

# $\beta$ チタン形状記憶合金における マルテンサイト単結晶の塑性変形挙動

田原正樹\*

## 1. はじめに

生体用金属材料としてのTi合金はその優れた生体適合性と特異な機械的性質により、近年活発に研究開発が行われている<sup>(1)(2)</sup>。特に形状記憶・超弾性を示す $\beta$ 型Ti合金は従来のTi-Ni系合金に替わる新しい生体用形状記憶合金として注目を集めている<sup>(3)-(6)</sup>。Ti-Ni系合金は優れた形状記憶特性を有し、医療分野でも安全に使われているが、Niを多量に含有している。そのため、Niを含まない新たな生体用形状記憶合金が求められており、 $\beta$ -Ti系形状記憶合金の開発が盛んに行われてきた。 $\beta$ -Ti系形状記憶合金における形状記憶効果と超弾性は $\beta$ 相(母相, bcc)と $\alpha'$ 相(マルテンサイト相, orthorhombic)間のマルテンサイト変態とその逆変態によって生じる。これまでにより優れた形状記憶特性の発現を目指した材料設計<sup>(3)(4)</sup>(添加元素の選定や加工熱処理プロセスの最適化など)やマルテンサイト変態に関連する様々な基礎研究<sup>(5)(6)</sup>が行われてきた。現時点における $\beta$ -Ti系形状記憶合金の最も大きな問題の一つはすべり臨界応力(塑性変形開始応力)が低いことである。 $\beta$ -Ti系形状記憶合金においては応力誘起マルテンサイト変態中に塑性変形が容易に生じるため、形状回復歪みが小さくなる<sup>(4)</sup>とともに繰り返し変形による著しい機能劣化が起こってしまう<sup>(7)</sup>。これまでですべり臨界応力の向上を目的として様々な試みが行われてきたが、そもそも $\beta$ -Ti系形状記憶合金において活動する塑性変形モードについての報告は非常に少ない。Ti合金の $\beta$ 相における塑性変形についてはこれまでに単結晶を用いた精緻な研究が多数ある<sup>(8)-(11)</sup>。しかし、通常の形状記憶合金における塑性変形は再配列、もしくは応力誘起したマルテンサイトにおいて生じるため、形状記憶・超弾性の観点からはマルテンサイト相における塑性変形も重要となる。これまでに $\alpha'$

マルテンサイト相における塑性変形機構としては転位すべり<sup>(12)</sup>(バーガースベクトル $\mathbf{b} // \langle 110 \rangle_0$ )と $\{130\}_0 \langle \bar{3}10 \rangle_0$ 変形双晶<sup>(12)-(14)</sup>が数件報告されているのみである。(本稿では下付き'o'と'b'はそれぞれマルテンサイト相と母相を表す。)このように報告例が少ないことの一因として、塑性変形機構の研究に重要となる単結晶試料の作製が $\alpha'$ マルテンサイト相では困難なことが挙げられる。母相単結晶を冷却によりマルテンサイト変態させてもマルチバリエーションからなる自己調整組織を形成するため単結晶は得られない。そこで著者は母相単結晶からの応力誘起変態による $\alpha'$ マルテンサイト単結晶の作製を試みた。一軸応力を負荷することで生成するマルテンサイトバリエーションを一種類に制限する方法であり、これを用いてOtsukaら<sup>(15)</sup>はCu-Al-Ni合金において単結晶マルテンサイトを作製することに成功している。本稿では、このようにして作製した $\alpha'$ マルテンサイト単結晶における塑性変形機構についての著者らの最近の研究<sup>(16)</sup>について紹介する。

