

相転移の理解に基づくチタン合金の力学特性制御



研究室紹介

多根正和*

Control of mechanical properties in titanium alloys based on understanding the phase transition behavior

Key Words : Elastic properties, Titanium alloys, Phase transition

はじめに

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、生体用インプラント材料として使用される金属材料の低弾性率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、インプラント材料と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]。このため、bcc 構造の準安定化によって低弾性率を実現した 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が盛んに行われている [2]。

本稿では、準安定な bcc 相を有する Ti 合金において、その弾性特性を制御する上で重要な、凍結された合金組成ゆらぎに起因した無拡散等温オメガ (ω) 変態について、現在までに得られている知見の一部を紹介した上で、マテリアル生産科学専攻材料情報学領域における研究展望を述べる。

凍結された合金組成ゆらぎに起因した無拡散等温オメガ変態

最近、著者らは bcc 系 Ti-Nb-Ta-Zr、Ti-Nb-Ta-Zr-O [3] および Ti-V 系合金 [4,5] において、室温近傍での時効によって図 1 に示す六方晶構造のオメガ相が形成されることにより生体用 Ti 合金において避けるべき弾性率増加が生じることを明らかにし、さらにオメガ相の形成が無拡散等温オメガ変態によって引き起こされていることを示した。この無拡散等温オメガ変態は、観測不可能なほど瞬時に無拡散オメガ変態が生じる従来の非熱的（非等温）オメガ変態および溶質原子の拡散を伴って約 523 K 以上での時効によって変態が生じる拡散型の熱的（等温）オメガ変態とは異なる新たなオメガ変態である。さらに、無拡散等温オメガ変態は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、凍結合金組成ゆらぎの制御がオメガ変態の制御・抑制において重要であることを示している [5]。ここで、凍結された合金組成のゆらぎとは、高温下での溶質原子の拡散に起因した合金組成の時間的なゆらぎが、室温付近等の原子拡散が生じない温度域で凍結された合金組成の空間的なゆらぎである。この凍結された合金組成のゆらぎは、スピノーダル分解等によって形成される合金組成の空間的な変調（濃度変調）や凝固による濃度偏析とは異なり、合金元素が完全にランダムに分布している合金においても不可避に存在する。このような合金



* Masakazu TANE

1977年7月生まれ
大阪大学大学院 基礎工学研究科 システム人間系専攻 博士後期課程 (2004年)

現在、大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 材料情報学領域 教授 博士 (工学) 専門/材料工学

TEL : 06-6879-7498

E-mail : tane@mat.eng.osaka-u.ac.jp

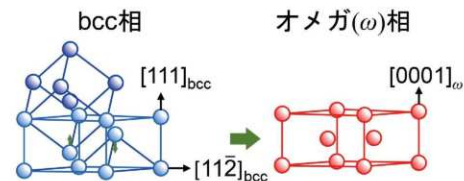


図1 bcc相からオメガ相へのオメガ変態の模式図。

組成の統計的なゆらぎを、ゆらぎの熱力学理論 [4-6] を用いて解析することが可能である。

凍結された合金組成のゆらぎをわかりやすく説明するため、図2にTiとbcc安定化元素であるバナジウム(V)がランダムに分布したTi-V合金を模式的に示す。実線で囲まれた巨視的にはV濃度が26.7 at.%のTi-V合金においても、点線で囲まれた局所領域のV濃度は16.7 at.%であり、巨視的なV濃度よりも小さくなっている(わかりやすさを目的として実線および点線内のTiとV原子の個数の割合からV濃度を計算している)。このように注目する領域を小さくすることに起因して生じるV濃度の偏差が凍結された合金組成のゆらぎであり、このような合金組成の空間ゆらぎはナノスケールの局所領域を考えた場合において顕在化する。この凍結された合金組成のゆらぎのために、局所的にbcc安定化元素であるVの濃度が低くbcc相が不安定な領域が存在し、そのような領域で無拡散等温オメガ変態が生じていると考えている。

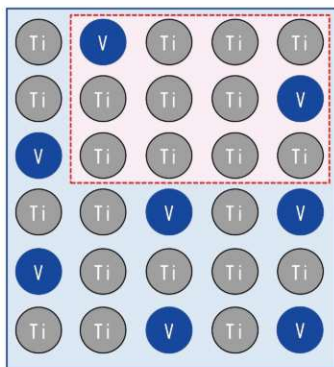


図2 Ti-V合金の局所領域(点線で囲まれた領域)および巨視的領域(実線で囲まれた領域)におけるV濃度を説明するための模式図。

無拡散等温オメガ変態に起因した動的原子シャッフリングおよびオメガ変態の速度論

凍結された合金組成の統計的なゆらぎに起因して局所的にbcc相が不安定な領域で、図3に示すようなオメガ変態に起因した動的な原子シャッフリングが生じていることをこれまでに明らかにしている [4,5]。この動的原子シャッフリングは、格子振動や原子拡散とは異なる、新規に発見された相転移(オメガ変態)起源の原子運動であり、オメガ変態の試行プロセス(素過程)に起因した原子の動的な挙動

