

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05060

研究課題名(和文) 型Ti合金における特異な{332}双晶変形の前駆現象解明と力学特性制御への応用

研究課題名(英文) Investigation of formation mechanism of unique {332} deformation twin of beta-type Ti Alloys and improvement of its mechanical property

研究代表者

趙 研 (Cho, Ken)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00633661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究を通じ、型チタン合金特有の{332}変形双晶について、その形成メカニズムを明らかにした。特に、変形温度に応じてそれが変化することは、これまでに知られていない新たな発見である。具体的には、室温では、前駆体として応力誘起 "マルテンサイト相を経由するもの、室温以下の低温では、原子のせん断とシャフリングによるものがそれぞれ選択される。さらに、室温における前駆体の形成とそれに伴う{332}双晶変形の誘起には、ひずみ速度の低速化が有効である可能性が示唆された。今後、本知見を基にした{332}双晶変形の発現制御とそれによる力学特性制御が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

型チタン合金は、航空・宇宙機器や医療・福祉機器など様々な分野で使用されている。本合金特有の{332}双晶による変形は、室温で大きな加工硬化率を得ることができるため、トレードオフの関係にある高強度と高延性を両立し得る変形機構として注目されている。本研究で得られた成果、知見から正確な{332}双晶変形の発現制御が実現されることで、所望の力学特性を有する新たな合金の開発が可能となる。これは、構造材料分野における大きな革新となる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the formation mechanism of {332} deformed twin of -type titanium alloys was clarified. The stress-induced "martensite phase acts as a nucleation site for the {332} twin at room temperature. However, the formation mechanism changes to the shear and shuffle type atomic displacement mode with decreasing deformation temperature. In addition, it was also suggested, that slowing the strain rate is effective in inducing the formation of the " martensite phase and the accompanying {332} twinning deformation.

研究分野：構造材料

キーワード：チタン合金 双晶変形 応力誘起マルテンサイト 変形挙動

1. 研究開始当初の背景

室温で bcc 構造を有する β 型チタン合金は、最大で引張強さ 1900 MPa や伸び 40% と幅広い力学特性を示すため、航空・宇宙機器や医療・福祉機器など様々な分野で使用されている。この幅広い力学特性は、本合金がすべり変形や双晶変形 ($\{332\}\langle 113 \rangle$ 双晶、 $\{112\}\langle 111 \rangle$ 双晶)、応力誘起 α'' マルテンサイト相の形成に伴う変形といった多様な変形機構を有することに由来する。これらの中でも、他の bcc 金属にはない特異な $\{332\}\langle 113 \rangle$ 双晶 (以降、 $\{332\}$ 双晶) による変形は、室温で大きな加工硬化率を得ることができるため、トレードオフの関係にある高強度と高延性を両立し得る変形機構として注目されている (図 1)。そこで、本双晶変形に着目し、その発現を制御した合金開発が期待されているが、その実現には至っていない。これは、 $\{332\}$ 双晶変形の素性ともいべき発現メカニズムと力学特性に及ぼす影響が十分に理解されていないためである。

$\{332\}$ 双晶変形の発現メカニズムとして「原子がどのように動くか」は解明されている。しかし、その原子移動のトリガーや前駆体については複数の説 (Acta Mater., 64 (2014) 345, Phys. Rev. Lett., 117 (2016) 245501) が提案されているものの統一的理解とはなっておらず、学術的な問いとして残されている。一方、近年、J-PARC での中性子回折その場観察により、本双晶変形が発現する合金の一部で、前駆体として応力誘起 α'' マルテンサイト相が形成されることが実験的に明らかにされた (図 2)。これは、その発現メカニズム解明には、 α'' マルテンサイト相にも注目した『前駆現象の解明』が必要であることを示している。また、 $\{332\}$ 双晶変形が合金の力学的特性に及ぼす影響については、室温での引張特性に関する調査が主に行われてきた (Acta Mater., 61 (2013) 6406)。しかし、本双晶変形の『力学特性上の特徴』である臨界分解せん断応力 (CRSS) や本双晶変形が引張強度・延性に及ぼす影響の変形温度依存性は系統的に調査されていない。このように学術的な知見を欠いた状況では、本双晶変形の発現制御とそれによる力学特性制御は不可能である。正確に $\{332\}$ 双晶変形を発現させ、所望の力学特性を得るためには、 $\{332\}$ 双晶変形のみならず、その『前駆現象』と『力学特性上の特徴』を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、単結晶を用いた手法を駆使することで、 $\{332\}$ 双晶変形の発現機構について、特にその前駆現象と考えられる α'' マルテンサイト相に注目して詳細な解明を目指す。具体的には、 $\{332\}$ 双晶変形や α'' マルテンサイト相形成の臨界分解せん断応力 (CRSS) の変形温度依存性やひずみ速度依存性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試験合金作製

