

## 研究終了報告書

### 「ゆらぎ誘起原子シャッフリングの格子動力学と変形挙動との相関」

研究期間：2019年10月～2022年3月

研究者：多根 正和

#### 1. 研究のねらい

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、室温で凍結された合金組成の空間的な統計ゆらぎである。準安定な bcc 構造を有する Ti 金では、合金組成の空間的なゆらぎに起因して、ナノスケールの局所領域では統計的に bcc 安定化元素濃度が低い領域が存在する。このような bcc 安定化元素濃度が低く bcc 構造が局所的に不安定な領域で、bcc 相から六方晶構造のオメガ相への相転移 (オメガ変態) に起因した動的原子シャッフリングが生じている可能性をこれまでに見出している。具体的には、bcc 相からオメガ相への変位型相転移の素過程である原子のシャッフリング、すなわち局所的な $\{111\}_\beta$ 原子面対のつぶれ、が室温では約 10 GHz 以上の高頻度で生じていることを明らかにしている。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起源の原子運動である。そのため、その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いない。さらに、室温近傍においても高頻度で生じる原子運動が、チタン合金における相転移、塑性変形および弾性特性に及ぼす影響も不明である。

本課題では、凍結された合金組成ゆらぎによって誘起される動的原子シャッフリングを対象として、動的原子シャッフリングの動的挙動を明らかにし、さらには、動的原子シャッフリングを考慮した塑性変形、弾性変形および変形誘起相転移における力学モデルを構築すること目的とする。

#### 2. 研究成果

##### (1) 概要

Ti-V 合金に第 3 元素を微量添加した三元系合金に対して、内部摩擦の温度依存性の測定 (擬弾性緩和測定) およびデバイの式を用いた解析を実施し、動的原子シャッフリングの活性化エネルギーは単一の値ではなく、ガウス分布に従ってブロードに分布していることを示した。さらに、添加元素種の異なる三元系合金の動的原子シャッフリングの活性化エネルギーは、その分布幅は異なるが、共通してほぼガウス分布に従って分布することを示した。

さらに、ゆらぎの熱力学理論により、三元系合金の凍結合金組成ゆらぎを解析した。その結果、凍結合金組成ゆらぎの分布の違いにより、添加元素種の違いによる動的原子シャッフリングの活性化エネルギー分布の差を説明できることを示し、原子シャッフリングの熱活性化過程は構成元素間の原子間相互作用を反映した凍結合金組成ゆらぎに支配されているという動的原子シャッフリングの力学モデルを提示した。

加えて、Ti と強い引力相互作用を有する酸素の添加は、凍結合金組成ゆらぎに起因したオメガ変態に対する高い抑制効果を示すことを明らかにし、添加元素の制御を利用した無拡散等温オメガ変態による変態組織制御の可能性を見出した。

塑性変形前後での Ti-V 合金に対する弾性特性・内部摩擦測定により、塑性変形によって、

動的原子シャッフリングを素過程としたオメガ変態が促進されることを示した。さらに、動的原子シャッフリングの活性化エネルギーが低く bcc 構造が不安定な領域が、塑性変形によって優先的にオメガ相に変態することを示した。加えて、室温での弾性特性にオメガ変態の動的原子シャッフリング寄与していることを示し、それを説明可能な力学モデルを提示した。

## (2) 詳細

研究テーマ A「動的原子シャッフリングを支配する熱活性化過程の解明」

動的原子シャッフリングとは、bcc 相からオメガ相への変位型相転移の素過程である原子シャッフリング、すなわち局所的な $\{111\}_\beta$ 原子面対のつぶれ(図 1)、が室温では約 10 GHz 以上という高頻度で生じている現象を表す。この動的原子シャッフリングを素過程として、オメガ相のエンブリオ (臨界核半径以下の微小なオメガ構造) が生成と消滅を高頻度で繰り返している。

動的原子シャッフリングにおいては、図 1 に示すように bcc 相の $\{111\}_\beta$ 面 (bcc 相における安定位置) からオメガ相の $(0002)_\omega$ 面 (オメガ相における安定位置) に局所的に一部の原子が移動する。この移動の際に $\{111\}_\beta$ 原子面と $(0002)_\omega$ 原子面間のポテンシャルエネルギー障壁

