TEM内その場観察による ベータ型チタン合金の変形挙動解析

小野瀬 航平¹・倉本 繁^{2*}・鈴木 拓哉³・Ya-Ling CHANG⁴
仲川 枝里⁴・大村 孝仁^{4,5}・岩本 知広²

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 69, No. 5 (2019), 273–280
© 2019 The Japan Institute of Light Metals

Analysis of deformation behavior in beta titanium alloys using TEM in-situ observation

Kohei ONOSE¹, Shigeru KURAMOTO^{2*}, Takuya SUZUKI³, Ya-Ling CHANG⁴
Eri NAKAGAWA⁴, Takahito OHMURA^{4,5} and Chihiro IWAMOTO²

Deformation behavior has been studied in a multifunctional beta titanium alloy, Gum Metal, using in-situ nanopillar-compression tests in transmission electron microscope in comparison with a conventional beta titanium alloy, beta III. In-situ observations for dislocation activity and phase transformation during compression test of solution treated samples have been performed in bright-field and diffraction modes. Distinct contrast of dislocations has not been observed during the tests in bright field mode, however subtle contrast change, which might be related to dislocation motion, has been observed in localized areas of the Gum Metal specimen. In the diffraction mode, pre-existing diffraction from omega phase decreased, and diffraction from alpha double prime phase increased with increase amount of plastic deformation. In addition, a pillar of Gum Metal with large length-to-thickness ratio showed a large amount of pseudoelastic deformation after unloading. These results have been discussed in relation to deformation mechanisms in these beta titanium alloys.

(Received November 22, 2018 Accepted February 8, 2019)

Keywords: titanium alloy; dislocation; martensitic transformation; in-situ observation; pseudoelasticity

1. 緒 言

ゴムメタルは体心立方構造を持つβ型チタン合金であり、基本的にTi₃(Nb,Ta,V)+(Zr,Hf)+Oと表される組成で、組成平均の価電子数e/aが約4.24、DV-Xαクラスター法による結合次数Boが約2.87、Md値が約2.45 eVの3つのパラメータを満たす組成の合金である^{1),2)}。ゴムメタルは溶体化処理材でも低ヤング率かつ高強度であるが、強冷間加工を施すことによって、さらに低ヤング率化、高強度化するとともに、超塑性特性、超弾性特性、インバー特性、エリンバー特性といった数々の特性を有するようになることが知られており、これらの特性はゴムメタルの特殊な塑性変形機構^{3)~5)}に起因して発現するものと考えられている。ゴムメタルの塑性変形機構については、理想強度自体が低下することと、転位運動抑制により塑性変形が阻害されることによって、理想強度

レベルで断層を断続的に形成していく非転位型の塑性変形機構が発現すると考えられてきた。一方で、ゴムメタルの塑性変形は熱活性化過程に支配されているため、非転位型ではなく一般的な金属と同様の転位機構により進行するという見解も圧縮試験の結果から得られている。現時点では、変形時の転位の直接観察はほとんどされておらず変形機構の解明には至っていない^{6),7)}。

これまでの研究として、WitheyらによるTEM内その場ナノインデンテーション⁸⁾およびTEM内その場ナノピラー圧縮試験⁹⁾を用いた検討がある。これらの検討から、ゴムメタルの塑性変形が理想強度レベルで生じることが直接観察され、その変形の際に特定の局所領域において連続的な結晶回転が生じることが認められたが、変形時の転位の直接観察はされていない。これとは別に変形時の転位の直接観察がされた報告例^{10)~12)}もあるが、これらの報告例においては、ゴ

¹ 茨城大学大学院 (日立市) [現在: 株式会社日立パワーソリューションズ] Graduate School, Ibaraki University (Hitachi-shi, Ibaraki) [Present: Hitachi Power Solutions Co., Ltd.]

² 茨城大学 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1) Ibaraki University (4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

³ 物質・材料研究機構 (つくば市) [現在: 高周波熱錬株式会社] National Institute of Materials Science (Tsukuba-shi, Ibaraki) [Present: Neturen Co., Ltd.]

