

新 α'マルテンサイト型 Ti 合金の組織制御と 高機能化に関する紹介を中心として

1. はじめに

今回,本稿を執筆する機会を与えていただき,関係各位に

深く感謝申し上げる.私は大学院を修了後に金属関係の企業 に勤め,その後に東北大学金属材料研究所に戻り,花田修治

名誉教授のもと生体用チタン合金の研究に携わり、金属材料

研究について様々な面からご指導頂いた. 2006年11月から

同研究所加工プロセス工学研究部門の千葉晶彦教授のもと耐

熱材料,生体用金属材料および構造用金属材料の各種塑性加 エプロセスを駆使した組織制御技術と高機能化技術について

基礎および応用の両面から厚くご指導頂きながら、研究を遂

行している.本稿では,これまでに私が取り組んできた新し いタイプの構造用 α′型 Ti 合金と α′を利用した新しい加工技

術の開発に関する研究を中心に報告するとともに、現在所属

する研究室で精力的に取り組んでいる耐熱 Co 基合金および 生体用 Co 基合金に関する研究についても紹介する. また紙

2. 新しいタイプの構造用 α'マルテンサイト型 Ti 合

金の合金設計と α'相を利用した新しい組織制御・

CO₂ 排出削減などの環境問題から近年,航空機や自動車 などの輸送機器の軽量化が重要視され,軽量金属材料である

Ti 合金の需要が急速に伸びている. 我々は構造用 Ti 合金と

しては未開拓のα'マルテンサイトを主相とした Ti-V 系合金

に注目して、世界最高レベルな低ヤング率(47 GPa)-高強度

特性(1100 MPa)を実現させた⁽¹⁾. この合金設計技術につい

ては,他のTi合金系にも展開可能である.また, α'相の特

性(良好な加工特性, 微細な組織形成(焼入れ後で幅1µm程

数の都合上,詳細は参考文献を参照頂ければ幸いである.

加工技術(α'プロセッシング)の可能性

松本洋明*

度の微細なアシキュラー状の組織を示し、わずかな加工量で 冷間加工を行うことで200 nm 以下の微細な等軸状結晶粒組 織),焼入れ後でランダムな結晶配向)を活かした産業用 Ti 合金の新しい組織制御技術・高機能化技術(a'プロセッシン グ)の可能性について現在、研究を遂行しているところであ る.本稿ではこの a'相を主相とした Ti 合金の特徴と a' 相を 利用した a' プロセッシングの可能性について紹介する.

(1) 低ヤング率-高強度 新 α'マルテンサイト型 Ti-V 系 合金の合金設計

図1は1223Kもしくは1323Kで氷水中に溶体化焼入れ 処理をした Ti-V-Sn 系合金のヤング率を Ti-V-Sn 3 元系状 態図上に表記した図を示している. ここで α'相(H.C.P.)の 組成および準安定β(B.C.C.)の組成にて低いヤング率(50~ 70 GPa)を示すことが分かる.特に α' の組成では α'/β + $(\alpha' + \alpha'')$ の相境界付近, β の組成では $\alpha' \approx \alpha''$ (Orthorhombic)のマルテンサイト相が生成しない相境界付近で低いヤン グ率を示す.準安定βの組成で低いヤング率を示す報告は 多くあり⁽²⁾⁽³⁾, 焼入れ過程の Athermal ω 変態を抑制して, 更にマルテンサイト変態(β/α")に対してβ相が最も不安定 な組成にて主にラティスソフトニングに起因してヤング率は 最小を示すことが分かっている⁽²⁾.このβ型Ti合金は良好 な冷間加工特性を示すことから、輸送機器用サスペンション ばねやスポーツ用品に応用される.また、この低ヤング率な 構造用 Ti 合金の多くはβ型 Ti 合金が使用され、ヤング率 に関する研究もβ型Ti合金での報告がほとんどである.一 方、上記した通り、Ti-V系合金ではα'相を主相とする組成 にてβ型Ti合金と同様な低ヤング率特性を示す.更にSn 添加により α'相および β相ともに 60 GPa 以下の低ヤング率 化が可能となり⁽²⁾, Al 添加でも同様な結果が得られている. 次に α'型 Ti 合金の低ヤング率化機構について考えてみた

