

令和 2 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

新規耐熱・耐酸化チタン合金創製のための の信頼性評価基準構築

令和 3 年 5 月

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が実施した令和2年度「新規耐熱・耐酸化チタン合金創製のための信頼性評価基準構築」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

(1) 研究課題の最終目標

本委託業務では、チタンの基礎的な静的、動的強度の関係性が影響を与える信頼性評価基準を新たに構築し、600℃で安定的に使用可能な新規チタン合金の創製を目的とした基礎研究を実施する。このため、3年間の委託業務において、チタンの疲労限度線図の改定、高温クリープ特性の向上、耐酸化特性の向上、酸化シミュレーションモデルの構築及び新規耐熱・耐酸化チタン合金の創製を行うことを最終目標とする。具体的な内容は以下の通りである。

①チタンの疲労限度線図の改定：既存の疲労限度線図では安全領域を過大評価しているため、新たな評価基準線としてNIMS線を導入することで、チタンの信頼性評価基準を改定する。

②高温クリープ特性の向上：高温における破断時間の応力依存性を室温レベルに引き上げる添加元素を探索する。

③耐酸化特性の向上：圧縮機に使われているTimetal834と比較して酸化速度を半分にする添加元素を探索する。

④酸化シミュレーションモデルの構築：チタンの表面酸化メカニズムを解明するため、新規シミュレーションモデルの構築を行う。これによりチタンの表面酸化メカニズムに対する添加元素の影響を評価する。

⑤新規耐熱・耐酸化チタン合金の創製：②、③及び④の結果を基に、耐熱・耐酸化性を有するチタン合金の創製を目指す。また、創製したチタン合金について、疲労限度線図を作製し、既存の疲労限度線図と比較する。

(2) 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

(1)で示した最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題は以下の通りである。

①チタンの疲労限度線図の改定

チタンの疲労限度線図は、横軸に疲労試験の平均応力（または静的強度）、縦軸に両振りの疲労限度をとり、直線を引いた修正グッドマン線が一般的に用いられている。しかしながら、既存研究において、チタンの疲労限度線図は修正グッドマン線にはのらず、安全領域が狭く、そのためチタンの信頼性評価基準は危険側に位置しているという結果が得られた。そこで、本委託業務では、チタンの極低速のひずみ速度試験であるクリープ試験により、チタンの静的強度の基準を見直し、両振り及び片振り疲労試験から得られる疲労限度を測定することで、チタンの疲労限度線図を改定し、新たな評価基準線であるNIMS線を導入する。

②高温クリープ特性の向上

②-1 チタンのクリープ変形に対する粒界すべりの影響

チタンは、約400℃以上で破断応力の応力依存性が弱くなることから、高温で強度が低下する要因となっている。この時の塑性ひずみ量は100%近くにまで到達するため、変形の機構としては粒内変形のみでなく、粒界すべりの影響が特に大きいと想定される。そこで、粒界すべりの温度依存性をクリープ試験により評価し、クリープ特性が低下する要因が粒界すべりであることを明らかにする。

②-2 希土類元素による粒界すべり及び粒内変形の抑制

チタンのクリープ特性の低下において、粒界すべりの影響が顕著であると想定されることから、粒界すべりを高温でも抑制することがクリープ特性向上に効果的である。そこで、添加元素の粒界偏析を利用し、粒界制御による高温クリープ特性の改善を目指す。さらに高温環境下における多重すべりの抑制については、固溶強化元素の添加による積層欠陥エネルギーの低下を利用し、すべり系を固定することで、単一すべりを結晶粒内に導入する。単一すべりは室温で観察されるチタンの特徴的な転位組織であり、粒界すべりの抑制と併せて、高温でも低温変形を模擬することで、高温クリープ特性の向上を図る。

③耐酸化特性の向上

一般的な耐熱用チタン合金では添加元素としてズブが利用されるが、既存研究ではズブの添加によりチタン合金の耐酸化特性が低下するという結果が得られた。一方で、耐酸化性を向上させる添加元素のニオブについては、固溶強化は得られるが、粒界すべりを抑制できない。このように、添加元素の種類により耐熱性と耐酸化性へ与える影響が異なる。本委託業務では、高温でのクリープ特性を更に向上させるために希土類元素を添加するが、耐酸化特性を低下させる可能性があるため、添加する希土類元素の種類がチタンの耐酸化特性に与える効果を明確にする必要がある。

また、耐酸化特性の向上には、表面に生成するチタン酸化物の生成速度の低下が重要であるが、同様に、 α ケースと呼ばれる、酸化物が生成しないがチタン合金表面に酸素が侵入することにより、表面が硬化してき裂の起点になる現象を抑制する必要がある。 α ケースについては、走査型透過顕微鏡を用いて酸素侵入深さについて観察することで評価する。

④酸化シミュレーションモデルの構築

従来のマイクロカノニカルアンサンブルによる第一原理分子動力学MDシミュレーションでは、扱える空間及び時間スケールが非常に短いため、チタン表面の酸化の極初期の段階しか扱うことができないという欠点がある。特に、酸素のチタン固体内拡散現象を含む酸化メカニズムの解明は、時間変化を伴うため、従来の方法では困難である。また、従来の方法では原理的に温度依存性を定量的に評価することはできない。本委託業務では、これらの従来のモデルの欠点を改善する新規モデルを提案し、実用温度領域（600℃）におけるチタンの表面酸化のメカニズムを解明する。また、この新規モデルを用いて添加元素による耐酸化性への効果を系統的に明らかにする。

⑤新規耐熱・耐酸化チタン合金の創製

②の結果を基に耐熱性、③及び④の結果を基に耐酸化性を向上させる元素を明らかにし、更にこれらの元素を複合添加することで、より高い耐熱・耐酸化性を有する多元系のチタン合金の作製を目指す。しかしながら、複数の元素を添加した多元系のチタン合金では、添加した元素同士が影響し、性能を低下させる可能性がある。このため、多元系のチタン合金を作製し、耐熱・耐酸化性を評価することで、複数の添加元素の影響を確認する。

（3）要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

①チタンの疲労限度線図の改定

チタンの両振り（ $R=-1$ ）、片振り（ $R=0$ ）疲労試験を実施し、各疲労限度を疲労限度線図にプロットする。また、チタンのクリープ試験を実施し、クリープが生じなくなる応力を測定し、その結果をチタンの疲労限度線図の横軸にプロットする。疲労試験及びクリープ試験により得られるデータ点を、既存の評価基準である修正グッドマン線及びソーダーベルク線と比較する。疲労試験及びクリープ試験から得られたデータ点が既存の評価基準と外れる場合、NIMS線を新たに導入し、信頼性評価基準を改定する。

②高温クリープ特性の向上

②-1 チタンのクリープ変形に対する粒界すべりの影響

収束イオンビーム装置を用いてチタンの試験片に微細な格子を描き、クリープ試験を実施する。粒界上の格子のズレを観察することにより、クリープ変形に対する粒界すべりの影響を評価する。室温及び400℃でクリープ試験を実施し、その結果を比較することにより、後者の格子のズレは前者に比べて大きく、高温の方がクリープに対する粒界すべりの影響が大きいことを実証する。

②-2 希土類元素による粒界すべり及び粒内変形の抑制

チタンと希土類元素の2元系モデル合金を用いて室温及び400℃のクリープ試験を実施し、純チタンのクリープ試験結果と比較することにより、希土類元素の添加により粒界すべりが抑制されることを実証する。さらに2元系モデル合金について、クリープ破断時間及び応力の関係性も取得することにより、希土類元素の添加により粒界すべりが抑制されることを明らかにするとともに、破断時間能力依存性が純チタンの室温レベルまで向上する希土類元素を選定する。また、希土類元素が粒界すべりを抑制する機構を明らかにするため、走査型透過顕微鏡を用いて粒界周りの組成分析を実施し、希土類元素が粒界偏析をしていることを観察する。

③耐酸化特性の向上

チタン合金の安定性及びすべり系の制御に必要な元素を考慮してチタンとの2元系モデル合金を創製し、耐酸化特性（チタン酸化物生成速度及び酸素侵入深さ）を評価することにより、相安定性や力学特性を有しながら、優れた耐酸化特性を示す合金組成を明らかにする。

④酸化シミュレーションモデルの構築

第一原理分子動力学MDシミュレーションにより、実用温度領域(600℃)におけるチタン表面の酸化メカニズムの理論解明をおこなう。本研究では、 α 相安定化元素のアルミニウム、中性元素で全率固溶のジルコニウム、 β 相安定化元素のバナジウムやほぼ固溶されない希土類元素等を添加することで、チタンの酸化に対する各相安定化元素の影響を明らかにする。本委託業務では、酸素分子を連続的にチタン表面に供給するグラントカノニカルアンサンブルライクなモデルを新たに使用する。これにより、従来よりも長時間のシミュレーションが可能となる。

さらに結果を電気陰性度、酸化数、p電子系列(アルミニウム、シリコン等)、d電子系列(ニオブ、バナジウム、モリブデン等)の違い等で整理し、電子論から各元素の効果を明らかにする。以上の結果を基に、高温における耐酸化性に優れた合金の設計指針を明らかにする。

⑤新規耐熱・耐酸化チタン合金の創製

②の結果より粒界を強化する希土類元素を選定するとともに、③及び④の結果より耐酸化特性を向上させる希土類元素を選定し、これらの結果を基に多元系の新規耐熱・耐酸化チタン合金を創製する。創製した新規チタン合金の耐酸化特性（チタン酸化物生成速度及び酸素侵入深さ）を評価するほか、新規チタン合金を600℃のクリープ試験に供し、クリープ特性を既存のチタン合金のTimetal834と比較し、クリープ破断時間の応力依存性が室温レベルまで向上することを確認する。さらに、創製したチタン合金に対して、①のような疲労限度線図を作成し、既存の修正グッドマン線やソーダーベルク線と比較する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

①チタンの疲労限度線図の改定

チタンにおいて新たな疲労限度線を提案し、当初の目的を達成した。また、Ti-6Al-4V合金においても既存則では信頼性を評価できないことを確認した。

②高温クリープ特性の向上

②-1 チタンのクリープ変形に対する粒界すべりの影響

チタンにおいてクリープひずみに対する粒界すべりの影響を調査し、当初目的は達成した。しかし、その影響は室温で約7%、400℃で3%程度と当初の想定とは逆の結果を得た。

②-2 希土類元素による粒界すべり及び粒内変形の抑制

チタンと希土類元素の2元系モデル合金では、加工硬化が生じやすく、粒内での変形が促進されることを明らかにした。粒界すべりは継続して調査中であり、当初目的の5割を達成した。

③耐酸化特性の向上

2元系モデル合金による酸化試験を実施し、同特性に対する元素依存性は取得し、当初の目的は

達成した。希土類元素はニオブ等と比較して、耐酸化性の効果は小さいことが明らかとなった。

④酸化シミュレーションモデルの構築

チタンの酸化シミュレーションモデルの構築に成功し、希土類元素へ適用した。実験結果との整合性が得られることを確認したが、計算コストがかかったため、他元素への展開を今後の課題とした。しかしモデル構築が重要要素であり、当初目的の8割を達成した。

⑤新規耐熱・耐酸化チタン合金の創製

耐酸化性を向上させるアルミニウム、ニオブ、ジルコニウム、シリコンとともに、スカンジウムを添加した合金を作製し、クリープ試験に供した。スカンジウム添加により延性は3割向上するが、クリープ寿命の向上はみられず、希土類元素の利用では、当初目的の達成には至らなかった。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

