

電子論に基づいた チタン合金の固溶強化理論

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

准教授 松永哲也

目次

I.	研究の概要	3
I. 1.	研究背景	4
I. 2.	実験方法	6
I. 3.	電子状態と変形双晶	8
I. 4.	電子状態と臨界分解せん断応力	14
I. 5.	結論	15
II.	研究の成果	17
III.	総括と今後の展望	19
IV.	謝辞	21

I. 研究の概要

I. 1 研究背景

本研究では構造用金属材料を対象として、既存材料にはない力学的特性を付与した革新的機能を有する未来材料の創出を目指すために、金属材料特有の電子状態を制御することで力学的特性を自在に制御する新しい合金設計理論を確立することを目標としている。紀元前 8 千年から 7 千年頃の銅時代に始まり、紀元前 3 千年頃からの青銅器時代以来、人類は第 2 元素などの固溶を伴う金属、合金とともに発展をしてきたが、新規合金設計において、事前に正確な強度予測が不可能なため、未だに絨毯爆撃的な研究を余儀なくされる。これは、例えば、金属の基本的な強化法である固溶強化において、既存則（Friedel 則、Labusch 則）に示される添加元素と母相との原子サイズ差で強化量を評価できない系が散見され [1]、既存の知見では、力学的特性にかかわる物理を正確に理解できていないことに起因する。航空宇宙分野としては、Ti に対する Al と Sn の固溶強化がその具体例に当たる。Ti に Al や Sn を添加した合金は、これまでロケットモータケース、ロケットエンジン用ターボポンプ、燃料タンク等に利用されてきた。しかしながら、原子サイズ差が Al よりも大きい Sn は、Al の 1/4 程度の強化量しか示さない[2]。これは既存則に則った合金設計では、力学的特性を予測できていないため、評価が必須であることを意味する。そこで本研究では、金属材料の基礎的な強度を生み出している固溶体に着目し、固溶体を形成することで生じる強化や変形機構の変化に焦点を当てた。そこで力学的特性の主要因である転位運動の開始応力（つまり臨界分解せん断応力（CRSS））や変形双晶の活動頻度、塑性能が決定される物理現象を新たな視点で紐解くことを研究目的に定めた。これにより、金属材料の力学的挙動を電子状態（フェルミ面、電子分布等）と関連付け、固溶強化を含む金属材料強度の理論式を電子レベルから新たに提案するとともに、電子状態制御により金属材料の力学的特性をチューニングするという実空間上の既存手法にない新しい合金設計理論を開発することを念頭に置いている。

これまでの宇宙用構造材料は主に 1 AU 程度の宇宙開発を主目的として使用されているため、地上環境での特性が設計に反映されることがある。しかしながら、火星・木星圏といった深宇宙探査 (>1 AU) や人類の起源調査を目的とした月極域探査を、JAXA を含め各国の宇宙機関が連携体制を構築する中で、今後の宇宙機は 40 K 以下という極低温で常時使用されることが想定される。このような極低温においては、一般的に、金属材料の強度は向上するものの延性が低下するため、もしくは、延性脆性転移温度（DBTT）を下回り金属材料が脆性的に破壊する恐れがあるため、極低温でも十分に延性があり高比強度な金属材料が宇宙分野で望まれている。現在、極低温用途としては、オーステナイト系ステンレス鋼、固溶強化型 Ni 基合金、Al 合金が使用されている。しかし、前者 2 種は密度が高く、宇宙機の重量増加を招き、後者は軽金属に属するが、強度は低く、比強度を比較した場合、固溶強化型 Ni 基合金とさほど変わらない。そこで注目されるのが Ti 合金である。図 1 は上記材料種の強度延性バランスを比較した図で

あり、Ti 合金の優れた比強度が示されている。ただし、延性はステンレス鋼や固溶強化型 Ni 基合金の 1/3 程度となっており、Ti-6Al-4V や Ti-5Al-2.5Sn 等の $SS \cdot EL=3500 \text{ MPa}\%/\text{g}/\text{cm}^3$ という強度延性バランスはステンレス鋼等と比較して劣っている。その一方で、純 Ti は室温における同バランスは劣るものの、極低温ではステンレス鋼等を凌駕する。したがって、純 Ti が極低温で延性が向上する要因を特定し、その機構を応用した Ti 合金は、深宇宙探査機の主要構造材料となる。

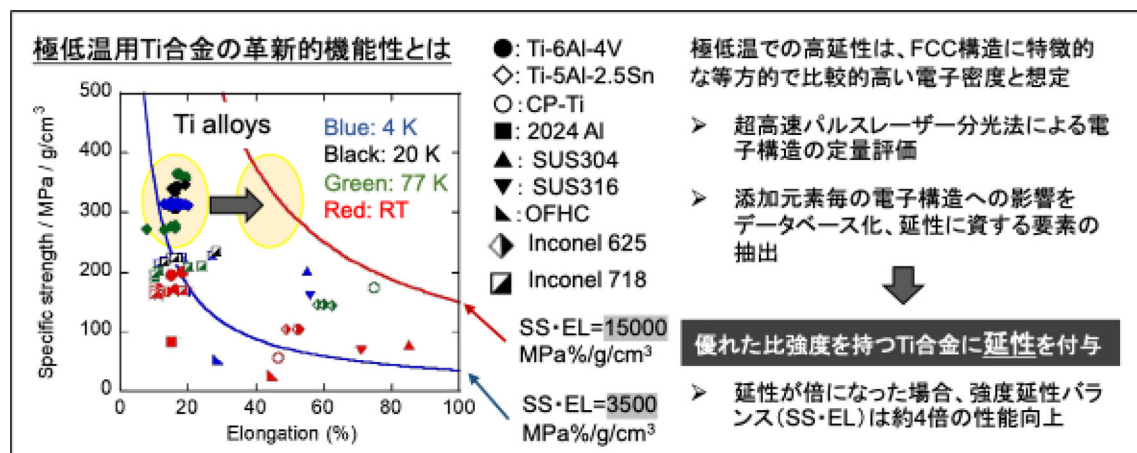


図 1 各金属材料における極低温領域から室温までのデータを用いた強度延性バランス [3、4]。高比強度の Ti 合金に極低温延性を付与し、優れた強度延性バランスを示す未来材料の開発を宇宙用の出口とする。

