



分野:工学系

キーワード:構造・機能材料、金属物性・材料、社会基盤構造材料、生体・医療・福祉材料、拡散・相変態・状態図

## チタン合金において凍結された組成ゆらぎが引き起こす新たな相転移を見出し、その機構を解明

—新たな相転移機構を利用した生体および構造材料開発に期待—

### 【研究成果のポイント】

- ◆ 生体医療用材料および構造用材料として不可欠なチタン合金において、相転移温度以上である室温近傍で時々刻々と相転移が進行する「無拡散等温オメガ変態」という新しい相転移が存在することを実証し、その相転移機構を解明しました。
- ◆ さらに、チタン合金における「無拡散等温オメガ変態」は、熱平衡状態において実現される合金組成のゆらぎが低温で凍結されることによって形成された、数ナノメートルの局所的な不安定領域で引き起こされる特異な相転移であることを明らかにしました。
- ◆ 今後、新たな相転移機構を利用したナノ組織制御法を確立することによって、高強度や低弾性率等を有する生体医療用および構造材料用のチタン合金の開発が期待されます。

### ❖ 概要

大阪大学産業科学研究所の多根正和准教授、関野徹教授らの研究グループは、同大学院工学研究科の中野貴由教授、東北大学金属材料研究所の市坪哲教授、永井康介教授、岡本範彦准教授、井上耕治准教授らと共同で、生体医療用材料および構造用材料として不可欠なチタン合金において、室温近傍で時々刻々と相転移<sup>\*1</sup>が進行する「無拡散等温オメガ変態」という新しい相転移が存在することを実証し、その相転移機構を世界で初めて明らかにしました。

さらに、チタン合金における「無拡散等温オメガ変態」は、熱平衡状態においても避けることができない合金組成のゆらぎが凍結されることによって形成された、数ナノメートルの局所的な不安定領域で引き起こされる特異な相転移であることを明らかにしました。そのため、平均的な合金組成によって決まる巨視的な相安定性や相転移温度を主に扱うこれまでの相転移論によって、無拡散等温オメガ変態の相転移挙動を説明することはできません。

無拡散等温オメガ変態は数ナノメートルのオメガ相を合金中に微細均質に形成させることから、今後、これを利用したナノ組織制御法を確立することによって、高強度や低弾性率等を有する生体医療用および構造材料用のチタン合金の開発が期待されます。

本研究成果は、米国科学誌「Physical Review Materials」(オンライン)に、4月16日(火)に公開されました。

### ❖ 研究の背景、内容、成果

本研究で対象としたチタン合金や鉄鋼材料等の金属材料においては、相転移現象の発見とその理解が、新たな材料組織制御法の開発および材料設計指針の構築を通じて、力学特性および機能特性の向上に貢献してきたと言えます。

航空機等の構造用材料や骨折用プレート等の生体医療用材料に欠かせないチタン合金では、図1に示すような体心立方構造(bcc構造)から六方晶構造のオメガ相への相転移であるオメガ変態が生じることが知られています。オメガ変態の制御は、チタン合金の材料組織および力学特性の制御において重要であることから、その相転移挙動に対して、1960年代から現在に至るまでの継続的な研究がなされてきました。

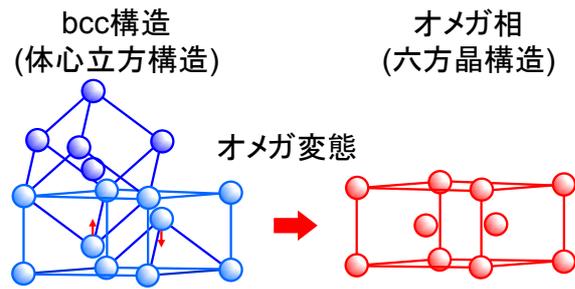


図 1: bcc 構造からオメガ相への相転移。

オメガ変態には、相転移における潜伏時間および原子拡散の有無が異なる2つの相転移モードが存在することが知られています。1つ目の相転移モードは、相転移時に溶質原子の拡散を伴わず、短波長の音響フォノン<sup>※2</sup>の軟化によって観測できないほど瞬時に相転移が生じる「非等温オメガ変態」です。この非等温オメガ変態には、「無拡散」で相転移が生じ、かつ「相転移の潜伏時間が短い」という重要な特徴があります。2つ目の相転移モードは、溶質原子の拡散を伴って、約250℃以上の温度で時々刻々と相転移が生じる「等温オメガ変態」です。等温オメガ変態では、「溶質原子の拡散」を伴って「時々刻々と相転移が生じる」ため、相転移における潜伏時間は非等温オメガ変態と比較して長くなります。

