

日本金属学会フロンティア研究助成は、教育・研究機関での金属及びその関連材料分野の学術研究及び技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を主な目的として2020年度に設立されました。第1回フロンティア研究助成受給テーマ10件の研究期間終了に伴い、その成果をまてりあ9号および10号で報告します。

「固溶体強化合金を題材とした金属材料強度の電子論構築」

1. 研究期間：2021年3月～2023年2月(2年間)
2. 研究の概要

本研究では、固溶体強化合金を題材とした金属材料強度の電子論の構築を目的とする。電子論を固溶体強化合金の設計に利用する試みは1980、90年代に行われ、強度との相関を示した論文が発表されているが、強度を理論的に記述することが出来ていない。これは、転位運動と溶質元素の直接的な関係性を示すことが困難であることに起因する。従来、固溶体強化は溶質、溶媒元素のサイズ差と濃度の関係性はあるが、サイズ差が大きくても強度が十分に向上しない例も存在する。例えばTiにおいては、サイズ効果の小さいAlは、それが大きいZrよりも強化能が高い。これはTiの持つHCP構造の場合、等方的なすべりが生じないため、溶質元素がどのすべり面に作用するか見極める必要があることを示す。そこで本研究では、Tiの2元系モデル合金を作製し、変形中に活動するすべり系の溶質元素依存性を機械試験、電子顕微鏡観察から示すとともに、第一原理計算により格子内での溶質元素の最適な位置とすべり面上での電子状態変化を明らかにすることで、転位運動と溶質元素の直接的な関係性を示す。

3. 研究実施の概要

始めに、Tiに対して固溶元素であるAlの影響が電子状態に表れると想定し、超高速パルスレーザー分光法により、電子状態のAl添加量依存性を調査した。本手法では、レーザー電場を試料に印加することで生じる高次高調波の結晶方位依存性を取得することで電子状態を評価した。用いた試料は、CP-Ti(JIS2種)およびAlを2.5 at.%, 5 at.%, 10 at.%添加した2元系モデル合金とした。これら試料は、帯溶融炉を用いて、単結晶化または粒径が数mmの粗大粒化を実施することで、電子状態を計測する際、レーザー光を1つの結晶粒にのみ照射し、結晶方位と高次高調波強度の方位依存性を照合した。

上記試験から得られた結果、CP-TiとTi-Al合金には明確に異なる高次高調波強度の方位依存性を観察した。前者では、c軸方向に縦長に伸びた方位依存性を示すのに対して、後者では、底面と並行(a軸)方向にも強い高次高調波強度の方位依存性を観察した。これはAlの添加によって、Tiの電子状態に変調が生じたことを示唆している。特にa軸方向での変化が顕著であったことは、Alがc軸の格子定数よりもa軸の格子定数を変化させるという従来結果[1]との相関も伺える。さらに、CP-Tiの結果は、Tiのフェルミ面形状に酷似していることから、今後第一原理計算を実施し、得られ

た高次高調波強度の方位依存性が電子状態に起因することを確認する。また、合金化に伴い高次高調波の強度が低下することも明らかとなっており、同現象の起源も計算結果と比較する。

またAl添加に対する力学的特性の変化においては、CP-Tiでは底面すべりに対する臨界分解せん断応力(CRSS)が柱面のそれよりも3.5倍ほど高いのに対して、Al添加量が増大することで、これらのCRSSに差がなくなり、強度の異方性が消失する[2]。これは底面すべりが相対的にすべり易くなったためであるが、上記電子状態変化と照らし合わせると、Al添加によって底面と並行(a軸)方向に電子状態が新たに形成されたこととの相関が伺えた。さらにCRSSの上昇と高次高調波の強度低下にも相関が伺えた。したがって、電子状態と転位運動の易動度には関連性があることが示唆され、フェルミ面の異方性と力学的特性の異方性、電子状態密度の濃淡とCRSSの大小関係性に着目することで、金属材料強度の電子論が構築できる可能性を示した。

[参考文献]

- [1] M. I. Jacobson: The Ohio State University, 1958, Doctor thesis.
- [2] J. C. Williams, R. G. Baggerly and N. E. Paton: Metall. Mater. Trans. A, **33**(2002), 837-850.

4. 成果の発表

- ① チタン-アルミニウム合金の力学特性と電子状態との関連性, 日本金属学会2021年秋期大会, 2021.9.166.
- ② 純チタンにおけるCRSS異方性と電子状態異方性, 日本金属学会2022年春期大会, 2022.3.17.
- ③ チタン-アルミニウム2元系合金の電子状態計測とその応用, 第2回日本チタン学会講演大会, 2022.12.16.