そこで本研究では、純 Ti のほかに、強度延性バランスが優れるステンレス鋼、極低温で同バランスが向上する固溶強化型 Ni 基合金、FCC 構造を有するハイエントロピー合金[5]、さらに極低温では DBTT 以下となり脆性的な破壊を示す BCC 金属を対象とし、幅広く金属の電子状態と力学的特性の関係性を調査することで、極低温における強度延性バランスに優れる金属材料が持つ材料的特徴を抽出する。極低温においても延性が向上する主な変形様式は、転位運動とともに活発に活動する双晶変形と報告されている[5]。このような変形を示す金属の特徴は、FCC 構造を有し、低い積層欠陥エネルギー (SFE) を示すこととされてきた。しかし、同構造、同 SFE を示すステンレス鋼 (図 1 中の▲、▼) と Cu (図 1 中の■) の特性の差を説明できない。さらに、FCC 構造であっても、極低温で脆化する金属と延性が向上する金属が存在する。つまり、強度延性バランスや相反する特性を生み出す材料的特徴を抽出するためには、これまで利用してきた実空間とは異なる空間を用いる必要性が感じられる。

そこで本研究が着目するのが、波数空間とセラミックスや半導体にはない金属材料特有のフェルミ面や電子分布等の情報を含む電子状態である。電子状態と力学的特性の関係性の例に、最密六方 (HCP) 構造を有する Ti と Mg の転位運動が生じやすいすべり

系の差異が挙げられる。図 2 に示したように、各金属のすべり系に対応したフェルミ面が形成されており、HCP 構造を持つ金属のすべり系の違いは結晶構造の軸比（実空間）ではなく、フェルミ面（波数空間）に起因する可能性が非常に高い。したがって、強度延性バランスが優れ、かつ、極低温で同バランスが向上する固溶強化型 Ni 基合金等の電子状態を参照し、その特徴を抽出することで、極低温用高比強度 Ti 合金が目指すべき電子状態の設計・探査指針を構築する。そして、電子状態制御により、Ti 合金の延性を倍にすることが可能となれば、強度延性バランス（SS・EL）が 3500 MPa%/g/cm³ から 15000 MPa%/g/cm³ と 4 倍程度向上することになり、既存 Ti 合金に付与されていない革新的機能（極低温延性）を有する Ti 合金の創出が想定される。

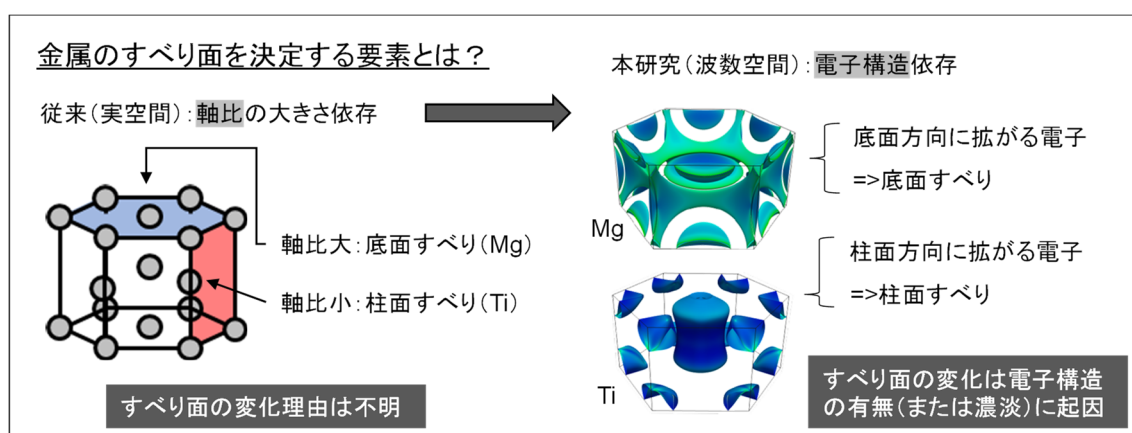


図 2 すべり系とフェルミ面形状の対応。Ti であれば、実空間上の柱面すべり系に対応して、柱面方向（Γ-A 方向）にフェルミ面が形成されている。

また、Ti であれば医療用インプラント材料の特性を調整することが可能となる。現在、Ti 系歯科用インプラント材料は術後 5 年で 10.4%もの破折事例が報告されている[6]。破折が生じた場合、再手術が必要となり、患者に経済面、心理面に大きな影響を与えるため、力学的特性の優れる Ti 合金が医療分野で切望される現状にあることを奥羽大学川鍋仁教授から個人的に伺っている。また、力学的特性をチューニングするという観点において、個人の骨と合致した特性を材料に付与することで個別化医療の促進が期待されるなど、金属材料の新規特性の探索により、金属材料の適用範囲の拡大も期待される。

I. 2 実験方法

初めに本研究では、光物性分野で特性評価に用いられる近または中赤外レーザー（テラヘルツ光）を利用した超高速パルスレーザー分光を実施する。本手法では、レーザー光による強電場により励起された非線形光学応答である高次高調波の偏光依存性（材料を中心に考えた場合は、結晶方位依存性）やスペクトル強度から金属の電子状態を計測、

評価する。そして強度および延性データと電子状態を関連づける。

金属材料の力学的特性を、電子状態を用いて数式化するために、本事業では極低温で高延性を生み出す金属材料の電子状態の抽出とその定量評価法に焦点を絞る。そして、Ti を対象とした科学研究費助成金のテーマと合わせ、本研究において、波数空間を活用した新しい合金設計理論を確立することを目論むとともに、金属の力学的特性が電子の振る舞いによって支配されていることを世界で初めて示すために、近、中赤外パルスレーザーによる超高速パルスレーザー分光を実施することで、各金属材料の電子状態を計測、評価する。レーザー光源においては、近赤外用の波長は 1030 nm、中赤外用は波長 800 nm の光を 2 台の光パラメトリック増幅機により 2 つの近赤外光へと波長変換し、この差周波をとることで波長制御する。試料に照射するレーザー波長は、光の反射率を事前にフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) で調査し、反射率の低い領域で実施する。ただし、波長が長い方が光子に導入するエネルギー量が小さいため、電子のバンド間遷移を抑制できると考えており、可能な限り長波長側を利用することとする。そして、誘起された高次高調波の結晶方位依存性を取得する。得られた高次高調波の強度をバンド内電流モデル[8]を使用することで定量評価する。これは、金属材料である TiN において観察された高調波がバンド内電流を再現したことに起因する。そこで、式 (1) に示すバンド内電流量 j を各金属材料のすべり系毎に算出する。

