

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01653

研究課題名(和文)「統計力学的な合金組成ゆらぎの制御」による生体用合金の新規低弾性率化手法の構築

研究課題名(英文) Materials design for biomedical alloys with low elastic modulus by controlling statistical composition fluctuations

研究代表者

多根 正和 (Tane, Masakazu)

大阪公立大学・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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：三元系Ti合金(Ti-V-AlおよびTi-V-O合金)において、室温近傍での時効に伴って生じる無拡散等温変態が構成元素間の原子間相互作用を反映した凍結された合金組成の統計的なゆらぎに支配されていることを明らかにした。さらに、合金組成の統計的なゆらぎを反映して、Ti合金中への酸素およびAlの添加では無拡散等温変態の抑制効果が異なることが明らかとなった。加えて、酸素添加による、無拡散等温変態に起因した弾性率増加の抑制効果は顕著であり、酸素の添加が室温近傍での時効に伴う弾性率増加の抑制に有効であることが明らかとなった。

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準安定なbcc構造を有するTi合金の低弾性率化においては、弾性率増加を引き起こす六方晶構造の相への相変態(変態)の抑制が重要である。本研究では、三元系Ti合金における室温近傍での時効に伴って生じる無拡散等温変態が、構成元素間の原子間相互作用を反映した凍結された合金組成の統計的なゆらぎに支配されていることを明らかにした。さらに、合金組成のゆらぎを制御することで無拡散等温変態の抑制が可能であることを明らかにした。これが本研究成果の最も重要な学術的意義であり、得られた成果はTi合金の低弾性率化への貢献という点において、社会的にも重要である。

研究成果の概要(英文)：It is revealed that in ternary Ti-V-Al and Ti-V-O alloys diffusionless isothermal transformation which occurs during aging near room temperature is governed by statistical quenched-in compositional fluctuations reflecting the atomic interactions among the constituent elements. Furthermore, it was found that the effect of Al and oxygen additions on the suppression of diffusionless isothermal transformation was different, reflecting the statistical compositional fluctuations depending on the atomic interactions among the constituent elements. In addition, the addition of oxygen has a significant effect on the suppression of elastic-modulus increase during aging near room temperature, caused by the diffusionless isothermal transformation.

研究分野：材料工学

キーワード：合金組成ゆらぎ 弾性論 チタン合金

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低弾性率型の生体材料として、極めて重要な準安定な bcc 構造(β 相)を有するチタン(Ti)合金にて形成される六方晶構造のオメガ相は、本来は避けるべき弾性率増加を引き起こすため[1,2]、その形成挙動かつ抑制メカニズムに対する理解が、低弾性率化の実現に不可欠である。最近、研究代表者は、低弾性率化のために bcc 構造を不安定化した Ti 合金において、合金元素が完全にランダムに固溶した合金においても、不可避に存在する統計的な凍結組成ゆらぎが、ナノスケールの局所的なオメガ相変態である無拡散等温オメガ変態を誘起するという新現象を発見した[3]。この新規な相転移現象は、従来の平均的な合金組成を考慮した相転移論によって説明することができず、相転移の制御法も明らかになっていない。

