

## 型チタン合金の比熱的 相に関する研究

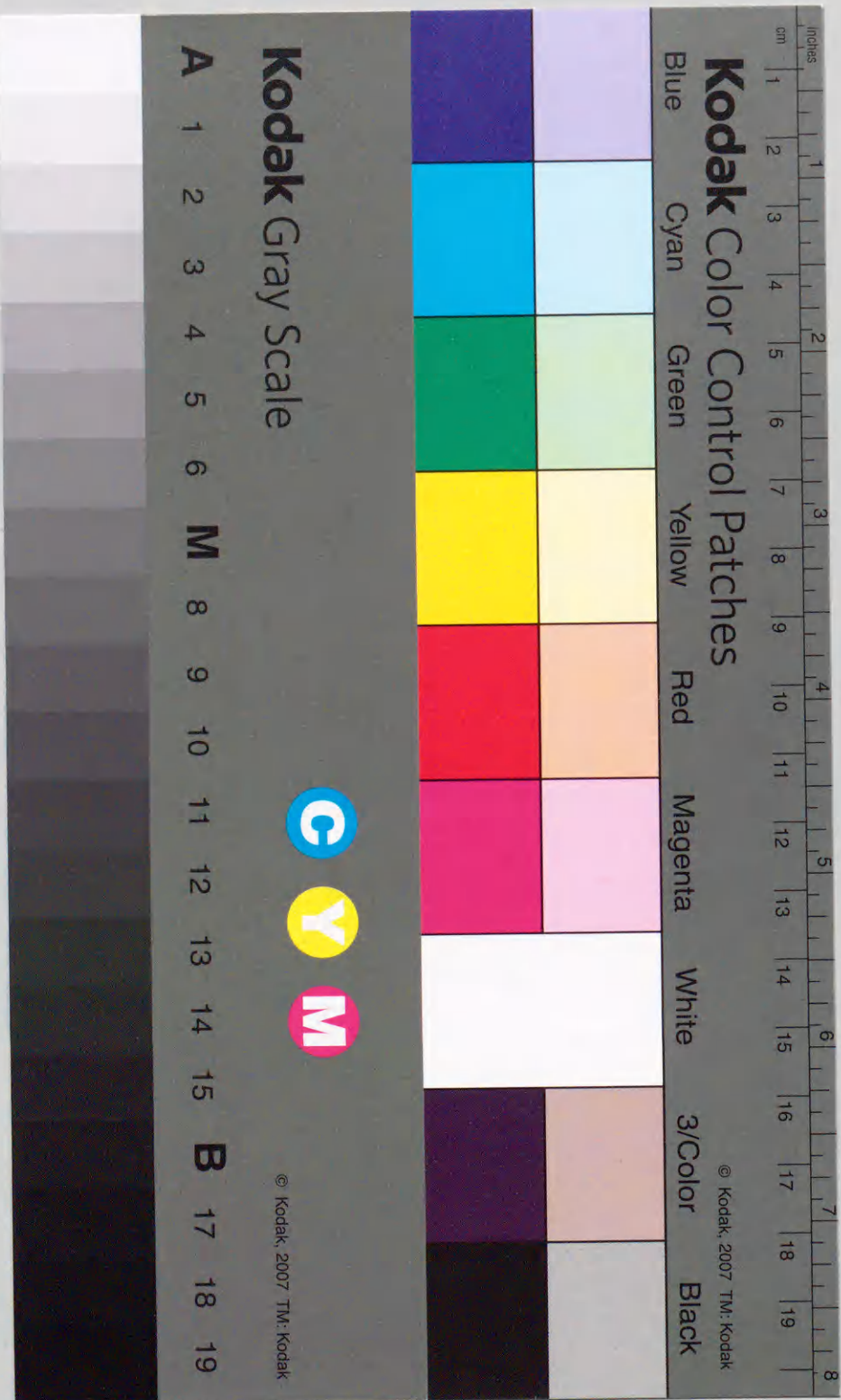
著者	池田 勝彦
発行年	1991-09-21
学位授与機関	関西大学
学位授与番号	34416乙第142号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10112/5962">http://hdl.handle.net/10112/5962</a>

doi: 10.11501/3059488

β型チタン合金の非熱的の相  
に関する研究

平成 3 年 9 月

池田 勝彦



①

β 型チタン合金の非熱的 ω 相  
に関する研究

平成 3 年 9 月

池田 勝彦

# 目次

第1章	緒論	1
1-1	$\beta$ 型チタン合金の相変態	1
1-2	$\beta$ 型チタン合金に生成するマルテンサイト相と $\omega$ 相	3
1-3	$\beta$ 型チタン合金の電気比抵抗	7
1-4	本研究の目的	8
第2章	実験方法	14
2-1	電気比抵抗の温度依存性測定	14
2-1-1	雰囲気冷却加熱法による測定	14
2-1-2	温度勾配法による測定	15
2-2	室温以上での電気比抵抗の 温度依存性の高速測定	16
2-3	液体窒素温度付近での 熱伝導度測定	19
第3章	焼入れTi-Mo合金の電気比抵抗の異常性 とその模式図	23
3-1	緒言	23
3-2	実験方法	24
3-3	結果および考察	25
3-3-1	焼入れ試料の比抵抗と組織の組成依存性	25
3-3-2	急冷試料の比抵抗の温度依存性	28
3-3-3	$\beta$ 型合金の比抵抗の負の温度依存性の 定性的解釈	32
3-4	結言	34
第4章	焼入れTi-Nb合金の比抵抗の負の温度依存性 の模式図とその応用	37
4-1	緒言	37
4-2	実験方法	38
4-3	結果および考察	40
4-3-1	焼入れ試料の相構成と比抵抗の組成依存性	40
4-3-2	比抵抗の温度依存性	42
4-3-3	非熱的 $\omega$ 相の生成温度範囲の推定	44
4-3-4	焼入れTi-40mass%Nb合金の電子線回折と ミクロ組織	49
4-4	結言	52

第5章	Ti-Nb合金の斜方晶マルテンサイト $\alpha''$ の逆変態と 準安定 $\beta$ 相の初期分解過程	55
5-1	緒言	55
5-2	実験方法	55
5-3	結果および考察	56
5-3-1	結果	56
5-3-1-1	550~600K昇温による比抵抗の不可逆変化	56
5-3-1-2	$\alpha''$ 単相合金の等温時効	58
5-3-1-3	$\beta + \alpha''$ 組織からの等温時効	60
5-3-2	考察	66
5-3-2-1	$\alpha''$ の $A_s$ および $A_f$ の組成依存性	66
5-3-2-2	種々の相変態過程と比抵抗変化	67
5-3-2-3	$\alpha''$ 形成への諸因子の影響	68
5-4	結言	69
第6章	焼入れTi-V合金の非熱的 $\omega$ 相の 生成温度範囲の推定	72
6-1	緒言	72
6-2	実験方法	73
6-3	結果および考察	75
6-3-1	1173Kより焼入れた合金の電気比抵抗の V濃度依存性と相構成	75
6-3-2	1173Kより焼入れた合金の $\rho-T$ 曲線	77
6-3-3	非熱的 $\omega$ 相の生成温度範囲の推定	83
6-3-3-1	$\omega_s$ と $\omega_f$ の間接推定	83
6-3-3-2	$\omega_s$ の直接推定	87
6-3-4	非熱的 $\omega$ 相の制限視野電子線 回折による観察	91
6-4	結言	93
第7章	Ti-V合金の焼入れ組織と 電気比抵抗に及ぼす酸素量の影響	96
7-1	緒言	96
7-2	実験方法	97
7-3	結果および考察	99
7-3-1	Ti-X%V-0.3%O合金の焼入直後の諸性質	99
7-3-2	Ti-20%V, Ti-30%Vへの酸素添加の影響	102
7-3-3	V含有量の違いによる酸素の影響の差	108
7-4	結言	110

第8章	Ti-Fe共析型合金の電気比抵抗と相構成	113
8-1	緒言	113
8-2	実験方法	113
8-3	結果および考察	116
8-3-1	焼入れ状態の相構成と諸性質	116
8-3-2	焼入れ状態での $\rho-T$ 曲線	119
8-3-3	各種 $\beta$ 型2元合金の比抵抗, 抵抗比の e/aによる整理	121
8-4	結言	123
第9章	$\beta$ 型Ti-V系合金の室温と液体窒素温度 付近での熱伝導度	126
9-1	緒言	126
9-2	実験方法	127
9-3	結果および考察	132
9-3-1	各試料の電気比抵抗の温度依存性	132
9-3-2	室温付近での熱伝導度	133
9-3-3	液体窒素温度付近での熱伝導度	134
9-3-4	電気比抵抗と熱伝導度の関係	135
9-4	結言	137
第10章	総括	140
	謝辞	147

# 第 1 章 緒 論

はじめに

1940年代にクロールによってスポンジチタンを大量に製造する方法が確立されて以来、チタンは工業材料として、航空宇宙材料、化学プラント材料からスポーツ用品、日用品まで使用範囲を拡大してきている<sup>(1)</sup>。チタンの材料としての位置づけは、1980年代には、鉄、銅、アルミニウムに次ぐ工業材料として定着してきたように思われ、用途開発を主とした、応用開発研究は今後さらに活性化すると予想される。

このような用途の拡大は、純チタンから $\alpha$ 型、 $\alpha + \beta$ 型合金の開発を促し、さらに $\beta$ 型合金や金属間化合物への研究開発の道が開かれてきた<sup>(2)</sup>。

$\beta$ 型チタン合金は比強度と冷間加工性の面では、Ti-6%Al-4%V合金を代表とする $\alpha + \beta$ 型合金を凌駕する次世代チタン材料として期待され、積極的に開発研究が行われている<sup>(2)</sup>。したがって、 $\beta$ 型チタン合金の基礎的研究を行うことは、 $\beta$ 型チタン合金の合金設計および開発に対して重要な指針を与えると考える。

## 1-1 $\beta$ 型チタン合金の相変態<sup>(1,2)</sup>

Fig.1-1にチタンと $\beta$ 安定化元素との2元合金で見られる状態図を模式的に示す。Mo, NbおよびVなどの元素ではFig.1-1左の全率固溶型(isomorphous type), Fe, Crなどでは右の共析型(eutectoid type)の状態図となる。全率固溶型、共析型に関わりなく、図中のマルテンサイト生成開始温度 $M_s$ が室温より高い組成範囲の合金を $\beta$ 相領域から焼入れるとマルテンサイトが生成する。さらに $M_s$ 点が室温以下になる組成の合金では、 $\beta$ 相領域から室温まで急冷することで、 $\beta$ 相を室温まで残留させることができる。この $\beta$ 相は本来室温では $\alpha + \beta$ の2相になるべきものなので準安定 $\beta$ 相と呼ばれる。さらに、準安定 $\beta$ 相からなる合金は準安定 $\beta$ 型チタン合金、また単純

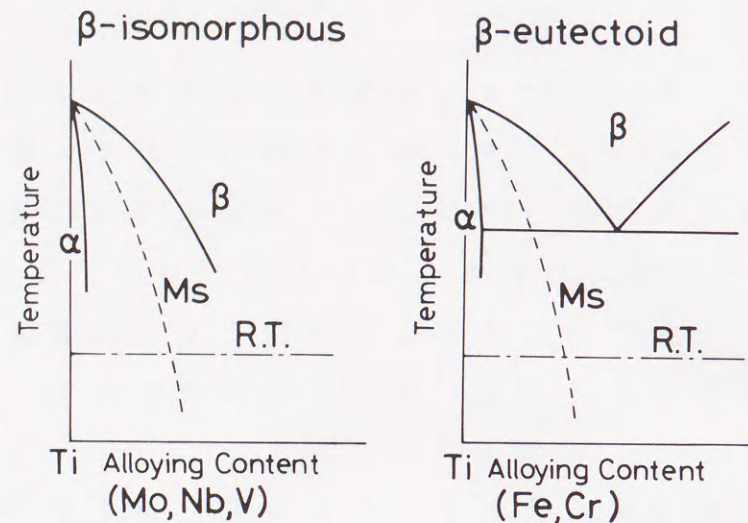


Fig.1-1 Schematic representation of phase diagrams.

にβ型チタン合金と呼ばれる。

β型チタン合金の相変態をTable 1-1にまとめてある<sup>(2)</sup>。室温まで急冷することによって生成する相として、α' マルテンサイト (hcp), α'' マルテンサイト (orth.) および焼入れω相 (hex.)がある。また、準安定β相中には非熱的ω相 (hex.)が存在している。これらの相はすべて原子の拡散無しに、つまり無拡散で生成するとされてきた。しかし、非熱的ω相と焼入れω相との関係については不明である。

β型チタン合金の拡散にともなう相変態は、Table 1-1の下側に示してある。比較的低温で時効する場合、時効ω相が析出する前に、bccのβ相の中で濃度の高い部分と低い部分に相分離が生じる。この状態はβ + β', β<sub>1</sub> + β<sub>2</sub>またはβ<sub>rich</sub> + β<sub>lean</sub>などと呼ばれている。さらに、時効を進めるかまたは相分離の生じない温度で時効することで、六方晶 (hex.)の時効ω相が析出する。この相は前述した非熱的ω相と同じ結晶構造を示すが、その生成機構や透過電子顕微

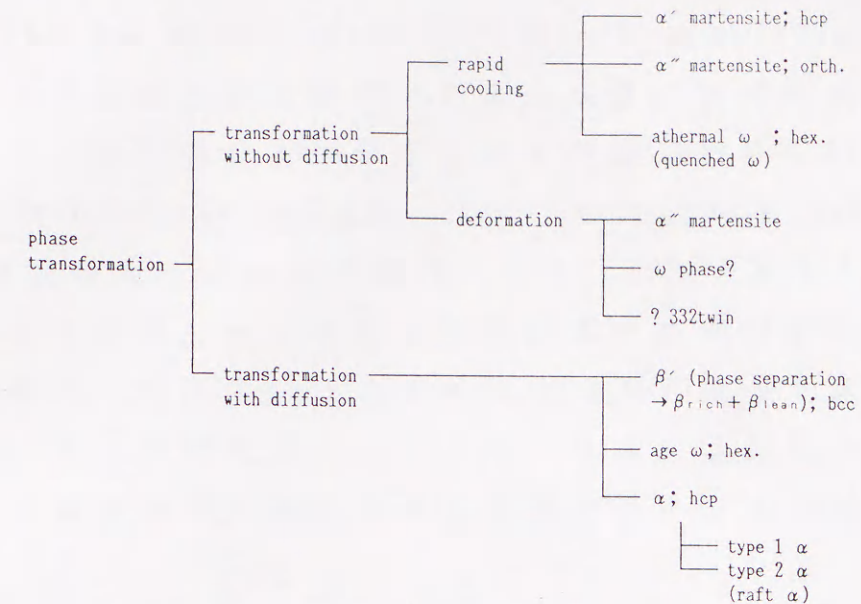


Table 1-1 Classification of phase transformation of β type Ti alloys.

鏡によって観察された生成相の形態が異なっていることから、非熱的ω相と時効ω相とは違うものである。

1-2で上述したα'' マルテンサイトとω相について詳述する

### 1-2 β型チタン合金に生成するマルテンサイト相とω相

まず、準安定β相に生成する準安定相 (遷移相)ではないが、準安定β相と密接な関係にある斜方晶マルテンサイト、α''について述べる。

α''はBagariatskiiらによって、Ti-Cr, Ti-W, Ti-Mn合金で1955年に初めて報告された<sup>(3)</sup>。さらに、1959年にTi-Mo, Ti-V, Ti-Nb, などが追加報告されている<sup>(4)</sup>。格子定数とβ相との格子対応は、HattらによるTi-Nb合金の研究から、 $a=0.313$ ,  $b=0.482$ ,  $c=4.63\text{nm}$ で、 $[100]_{\alpha''} \parallel 2^\circ \text{ from } \langle 001 \rangle_{\beta}$ ,  $[010]_{\alpha''} \parallel 2^\circ \text{ from } \langle 110 \rangle_{\beta}$ ,  $[001]_{\alpha''} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}$ という報告がある<sup>(5)</sup>。α''相の時効挙動は、FlowerらによってTi-Mo, Ti-V, Ti-Nb系合金について報告されている。α''は時効によりスピノーダル分解し、その過程はα'' →

$\alpha''$  depleted +  $\alpha''$  enriched  $\rightarrow$   $\alpha + \beta$  であるとされている<sup>(6)</sup>。

また、適当な組成および熱処理で得られた $\alpha''$ は形状記憶性を持つと報告されている。2元系では、BakerによってTi-35wt%Nb合金で報告され、全てが $\alpha''$ であるより、時効 $\omega$ 相がわずかに存在する $\beta$ 相の方が、100%形状回復できる変形量が大きいと述べている<sup>(7)</sup>。多元系合金では、杉本らによってTi-6Al-2Sn-4Zr-6Mo合金の形状記憶挙動が報告されている<sup>(8)</sup>。この合金でも $\alpha''$ のみからなる合金試料を変形すると形状回復する歪み量が少ないが、残留 $\beta$ 相を混在させると形状回復する歪み量が向上するとし、変形時に残留 $\beta$ 相中に生成する $\alpha''$ 応力誘起マルテンサイトとの関連性を示唆している<sup>(8)</sup>。

次に、準安定 $\beta$ 相中に生成する準安定相のうち重要なものである $\omega$ 相について述べる。

$\omega$ 相については、主としてTi合金に関する詳細な解説を、西山<sup>(9)</sup>によって1975年に、飛田と助台<sup>(10)</sup>によって1987年に行っている。またTi合金に限って言えば、Collingsが詳しく述べている<sup>(11)</sup>。

$\omega$ 相は1954年に、FrostらがTi-Cr合金の焼入れ材および時効材の透過電子顕微鏡観察と電子線回折での結果に基づいて報告したのが最初である<sup>(12)</sup>。その後、多くの研究者がTi, Zrに遷移元素を添加した2元合金を用いて $\omega$ 相についての研究を活発に行った<sup>(13)</sup>。 $\omega$ 相については、焼入れ時に観察された $\omega$ 相を焼入れ $\omega$ 相、時効によって析出した $\omega$ 相を時効 $\omega$ 相の例のように、研究当初からその生成や観察のされ方などで多くの呼び名があり煩雑になっている<sup>(9)</sup>。ここでは、非熱的(athermally)に生成する $\omega$ 相を非熱的 $\omega$ 相、熱的(isothermally)に生成するものを熱的 $\omega$ 相と呼ぶ。また、電子線回折での $\omega$ 相の散漫散乱の現れ方から、不整合 $\omega$ 相と整合 $\omega$ 相とに分類する考えかたもある<sup>(14)</sup>。 $\omega$ 相の結晶構造は非熱的 $\omega$ 相、熱的 $\omega$ 相に関係なく、三方晶で、格子定数は六方晶表示で $a=0.460$ ,  $c=0.282\text{nm}$ ,  $c/a=0.613$ と報告されている<sup>(3)</sup>。また、 $\beta$ 相との方位関係は非熱的、熱的どちらでも $(0001)_{\omega} \parallel (111)_{\beta}$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\omega} \parallel [1\bar{1}0]_{\beta}$ と報告されている<sup>(15)</sup>。

$\omega$ 相の生成機構については、電子線回折の $\{111\}$  $\beta$ 逆格子面上の散漫散乱と中性子散乱とを基礎として、Cook, de Fontaineらは $\omega$ 相の変態機構の理論を提唱した<sup>(16-22)</sup>。先ず、変態中の拡散を無視し、マルテンサイト変態のような、原子が無拡散で連携的運動による格子変化をする1つの方法として原子層間のつぶれを考えた。この理論は、bcc構造が構造的・機械的に不安定になる場合のあることをBornとHuangが結晶格子の運動論<sup>(23)</sup>で取り扱った方法で導き出し、不安定になったことがもとで原子層間がつぶれて、 $\omega$ 相の生成が起こるとしている。Fig.1-2に示すような紙面が $(110)$ 面の端となる

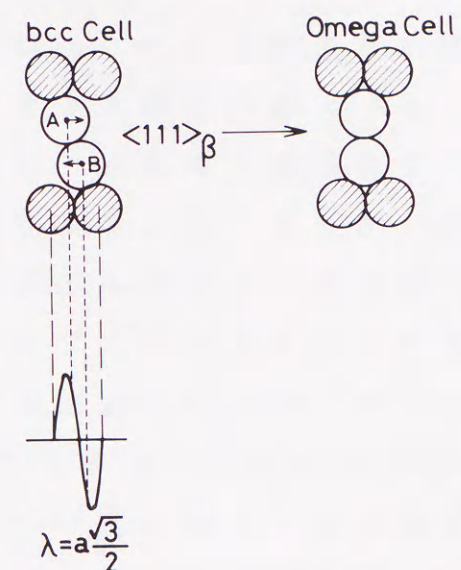


Fig.1-2 Schematic representation of the bcc  $\rightarrow$   $\omega$  transformation induced by the application of a  $2/3$   $\langle 111 \rangle$  longitudinal displacement wave to the bcc lattice.

ように原子配列を描き、以上で述べた変態機構を少し具体的に説明する。

bcc cellは $\beta$ 相による原子配列、Omega cellは $\omega$ 相の原子配列を示している。ハッチングの入った原子は移動しないとして、 $\langle 111 \rangle_{\beta}$ に $2/3 \cdot \langle 111 \rangle$ 波長の縦変位波(図・下部)を導入すると、A原子が左に、B原子が右に交互にその変位(シャッフリング)を起こし、1つの面上に原子がのることになる。この構造が $\omega$ 相にほか



ならない。また、このような変位波は弾性的自由エネルギーの格子振動による変化をbcc構造のもので検討し、bcc格子の不安定となる場合の振動状態から導出された。この様な変態機構をもつため、非熱的の相の生成はマルテンサイト変態的ではあるが、以下に述べる諸点からマルテンサイト変態とは異なるものと判断されている。

1)変態時に表面レリーフが現れない。2)Williamsらの報告<sup>(24)</sup>で、室温以下の加熱冷却時の電子線回折の変化から、非熱的の相の生成消滅がヒステリシスを示さず、完全に可逆的である。この様な観察からWilliamsらは、透過電顕の電子線回折像変化から非熱的の相の生成開始温度を推定している<sup>(24)</sup>。

準安定 $\beta$ Ti合金での塑性変形機構については、花田らによる解説<sup>(25)</sup>がある。この中で、 $\beta$ Ti合金の変形モードは非熱的の相の生成組成および温度領域と密接な関係にあり、その指標として $d_{111}/d_{222}$ が使用できると述べている。また非熱的の相の生成量が多い範囲では $\{332\} \langle 113 \rangle$ 双晶変形を生じると報告している。

一方、時効の相の形態は合金元素によって異なり、V, Fe, Crなどでは立方体(cuboidal)、Mo, Nbなどでは回転楕円体(elipsoidal)と報告されている<sup>(9)</sup>。この形態の違いを整理するため、Hickmannは $\omega$ 相と $\beta$ 相の単位胞の体積の差、つまり $L = 1/3 \times (V_{\omega} - V_{\beta}) / V_{\beta}$ のL値で、Lのあるしきい値を境に、その値以上で立方体、それ以下で回転楕円体となると報告している。また、その臨界値は0.5または1.0であるとも報告している<sup>(26)</sup>。また、時効の相の析出は材料の硬さを著しく増大させ、脆くすると報告されている。この原因としては、Silcockによって、 $\omega$ 相そのものが本質的に脆いのではなく、 $\omega$ 相が $\beta$ 相の降伏強さを $\beta$ 相の脆性破壊(へき開破壊)強さ以上に上昇させたためと推測している<sup>(15)</sup>。また、現在の $\omega$ 相による脆化機構について、竹元らによって詳細に検討されつつある<sup>(27)</sup>。

焼入れ状態および時効状態の電顕観察の結果、非熱的の相と熱的の相の生成は $\beta$ 安定化元素(Mo, V, Nb, Feなど)、 $\alpha$ 安定化元素(Al, Oなど)いずれの添加でも、抑制されると

報告されている<sup>(28)</sup>。

非熱的の相と熱的の相中の溶質濃度は、bccの格子定数のX線精密測定、X線散漫散乱、X線小角散乱および中性子小角散乱などから検討され、普通、非熱的の相中の溶質濃度は $\beta$ 相中の溶質濃度と同じであり、熱的の相の平均溶質濃度は $\beta$ 相のそれより低いとされている<sup>(26, 29, 30)</sup>。

また、最近Takemotoらは、高分解能透過電子顕微鏡とEDS分析により、Ti-14mass%Mo合金単結晶の623Kでの極短時間時効で析出する時効の相中のMo濃度がマトリックスのMo濃度よりわずかであるが高いと報告している<sup>(31)</sup>。

### 1-3 $\beta$ 型チタン合金の電気比抵抗

$\beta$ 型チタン合金の電気比抵抗の異常性は、1954年にAmesらがTi-Nb合金について報告<sup>(32)</sup>し、1955年にBrotzenらがTi-V合金<sup>(33)</sup>について、1956年にはYoshidaらが、Ti-Mo合金について報告<sup>(34)</sup>した。これら全率固溶型合金での報告はすべて、比抵抗の負の温度依存性に関するものであった。共析型の合金については少し遅れ、Ti-Feは1962年Hakeらが<sup>(35)</sup>、Ti-Crは1968年Luhmanが<sup>(36)</sup>、全率固溶型合金と同じく比抵抗の負の温度依存性を示すことを報告した。

Ti-Mo, Ti-V合金の比抵抗異常性についての詳細な検討結果はCollingsとHoによって、1972年と1974年に報告されている<sup>(37, 38)</sup>。

準安定 $\beta$ 合金の比抵抗が負の温度依存性を示す原因としてCollingsとHoは、非熱的の相の生成と密接な関連性を持った $\beta$ 相の格子不安定性の変化が伝導電子を散乱し、その結果、比抵抗が増加すると説明している<sup>(37, 38)</sup>。また、非熱的の相に対して透過電子顕微鏡法を中心に研究してきたWilliamsらは、非熱的の相の共有結合性が強いため伝導電子が減少し、そのため比抵抗が増加すると説明した<sup>(24)</sup>。これらはいずれも、非熱的の相の温度低下による生成量の増加が比抵抗を増大させ、逆に温度上昇による非熱的の相生成量の減少が比抵抗低下の原因であるという点は同じである。しかし、

ChandrasekaranらはTi-Cr合金を電子線回折法で研究し、比抵抗の負の温度依存性の原因は非熱的 $\omega$ 相ではなく、準安定 $\beta$ 相本来の性質であるとしている<sup>(39)</sup>。

この様な議論を最後に準安定 $\beta$ 合金の比抵抗の異常な温度依存性と非熱的 $\omega$ 相とを関係にづけた研究は激減した。

また、Ti合金で、非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度について、温度変化に伴う電子線回折像の変化から推定した例はあるが<sup>(24)</sup>、比抵抗変化から議論した報文はほとんどなく、チタンと同族のZrを使用したZr-Nb合金で1965年にComettoらにより非常にラフな表現で示唆されている程度であった<sup>(40)</sup>。非熱的 $\omega$ 相の生成終了温度の報告はなさそうである。

#### 1-4 本研究の目的

$\beta$ 型チタン合金の上述の電気比抵抗の異常性については、多くの解決すべき問題が残されている。本研究では、その比抵抗の異常性と準安定相、特に $\omega$ 相との関連性についてより詳細な検討することを主な目的とする。また、準安定 $\beta$ チタン合金の新たな用途を開拓するために、低温域での熱伝導度を測定し、得られた熱伝導度と比抵抗との関連について考察する。

第2章では、電気比抵抗の温度依存性の、通常の測定方法（冷却・加熱速度約 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ）について述べるとともに、測定中の時効現象を避けるため、特に高速測定可能な方法（加熱速度約 $70^\circ\text{C}/\text{min}$ ）についても述べる。さらに、液体窒素温度付近の熱伝導度測定装置、方法についても詳細に述べる。

第3章では、系統的に組成を変化させたTi-Mo2元合金で、それらの比抵抗値の温度依存性を連続的に測定し、その結果より非熱的 $\omega$ 相の冷却による生成、加熱による消滅の比抵抗への寄与を検討する。

また第3章では、比抵抗の負の温度依存性を温度変化による非熱

的 $\omega$ 相の生成消滅で説明する簡単な模式図を提案する。

第4章では、比抵抗の負の温度依存性をも含めた比抵抗の異常性と残留 $\beta$ 相、 $\alpha''$ マルインサイトおよび非熱的 $\omega$ 相、特に非熱的 $\omega$ 相の関連についてさらに検討を加え、比抵抗の負の温度依存性の模式図の内容を充実させるために、3章のTi-Mo合金と同様な比抵抗の温度依存性の測定を、数種類のTi-Nb合金について行う。さらに、その模式図の応用として、2, 3のNb含有量の異なる合金で非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度( $\omega_s$ )と終了温度( $\omega_f$ )の推定を試みる。

第4章で、比抵抗の温度依存性測定のため試料を加熱した時に履歴が現れない温度範囲での測定により、焼入れ状態のTi-Nb合金で $\omega_s$ 等を決定した。しかし、組成によってきまるある温度まで比抵抗の温度依存性を測定した場合、加熱時と冷却時の比抵抗-温度曲線に不一致が生じ、それが、焼入れ時に生成した $\alpha''$ の逆変態と関連していることが示唆された。

第5章では、第4章で指摘した $\alpha''$ の逆変態と比抵抗との問題点を検討し、不可逆な比抵抗変化を応用して意図的な熱処理による比抵抗値の変化から、 $\alpha''$ の逆変態挙動と、 $\beta$ 相の初期相分解過程を中心に検討する。

第6章では、実用 $\beta$ チタン合金に関連の深いTi-V2元合金の非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度 $\omega_s$ と同終了温度 $\omega_f$ に注目し、電気比抵抗の組成依存性と温度依存性を測定する。さらに、15~25mass%Vの組成の合金で $\omega_f$ を、35~45mass%Vの組成の合金で $\omega_s$ を推定した。さらに、試料急速加熱装置と高速比抵抗測定装置の組合せにより、通常の方法では時効が生じる温度まで、時効をできる限り回避して比抵抗を測定し、 $\omega_s$ を直接推定する。以上の方法で $\omega_s$ を間接および直接推定することを目的とする。また、冷却加熱による非熱的 $\omega$ 相量の

増減を，制限視野電子線回折法で追跡した結果についても述べる。

第7章では，第6章の比抵抗値の結果と他の研究者の比抵抗値の報告が，ほぼ同じV含有量の合金でも，測定誤差以上にの違いが認められ，その原因として合金中の不純物，特に酸素の濃度に注目し，Ti-V-O合金を $\beta$ 単相領域温度から焼入れ，その状態での電気比抵抗と組織に及ぼす酸素量の影響を検討する。

第8章では，第3章から第7章までの全率固溶型 $\beta$ 合金と異なり，共析型の状態図を示し，生体材料などへの応用が期待され今後研究が活発化する可能性があるこのTi-Fe合金について，組成とともに変化する焼入れ状態での相構成と比抵抗の関係について検討する。

第9章では， $\beta$ 型Ti合金の低温容器材料への応用のための基礎的研究として， $\beta$ 型Ti-20%V，35%V合金(mass%)および実用 $\beta$ 型Ti合金であるTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金(mass%)を用いて，主に低温域での熱伝導度について検討する。また，純金属ではデバイ温度以上で，電子熱伝導に基づき比抵抗と熱伝導度が反比例の関係を示すというWiedemann-Franz則がよく知られている。 $\beta$ -Ti-V合金のような高濃度合金では，Wiedemann-Franz則が成立するとは考え難いが，あえて，室温および低温域での比抵抗と熱伝導度との間でこの法則を適用し，1つの経験的關係を得たことについて述べる。

第10章では，第1章から第9章までの総括をした。

#### 参考文献

- (1) 例えば，草道英武，村上陽太郎，木村啓造，和泉 修編：  
「金属チタンとその応用」，日刊工業新聞社，東京，  
(1983)。

- (2) 例えば，丹羽直毅：「金属」，52(2)(1988)，  
p. 4.  
「金属」「特集・チタンはどこまで進んだか」，60(7)  
(1990)。  
小松伸也：軽金属，41(1991)，344。  
(3) Iu.A.Bagariatskii, T.V.Tagunova and G.I.Nosova:  
Doklady Akad. nauk USSR, 6(1955), 1225.  
(4) Iu.A.Bagariatskii, T.V.Tagunova and G.I.Nosova:  
Sov. Phys. Dokl., 3(1959), 1014.  
(5) B.A.Hatt and V.G.Rivlin: Brit. J. Appl. Phys.,  
1(1968), 1145.  
(6) H.M.Flower, R.Davis and D.R.F.West:  
"Titanium and Titanium Alloys, Scientific and  
Technological Aspects" Ed by J.C.Williams and  
A.F.Belov, Plenum Press, (1982), p.1703.  
(7) C.Baker: Metal Sci. J., 5(1971), 93.  
(8) 杉本隆史，池田勝彦，小松伸也，亀井 清：熱処理，  
29(1989)，191。  
(9) 西山善次：日本金属学会報，14(1975)，499。  
(10) 飛田守孝，助台栄一：日本金属学会報，26(1987)，  
887。  
(11) E.W.Collings: "The Physical Metallurgy of  
Titanium Alloys", ASM, Metals Park, Ohio, (1984),  
p.75.  
(12) P.D.Frost, H.Parris, L.I.Hirsch, J.R.Doig and  
C.M.Schwartz: Trans. ASM, 46(1954), 231.  
(13) 例えば，M.J.Blackburn and J.C.Williams: Trans. Met.  
Soc. AIME, 242(1968), 2461.  
D.de Fontaine, N.E.Paton and J.C.Williams: Acta. Met.,  
19(1971), 1153.

- B.A.Hatt and J.A.Robert: Acta Met., 8(1960), 575.
- (14) 寺内 暉: 日本結晶学会誌, 26 (1984), 29.
- (15) J.M.Silcock: Acta Met. 6(1958), 481.
- (16) H.E.Cook and D.de Fontaine: Acta Met., 17(1969), 915.
- (17) D.de Fontaine: Acta Met., 18(1970), 275.
- (18) H.E.Cook and D.de Fontaine: Acta Met., 19(1971), 607.
- (19) D.de Fontaine and O.Bunk: Phil. Mag., 27(1973), 963.
- (20) H.E.Cook: Acta Met., 21(1973), 1431.
- (21) H.E.Cook: Acta Met., 21(1973), 1445.
- (22) H.E.Cook: Acta Met., 22(1974), 239.
- (23) M.Born and K.Huang: "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford Univ. Press, London, (1954).
- (24) J.C.Williams, D.de Fontaine and N.E.Paton: Met. Trans., 4(1973), 2701.
- (25) 花田修司: 日本金属学会報, 25 (1986), 775.
- (26) B.S.Hickmann: Trans. Met. Soc. AIME, 246(1968), 1329.
- (27) 竹元嘉利, 飛田守孝, 助台栄一, 榊原 精: 日本金属学会誌, 10 (1989), 1004.
- (28) J.C.Williams, B.S.Hickman and D.E.Leslie: Met. Trans., 2(1971), 477.
- (29) P.S.Rudman: Acta Met., 12(1964), 1381.
- (30) M.Hida, E.Sukedai and H.Terauchi: Proc. X I th Int. Cong. on Electron Microscopy, (1986), 859.
- (31) Y.Takemoto and M.Hida: Scripta Met. 25(1991), 299.
- (32) S.L.Ames and A.D.McQuillan: Acta Met., 2(1954), 831.
- (33) F.R.Brotzen, E.L.Harmon, jr. and A.R.Troiano: Trans. AIME, 203(1955), 413.
- (34) S.Yoshida and Y.Tsuya: J. Phys. Soc. Japan, 11(1956), 1206.

- (35) R.R.Hake, D.H.Leslie and T.G.Berlincourt: Phys. Rev., 127(1963), 270.
- (36) T.S.Luhman, R.Taggart and D.H.Polonis: Scripta Met., 2(1968), 169.
- (37) J.C.Ho and E.W.Collings: Phys. Rev. B, 6B(1972), 3727.
- (38) E.W.Collings: Phys. Rev. B, 9B(1974), 3989.
- (39) V.Chandrasekaran, R.Taggart and D.H.Polonis: J. Mat. Sci., 9(1974), 961.
- (40) D.J.Cometto, G.L.Houze, Jr. and R.F.Hehemann: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), 30.

## 第2章 実験方法

合金の溶製等の方法については各章の実験方法で述べるが、本論文で重要で、新規性のある実験方法についてはこの章で記述する。

### 2-1 電気比抵抗の温度依存性測定

#### 2-1-1 雰囲気冷却加熱法による測定

Fig.2-1に測定装置の概略図を示す。

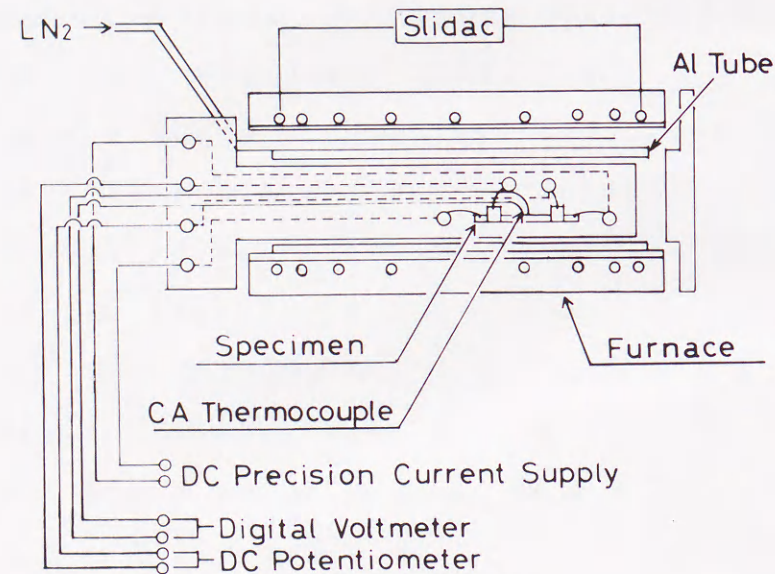


Fig.2-1 Schematic illustration of apparatus for measurement of temperature dependence of resistivity.

室温から液体窒素温度までの測定は、ヒータによる加熱と液体窒素の気化熱による冷却で試料温度を変化させた。試料はベークライトを用いて作製した試料取り付け台に取り付けた。試料取り付け台の各ターミナルは黄銅のボルト・ナットを用い、ターミナルからのリード線として1.5φホルマール被覆銅線を用いた。平均冷却・加熱速度は0.03K/sとした。試料温度の測定は試料近傍に取り付けたCC熱電対を用いた。比抵抗は精密直流電位差計と高精度定電流電源を用い、直流四端子法で、電流方向を逆転することで浮遊熱起電力を消去して、試料間電圧と標準抵抗の電圧を同時測定し、試料の抵抗値

を算出した。

573Kから室温までの冷却中の測定には、ヒータ電流を調整して所定の冷却速度とし、液体窒素による冷却はしなかった。測定装置形状はほぼFig.2-1とほぼ同様である。リード線としてNi-Cr線を用い、試料にスポット溶接した。試料温度の測定は試料近傍に取り付けたCA熱電対を用いた。比抵抗測定は、室温から液体窒素温度までの測定の時と同じ、平均加熱・冷却速度も0.03K/sでほぼ同じとなるようにした。

#### 2-1-2 温度勾配法による測定

Fig.2-2に室温と液体窒素温度間の比抵抗の温度依存性測定装置内部と結線方法の概略図を示す。

試料は2定点で比抵抗を測定した試料をそのまま用いる。

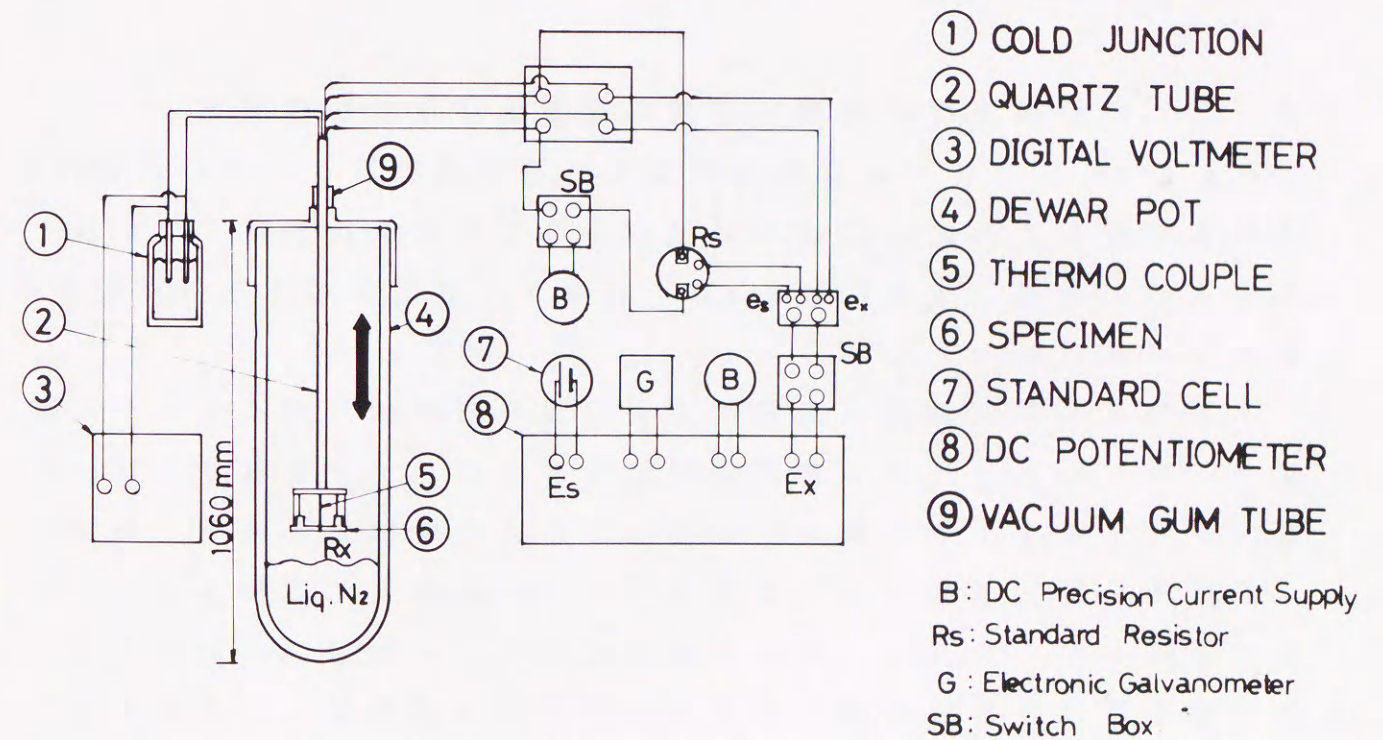


Fig.2-2 Schematic illustration of apparatus for measurement of temperature dependence of resistivity.

測定方法は、ガラスデュアー瓶の底に、適当量の液体窒素を充填し、瓶の底と瓶の口との間の、室温と液体窒素温度の温度勾配を利用し、デュアー瓶中の試料の位置を変化させることにより、試料温度を変化させた。試料の温度は試料の近傍に位置させたC-C熱電対により測定した。試料と熱電対との電気的接触は住友スリーエム製の低温用接着テープ（スリーエム ブックテープ）で試料上をカバーすることで防いだ。

試料に温度差が生じないように、デュアー瓶の長手方向に垂直になるようにして、試料を取り付けた。

抵抗は、精密直流電位差計と高精度定電流電源を用い、直流四端子法で、電流方向を逆転することで浮遊熱起電力を消去して、標準抵抗の起電力との比較で測定した。測定は最初に冷却による比抵抗変化を測定し、次に加熱時の変化を測定した。冷却および加熱速度は約0.03K/sとした。

## 2-2 室温以上での電気比抵抗の温度依存性の高速測定

Fig.2-3に不活性ガス雰囲気電気抵抗測定用容器ならびに高速度比抵抗測定装置の外観と高速昇降温による電気比抵抗測定での結線とを模式的に示す。またFig.2-4に不活性ガス雰囲気電気抵抗測定用容器内部の模式図を示した。

不活性ガス雰囲気電気抵抗測定用容器の内部は、パイロックス製ガラス板にNiメッキをした黄銅製ビスおよびナットを取り付け、各電圧リードをナットで締め付けることにより接続してある。電流リードは抵抗測定試料と測温抵抗体（Ti-50V合金）に直接スポット溶接で接続した。各リード線は絶縁管を用いて、混触しないようにした。測定側は容器内を減圧または不活性ガス雰囲気にする必要があるため、8Pinのハーメチックシールに半田付けした。リード線は耐酸化性に優れ、電気比抵抗の低い白金線を用いた。

高速度比抵抗測定装置は横河電機（株）製の高精度デジタルマルチメータ（TYPE2501A）、横河電機（株）製の精密定電流電源（TYPE

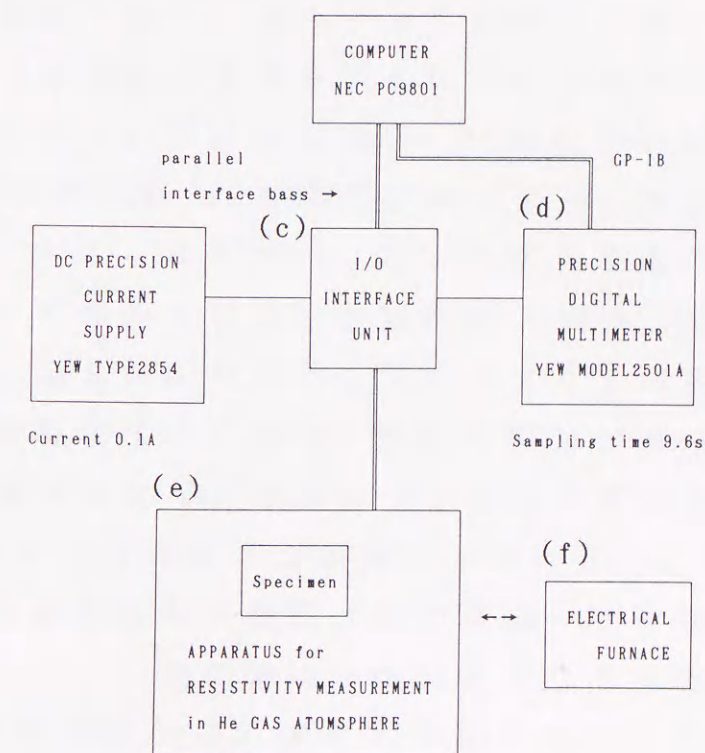
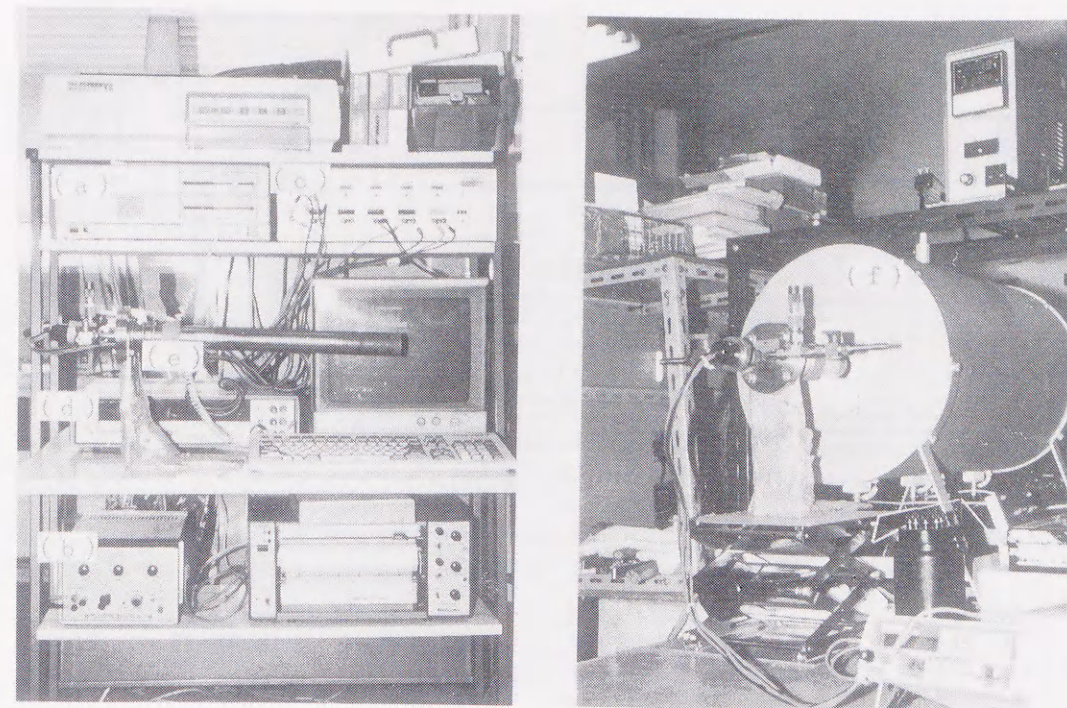


Fig.2-3 Photograph of system for rapid measuring of resistivity-temperature curve and schematic representations of system for rapid measuring of resistivity-temperature curve.

