

チタン合金の電子構造と相安定性

論文

森永 正彦*・湯川 夏夫*²・足立 裕彦*³

Electronic Structure and Phase Stability of Titanium Alloys

Masahiko MORINAGA, Natsuo YUKAWA and Hirohiko ADACHI

Synopsis :

The alloying effect has been investigated on the electronic structure of both bcc Ti and hcp Ti by the DV-X α cluster method. The two alloying parameters which are the metal d-orbital level (Md) and the bond order between atoms (Bo), were determined theoretically. The Md is related to the electronegativity and metallic radius of elements. The Bo is a measure of the strength of the covalent bond between titanium and alloying elements. Both the Md and the Bo change remarkably with alloying elements.

A new approach based on the electronic theory has been developed for understanding the phase stability of titanium alloys. With using Md and Bo parameters, titanium binary phase diagrams are interpreted consistently, and various commercial alloys are classified into the three groups of the α , $\alpha+\beta$ and β alloys. The β transus and the Ms temperature for the martensitic transformation are predicted from alloy compositions. Furthermore, the activation energy for the impurity diffusion in bcc Ti is estimated in terms of the Bo.

1. 緒 言

軽く強く錆び難い性質をもつチタン合金は、最近特に注目を集めている材料である。チタン合金を理解し、新合金を開発するためには、それに含まれている金属元素の合金中における振舞いを知ることが必要である。これまで純チタンの電子構造は、バンド理論により計算され^{1)~6)}、また種々の実験により調べられている^{7)~11)}。例えば、計算によつて求められたフェルミ面は、ド・ハースファン・アルフェン効果の実験により確かめられている⁷⁾。また XPS や UPS の実験結果もバンド計算の結果と比較的良好な対応がある^{8)~10)}。しかしながら、チタン合金の電子構造を取り扱つたものはこれまでほとんど無い。

そこで本研究では、低温相である最密六方格子 (hcp) の α -Ti、および高温相である体心立方格子 (bcc) の β -Ti の中の種々の合金元素の電子状態を、Discrete-Variational (DV)-X α クラスタ法^{12)~14)}を用いて計算した。金属、合金の評価パラメーターとして、従来より使われている金属半径、電気陰性度あるいは一原子当たりの平均価電子数 (e/a) などに替わる各種金属元素の合金効果を表わす基本的なパラメーターを求めた。またそれらを用いて、主としてチタン合金の相安定性を評価

した。

2. 電 子 構 造

2.1 DV-X α クラスタ法

本法は、数個~数十個からなる原子の集合体 (クラスター) 模型を用いて行つた分子軌道計算法である¹²⁾¹³⁾。電子の交換ポテンシャルとして、SLATER の提案した X α ポテンシャル、 $V_{XC}(r)$ を用いる。

$$V_{XC}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \cdot \rho(r) \right]^{1/3} \dots \dots \dots (1)$$

ここで $\rho(r)$ は電子密度で、パラメーター α は本研究では 0.7 を用いた。永年方程式を解くとき、空間にランダムに選んだサンプル点で、ハミルトニアンと重なり積分の行列要素を求める。分子 (クラスター) の波動方程式を構成原子の軌道関数の 1 次結合で表す¹⁴⁾。本研究では、原子軌道関数として、Ti の 1s~4p、合金元素 M の 1s~np (ただし M が 3d 金属のときは $n=4$ 、4d 金属のときは $n=5$ 、5d 金属のときは $n=6$) を使用し、セルフコンシステントに分子 (クラスター) の波動関数を求めた。

Fig. 1 に本計算で用いたクラスター模型を示す。(a) は、bcc の β -Ti の計算に使つた (MTi₁₄) クラスタで、(b) は、hcp の α -Ti の計算に使つた (MTi₁₈) ク

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 7 月 2 日受付 (Received July 2, 1985)

* 豊橋技術科学大学 Ph. D. (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho Toyohashi 440)

*² 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology)*³ 兵庫教育大学 工博 (Hyogo University of Teacher Education)

ラスタである。いずれのクラスターモデルも、中心に在る合金元素 M と、それから第 1 および第 2 近接位置にある Ti 原子からなっている。中心の合金元素 M としては、周期表から重要と思われる 3d, 4d および 5d 金属 14 種と、非遷移金属 Al, Si, Sn を選び計算した。格子定数は実験で求められている値、すなわち (a) の β -Ti では $a=0.3320$ nm, (b) の α -Ti では、 $a=0.2950$ nm, $c=0.4683$ nm を用いた¹⁵⁾。

2.2 エネルギーレベル構造

Fig. 2 に β -Ti の電子のエネルギーレベル構造を示す。これは M が 3d 金属のときの計算結果である。図の

左端は、 M が Ti のとき、すなわち Ti_{15} クラスターのレベル構造である。18 t_{1u} から 5 e_u のレベルは主に Ti-3d 成分からなり、3d バンドを形成する。フェルミ準位の位置は矢印で示すように、このバンドの中にある。15 a_{1g} 以下あるいは 13 e_g 以上のレベルには、3d 成分のほか、Ti-4s, 4p 成分もかなり含まれている。エネルギーが約 2.5 eV の近傍に 16 t_{2g} と 13 e_g の二つのレベルがあるが、これらはクラスターの中心の Ti(=M) の d 軌道成分を含むレベルである。16 t_{2g} と 13 e_g には、d 成分がそれぞれ 40%, 59% 含まれている。中心の原子を Ti から M に置換すると、これら M -d 成分に関するレベルの位置は、図に示すように周期表の順に単調に下がる。またその d 成分の割合も変化している。このようなレベル (以下 M_d レベルと略称) は、Ni 合金¹⁴⁾ や Fe 合金¹⁶⁾ の電子構造の計算でも現れる。

