

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22059

研究課題名（和文）Ti合金における変形誘起相変態に起因した弾性率軟化現象の解明と生体材料への応用

研究課題名（英文）Elastic modulus softening phenomena caused by deformation-induced phase transformation in Ti alloys and its application to biomaterials

研究代表者

多根 正和（Tane, Masakazu）

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80379099

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：低弾性率化のためにbcc構造の安定性を低下させたTi合金において、bcc構造の安定性に依存した塑性変形モードと変形誘起オメガ変態に伴う弾性率変化を明らかにした。さらに、Effective-mean-field理論によるオメガ相形成に伴う弾性率変化の解析および変形双晶の形成に伴う弾性率変化の解析を組み合わせることによって、塑性変形に伴う弾性率変化を考慮して生体インプラント材料の設計が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体用インプラント材料として重要な低弾性率化を実現したbcc構造を有するTi合金・単結晶に対して、bcc構造の安定性に依存した変形モードによる塑性変形と変形誘起オメガ変態に伴う弾性率変化との相関関係を明らかにしたことが本研究の学術的意義である。さらに、塑性変形および変形誘起相転移に伴う弾性率変化を考慮して生体インプラント材料の設計が可能であることを示したことが社会的意義として挙げられる。

研究成果の概要（英文）：For Ti alloys whose stability of the bcc structure was lowered to reduce the elastic modulus, the plastic deformation mode depending on the stability of the bcc structure and the change in elastic modulus caused the deformation-induced omega transformation were clarified. Furthermore, a strategy for the evaluation of the change in elastic modulus with the plastic deformation and omega-phase formation, which combines an effective-mean field theory and Voigt-Reuss-Hill approximation, was constructed. This strategy is applicable to the design of biomedical implants.

研究分野：構造・機能材料

キーワード：塑性変形 相変態 チタン合金 弾性論

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

我が国の高齢人口の増加に伴い、骨折や運動器疾患治療を迅速かつ有効に進めるための新規な骨折用プレートや人工股関節等の生体用インプラント（体内埋め込み型）材料の開発が要求されている。これらの生体用インプラント材料の開発において、金属材料の低弾性率化が強く求められている。これは、インプラント材料として生体骨（20～30 GPa）よりも高い弾性率を有する金属材料を用いた場合、生体骨との弾性率差により生体骨に十分な応力が加わらず、骨量の減少および骨質の劣化が生じるためである[1,2]。そのため、bcc 構造の準安定化によって低弾性率化を実現した β 型 (bcc 系) チタン (Ti) 合金を中心に、低弾性な生体用合金に対する研究開発が盛んに行われている。

2. 研究の目的

最近、 β 相の安定性を低下させることにより低ヤング率化を実現した β 型チタン合金において、その弾性率が塑性変形およびそれに伴うオメガ変態（六方晶構造相への相変態[3]）によって低下する可能性が明らかとなった。この現象を利用することが可能となれば、新規な低弾性率型生体用インプラント材料の材料設計を行うことが可能である。しかし、塑性変形およびそれに伴う結晶方位変化、塑性変形・変形誘起オメガ変態等の諸因子と弾性率変化との相関関係、さらには変形誘起オメガ変態機構の詳細はこれまでに十分に明らかになっていない。そこで、本研究では、塑性変形および変形誘起オメガ変態が引き起こす弾性率変化およびそのメカニズムを明らかにする。これにより、低弾性率化のための材料設計指針を構築する。

3. 研究の方法

まず、アーク溶解法により、bcc 安定化元素濃度である V 濃度の異なる Ti-V 合金の母合金を作製した。次に、光学的浮遊帯域溶融法を用いて、アルゴン雰囲気下において育成速度 2.5 mm/h にてアーク溶解法によって作製した母合金の単結晶を育成した。育成した単結晶から、ラウエ法および放電加工機を用いて弾性率および内部摩擦測定、圧縮試験に必要な全ての面が bcc 構造の {100} 面で囲まれた直方体試料を切り出した。さらに、X 線回折用の試料として底面が bcc 構造の {111} 面に平行なディスク状試料を切り出した。切り出した直方体試料およびディスク状試料に対して、bcc 単相領域である 1273 K で 1 h の溶体化処理を施し、氷水中に急冷した。

