ゴムメタルの塑性変形

倉本 繁* 古田 忠彦* 黄 晔 煥*
陳 榮* 西野 和彰** 斎藤 卓***

1. はじめに

「ゴムメタル」は、最近著者らのグループが開発した β 型チタン合金⁽¹⁾⁽²⁾であり、低ヤング率、超高強度、超弾性的特性、超塑性的特性、エリンバー特性、インバー特性等の多機能を有するところにその特徴がある。著者らはそれらの諸特性が、従来とは異なるユニークな変形メカニズムに基づくものと考えている。図1に、ゴムメタルの強度特性を他の一般的な金属材料のそれと比較して示した。従来の金属材料においては、ヤング率と引張強さはほぼ比例関係にある。ゴムメタルの特性はそれらから離れたところにあり、低ヤング率であるにもかかわらず、非常に高い強度を有する。このような特性を有することと関連して、ゴムメタルの塑性変形においては非転位型機構による塑性変形メカニズムが働くという説を提唱している⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

非転位型の変形機構に関しては、国内外で多くの報告がなされているが、それらのほとんどは、ナノ組織を有する金属材料⁽⁴⁾や純金属薄膜等に関するものである⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。一方、ゴムメタルにおける非転位型塑性変形は、通常の数 μm サイズの結晶粒組織を有するバルク材料内で生じるものであり、ナノオーダーの結晶粒組織や薄膜といった特殊な変形環境を必要としない。また、そのような変形メカニズムが生じる合金組成範囲が極めて限定されていることも特徴的である。ゴムメタルの組成は基本的には $\text{Ti}_3(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}) + (\text{Zr}, \text{Hf}) + \text{O}$ と表示されるが、組成平均の価電子数 e/a が約4.24, DV- $X\alpha$ クラスター法⁽⁹⁾による結合次数 B_o が約2.87, M_d 値が約2.45 eVという3つのマジック・ナンバーで限定されるため、極めて限られた組成範囲となっている。

したがって、ゴムメタルの塑性変形メカニズムを理解するためには、 e/a 等の合金組成パラメータにより変形機構がど

図1 金属材料のヤング率と引張強さとの関係。

のように変化するのか、またその結果もたらされる変形組織がどのようなものであるのか知る必要がある。本稿では、ゴムメタルの特性と合金組成パラメータとの関係、冷間加工による金属組織の変化、そして著者らが考えるその塑性変形メカニズムについて紹介する。

2. 特性と合金組成パラメータ

図2は、ゴムメタルの代表的な組成であるTi-12Ta-9Nb-3V-6Zr-1.5O(at%, 以下同様)合金を、室温で引張試験を行って得られた応力-ひずみ関係である。図中には、90%の冷間加工の前後のデータを示しており、冷間加工によりヤング率が低下すること、また一般的に金属材料の弾性変形時に成り立つフックの法則から外れ、非線形的な弾性挙動を示すことがわかる。低ヤング率化と同時に塑性変形強度レベルが向上することから、弾性限のひずみは2.5%程度となり、冷間加工前のほぼ2倍の値となる。この現象はマルテンサイト

* 株式会社 豊田中央研究所研究員(〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町横道41-1)

** 株式会社 豊田中央研究所主席研究員

*** 株式会社 豊田中央研究所取締役

Plastic Deformation in Gum Metal; Shigeru Kuramoto*, Tadahiko Furuta*, Jung-Hwan Hwang*, Rong Chen*, Kazuhiko Nishino**, Takashi Saito*** (Toyota Central R & D Labs., Inc., Nagakute-cho, Aichi)

Keywords: titanium alloy, Young's modulus, first principles calculations, elastic anomaly, plastic deformation, dislocation, ideal strength, cold working, work hardening

2004年5月24日受理

図2 引張変形時の応力-ひずみ関係。

変態が関与する超弾性合金の「擬弾性変形」とは異なり、母相である bcc 相を保ったまま真の弾性変形を維持しつつ大きな弾性変形能を発現していることに特徴がある。なお、冷間加工を施すことにより上述のような変化が生じる一方、硬さおよび延性はほとんど変化せず、超塑性的とも言える冷間加工性を有している⁽¹⁾⁽²⁾こともゴムメタルの大きな特徴である。