$$j_{ra}(t) = 2e \int_{BZ} dk [f(E, k) - f(0, k)] v_g(k) \quad (1)$$

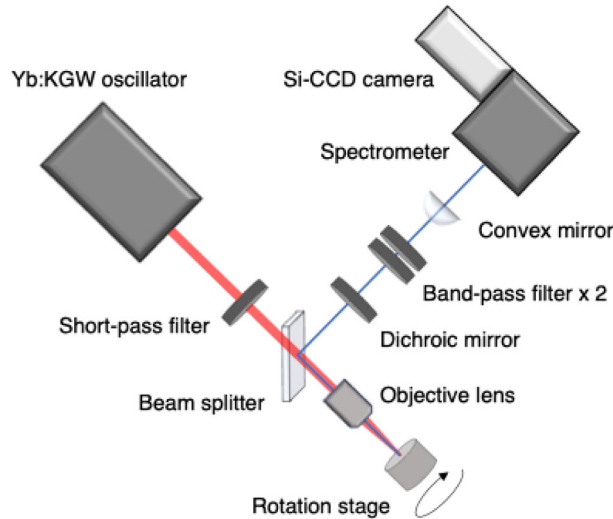


図 3 本研究において使用した光学系の概略図。Yb:KGW オシレータより近赤外光を発し、対物レンズにより集光することで高強度光電場を試料に印加する。これにより高次高調波が発生し、ビームスプリッタ、バンドパスフィルター等を光路に設置することで、所望の高次高調波を分光器へと導いた。

ここで、 $v_g(k)$ は電子速度、 $f(E, k) - f(0, k)$ は電子分布変化量を示す。また電子速度は、バンド構造の形状から算出する（式（2））。

$$v_g(k) = \frac{\partial}{\partial k} \sum_{i=1}^n \frac{A_i a}{\hbar} \sin(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{k}) \quad (2)$$

同形状を $\cos$ 型で近似し、その変化率を上式に代入する。ここで、 $\mathbf{A}_i$ はベクトルポテンシャル、 a は格子定数、 $\hbar$ はディラック定数、 $\mathbf{a}_i$ は格子ベクトル、 $\mathbf{k}$ は波数ベクトルを表す。

I. 3 電子状態と変形双晶

まず、チタンでみられる変形双晶について、実空間を用いて整理する。チタンでは表 1 に示した変形双晶が実験的によく観察されている。特に、(0001) 面に対して負荷応力をかけた場合に観察されることが多く、同面に引張応力を負荷した場合は、(10 $\bar{1}2$) 双晶、圧縮応力を負荷した場合は、(11 $\bar{2}2$) 双晶とされている[10]。(11 $\bar{2}2$) 双晶では、シャッフリングする原子の数が (10 $\bar{1}2$) 双晶の場合よりも少ないところに特徴があり、せん断成分が比較的強い双晶であると言える。この双晶の模式図を図 4 に (10 $\bar{1}2$) 双晶とともに示すが、(11 $\bar{2}2$) 双晶では双晶方向に沿った原子の移動がみられるのに対し、(10 $\bar{1}2$) 双晶では双晶方向とは一致しない原子の運動が多数みられる。ここで、シャッフリングは非せん断成分を含んだ原子運動として定義している。

表 1 チタンでみられる変形双晶の双晶要素、せん断ひずみ量、全体の原子数に対するシャッフリングが生じる原子の割合。橙色で示した双晶が実験的によく観察される変形双晶であり、せん断ひずみ量が小さく、またシャッフリングの割合が低い双晶が選択される傾向にあることが分かる。また最密六方構造を有するその他の金属では、軸比に応じて、観察される変形双晶、および、符号に下記表からの差異が生じることに注意が必要である。

種類	双晶要素				せん断ひずみ量	Shufflingする原子の割合
	K_1	h_1	K_2	h_2		
引張双晶	(10 $\bar{1}2$)	[$\bar{1}011$]	($\bar{1}012$)	[10 $\bar{1}1$]	0.174	3/4
	(11 $\bar{2}1$)	[$\bar{1}126$]	(0001)	[11 $\bar{2}0$]	0.630	1/2
圧縮双晶	(10 $\bar{1}1$)	[10 $\bar{1}2$]	($\bar{1}013$)	[$\bar{3}03\bar{2}$]	0.099	7/8
	(11 $\bar{2}2$)	[11 $\bar{2}3$]	($\bar{1}124$)	[22 $\bar{4}3$]	0.219	2/3
	(11 $\bar{2}4$)	[22 $\bar{4}3$]	(11 $\bar{2}4$)	[11 $\bar{2}3$]	0.219	Unknown

