結晶材を用い, 電解研磨により薄膜化したのちに引張り変形した試験片(Fig. 1(b))を TEM で観察した.

さらに引張り変形中の ω 相の構造を調べる目的で, Ti-20Mo 単結晶の引張り試験片(Fig. 1(c))を作製し, これを TEM(HITACH H-800)内で変形させながらその場観察を行った.

Fig. 1 The shape of specimen for each purpose. Tensile direction of single crystal is $[\bar{1}10]$.

(a) Single crystal specimen for tensile test at various temperatures. (b) Polycrystalline or single crystal specimen for TEM observations which is deformed after thinning. (c) Single crystal specimen for *in situ* TEM observation in tensile deformation.

いずれの TEM 観察も加速電圧 200 kV で, 明視野像, 暗視野像, 制限視野回折図形(SAD)の観察を行った.

3. 実験結果

3.1 変形温度による引張り挙動と変形組織の変化

Fig. 2 に各変形温度における単結晶引張り試験の公称応力-歪み曲線を示す. 293 K では過去の研究^{1,2)}と同様, 降伏後に応力が徐々に低下し, 約30%の破断伸びを示した. 一方, 高温の 623 K では, 室温での曲線と比べて降伏後の応力低下の傾きは緩やかであった. また, 降伏後にセレーションが生じ, 歪み約30%まで続いた. 破断伸びは約50%であった. 723 K の降伏後の応力-歪み曲線は歪み20%近くまで極めて緩やかに低下し, 破断伸びは約32%であった. この温度でも降伏後セレーションを生じたが, 発生する歪み範囲は 623 K に比べると狭かった. 応力-歪み曲線の降伏後の傾きは変形温度が高いほど水平に近づき, 塑性変形挙動に違いがあると考えられる.

上記各変形温度で破断した試験片の転位組織 TEM 写真を Fig. 3 に示す. すべり系はバルク状態でのトレース解析により, いずれの温度でも $(\bar{1}12)[\bar{1}\bar{1}1]$ および $(\bar{1}\bar{1}2)[\bar{1}\bar{1}1]$ であると決定された. すべり面は, とともに紙面に対して垂直である. 293 K での転位組織(a)は, 図中 A で示すようなバンド状領域内に転位線が集中しており, planner すべりの様相を呈している. 両すべり系とも, 変形領域と未変形領域がはっきりと区別でき, 両者のすべり面が交差する点 B のような部分では, お互いに干渉することなく転位が通過したようにみえる. 変形・未変形領域を含む視野からの SAD を右下挿入写真に示す. β 相の回折スポットの間に ω_{IC} によるリング状の散漫散乱が現れており, 変形による ω 相の構造変化は認められなかった.

一方, 623 K での転位組織(b)は破断時の変形量が多いこともあり, 転位密度が増加している. しかし(a)と比較すると転位線は湾曲しており, 転位線が集中したバンド状領域は

Fig. 2 Nominal stress-strain curves of Ti-20Mo alloy deformed at various temperatures. (a) 293 K, (b) 623 K and (c) 723 K.

Fig. 3 Dislocation structures and SAD patterns of Ti-20Mo deformed at various temperatures. (a) 293 K, (b) 623 K and (c) 723 K.

不明瞭となっている。全体として Fe-3%Si 合金の引張り変形で見られる転位セル構造¹²⁾に近い組織になっている。SAD は(a)とはほぼ同じで変形中の構造変化は認められず、また高温による時効 ω 相析出もなかったと考えられる。

また、723 K での転位組織(c)は、転位線の交差した部分(矢印 C)で転位が互いに相互作用して絡まっているようなところが多数みられた。また室温変形組織(a)で見られる長く直線的な転位線とは異なり、矢印 D で示すような短い転位線もあり、また全体的に wavy な転位線で組織が構成されていることが分かった。SAD から判断して、 ω_{IC} の回折強度は弱まっているが変形中の構造変化は認められず、623 K と同様に時効 ω 相の析出もなかったと考えられる。