図3は、ゴムメタルおよびその周辺組成を有する Ti 系合金の冷間加工後のヤング率、弾性限のひずみ(弾性変形能)および冷間加工前後のビッカース硬さの上昇率(加工硬化度)を、組成平均の価電子数 e/a で整理した結果である。上述の通り、ゴムメタルの価電子数は約4.24であり、この近傍でヤング率が極端に小さな値を示す場合があることがわかる。これらの各プロットについて詳しく合金組成を見てみると、 B_o が約2.87, M_d 値が約2.45 eV となる組成近傍において低ヤング率となる傾向を示した。これに関しては、第一原理計算の結果から導かれる弾性異常現象(特定方位における弾性軟化現象)との関係で後ほど述べる。ヤング率が低下することと対応して、弾性限度までの変形量が増加し、弾性変形能も極大を示す。ここで注意していただきたいのは、その価電子数4.24付近において加工硬化度も極小を示すことである。これは、非転位塑性変形メカニズムが価電子数4.24付近でのみ生じることに起因すると考えている。すなわち、弾性異常現象により変形機構が非転位型へと変化し、その結果として加工硬化がほとんど生じなくなる、というわけである。

冷間加工によりゴムメタルはエリンバー特性・インバー特性という特異な物理的特性をも有するようになる⁽¹⁾⁽²⁾。低温から300°C程度までの広い温度範囲において、冷間加工したゴムメタルのヤング率はほぼ一定の値となり、また線膨張係数は非常に低い値($2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下)を示す。特定温度範囲でこのような特性を示す「エリンバー合金」および「インバー合金」が知られているが、これほど広い温度範囲でそれらの特性を発現する例は報告されていない。このような特性に関しても、ヤング率や加工硬化度と同様に3つのマジック・ナンバーを満たしたときに認められる現象であることが非常に興味深い。

図3 ギュメタルおよびその周辺組成を有する Ti 系合金のヤング率(○), 弾性変形能(●)および加工硬化度(□)。

3. 冷間加工による金属組織の変化

冷間加工によってゴムメタルの諸特性が発現するようになるが、加工時の塑性変形により金属組織も大きく変化する。粗大結晶粒組織を有する焼鈍状態のゴムメタル(図4(A))に冷間加工を加えていくと、「マーブル」状の組織(図4(B))が形成される。このマーブル組織は刷毛で描いたような細かいフィラメント状の組織が絡まったような様相を呈している。このような変形挙動も非常に合金組成パラメータに敏感であり、既述の3つのマジックナンバーを満たした場合に形成される。高分解能電子顕微鏡により、冷間加工材の格子像を観察してみると(図4(C))、結晶格子が nm オーダーで局所的に湾曲していることもわかる。

図5は、ゴムメタルの焼鈍材から微小引張試験片を作製し、塑性変形の初期過程における挙動を調べた結果である。図5(A)–(D)は、引張変形の進行に伴う表面レリーフの変化である。引張変形量が開始から3%程度までは表面に全く変化が現れないが、その後突然線状模様が平行部を横切るように出現し、その後の変形の進行に伴い線状模様の数が断続的に増加する。図5(E)は10%の引張変形後の試験片(図5(D))の表面線状模様の近傍部から薄膜試料を作製し、超高圧電子顕微鏡で観察した結果である。この観察により、(i)表面に観察される線状模様は、300–500 nm の段差を持つ内部の「断層」に対応していること、(ii)結晶粒界は断層との交点付近で局所的に大きく湾曲していること、(iii)断層の近傍には厚さ 200–300 nm の弾性的に結晶回転の生じた高ひずみ領域が存在することがわかった。

以上から、ゴムメタルの塑性変形は比較のマクロなスケールで瞬間的なせん断により形成される断層が断続的に出現する過程であると理解される。このような変形過程は図4(B)のマーブル組織中のフィラメント状の部分が図5で観察された断層に対応することを示唆している。実際、マーブル組織を有する試料を加熱するとフィラメント状組織に沿って再結晶の核生成が生じることが確認され、このフィラメント状組織がその近傍に大きな弾性ひずみエネルギーを有していることを裏付けている。

図4 (A) 焼鈍材, (B) 90%冷間加工材(マーブル組織)の光学顕微鏡組織写真. (C) 90%冷間加工材の高分解能 TEM による格子像. 電子ビームの入射方向は<011>方向に平行. ○で囲った領域においては, 格子が歪んでいる.