5. 本研究終了後の計画等

Alの結果に対する計算の実施とともに、添加元素としてスズ(Sn)を使用した研究を実施する。SnはAlと同様にTi内に固溶されることでその軸比を増大させることが知られているが、a軸、c軸の変化挙動はAlの逆である[1]。そこで、Ti-Sn合金を用いた試験を実施し、電子状態変化およびCRSS変化を観察することで、Tiにおける固溶強化の方位依存性が、固溶元素毎に異なること、同固溶体の力学的特性の変化が電子状態変化に起因することを明らかにするとともに、電子状態変化を定量評価することで、CRSSの変化および方位依存性を定式化することを今後の目的とする。

今後の助成申請に関しては、科学研究費助成金等への応募を検討している。

6. 研究代表者：松永哲也(物質・材料研究機構、現：宇宙航空研究開発機構)

7. 共同研究者(研究実施者)

御手洗容子(物質・材料研究機構, 現: 東京大学大学院)

佐原亮二(物質・材料研究機構)

「サンゴ再生足場におけるチタンの利用と その表面修飾」

1. 研究期間: 2020年9月~2022年9月(2年間)

2. 研究の概要

近年, 急激な気候変動などにより, サンゴ礁は破滅的な状況に曝されている. これまで岩盤へのサンゴの断片移植などによる再生が試みられてきたが, 画期的な成果は得られていない. 本研究では, これまでに実施された金属系バイオマテリアルの研究によって得られた知見, 特にチタン表面における骨形成促進・再生手法を参考にして, サンゴ骨格の新規な形成促進手法を確立することを目的とする. 脊椎動物の骨とサンゴの骨格は, 物質こそ異なるが形成機構は同じである. そこで, チタン表面におけるサンゴ軟組織(受精卵, プラスラ幼生, ポリプ)の接着挙動に及ぼす粗さや表面酸化物層, その結晶性などの影響を調査する. チタンは海洋関連分野で不可欠な素材であるが, その耐食性に着目した利用がほとんどである. チタンを利用したサンゴ骨格の早期誘導が可能となれば, チタンの用途拡大に繋がる. また, 本研究はサンゴを対象とした研究であるが, 貝など海洋生物の人工材料への付着制御にも転用できると考えている. さらに, サンゴ軟組織と再生基盤の界面解析には, 水晶共振子マイクロバランス測定法(QCM)を利用する. これて得られた技術や知見は, 骨関連分野の材料開発にフィードバックできる.

3. 研究実施の概要

§1 再生足場となる純チタンの表面修飾と軟組織(ポリプ)の拡張

CP-Ti (JIS 2種相当), TiO_2 をコーティングした CP-Ti にアザミサンゴの corallite 固定し, 水槽中で飼育した. 図1は120日後の外観である. いずれもポリプ(サンゴ軟組織)が旺盛に拡張し, その面積は CP-Ti の方が若干大きい傾向が認められた. また, 無性生殖により増殖したポリプ(触手の蛍光によりポリプを識別)の数は, CP-Ti の方が明らかに多かった. この TiO_2 膜はクエン酸水溶液中での陽極酸化により合成したものである. 表面水酸基密度は CP-Ti に比べ増加していることが予想され, ポリプの基盤密着が強固になった可能性がある. CP-Ti では表面におけるポリプ密着の強さが適切であったため, 基盤密着を促進しながら, ポリプの増殖も促進できたと考えている. また, このポリプと基盤の界面には新たな骨格が形成されていることも CT で確認できている.

ポリプの基盤密着挙動に及ぼす表面粗さの影響についても調査した. #24, #36, #46の研削剤でサンドブラスト処理した CP-Ti 表面の算術平均粗さは, それぞれ $Ra = 6.4 \mu\text{m}$, $3.3 \mu\text{m}$, $3.0 \mu\text{m}$ となった. なお, 未処理材のそれは $Ra = 0.6 \mu\text{m}$ であった. §2 で述べる方法で採取したポリプをそれら基盤に播種した. 所定の時間経過後, タッピングしても動かないポリプの割合を求めた(図2). 粗い方が早期に基盤密着する傾向が認められた. さらに陽極酸化で TiO_2 を成膜す

ると CP-Ti に比べその密着開始は 1 h 程度早期化した.

§2 骨格からのポリプの分離

サンゴ断片を浸漬した海水の塩分濃度を強制的に濃化させることで, ポリプのストレス忌避反応を誘発した. 図3はハ

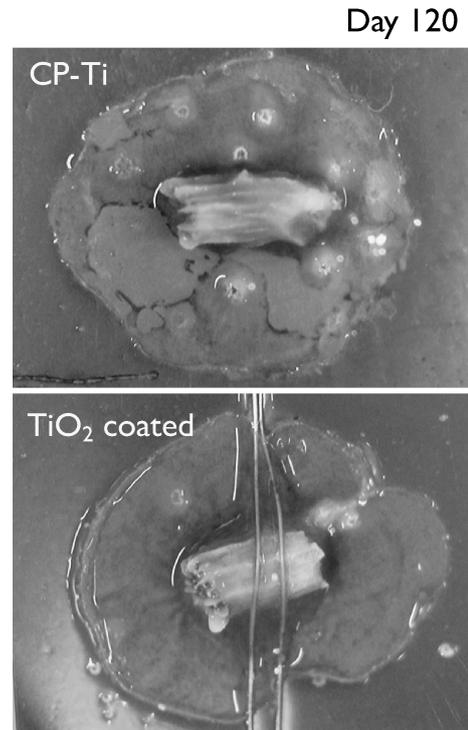


図1 CP-Ti, TiO_2 コーティングした CP-Ti に固定したアザミサンゴ corallite.

