

# 生体用チタン合金において塑性変形誘起オメガ変態が引き起こす 弾性率増加抑止法の確立

大阪大学 産業科学研究所  
准教授 多根 正和

(2018年度 一般研究開発助成 AF-2018004-B2)

キーワード：弾性率，チタン合金，オメガ変態

## 1. 研究の目的と背景

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。そのため、bcc 構造の不安定化(準安定化)によって低弾性率化を実現した 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開発が世界各国で実施されている。

生体用インプラント材料として近年注目されている準安定な bcc 系 Ti (チタン) 合金において、塑性変形、高温からの急冷等によって形成される六方晶構造のオメガ( $\omega$ )相は、本来は避けるべき弾性率増加を引き起こすため、その形成メカニズムと弾性特性との相関関係に対する理解が、材料開発に不可欠である。最近、Tane らは低弾性率化のために bcc 構造の安定性を低下させた生体用 Ti-Nb-Ta-Zr 合金において、室温時効に伴って  $\omega$  相の前駆構造であるとされている Diffuse  $\omega$  構造が形成され、弾性率が増加するという特異現象が明らかになった。ここで、Ti-Nb-Ta-Zr 合金において、室温時効下で構成元素の原子拡散は生じないと考えられる。そのため、室温時効に伴う Diffuse  $\omega$  構造の形成(室温時効に伴う  $\omega$  変態)およびそれに起因した弾性率増加は、無拡散で観測不可能なほど瞬時に変態が生じる従来の非熱的(非等温)  $\omega$  変態および溶質原子の拡散を伴って時々刻々と変態が生じる拡散型の熱的(等温)  $\omega$  変態のための  $\omega$  変態理論<sup>2)</sup>を用いて説明することが不可能である。つまり  $\omega$  変態の支配メカニズムは未だ明らかになっておらず、塑性変形、高温からの急冷、室温での時効によって生じる無拡散の  $\omega$  変態をすべて一貫して説明できる  $\omega$  変態理論を構築することが必要である。この  $\omega$  変態理論の構築は、塑性変形誘起  $\omega$  変態の制御において極めて重要であることから、塑性変形誘起  $\omega$  変態が引き起こす弾性率増加抑止法の確立において不可欠である。

そこで、本研究では、これまでに発見した室温時効に伴う Diffuse  $\omega$  構造の形成(室温時効に伴う  $\omega$  変態)および弾性率の支配メカニズムを解明し、その上で室温時効に伴う Diffuse  $\omega$  構造の形成および力学特性変化と従来の  $\omega$  相変態に関する変態現象および弾性率変化を全て一貫し

て説明できる新規な  $\omega$  変態理論を構築する。これによって、塑性変形誘起  $\omega$  変態が引き起こす弾性率増加抑止法を提示する。

## 2. 実験方法

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-20V、Ti-21V および Ti-27V (at.%) の母合金を作製した。次に、図 1 に示す光学的浮遊帯域溶解法を用いて、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。

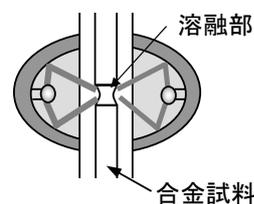


図1 光学的浮遊帯域溶解法。

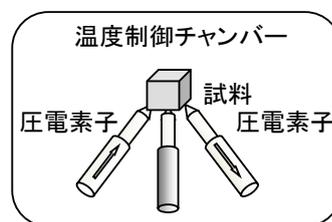


図2 超音波共鳴法を用いた室温近傍での温度制御化における弾性率測定。

溶体化処理後(急冷後)の Ti-21V 合金および Ti-27V 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図 2 に示す超音波共鳴法と電磁超音波共鳴法を組み合わせる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(急冷後)の Ti-21V 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(急冷後)の Ti-20V、Ti-21V および Ti-27V 合金単結晶試料に対して、X 線回折法を用いて、室温下での時効に伴う  $\omega$  相の形成挙動を調べた。