4. 塑性変形メカニズム

(1) 弾性特性に関する解析

ゴムメタルの変形挙動は局所的な弾性ひずみの蓄積により特徴付けられるため, 変形メカニズムを考察する前に, 弾性特性を知る必要がある. 図6に, 第一原理計算の結果得られた bcc 相 Ti-X 2 元系合金(X=Nb, Ta, V, Mo, W, etc.)の c_{11} - c_{12} と一原子あたりの平均価電子数との関係を示す⁽¹⁰⁾. 合金元素の種類によらず, 価電子数が4.24付近で c_{11} - c_{12} はゼロに近づく. ゴムメタルの価電子数も4.24近傍であり, bcc 相が安定に存在できる臨界組成となっている.

表1に示すように, bcc 金属のヤング率, せん断弾性率は3つの弾性定数 c_{11} , c_{12} , c_{44} により表される⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾. この表から, c_{11} , c_{12} がゼロに近づくとき, E_{001} , G_{011} , G_{111} がそれぞれ非常に小さな値となることが予測される. このような, 特定の方位の弾性率が極端に小さくなる弾性異常現象が, 図4(C), 図5(E)に見られた局所的弾性ひずみ場が発生する原因であると考えられる. 実際, 図4(C)では, 丸で囲んだナノオーダーの領域内で{112}面上<111>方向に大きなせん断弾性ひずみが認められる. また, 多結晶体のヤング率については, c_{11} - c_{12} がゼロに近づいた際にどのような値となるか表1の式

をただけでは想像し難いが, これについても上述の Ti-X 2 元系においては合金価電子数4.24付近で極小となる計算結果が得られている⁽¹⁰⁾. したがって, 図3で見られたヤング率が極小となる現象も, 図6に見られる弾性異常現象が関与するものと考えて差し支えない.

(2) 理想強度の算出

さらに検討を進め, 式(1)により塑性変形に必要な理想強度⁽¹²⁾を算出してみる.

$$\tau_{\max} \doteq 0.11 \times G_{111} \quad (1)$$

ここで, $\tau_{\max}$ はせん断塑性変形の理想強度に相当し, {011}{112}{123}面上<111>方向へのせん断塑性変形に必要な臨界応力である. ここで表1の G および G_{111} に関する式を用いると, G_{111} を G および c_{11} - c_{12} によって表すことができる. したがって, 実際に $\tau_{\max}$ を計算する際には, 多結晶体のせん断弾性率の実測値を基にして理想強度を算出すればよい. せん断弾性率の実測値 $G=19.3$ (GPa)を用い, また第一原理計算の結果から c_{11} - c_{12} の値を少し大きめに見積もって約13 GPaとすると, ゴムメタルの $\tau_{\max}$ は約1 GPaと概算することができる.

図7に, 体心立方構造を有するいくつかの純金属とゴムメタルについて, 理想強度と実際の変形強度を比較して示し

図5 (A-D) 引張変形に伴う微小試験片の表面模様の変化, (E) 変形後の微小試験片表面近傍のTEM組織写真.
引張変形量: (A) 0%, (B) 4.3%, (C) 6.1%, (D) 10.3%, (E)の薄膜試料は, 微小試験片表面と垂直に切り出した.