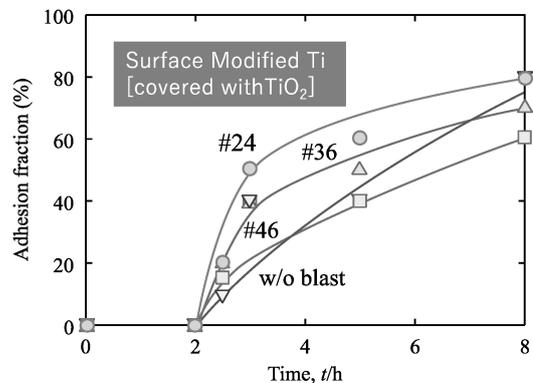


図2 粗さを変化させた CP-Ti 基盤におけるポリプ密着率の経時変化.

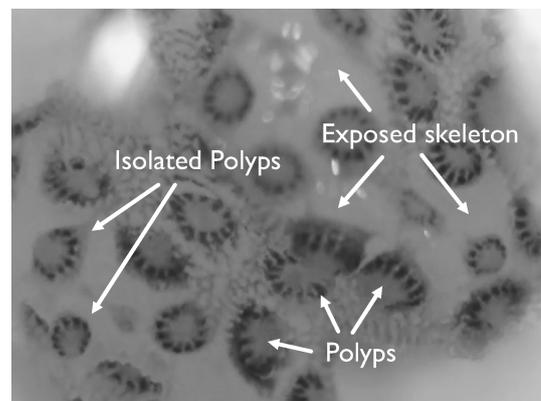


図3 ハナヤサイサンゴにおけるポリプペイルアウト反応.

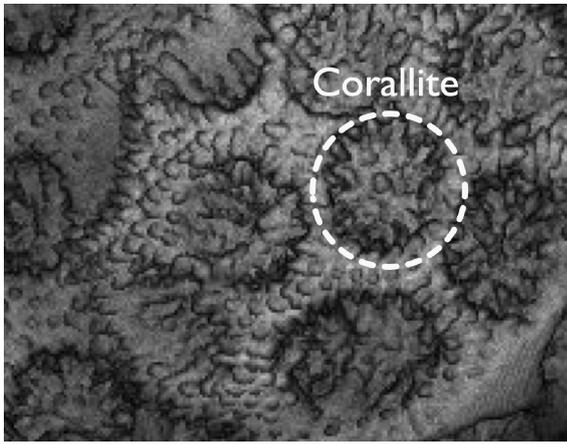


図4 ハナヤサイサンゴ骨格のCT像とCorallite.

ナヤサイサンゴのポリプがそのストレスによりベイルアウトする過程の写真である。共肉部が薄くなって骨格が露出し、ポリプが単離していく様子が観察される。塩分濃度の上昇が速過ぎるとポリプがその変化に追従できず、遅過ぎると剥離に時間を要し、総負荷ストレスが増加する。塩分濃度3.5%の人工海水に8.0%の高塩分濃度海水を滴下し、5hで約5.5%まで濃化すると活発なポリプを骨格から剥離できた。

ストレス忌避反応を利用したポリプベイルアウトに要する時間は骨格の構造にも強く依存した。図4はハナヤサイサンゴ骨格のCT像である。Corallite(ポリプの住処)間の距離が短く、開口径が大きくなるほどベイルアウトに要する時間が短くなる傾向が認められた。

§3 サンゴ/人工材料の界面解析

CP-TiをターゲットとしたRFスパッタリングでITO電極の水晶振動子表面にTiO₂をコーティングした。その表面に水槽から採取した人工海水、ショウガサンゴのプラヌラ幼生を分散した人工海水をそれぞれ接触させ、共振周波数(F)と共振抵抗(R)の経時変化を測定した。その F - R プロットを図5に示す。 F の減少は表面付着物の質量増加、 R の増加は表面近傍の粘性増加に対応する。海水のみにおける質量変化は海水中のタンパク質など浮遊物の吸着であり、それ以上の質量増加はプラヌラの密着を反映している。軟組織の基盤密着を F と R の変化としてその場測定できた。§2の方法で単離したポリプにおいても、 F と R の経時変化を測定できている。

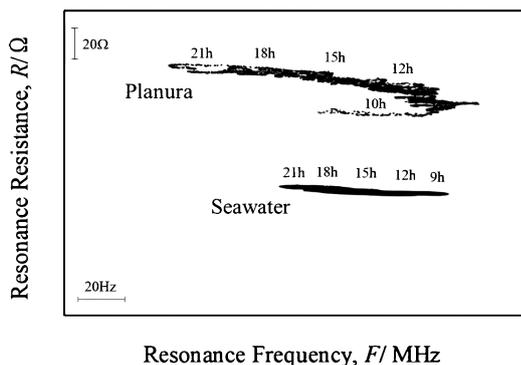


図5 プラヌラをTiO₂上に播種した際の F - R プロット。

§4 サンゴ再生足場の提案と海洋試験

正方形(40 mm角)のCPチタン板、陽極酸化処理を施したCP-Ti板にサンゴ(ミドリイシ)断片をSUS304製ワイヤーで固定した(図6)。そのサンプルを鹿児島県与論島沿岸の水深約2.5 mの海底に設置した(図7)。この海洋試験においてもCP-Ti表面、陽極酸化したCP-Ti表面で旺盛なポリプの拡張と骨格の成長を観察できた。一般的なサンゴ増殖基盤はモルタルであるが、それらに比べて明らかにサンゴの成長が早い。これはTiやTiO₂において、サンゴの基盤密着(活着)が早く、早期に安定化することに起因していると考えている。

