

β 型チタン合金(TNTZ)線引き材の力学的特性と変形挙動

赤堀俊和¹ 新家光雄¹ 戸田裕之¹ 山内鴻之祐²
福井壽男³ 小川道治⁴

¹豊橋技術科学大学生産システム工学系

²ヤマウチマテックス株式会社

³愛知学院大学歯学部

⁴大同特殊鋼株式会社技術開発研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 7 (2005), pp. 530-537

© 2005 The Japan Institute of Metals

Mechanical Properties and Deformation Behavior of β -Type Titanium Alloy (TNTZ) Drawn Wires

Toshikazu Akahori¹, Mitsuo Niinomi¹, Hiroyuki Toda¹, Konosuke Yamauchi², Hisao Fukui³ and Michiharu Ogawa⁴

¹Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580

²Yamauchi Matex Corporation, Fukui 918-8231

³School of Dentistry, Aichi-Gakuin University, Nagoya 464-8650

⁴R & D, Daido Steel Co., Ltd., Nagoya 457-8584

Tensile and fatigue properties are important mechanical properties in drawn wires for biomedical and dental applications because of the credibility against the monotonic loading fracture or fatigue failure. The mechanical properties and deformation behavior of drawn wires of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr with diameters of 1.0 mm and 0.3 mm (designated as TNTZ_{d1.0} and TNTZ_{d0.3}) were investigated to know a potential for biomedical and dental applications in this paper.

The microstructure of forged Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr subjected to a solution treatment at 1063 K (TNTZ_{ST}) comprises a single β phase with an average diameter of 25 μ m. While that of TNTZ_{d1.0} comprises a needle-like single β phase elongated parallel to the drawing direction. Tensile strengths of TNTZ_{d1.0} and TNTZ_{d0.3} are approximately 740 MPa and 800 MPa, respectively. While both elongations are nearly equal to each other (approximately 5.0%). The elastic modulus of TNTZ_{d1.0} is approximately 50 GPa and that slightly smaller than approximately 55 GPa of TNTZ_{d0.3}. The notch-fatigue limit of TNTZ_{d1.0} is 250 MPa. TNTZ_{ST} exhibits the maximum elastic strain of approximately 1.4%. And the stress-strain curve shows a single gradient during elastic deformation region. The stress-strain curves of TNTZ_{d1.0} and TNTZ_{d0.3} in the elastic deformation region show two gradients, and the values of the maximum elastic strains in both wires are approximately 2.9% and 2.8%, respectively.

(Received January 28, 2005; Accepted May 18, 2005)

Keywords: drawn wire, tensile and fatigue properties, elastic modulus, elastic deformation characteristics, super-elasticity

1. 緒 言

生体に対して良好な生体親和性を示すとされている元素の Nb, Ta および Zr から構成された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) 合金¹⁻⁵⁾は、溶体化処理時に約 60 GPa の弾性率 (ヤング率)を示し、純チタンのそれと比較して 1/2 程度の低弾性率を有する。また、TNTZ 合金の引張強さは、加工熱処理条件により 600 MPa~1200 MPa 程度となり、最適な加工熱処理を選択することにより、既存の生体用チタン合金である Ti-6Al-4V ELI 合金および Ti-6Al-7Nb 合金の機械的性質とほぼ同等とすることが可能である。そのため、本合金は次世代の硬組織代替材料として注目されている。

現在、整形外科インプラントの胸骨ワイヤー等には、主に

強度および操作性の点からステンレス鋼(SUS316L)が用いられている。しかし、ステンレス鋼の構成元素である Ni は、その溶出による高アレルギー感作率が問題となっている^{6,7)}。また、機能性ワイヤーとして TiNi 形状記憶合金が挙げられ、歯科矯正ワイヤー、ステント、カテーテルガイドワイヤー等への適用で注目されているが、同合金も構成元素として Ni を含有しているため、その生体や歯科用としての使用に対する信頼性が疑問視されている。現在、細田らは Ni を含まない新しい Ti 系形状記憶合金の研究開発を行っており、Ti-Nb-Al 系および Ti-Mo-Ga 系合金において TiNi 形状記憶合金の代替材料に成り得る可能性が高いことを報告している⁸⁻¹⁰⁾。

生体材料に要求される諸特性をほぼ満たす TNTZ 合金を線材加工して用いることができれば、その上記のような生体

および歯科用としての使用に対する信頼性が向上すると考えられる。また、近年開発された多機能性チタン合金である Gum Metal^{10,11)}の構成元素は、TNTZ 合金の構成元素と類似しており、本合金においても Gum Metal で現れる特異な性質を示す可能性が示唆されている¹²⁾。高力学特性を有する TNTZ 合金に対して、線引き加工を施した場合においても超弾性特性あるいは形状記憶効果等の機能性が認められれば、医療分野のみならず幅広い用途に対応できる多機能チタン合金の一つとして幅広く用いられると考えられる。

そこで、本研究では、加工熱処理を施した TNTZ 合金線引き材の力学的特性および引張荷重下における変形挙動を調査・検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、 $\phi 20$ mm の Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(Nb: 28.8, Ta: 12.3, Zr: 4.70, O: 0.08, C: 0.01, Ti: bal. mass%; 以後 TNTZ 合金と称す)鍛造丸棒材を用いた。TNTZ 合金鍛造丸棒材に真空中で 1063 K にて 3.6 ks 保持後、水冷の溶体化処理を施した(以後 TNTZ_{ST} 合金と称す)。TNTZ_{ST} 合金に対して冷間圧延を数回繰り返し 10 mm \times 10 mm の角材とした。得られた TNTZ 合金の角材に対して Fig. 1 に示すような冷間線引き加工を含む加工熱処理(最終熱処理として 1073 K で 0.3 ks 保持後水冷を施す)により、それぞれ $\phi 1.0$ mm および $\phi 0.3$ mm の TNTZ 合金線引き材(以後 TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金と称す)とした。ここで TNTZ_{d0.3} 合金は、TNTZ_{d1.0} 合金に冷間線引き加工のみを施した供試材である。溶体化処理を除く全ての加工熱処理は室温の大气中にて行った。

