

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289247

研究課題名(和文) 不純物元素およびナノスケール変調構造の制御によるチタン基超弾性合金の高性能化

研究課題名(英文) Improvement of mechanical properties of Ti-based superelastic alloys through impurity alloying elements and controlling nano-scale modulated structure

研究代表者

金 へよん (KIM, Hee Young)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20333841

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：チタンにおいて不可避不純物である酸素や窒素などの侵入型元素はチタン合金の力学特性に大きな影響を与える。本研究では、酸素・窒素などの侵入型元素が準安定型チタン合金の内部組織、力学特性、変態・変形挙動に及ぼす影響について詳細に調べた。その結果、一定応力下での等温マルテンサイト変態、インバー特性およびヒステリシスが極めて小さな非線形弾性挙動など侵入型元素の濃度が高い準安定型チタン合金で観察される様々な特異な現象のメカニズムとその起源を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Mechanical properties of Ti alloys are strongly influenced by the interstitial alloying elements such as oxygen and nitrogen, which are unavoidable impurities in Ti alloys. In this study, the effects of interstitial alloying elements such as oxygen and nitrogen, on microstructure, mechanical properties and transformation and deformation behavior of meta-stable Ti alloys were investigated. The mechanism and origin of anomalous properties such as isothermal martensitic transformation under a constant stress, invar-like behavior and large nonlinear elastic strain with near zero hysteresis observed in Ti alloys containing a larger amount of interstitial alloying elements could be verified successfully.

研究分野：金属物性

キーワード：チタン合金 マルテンサイト変態 超弾性

1. 研究開始当初の背景

型 Ti 基超弾性合金は規則構造を有する Ti-Ni と異なり、不規則構造であるためすべり変形応力が低く、繰り返し安定性も Ti-Ni に比べ乏しい。ここで、Ti 基超弾性合金のポテンシャルを最大限引き出すためには、マルテンサイト変態と競合するすべり変形応力の上昇、即ち強化が重要なポイントとなる。そこで、侵入型元素(O, N)の添加が有力な強化法として考えられる。チタン合金において、酸素と窒素は不可避不純物として延性・靱性の低下をもたらすため嫌われていた。しかしながら、酸素と窒素は、相および相において固溶限が大きく、強度の上昇に非常に有効である。このことから、チタン合金における酸素および窒素の強化機構を明らかにすることは今後の合金設計や組織設計に重要な課題である。

また、Ti-Nb 合金に酸素を添加すると様々な特異な現象が現れる。その中で最も興味深い現象は酸素添加によるナノメートルサイズのドメイン(格子変調構造)の形成である。このナノ変調構造は格子間の酸素が生み出す応力場を緩和するために生じた原子のずれに起因すると考えられる。しかし、詳細な形成メカニズムは明らかになっていない。さらに、ゴムメタルや Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ 合金) などにおいても、酸素添加による高強度化や特異な力学特性の発現が報告されている。しかし、その詳細な原理については不明な部分が多い。

2. 研究の目的

本研究では、チタンにおける不可避不純物元素で、強化能が大きい酸素・窒素などの侵入型元素が準安定型チタン合金の内部組織、変態・変形挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。特に、侵入型元素が生み出すナノスケールの格子変調構造(ナノドメイン)および準安定型チタン合金に不可避免的に現れる相が変態・変形に及ぼす影響を明らかにする。また、侵入型元素添加による強化メカニズムを解明し、侵入型不純物元素を利用した特性向上指針の確立を目標とする。さらにナノドメインを媒介とする組織制御により、大きい回復歪みと高い強度を合わせ持つ生体用型チタン基超弾性合金を開発する。

3. 研究の方法

Ar アーク溶解法を用いて Ti-(23, 26)Nb-(O, N) 合金および Ti-23.3Nb-2Zr-0.7Ta-(O, N)合金インゴットを作製し、真空中で 1273 K-7.2 ks の均質化処理を施した後、圧延率 98.5 %まで冷間圧延を行った。得られた板材から放電加工機を用いて試料を切り出し、溶体化処理を行った。小型引張試験機(図 1)を用いて、一定応力、一定温度下で時間経過による歪みの変化をその場 XRD 測定を行いながら調査した。測定は 150, 200,