た. 一般的な金属では理想強度は実際の変形強度レベルに比べて非常に高い値となっており (W, Cr, Mo では理想強度はスケールオーバーしていることに注意されたい), 理想強度の1/30~1/20程度の強度レベルで実際の塑性変形が生じている. これが金属材料の塑性変形機構において転位機構という「からくり」が必要になる理由であることは言うまでもない. 一方, ゴムメタルの実変形強度レベルは1 GPa程度であり, これは理想強度の計算値とほぼ等しくなっている. したがって, ゴムメタルにおいては転位の運動という概念を導入する必要なく塑性変形が生じることが可能である. 本来, ここで用いた理想強度との比較にはせん断変形の開始応力の実験値を用いるべきであるが, 最大せん断応力面には引張応

図6 Ti-X 2 元系 (X: Nb, Ta, V, Mo) 体心立方構造合金における弾性定数 $c_{11}-c_{12}$ と平均価電子数との関係.

図7 理想強度と実際の変形強度レベルとの比較.

力の約1/2のせん断応力が作用すること, また実際の材料の塑性変形においては応力集中により局所的な内部応力レベルの上昇が見込めることを考慮すると, 比較すること自体に問題はないと思われる.

(3) 非転位型機構による変形過程

通常の体心立方系金属結晶に応力が負荷されると, {110}, {112}, {123} 面上 $\langle 111 \rangle$ 方向においてせん断応力がある臨界値に達すると転位機構によるすべり変形が生じるため, 理想

表1 体心立方結晶における弾性率と弾性定数との関係.

	ヤング率	せん断弾性率
単結晶	$\langle 001 \rangle$ tension $E_{001} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}}$ $\langle 011 \rangle$ tension $E_{011} = \left\{ \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{c_{44}} - \frac{2}{c_{11} - c_{12}} \right) \right\}^{-1}$ $\langle 111 \rangle$ tension $E_{111} = \left\{ \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})} + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{c_{44}} - \frac{2}{c_{11} - c_{12}} \right) \right\}^{-1}$	along $\langle 001 \rangle$ on $\{010\}$ $G_{001} = c_{44}$ along $\langle 011 \rangle$ on $\{011\}$ $G_{011} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ along $\langle 111 \rangle$ on $\{011\}\{112\}\{123\}$ $G_{111} = \frac{3c_{44}(c_{11} - c_{12})}{c_{11} - c_{12} + 4c_{44}}$
多結晶 Voigt approximation	$E = \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})(c_{11} + 2c_{12})}{2c_{11} + 3c_{12} + c_{44}}$	$G = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5}$

強度まで弾性変形は続かない。ゴムメタルにおいては、この方位のせん断弾性率が非常に小さいため、比較的大きなひずみが生じるまで、内部応力を局所的な弾性変形で緩和しながらマクロな弾性変形が続く。そして負荷荷重が理想せん断強度レベルに達すると、突然非転位型せん断により塑性変形が発生し、図5(E)に見られるような断層を生じるものと考えられる。断層によるせん断塑性変形が生じた後も、断層近傍の極めて薄い領域にせん断弾性ひずみを残したまま、さらなる塑性変形を生じていくものと考えられる。

他の非転位型塑性変形機構との比較をしてみると、薄膜における変形メカニズムとは部分的ではあるが共通点が認められる。例えばMatsukawaら⁽⁷⁾は、金薄膜のTEM内での変形において局所的に13%もの弾性変形を観測し、このような場合には理想強度レベルの内部応力状態が実現していると主張している。よって、非転位型塑性変形の発現の前提として理想強度レベルの内部応力状態が必要であるという点については共通すると言える。しかし、冒頭でも述べた通り、ゴムメタルの場合には、通常のパルク材の変形において非転位機構が働くこと、また特定方位への弾性的な軟化現象が必須条件となる点において、Matsukawaらの場合とは異なる。