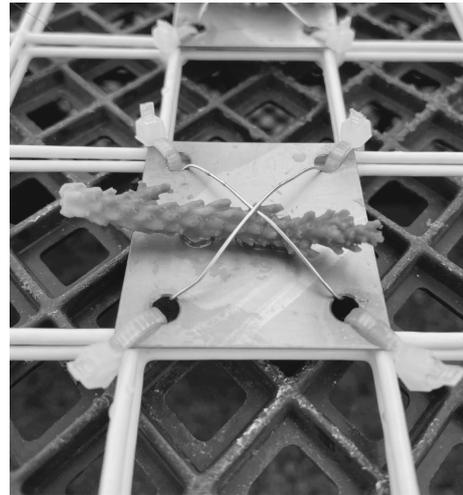


図6 サンゴ断片を固定したCP-Ti板(陽極酸化処理あり)。



図7 海洋(鹿児島県与論島)に設置したサンゴ増殖基盤。

4. 成果の発表

[学会発表]

- (1) 上坂菜々子, 上田正人, 池田勝彦, 石橋菜々, 内山七海, 猿渡ちひろ: チタン基足場におけるポリプの接着特性, 日本金属学会2021年春期(第168回)講演大会, 2021/3/16.
- (2) 上坂菜々子, 吉本瑞輝, 上田正人: ポリプを包持したCoralliteとチタン界面の骨格形成, 日本金属学会2023年春期(第172回)講演大会, 東京大学, 2023/3/10.
- (3) M. Ueda, N. Kosaka and T. Takahashi: Highly Efficient Coral Propagation using Regenerative Medicine Techniques, ACRS2022, Brisbane, Australia, 2022/11/26.

他 国内学会 3 件, 国際学会 3 件

[特許]

- (1) 上田正人, 上坂菜々子, 猿渡ちひろ, サンゴのポリプ

の単離方法, 回収方法, 培養方法およびこれらを実施する装置, 特願2022-71613, 出願日: 2022/4/25.

5. 本研究終了後の計画等

現在, 挑戦的研究(萌芽)で本研究を継続している. この課題終了後も科研費等を獲得し, さらなる研究継続をめざす. サング骨格は炭酸カルシウムであり, サング増殖が CO₂ 固定やカーボンニュートラルに繋がることを, 2025年を目処に実験的に示す. 得られた成果は, Mater. Trans. や海洋系の学術誌に投稿する.

6. 研究代表者: 上田正人(関西大学 化学生命工学部)

7. 共同研究者(研究実施者): なし

「Al₄Ba 型金属間化合物相を利用した耐熱性高強度 Al 合金の創製」

1. 研究期間: 2020年9月~2022年9月(2年間)

2. 研究の概要

Al 合金はその高比強度から車体の軽量化を目的に自動車, 鉄道, 船舶および航空機の各種部品に用いられている. 更なる燃費効率上昇のためには, 過給機タービンの高速回転化が必要だが, 圧縮空気を作り出す吸気側のインペラでは高温・高負荷圧力下にさらされることになる. これはエンジンにおけるピストンでも同様である. しかしながら, Al 合金の強度は結晶粒径微細化, 時効析出強化により担保されるために, 150°C付近で急激に強度低下することが知られている. そこで, 本申請では, 高融点で安定な Al₄Ba 型の金属間化合物相に注目し, ナノラメラ状の金属間化合物を含む共晶組成の合金で150°C以上の環境でも高強度の維持を目指す.

3. 研究実施の概要

ごく近年, アメリカで Al-Ce 系の高温強度に優れた共晶合金が開発され, エンジン用ピストン材料として注目されている. この合金には金属間化合物 Al₁₁Ce₃ (T_m = 1253°C) が体積分率で14%含まれる. 一方で, Al₁₁Ce₃ と同じ結晶構造の Al₄Ca は, Al-Al₄Ca 共晶組成で体積分率31%を占め, 同様に熱的安定性 (T_m = 701°C) が高いので, 高温強度に優れる可能性がある. 更に, Al-Ce 系よりも Al-Ca 系の方が低比重なので, ピストン自体が軽くなる動的軽量化効果も見込める. ここで, 過去の Al-Al₄Ca 共晶合金の研究は, 低温での超塑性化に終始し, 強度が出ない集合組織制御がなされていた. そこで, 本研究では Al₁₁Ce₃ と同じ結晶構造の Al₄Ba 構造の共晶組織となる Al-Sr, Ca, Ce, La に注目して, 鋳造まま材の耐熱性と共晶体積分率の関係を調査した. その結果, 金属間化合物相の体積分率が多くなるほど高強度となり, 耐熱性も向上することが明らかになった. しかしながら, Al-Ca 系共晶合金鋳造材の延性は Al-Ce 系には及ばなかった. そこで, Ca の一部を Ce で置換するような Al-Ca-Ce 合金を設計したところ, 耐熱性を維持したまま延性が改善されることがわかった.