① チタンの疲労限度線図の改定

チタン（JIS 2種）およびTi-6Al-4V合金において疲労限度線の取得を目的として疲労試験を実施した。疲労試験は、室温、3-4水準の応力比で実施した。疲労試験から得られた応力-サイクル数の関係を図1に示す。2種類の試料において、応力比を上昇させると疲労限度が低下する。また応力比が最大の条件においては、 10^7 サイクル程度の試験回数では明確な疲労限度は見られなかったが、応力振幅は減少傾向にあった。そこで、応力比が最大の条件において、疲労限度を求めるため、赤外線サーモグラフィ法を用いた疲労限度推定を行なった。本法の試験概要を図2に示す。赤外線サーモグラフィ法では、応力振幅がかかることで試験片から発生する温度変化を赤外線カメラで測定する。観察される温度変化は応力振幅と相関があり、塑性変形の開始前後で温度上昇傾向が異なることを利用する[1]。この関係性を図3で示すように取得すると、温度変化の変曲点が疲労限度と同等でることがみてとれ、同法がチタンの疲労限度の測定に適用可能であることが分かる。そこで、疲労限度が通常の疲労試験から得られなかった応力比の試験において実施した結果を図3(c)、(g)に示す。チタンおよびTi-6Al-4V合金ともに変曲点を観察した[2, 3]。同値を疲労限度と推定し、それぞれの疲労限度線図（図4）にプロットした。図4では、既存則である修正グッドマン線、ソーダーベルグ線を併せて示している。図からも明らかのように、チタンおよびTi-6Al-4V合金は既存則では疲労特性を評価できていないことが分かる。そこで、これら試料の特性を評価する新しい疲労限度線を以下のように定義した。

$$\sigma_a = \sigma_w \left(1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_{my}}\right) \quad (1)$$

$$\sigma_a = \sigma_w \left(1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_B}\right)^n \quad (2)$$

ここで、 σ_a は応力振幅、 σ_w は両振りの疲労限度、 σ_m は平均応力、 σ_{my} はクリープの開始応力、 σ_B は引張強度、 n (<1) は指数である。チタンにおいてx切片に採用したクリープの開始応力とは、室温であれば室温クリープが開始する応力、つまり、塑性変形の開始応力を指す。またTi-6Al-4V合金では、x切片を引張強度にとることで、下に凸の曲線を描く。これら疲労限度線は既存則よりも非破壊領域が減少しており、おおよそ既存則の7割程度であった。したがって、チタン系材料においては、既存則が通用せず、現在、破壊領域で使用している構造が存在する可能性を示唆している。

②高温クリープ特性の向上

② - 1 チタンのクリープ変形に対する粒界すべりの影響

チタンのクリープ変形機構および変形機構を調査するため、室温から873 Kの温度域においてクリープ試験を実施した。またクリープ変形に対する粒界変形の影響度を評価するため、室温および673 Kのクリープ中での粒界変形量を測定した。粒界変形量は試験片に収束イオンビーム装

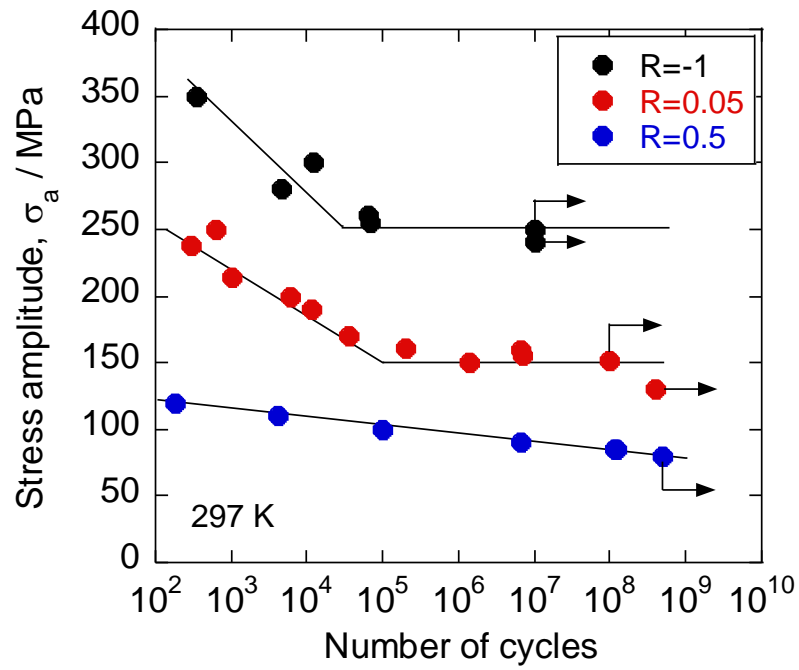


図1 チタンの疲労試験から得られた応力-破断サイクル数の関係。矢印は継続中を示す。

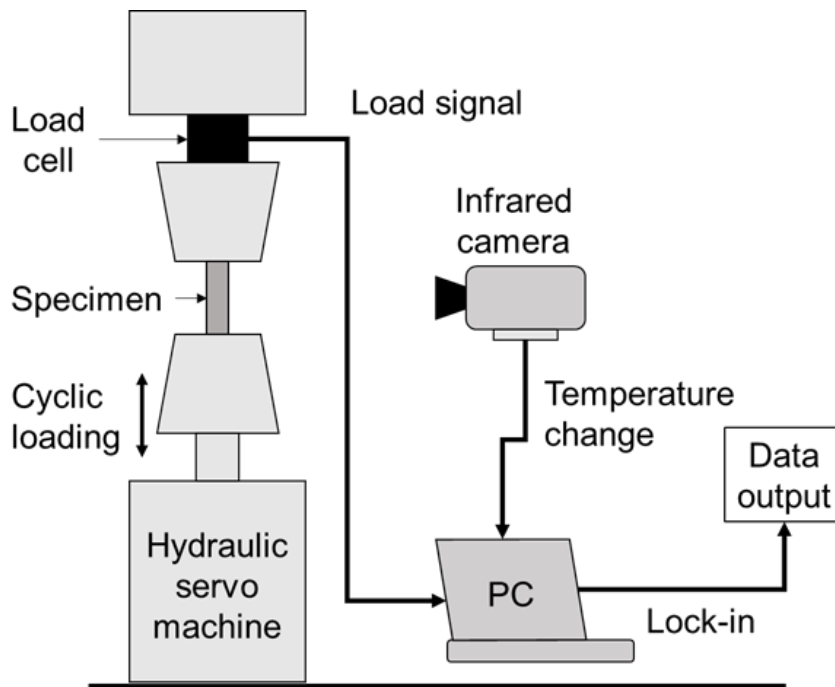
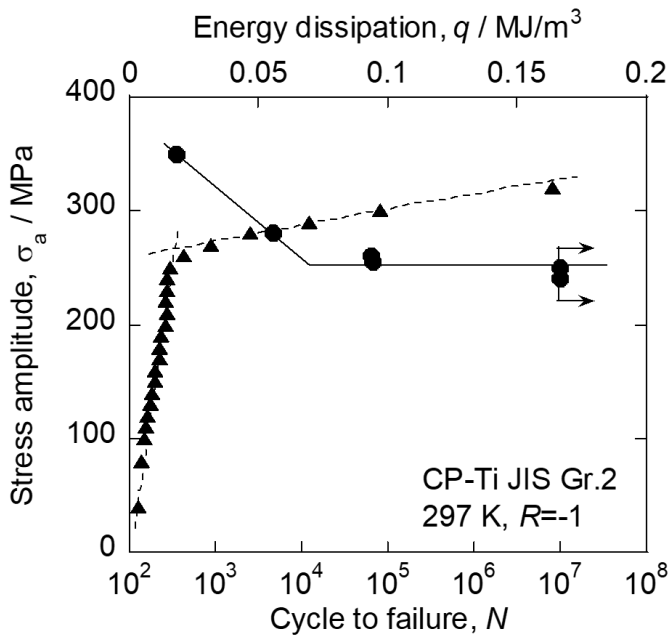
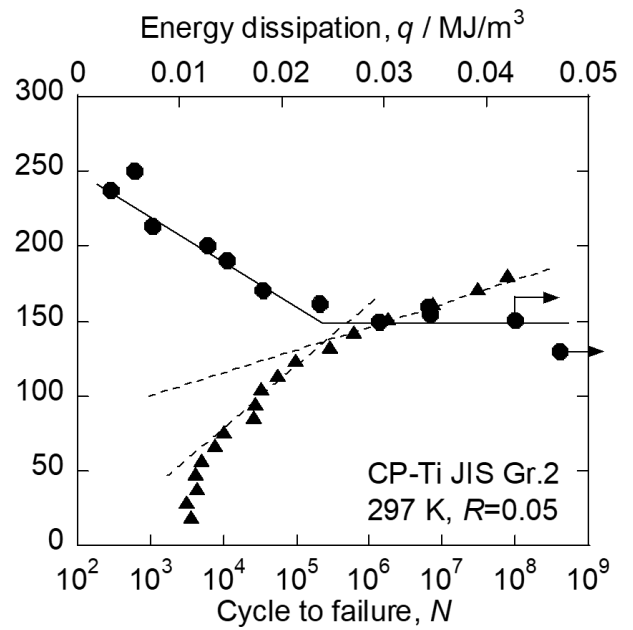


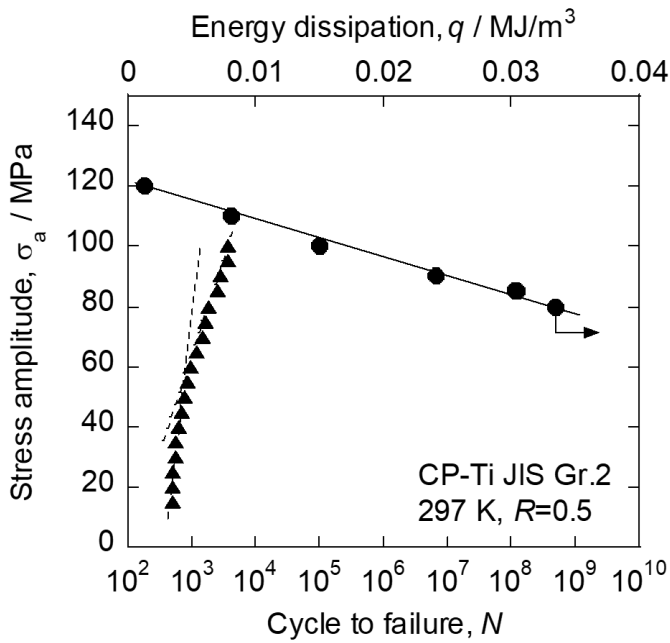
図2 赤外線サーモグラフィ法を用いた疲労限度推定法の概略図[3]。



(a)

