

2024年5月16日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

スズ添加が生体材料用チタン合金を しなやかにする仕組みを明らかに — 合金設計のカクテル効果に乾杯 —

【発表のポイント】

- 近年本学で開発され実用化された生体インプラント材用チタン (Ti) 合金に少量の^{すず}錫 (Sn) を添加すると、なぜ硬くて脆い欠点を解決できるかの理由を明らかにしました。
- β 型 Ti 合金^(注1) には、硬くて脆い^{オメガ} ω 相が出現しやすい傾向がありますが、Sn 元素単独では ω 相を抑制する効果はほとんどありません。しかし、ニオブ(Nb)やバナジウム(V)等の β 安定化元素と共に添加すると ω 相の出現を完全に抑えることができます。本研究ではその機構を明らかにしました。
- 近年研究が盛んなハイエントロピー材料^(注2) においてよく見られるカクテル効果^(注3) を如実に発現している好例であり、合金設計においては多体(多元素)間相互作用が極めて重要であることを示しています。

【概要】

生体インプラント材料として開発された β 型 Ti 合金 (Ti-Nb-Sn 合金 : TNS 合金) には、有害な ω 相を完全に抑制するために少量の Sn が添加されています。しかし、純チタンに対する Sn 添加効果からは ω 相の抑制は単純には予想できず、Sn 添加による ω 相抑制効果の発現機構は不明な点が残っていました。

東北大学金属材料研究所の岡本範彦 准教授と市坪哲 教授らは、Ti-V 系のモデル合金を対象として、Sn 添加が相変態挙動と相安定性に与える影響を実験および理論の両側面から系統的に調査することによって、Ti 元素— β 安定化元素 (V)—Sn 元素間の多体相互作用および Sn 原子のアンカー効果が相乗的に働き、 ω 相の出現をほぼ完全に抑え込むことができていることを明らかにしました。これにより生体材料に限らず合金設計において多体的な相互作用を考慮する必要性が重要であることを示したと言えます。

本研究成果は 2024 年 4 月 29 日付 (現地時間) で材料科学分野の専門誌 Acta Materialia にオンライン公開されました。

【詳細な説明】

研究の背景

高齢化社会においては骨機能の低下に起因する運動機能障害に陥った際に QOL（クオリティ・オブ・ライフ）が極端に低下することがより一層問題となっています。QOL を回復維持させるために、体内埋込人工器具（生体インプラント）の重要性が高まっており、ジルコニア等のセラミックス材料以外に、ステンレス鋼やコバルト合金、チタン（Ti）などの金属材料が開発されてきました。

中でも Ti は生体との親和性に加えて比強度^(注4)も優れているため、長期間埋込む必要があり負荷のかかる骨機能部位のインプラント材料として純 Ti および Ti 合金が非常に適しています。本学金属材料研究所の花田修治名誉教授、正橋直哉名誉教授やその研究グループによって開発された β 型 Ti 合金の一つである Ti-Nb-Sn 系の TNS 合金は、優れた生体安全性と高強度・高延性に加え生体骨程度に低いヤング率^(注5)を有するため、2021 年に人工股関節のステム部材として薬事承認を得ています（参考文献 1）。

β 型 Ti 合金には、硬くて脆い ω 相という準安定相が出現しやすい傾向があり、Nb や V などの β 相安定化元素だけを大量に添加しても、 ω 相生成の完全抑制は一般に困難です。その代わり TNS 合金や Ti2448 合金^(注6)などの生体インプラント材料に Sn を添加すると ω 相生成が抑制されることが経験的に知られていました。ところが Sn は純 Ti に添加しても β 相を特別に安定化できる元素ではないため、Sn 単体では ω 相生成を抑制する効果はありません。それにもかかわらず、 ω 相抑制のために生体材料に Sn 添加が必要とされていることは長年の興味深い謎でした。

今回の取り組み

β 型 Ti 合金内の ω 相は、一般に①300°C程度以上で拡散相分離を伴って Ti リッチな相から出現する熱的 ω 変態と②低温急冷することによって組成変化を伴わずに起こる非熱的 ω 変態によって生成されることがよく知られていますが、最近、現大阪大学の多根正和教授らとともに③拡散が駆動しないような室温程度の低温度でも ω 相が生成してしまう無拡散型等温 ω 変態、という相変態モードの存在を明らかにしてきました（参考文献 2）。