これら Al-Al₄Ca 共晶組織において, Al 相は純 Al であることから, 高強度化, 耐熱性のボトルネックになっている. そこで, Sc や Zr を添加して Al 相の高強度化, 耐熱性化を共晶組織ではないアプローチで実施することにした. その結

果, 室温でも強度が上昇し, 温度を上げて強度が落ちる割合が従来の耐熱 Al 合金に比べて小さいことが分かり, 当初の目的であった150°C以上の環境でも高強度を維持できる材料が創製できた. 実際には300°C下環境で強度 275 MPa, 伸び20%を達成した.

また, これらの研究を行う過程において, Al₄Ca 相が変形前後で結晶構造変態していることに気が付いた. 過去にも DSC や XRD の分析で高温の Tetragonal 相と低温の Monoclinic 相とを熱的に構造変態している可能性が示唆されていたが, 本研究では繰り返し応力不可除荷下での in-situ XRD を行うことで応力誘起変態していることも確認し, これはマルテンサイト変態であると結論付けた. このマルテンサイト変態は, 変態開始温度 M_s ≈ 115°C, 終了温度 M_f ≈ 105°C, 逆変態開始温度 A_s ≈ 120°C, 終了温度 A_f ≈ 125°C と推定された. そこで, A_f 点よりも高温の150°Cで応力不可除荷試験を行い, このマルテンサイト変態に由来する超弾性効果を調査した. しかしながら, ヒステリシスループは描くものの, その回復ひずみ量はわずか0.1%ほどであった. これは, Tetragonal 相と Monoclinic 相の変態ひずみを結晶方位ごとに見積ると, 111_T で最大0.793%であり, ランダム配向として平均値を見積ると0.21%であること, Al-Al₄Ca 共晶合金における Al₄Ca の体積分率は36.6%であることから妥当な値であることがわかり, 超弾性・形状記憶用途には適していないことが明らかになった. 一方で, 制振特性を評価すると, この相変態に由来した温度域で tan δ = 0.025 と従来のアルミニウム合金と比較して大きな値をとることがわかった. さらに, Al-Al₄(Ca, Ce) 合金の研究においては, 300°Cまでの加熱冷却ではこのマルテンサイト変態は生じなかった. この結果は, Al₄Ca への Ce 添加によって変態温度が上昇したことが示唆され, マルテンサイト変態温度を制御できることを意味しており, より高温での制振性の発現が, Sr 添加により相変態温度を室温以下にすれば常温での制振性の発現が期待できる.

加えて, 母相 Al 合金相の高温強度発現に向けて, 機械学習によって最適組成を調査する試みも行っている.

4. 成果の発表

1. Feasibility Study on Development of Heat-resistant Al-based Alloys by Machine Learning, 2022年秋期金属学会講演大会.
2. Al₄Ba 型金属間化合物を利用した耐熱 Al 合金の開発 2021年秋期金属学会講演大会.

今後, すべての成果を Materials Transactions に投稿予定.

5. 本研究終了後の計画等

これらの成果を踏まえて, 共晶組織を利用した耐熱 Al 合金の開発, その純 Al 相への最適な元素添加を機械学習で行うこと, Al 基金属間化合物のマルテンサイト変態を利用した機能化を軸に, 軽金属奨学会より課題研究助成(2022-2023)を, 日本学術振興会より基盤研究(B)(2023-2026)の採択を受け, 研究を続けていくことになった. 新分野に取り組むための助成として本フロンティア研究助成は大いに励みになりました. ここに深く感謝申し上げます.

6. 研究代表者: 安藤大輔(東北大学・工学研究科)

7. 共同研究者(研究実施者): 富田航平(既卒; 現本田技研

「溶融池に注目した金属 AM による結晶集合組織形成機構解明と単結晶骨インプラントの創製」

1. 研究期間：2020年9月～2022年9月(2年間)
2. 研究の概要

金属 Additive Manufacturing(AM)による, 結晶集合組織に代表される材質の制御は, 我々が近年独自に見出した金属 AM の新たなポテンシャルの1つである. これまでに, β 型 Ti 基合金をはじめとする種々の金属において, 単結晶様集合組織や多結晶組織といった結晶集合組織制御を実現してきた[1-3]. 結晶集合組織は, ヤング率, 降伏応力や耐摩耗特性といった力学特性の異方性を生む. 例えば骨インプラントとしての適用を考えた場合, 1原子当りの平均価電子数 e/a (e : 価電子の総数, a : 総原子数)が小さく4に近いような β 型 Ti 合金では, 単結晶化によりヤング率異方性が発現した結果, $\langle 100 \rangle$ にてヤング率が 40 GPa 程度にまで低下し[4], 骨への応力遮蔽の抑制が期待される. 単結晶を得るためには, 固液界面での温度勾配 G を大きくし, 固液界面移動速度 R を小さく保つことで組成的過冷却の発生を抑制する, つまり, 柱状-等軸遷移 (Columnar-Equiaxed Transition: CET) 線の上側に位置する凝固条件を実現することが一般的には求められる. しかしながら, レーザ出力, レーザ走査速度といった, 人為的に設定可能な造形パラメータによって G, R が如何に制御されるかは不明であるため, 集合組織制御は試行錯誤的なアプローチを必要としている. したがって本研究では, 金属 AM 中での溶融・凝固挙動を数値シミュレーションにより解析し, 結晶集合組織が形成される機序について明らかにすることを目的とした.