3.2 TEM 用薄膜試料の変形組織

Ti-20Mo をバルク状態で変形させず、TEM 用薄膜試料 (Fig. 1(b)) を作成し、室温でわずかに引張り変形した後、TEM で観察した。Fig. 4 は多結晶試験片において、応力が集中したと考えられるクラック先端部分で観察した TEM 写真である。明視野像(a)中の矢印がクラックを示している。クラック先端部およびその周辺には、多数の転位が観察された。クラックから離れた変形していない領域(図中 b)での SAD を(b)に示す。入射電子線は $[113]$ に平行で、 β 相の強い回折スポットの他に、 ω_{IC} による弱い散漫散乱が認められる。一方、クラック先端領域(図中 c)からの SAD(c)では、 $[21\bar{1}]$ の $1/3$ および $2/3$ の位置に明瞭な ω_C のスポットが認められた。通常 ω 相には 4 種のバリエーションが存在し、 (113) の SAD では 2 つの $\langle 112 \rangle$ 方向に沿って ω_C の回折スポットが現れるはずであるが、SAD(c)には単一 ω_C バリエーションの回折スポットしか認められなかった。単一 ω_C バリエーションの他に $\{112\}\langle 111 \rangle$ 双晶が形成されている可能性も考慮に入れ、その場合の模式図を(d)に描いた。実線は母相の回折スポットを表し、破線は $\{112\}\langle 111 \rangle$ 双晶の回折スポットを表している。(c)の破線円で囲ったスポットは ω 相と $\{112\}\langle 111 \rangle$ 双晶の回折が重なるため、実線円で囲った ω_C のみのスポットを用いて暗視野像(e)観察を行った。これによりクラックの先端付近の白く見える領域において、 ω_C が形成されていることが分かった。この領域は図中 A の矢印方向に平行なバンド状生成物の束のようにみえる。

上記のように、多結晶ではクラック先端部のような応力集中部で ω_C の生成物が多数観察されたので、薄膜単結晶に対してもわずかに引張り変形を与えた後、TEM 観察を行った。Fig. 5 は単結晶試験片で観察された室温変形生成物を示す。明視野像(a)では左下から右上方向に直線状の幅の狭いバンドが観察され、その近傍には転位線が認められた。このバンドを含まない領域(図中 b)で観察した SAD(b)には典型的な ω_{IC} の散漫散乱が認められたが、バンドを含む領域(図中 c)からの SAD(c)では、白丸で囲った単一 ω_C バリエーションのスポットが観察された。このスポットを用いた暗視野像(d)から、 $[1\bar{1}1]$ 方向に平行で、晶癖面が $(\bar{1}12)$ である一定の幅を持つバンド状生成物であることが分かった。このバンド状生成物は、多結晶で観察された Fig. 4 の矢印 A のバンド状生成物と面・方向とも一致しており、変形により単一 ω_C バリエーションを含む $\{112\}\langle 111 \rangle$ バンド状生成物が形成されていることを示している。

3.3 その場引張り TEM 観察

変形過程中的 ω 相の構造変化を調べるため、Fig. 1(c) の試験片を用い、引張り変形中の TEM その場観察を行った。Fig. 6 は、その場引張り観察の明視野像とそれに対応する SAD である。(a)は引張り変形する前の状態で、多少転位線が存在している。SAD では β 相の回折スポットの他に、焼入れ ω_{IC} の散漫散乱が現れている。(b)は同一視野で、引張り変形中の状態を示す。明視野像に転位線が増加している様子が観察される。この領域で観察した SAD では、リング状

Fig. 4 TEM photographs around the crack tip of Ti-20Mo alloy quenched from 1223 K. (a) Bright field image. Beam//[113]. (b) and (c) are SAD patterns taken from the regions marked by "b" and "c" in (a). (d) Key diagram of the pattern in (c). (e) Dark field image taken with an ω_C reflection marked by a solid circle in (c).

の ω_{IC} から、ストリーク状の散漫散乱へと変化している。また、変形量の多い別の領域(c)においては、2方向の転位線が現れており、そのSADではTi-14Moの焼入れ ω 相⁴⁾と同様な、複数種のバリエーションで構成される明瞭なスポット状の ω_C が観察された。この結果から、Ti-20Moの焼入れ ω_{IC} は、変形中に ω_C へと構造変化していることが分かった。

4. 考 察

Ti-20Moの引張り試験の結果、室温では公称応力-歪み曲線において降伏後の加工硬化はみられず、planarな{112}<111>すべり変形によって直線的な転位が集中したバンドを形成し、局所変形を助長させる。一方、高温では降伏後セレーションが発生するものの、公称応力-歪み曲線の傾きは水平に近く、真応力で表せば加工硬化していると考えられる。また、高温での変形組織は、wavyな転位線が増加し、Fe-3%Si合金などで観察される転位セル構造¹²⁾へと組織が変化していることが分かった。 β 型Ti合金では温度の上昇に伴って β 相が安定化するため、Fe-3%Si合金のような相変態を伴わない通常のbcc構造材料の変形挙動に近づくことは自然であろう。しかし室温での特異な変形挙動は β 相本来のものではなく ω 相の構造変化による影響であると考えられる。