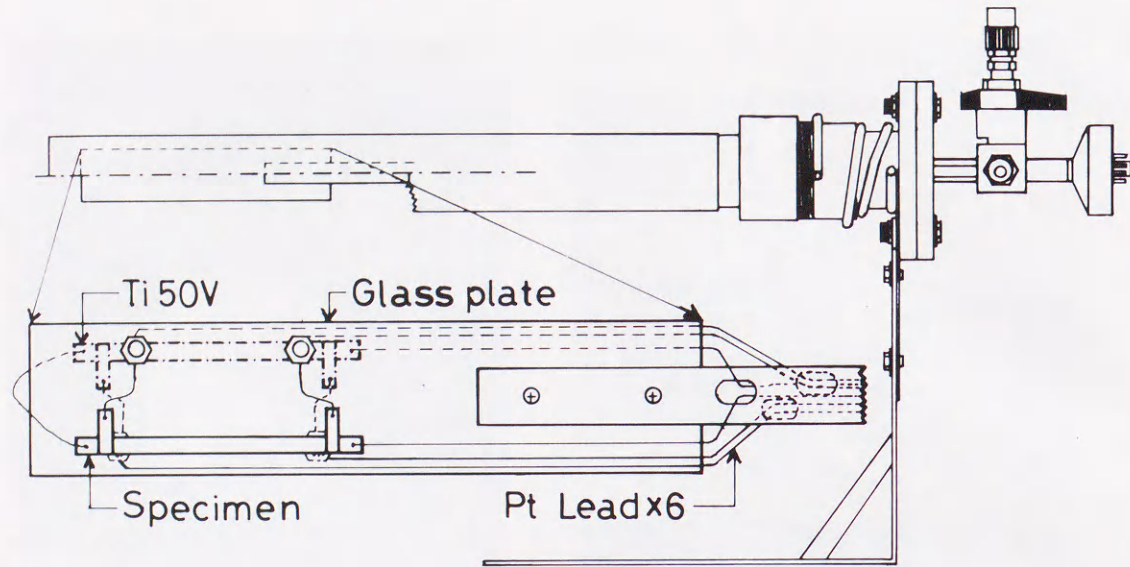


Fig.2-4 Apparatus for rapid electrical resistivity measurement in He gas atmosphere.

2854), (株)根岸製作所製の高速データ取り込みユニットとパーソナルコンピュータで構成されており, (株)根岸製作所製のプログラムによって制御されている。最高取り込み速度は9.6秒である。回路上の浮遊熱起電力はON-OFF法により除去している。取り込まれた電圧値はコンピュータで演算処理され, 比抵抗値としてフロッピーディスクに記憶される。

測温抵抗体としては, 比熱が測定試料とほぼ等しく, 比較的高温(973K)まで時効による変化を生じない焼入れ状態のTi-50V合金を用いた。Ti-50Vの比抵抗値と温度の関係は, 上記測定装置を用いて, CA熱電対を試料近傍に設置した不活性ガス雰囲気電気抵抗測定用容器を373, 473, 573及び673Kに設定した電気炉に挿入し, 容器内の温度が一定になるまで, 試料の比抵抗値と炉内温度を同時測定し, 室温を含めた5温度での比抵抗値を直線回帰し, Ti-50Vの比抵抗-温度直線を求めた (Fig.2-5)。比抵抗値から温度換算した際の誤差は最大5Kであった。

測温抵抗体と試料が直列になるように電流導線として白金線を点溶接し, 各測温抵抗体と試料の電圧接点に点溶接したMo線をパイレ

ックスガラス板上の各ターミナルに締め付けた。

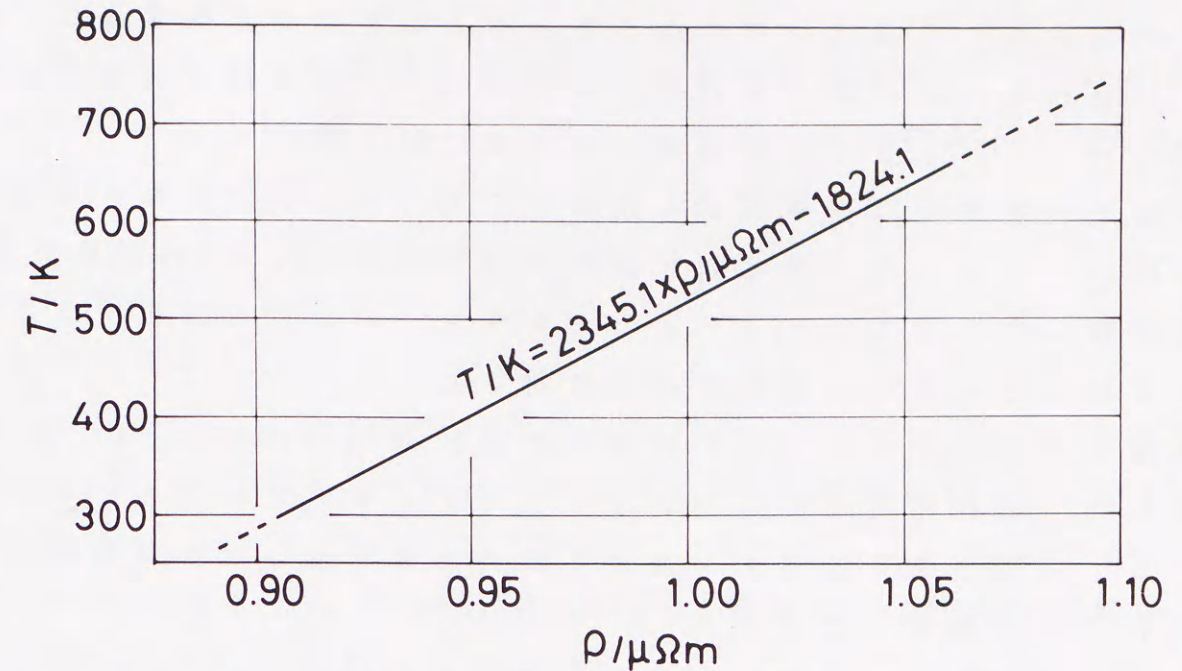


Fig.2-5 Resistivity-temperature regression line obtained from resistivity at five temperatures in quenched Ti-50V.

容器内は排気後, 高純度ヘリウムガスで置換し, 容器内を0.09MPaとした。最高973Kに保持した加熱用電気炉に測定用容器を挿入し, 9.8秒間隔で試料と測温抵抗体の比抵抗値を測定した。最高700Kで測定容器を炉から抜き出して空冷し, 空冷中にも測定を続行した。各測定データは解析プログラムで図化し,  $\omega_s$ の推定を行った。

### 2-3 液体窒素温度付近での熱伝導度測定

Fig.2-6に本研究室で作製した熱伝導度測定装置 (Fig.2-6(a)) と測定容器内部 (Fig.2-6(b)) の概略図を示す。

熱伝導度測定装置は測定用容器, 熱電対の起電力を測定するためのデジタルマルチメーター, ヒーター用電源の定電流発生装置および容器内を減圧するための真空排気装置で構成されている (Fig.2-6(a))。

試料形状は直径3mm, 全長60mmとした。試料の下部は銅製のヒートシンクに固定され, 試料上部はヒーターが固定される。ヒーター以

外からの熱流を避けるためのFRP製のヒートシンク支持棒は上部支持具に固定され、上部支持具中央と容器蓋との連結棒が通るように設置した蔓巻きバネは蓋の締め代との関係で、上部支持具、支持棒を経てヒートシンクをこれも銅製の容器底に押し付ける。

容器全体を測定時液体窒素に浸漬してヒートシンクを液体窒素温度に保つようにした。熱電対は試料に試料中央から約5mm間隔で2ヶ所点溶接した。またヒーターとヒートシンクの温度を監視するために、これら2ヶ所にも熱電対を取り付けた。

熱電対は低温での起電力の直線性の良好なAu-0.07%FeとCromelを使用した。温度測定は熱電対の起電力をデジタルマルチメーターで測定し、起電力値を起電力-温度換算表より作成した回帰直線の式を用いて温度換算した。

測定前に試料全体を液体窒素温度とするために、約3mPaまで減圧した後高純度ヘリウムガスで置換し、容器を液体窒素中に浸漬した。液体窒素温度になった時点で、容器内を真空排気装置により約3mPaに減圧した。

目標真空度への到達後ヒーターに16mAの電流を通電し、0.6ks間隔で各部の温度を測定した。最高21.6ks(6hr)測定を続けた。試料の2ヶ所の温度が各々一定になった状態が定常熱流状態であるので、その時の試料中央部の2ヶ所の温度から、温度差( $\Delta T$ )を求め、以下の式より熱伝導度( $\kappa$ )を算出した。

$$\text{熱伝導度 } (\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}) = Q \times l / (S \times \Delta T)$$

ただし、 $Q$ は入熱量、 $l$ は測温部間距離、 $S$ は試料断面積である。

21.6ks(6時間)以上測定を続けても定常状態にならない場合は、以下のようにして定常状態の温度を推定した。

まず、熱拡散方程式、 $\partial T / \partial t = \alpha (\partial^2 T / \partial X^2)$  ( $\alpha$ :熱拡散率)の特解の一つで、距離( $X$ )を一定にした場合と同じ形式となる式

$$T = E \exp(-t/\tau)$$

を得た。

実測した温度-時間曲線のデータを時間で差分し、その昇温速度曲線( $\Delta T / \Delta t$ - $T$ 曲線)より、 $\Delta T / \Delta t$ は時間ともに減少し、 $t \rightarrow \infty$ で $dT/dt=0$ の定常状態となるため上式を $t$ で微分した。

$$dT/dt = (-E/\tau) \exp(-t/\tau)$$

さらに両辺の対数をとると、

$$\ln(dT/dt) = \ln(-E/\tau) - t/\tau$$

$$-E > 0$$

( $dT/dt$ )を( $\Delta T / \Delta t$ )として、 $\ln(\Delta T / \Delta t)$ と $t$ の間で直線回帰し、 $E$ および $\tau$ を決定した。

この $E$ と $\tau$ を $T = E \exp(-t/\tau)$ 代入し、入熱直前 $t=0$ の試料温度 $T=T_0$ より定常状態時の各温度 $C_0$ を求めた。



### 第3章

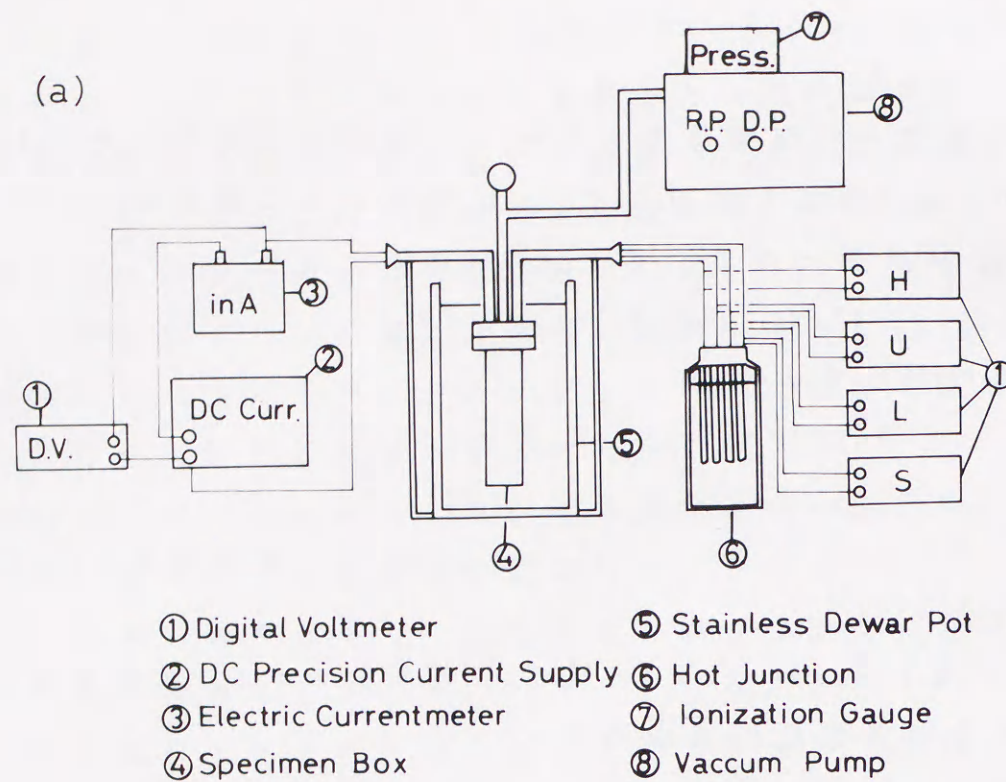
#### 焼入れ Ti-Mo合金の電気比抵抗の異常性とその模式図

##### 3-1 緒言

チタン (Ti) に、高温相の  $\beta$  相を安定化させる遷移元素である Mo, V または Nb などを添加し、室温まで  $\beta$  相を残留させた 2 元合金で、電気比抵抗が低温ほど高くなる、いいかえると比抵抗の温度依存性が負になるという異常性を示すことはすでに良く知られている。この異常性は、1950年代に Amesら<sup>(1)</sup>, Brotzenら<sup>(2)</sup>そして Yoshidaら<sup>(3)</sup>によってすでに報告されており、それ以後1960年代後半から1970年代前半にかけて金属学および金属物理学の分野の多くの研究者によって報告されている<sup>(4,5,6,7)</sup>。また最近は Ti-Mo合金に水素チャージした試料で、同様な電気比抵抗の異常性の研究報告もある<sup>(8)</sup>。

これら  $\beta$  型チタン合金の電気比抵抗の異常性の出現機構には、Williamsによる提案<sup>(9)</sup>と、HoとCollingsらによる提案<sup>(6)(7)</sup>とがあるが、両者とも室温付近より低温側で温度変化にともなって生成消滅する非熱的  $\omega$  相によるとしている。その機構について前者は伝導電子の減少、後者は電子の散乱によると解釈している。この提案を証明する電子顕微鏡的な観察例は若干報告されているが<sup>(10)</sup>、まだ最終的な結論は得られていない。しかしこれらの提案について、否定的な研究結果も報告されていない。従来の電気比抵抗の温度依存性の研究では、比抵抗は室温付近と液体窒素温度の2温度で測定されるが、これら2温度での抵抗比が測定される例が多く、温度を連続的に変えて比抵抗値測定を行った例は少ない。

合金組成にともなう非熱的  $\omega$  相の変化については、すでに花田の解説<sup>(11)</sup>によって準安定  $\beta$  相の塑性変形能と関連して論じられており、また飛田らによる非熱的  $\omega$  相的な incommensurate  $\omega$  相の提案<sup>(12)</sup>など多くの電子顕微鏡的研究があるが、本章では電気比抵抗変化のみに着目した。



① Digital Voltmeter  
② DC Precision Current Supply  
③ Electric Currentmeter  
④ Specimen Box  
⑤ Stainless Dewar Pot  
⑥ Hot Junction  
⑦ Ionization Gauge  
⑧ Vacuum Pump

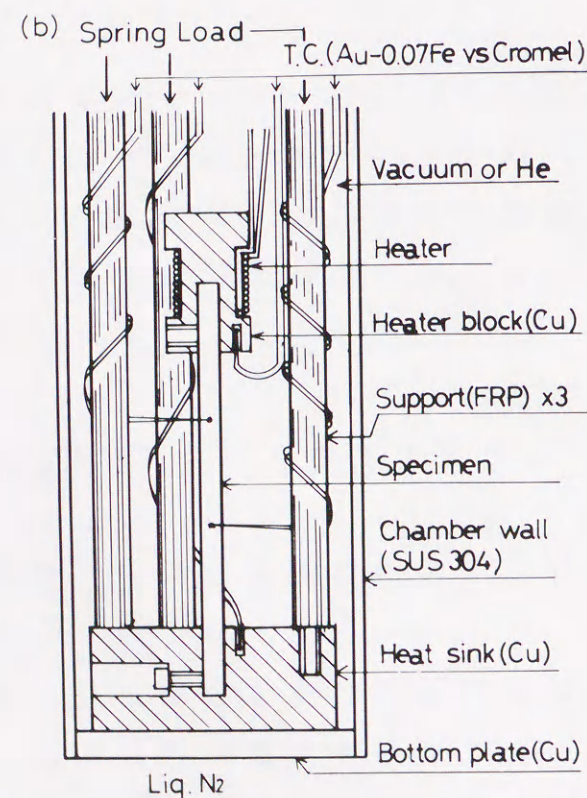


Fig. 2-6(a) Circuit diagram and apparatus for thermal conductivity measurement near 77K.  
(b) Scheme of thermal conductivity measurement apparatus near 77K.

本章では、Ti-Mo2元合金で系統的に組成を変化させた試料の比抵抗値を連続的に試料温度を変えて測定し、その結果より非熱的の相の冷却による生成、加熱による消滅の比抵抗への寄与を検討することを目的とした。

### 3-2 実験方法

試料の溶製には、ELI品位スポンジチタンとMo粉末をTable 3-1の組成に精秤し、圧縮成形後、アルゴン雰囲気での非消耗タングステン電極アーク炉を用いて溶解した。マクロ偏析を防ぐためにボタン状鑄塊を3回反転し、4回溶解した。

Table 3-1. Alloy marks, nominal compositions and chemical analyses.

Alloy mark	Nominal compositions		Chemical analysis
	Mo(mass%)	Mo(mass%)	Ti(mass%)
T 2 M	2	1.92	bal.
T 3 M	3	—	—
T 4 M	4	4.06	bal.
T 6 M	6	6.24	bal.
T 7 M	7	7.62	bal.
T 8 M	8	8.30	bal.
T 9 M	9	9.79	bal.
T 10 M	10	10.34	bal.
T 11 M	11	11.96	bal.
T 12 M	12	12.58	bal.
T 14 M	14	—	—
T 15 M	15	15.65	bal.
T 20 M	20	—	—
T 23 M	23	—	—
T 25 M	25	—	—

Oxygen content was not analyzed but empirically estimated to be ca. 0.1 mass%.

溶製したボタン状鑄塊は鑄造組織を均質化するために約1173Kで熱間鍛造、熱間圧延を行い、厚さ約3mmとした。試料は圧延材よりそれぞれの測定に適した寸法に切り出し整形した。溶体化処理は、全試料とも同じで、試料を約3MPaに減圧したシリカカプセルに封入し

1173K、3.6ks保持後、氷水中でカプセルを破碎することで焼入れた。電気比抵抗は室温と液体窒素温度の2定点測定と、液体窒素温度と423Kまたは523Kの温度範囲につき約0.03K/sの速度で連続昇降温をしながらその温度依存性を直流四端子法で測定した。サイズファクターは読み取り顕微鏡とマイクロメーターを用いた計測値より求めた。溶体化処理後の相構成は、室温でのX線回折によって同定した。

### 3-3 結果および考察

#### 3-3-1 焼入れ試料の比抵抗と組織の組成依存性

焼入れ後の組織を室温のX線回折により得たものの典型的な回折像をFig.3-1に示す。

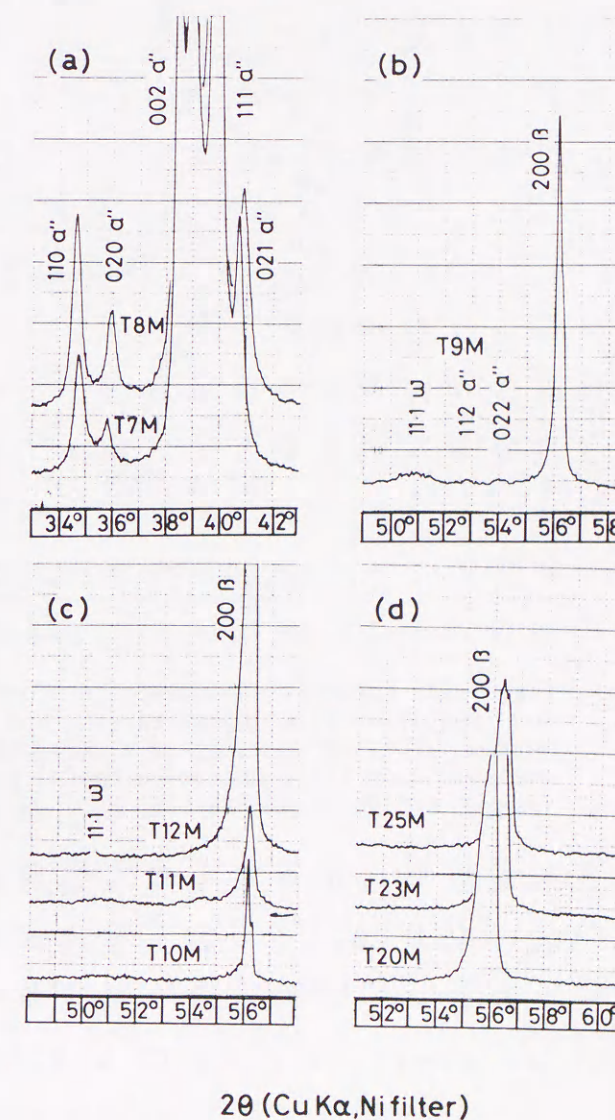


Fig.3-1 Typical X-ray diffraction profiles in Ti-Mo alloys quenched from 1173K.

図中には示していないが、4,6%Moまでは六方晶の $\alpha'$ マルテンサイトで、6%Mo以上でa)に示す斜方晶の $\alpha''$ マルテンサイトの回折線が認められた。8%から10%Moでb)に示すようにX線像には $\alpha''$ に加え $\omega$ 相や $\beta$ 相の回折線が認められた。さらにMo濃度が増加するとFig. 3-1 c), d)に示すように $\alpha''$ と $\omega$ 相の回折線が認められなくなり $\beta$ 相の回折強度が大きくなる。

Fig. 3-2に1173Kより焼入れた試料の電気比抵抗の組成依存性と、それぞれの相構成の同定結果を示す。

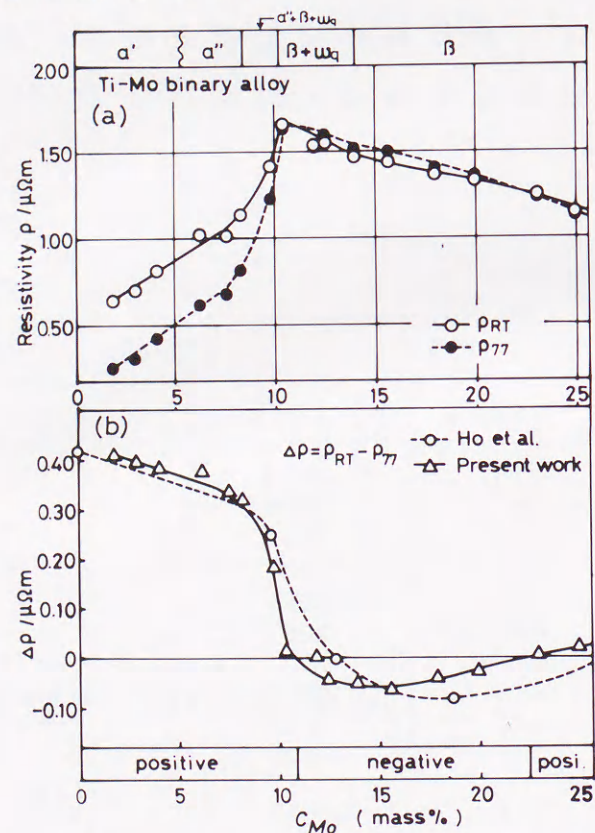


Fig.3-2(a) Composition dependence of electrical resistivity and identified phase constitution, and (b) Differences between  $\rho_{RT}$  and  $\rho_{LN}$  ( $\Delta\rho = \rho_{RT} - \rho_{LN}$ ) in Ti-Mo alloys quenched from 1173K. Open circles (O) plotted values obtained from Ho and Collings' data.

比抵抗は8%までMo濃度の増加にともなって直線的に増加しており、液体窒素温度(LN)と室温(RT)での測定値は通常の金属と同様、低温の値が高温の値より低い。この部分の組成依存性は、 $\rho_{RT}/\mu\Omega \cdot m = 0.5168 + 0.07263C_{Mo}/\text{mass}\%$ ,  $\rho_{LN}/\mu\Omega \cdot m = 0.09166 + 0.08129C_{Mo}/\text{mass}\%$ で表され、 $C_{Mo}=0$ の値は、0.1mass%程度の酸素を含む工業用純

チタンの値に近い。この組成範囲の試料の2定点での比抵抗値の差( $\Delta\rho = \rho_{RT} - \rho_{LN}$ )はFig.3-2下段に示すように大きな正の値であり、Mo濃度の増加にともなって徐々に減少している。また、2種類のマルテンサイトの構造の違いによる比抵抗の差は認められなかった。

残留 $\beta$ 相や $\omega$ 相が認められ始める8%から10%Moで比抵抗の増加の傾きが大きくなり、 $\Delta\rho$ は急激に減少し、10%Mo付近で極大を示した比抵抗値は25%MoまでMo濃度の増加とともに徐々に減少する。一般には、全率固溶体合金の電気比抵抗はNordheim則に従い、50at%の付近で比抵抗値は極大となる<sup>(13)</sup>。しかし、Fig.3-2の結果ではMo濃度が10%Mo(ca.5at%Mo)付近で極大値を示しており、Nordheim則に従っていない。この現象は $\beta$ -Ti合金ではしばしば観察されており、Hoら<sup>(6)</sup>は、 $\omega$ 相の存在によると考えている。また極大値を過ぎた12%~20%の比抵抗値は通常の金属とは異なり、液体窒素温度の値が室温の値より大きくなる現象を示し、 $\Delta\rho$ の値は、Mo濃度の増加にともなって減少し、約14%Mo付近で極小を示した後増加する。破線で示すHoらによって報告<sup>(6)</sup>された結果と比較すると、 $\Delta\rho = 0$ を示す組成は本実験結果の方が低Mo側に存在しているが、曲線形状は良く似ている。

$\Delta\rho = 0$ を示す組成の不一致は試料作成に用いた原料の純度の違い、作成された合金の酸素、水素などの侵入型不純物量<sup>†</sup>の違い、そして溶体化処理温度および冷却速度の違い<sup>††</sup>などの影響が考えられる。これらの結果より、 $\Delta\rho$ が負の値を示すという現象を焼入れによって得られた組織と関連させて考えると、この現象が準安定 $\beta$ 相に関

<sup>†</sup> Hoらの試料は本研究で溶製した試料と $\Delta\rho$ の値を比較すると、かなり高純度であると推察される。しかし工業的には本研究の試料程度の酸素含有量の合金が多く、実用的には利用価値があると考えられる。

<sup>††</sup> Hoらは5~7at%Moで1273K, 10~20at%Moで1473Kから氷塩水中に冷却している。

係していることは明かである。Fig.3-2の23%Mo以上で $\Delta\rho$ が正となることは、Mo濃度の増加による $\beta$ 相の安定性向上の結果である。逆にいうと、 $\Delta\rho$ が負の値を示すことは $\beta$ 相の不安定性の1つの指標と考えられる。

### 3-3-2. 急冷試料の比抵抗の温度依存性

Fig.3-3に1173Kより焼入れられた試料の液体窒素温度から約420Kまでの比抵抗の温度依存性を示す。

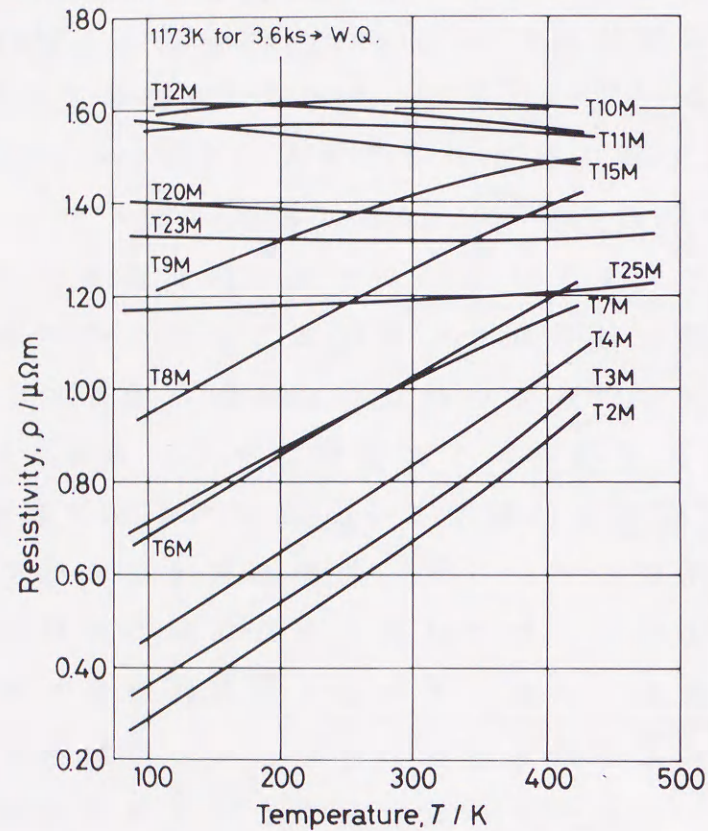


Fig.3-3 Temperature dependences of electrical resistivity in Ti-Mo alloys quenched from 1173K.

組織に六方晶 $\alpha'$ マルテンサイトと斜方晶 $\alpha''$ マルテンサイトのどちらかが含まれているT2M~T9Mの試料の比抵抗は温度とともにほぼ直線的に増加している。それに対してマルテンサイトの回折線が認められず、 $\beta$ 相の回折線が比較的強い他の試料は、全温度範囲で比抵抗値が高く、温度依存性が極端に小さくなる。

Fig.3-4にこれらの内の代表的な曲線を比抵抗軸のスケールを拡大して示す。

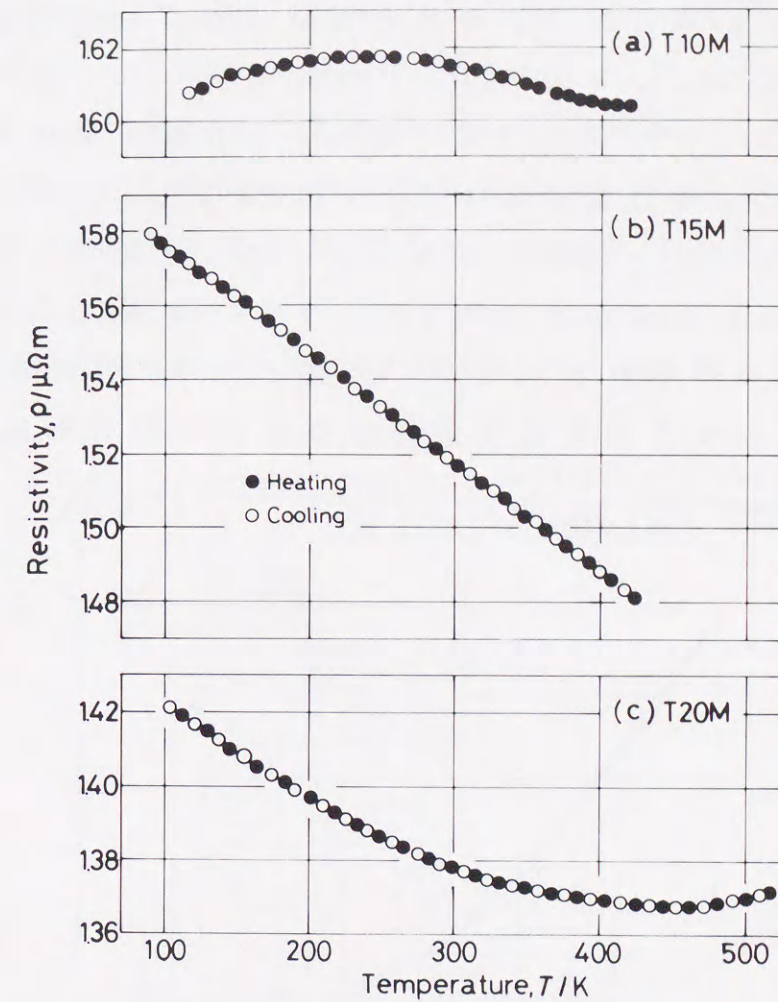


Fig.3-4 Three typical curves of anomalous temperature dependences. (a) Maximum type, (b) negative type and (c) minimum type.

(a)のT10Mは温度依存性が正から負に変化する極大型の曲線を示す組成の合金で、この合金以外にT11Mでも同様な比抵抗値変化が認められた。これらの合金の焼入れ組織は室温で $\beta + \omega$ の2相であった。また極大を示す温度はT10Mが250K、T11Mが210Kであった。(b)のT15Mは測定された温度範囲で負の温度依存性を示す。これと同様な温度依存性はT12MとT14Mにも認められた。これらの合金の焼入れによって得られた相は、室温でのX線回折によっては $\beta$ 相のみであった。同じ $\beta$ 単相組織の合金でも(c)に示すT20Mは温度依存性が低温側での負から高温側での正に変化し、極小型の曲線となり、この合金以外にT23Mでも同様な依存性が得られた。

Fig. 3-4(a)(b)(c)の各温度依存性曲線はそれぞれの測定温度範囲での繰り返し測定によるヒステリシスを示さず、完全に可逆的であった。したがって、これらの合金で認められた比抵抗の異常な温度依存性は時効などの拡散変態によるものではなく、完全に可逆的でヒステリシスを持たない変態によるものであると考えられる。Fig. 3-4の(c)で認められた極小値に関して、T20MをRUN1からRUN5まで最高昇温温度を50Kずつ上昇させながら室温との間で昇降温測定をした結果、Fig. 3-5に示すとおり温度依存性は最高523Kまで完全に可逆

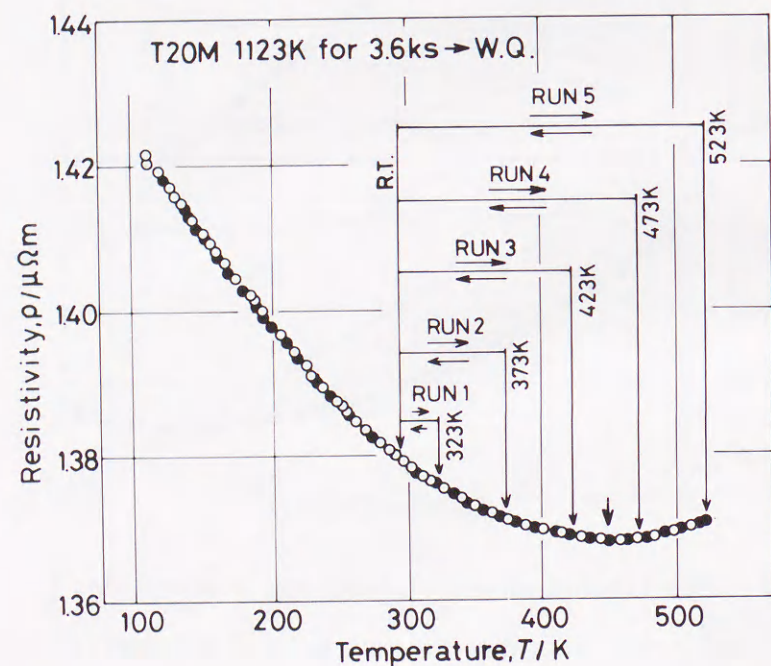


Fig.3-5 Determination of the temperature of resistivity minimum avoiding aging phenomena. Resistivity measurement during heating and cooling was repeated five times upper limit with 50K interval.

的で、依存性曲線の不一致も生じず、極小を示す温度もほとんど変化しなかった。しかし、523K以上の昇温により依存性曲線は不一致を生じた。したがって、この組成範囲の合金で測定温度範囲内に現れている極小値は時効などの拡散変態によるのではなく、完全に可逆的でヒステリシスを持たない変態と関連していると考えられる。

これらの比抵抗の温度依存性測定結果より考察すると、比抵抗を上昇させている要因は温度の低下とともに無拡散的に変態して生成

し、低温での変態であり、ヒステリシスが無いか極めて小さいことから、この変態を行わせる駆動力はかなり小さいものであると考えられる。これらの考察は、先に紹介した諸提案<sup>(6)(7)(9)</sup>の比抵抗の負の温度依存性が非熱的ω相の生成によるという考え方と良く一致しており、その生成量や変態温度区間の組成による違いが種々の温度依存性曲線として現れたと考えられる。

Table 3-2は各組成の合金について、3～4区間に分割した温度区間での比抵抗の平均温度係数( $\delta\rho/\delta T$ )を示す。

Table 3-2 Average temperature coefficients of resistivity,  $\delta\rho \times \delta T^{-1}/10^{-2} \mu\Omega m \times K^{-1}$ ; in various temperature ranges.

Alloy Mark	Temp. range			
	200K 100K	300K 273K	423K 300K	573K 423K
T2M	0.188	0.200	0.195	----
T3M	0.195	0.204	0.195	----
T4M	0.168	0.152	0.198	----
T6M	0.159	0.167	0.167	----
T7M	0.149	0.148	0.146	----
T8M	0.160	0.174	0.146	----
T9M	0.120	0.074	0.065	----
T10M	0.012	-0.007	-0.009	----
T11M	0.010	-0.011	-0.020	----
T12M	-0.010	-0.022	-0.028	----
T14M	-0.024	-0.027	-0.029	----
T15M	-0.030	-0.032	-0.031	----
T20M	-0.014	-0.007	-0.003	0.011
T23M	-0.006	-0.0001	0.010	0.018
T25M	0.012	0.013	0.015	0.025

1 温度区間について見ると、温度係数はMo濃度の増加とともに小さくなり、負の値を示した後、再び正の値に戻る。太線で示したそれらの境界は、第1から第3温度区間にかけて温度が上昇するほど低濃度側へ移動している。またT14Mの第1温度区間の係数はT11Mの第3温度区間の係数とほぼ等しい。したがって合金濃度を増加させることにより、時効のために測定不可能なより高温度域での低濃度合金の温度係数をある程度推定できる。

### 3-3-3 $\beta$ 型合金の比抵抗の負の温度依存性の定性的解釈

Fig.3-4に示した $\beta$ 相を含む試料の電気比抵抗の温度依存性曲線は同一温度範囲で測定した場合、Fig.3-6(a)に示す3つのタイプに大別できる。 $\beta$ 相を残留させる濃度範囲で、濃度の低い合金(Low alloy)は、極大型で最大の比抵抗値、濃度の高い合金(High alloy)では極小型で比較的低い比抵抗値を示し、その中間の濃度の合金(Medium alloy)は測定温度範囲全域での負の勾配と中間の比抵抗値を示す。Table 3-2の温度係数で示したように温度領域の違いによる温度係数の変化は合金濃度を变化させた場合の温度係数の変化とほぼ対応していると考えられ、低濃度合金の温度依存性曲線を低温領域、高濃度合金の曲線を高温領域、そして中間の濃度の合金の曲線をその間の温度領域にそれぞれ移動すると、Fig.3-6(a)に示した3本の温度依存性曲線はFig.3-6(b)の一本の曲線として表わすことができる。すなわち、本研究での測定温度範囲全域で負の依存性を示した合金でも充分な高温では非熱的 $\omega$ 相は完全に消滅し、充分な低温では生成が飽和してそれぞれ正の温度依存性を示すはずである。もしFig.3-4で示した温度依存性を液体窒素温度より低い温度や、時効現象の影響を受けずにより高温まで測定できた場合、Fig.3-6(b)のような温度依存性曲線が得られるであろう。しかし実際は本合金を高温まで測定すると時効などの拡散変態が生じ、焼入れによる残留 $\beta$ 相本来の比抵抗の温度依存性は得られなくなる。本研究では、系統的に濃度を变化させた試料の比抵抗を拡散変態をしない一定の温度範囲で測定し、Fig.3-6(b)の仮想曲線を導出した。ここで示したような比抵抗の温度依存性曲線はComettoらがZr-Nb合金について提案<sup>(14)</sup>しているが、本研究ほど詳細な測定結果より得られたものではない。

Fig.3-6(b)の温度依存性の仮想曲線は定性的に、Fig.3-7に示すような直線(B)と曲線(A)の和と考えられる。直線(B)は安定 $\beta$ 相が示す直線的な正の温度依存性を表し、曲線(A)は温度変化にともなって生成消滅する非熱的 $\omega$ 相に関連した比抵抗変化を表す。Williamsらは、

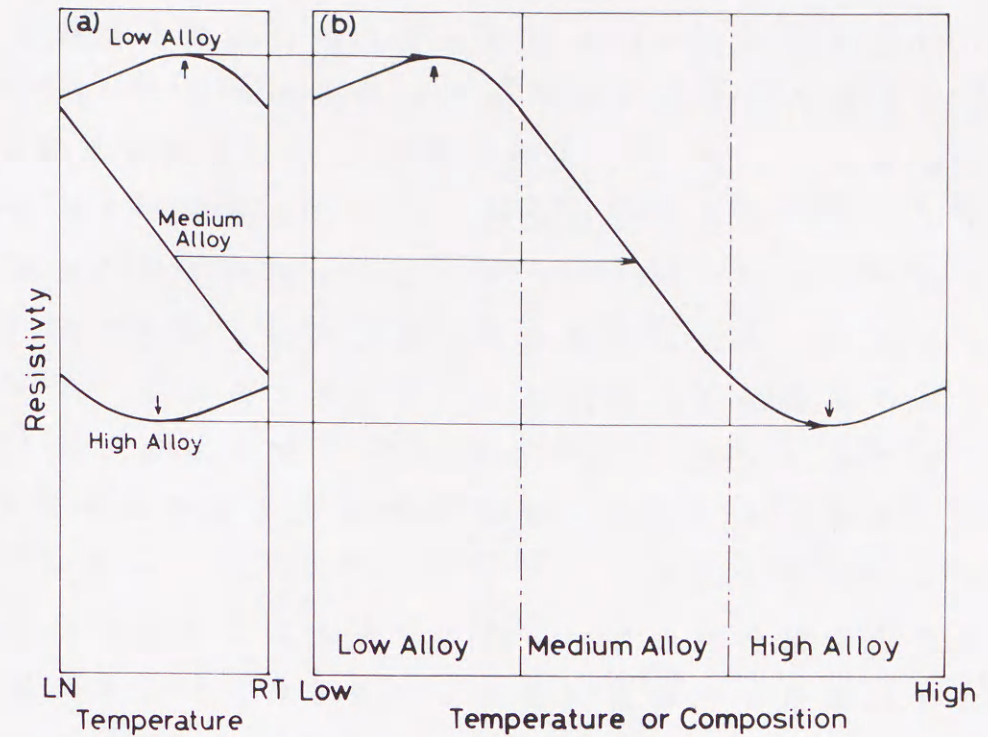


Fig.3-6 (a) Schematic representation of change of temperature dependence with composition. (b) Hypothetically constructed model for interpretation of transition in temperature dependence with alloy composition.

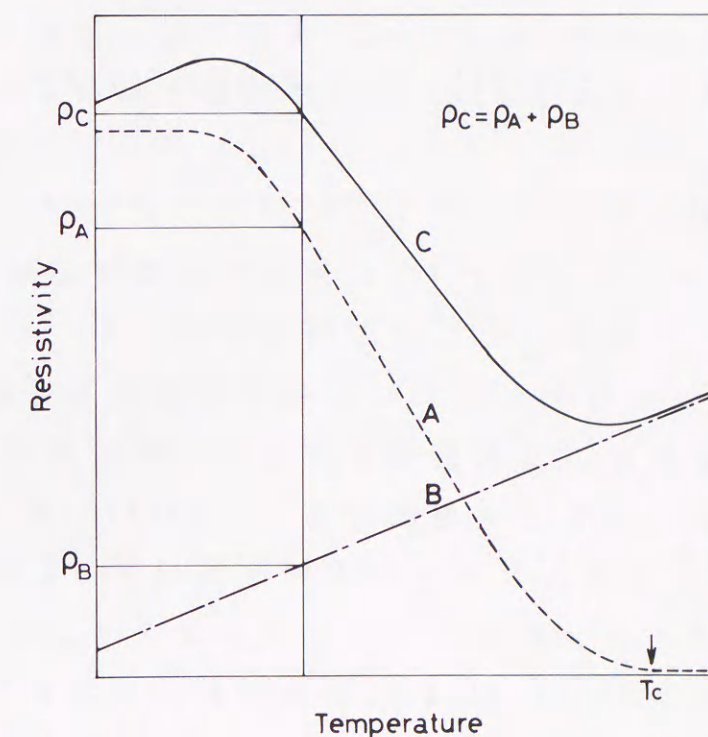


Fig.3-7 Schematic temperature dependence curve with maximum and minimum. A: Increasing resistivity associated with formation of athermal- $\omega$  phase on cooling. B: Linear normal dependence of stable  $\beta$  phase.