3. 研究実施の概要

本研究では, AM の代表的な手法である粉末床溶融結合 (Powder Bed Fusion: PBF) 法における熱源照射ともなう溶融・凝固(温度変化)挙動解析のため, 熱源による入熱を式(1)で示すガウシアン関数に基づく数式としてモデリングし, 造形体への熱伝導(式(2)), 外部への熱伝達(式(3))を解くことで, 溶融池形成と溶融池内での凝固挙動を解析した(図1).

$$Q_0 = \frac{4\alpha P}{\pi r_0^2 z_0} \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right) \times \left(1 - \frac{z}{z_0}\right) \quad (z < z_0) \quad (1)$$

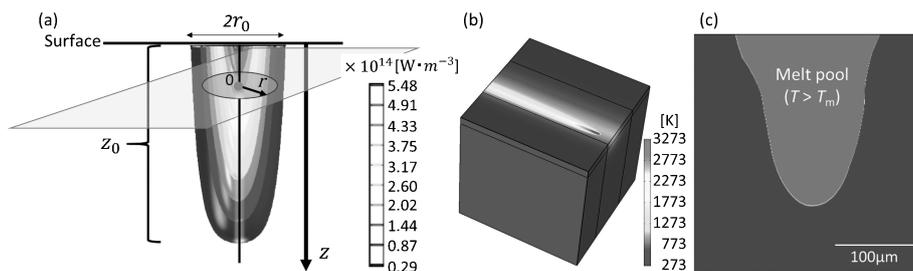


図1 (a) ガウシアン関数により記述された熱源形状, (b) 熱源を走査した場合の温度分布, (c) レーザ走査方向に垂直な断面での温度分布(溶融池形状).

$$\rho C_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q \quad (2)$$

$$q_0 = h(T_{ext} - T) \quad (3)$$

ここで, Q は単位体積当たりの発熱量, r_0 はレーザーのスポット半径(50 μm), r は深さに依存したレーザー半径, z_0 はレーザーの熱が影響する深さ, z は表面からの深さ, P は実際に造形した際のレーザーの出力, α はレーザーの吸収率, C_{eq} は比熱容量, ρ は合金の密度, k は熱伝導率, T は温度, t は時刻, \mathbf{q} は熱流束, h は熱伝達率を表す. $t=0$ s における初期温度 T_0 は 80°C とし, 環境温度 T_{ext} と同じで, $T_{ext} = T_0$ であるものとした.

実際の造形において, 造形条件を変化させることで種々の結晶集合組織が得られる. その中で, レーザ PBF(L-PBF) 法にて X スキャンストラテジーを用いて得られた β 型チタン合金の特徴的な結晶集合組織を図2(a, b)に示す. 高エネルギー密度条件では, 造形方向に $\langle 110 \rangle$, レーザ走査方向に $\langle 001 \rangle$ が高配向化した単結晶様組織が, 低エネルギー密度条件ではランダム配向を示す多結晶組織が得られた. この結晶集合組織形成挙動の違いは, 溶融池固液界面での温度勾配 G と凝固速度 R によって説明が可能であった. 図2(c)に

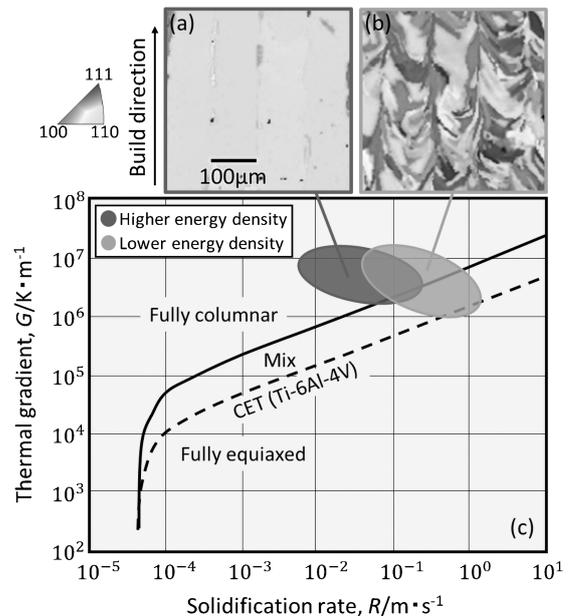


図2 (a, b) L-PBF での異なる造形条件下で形成された β 型チタン合金の2種の結晶集合組織を示す IPF マップ(造形方向に投影), (c) 造形条件に対する固液界面での温度勾配と凝固速度の分布. (Materials Letters, 349(2023), 134835.)