また、力学的特性の比較材として、市販の Pure Ti(株ニラコ製; 二種)、Ti-Ni 合金(大同特殊鋼株製; KIOKAL-LOY)および SUS316L ステンレス鋼(株ニラコ製)の線材($\phi 1.0$ mm)を用いた。この場合、全ての比較材において、受け入れまま状態において各力学的特性試験に供した。また、Ti-Ni 合金では、本力学的特性試験温度が形状回復温度以上の温度領域に位置していたため、超弾性挙動が発現すると考えられる。

2.2 ミクロ組織評価

光学顕微鏡観察試料として TNTZ_{d1.0} 合金および

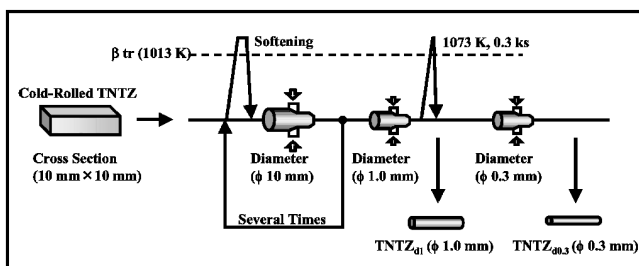


Fig. 1 Schematic drawing of thermomechanical processing for Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ).

TNTZ_{d0.3} 合金から機械加工により長さ 20 mm 程度の線材を切り出し、硬化性ポリエチレン樹脂によりその切断面(T断面)および側面(L断面)が観察面になるように樹脂埋めした。樹脂埋めした各線材の T 断面および L 断面を #1500 までのエメリー紙による湿式研磨ならびに $\phi 0.3$ μ m までのアルミナ粉末および二酸化シリコン懸濁液(OP-S)を用いてバフ研磨を施し、鏡面に仕上げた。鏡面に仕上げた各観察面に 5%フッ酸水溶液を用いて腐食し、その面を光学顕微鏡により観察した。

透過型電子顕微鏡(TEM)観察用試料として TNTZ_{ST} 合金から放電加工機により、直径 3.0 mm および厚さ 0.3 mm のディスク状試料を作製した後、#1500 までの湿式研磨にて厚さ 0.2 mm に調整し、電解研磨により同観察用薄膜を作製した。TNTZ_{d1.0} 合金から機械加工により長さ約 10 mm の線材を数本切り出した。切り出した線材を熱硬化性樹脂により並列に固定した後、機械加工により直径 3.0 mm の円盤状の試料を切り出し、#1500 までの湿式研磨にて厚さ 0.2 mm に調整した。その後、円盤状試料に精密イオン研磨機を用いてイオン研磨を施し、同観察用の薄膜試料とした。TEM 観察では、200 kV の加速電圧を用いた。

X 線回折用試料として無負荷(0%)の TNTZ_{d1.0} 合金および後述する引張試験にて 4.0%のひずみ(弾性ひずみに加え、1%程度の塑性ひずみを含む)を加え、その後除荷した TNTZ_{d1.0} 合金から、機械加工により長さ 20 mm 程度の線材を 10 数本切り出し、市販の接着材により束状に固定し、同試料を 5 本用意した。この場合、4.0%のひずみを与えた試料において局所くびれあるいは塑性変形による試料表面の荒れ等は確認されなかった。切断面の表面粗さを #1500 までのエメリー紙による湿式研磨により一定とし、X 線回折分析に供した。X 線回折条件として、管球 CuK α 、管電圧 40 kV、管電流 30 mA および走査角度(2θ) 30° から 80° を用いた。

示差走査熱分析用試料として TNTZ_{d1.0} 合金から機械加工により長さ 5.0 mm 程度の線材を切り出した後、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨により表面粗さを一定とし、示差熱分析に供した。示差熱分析には、示差走査熱量計を用い、分析条件として昇温および降温速度 10 K/min、および測定温度範囲 223~423 K とした。

2.3 引張試験

各供試材から、機械加工により長さ 800 mm の線材¹³⁾を切り出した後、表面を #1500 までのエメリー紙による湿式研磨により表面粗さを一定とし、引張試験に供した。引張試験機には、インストロン型引張試験機(容量 19.6 N)を用い、線材の引張試験規格に従いクロスヘッド速度 8.33×10^{-6} mm にて室温の大气中で行った。

2.4 弾性率測定

各供試材から機械加工により長さ 20 mm 程度の線材を切り出し、硬化性ポリエチレン樹脂により切断面が測定面になるように樹脂埋めした。樹脂埋めした各線材の切断面を #1500 までのエメリー紙による湿式研磨ならびに $\phi 0.3$ μ m

までのアルミナ粉末および二酸化シリコン懸濁液を用いてバフ研磨を施し鏡面に仕上げ、弾性率測定試験に供した。弾性率測定には、島津ダイナミック超微小硬度計を用い、押込負荷 $9.8 \times 10^{-2} \text{ N}$ の保持時間 15 s にて室温の大気中で行った。測定数は各 10 点とし、その最小、最大および平均値を評価した。

