

Ti-18Nb-xAl 合金の構成相と材料特性に及ぼす Al 添加量の影響

万谷 義和¹ 竹元 嘉利²

¹ 鈴鹿工業高等専門学校材料工学科

² 岡山大学環境生命自然科学学域

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 89, No. 11 (2025), pp. 337-343

©2025 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Al Addition on Constituent Phases and Material Properties of Ti-18Nb-xAl Alloys

Yoshikazu Mantani¹ and Yoshito Takemoto²

¹ Department of Materials Science and Engineering, National Institute of Technology (KOSEN), Suzuka College, Suzuka 510-0294

² Faculty of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530

The Ti-18mass%Nb alloy with a quenched α'' martensitic structure exhibited a high damping capacity. However, there are issues such as lower strength than annealed $\alpha+\beta$ structure and decreasing damping capacity due to heating until 400 K. Therefore, in this study, to address these issues, we investigated the effect of Al addition on the constituent phases and material properties of Ti-18Nb-xAl alloys. The crystal structure was determined by examining the lattice constant and unit volume using X-ray diffraction, and optical microscopy was also performed. The material properties were investigated by Vickers hardness, Young's modulus, internal friction, tensile tests, and DSC measurements. Vickers hardness and tensile strength increased with increasing Al content. This is thought to be due to the combined effects of the refinement of the microstructure and solid-solution strengthening due to Al addition. The Young's modulus increased slightly from 0Al to 1Al, but increased significantly to 4Al. Internal friction was highest for 0Al and decreased for 4Al, whereas 7Al showed a higher value than 1Al. In the DSC heating curves, there was a decrease in the exothermic peak starting temperature and an increase in the phase-transformation heat with the addition of Al, except for 1Al. It was suggested that these changes in Ti-18Nb-xAl alloys were influenced by the structure of the quenched α'' phase, texture, and pseudoelasticity or phase transformation by deformation. [\[doi:10.2320/jinstmet.J202518\]](https://doi.org/10.2320/jinstmet.J202518)

(Received April 21, 2025; Accepted July 7, 2025; Published October 25, 2025)

Keywords: ternary titanium alloy, martensite, lattice constant, hardness, Young's modulus, internal friction, cyclic tensile test, texture

1. 緒 言

チタン合金では構造材料としての優れた特性を活かす用途展開に加えて、機能性の活用に着目した研究が行われてきている。特に、 β (BCC)型チタン合金をベースとして低ヤング率[1-4]に焦点をあてた研究や、超弾性[5-7]・形状記憶特性[8-10]に焦点をあてた応力誘起 α'' (orthorhombic)マルテンサイトが形成される組成合金の研究は数多く行われている。2 元系合金だけでなく多元系合金の研究も行われているが、Ti-Nb 二元合金では Ti-(35-42) mass% Nb (22-27 mol%Nb) の組成範囲における研究が該当する。(以後、特に明記のない組成は mass% を示す。)一方で、それより Nb 量が低い $\alpha+\beta$ (HCP+BCC)型の Ti-(15-20)Nb 合金では、焼入れマルテンサイトが形成されて低ヤング率と高減衰能を示すことがわかっている。減衰能は、結晶粒界あるいは相境界での粘性流動、合金中の転位と不純物原子の相互作用、マルテンサイト形成に伴う双晶形成によるひずみ緩和などによって高い値を示すとされている[11]。著者らはこれまで、この組成域の Ti-Nb 合金における焼入れ α' (HCP)および α'' マルテンサイト組織について、高減衰能を示す組織状態と機械的性質の関係を中心に実験的検討を行ってきた[12-14]。チタン合金の組織変化

過程と材料特性の変化については、スピノーダル分解による時効硬化挙動の考察[15,16]や凍結空孔による焼戻し α'' マルテンサイト形成の促進[17]など、興味深い報告がある。そこで、Ti-(15-20)Nb 合金の加工や加熱に伴う減衰能をはじめとする材料特性の変化についても調査し、組織変化過程との関連性についての検討も行った[14]。既存チタン合金のマルテンサイト組織を利用した高減衰能化に関する報告[18,19]はこれまでもあるが、組織と他の材料特性も含めた総合的な視点からの高減衰能化に関するアプローチには、検討の余地が大いにある。

チタン合金の強度と減衰能向上のバランスの視点でみると、Ti-Nb2 元系合金の焼入れマルテンサイト組織は、焼なまし $\alpha+\beta$ 組織より引張強さが低下する点が課題である[20]。また、Ti-18Nb 合金の焼入れ材は Ti-Nb2 元系合金の中で最も高い内部摩擦を示したが、373 K 程度までの加熱でも内部摩擦が減少するという課題も生じた[14]。これらの課題を解決する方策の1つとして、第3元素としてAlを添加することが考えられる。Ti-Nb-Al3 元系合金については、 β 型チタン合金をベースとした Ti-24Nb-3Al(mol%) (Ti-34.8Nb-1.4Al)合金の超弾性・形状記憶特性を中心とした研究[21-23]や、Ti-(20-35)Nb-7Al 合金の焼戻しによる α''_{iso} 形成に関する研究[17,24]が行われている。また、Ti-(10-40)Nb-(2-15)Al 合金のヤング率

と内部摩擦を系統的に測定した研究の報告例[25]もあるが、高強度化と高減衰能化、その安定性に関する視点での評価と検討は、未だ十分には行われていない。そこで本研究では、焼入れ α'' マルテンサイト組織の形成により高い内部摩擦を示す Ti-18Nb 合金をベースとして、Al を添加した Ti-18Nb-xAl 合金を作製し、その構成相と材料特性に及ぼす Al 添加量の影響について検討を行った。

2. 実験方法

実験に用いた Ti-18Nb-xAl 合金の呼称とニオブ、アルミニウムおよび酸素含有量を Table 1 に示す。各合金はアルゴンガス雰囲気中でアーク溶解により約 20 g のボタンインゴットを作製し、切断して 1 mm 厚さの組織評価用試験片とした。その試験片を石英管中に真空封入して 1223 K で 1 h の加熱保持後、炉内で冷却した焼なまし材と氷水中で石英管を破碎することによって急冷した焼入れ材を作製した。

