Ti-Nb-Zr-Ta-O 合金の塑性変形挙動と加工集合組織に及ぼす Nb 濃度の影響

新居 陽一* 金 熙 榮 宮 崎 修 一

筑波大学物質工学系

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 12 (2008), pp. 970-974
Special Issue on Strategy for Ubiquitous Titanium Alloys
© 2008 The Japan Institute of Metals

Effect of Nb Content on Plastic Deformation Behavior and Deformation Textures of Ti-Nb-Zr-Ta-O Alloy

Yoichi Nii*, Hee Young Kim and Shuichi Miyazaki

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573

Recently developed β -Ti alloy Gum Metal is one of attractive materials for biomedical applications due to its excellent combination of low Young's modulus and high strength. Gum Metal also exhibits other unique properties such as non-linear elasticity, plastic deformation without work-hardening. These multifunctional properties in Gum Metal are quite intriguing characteristics not only for practical applications but also for fundamental studies. However the mechanism is not fully understood yet. In this research, in order to obtain new information for special plastic deformation behavior of Gum Metal, the deformation texture and microstructure of Ti-(19-29)Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloys including typical composition of Gum Metal were investigated by XRD measurement and TEM observation. The major deformation texture of Ti-(21-29)Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloys was $\{001\}\langle 110 \rangle$ type. However, the maximum orientation density $I_{\max}$ in orientation distribution functions (ODFs) strongly depends on Nb content and the maximum value was obtained at Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O, indicating that the strongest deformation texture was formed in Gum Metal composition. TEM observation implied that the strong deformation texture formation in Gum Metal is due to its unique deformation mechanism.

(Received September 1, 2008; Accepted October 10, 2008)

Keywords: deformation texture, plastic deformation, biomaterial, titanium alloy

1. 緒 言

近年、 β 型 Ti 合金は生体材料として注目され、低ヤング率合金、超弾性合金、ゴムメタルなど様々な合金が開発されてきている¹⁻⁶⁾。その中でもゴムメタルは低ヤング率(約 50 GPa)と高強度(1 GPa 以上)、大きな弾性歪み(約 2.5%)を有することから生体材料として期待されている⁶⁾。ゴムメタルはこれらの特性に加え、加工硬化率の非常に小さな塑性変形挙動、非線形的な弾性変形挙動、インバー特性、エリンバー特性等、様々な興味深い挙動を示す⁷⁾。

特にゴムメタルは、一般的な金属の塑性変形とは異なり、転位を介さず nanodisturbance⁸⁾ や giant fault⁹⁾ と呼ばれるゴムメタル特有の欠陥を介して塑性変形が生じ、非常に特異な塑性変形挙動を示すことが報告されている。これらの欠陥は、ゴムメタルが非常に低いせん断弾性定数($c_{11}-c_{12}$)/2 を持っており¹⁰⁾、結晶学的に特定の面で起こるせん断変形に対する抵抗が非常に低くなることにより生じると提案された。このゴムメタルの特異な変形メカニズムは、非転位型の塑性

変形メカニズムとして非常に興味深いものであるが、まだ十分な理解は得られておらずこのメカニズムの解明は基礎と応用の両面から重要である。

一方、ゴムメタルの上記の特異な特性は、冷間での強加工を施すことにより発現すると報告されているが⁷⁾、この冷間加工はゴムメタルの加工集合組織形成にも大きく影響する。85%の冷間スウェージ加工材では、スウェージ加工方向に β 相の $\langle 110 \rangle$ 方向が配向した繊維集合組織を形成することが報告されている¹¹⁾。しかし、ゴムメタルの圧延集合組織に関しては報告がない。そこで、本研究では、ゴムメタルの圧延加工集合組織及び機械的特性の異方性を調べた。また、Nb濃度を変化させ集合組織に及ぼす合金組成の影響を調べ、ゴムメタルの塑性変形メカニズムに対する新たな知見を得ることを目的とした。

2. 実 験 方 法

典型的なゴムメタルの組成である Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O(at%)を中心に Nb 濃度を変化させた Ti-(19-29)Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O(at%)合金をアーク溶解法により作製し、真空中で 1273 K-7.2 ks で均質化処理を施した。その後、

* 筑波大学大学院生(Graduate Student, University of Tsukuba)

98.5%の圧延率で冷間圧延し得られた圧延板から、放電加工により正極点図測定用および引張試験用に試験片を切り出した。正極点図は、 β 相の $\{011\}$, $\{002\}$, $\{112\}$ 面について CuK α 線源を用いて測定し、この3つの正極点図を元に結晶方位分布関数(ODF)を求めた。また Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金(ゴムメタル)に関しては、圧延加工集合組織が機械的特性に与える影響を調べるため、Fig. 1 に示すように引張方向を圧延方向(RD), 圧延方向から45度方向, 90度方向(TD)と変化させ室温において引張試験を行った。歪み速度は $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、試験片のゲージ長は 20 mm とした。また、JEOL2010F を用いて加速電圧 200 kV の条件で TEM 観察を行った。このとき試料は、70%の圧延率で冷間圧延したものをTDから観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 ゴムメタルの圧延加工集合組織と機械的特性の引張方位依存性