2.5 疲労試験

各供試材から機械加工により長さ 80 mm の線材を切り出し、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨により表面粗さを一定とした後、機械加工により切欠き疲労試験片(切欠き半径 $r: 0.15 \text{ mm}$, 切欠き深さ $d: 0.2 \text{ mm}$)とした。切欠きの応力集中係数は 2.15 である。疲労試験機には、電気・油圧式疲労試験機(容量: 9.8 kN)を用い、周波数 10 Hz の正弦波および応力比 $R=0.1$ の引張-引張条件にて室温(295 K)の大気中で行った。本研究における疲労試験は、低サイクル疲労寿命領域(繰返し数が 10^5 以下)および高サイクル疲労寿命領域(繰返し数が 10^5 以上)で、それぞれ数本ずつ破断させ、S-N 曲線の評価した。なお、本研究では、繰返し応力を 10^7 回以上かけても破断しない応力を疲労限とした。

2.6 引張変形特性試験

各供試材から機械加工により長さ 100 mm の線材を切り出した後、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨により表面粗さを一定とし、得られた線材にて引張変形特性試験および繰返し負荷・除荷試験に供した。同試験では、引張試験時の変形挙動を調査するため、0.5% のひずみを累積的に負荷・除荷し、X-Y レコーダーを用いて応力・ひずみ曲線を記録した。また、 $\text{TNTZ}_{\text{d}1.0}$ 合金において 2.0% および 4.0% の一定ひずみを連続的($n=10$)に負荷・除荷した場合における変形挙動の変化も同時に調査した。負荷・除荷試験には、インストロン型引張試験機(容量: 19.6 N)を用い、クロ

スヘッド速度 $8.33 \times 10^{-6} \text{ mm}$ にて室温の大気中で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 ミクロ組織

Fig. 2 に TNTZ_{ST} 合金、 $\text{TNTZ}_{\text{d}1.0}$ 合金および $\text{TNTZ}_{\text{d}0.3}$ 合金の光学顕微鏡によるミクロ組織観察結果を示す。

TNTZ_{ST} 合金の T 方向におけるミクロ組織(Fig. 2(a))は、平均結晶粒直径 $25 \mu\text{m}$ の等軸 β 单相を呈している。この場合、 TNTZ_{ST} 合金の L 方向におけるミクロ組織は T 方向のそれとほぼ同様であった。 $\text{TNTZ}_{\text{d}1.0}$ 合金および $\text{TNTZ}_{\text{d}0.3}$ 合金の T 断面のミクロ組織(Fig. 2(b)および(c))は、冷間線引き加工により、いずれも粒界を確認することが困難であり、ミクロ組織全体が不定形な加工組織を有している。また、 $\text{TNTZ}_{\text{d}1.0}$ 合金および $\text{TNTZ}_{\text{d}0.3}$ 合金の L 断面のミクロ組織は、線引き加工方向に平行な数 μm 間隔の筋状の加工組織を呈している。 $\text{TNTZ}_{\text{d}0.3}$ 合金の T および L 断面のミクロ組織は $\text{TNTZ}_{\text{d}1.0}$ 合金のそれらと比較して、さらなる冷間線引き加工により全体的に L 断面の不定形形状が顕著化し、T 断面の筋間隔が減少している。

Fig. 3 に TEM による TNTZ_{ST} 合金の明視野像(BF)、制限視野回折(SADP)、Fig. 4 に TEM による $\text{TNTZ}_{\text{d}1.0}$ 合金の明視野像(BF)、制限視野回折(SADP)、Key Diagram(KD)および暗視野像(DF)をそれぞれ示す。

TNTZ_{ST} 合金の BF(Fig. 3(a))および SADP(Fig. 3(b))より、上述の光学顕微鏡写真の結果と同様に同合金のミクロ組織は β 单相を有する。 $\text{TNTZ}_{\text{d}1.0}$ 合金の BF および DF によるミクロ組織(Fig. 4(a), (d)および(e))は、線引き方向に伸長した β 結晶粒からなるミクロ組織を呈している。結晶粒のサイズは、短軸 200 nm 程度の針状相である。SADP および KD(Fig. 4(b)および(c))より、ミクロ組織は β 单相であり、他の相の析出は認められない。

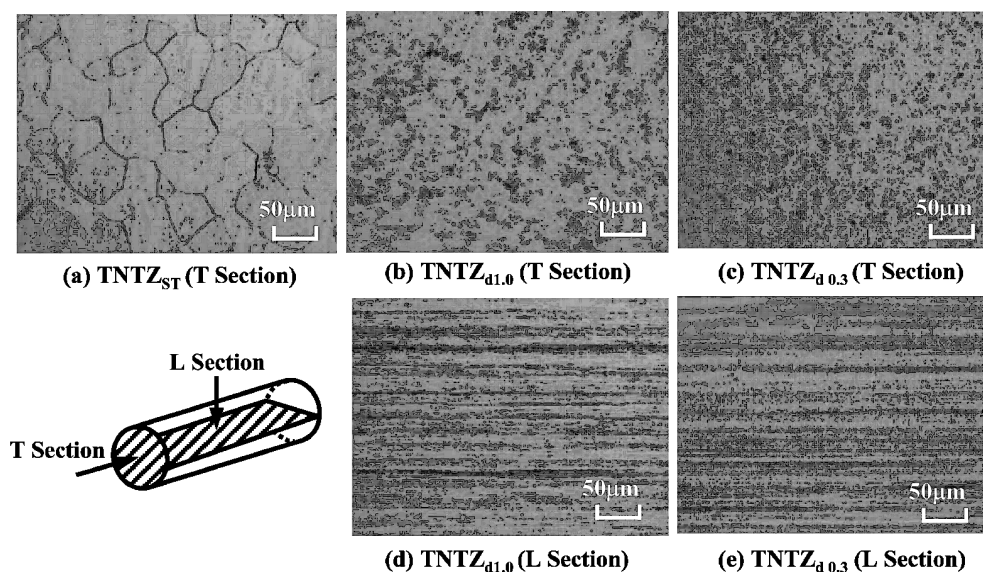
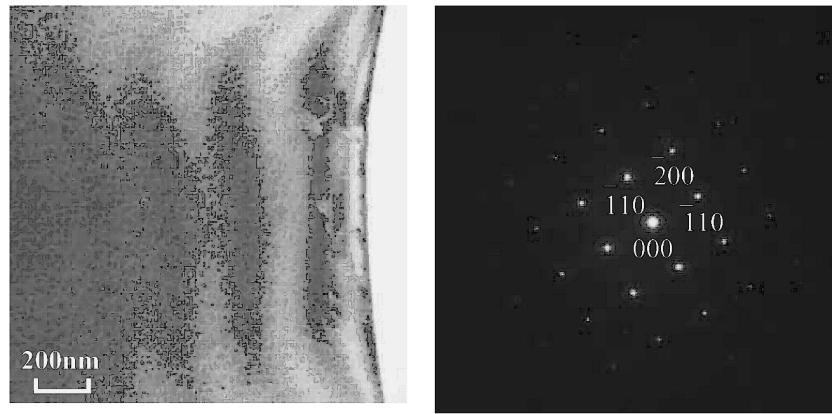