⁴ 物質・材料研究機構 (つくば市) National Institute of Materials Science (Tsukuba-shi, Ibaraki)

⁵ 九州大学 (福岡市) Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)

* 責任著者 E-mail: shigeru.kuramoto.11@vc.ibaraki.ac.jp

ムメタルとは合金組成が異なる試料を用いていたり、平均組成がゴムメタルと同一でも、大きなマクロ偏析を有する試料を用いている可能性がある。Ti-Nb系合金においては、わずかな組成の違いがベータ相の安定性を変化させ、変形機構やマルテンサイト変態温度に大きな影響を与えることが報告されており^{13)~17)}、均一な合金組成を有する試料を用いて評価することが重要である。一方、比較的高温かつ長時間の焼結条件とした粉末冶金プロセスを適用することにより、マクロ偏析の問題を回避したゴムメタルを試料とした検討においても、転位機構による変形が示唆される実験結果も報告されている^{18), 19)}。

本研究では、ゴムメタルおよび同じbcc構造を有する β 型チタン合金である β III (Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn) 合金を対象として、変形をナノスケールでリアルタイムに観察をすることができ、TEM内その場圧縮試験を行い、転位の挙動や相変態等の観点からゴムメタルの塑性変形機構を調査した。なお、一般的に使用されるゴムメタルは加工材であるが、本研究ではゴムメタルの基本的な塑性変形機構を明らかにするため、溶体化処理材に焦点を当てて研究を行った。

2. 実験方法

ゴムメタル (Ti-35.9Nb-2.04Ta-2.74Zr-0.33O (mass%)) と β III合金 (Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (mass%)) に溶体化処理 (900°C, 30min, 水焼き入れ) を施した。これらの試料のbcc相の安定性の指標となるMo当量は、それぞれ7, 9であり、ゴムメタルの方が若干bcc相の安定性が低い。鍛造方向と垂直な面を湿式研磨 (#80~#2000) および電解研磨により鏡面とし、TSL社製OIMとJEOL社製JSM-7000F (電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)) を用いて方位解析を行った。

本研究においては、まずナノインデンテーションを用いて、ゴムメタル溶体化処理材の変形挙動に及ぼす負荷速度と結晶方位の影響を調査した。EBSDを行った試料に対して、ナノインデンテーションを行った。ナノインデンテーションはHysitron社製TI 950 TriboIndenterを使用し、室温にて荷重制御によりインデントを行った。測定面は $\{111\}$ 面および $\{100\}$ 面とし、1つの結晶粒内で各条件最低10点以上インデントを行った。

TEM内その場圧縮試験に関しては、JEOL社製FIB加工装置 (JIB-4000やJEM-9320FIB) を用いて、圧縮面が (001) 、圧縮方向が $[00\bar{1}]$ 、になるような、厚さ100nm程度のピラーを作製した。その後、作製したピラーに対して、TEM内そ

の場圧縮試験を変位制御により行った。圧縮試験はJEOL社製JEM-2010F (電解放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM)) 内でHysitron社製PI 95 TEM PicoIndenterを使用した。圧縮試験後、上記のFE-TEMや、JEOL社製JEM-2010 (透過型電子顕微鏡 (TEM)) を用いて、圧縮試験後のピラーの観察を行った。Table 1に各ピラーの試験条件を示す。

3. 実験結果

3.1 ナノインデンテーション

ナノインデンテーションにより、ゴムメタル溶体化処理材の $\{111\}$ 面に2種類の荷重負荷速度 ($5\mu\text{N/s}$, $500\mu\text{N/s}$) にてインデントした際の荷重-変位曲線をFig. 1に示す。ナノインデンテーションでは、負荷過程において、約 $150\mu\text{N}$ 付近および約 $300\mu\text{N}$ 付近で変位バースト (pop-in) が生じた。ナノインデンテーションでは、試験を荷重制御で行っており、このような変位バーストは、変形抵抗の急激な低下を表している。pop-in以降の塑性変形域では変形速度依存性が確認され、負荷速度が小さい場合に、同一の荷重に対する深さがより深くなる傾向が見られた。ナノインデンテーションを用いて、ゴムメタル溶体化処理材の変形挙動に及ぼす負荷速度と結晶方位の影響を調査した結果をFig. 2に示す。 $\{111\}$ 面および $\{100\}$ 面に関して、それぞれ2つの結晶粒で複数回の測定を行った結果をエラーバーとともに示す。大きい負荷速度でインデントした場合、小さい負荷速度でインデントした場合よりもナノ硬さの値が大きくなっている傾向も認められ

Fig. 1 Load-displacement curves during nanoindentation in solution-treated Gum Metal.