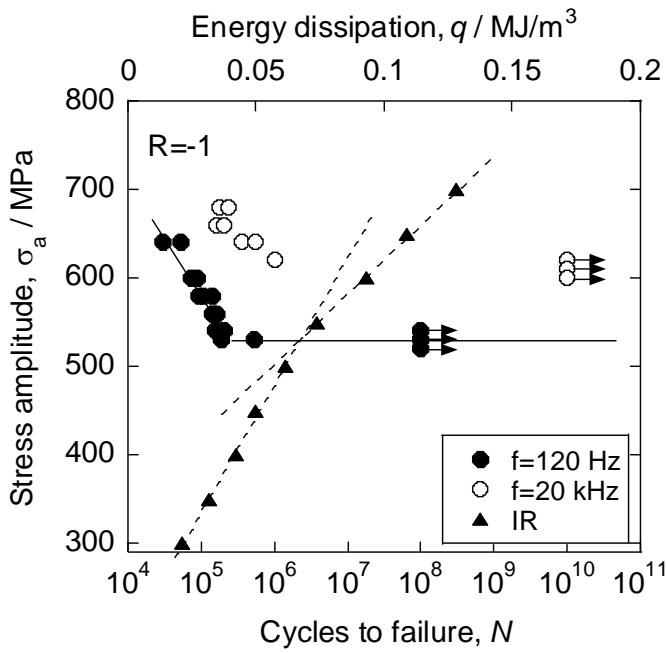


(b)

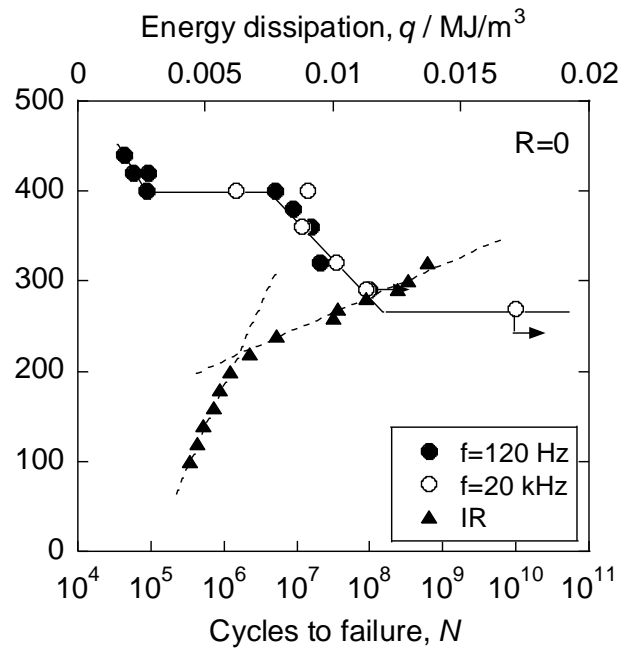


(c)

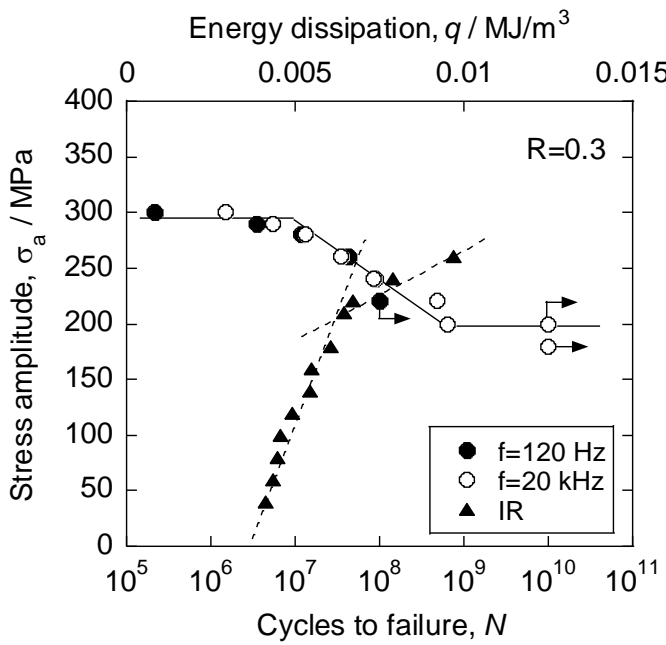
図3 赤外線サーモグラフィで取得した(a-c)チタン、および、(d-g)Ti-6Al-4V合金の疲労限度推定[2、3]



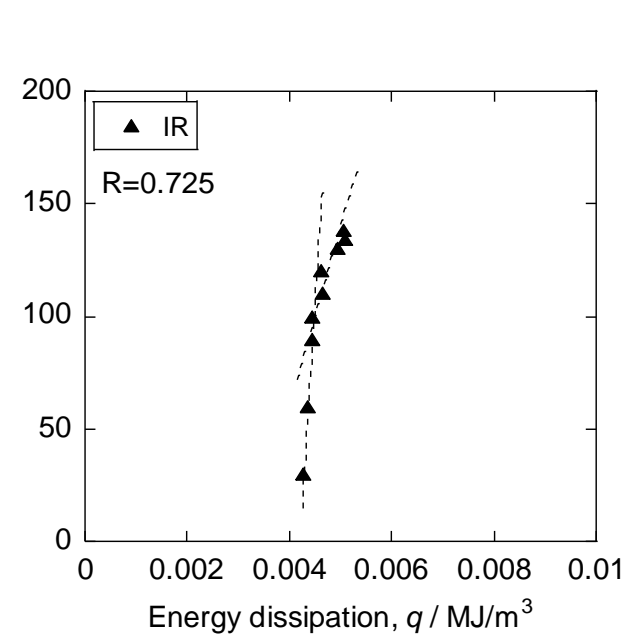
(d)



(e)

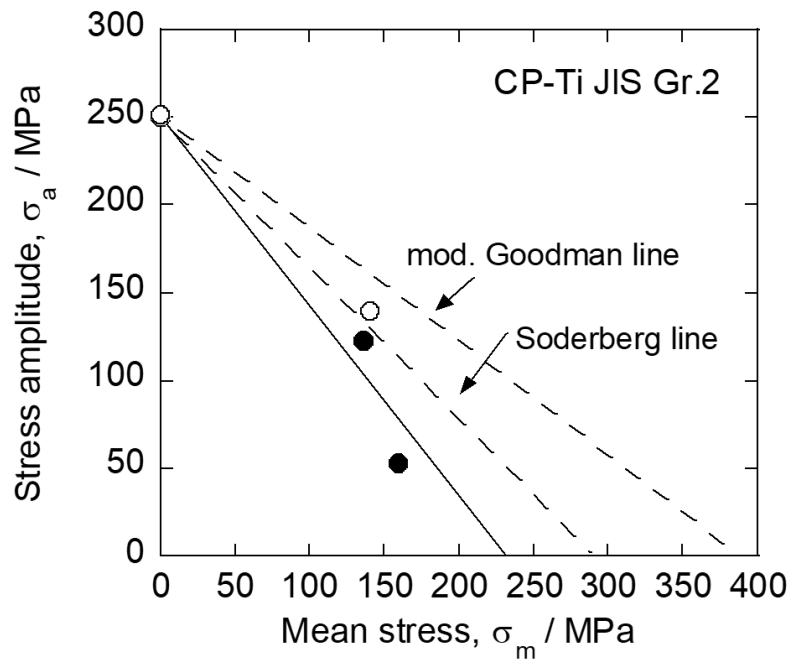


(f)

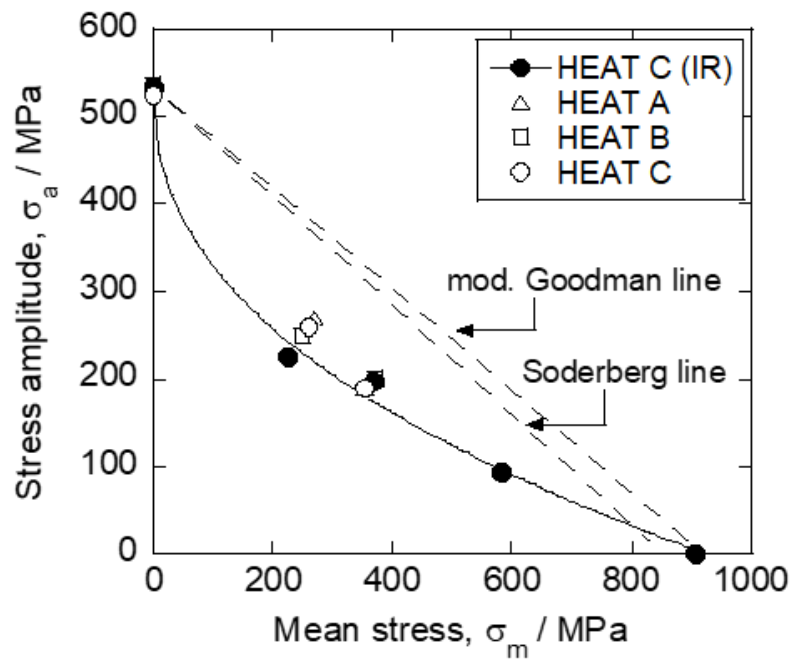


(g)

图3 承前。



(a)



(b)

図4 (a)チタンと(b)Ti-6Al-4V合金の疲労限度線図[2、3]。合金においてはNIMSクリープデータシートで観察されている疲労限度を併せて示した。HEAT A、B、Cは同シート内の呼び名である。

置で描いた格子のズレを計測することで評価した。

クリープ試験により得られた破断時間、および、クリープ速度の応力依存性を図5、6に示す。破断時間の応力依存性は室温とそれ以上の温度では異なり、高温時に応力依存性が増大する。また、クリープ速度と応力の関係性から応力指数においても室温とそれ以上の温度で異なり、室温では32であったが、高温では5程度となった。そこで、変形機構の差異を調査するため、各温度域での粒界変形量を比較した結果を図7に示す。併せて、それぞれの条件でのクリープ曲線も示した。図から、室温クリープ時の粒界変形量が673 K時よりも大きく、さらに、クリープひずみに対する軸方向の粒界変形量の割合は室温で約7%、673 Kで約4%であった。より特徴的な事項としては、試料表面垂直方向へのすべり量であり、673 Kにおいてクリープひずみ量が20%の時で1.5%程度のひずみ量でしかなかったが、室温時は13%となっており、変形に対して粒界の効果は室温の方が大きいことが明らかとなった。これは当初の想定とは逆の結果であり、高温変形の抑制には、結晶粒内の強化がより効果的であることが示唆された。