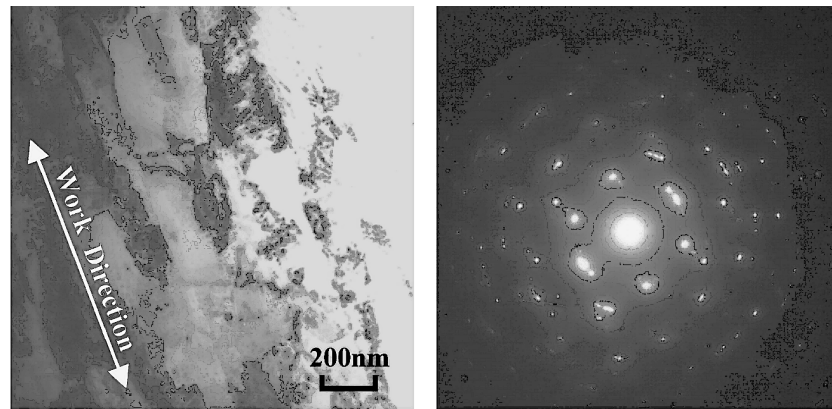
Fig. 2 Optical micrographs of TNTZ_{ST} , $\text{TNTZ}_{\text{d}1.0}$ and $\text{TNTZ}_{\text{d}0.3}$. (a), (b) and (c): T section. (d) and (e): L section.



(a) Bright Field Image

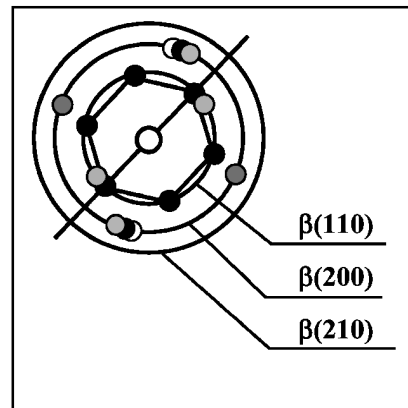
(b) Diffraction Pattern

Fig. 3 TEM micrograph and diffraction pattern of TNTZ_{ST}.
(a) Bright field image and (b) Diffraction pattern.

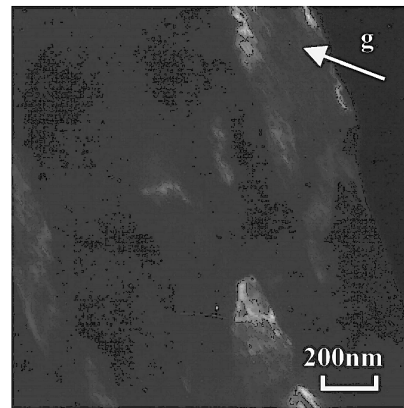


(a) Bright Field Image

(b) Diffraction Pattern



(c) Key Diagram



(e) Dark Field Image

Fig. 4 TEM micrographs, diffraction pattern and key diagram of TNTZ_{d1.0}.
(a) Bright field image, (b) Diffraction pattern, (c) Key diagram, and (d) and (e) Dark field image.

3.2 引張特性

Fig. 5 に, TNTZ_{d1.0} 合金, TNTZ_{d0.3} 合金, Pure Ti, Ti-Ni 合金および SUS316L の各線材の引張試験より得られた引張強さ, 0.2%耐力および伸びを示す.

TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の引張強さおよび 0.2%耐力は, それぞれ 740 MPa および 490 MPa, 800 MPa

および 410 MPa であり, SUS316L のそれら(660 MPa および 320 MPa)と比較して, いずれも高い値を示している. しかし, TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の伸びはそれぞれ 5%程度であるのに対して, SUS316L の伸びは, 29%と最も大きい値を示している. また, TNTZ_{d1.0} 合金に対して, さらに冷間線引き加工を施した TNTZ_{d0.3} 合金の引張強さは, TNTZ_{d1.0} 合金のそれと比較して若干高いが, 0.2%耐

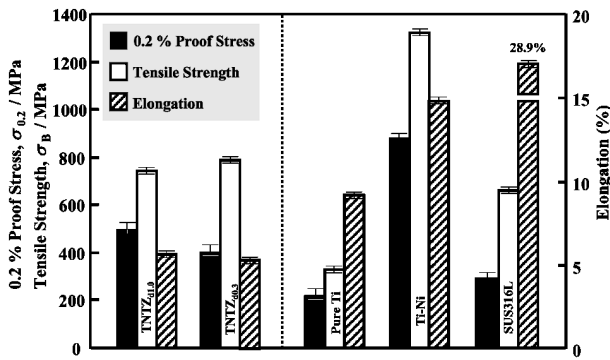


Fig. 5 Tensile strength, 0.2% proof stress and elongation of TNTZ_{d1.0} and TNTZ_{d0.3} and pure Ti, Ti-Ni and SUS316L stainless steel wires.