Fig. 2 に 98.5%の圧延率まで冷間圧延した Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O(ゴムメタル)の $\{011\}$, $\{002\}$, $\{112\}$ 面の正極点図及びその集合組織を模式的に表したものを示す。正極点図の中心は圧延面法線方向(ND)を示し、上、右方向はそれぞれ圧延方向(RD), 圧延方向から垂直方向(TD)を示している。 $\{002\}$ 正極点図を見ると、中心に非常に強い極密度分布が確認できる。このことから、圧延面には $\{001\}$ 面が強く配向していることがわかる。また、 $\{011\}$ 正極点図では、中心から約 45° 付近に強い極密度分布が観測され、その分布は対称的である。また、 $\{112\}$ 正極点図の極密度分布も考慮し判断すると、ゴムメタルの圧延加工集合組織は $\{001\}\langle 110 \rangle$ 集合組織であることがわかり、模式図に示すように、圧延方向(RD), 圧延垂直方向(TD)はともに $\langle 110 \rangle$ 方向、また圧延

Fig. 1 A schematic illustration which exhibits RD, TD and ND.

Fig. 2 $\{011\}$, $\{002\}$ and $\{112\}$ pole figures of the 98.5% cold-rolled specimen and the schematic illustration which represents the corresponding texture.

面法線方向(ND)は $\langle 001 \rangle$ 方向に強く配向していると考えられる。

Fig. 3 に Ti-23Nb-Zr-0.7Ta-1.2O 合金(ゴムメタル)の圧延材を圧延方向から 0 度(RD), 45 度, 90 度(TD)と引張方位を変化させたときの破断試験結果を示す。すべての試料においてゴムメタル特有の非線形的な弾性変形挙動が確認できるとともに最大強度 1 GPa 程度の高強度を示している。また応力ゼロでの傾きから求めたヤング率は RD 材, TD 材が 50 GPa, 45 度材が 39 GPa であった。いずれの引張方位に関しても高強度と低ヤング率が両立している。前述の通り、圧延材は $\{001\}\langle 110 \rangle$ 集合組織を形成しているため、RD, TD はともに $\langle 110 \rangle$ 方向に、45 度は $\langle 100 \rangle$ 方向にそれぞれ配向している。RD と TD 方向の試料がほぼ同様の引張変形挙動を示したのは、 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 集合組織が強いため、RD 材と TD 材ともに引張方向が $\langle 110 \rangle$ 方向に配向しているためであると考えられる。また、45 度材は引張方向が $\langle 100 \rangle$ 方向である。この集合組織が極めて強いため、ゴムメタルの $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ 方位のヤング率はそれぞれ $E_{110} = 50 \text{ GPa}$, $E_{100} = 39 \text{ GPa}$ 程度と見積もることができる。ここで本研究での E_{100} は、単結晶を用いたゴムメタルで報告された E_{100} (40 GPa) により一致を示していることから¹²⁾, 98.5%の冷間圧延材の集合組織は単結晶に近い状態まで強く配向していると考えられる。

3.2 加工集合組織の Nb 濃度依存性

次に、同様の正極点図測定を Ti-(19-29)Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金に関して行い、それぞれの合金に対して結晶方位

Fig. 3 Stress-strain curves of the 98.5% cold-rolled specimen, tensile axes being along RD, 45° from RD and TD, respectively.

分布関数(ODFs)を求めた。以下、Ti-19Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金を 19Nb 材、Ti-21Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金を 21Nb 材のように Nb 濃度だけを表記して合金組成を表すことにする。ここで求めた ODF を用いれば、ODF 上の各位置が一つの集合組織成分に対応しているため集合組織の形成を定量的に評価することが可能である。Fig. 4 に 19~29Nb 材に関する ODF 解析結果($\phi_2=45^\circ$)を示す。また右上の挿入図は、ODF 上の各位置と集合組織の対応関係を示したものである。19Nb 材を除くすべての試料において、ODF の $\phi = \phi_1 = 0^\circ$ の位置に最も強い極密度分布が確認できる。この位置は、 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 集合組織を意味していることから、19Nb 材を除く 21~29Nb 材は $\{001\}\langle 110 \rangle$ 集合組織が主要な加工集合組織であることが分かる。Nb 濃度が高い 27, 29Nb 材においては、極密度分布が $\phi = 0^\circ$ から 40° 程度まで広がりを示す。すなわち主要な集合組織を $\{001\}\langle 110 \rangle$ 成分としながらも、 $\langle 110 \rangle$ を軸として回転した $\{112\}\langle 110 \rangle$ 成分等も有しており部分的な α 繊維集合組織を形成している。一方、Nb 濃度の最も低い 19Nb 材では強い集合組織は形成されなかった。Fig. 5 に ODF 上の $\{001\}\langle 110 \rangle$ 、 $\{112\}\langle 110 \rangle$ の位置での強度を Nb 濃度に対してそれぞれプロットしたものを示す。 $\{112\}\langle 110 \rangle$ 成分は、Nb 濃度の増加とともに上昇する傾向を示した。非常に興味深いことに $\{001\}\langle 110 \rangle$ 成分は Nb 濃度の増加とともに上昇し、23Nb 材(ゴムメタル)で最大値をとった後、それ以上の Nb 濃度の増加で減少した。この結果が