250 MPa、333 ~ 493 K の範囲で行った。得られた歪み-時間曲線から変態開始点を決定することで、TTT(time-temperature-transformation)-diagram を作製した。透過型電子顕微鏡観察、引張応力下その場 X 線回折測定、示差走査熱量測定、動的粘弾性測定装置(DMA)を用い、ナノドメイン構造、マルテンサイト変態挙動、内部摩擦、ヤング率の周波数依存性を調べた。また、熱機械特性測定装置(TMA)により熱膨張挙動及び引張試験により力学特性を調査した。

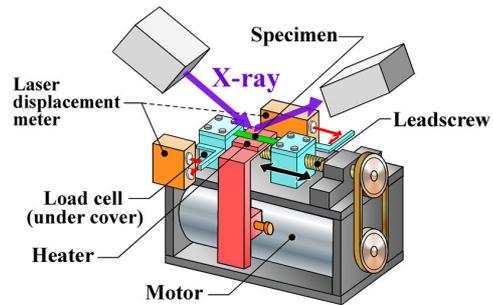


図 1. 温度-応力-歪み制御型その場 XRD 測定用引張試験機

4. 研究成果

(1) Ti-Nb-(O, N)合金のマルテンサイト変態

引張応力下その場 XRD 測定により、一定応力、一定温度下における(Ti-23Nb)-1O 合金および(Ti-23Nb)-(0.5, 1)N 合金の変形・変態挙動を調査した。図 2 に(Ti-23Nb)-1O 合金における 200MPa 下での時間経過に伴う歪みの変化を示す。時間経過により歪みが発生することが分かる。また、ひずみの発生はある温度までは温度上昇に伴い、その進行が速くなったが、それ以上の温度では逆に遅くなることが分かる。その場 XRD の結果からこの歪みはマルテンサイト変態によることが分かった。各温度において得られた歪み-時間曲線より変態開始点を決定することで、TTT-diagram を作製した(図 3)。全ての応力下で C 曲線を描いた。さらに、負荷する応力が高い程、C 曲線は短時間側へとシフトし、変態可能な温度領域も広がることが分かった。

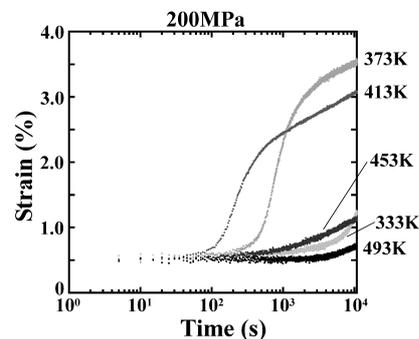


図 2. (Ti-23Nb)-1O 合金における一定応力下で得られた歪み-時間曲線

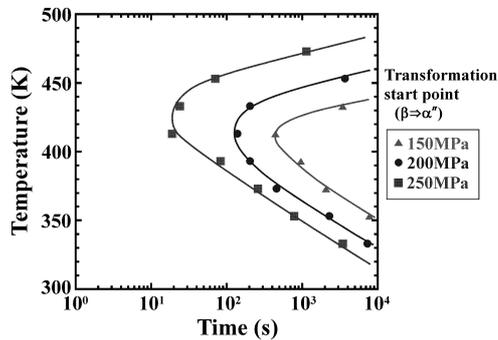


図 3. (Ti-23Nb)-1O 合金の一定応力下で等温マルテンサイト変態の TTT-diagram

また、DMA を用いて内部摩擦測定を行った結果、スネークピークが観測され、一定応力下での等温マルテンサイト変態には O 原子の拡散の寄与が示唆された。TEM による内部組織観察から、変態前の試料では 6 つのナノドメイン variant が等量存在していたが、変態後の試料では最も引張応力を緩和できる優先ナノドメイン variant が成長したことが分かった。