室温で β 型 Ti 合金を利用するには、①や②に注意して ω 相生成を回避するだけでなく、体温程度でも無拡散型の等温 ω 変態が進行しナノメートルサイズの ω 相（図 1）が出現してしまう③のモードを回避することが必要不可欠です。すなわち、生体内埋込後も低弾性・高延性が持続的に求められるインプラント材料として利用するには、このような③無拡散型等温変態によって生成する ω 相を完全に抑制する必要があります。

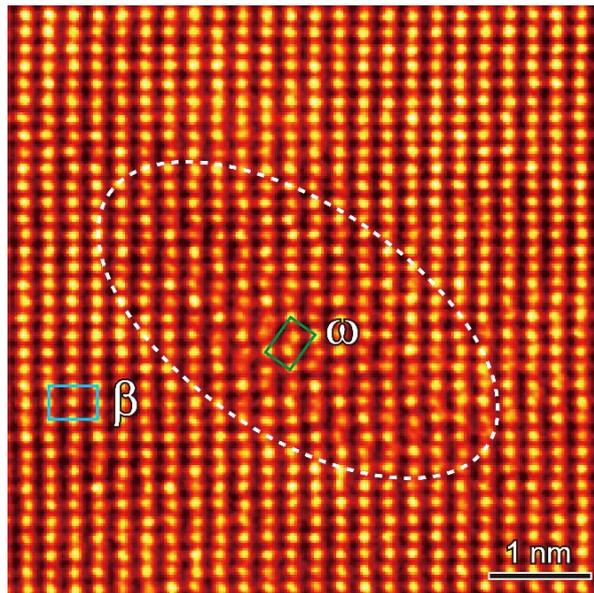


図 1. Ti-21%V 合金母相内に整合析出した無拡散型等温 ω 相の原子分解能走査透過電子顕微鏡像。ランダム固溶体であっても統計的に β 安定化元素(V)が少ない局所領域が存在し、室温下でも③無拡散型等温 ω 変態が進行してしまう。

TNS 合金の Ti-Nb 系では ω 相変態に加えてマルテンサイト変態^(注7) が頻出するため Sn 添加による ω 相変態抑制効果を明確に抽出することが困難なため、本研究ではマルテンサイト変態が生じにくい Ti-V 系をモデル合金として選び、Sn 添加による種々の ω 相変態 (①熱的 (等温) ω 、②非熱的 ω 、③無拡散型等温 ω) 抑制効果を、エックス線・電子回折、透過電子顕微鏡、レーザー熱膨張および内部摩擦^(注8) 測定などを用いて系統的に調査しました。

Nb や V などの β 相安定化元素を Ti に添加すると相対的に ω 相を不安定化させ ω 相を抑制します。一方、Sn は中立的元素であり、純 Ti に Sn を添加しても β 相を安定化させるわけではありません。第一原理計算を用いて ω 相に対する β 相の相対安定性を様々な合金組成において評価した結果 (図 2)、純 Ti に 21% もの Sn を添加しても (Ti-21%Sn は Sn の固溶限を超えており仮想的な組成)、やはり β 相は不安定のみであり ω 相を抑制し得ません。しかし、 β 相が安定な Ti-21%V と Ti-21%Sn の間の擬二元系組成 Ti-(21-x)%V-x%Sn では、中間組成において β 相が一層安定であり下向きに凸のカーブを描いています。これは、V や Sn の添加効果の単なる線形和よりも強い β 相安定化効果があることを示しており、Ti、V および Sn 間の多体相互作用が強く働いている証左です。

実際に Ti-21%V 母合金にたった 3% の Sn を添加するだけで、室温付近で徐々に進行する③無拡散型等温 ω 変態が抑制されることが実験的に判明しました。また特に $\beta \leftrightarrow \omega$ 変態素過程のシグナルである内部摩擦ピークが Sn 添加によって減弱したことから (図 3)、③無拡散型等温 ω 変態の起点となる β 不安定な局所