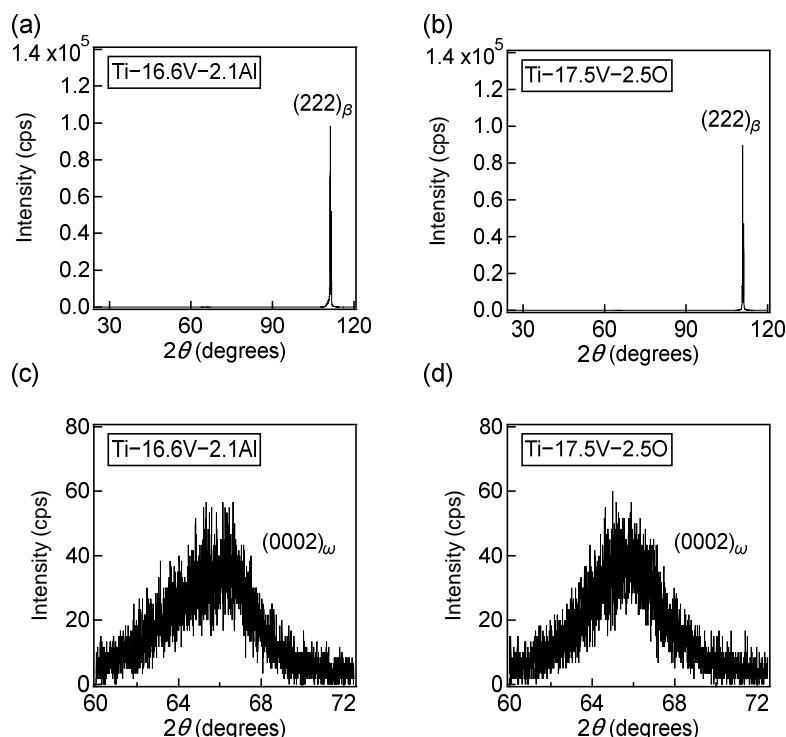


図1 急冷後の Ti-16.6V-2.1Al および Ti-17.5V-2.5O 合金単結晶の X 線回折パターン: (a) Ti-16.6V-2.1Al および(b) Ti-17.5V-2.5O 合金の $(222)_\beta$ の X 線回折パターンおよび(c) Ti-16.6V-2.1Al および(d) Ti-17.5V-2.4O 合金の $(0002)_\omega$ の X 線回折パターン。Reprinted from Ref. [4], with permission from Elsevier.

2. 研究の目的

そこで、本研究では、統計的な凍結組成ゆらぎ(合金組成の空間ゆらぎ)によって誘起される特異なオメガ相変態におけるオメガ相の形成挙動を解明し、その上で組成ゆらぎの制御によってオメガ相形成を抑制した生体用 Ti 合金の低弾性率化のための合金設計指針を構築する。

3. 研究の方法

アーク溶解法および光学的浮遊帯域溶融法により、Ti-16.6V-2.1Al および Ti-17.5V-2.5O (at.%) 合金の単結晶を育成した。光学的浮遊帯域溶融法における単結晶の育成速度は 2.5 mm/h である。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測定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

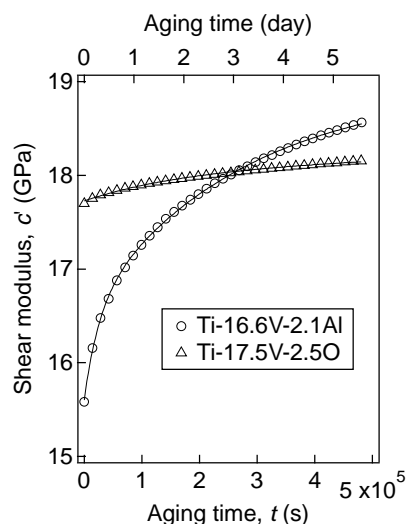


図2 約 298 K での時効に伴うせん断弾性率 c' の変化: Ti-16.6V-2.1Al および Ti-17.5V-2.5O 合金単結晶。Reprinted from Ref. [4], with permission from Elsevier.

体化処理を施し、氷水中に急冷した。

溶体化処理後(急冷後)の試料に対して、直方体試料の固有振動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(~297 K)での時効に伴う単結晶弾性率の経時変化を測定した。さらに、溶体化処理後(急冷後)の試料に対して、X線回折法を用いて、室温における ω 相の形成挙動を調べた。

4. 研究成果

図 1 に急冷後の Ti-16.6V-2.1Al 合金の(a) $(222)_\beta$ および(c) $(0002)_\omega$ の X 線回折パターンを示す[4]。bcc 相からの回折強度と比較して ω 相からの回折強度は非常に小さく、二元系 Ti-V 合金における非等温 ω 変態開始温度[5]を考慮すると、Ti-16.6V-2.1Al 合金においては Al 添加によって急冷時の非等温 ω 変態による ω 相の形成が抑制されていることがわかる。同様に、Ti-17.5V-2.4O 合金においても、酸素添加によって急冷時の非等温 ω 変態による ω 相の形成が抑制されていることが明らかとなった。

図 2 に Ti-16.6V-2.1Al および Ti-17.5V-2.5O 合金における約 298 K での時効に伴うせん断弾性率 c' の変化を示す[4]。時効初期において、Ti-17.5V-2.5O 合金のせん断弾性率 c' の値は Ti-16.6V-2.1Al 合金の c' の値よりも大きい。しかし、Ti-17.5V-2.5O 合金においては時効に伴う c' の増加率が小さく、時効後期では、Ti-17.5V-2.5O 合金の c' の値が Ti-16.6V-2.1Al 合金の c' の値よりも小さい。これは、Ti-17.5V-2.5O 合金においては、酸素添加によって時効に伴う無拡散等温 ω 変態による ω 相の形成が抑制されていることを意味する。一方で、Al 添加による無拡散等温 ω 変態の抑制効果は、酸素添加と比較して小さいことが明らかとなった。

