

チタン合金のマルテンサイト変態

金 熙 榮*

1. はじめに

チタン合金は高い比強度，耐食性，耐熱性などの優れた特性を合わせ持つため，航空・宇宙，自動車，電力・化学プラント，医療・福祉などの幅広い分野で使用されている⁽¹⁾．その中で，準安定 β 型チタン合金は加工性に優れ，低ヤング率と高強度が両立できることから人工骨・インプラントなどの生体材料として注目を浴びてきた⁽²⁾．準安定 β 型チタン合金は組成の制御により，形状記憶効果・超弾性が発現することから，構成元素として人体に対する毒性やアレルギー性のある元素を含まない新しい生体用形状記憶・超弾性合金としても開発が進められてきた．これまでに，Ti-Nb-Sn⁽³⁾，Ti-Nb-Al⁽⁴⁾，Ti-Mo-Sn⁽⁵⁾，Ti-Mo-Ga⁽⁶⁾，Ti-Nb-Ta-Zr⁽⁷⁾，Ti-V-Fe-Al-N⁽⁸⁾，Ti-Nb-Zr-Sn⁽⁹⁾など多数の合金系で形状記憶効果および超弾性が報告されている．著者らはTi-Nb合金を中心としてマルテンサイト変態について系統的な研究⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾を行い，Ti-Nb-O⁽¹³⁾，Ti-Nb-N⁽¹⁴⁾，Ti-Nb-Zr⁽¹⁵⁾，Ti-Nb-Ta⁽¹⁶⁾，Ti-Nb-Pt⁽¹⁷⁾，Ti-Nb-Mo⁽¹⁸⁾など生体に安全な元素のみで構成された様々な超弾性合金を報告した．また，Ti-Nb合金に酸素・窒素などの侵入型元素を添加すると様々な特異な現象が現れることを見出した⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾．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．本稿では，Ti-Nb合金を中心とし，形状記憶効果および超弾性の起源となるマルテンサイト変態について紹介する．また，Ti-Nb合金のマルテンサイト変態温度および超弾性特性に及ぼす添加元素の効果について述べる．次に，酸素誘起ナノドメインの起源とナノドメイン構造がチタン合金の物性に及ぼす影響について紹介する．最後に準安定 β 型チタン合金に不可避免的に現れる ω 相が変態・変形に及ぼす影響について述べる．

2. Ti-Nb合金のマルテンサイト変態および超弾性特性

Ti-Nb合金の二元状態図を図1に示す．BCC構造の β 相とHCP構造の α 相が平衡相であり， β 相から急冷するとマルテンサイト変態が起こる．マルテンサイト相の結晶構造はNb濃度により異なり，Nb濃度が約7at%より少ないと六方晶の α' 相に7at%以上で斜方晶の α'' 相に変化する．マルテンサイト相も母相の構造を引継ぎ不規則構造である⁽²¹⁾． β 相から α'' 相へのマルテンサイト変態開始温度(M_s)はNb濃度の増加に伴い単調に低下し，Nb濃度が25at%で室温付近になる．一方，Taは変態温度に及ぼす影響がNbより弱く，Ti-Ta二元合金の場合Ta濃度が合金約38at%の添加で M_s が室温付近になる⁽²²⁾．Moは変態温度に及ぼす影響が強く，約5at%の添加でTi-Mo合金の M_s が室温以下になる．

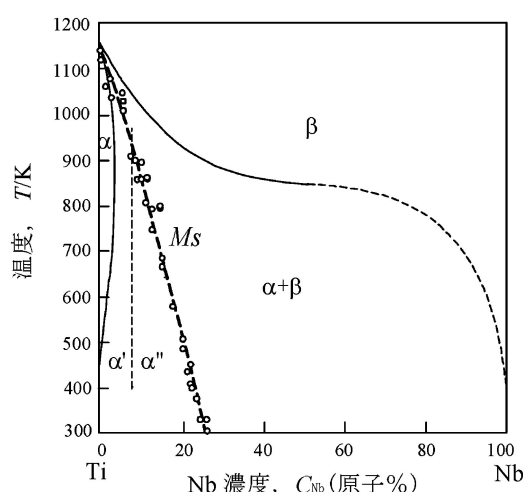


図1 Ti-Nb合金の状態図とマルテンサイト変態温度のNb濃度依存性．

* 筑波大学数理物質系物質工学域；准教授(〒305-8573 つくば市天王台1-1-1)

Martensitic Transformation of Ti-base Alloys; Hee Young Kim (Division of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba)

Keywords: Ti alloys, martensitic transformation, superelasticity, shape memory alloy, lattice modulation, omega phase

2013年11月5日受理[doi:10.2320/materia.53.11]