一定応力下で等温マルテンサイト変態について以下のことが明らかになった。一定応力、一定温度下で長時間保持した場合、時間経過により O 原子がより引張応力を緩和できる侵入サイトへと移動していく。すると O 原子が生み出す応力場のランダム性が崩れて特定のナノドメイン variant が成長できるようになり、マクロなマルテンサイト相へと変態する。即ち、O 原子のサイト間移動という熱活性化過程に律速され、高温下ではマルテンサイト変態の駆動力が減少することで TTT-diagram は C 曲線を描くことが理解できた。また、以上のメカニズムから Ti-Nb 合金における O の添加はマルテンサイト変態開始線を長時間側へと遅らせる効果があると考えた。

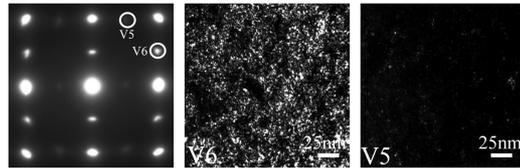
(Ti-23Nb)-(0.5, 1.0)N 合金においても同様に一定応力・一定温度下で保持すると、時間経過によりマルテンサイト変態が進行し、歪みが発生した。各温度の歪み-時間曲線から、一定応力・一定温度下におけるマルテンサイト変態の TTT-diagram を作成した結果、(Ti-23Nb)-(0.5, 1.0)N 合金も C 曲線を描くことが確認できた。動的粘弾性測定により内部摩擦を測定した結果、(Ti-23Nb)-(0.5, 1.0)N 合金ともに Snoek peak が観測された。N 添加量が多いほど、ピークの高さ、見かけ上の拡散の活性化エネルギーは大きくなった。一定応力・一定温度下でマルテンサイト変態させた試料から多くの熱的オメガ相が観察された。以上の結果、一定応力・一定温度下におけるマルテンサイト変態の進行は、侵入型元素の拡散、マルテンサイトの駆動力および測定中に形成されるオメガ相に依存することが明らかになった。

(2) Ti-Nb-Zr-Ta 合金 (ゴムメタル) の組織、力学特性、熱膨張率に及ぼす酸素、窒素濃度

の影響

Ti-Nb-Zr-Ta 合金に酸素および窒素を添加した合金を作製し、ナノドメイン構造、マルテンサイト変態挙動、内部摩擦、ヤング率の周波数依存性を調べた。溶体化処理材の透過型電子顕微鏡観察では、6 つのナノドメインバリエーションが等方的に存在していることが確認された。酸素および窒素の添加量の増加に伴い、ナノドメイン構造に起因する制限視野回折像の輝度プロファイルの強度が上昇した。ナノドメインに起因した回折スポットの強度は、窒素添加材の方が酸素添加材よりも強いことが分かった。オメガ相は 4 つのバリエーションが等方的に存在するが、その形成量は酸素および窒素の添加量の増加に伴い減少した。冷間圧延材では、圧延方向に歪みを生じさせるナノドメインバリエーションが優先的に成長した (図 4)。即ち、ナノドメインバリエーションが圧延応力の緩和に有利な方位に配向していることが分かった。また、図 4 に示すように侵入型元素の添加量の増加に伴い、優先バリエーションの成長が抑制されることが確認できた。この優先ナノバリエーションの形成がゴムメタルのインバー挙動の起源になることが分かった。

0.30



1.80

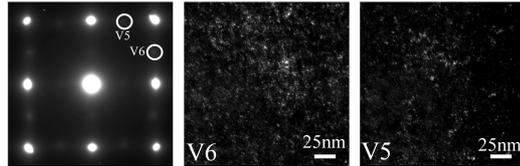


図 4. ゴムメタル (圧延材) のナノドメイン組織に及ぼす酸素濃度の影響

侵入型無添加材においては示差走査熱量測定によりマルテンサイト変態のピークが確認できたが、0.6 at.%以上の酸素および窒素添加材においては変態のピークは確認できなかった。DMA を用いて粘弾性特性を調べた結果、侵入型原子の拡散に伴うスネークピークが観測された。そのピーク温度は窒素添加材の方が酸素添加材より高かった。