一方、本研究では、オメガ変態に伴う単結晶弾性率および内部摩擦<sup>※3</sup>測定、X線回折測定、高分解能電子顕微鏡観察および3次元アトムプローブ分析法を用いて、溶質原子の拡散が生じないにも関わらず、室温近傍の温度で、時々刻々とオメガ変態が生じるという「無拡散等温オメガ変態」が存在することを実証しました。表1に示すように本研究で見出された無拡散等温オメガ変態は、無拡散機構で生じるオメガ変態でありながら、相転移の潜伏時間が長く、時々刻々と相転移が生じるという点において従来の「非等温オメガ変態」および「等温オメガ変態」とは異なる新しい相転移です。

表 1: 相転移における潜伏時間および原子拡散の有無によるオメガ変態の分類。

	長い潜伏時間	短い潜伏時間
拡散を伴うオメガ変態	等温オメガ変態	非等温オメガ変態
無拡散オメガ変態	無拡散等温オメガ変態	非等温オメガ変態

しかし、無拡散変態でありながら、室温近傍で時々刻々と相転移が生じるという「無拡散等温オメガ変態」の相転移機構を、従来の相転移論では説明することができません。そこで、本研究では、その相転移機構を説明するための相転移理論(相転移の熱力学および速度論)を、合金組成の統計的なゆらぎに着目して新たに構築しました。

オメガ変態においては、図1に示すように相転移にともなって原子の配置が変わり、結晶構造がbcc構造から六方晶構造のオメガ相に変化します。このように原子配置に変化を伴う相転移を一般に変位型相転移と呼びます。2種類以上の元素で構成され、それらの元素が材料内にランダムかつ均一に分布した金属材料において、変位型相転移が生じる相転移温度は、構成元素の割合、すなわち合金組成によって決まることが知られています。これは、合金内で均一に分布している構成元素の“平均的な”存在割合によって相転移温度が決まることを意味しています。ここで、構成元素が合金内でランダムかつ均一に分布している場合においても、図2に示すように局所的な領域においては元素の存在割合、すなわち局所的な合金組成は、巨視的に見た平均的な合金組成からずれています。しかし、一般に変位型相転移の変態温度は、このような局所的な合金組成に依存しません。

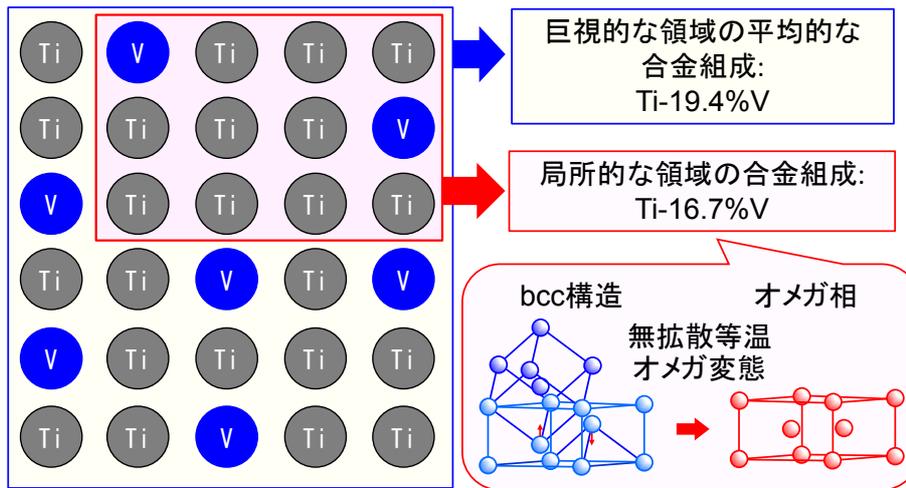


図2:チタン(Ti)にバナジウム(V)を19.7%添加したTi-19.7%V合金における局所的な領域の合金組成と巨視的な領域における平均的な合金組成の比較と局所的な不安定領域で生じる無拡散等温オメガ変態の概略図。