Table 1 Conditions of in-situ TEM compression test.

	Gum Metal Pillar 1	Gum Metal Pillar 2	Gum Metal Pillar 3	β III alloy Pillar 4	β III alloy Pillar 5
Pillar height [nm]	780	400	1400	550	620
Max displacement [nm]	200	200	500	200	250
Loading rate [nm/s]	1	1	1	1	1.25
Unloading rate (0–20 s) [nm/s]	2	2	5	2	2.5
Unloading rate (20–30 s) [nm/s]	16	16	40	16	20
Compression direction	$[00\bar{1}]$	$[00\bar{1}]$	$[00\bar{1}]$	$[00\bar{1}]$	$[00\bar{1}]$
Observation plane	(100)	(110)	(100)	(110)	(110)
Observation mode	Bright field	Diffraction	Bright field	Bright field	Diffraction

Fig. 2 Effect of deformation rate on nanohardness for four grains with surface orientation of {111} or {100} in solution-treated Gum Metal.

る。これは、ゴムメタル溶体化処理材の塑性変形が何らかの熱活性化過程に支配されていることを示唆しているが、負荷速度が小さい場合は測定データのばらつきが大きく、これらのデータから変形機構を推測することは困難である。本研究ではこの現象についてこれ以上の検討は行わないが、今後検証の必要がある。なお、測定面方位の違いはナノ硬さには大きな影響を及ぼしていないことがわかる。Fig. 1に示される通り、ゴムメタルにおいて明瞭なpop-inが観察されることから、ゴムメタル溶体化処理材においては転位の生成や増殖がpop-inの発生に寄与している可能性も考えられ、これを以下のTEM内その場観察により検討する。

3.2 公称応力-変位曲線

TEM内その場圧縮試験によって得られたゴムメタル溶体化処理材（ピラー1, 2）の公称応力-変位曲線をFig. 3(a)に、 β III合金溶体化処理材（ピラー4, 5）の公称応力-変位曲線をFig. 3(b)に示す。ゴムメタルのピラー3に関しては、他のピラーと比較して非常に小さい応力レベルで変形が生じ、試験後の形状観察から圧縮変形が適切に行われていなかったため、ここでは示していない。ただし、ピラー3は特殊な変形挙動を示したため、考察の項でそれに関して記述する。

ピラー1, 2は、圧子の押し込み深さが約70nmになると、公称応力-変位曲線の傾きが緩やかになることから、ここで変形機構が弾性変形から塑性変形に移行したと考えられる。さらに、塑性変形が進行していくにつれ、圧縮応力が徐々に増加していることがわかる。これは、加工硬化の影響であると考えられる。塑性変形開始応力は約1.4~1.8GPa、塑性変形が開始する前の弾性変形量は約10%であり、Witheyらの結果⁹⁾とほぼ同等の値となっている。このときピラーに発生する最大せん断応力は圧縮応力の約0.5倍として概算すると、0.7~0.9GPaである。ゴムメタルの理想せん断強度は約1.8GPaであり、一般的に平均応力の3倍程度の応力集中が試料内に発生することを考慮すると、かなり大きなせん断応力レベルで塑性変形が開始していることを確認できる。なお、ゴムメタル溶体化処理材ではナノインデンテーションで見られたpop-inに対応する現象は生じない。このことから、今回のゴムメタル溶体化処理材の変形条件においては急激な転位の生成や増殖が起こりにくいものと考えられる。

一方、Fig. 3(b)に示した β III合金溶体化処理材の公称応

Fig. 3 Stress-displacement curves during in-situ compression tests. (a) Results of Gum Metal. (b) Results of β III alloy.