本研究では、室温にて $\{332\}$ 双晶あるいは応力誘起 α'' マルテンサイト相がそれぞれ塑性変形を担う Ti-12Mo (mass%) 合金と Ti-11Mo (mass%) 合金をアーク溶解法により作製した。各合金は、溶体化処理 (1173 K, 3.6 ks) を施した後、多結晶試料として各試験に供した。さらに、高温・長時間の結晶粒粗大化処理によって単結晶試料を作製し、各試験に供した。

(2) $\{332\}$ 双晶の発現および力学特性に及ぼす変形温度の影響解明

Ti-12Mo 合金について、変形温度を室温以下とした場合の変形挙動および力学特性を多結晶試料および単結晶試料を用いて調査した。多結晶試料を用いた引張試験からは、合金強度および延性の変形温度依存性、単結晶試料を用いた圧縮試験からは、各変形機構の CRSS の変形温度依存性を明らかにした。

(3) α'' マルテンサイト相の形成および力学特性に及ぼすひずみ速度の影響解明

上記 (2) から室温での変形に伴う $\{332\}$ 双晶の形成には、応力誘起 α'' マルテンサイト相が関わっていることが明らかとなった。そこで、 α'' マルテンサイト相の形成に大きな影響を及ぼすと考えられる、変形時のひずみ速度に着目し、その形成過程をより詳細に調査した。ここでは、応力誘起 α'' マルテンサイト相が塑性変形を担う Ti-11Mo 合金の多結晶試料および単結晶試料について、ひずみ速度を三桁変化させたひずみ急変試験等を実施した。

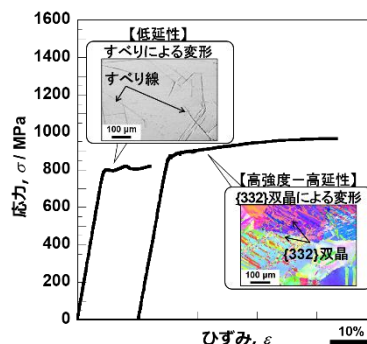


図1 室温引張特性に及ぼす $\{332\}$ 双晶変形の影響

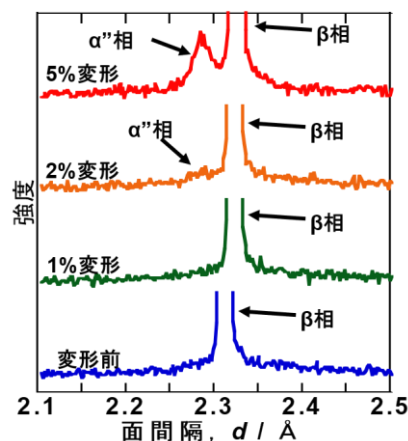


図2 $\{332\}$ 双晶発現の前駆体としての α'' マルテンサイト相形成

4. 研究成果

(1) {332}双晶の発現および合金の力学特性に及ぼす変形温度の影響 解明

作製した Ti-12Mo 多結晶合金の引張特性の変形温度依存性を図 3 に示す。すべり変形のみが塑性変形を担う場合、変形温度の低下は強度の上昇と延性の低下を引き起こすことが知られている。これに対して、Ti-12Mo 合金は、変形温度の低下にともない、強度、伸びとともに上昇する特異な変形挙動を示した。各温度で変形した試料を電子線後方散乱回折法 (EBSD) により解析した結果、いずれの試料においても母相との方位差が約 50.5° である {332} 変形双晶が見られた (図 4)。このことから、同合金は、変形温度によらず、{332} 双晶変形によって塑性変形することが初めて明らかとなった。変形温度の低温化にともなう高延性化は、同双晶の発現量が増加したことによると考えられる。しかし、0.2%耐力が変形温度によらず一定であることは、同双晶変形が発現する応力に顕著な差異はないことを示唆している。