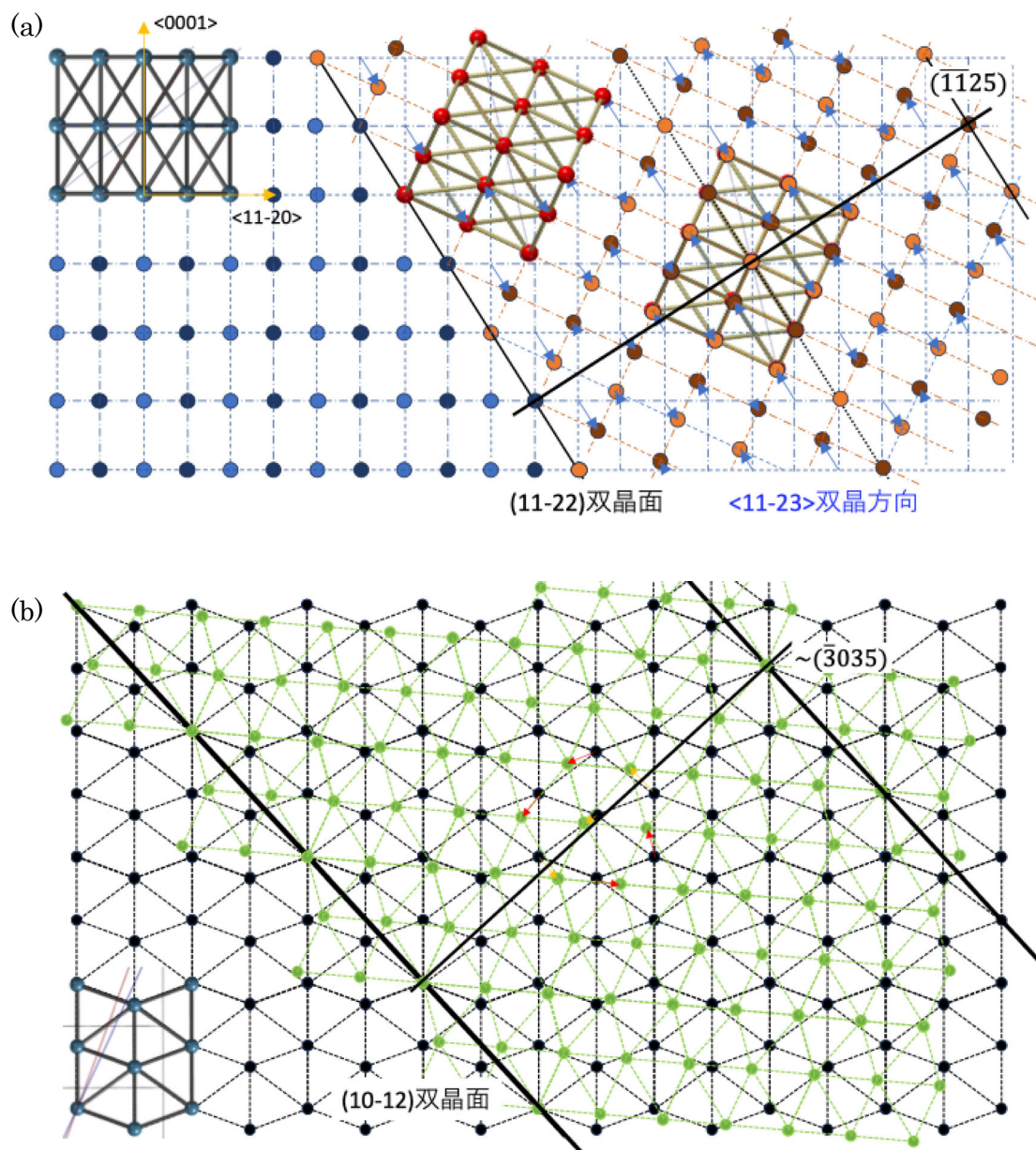


図4 (a) $(11\bar{2}2)$ 圧縮双晶、(b) $(10\bar{1}2)$ 引張双晶の模式図。

ここで、変形双晶が形成される試験において、結晶がどのように変形していくか考察する。 $(11\bar{2}2)$ 双晶の場合、紙面上下方向から、つまり (0001) 面に対して、応力を負荷すると、同結晶面の面間隔は減少し、一方で、弾性論より応力負荷方向に対して法線ベクトルが垂直になる $(11\bar{2}0)$ 面は引張応力が作用するため、同面の面間隔は増加する。この力学的条件下において、重要なのが、双晶形成とともに (0001) 面、および、 $(11\bar{2}0)$ 面に変化する $(22\bar{4}3)$ 面、および、 $(33\bar{6}20)$ 面の面間隔である。これらの面は、 (0001) 面、 $(11\bar{2}0)$ 面に対して平行であるとともに、面間隔がおおよそ $1 : 7$ と整数比に近い値を示すためであり、導入されるひずみによって結晶面を変化させると考えられる。実際

に、単純な弾性論より、これら 4 つの結晶面の面間隔が、負荷応力の増加に応じて変化する様子を図 5 に示した。

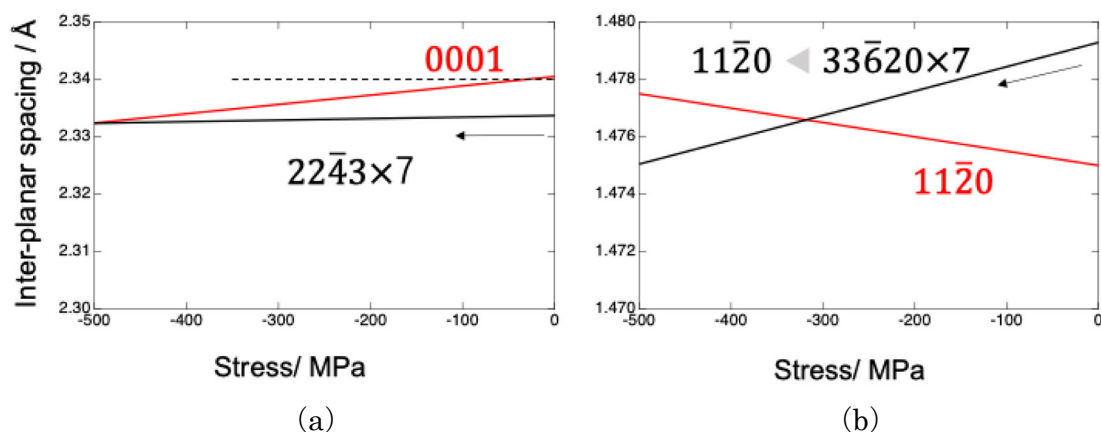


図 5 (0001) 面に対して圧縮応力を負荷した場合の (a) $(22\bar{4}3)$ 面、および、(0001) 面、(b) $(33\bar{6}20)$ 面、および、 $(11\bar{2}0)$ 面の面間隔の変化。ここで、 $(22\bar{4}3)$ 面、および、 $(33\bar{6}20)$ 面の面間隔は 7 倍にしてある。応力の軸においては右側に 0 MPa を設定したため、圧縮試験を想定した場合、面間隔の変化は右から左へと進むことになる。また、これらの値は全てが弾性領域にあるとして評価していることに注意する。