非熱的の相の構造が共有結合的であるため自由電子を捕獲し、その結果として比抵抗を増加させ、さらに非熱的の相は一種の格子欠陥であると提案している<sup>(9)</sup>。また非熱的の相の生成消滅は完全に可逆的でヒステリシスを示さない変態であることは多くの研究者によって報告されている<sup>(6)(9)</sup>。したがって、非熱的の相は温度低下にともなって生成し、共有結合構造の領域を増加させるため、その生成量と比抵抗の増加量は比例関係にあると考えられる。さらに非熱的の相が一種の格子欠陥“line defect”<sup>(9)</sup>であるならば、それによってβ相が本来示すであろう直線(B)のような温度依存性にはほとんど影響しないと考えられる。

2相合金の電気伝導度は、一次の近似としては各相の体積率と電導度または比抵抗との線形関数として表され<sup>(13)</sup>、また最近では多くの研究者によって理論的解析が試みられている<sup>(15)</sup>。これらの場合は、普通の結晶粒程度の第2相粒子サイズを対象とした模式図であり、非熱的の相のように第2相の粒子サイズが非常に小さい場合には、Al合金でのG.P.Zoneのような電荷キャリアの異常散乱が起こるとする模式図<sup>(6)</sup>もあるが、非常に粗い近似として両者の比抵抗が相加的に寄与するとFig.3-7の模式図では仮定した。

### 3-4. 結言

1173Kより焼入れられたTi-Mo合金で、電気比抵抗の組成と温度依存性を測定した結果次のことが明かとなった。

1. 1173Kより焼入れされ、β相が残留する組成範囲のTi-Mo合金で、液体窒素温度の比抵抗値が室温の比抵抗値より大きい、いわゆる負の温度依存性を示す範囲は約10~23%Moであった。
2. 1173Kより焼入れされ、β相が残留するTi-Mo合金の比抵抗の温度依存性は、合金組成によって次の3タイプに大別できた。
  - i) 低濃度合金(T10M、T11M)、温度依存性が正から負に変化し極大比抵抗値を示す。
  - ii) 中濃度合金(T12M~T15M)、温度依存性が測定温度範囲全域で負

を示す。

iii) 高濃度合金(T20M、T23M)、温度依存性が負から正に変化し極小比抵抗値を示す。

3. 比抵抗の温度依存性に見られる極大値、極小値は時効などの拡散をともなう時効現象によって現れるのではなく、無拡散な変態現象と関連し、拡散変態が生じるまで、温度依存性曲線は完全に可逆的であった。

4. 1173Kより焼入れされたTi-Mo合金で現れる負の温度依存性は、安定β相の直線的な正の温度依存性と、非熱的の相の生成消滅に関連した比抵抗変化の和で定性的に表現できることを提案した。

### 参考文献

- (1) S.L.Ames and A.D.McQuillan: Acta Met., 2(1954), 831.
- (2) F.R.Brotzen, E.L.Harmon, jr. and A.R.Troiano: Trans. AIME, 203.(1955), 413.
- (3) S.Yoshida and Y.Tsuya: J. Phys. Soc. Japan, 11(1956), 1206.
- (4) R.R.Hake, D.H.Leslie and T.G.Berlincourt: J. Phys. Chem. Solids, 20(1961), 177.
- (5) U.Zwicker: Metallwissenschaft und Technik, 18(1964), 941.
- (6) J.C.Ho and E.W.Collings: Phys. Rev., B6(1972), 3727.
- (7) E.W.Collings: Phys. Rev., B9(1974), 3989.
- (8) C.Hayman and W.W.Gerberich: Met. Trans., 16A(1985), 187.
- (9) J.C.Williams, D.de Fontaine and N.E.Paton: Met.Trans., 4(1973), 2701.
- (10) D.de Fontaine, N.E.Paton and J.C.Williams: Acta Met., 19(1971), 1153.
- (11) 花田修治: 日本金属学会会報, 25(1986), 755.

- (12) M.Hida and E.Sukedai: Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy (1986, Kyoto); J. Electron Microscopy, 35(1986), 859, (Supplement).
- (13) ジョン ウルフ編, 永宮健夫監訳: 材料科学入門 I V 電子物性, 岩波書店, 東京, (1968), p. 78.
- (14) J.D.Cometto, G.L.Houze, jr. and R.F.Hehemann: Trans. AIME, 233(1965), 30.
- (15) K.Yoshida: J. Phys. C: Solid State Phys., 15(1982), L87.

## 第 4 章 焼入れ Ti-Nb 合金の比抵抗の 負の温度依存性の模式図と その応用

### 4-1 緒言

$\beta$  型チタン合金では, 電気比抵抗 ( $\rho$ ) の見かけの負の温度依存性 (Negative Temperature Dependence; 以後 NTD と省略する) がしばしば報告されているが<sup>(1)~(6)</sup>, , 多くの場合, 液体窒素温度での比抵抗 ( $\rho_{LN}$ ) の値が室温での比抵抗 ( $\rho_{RT}$ ) より大きいことに基づいている. ところが  $\rho_{LN} < \rho_{RT}$  で見かけは正常な温度依存性を示す場合にも, 比抵抗の温度依存性曲線にある種の異常が観察されることがある<sup>(1)</sup>. この比抵抗の異常の原因は, 室温以下の温度変化により, 生成消滅する非熱的  $\omega$  相<sup>(7)(8)</sup> によると考えられている. 非熱的  $\omega$  相による比抵抗増加の機構について, Williamsらは共有結合的な構造を有する非熱的  $\omega$  相の存在が伝導電子の減少をもたらすと考え<sup>(9)</sup>, Collingsは, 非熱的  $\omega$  相に関連したフォノンにより電子が散乱される<sup>(2)</sup>と考えているが, そのどちらも非熱的  $\omega$  相に関連している点は同じである. 前章は上述の立場から, Ti-Mo2元合金の電気比抵抗の温度依存性を系統的かつ詳細に測定し, そのNTDについて定性的な解釈を与えた<sup>(10)(11)</sup>. 非熱的  $\omega$  相の可逆的な変態については, de Fontaineらによって冷却ホルダーを用いた制限視野回折により, 非熱的  $\omega$  相からの反射が温度変化で生成消滅することを確認している<sup>(12)</sup>.

本章で取り上げた  $\beta$  型 Ti-Nb 合金の NTD について最初に報告した Amesら<sup>(13)</sup>は, 非熱的  $\omega$  相変態を考慮せず残留  $\beta$  相組織との関連を強調している. Balcerzakら<sup>(14)</sup>は, Amesら<sup>(13)</sup>が残留  $\beta$  相のみと報告した組成の合金で, 斜方晶  $\alpha''$  マルテンサイト<sup>(15)</sup>が  $\beta$  単相の温度領域からの焼入れによって形成されること, および同一組成の



合金でも溶体化処理温度が低いと $\alpha''$ が形成されることを報告した。さらにBaker<sup>(16)</sup>によってTi-35mass%Nb合金でAmesら<sup>(13)</sup>と同じ1173Kからの急冷で、 $\alpha''$ が形成されることが報告された。このようなわずかな熱処理や組成の違いが $\alpha''$ の形成に影響し、焼入れ後の相構成が変化する。相構成の違いが比抵抗の温度依存性にどのような影響を与えるかは興味深い問題である。

一方実用Ti合金にとって重要な $\beta$ 安定化元素であるV<sup>(1)(2)</sup>やMo<sup>(3)(4)</sup>を含むTi合金での負の温度依存性については、NTDが準安定 $\beta$ 相の存在<sup>(17)</sup>やその時効挙動<sup>(1)(5)</sup>を検討する上で良い指標になるので多数の研究がある。しかしTi-Nb2元系のNTDについては、Amesら<sup>(13)</sup>以後報告を見出せない。

本章では、負の温度依存性をも含めた比抵抗の異常性と焼入れ組織を構成する相、特に非熱的 $\omega$ 相の関連<sup>(18)</sup>についてさらに検討を加え、比抵抗の負の温度依存性の模式図をさらに発展させるために、既報のTi-Mo合金<sup>(10)(11)</sup>と同様な比抵抗の温度依存性の測定を、数種類の組成のTi-Nb合金について行った。さらに、その模式図を応用して、Nb含有量の異なる2, 3の合金で非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度 $\omega_s$ <sup>(11)(18)</sup>と終了温度 $\omega_f$ <sup>(11)</sup>の推定を試みた。

#### 4-2 実験方法

合金溶製と試料の作製方法は前章のTi-Mo合金の場合<sup>(10)(11)</sup>と同様である。Table 4-1に合金の呼称、目標組成とその化学分析結果を示す。試料は約3mPaに排気した石英ガラスカプセル中で1073Kに3.6ks保持後氷水中でカプセルを破碎して急冷した。

焼入れた合金の相構成は室温での光学顕微鏡観察およびX線回折により同定した。電気比抵抗も第3章のTi-Mo合金と同じ方法<sup>(10)(11)</sup>で、液体窒素温度と室温の2定点での値と、液体窒素温度と最高560Kまでの間の温度依存性を測定した。

Fig.4-1は比抵抗の昇降温測定の一例を示す。ただし昇降温速度は0.03K/sである。この場合393Kまでは比抵抗の温度変化が可逆的であ

るため、残留 $\beta$ 相の分解または $\alpha''$ の逆変態が起こっていないと判断した<sup>(12)</sup>。

Table 4-1 Alloy marks, nominal compositions and chemical analyses.

Alloy marks	Nominal compositions	Chemical analyses	
	Nb/mass%	Nb/mass%	O/mass%
T20N	20	19.94	0.099
T25N	25	26.01	0.091
T30N	30	30.21	0.096
T35N	35	35.40	0.072
T40N	40	39.83	0.089
T45N	45	45.39	0.053
T50N	50	50.47	0.092

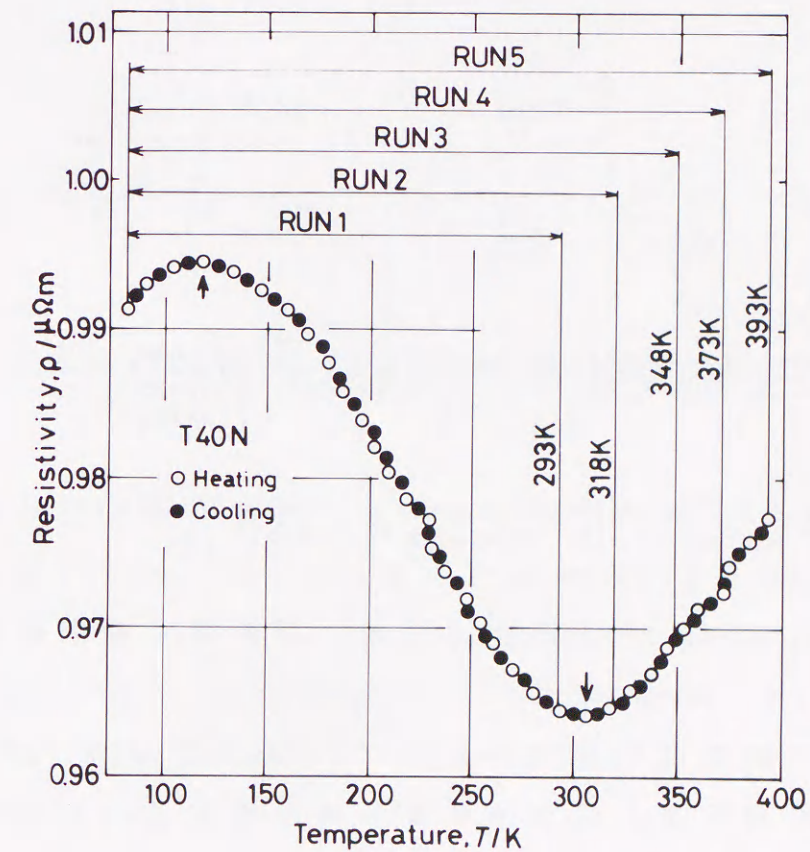


Fig.4-1 Method of determination of  $\rho$ -T curve without hysteresis.

また、T40N合金では、試料温度を123Kまで冷却できる2軸傾斜ホルダーを用いて、温度低下による電子線回折像の変化を観察し、マイクロ組織観察も同時に行った。厚さ0.5~1mmの試料は比抵抗測定用試料と同様に溶体化処理し、溶体化処理後機械研磨で厚さ約0.1mmにし、窓わく法電解研磨により薄膜にした。観察は日本電子製JEM-2000FXを用い、200kVで行った。

### 4-3 結果および考察

#### 4-3-1 焼入れ試料の相構成と比抵抗の組成依存性

Fig.4-2に1073Kから焼入れた試料の代表的なX線回折結果を示す。T20NではNb濃度の低い合金で見られる $\alpha''$ 斜方晶マルテンサイトの回折線のみが認められ、T30Nでは斜方晶性の異なった $\alpha''$ と $\beta$ 相の回折線が認められる。

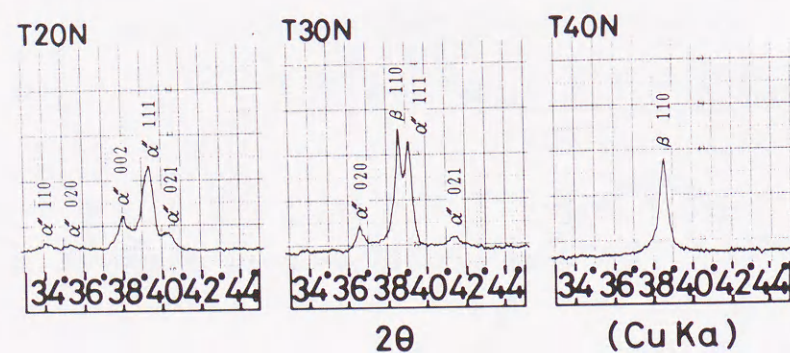


Fig.4-2 X-ray diffraction profiles showing the decrease of  $\alpha''$  martensite with increasing Nb content.

T40Nでは、図示した回折角の範囲で $\beta$ 相の回折線のみが認められたが、後に述べるように、この試料には少量の $\alpha''$ が存在する可能性がある。これらの結果はBalcerzakら<sup>(14)</sup>のものとはほぼ一致している。光学顕微鏡組織観察では、X線回折とほぼ一致して、T20Nではマルテンサイト組織が明瞭に見られた。

Fig.4-3は相構成と室温(約300K)および77Kの2定点での比抵抗の組成による変化を示す。Nb量の増加とともに $\rho_{RT}$ は30%まで $\rho_{LN}$ は40%まで増加し、それぞれ極大値を示した後減少する。焼入れ状態で

の組織との対応は、 $\alpha''$ マルテンサイト単相の場合には、Nb量の増加とともに $\rho_{LN}$ 、 $\rho_{RT}$ 共に増加し、 $\beta + \alpha''$ 2相組織では $\rho_{LN}$ は増加するが $\rho_{RT}$ は減少を示し、 $\beta$ 単相組織では $\rho_{LN}$ 、 $\rho_{RT}$ 共に減少する。

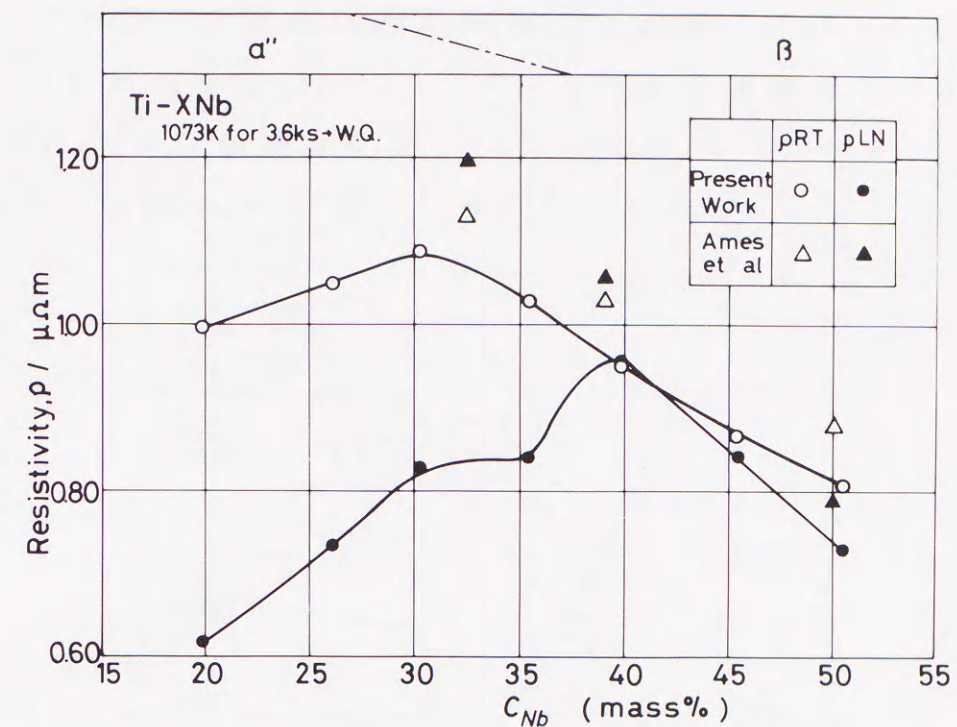


Fig.4-3 Composition dependence of resistivity and phase constitution after water quenching from 1073K.

しかし、同じ $\beta$ 単相領域でも、2定点での見かけの温度依存性はT40NのみがNTDを示し、その他の合金では一見正常なものであった。

Amesら<sup>(13)</sup>による結果はFig.4-3に併せて示したように、32.7%と39.3%Nb合金で負の温度依存性と $\beta$ 単相組織が認められており、我々の結果と異なる。このような焼入れ組織や比抵抗の温度依存性の違いは、合金原料の純度の差、すなわち侵入型不純物の量の多少、または $\alpha''$ のMs点付近の冷却速度の相違によると考えられる。

Fig.4-3に示したように、T45NとT50Nは $\beta$ 単相であるがNTDを示さない。しかし、 $\rho_{RT}$ と $\rho_{LN}$ の差は $\alpha''$ 単相組織のT20NやT25Nに比較して著しく小さい。この様な合金について連続的な温度依存性を測

定すれば、見かけは正常な温度依存性の場合にも、比抵抗-温度曲線 ( $\rho-T$  曲線) になんらかの異常が現れることがTi-Moで提案した模式図<sup>(10)(11)</sup>からも期待される。

#### 4-3-2 比抵抗の温度依存性

Fig.4-4に1073Kから焼入れた試料の350K以下で測定された電気比抵抗の温度依存性曲線を示す。

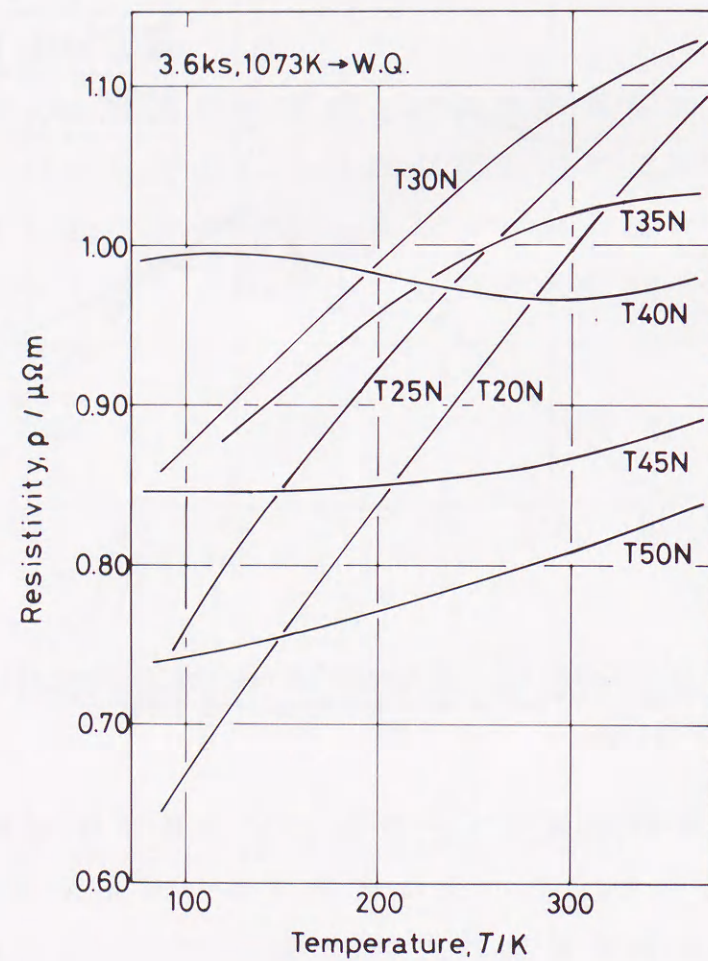


Fig.4-4 Relation between resistivity and temperature.

† Amesらは1273K, 252ksの均一化処理後、カプセル中で水冷し、1173K, 0.9ks錫浴中の溶体化処理後水冷で、33と39mass%Nb合金が $\beta$ 単相になったとしている。

$\alpha'$  単相組織のT20NおよびT25Nの比抵抗は温度の上昇とともにごくわずかに上に凸な曲線をえがいて増加する。 $\alpha'$ と残留 $\beta$ 相の2相組織であるT30NとT35Nの比抵抗の値は、ある温度までは直線的に、それ以上では下に凹な放物線的に増加する。

見かけ上、残留 $\beta$ 単相組織のT40N, T45NおよびT50N合金では、比抵抗の温度勾配は小さい。

Fig.4-5に、最高加熱温度を573Kにした時のT40Nの $\rho-T$ 曲線を、比抵抗軸のスケールを拡大して示した。

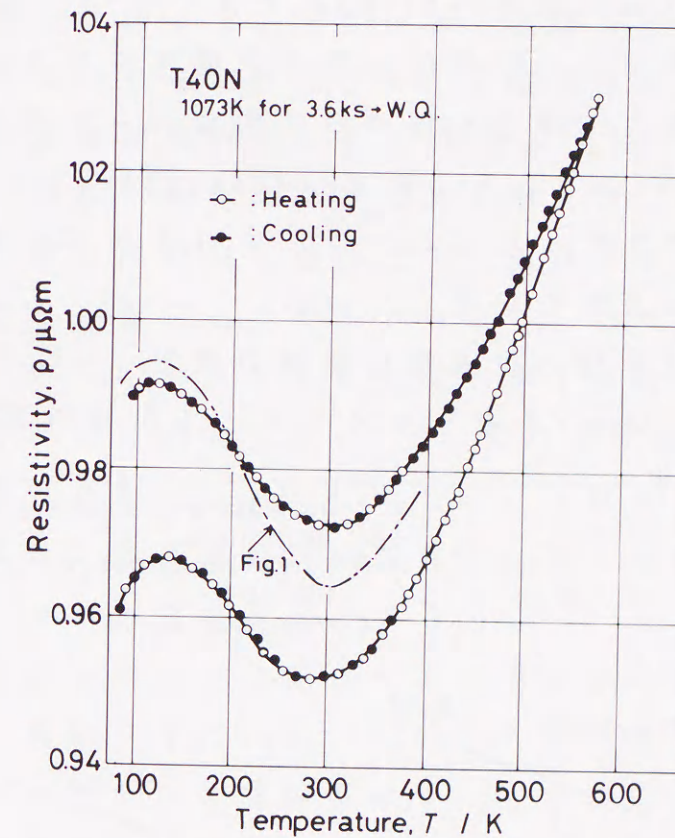


Fig.4-5 The  $\rho-T$  curve of T40N showing a minimum and a maximum of  $\rho$  between LN and RT. Chain line is the curve of T40N in Fig.4-1.

比抵抗の極大は140K付近に、極小が290K付近に観察された。測定中の $\alpha'$ マルテンサイトの逆変態、または拡散をともなう $\beta$ 相の分解と考えられる現象によって、573Kまでの加熱後の冷却時には比抵抗値が高い側にずれるが、加熱時と同様の形状の曲線が得られた。ま

た、別試料で測定したFig.4-1の曲線も、図中に破線で示したように、サイズファクター誤差による比抵抗値のずれはあるが、極大および極小温度は良く一致している。以上の結果、比抵抗が極小極大を示すことは、非熱的 $\omega$ 相の生成開始( $\omega_s$ )と終了( $\omega_f$ )の温度の存在を示唆しており、573Kまでの加熱による比抵抗値の高い側へのずれは、拡散をともなう相分解をもたらす $\beta$ 相中のNb濃度の変化<sup>(17)</sup>だけでなく、非熱的 $\omega$ 相が加工により生成するという報告<sup>(7)(8)</sup>から、加熱による $\beta$ 相の格子不安定性のなんらかの変化も影響していることを示唆している。前章のTi-Mo系では<sup>(10)(11)</sup>、仮想的な安定 $\beta$ 相の直線的な温度依存性を非熱的 $\omega$ 相の影響に重複させて、数組成の合金の曲線から極大、極小を持つ模式的な $\rho-T$ 曲線を合成した。しかしTi-Nb合金系では、適当な組成(=40mass%)の1つの合金でこの曲線を得ることができた。このことは、これまでに提案された模式図<sup>(10)(11)(18)</sup>の正当性を支持している。

#### 4-3-3 非熱的 $\omega$ 相の生成温度範囲の推定

Fig.4-6は $\omega_s$ および $\omega_f$ を書き加えた $\rho-T$ 曲線の模式図を示す。

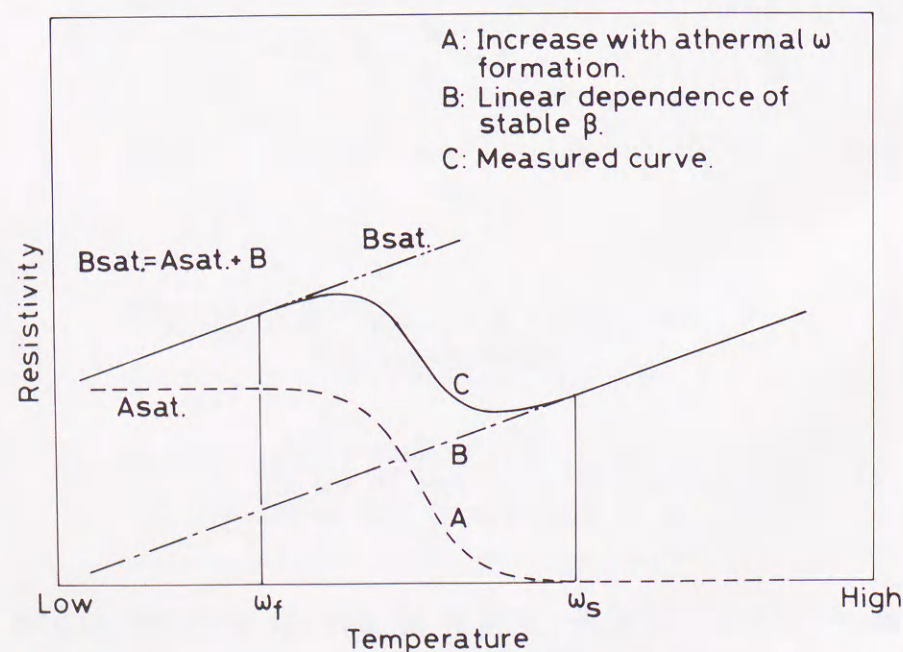


Fig.4-6 Schematic representation of resistivity change accompanied with the formation of athermal  $\omega$ .

作業仮説として、安定な $\beta$ 相については、図中に直線Bで表した比抵抗の直線的な正の温度依存性を仮定する。直線Bを実測された曲線Cから推定できる時は、CからBを引くことにより曲線Aを得ることができる。曲線Aで表される比抵抗は冷却によって形成される非熱的 $\omega$ 相量に比例して増加する。冷却にともなう曲線Aの増加開始点が非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度 $\omega_s$ となる。

非熱的 $\omega$ 相の生成終了温度 $\omega_f$ は曲線Aが再び温度軸と平行になる温度と定義される。つまり比抵抗値の増加が前述したように非熱的 $\omega$ 相の生成量に比例しているならば、曲線Aが温度軸と平行となる温度は非熱的 $\omega$ 相の生成が完了した温度を示しており、マルテンサイト変態での逆変態開始温度 $A_f$ と同様に定義できる。しかし生成終了温度以下で試料の全体積が非熱的 $\omega$ 相になっている必要はない。高濃度合金では、準安定 $\beta$ 相のごく一部が非熱的 $\omega$ 相になっただけで、 $\beta$ 相の格子が安定化されるであろう。このことは曲線Aの飽和値( $A_{SAT.}$ )が、Nb濃度とともに低下する傾向からも裏づけられる。曲線Aの平行部に対応して $\omega_f$ 以下に現れる曲線Cの直線部分は、 $A_{SAT.}$ を直線Bに加えたもので、 $B_{SAT.}$ と呼んでいいだろう。したがって、高温または低温側に直線部分をもつ曲線が得られた場合、 $\omega_s$ または $\omega_f$ をそれぞれ推定できる。

一般に準安定 $\beta$ 相は $\beta$ 安定化元素の濃度が低いほど時効による相分解を起こし易い。またBakerは35%Nb合金の $\alpha''$ の $A_f$ を453Kと報告している<sup>(16)</sup>。さらにX線回折によっては検出できない程度の体積率(おそらく数%)の $\alpha''$ が焼入れで形成されている場合にも、その $A_f$ 点以上の温度で $\alpha''$ は逆変態する。このことはT40Nの高温測定時の比抵抗変化からも推測でき、興味深い挙動である。この点については次の第5章で詳細な検討を行う。

上述の挙動はFig.4-5に示したように、特にNb含有量40%以下の合金では、 $\rho-T$ 曲線の高温領域に $\alpha''$ の逆変態または $\beta$ 相の分解の影響がしばしば現れる。また45%Nb以上の合金のようなNb濃度が充分高い合金では、Nb濃度が高いため273K水中への焼入れでは $\alpha''$ が全

く形成されないほど $\alpha''$ の $M_s$ 点は低く、かつ拡散をともなう $\beta$ 相の分解も抑制されているため直線Bに相当する高温側の直線部分が得られた。したがって、今回の研究では上述の作業仮説のもとに $\omega_s$ と $\omega_f$ の推定を試みた。

2つの推定例をFig.4-7(a)(b)に示す。T45Nは、350K以上では直線的な温度依存性を明確に示し、その各測定温度での比抵抗値は600Kまでの加熱によっても変化しない。T50Nも600Kまでの測定中に時効の影響はなかった。

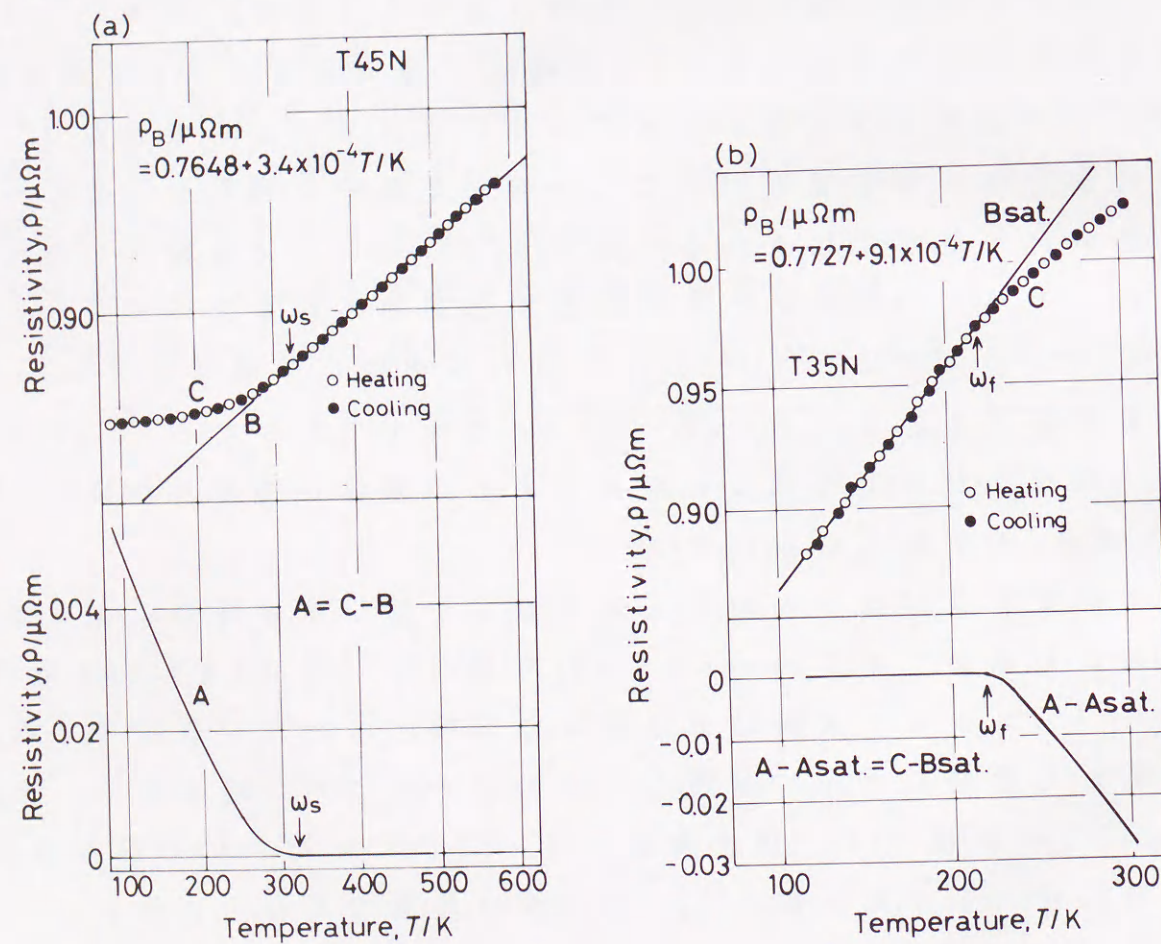


Fig.4-7 Estimation of  $\omega_s$  and  $\omega_f$ . (a) T45N and (b) T35N.

Fig.4-6の定義にしたがって求めた曲線Aと $\omega_s$ を図の下部に示す。45%Nb以上の合金で拡散をともなう $\beta$ 相の相分解すなわち時効・析出

現象が完全に抑制されていることと、 $\alpha''$ マルテンサイトの $M_s$ 点が充分低く273Kへの焼入れによっては全く形成されないため、これらの合金では $\omega_s$ 以上で実測された比抵抗と温度との関係の直線性には疑問の余地がない。Fig.4-5のT40Nが393K以上での測定中に、 $\alpha''$ の逆変態か、または $\beta$ 相の相分解の影響を示したので、Fig.4-7(b)のT35Nの測定は室温以下で行ない、220K付近以下で直線部分が認められたので、 $\omega_f$ は約220Kと推定された。

Fig.4-2に示したように、T35Nは1073Kから焼入れた場合 $\beta + \alpha''$ の2相組織である。したがって厳密にいうと、直線 $B_{sat}$ は $\beta$ と非熱的 $\omega$ 相と $\alpha''$ の3相混合状態の比抵抗の温度依存性を示すことになる。しかし本研究では、 $\omega_f$ 以上の温度での直線からのずれは、非熱的 $\omega$ 相量の減少に対応すると考えた。

35%Nb合金の $\alpha''$ の $M_s$ は448Kと報告されている<sup>(16)</sup>ので、 $\omega_f$ と $\alpha''$ の $M_f$ とは無関係であろう。また、Ti-Mo-Sn-Al-Zr合金では応力誘起変態による $\alpha''$ の形成にともなって比抵抗が減少することが確認されている<sup>(19)</sup>。Fig.4-7(b)の結果は、冷却とともに増加する相が比抵抗を増加させる傾向を示唆しているので、応力誘起変態による $\alpha''$ 形成時の比抵抗変化と逆である。

Table 4-2にこのようにして得られた直線部分の温度区間と、その勾配を示す。

Table 4-2 Temperature range and coefficients of resistivity in linear parts.

Alloy marks	Coefficients $\times 10^{-10} / \Omega m K^{-1}$	Temperature ranges /K
T30N	11.49	100 ~ 253
T35N	9.13	120 ~ 220
T45N	3.44	285 ~ 573
T50N	4.02	183 ~ 573

一般に高濃度合金ほど比抵抗の温度依存性が小さくなり、本研究で

もその傾向は認められたが、もっとも小さい温度係数はT45Nが示した。 $\alpha''$ を含む3相混合状態の場合、その勾配は $\beta$ 単相組織の場合より大きかった。

Fig.4-8はその他の組成の試料について同様な方法で推定した $\omega_s$ と $\omega_f$ の、Ti-Nb2元系の状態図<sup>(20)</sup>上への、プロットを示す。ここでは $\alpha''$ の $M_s$ でなく、より一般的に認められているDuwezの $\alpha'$ の $M_s$ と組成の関係<sup>(21)</sup>を示した。

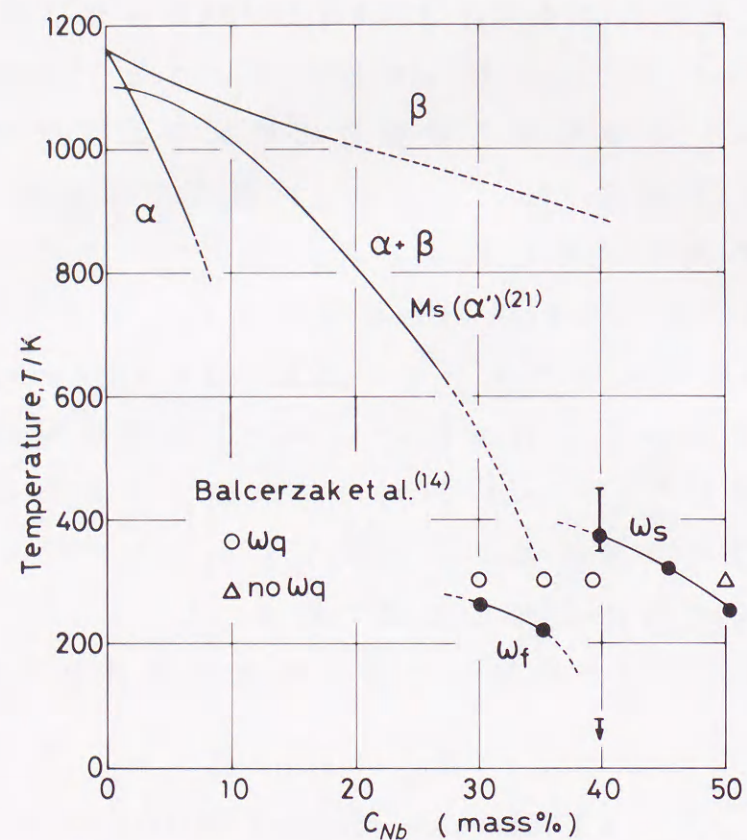


Fig.4-8  $\omega_s$  and  $\omega_f$  in the as-quenched state plotted on the phase diagram of Ti-Nb binary system.

同組成で比較すると $\omega_s$ は $\alpha'$ の $M_s$ より高温側に位置しており、T30NとT35Nで推定できた $\omega_f$ は $M_s$ の外挿値より低温側に位置している。また、 $\omega_s$ と $\omega_f$ はいずれもNb含有量の増加とともに低下する。いわゆる焼入れ $\omega$ が観察された組成範囲<sup>(14)</sup>も図中に示した。この組成範囲は $\omega_s$ が室温以上である組成範囲に一致するので、焼入れ $\omega$

相は室温で十分な体積率で存在する非熱的 $\omega$ 相と考えられる。

#### 4-3-4 焼入れTi-40mass%Nb合金の電子線回折像とマイクロ組織

Fig.4-9に室温から123Kまで冷却した試料の温度低下にともなう電子線回折像の変化および $\rho-T$ 曲線を示す。

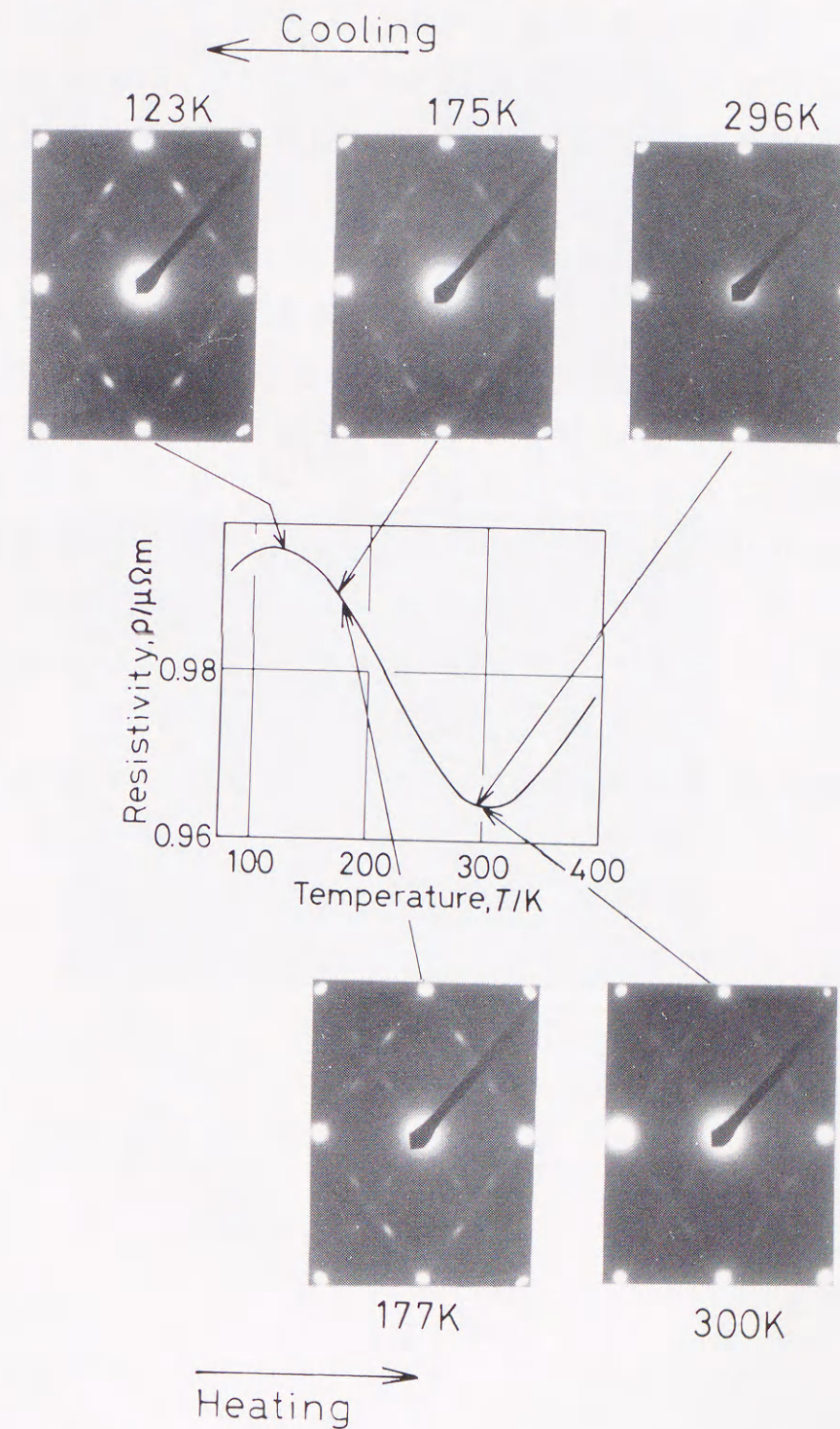


Fig.4-9 Change in selected area electron diffraction pattern with cooling and heating in the Ti-40Nb alloys quenched from 1073K.

$\rho$ -T 曲線で  $\rho$  の極小付近の温度 296K (室温) では, 極めて弱い  $\omega$  相の反射とストリークスが観察され, 写真は示さないが  $\omega$  相の反射で暗視野像を結像させても,  $\omega$  相らしい組織は観察できなかった. 試料温度を下げるにつれてストリークスの中央部, つまり  $\omega$  相によるスポット位置の強度が強くなり, かつシャープになる. 123K から 300K (室温) まで試料温度を上昇させると, ほぼ冷却中の電子線回折像の変化の逆の過程をふみ, 300K では冷却前の室温での回折像とほぼ同じ像を得た.  $\rho$ -T 曲線の  $\rho$  の極小温度はその温度以上に  $\omega_s$  が存在し,  $\rho$  の極大温度より低温側に  $\omega_f$  が存在している.  $\omega_s$  以下の温度で極めて弱い  $\omega$  相の反射が観察され, 試料温度が  $\omega_s$  から  $\omega_f$  に向かって低下するにつれて,  $\omega$  相の反射の強度が強くなった. さらに  $\omega_f$  から  $\omega_s$ , 123K から 300K (室温) に試料温度を上昇させると  $\omega$  相の強度はほぼ可逆的に弱くなった. また,  $\omega$  相のスポットが最強になった 123K で, 矢印の  $\omega$  相スポットから暗視野像を結像させると Fig.4-10 に示すような像が得られ, Balcerzak ら<sup>(14)</sup> が報告しているサイズとほぼ等しい粒が観察された. これは非熱的  $\omega$  相が温度変化にともなって可逆的に生成消滅することを示しており, この結果は比抵抗の負の温度依存性の模式図を支持している.

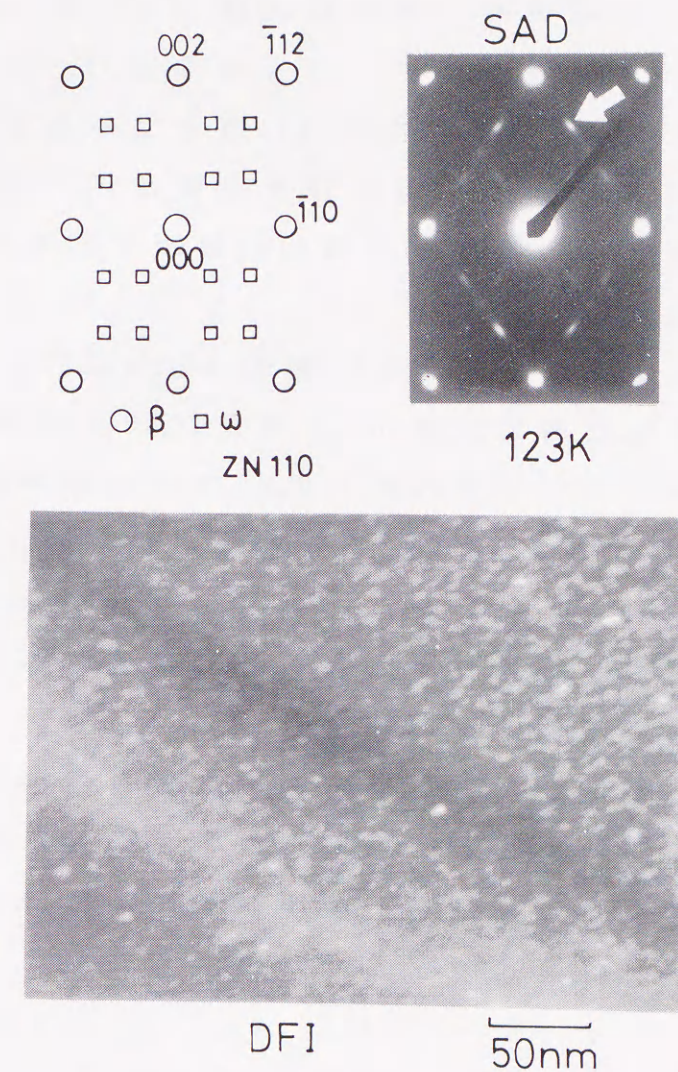


Fig.4-10 Dark field image of athermal  $\omega$  originating from the diffraction spot indicated by the arrow in SAD at 123K in Ti-40Nb. The SAD is the same as Fig.4-9.

#### 4-4 結言

1073Kから焼入れた20~50mass%のTi-Nb合金の温度変化による電気比抵抗変化の測定とX線回折とから次の結果が得られた。

1. 40%Nb以下の組成まで、焼入れ状態で $\alpha''$ 斜方晶マルテンサイトが存在する。
2. 見かけの負の温度依存性は40%Nb合金でのみ得られる。
3. 40%Nb合金の比抵抗の温度依存性曲線は77~350Kの範囲に比抵抗の極大と極小を示し、非熱的 $\omega$ 相との関連で前章に提案した模式図の正当性を確認した。
4. 比抵抗の温度依存性曲線から推定した40%Nb以上の合金についての非熱的 $\omega$ 相の形成開始温度 $\omega_s$ 、および30~35%Nb合金についての、 $\alpha''$ マルテンサイトと混在した $\beta$ 相中での非熱的 $\omega$ 相の生成終了温度 $\omega_f$ とは、いずれもNb濃度の増加とともに低下する傾向を示した。
5. 焼入れ $\omega$ 相は、室温で充分大きな体積率をもって存在する非熱的 $\omega$ 相と考えることができる。
6. 試料温度を変化させた透過電子顕微鏡観察から、試料温度の低下にともない $\omega$ 相による電子線回折スポット強度が増加し、温度が上昇するにつれてそのスポット強度が減少した。この結果は比抵抗の負の温度依存性の模式図を支持している。

#### 参考文献

- (1) F.R.Brotzen, E.L.Harmon Jr. and A.R.Troiano: Trans. AIME, 203(1955), 413.
- (2) E.W.Collings: Phys. Rev., B9(1974), 3989.
- (3) J.C.Ho and E.W.Collings: Phys. Rev., B6(1972), 3272.
- (4) S.Yoshida and Y.Tsuya: J. Phys. Soc. Japan, 11(1956), 1206.