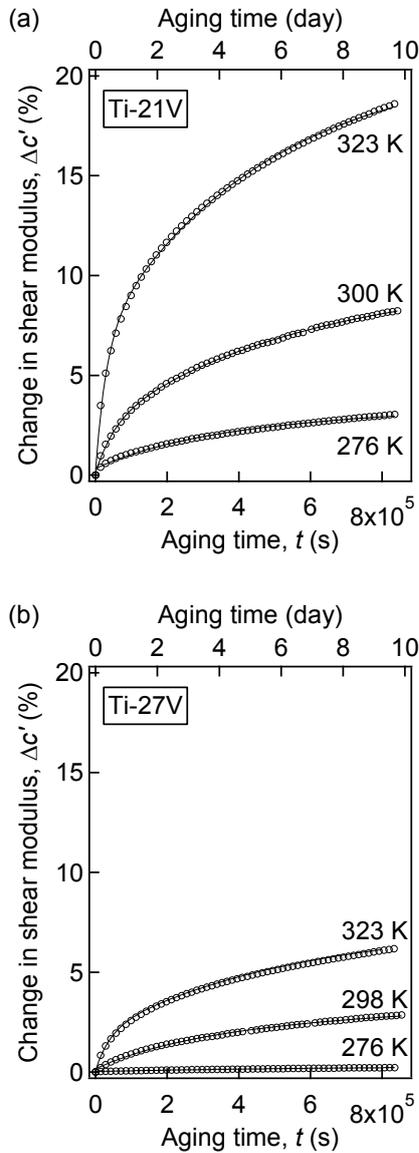


図 3 (a) 276、300 および 323 K での時効に伴う Ti-21V 合金単結晶におけるせん断弾性率  $c'$  の変化。(b) 276、298 および 323 K での時効に伴う Ti-27V 合金単結晶におけるせん断弾性率  $c'$  の変化。Reprinted with permission from Ref. 3. Copyright (2019) by the American Physical Society.

さらに、溶体化処理後(急冷後)の Ti-20V 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。

### 3. 実験成果

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、Ti-21V 合金に対して室温近傍(276、300 および 323 K)での時効に伴う弾性率変化を測定した。図 3(a)に 276、300 および 323 K での時効に伴う Ti-21V 合金単結晶におけるせん断弾性率  $c'$  の増加率  $\Delta c'$  を示す<sup>3)</sup>。せん断弾性率  $c'$  はすべての温度で時効に伴って増加することがわかる。また、せん断弾性率の増加率  $\Delta c'$  は時効温度の増加に伴って増加し、時効に伴う弾性率増加は時効初期において最も大きいことがわかる。323 K で約 10 日間時効した際の弾性率増加は、18%程度であり、室温近傍での時効によって弾性率が大きく増加することがわかる。

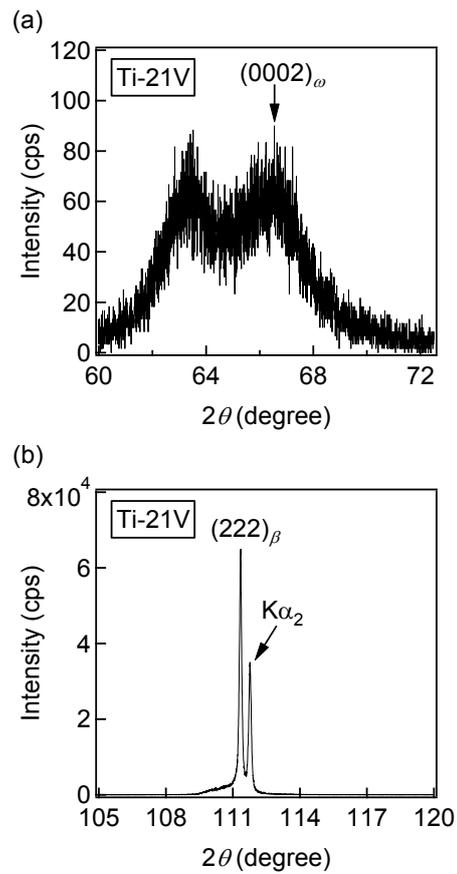


図 4 溶体化処理後(急冷後)の Ti-21V 合金単結晶の X 線回折パターン: (a)  $(0002)_\omega$  および (b)  $(222)_\beta$  近傍の X 線回折パターン。Reprinted with permission from Ref. 3. Copyright (2019) by the American Physical Society.