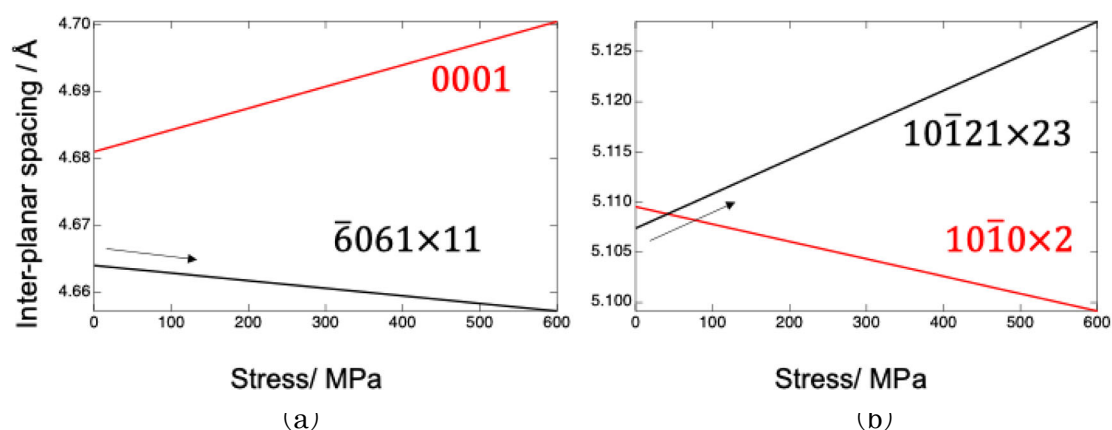


図 6 (0001) 面に対して引張応力を負荷した場合の (a) $(60\bar{6}1)$ 面、および、(0001) 面、(b) $(10\bar{1}21)$ 面、および、 $(10\bar{1}0)$ 面の面間隔の変化。これらの値は、全てが弾性領域にあるとして評価していることに注意する。

特に、図 5 (b) から明らかなように、圧縮応力が 300 MPa 程度負荷された場合、面間隔が入れ替わり、 $(33\bar{6}20)$ 面から $(11\bar{2}0)$ の面へ変化する方が結晶として利得が高いと考えられる。 $(22\bar{4}3)$ 面から (0001) 面への変化もより高応力域でみられるが、前

者の結晶面の変化が主体的に生じることで、後者の変化が付随的に生じるものと考察した。同様に、 $(10\bar{1}2)$ 双晶についても計算した結果を図 6 に示す。この場合は、 $(10\bar{1}21)$ 面から $(10\bar{1}0)$ 面への変化が 50 MPa という低い応力で生じることから、この結晶面の変化が主体的であると考察される。また、チタンにおいて 50 MPa は弾性限以下であることから、 $(10\bar{1}2)$ 双晶は比較的容易に形成されると思われる。実際に、 $(10\bar{1}2)$ 双晶の臨界分解せん断応力は、 $(11\bar{2}2)$ 双晶よりも低いことが報告されており[11]、本考察で得られた傾向と一致している。

そこで、各双晶において予想される原子運動を示した模式図を図 7 に示した。双晶形成時に指数が変化する結晶面に対して、原子を移動させると、 $(11\bar{2}2)$ 双晶の場合は、教科書でも記載されている双晶方向に対して原子を移動させるのみで双晶が形成するのに対し、 $(10\bar{1}2)$ 双晶の場合は、新しい結晶面に近い原子が渦を巻くように回転しながら原子位置を変化させることで双晶を形成すると考えられる。更なる特徴としては、原子運動を生じさせている特定の結晶面が存在するという点にある。 $(11\bar{2}2)$ 双晶の場合は、 $\{11\bar{2}5\}$ 面に属する結晶面間の原子のやり取りが何え、 $(10\bar{1}2)$ 双晶の場合は、 $\{30\bar{3}5\}$ 面と思われる。これらの結晶学的特徴としては、双晶面に対して垂直という特徴があった。

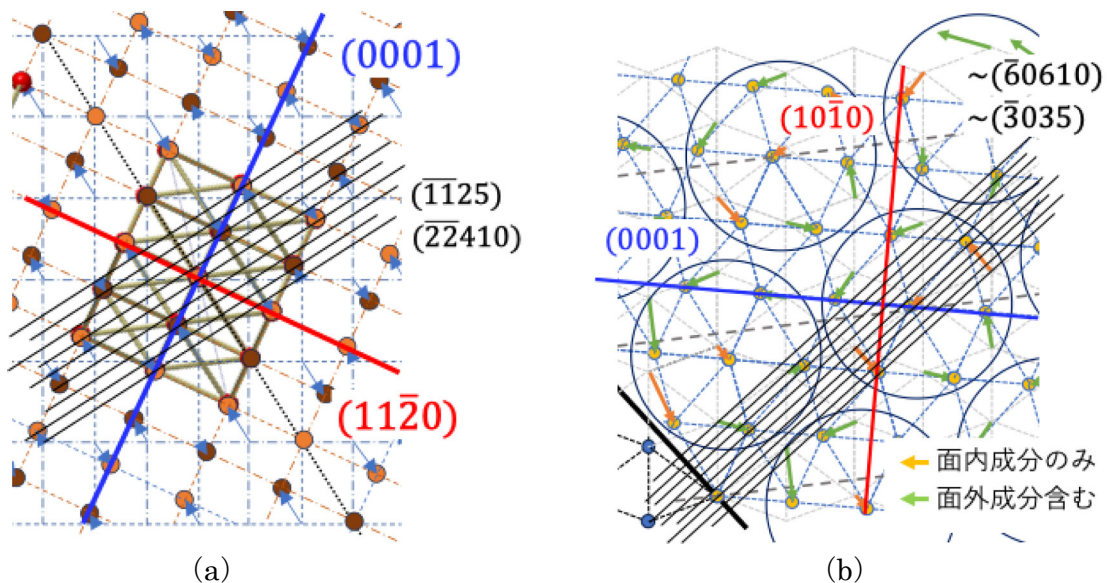


図 7 (a) $(11\bar{2}2)$ 双晶、および、(b) $(10\bar{1}2)$ 双晶形成時に発生する原子運動。主体的な結晶面を赤色で、付随的な結晶面を青色で示した。

以上で示したように、 $(11\bar{2}2)$ 双晶の場合は、 $\{11\bar{2}5\}$ 面、 $(10\bar{1}2)$ 双晶の場合は、 $\{30\bar{3}5\}$ 面に注目して、波数空間を用いて変形双晶を考察する。図 8 にチタンのバンド図と状態密度(DOS)[12]を示すとともに、注目した各結晶面を赤字で示した。 $\{11\bar{2}5\}$ 面は H-A 間、