力-変位曲線からは、応力が急激に低下し、データが不連続になっている現象が多数見られる。この現象はpop-inに対応するものであり、転位の急激な生成や増殖による塑性変形の発現を示唆する。なお、 β III合金の変形応力はゴムメタルに比べて低い値を示すことも明らかである。

Fig. 3の結果からは、 β III合金溶体化処理材においては、転位の生成や増殖に伴い塑性変形が進行していくことが予想される。一方、ゴムメタル溶体化処理材ではpop-inが生じなかったことから、急激な転位の生成や増殖が起こりにくいことが予想される。

3.3 明視野像モードでの観察結果

Fig. 4に圧縮試験中のゴムメタル溶体化処理材（ピラー1）の明視野像を示す。Fig. 4(a)に矢印で示した線状のコントラストは、圧縮試験前に観察位置をずらしたところ、コントラスト形状が変わったことから、転位ではなく、バンドコンターであると考えられる。圧縮中に転位の明瞭な線状のコントラストは観察されなかったが、最初にFig. 4(b)の丸で囲んだ領域で変形が集中し、この領域で数十nm程度のコントラストの遷移が観察された。これが転位の運動に対応したコントラスト変化である可能性もあるが、ここで観察された転位のようなコントラストは、過去にWitheyらによって観察された転位⁸⁾と比較すると、約1/10程度の非常に小さいことが確認された。このようなコントラスト変化は、試験開始直後に丸で囲んだ先端部で変形し、さらに圧縮をしていくこ

Fig. 4 Bright field images of Gum Metal (pillar 1) during compression. (a) d (Displacement of indenter)=50 nm. (b) d =100 nm. (c) d =150 nm. (d) d =200 nm.

Fig. 5 Bright field images of β III alloy (pillar 4) during compression. (a) d =0 nm. (b) d =50 nm. (c) d =100 nm. (d) d =200 nm.

とにより、ピラー中心部や根元部にも生じる様子が観察されたが、その詳細については本研究の範囲内で明らかにすることができなかった。

Fig. 5に圧縮試験中の β III合金溶体化処理材（ピラー4）の明視野像を示す。Fig. 5(a)でピラー全体に黒いコントラストが観察された。このコントラストが何によるものであるかは明らかにできていないが、おそらくFIB加工によるピラーへのダメージや ω 相によるコントラストだと思われる。 β III合金溶体化処理材においてもゴムメタル溶体化処理材と同様に、試験開始直後にピラー先端部で変形し、さらに圧縮をしていくことにより、ピラー中心部や根元部にも変形が生じる

Fig. 6 Bright field images of top of pillar of β III alloy (pillar 4) during compression. (a) Before a line like dislocation is observed. (b) After a line like dislocation was observed.

Fig. 7 Example of diffraction pattern when electron beam is incident on β -type titanium alloy from $\langle 110 \rangle$.

Fig. 8 Diffraction pattern of Gum Metal (pillar 2) during compression.

様子が観察された。転位の明瞭なコントラストの観察は困難であったが、Fig. 5(b)の丸で囲んだ領域で転位の運動と思われるコントラストの遷移が観察された。Fig. 6に圧縮中の β III合金溶体化処理材（ピラー4）の先端部の明視野像を示す。丸で囲んだ領域において、転位と思われるコントラストが、Fig. 6(a)では観察されていないが、Fig. 6(b)では観察された。

Fig. 9 Bright field image and diffraction pattern of Gum Metal (pillar 2) after compression test.

3.4 電子線回折モードでの観察結果

Fig. 7に、 β 型チタン合金に電子線を〈110〉から入射したときの電子線回折図形における各相の回折スポットの位置を示す。本研究では、電子線の入射方向と圧縮軸が垂直となっており、変形に伴う相変化を電子線回折図形の変化として捉えることが可能となる。

Fig. 8に圧縮中のゴムメタル溶体化処理材（ピラー2）の電子線回折図形を示す。Fig. 8(a)～(f)はFig. 3中に矢印で示した箇所にそれぞれ対応している。圧縮前のFig. 8(a)では、母相である β 相のほかに ω 相からの回折と応力誘起マルテンサイト相である α'' 相からの回折が見られ、回折強度は α'' 相よりも ω 相からの回折が強い。圧縮試験前から α'' 相および ω 相が観察された理由としては、湿式研磨による加工層が電解研磨で除去できなかった可能性やFIBによるダメージの影響等も考えられる。圧縮変形が進行していくと徐々に ω 相からの回折が弱くなる一方で、 α'' 相からの回折が強くなるのがFig. 8(b)～(d)から観察された。これは、変形に伴い、 β 相から α'' 相への応力誘起マルテンサイト変態が生じ、 ω 相は β 相に逆変態した結果であると考えられる。したがって、Fig. 4(c), (d)で見られる黒色のまだら模様のコントラストは、 α'' 相の可能性もある。この点については、今後さらに様々な回折条件でのその場変形観察実験を実施することにより、明らかにすることが可能であろう。また、Fig. 8(e), (f)で、回折強度が全体的に徐々に弱くなっていくこ

Fig. 10 Diffraction pattern of β III alloy (pillar 5) during compression.