各合金は熱処理後、鏡面研磨およびエッチングを行い、光学顕微鏡(OM)組織観察を行った。また、各合金の焼なまし材および焼入れ材の構成相と結晶構造を調べるため、(株)リガク SmartLab により X 線回折(XRD)測定を行った。試験片サイズは 10 mm×12 mm×1 mm とし、40 kV-30 mA で発生させた Cu-K α 線を用いて $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ の範囲で測定した。焼なまし材の α 相と β 相の量比は、CPTi(α 相)と β 型チタン合金 DAT51(β 相)の面積比が 50% になるように並べた基準試験片を作製し、Ti-(0-20)Nb 合金および Ti-18Nb-xAl 合金に対して α 相 6 本、 β 相 3 本の回折ピーク強度の総和から比率で算出した。また、格子定数は $2\theta = 30 \sim 80^\circ$ 間の回折ピークを用い、最小二乗法を用いて格子定数を精密化するソフトウェア PDIndexer により算出した。軸比および単位胞体積は α'' 格子換算[14,16,24,26,27]から算出した。また、X 線極点図は、測定領域を 10 mm×10 mm として 75° まで傾斜させた領域において、(002) α'' または (200) α'' の回折角にて測定を行った。

材料特性評価用の試験片の作製は、ボタンインゴットを 1153 K のアルゴンガス雰囲気中の炉で 150 s 加熱して熱間圧延を繰り返し、板厚を 1.3 mm とした。最後に表面酸化層部分を多めに削り取って 1 mm の板材を作製した。Table 1 の酸素量は、熱間圧延後の試験片から測定したものである。ビッカース硬さは(株)ミットヨ HM-220D を用いて荷重 0.1 kgf で 10 点の平均値と標準偏差をとって評価した。ヤング率および内部摩擦測定は(株)小野測器 DS3000 システムを用いて行い、焼入れ材から 70 mm×15 mm×1.5 mm に切り出した試験片を測定した。試験片長手方向(70 mm)が、圧延方向(RD)である。ヤング率は自由共振法により共振周波数を測定して算出し、内部摩擦値は試験片中心部をインパルスハンマーで加振し、その後の減衰曲線から算出した。引張試験は(株)島津製作所オートグラフ AG-50kNXplus を用い、引張試験片は平行部が 12 mm×3 mm×0.8 mm となるダンベル型板状とした。引張試験中のひずみ量は標点間距離 10 mm の伸び計(株)島津製作所 EXTENSOMETER SG10-100)により測定し、引張試験機のクロスヘッド速度を 0.5 mm/min として破断まで行う引張試験と、負荷・除荷サイクル引張試験を行った。負荷・除荷サイ

クル引張試験はひずみ増分が 0.1% まで負荷後、応力 0 MPa まで除荷するサイクルを約 0.5% ひずみまで行った。引き続きひずみ増分が 0.5% のサイクルを約 2.5% ひずみまで行い、最後に 1.0% を追加して約 3.5% まで行った。特に 7Al ではサイクルを繰り返して、合計で約 7.0% の破断までのデータを取得した。構造変化と相変態挙動を検出するため、(株)リガク ThermoPlusEVOII を用いて示差走査熱量測定(DSC)を行った。測定に使用した試験片は、3 mm ϕ -1 mm t の円板とした。測定はアルゴンガス雰囲気中で行い、293-1023 K までの温度域において、10 K/min の加熱速度で行った。焼入れ材からの加熱過程を 1 パス目とし、同一試験片で冷却後に 2 パス目の加熱過程も測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 Ti-18Nb-xAl 合金の組織と構成相および格子定数の変化

Fig. 1 に Ti-18Nb-xAl 合金における焼入れ材の OM 組織を示す。0Al(Fig. 1(a))では、比較的長く幅のあるレンズ状あるいは針状マルテンサイトとその間を埋める微細なマルテンサイト組織が観察された。これに対して 1Al(Fig. 1(b))では幅のあるレンズ状マルテンサイトは形成されず、微細な針状マルテンサイト組織になっている。4Al(Fig. 1(c))および 7Al(Fig. 1(d))では細長い針状マルテンサイトは増えており、0Al より微細なマルテンサイト組織になっていた。Al 添加の効果として、マルテンサイト組織の微細・針状化が生じていることがわかる。なお、熱間圧延後の旧 β 粒径は、どの組成でも 600 μ m 程度であった。

Fig. 2 に Ti-18Nb-xAl 合金の XRD プロファイルを示す。焼

Table 1 Niobium, aluminum, and oxygen contents of Ti-18Nb-xAl alloys used in this study (mass%).

Symbol	0Al	1Al	4Al	7Al
Niobium	18.0	18.0	18.0	18.0
Aluminum	—	1.06	4.02	7.06
Oxygen	0.15	0.12	0.12	0.10

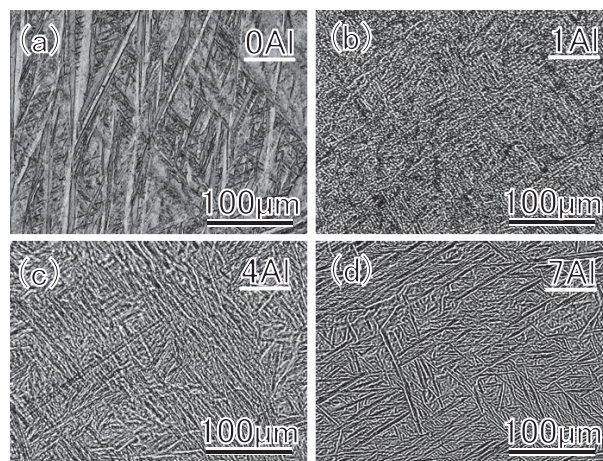


Fig. 1 Optical microstructures of Ti-18Nb-xAl alloys. (a) 0Al, (b) 1Al, (c) 4Al and (d) 7Al.