- (5) S.Komatsu, T.Sugimoto, K.Kamei and O.Maesaki: "Titanium'80" Ed. by H.Kimura and O.Izumi, Met. Soc. AIME, (1980), p.1353.
- (6) S.Komatsu, T.Sugimoto, K.Kamei, T.Ikeda and M.Ikeda: "Titanium" ed. by G.Lutjering, DGM, 3(1985), p.1575.
- (7) 西山善次: 日本金属学会会報, 14(1975), 499.
- (8) 飛田守孝, 助台栄一: 日本金属学会会報, 26(1987), 887.
- (9) J.C.Williams, D.de Fontaine and N.E.Paton: Met. Trans., 4(1973), 2701.
- (10) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: 日本金属学会誌, 52(1988), 144.
- (11) M.Ikeda, S.Komatsu, T.Sugimoto and K.Kamei: 6th World Conf. Ti, Ed by P.Lacombe, R.Tricot and G.Beranger, Les editions de physique, (1988), p.313.
- (12) D.de Fontaine, N.E.Paton and J.C.Williams: Acta Met., 19(1971), 1153.
- (13) S.L.Ames and A.D.McQuillan: Acta Met., 2(1954), 831.
- (14) A.T.Balcerzak and S.L.Sass: Met. Trans., 3(1972), 1601.
- (15) Yu.A.Bagariatskii, G.I.Nosova and T.V.Tagunova: Sov. Phys. Dokl., 3(1959), 1014.
- (16) C.Baker: Met. Sci. J., 5(1971), 92
- (17) T.Sugimoto, K.Kamei, S.Komatsu, K.Sugimoto, H.Matsumoto and M.Ikeda: "Titanium" ed. by G.Lutjering, DGM, 3(1985), p.1583.
- (18) D.J.Cometto, G.L.Houze and R.F.Hehemann: Trans. AIME, 233(1965), 30.
- (19) T.Sugimoto, M.Ikeda, S.Komatsu, K.Sugimoto and K.Kamei: 6th World Conf. Ti, Ed by P.Lacombe, R.Tricot and G.Beranger, Les editions de physique, (1988), p.1069.



(20) M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of Binary Alloys"  
2nd ed., McGraw-Hill, New York(1958), p.976.

(21) P. Duwez: Trans. ASM, 45(1953), 934.

## 第5章

### Ti-Nb合金の斜方晶マルテン サイト $\alpha''$ の逆変態と準安定 $\beta$ 相 の初期分解過程

#### 5-1 緒言

第4章では、 $\beta$ 相温度領域から急冷したTi-Nb2元合金で、非熱的 $\omega$ 相の生成開始および終了温度( $\omega_s$ および $\omega_f$ )を試料の温度変化にともなう比抵抗変化から推定したが、35mass%Nb以下のTi-Nb合金では、 $\beta$ 相温度領域からの急冷により $\alpha''$ の形成が確認された。したがって、これらの組成の合金について決定した $\omega_f$ は、 $\alpha''$ と混在する $\beta$ 相のものであった<sup>(1)</sup>。

Baker<sup>(2)</sup>は35%Nb合金で $\alpha''$ の $A_f$ 点を報告している。この値は著者らが決定した $\omega_s$ より高いように見えるが、35%Nb合金の焼入れ状態では、 $\omega_s$ の決定は困難で直接比較できなかった。

このように $\alpha''$ を含む合金を昇温した場合、 $\alpha''$ のまま相分解を起こす場合<sup>(3)</sup>と、 $\alpha''$ が一度 $\beta$ 相に逆変態してから相分解を起こす場合とが考えられる。 $\alpha''$ の逆変態は比抵抗の負の温度依存性を出現させるが<sup>(4)</sup>、さらに逆変態によって生じた $\beta$ 相の分解によっても比抵抗の温度依存性曲線は変化する。

第4章<sup>(1)</sup>では、比抵抗の温度依存性測定のため試料を加熱した時に履歴が現れない温度範囲での測定により、焼入れ状態での $\omega_s$ 等を決定したが、本章では意図的な熱処理による比抵抗値の変化から得られる $\alpha''$ の逆変態挙動と、 $\beta$ 相の初期相分解過程を中心に検討した。

#### 5-2 実験方法

試料呼称、目標組成と化学分析値をTable5-1に示す。Table5-1の目標組成になるようスポンジチタン(99.8%up)と塊状Nb(99.5%)を

精秤し、圧粉成形した後非消耗タングステン電極アルゴンアーク炉を用いて溶解し、約30gのボタンインゴットを得た<sup>(1)</sup>。

Table 5-1 Alloy marks, nominal compositions and chemical analyses.

Alloy marks	Nominal compositions		Chemical analyses	
	Nb/mass%	Nb/mass%	O/mass%	
T20N	20	19.94	0.099	
T25N	25	26.01	0.091	
T30N	30	30.21	0.096	
T35N	35	35.40	0.072	
T40N	40	39.83	0.089	
T45N	45	45.39	0.053	
T50N	50	50.47	0.092	

ボタンインゴットは約1073Kで3mm厚まで熱間鍛造、熱間圧延し、目標試料寸法に切り出し、整形した。

溶体化処理は試料を約3MPaに排気したシリカカプセルに封入し、1073K、3.6ks保持後氷水中でカプセルを破砕して焼入れた<sup>(1)</sup>。423~673Kの間で、合金組成により適切な温度を選択して等温時効した。また40%Nb合金のみ、時効温度を323K~473Kとし、1.8ksの等温時効終了ごとに、時効温度を50Kづつ上げた。ただし、最高温度の473K時効では3.6ksまで時効した。

電気抵抗は直流四端子法を用い、室温と液体窒素温度の2定点での比抵抗( $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$ )を測定した。また、比抵抗の温度依存性は第4章と同様な方法で測定した。組織はX線回折試験により同定した<sup>(1)</sup>。

### 5-3 結果および考察

#### 5-3-1 結果

##### 5-3-1-1 550~600K昇温による比抵抗の不可逆変化

前報までは拡散をともなう相分解または $\alpha''$ の逆変態を避けるために比抵抗の温度依存性は最高423K以下で測定したが<sup>(1)(5)</sup>、本研

究では最高573K付近まで測定した。

Fig.5-1に焼入れた各合金を液体窒素温度と573K付近との間で昇降温した時の比抵抗-温度( $\rho-T$ )曲線を示す。ただし、昇降温速度は約0.03K/sである。

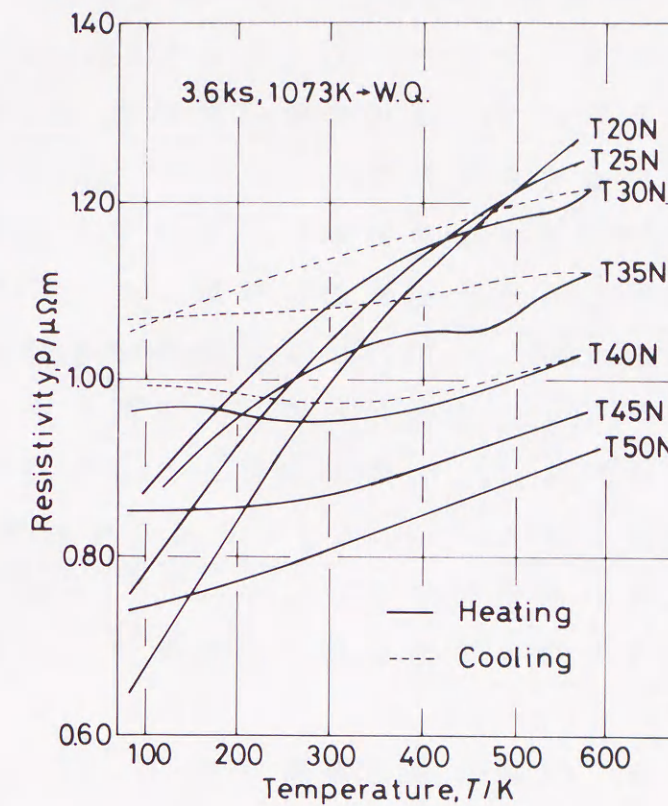


Fig.5-1 Change in  $\rho-T$  curves during measurement up to 573K.

室温で $\alpha''$ 単相の焼入れ組織が得られるT20NとT25Nおよび $\beta$ 相以外の回折線が検出されなかったT45NとT50Nで、それぞれの $\rho-T$ 曲線は77Kからの昇温時と573K付近からの降温時がほぼ一致した。

T30N, T35NおよびT40Nの3試料では573Kまで昇温後、冷却しつつ測定した $\rho-T$ 曲線は昇温時のものより、高比抵抗値側にずれ、またその温度係数も概して小さくなった。室温で $\alpha''$ と $\beta$ 相が共存しているT30NとT35Nは、昇温時の $\rho-T$ 曲線のそれぞれ530K, 450K付近に屈曲点を示した。この屈曲点は $\alpha''$ マルテンサイトの $\beta$ 相への逆変態に関連している可能性がある。今、この温度を $A_s$ または $A_f$ 点

と仮定すると、T20NとT25Nの $A_s$ 、 $A_f$ 点は共にFig.5-1の最高加熱温度573K以上であり、 $\alpha''$ を出発相とする拡散をともなう相分解もこの程度の加熱ではまだ起こっていない。一般に $\beta$ -Ti合金のマルテンサイトの $M_s$ 点は合金濃度とともに低下することが知られている。したがって、Fig.5-1の結果でNb濃度の低い合金が高い $A_s$ 、 $A_f$ を示すことは、上記の一般則と矛盾しない。またT45N、T50Nは多量のNbを添加された合金であるので、 $\beta$ 相の安定度が高く、拡散をともなう相分解が著しく遅いと考えられる。

T40NではT30N、T35Nのような明確な屈曲点が見られなかったが、降温時の $\rho-T$ 曲線が高比抵抗値側に移動した。この現象は室温のX線回折では $\beta$ 単相を示したT40Nにも、実際はX線回折では検出できない程度の体積率の $\alpha''$ が存在していた可能性を示唆している。

これらの仮説の検討には、次節以下に述べる等温時効による比抵抗変化の測定が必要である。Fig.5-1で $\beta$ 相の高い安定性を示したT45N、T50Nは、以後の測定対象としなかった。一般に $\beta$ 安定化元素を高濃度に含むTi合金では時効の相が出現せず、 $\alpha$ 相の析出にも高温長時間を要する。

### 5-3-1-2 $\alpha''$ 単相合金の等温時効

Fig.5-2にT20Nの673Kおよび773K等温時効での比抵抗、抵抗比( $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ )の変化を示す。

673Kでは10ks時効まで、 $\rho_{RT}$ 、 $\rho_{LN}$ 共にほとんど変化しなかった。773Kでは、時効初期から $\rho_{RT}$ 、 $\rho_{LN}$ ともに減少し、1ks以降で抵抗比も大きく低下した。

Fig.5-3のT25N場合、573K時効では100ksまで比抵抗、抵抗比共に変化は極めて小さかった。しかし、773K時効では60sで比抵抗、抵抗比共に急激に増加し、その後減少した。両者のこのような急激な増加はTi-6Al-2Sn-4Zr-6Mo合金でも観察しており、 $\alpha''$ の $\beta$ 相への逆変態が原因であると考えている<sup>(4)</sup>。673Kではこれら2温度での中間の比抵抗変化を示すが、抵抗比の増加は773Kと同程度であった。

Fig.5-4はT25Nの773K時効に伴うX線回折図形の変化を示す。

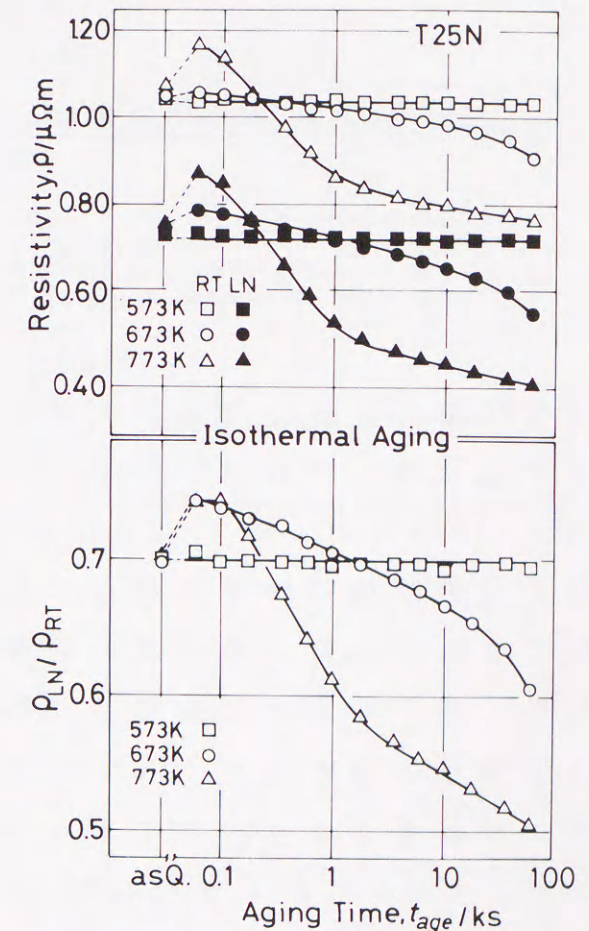
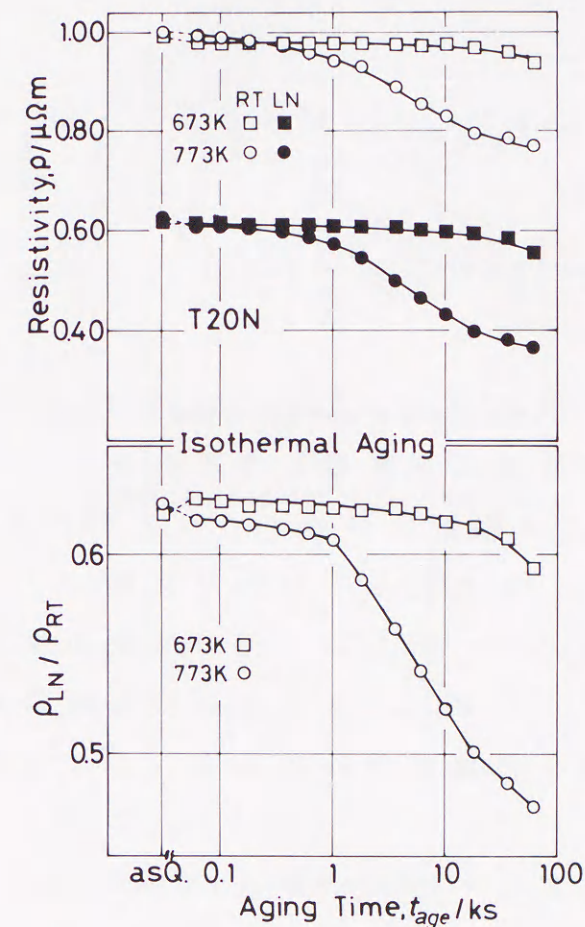


Fig.5-2 Isothermal aging curves of T20N. Fig.5-3 Isothermal aging curves of T25N.

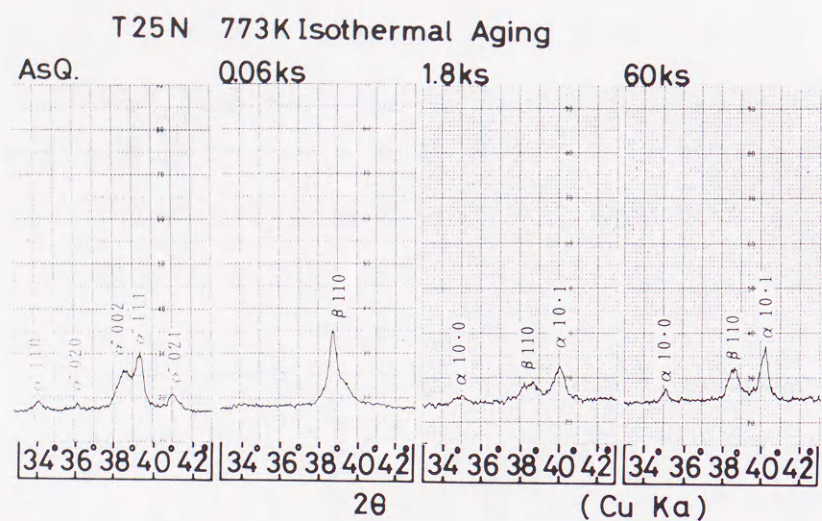


Fig.5-4 Change in X-ray diffraction profiles of T25N by the isothermal aging at 773K.

焼入れ状態では $\alpha''$ マルテンサイト単相であったが、60sの時効で $\beta$ 単相となった。これは773Kで $\alpha''$ が急激に逆変態したことを示している。1.8ks時効ですでに $\beta$ 相からの $\alpha$ 相析出が認められ、60ksまで $\alpha$ 相の回折強度は増加を続けている。また図示しなかったが、673Kでは0.06ks時効のX線回折図形上に、新たに $\beta$ 相の反射が現れ、 $\alpha''$ の一部が $\beta$ 相に逆変態していた。しかし、さらに長時間時効しても $\beta$ 単相とはならず、 $\alpha'' + \beta$ の2相状態で時効が進行して、最終的には $\beta$ 相と $\alpha$ 相の2相となった。

Fig.5-3,4の結果より、1073Kから急冷したT25Nの $A_s$ 点は573Kと673Kの間に、 $A_f$ 点は673Kと773Kの間に存在すると推定できる。

### 5-3-1-3 $\beta + \alpha''$ 組織からの等温時効

焼入れ直後のX線回折図形が $\beta + \alpha''$ の2相だったのはT30N、T35Nである。

Fig.5-5にT30Nの等温時効による比抵抗、抵抗比変化を示す。523K時効では、Fig.5-3のT25Nの573K時効と同様に変化は検出できないほど小さかった。573K時効では、100s付近まで比抵抗、抵抗比ともに急激に増加し、その後減少した。573K時効の抵抗比の極大値で

も $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ は1以下で、見かけの負の温度依存性(NTD)は現れなかったが、NTDに近づく傾向が見られた。

Fig.5-6のT35Nの場合、423K時効による比抵抗、抵抗比の増加はごくわずかだった。

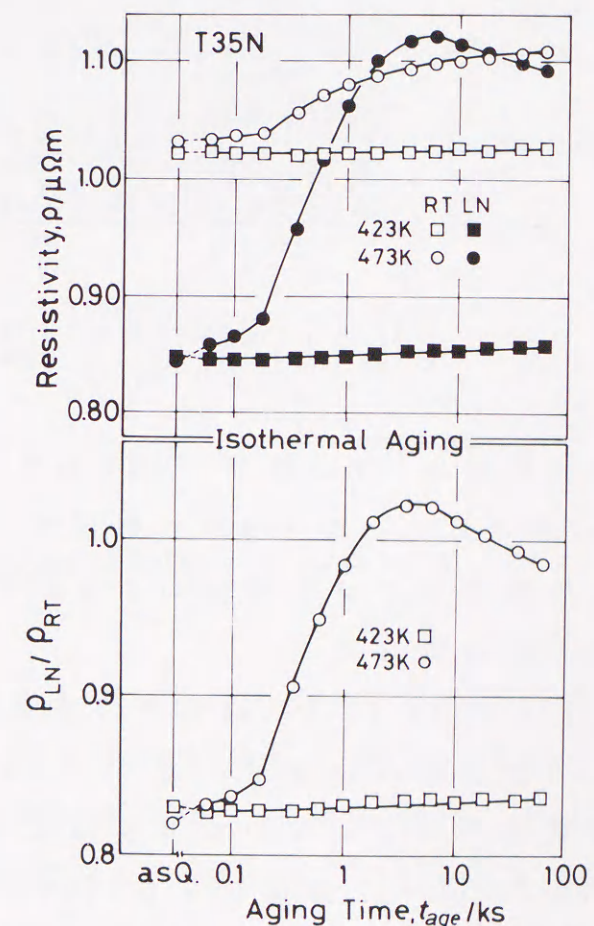
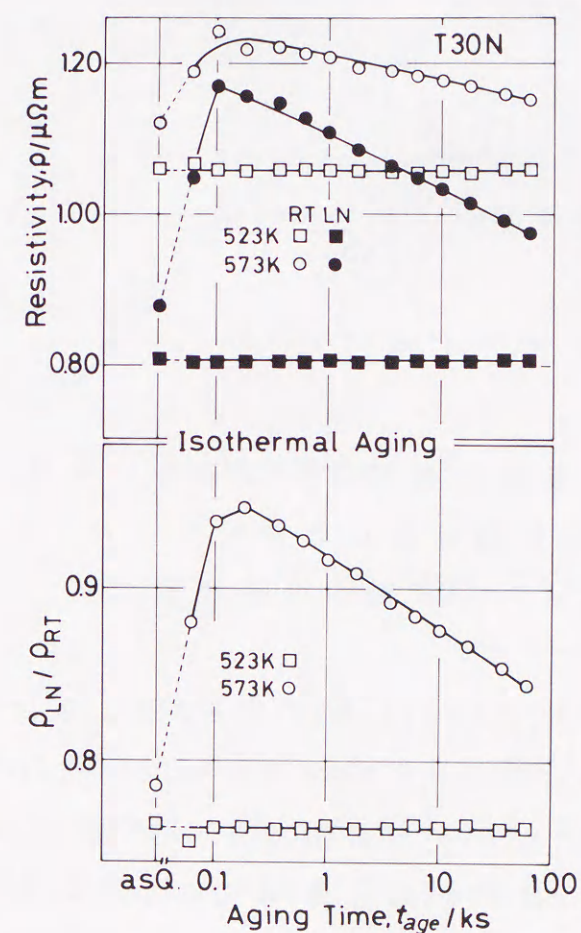


Fig.5-5 Isothermal aging curves of T30N. Fig.5-6 Isothermal aging curves of T35N.

473K時効では、T30Nの573K時効よりゆっくりとしかし大きく増加し、1.8~30ksでは $\rho_{LN} > \rho_{RT}$ のいわゆるNTDを示した。Fig.5-7はT35Nの473K等温時効にともなうX線回折図形の変化を示す。

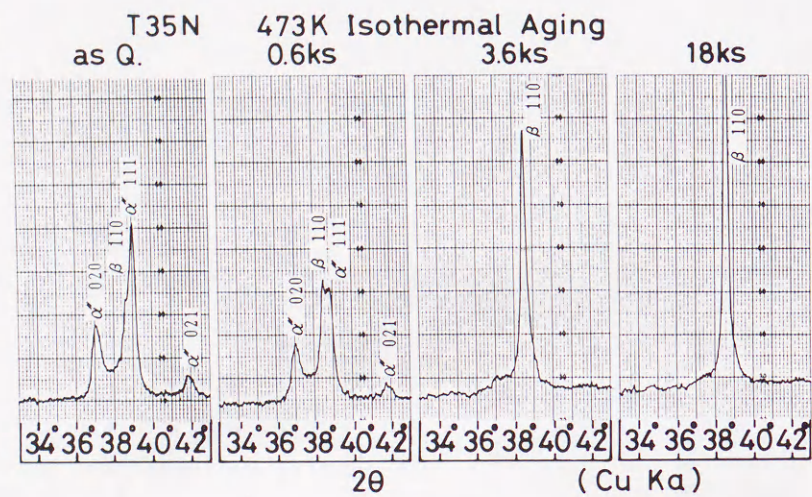


Fig.5-7 Change in X-ray diffraction profiles of T35N by the isothermal aging at 473K.

焼入れ状態と0.6ks時効では、 $\alpha''$ が優勢な相構成となっているが、NTDが最大になる3.6ksで $\beta$ 相以外の回折線は見られなくなった。これらの結果より $\rho$ の増加およびNTDは $\alpha''$ の $\beta$ 相への逆変態で生じたものと結論できる。

Fig.5-6,7のT35Nの結果との対比から、Fig.5-5のT30Nでは573Kで $\alpha''$ の逆変態が始まっており、 $A_s$ 点は523~573Kの間にある。しかし逆変態が完了しないうちに拡散をともなう相分解が573Kで始まる。Fig.5-1の $\rho-T$ 曲線からもT30Nの $A_f$ は573K以上と考えられる。同様に、T35Nでは、 $A_s$ 点は423~473Kの間にあり、 $A_f$ 点はFig.5-1の $\rho-T$ 曲線から、473~523Kの間に存在すると推定できる。

Fig.5-8にT35Nの473K等温時効に伴う77~300Kの $\rho-T$ 曲線の変化を示す。0.6ks時効で測定温度範囲内に比抵抗の極大が現れ、極大が現れる温度は時効の経過とともに低温側に移動する。3.6ks時効で、この温度は今回観察された最低の約120Kとなり、このあたりまで、各温度での比抵抗値は増加し続けた。

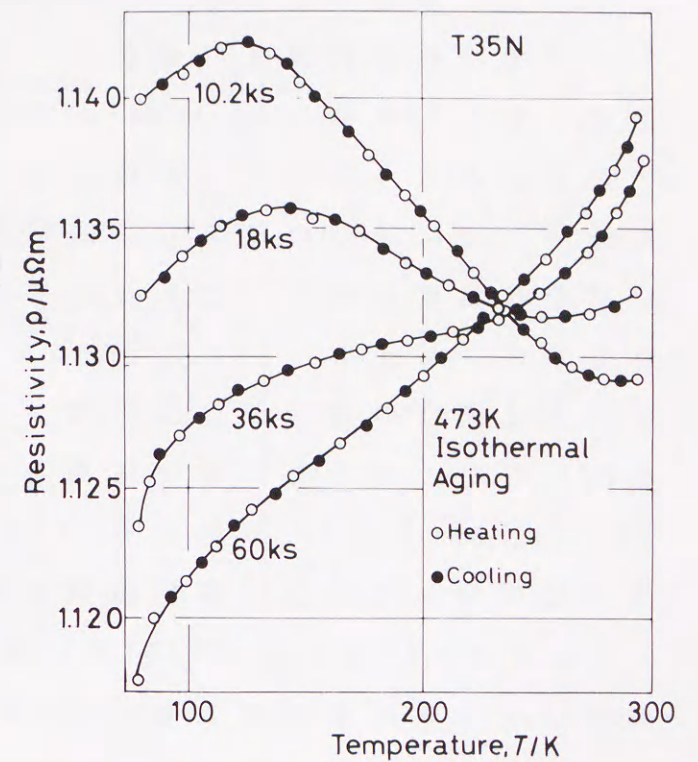
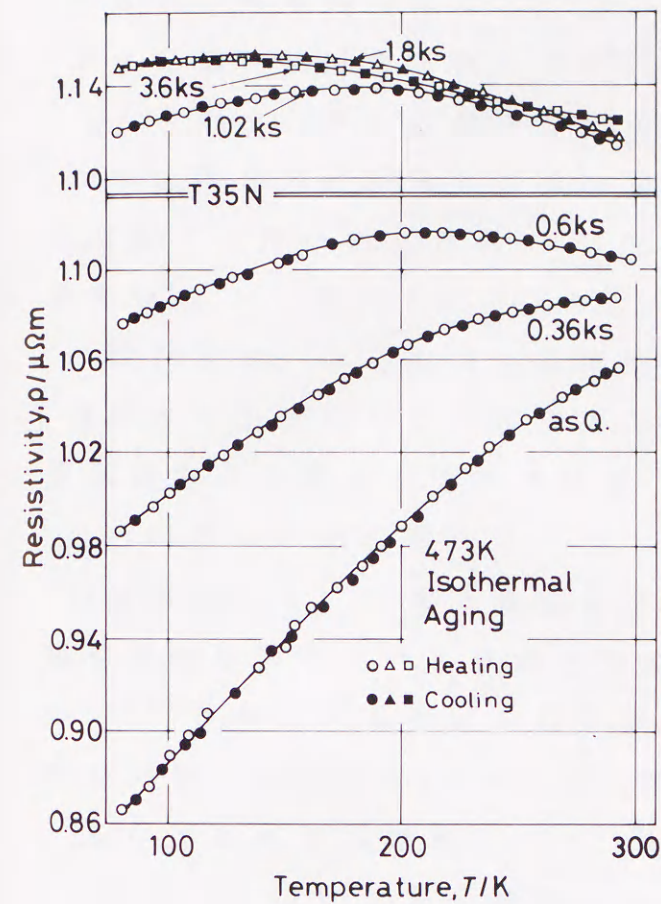


Fig.5-8 Change in  $\rho-T$  curves of T35N by the 473K aging.

さらに長時間の時効で、 $\rho_{LN}$ は減少し始め、10.2ksで初めて室温付近に極小が現れ、18ksでは測定温度区間に比抵抗極大と極小の両方が現れた。極小を示す温度は時効時間とともに低温側へ、極大を示す温度は3.6ksまでとは逆に、高温側に移動した。36ks時効では極大、極小を示さず、200K付近が変曲点となり、60ks時効では比抵抗の温度係数はさらに大きくなった。これらの結果を前章<sup>(1)</sup>の非熱的 $\omega$ 相の生成開始とその飽和の模式図で検討すると、時効初期で極大が低温側に移動したことは、まず $\alpha''$ 量の減少による。10.2ks以後の時効では、比抵抗の極大に関係のある $\omega_f$ は高温側に、極小に関係のある $\omega_s$ は低温側にそれぞれ移動して、 $\omega_f$ は $\omega_s$ に近づき、比抵抗の極大値と極小値の差も減少してくる。すなわち、10.2ks以上の時

効では非熱的の相の生成開始から終了までの温度範囲が狭くなるとともにその生成量，したがってそれによる比抵抗増加量も減少している。この原因の1つは， $\beta$ 相より低濃度の時効の相の形成にともなう $\beta$ 相中の溶質濃度の増加や，濃度の異なる $\beta$ 相への2相分離であり，もう1つは，Collingsらの提案<sup>(6)</sup>にある $\beta$ 相の格子不安定性の変化であろう。この提案は $\beta$ -Ti合金の $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ が異常に低いことに基づいており，溶質濃度増加とは独立に，低温時効で凍結空孔濃度の減少にともなって格子不安定性だけが変化する可能性もある。しかし，Fig.5-6の $\rho_{RT}$ の継続的増加は非熱的の相仮説や凍結空孔濃度の減少では説明できず，何らかの相分解によるAl合金のGPゾーンのような時効生成物を考える必要がある。 $\rho_{RT}$ の増加はTi-15Mo-5Zr合金<sup>(7)</sup>や他の $\beta$ -Ti合金でも観察され， $\beta$ 相の濃度分離または時効の相析出の前駆段階に関連づけて説明されている<sup>(8)</sup>。

Fig.5-9に573Kおよび673K等温時効によるT40Nの比抵抗，抵抗比変化を示す。両時効温度とも60sの時効で $\rho_{LN}$ が急激に増加している。673K時効では最初の変化後10ksまでの比抵抗変化は少なく，おそらく $\alpha$ 相析出の核生成期間と考えられる。10ks以後の比抵抗の急激な減少は $\alpha$ 相の析出によるものであることが，X線回折により確認された。

T40Nの393~573K間の時効過程をより詳細に検討するため，323Kから473Kまで50K間隔で1.8ksの時効を行った。ただし473Kでは3.6ksまで時効した。Fig.5-10にこの時効による比抵抗および抵抗比変化を示す。323Kと373Kでの1.8ks時効では比抵抗はほとんど変化しなかった。抵抗比のみが373K時効でごくわずかに変化したが，これは室温の上昇による可能性がある。423K時効で， $\rho_{LN}$ は $\rho_{RT}$ より急激な増加を示した。この $\rho_{LN}$ の増加は， $\alpha''$ の $\beta$ 相への逆変態を示している。473K時効では $\rho_{LN}$ の増加はほぼ飽和し， $\rho_{RT}$ の増加が大きくなった。T40Nの $A_s$ 点は前章の結果<sup>(1)</sup>とも合わせて393~423Kにあり， $A_f$ 点は423~473Kに存在する。

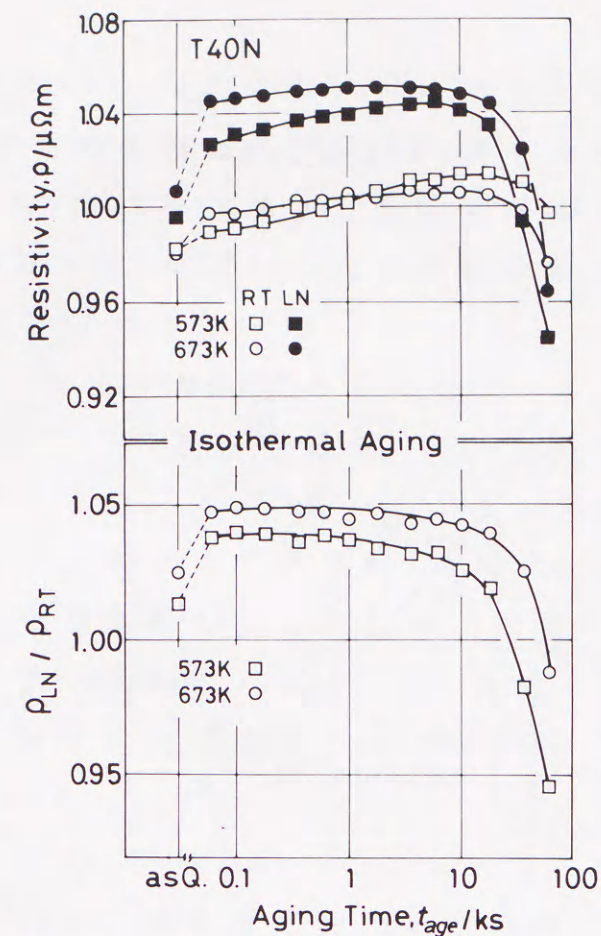


Fig.5-9 Isothermal aging curves of T40N.

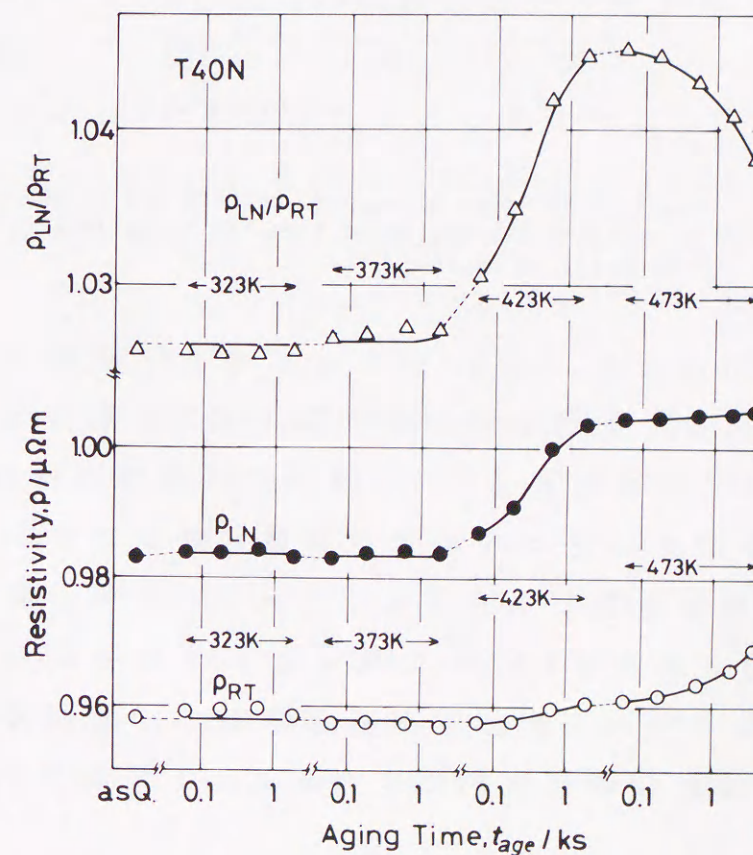


Fig.5-10 Changes in  $\rho$  and  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  of T40N by low temperature aging.

### 5-3-2 考察

#### 5-3-2-1 $\alpha''$ の $A_s$ および $A_f$ の組成依存性

5-3-1の諸結果から推定した各合金の  $A_s$  および  $A_f$  を、Nb濃度で整理し、これまでに報告されている  $M_s$  点と比較したものを Fig.5-11に示す。

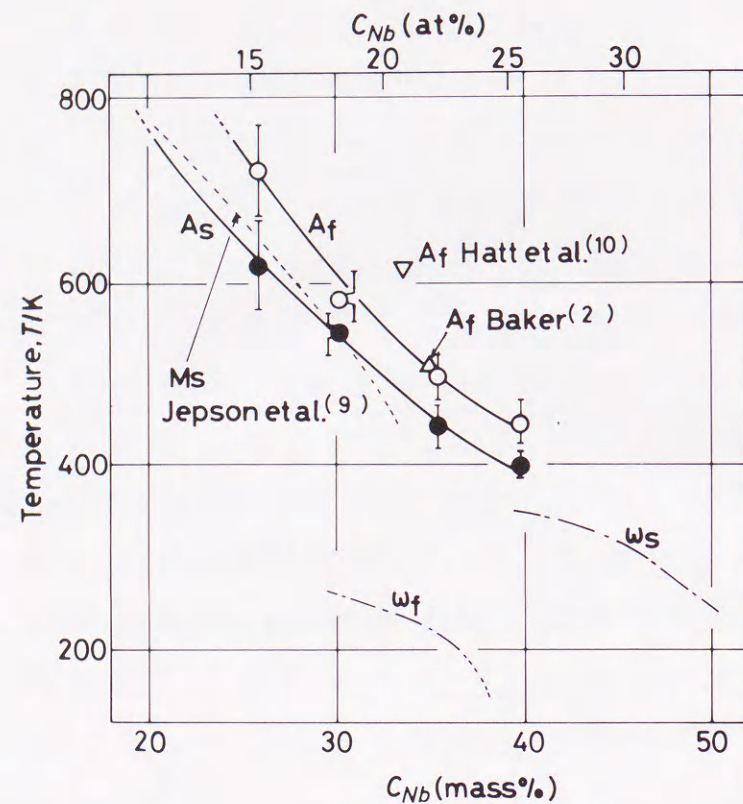


Fig.5-11 Relation between Nb content and  $A_f$  and  $A_s$  of  $\alpha''$  martensite, estimated from the resistivity change by isothermal aging and  $\rho$ -T.

今回推定した  $A_f$  点は Jepson ら<sup>(9)</sup> が示した  $\alpha''$  の  $M_s$  より高温側に位置し、 $M_s$  点と同様、Nb含有量が高いほど低下している。Hatt ら<sup>(10)</sup> による  $A_f$  は我々の推定値より約 50Kほど高温側に位置しているが、Baker<sup>(2)</sup> による結果は我々のものとよく一致している。今回推定した  $A_f$  点をより高濃度側に外挿すると、 $\omega_s$  に近づくように見える。しかしここで得られた  $A_f$  と  $\omega_s$  は次に述べる理由から明らかに異なったものである。(i)  $\omega_s$  をはさむ温度範囲で比抵抗は可逆的に変化するが、 $A_f$  の場合は不可逆的に変化する。(ii)  $\alpha''$  の比抵抗値はそ

の逆変態によって生じた同組成の  $\beta$  相の比抵抗値より低い。したがって、昇温にともなう  $\alpha''$  の逆変態進行中には比抵抗の温度係数は一見大きくなる。すなわち、 $\rho$ -T 曲線は  $A_s$  点で上に凹に、 $A_f$  点で上に凸になる。しかし T45N と T50N で測定した結果、 $\omega_s$  前後の温度で  $\rho$ -T 曲線は上に凹である (Fig.5-1)。

$A_s$  点もまた Nb 含有量の増加とともに低下している。この曲線も高濃度側に延長すると  $\omega_s$  の曲線に近づく。 $A_s$  点付近の  $\rho$ -T 曲線は上に凹になるはずであり、 $\omega_s$  付近のそれと傾向は同じである。しかし、非熱的  $\omega$  相の生成開始点である  $\omega_s$  の場合には比抵抗変化は可逆的であるが、 $\alpha''$  の逆変態による変化は不可逆的で、Fig.5-1 の T30N ~ T40N の諸曲線に見られる通り、 $M_s$  点以下での  $\alpha''$  へのマルテンサイト変態は、溶体化処理温度からの急冷時とは異なり、ほとんど起こっていない。

したがって Fig.5-1 の T45N と T50N の上に凹な曲線は、 $\alpha''$  の  $A_s$  ではありえず、可逆的な生成消滅を繰り返す非熱的  $\omega$  相によるものと考えるのが妥当である。

また Fig.5-11 の  $\omega_s$  を 35mass%Nb 合金まで外挿すると、350K 付近に  $\omega_s$  が存在することになる。しかし、Fig.5-1 の T35N の  $\rho$ -T 曲線にはその温度付近に  $\omega_s$  によると思われる変化は認められない。この差異は、 $\omega_s$  を推定した T40N、T45N、T50N 合金が  $\alpha''$  をほとんど含んでいないのに対して、Fig.5-1 の T35N は、かなりの体積率で  $\alpha''$  を含むためと考えられる。これは Fig.5-8 の T35N の 473K 時効による  $\rho$ -T 曲線の変化からも説明できる。

#### 5-3-2-2 種々の相変態過程と比抵抗変化

$\rho_{LN}/\rho_{RT}$  が大きくなるということは、負の温度依存性が強くなることである。時効による長範囲の拡散をともなう相変態、例えば  $\beta_1 + \beta_2$  への相分離や非常に小さい時効  $\omega$  相粒子の析出では、その進行にともなって  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  は一般に減少する<sup>(11)(12)</sup>。この前提によれば、本章の熱処理による抵抗比の増加は拡散をともなう相分解以外の相変態によることになる。T30N から T40N の合金についての比

較的低温での初期時効状態では $\beta$ 相中のNb濃度の増加よりも、 $\alpha''$ の準安定 $\beta$ 相への逆変態の影響が大きいであろう。

昇温過程または比較的低温での等温的相変態過程と比抵抗、抵抗比の等温的变化とを関連づけ、Table 5-2のように整理した。

Table 5-2 Assignment of direction of isothermal change in resistivity and resistivity ratio with various phase transformations.

+ ; increment direction  
- ; decrement direction  
+/- ; no change or a little change

	$\alpha'' \rightarrow \alpha + \beta$	$\alpha'' \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$ $\beta \rightarrow \beta + \omega_{p.a.}^*$	$\beta \rightarrow \beta + \omega_{age}$ $\beta \rightarrow \beta + \alpha$
$\rho_{LN}$	-	+	+/-	-
$\rho_{RT}$	-	+/-	+	-
$\rho_{LN}/\rho_{RT}$	-	+	-	-

\* $\omega_{p.a.}$  means pre-aged  $\omega$  phase of very small size like G.P. zone in Al alloys.

### 5-3-2-3 $\alpha''$ 形成への諸因子の影響

Fig. 5-12は焼入れ状態と $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ が時効により極大値を示した時の比抵抗の組成依存性をAmesらの結果<sup>(13)</sup>も含めて示した。

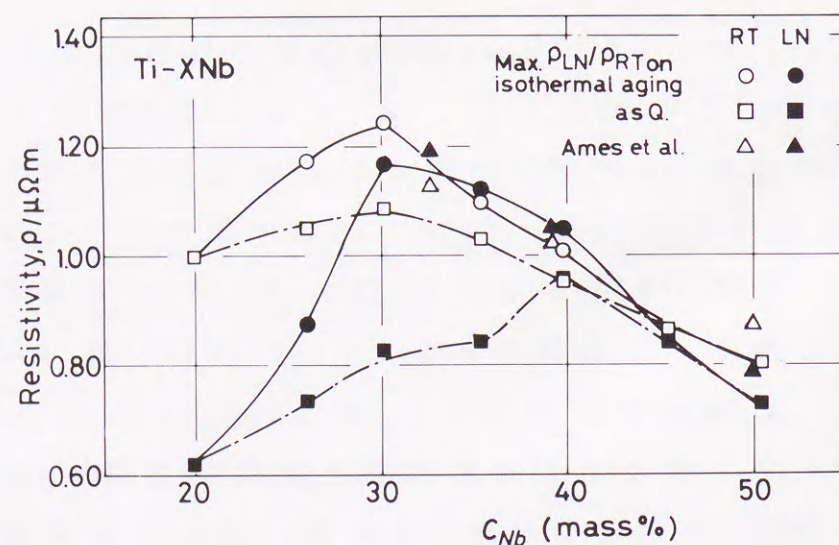


Fig. 5-12 Comparison of resistivity values in as-quenched state and after isothermal agings showing maximum  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  values.

30~40%Nbの合金の抵抗比極大での $\rho_{RT}$ と $\rho_{LN}$ は焼入れ時のそれより増加しており、20%、45%、50%Nbの3合金では、今回の時効条件による抵抗比と比抵抗の増加は認められなかった。

抵抗比極大時の $\rho_{LN}$ 、 $\rho_{RT}$ はAmesらの結果<sup>(13)</sup>に近づく。この事実は、Amesらの実験で、試料の焼入れ時に何らかの原因で $\alpha''$ マルテンサイトの形成が抑制されたことを示唆している。この原因としては溶体化処理温度と焼入れ時の $M_s$ 点付近までの冷却速度、さらに合金中の酸素などの侵入型不純物量が問題になる。Balcerzakら<sup>(14)</sup>は溶体化処理温度が低いとTi-Nb2元合金で $\alpha''$ が形成されやすいと報告した。また最近Moffatら<sup>(15)(16)</sup>は本合金系の組織および時効挙動について、詳細な報告を公表した。しかし彼らの試料では氷水中焼入れ以外は冷却速度が比較的小さいため、冷却途中に析出した時効の相が存在しており、本章で取り扱った無拡散変態生成物である $\alpha''$ や非熱的 $\omega$ 相については、ほとんど検討されていない。

$\rho_{LN}/\rho_{RT}$ が極大を示す状態は比較的低温短時間の時効で現れるため、合金中の溶質の移動は少なくとも長範囲にわたっては起こっていないであろう。これを前提としてFig. 5-12の $\rho_{LN}$ 等の組成依存性を検討すると、 $\rho-T$ 曲線に極大の現れる組成範囲は、低濃度側で $\rho_{LN} \approx \rho_{RT}$ になる付近で30~35%Nb、極小の現れる範囲は、高濃度側で $\rho_{LN} \approx \rho_{RT}$ になる付近で40~45%Nbとなった。

### 5-4 結言

1073Kから急冷したTi-Nb2元合金の昇温による比抵抗とその温度依存性変化の測定およびX線回折による組織の同定の結果、以下のことが明らかとなった。

- 26~40%Nbでは比較的低温の時効で、比抵抗の負の温度依存性が助長され、26~35%Nbでは $\alpha''$ の逆変態が確認された。
- $\alpha''$ の逆変態は等温的に長時間にわたって進行しうることは、35%Nbの473K時効で確認された。



3. 比抵抗変化の可逆性と温度係数の変化方向とから  $A_s$  または  $A_f$  は  $\omega_s$  と区別した。
4.  $\alpha''$  の  $A_s$  点および  $A_f$  点は Nb 含有量が高い程低く, 26%Nb で各々約 620K と約 720K, 30%Nb で約 550K と約 610K, 35%Nb で約 450K と約 500K, 40%Nb で約 400K と約 450K と推定できた。
5.  $A_f$  以上では一度  $\alpha''$  が  $\beta$  単相状態になってから拡散をともなう相分離で  $\alpha + \beta$  になる。  $A_s$  付近ではかなり長時間にわたって  $\alpha'' \rightarrow \beta$  への逆変態が続き, 最終的に  $\alpha + \beta$  に分解する。また  $A_s$  以下では長時間加熱すると  $\alpha''$  から直接,  $\alpha + \beta$  に分解する。

#### 参考文献

- (1) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌, 52 (1988), 1206.
- (2) C. Baker: Met. Sci. J., 5 (1971), 92.
- (3) R. Davis, H. M. Flower and D. R. F. West: Acta Met., 27 (1979), 1041.
- (4) T. Sugimoto, K. Kamei, S. Komatsu, K. Sugimoto, H. Matsumoto and M. Ikeda: "Titanium" Ed. by G. Lutjering, DGM, (1985), p. 1583.
- (5) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌, 52 (1988), 144.
- (6) E. W. Collings: Phys. Rev. B, 9 (1974), 3989.
- (7) S. Komatsu, T. Sugimoto, K. Kamei, T. Ikeda and M. Ikeda: "Titanium" Ed. by G. Lutjering, DGM, (1985), p. 1575.
- (8) G. H. Narayanan and T. F. Archbold: Met. Trans., 1 (1970), 2281.
- (9) K. S. Jepson, A. R. G. Brown and J. A. Gray: "The Science, Technology and Application of Titanium", Pergamon Press, (1970), p. 677.