ゴムメタル特有の変形メカニズムに起因するのめかを調べるために、23Nb 材(ゴムメタル)及び比較として 19Nb 材、29Nb 材の圧延材の TEM 観察を行った。

3.3 内部組織の Nb 濃度依存性

Fig. 6 に 19, 23, 29Nb 材を 70% の圧延率で冷間圧延し TEM 観察したものを示す。それぞれ明視野像と対応する回

Fig. 5 Nb content dependence of the maximum orientation density $I_{\max}$ of $\{001\}\langle 110 \rangle$ and $\{112\}\langle 110 \rangle$ textures in Ti-(19-29)Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloys.

Fig. 4 Sections ($\phi_2=45^\circ$) of the orientation distribution functions of the Ti-(19-29)Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloys cold rolled with a reduction up to 98.5%.

Fig. 6 Bright field TEM images and the corresponding diffraction patterns of the 98.5% cold-rolled (a) Ti-19Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O, (b) Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O and (c) Ti-29Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloys.

折図形を上部に示している。観察は TD から行っており、左右、上下がそれぞれ RD, ND に平行になっている。Fig. 6(a)の 19Nb 材の回折図形をみると、リング状になっているのが確認できる。また母相である β 相からの回折に加え、マルテンサイト相からの回折スポットも確認できた。Nb 濃度が低く β 相が最も不安定な 19Nb 材は、室温での冷間圧延時にマルテンサイト相が誘起し、 β 相の塑性変形に加えマルテンサイト相における塑性変形が生じていると考えられる。すなわち 19Nb 材で強い集合組織が形成されなかったのは、 β 相の塑性変形と応力誘起した複数のマルテンサイトバリアントの塑性変形が生じ、複数の変形モードが働いたためであると考えられる。

Fig. 6(b)の 23Nb 材(ゴムメタル)の回折図形をみると β 相と ω 相からの回折スポットが確認できる。明視野像をみると、点線で示したせん断変形領域が確認できる。回折図形はせん断領域の上下を含む明視野像全体からのものである。回折図形からは、双相による回折スポットは確認できない。そのため、この変形組織は変形双晶によって生じたものではないと考えられる。そしてこの大きな変形線は RD から約 35 度傾いている。回折図形から、これらのせん断変形のすべり方向及びせん断面は $\langle 111 \rangle$ 方向と $\{112\}$ 面であると考えられる。この $\{112\}$ 面の $\langle 111 \rangle$ 方向は、ゴムメタルの giant fault のせん断方向、せん断面と一致し¹³⁾、観察されたせん断変形領域はゴムメタルの特徴的な欠陥である giant fault であると考えられる。Fig. 7 にこの giant fault を介して塑性変形した場合の集合組織の形成を模式的に説明した図を示す。RD から上下に約 35 度傾いた二つの giant fault “ $(\bar{1}\bar{1}2)[111]$, $(112)[1\bar{1}\bar{1}]$ ” により塑性変形が生じると、二つのせん断方向のベクトル和は $[111] + [1\bar{1}\bar{1}] \Rightarrow [110]$ となり圧延方

Fig. 7 A schematic illustration representing the development of $\{001\}\langle 110 \rangle$ deformation texture via giant fault in the Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloy.