なまし材(Fig. 2(a))では, α 相と β 相の回折ピークが確認できる. Al 量の増加に伴い, $(0002)\alpha$ のピーク位置はほとんど変化しないが, $(10\bar{1}0)\alpha$ と $(10\bar{1}1)\alpha$ は高角側へシフトしていることがわかった. 一方, 焼入れ材(Fig. 2(b))では, 0Al は α'' マルテンサイトが主相で一部は残留 β 相が存在していたが, Al 添加により残留 β 相は検出されなくなった. また, Al 添加に伴って, $(002)\alpha''$ はほとんど変化しないが, 他のピークは若干の高角側へのシフトがみられる. 特に 4Al から 7Al にかけての $(020)\alpha''$ と $(021)\alpha''$ の高角側へのピークシフトが際立っていた. 焼なまし材における α 相と β 相の量比を, XRD プロファイルから定量化した結果を Fig. 3 に示す. 参照として, Ti-yNb 合金の結果(上軸)も示している. Ti-yNb 合金では, Nb 量の増加に伴い β 相($\circ$)の量比が増加し, Ti-20Nb 合金で β 相が約 50% となった. 一方, Ti-18Nb-xAl 合金(下軸)では, Al 量の増加に伴い β 相($\bullet$)は増加傾向にあり, あたかも Al が

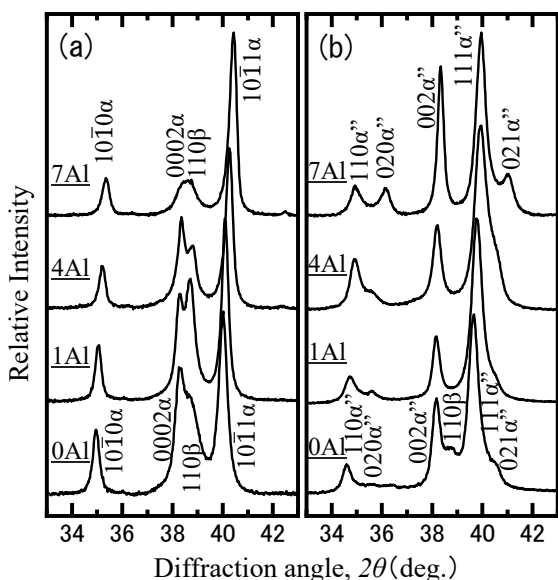


Fig. 2 XRD profile variation of Ti-18Nb-xAl alloys. (a) Annealed and (b) quenched.

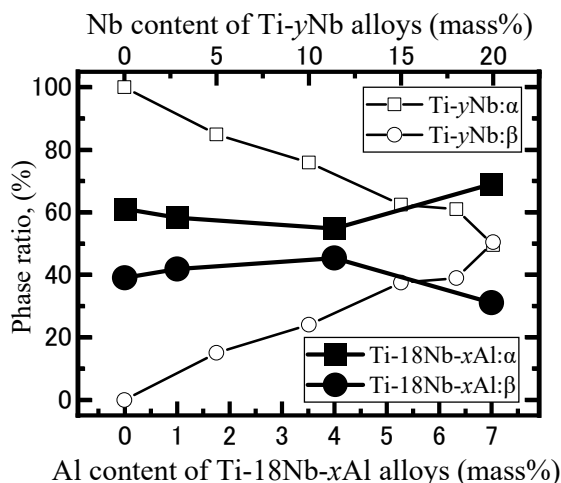


Fig. 3 Phase ratios of α and β phases in annealed Ti-yNb and Ti-18Nb-xAl alloys. Upper axis: Ti-yNb alloys and lower axis: Ti-18Nb-xAl alloys.

β 安定化元素として作用しているようにみえる. しかし, 4Al で約 45% の β 相分率は, 7Al では 30% 程度に低下した.

Ti-18Nb-xAl 合金における焼なまし材の α 相と β 相, および焼入れ材の α'' マルテンサイト相の結晶格子を同一指標で比較するため, いずれの相も α'' 格子換算[14,16,24,26,27]とし, 格子定数, 軸比の変化を求めた結果を Fig. 4 に示す. つまり各相の主軸 a, b, c はそれぞれ β 相で $a = [001]$, $b = [\bar{1}10]$, $c = [\bar{1}\bar{1}0]$, α 相で $a = \frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$, $b = [\bar{1}010]$, $c = [0001]$, α'' 相で $a = [100]$, $b = [010]$, $c = [001]$ としている. Fig. 4(a)は格子定数 a の変化で, 焼なまし α 相($\square$)は, Al 量の増加に伴い減少したが, 焼なまし β 相($\circ$)の減少量はわずかであった. 一方, 焼入れ α'' 相($\blacktriangle$)は, 0Al から 4Al まで減少したが, 4Al から 7Al にかけてわずかに増加した. α'' 構造の度合いを表す軸比 b/a の変化を Fig. 4(b)に示す. 結晶構造の関係上, 焼なまし α 相は 1.732, 焼なまし β 相は 1.414 となる. 一方, 焼入れ α'' 相は, α 相と β 相の間の値をとるが, 4Al で最大となり, hcp 構造に近づく結果となった. 一方, 7Al では 0Al より低くなっており, 逆に bcc 構造に近づいていることがわかった. 軸比 c/a の変化を Fig. 4(c)に示す. なお, 焼なまし β 相の c/a も 1.414 となるが, α 相の c/a は特に一定値を示すものではない. 焼なまし α 相は, Al 量の増加に伴い増加傾向にあった.

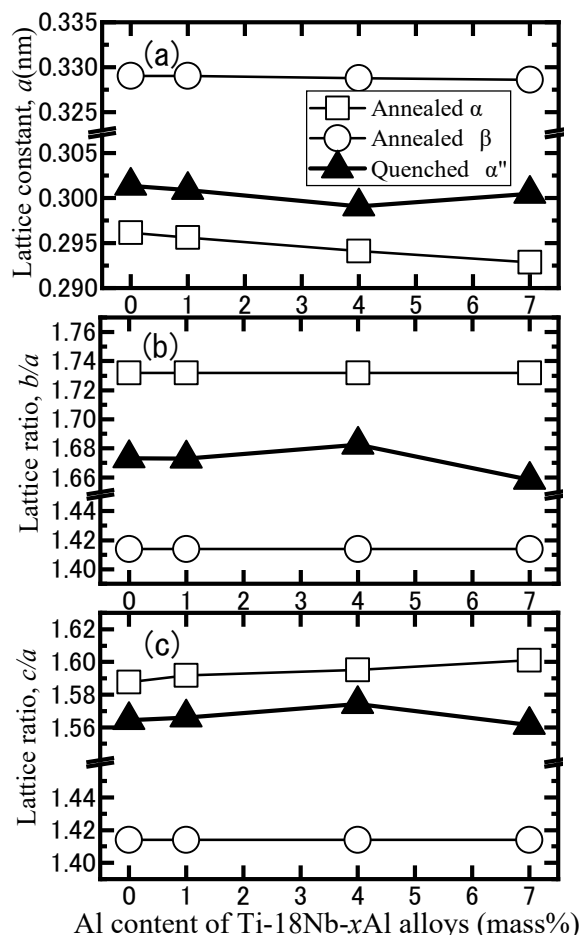


Fig. 4 Lattice-parameter variation in annealed and quenched Ti-18Nb-xAl alloys with orthorhombic lattice conversion. (a) Lattice constant: a , (b) lattice ratio: b/a , and (c) lattice ratio: c/a .