## 2. 応力誘起変態による $\alpha'$ マルテンサイト単結晶の作製

室温で $\beta$ 相であり、 $\alpha'$ 相が応力誘起によって生成することが報告<sup>(17)</sup>されているTi-27 mol%Nb合金の単結晶を光学式浮遊帯域溶融法にて作製した。表1及び図1(a)に示すように圧縮方向を変化させた11種類の試験片(2 mm × 2 mm × 5 mm)を用意し、室温にて圧縮試験を行った。試験片側面のうち、隣り合う2面について光学顕微鏡(OM)を用いて圧縮変形中その場観察を行ったところ、全ての試料において応力誘起マルテンサイトによる表面起伏が観察された。例として図2に#3の試料における応力-歪み曲線と変形中の試料表面のOM写真を示す。いずれの試料においても応力誘起したマルテンサイトには内部双晶の起伏は観察されなかった。従

\* 東京工業大学科学技術創成研究院；助教(〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259-R2-27)  
Plastic Deformation Behavior of Single Crystalline Martensite in  $\beta$ -Titanium Shape Memory Alloy; Masaki Tahara (Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)  
Keywords: stress-induced martensitic transformation, shape memory alloy, titanium alloy, slip, deformation twinning, single crystal  
2018年5月7日受理[doi:10.2320/materia.57.345]

表1 実験に用いた11種類の試料についての $\beta$ 相及び応力誘起した $\alpha''$ 相での圧縮軸, 観察された晶癖面と対応するCV,  $\alpha''$ 相のすべり変形開始応力( $\sigma_{slip}$ )<sup>(16)</sup>.

試料番号	$\beta$ 相での圧縮軸	観察された晶癖面	応力誘起したCV	$\alpha''$ 相での圧縮軸	$\sigma_{slip}$ (MPa)
#1	$[\bar{1}28]_b$	$(0.45, 0.57, 0.68)_b$	CV5	$[0.98, 0.06, 0.18]_b$	267
#2	$[\bar{1}25]_b$	$(0.50, 0.52, 0.70)_b$	CV5	$[0.95, 0.09, 0.28]_b$	315
#3	$[\bar{1}48]_b$	$(0.47, 0.51, 0.72)_b$	CV5	$[0.94, 0.17, 0.29]_b$	343
#4	$[\bar{1}23]_b$	$(0.55, 0.51, 0.66)_b$	CV5	$[0.89, 0.14, 0.44]_b$	375
#5	$[\bar{1}34]_b$	$(0.46, 0.45, 0.77)_b$	CV5	$[0.88, 0.21, 0.43]_b$	335
#6	$[\bar{7}811]_b$	$(0.49, 0.52, 0.70)_b$	CV5	$[0.82, 0.04, 0.56]_b$	455
#7	$[001]_b$	$(0.52, 0.49, 0.70)_b$	CV5	—	—
		$(0.54, 0.50, 0.68)_b$	CV6		
#8	$[013]_b$	$(0.49, 0.52, 0.70)_b$	CV5	—	—
		$(0.53, 0.48, 0.70)_b$	CV6		
#9	$[035]_b$	$(0.54, 0.47, 0.70)_b$	CV5	—	—
		$(0.49, 0.48, 0.73)_b$	CV6		
#10	$[\bar{1}211]_b$	$(0.51, 0.50, 0.70)_b$	CV5	—	—
		$(0.46, 0.47, 0.75)_b$	CV6		
#11	$[\bar{1}11]_b$	$(0.69, 0.49, 0.53)_b$	CV2	—	—
		$(0.59, 0.65, 0.47)_b$	CV3		
		$(0.50, 0.48, 0.73)_b$	CV5		