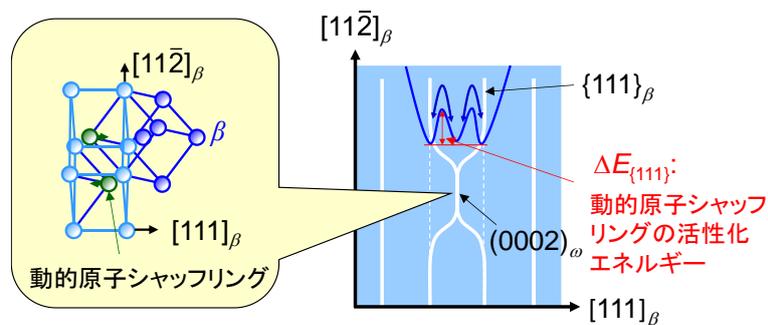


図 1: bcc 系 Ti 合金のオメガ変態に関連した動的原子シャッフリングおよびその活性化エネルギー。

に起因した活性化エネルギーを乗り越える必要があると考えられる。そのため、その動的挙動の理解においては、原子シャッフリングの活性化エネルギーの詳細を実験的に理解することが極めて重要である。

そこで、Ti-V 合金に第 3 元素を微量添加した三元系合金を作製し、電磁超音波共鳴法を利用して、10~300 K の低温下において動的原子シャッフリングに起因した内部摩擦(擬弾性緩和)の温度依存性を測定した。さらに、得られた内部摩擦ピークをデバイの式を用いて解析することにより、動的原子シャッフリングの活性化エネルギー $\Delta E_{\{111\}}$ を求めた。その結果、三元系合金の動的原子シャッフリングの熱活性化過程は、元素の微量添加によって明らかに異なる挙動を示すが、活性化エネルギーはほぼガウス分布に従って分布していることを本課題により初めて明らかにした[1-3]。

研究テーマ B「ゆらぎの熱力学理論に基づく動的原子シャッフリングを支配する凍結合金組成ゆらぎの解析」

Ti-V 合金に第 3 元素を微量添加した三元系合金を対象として、動的原子シャッフリングの活性化エネルギー分布に及ぼす第 3 元素の微量添加の影響を明らかにすることを目的とし

て、ゆらぎの熱力学理論を用いた合金組成ゆらぎの解析を行った。その結果、凍結合金組成ゆらぎの解析結果を用いて、添加元素種の違いによる動的原子シャッフリングの活性化エネルギー分布の差を説明可能であることを示し、動的な原子シャッフリングの活性化エネルギーは構成元素間の原子間相互作用に起因した凍結合金組成ゆらぎに支配されていることを本研究により初めて明らかにした[3]。

#### 研究テーマ B「動的原子シャッフリングの協調運動に起因としたオメガ相形成挙動の解明」

オメガ変態における核生成挙動は、動的な原子シャッフリングの協調運動によって生じるため、空間的な組成ゆらぎと時間的なエネルギーのゆらぎを反映した複雑な力学現象である。このような複雑な力学現象であるオメガ相の形成挙動を明らかにすることを目的として、Ti-V 合金に第 3 元素を微量添加した三元系合金に対して、オメガ相の形成挙動を X 線回折測定により解析した。その結果、元素の微量添加によって、非等温オメガ変態は抑制されるが、凍結合金組成ゆらぎに起因したオメガ相形成を完全に抑制することが不可能であること、三元系合金においても局所的に bcc 構造が不安定な領域が存在していることを示した。

加えて、室温時効に伴う弾性率の経時変化を測定し、時効に伴う無拡散等温オメガ変態によるオメガ相の核生成挙動を調べた。その結果、オメガ相の核生成挙動は元素の微量添加に大きく依存することを明らかにし、添加元素の制御を利用して無拡散等温オメガ変態による変態組織制御が可能であることを示した[3]。

#### 研究テーマ C「動的原子シャッフリングと塑性変形挙動との相関関係の解明」

bcc 系のチタン合金の塑性変形に対して動的原子シャッフリングが果たす役割および動的原子シャッフリングと塑性変形の相関関係はこれまでに明らかになっていない。

そこで、Ti-V 合金単結晶を作製し、それらの合金に対して圧縮試験を実施し、さらには、圧縮前後での弾性率変化を測定した。その結果、塑性変形によって、動的原子シャッフリングを素過程とした無拡散等温オメガ変態が促進されることが明らかとなった。さらに、bcc 構造が不安定な領域で選択的にオメガ変態が生じることを示し、動的原子シャッフリングを考慮した組成変形モデルを考案した。加えて、塑性変形がオメガ相形成の核生成の活性化エネルギーを低下させることを示した。