そこで、同合金における塑性変形初期の変形挙動の温度依存性を明らかにするため、単結晶合金に対して圧縮試験を行い、{332} 変形双晶の CRSS を調査した。この際、荷重軸は、同双晶変形が発現する際の前駆体と考えられる応力誘起 α マルテンサイト相の形成に有利な [001] 方位 (シュミット因子 0.49, A 方位) と原子のせん断とシャッフリングによって {332} 変形双晶が形成すると仮定した際に有利な [238] 方位 (シュミット因子 0.49, B 方位) とした。図 5 に A 方位において各温度で変形した Ti-12Mo 単結晶合金の EBSD 解析結果を示す。 α マルテンサイト相の形成に有意な方位であるにも関わらず、全ての変形温度においてマクロな α マルテンサイト相の形成は認められず、{332} 双晶変形によって塑性変形したことが明らかとなった。一方、 -75°C にて変形した試料の透過型電子顕微鏡像を図 6 に示すが、同試料中にはナノメートルオーダーの α マルテンサイト相 (a) と同相の一部が {332} 双晶となった

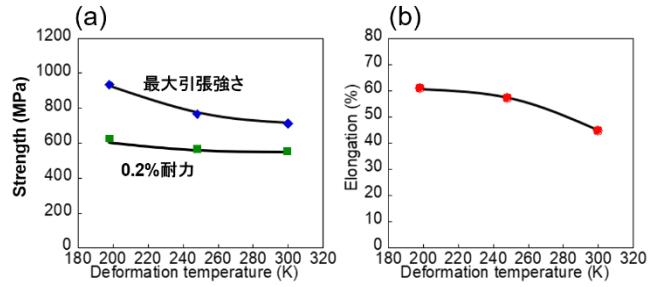


図 3 Ti-12Mo 多結晶の強度 (a) と伸び (b) の変形温度依存性

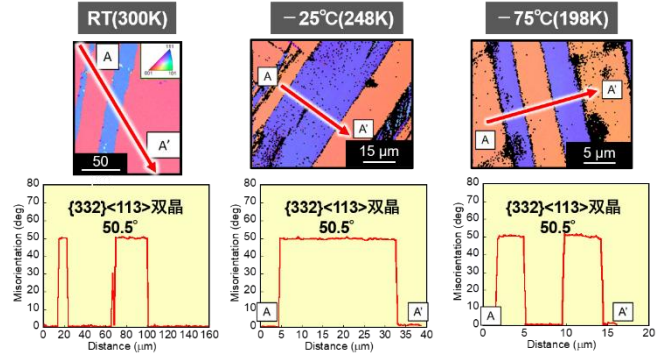


図 4 各温度で変形した Ti-12Mo 多結晶の変形組織

一方、 -75°C にて変形した試料の透過型電子顕微鏡像を図 6 に示すが、同試料中にはナノメートルオーダーの α マルテンサイト相 (a) と同相の一部が {332} 双晶となった