って本合金の応力誘起マルテンサイトプレートは1種類の格子対応バリエーション(Lattice Corresponding Variant, CV)のみで構成されていることがわかる。2面解析により応力誘起マルテンサイトの晶癖面を実験的に求め、これをマルテンサイト変態の結晶学的理論(Phenomenological Crystallographic Theory of Martensitic Transformation, PTMC)により求めた晶癖面と比較することで誘起したマルテンサイトのCVを同定した(表1)。#7~11の試料では複数のCVが同時に生成したが、#1~6の試料では変形の進行に伴いCV5のみが成長し、試料全面がCV5で覆われた。このことは#1~6の試料において、応力誘起変態によりCV5のマルテンサイト単結晶が得られたこと意味している。マルテンサイト単結晶(CV5)となったときの圧縮軸を表1と図1(b)に示す。なお、#1~6の試料のうち、#1と#6の試料では除荷による $\beta$ 相への逆変態は起こらず、応力誘起した $\alpha''$ 相が完全に残留した。組成分析の結果、これら2つの試料ではNbと不純物酸素の濃度が他の試料と比べて低く、マルテンサイト変態温度がやや高かったことが $\alpha''$ 相残留の原因であると考えられる。マルテンサイト変態温度にわずかな差はあるものの、塑性変形挙動には大きな影響を与えないと考え、マルテンサイト単結晶となった#1~6の試料において更に圧縮応力に加え塑性変形(2~3%程度)させた。観察された塑性変形の詳細について次に記す。

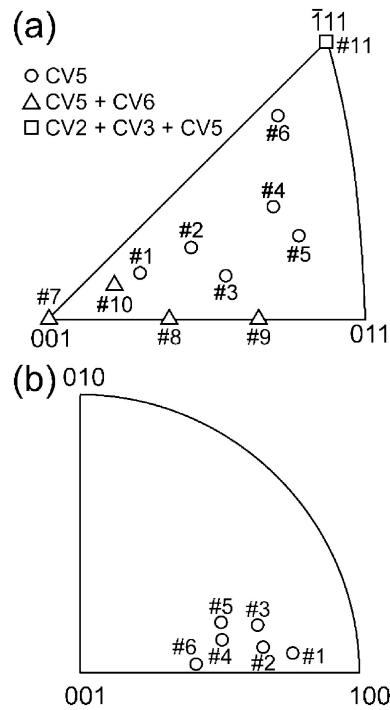


図1 (a)  $\beta$ 相と(b)応力誘起により生成した $\alpha''$ 相単結晶における圧縮軸<sup>(16)</sup>.

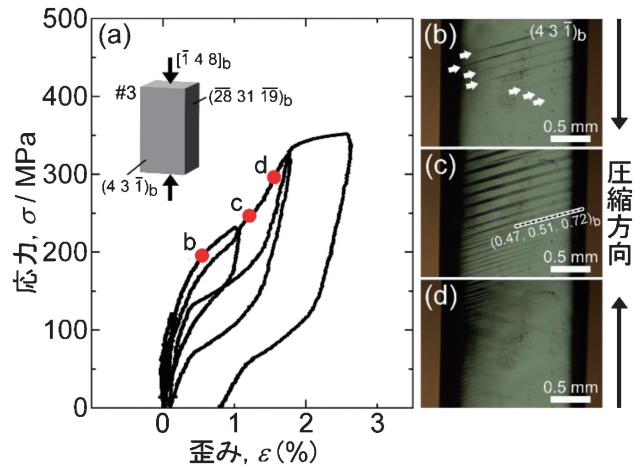


図2 (a)試料#3における応力-歪み曲線。(b)-(d)圧縮変形中のその場OM写真。(a)中のb-dに対応<sup>(16)</sup>。(オンラインカラー)

### 3. $\alpha''$ マルテンサイト単結晶の塑性変形挙動

#### (1) すべり変形

#1~6の全ての試料で図3(a)に示すようなすべり線が観察された。変形中その場OM観察の結果、これらのすべり線は試料全体が $\alpha''$ 相単結晶になった後に導入され、除荷による逆変態後もそのまま残留していることがわかった。多くのすべり線が波状であったが、試料エッジ部分の比較的直線であったすべり線(図3(b))を用いて2面解析を行い、 $\alpha''$ 相単結晶試料におけるすべり面を同定した。#1~6の試料において観察されたすべり面を大円として001<sub>0</sub>ステレオ投影図に示す(図4(a))。様々なすべり面が観察されたがそれらは

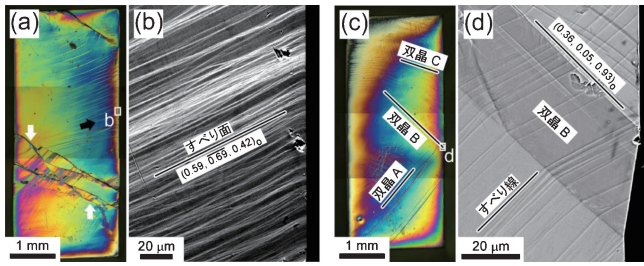


図3 圧縮変形後の試料#4(a, b)と試料#1(c, d)における組織観察結果. (a, c)微分干渉 OM 写真と(b, d)走査電子顕微鏡写真<sup>(16)</sup>.