とが観察されたが、これは、変形の進行により入射条件が変化したこと、ピラー先端部が観察位置となるように制限視野絞りを入れて観察を行ったため、時間の経過に伴い圧力が制限視野内に侵入したこと、などが原因として考えられる。

Fig. 9に圧縮試験終了後のゴムメタル溶体化処理材（ピラー2）の明視野像と電子線回折図形を示す。Fig. 9(a)の試験片中央部(b)と先端部(c)の電子線回折図形をそれぞれFig. 9(b), (c)に示す。Fig. 9(b)から、試験後には β 相からの回折が主に認められ、入射方向を軸とした結晶回転が若干生じていることがわかる。またFig. 9(c)から、ピラー先端部での塑性変形の集中に対応して大きな結晶回転が観察された。このような傾向は、ピラー2だけでなく、本研究で用いたすべてのピラーで見られる傾向であった。

Fig. 10に圧縮中の β III合金溶体化処理材（ピラー5）の電子線回折図形を示す。Fig. 10(a)～(f)はFig. 3中に矢印で示した箇所にそれぞれ対応している。圧縮前のFig. 10(a)では、母相である β 相のほかに ω 相からの回折が観察された。Fig. 10(a)～(c)まで、電子線回折像はほとんど変わらないが、降伏直前のFig. 10(d)では、 α'' 相からの回折が観察された。この結果から、 β III合金溶体化処理材もゴムメタル溶体化処理材と同様に、 β 相から α'' 相への応力誘起マルテンサイト変態が生じたと考えられる。 α'' 相からの回折は微弱ながらFig. 10(e)まで続くが、pop-in直後のFig. 10(f)では消滅している。これは、pop-in時に α'' 相から β 相へ逆変態が生じたことや、結晶回転が生じたことにより電子線の入射方向に対して α'' 相が回折条件を満たさなくなったことなどが考えられる。

4. 考 察

本研究では、bcc構造を有するゴムメタルおよび β III合金の溶体化処理材を対象として、TEM内その場圧縮試験を行い、これらの合金の塑性変形挙動を調査した。事前にゴムメタルのナノインデンテーションを用いた変形挙動の調査を行い、その際に認められたpop-inとの対応にも着目しながら、

その場圧縮試験を実施し、変形中の転位の運動や相変態挙動の調査を行った。その結果、転位の運動に関しては明瞭な実験的証拠を得ることができなかったが、変形中の相変態に関しては、電子線回折の結果からある程度の情報を得ることができた。ここでは、pop-inに関連する変位バースト現象、変形中の転位の運動、相変態の塑性変形への寄与に関して考察を行う。

まず、pop-inに関して変形条件や試料による発生挙動の違いを考える。Fig. 1に見られるように、ゴム金属のナノインデンテーションにおいては、明瞭なpop-inが認められた。ここに示した結果は $\{111\}$ 面に関するものであるが、 $\{100\}$ 面に関しても、発生する荷重レベルは異なるもののpop-inの発生が認められた。このようなpop-inは、具体的な変形機構を特定することはできないが、この発生とともに大規模な塑性変形が生じたことを示唆するものである。また、pop-in発生後に荷重-変位関係に速度依存性が認められることから、pop-in発生前は弾性変形のみが生じ、その後は塑性変形が生じていることは間違いないと考える。しかし、その場変形観察の結果からは、ゴム金属の応力-変位曲線上にpop-inは生じず (Fig. 3(a))、明視野像観察のビデオにも大規模な塑性変形開始に伴う現象を認めることはできなかった。これは、Witheyらの過去の報告結果⁹⁾とも一致する。一方、 β III合金の応力-変位曲線上にはpop-inと類似の現象と思われる応力の急激な低下が明瞭に認められた (Fig. 3(b))。本研究において、 β III合金のナノインデンテーションは実施していないが、Fig. 3(b)の結果から、ゴム金属と同様のナノインデンテーション試験を実施すれば、pop-inが生じる可能性が高い。