* 東北大学助教;金属材料研究所加工プロセス工学研究部門(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1) Introduction of Microstructural Control and High Functionalizing of the New a' Martensite Ti Alloys; Hiroaki Matsumoto (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai) Keywords: *titanium alloy*, *thermo-mechanical processing*, *heat resistant material*, *biomedical material*, *cohalt hased alloy*

Keywords: *titanium alloy*, *thermo-mechanical processing*, *heat resistant material*, *biomedical material*, *cobalt based alloy* 2009年3月24日受理



図1 1223 K あるいは 1323 K で溶体化焼入れ処理した Ti-V-Sn 合金の相構成とヤング率(E)の関係.

い. これまで Ti 合金のヤング率を構成相で比較した場合, ヤング率はω相(H.C.P.)で最も高く,次にα相(H.C.P.), β 相(B.C.C.)の順に低くなることが報告されている⁽⁴⁾. Bowen はこの構成相とヤング率の関係についてω相のヤン グ率は β 相の2倍, α 相のヤング率は β 相の1.5倍であるこ とを具体的に指摘している⁽⁵⁾.一方, α'相やα"相のマルテ ンサイト相のヤング率に関する報告に関して、マルテンサイ ト相の生成でヤング率は変化することが指摘されている が⁽⁶⁾, 詳細な報告はない. α'相の時効熱処理過程では Isothermal ω 変態はなく、熱処理温度に依存して α' 相は $(\alpha' + \beta)$ もしくは $(\alpha + \beta)$ に相分解し、それに伴いヤング率は 60 GPa 程度から 100 GPa 近くまでに増加する. この結果は 構成相として α'相が最も低いヤング率を示すことを意味す るが, α'相は H.C.P. 構造であり, Ti 合金のヤング率は本質 的に結晶構造に依存した値なのか、もしくはマルテンサイト 相特有の格子不安定性に強く影響されたのか疑問が残る. H.C.P. 相の格子定数に注目すると、溶体化焼入れ後の(Ti-12V)-2Al 合金(mass%)の α'相の格子定数は a=0.294 nm, c=0.463 nm であり, 673 K-86.4 ksの熱処理後の α'相の格 子定数は a=0.294 nm, c=0.467 nm で, わずかに c 軸が膨 張する.この熱処理過程で、ヤング率は63 GPaから90 GPa 近くまでに増加する. 673 K の熱処理では、構成相は α'単相のままで、一方で上記した通り格子は膨張することか ら、合金組成や格子体積との関係から上記したヤング率の変 化を説明することはできない. Ti 合金の準安定β相のヤン グ率はマルテンサイト変態に対する格子安定性でよく議論さ $n^{(7)}$,非線形的な弾性変形挙動⁽⁸⁾, c_{11} - c_{12} の特定方位の弾性 定数が異常に小さくなる弾性異常現象(9),更に応力誘起マル テンサイト変態とマルテンサイトバリアントの再配列過 程(10)などが低ヤング率化機構として挙げられている.その ため,準安定β型Ti合金では室温で最も格子不安定な組成 にてヤング率は最小を示す.一方でこれは*B*相が非常に不 安定な組成に限られ、低ヤング率な α'型 Ti 合金、例えば α' 型(Ti-12V)-2Al 合金のマルテンサイト逆変態(α'/β)温 度は 673 K 以上であり,不安定な準安定 β型 Ti 合金に比べ て室温で α'相は安定である. そのため α'型 Ti 合金が準安定 β型Ti合金と比較して室温で同等以下の低ヤング率を示す 理由について同じようなマルテンサイト相の格子不安定性で 説明することができない. 溶体化焼入れ後の α'型 Ti 合金の 室温での引張試験の応力-ひずみ曲線では、不安定な準安定 β型Ti合金と同様に弾性変形過程で擬弾性挙動が観察され