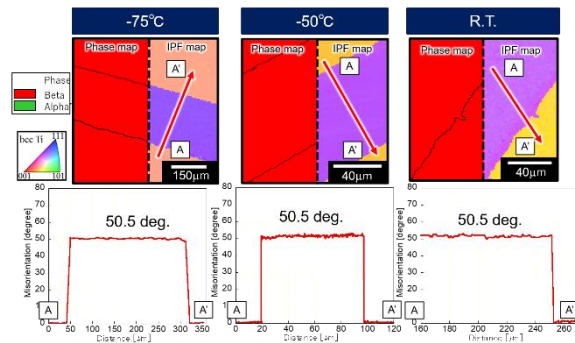


図 5 A 方位において各温度で変形した Ti-12Mo 単結晶の変形組織

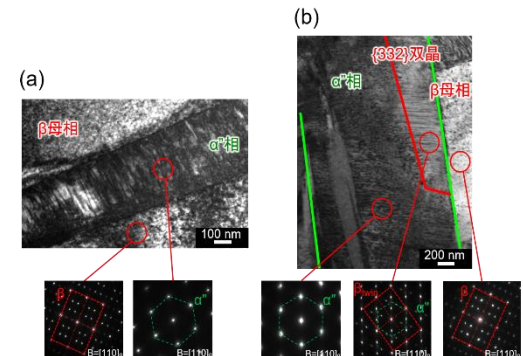


図 6 A 方位において -75°C で変形した Ti-12Mo 単結晶のナノスケール変形組織

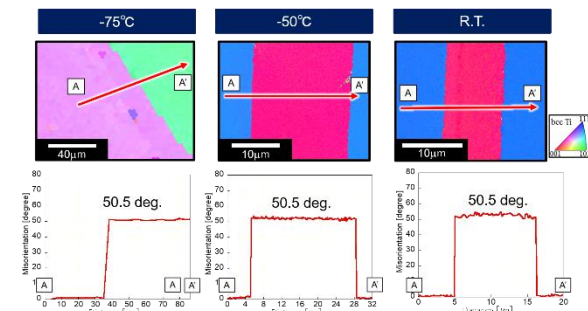


図 7 B 方位において各温度で変形した Ti-12Mo 単結晶の変形組織

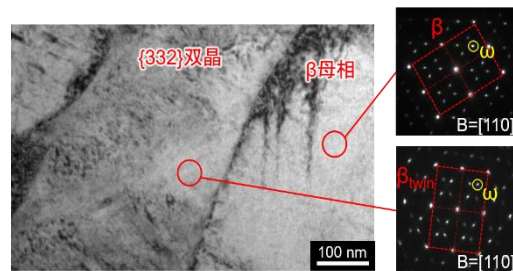


図 8 B 方位において -75°C で変形した Ti-12Mo 単結晶のナノスケール変形組織

もの (b) が認められた。この α'' マルテンサイト相は、変形初期に形成され、同双晶変形の前駆体になったと考えられる。B 方位にて変形した場合にも変形温度によらず $\{332\}$ 双晶変形によって塑性変形することが確認された (図 7)。しかし、この場合、図 8 の通り、同双晶の中に α'' マルテンサイト相は形成されておらず、同相を前駆体とすることなく、 $\{332\}$ 双晶変形が発現したと考えられる。これらのことから、 $\{332\}$ 変形双晶の形成メカニズムには、 α'' マルテンサイト相を前駆体とするもの (以降、前駆体型) と原子のせん断+シャッフリングによるもの (以降、せん断+シャッフリング型) の二通りがあることが示唆される。どちらのメカニズムが選択されるかは、それぞれが生じるために必要な応力に依存すると考えられる。

そのため、各方位、各変形温度での圧縮試験結果から、各メカニズムによって $\{332\}$ 双晶変形が発現する際の CRSS を算出した。図 9 に示す通り、室温では、前駆体型の方がせん断+シャッフリング型よりも CRSS が低い。このことから、室温での変形では、 $\{332\}$ 変形双晶の形成メカニズムとして前駆体型が選択されることがわかる。これは、中性子回折その場観察から得られた知見とも一致する。しかし、前駆体型の CRSS は、変形温度の低下に伴って上昇する。これに対して、せん断+シャッフリング型の CRSS は、変形温度によらず一定であった。その結果、室温以下の低温では、せん断+シャッフリング型の CRSS の方が低くなり、室温における前駆体型の CRSS と同程度となる。これは、低温では、せん断+シャッフリング型の方がより低応力で発現することを意味しており、変形温度に応じて $\{332\}$ 変形双晶の形成メカニズムが変化すること示唆している。この知見は、これまでに報告のない新たな発見である。多結晶合金の 0.2% 耐力が変形温度によらず一定であったのは、この $\{332\}$ 変形双晶の形成メカニズムの変化によるものだと考えられる。