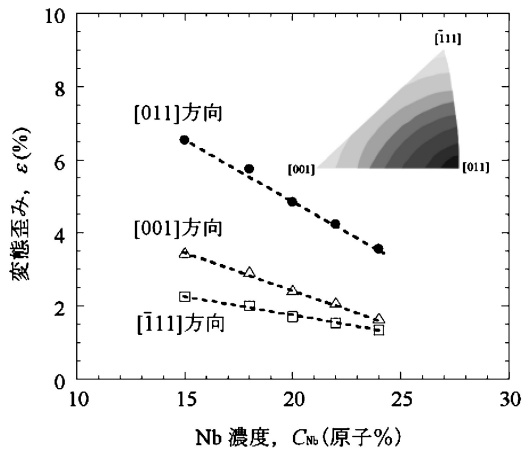


図2 変態歪みの Nb 濃度依存性および方位依存性。

β 相から α'' 相へのマルテンサイト変態は(1)母相の{112}面の $\langle 111 \rangle$ 方向への剪断変形, (2)母相の{110}面が1原子面おきに $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向へずれる{110} $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ のシャフリングと表される。このような格子変形により変態歪みは図2に示すように, [011]方向で最も大きく, [001]または $[1\bar{1}1]$ に近づくと小さくなる⁽²³⁾⁽²⁴⁾。各方向の変態歪みは Nb 濃度の増加に伴い減少し, 室温で超弾性を示す組成では[011]方向でも3%以下になってしまう。Ti-Nb 合金で大きな超弾性歪みを得るためには Nb 濃度を減少させる必要がある。しかし, Nb 濃度を減少させるとマルテンサイト変態温度が上昇し室温で超弾性を示さない。そのため超弾性回復歪みを大きくするためには, 変態歪みを減少させずに変態温度を低下させる元素の添加が望まれる。これまでに Ta, Mo, Zr, Sn, Alなどを添加した様々な多元系合金が開発されてきたが, 各添加元素が変態温度および変態歪みに及ぼす影響を系統的に調べた研究は少ない。

変態温度が同程度であり室温で超弾性を示す Ti-27Nb および Ti-22Nb-7Ta, Ti-22Nb-6Zr などの多元系合金のサイクル試験から得られた応力-歪み曲線を図3に示す。Ti-27Nb の場合, 最大回復歪みは2.0%で, 弾性歪みを除いた超弾性回復歪みは1.2%と小さいことが分かる。このように超弾性回復歪みが小さい原因はマルテンサイト変態歪みが小さいことと永久歪みが導入されるすべり臨界応力が低いためである。加工熱処理によりすべり変形応力を上昇させ超弾性回復歪みの増加が可能⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾である。しかし, 変態歪みは母相とマルテンサイト相の結晶構造と格子対応に依存するため加工熱処理では大きく変化しない。図3に示すように Zr, Mo, Pt などの添加は超弾性回復歪みを増加させるが, Ta の添加は超弾性回復歪みに大きな影響はない。これは各添加元素がマルテンサイト変態温度および変態歪みに与える効果が異なるためである。図4に Ti-Nb 合金のマルテンサイト変態温度と[011]方向の変態歪みに及ぼす Zr および Ta 添加の効果を示す。添加元素1at%あたり Zr は35 K, Ta は30 K 程度マルテンサイト変態温度を低下させる。また, [011]方向の変態歪みは1at% Zr あたり0.13%, 1at% Ta あたり