領域自体が Sn 添加によって消失することが明らかになりました。また、③のみならず、①の 300°C 付近で相分離（原子拡散）を伴い進行する熱的（等温） ω 変態および②温度変化に伴い可逆的に生じる非熱的 ω 変態、も抑制することが判明しました。ちなみに、Sn 添加により ω 変態の素過程そのものが消失しているの、②の非熱的 ω 変態が抑制されるのは合理的な結果と言えますが、①の拡散を伴う熱的 ω 変態まで抑制されるのは、興味深い結果と言えます。

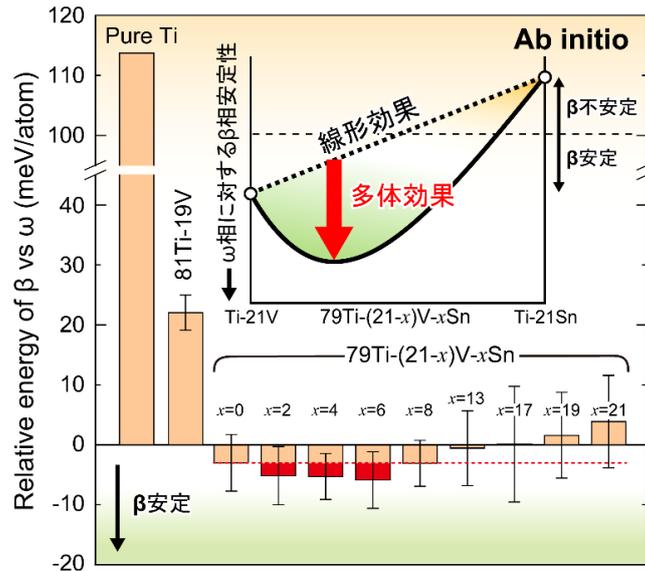


図 2. 第一原理計算により評価した純 Ti および Ti-V-Sn 合金の ω 相に対する β 相の相対安定性。V および Sn 添加効果の線形和以上に β 相が安定化（ ω 相は抑制）する（多体効果）。

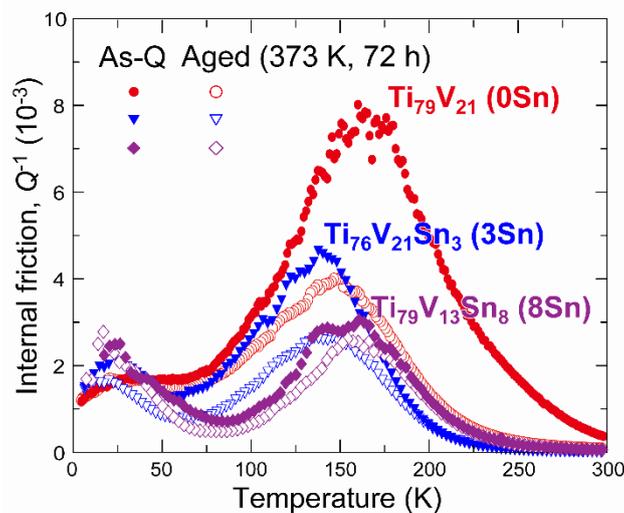


図 3. 電磁超音波共鳴法により測定した内部摩擦の温度依存性。Sn 添加することにより $\beta \leftrightarrow \omega$ 変態素過程に対応する内部摩擦が大幅に減少する。

β 安定化元素と Sn の相乗的効果

Ti-21%V 合金は平均組成としては β 相安定ですが、ナノメートルオーダーの局所領域では統計的に β 安定化元素が少なく Ti リッチな領域が不可避免的に存在します。このような β 不安定な領域を起点として②非熱的 ω 変態や③無拡散型等温 ω が生じます (図 4A)。つまり、V や Nb などの通常の β 安定化元素の ω 抑制効果の届く範囲は限られています (局所的効果)。しかし、これに Sn を共添加すると長範囲にわたって ω 抑制効果が働き、②非熱的 ω 変態や③無拡散型等温 ω や完全に抑制されていると考えられます (図 4B)。