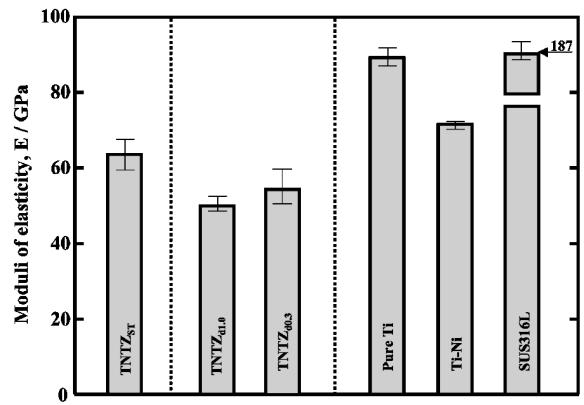


Fig. 6 Moduli of elasticity of TNTZ_{ST}, TNTZ_{d1.0}, TNTZ_{d0.3}, pure Ti, Ti-Ni and SUS316L stainless steel wires.

力および伸びは逆に若干低い。

Ti-Ni 合金の引張強さおよび応力誘起マルテンサイト応力値(この場合、0.2%耐力の値とほぼ同等と考えられる)は、それぞれ 1300 MPa および 880 MPa であり、伸びは 14% である。Pure Ti の引張強さおよび 0.2% 耐力は、それぞれ 300 MPa および 200 MPa であり、伸びは 8.0% である。

TNTZ_{d1.0} 合金の引張破断後の試験片は、Pure Ti, Ti-Ni 合金および SUS316L のそれと同様に顕著なくびれを生じた。TNTZ_{d1.0} 合金の断面減少率は 47% 程度であり、Pure Ti, Ti-Ni 合金および SUS316L のそれとほぼ同等であった。しかし、TNTZ_{d0.3} 合金の引張破断後の試験片は、TNTZ_{d1.0} 合金のそれと比較してくびれが小さく、やや脆性的な破壊形態を呈していた。TNTZ_{d0.3} 合金の断面減少率は 28% であった。TNTZ_{d0.3} 合金は TNTZ_{d1.0} 合金をさらに冷間線引き加工したため、特に試料表面において加工硬化の影響を強く受けた結果、TNTZ_{d1.0} 合金のそれと比較してやや脆化したと考えられる。

3.3 弾性率

Fig. 6 に TNTZ_{ST} 合金, TNTZ_{d1.0} 合金, TNTZ_{d0.3} 合金, Pure Ti, Ti-Ni 合金および SUS316L の微小硬度計から算出した弾性率を示す。

TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の弾性率はそれぞれ約 50 GPa および 55 GPa を示し、TNTZ_{ST} 合金(約 64 GPa)と比較して低い。これは、TNTZ 合金を再結晶温度以下の温度にて強加工を施すことにより、結晶中に多数の転位および原子空孔が不規則に導入され、その後熱処理を施すことにより、それらが再配列および消滅すると考えられるが、短時間溶体化を施した TNTZ_{d1.0} 合金および冷間加工状態である TNTZ_{d0.3} 合金では、マイクロ組織の異方性が残留するため、それらの弾性率は、TNTZ_{ST} 合金のそれよりやや低下したと考えられるが、今後更なる調査が必要である。また、TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の弾性率は Pure Ti, Ti-Ni 合金および SUS316L のそれの約 1/2, 2/3 および 1/4 である。

3.4 疲労特性

Fig. 7 に TNTZ_{d1.0} 合金, TNTZ_{d0.3} 合金, Pure Ti, Ti-Ni

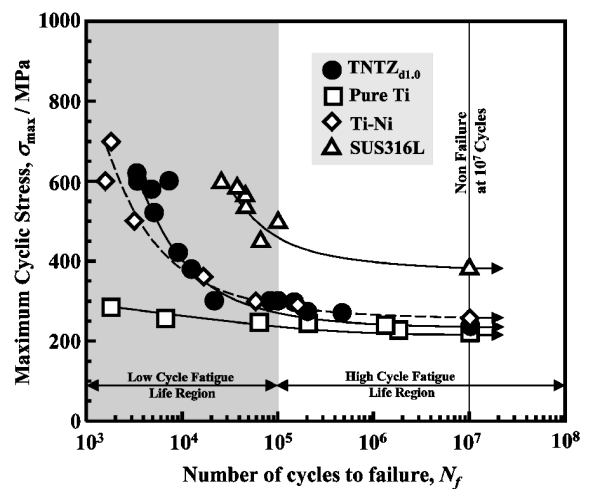


Fig. 7 S-N curves of TNTZ_{d1.0} and pure Ti, Ti-Ni and SUS316L stainless steel wires obtained from notch-fatigue tests.