図 3(b)に Ti-27V 合金に対して測定した 276、298 および 323 K での時効に伴うせん断弾性率  $c'$  の増加率  $\Delta c'$  を示す。bcc 安定化元素の V 濃度が低く bcc 構造の安定性が低い Ti-21V 合金の場合と同様に、せん断弾性率の増加率  $\Delta c'$  は時効温度の増加に伴って増加することがわかる。Ti-21V 合金と比較して V 濃度が高く bcc 構造の安定性が高い Ti-27V 合金では、276 K での時効においては時効に伴うせん断弾性率  $c'$  の増加率が非常に低いことがわかる。

せん断弾性率  $c'$  の増加はほとんど生じないことがわかる。これらの結果から、室温近傍での時効に伴う弾性率増加は bcc 構造の安定性および時効温度に依存し、時効温度が高く、bcc 構造の安定性が低い程、弾性率増加が大きいことがわかる。

Ti-20V 合金に対して、圧縮試験による塑性変形前後の弾性率変化を測定した結果、圧縮変形によってせん断弾性率  $c'$  が明らかに増加することが明らかとなった。

図 4 に 1273 K の溶体化処理後(急冷後)の Ti-21V 単結晶における(a)  $\omega$  相の(0002) $_{\omega}$  付近および(b)bcc( $\beta$ )相の(222) $_{\beta}$  付近の X 線回折 (XRD) パターンを示す。ここで、XRD 測定は、単結晶試料の(222) $_{\beta}$  に平行な面に対して実施された。図 4(a)における 66.5°のブロードなピークは(0002) $_{\omega}$  に対応しており、図 4(b)に示す(222) $_{\beta}$  と比較して、強度が極めて小さいことがわかる。ここで、Ti-21V 合金の非等温  $\omega$  変態温度は約 232 K<sup>4)</sup>であることから、このようなブロードな(0002) $_{\omega}$  ピークの出現は、232 K の  $\omega$  変態温度以上においても  $\omega$  相が形成されることを示している。

Ti-27V 合金単結晶においては、室温以下の低温においても非等温  $\omega$  変態が生じないにも関わらず、Ti-21V 合金単結晶と同様に(0002) $_{\omega}$  に対応したブロードなピークが観測された。一方、Ti-20V 合金においては、溶体化処理による急冷時の非等温  $\omega$  変態によって  $\omega$  相が形成されていることが明らかとなった。

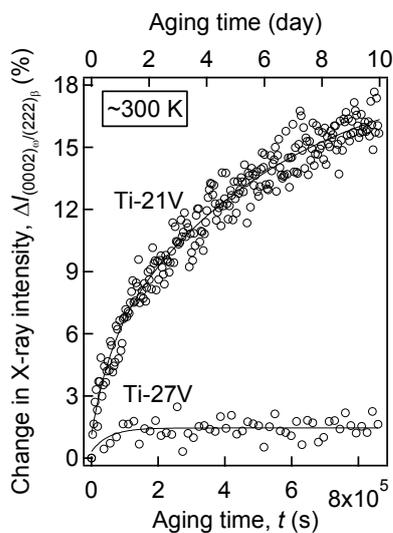


図 5 Ti-21V および Ti-27V 合金における、室温 (~300 K) での時効に伴う bcc 相の(222) $_{\beta}$  に対する  $\omega$  相の(0002)の X 線回折ピークの積分強度比の変化。Reprinted with permission from Ref. 3. Copyright (2019) by the American Physical Society.