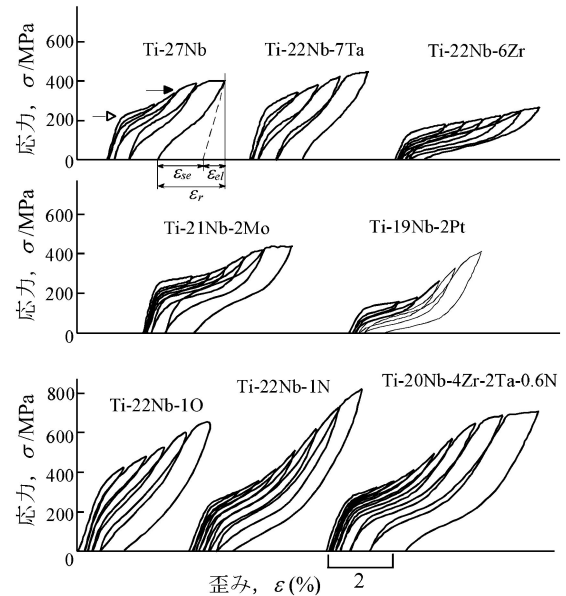


図3 Ti-Nb 合金の超弾性特性に及ぼす添加元素の効果。

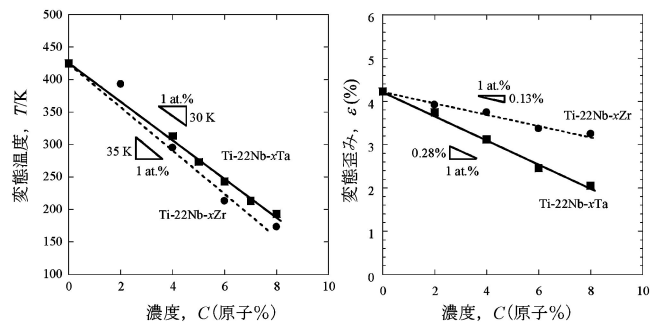


図4 マルテンサイト変態開始温度および変態歪みの組成依存性。

0.28%の比率で減少する。一方, 図1および図3に示したように Ti-Nb 二元合金の場合, Nb 濃度が22~27 at%の組成範囲で, Nb は1 at%あたり変態温度を40 K低下させ, [011]方向の変態歪みを0.34%減少させる。これらの結果から各添加元素が変態温度の低下に及ぼす効果は Nb > Zr > Ta の順で, 変態歪みの減少に及ぼす効果は Nb > Ta > Zr の順であることが分かる。特に Zr は変態温度を低下させる効果が Nb に匹敵するが, 変態歪みの減少に与える効果が Nb の半分以下である。即ち, 変態温度を保つ条件で Nb の代わりに Zr を添加すると変態歪みが大きい超弾性が得られる。一方, Ta の添加は Nb に比べて変態温度を下げる効果より変態歪みを小さくする効果が大きいので, 超弾性特性の改善は期待できないことが分かる。Mo も変態温度を低下させると共に変態歪みを減少させる。Ti-Nb-Mo 三元合金において Ti-19Nb-1Mo および Ti-16Nb-2Mo が Ti-22Nb と類似な逆変態終了温度を示すこと⁽¹⁸⁾から, 1 at%Mo 添加による変態温度の低下は Nb 濃度を3 at%増加させる効果と等価であることが分かる。変態歪みは $-0.89\%/1 \text{ at}\% \text{ Mo}$ の傾きで低

下し 3 at%Nb 増加による効果よりは少ない。従って、変態温度を同じに保ちながら Nb を Mo に置換すると変態歪みは増加することになる。Pt も変態温度を低下させると共に変態歪みを減少させるが、変態歪みは Nb の 3 倍減少させるのに対し、変態温度は Nb の 4 倍低下させる⁽¹⁷⁾。そのため、8Nb を 2Pt に置換すると変態温度が変わらず変態歪みは増加する。以上のことから、図 3 に示したように Zr, Mo, Pt 添加による超弾性回復歪みの増加は変態歪みの増加に起因することが分かる。

図 3 から分かるように侵入型元素の添加は超弾性特性の改善に 2 つの側面でも有効である。まず、代表的な侵入型元素である O, N は 1 at%あたり 160–200 K 程度変態温度を低下させるため、超弾性を示す Nb 濃度が低下し変態歪みが大きくなる。また、O および N の添加は固溶強化によるすべり臨界応力を大きく上昇させる。最大回復歪みは Ti-22Nb-1O 合金が 2.7%, Ti-22Nb-1N 合金が 3.9% を示し、N の添加が O の添加より回復歪が大きいことが分かった。これは N 添加材が O 添加材よりすべり臨界応力が高く、マルテンサイト変態誘起応力が低いためである。さらに、Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0.6N 合金は N と Zr の両方の効果により、回復歪み 4% 以上の優れた超弾性を示した⁽²⁷⁾。また、N 添加はくり返し変形特性の安定化にも有効である⁽¹⁴⁾。

3. 格子変調およびナノドメイン構造

前述のように酸素・窒素などの侵入型元素の添加はすべり臨界応力を大きく上昇させ超弾性特性の改善に非常に有効である。一方、侵入型元素を添加した準安定 β 型 Ti 合金は応力ヒステリシスが非常に小さく、冷却だけではマルテンサイト変態が起こらないことなど様々な特異な現象が報告されている⁽²⁰⁾。我々は酸素などの侵入型元素が添加された準安定 β 型 Ti 合金の特異な変態・変形挙動は侵入型原子が試料内部に作り出すナノメートルサイズの格子変調ドメインが原因であることを報告した⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

(1) 酸素誘起ナノドメイン

図 5 に Ti-26Nb-(0, 0.3, 1.0)O 合金の β 相の $[001]$ 方向から得られた回折図形を示す⁽¹⁹⁾。いずれの試料も β 相からの基本反射に加えて $\left\{h + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, 0\right\}$ の位置の超格子反射と $\langle \xi \xi 0 \rangle$ 方向へのストリーク (散漫散乱) が確認できる。超格子反射と散漫散乱の強度は酸素添加量の増加にともない強くなることが分かる。この超格子反射は横波型 $\{110\}_{\beta} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}$ 格子変調に起因し、それは図 6 に示すようにマルテンサイト変態に伴うシャフリングに対応している⁽²⁰⁾。また、図 5 の下段に示すように超格子反射のスポットから暗視野像をとると 2–5 nm の領域 (ドメイン) が酸素添加材の β 相中に確認できる。このような母相中の格子変調は Ti-Ni⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾, Ni-Al⁽³⁰⁾, Cu-Al-Ni⁽³¹⁾, Ti-Al-Nb⁽³²⁾ などの形状記憶合金において、マルテンサイト変態の前駆現象とともに報告されてい

る。

ナノドメインの起源について考察する。内部摩擦⁽³³⁾ および EXAFS の実験結果⁽³⁴⁾ から酸素は BCC 構造の β 相の八面体空隙に存在すると推察される。図 7 に BCC 構造での 3 種類の八面体空隙を示す。八面体位置に侵入した酸素は隣接原子を押し広げ弾性応力場を生み出す。例えば A サイトの酸素は $[001]$ 方向に最も大きな歪みを発生させる正方対称性を