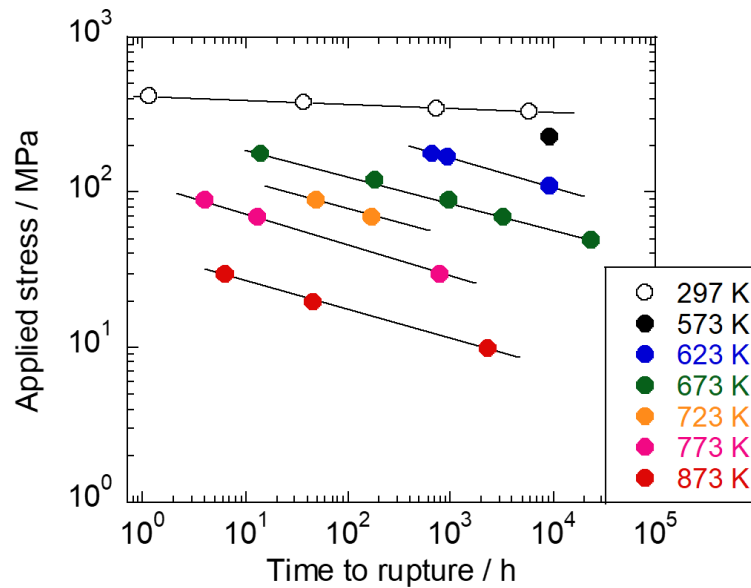


図5 チタンにおける応力と破断時間の関係。

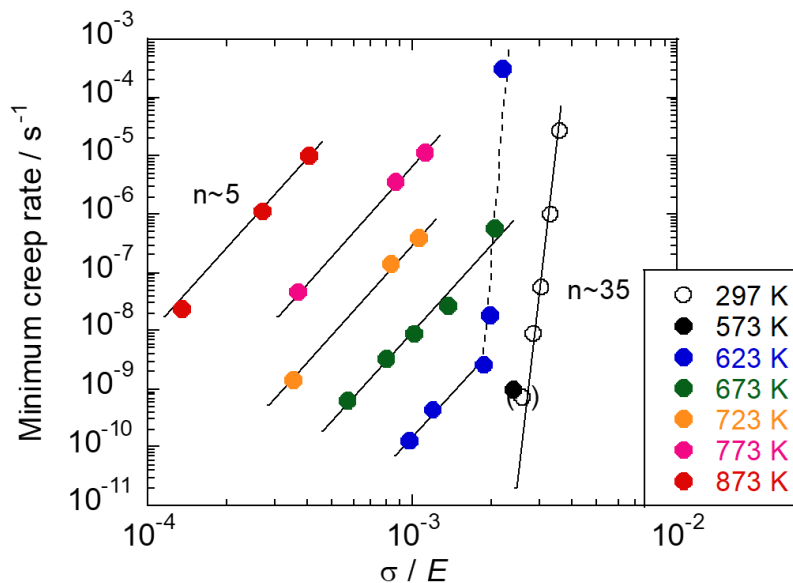
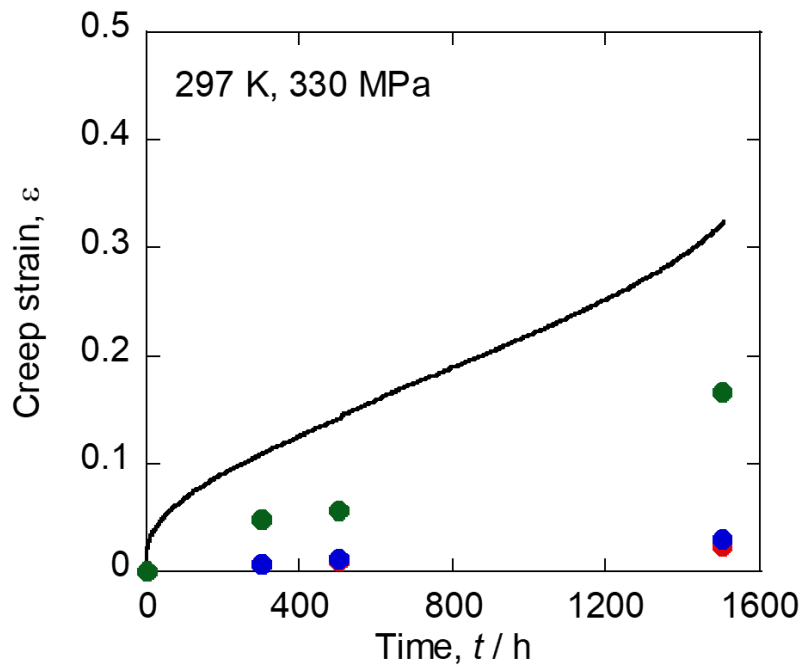
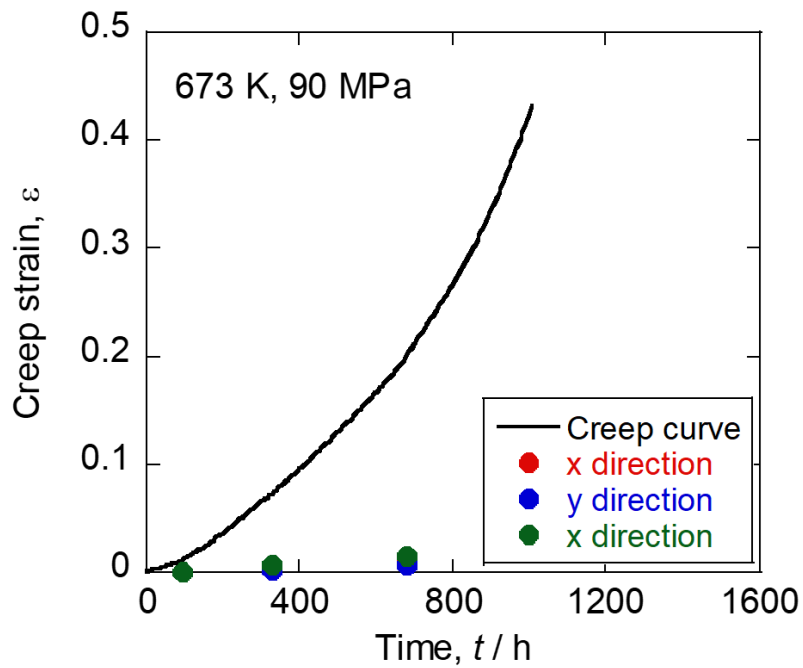


図6 チタンにおけるクリープ速度とヤング率で規格化した応力の関係。



(a)



(b)

図7 (a)室温と(b)673 Kにおけるクリープ試験中の粒界変形量の変化。

②-2 希土類元素による粒界すべり及び粒内変形の抑制

チタンと希土類元素の2元系モデル合金を作製し、力学試験に供すことで、その力学挙動と変形機構について調査を実施した。作製したモデル合金の希土類元素添加量は0.001、0.005、0.01 wt.%とした。熱処理はチタンと同様に1073 K、4時間真空中で実施した。ややウイドマンシュテッテン構造のような組織を有することが示された(図8)。加工まま材とは異なる組織であったこと、希土類元素を含まないチタンにおいて、このような組織変化がみられなかったことから、熱処理時に希土類元素が組織形成に大きな影響を与えたことが示唆される。またイットリウムは固溶状態を確認するため、3次元アトムプローブにより粒界近傍の組成を調査したが、明確な偏析は得られず、イットリウムは結晶粒内に固溶していると考えられる。

このような試料を用いた引張試験からは、希土類元素を添加することで、0.2%耐力(PS)、引張強度(UTS)ともに減少した。特にPSの低下量が大きく、希土類元素の添加により1/2程度の値になった(図9)。またチタンでは見られなかった顕著な加工硬化が希土類元素の添加によって生じた。これらの結果は、希土類元素はチタンの粒内変形、つまり転位運動を助長していることを示唆する。そこで、変形速度の応力依存性を取得するために、主にイットリウムを添加したチタンを用いて、673 Kにおけるクリープ試験を実施した。得られた最小クリープ速度と応力の関係を図10に示す。応力指数は5程度とイットリウムの添加によって変化はしなかったが、明らかにグラフが低応力側にシフトしており、強度の低下が伺える。ただし、応力指数が5程度の領域ではクリープ速度はチタンと変わらなかった。添加量が多い0.01 wt.%の試料のみ、クリープ速度が上昇したことが分かった。またスカンジウムの結果を併せて表記したがスカンジウムはイットリウムに比べて、クリープ速度を上昇させる効果があることが分かった。

次に、チタンとイットリウム添加材の転位組織を調査するため、透過型電子顕微鏡観察を実施した(図11)。クリープの条件は50 MPaでクリープ速度がチタンでは $6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ 、イットリウム添加のモデル合金では $9 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ の条件である。図より数 μm の結晶粒が観察されており、これは初期の粒径よりも小さいことからセル組織が形成した。また両試料とも転位が結晶粒内に多く存在することが分かり、転位が上記クリープ条件では活発に活動したと考えられる。またイットリウム添加量は小さいものの粒子状の析出物を観察した。3次元アトムプローブの結果より、イットリウムは初期では固溶していることが確かめられたため、観察した析出物はクリープ中に析出したものと想定される。そのため、クリープ速度には影響がほとんど見られなかったと考えられる。

したがって、希土類元素の添加によって、引張変形のような比較的早い変形条件において、力学特性に与える影響が大きく、クリープのような低速変形では影響が小さくなることが明らかとなった。これら結果より想定される事象として、希土類元素は転位のパイエルスポテンシャルが大きく減少させ、転位運動を助長させる効果があるものの、クリープ領域においては転位同士の絡み合いによる加工硬化により変形速度が遅くなり、チタンと同程度のクリープ速度を示したのではないかと考察している。ただし、希土類元素を微量にチタンに添加することで、組織形成の様相が変化しており、今後、組織形成と希土類元素の関係性を含めて調査する必要がある。また図8に示した様に、結晶粒界が判別しづらい組織であること、希土類元素の粒界偏析が明らかでないこと、希土類元素の粒内変形への寄与が大きいことから、希土類元素の粒界変形に対する効果は小さいことが想定される。