一方、①熱的 (等温) ω 変態は、β 相の相分離 (原子拡散を伴う) によって β 安定化元素が少ない β 不安定な領域が形成されます。そのような領域は ω 変態することによって生じますが、Sn を共添加することにより、約 800°C 以下で Ti と相分離傾向にある V (や Nb) を相分離させない効果があることが明らかとなりました。

その理由は二つあり、まず 1 つ目の理由は、Sn が V 等を惹き付ける (アンカー効果) ことにより相分離が抑制されているということです (図 4C)。そのようなアンカー効果が無い場合は、相分離が進行し熱的 ω 変態が生じてしまいます (図 4D)。また逆に Sn との反発相互作用がある Mo や Cr などの β 安定化元素の場合 (Ti-Mo 系、Ti-Cr 系) においても Sn 共添加により熱的 ω 変態が飛躍的に抑制されることがわかっています (参考文献 3)。

2 つ目の理由として、Sn 原子周りでの Cr や Mo などの拡散パスが阻害されることにより原子拡散が遅滞する (ラビリンス効果) ためだと考えられます。いずれにせよ、Sn の添加は β 相安定化元素の相分離を抑制する方向に働き、最終的には①の熱的 ω 変態すらも抑制できることになります。

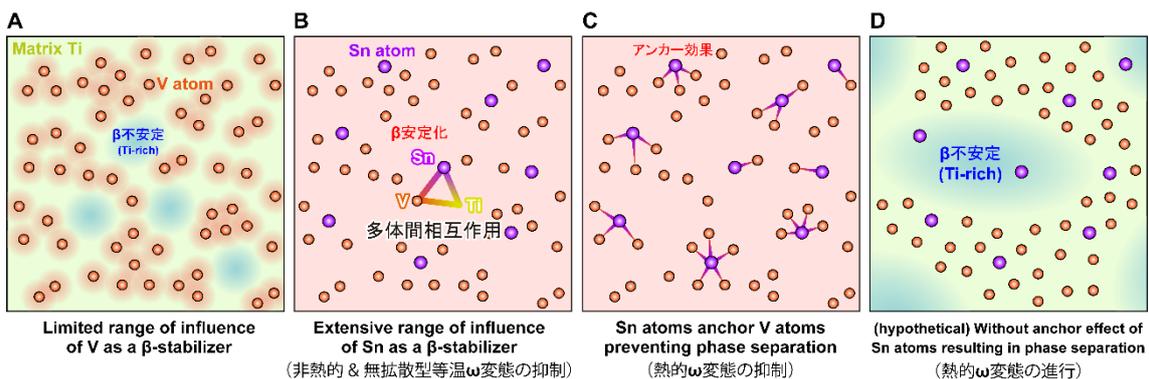


図 4. (A) Sn 無添加の場合、通常の β 安定化元素の添加だけでは、局所 β 不安定領域が残存し、無拡散型等温 ω 変態が進行する。(B) Sn 共添加により、ω 抑制効果が長範囲にわたり働き、全体が β 安定化される。(C) V と引力相互作用を有する Sn は Sn 原子周りに V を惹き付けることにより (アンカー効果)、Ti と V の相分離挙動を抑制し、熱的 ω 変態を飛躍的に抑制・遅滞させる。(D) アンカー効果やラビリンス効果がない場合、相分離ひいては熱的 ω 変態が進行する。

今後の展開

本研究では、体温下で高弾性化・低靱性化をもたらす ω 変態の進行を完全に抑制した生体インプラント用 β 型 Ti 合金材料に Sn が添加される本質的な理由を初めて明らかにしました。 ω 相を一定程度抑制する通常の β 安定化元素と、 β 安定化元素でない中立な Sn を共添加すると、Ti、 β 安定化元素および Sn 間の多体相互作用および Sn 原子のアンカー効果が相乗的に β 相安定化に働き、種々のタイプの ω 相の出現を完全に抑え込むことができていることがわかりました。ただし、電子論的観点からの多体相互作用の説明に欠けており、今後明らかにしていく必要があります。