TEM内その場圧縮試験では、試験を変位制御で行っているため、pop-inは急激な応力の低下として発現するが、ナノインデンテーションでは、試験を荷重制御で行っているため、変位バーストとして発現し、どちらの場合も変形抵抗の急激な低下を表している。ゴム金属と β III合金の応力-変位曲線を比較すると、ゴム金属の方が比較的大きな加工硬化を示しており、これが変形の局所化を抑制し、pop-inの発生を阻害したことも考えられる。また、ナノインデンテーションにおいては、転位密度の低い領域に転位を発生させるために大きな応力が必要となり、結果としてある臨界応力に達したときにpop-inが生じることが考えられる。これに対し、ピラーの変形では、FIBによるピラー形状への加工の際に導入された転位やその他の欠陥が存在することにより、それらが低応力で塑性変形の開始を可能とするために、結果として塑性変形が徐々に生じてpop-inが生じにくかった可能性も考えられる。しかし、ピラーの変形においてゴム金属では観察されなかったpop-inが β III合金において観察されたことは、そのような試験条件の違いだけでなく、合金組成の違いの方が大きな影響を有していることを示唆している。

次に、ピラーの変形中に観察された転位のようなコントラストについて考察する。TEM内その場圧縮試験は、変形中の転位の運動を直接観察できる非常に有効な実験手法であり、これまでにbcc結晶構造を有する鉄鋼材料において、塑性変形に伴う転位の運動を明瞭に捉えることに成功してきた^{20)~22)}。しかしながら、本研究においてはわずかに β III合金中で転位のようなコントラストが認められただけであっ

Fig. 11 Bright field images of pillar 3. (a) immediately after, (b) 4s after, (c) 15s after and (d) 30s after the unloading.

Fig. 12 Bright field images of Gum Metal (pillar 3) after compression test. (a) overall view of the pillar. (b) root of the pillar.

た (Fig. 6)。鉄鋼材料のピラー変形においては、100nmのピラーの幅全体に広がり、移動する転位が明瞭に観察されている。また、ナノインデンテーションにより塑性変形を与えたゴム金属においても、100~200nmの範囲にわたり明瞭なコントラストを有する転位の存在が確認されている。当初、本研究においても、その場変形観察によって同様の転位のコントラストを観察することを予想して実験を進めたが、Fig. 4, Fig. 5に示す通り、ゴム金属と β III合金の双方において、予想とは異なり明瞭な転位のコントラストを観察することが困難であった。また、圧縮変形後のピラーを、2軸傾斜ホルダーで回折条件を変化させながら観察してみたが、それでも転位の明瞭なコントラストは観察されなかった。

この原因として、以下の2つのことが考えられる。1つは今回の試料において、転位機構以外の塑性変形機構が働いたことであり、もう1つは転位機構が働いていたが、観察が困難であったことである。前者に関しては、ピラー変形中の強度レベルと理想強度との関係を確認する必要がある。Fig. 3においてゴム金属のピラーに発生するマクロな最大せん断応力は0.7~0.9GPaであり、理想せん断強度の50%程度の応力下で変形が生じていることになる。これは応力集中係数が2程度まで高まることにより、局所的な変形応力が理想強度に達して、転位の運動の助けを借りることなく塑性変形が

生じる可能性を示唆する。また、変形に伴い β 相から α'' 相への応力誘起マルテンサイト変態が生じており、これが塑性変形に寄与している可能性もある。後者に関しては、圧縮変形中に局所的な結晶回転が生じて、広範囲にわたって同一の回折条件とならなかったことが、転位の観察を困難にした可能性がある。Fig. 9に示されている通り、変形後のピラーには結晶格子連続的な方位回転が生じており、試料の場所により回折条件が変化していることがわかる。本研究では局所的な方位分布の定量化は実施していないが、このような方位回転が、ピラー全体に広がる転位の観察を困難にした可能性はある。今回用いた試料のヤング率が低いことが、このような試験片での観察をより困難にした可能性もある。いずれにせよ、双方の試料において塑性変形は非常に小さな領域で生じて局所的な結晶回転を伴っており、これがこれらの合金の変形挙動の特徴であると言える。

