

平成22年4月9日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760471

研究課題名 (和文) 変形誘起 ω 相変態を利用した β -Ti合金の脆化現象の解明、力学特性改善

研究課題名 (英文) Clarification of the origin of embrittlement of beta-Ti alloys, and the improvement of their mechanical properties by focusing on the deformation induced omega-phase transformation

研究代表者

萩原 幸司 (HAGIHARA KOJI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：10346182

研究成果の概要 (和文)：

一部の β -Ti合金単結晶に対し交番変形を負荷すると、結晶中に ω 相が析出するという、極めて特異な現象を見出した。交番変形時の荷重軸を制御し、活動する転位のバーガースペクトルを変化させることで、形成される ω 相の結晶方位が制御できることを見出し、変形誘起 ω 相の形成機構が転位の往復運動と直接的に関連するものであることを明らかにした。さらにこのバリエーション制御した ω 相を含有する β -Ti結晶の塑性挙動が強い方位依存性を示すことを明らかにし、本性質が β -Ti合金の脆化機構に強い影響を及ぼすことを解明した。

研究成果の概要 (英文)：

We found the peculiar phenomenon of the dynamical precipitation of ω -phase during the cyclic deformation in a kind of β -Ti single crystals (Ti-35Nb-10Ta-5Zr) for the first time. We clarified that the crystal orientation (variant) of the formed ω -phase can be controlled by changing the Burgers vector of the dislocation moving during the cyclic deformation. This demonstrates that the formation mechanism of the cyclic deformation induced ω -phase is directly related to the to-and-fro motion of dislocations. In addition, we clarified that the β -Ti single crystal containing the oriented ω -phases shows strong plastic anisotropy depending on the loading orientation, which strongly affects the brittle features of the Ti-crystal in which the ω -phases were precipitated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード： β -Ti合金、 ω 相、疲労、疲労軟化、単結晶、脆化、力学特性

1. 研究開始当初の背景

Ti合金のうち、特にNb、Crなどの添加により、高温相のbcc構造を安定化させた、いわゆるβ-Ti合金は、軽量、高い比強度、優れた耐食性を有し、かつα-Ti(hcp)と比較し、大きく低温加工性にも優れる。このため、軽量構造材料、形状記憶材料、さらにその高い生体親和性、低ヤング率から、生体インプラント材料などとして、その利用が広い分野で大きく拡大しつつある。これに付随し、関連する研究報告も、国内外を問わず近年急激に増加している。さらにβ-Ti合金の大きな利点として、時効処理により、その強度、機能特性を種々に制御することができ、特に準安定相であるω相の微細析出により、劇的な高強度化が達成できる。しかしながら、大きな問題点として、このω相析出はβ-Ti合金の飛躍的な強度上昇を達成するものの、同時に、その延性(伸び)の急激な低下を引き起こしてしまう(図1)。このことが構造材料としての更なる使用拡大を妨げる大きな障害となっており、逆に言えば、このω相析出により生じる脆化現象の抑制こそが、高強度β-Ti合金の信頼性を高め、さらに広範な利用を可能にする大きなブレークスルーとなりえる。しかしながら、このβ-Ti合金の脆化現象は、合金系によってその挙動が若干異なるなど、実験的事実の蓄積は進みつつあるものの、その本質的な発現機構、抑制策は、未だほとんど明らかになっていないのが現状である。

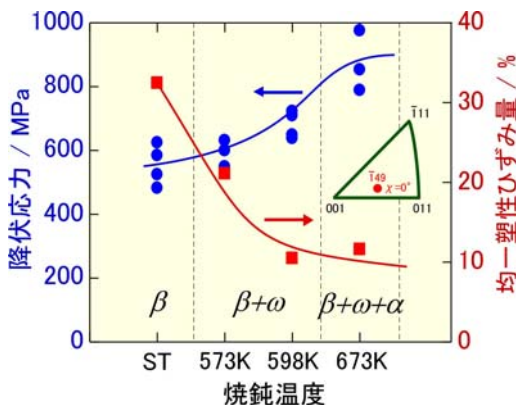


図1 β-Ti単結晶(Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr)の降伏応力、破断ひずみの焼鈍温度依存性