一方、「無拡散等温オメガ変態」には、数ナノメートルの局所的な領域における合金組成が平均的な合金組成からずれていることが、相転移挙動に大きな影響を及ぼします。本研究で研究対象としたチタン(Ti)に21%のバナジウム(V)を添加したTi-V合金において、合金の内部を $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ nm}^3$ の立方体形状領域に区切った場合、各領域におけるバナジウム濃度は図3に示すように広範な範囲の値に分布します。このようなバナジウム濃度、すなわち合金組成の分布は、高温の熱平衡下において存在する統計的な合金組成のゆらぎが室温近傍で凍結されることによって生じます。Ti-V合金においては、このような凍結された合金組成のゆらぎによって、bcc構造を安定化する元素であるバナジウムの割合(バナジウム濃度)が局所的に低く、bcc構造が局所的に不安定な領域が存在します。これは、合金中のバナジウム濃度を増加させて、bcc構造を平均的に安定化させても、凍結された組成ゆらぎの効果によってbcc構造が相対的に不安定な領域が不可避に存在することを意味しています。そのような局所的に不安定な領域において、短波長の音響フォノンの軟化により無拡散等温オメガ変態が生じます。つまり、不安定な領域の周囲に安定な領域が存在するにも関わらず、その領域とは“非協力的に”無拡散等温オメガ変態が起こります。このことは、無拡散等温オメガ変態における相転移温度が材料内でゆらいでおり、無拡散等温オメガ変態の相転移温度は、巨視的な領域での平均的な合金組成のみによって決定されないことを意味しています。このため、広範な領域における協力現象として生じる相転移を対象とした相転移論では、無拡散等温オメガ変態の相転移挙動を説明することができません。また、無拡散等温オメガ変態はより広範な領域での相安定性を反映した非熱的オメガ変態温度以上でも生じます。

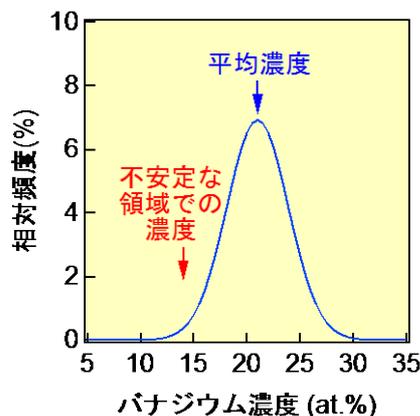


図3:Ti-21%V合金における $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ nm}^3$ の立方体領域でのバナジウム濃度の分布。



## Press Release

さらに、オメガ変態に伴う単結晶弾性率および内部摩擦変化の測定により、オメガ変態の変態速度は、「相転移の素過程に対応する短波長フォノンの軟化に起因した原子面の動的なつぶれ」と「オメガ相の核生成プロセス」という2つの熱活性化過程に支配されていることを明らかにしました。加えて、オメガ相の核生成プロセスが相転移の律速過程であり、核生成頻度の違いによって共に無拡散変態である「無拡散等温オメガ変態」と「非等温オメガ変態」における相転移の潜伏時間(変態速度)が異なっていることを明らかにしました。

### ❖ 本研究成果が社会に与える影響（本研究成果の意義）

本研究により無拡散等温オメガ変態によってbcc相中に数ナノメートルのオメガ相を微細均質に形成させることが可能であることが明らかになりました。今後は、このナノスケールの相転移を利用したナノ組織制御法を確立することによって、高強度や低弾性率等を有する新規な生体医療用および構造材料用のチタン合金の開発が期待されます。

### ❖ 特記事項

本研究成果は、2019年4月16日(火)に米国科学誌「Physical Review Materials」(オンライン)に掲載されました。

タイトル：“Diffusionless isothermal omega transformation in titanium alloys driven by quenched-in compositional fluctuations”

著者名:M. Tane, H. Nishiyama, A. Umeda, N.L. Okamoto, K. Inoue, M. Luckabauer, Y. Nagai, T. Sekino, T. Nakano, T. Ichitsubo

DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.043604

なお、本研究は、日本学術振興会科学研究費No. 26709053およびNo. 17H03414、軽金属奨学会、関西エネルギーリサイクル科学研究振興財団および天田財団の助成を受けて実施されました。

### ❖ 用語説明

#### ※1 相転移

温度や圧力などの変数の変化によって物質が異なる相に移る現象。

#### ※2 フォノン

格子振動。オメガ変態はbcc構造における短波長の $2/3[111]$ 縦波音響フォノンの軟化によって生じる。

#### ※3 内部摩擦

材料内部の緩和機構によって、外部から与えられた振動エネルギーが減衰すること。本研究においては、内部摩擦測定によってオメガ変態における相転移の素過程に対応する短波長フォノンの軟化に起因した局所的な原子面の動的なつぶれにおける活性化エネルギーが求められている。

### ❖ 本件に関する問い合わせ先

<研究内容に関すること>

大阪大学 産業科学研究所 准教授 多根 正和(たね まさかず)

TEL:06-6879-8437 FAX:06-6879-8435

E-mail: mtane@sanken.osaka-u.ac.jp

<プレスリリースに関すること>

大阪大学 産業科学研究所 広報室

TEL:06-6879-8524

E-mail: isir-kouhou@sanken.osaka-u.ac.jp