る. マルテンサイト相の擬弾性変形は主に双晶界面やマルテ ンサイトバリアント界面の移動に強く影響を受ける(11).こ の擬弾性挙動は見掛けのヤング率を減少させるために, α'型 Ti合金の低ヤング率化機構の要因として挙げることができ る.しかしながら, α'型 Ti 合金の冷間加工材では溶体化焼 入れ材で観察された擬弾性変形挙動は明瞭に現れず、一方 で、加工後のヤング率は溶体化焼入れ後に比べて更に減少す る(60 GPa 以下)ことから⁽¹²⁾, α[']型 Ti 合金の低ヤング率化 機構が擬弾性変形挙動に強く影響を受けることを断定するこ とはできない. また, 上記した通り, 他の相と比較した際, α'相のヤング率を結晶構造の違いで説明することはできな い. そのため, α'型 Ti 合金の低ヤング率化機構は不明な点 が多く、更に詳細な解析が必要であるのが現状である.一方 で、工業的な点から考慮すると、 α' 型 Ti 合金は β 型 Ti 合 金に比べて高価なβ安定化元素量が低減でき,また合金種 および組成にも依存するが、同等な冷間加工性を示すことか ら新しいタイプの低ヤング率 Ti 合金として期待できる.

(2) α'相を利用した構造用 Ti 合金の高機能化プロセス

ここでは α'型 Ti 合金の冷間加工制御した低ヤング率-高 強度化プロセスと α'相を利用した新しい組織制御・高機能 化技術である α'プロセッシングの可能性について報告す る.図2は溶体化焼入れ後に減面率75%で冷間溝ロール加 工した α'型(Ti-12V)-2Al 合金の透過型電子顕微鏡(TEM) 像((a)明視野像, (b)制限視野電子回折図形, (c)暗視野像) および(d)高分解能電子顕微鏡(HREM)像を示している. TEM 像から冷間加工後に針状の α'マルテンサイト組織は, ランダムな結晶配向から成る数十nmの微細な等軸状転位セ ル組織に変化していることがわかる. HREM 像(図2(d))は α'粒内を撮影しており、多数のモアレ縞が観察される. HREM 像中には電子線制限視野回折図形も示しており、こ れは Orthorhombic $\mathcal{O} \alpha''$ に相当する回折図形も観察され, 冷間加工過程で数 nm オーダーの超微細な α″相が生成して いることがわかる. この α["]相の生成量に関しては, XRD プ ロファイルでは α"のピークが観察されないことから,非常 に微量であることが推察される.一方で生成サイトや生成過 程は現在,不明であり,今後解明する必要がある.以前に α' 相の塑性変形過程は変形量の増加とともに $\langle a+c \rangle$ すべりが 活発に活動して、これが高い冷間圧延性を示す要因として指 摘した⁽¹³⁾.冷間加工中のα["]相の生成過程は現在,不明であ るが,加工過程のα″相生成も高い冷間圧延性を示す要因と



図2 α'型(Ti-12V)-2Al 合金の冷間加工後の透過型電子顕微鏡(TEM)像.((a)明視野像,(b)制限視野電子回折図 形,(c)暗視野像)および(d)高分解電子顕微鏡(HREM)像.

Alloy	E (GPa)	YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)	Condition
α type High purity Ti	$100{\sim}145$	140	235	50	
$(\alpha + \beta)$ type Ti-6Al-4V	110~140	800~1100	900~1200	13~16	
Metastable β type Ti-10V-2Fe-3Al Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	$110 \\ 80{\sim}100$	$1000{\sim}1200\ 800{\sim}1000$	$1000{\sim}1400\ 800{\sim}1100$	$6{\sim}16$ 10 ${\sim}20$	
α' -type in this work (Ti-8V)-4Sn (Ti-12V)-6Sn (Ti-12V)-2Al	57.3 47.5 53.3	872 865 945	954 1028 1047	8.5 9.4 3	CGR CGR CGR
Metastable β-type (Ti-20V)-4Sn	61.7	693	796	13	CGR

表1 α'型 Ti 合金および構造用 Ti 合金の機械的性質.

CGR : Cold groove bar deformed at diameter from 10 mm to 5 mm, E : Young's modulus, YS : Yield stress, UTS : Ultimate tensile stress and EL : Elongation to fracture.