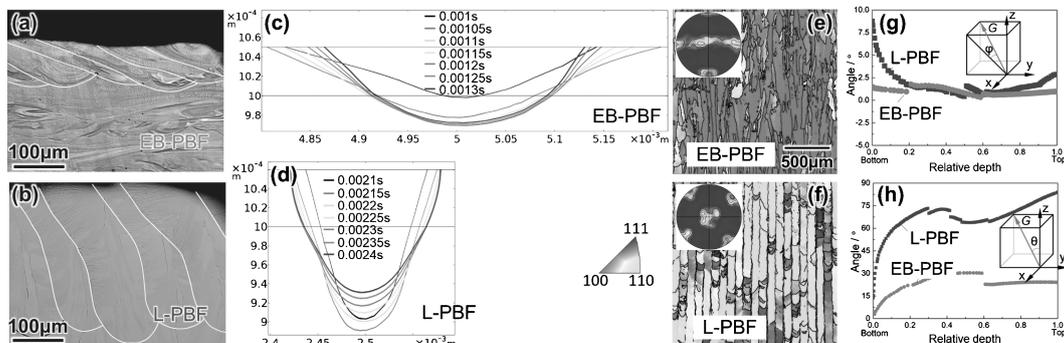


図3 (a, b) EB-PBF, L-PBF で造形した試料の溶融池形状, (c, d) 温度シミュレーションによる溶融池形状の時間変化, (e, f) 結晶集合組織(X スキャンストラテジー), (g, h) 熱流方向の分布. (Additive Manufacturing, 47(2021), 102329.)

は、各造形条件にて温度シミュレーションに基づいて解析した G と R の分布を示す。高 G ・低 R の条件は組成的過冷が生じにくく平滑界面が安定であり単結晶様組織の形成に適しており、一方、低 G ・高 R の条件では組成的過冷が大きくなり核生成頻度が上昇し等軸組織が得られやすい。低エネルギー密度条件での G , R の分布は、高エネルギー密度条件でのそれより相対的に右側(高 R 側)に位置し、形成された結晶集合組織と良く対応した。このように、温度シミュレーションにより、造形パラメータと、実測が極めて困難な凝固挙動の関連性を構築することができた。

加えて、溶融池の形状がもう1つの重要な結晶集合組織制御因子として明らかになった。図3には、電子線PBF(EB-PBF)とL-PBFで作製した造形体における溶融池形状と結晶集合組織を比較して示す。同様のXスキャンストラテジーで作製したにもかかわらず、結晶配向は顕著に異なり、EB-PBFでは造形方向に $\langle 100 \rangle$ が、L-PBFでは $\langle 110 \rangle$ が優先配向化した。図3(g, h)には、熱源走査方向への熱流の傾斜と、溶融池横断面内での熱流方向を示すが、熱流は熱源方向にはほとんど傾斜せず、溶融池横断面内にて生じ、さらには溶融池の形状(EB-PBFでは広く浅い、L-PBFでは深く狭い)に依存した二次元面内での熱流分布に依存することが明らかになった。すなわち、EB-PBFでは造形方向への熱量が支配的であり造形方向に $\langle 100 \rangle$ が優先成長する一方で、L-PBFでは傾斜した熱流に沿って $\langle 100 \rangle$ が成長し、左右の固液界面が会合する溶融池中央部にて結晶方位を一致させる(misorientationを低減する)よう、成長方向が造形方向に対して $\pm 45^\circ$ 方向に安定化する結果、造形方向に $\langle 110 \rangle$ が優先配向化する。

以上のように、シミュレーションを活用し、骨インプラントに不可欠な単結晶様組織を含む結晶集合組織の制御が金属AMにて可能となった。今後は、単結晶様組織を有するインプラントの応力遮蔽抑制機能を明らかにする必要がある。

<引用文献>

[1] T. Ishimoto, T. Nakano *et al.*: *Scr. Mater.*, **132**(2017), 34–38.
 [2] S. H. Sun, T. Nakano *et al.*: *Mater. Des.*, **140**(2017), 307–316.
 [3] O. Gokcekaya, T. Nakano *et al.*: *Addit. Manuf.*, **36**(2020), 101624.
 [4] M. Tane *et al.*: *Acta Mater.*, **56**(2008), 2856–2863.