向 RD に一致する。またそれぞれのせん断面は $(\bar{1}\bar{1}2) + (112) \Rightarrow (001)$ となり圧延面法線方向 ND に一致する。このことから、二つの giant fault を介して塑性変形することで、集合組織測定で観測された $\{001\}\langle 110 \rangle$ 圧延加工集合組織の形成を定性的に理解できる。また bcc 金属における $\{001\}\langle 110 \rangle$ 加工集合組織の形成は、 $\{112\}\langle 111 \rangle$ すべり系の活性度と関係があり、このすべり系が活性なほど $\{001\}\langle 110 \rangle$ 集合組織は強くなる¹⁴⁾。よって、ゴムメタルにおいて非常に強い $\{001\}\langle 110 \rangle$ 集合組織が形成されたのは、 $\{112\}\langle 110 \rangle$ giant fault が支配的な変形モードとして働いたためであると考えられる。また、Fig. 6(c)をみると β 相が非常に安定な 29Nb 材では、母相からの回折スポットのみが確認で

き明視野像からはバンド状の組織が観察された。このバンド幅は、場所により数十 nm から数百 nm 程度の大きさであった。29Nb 材の変形モードは現在のところ不明であるが 23Nb 材(ゴムメタル)のそれとは明視野像を見る限り異なると考えられる。Fig. 5 に示したように ODF 解析結果からは、Nb 濃度の高い 29Nb 材の集合組織は $\{001\}\langle 110 \rangle$ 成分と $\{112\}\langle 110 \rangle$ 成分を有する。bcc 金属において $\{112\}\langle 110 \rangle$ 加工集合組織は、 $\{112\}\langle 111 \rangle$ すべり系と $\{110\}\langle 111 \rangle$ すべり系が同時に活動するときに形成することが提案されている¹⁵⁾。このことから 29Nb 材において $\{112\}\langle 110 \rangle$ 成分が強くなったのは、ゴムメタルの主要な変形モードである $\{112\}\langle 111 \rangle$ に加え、 $\{110\}\langle 111 \rangle$ すべり系も働いている可能性が考えられる。以上のことから、ゴムメタルの強い $\{001\}\langle 110 \rangle$ 加工集合組織はゴムメタル特有の giant fault による塑性変形に起因すると思われる。

4. 結 言

ゴムメタルを含む Ti-(19-29)Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金の圧延加工集合組織、機械的特性の異方性及びその内部組織を観察した結果、以下のようなことがわかった。

(1) Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金(ゴムメタル)は 98.5%の冷間圧延により非常に強い $\{001\}\langle 110 \rangle$ 加工集合組織を形成した。

(2) 引張方位を圧延方向から 0 度(RD), 45 度, 90 度(TD)と変化させ Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O 合金(ゴムメタル)の冷間圧延材(98.5%)の引張試験を行ったところ、いずれの方位も 1 GPa の高強度を示すと共に RD 材, TD 材は 50 GPa, 45 度材は 39 GPa の低ヤング率を示した。

(3) ODF 解析の結果、最も低い Nb 濃度の 19Nb 材を除くすべての試料で主要な圧延加工集合組織は $\{001\}\langle 110 \rangle$ となったが、その強さは 23Nb 材(ゴムメタル)で最も強くなった。これは、23Nb 材(ゴムメタル)では giant fault による変形モードが支配的になったためであると考えられる。

文 献

- (1) H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.* **54**(2006) 2419-2429.
- (2) T. Inamura, Y. Fukui, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: *Mater. Trans.* **45**(2004) 1083-1089.
- (3) E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada: *Mater. Trans.* **43**(2002) 2978-2983.
- (4) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro: *Mater. Sci. Eng. A* **243**(1998) 244-249.
- (5) Y. L. Hao, S. J. Li, S. Y. Sun, C. Y. Zheng and R. Yang: *Acta Biomater.* **3**(2007) 277-286.
- (6) T. Furuta, S. Kuramoto, J. H. Hwang, K. Nishino and T. Saito: *Mater. Trans.* **46**(2005) 3001-3007.
- (7) 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.
- (8) M. Yu. Gutkin, T. Ishizaki, S. Kuramoto and I. A. Ovid'ko: *Acta Mater.* **54**(2006) 2489-2499.
- (9) M. Yu. Gutkin, T. Ishizaki, S. Kuramoto, I. A. Ovid'ko and N. V. Skiba: *Int. J. Plasticity*. **24**(2008) 1333-1359.
- (10) T. Li, J. W. Morris Jr., N. Nagasako, S. Kuramoto and D. C. Chrzan: *Phys. Rev. Lett.* **98**(2007) 105503.
- (11) S. Kuramoto, T. Furuta, J. H. Hwang, K. Nishino and T. Saito: *J. Japan Inst. Metals* **69**(2005) 953-961.
- (12) M. Hara, S. Kuramoto and N. Takesue: *Proc. 11th World Conf. on Titanium*, (The Japan Inst. Metals, 2007) pp. 627-630.
- (13) S. Kuramoto, T. Furuta, J. H. Hwang, K. Nishino and T. Saito: *Metall. Mater. Trans. A* **37A**(2006) 657-662.
- (14) J. L. Raphanel and P. van Houtte: *Acta Metall.* **33**(1985) 1481.
- (15) Y. B. Park, D. N. Lee and G. Gottstein: *Acta Mater.* **46**(1998) 3371-3379.