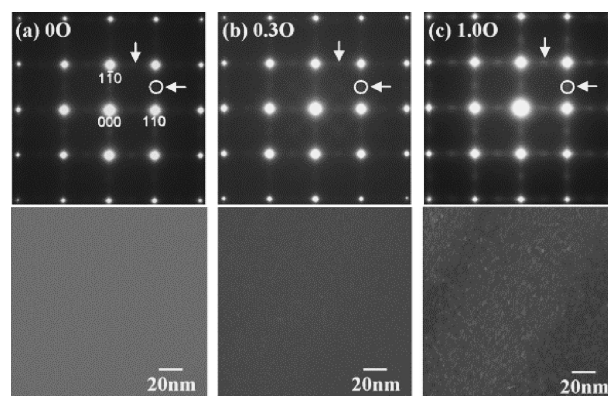


図 5 Ti-Nb-O 合金の回折図形および超格子反射の暗視野像。

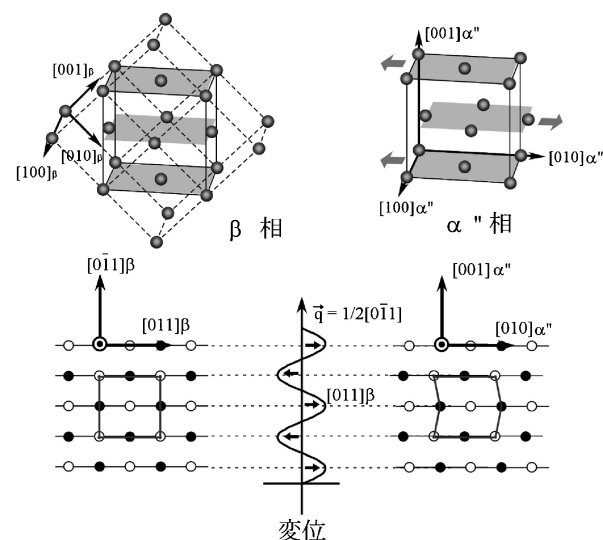


図 6 β 相中の格子変調とマルテンサイト相のシャフリングの対応。

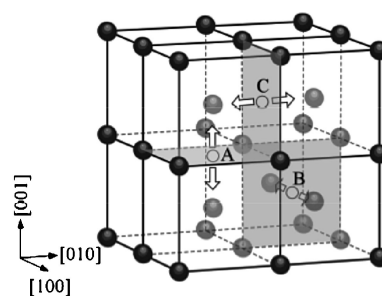


図 7 BCC 構造での 3 種類の八面体空隙位置。

有する弾性歪を生み出す。同様に B サイトの酸素は[100]、C サイトの酸素は[010]方向に大きな応力を発生する。我々はマルテンサイト変態のシャフリングモードに対応する格子変調によりこの弾性エネルギーが緩和できることを提案した。図 8 に 6 つのマルテンサイトバリエーションに対応するシャフリングモードを示す。V1 のシャフリングが生じると最隣接原子間の距離が長くなり、[001]方向への弾性歪が緩和できる。同様に V2~V4 のシャフリングモードも[001]方向への弾性歪が緩和できるが、V5 および V6 は[001]方向の弾性歪を緩和できない。一方、[100]方向の弾性歪は V3~V6 のシャフリングモードにより、[010]方向の弾性歪は V1, V2, V5, V6 のシャフリングモードにより緩和できる。各八面体空隙のサイトは等価であるため酸素はランダムに分布することが考えられる。そのためナノドメインバリエーションもランダムに形成されることが考えられる。様々な方向からの回折図形を系統的に調査した結果、6 種類全てのナノドメインバリエーションが均一に分布していることが明らかになった⁽²⁰⁾⁽³⁵⁾。

$\{110\}_\beta \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$ 格子変調の発現は準安定 β 型 Ti 合金の小さいせん断弾性定数 c' ($= (c_{11} - c_{12})/2$) に起因する。 c' は $\{110\}$ 面の $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向へのせん断変形に対する抵抗力に関係する。マルテンサイト変態温度付近で母相の c' は非常に小さく、シャフリングに対して非常に不安定である。このような TA モードの軟化や弾性定数の低下はマルテンサイト変態の前駆現象として多数の BCC 構造の形状記憶合金において観測されている。このような系において、 $\{110\}_\beta \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$ 格子変調は酸素の侵入による弾性歪を緩和するために非常に有利である。即ち、酸素による正方対称性の応力場は局所的に優先バリエーションの $\{110\}_\beta \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$ 格子変調を誘発する。これが酸素誘起ナノドメインの起源であると考えられる。

(2) ナノドメインが変態・変形挙動に及ぼす影響

前述のように酸素は局所的にはマルテンサイト変態に有利な格子変調を誘発するが、マクロ的なマルテンサイト変態を抑制する。例えば、マルテンサイト変態温度が 378 K の Ti-23Nb に酸素を 1 at% 添加すると冷却のみでは変態が起こらなくなってしまう。これは酸素の侵入位置がランダムであることに起因する。ある一つの酸素とその周辺格子のみを考慮