- (10) B. A. Hatt and V. G. Rivlin: Brit. J. Appl. Phys., 1 (1968), 1145.
- (11) 小松伸也: 日本金属学会報, 23 (1984), 1024.
- (12) 長村光造, 中村藤伸: 軽金属, 33 (1983), 55.
- (13) S. L. Ames and A. D. McQuillan: Acta Met., 2 (1954), 831.
- (14) A. T. Balcerzak and S. L. Sass: Met. Trans., 3 (1972), 1601.
- (15) D. L. Moffat and D. C. Larbalestier: Met. Trans. A, 19A (1988), 1677.
- (16) D. L. Moffat and D. C. Larbalestier: Met. Trans. A, 19A (1988), 1687.

# 第6章 焼入れ Ti-V合金の非熱的 $\omega$ 相 の生成温度範囲の推定

## 6-1 緒言

$\beta$ 型チタン合金で、室温付近以下の温度に電気比抵抗の負の温度依存性が存在することについては多くの研究者が報告している<sup>(1)-(7)</sup>。Ti-V合金では、1955年にBrotzenらが最初の報告をし<sup>(2)</sup>、1974年にCollingsが詳細な研究報告をした<sup>(4)</sup>。

比抵抗の負の温度依存性の原因は、Williamsらによって温度変化にともなって生成消滅する非熱的  $\omega$  相によると提案されている<sup>(8)</sup>。HoとCollingsらも、この原因は非熱的  $\omega$  相の生成要因である  $\beta$  相の格子不安定性によると報告<sup>(3,4)</sup>している。また最近、 $\beta$  相に存在している incommensurate  $\omega$  相と比抵抗の異常性との関連についての報告も見られる<sup>(9)</sup>。

Collingsの電気比抵抗についての報告<sup>(4)</sup>は主に組成依存性であり、温度依存性は液体ヘリウム温度、液体窒素温度および室温の3点での測定値で議論されて、それらの温度間での連続的な測定は行われていない。また前述した incommensurate  $\omega$  相と非熱的  $\omega$  相との関係の研究はまだ始められたところである。実用  $\beta$  型Ti合金の大半にはVが添加されており、Ti-Mo系合金とならんで、Ti-V系合金は重要な基本系合金である。

第3～5章で系統的に組成を変化させたTi-Mo, Ti-Nb合金で、比抵抗の温度依存性を液体窒素温度と室温の間で連続的に測定することにより、比抵抗の負の温度依存性について定性的な解釈を与え、さらにそれに基づいて、非熱的  $\omega$  相の生成する組成および温度範囲を推定した<sup>(5,6,7)</sup>。

本章では、Ti-V2元合金での電気比抵抗の組成および温度依存性を測定した。さらに室温の比抵抗 ( $\rho_{RT}$ ) と液体窒素温度での比抵抗 ( $\rho_{LN}$ ) がほぼ一致する20および40%Vを中心とする組成 (17.5,

22.5, 37.5, 42.5%V) の合金で  $\rho-T$  曲線を求め、第4章<sup>(6,7)</sup>と同様な方法で、非熱的  $\omega$  相の生成開始温度 ( $\omega_s$ ) と生成終了温度 ( $\omega_f$ ) を推定した。さらに、 $\omega_s$  については、ヘリウム雰囲気中で、比較的急速に試料を加熱、冷却できる比抵抗測定用容器と高速で電気比抵抗を測定できる装置を組み合わせ、最高約873Kまで  $\rho-T$  曲線を測定し、その曲線から直接推定することを目的とした。また、冷却、加熱による非熱的  $\omega$  相の生成消滅を制限視野電子線回折で追跡することも試みた。

## 6-2 実験方法

本研究で使用した合金は、2年度にわたる溶製をアルゴン雰囲気での非消耗電極アーク炉で行った。初年度はSeries1の合金系で、次年度はSeries1の補足およびより詳細な検討の必要性からSeries2の合金系を溶製した。それらをまとめてTable 6-1に示した。

Table 6-1 Alloy marks, nominal compositions and chemical analyses.

Alloy marks	Nominal compositions		Chemical analyses	
	$C_V$ /mass%		$C_V$ /mass%	$C_\omega$ /mass%
	Series 1	Series 2		
Ti-5V	5		4.9	0.120
Ti-5.7V		5.7		
Ti-6.9V		6.9		
Ti-8.7V		8.7		
Ti-10.3V		10.3		
Ti-11.9V		11.9		
Ti-13.6V		13.6		
Ti-15V	15		15.3	0.120
Ti-15.3V		15.3		
Ti-17.5V		17.5		
Ti-20V	20		19.7	0.130
Ti-20V		20		
Ti-22.5V		22.5		
Ti-25V	25		25.4	0.110
Ti-25V		25		
Ti-27.5V		27.5		
Ti-30V	30		30.0	0.091
Ti-30V		30		
Ti-32.5V		32.5		
Ti-35V	35		35.2	0.081
Ti-35V		35		
Ti-37.5V		37.5		
Ti-40V	40		39.9	0.110
Ti-40V		40		
Ti-42.5V		42.5		
Ti-45V		45		
Ti-50V	50		49.5	0.079

Series 1については化学分析値も示した。また、Series 2は化学分析を行っておらず、配合組成のみである。しかし、Series 1の分析結果から、V含有量( $C_v$ )は大きく目標組成から外れていることはなく、酸素濃度は約0.1mass%程度であると考えられる。得られたインゴットは鑄造組織を破壊し、均質化のため、約1173Kから出発する熱間鍛造と熱間圧延で厚さ約3mmの板材とした。板材より各実験に供する試料を切り出し、成形した。試料を約3MPa以下に減圧したシリカカプセルに封入し、1173Kで3.6ks保持後、氷水中でシリカカプセルを破碎・急冷して溶体化処理した。室温と液体窒素温度の2定点で直流四端子法により電気比抵抗を測定した。また定点温度間で約10K間隔の各温度で試料の昇降温をとめ、比抵抗-温度曲線( $\rho-T$ 曲線)を求めた。平均昇降温速度は約0.03K/sであった。

高速電気比抵抗測定装置は横河電機製の高精度デジタルマルチメータ、同社製の定電流発生装置、根岸製作所製の電流電圧制御装置および日本電気製パーソナルコンピュータ(NEC-9801VX)で構成され、根岸製作所製の高速電気比抵抗測定用プログラムにより、全体を制御し、最高9.8sのサンプリングタイムで比抵抗を測定できる。電気比抵抗の測定法は直流4端子法を用い、浮遊熱起電力の影響はON-OFF法を用いることにより除去している。試料温度は、各温度ごとの比抵抗値を測定したTi-50V合金を測温抵抗体として用い、比抵抗変化から温度に換算して得た。各試料とも測定前後に室温と液体窒素温度の比抵抗を測定し、時効の有無を確認した。室温でのX線回折試験で、焼入れによって得られた板材の組織を同定した。

非熱的 $\omega$ 相の存在は透過電子顕微鏡(JEM-2000FXII)の電子線回折によっても確認した。試料は $\sim 1 \times 10 \times 10$ (mm)で熱処理後、両面から機械的に約0.1mm厚まで研磨し、223Kの5%硫酸メタノール溶液中で窓枠法により電解研磨した。室温から120Kまで冷却可能な2軸傾斜冷却ホルダーを用い、温度変化にともなう非熱的 $\omega$ 相の電子線回折像の変化を観察した。

### 6-3 結果および考察

#### 6-3-1 1173Kより焼入れた合金の電気比抵抗のV濃度依存性と相構成

Fig.6-1に1173Kより焼入れた合金の室温でのX線回折プロフィールを示す。

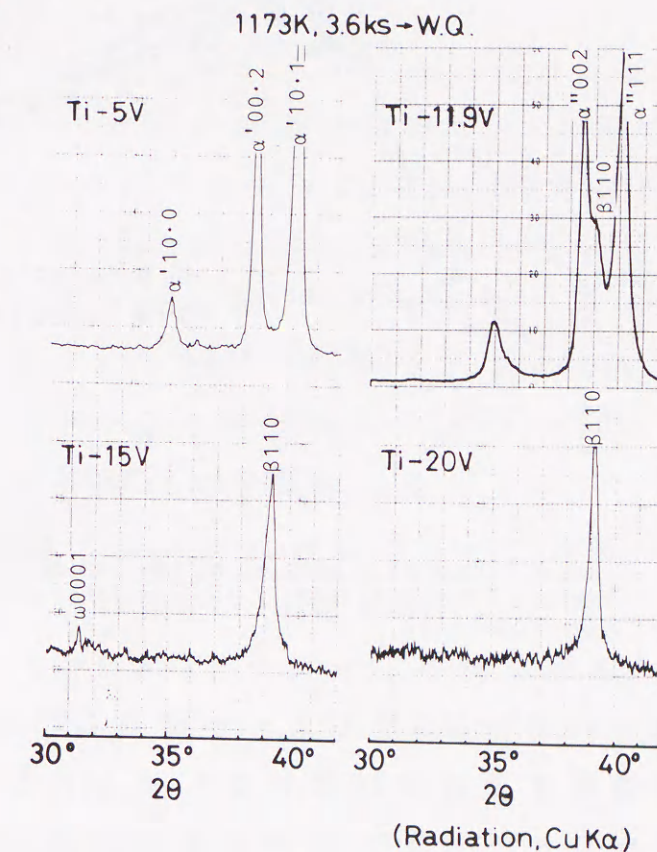


Fig.6-1 Typical X-ray diffraction profiles at room temperature for Ti-V binary alloys quenched from 1173K.

Ti-5V合金では六方晶マルテンサイト $\alpha'$ 、また、11.9V合金では斜方晶マルテンサイト $\alpha''$ が認められ、図には示さないが10.3Vでも $\alpha''$ が認められた。残留 $\beta$ 相の反射は13.6%Vから明確となり、20%V以上で残留 $\beta$ 相のみとなった。 $\omega$ 相の反射は15.3~17.5V合金で存在した。Ti-V合金の $\alpha''$ については、11mass%V合金の焼入れ状態で観察した報告があり<sup>(10)</sup>、Bagariatskii<sup>(11)</sup>は、9.4mass%V付近に $\alpha'$ と $\alpha''$ との生成境界が存在すると報告している。今回の結果はこれ

らの報告と一致している。

Fig.6-2に、室温と液体窒素温度の電気比抵抗の $C_v$ による変化と前述のX線回折より同定した相構成をまとめて示す。

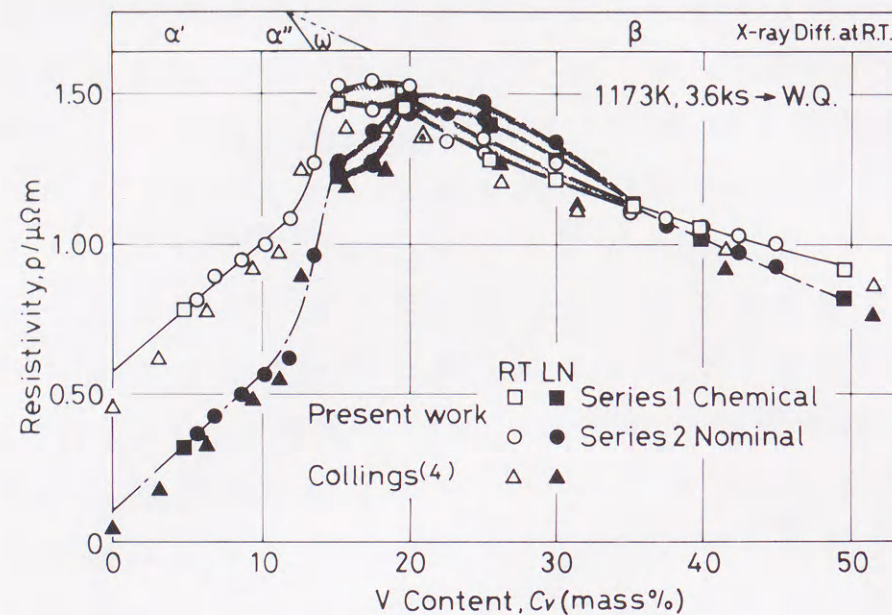


Fig.6-2 Effect of V content on the resistivity and phase constitution identified by X-ray diffraction at room temperature.

比較のためCollingsの結果<sup>(4)</sup>もあわせて示してある。室温での組織と比抵抗との関係をまとめれば次の1)~4)となる。

1)  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  マルテンサイトの回折線が認められた5%~11.9%Vの組成で、 $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$ とも $C_v$ の増加にともなってほぼ直線的に増加した。

この部分の回帰式は、

$$\rho_{RT}/\mu\Omega m = 0.5694 + 0.04376 C_v / \text{mass\%V}, \quad (1)$$

$$\rho_{LN}/\mu\Omega m = 0.0944 + 0.04820 C_v / \text{mass\%V} \quad (2)$$

となり、Collingsの勾配 ( $\Delta\rho C_v$ ) は室温で $0.04305 \mu\Omega m / \text{mass\%V}$ 、液体窒素温度で $0.04667 \mu\Omega m / \text{mass\%V}$ で、本報告の勾配と良く一致している。また、Ti-Mo合金<sup>(5,6)</sup>と同様に液体窒素温度の勾配が室温のそれより大きい、つまりマラーセン則からの負のずれを示している。しかし(1),(2)の切片、すなわち純チタンの比抵抗に相当するべ

き値が、既報のTi-Mo合金の値<sup>(5,6)</sup>より大きくなっている。

2) 相構成で残留 $\beta$ 相が支配的となった13.5%V合金で、 $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$ とも上記回帰式から上方に外れ、急激に増加した。

3) 15%V以上では、後にFig.6-7に拡大して示すように $C_v$ の増加にともなって、 $\rho_{RT}$ は17.5%V付近で、 $\rho_{LN}$ は22.5%V付近でゆるやかな極大を示した後減少した。

4)  $\rho_{LN}$ が $\rho_{RT}$ より大きくなる、見かけの負の温度依存性(NTD)は $\beta$ 単相である約20~35%Vの組成範囲で認められた。 $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$ とも $C_v$ の増加にともなう変化の傾向はCollingsの結果<sup>(4)</sup>と比較的良好一致しているが、比抵抗の絶対値は本実験の方が大きく、20%V付近での $\rho_{RT}$ と $\rho_{LN}$ が一致する組成は本実験の方がわずかに小さくなっている。この相違や1)の切片の違いは合金中の侵入型不純物、特に酸素の含有量の違いによると考えられるが、本章ではこれ以上立ち入った議論はせず、第6章で詳細に検討する。

### 6-3-2 1173Kより焼入れた合金の $\rho-T$ 曲線

Fig.6-3にTi-5~50Vの $\rho-T$ 曲線を示す。室温での組織が $\alpha'$ であるTi-5Vでは、 $2.09 n\Omega m/K$ と大きな正の温度係数、Ti-15Vでは $\omega + \beta$  2相共存 (Fig.6-1参照)で、温度係数はTi-5Vの約1/2の $1.04 n\Omega m/K$ と小さいが正の値を、またTi-20Vの温度係数は $0.04 n\Omega m/K$ と極めて小さくなり、比抵抗値は本章で測定した温度および濃度域で最大となった。Ti-25VとTi-30Vは測定温度範囲全域で負の温度係数を示した。Ti-35Vでは再び温度係数が極端に小さくなった。Ti-40VとTi-50Vは測定温度範囲内で正の温度係数を示したが、Ti-15Vのものより小さかった。室温でのX線回折の結果、Ti-20~50Vの合金には $\omega$ 相の反射は検出できなかった。Fig.6-4に、Fig.6-3で比抵抗の温度係数の絶対値が小さかったTi-20V, 30V, 35Vの $\rho-T$ 曲線を比抵抗軸を拡大して示す。Ti-20Vでは比抵抗の極大、Ti-35Vでは比抵抗の極小が認められる。Fig.6-2の比抵抗の組成依存性では、見かけ上、正の温度依存性を示すTi-20V合金や、ほとんど温度依存性を示さないTi-35V合金でも $\rho-T$ 曲線上では比抵抗の極大または極小が

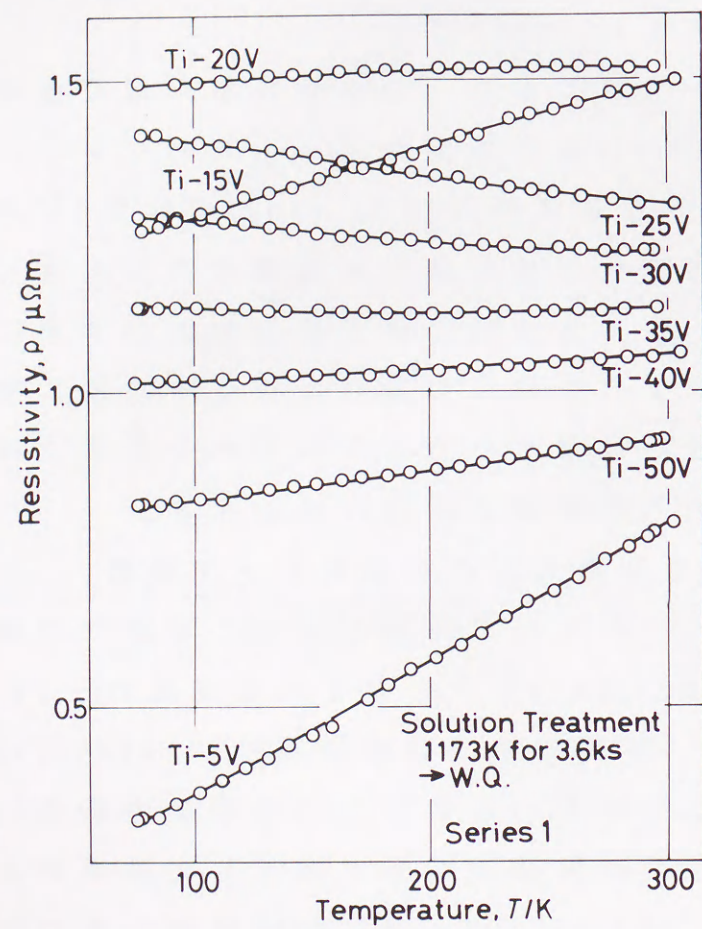


Fig.6-3 Temperature dependence of resistivity in Ti-V binary alloys quenched from 1173K.

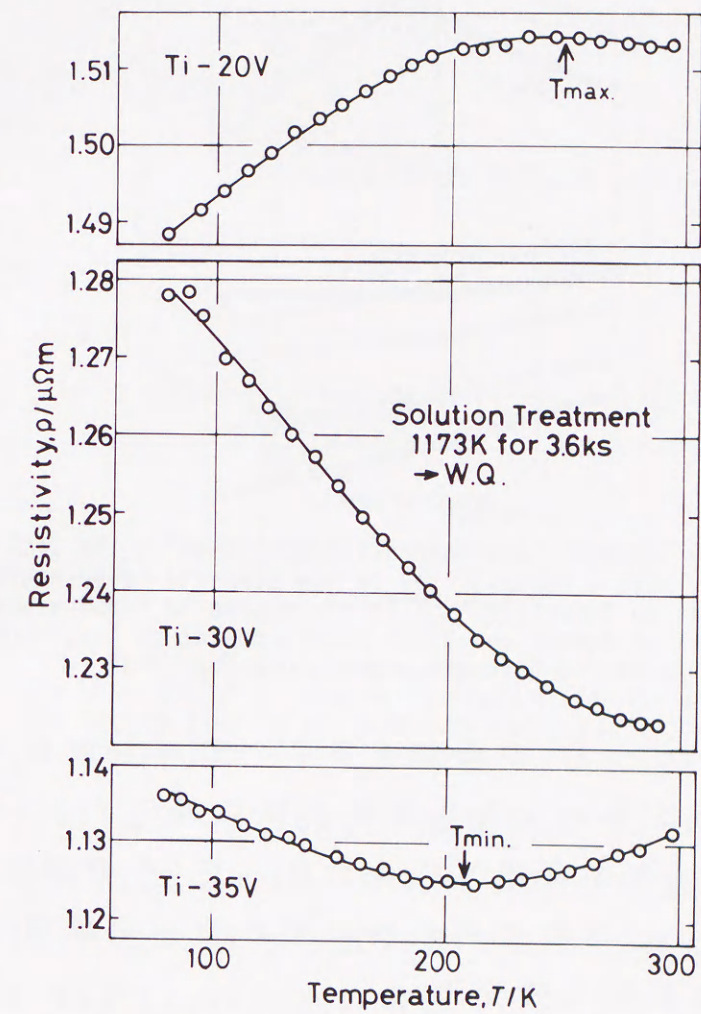


Fig.6-4 Three typical types of the resistivity-temperature curves.

認められる。

これらの合金の  $\rho-T$  曲線を Ti-Mo, Ti-Nb合金で提案した比抵抗の負の温度依存性の模式図<sup>(5,6,7)</sup>に対応させ、液体窒素温度以下および室温以上の温度に曲線を外挿すると Fig.6-5 のようになる。

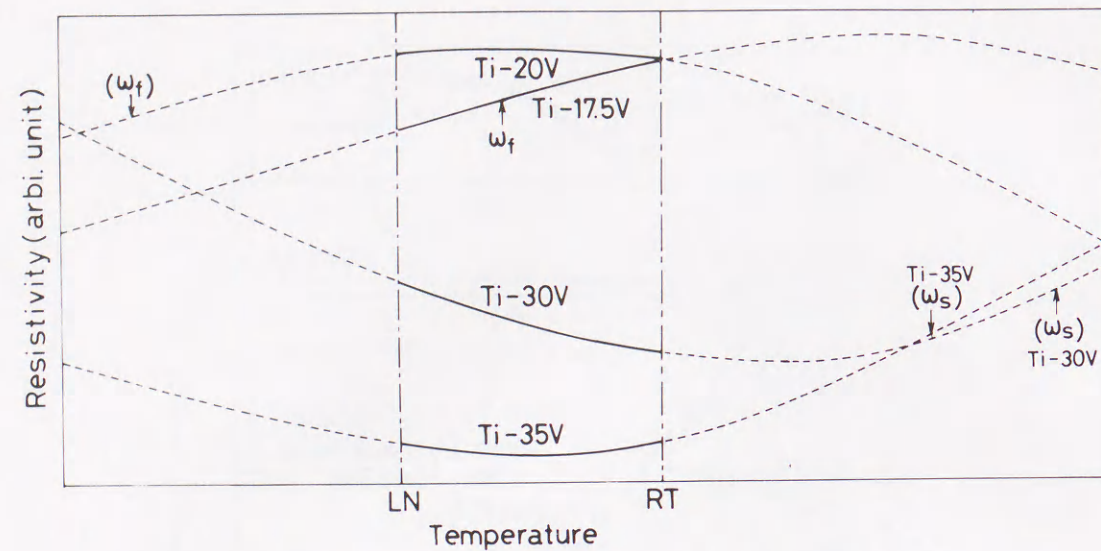


Fig.6-5 Schematic representation of change in the  $\rho-T$  curves with V content.  $\omega_s$  is the starting temperature of athermal  $\omega$  formation.  $\omega_f$  is the finishing temperature of athermal  $\omega$  formation. RT is room temperature (ca. 300K), and LN is liquid nitrogen temperature (ca. 77K).

この模式図によると、 $C_v$ が増加するにつれて、比抵抗の極大と極小を示す温度が低下するとともに極値の値も減少する。これは第4章<sup>(6,7)</sup>の推定仮説(作業仮説)によれば、 $C_v$ の増加とともに $\omega_s$ と $\omega_f$ が低温に移動し、同時に非熱的 $\omega$ 相の飽和生成量が減少している可能性もあることを示している。

次に、 $\rho_{RT}$ と $C_v$ および $\rho_{LN}$ と $C_v$ の曲線が交差する付近の20%V, 40%Vを中心に、その前後を2.5%づつV濃度を変化させた合金(Series 2)で、焼入れ状態の比抵抗の温度依存性を検討した。Fig.6-6の上段に比抵抗の極大が認められたTi-20Vを中心とする各合金の $\rho-T$ 曲線を示す。17.5%V以上の濃度での $\rho-T$ 曲線の変化は急激で、わずか2.5%Vの違いで17.5%Vでは正の勾配を示し、20%Vでは極大値を示すようになり、さらに22.5%Vで比抵抗の極大値は液体窒素温度(77K)以下に移動し、全温度領域(77~300K)で負の温度係数を示す。

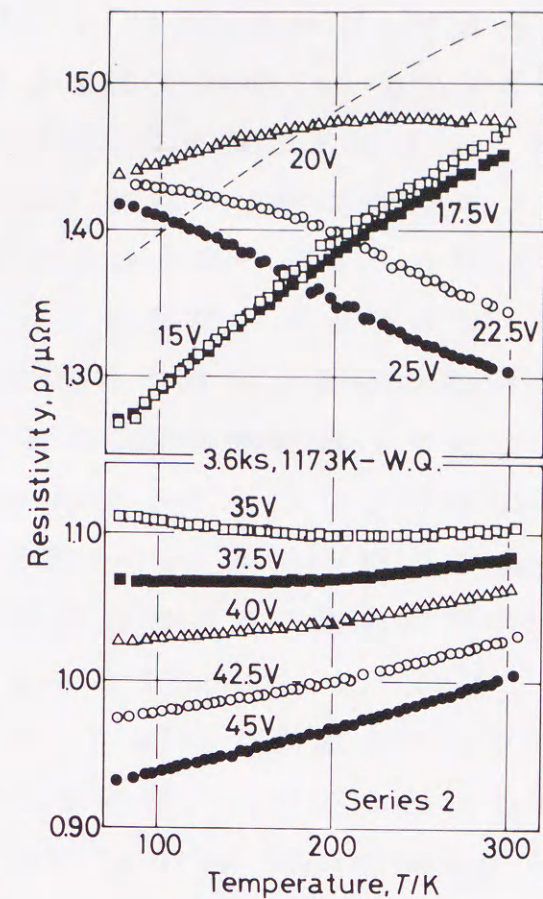


Fig.6-6 Effect of V content, near the cross points of the  $\rho_{RT}$  and  $\rho_{LN}$  curves in Fig.6-2, on the  $\rho-T$  curves. The broken line is an imaginary curve for 17.5V estimated by upper values of  $\rho_{RT}$  and  $\rho_{LN}$  in Fig.6-2.

それに比べ、Ti-15VとTi-17.5Vとの温度依存性の変化は極めて小さい。Fig.6-5の模式図に従えば、非熱的 $\omega$ 相の生成終了温度 $\omega_f$ はTi-17.5VからTi-20Vまでの間で急激に低下していることになる。第3章や第4章のTi-MoやTi-Nb合金の報告<sup>(5,6,7)</sup>でも述べたように、このような低濃度側の合金ではX線回折で検出できない程度の $\alpha''$ が存在する可能性がある。第4, 5章のTi-Nb合金<sup>(7,12)</sup>で明かにしたように、 $\alpha''$ の存在は比抵抗の正の温度依存性を助長し、 $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$ を下げる傾向を示す。したがって、あくまでも定性的な見解であるが、17.5Vから20Vの間での急激な $\rho-T$ 曲線の変化は20Vで $\alpha''$ の存在量が極端に少なくなることによる可能性がある。

Fig.6-6の下段は高濃度側で正の温度依存性に戻った40%Vを中心とする合金の $\rho-T$ 曲線を示している。Ti-35Vでだけ $\rho$ の極小が現れ、

Ti-37.5V以上では現れない。しかしTi-37.5VとTi-40Vで低温側での温度係数は極端に小さく、Ti-37.5Vは190Kより低温側でほぼ温度係数が0となっている。この結果もFig.6-5に示した模式図<sup>(5,6,7)</sup>で以下のように説明できる。実際に測定された $\rho$ は、正の温度係数を持ち低温で減少する $\beta$ 相単体の $\rho$ と、冷却にともなって増加する非熱的 $\omega$ 相の $\rho$ への寄与との和である。測定される $\rho$ の温度変化は両者の関係によってさまざまに変化する。Ti-37.5Vの場合は、温度低下による $\beta$ 相の比抵抗の減少と非熱的 $\omega$ 相の生成による比抵抗増加が190Kより低温側でほぼ等しくなったと考えられる。また、Ti-35VとTi-37.5Vの $\rho-T$ 曲線を比較すれば、 $C_v$ の増加にともなって、 $\omega_s$ の低下だけでなく、非熱的 $\omega$ 相の飽和生成量も減少することを示唆している。

Fig.6-3とFig.6-6で $\rho$ の測定値は異なり、とくにTi-20Vの $\rho$ の絶対値に疑問視すべき点が認められる。これらの点を検討するため、Fig.6-6で扱われているV濃度範囲での $\rho_{RT}$ 、 $\rho_{LN}$ 、 $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ の $C_v$ による変化をFig.6-7にプロットした。

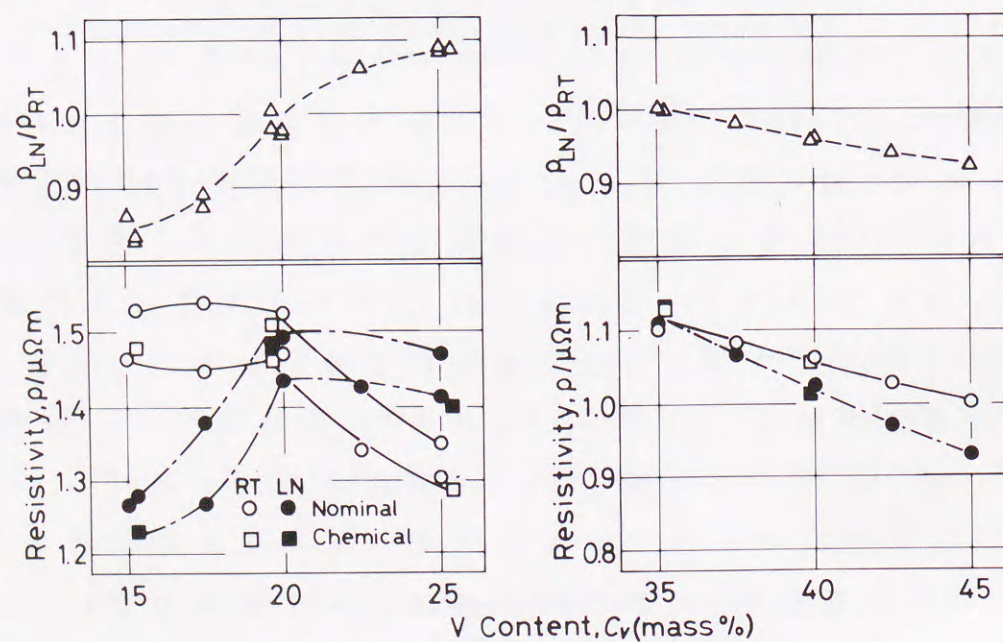


Fig.6-7 Changes in  $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$  and  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  with V content in the same composition ranges as Fig.6-6.

$C_v$ はほぼ同じでも $\rho_{RT}$ 、 $\rho_{LN}$ の値が違うものがあるが、サイズファクターを消去した $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ では良く一致している。したがって、Fig.6-3とFig.6-6の比抵抗値の違いは最大7%におよぶサイズファクター誤差によると結論できる。Fig.6-6の上段に破線で示した曲線はFig.6-7の17.5%Vの測定値で $\rho_{RT}$ 、 $\rho_{LN}$ ともに高いものを用い、仮想的に引いた $\rho-T$ 曲線である。

### 6-3-3 非熱的 $\omega$ 相の生成温度範囲の推定

#### 6-3-3-1 $\omega_s$ と $\omega_f$ の間接推定

比抵抗の温度依存性曲線より $\omega_s$ と $\omega_f$ を第4章<sup>(6,7)</sup>のTi-Nb合金と同様な方法で推定した。Fig.6-8(a)では、Ti-45V合金の実測した $\rho-T$ 曲線上で直線部分を決定し、温度低下にともないその直線から測定値が離れ始める温度を $\omega_s$ とした。同図の下部の直線部分を低温側に延長した直線Bと、実測した $\rho-T$ 曲線Cとの差を示す。図中のAは、温度低下にともなって生成を始めた非熱的 $\omega$ 相による比抵抗の増加分を示している。Fig.6-8(b)は同様な方法によるTi-15Vの $\omega_f$ の推定を示す。非熱的 $\omega$ 相の生成が飽和するとそれに付随した比抵抗増加も飽和し、 $\rho-T$ 曲線がふたたび直線となる。この直線を非熱的 $\omega$ 相の飽和生成量を含む $\beta$ 相の温度依存性と仮定し、図中でB sat.と表記している。 $\rho-T$ 曲線が低温側でふたたび直線となる温度を $\omega_f$ とした。同図の下部に実測値Cと直線部分を高温側に延長した直線B sat.との差を示している。これらの図中の記号は第4章<sup>(6,7)</sup>と同じである。以上のように、室温と液体窒素温度の範囲で実測した $\rho-T$ 曲線に直線部分が存在する場合、直接 $\omega_s$ 、 $\omega_f$ を推定できる。今回、直接法で $\omega_s$ が推定できた合金組成はTi-45%Vのみ、 $\omega_f$ が推定できた合金組成はTi-15%VとTi-17.5%Vであった。

室温と液体窒素温度の範囲で測定した $\rho-T$ 曲線を用いて、 $\omega_s$ および $\omega_f$ を直接推定するための直線部分が存在しないか、その直線部分が極めて狭い、Ti-35~42.5VとTi-20Vの $\omega_s$ 、 $\omega_f$ の推定は以下の作図法によった。 $\beta$ 相のみの比抵抗の温度係数は $C_v$ とともに変化するであろうし、非熱的 $\omega$ 相の生成量も $C_v$ の増加にともなって減少す

ると考えられるため、 $C_v$ の違う合金の $\rho-T$ 曲線が平行移動のみで完全に一致する必然性はない。

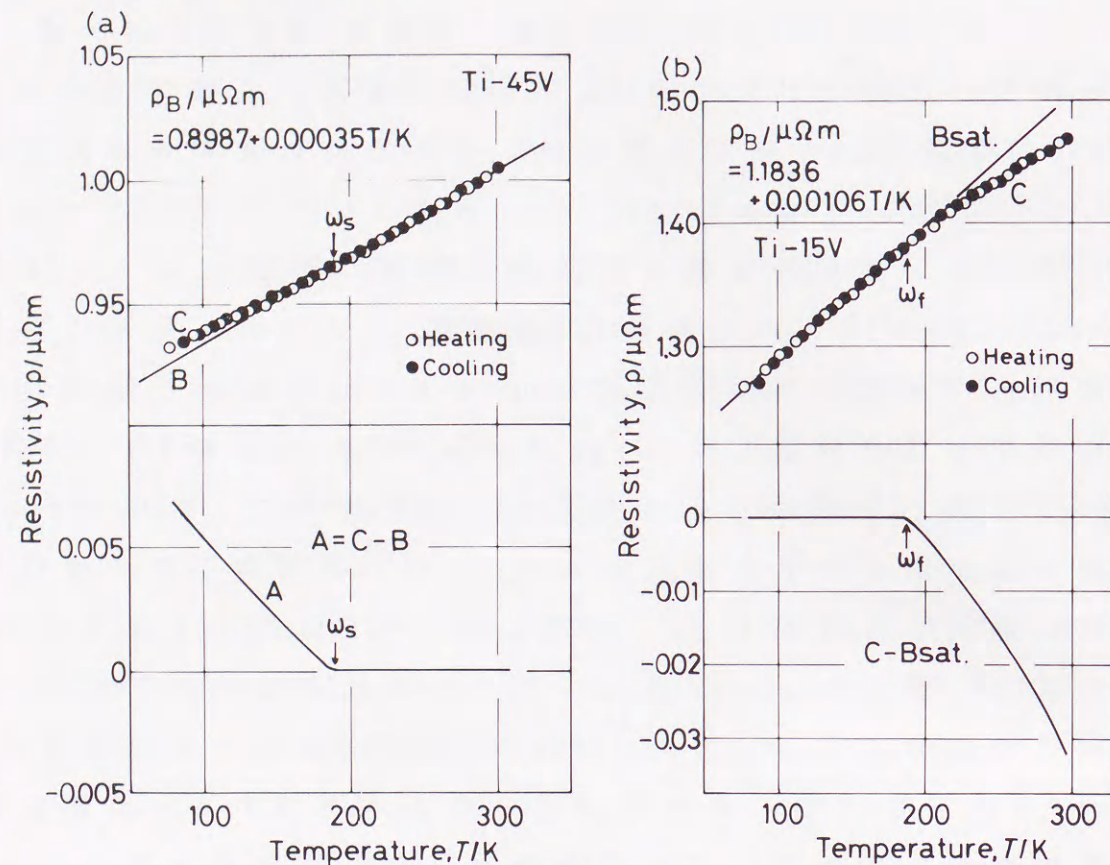


Fig.6-8 Examples of direct estimations of  $\omega_s$  and  $\omega_f$  from the  $\rho-T$  curves.

- A ; increment with athermal  $\omega$  formation.
- B ; linear dependence of stable  $\beta$ .
- C ; measured curve.
- Bsat; linear dependence of stable  $\beta$  added to resistivity increment by saturated athermal  $\omega$  formation.

しかし、各合金間のV濃度の違いが2.5%Vと小さいので、比抵抗の温度係数および単位温度当りの非熱的 $\omega$ 相の生成量は隣合った2つの組成間ではあまり大きく変わらないであろうし、Ti-Mo, Ti-Nb合金で提案<sup>(6,7)</sup>した負の温度依存性を定性的に説明する $\rho-T$ 曲線の形状を想定し、できうる限り客観性を保つ上で、隣合った組成の合金の $\rho-T$ 曲線の平行移動のみで $\omega_s$ ,  $\omega_f$ を推定するための曲線(以後合成曲線とする)を作図した。この合成曲線を用いて $\omega_s$ ,  $\omega_f$ を推定することは、スケーリングの基礎を持たない現時点での最良の方法の1つである。

Fig.6-9では $\omega_s$ を直接推定できたTi-45Vの $\rho-T$ 曲線を基準とし、

これに対してTi-42.5%Vの曲線を両曲線のフィットする比抵抗、温度範囲ができるだけ広くなるように比抵抗軸、温度軸に平行移動した。

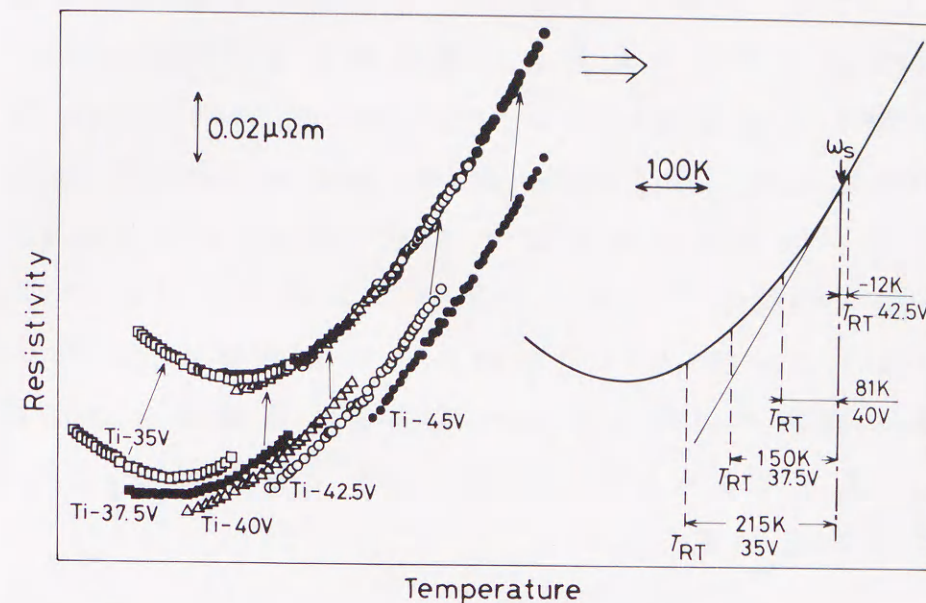


Fig.6-9 Estimation of  $\omega_s$  in Ti-35V to Ti-42.5V alloys that could't directly estimated  $\omega_s$ . Curves at left lower side in Fig.6-9 have been translated by partial fitting of measured  $\rho-T$  curves. Combined curve at right side has been estimated by  $\rho-T$  curves at left upper side. Temperature differences between  $\omega_s$  and  $T_{RT}$  have been indicated in the curve at right side.

その合成曲線に、Ti-40Vの $\rho-T$ 曲線を両曲線のフィットする範囲ができる限り広くなるように両軸に平行に移動して曲線を合成した。この操作をTi-35Vまで順次行う。Fig.6-9の左上部の曲線群から推定した合成曲線を同図右に示す。合成曲線の $\omega_s$ は図中に示した位置に固定しており、それぞれの測定された $\rho-T$ 曲線が合成曲線のどの位置に相当するかの基準はそれぞれの室温とした。各試料の曲線の室温と $\omega_s$ との温度差は図中に示した。各曲線とも低温側で合成曲線から外れる傾向が強く、またこの傾向は $C_v$ の減少につれて強くなる。したがって、低 $C_v$ 試料の $\omega_s$ の推定値の信頼性は悪い。

この合成曲線を用いてそれぞれの $\omega_s$ を推定した例をTi-35Vについて説明する。Ti-35Vの $\rho-T$ 曲線上の室温は図中に示した位置にあり、室温から $\omega_s$ までの温度差は温度スケールを用いて換算すると



215Kとなる。算出した温度差にTi-35Vの $\rho-T$ 曲線測定時の最高温度の室温(302K)を加算すると、Ti-35Vの $\omega_s$ は517Kと推定できる。同様にTi-37.5~42.5Vについて、それぞれの温度差を算出すると図中に示した値となる。ただし、温度差は $\omega_s$ を原点として、 $T_{RT}$ が低温側(左側)にある場合を+、高温側(右側)にある場合を-の符号を付けることとした。各合金での測定最高温度の室温(301~307K)に各々の温度差を加算すると、 $\omega_s$ はそれぞれ452K, 383K, 295Kと推定できた。

Fig.6-10にTi-15VとTi-17.5Vの $\rho-T$ 曲線を用いて、室温と液体窒素温度の範囲で実測した $\rho-T$ 曲線に直線部分が存在しないため、直接 $\omega_f$ を推定できないTi-20Vの $\omega_f$ を上述した $\omega_s$ と同様な作図的に推定する方法を示す。

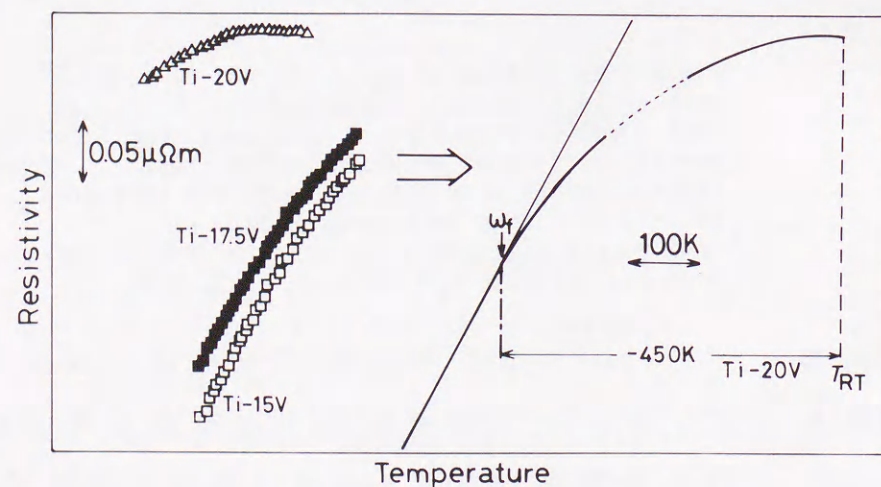


Fig.10 The same method as Fig.6-9, but for  $\omega_f$ . Dotted part of right side curve assumed for  $\rho-T$  curves of 17.5V and 20V.

この場合、Ti-17.5Vの曲線に対してTi-20Vの曲線の平行移動のみで合致させることができなかつたため、Ti-15VとTi-17.5Vの曲線の平行移動から得た曲線と20Vとの曲線がうまく合致するような点線部分を仮想して、Fig.6-10の右に示すような合成曲線を作図した。 $\omega_s$ の推定方法と同様な方法でTi-20Vの $\omega_f$ を推定すると、0K以下となった。

### 6-3-3-2 $\omega_s$ の直接推定

6-3-3-1では、液体窒素温度と室温との間の $\rho-T$ 曲線を、その形状から合致させることで、 $\omega_s$ と $\omega_f$ を推定した。ここでは $\omega_s$ のみに注目し、室温以上の温度で、できるかぎり時効を回避できるように、試料を比較的急速に加熱、冷却して、その時の比抵抗変化を高速で測定することから、 $\rho-T$ 曲線を得、その曲線から直接 $\omega_s$ を推定した。

Fig.6-11にTi-40Vの加熱時と冷却時の $\rho-T$ 曲線を示す。約650Kまで比抵抗を測定してある。

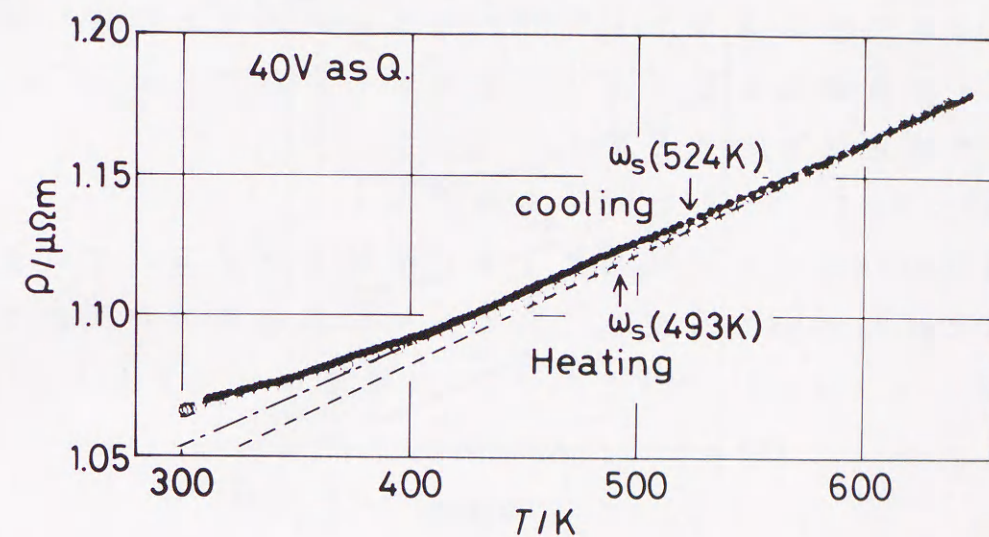


Fig.11  $\rho-T$  curves by rapid measurement of 40V and  $\omega_s$  estimated from  $\rho-T$  curves by same method as Fig.6-8(a).