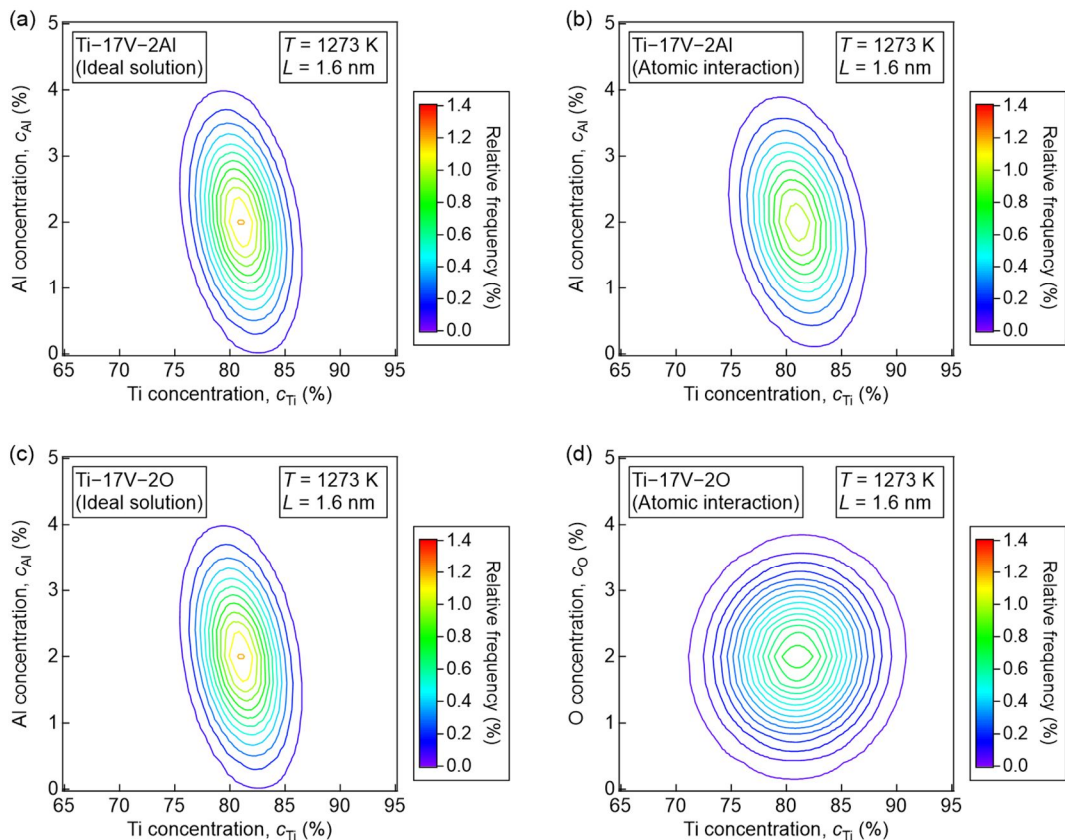


図 3 (a)Ti-17V-2Al (at.%) 合金の理想溶体における $L = 1.6 \text{ nm}$ の立方体領域中の Ti および Al 濃度 (c_{Ti} と c_{Al}) の 2 次元頻度分布: L は立方体領域における一辺の長さである。(b) 1273 K における、構成元素間の原子間相互作用を考慮した Ti-17V-2Al (at.%) 合金の $L = 1.6 \text{ nm}$ の立方体領域中の Ti および Al 濃度の 2 次元頻度分布。(c)Ti-17V-2O (at.%) 合金の理想溶体における $L = 1.6 \text{ nm}$ の立方体領域中の Ti および酸素濃度 (c_{Ti} と c_{O}) の 2 次元頻度分布。(d)1273K における、構成元素間の原子間相互作用を考慮した Ti-17V-2O (at.%) 合金の $L = 1.6 \text{ nm}$ の立方体領域中の Ti および酸素濃度 (c_{Ti} と c_{O}) の 2 次元頻度分布。Reprinted from Ref. [4], with permission from Elsevier.

図 3(a)にゆらぎの熱力学理論[4,6]によって計算した Ti-17V-2Al (at.%) 合金の理想溶体における $L = 1.6 \text{ nm}$ の立方体領域中の Ti および Al 濃度 (c_{Ti} と c_{Al}) の 2 次元頻度分布を示す。ここで、 L は立方体領域における一辺の長さである。比較として、図 3(b)に 1273 K における、構成元素間の原子間相互作用を考慮した Ti-17V-2Al (at.%) 合金における Ti および Al 濃度の 2 次元頻度分布を示す。ここで、室温における合金組成のゆらぎは、1273 K での組成ゆらぎが凍結された