合金および SUS316L の切欠き疲労試験より得られた S-N 曲線を示す。

低サイクル疲労寿命領域において、TNTZ_{d1.0} 合金の疲労強度は Pure Ti のそれと比較して高い。低サイクル寿命および高サイクル疲労寿命領域における Pure Ti の疲労強度の差は数十 MPa と非常に小さい。低サイクル疲労寿命領域における TNTZ_{d1.0} 合金の疲労強度は Ti-Ni 合金と比較して同等あるいは若干高い。しかし、TNTZ_{d1.0} 合金の疲労限は、250 MPa であり、Pure Ti および Ti-Ni 合金のそれ(それぞれ 220 MPa および 270 MPa)とほぼ同等の値を示す。一方、SUS316L の疲労強度は最も高く、その疲労限は 380 MPa である。一般に、チタン合金は、切欠き感受性が高いとされている^{14,15)}。また、チタン合金の疲労き裂発生寿命は全疲労寿命の約 50% を有するとされている。このことから、TNTZ_{d1.0} 合金および Ti-Ni 合金において切欠き導入により、その寿命が減少した結果、き裂進展抵抗に寄与する延性が高い SUS316L と比較して疲労強度が低下したと考えられる。

低サイクル疲労および高サイクル疲労寿命領域における TNTZ_{d1.0} 合金の疲労き裂発生サイトは、いずれも応力集中

部であるノッチ底部の中心部近傍であった。また、両サイクル寿命領域における安定き裂進展領域では、同程度の数 μm のストライエーションが明瞭に観察できる (Fig. 8)。

3.1 引張変形特性

Fig. 9 から Fig. 11 に TNTZ_{ST} 合金, TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の負荷・除荷曲線をそれぞれ示す。また、各図中に、それぞれの負荷・除荷曲線より得られた最大弾性ひずみ量も並記する。

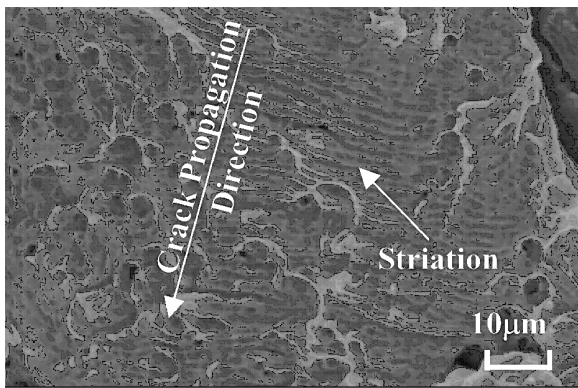
TNTZ_{ST} 合金の負荷・除荷曲線 (Fig. 9) では、最大弾性ひずみ量が約 1.4% を示しており、弾性変形領域において一つの勾配を示す。この付加・除荷曲線は Pure Ti および SUS316L のそれらとほぼ同様な形状であったが、それらの最大弾性ひずみは TNTZ_{ST} 合金の 2 割程度であった。

TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の負荷・除荷曲線 (Fig. 10 および Fig. 11) は、いずれも見かけの降伏後においても弾性変形領域が存在する特異な変形挙動 (超弾性挙動) を示しており、TNTZ_{ST} 合金のそれとは明らかに異なっている。TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の最大弾性ひずみ量は、それぞれ 2.8% および 2.9% であり、いずれも TNTZ_{ST} 合金の 2 倍程度の値を示している。Fig. 12 に示すように Ti-Ni 合金の応力誘起変態によるひずみを含む

最大弾性ひずみ量 (6.7%) と比較した場合、TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の同値は半分程度である。また、TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の負荷・除荷曲線は、ほぼ同様な変形挙動および弾性ひずみ量を有することから、TNTZ_{d1.0} 合金に冷間線引き加工を施したことによる変形挙動および弾性ひずみ量への影響は少ないと言える。

Fig. 13 に TNTZ_{d1.0} 合金における 2.0% および 4.0% の一定ひずみにおける繰返し負荷・除荷曲線を示す。

2.0% のひずみにおける繰返し負荷・除荷では、いずれもその繰返しによる弾性変形挙動およびひずみの変化は認められない。4.0% のひずみでの繰返し負荷・除荷特性



Stable Crack Propagation Area

Fig. 8 SEM fractographs of stable crack propagation area of TNTZ_{d1.0} at $\sigma_{\text{max}} = 260 \text{ MPa}$ (high cycle fatigue life region) obtained from notch-fatigue test.

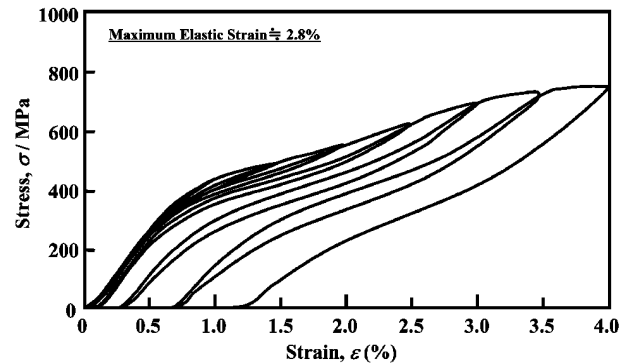


Fig. 10 Tensile loading-unloading stress-strain curves of TNTZ_{d1.0}.

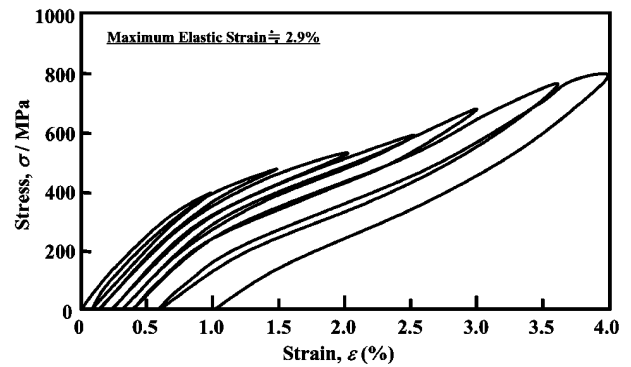


Fig. 11 Tensile loading-unloading stress-strain curves of TNTZ_{d0.3}.