最後に α'' マルテンサイトの変形への寄与について考える。Fig. 8, Fig. 10に示される通り、今回の試料においては、変形中に β 相から α'' 相への応力誘起マルテンサイト変態が生じた。一般的に、このような塑性変形中のマルテンサイト変態は、塑性変形に寄与することも考えられる。しかし、ゴムメタルや β III合金においては、変態によって生じる格子ひずみは小さく、変態自体が塑性変形に寄与する割合は小さいことが予想される^{15), 16)}。しかし、変態によって生じた α'' 相が塑性変形を生じ、変形後に β 相に逆変態するような可能性も否定できない。 α'' 相の塑性変形に関してはほとんど報告例がなく、今後の検討が必要であろう。ここで、相変態に関する現象として、ピラー3において興味深い現象が観察されたので、追記しておく。

Fig. 11に除荷終了直後のゴムメタル溶体化処理材（ピラー3）の明視野像を示す。圧子がピラーから離れていて荷重が負荷されていない状態にもかかわらず、回折コントラストが30秒間に徐々に変化していく様子が観察された。この現象は、圧縮応力が完全に除去された後に、30秒間変形が継続していることから、その機構は特定することはできないが、擬弾性変形を捉えた結果であると考えられる。この擬弾性と関係する現象はゴムメタルのピラー3のみで観察され、他のゴムメタルのピラーおよび β III合金のピラーでは観察されなかった。理由としては、ピラー3は他のピラーよりも圧縮軸方向に長く、圧縮軸とピラーの長手軸のわずかなずれにより曲げ変形が生じやすく、ピラーの曲げに起因する回折コントラストの遷移がより顕著に観察されたことが考えられる。Fig. 12に圧縮試験後のゴムメタル溶体化処理材（ピラー3）の明視野像を示す。ピラー先端部で大きく曲げ変形が生じていることがわかる。また、ピラー根元部では過去にゴムメタル加工材で観察されているような断層が観察された。これらの観察結果は、ピラー3においては先端と根元で大きな曲げ変形が生じたことを意味し、除荷後に根元部分でゆっくりと30秒間にわたって擬弾性変形が生じたことを示唆している。しかし、観察された回折コントラストがピラーの曲げに起因したものであるのか、それとも相変態等のピラーの内部構造の変化に起因したものであるのか本研究では明確にできていない。

著者らのこれまでの研究結果^{1)~7)}によれば、ゴムメタルの変形機構は、「ナノ格子ずれ^{1), 4)}」や「断層^{1), 3), 5)}」によ

って特徴づけられる。断層は結晶粒内部での不均一せん断変形であり、 $\{112\}$ $\langle 111 \rangle$ に沿って生じることもあれば、そこからある程度の角度を成した結晶面に生じることもある。この断層は、せん断面の近傍に連続的な結晶回転を生じた厚さ100~200nmの変形層を伴うことが特徴であり、Fig. 9で観察された結晶回転も、断層近傍の変形組織と類似している。なお、すべてのピラーで連続的な結晶回転のみが観察されたことから、このような変形挙動はゴムメタルに限ったものではなく、今回使用した試料のようなbcc相の安定性をもつ β チタン合金に共通の特徴である可能性もある。一方、断層自体はゴムメタルのピラー3においてのみ、根元部の応力集中の大きい部分に観察されたため、断層に関してはゴムメタルに特有の変形である可能性が高い。これらの点については、本研究の範囲内で明確に結論づけることは不可能であるが、今後様々な試料形状や回折条件を変化させた実験を実施することにより明らかにすることができると考える。

5. 結 言

本研究では、ゴムメタル溶体化処理材の塑性変形機構を解明するため、ゴムメタルと同じbcc構造を有する β 型チタン合金である β III合金溶体化処理材を比較材として変形挙動を検討した。ナノインデンテーションにおける塑性変形時に、ゴムメタル溶体化処理材は加工硬化やpop-in、変形速度依存性を示したことから、塑性変形に転位が寄与していることが示唆された。そして、ゴムメタルと β III合金変形のピラーを作製し、ナノスケールでリアルタイムに観察をすることができ、TEM内その場圧縮試験を行った。以下に得られた結果を要約して示す。

(1) ゴムメタル溶体化処理材は、圧縮中に転位の明瞭なコントラストは観察されなかったが、変形が集中している領域では、転位の運動と思われるコントラストの変化が観察された。 β III溶体化処理材合金においても圧縮中に転位の明瞭なコントラストは観察されなかったが、ゴムメタルとは異なり転位らしきコントラストを観察することができた。双方の試料において塑性変形は非常に小さな領域で生じて局所的な結晶回転を伴っており、これがこれらの合金の変形挙動の特徴であると考えられる。