図 5 に室温 (~300 K) での時効に伴う Ti-21V および Ti-27V 合金における bcc 相の(222) $_{\beta}$  に対する  $\omega$  相の(0002)面の X 線回折ピークの積分強度比の変化を示す。Ti-21V および Ti-27V 合金の  $\omega$  相の bcc 相に対する積分強度比は

時効に伴って増加することがわかる。ここで、純 Ti の  $\omega$  相の単結晶弾性率<sup>5)</sup>を用いて、マイクロメカニクスの手法である Effective-mean-field 理論<sup>6)</sup>により bcc 相中に  $\omega$  相が形成された際の弾性率変化を解析した。その結果、 $\omega$  相の形成によってせん断弾性率  $c'$  が増加することが明らかになった。これらの XRD 測定および Effective-mean-field 理論による解析の結果から、図 3 に示す Ti-21V 合金および Ti-27V 合金におけるせん断弾性率  $c'$  の増加は時効に伴う  $\omega$  相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。また、せん断弾性率の増加率  $\Delta c'$  は時効温度の増加に伴って増加することから、 $\omega$  相の形成挙動が熱活性化過程を伴っていることがわかる。

ここで、構成元素の拡散の活性化エネルギーから 276~323 K では溶質原子の拡散が生じないと考えられる<sup>3)</sup>。また、Ti-21V 合金の非等温  $\omega$  変態温度は約 232 K であり<sup>4)</sup>、276~323 K では無拡散の非等温  $\omega$  変態は生じないことがわかる。しかし、X 線回折測定、弾性率測定および Effective-mean-field 理論による結果から、276~323 K の時効下において無拡散で等温的に  $\omega$  変態が生じていることが明らかとなった。また、Ti-27V 合金においては、低温下においても非等温  $\omega$  変態が生じないにも関わらず<sup>4)</sup>、298 および 323 K での時効下において、無拡散で等温的に  $\omega$  変態が生じていることが明らかとなった。

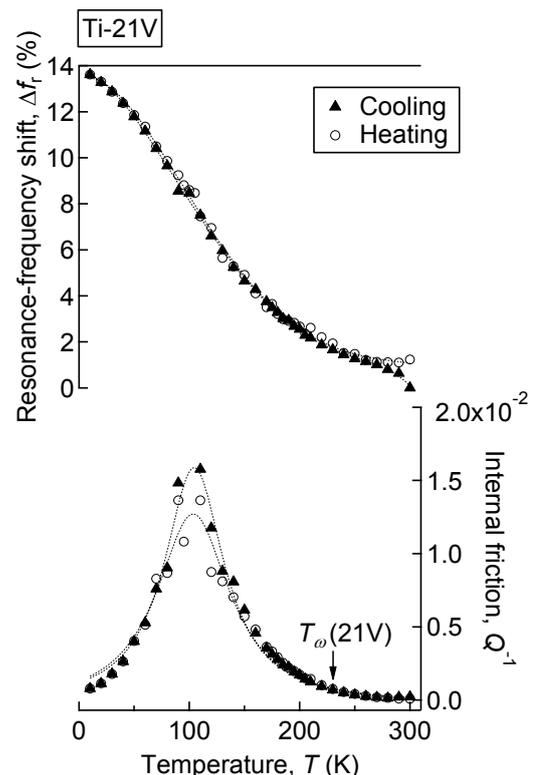


図 6 Ti-21V 合金単結晶における共振周波数  $\Delta f_r$  と内部摩擦  $Q^{-1}$  の室温以下の冷却および加熱過程での変化。300 K における共振周波数の値は 513.592 kHz である。Reprinted with permission from Ref. 3. Copyright (2019) by the American Physical Society.