一方, 焼入れ α'' 相は 4Al で最大値を示した後に 7Al で減少した。

次に, α'' 格子換算とした単位胞の体積変化を Fig. 5 に示す。焼なまし α 相 (□) と β 相 (○) は, Al 量の増加に伴い単調に収縮したが, 焼なまし β 相の体積減少率は小さかった。また, 0Al では β 相よりも α 相の方が大きい, 1Al で同等の体積となり, その後 Al 量の増加に伴い逆転して体積差が大きくなった。これは Al の原子サイズが Ti や Nb より小さく, α 相の方に Al が濃化しやすいため, β 相より α 相の体積減少率が大きいと考えられる。また, 焼入れ α'' 相 (▲) の単位胞体積も Al 量の増加とともに収縮し, ちょうど β 相と α 相の中間的な挙動を示した。

3.2 Ti-18Nb-xAl 合金の材料特性の変化

Ti-18Nb-xAl 合金における, Al 量の増加に伴う各種材料特性の変化を Fig. 6 に示す。(a) に焼なまし材 (□) と焼入れ材 (▲)

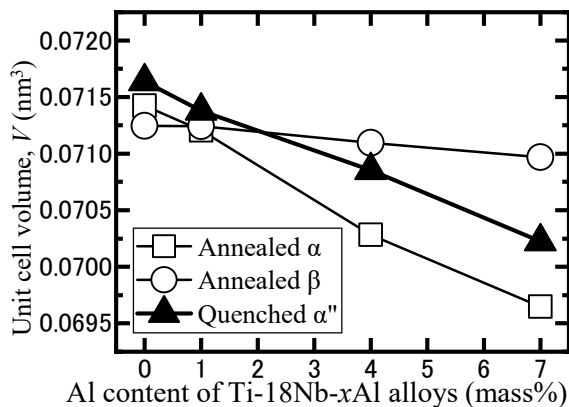


Fig. 5 Variations in the unit cell volume of orthorhombic conversion in annealed α and β phases or quenched α'' phase of Ti-18Nb-xAl alloys.

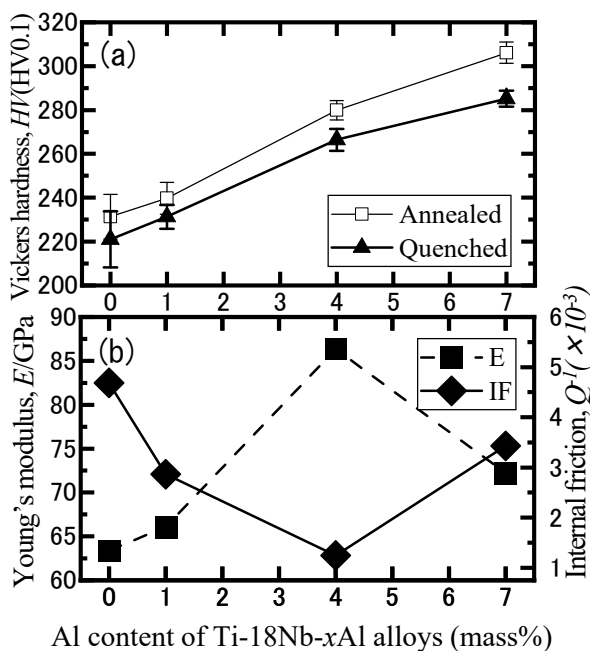


Fig. 6 Variations in the material properties of Ti-18Nb-xAl alloys. (a) Vickers hardness and (b) Young's modulus (E) and internal friction (Q^{-1}).

のビッカース硬さの変化を示す。同一組成では, 焼入れ材の方が 10-20HV 軟らかい。また, Al 量の増加に伴う硬さの増加は, Al による固溶強化とみられる。(b) に焼入れ材のヤング率 (■) および内部摩擦 (◆) の変化を示す。ヤング率は 4Al で最大となり, 7Al で減少した。逆に内部摩擦は 4Al で最小値を示し, 7Al で増加しており, ヤング率とは相反する関係を示した。2 元系 β 安定型チタン合金の焼入れ材における組成とヤング率の関係は, マルテンサイトの構造が変わる α'/α'' の境界組成で極小値を示し, マルテンサイトが形成されなくなる β 下限組成付近で非熱的 ω 相の生成により極大となる。さらに高組成側で, もう一度極小を示すことが知られている [28,29]。Ti-18Nb-xAl 合金では Al 添加に伴い非熱的 ω 相が抑制されること, および β 相がほとんど残留していないことから, Al 量の増加に伴うヤング率の増加は非熱的 ω 相によるものではないといえる。一般に各相のヤング率を比較すると, $E_{\beta} < E_{\alpha'} < E_{\alpha}$ であることから, Fig. 4 に示した軸比 b/a が最も α 相に近い 4Al でヤング率が最大となり, b/a が低下した 7Al でヤング率が低下したことに対応している。また, チタン合金の内部摩擦は一般的に低いと位置づけられている [30] が, 焼入れマルテンサイト [12-14,18,19] あるいは低温での熱弾性マルテンサイト [23] が形成される場合には高い値を示す。内部摩擦は相変態に伴う格子不変変形に伴い生じた内部双晶境界の影響により高くなることが知られており, Al 量による内部摩擦の変化は, 焼入れ α'' 相における内部双晶境界の影響が大きいと推測される。