Ti-23.3Nb-2Zr-0.7Ta 合金に酸素および窒素を 0.3 ~ 1.8 at.% 添加した合金を用い、広い温度範囲で引張試験を行い、変形挙動および機械的特性の試験温度依存性における侵入型元素の役割を調査した。最大強度は酸素および窒素添加量の増加に伴い上昇したが、酸素と窒素の添加効果を比較すると、窒素の方が最大強度の上昇に有効であった。すべての合金において温度低下に伴い最大強度は単調に上昇したが、その効果は侵入型元素の量が多いほど、また酸素より窒素の方が強かつ

た。破断歪みは酸素および窒素の添加量が少ない合金では、温度の低下に伴い増加したが、酸素の添加量が 1.2at.%以上および窒素の添加量が 0.6at.%以上の合金では、試験温度依存性は強くなかった。一方、降伏応力は複雑な温度依存性を示した。降伏応力の複雑な温度依存性は、ナノドメイン構造とオメガ相の形成の温度依存性および組成依存性に起因することが分かった。TEM 観察の結果より、窒素は酸素よりも相の安定化能が高く、また熱的相の抑制に寄与することがわかった。

引張応力下その場 X 線回折測定の結果(図 5) 酸素および窒素の添加量の増加に伴い応力誘起マルテンサイトが抑制され、マルテンサイト変態誘起応力が低下し、応力ヒステリシスが低減することが分かった。

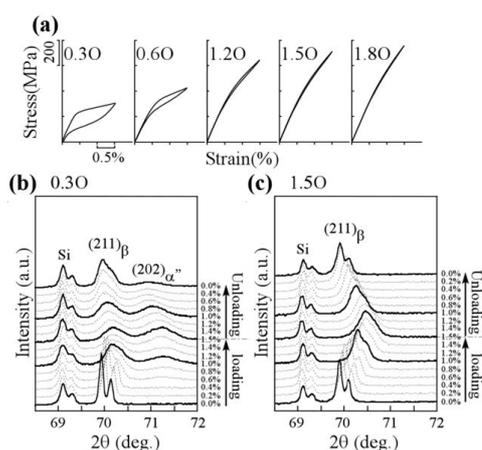


図 5. 負荷除荷サイクル試験及び引張応力下その場 X 線回折測定結果

(3) ナノドメイン制御による高強度・低ヤング率合金の開発

Ti-(23, 26)Nb および Ti-23.3Nb-2Zr-0.7Ta 合金に酸素および窒素を 0.3 ~ 1.8at.% 添加した合金を用い、微細組織および機械的・物理的特性に及ぼす侵入型元素の影響を調べた。Ti-26Nb および Ti-23.3Nb-2Zr-0.7Ta 合金に酸素または窒素を添加した合金を用い、侵入型元素による固溶硬化および析出硬化について調査した。その結果、ヤング率を減少させると同時に強度を上昇させる新たな組織制御法を導いた。例えば、(Ti-26Nb)-1N 合金を 573K に時効すると、時効時間の増加とともにヤング率は減少したが、引張強度は上昇する傾向を示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

L.S. Wei, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effects of oxygen concentration and phase stability on nano-domain structure and thermal expansion behavior of Ti-Nb-Zr-Ta-O alloys, Acta Materialia, 査読有, Vol. 100, 2015, pp.313-322

DOI:dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.054

H.Y. Kim, J. Fu, H. Tobe, J.I. Kim, S. Miyazaki, Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta alloys, Shape Memory and Superelasticity, 査読有, Vol. 1, 2015, pp.107-116

DOI:dx.doi.org/10.1007/s40830-015-0022-3

H.Y. Kim, S. Miyazaki, Martensitic transformation and superelastic properties of Ti-Nb base alloys, Materials Transaction, 査読有, Vol. 56, 2015, pp.625-634