ここで、{110}、{112}、{123}面上<111>方向においてせん断弾性率が低いことは、低応力レベルで転位が運動できることを示すが、ゴムメタルにおいてはそのような低応力レベルでは塑性変形が生じない。この理由のひとつとして、酸素とジルコニウムのクラスターによる転位運動の抑制効果の可能性を考えている。SPRING8において放射光を用いたXAFS実験の結果から、ジルコニウム近傍に酸素が多く分布している様子が明らかとなっている⁽¹⁾。しかし、侵入型固溶酸素の位置を実験的に特定することは困難であり、明確な結論には至っていない。今後、酸素自体による転位近傍での雰囲気形成や、弾性異常に基づく転位コア構造の変化等も含めて、転位運動抑制の機構解明に必要な検討を進めて行きたい。

いずれにせよ、非転位塑性変形機構による断層形成を伴う塑性変形機構は、ゴムメタルが加工硬化を生じず、強冷間加工が可能であることの原因であると考えられる。しかし、このような非転位塑性変形機構を考えた場合、断層の形成が早期破断の原因となる可能性も考えられる。実際には断層による塑性変形が生じて、その近傍部の大きな弾性変形(図5(E))により連続性が維持されるために破断には至らない。以上のような塑性変形過程によれば、塑性変形の進行に伴い断層近傍に弾性ひずみが大量に蓄積されていくことが理解される。冷間加工による物性値の劇的な変化は、このように大量に蓄積された弾性ひずみに起因するものでないかと現時点では推察している。

5. おわりに

ゴムメタルはその特性だけでなく、金属組織やその形成過程に関してもユニークな特徴を有することから、今後さらに特性発現機構に関する調査や、応用の可能性に関する検討が必要である。とくに冷間加工によって加工硬化を示さないこ

とは、塑性変形機構の観点から基礎的に興味深いのはもちろんのこと、実用上も大変重要な特性であり、他材料への展開も視野に入れて機構解明を進めて行きたいと考えている。

また、ゴムメタルにおける転位運動の抑制機構を解明することにより、新たな組織制御手法への道が開かれることも期待される。本稿がきっかけとなり、多くの皆様に非転位型の塑性変形機構やそれに関連する組織制御手法に関心を持っていただければ幸いである。

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.
- (2) 古田忠彦, 倉本 繁, 黄 晟 煥, 伊東一彦, 斎藤 卓: まてりあ, **43**(2004), 154.
- (3) 斎藤 卓, 古田忠彦, 倉本 繁, 黄 晟 煥, 陳 栄, 鈴木 伸明, 西野和彰: 日本金属学会春期大会講演概要, (2003), 99.
- (4) I. A. Ovid'ko: Science, **295**(2002), 2386.
- (5) M. Kiritani, Y. Satoh, Y. Kizuka, K. Arakawa, Y. Ogasawara, S. Arai and Y. Yoshimura: Philos. Mag. Lett., **79**(1999), 797-804.
- (6) M. Kiritani: Mater. Sci. Eng., A, **350**(2003), 1-7.
- (7) Y. Matsukawa, K. Yasunaga, M. Komatsu and M. Kiritani: Mater. Sci. Eng., A, **350**(2003), 8-16.
- (8) M. Komatsu, Y. Matsukawa, K. Yasunaga and M. Kiritani: Mater. Sci. Eng., A, **350**(2003), 25-29.
- (9) 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎: 金属材料の量子化学と量子合金設計, 三共出版, (1997).
- (10) H. Ikehata, N. Nagasako, T. Furuta, A. Fukumoto, K. Miwa and T. Saito: to be published in Phys. Rev. B.
- (11) E. W. Collings in Material Properties Handbook: Titanium Alloys, Eds.: R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings, ASM International, Ohio, USA, (1994), p. 94.
- (12) C. R. Krenn, D. Roundy, J. W. Morris Jr. and M. L. Cohen: Mater. Sci. Eng., A, **319-321**(2001), 111.

★★

倉本 繁

1994年 東京大学大学院工学系研究科博士課程退学

1994年 古河電気工業株式会社

1997年 東京大学大学院工学系研究科助手

2002年 株式会社豊田中央研究所入社, 現在に至る

専門分野: 金属材料学

これまでに、金属材料の変形および組織制御に関する研究に従事。

★★

倉本 繁

古田忠彦

黄 晟 煥

陳 栄

西野和彰

斎藤 卓