{30 $\bar{3}$ 5}面はA-L間に位置している。これらにおいて特徴的なのは、2本のバンドが縮退している点である。ただし、状態密度が多いバンドの傾きがゼロの領域には属してはならず、同範囲において状態密度が高い(33 $\bar{6}$ 7)面(水色線)、(10 $\bar{1}$ 1)面(L点)から、それぞれ21°、13°ほど傾いていることが分かった。したがって、実空間上での解析に基づき、原子運動が生じる結晶面に着目して、エネルギー差をバンド図から読み取ることとした。この場合、(11 $\bar{2}$ 2)双晶の場合は0.74 eV、(10 $\bar{1}$ 2)双晶の場合は0.96 eVとなる。

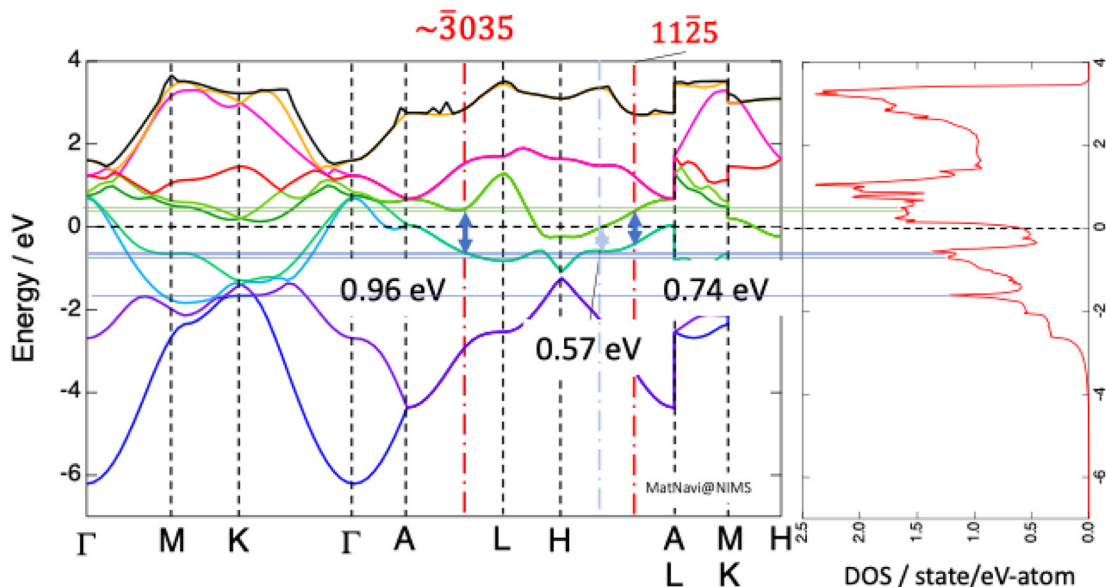


図 8 チタンのバンド図および状態密度の図[12]。{11 $\bar{2}$ 5}面、および、{30 $\bar{3}$ 5}面を赤字で示している。また同位置でフェルミ面を跨ぐバンドのエネルギー差を示した。

実験的に双晶がよく観察されるマグネシウムや銅、双晶が発生しにくいアルミニウムも同様に整理する。マグネシウムにおいては、(10 $\bar{1}$ 2)双晶、(10 $\bar{1}$ 1)双晶がみられるとの報告があり[13]、それらに注目した場合、(10 $\bar{1}$ 2)双晶においては、(40 $\bar{4}$ 7)面、(10 $\bar{1}$ 1)双晶においては、(20 $\bar{2}$ 7)面が原子運動の生じる結晶面である。これらのエネルギー差は4.18 eV、8.03 eVとなり、非常に高い値となっている。さらに、面心立方構造を有する銅とアルミニウムでは、W-L間の123面近傍に注目し、エネルギー差を読み取り、密度汎関数理論を用いた計算により報告されている双晶の積層欠陥エネルギーとの比較を行った結果を図9に示す[14-16]。この図には金、銀、ジルコニウム、ハフニウムの結果を追記したが、積層欠陥エネルギーとバンド間のエネルギー差には非常に高い相関が伺える結果となった。この図には、強磁性を示す金属は除外したが、常磁性を示す金属においては、電子状態と双晶変形の関連性を示唆する結果を得られたと考えている。またアルミニウムにおいては、回帰線から離れた値となっている。積層欠陥エネルギーが双晶発生に寄与するならば、同じ値を示す銅と同じく双晶が観察されると思われるが、

アルミニウムにおいて双晶が観察されないという実験事実と異なっている[17]。アルミニウムでは面心立方構造を有するため、変形双晶は(111)双晶となる。この時、原子交換は{11 $\bar{2}$ }面で生じることになるが、アルミニウムにおいては同面でのバンド間のエネルギー差が 10 eV 以上と非常に大きな値となっており、その他金属で示される相関関係（図 9）からは大きく外れている。よりバンド間のエネルギーが小さい（ ~ 1.4 eV）がみられる{11 $\bar{4}$ }面であれば図 9 の傾向に近づくことになるが、同面間の原子交換では双晶は形成できない。したがって、アルミニウムにおける変形双晶の抑制に関して、実空間の格子の影響以上に、電子状態の影響が顕著に現れたと考えられる。