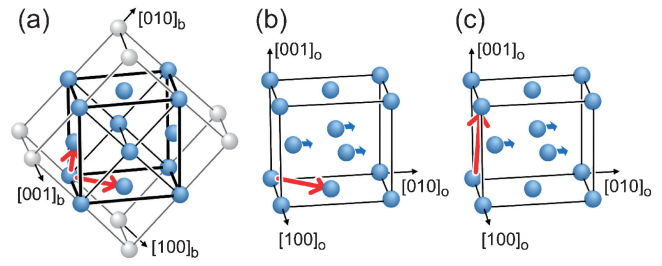


図5 (a)<111><sub>b</sub>すべり, (b)[110]<sub>o</sub>すべり, (c)[101]<sub>o</sub>すべりのバーガースベクトル<sup>(16)</sup>.

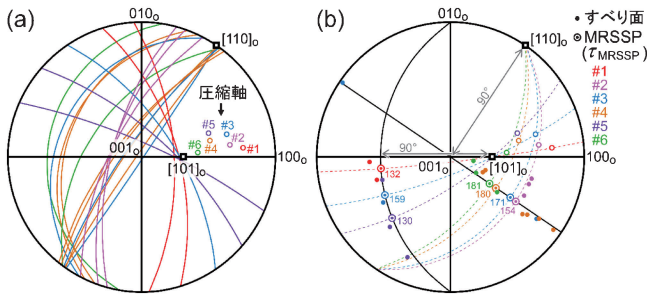


図4  $\alpha''$ 相におけるすべり変形についてのトレース解析の結果. (a)観察されたすべり面. (b)MRSSPと $\tau_{MRSSP}$ (単位はMPa)<sup>(16)</sup>.

いずれも[110]<sub>o</sub>晶帯もしくは[101]<sub>o</sub>晶帯に属していた. このことはこれらの2つの晶帯軸がすべり方向であることを意味している. 主に#2, 4, 6の試料では[110]<sub>o</sub>すべりが, #1, 5の試料では[101]<sub>o</sub>すべりが観察された. いずれのすべり方向も $\beta$ 相へ逆変態させた場合, $\beta$ 相におけるすべり方向である<111><sub>b</sub>に対応する. 観察されたすべり線が波状を呈していたこと, 後述する塑性変形応力の方位依存性とあわせて考えると, $\alpha''$ 相のすべり変形は母相である $\beta$ 相のすべり変形の特徴を強く引き継いでいることが示唆される.