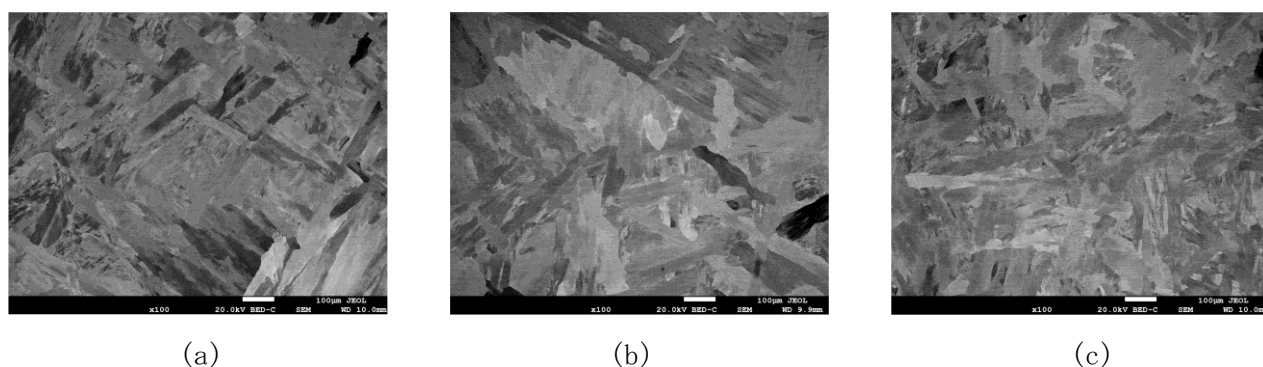


図8 チタンとイットリウムモデル合金の組織。(a)Ti-0.001Y、(b)Ti-0.005Y、(c)Ti0.01Y。

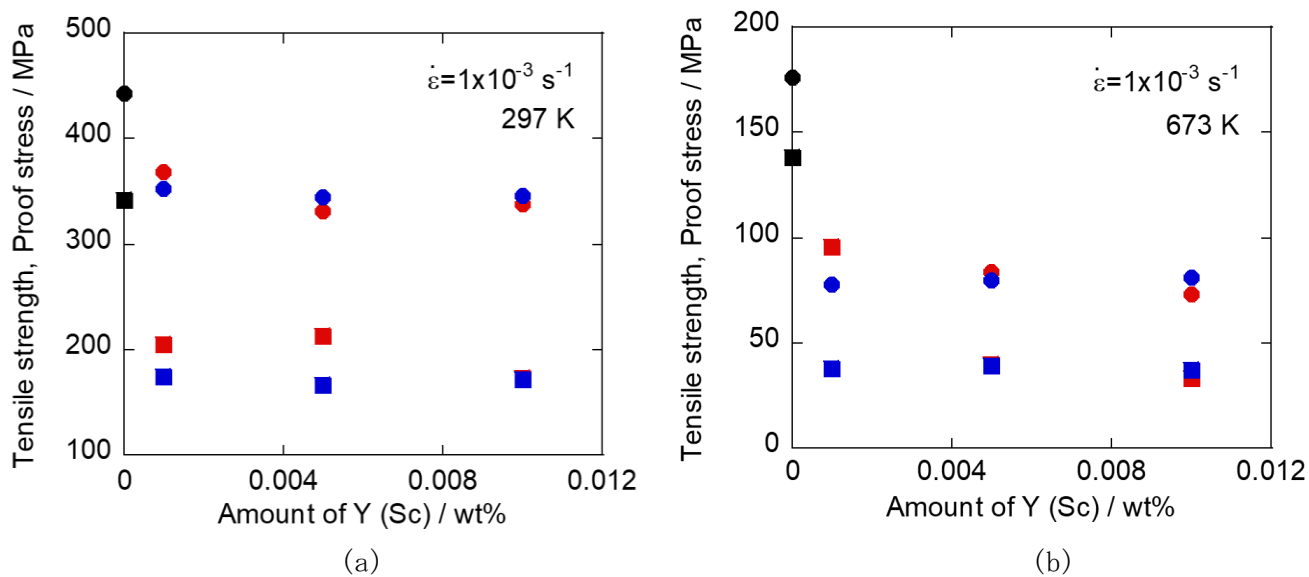


図9 (a)室温と(b)673 Kにおける強度における希土類元素添加量依存性。
黒がチタン、青がスカンジウム、赤がイットリウムの強度データ。

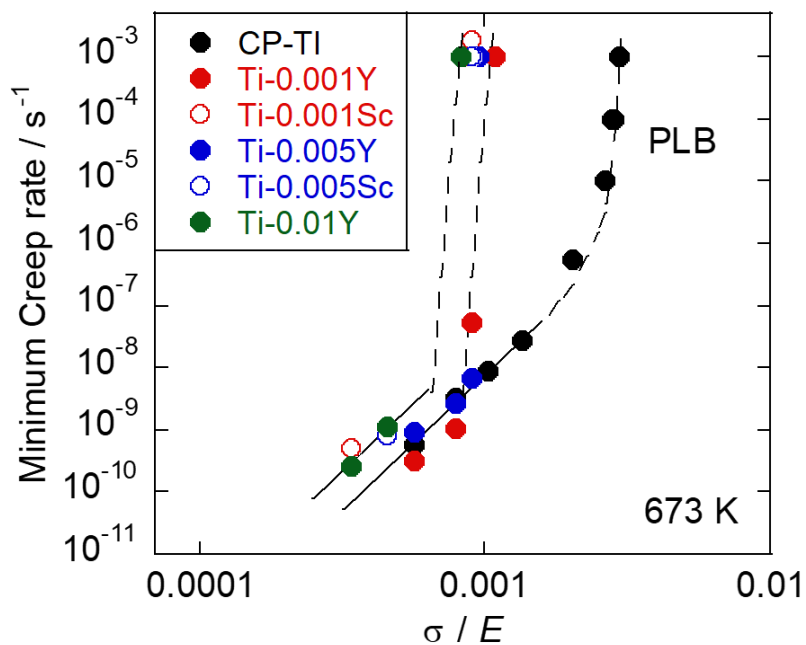
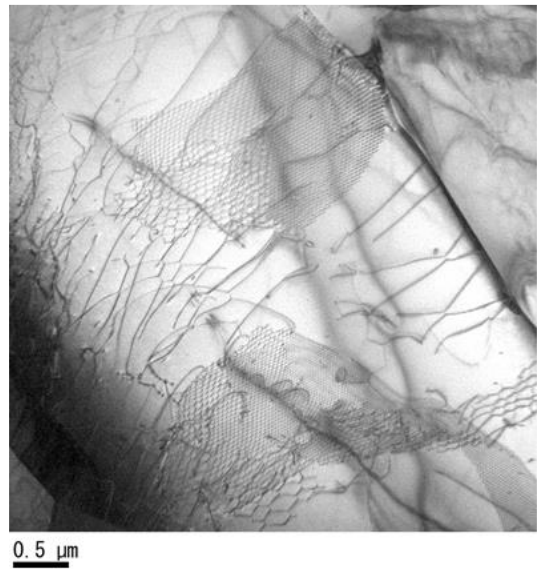


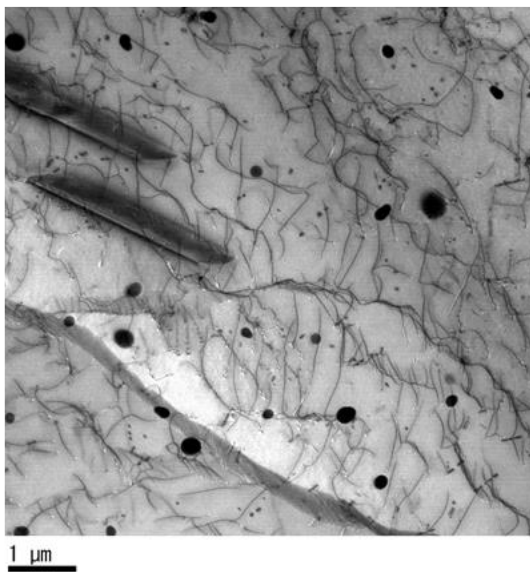
図10 希土類元素を添加したモデル合金の最小クリープ速度と応力の関係。
スカンジウムの方が軟化を示す傾向にある。



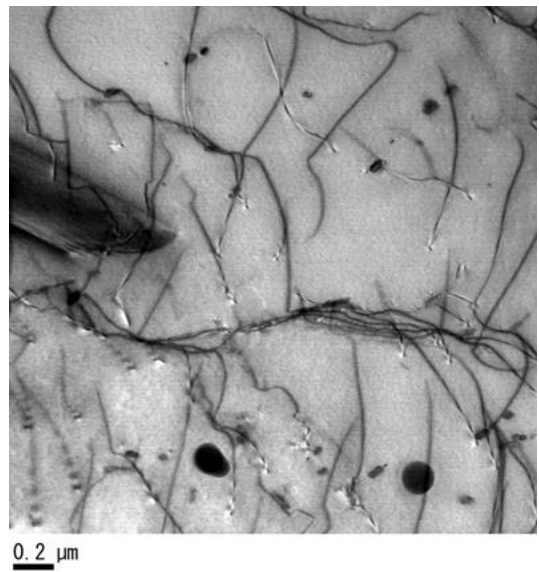
(a)



(b)



(c)



(d)

図11 (a、b)チタンおよび(c、d)Ti-0.005Y合金の673 K、50 MPaクリープ材の転位組織写真。
(b)および(d)は、(a)および(c)の高倍率像。

③耐酸化特性の向上

チタンと希土類元素の2元系モデル合金を用いて1023 Kにおける大気酸化試験を実施し、試料の質量変化から酸化量を見積もり、その他元素の結果と比較した[4]。その結果を図12に示す。イットリウムはスカンジウムよりも酸化を抑制する効果があること、添加量を増やすことで耐酸化性が向上する傾向にあることが分かった。ただしイットリウムにおいては、0.01 wt.%チタンに添加すると耐酸化性は悪化することが見てとれることから、希土類元素は概ね0.005 wt.%程度の添加が良いことが明らかとなった。その他元素との比較では、チタンの耐酸化性が著しく向上するシリコンやバナジウム等よりは耐酸化性の向上に対する寄与は低めであることが分かった。そのため、アルミニウム、ニオブ、シリコン、ジルコニウムといった耐酸化性の高い元素と組み合わせ希土類元素を利用することが考えられる。ただし、上記の比較は添加量としては、その他比較条件に対して、非常に微量添加であることに注意が必要である。

また図13には酸化膜の様子を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。イットリウム添加材間においては、酸化膜形成に対する変化は小さく、どの試料においても層状に積み重なっていることが分かる。またエネルギー分散型X線分光法により元素分析を行ったが、イットリウムの検出は出来ず、酸化層は TiO_2 であることが分かった。これは、イットリウムは酸化膜に寄与するのではなく、酸化膜形成段階において耐酸化性向上に寄与したものと考えられる。

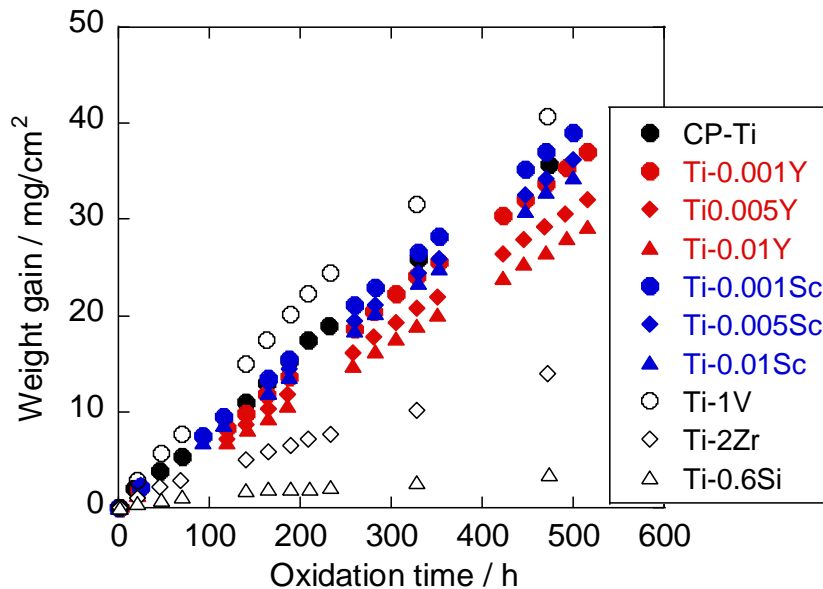


図12 酸化試験結果。希土類元素以外のデータは既往研究[4]から参照した。

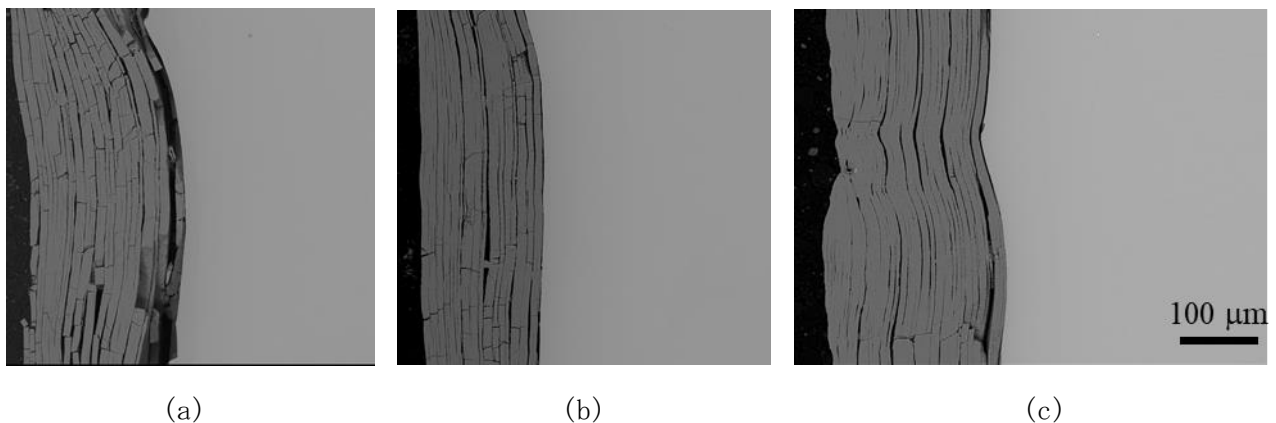


図13 チタン-イットリウムモデル合金における酸化被膜の様相。

(a)Ti-0.001Y、(b)Ti-0.005Y、(c)Ti-0.01Y。

④酸化シミュレーションモデルの構築

チタンの酸化に対する希土類元素の影響を計算するため、第一原理計算を用いて酸化モデルを構築し、偏析エネルギー、酸素の供給による酸素と金属表面での反応過程、酸素の侵入による系の安定性を評価した。希土類元素のチタンの酸化への影響については実験を行ったことから、これらの再現を実施することで、酸化モデルや評価手法の妥当性を議論することとした。