Ti-18Nb-xAl 合金の公称応力-公称ひずみ線図を Fig. 7 に示す。焼なまし材 (Fig. 7(a)) では, Al 量の増加に伴って引張強さが増加した。焼入れ材 (Fig. 7(b)) の引張強さも Al 量の増加に伴って増加したが, 7Al の引張挙動が他とは大きく異なっている。つまり 7Al は 4Al よりも低い応力 (約 500 MPa) で降伏し, 著しい加工硬化を示した後, 900 MPa 付近で 2 段目の降伏を示した。Ti-Mo-Al 合金系においても, 合金組成が $\beta/(\alpha''+\beta)$ 相境界に近づくほど, 1 段目の降伏応力が低下して α'' 相のバリエーション再配列や双晶の運動が活性化して応力が増加し, 2 段階目の降伏ですべり変形に入ることが指摘され

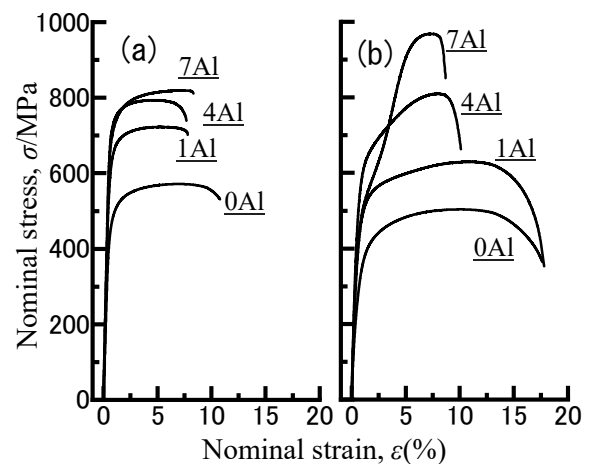


Fig. 7 Nominal tensile stress-strain curves of Ti-18Nb-xAl alloys. (a) Annealed and (b) quenched specimens.

ており[31,32], 7Al でも同様なメカニズムによる挙動を示したと考えられる。

Fig. 8 に Ti-18Nb-xAl 合金の負荷・除荷サイクル引張試験の結果を示す。0Al 焼なまし材(Fig. 8(a))では、いずれのひずみ段階においてもひずみヒステリシスの生じないサイクル曲線を示した。0Al 焼入れ材(Fig. 8(b))では、焼なまし材よりも低い値で降伏し、塑性ひずみが 0.5% 程度を超えると負荷・除荷サイクルの傾きに変化が生じるとともにひずみヒステリシスが生じた。1Al 焼入れ材(Fig. 8(c))も 0Al と同様であるが、応力値が相対的に高くなった。4Al 焼入れ材(Fig. 8(d))も塑性ひずみが 0.5% 程度を超えると負荷・除荷サイクルの傾きに変化が生じるとともに、ひずみヒステリシスが生じたが、塑性ひずみ 1.5% 程度からの負荷曲線の傾きに注目すると、0Al および 1Al が緩やかに増加するのに対し、4Al では傾きが減少する形状を示した。7Al 焼入れ材(Fig. 8(e))の 1 段目の降伏形状は 0Al や 1Al の方に近いものの、塑性ひずみ 1.7% からと 2.7% からの負荷曲線はどちらも 4Al のヒステリシス形状に近かった。本研究の Ti-18Nb-xAl 合金は、どれも引張変形前にフル α'' マルテンサイト組織であるために $\beta \rightarrow$ 応力誘起 α'' の生成とその逆変態によるヒステリシスとは考えにくく、変形で導入された α'' 晶内の双晶による擬弾性[31]が生じていると考えられる。

Ti-18Nb-xAl 合金の焼入れ α'' マルテンサイト相が、加熱に伴いどのように変化するかを調査するため、DSC 加熱測定を行った結果を Fig. 9 に示す。0Al の 1 パス目では、850 K を超

えたところから発熱ピークが生じた。この発熱反応は、焼入れ α'' 相が一度 $\alpha+\beta$ 相に変態した後に β 単相域へ入る過程に相当する。2 パス目では約 750 K で吸熱反応が生じた。2 パス目の開始時は $\alpha+\beta$ 相が主構成相であるが、1 パス目の降温過程や 2 パス目の昇温過程で β 相中に熱的 ω 相も形成されており、熱的 ω 相の分解による吸熱反応と考えられる[33]。1Al の 1 パス目では、0Al よりも多少高温側の 850 K を超えたところに発熱ピークが表れたが、発熱ピークは小さくなった。2 パス目の吸熱反応は 0Al よりも少しピークは小さくはなったが、依然として検出された。4Al の 1 パス目では、発熱ピーク開始温度は低温側にシフトしてブロード化した。2 パス目では熱的 ω 相の分解と考えられる吸熱反応は生じず、Al の ω 相の生成を抑制する作用が効いていると考えられる。7Al の 1 パス目では発熱ピークはさらにブロード化し、2 パス目では高温域になっても吸熱反応は検出されにくい状況から、 β 変態点が高くなっていると考えられる。これらの結果から、焼入れ α'' 相の発熱ピークにおける諸値をまとめたものが Fig. 10 である。(a)は発熱ピークの開始温度(T_s)、ピーク温度(T_p)および終了温度(T_f)を示している。0Al と 1Al は T_s から T_f までの温度幅はほとんど同じで、全体が高温側にシフトした。4Al は T_p が低くなり、 T_s から T_f までの温度幅も広がった。7Al では T_s から T_f までの温度幅がさらに広がったが、4Al よりも T_p は高くなった。(b)は相変態熱に相当する発熱ピーク面積の変化を示している。0Al から 1Al は減少したが、その後は 4Al、7Al と増加した。Ti-18Nb-xAl 合金の焼入れ α'' 相は、Al 量により加熱に伴う相分解挙動が異なっていることがわかる。