図4(b)の001<sub>o</sub>ステレオ投影図中に各試料における圧縮軸とすべり方向([110]<sub>o</sub>もしくは[101]<sub>o</sub>)を結ぶ大円を破線で示す. 各すべり方向から90°の角度をなす大円とこの破線の交点が最大分解せん断応力面(Maximum Resolved Shear Stress Plane, MRSSP)の極点に対応する. [110]<sub>o</sub>すべりにおいては観察されたすべり面とMRSSPとのばらつきは大きい, [101]<sub>o</sub>すべりのすべり面はMRSSPから比較的近くに位置していた. 応力-歪み曲線から決定した $\alpha''$ 相のすべり変形開始応力(表1の $\sigma_{slip}$ )を用いてMRSSPへの分解せん断応力( $\tau_{MRSSP}$ )を求め, 図4(b)にプロットした. [110]<sub>o</sub>すべりにおいては圧縮軸が[001]<sub>o</sub>に近づくほど $\tau_{MRSSP}$ が大きくなる方位依存性( $\tau_{MRSSP}^{\#2} < \tau_{MRSSP}^{\#3} < \tau_{MRSSP}^{\#4} < \tau_{MRSSP}^{\#6}$ )が認められた. 同様の現象はTi合金の $\beta$ 相をはじめ, 多くのbcc金属において見出されており, らせん転位の芯構造に起因した方位依存性(圧縮変形の場合: 双晶方向<001><sub>b</sub>, 反双晶方向<110><sub>b</sub>)として理解されている<sup>(10)(11)</sup>.  $\alpha''$ 相の[110]<sub>o</sub>すべりにおいては, $\tau_{MRSSP}$ が最も低い#2では $\beta$ 相での圧縮軸が[001]<sub>b</sub>に近く, $\tau_{MRSSP}$ が高くなった#3, 4, 6の圧縮軸は[011]<sub>b</sub>もしくは[ $\bar{1}11$ ]<sub>b</sub>に近づいている(図1(a)). 従って,

$\alpha''$ 相における $\tau_{MRSSP}$ の異方性はbcc金属におけるそれと同様の機構で発現した可能性が高いと考えられる.

上述のように $\alpha''$ 相単結晶の圧縮試験で活動した2つのすべり系は $\beta$ 相へ逆変態させると<111><sub>b</sub>すべりに対応する. また, $\alpha''$ 相において観察されたすべり変形の特徴の多くが $\beta$ -Ti合金をはじめとしたbcc金属のそれと一致した. 本合金の $\alpha''$ マルテンサイト相はorthorhombicではあるが, $\beta$ 相からの格子変形歪みが小さく, その結晶構造は比較的bccに近い<sup>(17)</sup>. そのため, $\beta$ -Ti合金で報告されている<111><sub>b</sub>すべりに対応するすべり変形が活動したものと考えられる.

観察された2つのすべり系のうち, [110]<sub>o</sub>すべりはこれまでに報告<sup>(12)</sup>があるが, [101]<sub>o</sub>すべりは本研究で初めて見出されたものである. 図5に $\beta$ 相の<111><sub>b</sub>すべりと $\alpha''$ 相の[110]<sub>o</sub>すべり, [101]<sub>o</sub>すべりのバーガースベクトルを示す. [101]<sub>o</sub>すべりのバーガースベクトルは $\alpha''$ 相における底面((001)<sub>o</sub>面)のシャッフリング方向<010><sub>o</sub>と直交するため, 完全転位のバーガースベクトルの大きさは<111><sub>b</sub>すべりや[110]<sub>o</sub>すべりと比較して2倍程度になる. このように大きなバーガースベクトルを有する完全転位が活動するとは考えにくい. 変形後の単結晶試料(除荷後も $\alpha''$ 相が残留した試料#1)を用いて詳細な透過電子顕微鏡観察を行ったところ, この完全転位は2本の部分転位に分解し, 部分転位間には $\alpha''$ 相のシャッフリング位相が反転した面欠陥が形成していることがわかった.

## (2) 双晶変形

いずれの $\alpha''$ 相単結晶においても主たる塑性変形機構は転位すべりであったが, 試料#1においてのみ複数の変形双晶も観察された(図3(c)). 2面解析により $K_1$ 面(双晶面)を同定したところA~Cの3種類の双晶が形成していることがわかった. 双晶Aと双晶Cの $K_1$ 面はそれぞれ( $\bar{1}30$ )<sub>o</sub>と(130)<sub>o</sub>であったことからこれらの双晶はこれまでに報告されている{130}<sub>o</sub>< $\bar{3}10$ ><sub>o</sub>双晶<sup>(12)-(14)</sup>と一致する. 一方, 双晶Bの $K_1$ 面は(103)<sub>o</sub>となった(図3(d)). これまでに(103)<sub>o</sub>を $K_1$ 面とするような双晶はチタン合金の $\alpha''$ 相をはじめ, orthorhombic構造を有する他の金属(Ti-Ni系合金のB19マルテンサイト相や $\alpha$ -U)でも報告されていない. そこで本研究で新しく発見したこの変形双晶(双晶B)について, その他の双晶要素( $\eta_1, K_2, \eta_2, s$ )を図6に示すように実験的方法<sup>(18)</sup>によって決定した. 隣り合う2面について双晶変形による試料表面の傾きを求め, マトリクス(M)と双晶(T)部分の試