酸化シミュレーションのために使用したモデルは、表面を(0001)面とし、以下11層を重ねた構造である。ここでは、最下層から4層は、原子位置を固定した。このモデルにおいて、各層においてチタンを希土類元素に置き換えることで、希土類元素の偏析エネルギーを評価した結果、最安定が第1層、つまり表面であることが分かり、希土類元素は表面に偏析しやすい傾向にあることが分かった。またその時の濃度はスカンジウム、イットリウムともに20 at.%程度までは安定して表面近傍に偏析可能であることも明らかにした(図14、15)。したがって、希土類元素による耐酸化性の向上は表面近傍における酸素と希土類元素の関係で決定づけられると想定された。

そこで、表面に酸素を吸着させたモデルを構築し、その時の吸着エネルギーを評価した。その結果を図16に示す。チタンでは、fccサイトに酸素が吸着することがエネルギー評価から明らかとなった。希土類元素が入った場合でも、酸素の吸着サイトはfccサイトではあったが、さらに希土類元素では酸素はこれら元素の近傍に吸着しやすいことが明らかとなった。これは希土類元素の酸化物がチタンの酸化物よりも安定であることに起因すると考えられる。一方で、耐酸化性が向上するシリコンを添加した場合は、シリコンと距離のあるfccサイトが酸素の吸着サイトとなるため、表面近傍に存在する元素との酸化物の安定性により、酸素の吸着しやすいサイトが分類できることが示唆された。次に、酸化を進行させる酸素分子のイオンへの分解反応が生じるか検証するため、酸素分子を表面に吸着させ原子間距離の変化をシミュレートした。結果を図17に示す。酸素分子がどの条件でも分解しており、試料表面において酸素イオンとなっていることが示された。これは、表面に存在する電子が酸素側に供給されることで分子が解離したことを示している。

そこで、解離した酸素原子がチタンのバルク内に拡散するかを評価するため、モデル表面を酸素で覆い、さらに、1層と2層の中間層、2層と3層の中間層に酸素を供給した場合のエネルギー変化を計算した。また表面の酸素量(θ)も変化させた系も作製し、エネルギー評価を行った。これらの結果が図18である。この図では、負の値を持つほどその系が安定である事を示す。大気中に近い条件は $\theta=1$ の条件であり、酸素が十分に存在している場合を示している。この時、希土類元素を含まないチタンが最も低い値を示していることが分かる。これは、酸素を含んだ系がより安定であることを意味するもので、希土類元素を含まない場合、酸化が進行しやすいことを表している。希土類元素間で比較した場合は、スカンジウムよりもイットリウムの方が酸素を含んだ系が不安定であることが分かる。つまり、酸化の抑制効果が高いことを示しており、これは実験結果と同じ傾向を計算により示すことに成功した。ただし、この傾向は酸素の供給量で異なり、酸素量の低下とともに、希土類元素の添加により酸化は進行しないことも明らかになった。

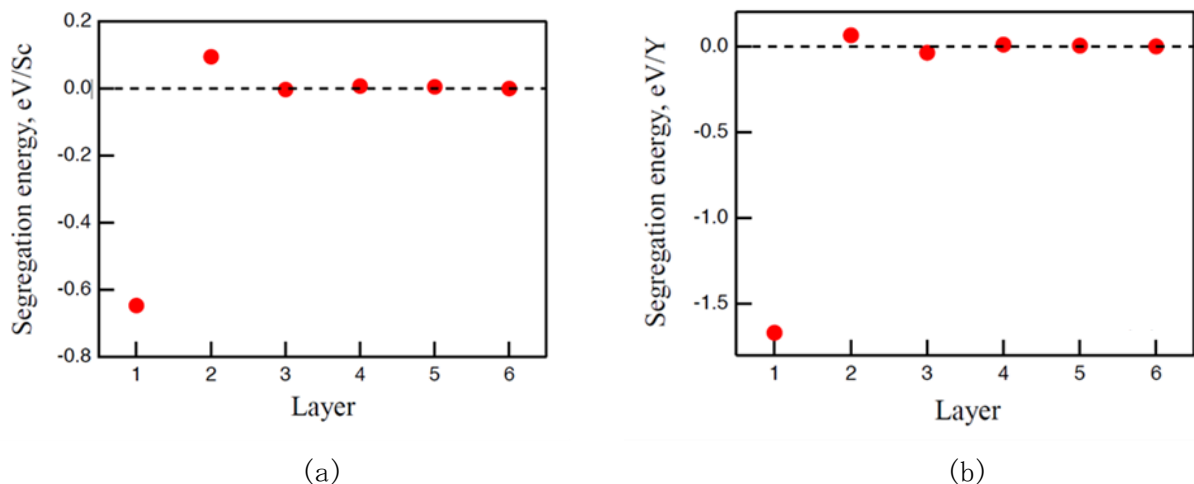
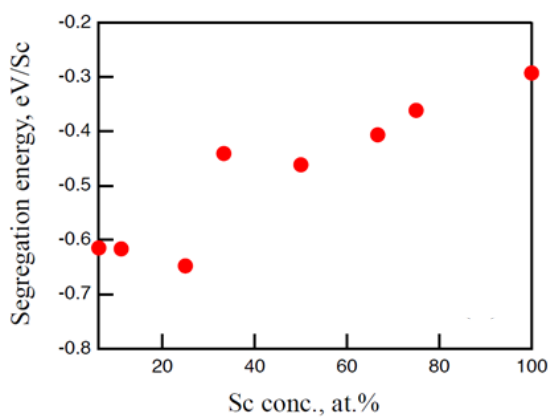
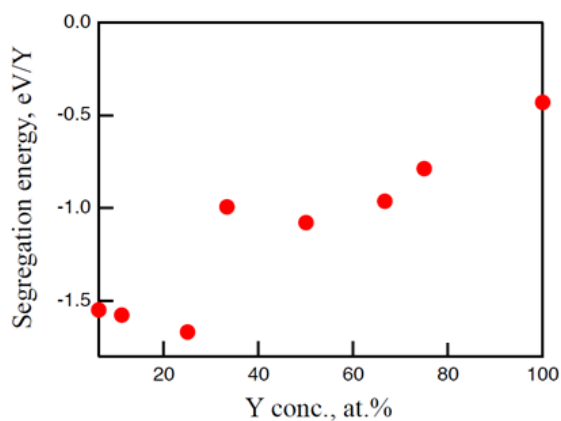


図14 (a)スカンジウム、(b)イットリウムの偏析エネルギーの計算値[5]。



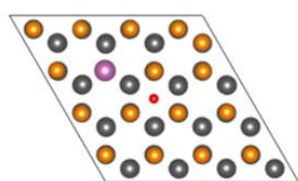
(a)



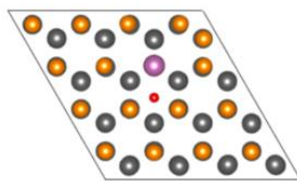
(b)

図15 (a)スカンジウム、(b)イットリウムを試料表面における偏析エネルギーの濃度依存性[5]。

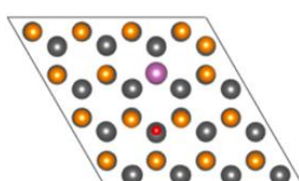
Sc-segregated surface:



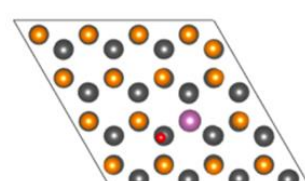
fcc1 site: -5.74 eV



fcc2 site: -5.86 eV

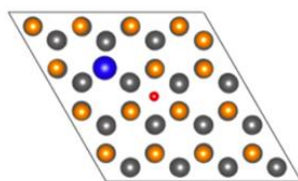


hcp1 site: -5.44 eV

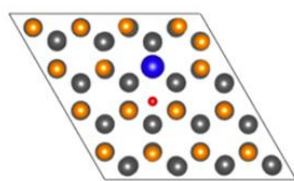


hcp2 site: -5.60 eV

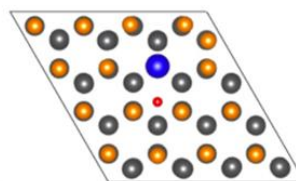
Y-segregated surface:



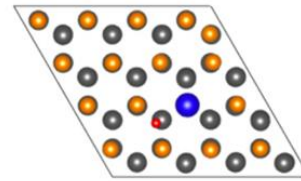
fcc1 site: -5.66 eV



fcc2 site: -5.73 eV



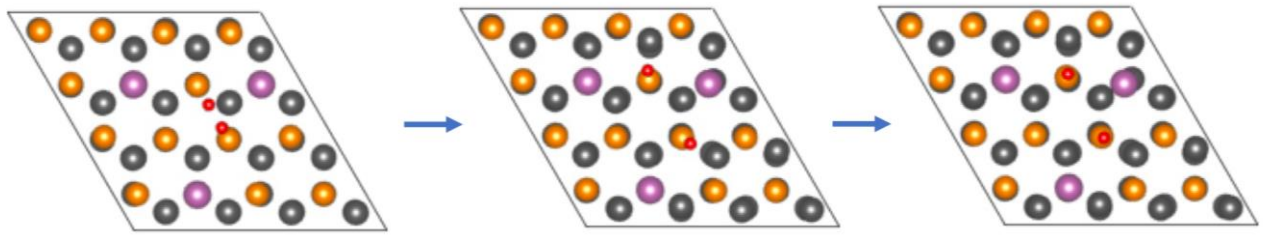
(hcp1 site):
※initial hcp1
shifts to fcc2.