塑性変形によって生じる弾性率増加に着目すると、Effective-mean-field 理論による解析の結果から、圧縮試験時の塑性変形による Ti-20V 合金におけるせん断弾性率  $c'$  の増加は、塑性変形誘起  $\omega$  変態によって生じていると考えられる。

図 6 に Ti-21V 合金単結晶における共振周波数  $\Delta f_r$  と内部摩擦  $Q^{-1}$  の室温以下での冷却および加熱過程での変化を示す。ここで、溶体化処理後(急冷後)の 300 K における共振周波数の値は 513.592 kHz である。冷却および加熱過程の両方の場合において、100 K 付近に内部摩擦ピークが観測されることが明らかとなった。この内部摩擦ピークをデバイ緩和モデルを用いて解析したところ、内部摩擦を生じさせる原子運動の活性化エネルギーは 0.14 eV 程度であることが明らかとなった。このような小さな活性化エネルギーを有する内部摩擦ピークは室温以下で非等温  $\omega$  変態を起こさない Ti-27V 合金においても観測され、さらに室温時効に伴う  $\omega$  変態によって内部摩擦ピークの強度が減少することから、内部摩擦を生じさせる原子運動は  $\omega$  変態の素過程に対応した動的で可逆的な  $\{111\}$  原子面対のつぶれ(シャッフリング)に対応していることが明らかとなった。このような  $\{111\}$  原子面対のつぶれ(シャッフリング)は可逆的な集団的な原子運動であることから、このような原子運動のみでは、 $\omega$  変態は生じない。そのため、 $\omega$  変態の変態速度は相転移の素過程である動的な  $\{111\}$  原子面対のつぶれおよび  $\omega$  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。

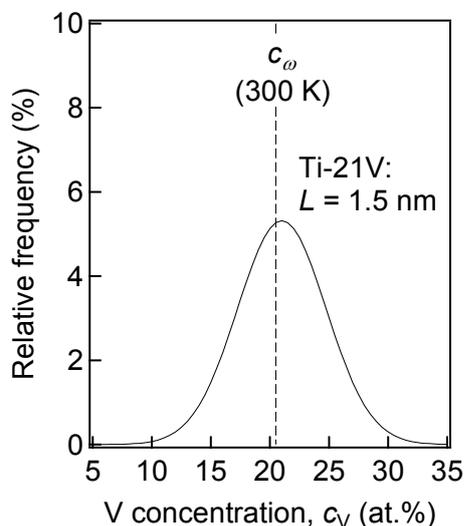


図 7 Ti-21V における 1273 K での  $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ nm}^3$  の立方体領域における V 濃度のゆらぎ。  $c_\omega$  は非等温  $\omega$  変態温度が 300 K となる V 濃度である。 Reprinted with permission from Ref. 3. Copyright (2019) by the American Physical Society.

X 線回折測定、弾性率測定および Effective-mean-field 理論による解析により明らかとなった巨視的(平均的)な合金組成に起因した  $\omega$  変態温度を用いて説明が不可能な  $\omega$