3.3 組織および構成相と材料特性の相関関係

Al 添加に伴う硬さ(Fig. 6(a))と引張強さ(Fig. 7)の増加については、含有酸素量(Table 1)の差はわずかであるため、Al

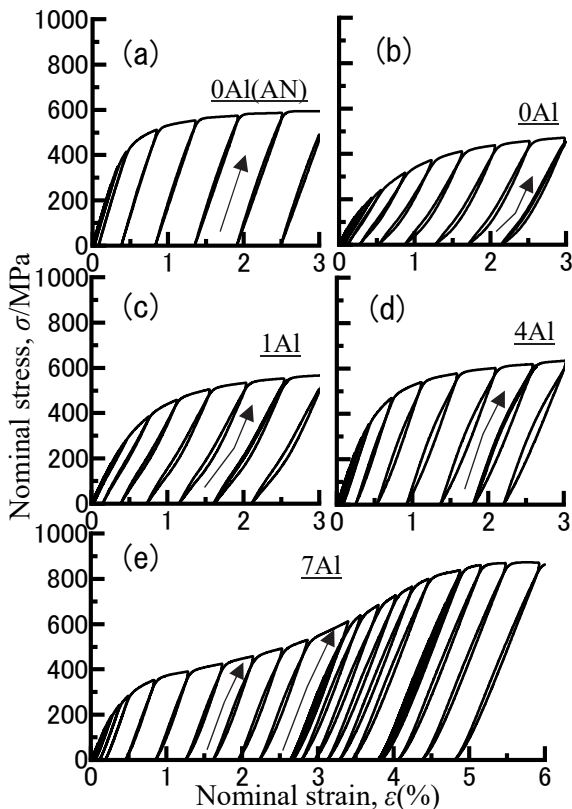


Fig. 8 Cyclic tensile stress-strain curves of Ti-18Nb-xAl alloys. (a) Annealed 0Al, (b) quenched 0Al, (c) quenched 1Al, (d) quenched 4Al, and (e) quenched 7Al.

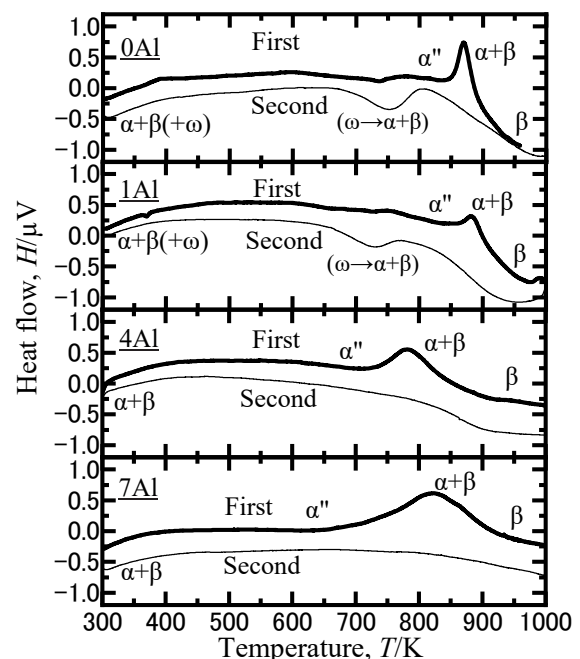


Fig. 9 DSC heating curves of the Ti-18Nb-xAl alloys. Thick and thin lines correspond to the first and second passes, respectively.

添加によるマルテンサイト組織の微細化(Fig. 1)と固溶強化の影響が大きいと考えられる。

Fig. 6(b)の7Alのヤング率減少は、集合組織の影響も考慮する必要がある。Fig. 11に熱間圧延後に焼入れした試験片の、X線回折により測定した極点図を示す。Fig. 11(a)–Fig. 11(c)は、 $\{001\}\alpha''$ 回折ピークによる $\{001\}\alpha''$ 極点図である。1Al(Fig. 11(a))および4Al(Fig. 11(b))では、集合組織は顕著ではないが、7Al(Fig. 11(c))では明瞭に集合組織が確認された。そこで、7Alに対して $\{200\}\alpha''$ 回折ピークによる $\{100\}\alpha''$ 極点図(Fig. 11(d))を測定した結果、圧延方向(RD)から 6° 程度ずれているものの、 $\{001\}\alpha'' < 100 > \alpha''$ 集合組織が形成されていることがわかった。この集合組織を β 相と α'' 相間のバーガースの対応関係[34]を用いて β 指数で表せば $\{110\}\beta < 100 > \beta$ と近似することができる。 β 相のヤング率は結晶方位に強く依存し、Ti-28mol% V合金では $<100>\beta$ において最小となり、 $<111>\beta$ において最大となることが知られている[35]。したがって7Al合金で比較的低いヤング率となったのは、試験片長手方向をRDとして $<100>\beta$ に近かった影響も考えられる。

Fig. 7(b)の2段階降伏を示した7Alにおいて、変形に伴う構造変化について検討した。室温で圧下率5%前後でのXRD測定結果をFig. 12に示す。XRDプロファイルの圧延前の焼入れ状態(下段)では、 α'' 相の回折ピークが検出されている。一方、圧下率5%付与後は明らかに $(020)\alpha''$ と $(021)\alpha''$ の回折強度低下が認められることから、 α'' 相の配向性の強化あるいは α' 相への加工誘起変態が生じていると考えられる。同様な引張挙動がTi-5Al-2Fe-3Mo合金の引張変形でも確認されており、 $\alpha'' \rightarrow \alpha'$ の加工誘起変態[36]が報告されている。本研究の7Alの加工硬化率が著しく高いのも同様な加工誘起変態が生じているためと考えられる。

Ti-18Nb-xAl合金のAl量によるヤング率の変化には、焼入

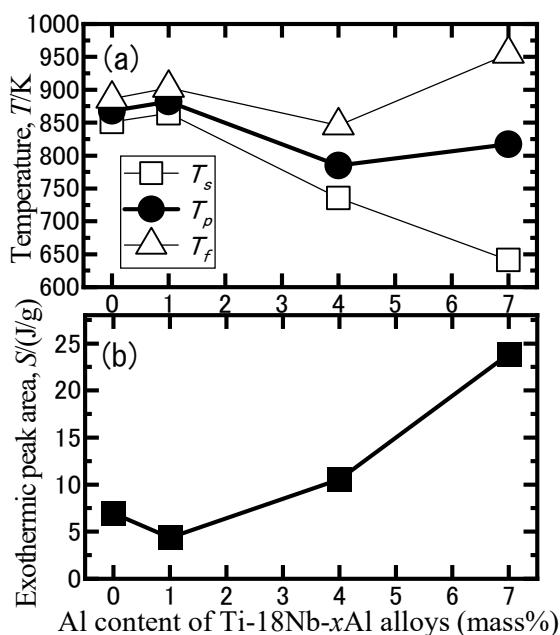


Fig. 10 Values of exothermic peaks of quenched Ti-18Nb-xAl alloys. (a) Start (T_s), peak (T_p), and finish (T_f) temperatures. (b) Exothermic peak area.