(2) α'' マルテンサイト相の形成および力学特性に及ぼすひずみ速度の影響解明

前述の通り、室温における $\{332\}$ 双晶変形が発現は、応力誘起 α'' マルテンサイト相の形成が大きなカギを握っている。同双晶の形成メカニズムをさらに理解するためには、 α'' マルテンサイト相の形成挙動についての理解を深めることが重要である。そこで、同相によって変形する合金の力学特性およびその形成挙動に及ぼすひずみ速度の影響について、Ti-11Mo 多結晶合金および単結晶合金を用いて調査した。

図 10 に Ti-11Mo 多結晶合金に対して室温にてひずみ速度急変試験を実施した際の応力-ひずみ曲線を示す。強度は、正のひずみ速度依存性を持つものに対して、加工硬化率 (応力-ひずみ曲線の傾き) は負のひずみ速度依存性を有することが明らかとなった。この現象は、異なるひずみ速度を用いたひずみ速度一定試験においても認められ、ひずみ速度 1.7×10^{-5} /s で変形した方が 1.7×10^{-3} /s で変形した場合よりも降伏応力は低いものの、塑性変形初期における加工硬化率は高い (図 11)。図 12 に示す通り、変形後試料には、ひずみ速度によらず応力誘起 α'' マルテンサイト相が形成されていたことから、これら力学特性のひずみ速度依存性は、同相の形成挙動がひずみ速度に依存して変化したために生じたと考えられる。

応力誘起 α'' マルテンサイト相の形成挙動に及ぼすひずみ速度の影響を明らかにするため、Ti-11Mo 単結晶合金を室温にて異なるひずみ速度で圧縮し、同相形成のための CRSS を調査した。このときの荷重軸は、同相の形成に有利な $[001]$ 方位 (シュミット因子 0.49, A 方位) とし、すべての圧縮試験において塑性ひずみ約 2% まで試料を変形させた。図 13 に変形後の各単結晶合金