#### 研究テーマ D「動的原子シャッフリングと弾性特性との相関関係の解明」

準安定な bcc 系 Ti 合金は、生体用インプラント材料として期待されており、生体骨と同等の低ヤング率化が求められている。そのため、第一原理計算および単結晶弾性率測定等を利用して合金組成、bcc 構造の安定性、相変態および相構成等が弾性特性に及ぼす影響に対して、系統的な研究がなされてきた。しかし、動的原子シャッフリングが弾性特性に及ぼす影響に関しては全く明らかになっていない。そこで、動的原子シャッフリングと弾性特性に対して研究を実施した。その成果として、室温での弾性特性にオメガ変態の動的原子シャッフリング寄与していることを明らかにし、それを説明可能な力学モデルを提示した。

さらに、さきがけにおける Ti 合金の弾性特性およびオメガ変態に対する研究内容が評価され、2023 年 1 月からは Crest・ナノ力学(研究代表者:中野貴由)に研究協力者として参加し、さきがけ・Crest 間での研究連携を実施している。

### 3. 今後の展開

本研究において、Ti 合金におけるオメガ変態の素過程である動的原子シャッフリングの熱活性

化過程はガウス分布に従う活性化エネルギー分布を用いて記述可能であり、その活性化エネルギー分布は構成元素間の原子間相互作用を反映した凍結合金組成ゆらぎに支配されていることを示した。さらに、ゆらぎの熱力学理論を用いて凍結合金組成ゆらぎを計算することで、動的原子シャッフリングの活性化エネルギー分布を解析可能であることも示している。今後、この研究成果を利用して、構成元素間の原子間相互作用を考慮した bcc 系 Ti 合金を作製し、その解析・基礎知見構築のための研究を 3 年間程度実施することで、動的原子シャッフリングの頻度および空間分布が制御可能となることが期待できる。動的原子シャッフリングは、オメガ変態、塑性変形および弾性特性に影響を及ぼすことから、動的原子シャッフリングの制御指針の構築は、オメガ変態を利用した組織・力学特性制御の基盤構築および今後の関連研究の深化において極めて重要である。

さらに、添加元素によって動的原子シャッフリングを素過程とした無拡散等温オメガ変態を制御することで変態組織を制御することが可能であることを示した。この成果を利用して、今後、ナノスケールのオメガ相が高密度に分散した新たな微細組織を有する Ti 合金の創成が期待でき、本課題では対象としていなかったナノスケールの微細組織制御を利用した力学特性制御に対する研究展開が期待できる。無拡散等温オメガ変態によるナノスケールの微細組織制御を利用した力学特性制御によって、新規材料を開発し、社会実装に至るまでは今後 10～15 年間程度の更なる基礎・応用研究が必要であると考えている。

動的原子シャッフリングが弾性特性に及ぼす影響に対して研究を行い、室温での弾性特性にオメガ変態の動的原子シャッフリングが大きく影響を及ぼしていることを明らかにした。この成果を利用して、弾性特性を制御した新規材料を開発し、社会実装に至るまでは今後 10～15 年間程度の更なる基礎・応用研究が必要であると考えている。

本課題で対象とした原子シャッフリングは他の変位型相転移においても生じることから、オメガ変態の原子シャッフリングに対して得られた成果を他の変位型相転移の原子シャッフリングに適用し、深化させることで、より普遍的な原子シャッフリングに対する力学を構築できると考えられる。これにより、原子シャッフリングを基軸として相転移と材料力学をつなぐ、新たな学問領域を形成できると考えている。

#### 4. 自己評価

動的原子シャッフリングの動力学モデルとして、動的原子シャッフリングがほぼガウス分布に従う活性化エネルギー分布を用いた熱活性化過程を有しており、その活性化エネルギー分布は構成元素間の原子間相互作用を反映した凍結合金組成ゆらぎに支配されていることを示すことに成功した。さらに、ゆらぎの熱力学理論を用いた凍結合金組成ゆらぎの計算により、動的原子シャッフリングの活性化エネルギー分布を解析可能であることも示しており、合金組成ゆらぎに対する統計力学と動的原子シャッフリングの動力学モデルとを関係付けることに成功した。このような新規な成果を考慮すれば、ナノスケール領域で顕著となる凍結合金組成ゆらぎに駆動される新たな動力学現象である動的原子シャッフリングを記述するためのナノ力学を構築できたとして、当初の目的は達成できたと評価できる。

加えて、塑性変形によって、動的原子シャッフリングを素過程とした無拡散等温オメガ変態が促進されることが明らかにし、bcc 構造が不安定な領域で選択的にオメガ変態が生じることを示すナノスケールの塑性変形挙動に対しても新たな知見を示した。加えて、室温での弾性特性に原子シ