2. 研究の目的

β-Tiの脆化現象は、他の析出物(例えば

α相)の場合とは挙動の異なる、ω相析出による特異な現象である。つまり、その要因はω相自身の何らかの本質的な特性と強く関連しているはずである。従って、このβ-Ti合金の変形機構、脆化現象を本質的観点から理解し、特性改善を図るには、複数の材料因子の寄与を分離して解明することが必要不可欠である。この意味において、従来からの多結晶を用いた研究にはおのずと限界がある。例えば、ω相は通常の熱処理においては、 $\langle 111 \rangle_{\beta} / [0001]_{\omega}$ という方位関係に基づき、β-Ti母相中に4種のωバリエーションが等価に析出する。現有の手法では、この析出バリエーション種の制御は不可能であり、このため、通常多結晶試験により得られる情報は、β-Ti母相の異方性、さらにω相4バリエーションの塑性異方性が混在したものとなる。従ってその詳細な挙動理解、例えばω相が転位運動に与える影響を、結晶学的観点に基づき明らかにすることは極めて困難である。

ここで我々は近年、比較的複雑な状態図を持つ合金においても単結晶の育成を可能にするFZ法に着目し、β-Ti合金単結晶の育成法を確立することに成功した。その結果これまでに、生体インプラント用材料として期待されるTi-Nb-Ta-Zr4元系β-Ti合金単結晶に着目し、その塑性特性、弾性特性、疲労特性に関する、多くの新規な知見を明らかにした。

その中でも特に我々は、後述する $\langle 111 \rangle$ 転位の運動を介した交番変形により単結晶内に誘起される、ω相の動的相変態(析出)という極めて特異な現象発現の可能性を見出した。そこで本研究では、この我々が世界で初めて見出した、交番変形に誘起される「動的ω相変態」に着目し、まず第一にその発現機構を解明することを目指した。さらにこの成果を踏まえることで、動的ω相変態を用いることで初めて作製可能となる、「単一ωバリエーション含有β-Ti単結晶」を用い、ω相自身が本来的に示す力学特性を直接的に明らかにし、この結果を元に、ω相析出により生じるβ-Ti合金の脆化機構を解明することを目指した。

3. 研究の方法

前述したように、本研究では、1. 交番

変形誘起 ω 相の形成機構の解明、2. 方位制御 ω 相含有 β -Ti 合金単結晶の塑性挙動解明、という両観点から研究を進めることで、 β -Ti 合金の脆化機構の解明を試みた。まず、1 においては、交番変形時の荷重軸方位を制御することによる、形成 ω 相のバリエーション選択制御を試みた。これまでの研究において、交番変形誘起 ω 相形成は、転位運動により交番変形が生じる場合にのみ見られる現象であり、結晶相安定性制御により、活動変形モードをマルテンサイト、双晶と変化させた際には、その形成が抑制される可能性が高いことを見出している。そこで本研究では、(10-1)[111]単一すべりの生じる[-149]荷重軸方位、そして(10-1)[111]転位と(101)[11-1]転位のダブルスリップが期待できる[012]荷重軸において交番試験を実施し、両者の挙動を比較することで、活動転位と形成 ω 相の特徴との相関をより具体的に明らかにすることを試みた。

合金組成としてはこれまでに転位運動により変形が生じることを明らかにしている Ti-35Nb-10Ta-5Zr 合金に着目し、FZ 法、結晶成長速度 2.5mm/h にて単結晶を育成した。この結晶より、[-149]、[012]方位の 2 方位を荷重軸とする試験片を切り出し、交番変形試験を室温、大気中にて行った。この際ひずみ振幅は $\Delta\varepsilon = \pm 1.1, 1.3\%$ に制御した。

さらに、2 の観点からの実験として、まず、上記の[-149]方位にて交番変形を疲労軟化、破断まで付与した試料、すなわち変形誘起 ω 相を発達させた試料を作製した。この試料のゲージ部より、荷重軸方位を[-149]、[1-94]とする微小試験片を切り出し、圧縮試験により、その塑性挙動の異方性を評価した。