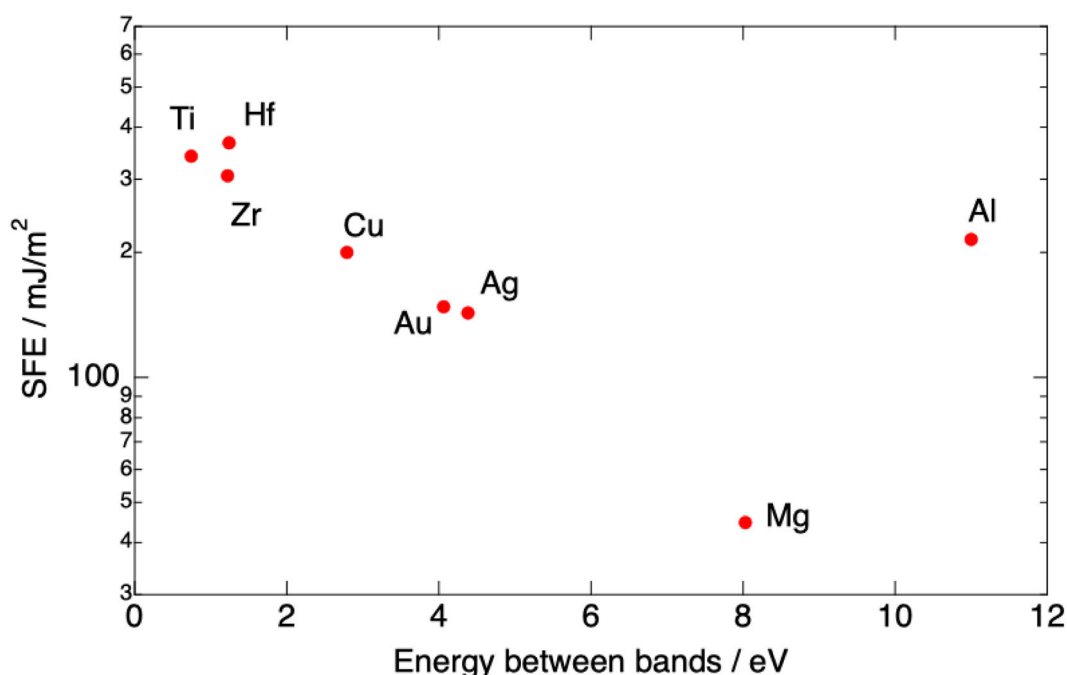


図 9 バンド間のエネルギー差と双晶の積層欠陥エネルギーとして密度汎関数理論から得られる計算値との比較。面心立方金属[14]、最密六方金属[15, 16]の値は文献値である。赤色で示した回帰直線はアルミニウムのデータを抜いた場合のものである。

以上の結果より、変形双晶に対する電子状態の影響を調査した結果、双晶要素は実空間上での結晶の対称性に起因することが考えられる。ただし、その発生を評価する指標として、変形双晶を形成する過程において、原子運動が生じる結晶面におけるバンド間エネルギーとすることで、変形双晶が生じにくいアルミニウムと双晶がよく観察される銅が同じ積層欠陥エネルギーを有するという矛盾を解決することができる。

また、チタンにアルミニウムを 2.5、5.0、10 at % 添加した固溶体に対して近赤外光を用いたレーザー照射試験をした結果、{11 $\bar{2}$ 5}面で発生する高次高調波強度の強度が低下した。これは、多光子吸収率の低下[18]と想定され、バンド間のエネルギー差がレーザーで導入される光子エネルギーから逸脱したことが原因と考えられる。この結果は、ア

ルミニウムの添加によって同面の電子状態変化を示したと言え、超高速パルスレーザー分光法が金属の電子状態変化を定量評価しうる技術であることが確かめられた。より詳細な検討は、レーザー波長を細かく変化させ、高次高調波がよく計測される光子エネルギーを正確に評価することが今後必要となる。

I. 4 電子状態と臨界分解せん断応力

次に電子状態とチタンおよびその合金の臨界分解せん断応力との関係性について述べる。本項では、中赤外光を用いたレーザー照射試験を実施し、得られるバンド内電流量とチタンとアルミニウム合金の臨界分解せん断応力（CRSS）との比較を行った。得られた結果を図 11 に示した。アルミニウム量の増加に伴い、高次高調波の強度は低下した。純チタンにおいて、その他の固溶体合金と異なる傾向を示していることが分かる。これは、高次高調波を計測したエネルギー領域における電子運動の差異と現在では考えている。図 11 では 3 次の高調波を計測したが、アルミニウムの添加によりレーザー強度と高調波の強度には理論値である 3 乗の関係から逸脱する傾向にあることが分かった。合金下により、高調波強度が飽和に達するエネルギー量を低下させたこと、飽和の形態が試料により異なったことが原因と想定され、すべての試料で比較を実施する場合、エネルギーを揃えた上で、かつ、レーザー強度と高調波の理論値との比較も必要であることが明らかになった。

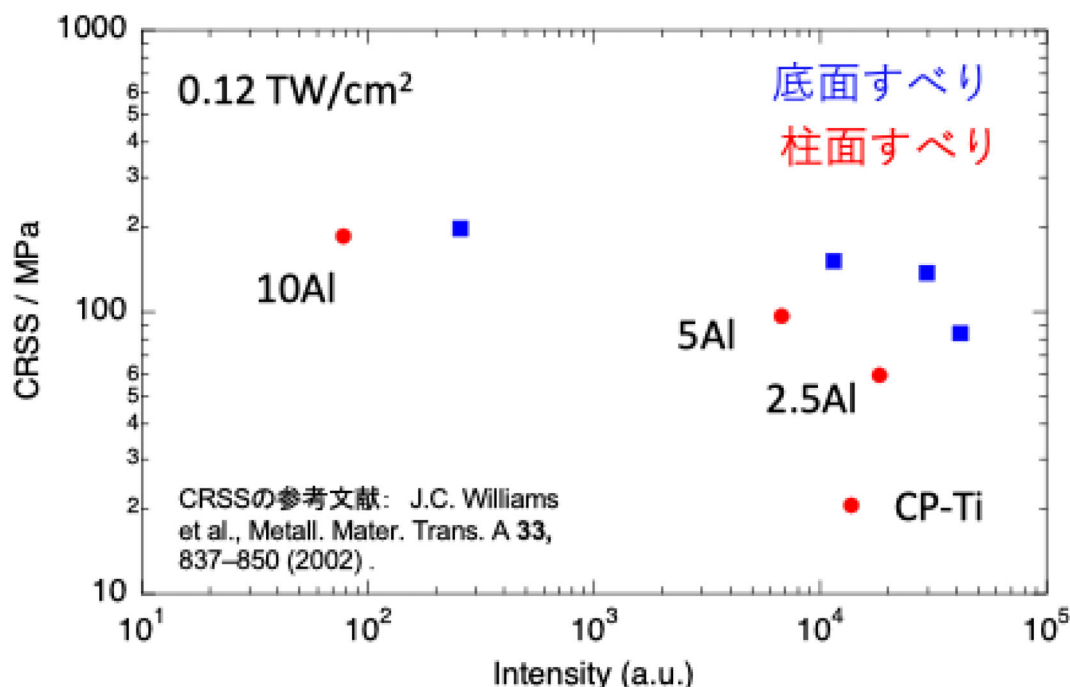


図 11 高次高調波の強度とチタンおよびチタンアルミニウム合金の CRSS[19]との比較。アルミニウム濃度が上昇するにつれ高次高調波の強度も低下する傾向にあった。