溶体化処理後（急冷後）の Ti-V 合金の単結晶試料に対して、直方体試料の固有振動数（共振周波数）から弾性率を決定する手法である超音波共鳴法と電磁超音波共鳴法を組み合わせた手法を用いて室温近傍での時効に伴う単結晶の弾性率変化を測定した。加えて、溶体化処理後の Ti-V 合金の試料に対して、電磁超音波共鳴法を用いて室温以下の低温での内部摩擦の温度依存性を測定した。さらに、溶体化処理後の Ti-V 合金の試料に対して、圧縮変形を施し、圧縮前後の弾性率変化を電磁超音波共鳴法と超音波共鳴法を組み合わせた手法を用いて測定した。さらに、圧縮試験後の試料に対して、光学顕微鏡による変形組織の観察を行った。

4. 研究成果

溶体化処理後の Ti-V 合金の単結晶試料に対する X 線回折測定の結果、bcc 安定化元素濃度の低い Ti-V 合金においては、溶体化処理における急冷時に非等温オメガ変態によって体積分率の低いオメガ相が bcc 相中に形成されていることが明らかとなった。

図 1 に溶体化処理後および圧縮変形後の Ti-V 合金（溶体化処理時に非等温オメガ相が形成）の室温での時効に伴うせん断弾性率 c_{44} の変化 (Δc_{44})

を示す。溶体化処理後（after solution treatment）においてせん断弾性率 c_{44} は時効時間の増加に伴って増加していることがわかる。これは、室温時効に伴って生じる無拡散等温オメガ変態[4]によって、bcc 相よりも弾性率の高いオメガ相が形成されたためであると考えられる。このような弾性率変化は、せん断弾性率 c' においてもほぼ同様であることが明らかになった。圧縮変形に伴うせん断弾性率 c_{44} の変化を図 1 中の矢印で示す。せん断弾性率 c_{44} は圧縮変形によって明らかに低下していることがわかる。また、せん断弾性率 c_{44} は圧縮変形後の時効に伴って増加しており、これは無拡散等温オメガ変態によるオメガ相の形成によって引き起こされていると考えら

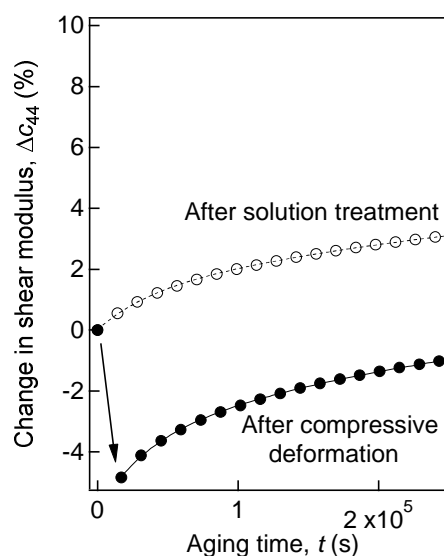


図 1: Ti-V 合金における溶体化処理後（after solution treatment）および圧縮変形後（after compressive deformation）の室温

れる。圧縮変形後の試料に対して、光学顕微鏡による変形組織の観察を行った結果、圧縮変形によって{332}<113>変形双晶が形成されていることが明らかとなった。

図2にTi-V合金における溶体化処理後(after solution treatment)および圧縮変形後(after compressive deformation)のヤング率の方位依存性を示す。ここで、角度 θ は溶体化処理後のbcc相の<100>方位からの角度である。溶体化処理後において、 $\theta = 0^\circ$ の<100>方位のヤング率が最も小さく、<111>方位のヤング率が最も大きいことがわかる。これはbcc構造の安定性の低いTi合金において、異方性因子 $A = c_{44}/c'$ が1より大きいことに対応している。圧縮変形後においては、bcc相の<100>方位のヤング率が増加し、<111>方位のヤング率が低下していることが明らかとなった。この<111>方位のヤング率低下は、{332}<113>変形双晶の形成によって引き起こされている可能性がある。

そこで、{332}<113>変形双晶の形成に伴う結晶方位変化を考慮して、Voigt-Reuss-Hill近似[5]によって圧縮変形により変形双晶が8%形成された際の弾性スティフネスを計算した。計算した弾性スティフネスを用いて得られたヤング率の方位依存性と溶体化処理後のヤング率の方位依存性の比較を図3に示す。{332}<113>変形双晶の形成によって、溶体化処理後のbcc相の<100>方位のヤング率が増加し、<111>方位のヤング率が低下することが明らかとなった。このことから、圧縮変形による<111>方位のヤング率低下は、{332}<113>変形双晶の形成によって引き起こされていることが明らかとなった。