れ α'' 相の構造や集合組織形成の影響があり、内部摩擦の変化には焼入れ α'' 相の変形に伴う双晶擬弾性や相変態が要因になっていると考えられる。

4. 結 言

焼入れ α'' マルテンサイト組織の形成により高い減衰能を示すTi-18Nb合金をベースとしてAlを添加したTi-18Nb-xAl合金を作製し、その構成相と材料特性に及ぼすAl添加量の影響を検討した結果、以下の知見が得られた。

(1) 焼なまし材は α 相と β 相で構成され、 α'' 格子換算した α 相の単位胞体積はAlの添加に伴い減少したが、 β 相の体積減少率は低かった。一方、焼入れ α'' 相の体積減少率は、 α 相と β 相の間であった。

(2) 硬さと引張強さは、Al量の増加に伴い焼なまし材および焼入れ材ともに増加した。これはAl添加によるマルテンサイト組織の微細化と固溶強化によると考えられる。また、7Al焼入れ材の応力–ひずみ線図は $\alpha'' \rightarrow \alpha'$ の加工誘起変態に

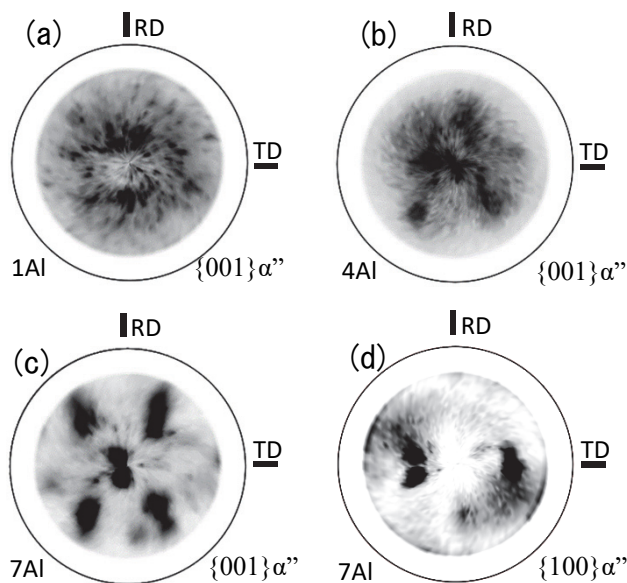


Fig. 11 XRD pole figure of quenched Ti-18Nb-xAl alloys. (a) $\{001\}\alpha''$ of 1Al, (b) $\{001\}\alpha''$ of 4Al, (c) $\{001\}\alpha''$ of 7Al, and (d) $\{100\}\alpha''$ of 7Al.

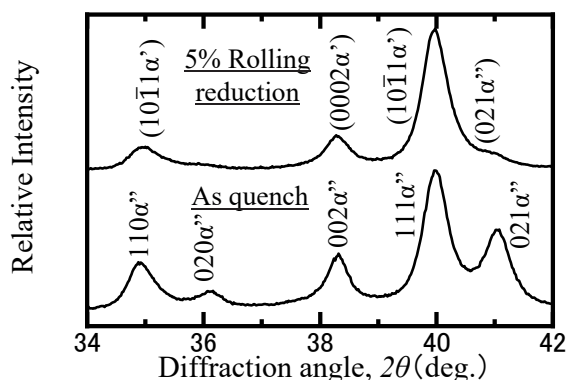


Fig. 12 XRD profiles of the as-quenched and 5% rolling reduction Ti-18Nb-7Al alloy.

起因すると考えられる 2 段階降伏を示した。

(3) 焼入れ材のヤング率は 4Al で最大となり, 7Al では減少した。これは 4Al の α'' 相の構造が最も hcp 構造に近いためであると考えられる。一方, 7Al でのヤング率減少は, 集合組織形成による影響もあると考えられる。また, 内部摩擦の変化には焼入れ α'' 相の変形に伴う双晶擬弾性や相変態が要因になっていることを示唆した。

(4) 焼入れ材および焼なまし材の DSC 加熱曲線に表れる発熱ピーク温度・面積から, Al 量により焼入れ α'' 相の加熱に伴う相分解挙動が異なっていることを示した。また, 焼なまし材の加熱曲線から, 4Al および 7Al での ω 相の生成を抑制する作用を確認した。

本研究の一部は, JSPS 科研費基盤研究 (C) No.21K04726 および軽金属奨学会の助成を受けて行われた。

オープンアクセス

本論文は, CC BY-NC-ND ライセンス (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed>) の下でライセンスされています。ライセンス条件(帰属表示, 非営利利用, 改変禁止)に従う限り, 共有または利用することができます。