DOI:dx.doi.org/10.1007/s40830-015-0022-3

Y. Al-Zain, H.Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, S. Miyazaki, A comparative study on the effects of the omega and alpha phases on the temperature dependence of shape memory behavior of a Ti-27Nb alloy, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 103, 2015, pp.37-40

DOI:dx.doi.org/10.1007/s40830-015-0022-3

Y. Al-Zain, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of B addition on the microstructure and superelastic properties of a Ti-26Nb alloy, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol. 644, 2015, pp.85-89

DOI:dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.054

M. Tahara, T. Kanaya, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Heating-induced martensitic transformation and time-dependent shape memory behavior of Ti-Nb-O alloy, Acta Materialia, 査読有, Vol. 80, 2014, pp.317-326

DOI:dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.12

H. Tobe, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Origin of {332} twinning in metastable beta-Ti alloys, Acta Materialia, 査読有, Vol. 64, 2014, pp.345-355

DOI:dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.048

H.Y. Kim, L.S. Wei, S. Kobayashi, M. Tahara, S. Miyazaki, Nanodomain structure and its effect on abnormal thermal expansion behavior of a Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloy, Acta Materialia, 査読有, Vol. 61, 2013, pp.4874-4886

DOI:dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.0060

〔学会発表〕(計 9 件)

飯田 貴大、金 熙榮、宮崎 修一、
Ti-Zr-N 合金の微細組織および機械的
特性に及ぼす時効処理の影響、日本金属学会
2016 年春期講演大会、2016 . 3 . 23-25、
東京理科大学 (東京都・葛飾区)

H.Y.Kim, S. Miyazaki, Role of oxygen in
martensitic transformation of Ti-Nb
base alloys, 2015. 4. 22-24, 2015 Spring
Conference of the Korean Institute of
Metals and Materials, Changwon,
Korea

薇 楽絲、金 熙榮、宮崎 修一、ゴムメ
タルにおけるナノドメイン構造及び熱膨
張特性に及ぼす酸素と Nb 濃度の影響、日
本金属学会 2015 年春期大会、2015 . 3 .
18-20、東京大学 (東京都・目黒区)

綿引 貴浩、金 熙榮、細田 秀樹、宮崎
修一、Ti-Nb-N 合金のマルテンサイト変
態に及ぼす窒素濃度の効果、日本金属学会
2014 年秋期大会、2014 . 9 . 24-26、名古
屋大学 (名古屋県・名古屋市)

西山 雄平、金 熙榮、宮崎 修一、ゴ
ムメタルの粘弾性特性に及ぼす侵入型元
素添加の効果、日本金属学会 2014 年秋期
大会、2014 . 9 . 24-26、名古屋大学 (名
古屋県・名古屋市)

S. Miyazaki, H.Y.Kim, Mechanism of
Unique Properties of Gum Metals in
Connection with Nano-domain Phase
Transformation, 2014. 7. 6-11,
International Conference on
Martensitic Transformations 2014,
Bilbao, Spain

綿引 貴浩、金 熙榮、細田 秀樹、宮崎
修一、Ti-Nb-N 合金におけるマルテンサ
イト変態の時間依存性、日本金属学会
2014 年春期大会、2014 . 3 . 21-23、東京
工業大学 (東京都・目黒区)

西山 雄平、金 熙榮、宮崎 修一、ゴ
ムメタルの組織・変形挙動に及ぼす酸素・
窒素添加の効果、日本金属学会 2013 年秋
期大会、2013 . 9 . 17-19、金沢大学 (石
川県・金沢市)

大島 祐典、金 熙榮、細田 秀樹、宮崎
修一、Ti-Nb-O 合金のマルテンサイト変態
に及ぼす応力と温度の効果、日本金属学会
2013 年秋期大会、2013. 9 . 17-19、金沢
大学 (石川県・金沢市)

〔その他〕

ホームページ: sma.ims.tsukuba.ac.jp

6 . 研究組織

(1)研究代表者

金 へよん (KIM, Hee Young)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号 : 20333841

(2)連携研究者

宮崎 修一 (MIYAZAKI, Shuichi)

筑波大学・数理物質系・特命教授

研究者番号 : 50133038