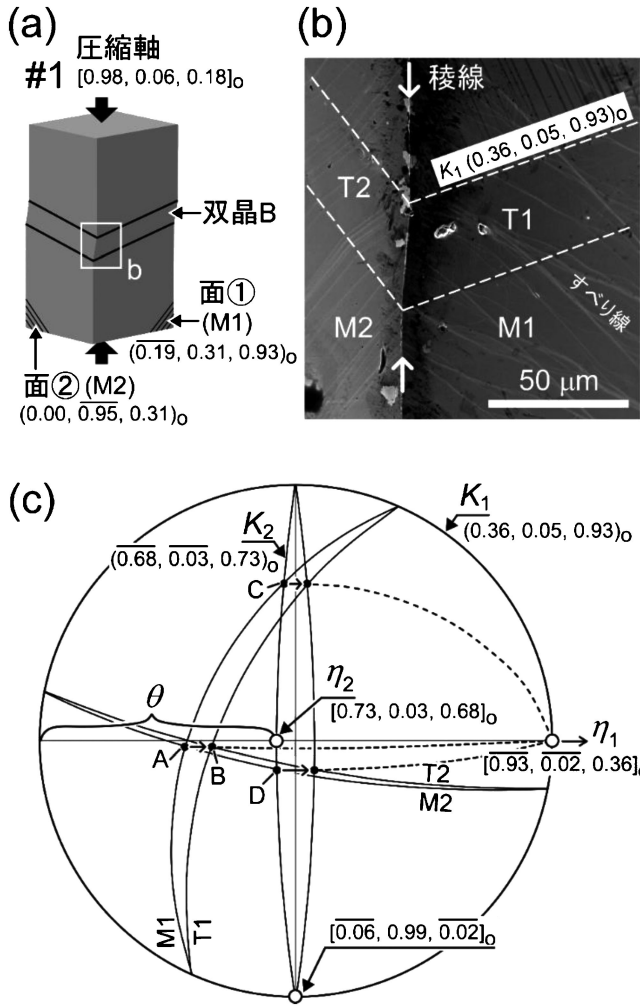


図6 試料#1で観察された双晶Bの双晶要素の同定<sup>(16)</sup>。

料表面をステレオ投影図(投影面は  $K_1$  面)に大円として描いた(図6(c))。双晶変形に伴うせん断により、点Aは点Bへと移動している。ステレオ投影図から  $\eta_1$ ,  $K_2$ ,  $\eta_2$  を決定し、角度  $\theta$  から  $s$  を求めたところ ( $s = 2 \cot \theta$ )、以下になった:  $\eta_1 = [\bar{3}01]_o$ ,  $K_2 = (\bar{1}01)_o$ ,  $\eta_2 = [101]_o$ ,  $s = 0.3327$ 。

除荷後の試料#1を室温から373 Kまで加熱したところ、 $\beta$ 相への逆変態に伴う起伏が確認されたが、すべり線や変形双晶の起伏には変化がなかった。 $\beta$ 相と $\alpha''$ 相(CV5)の格子対応から双晶Bの $K_1$ 面である $(103)_o$ を元の $\beta$ 相へ変換したところ、 $(3\bar{3}2)_b$ となる。従って本研究で発見した $\{103\}_o \langle \bar{3}01 \rangle_o$ 双晶も既に報告されている $\{130\}_o \langle \bar{3}10 \rangle_o$ 双晶<sup>(12)-(14)</sup>(双晶A, C)と同様に $\beta$ 相の $\{332\}_b \langle 11\bar{3} \rangle_b$ 双晶に対応するものであることがわかる。また、 $\{130\}_o \langle \bar{3}10 \rangle_o$ 変形双晶の形成には複雑な構造シャッフルが必要であることが指摘されているが<sup>(13)</sup>、本研究で見出した $\{103\}_o \langle \bar{3}01 \rangle_o$ 双晶の場合は $\eta_1$ 方向がマルテンサイトの底面シャッフルリング方向(= $010$ )<sub>o</sub>)と直行するため、 $\{130\}_o \langle \bar{3}10 \rangle_o$ 双晶以上により複雑な構造シャッフルが必要であることが予想される。従って $\{103\}_o \langle \bar{3}01 \rangle_o$ 双晶の形成機構の解明のためには双晶界面近傍の詳細な組織観察をはじめとしたさらなる研究が必要となる。