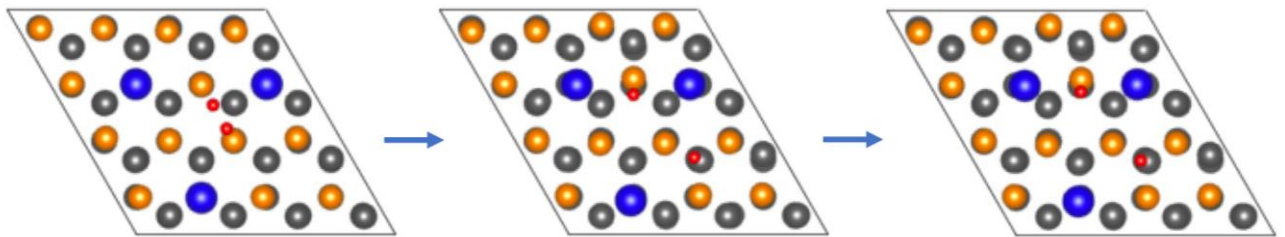
hcp2 site: -5.51 eV

図16 チタン表面での酸素の吸着エネルギーに対する置換位置依存性[5]。

紫がスカンジウム、青鹿イットリウム、オレンジが表面のチタン、灰色が下層のチタン、赤が酸素を表す。



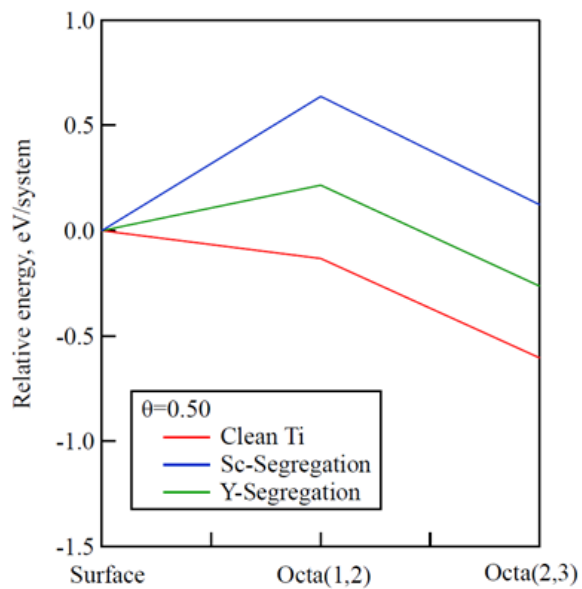
(a)



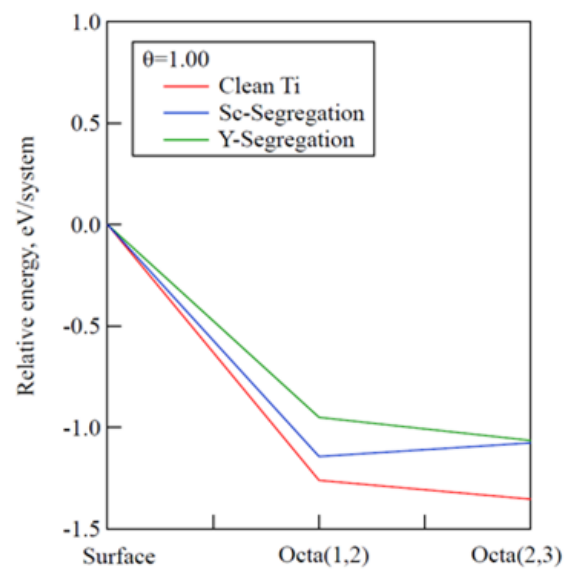
(b)

図17 チタン表面上での酸素分子のイオンへの分解反応の計算結果[5]。

(a)スカンジウム添加材、(b)イットリウム添加材。



(a)



(b)

図18 チタンの1層と2層の中間層、2層と3層の中間層に酸素を供給した場合の系のエネルギー変化[5]。(a)は酸素が50%表面を覆っている場合、(b)は100%酸素が表面を覆っている場合。

⑤新規耐熱・耐酸化チタン合金の創製

耐酸化性を向上させるアルミニウム、ニオブ、ジルコニウム、シリコンとともに、希土類元素のスカンジウムを添加した合金をTi-10Al-2Nb-2Zr-0.2Si-Sc作製し、酸化試験およびクリープ試験に供した。ここでは、熱処理条件を変えた2種類の試験片を作製した。これは等軸粒を有する1073 K、3時間急冷材と、ラメラ組織を有する1273 K、3時間空冷材である。スカンジウムは、0.001、0.1、1 wt.%とし、以下ではそれらをM1、M2、M3合金と称する。組織は図19に示した通りである。酸化試験は1023 K、大気中で実施した。その結果を他の実用合金と比較した結果を示す(図20)。希土類元素を含まないチタン合金よりも酸化が生じやすいことが明らかとなった。スカンジウムを含有し、多元化したことにより、その効果が弱まっていることから、元素間での相互作用が考えられる。

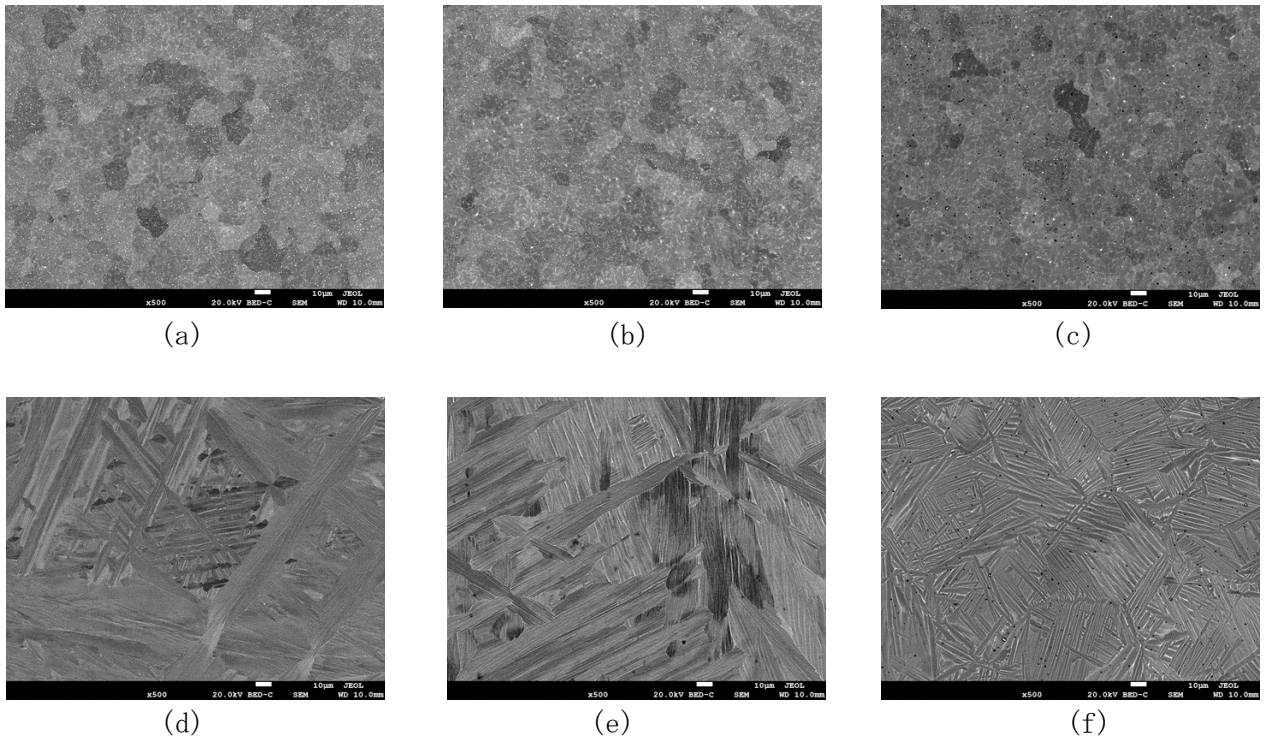


図19 (a、d)M1、(b、e)M2、(c、f)M3合金の組織。上段1073 K急冷材、下段1273 K空冷材。

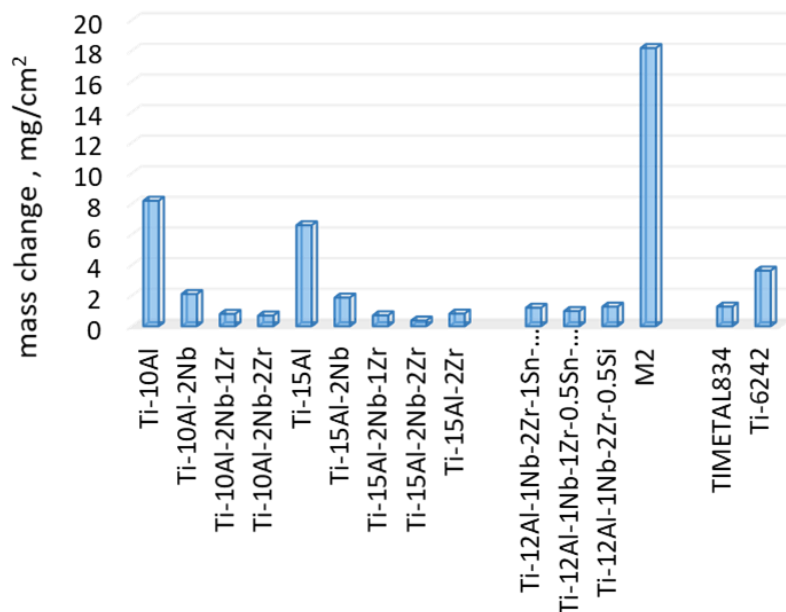


図20 実用合金とM2合金の酸化量の比較。

クリープ試験結果は図21に示す。図中の青線が等軸粒を有する1073 K急冷材、赤線がラメラ組織を有する1273 K空冷材である。どの組成においても、1073 K急冷材よりも1273 K空冷材でクリープ寿命が格段に増加した。また希土類元素の添加における特徴としては、まだ1273 K空冷材は全て未破断であるが、1073 K急冷材においては破断伸びが100%を超えることが分かった。希土類元素を含まない場合、破断伸びは70%程度であることから[6]、希土類元素を添加することで、延性が3割向上した。クリープ寿命に関しては、等軸粒では希土類元素を添加していない合金と比較して、クリープ寿命の向上はみられなかった。しかしながら、1273 K空冷材では、クリープ寿命が1073 K急冷材と比較して1桁以上も向上した。また、図22に示すようにクリープ速度も1桁ほど低下しており、ラメラ組織を得ることで、クリープ特性が格段に向上することが明らかとなった。また図22では、現行の耐熱チタン合金であるIMI834のクリープデータ[11]を併せて示した。この