圧縮変形時においては、圧縮変形に伴う変形誘起オメガ変態によってオメガ相が形成されることから、オメガ相の形成による弾性率変化をEffective-mean-field理論[6]を用いて解析した。その際、オメガ相単結晶[7]の弾性スティフネスとして純Tiのオメガ相の弾性率を用い、bcc相中に球形状のオメガ相が $\{111\}_{bcc} // (0001)_\omega$ および $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{bcc} // \langle 1\bar{2}10 \rangle_\omega$ の結晶方位関係を持って分散していると仮定して計算を行った。その結果、オメガ相の形成によるせん断弾性率 c_{44} の増加率は、せん断弾性率 c' と比較して小さいことが明らかとなった。ここで、<111>方位のヤング率は主にせん断弾性率 c_{44} に支配されることと考慮すると、<111>方位のヤング率においては、変形誘起オメガ変態によるヤング率増加が{332}<113>変形双晶の形成によるヤング率低下に打ち消されたため、圧縮変形に伴って<111>方位のヤング率が低下したと考えられる。

圧縮試験による塑性変形および変形誘起オメガ変態の前後において、電磁超音波共鳴法を用いて、室温から10Kの温度域にて、固有振動の共鳴周波数および内部摩擦の温度依存性を測定した。塑性変形の前後での低温での内部摩擦の温度依存性を解析することにより、変形誘起オメガ変態に関連した原子移動の活性化エネルギーを明らかにした。さらに、V濃度が高くbcc構造がより安定なTi-V合金に対しても弾性率測定、圧縮試験および光学顕微鏡による変形組織の観察を実施し、bcc構造の安定性に依存した塑性変形モードと変形誘起オメガ変態に伴う弾性率変化との相関関係を明らかにした。この結果、塑性変形に伴う変形誘起オメガ変態による弾性率変化は、bcc構造の安定性および塑性変形モードに依存することが明らかとなった。さらに、Effective-mean-field理論によるオメガ相形成に伴う弾性率変化の解析および{332}<113>変形双晶の形成に伴う弾性率変化の解析を組み合わせることによって、塑性変形に伴う弾性率変化を考慮して、結晶配向化により低ヤング率化を実現した生体インプラント材料における材料設計が可能であることを示した。

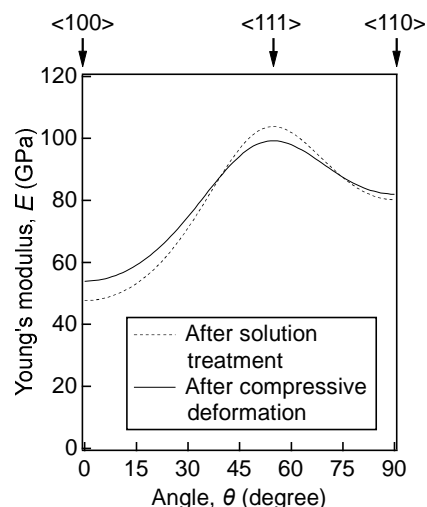


図2: Ti-V合金における溶体化処理後(after solution treatment)および圧縮変形後(after compressive deformation)のヤング率の方位依存性。角度 θ は溶体化処理後のbcc相の<100>方位からの角度である。

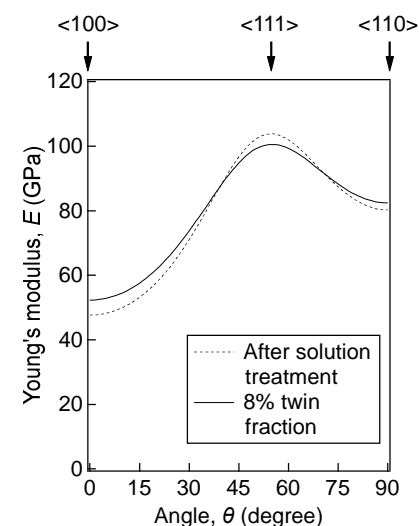


図3: Ti-V合金における溶体化処理後(after solution treatment)および{332}<113>変形双晶が8%形成された際のヤング率の方位依存性。角度 θ は溶体化処理後のbcc相の<100>方位からの角度である。

<引用文献>

- [1] D. Banerjee, J.C. Williams, Acta Mater. 61 (2013) 844-879.
- [2] M. Long, H.J. Rack, Biomaterials 19 (1998) 1621-1639.