今回詳らかになった生体用 Ti 合金における多体間相互作用は、近年研究が盛んなハイエントロピー材料研究分野のコアトピックである「カクテル効果」（各元素の特徴の線形結合では説明できない効果）を如実に発現している好例であり、合金設計においては多体（多元素）間相互作用が極めて重要であることを示しています。

【謝辞】

本研究は、東北大学 金属材料研究所 GIMRT プログラム (19K0513) および日本学術振興会科研費(JP24K01191)の支援を受けて実施されました。材料科学計算には、東北大学 金属材料研究所 計算材料科学研究センターのスーパーコンピュータ MASAMUNE-IMR (202112-SCKXX-0401、202212-SCKXX-0402) を利用しました。

【用語説明】

注1. β 型 Ti 合金：純チタンは、室温において最密六方(HCP)構造の α 相であるが、885°C以上においては体心立方(BCC)構造の β 相に同素変態する。

Nb、V、Cr、Mo などの β 安定化元素を添加し、 β 安定な高温領域から急冷して得られる準安定相が β 型 Ti 合金と呼ばれる。

注2. ハイエントロピー材料：狭義には「5 種類以上の構成元素から成る等原子分率単相固溶体合金」。広義には「多元系状態図中央付近の組成を持つ等原子分率から外れた高濃度固溶体合金や析出物を含む多相合金」を指す。ハイエントロピー合金には、従来合金には見られない特異で優れた材料特性を示すものが多い。

注3. カクテル効果：多種の飲み物をバランス良く混ぜ合わせると、時に想像以上に美味しいカクテルに仕上がるのと同様に、多種の成分元素をバランス良く混ぜ合わせてハイエントロピー化すると予想以上に優れた特性が得られる効果のこと。

注4. 比強度：比重に対する強度特性（通常降伏応力）のこと。比強度の高い、

つまり軽くて強い材料が望まれる。

- 注5. ヤング率：フックの法則が成り立つ範囲での一軸方向の歪^{ひずみ}と応力の比例係数。縦弾性係数ともいう。
- 注6. Ti2448 合金：Ti-24Nb-4Zr-8Sn の組成を有し、脊椎固定装置用生体材料として利用されている。
- 注7. マルテンサイト変態：温度変化や応力印加により原子拡散を伴わず瞬間的・可逆的に結晶構造が変化する変態。炭素鋼(Fe-C 系)におけるそれが有名。β 型 Ti 合金の場合は、直方晶系 α' 変態のことを指すことが多い。
- 注8. 内部摩擦：外部から力を加えたときに材料内部の原子の動きにより消耗・散逸するエネルギー。

【参考文献】

1. 2021 年 9 月 22 日 東北大学金属材料研究所ニュース「人工股関節ステムが、厚生労働大臣の薬事承認を得ました」
<https://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/news/news/detail---id-1364.html>
2. 2019 年 4 月 17 日付 東北大学プレスリリース『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—』
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2019/04/press20190416-01-chitan.html>
3. Florian Brumbauer, Norihiko L. Okamoto, Tetsu Ichitsubo, Wolfgang Sprengel, and Martin Luckabauer: Minor additions of Sn suppress the omega phase formation in beta titanium alloys, *Acta Materialia*, 262, 119466 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119466>

【論文情報】

タイトル: Why is Neutral Tin Addition Necessary for Biocompatible β-Titanium Alloys? - Synergistic Effects of Suppressing ω Transformations

著者: Norihiko L. Okamoto*, Florian Brumbauer, Martin Luckabauer, Wolfgang Sprengel, Ryota Abe, Tetsu Ichitsubo*

*責任著者: 東北大学金属材料研究所 准教授 岡本 範彦、教授 市坪 哲

掲載誌: *Acta Materialia*

DOI: 10.1016/j.actamat.2024.119968URL

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.119968>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学金属材料研究所 構造制御機能材料学研究部門
准教授 岡本 範彦

TEL : 022-215-2728

Email : nlokamoto@tohoku.ac.jp

教授 市坪 哲

Email : tichi@imr.tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL : 022-215-2144 FAX : 022-215-2482

Email : press.imr@grp.tohoku.ac.jp