最高加熱速度は加熱開始後84sでの1.15K/sで、平均加熱速度は0.80K/sであった。最高冷却速度は冷却開始後151sでの0.59K/sで、平均冷却速度は0.17K/sであった。したがって、一回の測定に要する時間は約3.6ksである。

加熱時の $\rho-T$ 曲線と冷却時の $\rho-T$ 曲線はほぼ一致している。また、この測定前後に室温と液体窒素温度の比抵抗を測定した結果、 $\rho_{RT}$ と $\rho_{LN}$ は測定前後でほとんど変化しなかつた。これらの事実から、Ti-40Vに本測定法を用いた場合、拡散とそれによる局部的濃度変化をとまなう不可逆的な相変態は起こっていても比抵抗測

定の誤差範囲内であると考えられる。Ti-Mo, Ti-Nb合金で我々が報告した比抵抗の負の温度依存性の模式図を用いて、実測した加熱時、冷却時各々の $\rho-T$ 曲線から直線部分を推定し、その直線から離れ始める温度を $\omega_s$ とした。推定した結果、 $\omega_s$ は加熱時で493K、冷却時で524Kであった。また、直線部分の傾きは、加熱時では $4.04 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \text{ m} \cdot \text{K}^{-1}$ 、冷却時で $3.69 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \text{ m} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。

加熱時と冷却時で $\omega_s$ および傾きが若干変化している理由としては、加熱速度と冷却速度の違いによる試料と測温抵抗体との間の若干の温度差が原因と考えられる。比抵抗のON-OFF法による高速測定と加熱・冷却速度から考えると、この程度の誤差であれば、加熱・冷却時の $\rho-T$ 曲線はかなり良い一致を示しており、 $\omega_s$ についてもかなり良好な推定値であると考えられる。

Fig.6-12にTi-20Vの $\rho-T$ 曲線を示す。

加熱時の600K付近から時効による比抵抗変化が現れている。また同様な現象はTi-15Vでも現れ、高温側での直線部分が測定できなかったため、Ti-15V, Ti-20Vでの $\omega_s$ の直接推定はできなかった。

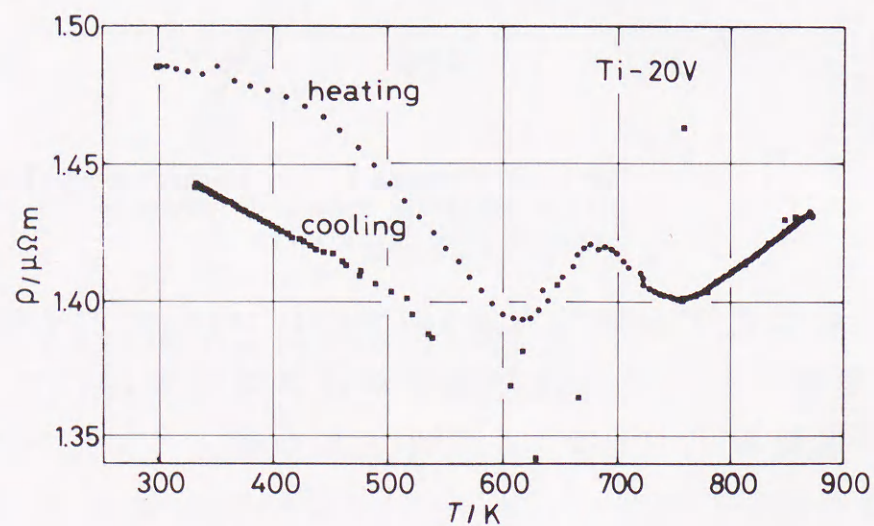


Fig.12  $\rho-T$  curves by rapid measurement of 20V.

Ti-25V以上の合金では、加熱時と冷却時の $\rho-T$ 曲線がほぼ一致したので、Ti-40V合金で行ったのと同様な方法で、いくつか測定し

た $\rho-T$ 曲線を用いて $\omega_s$ を推定した。Fig.6-13にTi-25~40V合金の加熱時と冷却時の $\rho-T$ 曲線の測定例と直接推定した $\omega_s$ を示す。

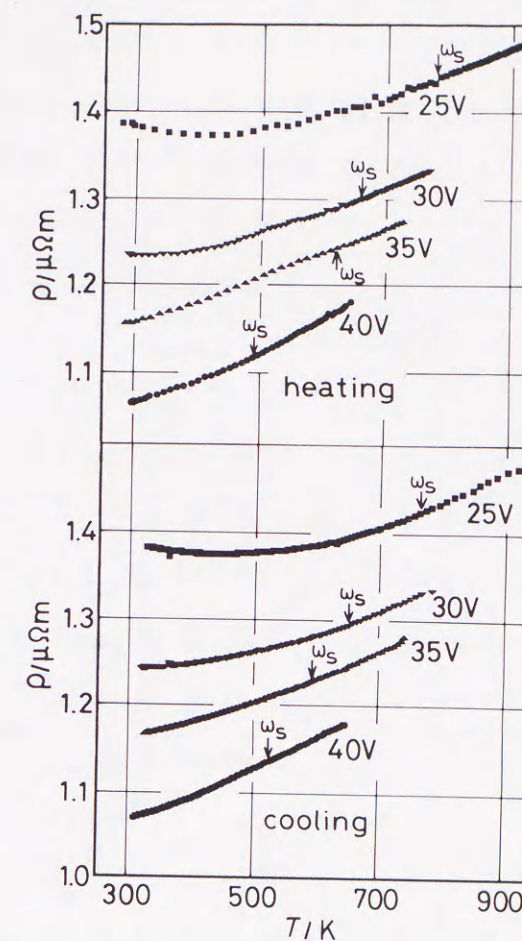


Fig.13  $\rho-T$  curves measured by same method as Fig.11, and  $\omega_s$  estimated from  $\rho-T$  curves by same method as Fig.6-8(a).

$\omega_s$ の平均値とそのばらつきはTi-25V, Ti-30V, Ti-35VおよびTi-40Vで、各々、 $769 \pm 50\text{K}$ ,  $659 \pm 37\text{K}$ ,  $554 \pm 67\text{K}$ ,  $493 \pm 44\text{K}$ となった。

室温と液体窒素温度間での $\rho-T$ 曲線が測定温度全域で負の温度係数を示した25V, 30Vで、今回のように測定温度を上昇させると423K, 300K付近に比抵抗の極小を示し、温度係数が正となることが明らかとなった。これらの結果は室温と液体窒素温度で得られた $\rho-T$ 曲線から予想した模式図が室温以上でも正しい事が証明され、

さらに我々の提案した比抵抗の負の温度依存性の模式図は室温以下に限定されるものでなく、溶質または溶媒原子の拡散と濃度変化をともなう不可逆的な相変態が無視できる温度範囲まで拡大できることを示唆している。

Fig. 6-14はTi-Vの2元状態図に、 $\omega_s$ 、 $\omega_f$ を直接および作図的に推定した結果をプロットしたものである。

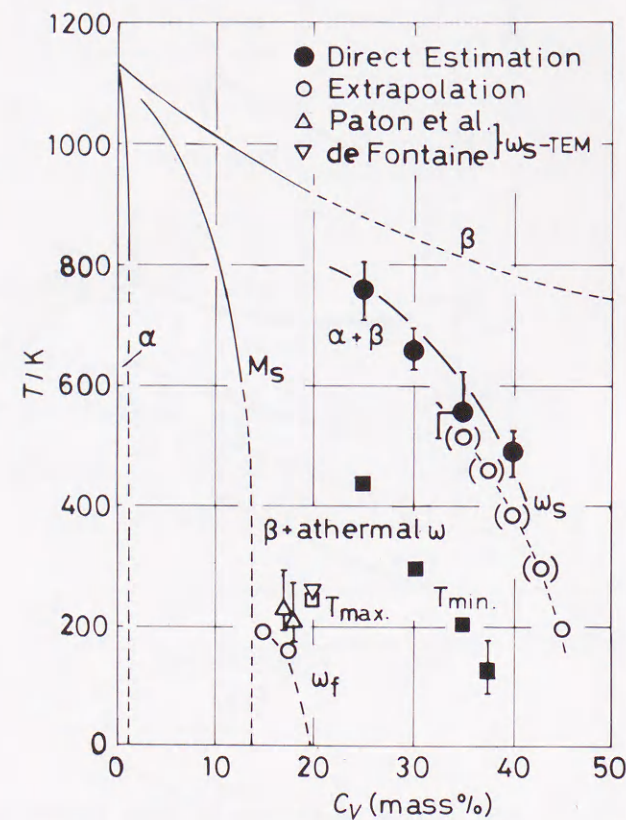


Fig.14 Comparison of  $\omega_s$  and  $\omega_f$  directly and extrapolatedly determined by  $\rho$  measurements or determined by TEM, plotted on the Ti-V binary diagram. Parenthesized plots are estimated at Fig.6-9.  $\square$ ,  $\blacksquare$  show maximum and minimum temperatures of  $\rho$ , respectively.

高速測定による $\rho-T$ 曲線から $\omega_s$ を推定したものについては、その推定値のバラツキも図中に示した。( )付きの $\omega_s$ は、作図的に推定した値を示す。しかし、20%Vの $\omega_f$ は0K以下となったためプロットしていない。また、 $\rho-T$ 曲線の極大と極小の出現温度(それぞれ $T_{max.}$ ,  $T_{min.}$ )も図中に示した。

$\rho-T$ 曲線から直接 $\omega_f$ を推定できない20%Vでは、組成が隣合っ

いても、平行移動のみで合成曲線が得られないため、Fig.6-10に示してあるような点線の仮想部分が必要となる。またサイズファクター誤差も影響するので、Ti-20Vの $\omega_f$ の信頼度は特に低い。だが、この推定によっても $C_V$ の増加とともに $\omega_s$ 、 $\omega_f$ は低下する傾向を示す。また、間接推定した $\omega_s$ と今回直接推定した $\omega_s$ では、直接推定のほうが最高で50K程度高温側に位置しているが、V含有量が増加するにつれて $\omega_s$ が低下する傾向は同じであり、40Vから45Vで急激に $\omega_s$ が低下しているようである。

$\rho-T$ 曲線が液体窒素温度まで負の勾配を持つTi-25V, Ti-30Vのような合金では、Ti-15Mo-5Zr合金で報告<sup>(13)</sup>されているように、液体ヘリウム温度まで負の勾配のままであると考えられ、Fig.6-11に示したように $\omega_f(T_{max.})$ は少なくとも液体ヘリウム温度以下になる。さらにde Fontaineら<sup>(14)</sup>およびPatonら<sup>(15)</sup>による報告で、試料温度の変化にともなう、制限視野電子線回折パターンの変化より推定した非熱的 $\omega$ 相生成開始温度( $\omega_s$ -TEM)も図中に示した。この値は本研究の $\omega_s$ より $\omega_f$ の温度に近く、全て $\omega_f$ より少し高温側に位置している。de Fontaineら<sup>(14)</sup>とPatonら<sup>(15)</sup>の $\omega_s$ -TEMは非熱的相からの反射がスポットとして、明瞭に確認された最初の温度を採用している。本研究の比抵抗の極大出現温度 $T_{max.}$ はde Fontaineら<sup>(14)</sup>の $\omega_s$ -TEM付近に位置している。

#### 6-3-4 非熱的 $\omega$ 相の制限視野電子線回折による観察

Fig.6-15に負の温度係数を持った $\rho-T$ 曲線を示すTi-25Vの室温から123Kまで試料を冷却した時の制限視野電子線回折像の変化を示す。室温(296K)では、弱い散漫散乱が認められた。試料を123Kまで冷却すると $1/3\{121\}$ ,  $2/3\{121\}$ ,  $1/3\{222\}$ ,  $1/3\{141\}$ の $\omega$ 相のスポット付近の強度が強くなる傾向を示し、他の研究者によって報告<sup>(14,15)</sup>されているのと同様な結果を得た。写真は示していないが冷却後同試料を再加熱すると、Fig.6-15で示したものと逆の過程で回折パターンが変化するのが観察された。Fig.6-16にTi-35V合金で同様な観察を行ったものを示す。174Kと125Kの $\{101\}$ ,  $\{121\}$ と

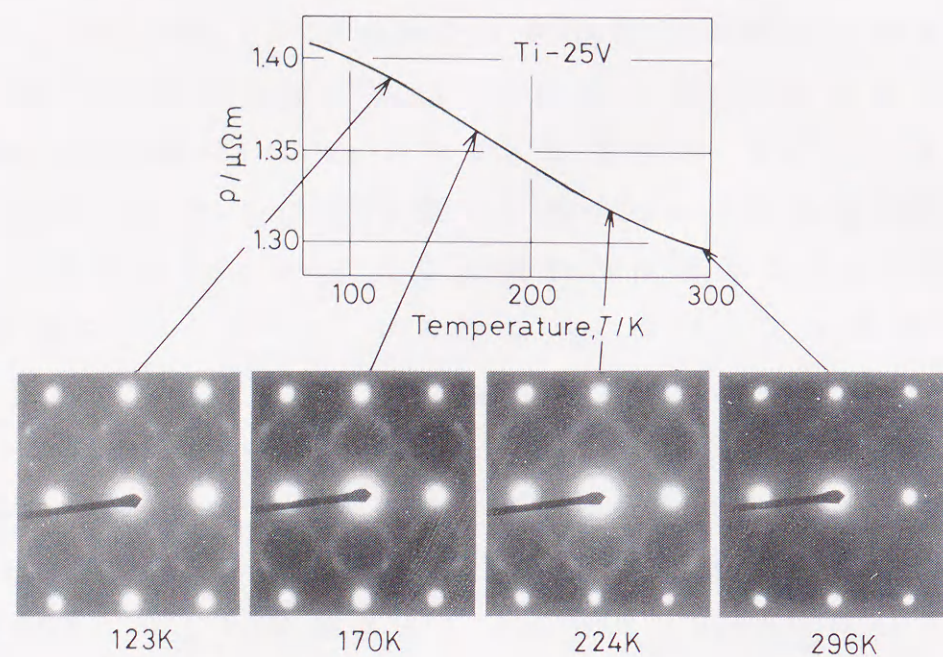


Fig.6-15 Change in selected area electron diffraction patterns with cooling in the Ti-25V alloy quenched from 1173K.

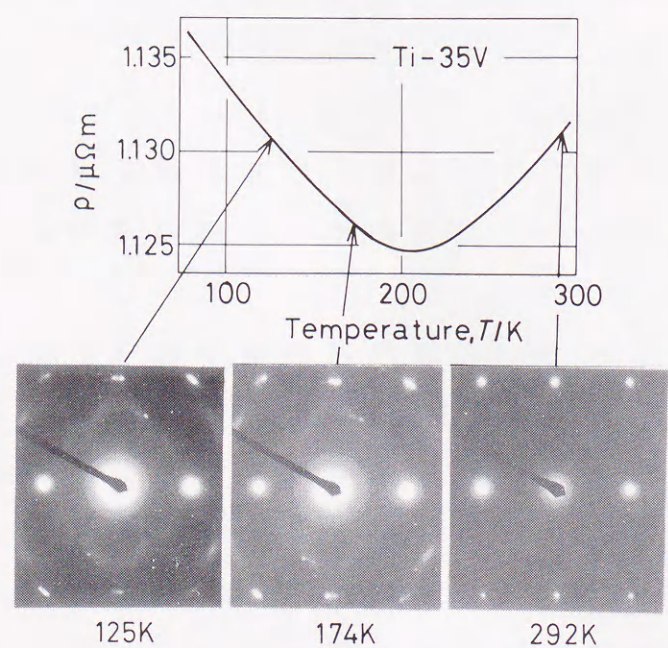


Fig.6-16 Change in selected area electron diffraction patterns with cooling in the Ti-35V alloy quenched from 1173K.

{020}の $\beta$ の回折点の位置が変化していないことから、冷却による試料の傾斜は極めて小さいと判断し、試料ホルダーによる試料傾斜を行わず観察した。室温(292K)では、Ti-25V合金の室温での散漫散乱と比べて、極めて弱い散漫散乱が認められた。 $\beta$ の回折点の分離などが生じたが、 $\rho$ の極小より低温側の174Kでは散漫散乱が強くなり、さらに低温の125Kでもこの傾向が増加した。写真は示していないが冷却後同試料を再加熱すると、Fig.6-16で示したものと逆の過程で回折パターンが変化するのが観察された。つまり、制限視野電子線回折で散漫散乱が強くと出現する温度範囲で比抵抗の異常な温度依存性が現れた。また非熱的 $\omega$ 相のスポット付近の強度が温度低下とともに強くなるような合金で負の温度依存性が現れている。これは比抵抗の負の温度依存性が非熱的 $\omega$ 相またはその前駆段階の生成消滅によるという提案に矛盾しない。さらに、比抵抗の温度依存性測定は、非熱的 $\omega$ 相の存在を精度良く検出する方法の1つであると結論できる。

本研究は、別々に行われたCollingsの比抵抗の研究とWilliamsらの電子線回折による研究を同一試料で結びつけた初めてのものである。また0.1%程度の酸素含有量では比抵抗の絶対値は0.05~0.1 $\mu\Omega\text{m}$ 程度増加したが、その傾向は高純度合金のものとはほぼ一致した。

#### 6-4 結言

1173Kから急冷したTi-V合金について、種々の比抵抗測定、X線回折、電子線回折から、以下のことが明らかとなった。

1.  $\beta$ 相の残留する組成範囲で、液体窒素温度の比抵抗値が室温の比抵抗値より大きい、いわゆる負の温度依存性を示す範囲はTi-20~35Vであり、Ti-20Vでは極大が、Ti-35V、Ti-37.5Vでは極小が現れた。
2. これらの合金の比抵抗の温度依存性に対する合金組成の影響は、Ti-Mo合金と同様であり、本合金でも負の温度依存性の原因は非

熱的  $\omega$  相の生成消滅によると結論できる。

3. 比抵抗の温度依存性曲線から直接および間接に推定した非熱的  $\omega$  相の生成開始温度 ( $\omega_s$ ) と終了温度 ( $\omega_f$ ) は Ti-Nb 合金のものと同様に, V 含有量の増加にともなって低下する傾向を示した。

4. Ti-25,35V 合金の制限視野電子線回折により, 試料の冷却, 加熱にともなう  $\omega$  相の散漫散乱強度の可逆的な増加・減少を確認した。

5. 比抵抗の温度依存性測定による非熱的  $\omega$  相の検出感度は回折法より良い。

6. 0.1% 酸素の比抵抗に対する影響はそれほど大きくなく, 比抵抗変化はほぼ高純度合金と一致した。

#### 参考文献

- (1) S.L.Ames and A.D.McQuillan: Acta Metall., 2(1954), 831.
- (2) F.R.Brotzen, E.L.Harmon Jr. and A.R.Troiano: Trans. AIME, 203(1955), 413.
- (3) J.C.Ho and E.W.Collings: Phys. Rev. B, B6(1972), 3727.
- (4) E.W.Collings: Phys. Rev. B, B9(1974), 3989.
- (5) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清:  
日本金属学会誌, 52(1988), 144.
- (6) M.Ikeda, S.Komatsu, T.Sugimoto and K.Kamei:  
6th World Conf. Ti, Ed by P.Lacombe, R.Tricot  
and G.Beranger, Les editions de physique,  
(1988), p.313.
- (7) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清:  
日本金属学会誌, 52(1988), 1206.
- (8) J.C.Williams, D.de Fontaine and N.E.Paton:  
Metall. Trans., 4(1973), 2701.

(9) T.Sasaki, S.Hanada and Y.Muto:  
Physica, 148B(1987), 513.

(10) T.Maeda and H.M.Flower: 6th World Conf. Ti,  
Ed by P.lacombo, R.Tricot and G.Beranger,  
Les editions de physique, (1988), p.1629.

(11) Yu.A.Bagariatskii, G.I.Nosova and T.V.Tagunova:  
Sov. Phys. Dokl. 3(1959), 1014.

(12) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清:  
日本金属学会誌, 53(1989), 664.

(13) S.Komatsu, T.Sugimoto, K.Kamei and O.Maesaki:  
Titanium'80, Ed. by H.Kimura and O.Izumi,  
Met. Soc. AIME, (1980), p.1353.

(14) D.de Fontaine, N.E.Paton and J.C.Williams:  
Acta Metall., 19(1971), 1153.

(15) N.E.Paton and J.C.Williams: Scr. Metall.,  
7(1973), 647.

# 第7章

## Ti-V合金の焼入れ組織と電気比抵抗に及ぼす酸素量の影響

### 7-1 緒言

チタンに対して、 $\beta$ 相を室温まで残留させる働きをする主要な合金元素としては、V, MoおよびNbが上げられる。これらの元素を適量添加し、室温まで $\beta$ 相を残留させた合金で、電気比抵抗の負の温度依存性が認められている<sup>(1,2,3)</sup>。この比抵抗の負の温度依存性の発現機構については、非熱的 $\omega$ 相の生成による伝導電子の減少を原因とするWilliamsらの提案<sup>(4)</sup>と非熱的 $\omega$ 相の生成に関連した $\beta$ 相の格子不安定性変化による電子散乱とするCollingsらの提案<sup>(5,6)</sup>がある。しかし、何れの場合も非熱的 $\omega$ 相の生成に関係している点は一致している。第6章までにTi-Mo, Ti-Nb, Ti-V系合金について、電気比抵抗の負の温度依存性が、WilliamsらやCollingsらの提案に基づき、77~400Kの冷却と加熱にともなう非熱的 $\omega$ 相の可逆的な生成消滅で、定性的に説明できることを報告し<sup>(7,8,9,10)</sup>、さらに非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度( $\omega_s$ )と生成終了温度( $\omega_f$ )を推定し<sup>(8,9,10)</sup>。著者らの測定したこれら準安定 $\beta$ -Ti合金の比抵抗値や抵抗比が1になる組成は、他の研究者達の報告<sup>(5,6)</sup>とわずかに異なる。この原因の1つに、合金の不純物含有量、特にTiおよびTi合金で不可避な不純物である酸素の含有量が研究者ごとに違うことが考えられる。

現在使用されているTi合金の組成を検討すると、 $\beta$ 安定化元素としてはVが使われる例が多い。したがって、Ti-V系合金の諸性質の検討は重要であり、実際この系の合金の諸性質はよく研究されている<sup>(11,12,13)</sup>。実用合金系には、Al, Sn, Zrなどの $\alpha$ 安定化元素または中性的元素を添加し、材料の脆化を招く時効 $\omega$ 相の析出の抑制および $\alpha$ 相の固溶強化を図っている。また、酸素の影響もTi合金では

重要であり、Williamsらは、Ti-25mass%V合金の組織や時効挙動に対する酸素の影響について報告している<sup>(14)</sup>。しかし、電気比抵抗やその温度依存性に及ぼす酸素の影響は未検討である。

本章では、Ti-V-酸素合金を $\beta$ 単相領域温度から焼入れ、その状態での電気比抵抗と組織に及ぼす酸素の影響を検討した。

### 7-2 実験方法

Table 7-1に示した目標組成に総量60gを精秤し、非消耗電極アルゴンアーク炉で溶製した。

Table 7-1 Alloy marks, charged compositions and chemical analyses.

(a) Direct addition of TiO<sub>2</sub> powder

Alloy mark	Charged composition		Chemical analyses	
	V (mass%)	Oxygen (mass%)	V (mass%)	Oxygen (mass%)
Ti-10%V-0.3%O	10	0.4	9.99	0.353
Ti-15%V-0.3%O	15	0.4	15.2	0.333
Ti-20%V-0.3%O	20	0.4	20.3	0.346
Ti-30%V-0.3%O	30	0.4	30.4	0.295
Ti-40%V-0.3%O	40	0.4	40.5	0.332
Ti-30%V-0.12%O	30	0.1	30.3	0.120
Ti-30%V-0.15%O	30	0.2	30.3	0.148
Ti-30%V-0.34%O	30	0.4	30.3	0.337
Ti-30%V-0.44%O	30	0.6	30.3	0.436
Ti-30%V-1.05%O	30	1.2	30.3	1.05

(b) Addition of Ti-5%Oxygen master alloy

Alloy mark	Charged composition		Chemical analyses	
	V (mass%)	Oxygen (mass%)	V (mass%)	Oxygen (mass%)
Ti-20%V-0.08%O	20	—	20.36	0.076
Ti-20%V-0.2%O	20	0.1	20.36	0.187
Ti-20%V-0.3%O	20	0.2	20.38	0.310
Ti-20%V-0.5%O	20	0.4	20.35	0.50
Ti-20%V-0.7%O	20	0.6	20.23	0.70
Ti-20%V-0.9%O	20	0.8	20.40	0.90
Ti-20%V-1.1%O	20	1.0	20.69	1.09
Ti-20%V-1.5%O*	20	1.4	20.51	1.52
Ti-20%V-2.1%O*	20	2.0	20.54	2.10

\* no investigation;  $\alpha+\beta$  phases in these alloys quenched from 1273 K.

Table 7-1(a), Fig. 7-1の□印の目標組成と▲印の分析値とを比較すると酸素の分析値は明らかに目標組成より低い。これは直接添加し

たTiO<sub>2</sub>粉末が、溶製開始時にアークの衝撃で飛び散ったためである。これを避けるため、Table 7-1(b), Fig.7-1の○印のものにはTi-5 mass%母合金で酸素を添加した。母合金の組成は溶解による配合量からの減少量をTiO<sub>2</sub>粉末の飛散によるとして算出した。

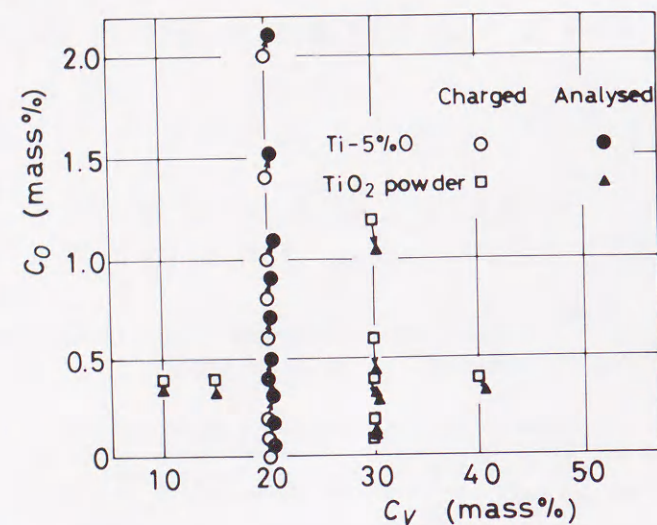


Fig.7-1 Alloy composition diagram.  
Direct addition of TiO<sub>2</sub> powder ; □ charged  
▲ analysed  
Addition of Ti-5%Oxygen master alloy ; ○ charged  
● analysed

この系統の合金は目標より若干酸素含有量が高い。酸素を添加しなくても溶解中に0.1mass%程度混入することから、この酸素量の増加はスポンジチタン中の酸素(290mass ppm)および溶解中に炉内の雰囲気から侵入した酸素によるものである。目標値と分析値との差はほぼ無添加合金の酸素含有量に等しく、将来、母合金を使用すれば酸素分析値の予測が可能で、分析試料数を減らすことができる。Vの目標値からのずれは-0.01~+0.69%以内だった。

得られたボタンインゴットは、鑄造組織の破壊と成分偏析の軽減のため、約1173Kで鍛造・圧延して、厚さ約3mmの板材とした。板材より各種試験片を切り出し、平面研削盤で酸化被膜を除去した後、エメリー研磨でほぼ一様な断面形状に成形した。約3MPaに排気した石英ガラスのカプセルに試料を封入し、1173Kで3.6ksの溶体化処理後、氷水中でカプセルを破碎して急冷した。ただし、1mass%以上酸素を含む試料は1173Kで $\alpha + \beta$  2相であるため保持温度を1273Kとした。

また、20%V-1.5, 2.2%O合金は1273Kでも $\alpha + \beta$  2相であったため、以後の実験には使用しなかった。焼入後再び酸化被膜を除去して、各測定に供した。電気比抵抗は室温( $\rho_{RT}$ )と液体窒素温度( $\rho_{LN}$ )の2定点で、電位差計による直流四端子法で測定した。液体窒素温度と室温との間を加熱冷却速度約0.03K/sで昇降温し、10K間隔の各温度で比抵抗を測定して、比抵抗-温度曲線( $\rho - T$ 曲線)を得た。硬さは室温でマイクロビッカース硬さ試験機を用いて10点(n=10)測定し、最大最小を除いた測定値の平均で示した。室温での相構成はX線回折試験により同定した。

### 7-3 結果および考察

#### 7-3-1 Ti-X%V-0.3%O合金の焼入直後の諸性質

Fig.7-2に1173Kから急冷した状態の、室温でのX線回折プロフィールを示す。

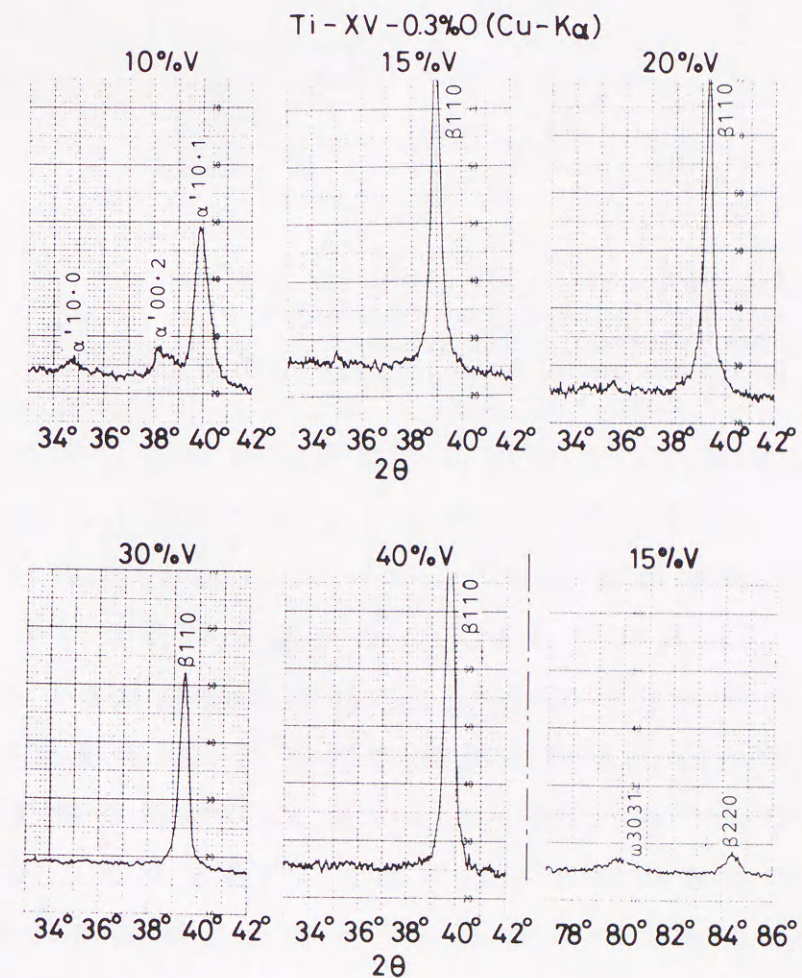


Fig.7-2 Typical X-ray diffraction profiles from Ti-X%V-0.33%O alloys quenched from 1173K.

Ti-10%V合金では $\alpha'$ の回折線のみで、Ti-15%Vでは $\beta$ 相と $\omega$ 相の回折線が認められ、20%V以上で $\beta$ 相以外の回折線は検出できなかった。

Fig.7-3に焼入れ状態での、比抵抗 $\rho_{RT}$ 、 $\rho_{LN}$ と抵抗比 $\rho_{RT}/\rho_{LN}$ のV濃度依存性を示す。

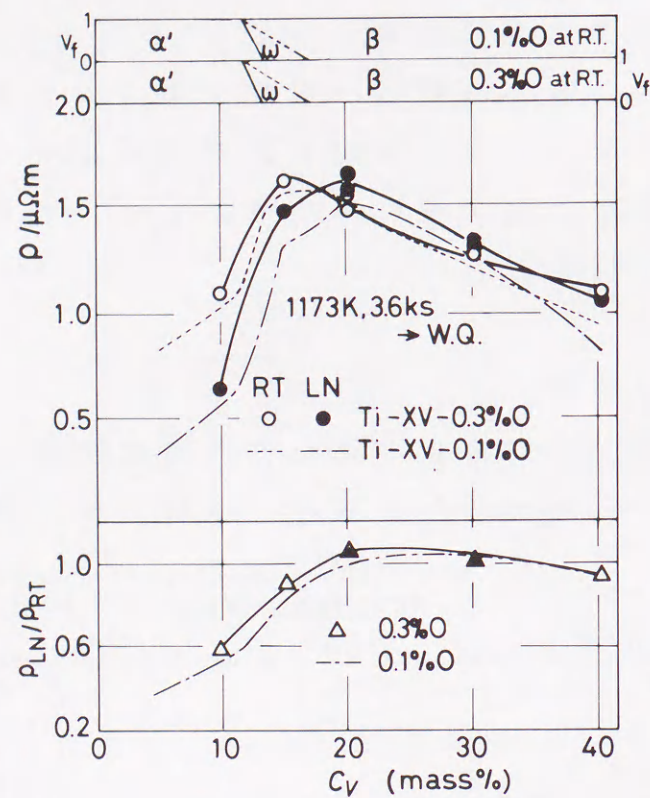


Fig.7-3 Changes in  $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$  and  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  with V content and phase constitution of quenched Ti-XV-0.33%O alloys. Dotted and dashed lines; Ti-XV-0.1%O alloys<sup>(10)</sup>.

またFig.7-2の室温でのX線回折の結果より得た相構成、と6章の約0.1%Oを含むTi-V合金<sup>(10)</sup>の相構成も上部に示した。 $\rho_{RT}$ は約15%Vで、 $\rho_{LN}$ は20%Vでそれぞれ最大になった。 $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ は約18~35%Vの範囲で1以上となり、比抵抗の見かけの負の温度依存性はこの範囲で現れた。6章の酸素含有量が $0.105 \pm 0.025\%$ 程度の合金<sup>(10)</sup>では、温度依存性が負になり始めるのは約20%Vからで、酸素濃度 $0.332_{-0.037}^{+0.021}$ %の今回の合金より約2%V高い。また、この程度の酸素含有量の違いでは、再び正の温度依存性を示し始めるV濃度にほとんど差が認められなかった。この点については、7-3-3節で検討する。

Fig.7-4にTi-15%V-0.3%O、Ti-30%V-0.3%O、Ti-40%V-0.3%O合金の $\rho-T$ 曲線を示す。

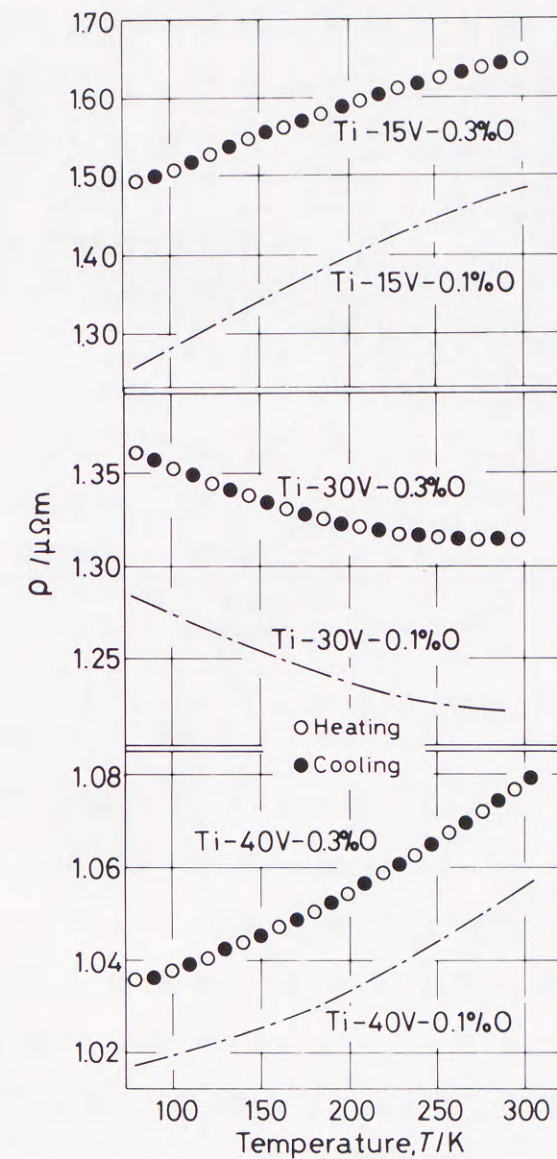


Fig.7-4  $\rho-T$  curves of Ti-XV-0.33%O alloys. Dashed line;  $\rho-T$  curves of Ti-XV-0.1%O alloys<sup>(10)</sup>.

約0.1%Oを含み、Vの目標組成の等しい合金<sup>(10)</sup>の $\rho-T$ 曲線も図中に一点鎖線で示した。比抵抗値は酸素量の増加とともに増加し、勾配はTi-15%V、Ti-30%V合金で減少したが、 $\rho-T$ 曲線の形状は似ている。

Fig.7-5にV含有量による硬さの変化を示す。約0.1%酸素の



6章<sup>(10)</sup>の試料の測定値と比較した。 $\alpha'$ または $\alpha''$ マルテンサイト組織であったTi-5~11.9%V-0.1%OではV濃度の増加にともない硬さはわずかに増加した。硬さが急激に増加し極大になるTi-15%Vでは焼入れ組織は $\beta$ 相と非熱的 $\omega$ 相の2相であった。15%以上ではV量とともに減少し、30%Vで極小を示して、その後再び増加した。

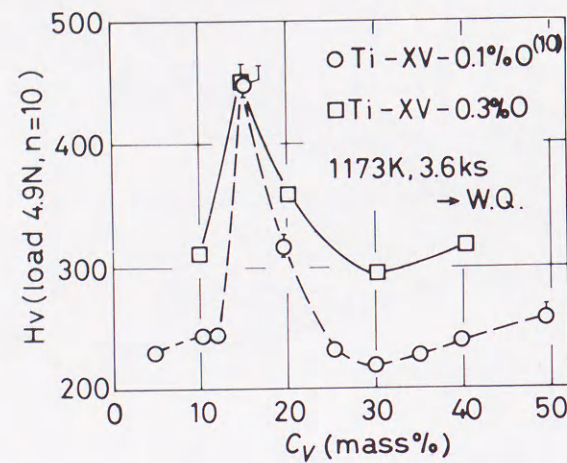


Fig. 7-5 Change in Hv with V content of quenched Ti-X%V-0.33%O and -0.1%O<sup>(10)</sup> alloys.

Ti-15%Vでは、0.1, 0.3%Oとも $\rho_{RT}$ が最大になり、室温での非熱的 $\omega$ 相の生成量は最大になっていると考えられる。この硬さの極大はCollings<sup>(15)</sup>や飛田ら<sup>(16)</sup>が報告しているように非熱的 $\omega$ 相が硬化に寄与していることを示唆している。酸素量の増加による硬化が15%V以外では明瞭に認められる。Ti-15Vでは0.2%酸素を増加させても硬さに変化は見られず、Ti-20%Vでも酸素の増加による硬さ増加はTi-10%V, Ti-30%V, Ti-40%V合金より小さい。

### 7-3-2 Ti-20%V, Ti-30%V合金への酸素添加の影響

比抵抗への酸素の影響が大きいのはFig. 7-3の結果からTi-20%V合金であるので、酸素添加量を1%まで逐次増加して、 $\rho$ とHvへの影響を調べた。また液体窒素温度と室温の間で負の比抵抗温度係数を示したTi-30%V合金についても同様に検討した。

Fig. 7-6に焼入れ直後、室温でのTi-20%V-0, Ti-30%V-0合金の典型的なX線回折プロファイルを示す。全ての合金で $\beta$ 相のみが確認され、 $\omega$ 相の回折線は室温では確認で

きなかった。

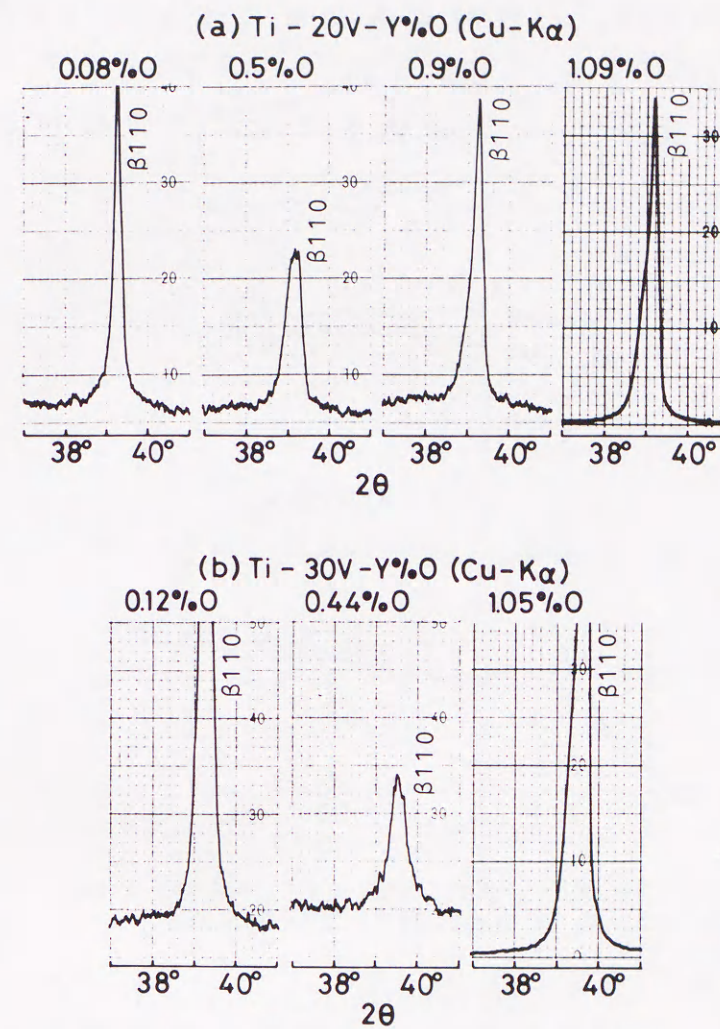


Fig. 7-6 Typical X-ray diffraction profiles from quenched Ti-20%V-Y%O and Ti-30%V-Y%O alloys. Ti-20%V-1.09%O and Ti-30%V-1.05%O were quenched from 1273K, others from 1173K.

Fig. 7-7にTi-20%V-0, Ti-30%V-0の $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$ と $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ の酸素濃度依存性を示す。Ti-20%V-0合金では、0.08%Oで比抵抗が見かけの正の温度依存性であったものが、0.19%Oで $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ がほぼ1となり、0.31%Oで負の温度依存性を示すようになる。 $\rho_{RT}$ は0.31%Oで、 $\rho_{LN}$ は0.6%O付近で、 $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ は0.70%Oで極大になり、それ以上の酸素含有量でおのおの減少した。

Ti-30%V-0合金では、 $\rho_{RT}$ 、 $\rho_{LN}$ とも0.44%Oまで増加し、その後ほぼ一定となった。 $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ は酸素含有量の増加につれて減少した。

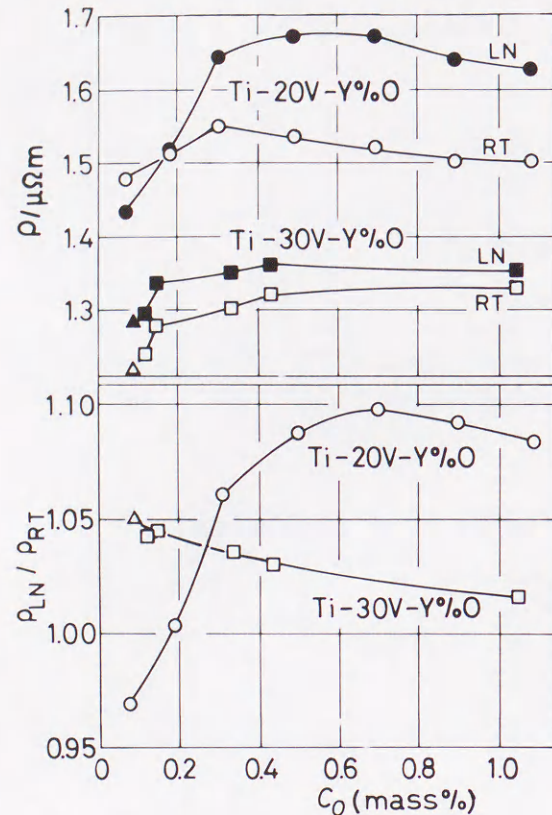


Fig.7-7 Changes in  $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$  and  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  with Oxygen content in quenched Ti-20V-Y%O and Ti-30V-Y%O alloys.  
 $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ : Ti-30%V-0.1%O alloy<sup>(18)</sup>.

Fig.7-8にTi-20, 30%V合金の $\rho-T$ 曲線の酸素量による変化を示す。Fig.7-8(a)のTi-20%V-0合金では、0.08%Oで270K、0.19%Oで180K付近に $\rho$ の極大が存在し、 $\rho$ の極大が現れる温度( $T\rho_{max}$ )は酸素が増えると低下した。0.31%以上酸素を含む合金では $T\rho_{max}$ は77K以下になり、測定温度範囲内で負の温度係数を持つ曲線となった。一方、 $\rho_{RT}$ が0.31%O、 $\rho_{LN}$ が0.5~0.7%Oで最大になることは、酸素の固溶量増加による $\beta$ 相本来の $\rho$ の増加と、 $\omega_s$ および $\omega_f$ の低下による室温から液体窒素温度までの非熱的 $\omega$ 相の生成量の変化の和として考えねばならない。

一定組成の合金での非熱的 $\omega$ 相の生成量は、 $\omega_s$ から $\omega_f$ の間で低温になるほど増加し、その体積率に比例して比抵抗は増加する。この現象について、2つの機構が提案されている。Williamsらは、非

熱的 $\omega$ 相の構造が共有結合的であるため、伝導電子が減少し、比抵抗が増加するとしている<sup>(4)</sup>。また、Collingsらは、非熱的 $\omega$ 相の生成に関連した $\beta$ 相の格子不安定性変化による伝導電子散乱の増加により比抵抗が増加すると提案している<sup>(5,6)</sup>。

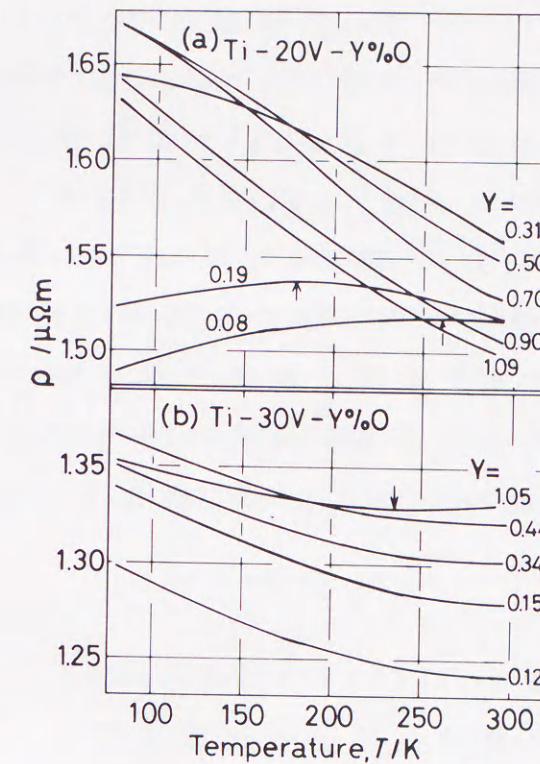


Fig.7-8  $\rho-T$  curves of Ti-20V-Y%O and Ti-30V-Y%O alloys.