すると、酸素が発生させる応力場を緩和するように特定の優先ナノドメインが誘起する。ナノドメインの形成は局所的にはマルテンサイト変態に有利であるが、ランダムに侵入した酸素原子によって 6 つのバリエーションのナノドメインがランダムに均一に形成され、互いの成長を抑制しあう。すなわち、各バリエーションは異なるナノドメインの成長に対して、局所的な障壁として働く。そのため、特定のバリエーションのナノドメインのみが成長することは無く、冷却だけではマルテンサイト変態が起こらないと考えられる。

ナノドメインの形成は変形挙動にも大きな影響を及ぼす。図 9 に Ti-26Nb-(0~1)O 合金の応力-歪み曲線を示す。Ti-26Nb では明瞭な 2 段階降伏およびヒステリシスを伴う超弾性が確認できる。1 段階降伏は応力誘起マルテンサイト変態に起因する。マルテンサイト誘起応力に達した後、ほぼ一定の応力でマルテンサイト変態が進行するプラトー領域が存在する。酸素濃度の増加とともに 1 段階目の降伏が不明瞭になり、プラトー領域がなくなる。Ti-26Nb-1O 合金の場合は見かけの降伏応力に達する以前からフックの法則からはずれた非線形的な変形挙動を示している。即ち、酸素濃度の増加に伴いヒステリシスループがスリムになる。応力負荷下その場 X 線回折測定の結果を図 10 に示す。Ti-26Nb 合金の場合変形前は母相のみのピークが確認できるが、1 段階降伏

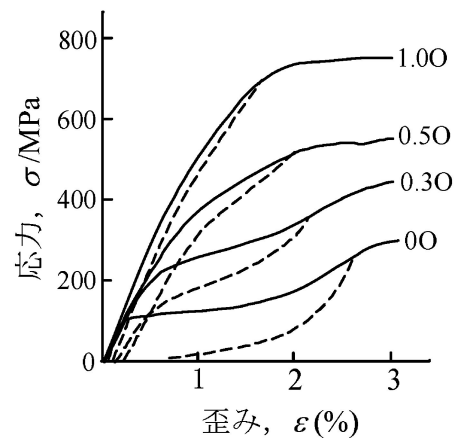


図 9 Ti-26Nb-(0~1)O 合金の応力-歪み曲線。

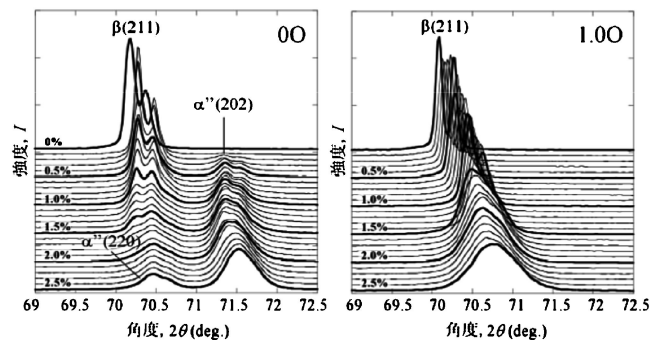


図 10 Ti-26Nb および Ti-26Nb-1O 合金の引張その場 X 線回折測定結果。

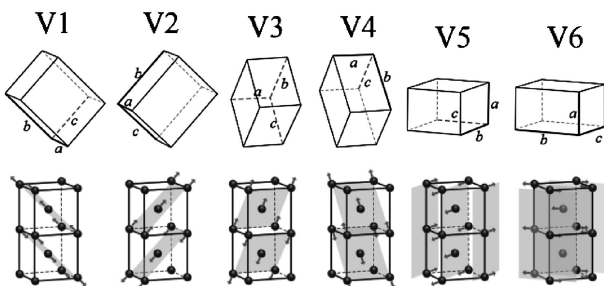


図 8 マルテンサイトバリエーションに対応するシャフリングモード。

に対応する $\varepsilon=0.2\%$ でマルテンサイト相の $\{202\}$ ピークが出現する．また歪みの増加に伴い母相のピークは弱くなり，マルテンサイト相のピークは強くなるがその際に角度の変化は殆どない．このことは Ti-26Nb 合金における応力誘起相変態が一次であることを示唆している．一方，Ti-26Nb-10 合金は母相と区別できるマルテンサイト相のピークは確認できず，母相のピークがブロードになりながら高角側にシフトしているように見える．このことは酸素濃度の増加に伴いマルテンサイト変態が一次から二次的に変化することを示唆する．この現象もナノドメインの概念で説明できる．前述のように酸素の形成する局所的な応力場のため無応力下において，6つのバリエーションのナノドメインが均一に存在する．応力が加えられると応力の緩和にもっとも有利なナノドメインが成長するが，他のナノドメインバリエーションの存在によりその成長は抑制されるため，徐々に成長していくと考えられる．またナノドメインの成長に伴い構造はマルテンサイト相へ近づき格子変形歪みは大きくなると考えられる．応力負荷による優先ナノバリエーションの成長はその場 TEM 実験⁽²⁰⁾によっても確認できている．荷重を取り除くと，成長したナノドメインバリエーションは他のドメインからの弾性応力のため元の状態に戻ることで形状回復が起こる．