4. 研究成果

4. 1 変形誘起 ω 相の形成機構

図 1 に、[-149]方位での疲労試験におけるヒステリシスループを示す。この方位での疲労試験においては、(10-1)[111]すべりが単一すべりとして活動し、その結果、数百サイクル後には、図に示すように、極めて大きな疲労軟化の発現が確認された。この際、試料内部には、変形前には存在しなかった ω 相が、試料全面に形成しているのが観察された。ここで非常に興味深いことに、この際存在する ω 相は $\langle 111 \rangle_{\beta} // [0001]_{\omega}$ と

いう方位関係に基づき予測される 4 種の ω バリエーションのうち、特定の 1 種類のみが選択的に形成されていることが DP(Diffraction pattern)解析により明らかにされた。

さらに本研究では、この ω 相形成挙動が、荷重軸方位により制御できることを明らかにした。具体的に、2 種類の転位が同時に活動、すなわちダブルスリップを生じる [012]方位にて交番変形試験を行ったところ、まず、[-149]方位でのシングルスリップにおいてみられた疲労軟化は、[012]方位でのダブルスリップにおいても同様に生じるが確認された。ただしその軟化の程度は、シングルスリップと比較してかなり低下した。この[012]方位試料の交番変形後の内部組織を TEM にて観察したところ、期待通り、(10-1)[111]と(101)[11-1]の 2 種の転位が等頻度で活動しているのが確認された。但し両者はあまり混在することなく、互いに領域を分けて存在するのが特徴的であった。併せ着目すべきことに、この試料においても、変形前には存在しなかったはずの ω 相に由来するディフラクションスポット

(DP) が変形後試料には明瞭に観察されたが、DP 解析の結果、この試料中では、1 種類ではなく、2 種のバリエーションを持つ ω 相が、活動転位同様、領域を分けて相互に存在しているのが確認された。この形成 ω 相の特徴と活動転位との相関について更に TEM 観察により詳細に評価したところ、大変興味深いことに、この各 ω バリエーションにおける結晶 c 軸の向きは、同時に活動する 2 種の $\langle 111 \rangle$ 転位のバーガースベクトルとそれぞれ平行なものが選択的に形成されていることを明らかにした。

以上のような実験事実は、変形誘起 ω 相の形成が、交番変形時に導入される転位の存在、その運動を直接的に反映する特異な相変態現象であることを極めて明瞭に示している。

さらに交番変形後の試料中にて、異なるバーガースベクトルを持つ転位が領域を分けて存在するという観察事実は、 ω 相の結晶学的特徴が、転位の運動挙動に対し、強い影響をもたらしていることを示唆している。そこで更に、この ω 相含有結晶の示す塑性異方性について、より定量的な考察をこの方位制御 ω 相含有単結晶を用いることにより、次節のように試みた。

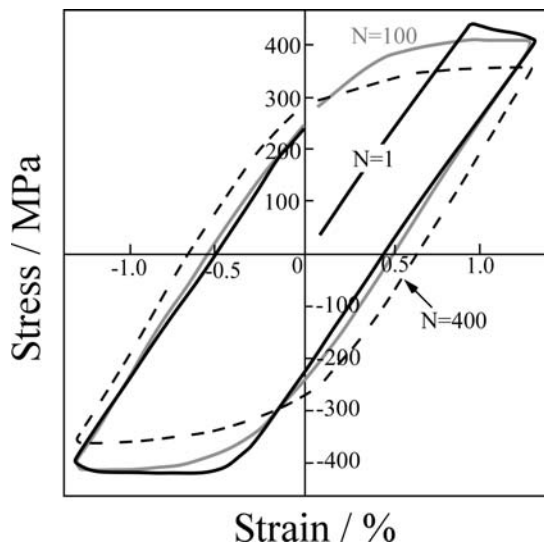


図2 [-149]方位における交番変形での典型的なヒステリシスループ ($\Delta\epsilon=\pm 1.3\%$)。400 サイクル後には顕著な疲労軟化 (最大応力の低下) の発現が確認される。

4. 2 方位制御 ω 相含有 β -Ti 合金単結晶の塑性変形挙動、結晶方位異方性

前述のように、交番変形時の活動転位を制御することにより、結晶中に形成する ω 相のバリエーションを自在に制御できることを明らかにした。この成果を基に、シングルスリップ交番変形により、単一バリエーション ω 相を発達させた β -Ti 単結晶を作製した。この結晶より、[-149]、[1-94]とする微小試験片を切り出し、圧縮試験を行うことで、 ω 相に由来する塑性挙動の方位依存性の有無を明らかにすることを目指した。