(2) ゴムメタル溶体化処理材は、変形が進むにつれて ω 相からの回折は徐々に弱くなり、 α'' 相からの回折が徐々に強くなる。したがって、ゴムメタルの塑性変形を担うものは、転位の運動だけではなく、 β 相から α'' 相への応力誘起マルテンサイト変態も塑性変形を担う一因である可能性がある。類似の挙動が β III合金溶体化処理材においても認められた。

(3) ゴムメタル溶体化処理材のうち、試料長さの大きいピラーは先端部および根元部で大きな曲げ変形を示し、除荷後に擬弾性挙動を示した。

謝 辞

本研究は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォーム（NMCP）の支援を受けて実施されたものである。ここに記し、感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 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.
- 2) 倉本 繁, 西野和彰, 斎藤 卓: 軽金属, **55** (2005), 618–623.
 - 3) S. Kuramoto, T. Furuta, J. H. Hwang, K. Nishino and T. Saito: *Metall. Mater. Trans. A*, **37A** (2006), 657–662.
 - 4) M. Y. Gutkin, T. Ishizaki, S. Kuramoto and I. A. Ovid'ko: *Acta Mater.*, **54** (2006), 2489–2499.
 - 5) M. Y. Gutkin, T. Ishizaki, S. Kuramoto, I. A. Ovid'ko and N. V. Skiba: *Int. J. Plast.*, **24** (2008), 1333–1359.
 - 6) 倉本 繁, 古田忠彦, 長廻尚之: 軽金属, **62** (2012), 406–411.
 - 7) T. Furuta, S. Kuramoto, J. W. Morris Jr., N. Nagasako, E. Withey and D. C. Chrzan: *Scr. Mater.*, **68** (2013), 767–772.
 - 8) E. Withey, M. Jin, A. M. Minor, S. Kuramoto, D. C. Chrzan and J. W. Morris Jr.: *Mater. Sci. Eng. A*, **493** (2008), 26–32.
 - 9) E. Withey, A. M. Minor, D. C. Chrzan, J. W. Morris Jr. and S. Kuramoto: *Acta Mater.*, **58** (2010), 2652–2665.
 - 10) Y. Yang, S. Q. Wu, G. P. Li, Y. L. Li, Y. F. Lu, K. Yang and P. Ge: *Acta Mater.*, **58** (2010), 2778–2787.
 - 11) M. Besse, P. Castany and T. Gloriant: *Acta Mater.*, **59** (2011), 5982–5988.
 - 12) P. Castany, M. Besse and T. Gloriant: *Phys. Rev. B*, **84** (2011), 020201.
 - 13) J. H. Hwang, S. Kuramoto, T. Furuta, N. Nishino and T. Saito: *J. Mater. Eng. Perform.*, **14** (2005), 747–754.
 - 14) 倉本 繁, 古田忠彦, ファンジョンハン, 西野和彰, 斎藤 卓: 日本金属学会誌, **69** (2005), 953–961.
 - 15) J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 852–857.
 - 16) H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **54** (2006), 2419–2429.
 - 17) M. Tane, T. Nakano, S. Kuramoto, M. Hara, M. Niinomi, N. Takesue, T. Yano and H. Nakajima: *Acta Mater.*, **59** (2011), 6975–6988.
 - 18) Y. Kamimura, S. Katakura, K. Edagawa, S. Takeuchi, S. Kuramoto and T. Furuta: *Mater. Trans.*, **57** (2016), 1526–1534.
 - 19) R. P. Sankaran, V. B. Ozdol, C. Ophus, J. Kacher, C. Gammer, S. Govindjee, A. M. Minor and J. W. Morris Jr.: *Acta Mater.*, **151** (2018), 334–346.
 - 20) L. Zhang, T. Ohmura, K. Sekido, T. Hara, K. Nakajima and K. Tsuzaki: *Scr. Mater.*, **67** (2012), 388–391.
 - 21) L. Zhang, N. Sekido and T. Ohmura: *Mater. Sci. Eng. A*, **611** (2014), 188–193.
 - 22) Y.-C. Hsieh, L. Zhang, T.-F. Chung, Y.-T. Tsai, J.-R. Yang, T. Ohmura and T. Suzuki: *Scr. Mater.*, **125** (2016), 44–48.