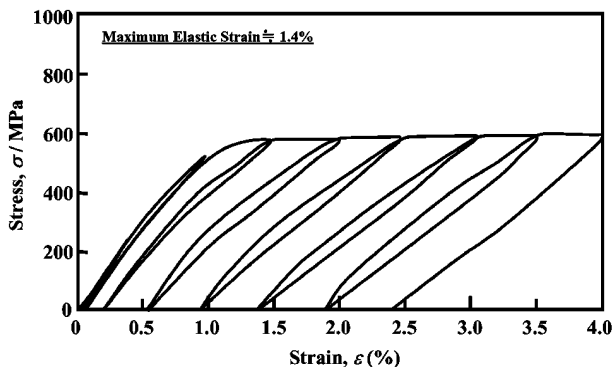


Fig. 9 Tensile loading-unloading stress-strain curves of TNTZ_{ST}.

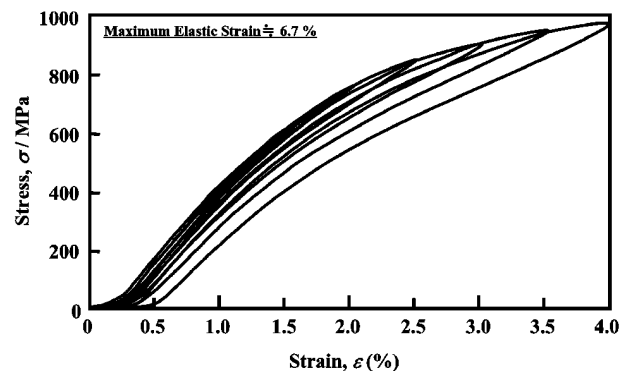


Fig. 12 Tensile loading-unloading stress-strain curves of Ti-Ni wire.

は、初期の負荷・除荷により、1.2%の残留ひずみを生じるが、それ以降は繰り返し負荷・除荷による弾性変形挙動および残留ひずみの変化は認められない。

Fig. 14 に無負荷および引張試験において4.0%のひずみを加えた TNTZ_{d1.0} 合金の X 線回折結果を示す。

無負荷および引張試験において4.0%の TNTZ_{d1.0} 合金において、 β 相の回折ピークのみが確認できる。一般的に、超弾性あるいは形状記憶効果を有する β -Cez 合金および Ti-10V-2Fe-3Al 合金等は、応力負荷あるいは破断後に α'' 相が確認される¹⁶⁻¹⁸。両合金とも、二段階の降伏を示し、変形により β 相が応力誘起マルテンサイトである α'' 相に力誘起変態することでその挙動が説明されている。また、この α'' 相の力誘起変態による見かけ上二段階降伏の変形挙動を示すことで、弾性ひずみ量が増加する。本研究では、4.0%のひずみを与えた TNTZ_{d1.0} 合金においても、 β 相の回折ピークのみが検出されており、変形前後での構成相の変化は認められないが、除荷時に逆変態で β 相に戻ることも考えられる。しかし、TNTZ_{d1.0} 合金の DSC 曲線より、22 K から 423 K の範囲において、相変態に起因するピークの存在

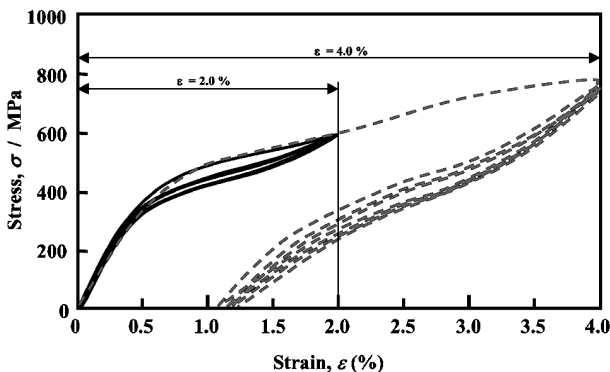


Fig. 13 Cyclic tensile stress-strain curves of TNTZ_{d1.0} at a strain of 2.0% and 4.0%.

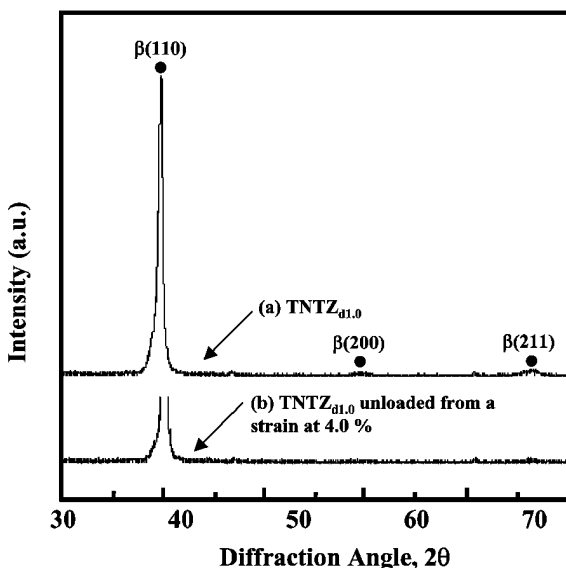


Fig. 14 X-ray diffraction profiles of (a) TNTZ_{d1.0} and (b) TNTZ_{d1.0} unloaded from a strain at 4.0%.