合金組成の空間ゆらぎである。構成元素間の原子間相互作用を考慮した Ti-17V-2Al 合金における 2 次元頻度分布は、理想溶体の 2 次元頻度分布とほぼ同様であり、Ti-17V-2Al 合金における構成元素間の原子間相互作用は比較的小さいことがわかる。図 3(c)に Ti-17V-2O (at. %)合金の理想溶体における Ti および酸素濃度 (c_{Ti} と c_O) の 2 次元頻度分布を示す。さらに、図 3(d)に 1273K における構成元素間の原子間相互作用を考慮した Ti-17V-2O (at. %)合金における Ti および酸素濃度の 2 次元頻度分布を示す。理想溶体における 2 次元正規分布とは異なり、構成元素の原子間相互作用を考慮した Ti-17V-2O 合金においては、酸素原子は Ti 濃度の高い領域に存在する確率が高いことがわかる。これは、Ti と酸素間の引力相互作用が比較的に強いことである。ここで、酸素は Ti 濃度が高く bcc 構造が局所的に不安定な領域に存在する傾向が強いため、このような局所的な不安定領域の無拡散等温 ω 変態をピンポイントで抑制すると考えられる。一方で、Al 添加は、合金中に比較的ランダムに存在するため、局所的な不安定領域で生じる無拡散等温 ω 変態の抑制効果は酸素添加と比較して小さいと考えられる。以上の結果から、合金組成の統計的なゆらぎを反映して、酸素および Al の添加による無拡散等温 ω 変態の抑制効果が異なることが明らかとなった。さらに、酸素添加による、無拡散等温 ω 変態に起因し弾性率増加の抑制効果は大きく、酸素添加が室温近傍での時効に伴う弾性率増加の抑制に有効であることが明らかとなった。

< 引用文献 >

- [1] M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Nakajima, *Acta Mater.*, 56 (2008) 2856-2863.
- [2] M. Tane, K. Hagihara, M. Ueda, T. Nakano, Y. Okuda, *Acta Mater.* 102 (2016) 373-384.
- [3] 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.
- [4] M. Tane, H. Nishio, D. Egusa, T. Sasaki, E. Abe, E. Miyoshi, S. Higashino, *Acta Mater.* 255 (2023) 119034.
- [5] N.E. Paton, J.C. Williams, *Scripta Metall.* 7 (1973) 647-649.
- [6] L. Landau and E. Lifshitz, *Statistical Physics: Vol. 5: Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, 1968).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tane Masakazu, Nishio Hiroki, Egusa Daisuke, Sasaki Taisuke, Abe Eiji, Miyoshi Eisuke, Higashino Shota	4. 巻 255
2. 論文標題 Effects of aluminum and oxygen additions on quenched-in compositional fluctuations, dynamic atomic shuffling, and their resultant diffusionless isothermal transformation in ternary Ti-V-based alloys with bcc structure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 119034 ~ 119034
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2023.119034	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 -

1. 著者名 多根 正和	4. 巻 72
2. 論文標題 凍結された合金組成ゆらぎに支配される無拡散等温オメガ変態および動的原子シャッフリング	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 638 ~ 641
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/j.sms.72.638	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 7件/うち国際学会 3件）

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（招待講演）
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（招待講演）
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

1. 発表者名 多根 正和
2. 発表標題 微視的弾性理論に基づく計測・解析手法の構築を基軸としたTi合金の弾性特性および相変態挙動の解明
3. 学会等名 日本鉄鋼協会チタンフォーラム「ポストコロナ社会を支える高機能チタン材料」R4年度講演会 測定技術の進歩によるTi研究の進展（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Tane, N.L. Okamoto, K. Inoue, M. Luckabauer, Y. Nagai, T. Sekino, T. Nakano, T. Ichitsubo
2. 発表標題 Kinetics of diffusionless isothermal and athermal omega transformations in Ti alloys
3. 学会等名 19th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三鼓 尋斗, 東野 昭太, 三好 英輔, 多根 正和
2. 発表標題 型Ti-V基合金へのAlおよびO添加がヤング率および内部摩擦の温度依存性に与える影響
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2023 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平松 巧, 東野 昭太, 三好 英輔, 多根 正和
2. 発表標題 低温域における 型Ti-Nb基合金のヤング率および内部摩擦の温度依存性
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2023 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masakazu Tane, Shota Higashino
2. 発表標題 Diffusionless isothermal transformation in metastable Ti alloys with body-centered cubic structure
3. 学会等名 International Conference on Processing & Manufacturing of advanced Materials (THERMEC ' 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 池田勝彦, 伊藤芳典, 伊藤喜昌, 上杉徳照, 上田正人, 岡部 徹, 小川 厚, 小池 磨, 北河久和, 小林千悟, 小林俊郎, 佐藤 裕, 佐原亮二, 鈴木昭弘, 竹田 修, 武智 勉, 多根正和, 仲井正昭, 中野貴由, 中山武典, 成島尚之, 新家光雄, 萩原幸司, 萩原益夫, 塙 隆夫, 古原 忠, 細田秀樹, 三浦秀士, 三木基, 御手洗容子, 山出善章	4. 発行年 2023年
2. 出版社 内田老鶴園	5. 総ページ数 464
3. 書名 チタンの基礎と応用	

〔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
---------	---------