バルク状態で変形させた後に薄膜化して観察した転位組織(Fig. 3)のSADでは、 ω 相の構造変化は認められなかったが、薄膜状態で変形した組織(Fig. 4, 5)のSADでは ω_C が観察され、さらにその場引張りTEM観察のSADでも変形中に ω_{IC} から ω_C への構造変化が観察された。この結果の違いについては次の原因が考えられる。第一に、薄膜作成過程においてバルク中の残留応力が緩和したため、変形によりバルク中に形成された構造的に不安定な ω_C は消滅してしまっ

たことが考えられる。第二に、薄膜状態での変形はバルクでの歪み速度に比べて速く、構造変化が生じやすい可能性があることが考えられる。第三に、薄膜状態ではクラックなどの応力集中箇所を形成しやすいことが考えられる。ここでは、変形後に研磨などの人為的な操作を行っていない薄膜状態での結果が、変形前後の ω 相の構造をより忠実に表しているものとして第一の視点から考察を進める。

一般に低温相をもつ過冷合金をMs温度より高温で変形することにより、応力誘起マルテンサイトが形成されることなど、変形による準安定相の構造変化は低温相を出現させる方向へ進むと考えられる。また池田らのTi-V合金焼入れ材の低温TEM観察結果では、室温で ω_{IC} の構造が低温では ω_C へ変化することを報告している¹⁵⁾。従って本研究のTi-20Moバルク材の室温変形においても、 ω_{IC} は変形に伴って低温相の ω_C に変化する可能性は十分にある。

変形中に ω_{IC} が ω_C へ変化すると、試料の変形挙動は ω_C の影響を受ける。 β 型Ti-Mo合金が時効 ω_C の析出により脆化することはよく知られているが、焼入れ ω_C を含むTi-14Moは延性を示すという結果も報告されている³⁾。後者では ω_C が延性的に作用しているかのようであるが、竹元らは、Ti-14Moでは応力の増加に伴って α'' マルテンサイトが形成され、わずかな剪断歪みによって{332}<113>双晶を形成することを報告している¹⁴⁾。このことよりTi-14Moでは応力の増加に伴って形成された α'' マルテンサイトが延性を示すのであって、 ω_C が延性的に作用するわけではないと考えられる。焼入れ ω_C は、サイズ、体積分率、組成の点で時効 ω_C とは異なる⁴⁾が、電子線回折によれば構造的には時効 ω_C と際立った違いは認められない。従ってTi-20Moにおいて変形中に ω_{IC} から変化した ω_C も構造は同じで、時効 ω_C と同様、塑性変形を阻害する要因となったと考えられる。

変形中に ω_{IC} から ω_C が形成されると、局所変形挙動にお

Fig. 5 TEM photographs of a fine deformation band product in Ti-20Mo alloy single crystal. (a) Bright field image. (b) and (c) are SAD patterns taken from the regions marked by "b" and "c" in (a). (d) Dark field image taken with an ω_C reflection marked by a solid circle in (c).

いても、時効材と類似の特徴を示すと考えられる。時効材では、 ω_C の4種のバリエントが形成され変形抵抗となるが、そのうち一種は $\omega \rightarrow \beta$ 逆変態により変形に追従するため、変形は極めて少数のすべりバンド内に集中し、巨視的な脆性破壊に至るとみなされている^{3,13)}。このような時効材の局所変形機構をふまえ、本実験結果から推定される Ti-20Mo 焼入れ材の塑性変形モデルを Fig. 7 に示す。その場引張り TEM 観察の SAD からは、少なくとも二種類以上のバリエントの ω_C が形成されていることが分かる。このことから変形の初期においては、4 種の ω_C バリエントが形成されると考えられる(a)。形成された ω_C は、時効 ω_C と同様に変形抵抗となり、高い応力を示す。変形が進むにつれて、Fig. 4, 5 にみられるように、応力集中箇所では、単一 ω_C バリエントで再構成され、活動すべり系 $\{112\}\langle 111 \rangle$ と同一の面と方向をもつバンド状生成物が形成される(b)。このバンド状生成物

Fig. 6 *In situ* observation of structural change of ω_C during tensile deformation. (a) Before deformation. (b) and (c) were on the way of deformation. (a) and (b) were taken for the same area in the specimen, and (c) was for another area having many dislocations.