は認められなかった。また、スエーディング加工にて作製された TNTZ 合金と類似組成を有する Ti-30Nb-10Ta-5Zr 合金においても、特異な変形挙動が報告されており、同合金の引張破断面近傍における TEM 観察では、 β 粒内に多数の転位および $\{332\}\langle 113 \rangle$ 変形双晶と類似した方位関係を有する回折パターンが観察され、応力誘起による α'' 相は存在しないと報告されている¹⁹⁻²¹。この場合、Ti-30Nb-10Ta-5Zr 合金の最大弾性ひずみは、2.5%である。

本研究に用いた試料は、線引き材であるため測定範囲が狭く、また、他の相の検出が困難であったとも考えられる。したがって、ここでは、 α'' 相の存在を否定することは出来ず、今後、種々のひずみを系統的に導入した本合金のマイクロ組織観察を詳細に調査・検討が必要である。

4. 結 言

冷間線引き加工を含む加工熱処理を施した直径 $\phi 1.0$ mm および 0.3 mm の Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (それぞれ TNTZ_{d1.0} および TNTZ_{d0.3} と称す) 合金におけるマイクロ組織、力学的特性および変形挙動を調査・検討した。以下の結言を得た。

(1) 溶体化処理を施した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ_{ST}) 合金鍛造材のマイクロ組織は、平均粒直径 25 μm の β 単相であるのに対して、TNTZ_{d1.0} 合金のそれは線引き方向に伸長した針状の β 結晶粒からなる。

(2) TNTZ_{d1.0} 合金の弾性率 (約 50 GPa) は TNTZ_{d0.3} 合金のそれ (約 55 GPa) よりやや小さい。

(3) TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の引張強さおよび 0.2% 耐力は、それぞれ 740 MPa および 490 MPa、800 MPa および 410 MPa である。一方、TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の伸びはそれぞれ 5% 程度である。

(4) 切欠き疲労試験 (切欠きの応力集中係数: 2.15) より得られた TNTZ_{d1.0} 合金の疲労限は、250 MPa である。

(5) TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の負荷・除荷曲線は、いずれも見かけの降伏後においても弾性変形領域が存在する特異な変形挙動を示す。この場合、TNTZ_{d1.0} 合金および TNTZ_{d0.3} 合金の最大弾性ひずみ量は、それぞれ 2.8% および 2.9% であり、いずれも TNTZ_{ST} 合金その 2 倍程度の値を示す。

最後に本研究の一部は、平成 16 年度鉄鋼研究振興助成 (B)、平成 16 年度文部科学研究費補助金基盤研究 (A) (1)、平成 16 年度鉄鋼研究奨励会教育資金ならびに平成 16 年度鉄鋼日比科学技術振興財団研究助成を受けて遂行されたことを記し、感謝申し上げる。

文 献

- 1) D. Kuroda, M. Niinomi, H. Fukui, M. Morinaga, H. Suzuki and J. Hasegawa: *Tetsu-to-Hagane* **86** (2000) 602-609.
- 2) D. Kuroda, M. Niinomi, H. Fukui, H. Suzuki and J. Hasegawa: *Tetsu-to-Hagane* **86** (2000) 610-616.
- 3) M. Niinomi, T. Akahori, T. Yabunaka, H. Fukui and H. Suzuki: *Tetsu-to-Hagane* **88** (2002) 553-560.
- 4) M. Niinomi, T. Akahori, S. Nakamura, H. Fukui and H. Suzuki:

- Tetsu-to-Hagane **88**(2002) 567-574.
- 5) T. Akahori, M. Niinomi, T. Maekawa, K. Fukui and A. Suzuki: J. Jpn. Inst. Met. **66**(2002) 715-722.
 - 6) D. M. Brunette, P. T. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen: *Metallurgy and Technology Titanium and Titanium Alloys*, (Titanium in Medicine, Springer-Verlag Berlin, 2001) pp. 68-69.
 - 7) Y. Okazaki, K. Kyo, Y. Ito, E. Nishimura and T. Tateishi: *Materia Japan* **36**(1997) 1092-1099.
 - 8) H. Hosoda, Y. Ohmatsu and S. Miyazaki: *Trans. MRSJ* **26**(2001) 235-237
 - 9) Y. Fukui, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: *Mater. Trans.* **45**(2004) 1077-1082.
 - 10) H. Y. Kim, Y. Ohmatsu, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mater. Trans.* **45**(2004) 1090-1095.
 - 11) S. Kuramoto, T. Furuta, J. H. Hwang, R. Chen, K. Nishimo and T. Saito: *Materia Japan* **43**(2004) 840-844.
 - 12) M. Niinomi: *Tetsu-to-Hagané* **90**(2004) 462-471.
 - 13) 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.
 - 14) Japan Industrial Standards Committee: JISZ2201 <http://www.jisc.go.jp/>
 - 15) K. Hayashi, S. Nisida and N. Hattori: *J. Jpn. Sci. Mechan. Eng. A* **65**(1999) 2080-2085.
 - 16) K. Minakawa: *Tetsu-to-Hagané* **75**(1989) 1104-1111.
 - 17) T. Grosdidier and M. J. Philippe: *Mater. Sci. Eng. A* **A291**(2000) 218-223.
 - 18) T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter and P. Fischer: *Acta Metall.* **30**(1982) 2161-2172.
 - 19) T. Zhou, M. Aindow, S. P. Alpay, M. J. Blackburn and M. H. Wu: *Scr. Mater.* **50**(2004) 343-348.
 - 20) N. Sakaguchi, M. Niinomi and T. Akahori: *Mater. Trans.* **45**(2004) 1113-1119.
 - 21) N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, T. Saito and T. Furuta: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 681-687.