して挙げることができる.また冷間溝ロール加工後に573 K-21.6 ks で熱処理した組織は微細な等軸状組織のままで加 工により生成した α″相は 573 K の熱処理で α′相に逆変態す る.冷間溝ロール加工後にα'相は棒材の長手方向に強い <1010>繊維集合組織が形成されるが⁽¹⁾,573 K での低温の 長時間保持熱処理後においても強い〈1010〉繊維集合組織は 維持されており、また XRD や組織観察からβ相の生成は確 認されないことから、強い相分解は起きないことが分かって いる.一方で、この573Kの熱処理過程でヤング率および 強度は著しく増加する.表1⁽¹⁴⁾は各α'型Ti合金の冷間溝口 ール加工後(減面率:75%)の棒材の長手方向のヤング率お よび引張特性について純 Ti および他の構造用 Ti-V 系合金 の特性と併せて示している. これらの a'型 Ti 合金の溶体化 焼入れ後のヤング率は 60~80 GPa であり、冷間溝ロール加 工後でヤング率は 60 GPa 以下まで減少して, α'型(Ti-12V)-6Sn 合金で 47.5 GPa の最小値を示すことがわかる. 更に溶体化焼入れ後の強度は 690~760 MPa であり,冷間 溝ロール加工後に 200 MPa 以上強度が増加している.一般 に H.C.P. 金属でヤング率の異方性は(0001)の底面内方位で 最小を示し, c軸方位で最大を示す⁽¹⁵⁾. α[']型 Ti 合金のヤン グ率の異方性もH.C.P.の結晶方位との関係で整理でき⁽¹³⁾, |冷間溝ロール加工後のヤング率の著しい減少は強い〈1010〉

ま て り あ 第48巻 第10号(2009) Materia Japan 繊維集合組織形成によるためと考えられる.このように α' 型 Ti 合金にて冷間加工は高強度化だけでなく,低ヤング率 化にも有効なプロセスであることがわかる.更に, α' 型 Ti 合金は簡便なクロス圧延法による加工制御でランダムな結晶 配向を示し,それに伴い板材の機械的特性の面内異方性は低 減される⁽¹⁶⁾.溶体化焼入れした板材においても, α' 相はラ ンダムな結晶配向を示し,ヤング率および機械的特性の面内 異方性はほとんど観察されない⁽¹³⁾.これまで Ti 合金の α' および α'' のマルテンサイト相は,鉄鋼材料のマルテンサイ トとは異なり,高強度化に寄与しない観点から構造用として 全く利用されていないのが現状である.一方で,これらの結 果は α' 相を介した加工-熱処理によりヤング率,強度特性, 室温延性,更には集合組織の広範囲な制御が可能であること を示唆しており, α' プロセッシングは構造用 Ti 合金の新し い高機能化・加工プロセスの可能性を示している.

3. 新しい高温強化機構を有する耐熱 Co-Ni 基合金 に関する研究

航空機・発電用ガスタービンのエネルギー変換効率の向上 のためにガスタービン使用温度の向上を目指した材料開発は この30年来,世界的に活発に研究されてきた.その主役は



図3 Co-Ni 基合金の(a) 10%引張変形後,同変形後(b) 973 K-36 ks および(c) 1073 K-1814.4 ks の熱処理後の TEM 像ならびに(d) (c)の HREM 像.