内を転位が通過することによって、 $\omega \rightarrow \beta$ 逆変態が起こるために変形抵抗は低下する(c)。 $\{112\}\langle 111 \rangle$ すべり変形はバンド内に集中局在化して Fig. 3(a)のような転位組織を形成し、局所変形を助長する(d)。

以上のようなモデルを実証し、変形挙動に及ぼす ω 相の影響を確立するためには、バルク材においても ω 相の構造が変形過程に変化することを明らかにする必要がある。また $\{112\}\langle 111 \rangle$ 変形バンド内における単一 ω_C バリエントの形成には、マルテンサイトにおける自己調整機能のような機構を経て形成されるものなのかどうかについても今後の課題としたい。

5. 結 言

Ti-20Mo の変形挙動に及ぼす焼入れ ω_{IC} の影響を調べるために、異なる変形温度で引張り試験を行い、その変形組織の微視的観察および TEM による引張りその場観察を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 293 K で引張り変形後の転位組織は、バンド領域内に

Fig. 7 Schematic illustration of deformation process influenced by the structural change of the ω phase in Ti-20Mo. (a) Structural change from ω_{IC} to ω_C during deformation process. (b) Formation of band product which consist of single ω_C variant. (c) Concentrated slip in the band area. (d) Dislocation structure observed in this experiment.

転位線が集中し、planner ずべりの様相を呈した。

(2) 高温での変形は β 相に支配された変形挙動を示し、転位線は wavy で転位セル構造を形成した。

(3) その場引張り TEM 観察では、変形中に焼入れ ω_{IC} が複数種の ω_C バリエーションへと構造変化した。

(4) TEM 薄膜試験片を引張り変形した組織には、単一 ω_C バリエーションで構成された $\{112\}\langle 111 \rangle$ バンド状生成物が観察された。

(5) 焼入れ ω_{IC} は変形応力下で ω_C へと構造変化して変形を局在化させ、巨視的な延性の阻害要因になりうることを示唆した。

本研究の遂行にあたり、協力頂いた当時学生の松本博幸君（現 銑日本圧着端子製造）に感謝いたします。また、本研究は文部省科学研究費補助金（奨励研究(A)）により援助を受けたことを付記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Hida, E. Sakedai, Y. Yokohari and A. Nagakawa: J. Japan Inst. Metals, **44**(1980), 436-442.
- 2) M. Hida, E. Sakedai, C. Henmi, K. Sakaue and H. Terauchi: Acta Metall., **30**(1982), 1471-1479.
- 3) Y. Takemoto, M. Hida, E. Sakedai and A. Sakakibara: J. Japan Inst. Metals, **53**(1989), 1004-1012.
- 4) Z. Nishiyama: Bulletin Japan Inst. Metals, **14**(1975), 499-511.
- 5) M. Hida and E. Sakedai: Bulletin Japan Inst. Metals, **26**(1987), 887-899.
- 6) H. Terauchi, K. Sakaue and M. Hida: J. Phys. Soc. Japan, **50**(1981), 3932-3936.
- 7) M. Hida, E. Sakedai and H. Terauchi: Acta Metall., **36**(1988), 1429-1441.
- 8) T. S. Kuan, R. R. Ahrens and S. L. Sass: Metall. Trans., **6A**(1975), 1767-1774.
- 9) S. Hanada and O. Izumi: Metall. Trans., **17A**(1986), 1409-1420.
- 10) S. Hanada: Bulletin Japan Inst. Metals, **25**(1986), 755-764.
- 11) T. Furuhashi, K. Kishimoto and T. Maki: Metall. Trans., JIM, **35**(1994), 843-850.
- 12) M. Hida, X. Jiang, Y. Takemoto and K. Yamamoto: J. Soc. Material Science, Japan, **47**(1998), 1046-1052.
- 13) Y. Takemoto, M. Hida and A. Sakakibara: J. Japan Inst. Metals, **59**(1995), 780-787.
- 14) Y. Takemoto, M. Hida and A. Sakakibara: J. Japan Inst. Metals, **60**(1996), 1072-1078.
- 15) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto and K. Kamei: J. Japan Inst. Metals, **54**(1990), 743-751.