β -Ti 合金は立方晶系に属する bcc 構造を有する。このため[-149]方位と[1-94]方位は結晶学的に等価であり、通常であれば塑性挙動に差は生じない。しかし、前述のように結晶中には方位制御 ω 相が混在しており、この ω 相と活動転位との相互作用を考えると、[-149]で活動する[111]転位は ω 相の c 軸と平行、一方、[1-94]では、 ω 相中の c 軸とは大きく向きの異なる[11-1]転位が活動する。このような転位の特徴の差異が、塑性挙動、降伏応力に与える寄与について評価した。

この結果、 ω 相が強く発達した疲労変形後試験片において、圧縮試験により評価した両者の塑性挙動には大きな差異が生じた。[-149]方位では、疲労軟化の発現に対応する降伏応力の低下がみられるのに対し、一

方、[1-94]方位では応力変化は非常に小さい、もしくはむしろ無変形材より上昇するような傾向を示した。本結果はまさに、単一バリエーション ω 相を含む試料の強度が、転位の運動方向と ω 相との結晶方位との相関により支配されていることを示している。すなわち、 ω 相の c 軸と平行なバーガースベクトルを持つ転位は、 ω 相からほとんど運動抵抗を受けない、むしろその存在により軟化傾向を示すのに対し、 ω 相 c 軸と交差するようなバーガースベクトルを持つ転位は、 ω 相より強い変形抵抗を受ける可能性が示唆された。

以上のような研究成果より、 ω 相含有 β -Ti 合金が示す局所変形傾向、これに付随する脆性挙動は、転位運動に対し ω 相が示す変形抵抗の強い異方性に由来し発現することを、極めて明瞭に明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) K. Hagihara, T. Nakano and M. Niinomi, "Controlling factors on the fatigue behaviour of Ti-Nb-Ta-Zr alloys single crystals", Proc. of PFAM 18 (Processing and Fabrication of Advanced Materials), 査読有, pp.1023-1030, (2009).
- (2) K. Hagihara, T. Tachibana, K. Sasaki, Y. Yoshida, N. Shirakawa, T. Nagasawa, T. Narushima and T. Nakano, "Oxygen distribution in titanium single crystal fabricated by floating-zone method under extremely low oxygen partial pressure", Materials transactions, 査読有, 50, pp. 2709-2715, (2009).
- (3) S.-H. Lee, K. Hagihara, M.-H. Oh and T. Nakano, "Single-crystal growth and plastic deformation behaviour of a Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy for biomedical application", Journal of physics, 査読有, 165, pp.012086 1-4, (2009).
- (4) M. Tane, S. Akita, H. Nakajima, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi and M. Niinomi "Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals", Acta Materialia, 査読有, 56, pp.2856-2863, (2008).
- (5) 萩原幸司、橘孝洋、佐々木啓太、吉田良由、白河直樹、長澤亨、成島尚之、中野貴由, "極低酸素分圧雰囲気下での Ti 単結

晶の帯溶解育成”, 日本金属学会誌, 査読有,
72, pp.928-934, (2008).

[学会発表] (計 3 件)

(1) K. Hagihara, T. Nakano and M. Niinomi,
Controlling factors on the fatigue behaviour of
Ti-Nb-Ta-Zr alloys single crystals, PFAM 18
(Processing and Fabrication of Advanced
Materials), 20091213, Tohoku University.

(2) 李尚勲、萩原幸司、中野貴由、
Ti-15Mo-5Zr-3Al 単結晶の育成と圧縮変形
挙動、日本金属学会 2009 春期大会、
20090328、東京工業大学.

(3) 萩原幸司、中野貴由、馬越佑吉、園浦
章弘、新家光雄、生体用 β 型 Ti-Nb-Ta-Zr
合金単結晶における疲労変形誘起 ω 相の形
成、日本金属学会 2008 秋期大会、20080923、
熊本大学.

6. 研究組織

(1)研究代表者

萩原 幸司 (HAGIHARA KOJI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：10346182