#### 4. おわりに

本稿では $\beta$ -Ti系形状記憶合金の $\alpha''$ マルテンサイト相単結晶における塑性変形挙動を紹介した。これまでに多結晶で報告されていた転位すべりと変形双晶に加え、新たに2つの塑性変形モードを発見することができた。しかし、本研究では試料のマクロな塑性変形として観察されたものを取り扱った。応力誘起変態中の晶癖面の移動に伴うすべり変形など、より形状記憶・超弾性特性に直結するであろうミクロな塑性変形挙動の解明が今後の重要な課題である。

本稿で紹介した研究は東京工業大学細田秀樹教授、稲邑朋也教授のご指導、ご助言のもと院生の岡野奈央氏(現 新日鐵住金)と共同で遂行されました。また本研究は科学研究費補助金(若手B 26870194, 若手A 17H04959, 基盤S 26220907, 基盤B 15H04143)および日本チタン協会チタン研究助成の支援により実施されました。ここに深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- (1) M. Niinomi: Mater. Sci. Eng. A, **243**(1998), 231-236.
- (2) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro: Mater. Sci. Eng. A, **243**(1998), 244-249.
- (3) S. Miyazaki, H. Y. Kim and H. Hosoda: Mater. Sci. Eng. A, **438-440**(2006), 18-24.
- (4) H. Y. Kim and S. Miyazaki: Mater. Trans., **56**(2015), 625-634.
- (5) T. Inamura, J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: Philos. Mag., **87**(2007), 3325-3350.
- (6) Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater., **56**(2008), 3088-3097.
- (7) M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater., **57**(2009), 2461-2469.
- (8) S. Hanada and O. Izumi: Metall. Trans. A, **11**(1980), 1447-1452.
- (9) S. Hanada, M. Ozeki and O. Izumi: Metall. Trans. A, **16**(1985), 789-795.
- (10) K. Hagihara, T. Nakano, H. Maki, Y. Umakoshi and M. Niinomi: Sci. Rep., **6**(2016), 29779.
- (11) Y. Kamimura, S. Katakura, K. Edagawa, S. Takeuchi, S. Kuramoto and T. Furuta: Mater. Trans., **57**(2016), 1526-1534.
- (12) H. Tobe: Ph. D thesis, University of Tsukuba (2012).
- (13) H. Tobe, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater., **64**(2014), 345-355.
- (14) E. Bertrand, P. Castany, Y. Yang, E. Menou and T. Gloriant: Acta Mater., **105**(2016), 94-103.
- (15) K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto and K. Shimizu: Acta Metall., **24**(1976), 207-226.
- (16) M. Tahara, N. Okano, T. Inamura and H. Hosoda: Sci. Rep., **7**(2017), 15715.
- (17) H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater., **54**(2006), 2416-2429.
- (18) A. B. Greninger and A. R. Troiano: Trans. AIME, **185**(1949), 590-598.



田原正樹

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2011年3月 筑波大学大学院数理物質科学研究科博士後期課程修了  
 2011年4月 東京工業大学精密工学研究所 助教  
 2016年4月 現職  
 専門分野: 金属組織学, 形状記憶合金  
 ◎Ti系合金を中心に新規形状記憶合金の研究開発に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★