シャッフリングが大きく寄与していることを明らかにし、それを説明可能な力学モデルを考案した。これらの成果は、ナノスケールの局所領域で生じる新たな動力学現象である動的原子シャッフリングが材料の力学特性に寄与することを示す極めて重要な成果であり、ナノ材料力学の発展に貢献できたと考えている。

本課題で得られた成果は、新規な力学特性発現を発現させ、最終的には構造材料・生体用材料開発に貢献する基礎的な研究成果である。そのため、本さがけ研究の推進によって、社会・経済への波及効果をもつ、革新的な技術シーズの創出に貢献できたと考えている。

研究実施体制としては、2021年4月に大阪大学産業科学研究所(准教授として所属)から大阪市立大学大学院工学研究科(2022年4月に大阪府立大学と統合し、現所属先は大阪公立大学大学院工学研究科)に教授として異動し、さがけ研究を実施するための研究スペース、研究裁量および学生指導等の面で研究体制を強化した。さがけ研究を実施するための研究スペースが増加したことで、研究を実施するための大型の実験装置を導入することが可能となり、研究費を有効に執行し、研究環境を整備することができた。構築した研究環境を利用して、最先端の研究成果が得られており、研究費を有効に執行できたと考えている。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:3件

<p>1. N. L. Okamoto, S. Kasatani, M. Luckabauer, M. Tane, T. Ichitsubo Effects of solute oxygen on kinetics of diffusionless isothermal <math>\omega</math> transformation in <math>\beta</math>-titanium alloys. <i>Scripta Materialia</i>. 2021, 188, 88-91.</p>
<p>bcc系 Ti-V-O 合金に対して、室温以下の低温域での内部摩擦の温度依存性を電磁超音波共鳴法により測定し、150 K 付近で観測される内部摩擦ピークをデバイの式を用いて解析した。これにより動的原子シャッフリングの活性化エネルギーは酸素添加によって増加することが明らかとなった。さらに、酸素添加が無拡散等温オメガ変態を抑制することを示した。</p>
<p>2. N.L. Okamoto, S. Kasatani, M. Luckabauer, R. Enzinger, S. Tsutsui, M. Tane, T. Ichitsubo, Evolution of microstructure and variations in mechanical properties accompanied with diffusionless isothermal <math>\omega</math> transformation in <math>\beta</math>-titanium alloys, <i>Physical Review Materials</i>. 2021, 4, 123603.</p>
<p>bcc系 Ti-V 合金に対して、373 K で 72 h での時効前後での室温以下の低温域での内部摩擦の温度依存性を電磁超音波共鳴法により測定し、150 K 付近で観測される内部摩擦ピークを解析した。これにより動的原子シャッフリングを素過程とした無拡散等温オメガ変態によって内部摩擦が減少することが明らかとなり、低温での内部摩擦ピークがオメガ変態の動的原子シャッフリングによって生じていることを示した。</p>
<p>3. M. Tane, H. Nishio, S. Higashino, Effects of aluminum and oxygen additions on quenched-in compositional fluctuations, dynamic atomic shuffling, and their resultant diffusionless isothermal <math>\omega</math> transformation in ternary Ti-V-based alloys with bcc structure, submitted.</p>
<p>Ti-V 合金に第 3 元素を微量添加した三元系合金の動的原子シャッフリングの熱活性化過程を解析し、動的原子シャッフリングの活性化エネルギーは単一の値ではなく、ガウス分布に</p>

従ってブロードに分布していることを示した。さらに、ゆらぎの熱力学理論により活性化エネルギー分布は構成元素間の原子間相互作用に反映した凍結合金組成ゆらぎに支配されていることを示した。加えて、第 3 元素を微量添加が無拡散等温オメガ変態の核生成に及ぼす影響を明らかにした。

(2) 特許出願

該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【受賞】第 78 回 日本金属学会 功績賞, 多根 正和, 2020 年 3 月 17 日

【招待講演】Kinetics of diffusionless isothermal and athermal omega transformations in Ti alloys  
M. Tane, N.L. Okamoto, K. Inoue, M. Luckabauer, Y. Nagai, T. Sekino, T. Nakano, T. Ichitsubo  
19th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy, Jun. 27-Jul.  
1.2022, Rome, Italy.

【招待講演】Diffusionless isothermal  $\omega$  transformation in Ti alloys with low  $\beta$ -phase stability and low elastic modulus, M. Tane, Materials Research Meeting 2021, Dec. 13-16, 2021, Yokohama, Japan.

【招待講演】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, 多根 正和, 第 31 回格子欠陥フォーラム, 2021 年 9 月 27 日-28 日, オンライン開催

【招待講演】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, 多根 正和, 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, 2021 年 10 月 15 日, オンライン開催