- [3] S.K. Sikka, Y.K. Vohra, R. Chidambaram, *Prog. Mater. Sci.* 27 (1982) 245-310
- [4] M. Tane, H. Nishiyama, A. Umeda, N.L. Okamoto, K. Inoue, M. Luckabauer, Y. Nagai, T. Sekino, T. Nakano, T. Ichitsubo, *Phys. Rev. Materials* 3 (2019) 043604.
- [5] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349-355.
- [6] M. Tane, T. Ichitsubo, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 197-199.
- [7] M. Tane, Y. Okuda, Y. Todaka, H. Ogi, A. Nagakubo, *Acta Mater.* 61 (2013) 7543-7554.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N.L. Okamoto, S. Kasatani, M. Luckabauer, M. Tane, T. Ichitsubo	4. 巻 188
2. 論文標題 Effects of solute oxygen on kinetics of diffusionless isothermal transformation in titanium alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 88~91
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2020.07.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 N.L. Okamoto, S. Kasatani, M. Luckabauer, R. Enzinger, S. Tsutsui, M. Tane, T. Ichitsubo	4. 巻 4
2. 論文標題 Evolution of microstructure and variations in mechanical properties accompanied with diffusionless isothermal transformation in titanium alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 123603
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.4.123603	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 多根 正和	4. 巻 105
2. 論文標題 集合組織を有する多結晶材料のX線応力ファクターに及ぼす結晶配向度、結晶粒形状および弾性異方性の影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 鉄と鋼	6. 最初と最後の頁 1080-1089
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-052	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 多根 正和	4. 巻 70
2. 論文標題 型 Ti 合金において室温近傍での時効によって生じる無拡散等温オメガ変態およびそれに伴う弾性率増加	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 チタン	6. 最初と最後の頁 38-43
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Masakazu Tane
2. 発表標題 Micromechanics-based extraction of single-crystalline elastic constants from polycrystalline samples: Application to Ti and Mg alloys
3. 学会等名 European Congress And Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 多根 正和, 岡本 範彦, 井上 耕治, Martin Luckabauer, 永井 康介, 関野 徹, 中野 貴由, 市坪 哲
2. 発表標題 凍結された合金組成ゆらぎによって引き起こされる 型チタン合金における無拡散等温 変態
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西尾 祐輝, 多根 正和, 関野 徹, 市坪 哲
2. 発表標題 無拡散等温 変態に起因した室温時効下での弾性率増加に及ぼす酸素およびAl添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笠谷 周平, 岡本 範彦, 多根 正和, Martin Luckabauer, 筒井 智嗣, 市坪 哲
2. 発表標題 型Ti-V合金の低温域における弾性・擬弾性測定とX線非弾性散乱測定
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本 範彦, 笠谷 周平, Martin Luckabauer, 多根 正和, 市坪 哲
2. 発表標題 無拡散等温 変態に伴う ω 型Ti合金の微細組織および硬度変化
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 多根 正和, 岡本 範彦, 井上 耕治, Martin Luckabauer, 永井 康介, 関野 徹, 中野 貴由, 市坪 哲
2. 発表標題 凍結された合金組成ゆらぎによって駆動される無拡散等温オメガ変態の熱・統計力学と速度論—Diffusionless isothermal omega transformation in titanium alloys driven by quenched-in compositional fluctuations
3. 学会等名 合金状態図第172委員会 第37回委員会・研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masakazu Tane, Norihiko L. Okamoto, Koji Inoue, Martin Luckabauer, Yasuyoshi Nagai, Tohru Sekino, Takayoshi Nakano, and Tetsu Ichitsubo
2. 発表標題 Diffusionless isothermal omega transformation in titanium alloys: Thermodynamics and kinetics of displacive phase transition driven by quenched-in compositional fluctuations
3. 学会等名 Summit of Materials Science 2019 and GIMRT User Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 多根 正和
2. 発表標題 微視的弾性理論の構築を基軸とした生体および構造用金属材料の弾性特性および相転移挙動の解明
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期(第166回)講演 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 多根 正和
2. 発表標題 合金組成ゆらぎによって駆動されるTi合金のオメガ変態とそれに関連した原子シャッフリング
3. 学会等名 第70期 塑性工学 / マルチスケール材料力学 合同部門委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多根 正和
2. 発表標題 チタン合金のオメガ変態およびそれに起因した原子シャッフリングの動的挙動
3. 学会等名 第31回格子欠陥フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多根 正和
2. 発表標題 bcc 構造を有するTi 合金の弾性特性とオメガ変態との関係
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2021 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多根 正和
2. 発表標題 生体用チタン合金に必要とされる低弾性率化と相転移現象の解明
3. 学会等名 2021年度第2回 機能創成科学セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masakazu Tane
2. 発表標題 Diffusionless isothermal transformation in Ti alloys with low β -phase stability and low elastic modulus
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------