(3) ゴム金属のインバー挙動

ゴム金属は優れた機械的特性と様々な特異な現象を示すことから注目を浴びてきた．我々はゴム金属にもナノドメインが存在し，ゴム金属の非線形弾性挙動やインバー挙動などの特異な物性は酸素誘起ナノドメインで説明できることを提案した．図11に代表的なゴム金属組成の Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金の熱膨張挙動を示す．圧延材の場合は，RD 方向では非常に小さい負の熱膨張率を示すが，TD 方向では通常の Ti 合金と同程度の正の熱膨張率を示す．焼鈍材では異方性がなくなり RD および TD 方向において圧延材の TD 方向と同程度の熱膨張率を示す．圧延材および焼鈍

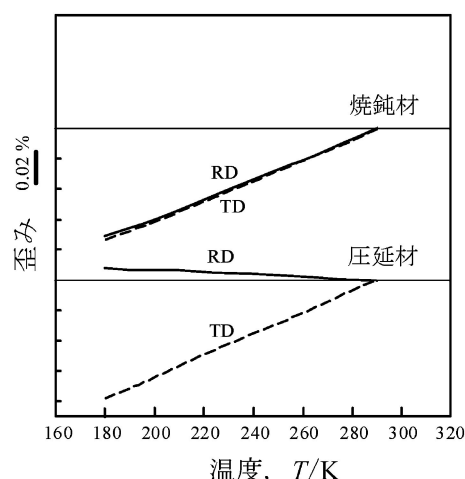


図11 Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金圧延材および焼鈍材の熱膨張挙動．

材の集合組織は $\{001\}\langle 110 \rangle$ と同じであるため，as-rolled 材における熱膨張挙動の異方性は集合組織によるものではない．圧延材の RD 方向のみでインバー挙動を示すことから，冷間加工による組織変化や内部応力が特異な熱膨張挙動の原因として考えられる．図12(a)(b)にナノドメインバリエーション V5 および V6 の暗視野像を示す．いずれの暗視野像からも数ナノメートルサイズのドメインが分布し，そのサイズや分布状態には大きな差がないことが分かる．しかし，図12(c)(d)に示すように圧延材ではナノドメインバリエーション V6 に対応するピーク強度が強くなり，ドメインのサイズも大きくなっている．一方，圧延材でも V5 に対応するドメイン構造は確認できている．圧延の状況では RD 方向に引張応力，ND 方向に圧縮応力がかかる．ゴム金属は圧延加工により強い $\{001\}\langle 110 \rangle$ 加工集合組織を形成しているため，圧延により導入された応力場を緩和するバリエーションとしては，ND に縮み，RD に伸びるものが形成される．格子の対応を考えると，ナノドメインバリエーション V6 は圧延による RD 方向の応力場を緩和するのにもっとも有利である．V6 の成長は ND 方向に負の歪みを発生し，RD 方向には正の歪みを発生する．それに対して V5 の成長は ND 方向には負の歪みを発生するが，RD 方向の歪みには殆ど影響がない．温度が低下するとマルテンサイト変態の駆動力は大きくなるため，優先バリエーションの V6 は成長し，正の歪みを発生する．このことから，ゴム金属におけるインバー挙動は圧延時に導入された優先バリエーションのナノドメインによる歪み成分と熱膨張による格子定数変化による歪み成分が打ち消しあうことで発現したと考えられる．

4. マルテンサイト変態に及ぼす ω 相の影響

ω 相がマルテンサイト変態に及ぼす影響について，熱的

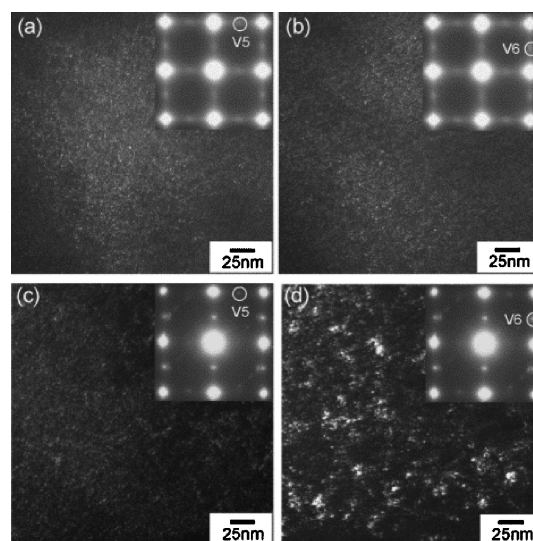


図12 Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金焼鈍材および圧延材におけるナノドメインバリエーションの暗視野像．

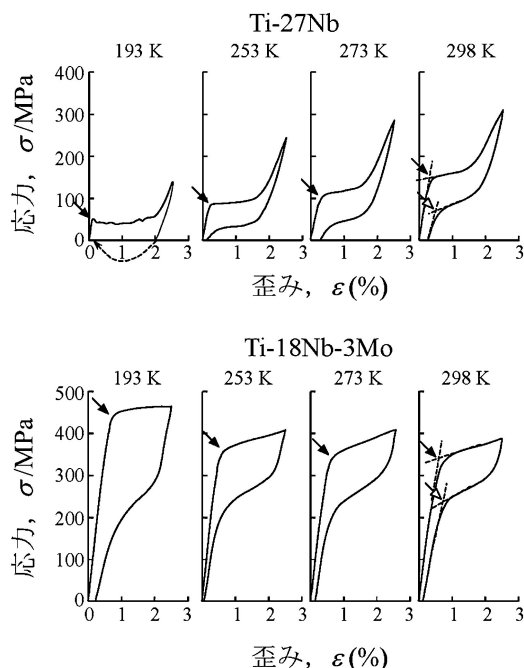


図13 応力-歪み曲線の試験温度依存性.