変態挙動に対して、ゆらぎの熱力学理論<sup>3,7)</sup>を用いた解析を実施した。図 7 にゆらぎの熱力学理論を用いて計算した温度、圧力および化学ポテンシャル一定の環境下での Ti-21V 合金の 1273 K での  $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ nm}^3$  の立方体領域の V 濃度ゆらぎを示す。ここで、 $c_\omega$  は非等温  $\omega$  変態温度が 300 K となる V 濃度である。1 辺が 1.5 nm の立方体のナノスケール領域では、巨視的な平均組成が Ti-21V 合金の場合においても、その V 濃度は 10~32 at.% 程度の幅広い範囲で分布して(ゆらいで)いることがわかる。1273 K での溶体化処理後に急冷処理を行った Ti-21V 合金には、図 7 の合金組成のゆらぎが室温で凍結された凍結組成ゆらぎが形成されていると考えられる。これは、図 8 に模式的に示すように、実線で囲まれた巨視的には V 濃度が 19.4 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ことに対応する。このような凍結された合金組成のゆらぎのために、図 7 に示すように  $c_\omega$  以下の V 濃度の低い領域が高い頻度が存在するため、ナノスケールの領域において  $\omega$  変態が生じる可能性があることがわかる。実際に 323 K で 10 日間の時効処理を施した Ti-21V 合金に対して、透過型電子顕微鏡観察を行った結果、10 日間の時効後に数 nm の微細な  $\omega$  相が高密度に形成されていることが明らかとなった。このような  $\omega$  相は凍結された合金組成のゆらぎのために局所的に V 濃度が低く、bcc 構造が不安定な領域にて  $\omega$  変態が生じることによって形成されていると考えられる。これらの結果から、Ti-V 合金において、凍結された合金組成のゆらぎに起因して室温近傍での時効下で無拡散で等温的に変態が生じる無拡散等温  $\omega$  変態とは異なる新たな相転移が存在することが明らかとなった。このような室温時効に伴う無拡散等温  $\omega$  変態によって室温時効下での弾性率増加が引き起こされていることがわかる。また、従来から知られている Diffuse  $\omega$  構造は凍結された合金組成のゆらぎによって形成されるナノスケールの  $\omega$  相であることがわかった。

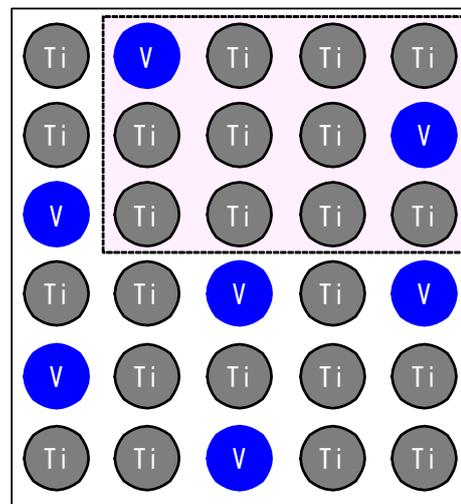


図 8 Ti-V 合金における巨視的(平均的)な合金組成と局所的な合金組成の比較。

このような、凍結組成ゆらぎに起因した  $\omega$  変態挙動は、無拡散の  $\omega$  変態である変形誘起  $\omega$  変態においても共通していると考えられる。そのため、変形誘起  $\omega$  変態による弾性率増加の抑制には、室温時効に伴う無拡散等温  $\omega$  変態と同様に V 濃度を増加させること、すなわち bcc 構造の安定化が有効であると考えられる。

### 3. まとめ

本研究では、室温での時効に伴う  $\omega$  変態および弾性率増加が、無拡散等温  $\omega$  変態という新たな  $\omega$  変態に起因していることを明らかにした。また、無拡散等温  $\omega$  変態は凍結された合金組成ゆらぎによって引き起こされており、このような  $\omega$  変態挙動は、無拡散の  $\omega$  変態である変形誘起  $\omega$  変態においても共通していると考えられる。そのため、変形誘起  $\omega$  変態による弾性率増加の抑制には、室温時効に伴う無拡散等温  $\omega$  変態と同様に V 濃度を増加させること、すなわち bcc 構造の安定化が有効であると考えられる。

### 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団 2018 年度一般研究開発助成により遂行されたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) M. Tane, K. Hagihara, M. Ueda, T. Nakano, Y. Okuda, *Acta Mater.* 102 (2016) 373-384.
- 2) S.K. Sikka, Y.K. Vohra, R. Chidambaram, *Prog. Mater. Sci.* 27 (1982) 245-310
- 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) N.E. Paton, J.C. Williams, *Scripta Metall.* 7 (1973) 647-649.
- 5) M. Tane, Y. Okuda, Y. Todaka, H. Ogi, A. Nagakubo, *Acta Mater.* 61 (2013) 7543-7554.
- 6) M. Tane, T. Ichitsubo, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 197-199.
- 7) L. Landau and E. Lifshitz, *Statistical Physics: Vol. 5: Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, 1968).