以上の結果では、CRSS と電子状態の関連性を見出すには至っていないが、レーザー照射実験の条件の見直し、および、固溶軟化を示す 0.8 at% Al のデータを追加することで、CRSS の変動に対する高次高調波の変化を明らかにし、定式化していく。

I. 5 結論

金属材料の電子状態制御により力学的特性をチューニングするという実空間上の既存手法にない新しい合金設計理論を開発することで極低温用チタン合金の開発を実施することを念頭に、転位運動および変形双晶に対する電子状態の影響について研究を実施した。特に、変形双晶は極低温環境下において延性の付与に効果が期待できると考え、金属においてどのように電子状態を形成させれば良いか考察した。

変形双晶の形成には、双晶界面に垂直な結晶面間での原子交換が発生すると考えられ、この結晶面における電子状態（フェルミ面を跨いだバンド間のエネルギー差）を SFE と比較した。この結果、片対数グラフによって直線的な関係がチタン等の金属材料において得られた（図 9）。しかしアルミニウムにおいては、図 9 に示すような関係式に則さないことが明らかとなった。これらの挙動の差異は、双晶形成時に原子交換が発生する結晶面が、双晶形成に関与できるか否かで条件分けが可能となる可能性を見出した。そのため、双晶形成においては、原子交換が生じる結晶面を双晶面と垂直な結晶面にしないことが望ましいと考えられる。そのため、今後は固溶元素を導入し、電子状態変化を系統的に調査することで、双晶発生の有無を任意に制御できるか確認していく。

また転位運動においては、CRSS と非線形分極の大きさ間で相関がある可能性が示された。しかしながら、高次高調波の強度でみられる飽和傾向が試料および結晶方位で異なるため、飽和の生じない低エネルギー領域における試験が必要と思われる。そのため、こちらにも引き続き研究を実施し、実験条件の見直しとともに、転位運動に対する電子状態の影響を明らかにしていく。

参考文献

- [1] 篠田哲守、崔乾、三島良直、鈴木朝夫、鉄と鋼、76、1720-1727、1990.
- [2] F.H. Froes、Titanium ASME International、Ohio、2015.
- [3] 緒形俊夫、石川圭介、長井寿、鉄と鋼、71、1390-1397、1985.
- [4] NIMS 宇宙関連材料強度データシート.
- [5] M. Naeem、H. He、F. Zhang、H. Huang et al.、Sci. Adv.、6、eaax4002、2020.
- [6] 松下恭之、江崎大輔、古谷野潔、Ann. Jpn. Prosthodont Soc.、6、144-148、2014.
- [7] J.C. Williams et al.、Metall. Mater. Trans. A. 33、837-850、2002.
- [8] A. Korobenko、S. Saha、A.T. Godfrey et al.、Nat. Comm.、12、4981、2021.
- [9] 森永正彦、斉藤淳一、森下政夫、軽金属、42、614-621、1992.

- [10] 花田修治、鉄と鋼、76、495-502、1990.
- [11] K. Kishida、J.G. Kim、T. Nagae、H. Inui、Acta Mater. 196、168-174、2020.
- [12] CompES-X、<https://compes-x.nims.go.jp/compes-x/>、National Institute for Materials Science (NIMS)、accessed May 19, 2025.
- [13] 吉永日出男、最密六方金属の変形双晶、内田楼鶴圃、
- [14] P. Chowdhury、H. Sehitoglu、J. Eng. Mater. Tech.、140、020801、2018.
- [15] Z. Ding、S. Li、W. Liu、Y. Zhao、Ad. Mater. Sci. Eng.、639519、2015.
- [16] X.-T. Chen、L. Shao、N. Ding、J.-M. Duan、B.Y. Tang、Appl. Phys. A、127、670、2021.
- [17] 吉永日出男、栗下裕明、軽金属、31、359-368、1981.
- [18] H. D. Jones、H. R. Reiss、Phys. Rev. B. 16、2466-2473、1977.
- [19] J.C. Williams、R.G. Baggerly et al.、Metall. Mater. Trans. A、33、837-850、2002.

II. 研究の成果

Katayama, I., Uchida, K., Takashina, K., A. Kishioka, M. Kaiho, S. Kusaba, R. Tamaki, K. Shudo, M. Kitajima, T. D. Ngo., J. Takeda, K. Tanaka, T. Matsunaga: Three-dimensional bonding anisotropy of bulk hexagonal metal titanium demonstrated by high harmonic generation. Commun Phys 7, 404 (2024). <https://doi.org/10.1038/s42005-024-01906-0>

III．総括と今後の展望

電子論に基づいたチタン合金の固溶強化理論の構築に向けて、チタンを題材として、強度と双晶変形を制御すると考えられている積層欠陥エネルギーへの電子状態の影響を考察した。チタンにアルミニウムを添加させることで CRSS の変化をバンド内電流に起因する高次高調波の強度から定式化を目指した結果、高次高調波の飽和傾向が試料により異なることが明らかとなり、実験条件の再設定が必要となった。今後、今回得られた結果を参考に、同条件下で高次高調波の計測ができるようにすることで、引き続き、強度と電子状態の関係性を明らかにしていく。双晶および積層欠陥エネルギーとの関係性については、双晶形成に際し、電子運動が予測される結晶面に注目することで、同じ積層欠陥エネルギーを有する銅とアルミニウムにおいて、双晶の有無に対する差異を示すことが可能となった。アルミニウムにおいては、これまでに得られている積層欠陥エネルギーと双晶の関係性について再考する必要があることが明らかになるとともに、アルミニウムとその他金属の差異を明確に示した結果となった。

今回の結果は、純金属が多いため、合金化による双晶発生の抑制や促進といったこれまでの実験例を参照し、電子状態計測を実施することで、双晶発生には、電子状態が影響を与えていることをより明確化し、積層欠陥エネルギーを電子状態を用いて定式化することを目指す。

IV. 謝辭

本研究は、軽金属奨学会課題研究（研究題目：電子論に基づいたチタン合金の固溶強化理論）の支援を受け、実施されました。

横浜国立大学 片山郁文教授と京都大学内田健人助教には、超高速パルスレーザー分光法による計測を実施するにあたり、多大なご支援をいただきました。また、東京科学大学細田秀樹教授、田原正樹准教授、野平直希助教のご指導のもと FZ 炉をお借りして、分光用の試料を作製しました。

以上の方々に、特記して感謝の意を示します。