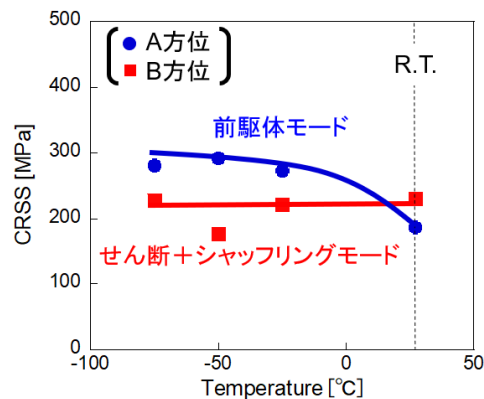


図 9 A 方位および B 方位で変形から算出した $\{332\}$ 双晶変形の CRSS の変形温度依存性

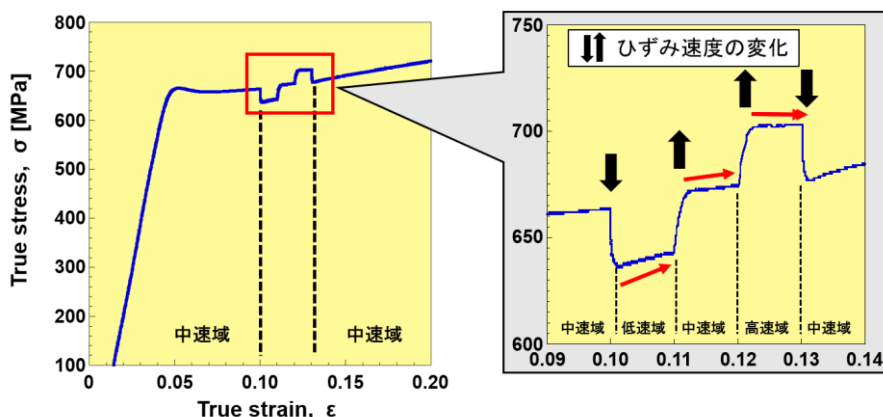


図 10 ひずみ速度急変試験における Ti-11Mo 多結晶の応力-ひずみ曲線

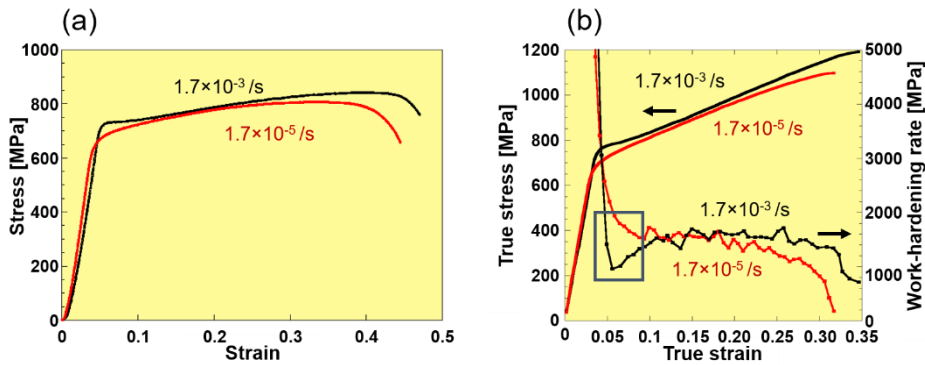


図 11 各ひずみ速度で変形した Ti-11Mo 多結晶の応力-ひずみ曲線(a) および真応力-真ひずみ曲線と加工硬化率(a)

にみられたバンド状変形組織の EBSD 解析結果を示す。いずれのひずみ速度においても多結晶合金と同様に α'' マルテンサイト相が形成されていた。さらに、興味深いことに、ひずみ速度 $1.7 \times 10^{-5} / s$ で変形した合金でのみ、 α'' マルテンサイト相中に周囲と約 63° の方位差を有する二次的なバンド状組織が見られた。この二次バンド状組織は、 $\{111\}$ type-I 双晶といわれる α'' マルテンサイト相の変形双晶である。同双晶の形成がひずみ速度に依存することは、これまでに報告のない新たな発見である。低ひずみ速度で変形した際にみられる加工硬化率の上昇は、 α'' マルテンサイト相中での変形双晶形成に伴う TWIP 効果によるものであると考えられる。

さらに、図 14 に単結晶合金の圧縮試験から算出した α'' マルテンサイト相形成のための CRSS のひずみ速度依存性を示す。ひずみ速度の上昇に伴い、この CRSS は明らかに増加している。これは、 β 型チタン合金における α'' マルテンサイト相の形成応力は正のひずみ速度依存性を有するとの計算機シミュレーションを用いた予測 (Mater. Sci. Eng. A, 710 (2018) 1.) と一致するが、本研究によってはじめて実証された。この α'' マルテンサイト相形成の CRSS における正のひずみ速度依存性が多結晶合金にみられる降伏応力の正のひずみ速度依存性の要因の一つであると考えられる。以上の結果から、 $\{332\}$ 双晶変形の前駆体となる応力誘起 α'' マルテンサイト相の形成は、ひずみ速度の低速化によって促進可能であることが明らかとなった。

本研究を通じ、 β 型チタン合金特有の $\{332\}$ 変形双晶について、その形成メカニズムを明らかにすることができた。特に、変形温度に応じてそれが変化することは、これまでに知られていない新たな発見である。具体的には、室温では、前駆体として応力誘起 α'' マルテンサイト相を経由するもの、室温以下の低温では、原子のせん断とシャプリングによるものがそれぞれ選択される。さらに、室温における前駆体の形成とそれに伴う $\{332\}$ 双晶変形の誘起には、ひずみ速度の低速化が有効である可能性が示唆された。今後、本知見を基にした $\{332\}$ 双晶変形の発現制御とそれによる力学特性制御が期待される。