このどちらも非熱的 $\omega$ 相の生成に関係している点は同じである。これらの提案に基づき比抵抗の負の温度依存性について、定性的な解釈を与え、模式図を提案した<sup>(8,9)</sup>(第4章のFig.4-6参照)。この模式図から、Ti-Vを初めTi-Mo, Ti-Nb合金で、実測した $\rho-T$ 曲線の各 $\beta$ 安定化元素量増加にともなう変化から、 $\beta$ 安定化元素量の増加の影響として以下の諸点が推測される。

1.  $\omega_s$ ,  $\omega_f$ を低下させる。
  2. 明確ではないが、 $\omega_s$ から $\omega_f$ の間の非熱的 $\omega$ 相生成量を低下させる。
  3.  $\beta$ 相本来の比抵抗値は溶質濃度とともに増加する。
- 以上の推定を、 $\alpha$ 相安定化元素である酸素に対しても用いて、酸

素添加のによる  $\rho - T$  曲線の変化をまとめると以下のようになる。

0.31%Oまでの  $\rho_{RT}$  の増加は(1)  $\beta$  相への固溶酸素†による  $\beta$  相本来の  $\rho$  の増加が、(2)  $\omega_s$  の低下、すなわち、室温での非熱的  $\omega$  相生成量の低下を、上回ったことを意味し、それ以上では(1)と(2)の大小関係が逆転する。すなわち、全ての酸素濃度で、 $\omega_s$  以上の一定温度 ( $\beta$  単相状態) での  $\rho$  は酸素含有量とともに増加するが、室温での非熱的  $\omega$  相による比抵抗増加分 ( $\Delta\rho_{ath}$ ) の減少の方が大きい。

$\rho_{LN}$  の挙動も同様に説明できる。Patonら<sup>(17)</sup>は、制限視野電子線回折法を用いて、Ti-17~20%Vに添加した酸素が非熱的  $\omega$  相を抑制すると報告した。彼らは室温での回折像の変化から結論しているのので、この事実は(2)で説明できる。今回の結果でも、 $\omega_s$  から  $\omega_f$  までの非

† 提案している模式図の曲線を数式として表現すると以下のようになる。

$$\rho_{\beta}(T) = \rho_{\beta^{s-s}}(T) + \Delta\rho_{ath}(T) \times V f_{ath}(T)$$

$\rho_{\beta}(T)$ : 準安定  $\beta$  相の温度変化による比抵抗変化

$\rho_{\beta^{s-s}}(T)$ :  $\beta$  固溶体の温度変化による比抵抗変化、溶質原子濃度の増加による比抵抗増加も含む

$\Delta\rho_{ath}(T)$ : 非熱的  $\omega$  相の単位体積率当りの比抵抗増加、(小さな温度依存性を持つ可能性がある)

$V f_{ath}(T)$ : 非熱的  $\omega$  相の温度変化による体積率変化

非熱的  $\omega$  相の温度変化による体積率変化 ( $V f_{ath}(T)$ ) がどのような数式で表現できるかは明らかではないが、Gauss分布かFermi分布で表現できるかもしれない。

†† Fig.7-6で述べたように  $\beta$  単相なので、添加した酸素は全量  $\beta$  相に固溶していると考えられる。これは、Fig.7-5のように固溶体硬化を起こす。

熱的  $\omega$  相の全生成量の減少は推測しかできない。しかし、PatonらよりV含有量の高い合金でも、酸素により  $\omega_s$ 、 $\omega_f$  が低下することは明らかである。

Fig.7-5の硬さへの影響も上述の説明を支持している。X線回折では  $\alpha'$  のみで非熱的  $\omega$  相の母相である  $\beta$  相が検出できなかったTi-10%V合金と、X線回折では  $\beta$  相のみしか検出されず室温での非熱的  $\omega$  相の存在量が本来少ないTi-30~40%V合金では、0.2%の酸素量の増加でHvにして60~80硬化する。一方、非熱的  $\omega$  相の室温での存在量が多いTi-15%V合金では酸素量増加による硬化は見られず、Ti-20%Vでも硬化量は少ない。これは酸素による固溶体硬化が非熱的  $\omega$  相の生成量の減少による硬さの減少で相殺されたと考えられる。同様な挙動は、Al添加したTi-V合金でも観察されている<sup>(18)</sup>。

Fig.7-9にFig.7-7と同組成の合金の焼入れ状態での硬さを示す。

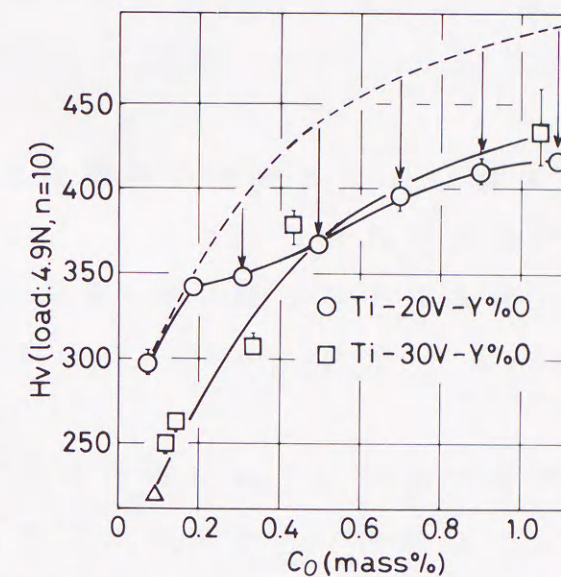


Fig.7-9 Change in Hv with Oxygen content in Ti-20V-Y%O and Ti-30V-Y%O alloys.  $\Delta$ : Ti-30V-0.1%O alloy<sup>(18)</sup>. Dashed line: imaginary solution hardening curve, adding the solution hardening in Ti-30V-Y%O alloys to hardness of Ti-20V alloy.

どちらの合金系でも酸素による固溶体硬化が現れた。酸素の増加による硬化は、0.4%OまでではTi-30%V合金の方がTi-20%V合金より大きく、その絶対値は20%Vが大きかった。0.4%以上では、V濃度による差はほとんどなくなった。

破線はTi-20V-0.08%O合金を基準にして、Ti-30%V-0合金の固溶体硬化量を用いて描いた仮想的な固溶体硬化曲線である。実測した硬さと仮想曲線を比較すると、0.5%O以上で硬さの差がほぼ一定となった。したがって、0.5%O以上の合金で、非熱的 $\omega$ 相の室温での存在量は硬さに影響しないほど少なくなったと考えられる。Ti-20%V-0合金の硬さ変化は、0.5%O以下では、酸素添加による非熱的 $\omega$ 相の室温での存在量の減少にともなう硬さの低下と酸素の固溶体硬化の和で説明でき、0.5以上では、酸素の固溶体硬化のみで説明できる。この説明が正しければ、0.6%O以上でTi-30%V合金の方がTi-20%V合金より硬いのは、固溶V濃度の差で定性的に説明できる。Fig.7-5の30%V以上の測定値を直線で近似すると、10%Vの増加でHv20程度硬化することになる。

### 7-3-3 V含有量の違いによる酸素の影響の差

Fig.7-3の比抵抗のV濃度依存性やFig.7-4, Fig.7-8の $\rho-T$ 曲線から、比抵抗に対する酸素添加の影響は低V濃度合金(Ti-20%V)の方が高V濃度合金(Ti-30%V以上)より大きい。この点については次のように説明できる。

Hanadaら<sup>(13)</sup>による制限視野電子線回折の結果から低濃度合金では、室温ですでに多量に非熱的 $\omega$ 相が生成しており、室温以下への冷却でさらに増加する。 $\omega_s$ が高いことは、 $\beta$ 母相の格子不安定性が高い、すなわち $\langle 111 \rangle$ 方向への変位<sup>(4)(19)</sup>を起こしやすいことを意味する。このような状態のbcc格子中に侵入型に固溶した酸素原子は $\beta$ 相の原子変位を妨害するため、より低温度で非熱的 $\omega$ 相の生成が始まるようになる。

一方、高濃度合金では、 $\beta$ 相の格子は低濃度 $\beta$ 合金より安定で、非熱的 $\omega$ 相生成のための原子変位は酸素が無くても困難である。言

い換えると、酸素無添加の場合にもV含有量の低い合金より $\omega_s$ ははるかに低い。また、Ti-Nb合金では、 $\omega_f$ までの非熱的 $\omega$ 相の全生成量もNb濃度とともに減少するよう見える<sup>(9)</sup>。このため、酸素添加による原子変位の阻害効果は相対的に小さく、多量の酸素添加によって初めて非熱的 $\omega$ 相生成のための変位の阻害が比抵抗で検出されるようになると考えられる。

Fig.7-10に上記の説明の模式図を示す。 $C_{\beta}$ は $\beta$ 安定化元素の含有量を表している。図上では酸素の添加が $\omega_s$ と $\omega_f$ を低温側に移動させる可能性のあることを示した。

以上の結果から、現在まで報告されてきた比抵抗値の研究者による不一致は、合金中の酸素濃度の違いが主な原因であり、 $\beta$ 相が室温で残留するのに必要なV濃度の下限付近(15~20mass%V)、すなわち、室温で生成される非熱的 $\omega$ 相量の大きい組成で、比抵抗値に対する酸素の影響は特に顕著である。

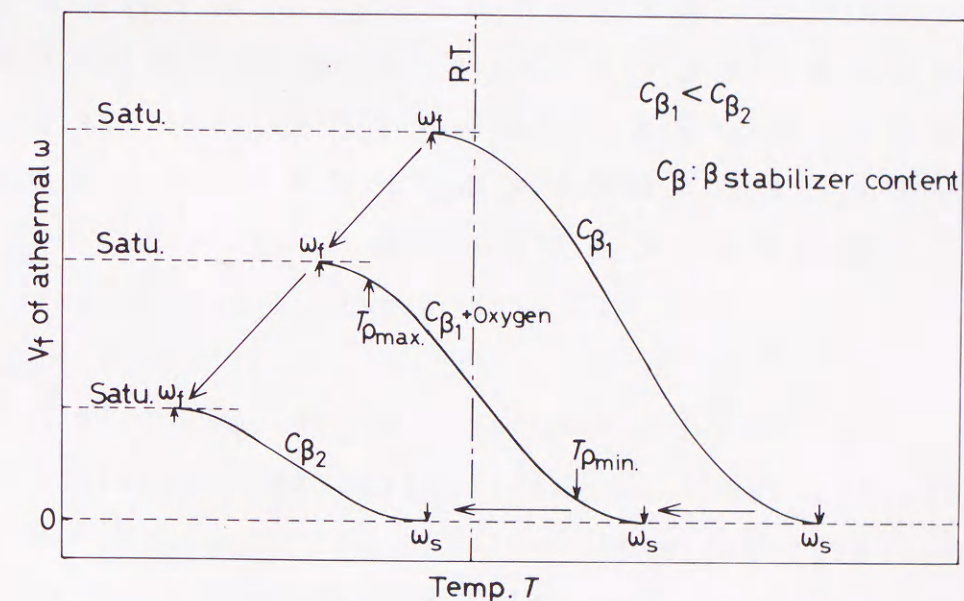


Fig.7-10 Schematic representation of relations between volume fraction of athermal  $\omega$  and temperature for various Oxygen or  $\beta$  stabilizer contents.  $C_{\beta}$ : content of  $\beta$  stabilizing elements. Satu.: saturation of athermal  $\omega$  volume fraction.

#### 7-4 結言

酸素添加量を変えたTi-15~40%V-0合金で、電気比抵抗測定、硬さ測定およびX線回折試験の結果、以下の事が明らかになった。

1. 室温と液体窒素温度の比抵抗値は酸素含有量の増加とともに増加した。
2. 15%Vを除いて、酸素添加は硬さを増加した。20%V合金で、硬化は他の合金より小さかった。これは室温で存在する非熱的 $\omega$ 相の体積率が酸素添加によって減少したことを示唆している。
3. Ti-20%V合金では、0.1% $\omega$ で室温付近に存在した比抵抗の極大が、酸素含有量の増加にしたがって低温側に移行し、0.31% $\omega$ 以上で測定温度全域で負の温度係数を示すようになった。
4. Ti-30%V合金では、室温以上に存在した比抵抗極小が1.05%の酸素添加で240K付近に現れるようになった。
5. 酸素含有量の増加によって、非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度、終了温度が低温側に移動することが示唆された。
6. 現在までに報告されている電気比抵抗値の不一致が、酸素含有量の違いで説明できることが示唆された。

#### 参考文献

- (1) S. Yoshida and Y. Tsuya: J. Phys. Soc. Japan, 11(1956), 1206.
- (2) S. L. Ames and A. D. McQuillan: Acta. Metall., 2(1954), 831.
- (3) F. R. Brotzen, E. L. Harmon Jr. and A. R. Troiano: Trans. AIME, 203(1955), 413.
- (4) J. C. Williams, D. de Fontaine and N. E. Paton: Met. Trans., 4(1973), 2701.

- (5) J. C. Ho and E. W. Collings: Phys. Rev. B, 6B(1972), 3727.
- (6) E. W. Collings: Phys. Rev. B, 9B(1974), 3989.
- (7) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: 日本金属学会誌, 52(1988), 144.
- (8) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto and K. Kamei: Proceedings of 6th World Conference on Titanium, Ed by P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, les editions de physique, (1988), Cannes, p. 313.
- (9) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: 日本金属学会誌, 52(1988), 1206.
- (10) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: 日本金属学会誌, 54, (1990), 743.
- (11) E. L. Harmon and A. R. Troiano: Trans. ASM, 33(1961), 43.
- (12) M. J. Blackburn and J. C. Williams: Trans. AIME, 242(1968), 2461.
- (13) S. Hanada and O. Izumi: Met. Trans. A, 17A(1986), 1409.
- (14) J. C. Williams, B. S. Hickman and D. H. Leslie: Met. Trans., 2(1971), 477.
- (15) E. W. Collings: "The Physical Metallurgy of Titanium Alloys", ASM, Metals Park, Ohio, (1984), p. 138.
- (16) 飛田守孝, 助台栄一: 日本金属学会誌, 50(1986), 893.
- (17) N. E. Paton and J. C. Williams: Scripta Met., 7(1973), 647.

- (18) T. Maeda and H. M. Flower: Proceedings of 6th World Conference on Titanium, Ed by P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, les editions de physique, (1988), Cannes, p. 1589.
- (19) D. de Fontaine, N. E. Paton and J. C. Williams: Acta Met., 19(1971), 1153.

## 第 8 章

### Ti - Fe 共析型合金の 電気比抵抗と相構成

#### 8 - 1 緒言

第 3 ~ 7 章までは、 $\beta$  全率固溶型チタン合金のある組成範囲で認められる比抵抗の負の温度依存性について検討してきた。これらの合金の比抵抗の異常な温度依存性は冷却と加熱によって可逆的に生成消滅する非熱的  $\omega$  相との関連で説明でき、非熱的  $\omega$  相の生成開始温度 ( $\omega_s$ ) および終了温度 ( $\omega_f$ ) も推定できた<sup>(1-3)</sup>。

$\beta$  共析型 Ti-Fe 合金では  $\beta$  相からの焼入れにより約 3.6% Fe で完全に  $\beta$  相を残留させられることが知られている<sup>(4)</sup>。さらに焼入れた Ti-5% Fe 合金の残留  $\beta$  相中に  $\omega$  相が存在することも、制限視野電子線回折によって認められている<sup>(5)</sup>。また Ti-Fe 粉末合金は近年、Ti, Fe が生体に対して無害であり耐食性にも優れているため、生体材料への応用が期待されている<sup>(6)</sup>。しかし、Ti-Fe 合金では合金溶製時の偏析の可能性もあって Ti-Mo, Ti-V 基合金ほど組成および温度の変化と組織変化の関連性について活発な研究がなされておらず、その報告例は少ない。さらに電気比抵抗に関しての研究はきわめて少なく、系統的に Fe 濃度を変化させ、比抵抗を測定したものは Prekul らによる超伝導関連の報告があるが<sup>(7)</sup>、組織と比抵抗の関係について議論はされていない。

本章では、今後研究が活発化する可能性のある Ti-Fe 合金の焼入組織と電気比抵抗の関連について検討し、全率固溶型と共析型の  $\beta$  型 Ti 合金で再が生じるか否かの検証を目的とした。

#### 8 - 2 実験方法

Table 8-1 に試料呼称、目標組成、化学分析値と電子/原子比 ( $e/a$ ) を示した。ELI 品位のスポンジチタンと電解鉄を Table 8-1 の目標組成となるように精秤し、非消耗タングステン電極アルゴンアーク

炉で約0.06kgのボタン状インゴットを溶製した。これらのインゴットを、鑄造組織の破壊と均質化のために約1173Kで熱間鍛造，熱間圧延し，厚さ約3mmの板材とした。

Table 8-1 Alloy marks, nominal compositions, chemical analyses and electron/atom ratio(e/a). On calculation of e/a, oxygen was neglected.

Alloy marks	Nominal compositions		Chemical analyses		e/a
	Fe/mass%	Fe/mass%	Fe/at%	Ox./mass%	
T2Fe	2	2.00	1.72	0.087	4.069
T4Fe	4	4.06	3.51	0.100	4.140
T5Fe	5	5.10	4.41	0.097	4.176
T6Fe	6	6.08	5.27	0.094	4.211
T8Fe	8	8.16	7.09	0.137	4.284
T10Fe	10	9.98	8.69	0.103	4.348
T15Fe	15	15.31	13.43	0.089	4.537

各種試験用試料の切り出し位置をFig.8-1に例示する。

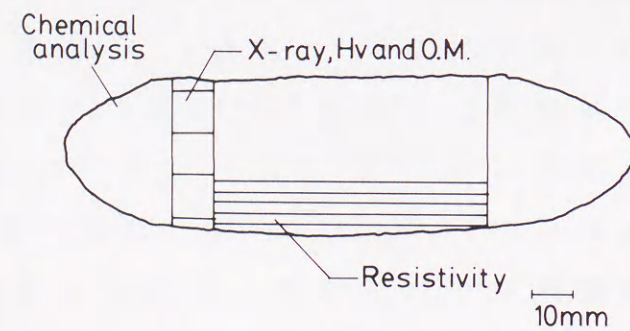


Fig.8-1 Sampling sites, an example for T4Fe

+ 侵入型に固溶する酸素についてはe/aに及ぼす影響が明らかでない  
ので，酸素を考慮せず以下の式を用いてFeの原子分率を算出し，この  
値を用いてe/aを求めた。

$$C_{Fe/at\%} = \frac{(C_{Fe/mass\%} \times M_{Fe}^{-1})}{((100 - C_{Ox./mass\%} - C_{Fe/mass\%}) \times M_{Ti}^{-1}) + (C_{Fe/mass\%} \times M_{Fe}^{-1})} \times 100$$

$C_{Fe}$  : Fe濃度                       $C_{Ox.}$  : 酸素濃度  
 $M_{Fe}$  : Fe原子量                     $M_{Ox.}$  : 酸素原子量

電気比抵抗測定用試料(約 $2 \times 2 \times 165$ mm)，光学顕微鏡観察，硬さおよびX線回折試験用試料(約 $2 \times 10 \times 10$ mm)は平面研削盤と湿式回転研磨機を用いて酸化膜を除去し，整形した。溶製した合金の目標Fe組成との差は最大0.31mass%で目標組成との比で2%以下であった。

試料を約3MPaに減圧したシリカカプセルに封入し，1173Kで3.6ks保持して $\beta$ 単相とし，炉の出口に置いた氷水中にカプセルを浸漬すると同時に破碎して焼入れた。水焼入れ時に試料表面に形成される酸化被膜はエメリー研磨により除去した。この時の平均研磨量は各面約0.05mm程度であった。

電圧接点として間隔約40mmを目標に工業用純チタン小片を内，外側各1点，点溶接した。Fig.8-2に点溶接部と接点間隔の測定位置の略図を示す。

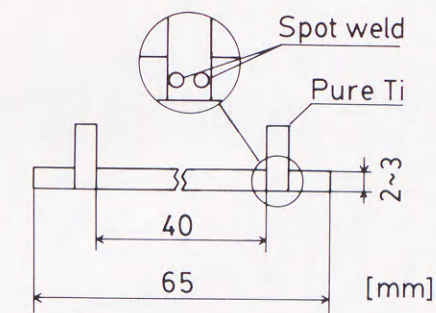


Fig.8-2 Scheme of specimens for resistivity measurement.

直流四端子法によって室温と液体窒素温度の2定点で電気抵抗を測定した。また室温と液体窒素温度間を昇降温し，約10Kごとに抵抗を測定して比抵抗-温度( $\rho-T$ )曲線を求めた。測定値に含まれるサイズファクター誤差は5%以下であった。

マイクロビッカース硬さ測定，光学顕微鏡観察，X線回折試験には同一試験片を用いた。硬さ試験は荷重4.9Nで10点測定した。光学顕微鏡観察は腐食液に5%弗酸-5%硝酸水溶液を用いた。理学電機製RU-200を用いて室温でCuK $\alpha$ 線によるX線回折試験を，ディフラクト

メータ法で行った。

### 8-3 結果および考察

#### 8-3-1 焼入れ状態の相構成と諸性質

Fig.8-3に焼入れ状態でのX線回折結果の一部を示す。

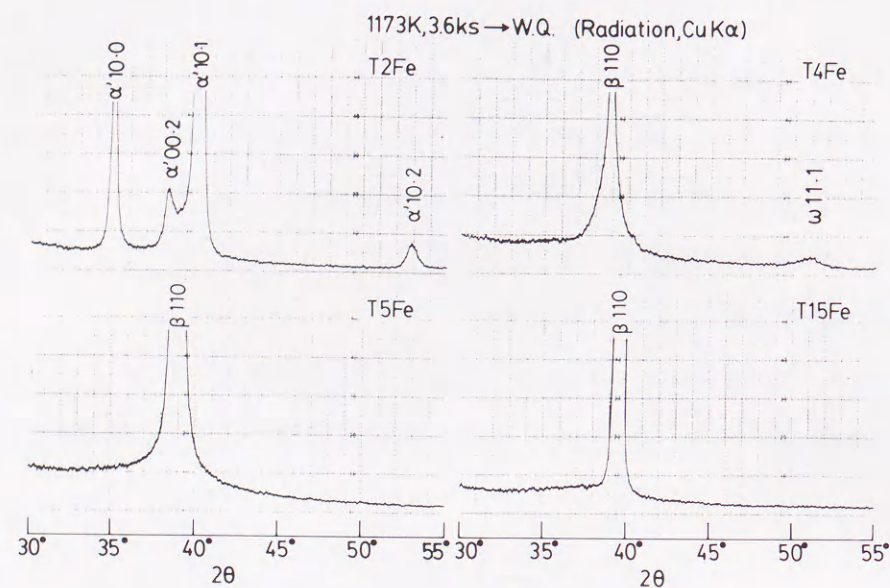


Fig.8-3 Typical X-ray diffraction profiles at room temperature, after quenching from 1173K.

2%Feでは $\alpha'$ 単相, 4%Feでは $\beta + \omega$ の2相共存, 5%Fe以上では $\beta$ 相からの反射のみで, 非熱的 $\omega$ 相は検出できなかった。光学顕微鏡組織はFig.8-4に示すように2%Feでは $\alpha'$ 単相, 4%Fe以上で $\beta$ 単相に見え,  $\beta$ 粒は直径約1~1.5 $\mu\text{m}$ の粗大な等軸粒であった。Ti-Mo<sup>(1)</sup>合金などの他の $\beta$ 型Ti合金で,  $\alpha'$ 出現組成と $\beta$ 相出現組成の中間にしばしば認められる $\alpha''$ は, 本研究のTi-Fe合金では認められなかった。Bagariatskiiらは, Ti-Fe, Ti-Cr合金では $\alpha''$ が生成しないと報告しており<sup>(8)</sup>, 今までのところ, これら2元合金で $\alpha''$ を確認した報

告は, X線回折法の検出感度が非熱的 $\omega$ 相については良くないので検出できなかった。非熱的 $\omega$ 相は $\rho-T$ 曲線や電子線回折では明らかに存在する。

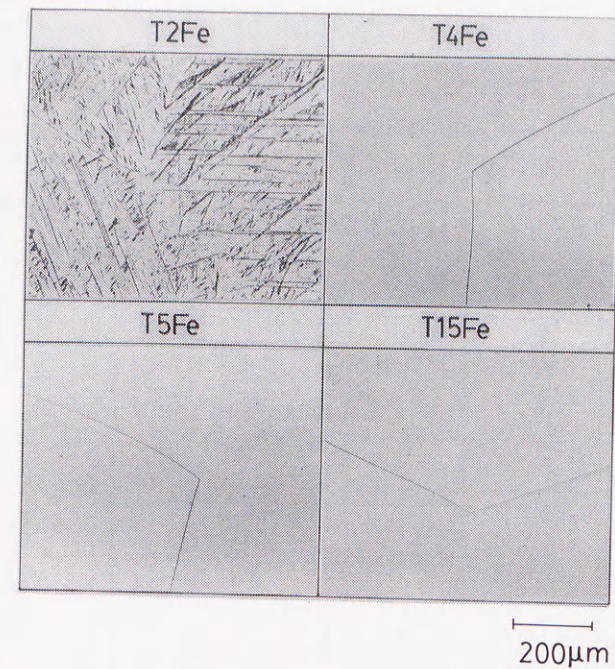


Fig.8-4 Typical optical microstructures, after quenching from 1173K.

告はない。しかし, Ti-Cr合金にAlを添加した3元合金では焼入れ状態で $\alpha''$ が生成するという口頭報告がある<sup>(9)</sup>。したがって, 共析型のTi-Fe合金やTi-Cr合金にも $\alpha''$ が生じる可能性はあるが, 生成する組成範囲がきわめて狭く, 2~4%Fe間で組成を細かく変えた試料を作製すれば, 検出される可能性がある。

Fig.8-5に1173Kから焼入れたTi-Fe合金の室温と液体窒素温度での比抵抗(以下各々 $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$ ), 抵抗比( $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ ), および硬さのFe含有量依存性を示す。室温でのX線回折結果から得られた相構成の概略も上部に示した。この相構成はあくまでも室温でのX線回折によって得られたものであり,  $\beta$ 相あるいは $\alpha$ 相の反射しか検出されていない時も, おそらく数%以下の体積率の他の相が存在する可能性がある。図中の破線はJIS1種相当の工業用純チタンの諸数値と2%Fe合金のそれらを結ぶ直線である。Fe含有量が増加するにつれて,  $\rho_{RT}$ と $\rho_{LN}$ は増加し6%での極大の後に減少した。抵抗比は5%Feで1以上となり8%Feで極大, その後緩やかに減少し15%Feで再びほぼ1となった。



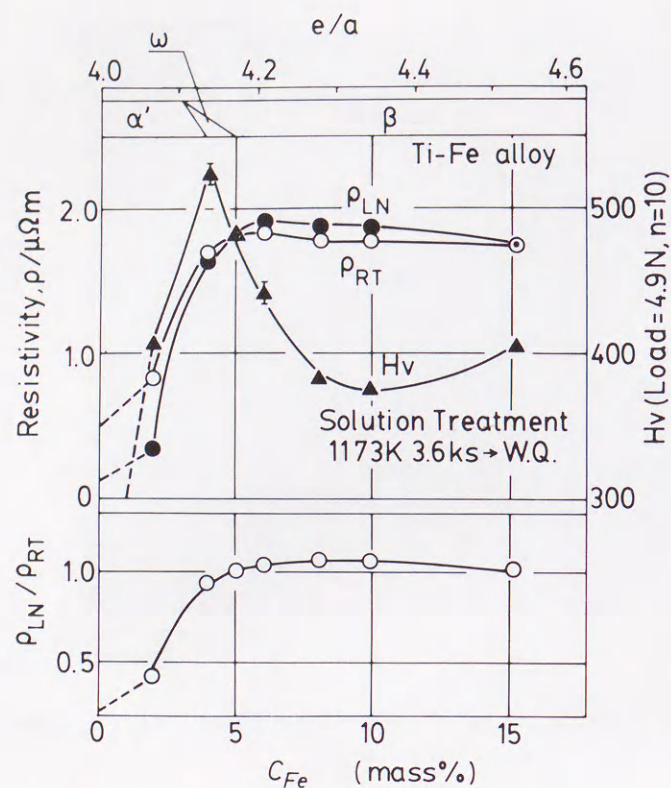


Fig.8-5 Changes of  $\rho_{RT}$ ,  $\rho_{LN}$ ,  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ , Hv and the phase constitution with Fe content. The phase constitution was identified by X-ray diffraction at room temperature.

すなわち、抵抗比の見かけの負の温度依存性は5~15%Feで現れた。硬さは4%Feで極大を示し、10%Feまで減少し、10~15%Feの間では緩やかに増加した。 $\beta$ 安定化元素の含有量の変化にともなうこのような硬さの変化はTi-V, Ti-Nb系合金でも観察されている<sup>(10)</sup>。また飛田ら<sup>(11)</sup>も、焼入れたTi-14, 20%Mo合金の硬さの深さ方向への変化の解釈に、非熱的 $\omega$ 相の硬さへの寄与を前提としている。この前提が正しければTi-4%Feでの硬さの極大は、室温で生成している非熱的 $\omega$ 相の体積率がこの組成で最大になることによる。Ti-4~10%Feまでの硬さの減少は、Fe含有量の増加とともに室温で存在する非熱的 $\omega$ 相の体積率が減少し、それによる硬さの減少量が $\beta$ 固溶体中のFe含有量の増加による硬化量よりも大きければ説明できる。10%Fe以後の緩やかな硬さの増加は、 $\beta$ 相中に固溶したFe原子が引き起こす固溶体硬化のみによると推定できる。

### 8-3-2 焼入れ状態での $\rho-T$ 曲線

Fig.8-6に1173Kから焼入れた試料の室温と液体窒素温度間の $\rho-T$ 曲線を示す。

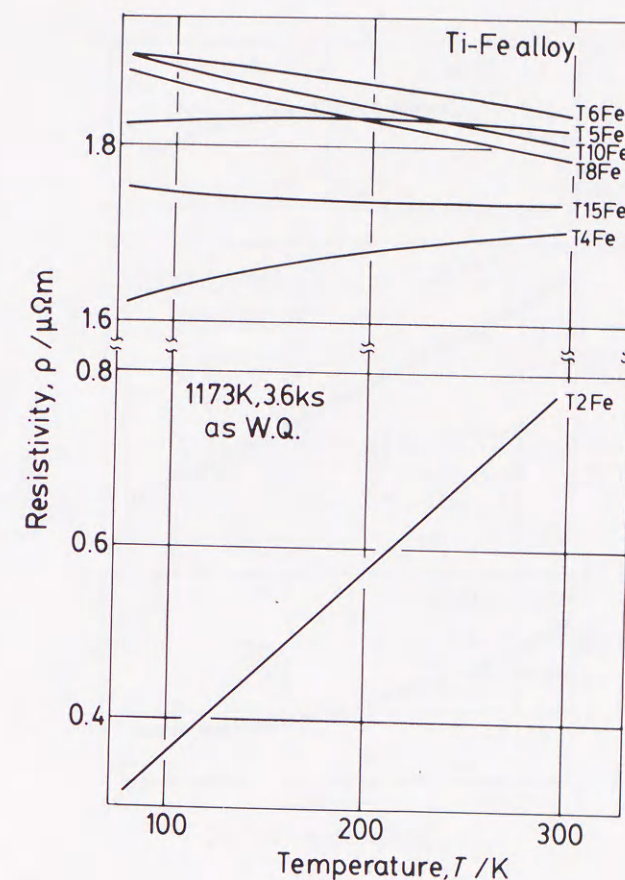


Fig.8-6 Resistivity-temperature curves, after quenching from 1173K.

Ti-2%Feでは比抵抗の温度依存性は正となり、室温と液体窒素温度間での比抵抗の平均温度係数 $(\rho_{RT} - \rho_{LN}) / (T_{RT} - T_{LN})$ は $2.123 \text{ n}\Omega \text{ m} \cdot \text{K}^{-1}$ となった。Ti-4%Feでも比抵抗は正の温度依存性を示しているが、平均温度係数は $0.3978 \text{ n}\Omega \text{ m} \cdot \text{K}^{-1}$ と、Ti-2%Feに比べ1/5程度に減少した。Ti-5%Feの比抵抗は温度による変化が小さく、平均温度係数は $-0.0109 \text{ n}\Omega \text{ m} \cdot \text{K}^{-1}$ ときわめて小さくなった。Ti-6~10%Feでは全温度域で、温度の上昇とともに比抵抗が減少する、負の温度依存性が現れた。Ti-15%Feの比抵抗変化は、Ti-5%Feと同様に小さく、平均温度係数は $-0.0727 \text{ n}\Omega \text{ m} \cdot \text{K}^{-1}$ と再び極めて小さくなった。

Fig. 8-7にFig. 8-6で比抵抗変化が小さかったTi-5%FeとTi-15%Fe, および全温度域で負の温度依存性を示したTi-8%Feの $\rho-T$ 曲線を比抵抗軸を拡大して示した.

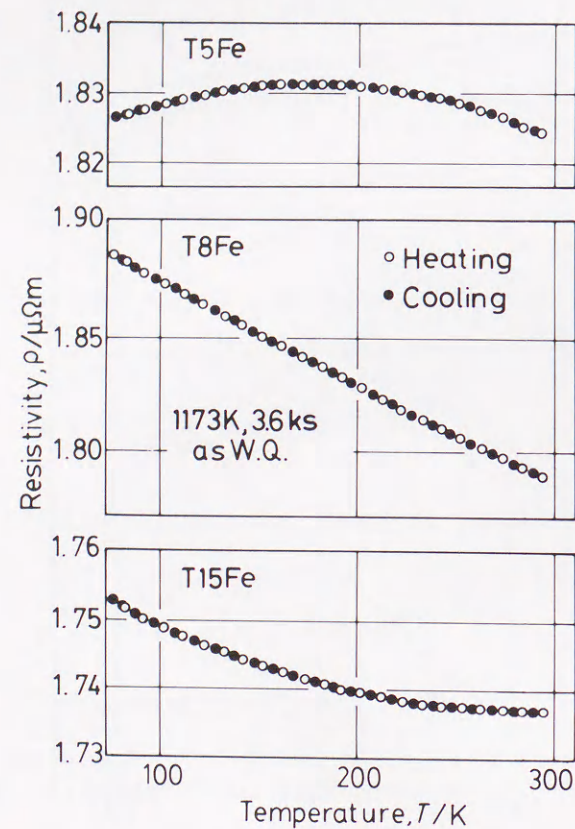


Fig.8-7  $\rho-T$  curves of T5Fe, T8Fe and T15Fe, after quenching from 1173K.

Ti-5%Feの比抵抗は180K付近で極大になった. Ti-15%Feは, 測定温度範囲内で比抵抗極小が出現しなかったが, 300K付近に極小が存在することが $\rho-T$ 曲線から容易に推定できる. このようなFe濃度による $\rho-T$ 曲線の変化は, Ti-Mo<sup>(1)</sup>やTi-Nb<sup>(2)</sup>合金の場合と同じで, 規格化によって重ね合わせることができる. したがって, この挙動は著者らが提案した非熱的 $\omega$ 相による比抵抗の負の温度依存性の解釈で, 矛盾なく説明できる. これらの実験事実から, 共析型のTi-Fe合金の比抵抗の異常な温度依存性も, 全率固溶型のTi-Mo, Ti-Nb, Ti-V合金<sup>(1-3)</sup>と同様に, 温度低下による非熱的 $\omega$ 相の生成量の無拡散的な増加と, 温度上昇によるその完全に可逆的な減少で説明でき

る.

### 8-3-3 各種 $\beta$ 型2元合金の比抵抗, 抵抗比の $e/a$ による整理

Fig. 8-8に, Ti-Fe, Ti-Mo<sup>(1)</sup>, Ti-Nb<sup>(3)</sup>およびTi-V<sup>(3)</sup>各2元合金の $\rho_{LN}$ とX線回折によって同定した室温での相構成を,  $e/a$ で整理して示す.

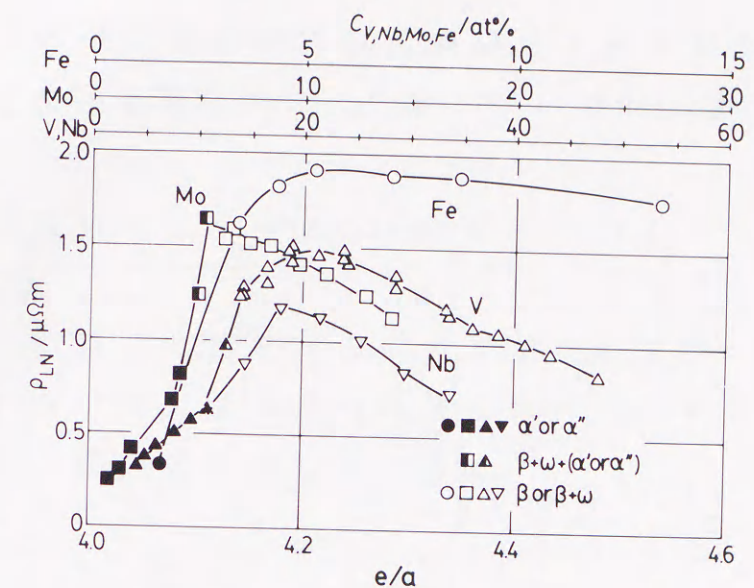


Fig.8-8 Comparison of relation between  $e/a$  and  $\rho_{LN}$  of Ti-Fe alloys and isomorphous type Ti base alloys.

Ti-Nb合金の溶体化処理温度は1073Kと他の合金に比べ低く, 広い組成範囲にわたって焼入れ状態で $\alpha''$ が存在する. そのため,  $\alpha''$ が逆変態 $\beta$ させた状態の $\rho_{LN}$ <sup>(12)</sup>を用いた. 各2元合金ともマルテンサイトと $\beta$ 相との境界は $e/a$ がおよそ4.10~4.13の間に存在している. Ti-Mo以外の $\rho_{LN}$ の極大は $e/a$ がおよそ4.2付近に認められた. Ti-Fe

$\beta$ 低Ti-Nb合金では一部 $\alpha''$ が残っているか,  $\beta$ 相分解がある程度進んだ状態の値である.

合金の比抵抗の極大値は約 $1.9 \mu \Omega \text{ m}$ と4合金中最大で、サイズファクター誤差を考慮しても金属としては非常に高い値を示した。

Fig. 8-9にFig. 8-8で用いた各2元合金の $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ と $e/a$ の関係を比較する。VIII族であるFeは $e/a$ が4.17~4.56と他の合金に比べ広い範囲で比抵抗の見かけの負の温度依存性を示した。V族であるV, Nbはそれぞれ4.19~4.34, 4.20~4.28の間で抵抗比が1以上となり、抵抗比と $e/a$ との関係を示す曲線は互いに良く似た形状となった。またTi-Vは抵抗比の極大値が1.09となり、今回比較した4つの合金の中では最大であった。

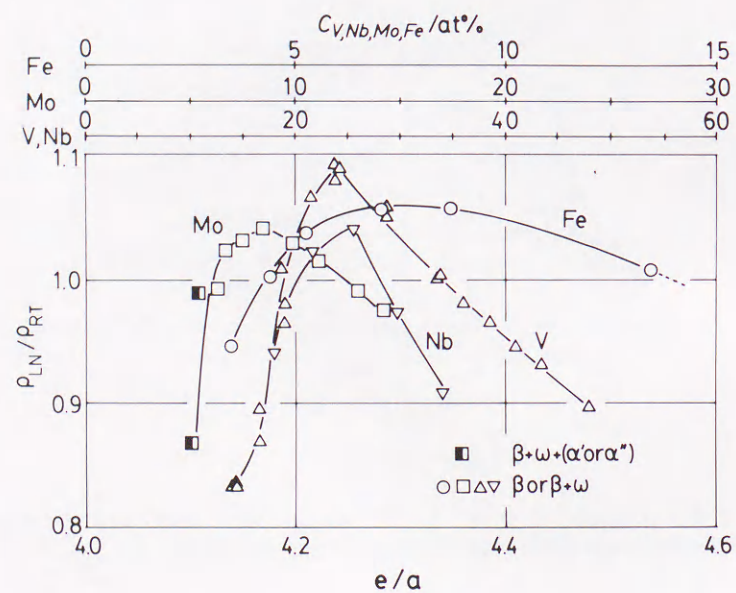


Fig.8-9 Comparison of relation between  $e/a$  and  $\rho_{LN}/\rho_{RT}$  of Ti-Fe alloys and isomorphous type Ti base alloys.

Moは4.11~4.25と他のものと比べ最も低い $e/a$ の範囲で抵抗比が1以上となった。各2元合金とも見かけの負の温度依存性を示し始める $e/a$ は、およそ4.11~4.20の間であった。

抵抗比が極大値から減少して再び1となる $e/a$ の値では、非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度( $\omega_s$ )が室温付近に存在することが予測される。この $e/a$ 値(見かけの負の温度依存性の上限)を各合金で比較すると、 $\omega_s$ を室温付近まで低下させるのに必要な $e/a$ は $\text{Mo} < \text{Nb} < \text{V} < \text{Fe}$ となり、言い替える単位 $e/a$ 当りの $\omega_s$ 低下量は $\text{Mo} > \text{Nb} > \text{V} > \text{Fe}$ となると考えら

れる。

さらに、抵抗比がほぼ1である合金は、室温と液体窒素温度との間に比抵抗の極大または極小が存在していることを示している。このような合金では、当然比抵抗値の温度依存性は極めて小さくなっている。また、その比抵抗値は金属材料としては極めて高く、その値を低温まで維持できる。

一般に使用されている標準抵抗材料はマンガンで代表され、室温付近での比抵抗の温度依存性は小さく、その比抵抗値は比較的小さい(例えば、マンガンで $0.4 \mu \Omega \text{ m}$ 程度である)。また、現時点では、低温で温度依存性が小さく、比抵抗値の大きい抵抗材料は開発されていない。

したがって、前述した特性から、我々がこれまでに検討してきた準安定 $\beta$ チタン合金は、低温域で高い比抵抗値を維持できる標準抵抗材料としての工業的応用が可能である。

#### 8-4 結言

$\beta$ 全率固溶型チタン合金と同様な比抵抗の負の温度依存性が、Ti-Fe共析型合金でも、現れるかどうか検討した。

1173Kから焼入れたTi-Fe合金について、X線回折、光学顕微鏡組織観察、比抵抗および硬さの測定結果から、以下の諸点が明らかになった。

1. 4mass%Fe以上で $\beta$ 相が残留し、 $\omega$ 相の回折は5%以上では認められなかった。
2. 5~15%Feでは比抵抗の負の温度依存性が現れた。この比抵抗の異常な温度依存性も他の $\beta$ 全率固溶型Ti合金と同様に、非熱的 $\omega$ 相の冷却による生成、加熱による可逆的消滅で説明できる。
3. 硬さは4%Feで極大になり、10%Fe以上で再び増加した。これは室温で生じている非熱的 $\omega$ 相による硬化とFeの固溶体硬化により説明できる。

4. 電子/原子比( $e/a$ )で他の $\beta$ 型Ti合金と比較すると, Ti-6%Fe合金の比抵抗は $1.9\mu\Omega\text{m}$ と最大で,  $e/a$ の増加による比抵抗の低下は遅い. 抵抗比( $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ )の低下も遅く, 単位 $e/a$ 当りの非熱的 $\omega$ 相生成開始温度の低下は, Feが最も小さいと考えた.

5. 抵抗比が1である $\beta$ 型チタン合金は低温域で高い比抵抗値を維持できる標準抵抗材料としての工業的応用が可能である.

#### 参考文献

- (1) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌, 52 (1988), 144.
- (2) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌, 52 (1988), 1206.
- (3) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌, 54 (1990), 743.
- (4) Y.C.Liu: J. Metals, 8(1956), 1036.
- (5) 大塩英世, 古賀章政, 足立正雄: 日本金属学会誌, 33 (1969), 437.
- (6) 真島一彦, 平田武彦, 山本光政, 永井 宏, 庄司啓一郎: 日本金属学会誌, 52 (1988), 1113.
- (7) A.F.Prekul, A.S.Shcherbakov and N.V.Volkenshtein: Sov. J. Low Temp. Phys., 2(1976), 684.
- (8) Iu.A.Bagariatskii, G.I.Nosova and T.V.Tagunova: Sov. Phys. Dokl., 3(1959), 1014.
- (9) 石田成志, 花田修治, 和泉 修: 日本金属学会第105回大会講演概要, (1989), p. 672.
- (10) E.W.Collings: "The Physical Metallurgy of Titanium Alloys", ASM, Metals Parks, Ohio, (1984), p.138.
- (11) 飛田守孝, 助台栄一: 日本金属学会誌, 50 (1986), 893.

- (12) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌, 53 (1989), 664.

# 第9章

## $\beta$ 型Ti-V系合金の室温と液体窒素温度付近での熱伝導度

### 9-1 緒言

最近、超電導材料を応用した輸送機器の開発が活発に行われている<sup>(1)</sup>。充分な臨界電流値を持った状態で超電導を維持するためには現在のところ、液体ヘリウム温度が必要であり、将来的にも液体窒素温度程度の低温が必要であると考えられる。

液体窒素や液体ヘリウムを保存するための容器材料としては、熱伝導度の低いものが望ましい。従来実験室ではガラス製のものが用いられてきたが、破壊しやすく取り扱いが困難であった。実用的なものの代表としては、破壊しにくく、加工性が良く、熱伝導度および価格が低い、オーステナイト系ステンレス鋼が上げられる<sup>(2,3)</sup>。しかし、熱伝導度に注目するとオーステナイト系ステンレス鋼に匹敵する材料も存在し、例えばTi合金<sup>(2,3)</sup>は、熱伝導度に関してオーステナイト系ステンレス鋼と大差なく、比強度に関しては上回っている<sup>(2,3)</sup>。これらの点から、将来、超電導現象を駆動システムに応用した輸送機器のための低温容器材料として、Ti合金は有望である。

通常、低温容器に利用されているTi合金は $\alpha$ 型のTi-5Al-2.5Sn合金(mass%)もしくは $\alpha+\beta$ 型合金のTi-6Al-4V合金(mass%)である<sup>(4)</sup>が、成形加工が困難であるため、それらの合金で作られた容器は高価なものとなる。しかし、Tiに $\beta$ 安定化元素を添加し、 $\beta$ 相領域から急冷により得られる $\beta$ 型Ti合金を用いれば、冷間圧延もでき、高荷重が必要ではあるが成形加工性もある程度改善できると考えられる。

本章では、 $\beta$ 型Ti合金の低温容器材料への応用のための基礎的研究として、 $\beta$ 型Ti-20mass%V、35mass%V合金および実用 $\beta$ 型Ti合金であるTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金(mass%)を用いて、主に低温域での熱伝導度について検討した。

Wiedemann-Franz則はデバイ温度以上の純金属で、主として伝導電子による熱伝導が全伝導率を決定している場合に成立する。したがって $\beta$ 型Ti合金のような高比抵抗材料では、電子熱伝導より格子熱伝導の比率が大きくなって、Wiedemann-Franz則の成立は期待できない。しかし、金属材料では一般に比抵抗の小さいものの熱伝導度が大きいことがしばしば経験されている。

前章までに述べてきた $\beta$ 型Ti合金の比抵抗、その温度依存性の測定結果<sup>(5,6,7)</sup>を用い、低温域での比抵抗( $\rho$ )と熱伝導度( $\kappa$ )との間の経験的關係が得られるかどうかについても若干検討を加えた。

### 9-2 実験方法

Ti-20V、Ti-35V合金(mass%)(以後、各々20V、35V)はアルゴン雰囲気非消耗タングステン電極アーク炉を用いて溶製した<sup>(7)</sup>。Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金(mass%)(以後15-3)、工業用純チタン(CPTi)は(株)神戸製鋼所より、高純度チタン(HPTi)は日本鋳業(株)より提供を受けた。合金呼称および化学分析値をTable 9-1に示す。

Table 9-1 Alloy marks and chemical compositions.