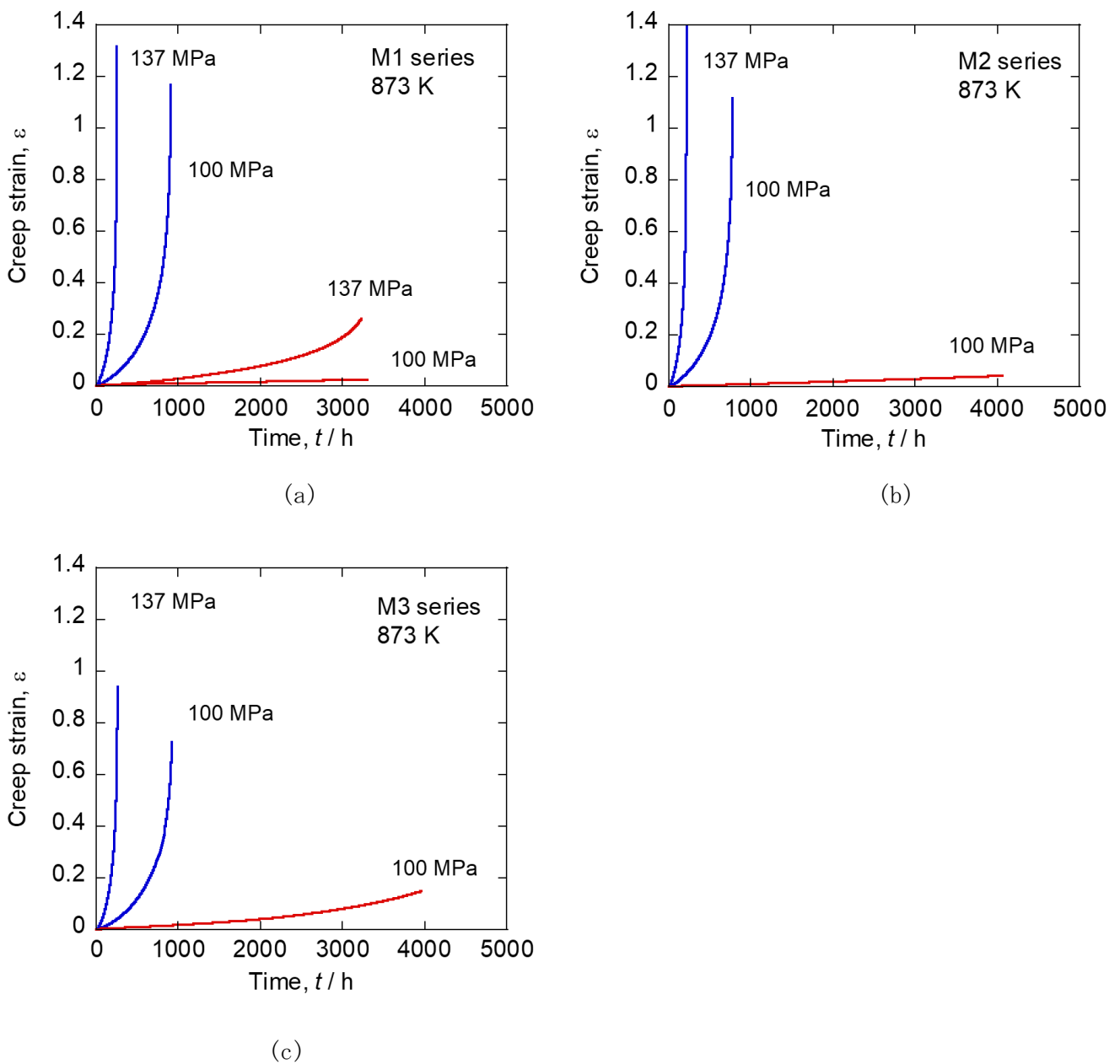


図21 (a)M1、(b)M2、(c)M3の873 Kにおけるクリープ曲線。
青色が1073 K急冷材、赤色が1273 K空冷材のデータである。

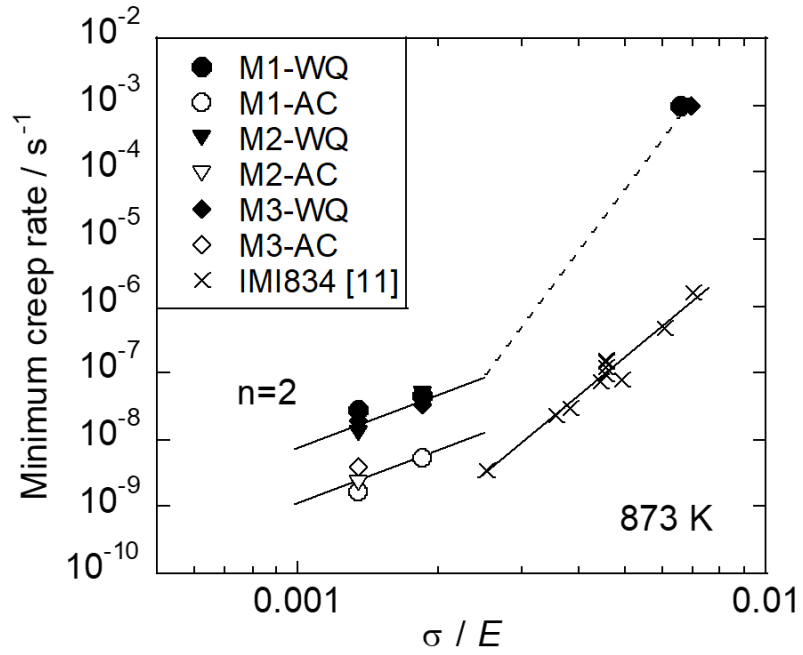
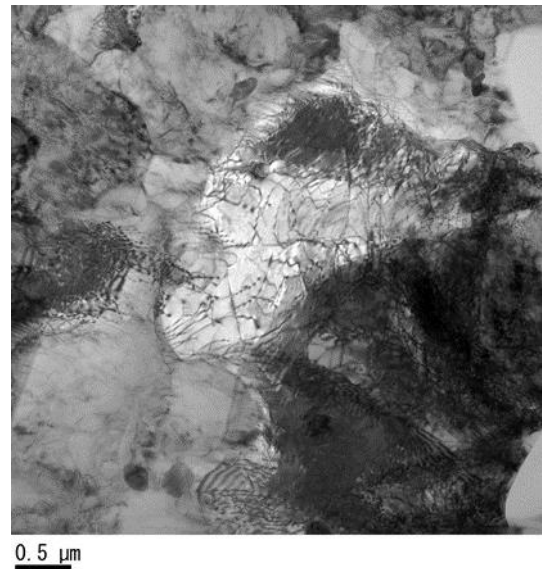


図22 1073 K急冷材 (●)、および、1273 K空冷材 (○) のクリープ速度とヤング率で規格化した応力の両対数プロット。

合金は、M合金とは異なり、15%程等軸 α 粒を有したbi-modal組織であった。同様の組織間での比較ではないが、熱処理により現行の耐熱チタン合金のクリープ特性に近づいてきたことが分かる。今後、組織の最適化を行なっていくことで、クリープ特性が向上するか更なる実験が必要であることが分かった。粒界変形量の調査や、図23に示すM合金のクリープ中の転位の観察からも明らかのように、結晶粒内の転位運動を阻害することが重要である。



(a)



(b)

図23 等軸粒を有する(a)M1合金および(b)M3合金の転位組織。873 K、137 MPaの試験後。

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本研究においては、疲労特性を迅速に評価する方法として、応力振幅に応じて材料から発生する赤外線を観察することで、疲労限度を1日、かつ、試験片1本で評価する赤外線サーモグラフィ法をチタンに適用させた。一般的な疲労限度の取得には、疲労試験を年単位で実施しなければならないが、本法の適用により大幅に信頼性評価時間を短縮できる可能性を見出した[2、3]。またチタンのみならずチタン合金へ適用することで、疲労限度線は既存則では対応できず、またチタンとチタン合金でも式が異なることが明らかとなり、チタン系材料の信頼性向上に大きく貢献した。またチタンの酸化をシミュレート可能なモデルの構築に成功し、金属表面上での酸素の振る舞いについても扱えることが示された。この手法は、今後酸化を扱う計算において基礎となる知見を示したこと、さらに、計算により酸化試験を行なえる可能性を示したことから、この計算手法は学術的価値が非常に大きい。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

上述した疲労限度の迅速評価、および、酸化シミュレーションは今後産業界において、特性評価法として確立されると考えられる。前者においては、材料の疲労特性期間を年単位から日単位まで圧縮することが可能であるため、新材料のスクリーニングにも利用可能である。さらには、データ取得の迅速化に伴い、疲労特性のデータベース化を促進され、機械学習などに用いる学習データ取得において2桁以上の時間的短縮が見込まれる。

また酸化シミュレーションにおいては、添加元素を変えることで、酸化の機構がそれぞれで異なることが明らかとなり、また実験を再現できていることから、今後、新合金開発等において、事前に効果を考察できるようになり、実験や資源の使用量を削減できると期待できる。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

アウトリーチ活動としては、物質・材料研究機構が主催で行なったNIMS WEEK 2019において、ポスター活動を行なった。同催事においては、近隣の一般の方も参加しており、成果の一つであるチタンの疲労限度線図の工業での活用方法や疲労限度の迅速に評価する利点などについて紹介した。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

該当なし

5. 2 経費の効率的執行

該当なし

6. まとめ、今後の予定

チタンの基礎的な静的、動的強度の関係性が影響を与える信頼性評価基準を新たに構築し、600℃で安定的に使用可能な新規チタン合金の創製を目的とした基礎研究を実施した。これにより、チタンおよびチタン合金の疲労限度線図に新たな疲労限度線を追加することに成功し、既存則と比較して非破壊領域が3割減少することを示した。しかしながら、チタンとの原子サイズ差がアルミニウム等よりも大きい希土類元素により強度が低下することが明らかとなった。これは、一般的な固溶強化理論[7、8]で示されるような原子サイズ差に起因した強化は示さなかったことを意味する。これにより、実空間による既存の固溶強化理論[9]ではなく、軟化も扱える理論が必要であると考えられる。そこで今後は、金属の強度論を電子状態にまで落とし込み、それを用いた固溶強化式を新たに構築するように力学理論を発展させる。チタンを例にとると、固溶元素の添加による底面と柱面の臨界せん断応力（CRSS）比の変化や、チタンに対して原子サイズ差が大きいスズが、小さいアルミニウムの1/4程度の強化量しかないことは既存則では説明できない。しかしスズとアルミニウムの固溶によるチタンの電子状態変化は似通っている。またチタンのバンド構造から、 Γ -A間で電子密度が低く、底面間で共有結合性が高いことが知

られている[10]。ここにアルミニウムやスズを添加した場合、 Γ -A間に電子が充当され、共有結合性が小さくなり、底面すべりの易動度が上昇する傾向にあり、これは底面と柱面のCRSS比の変化とも傾向が合致している。したがって、電子状態を考慮した力学理論を構築することで、チタンの強化を理論的に推定可能になると考えられる。

また酸化に関しては、第一原理計算を用いて酸化シミュレーションを可能にする計算手法を開発した。酸素との親和性が高い希土類元素においては、その近傍で酸素が表面吸着するものの、チタン内への酸素の侵入を抑制する効果があることを明らかにした。さらに希土類元素間での耐酸化性の比較を実施した結果、実験結果と計算結果が一致し、計算シミュレーションの有用性を示すことに成功した。今後、本計算手法を活用することで、酸化に対する元素の効果が明確に示されるようになり、耐酸化性の高い添加元素が効率的に探索されると考える。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	1
学会発表	5
展示・講演	0
雑誌・図書	0
プレス	0
その他	0

(2) 知的財産権等の状況

該当なし

(3) その他特記事項

該当なし

参考文献

- [1] M.P. Luong: Mech. Mater., 28, 155-163, 1998.
- [2] T. Matsunaga, N. Nagashima, T. Nojima, S. Sugimoto, Matec. Conf., 321, 04010, 2020.
- [3] T. Matsunaga, N. Nagashima, S. Sugimoto, Mater. Trans. 62, 738-743, 2021.
- [4] 北嶋具教、御手洗容子、まてりあ、55、370-376、2016.
- [5] R. Sahara, Preparation.
- [6] K. Shimagami, T. Ito, Y. Toda, A. Yumoto, Y. Yamabe-Mitarai, Mater. Sci. Eng. A, 756, 46-53, 2019.
- [7] T. Uesugi, K. Higashi, Comp. Mater., 67, 1-10, 2013.
- [8] 竹内伸、鉄と鋼、1、69-83、1955.
- [9] J.C. Williams, R.G. Baggerly, N.E. Paton, Metall. Mater. Trans. A, 33, 837-850, 2002.
- [10] R. Sahara, S. Emura, K Tsuchiya. J. Alloy. Com., 634, 193-199, 2015.
- [11] Z. Abdallah, K. Perkins, S. Williams, Mater. Sci. Eng. A, 550, 176-182, 2012.