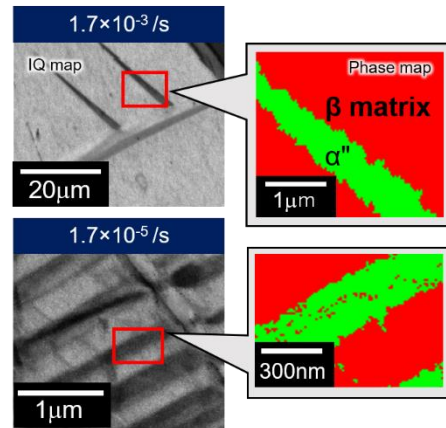


図 12 ひずみ速度で変形した Ti-11Mo 多結晶の変形組織

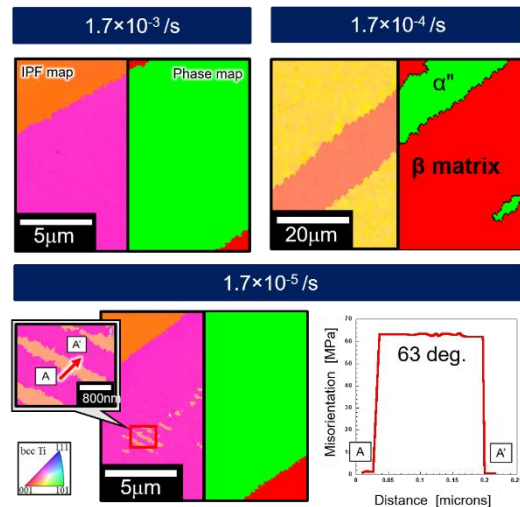


図 13 各ひずみ速度で変形した Ti-11Mo 単結晶の変形組織

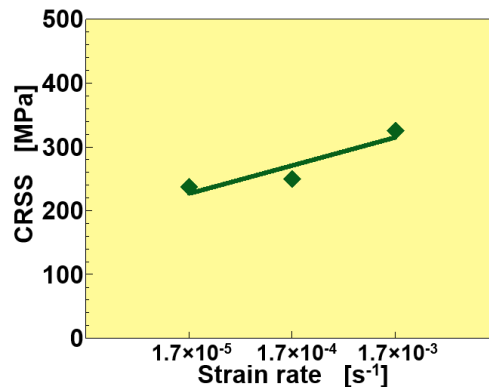


図 14 α'' マルテンサイト相形成の CRSS のひずみ速度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Cho Ken, Morioka Ryota, Harjo Stefanus, Kawasaki Takuro, Yasuda Hiroyuki Y.	4. 巻 177
2. 論文標題 Study on formation mechanism of {332}<113> deformation twinning in metastable β -type Ti alloy focusing on stress-induced β martensite phase	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 106-111
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2019.10.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 趙研, 安田弘行	4. 巻 68
2. 論文標題 準安定 β 型チタン合金の変形挙動に及ぼすMo添加の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 チタン	6. 最初と最後の頁 166-170
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Cho Ken, Yuki Kohei, Kobata Hiroki, Niinomi Mitsuo, Yasuda Hiroyuki Y.	4. 巻 60
2. 論文標題 Effects of {332}<113> Deformation Twinning on Fatigue Behavior of Ti-Mn System Alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1850-1856
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.ME201919	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 趙 研, 桂川峻哉, 川久保拓海, 安田弘行
2. 発表標題 {332}<113>双晶変形の発現制御による準安定 β 型チタン合金の高強度・高延性化
3. 学会等名 軽金属学会 第140回春期大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 趙研, 桂川峻哉, 藤村知輝, 安田弘行
2. 発表標題 準安定 型チタン合金における双晶変形挙動の変形温度および変形方位依存性
3. 学会等名 軽金属学会第139回秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 趙研, 桂川峻哉, 藤村知輝, 安田弘行
2. 発表標題 準安定 型チタン合金における双晶変形挙動の温度依存性
3. 学会等名 軽金属学会第138回春期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 趙 研、新家光雄、安田弘行
2. 発表標題 {332}<113>双晶変形に着目した準安定 型チタン合金の高強度 - 高延性化と変形機構解明
3. 学会等名 平成30年度チタンフォーラム第1回研究発表会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 趙 研、行 耕平、安田弘行
2. 発表標題 準安定 型チタン合金の疲労特性に及ぼす{332}<113>双晶の影響
3. 学会等名 軽金属学会第137回秋期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 趙 研、森岡亮太、安田弘行
2. 発表標題 単結晶を用いた準安定 型チタン合金における{332}<113>双晶変形挙動の解明
3. 学会等名 軽金属学会第136回春期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ken Cho, Ryota Morioka, Hiroyuki Y. Yasuda
2. 発表標題 Influences of Mo addition on mechanical properties and deformation behavior of -type Ti alloys
3. 学会等名 The 14th World Conference on Titanium (Ti-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

所属研究室ホームページ http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse3/mse3-homeJ.htm
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	安田 弘行 (Yasuda Hiroyuki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------