4. 成果の発表

本研究による研究成果は、これまでに2度、金属学会講演大会で発表するとともに、国際誌(Additive Manufacturing, Materials Letters)ならびにMaterials Transactionsに2報掲載されている。

5. 本研究終了後の計画等

単結晶様の結晶集合組織の形成が制御可能になったことから、当該単結晶様インプラントの応力遮蔽抑制機能を明らかにする。単結晶での結晶方位選択や多結晶化によって、合金成分を変化させることなくヤング率が変更可能であることから、ヤング率の影響のみを単離して低ヤング率の効果を検討することが可能となる。こうした取り組みを、科学研究費等の助成を獲得しながら進めていきたい。

6. 研究代表者：石本卓也(富山大学先進アルミニウム国際研究センター；教授)(採択時：大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；准教授)

7. 共同研究者：中野貴由(大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；教授)

「銅単結晶を用いた放射光白色X線マイクロビーム透過ラウエパターンによる局所塑性変形解析法の開発」

1. 研究期間：2020年9月～2022年9月(2年間)

2. 研究の概要

本研究では塑性変形させた銅単結晶を用いて、放射光白色X線マイクロビームによる透過ラウエパターンから局所的な結晶方位回転や転位密度の変化を解析し、定量化することで材料内局所領域での塑性変形を解析する新規手法の開発に取り組む。金属材料において局所的な不均一変形の機構解明は重要な課題であるが、その解析法は限られており未解明な点が多いため、新たな解析法が必要となる。そこで本研究では、マイクロビーム化した放射光白色X線をプローブとして、材料内局所から取得できる透過ラウエパターンには材料内部の結晶方位回転や転位密度の変化がラウエスポットの伸長として現出することに着目した。このスポットの伸長に着目したラウエパターン解析法は過去に例がなく、新規かつ独自性の高い手法となる。解析法の開発には、引張試験によって種々の変形量で塑性変形した銅単結晶を用いる。塑性変形後の試験片の透過ラウエパターンを取得し、負荷したひずみ

量とラウエスポットの伸長の関係を整理することで、結晶方位回転と転位密度の変化を定量化する解析法を確立する。

3. 研究実施の概要

銅(99.99%)を供試材とし、ブリッジマン法にて単結晶を育成した。育成した単結晶より応力軸を $[2\ 26\ 63]$ 、板面法線方向を $[18\ 35\ 15]$ とするドッグボーン型の引張試験片を切り出した。引張試験片のゲージ部の体積は長さ5 mm、幅3 mm、厚さ2 mmとし、回折X線が透過するよう湿式研磨および電解研磨にて厚さを0.7 mmまで薄くした後、測定に供した。白色X線マイクロビームによる透過ラウエパターン測定はSPring-8のBL28B2にて実施した。エネルギー分散型X線回折顕微法(EXDM)[1]と同様の測定系を構築し、試験片は小型引張試験機に取り付けた状態でBL28B2の回折計に設置した。SPring-8の蓄積リングより放出される白色X線を $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ のマイクロビームに絞り、入射プローブとし、試験片の板面に垂直に入射するように回折計を含む測定系の調整を行った。透過ラウエパターンは、試験片ゲージ部中心から長手方向に $500\ \mu\text{m}$ ずつ離れた2点で測定を行った。小型引張試験機により試験片には無負荷、6 MPa、12 MPa、70 MPaと4水準で外部応力を負荷し、外部応力負荷下で2つの測定点の透過ラウエパターンをそれぞれ取得した。同一方位の銅単結晶の応力-ひずみ曲線より、6 MPaおよび12 MPaは弾性変形を、70 MPaは塑性変形を想定して応力水準を設定した。

各応力水準で取得した透過ラウエパターンを比較すると、無負荷から12 MPaまでのラウエパターンにおいては、パターンを構成する回折スポットの形状に変化はほとんど無かった。試験片表面の光学顕微鏡観察像においても、すべり線は捉えられておらず、12 MPa負荷までは、試験片は弾性変形をしていたといえる。このことから、弾性変形においては、透過ラウエパターンを構成する回折スポットに変化は生じな

いことがわかった。他方、70 MPaを負荷した試験片では、表面にすべり線が観察され、十分に塑性変形が進行していた。透過ラウエパターンを弾性域のものと比較すると、パターンを構成する回折スポットは放射状に伸長しており、塑性変形により生じた格子ひずみに起因するスポット形状の変化を捉えたといえる[2]。回折スポットの伸長度合いはスポットごとに異なっており、塑性変形に伴う転位密度の増加によって格子ひずみが増加した格子面と転位密度の増加の影響が小さい格子面の違いが表れていると考えられる。現在、活動したすべり系と負荷したひずみ量、伸長した回折スポットの回折面の解析を進め、スポットの形状変化から格子ひずみを定量的に見積もる解析を進めている。

文献

- [1] K. Kajiwara, M. Sato, T. Hashimoto, T. Yamada, T. Terachi, T. Fukumura and K. Arioka: ISIJ International, **53**(2013), 165-169.
- [2] 北川 茂, 中峠哲朗, 遠山俊一: 材料, **24**(1975), 41-46.

4. 成果の発表

日本金属学会2024年春期講演大会 発表。
日本金属学会誌 投稿。

5. 本研究終了後の計画等

研究の進捗として、まだ転位密度の定量化には至っていないため、手法開発は継続していく。開発した解析手法は銅だけでなくFCC構造のアルミニウム材料やBCC構造の鉄鋼材料へと対象を広げ、その適用範囲を拡大し、局所変形解析を展開していきたい。開発の継続に当たっては、今後も研究内容と合致する各学会の助成や科研費に申請を行う予定である。

6. 研究代表者：宮澤知孝(東京工業大学)

7. 共同研究者(研究実施者)：なし