Ni 基超合金であり、耐熱強化機構は L12 構造の金属間化合 物 Ni₃Al(y')の析出強化を基本としている. 最近では, Co 基 合金においても y'相の生成が確認され,新しい耐熱合金と して注目を浴びている⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾.一方,このy'相を含んだ合 金は塑性加工性に乏しいという問題がある. 千葉らはこれま でに y'相強化に依らない新しい強化機構(転位強化)で耐熱 強化させるタービンディスク用 Co-Ni基合金(Co-31Ni-20Cr-10Mo)を提案している⁽²⁰⁾⁽²¹⁾.本合金の特徴は熱処理 後の炉冷状態でも高温安定相である y 相(F.C.C.) が室温で安 定に保持され塑性加工性に優れること,更に 973~1073 K で異常強化されることが挙げられる.図3は(a) y 単相を呈 する Co-Ni 基合金に対して室温で10%の引張ひずみを導入 した場合における TEM 観察から得られた明視野像,(b)同 加工後 973-36 ks で熱処理した場合の同像を示している. 図 3(a)では,多数の単位転位(Burgers vector:(110))が観察さ れ,973Kの熱処理では転位は回復せずに広く拡張した積層 欠陥を形成しており、溶質元素が拡張転位の積層欠陥に偏析 (鈴木効果)したことを示唆している. 最近では、本合金に微 量添加されている Nb や Co と原子量が近い Ni が熱処理過 程で優先的に積層欠陥面に偏析することを指摘してい る⁽²²⁾. また図3(c)は図3(a)の状態から, さらに1073K-1814.4 ks 熱処理後の TEM 観察結果を示しているが, (111) γ上に板状の析出相が生成していることが確認でき る. これは(Ni, Nb)-rich な D019 型の δ 化合物相であり⁽²²⁾, γ/δ の界面の HREM 像(図 3(d))から, (111) $\gamma//(001)\delta$ で [112]y//[100]δの関係を示していることから、極めて高い 整合性を有していることがわかる. Thermo-calc を利用し た状態図計算では 1073 K の熱処理で Mo-rich な µ 相が優先 的に生成することが予測されたが,これは旧 y 粒界上に優先 的に不連続析出しており、粒内での生成はほとんど確認され ていない. これらの結果は,熱処理過程で溶質元素が偏析し た(111)y上の積層欠陥を核形成サイトとして δ 相が生成し たことを示唆している.図4は973Kで熱処理した際の保 持時間と各試験温度での圧縮試験後の0.2%耐力の関係を示 している.これより、熱処理過程の積層欠陥生成とその後の δ相の生成に伴い強度は著しく増加することが確認できる. これは y'相に依らない新しい高温強化機構の可能性を示し ており、現在、優れた塑性加工性を兼ね備えた新しい耐熱材



図4 Co-Ni 基合金の 973 K 時効熱処理後の各試験温 度における0.2%耐力の変化.

料の合金設計と加工プロセス技術の開発を行っているところ である.

熱加エプロセス制御による生体用 Co-Cr-Mo 合 金の組織制御と高機能化

近づく高齢化社会において高度先進医療技術の発展は必要 不可欠であり、それを支える金属系生体材料の高機能化は重 要な研究開発テーマの一つである.これまでに千葉らは生体 用硬組織代替用金属材料として生体に無害なNiフリー Co-Cr-Mo 合金を提案している⁽²³⁾.このNiフリー Co-Cr-Mo 合金は、他の金属系生体材料に比べて塑性加工性能に劣るた め鋳造法で製造されるのが一般である.しかしながら、これ までの研究から不純物元素と思われがちな窒素(N)を適切に 合金制御することで室温延性が著しく改善されることがわか った⁽²⁴⁾.これはCo-Cr-Mo合金中でN添加により y(F.C.C.)相の安定度が増加し、それに伴い変形中のひずみ 誘起マルテンサイト相変態(y/ϵ)が抑制されたためと考えら れる.

更にこの生体用 Co-Cr-Mo 合金は熱間加工温度域(1223 K



図5 1323 K で熱間加工した Co-29Cr-6Mo 合金の OIM-EBSD から得られたミクロ組織.

~1473 K)でも γ 相の積層欠陥エネルギーが極めて低く, 50%以下のひずみ量の熱間加工でも不連続型動的再結晶に よりナノオーダーまでに組織が微細化されることがわかった (図5).これは従来の不連続動的再結晶の bulging 機構だけ でなく,変形中のせん断帯形成(GN 転位形成)とそれを核生 成サイトとした新粒形成が加速的に進行したために低ひずみ 量でも超微細組織が形成されたと考えられる⁽²⁵⁾.この微細 組織形成は素材の高強度化に有効であり,現在,生体用 Co-Cr-Mo 合金のこの微細組織形成と高機能化を実現する熱間 加工条件の最適化についてエネルギー分散効率(η)および塑 性不安定因子(ξ)で表記されるプロセッシングマップ法⁽²⁶⁾を 利用しながら,行っているところである.