Alloy marks	Chemical Analyses (ppm)							
	Fe	Cr	Cu	Al	C	O	N	H
CPTi	630	—	—	—	—	760	28	21
HPTi	0.15	0.1	0.8	0.1	<10	80	—	<10

Alloy marks	Chemical Analyses (mass%)							
	V	Cr	Sn	Al	Fe	O	N	H
20V	19.79	—	—	—	—	0.180	—	—
35V	34.63	—	—	—	—	0.110	—	—
15-3	15.19	3.023	2.943	2.973	0.244	0.108	0.007	0.002

溶体化処理はTi-V系合金のみで行い、20V、35Vでは1173K、3.6ks、15-3では1073K、3.6ksで、試料を石英管に3mPa減圧封入し、各々保持後氷水中に焼入れた。CPTiとHPTiは入手材のまま用いた。

電気比抵抗測定は室温と液体窒素温度およびその温度間での温度依存性を、直流四端子法で測定した。

室温での熱伝導度は、放電加工機で作製した直径10mm、厚さ1mmの円盤状試料を用いて、レーザーフラッシュ法で測定した。測定には(株)コベルコ科研の装置を借用した。

液体窒素温度付近での熱伝導度は以下のようにして測定した。

Fig.9-1に本研究室で作製した熱伝導度測定装置を示す。

熱伝導度測定装置は測定用容器、熱電対の起電力を測定するためのデジタルマルチメーター、ヒーター用電源の定電流発生装置および容器内を減圧するための真空排気装置で構成されている (Fig.9-1(a))。

試料形状は直径3mm、全長60mmとした。試料の下部は銅製のヒートシンクに固定され、試料上部はヒーターが固定される。試料とヒーターおよびヒートシンクの間隙には接触熱抵抗ができるだけ小さくなるようにアピエゾンNグリースを充填してから試料をネジとめした。また、ヒーターは試料のみによって支持されている。ヒーター以外からの熱流を避けるためのFRP製のヒートシンク支持棒は上部支持具に固定され、上部支持具中央と容器蓋との連結棒が通るように設置した蔓巻きバネは蓋の締め代との関係で、上部支持具、支持棒を経てヒートシンクをこれも銅製の容器底に押し付ける。

容器全体を測定時液体窒素に浸漬してヒートシンクを液体窒素温度に保つようにした。熱電対は試料に試料中央から約5mm間隔で2ヶ所点溶接した(上下测温部)。またヒーターとヒートシンクの温度を監視するために、これら2ヶ所にも熱電対を取り付けた。

熱電対は低温での起電力の直線性の良好なAu-0.07%FeとCromelを使用した。温度測定は熱電対の熱起電力をデジタルマルチメーターで測定し、起電力値を起電力-温度換算表より作成した回帰直線の式を用いて温度換算した。

測定前に試料全体を液体窒素温度とするために、約3mPaまで減圧した後高純度ヘリウムガスで置換し、容器を液体窒素中に浸漬した。液体窒素温度になった時点で、容器内を真空排気装置により約3mPaに減圧した。

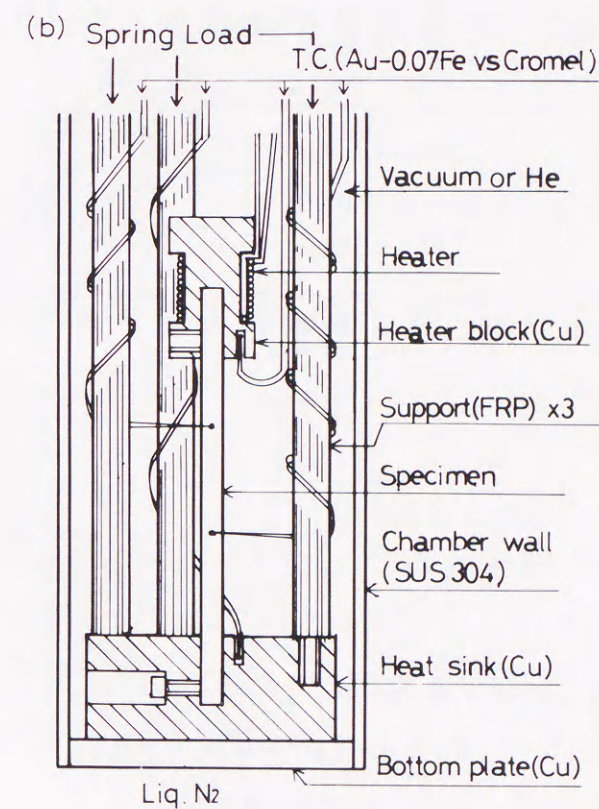
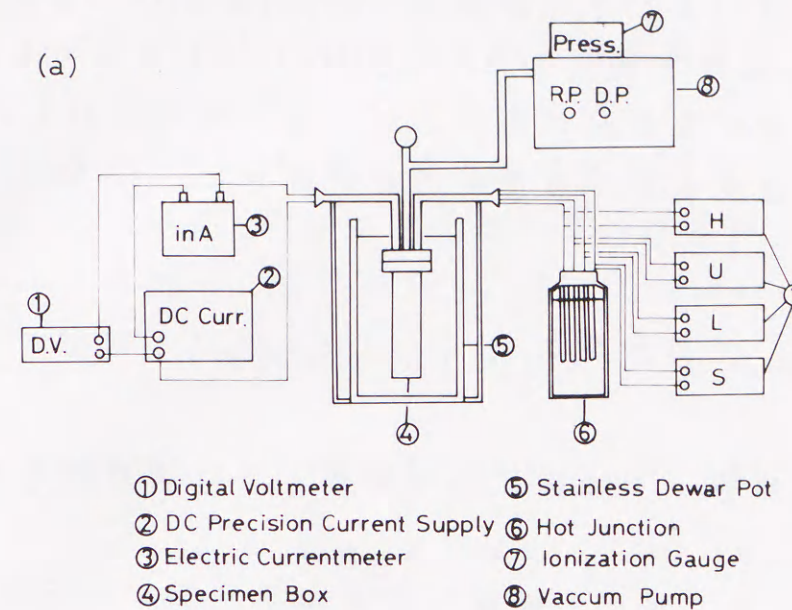


Fig.9-1(a) Circuit diagram and apparatus for thermal conductivity measurement near 77K.  
 (b) Scheme of thermal conductivity measurement apparatus near 77K.

目標真空度への到達後ヒーターに16mAの電流を通电し、入熱量Qは $7.95 \pm 0.025 \times 10^{-3} \text{ W}$ とした。通电後、0.6ks間隔で、最高21.6ks(6hr)まで各部の温度を測定した。試料の上下测温部の温度が各々一定になった状態が定常熱流状態である。その時の試料中央部の上下测温部の各々の温度から、温度差( $\Delta T$ )を求め、以下の式より熱伝導度( $\kappa$ )を算出した。

$$\text{熱伝導度 } (\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}) = Q \times l / (S \times \Delta T)$$

ただし、Qは入熱量、lは测温部間距離、Sは試料断面積である。

21.6ks(6hr)まで測定を継続しても定常状態にならない場合は、以下のようにして定常状態の温度を推定した。

ヒーターからの距離Xでの温度変化速度は、(1)式の熱拡散方程式で与えられる<sup>(8)</sup>。

$$\partial T / \partial t = \alpha (\partial^2 T / \partial X^2) \quad (1)$$

ここで、Tは温度、tは時間、Xは熱源からの距離、 $\alpha$ は熱拡散率である。

(1)式の解の1つは、

$$T = (B \sin \beta X + D \cos \beta X) \exp(-\alpha \beta^2 \times t) + C_0 \quad (2)$$

で、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、B、 $C_0$ およびDは定数である。

熱源からの距離Xを一定とすると $B \sin \beta X + D \cos \beta X$ も一定になる。これをEとおき、 $\alpha \beta^2 = 1/\tau$ とすると(2)式は

$$T = E \exp(-t/\tau) + C_0 \quad (3)$$

と書き換えられる。

上述したように21.6ks(6hr)で定常状態に達しない場合は、(3)式を用い、 $t \rightarrow \infty$ の定常状態時の各测温部の温度を推定した。

一例としてFig.9-2(a)に20Vの通电開始後の時間と各部温度との関係(T-t曲線)を示す。21.6ks測定では定常状態は得られなかった。各测温部の温度(T)と時間で差分した昇温速度曲線( $\Delta T/\Delta t$ -t曲線)を描くと、 $\Delta T/\Delta t$ は時間とともに減少し、Fig.9-2(b)になる。 $t \rightarrow \infty$ で $dT/dt=0$ の定常状態となるため(3)式をtで微分した。

$$dT/dt = (-E/\tau) \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

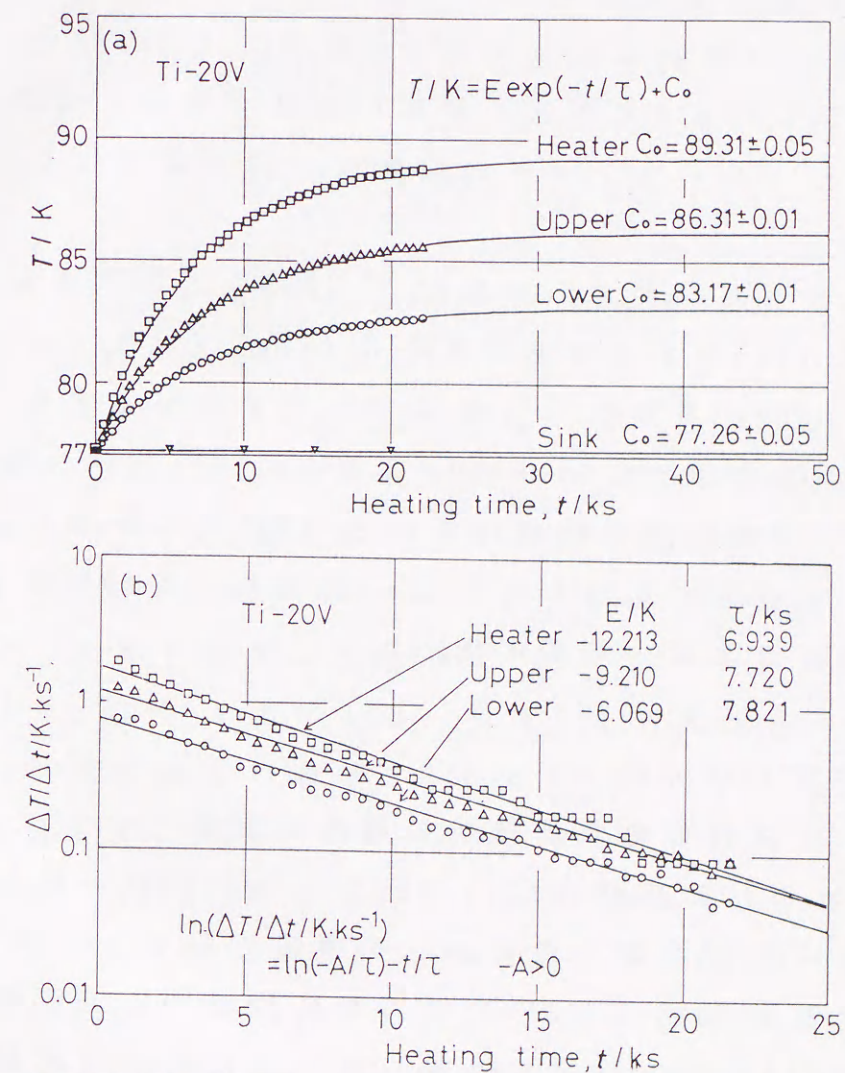


Fig.9-2(a) Relation between temperatures various points and heating time in thermal conductivity measurement near 77K for Ti-20V supplying ca.  $8 \times 10^{-3} \text{ W}$ .  
(b) Relation between  $\Delta T/\Delta t$  and heating time in thermal conductivity measurement near 77K for Ti-20V.

さらに(4)式の両辺の対数を取り(5)式とし、

$$\ln(dT/dt) = \ln(-E/\tau) - t/\tau \quad (5)$$

-E > 0

(dT/dt)を( $\Delta T/\Delta t$ )として、 $\ln(\Delta T/\Delta t)$ とtの間で直線回帰し、Eおよび $\tau$ を決定した。

このEと $\tau$ を(3)式に代入し、入熱直前t=0の試料温度T=T<sub>0</sub>より定常状態時の各温度C<sub>0</sub>を求めた。

Fig.9-2(a)に実線で記入した各測定部ごとのE、 $\tau$ 、C<sub>0</sub>を用いた(3)式は、T-t曲線の実測値とほぼ一致している。

$\Delta T/\Delta t$ -t曲線の分解能はヒーターで $\pm 0.075/K \times ks^{-1}$ で、上下測温部では $\pm 0.015/K \times ks^{-1}$ である。装置の精度を考慮して $\Delta T/\Delta t > 0.1$ の範囲で回帰した。ヒートシンクの温度は、測定中変化しないことが確認された。

推定された上下測温部のC<sub>0</sub>を用いて、20Vの液体窒素温度付近(平均測定温度84.74K)の $\kappa$ を算出すると $3.45 Wm^{-1}K^{-1}$ となった。また標準試料としてSUS304を用い、同様な方法で $\kappa$ を測定すると、液体窒素温度付近(平均測定温度80.83K)で $8.84 Wm^{-1}K^{-1}$ という値を得た。この値は文献<sup>(2,3)</sup>で報告されている値と+4%程度しか異なっていない。したがって、本装置で測定した $\kappa$ は、誤差を最大4%程度含むが、ほぼ信頼できる値であると判断した。

### 9-3 結果および考察

#### 9-3-1 各試料の電気比抵抗の温度依存性

Fig.9-3に焼入れ状態での20V、35Vおよび15-3の室温と液体窒素温度間の比抵抗-温度曲線(以後 $\rho$ -T曲線と略す)を示す。20Vでは180K付近に比抵抗の極大、35Vでは同温度付近に比抵抗の極小が認められた<sup>(7)</sup>。15-3ではその温度範囲全域で比抵抗の温度係数は負であった。比抵抗の絶対値は15-3 > 20V > 35Vとなり、測定温度範囲内で

は15-3が最大の比抵抗値を持ち、その値は $1.60 \sim 1.78 \mu\Omega m$ であった。

$\rho$ -T曲線の形状および比抵抗値から、各試料とも $\beta$ 単相である

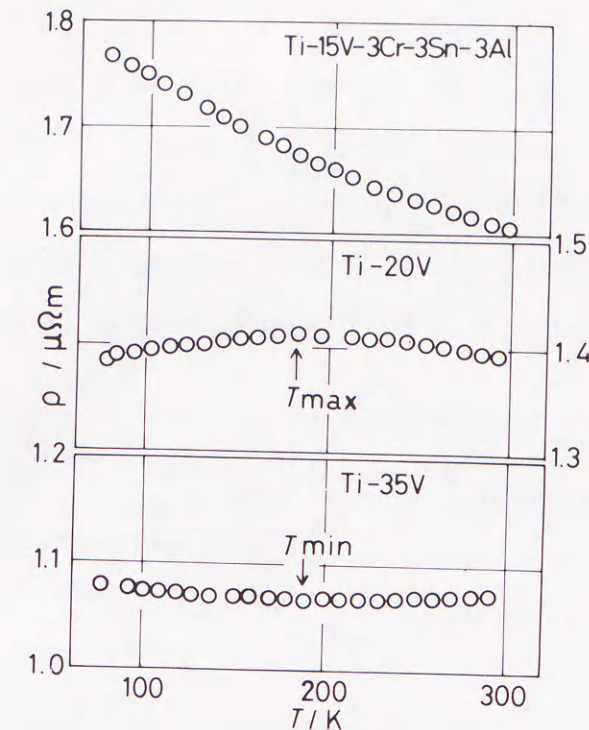


Fig.9-3 Resistivity-temperature curves of Ti-20V, Ti-35V quenched from 1173K and Ti-15v-3Cr-3Sn-3Al alloy quenched from 1073K.

と判断できる。また、我々が提案している比抵抗の負の温度依存性の模式図を用いて、実測した $\rho$ -T曲線から非熱的 $\omega$ 相の生成量を推定すると、 $20V > 15-3 > 35V$ となると考えられる。

#### 9-3-2 室温付近での熱伝導度

レーザーフラッシュ法により、室温付近で測定した熱伝導度と室温付近での比抵抗値との関係をFig.9-4に示す。測定温度は図中に示したようにほぼ295~302Kであった。

CPTiの $\kappa$ は $21.6 Wm^{-1}K^{-1}$ でSUS304は $15.8 Wm^{-1}K^{-1}$ であった。 $\rho$ はそれぞれ $0.49 \mu\Omega m$ 、 $0.76 \mu\Omega m$ であった。35V、20Vおよび15-3の $\kappa$ は各々4.98、4.45、 $3.66 Wm^{-1}K^{-1}$ で、 $\rho$ は各々1.070、1.419、 $1.622 \mu\Omega m$ であった。 $\kappa$ はCPTi > SUS304 > 35V > 20V > 15-3であり、 $\rho$ はCPTi < SUS304 < 35V < 20V < 15-3となっている。CPTi、オーステナイ



ト系ステンレス鋼，準安定 $\beta$ チタン合金では，準安定 $\beta$ チタン合金の $\kappa$ が最も小さく，準安定チタン合金中では15-3がもっとも小さく，ステンレス鋼の約1/3である。

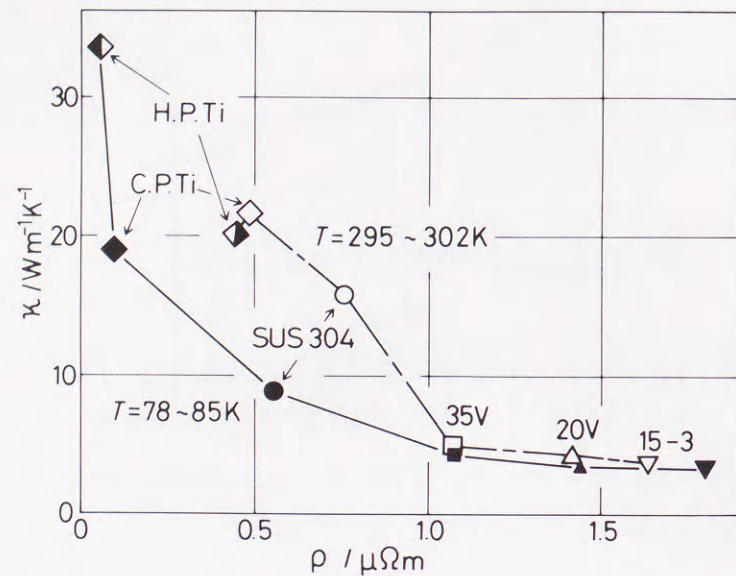


Fig.9-4 Relation between resistivity and thermal conductivity at room temperature and near 77K.

また，これら5種類について， $\rho$ と $\kappa$ と間に負の相関関係を示している。また，準安定 $\beta$ チタン合金の間では， $\rho$ の変化に比べて， $\kappa$ の変化は極めて小さいが，その間に負の相関関係が認められる。

### 9-3-3 液体窒素温度付近での熱伝導度

20V以外の $\beta$ 型Ti合金である35V，15-3について，20Vと同様な方法で液体窒素温度付近の $\kappa$ を測定した。また2種類の純チタンのCPTi，HPTiについても $\kappa$ を測定した。測定中のヒートシンクの温度は大気圧下の窒素の沸点77.36Kの+0.012，-0.098Kの範囲にあった。大気圧変化および大気中からの酸素汚染による液体窒素温度変化などを考慮するとヒートシンクの温度は測定中ほぼ一定であったと結論できる。 $\kappa$ は35Vで $4.47\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，20Vで $3.45\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，15-3で $3.26\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で，SUS304の $8.84\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の約1/2~1/3程度の値を得た。78~85Kでの熱伝導度と比抵抗の関係をFig.9-4に示してある。以上の結果，準安定 $\beta$ 型チタン合金は室温，低温域ともに非常に熱伝導

度の低い材料であることが明かとなった。さらに，準安定 $\beta$ 型合金が低温容器材料としてステンレス鋼以上の性能が期待できることを示唆している。

### 9-3-4 電気比抵抗と熱伝導度の関係

Fig.9-5に今回測定した $\kappa$ と平均測定温度との関係を示す。図中には各種Ti合金の文献値<sup>(2,3,9)</sup>も種々の曲線で示してある。HPTi，CPTiおよびSUS304の測定値は文献値とほぼ一致した。室温と液体窒素温度付近では熱伝導度の測定法が異なっているが，CPTiで

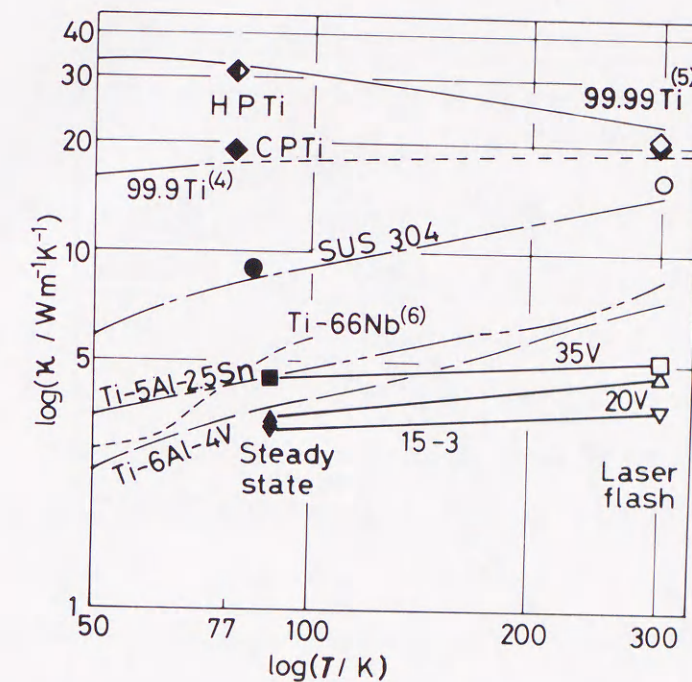


Fig.9-5 Relation between  $\kappa$  and measurement temperatures near 85K and 300K in various alloys and pure Ti.

は，低温側で $\kappa$ が若干低下する傾向が認められる。SUS304では測定温度が低下すると $\kappa$ が明らかに低下している。25V，35Vおよび15-3の $\kappa$ は液体窒素温度付近と室温でほとんど変化していない。 $\alpha$ 型Ti合金のTi-5Al-2.5Snおよび $\alpha+\beta$ 型Ti合金のTi-6Al-4V合金の室

温での  $\kappa$  と比較すると今回の  $\beta$  型 Ti 合金の方が、約  $2 \sim 3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  程度低くなっているが、液体窒素温度付近ではほぼ同程度の  $\kappa$  となっている。したがって、熱伝導度の見地からすると、室温付近から低温側で使用する低温容器材料としては、 $\beta$  型 Ti 合金が最適であると考えられる。

次に、Wiedemann-Franz 則を用いて整理した結果を Fig. 9-6 に示す。Wiedemann-Franz 則から式を変形して、 $\kappa = L \times T \times \rho^{-1}$  とし、 $\kappa$  を縦軸、 $T \times \rho^{-1}$  を横軸として示したものが Fig. 9-6 である。測定温度に

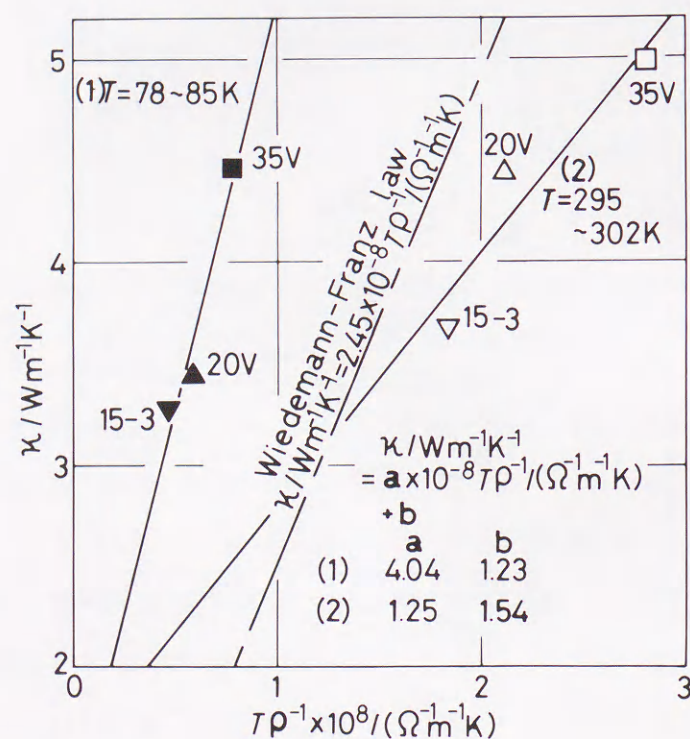


Fig. 9-6 Relation between  $\kappa$  and  $T \times \rho^{-1}$  near 85K and 300K of various quenched  $\beta$  Ti alloys.

よって、2つのグループに分かれたが、各々の温度でのプロットはほぼ一直線上に位置しているように見えるので、直線回帰をした。また、図中のプロットで直線回帰した場合、その傾きはLorenz数となる。Wiedemann-Franz則は、デバイ温度以上の純金属で成立する

経験則で、測定温度が一定である場合、 $\kappa$  と電気伝導度 ( $\sigma = 1/\rho$ ) が比例し、その比例定数はLorenz数 ( $L/(W \Omega K^{-2}) = 2.45 \times 10^{-8}$ ) と呼ばれ、金属の種類によらず一定である。したがって、デバイ温度以下や高濃度合金では、Wiedemann-Franz則に従わないと考えられる。しかし、比抵抗の測定は熱伝導度の測定に較べると容易であるため、比抵抗と熱伝導度の間にWiedemann-Franz類似の関係が得られれば、比抵抗測定のみで熱伝導度を推定できることになる。これは、 $\beta$  型 Ti 合金を低温容器材料に使用する際に、熱伝導度を容易に推定する方法となり、工業的には重要な経験式となる。

Ti-V合金のデバイ温度の測定は、Collingsによって行われ、純Tiでは420K、20Vでは約296K、35Vでは約254Kと報告されている<sup>(9)</sup>。

まず、室温での20V、35Vおよび15-3について、直線回帰を行う。この場合20Vと35Vはデバイ温度以上である。回帰式は  $\kappa / \text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.25 \times 10^{-8} \times \rho^{-1} \times T / (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}) + 1.54$  となり、傾きはLorenz数の  $2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \Omega \text{ K}^{-2}$  の約1/2となった。低温側のデータは、 $\kappa / \text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1} = 4.04 \times 10^{-8} \times \rho^{-1} \times T / (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}) + 1.23$  となり、傾きはLorenz数の約1.6倍となった。 $\beta$  Ti合金は高濃度合金であるため、熱伝導の主機構が電子熱伝導のみでなく、格子熱伝導による伝導も大きく寄与していると考えられる。したがって、デバイ温度以上であっても電子熱伝導から導かれるWiedemann-Franz則に従う必要性はく、このWiedemann-Franz則型の経験的關係が全ての $\beta$  Ti-V系合金で当てはまるかどうか疑問ではあるが、得られた回帰式の回帰係数からすれば、室温および78~85Kでの各測定温度でのプロットはかなり良好な直線性を示している。以上の結果から、測定温度がこの2温度範囲に限定されるが、これらの経験式から、 $\beta$  Ti-V系合金の熱伝導度をその比抵抗値より推定できる可能性を示唆できた。

#### 9-4 結言

Ti-20V, Ti-35V, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の焼入れ状態および工業用純Tiの、レーザーフラッシュ法による室温の熱伝導度と本研究

室で試作した測定装置による液体窒素温度付近の熱伝導度測定および比抵抗測定の結果、以下のことが明らかとなった。

1. 室温での熱伝導度は、20V、35Vおよび15-3で各々  $4.45 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $4.98 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $3.66 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、SUS304の  $16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の約1/3の値であった。
2. 液体窒素温度付近での熱伝導度は、20V、35Vおよび15-3で各々  $3.45 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $4.47 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $3.26 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、SUS304の  $8.84 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の約1/2であった。したがって、準安定 $\beta$ 型合金は低温容器材料として有望であると考えられる。
3. 測定方法の違いがあるが、Ti-20V、35Vおよび15-3の熱伝導度の温度依存性は、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-6Al-4V等の $\alpha$ 型合金、 $\alpha + \beta$ 型合金およびSUS304と比較すると、極めて小さい。
4. 20V、35Vおよび15-3の熱伝導度と比抵抗を、電子熱伝導より導かれるWiedemann-Franz則で整理すると、室温と、液体窒素温度で2つのグループに分かれ、各々のデータで直線回帰すると、室温では  $\kappa / \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.25 \times 10^{-8} \times \rho^{-1} \times T / (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}) + 1.54$ 、液体窒素温度付近では  $\kappa / \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1} = 4.04 \times 10^{-8} \times \rho^{-1} \times T / (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}) + 1.23$ となる経験的関係を得た。
5. 4. で示した経験式を用いることで、2つの温度範囲に限定されるが、焼入れ状態の $\beta$ 型合金の熱伝導度を比抵抗から推定できる可能性がある。

#### 参考文献

- (1) 例えば、伊藤英雄、戸叶一正：「超伝導材料，材料テクノロジー 19」，堂山昌男，山本良一編，東京大学出版会，東京，(1988)，p. 324.
- (2) Ed by Y.S.Touloukian, R.W.Powell, C.Y.Ho and P.G.Klemens; "Thermophysical Properties of Matter,

Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys", 1(1970), P.410, P.1073, p.1160.

- (3) 社団法人低温工学協会冷凍部会安全委員会編：「極低温動続材料データ集」，(1981)，p. 1-i, 6-i.
- (4) 草道英武，村上陽太郎，木村啓造，和泉 修編：「金属チタンとその応用」，日刊工業新聞社，東京，(1983)，p. 160.
- (5) 池田勝彦，小松伸也，杉本隆史，亀井 清：日本金属学会誌，52 (1988)，144.
- (6) 池田勝彦，小松伸也，杉本隆史，亀井 清：日本金属学会誌，52 (1988)，1206.
- (7) 池田勝彦，小松伸也，杉本隆史，亀井 清：日本金属学会誌，54 (1990)，743.
- (8) 渡辺正紀，峰久節治：「溶接工学」，共立出版株式会社，東京，(1968)，p. 126.
- (9) E.W.Collings: "Applied Superconductivity, Metallurgy, and Physics of Titanium Alloys", Vol. 1, Plenum Press, New York, (1986), p.241, p.313.

## 第 10 章 総括

本研究は系統的に組成を変化させた全率固溶型  $\beta$  Ti-Mo 2 元合金について、まず電気比抵抗の異常な温度依存性の定性的な模式図を提案し、次にその模式図に基づき、全率固溶型の Ti-Nb, Ti-V および共析型 Ti-Fe 系  $\beta$  Ti 合金の非熱的  $\omega$  相の生成開始温度  $\omega_s$ 、生成終了温度  $\omega_f$  について検討した。また、準安定  $\beta$  相で見られる比抵抗の異常な温度依存性、つまり負の温度依存性を利用し、 $\beta$  チタン合金と密接な関係にある  $\alpha''$  斜方晶マルテンサイトの逆変態温度を推定した。さらに、 $\omega_s$  に注目し、その組成依存性を実験的に明確にした。最後に、 $\beta$  型チタン合金の新たな実用分野として、低温容器材料を目指し、その重要な因子となり得る低温域での熱伝導度について検討することを目的とした。

第 1 章は、チタン合金のマルテンサイトおよび  $\omega$  相と電気比抵抗の従来の研究について概説し、問題点を指摘するとともに本研究の目的を明らかにした。

第 2 章は、本研究を実施するにあたり、新規に開発された実験方法および装置について詳細に述べた。

第 3 章は、1173K より焼入れた Ti-Mo 合金で、電気比抵抗の組成依存性と温度依存性を測定した結果、以下のことを明にした。

1. 1173K より焼入れされ、 $\beta$  相が残留する組成範囲の Ti-Mo 合金で、液体窒素温度の比抵抗値が室温の比抵抗値より大きい、いわゆる負の温度依存性を示す範囲は約 10~23% Mo であった。
2. 1173K より焼入れされ、 $\beta$  相が残留する Ti-Mo 合金の比抵抗の温度依存性は、合金組成によって次の 3 タイプに大別できた。
  - i) 低濃度合金 (T10M, T11M), 温度依存性が正から負に変化し極大比

抵抗値を示す。

- ii) 中濃度合金 (T12M~T15M), 温度依存性が測定温度範囲全域で負を示す。

- iii) 高濃度合金 (T20M, T23M), 温度依存性が負から正に変化し極小比抵抗値を示す。

3. 比抵抗の温度依存性に見られる極大値、極小値は時効などの拡散をともなう時効現象によって現れるのではなく、無拡散な変態現象と関連し、拡散変態が生じるまで、温度依存性曲線は完全に可逆的であった。

4. 1173K より焼入れされた Ti-Mo 合金で現れる負の温度依存性は、安定  $\beta$  相の直線的な正の温度依存性と、非熱的  $\omega$  相の生成消滅に関連した比抵抗変化の和で定性的に表現できることを提案した。

第 4 章は、1073K から焼入れた 20~50 mass% の Ti-Nb 合金の温度変化による電気比抵抗変化の測定と X 線回折とから次の結果が得られた。

1. 40% Nb 以下の組成まで、焼入れ状態で  $\alpha''$  斜方晶マルテンサイトが存在する。
2. 見かけの負の温度依存性は 40% Nb 合金でのみ得られる。
3. 40% Nb 合金の比抵抗の温度依存性曲線は 77~350K の範囲に比抵抗の極大と極小を示し、非熱的  $\omega$  相との関連で第 3 章に提案した模式図の正当性を確認した。
4. 比抵抗の温度依存性曲線から推定した 40% Nb 以上の合金についての非熱的  $\omega$  相の生成開始温度  $\omega_s$ 、および 30~35% Nb 合金についての、 $\alpha''$  マルテンサイトと混在した  $\beta$  相中での非熱的  $\omega$  相の生成終了温度  $\omega_f$  とは、いずれも Nb 濃度の増加とともに低下する傾向を示した。
5. 焼入れ  $\omega$  相は、室温で充分大きな体積率をもって存在する非熱的  $\omega$  相と考えることができる。
6. 試料温度を変化させた透過電子顕微鏡観察から、試料温度の

低下にともない $\omega$ 相による電子線回折スポット強度が増加し、温度が上昇するにつれてそのスポット強度が減少した。この結果は比抵抗の負の温度依存性の模式図を支持している。

第5章は、第3章および第4章で明らかにした準安定 $\beta$ 相の特徴である比抵抗の負の温度依存性を利用して、1073Kから急冷したTi-Nb2元合金の昇温による比抵抗とその温度依存性変化の測定およびX線回折による組織の同定の結果、以下のことが明かとなった。

1. 26~40%Nbでは比較的低温の時効で、比抵抗の負の温度依存性が助長され、26~35%Nbでは $\alpha''$ の逆変態が確認された。
2.  $\alpha''$ の逆変態は等温的に長時間にわたって進行しうることが、35%Nbの473K時効で確認された。
3. 比抵抗変化の可逆性と温度係数の変化方向とから $A_s$ または $A_f$ は $\omega_s$ と区別された。
4.  $\alpha''$ の $A_s$ 点および $A_f$ 点はNb含有量が高い程低く、26%Nbで各々約620Kと約720K、30%Nbで約550Kと約610K、35%Nbで約450Kと約500K、40%Nbで約400Kと約450Kと推定できた。
5.  $A_f$ 以上では一度 $\alpha''$ が $\beta$ 単相状態になってから拡散をともなう相分離で $\alpha + \beta$ になる。 $A_s$ 付近ではかなり長時間にわたって $\alpha'' \rightarrow \beta$ への逆変態が続き、最終的に $\alpha + \beta$ に分解する。また $A_s$ 以下では長時間加熱すると $\alpha''$ から直接、 $\alpha + \beta$ に分解する。

第6章は、第3章および第4章で述べた比抵抗の負の温度依存性の模式図から、1173Kから急冷したTi-V合金について、種々の比抵抗測定、高温までの比抵抗の温度依存性測定、X線回折および電子線回折から、以下のことが明かとなった。

1.  $\beta$ 相の残留する組成範囲で、液体窒素温度の比抵抗値が室温の比抵抗値より大きい、いわゆる負の温度依存性を示す範囲はTi-

20~35Vであり、Ti-20Vでは極大が、Ti-35V、Ti-37.5Vでは極小が現れた。

2. これらの合金の比抵抗の温度依存性に対する合金組成の影響は、Ti-Mo合金と同様であり、本合金でも負の温度依存性の原因は非熱的 $\omega$ 相の生成消滅によると結論できる。
3. 比抵抗の温度依存性曲線から直接および間接に推定した非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度( $\omega_s$ )と終了温度( $\omega_f$ )はTi-Nb合金のものと同様に、V含有量の増加にともなって低下する傾向を示した。
4. Ti-25,35V合金の制限視野電子線回折により、試料の冷却、加熱にともなう $\omega$ 相の散漫散乱強度の可逆的な増加・減少を確認した。
5. 比抵抗の温度依存性測定による非熱的 $\omega$ 相の検出感度は回折法より良い。
6. 0.1%酸素の比抵抗に対する影響はそれほど大きくなく、比抵抗変化はほぼ高純度合金と一致した。

第7章は、酸素添加量を変えたTi-15~40%V-0合金で、電気比抵抗測定、硬さ測定およびX線回折試験の結果、以下の事が明らかになった。

1. 室温と液体窒素温度の比抵抗値は酸素含有量の増加とともに増加した。
2. 15%Vを除いて、酸素添加は硬さを増加した。20%V合金で、硬化は他の合金より小さかった。これは室温で存在する非熱的 $\omega$ 相の体積率が酸素添加によって減少したことを示唆している。
3. Ti-20%V合金では、0.1%Oで室温付近に存在した比抵抗の極大が、酸素含有量の増加にしたがって低温側に移行し、0.31%O以上で測定温度全域で負の温度係数を示すようになった。
4. Ti-30%V合金では、室温以上に存在した比抵抗極小が1.05%の酸素添加で240K付近に現れるようになった。

5. 酸素含有量の増加によって、非熱的の相の生成開始温度、終了温度が低温側に移動することが示唆された。

6. 現在までに報告されている電気比抵抗値の不一致が、酸素含有量の違いで説明できることが示唆された。

第8章は、前章までに明らかにした全率固溶型 $\beta$ -Ti合金の比抵抗の負の温度依存性が、共析型のTi-Fe合金でも、現れるかどうか検討するため、1173Kから焼入れたTi-Fe合金について、X線回折、光学顕微鏡組織観察、比抵抗および硬さの測定し、それらの結果から、以下の諸点が明らかになった。

1. 4mass%Fe以上で $\beta$ 相が残留し、 $\omega$ 相の回折は5%以上では認められなかった。
2. 5~15%Feでは比抵抗の負の温度依存性が現れた。この比抵抗の異常な温度依存性も他の全率固溶型 $\beta$ -Ti合金と同様に、非熱的の相の冷却による生成、加熱による可逆的消滅で説明できる。
3. 硬さは4%Feで極大になり、10%Fe以上で再び増加した。これは室温で生じている非熱的の相による硬化とFeの固溶体硬化により説明できる。
4. 電子/原子比(e/a)で他の $\beta$ -Ti合金と比較すると、Ti-6%Fe合金の比抵抗は $1.9\mu\Omega\text{m}$ と最大で、e/aの増加による比抵抗の低下は少い。抵抗比( $\rho_{LN}/\rho_{RT}$ )の低下も少なく、単位e/a当りの非熱的の相生成開始温度の低下は、Feが最も小さいと考えた。
5. 抵抗比が1である $\beta$ 型チタン合金は低温域で高い比抵抗値を維持できる標準抵抗材料としての工業的応用が可能である。

第9章は、前章まで述べたように、準安定 $\beta$ 型合金の比抵抗は低温でも異常に高く、その温度依存性が極めて小さいことから、これらの合金でWiedemann-Franz則が成り立つなら、低温でも極めて熱伝導度の小さい材料である可能性がある。これを検討するため、Ti

-20V, Ti-35VおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の焼入れ状態での、レーザーフラッシュ法による室温の熱伝導度と本研究室で試作した測定装置による液体窒素温度付近の熱伝導度測定および比抵抗測定の結果、以下のことが明らかとなった。

1. 室温での熱伝導度は、Ti-20V, Ti-35VおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al各合金で各々 $4.45\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $4.98\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $3.66\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、オーステナイト系ステンレス鋼SUS304の値 $16\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の約1/3の値であった。
2. 液体窒素温度付近での熱伝導度は、Ti-20V, Ti-35VおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al各合金で各々 $3.45\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $4.47\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $3.26\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、オーステナイト系ステンレス鋼SUS304の値 $8.84\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ の約1/2であった。したがって、準安定 $\beta$ 型合金は低温容器材料として有望であると考えられる。
3. 測定方法の違いがあるが、Ti-20V, Ti-35VおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al各合金の熱伝導度の温度依存性は、Ti-5Al-2.5Sn, Ti-6Al-4V等の $\alpha$ 型合金、 $\alpha + \beta$ 型合金およびオーステナイト系ステンレス鋼SUS304と比較すると、極めて小さい。
4. Ti-20V, Ti-35VおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al各合金の熱伝導度と比抵抗を、電子熱伝導より導かれるWiedemann-Franz則で敢えて整理すると、室温と、液体窒素温度付近とで2つのグループに分かれ、各々のデータで直線回帰すると、室温では $\kappa/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}=1.25 \times 10^{-8} \times \rho^{-1} \times T/(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{K})+1.54$ 、液体窒素温度付近では $\kappa/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}=4.04 \times 10^{-8} \times \rho^{-1} \times T/(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{K})+1.23$ となる経験的関係を得た。
5. 4. で示した経験式を用いることで、焼入れ状態の $\beta$ 型合金の室温と液体窒素温度付近の熱伝導度を比抵抗から推定できる。

第10章では、第1章から第9章までの総括を行った。

以上のことから、準安定 $\beta$ 型合金で見られる電気比抵抗の負の温度依存性について、全率固溶型Ti-Mo, Ti-NbおよびTi-V各2元合金で、その定性的模式図を、非熱的 $\omega$ 相の生成消滅に基づいて提案し、室温以下および室温以上での実測比抵抗-温度曲線から、比抵抗の負の温度依存性の模式図を用いて、非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度 $\omega_s$ と生成終了温度 $\omega_f$ を直接および間接推定した。また、制限視野電子線回折と電子顕微鏡観察から、温度低下による非熱的 $\omega$ 相の生成および温度上昇によるその消滅を直接観察した。さらに、この模式図の適用を共析型Ti-Fe合金まで広げることができた。したがって、準安定 $\beta$ 型チタン合金で認められる比抵抗の負の温度依存性は全てこの模式図で定性的に説明できることが明かとなった。

また、この比抵抗の異常性を用いて、Ti-Nb2元合金だけであるが、斜方晶マルテンサイト $\alpha''$ の逆変態開始温度およびその終了温度を推定することができた。さらに、従来から問題になっている各測定者間での比抵抗値の不一致の主な原因としては、その合金の侵入型不純物である酸素含有量の違いであると結論できた。また酸素添加により非熱的 $\omega$ 相の生成開始温度および終了温度は低下することが明らかになった。

最後に、 $\beta$ 型チタン合金の新たな工業的応用となり得る低温容器材料の基礎的データとしての液体窒素温度付近での熱伝導度を測定し、従来から用いられているオーステナイト系ステンレス鋼と比較して1/2から1/3程度であることを明確にした。さらに、以上で述べたように豊富な比抵抗測定データを用いて、熱伝導度との間にWiedemann-Franz則を応用した経験的關係を提案することができた。

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり、御懇切なるご教示と御鞭撻を賜った関西大学工学部 小松伸也教授、亀井 清教授、杉本孝一教授に深い敬意と感謝の意を表します。

本研究は関西大学工学部におきまして、小松伸也教授、亀井 清教授、杉本孝一教授、松村嘉高教授、藤村候夫教授 他、関西大学の諸先生方の御指導と御鞭撻をいただいて遂行し得たものであり、ここに心から謝意を表します。

また実験を遂行するにあたって、種々のご助言をいただいた大阪大学工学部佐治重興助教授、合金の化学分析および熱伝導度測定を快くお引受いただいた株式会社神戸製鋼所材料研究所および株式会社コベルコ科研の方々、ならびに多大の御協力をいただいた関西大学工学部の多数の卒業研究者の方々に厚く御礼申し上げます。

## 研究業績

### 1. 論文

#### 1-1 審査有り

1. Ti-Mo2元合金の電気比抵抗の異常な温度依存性 第3章  
池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌,  
52-2(1988), 144.
2. 熱間および冷間圧延された1050アルミニウム板中の  
溶質濃度の推定  
小松伸也, 池田勝彦, 井神 浩, 松尾 守, 村松俊樹:  
軽金属, 38-6(1988), 352.
3. 焼入れ $\beta$ Ti-Nb合金におけるathermal  $\omega$ 相の生成温度範囲 第4章  
池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌,  
52-12(1988), 1206.
4. Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo合金の熱処理と機械的性質  
杉本隆史, 池田勝彦, 小松伸也, 亀井 清: 熱処理,  
29-4(1989), 191.
5. 急冷Ti-Nb2元合金における $\alpha''$ 相の逆変態および 第5章  
 $\beta$ 相の初期分解過程  
池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清:  
日本金属学会誌, 53-7(1989), 664.
6. 焼入れTi-V合金の非熱的 $\omega$ 相の生成温度範囲の 第6章  
比抵抗法による推定  
池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清:  
日本金属学会誌, 54-7(1990), 743.
7. 焼入れTi-V合金の電気比抵抗と組織に及ぼす酸素量の影響 第7章  
池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 日本金属学会誌,  
55-3(1991), 260.
8. 焼入れTi-2~15mass%Fe合金の相構成と比抵抗 第8章  
小松伸也, 池田勝彦, 杉本隆史, 亀井 清, 井上幸一郎:  
日本金属学会誌, 55-5(1991), 491.

1-2 審査無し 6編

2. 解説 1編

3. 口頭発表 38件