であると考えている。

一例としてTi-20.7V(at.%)合金における動的原子シャッフリングを解析した結果を説明する。Ti-20.7V(at.%)合金における動的原子シャッフリングの活性化エネルギー $\Delta E_{[111]}$ は、0.14 eV程度と非常に小さい [4]。そのため、動的原子シャッフリングの熱活性化の頻度は図4に示すように300 Kで202 GHz程度と高い。このような原子運動を記述する力学モデルの詳細は未だ明らかになっておらず、動的原子シャッフリングと力学特性との相関関係も不明である。そのため、動的原子シャッフリングの理解およびそれを記述する力学の構築は、Ti合金の力学特性を理解・制御する上で、今後の研究課題として非常に重要である。

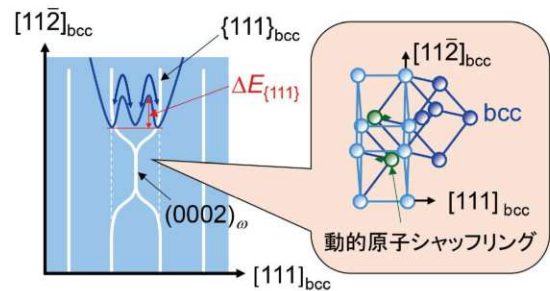


図3 動的原子シャッフリングの模式図。

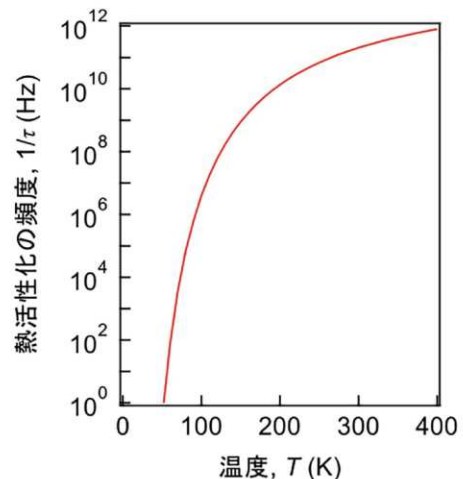


図4 Ti-20.7V合金における動的原子シャッフリングの頻度の温度依存性 [4]。

動的原子シャッフリングは必ずしも核生成には至らないオメガ変態に関連した原子運動(素過程)である。そのため、オメガ変態の変態速度は相変態の素過程である動的原子シャッフリングおよびオメガ

相の核生成という2種類の熱活性化過程に支配されていると考えられる [4,5]。

おわりに

本稿では、準安定な bcc 相を有する Ti 合金において、その弾性特性を制御する上で重要な、凍結された合金組成ゆらぎに起因した無拡散等温オメガ変態およびそれを起源とした動的原子シャッフリングについて紹介した。無拡散等温オメガ変態および動的原子シャッフリングには未解明な課題が数多く存在し、それらの解明が Ti 合金の力学特性の制御および材料開発において極めて重要であると考えている。マテリアル生産科学専攻材料情報学領域では、実験科学、計算科学および機械学習を組み合わせ、これらの研究課題に取り組んでいく計画である。

参考文献

- [1] M. Long and H.J. Rack, “Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective”, *Biomaterials* Vol. 19, pp. 1621-1639 (1998).
- [2] 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”, Vol. 56, pp. 2856-2863 (2008).
- [3] M. Tane, K. Hagihara, M. Ueda, T. Nakano, and Y. Okuda, “Elastic-modulus enhancement during room-temperature aging and its suppression in metastable Ti–Nb-Based alloys with low body-centered cubic phase stability”, *Acta Materialia*, Vol. 102, pp. 373-384 (2016).
- [4] M. Tane, H. Nishiyama, A. Umeda, N.L. Okamoto, K. Inoue, M. Luckabauer, Y. Nagai, T. Sekino, T. Nakano, T. Ichitsubo, “Diffusionless isothermal omega transformation in titanium alloys driven by quenched-in compositional fluctuations”, *Physical Review Materials*, Vol. 3, 043604 (2019).
- [5] M. Tane, H. Nishio, D. Egusa, T. Sasaki, E. Abe, E. Miyoshi, S. Higashino, “Effects of aluminum and oxygen additions on quenched-in compositional fluctuations, dynamic atomic shuffling, and their resultant diffusionless isothermal ω transformation in ternary Ti–V-based alloys with bcc structure”, *Acta Materialia*, Vol. 255, 119034 (2023).
- [6] L. Landau and E. Lifshitz, *Statistical Physics*, Vol. 5, *Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, 1968).



カンムリワシ