文 献

- [1] M. Niinomi, T. Akahori and M. Nakai: *In situ* X-ray analysis of mechanism of nonlinear super elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr system beta-type titanium alloy for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C* **28** (2008) 406-413.
- [2] H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: α' Martensite Ti-V-Sn alloys with low Young's modulus and high strength, *Mater. Sci. Eng. A* **448** (2007) 39-48.
- [3] M. Bönisch, M. Calin, J. Van Humbeeck, W. Skrotzki and J. Eckert: Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti-Nb alloys, *Mater. Sci. Eng. C* **48** (2015) 511-520.
- [4] N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori and H. Toda: Tensile Deformation Behavior of Ti-30Nb-10Ta-XZr Alloys for Biomedical Applications, *J. Japan Inst. Metals* **70** (2006) 89-95.
- [5] T. Inamura, Y. Fukui, H. Hosoda K. Wakashima and S. Miyazaki: Relationship between Texture and Macroscopic Transformation Strain in Severely Cold-Rolled Ti-Nb-Al Superelastic Alloy, *Mater. Trans.* **45** (2004) 1083-1089.
- [6] S. Kuramoto, K. Nishino and T. Saito: Multifunctional titanium alloy, *J. JILM* **55** (2005) 618-623.
- [7] H.Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutu, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy, *Acta Mater.* **54** (2006) 423-433.
- [8] J.I. Kim, H.Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Shape Memory Behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%) Biomedical Alloys, *Mater. Trans.* **46** (2005) 852-857.
- [9] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys, *Acta Mater.* **54** (2006) 2419-2429.
- [10] H.Y. Kim, S. Hashimoto, J.I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys, *Mater. Trans.* **45** (2004) 2443-2448.
- [11] Y. Mae: Damping Mechanism and Its Characteristics of Damping Alloys, *J. Jpn. Soc. Prec. Eng.* **55** (1989) 2123-2126.
- [12] Y. Mantani and K. Kudou: Effect of plastic deformation on material properties in martensite structures in Ti-Nb alloys, *J. Alloy. Compd.* **577** (2013) S448-S452.
- [13] Y. Mantani and Y. Takemoto: Change in Crystal Structure and Material Properties with Deformation of Quenched Martensite in Ti-Nb Alloys, *J. Japan Inst. Met. Mater.* **79** (2015) 461-467.
- [14] Y. Mantani and Y. Takemoto: Structural Changes due to Heating and Stress Loading of Metastable Quenched Martensite Structures in Ti-(10-20)mass% Nb Alloys, *Mater. Trans.* **64** (2023) 78-85.
- [15] S. Saeki, S. Kobayashi and S. Okano: Effect of Oxygen Addition on the Spinodal Decomposition and Hardness of Ti-4 at%Mo Alloy, *J. Japan Inst. Met. Mater.* **82** (2018) 197-203.
- [16] Y. Takemoto, M. Tsunekawa, Y. Manabe, S. Itano and Y. Muraoka: Martensitic Transformation Induced at Low and High Temperatures on Ti-15V-7Al Alloy, *J. Japan Inst. Met. Mater.* **82** (2018) 307-313.
- [17] M. Ijiri, Y. Tomita, T. Ishikawa, K. Kadowaki and Y. Takemoto: Influence of Nb Content of Ti-xNb-7Al Alloys on $\beta \rightarrow \alpha''$ Transformation with Tempering, *J. Japan Inst. Met. Mater.* **81** (2017) 345-351.
- [18] T. Sugimoto, M. Ikeda, S. Komatsu and K. Kamei: Relation between heat treatments and mechanical properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo alloy, *J. Jpn. Soc. Heat Treat.* **29** (1989) 191-197.
- [19] T. Sugimoto, M. Ikeda and S. Komatsu: Properties and Structure Control of $\alpha+\beta$ Titanium Alloys, *Materia Japan* **37** (1998) 27-30.
- [20] Y. Mantani: Construction of Structural Design and Control Guideline developing Titanium Alloy into Light-weight and High-strength Damping Alloy, *TITANIUM JAPAN* **68** (2020) 160-165.
- [21] T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: Anisotropy and Temperature Dependence of Young's Modulus in Textured TiNbAl Biomedical Shape Memory Alloy, *Mater. Trans.* **46** (2005) 1597-1603.
- [22] T. Inamura, Y. Kinoshita, J.I. Kim, H.Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: Effect of $\{001\}<110>$ texture on superelastic strain of Ti-Nb-Al biomedical shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **438-440** (2006) 865-869.
- [23] T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima, J.I. Kim, H.Y. Kim and S. Miyazaki: Damping Capacity of Ti-Nb-Al Shape Memory β -Titanium Alloy with $\{001\}_\beta<110>_\beta$ Texture, *Mater. Trans.* **48** (2007) 395-399.
- [24] Y. Takemoto, Y. Miyake and T. Senuma: Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Mo and Ti-6Mo X-Y Alloys, *J. Japan Inst. Metals* **73** (2009) 752-757.
- [25] L.A. Matlakhova, A.N. Matlakhov, S.N. Monteiro, S.G. Fedotov and B.A. Goncharenko: Properties and structural characteristics of Ti-Nb-Al alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **393** (2005) 320-326.
- [26] D.L. Moffat and D.C. Larbalestier: The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys, *Metall. Trans. A* **19** (1988) 1677-1686.
- [27] R. Davis, H.M. Flower and D.R.F. West: Martensitic transformations in Ti-Mo alloys, *J. Mater. Sci.* **14** (1979) 712-722.
- [28] S.G. Fedotov and P.K. Belousov: Elastic constants of alloys of the system titanium-niobium, *Phys. Met. Metallogr.* **17** (1964) 83-96.
- [29] H. Matsumoto, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada: Composition dependence of young's modulus in Ti-V, Ti-Nb, and Ti-V-Sn alloys, *Metall. Mater. Trans. A* **37** (2006) 3239-3249.
- [30] K. Sugimoto: Towards the development and popularization of new damping alloys, *kinzoku* **71** (2001) 142-149.
- [31] N. Nohira, K. Hayashi, K. Kimura, M. Tahara and H. Hosoda: Comprehensive mapping of mechanical properties and martensitic transformation in Ti-Al-Mo standard ternary system: Integrating literature data and fabricating novel high-Al-content superelastic alloys, *J. Alloy. Compd.* **1009** (2024) 176841.
- [32] N. Nohira, Y. Oshita, W.-T. Chiu, A. Umise, M. Tahara and H. Hosoda: Effect of aging on isothermal ω/α'' growth and resulting mechanical behaviors of the Ti-Mo-Al high temperature shape memory alloys, *Mater. Charact.* **199** (2023) 112850.
- [33] M. Bönisch, A. Panigrahi, M. Calin, T. Waitz, M. Zehetbauer, W. Skrotzki and J. Eckert: Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys, *J. Alloy. Compd.* **697** (2017) 300-309.
- [34] H.Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Beta-titanium shape memory alloys, *J. JILM* **55** (2005) 613-617.
- [35] M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi and H. Nakajima: Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals, *Acta Mater.* **56** (2008) 2856-2863.
- [36] T. Kunieda: Development of High Performance Super-TiX[®] 523AFM by Using Phase Transformation, *TITANIUM JAPAN* **69** (2021) 106-110.