ω 相と非熱的 ω 相と分けて考える. 非熱的 ω 相は α'' 相と同様に熱弾性的に形成される. $\beta \rightarrow \omega$ 変態は bcc 構造の 2/3 (111) LA モードのフォノン軟化に由来することが知られている. 一方, $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態は前述のように $\{110\}$ 面の $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向へのせん断変形に対する不安定性と関連がある. $\beta \rightarrow \omega$ 変態は $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態と競合関係にあり, $\beta \rightarrow \omega$ 変態が先に起こると $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態を阻害する.

図13に試験温度を変えて得られた Ti-27Nb, Ti-18Nb-3Mo 合金の応力-歪み曲線を示す. いずれの合金も室温で超弾性を示すが, 異なる変形挙動の温度依存性を示す. Ti-27Nb 合金の場合は, 温度低下に伴いマルテンサイト変態誘起応力および逆変態終了応力が低下し, 233 K では形状記憶効果を示す. これは通常の形状記憶合金と同様の傾向で, クラウジウス・クラパイロンの式に従う. 一方, Ti-18Nb-3Mo 合金は試験温度の低下に伴い, マルテンサイト誘起応力が上昇する特異な挙動を示す. この現象は $\beta \rightarrow \omega$ 変態と $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態の競合で説明できる. 即ち, 温度が低下すると $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態の駆動力は大きくなるが, 同時に $\beta \rightarrow \omega$ 変態が進み, $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態を抑制する効果も強くなる. そのため β 相安定化元素が少ない Ti-18Nb-3Mo 合金の場合は試験温度の低下に伴いマルテンサイト変態を誘起する応力が上昇する. また, Ti-18Nb-3Mo 合金は無応力下でどこまで冷却してもマルテンサイト変態が現れない. 一方, 逆変態終了応力は温度低下に伴い低下する傾向を示す. その結果, 試験温度の低下に伴い超弾性の応力ヒステリシスループは大きくなる. 即ち, 準安定 β 型 Ti 合金における超弾性は非熱的 ω 相を含む β 相の応力誘起マルテンサイト変態として考察する必要がある. β 相のマルテンサイト変態に伴い, ω 相はどうかは興味深い. 引張その場 XRD 実験結果⁽³⁶⁾により ω 相も β 相とともに α'' 相へ変態したと考えられる. 高分解能電子顕微

鏡像の観察結果からも α'' 相の内部では ω 相は存在しないことが報告⁽¹¹⁾されている. しかし, $\omega \rightarrow \alpha''$ 変態およびその逆変態に関する詳細なメカニズムについては不明な部分が多く興味深い研究対象である.

非熱的 ω 相はマルテンサイト変態誘起応力を上昇させ, またヒステリシスを大きくするため超弾性特性の劣化につながる. β 相安定化元素として Nb の代わりに Mo や Zr を添加すると, 超弾性組成での格子変形歪みが大きくなるため回復歪みが大きくなる. しかし, Nb 濃度の減少は非熱的 ω 相の形成を促進させる. 一方, Al および Sn の添加は非熱的 ω 相の抑制に非常に有効である.

熱的 ω 相は時効 ω 相とも呼ばれ, 373–573 K の温度範囲で形成されやすいが, β 相安定化元素の量が少ないと室温でも形成されることが報告されている. 熱的 ω 相の形成は変態温度の低下や試料の脆化を招くため避けられるが, その一方で微細に分散させることで超弾性特性の改善に利用できる場合もある. β 型 Ti 基形状記憶合金は主に生体用超弾性合金として開発が進められてきたが, β 相安定化元素の添加量を少なくすることにより, マルテンサイト変態温度を 373 K 以上に調整可能であるため, 高温形状記憶合金の候補材料としても検討されてきた. 高温形状記憶合金としては, Ti-Nb および Ti-Mo 合金に比べ Ti-Ta 合金が有利である. それは前述のように Ta が Nb および Mo に比べ変態温度を低下させる効果が弱いため, 同じ変態温度を示す組成と比較すると Ti-Ta 合金は Ti-Nb や Ti-Mo 合金に比べ β 相安定化元素の添加量が多くなり ω 相が比較的形成しにくいためである. しかし, Ti-Ta 合金も熱的 ω 相の形成を完全に抑制できないため熱サイクルの安定性は十分ではない⁽¹⁴⁾. Al および Sn 添加は Ti-Ta 合金の熱的 ω 相を抑制し, サイクル特性の改善に有効である^{(37)–(41)}.