5. おわりに

本稿ではこれまで私が取り組んできた Ti 合金に関する研 究について報告させて頂くとともに,現在,所属する東北大 学金属材料研究所加工プロセス工学研究部門で精力的に取り 組んでいる耐熱用 Co 基材料,生体用 Co 基材料およびそれ らの加工技術の開発について紹介した.また.これらの金属 素材はそれぞれ新しい基礎現象およびコンセプトを基に現 在,積極的に研究開発が行われており,今回紹介した幾つか の研究テーマから多少なりとも産業応用に貢献できれば幸い である.

本稿に記した研究の一部は,Ti合金に関してはNEDO 産 業技術研究助成事業 若手研究グラント インターナショナル 分野の,更にCo基合金に関しては文部科学省 都市エリア 産学官連携促進事業(発展型)の支援を受けて行われているも のであり,ここに深く謝意を表する.また記した研究の多く は東北大学金属材料研究所加工プロセス工学研究部門に所属 する学生のご協力により遂行されており、ここに深く謝意を 表する.

文 献

- (1) 松本洋明,小平和生,千葉晶彦:日本金属学会誌,72(2008), 989-996.
- (2) H. Matsumoto, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada: Metall. Mater. Trans. A, **37**(2006), 3239–3249.
- (3) H. Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Materialia, 54(2006), 423–433.
- (4) Z. Fan: Scripta Metall. Mater., 29(1993), 1427–1432.
 (5) A. W. Bowen: Proceedings of the Fourth International Confer-
- ence on Titanium "TITANIUM'80", (1980), 1317–1326.
- (6) Y. T. Lee and G. Welsh: Mater. Sci. Eng., A128 (1990), 77–89.
 (7) R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings (Eds.): Materials
- Properties Handbook, Titanium Alloys, (1994), 7, 94–100. (8) N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda and H. Toda:
- Mater. Sci. Eng., **C25**(2005), 363. (9) T. Saito, T. Furuta, J. H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N.
- Suzuki, R. Chen, A. Yamada, K. Ito, Y. Seno, T. Nonaka, H. Ikehata, N. Nagasako, C. Iwamoto, Y. Ikuhara and T. Sakuma: Science, **300**(2003), 464–467.
- (10) H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: Mater. Trans., ${\bf 46}\,(2005),\,1070{-}1078.$
- (11) 舟久保熙康 編:形状記憶合金,産業図書,(1984),25,34.
- (12) H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: Mate. Sci. Eng., A448 (2007), 39–48.
- (13) H. Matsumoto, A. Chiba and S. Hanada: Mater. Sci. Eng., A486 (2008), 503–510.
- (14) C. Leyens, M. Peter (Eds.): Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, (2003), 20–21.
- (15) E. Schmid and W. Boas: Plasticity of Crystals, (1950), 21.
- (16) 松本洋明,千葉晶彦,源島文彦,花田修治:塑性と加工, 50(2009),249-255.
- (17) J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Science, **312**(2006), 90.
- (18) A. Suzuki, G. C. DeNolf and T. M. Pollock: Scripta Materialia, **56**(2007), 385–388.
- (19) Y. Gu, H. Harada, C. Cui, D. Ping, A. Sato and J. Fujioka: Scr. Mater., 55 (2006), 815–818.
- (20) A. Chiba and X. G. Li: Phil. Mag. A., 79(1999), 1533–1554.
- (21) A. Chiba and M. S. Kim: Mater. Trans., 42 (2001), 2112–2117.
- (22) 只野智史, 松本洋明, 千葉晶彦, 今野豊彦: 第142回日本金属
- 学会講演概要,(2008),217. (23) 千葉晶彦:まてりあ,46(2007),9-12.
- (24) S. H. Lee, N. Nomura and A. Chiba: Mater. Trans., 49(2008), 260–264.
- (25)山中謙太,森真奈美,黒須信吾,松本洋明,千葉晶彦:第143 回日本金属学会講演概要,(2008),526.
- (26) Y. V. R. K. Prasad and T. Seshacharyulu: Int. Mater. Rev., 43(1998), 243–258.



松本洋明