5. 終わりに

本稿では, Ti-Nb を中心とした準安定 β 型 Ti 基合金のマルテンサイト変態について紹介した. 生体に安全な元素のみで構成され優れた超弾性を示す β 型 Ti 基合金は新たな生体用機能材料として期待される. しかし, 各添加元素の役割については不明な部分が多く今後の系統的な研究が必要である. 特に製造過程で不可避免的に混入される酸素などの侵入型不純物はナノスケールの格子変調構造を生み出し, 準安定 β 型 Ti 合金の内部組織, 変態・変形挙動に様々は影響を与える. 酸素誘起ナノドメイン構造は, 超弾性合金, 低ヤング率・高強度合金, 高強度制振合金における侵入型元素の役割の解明に新たな知見を与えると期待される. また, 準安定 β 型 Ti 基合金における不可避免的脆化相である ω 相が変態・変形挙動に及ぼす影響についても詳細な研究が必要である.

最後に, 本稿の単著での執筆をお勧め頂き, 内容についてもご意見を頂戴した宮崎修一筑波大学教授に感謝申し上げる.

文 献

- (1) D. Banerjee and J. C. Williams: *Acta Mater.*, **61**(2013), 844–879.
 - (2) 新家光雄：まてりあ, **52**(2013), 219–228.
 - (3) E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada: *Mater. Trans.*, **43**(2002), 2978–2983.
 - (4) Y. Fukui, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: *Mater. Trans.*, **45**(2004), 1077–1082.
 - (5) T. Maeshima and M. Nishida: *Mater. Trans.*, **45**(2004), 2096–1100.
 - (6) H. Y. Kim, Y. Ohmatsu, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mater. Trans.*, **45**(2004), 1090–1095.
 - (7) N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda and H. Toda: *Mater. Sci. Eng. C*, **25**(2005), 363–369.
 - (8) T. Furuhashi, S. Annaka, Y. Tomio and T. Maki: *Mater. Sci. Eng. A*, **438**(2006), 825–829.
 - (9) Y. L. Hao, S. J. Li, S. Y. Sun and R. Yang: *Mater. Sci. Eng. A*, **441**(2006), 112–118.
 - (10) H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **54**(2006), 2419–2429.
 - (11) Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **56**(2008), 3088–3097.
 - (12) Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **57**(2009), 4054–4064.
 - (13) J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mater. Trans.*, **46**(2005), 852–857.
 - (14) M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Func. Mater. Lett.*, **2**(2009), 79–82.
 - (15) J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **403**(2005), 334–339.
 - (16) H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **417**(2006), 120–128.
 - (17) H. Y. Kim, N. Oshika, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mater. Trans.*, **48**(2007), 400–406.
 - (18) Y. Al-Zain, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **58**(2010), 4212–4223.
 - (19) Y. Nii, T. Arima, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Phys. Rev. B*, **82**(2010), 214104.
 - (20) M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **59**(2011), 6208–6218.
 - (21) T. Inamura, H. Hosoda, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Phil. Mag.*, **90**(2010), 3475–3498.
 - (22) P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **54**(2006), 423–433.
 - (23) M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **57**(2009), 2461–2469.
 - (24) H. Y. Kim, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **438**(2006), 839–843.
 - (25) M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **527**(2010), 6844–6852.
 - (26) Y. Murakami and D. Shindo: *Mater. Trans.*, **40**(1999), 1092.
 - (27) G. D. Sandrock, A. J. Perkins and R. F. Hehemann: *Metall. Mater. Trans. B*, **2**(1971), 2769.
 - (28) K. Enami, J. Hasunuma, A. Nagasawa and S. Nenno: *Scripta Metall.*, **10**(1976), 879.
 - (29) K. Otsuka, C. M. Wayman and H. Kubo: *Metall. Mater. Trans. A*, **9**(1978), 1075.
 - (30) X. Ren and M. Hagiwara: *Acta Mater.*, **49**(2001), 3971.
 - (31) L. Yu, F. Yin and D. Ping: *Phys. Rev. B*, **75**(2007), 174105.
 - (32) T. Saito, T. Furuta, J. H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino and N. Suzuki: *Science*, **300**(2003), 464.
 - (33) H. Y. Kim, L. Wei, S. Kobayashi, M. Tahara and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **61**(2013), 4874–4886.
 - (34) Y. Al-Zain, H. Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **59**(2011), 1464–1473.
 - (35) Y. Al-Zain, Y. Sato, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **60**(2012), 2437–2447.
 - (36) F. Muhammad, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Scripta Mater.*, **72–73**(2007), 29–32.
 - (37) P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **57**(2009), 2509–2515.
 - (38) P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Scripta Mater.*, **64**(2011), 1114–1117.
 - (39) H. Y. Kim, T. Fukushima, P. J. S. Buenconsejo and S. Miyazaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **528**(2011), 7238–7246.



金 熙榮

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1998年 韓国科学技術院大学院博士後期課程修了
2001年 東北大学大学院工学研究科講師
2002年 筑波大学大学院数理物質科学研究科講師
2007年 現職

専門分野：マルテンサイト変態および組織制御
◎高温形状記憶合金，生体用超弾性合金，低ヤング率・高強度 Ti 合金の開発と組織制御に関する研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★