純チタンの Ti_{15} クラスターのレベル構造から計算した電子の状態密度は、SNOW と WABER のバンド計算の結果¹⁷⁾ と似ている。ただし本計算で求めた d バンドの幅は約 5 eV であり、彼らの 8~9 eV よりかなり小さく、むしろ PETTIFOR の報告¹⁸⁾ の約 6 eV に近い。Fig. 2 と同様なレベル構造が M が 4d, 5d 金属の場合にも求められた。

hcp の α -Ti でもレベル構造が計算された。この場合、クラスターの対称性が bcc のそれに比べ低いため、

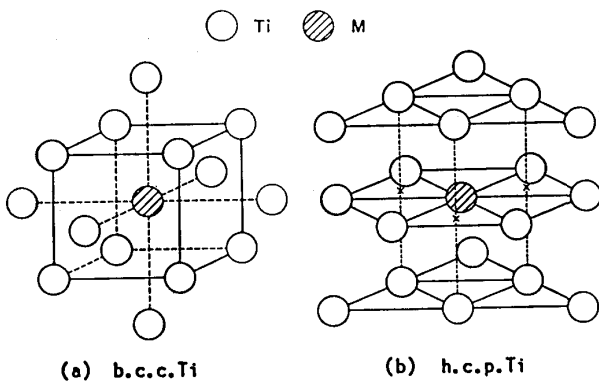


Fig. 1. Cluster models employed in the calculation: (a) (MT_{14}) cluster for bcc Ti and (b) (MT_{18}) cluster for hcp Ti.

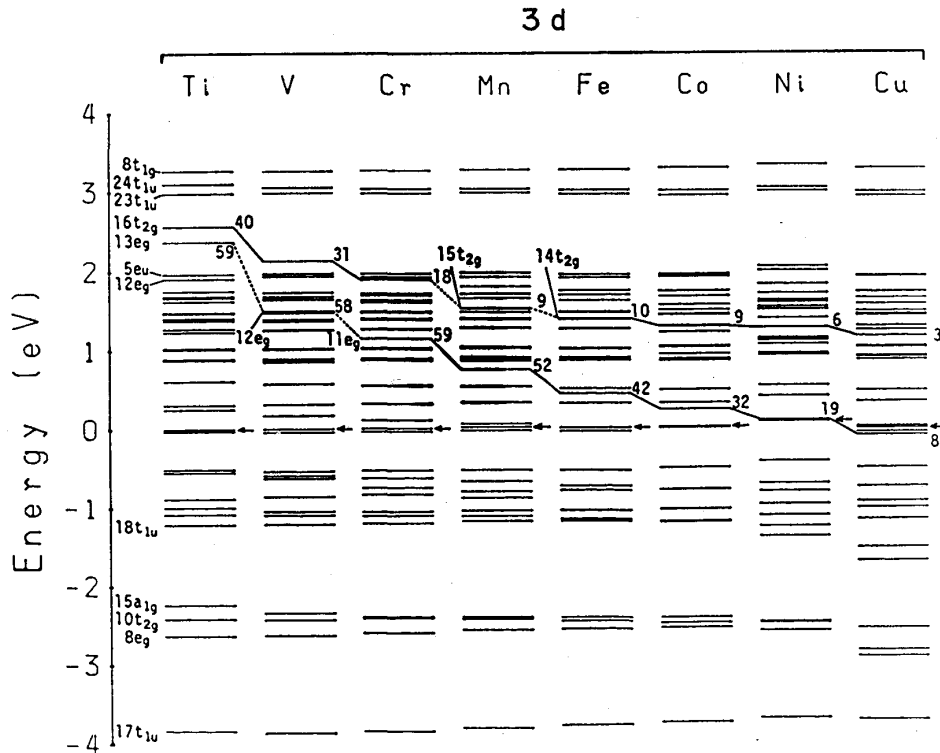


Fig. 2. Energy level structure of the bcc Ti, containing 3d transition metals. The Fermi level is indicated by an arrow (\leftarrow).

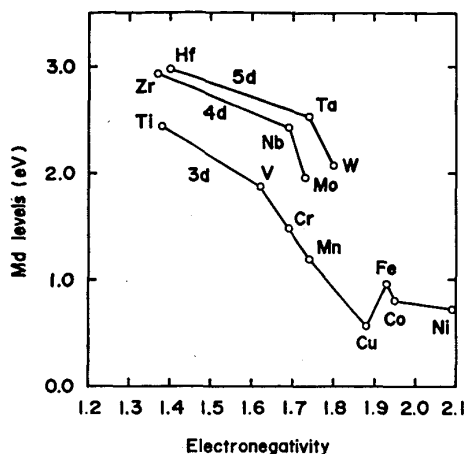


Fig. 3. Correlation of the M_d level with the electronegativity.

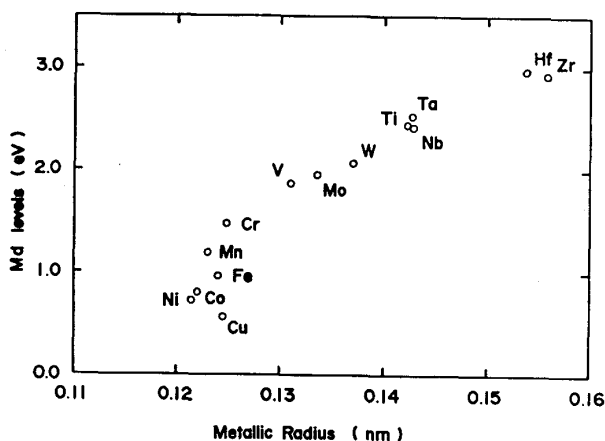


Fig. 4. Correlation of the M_d level with the metallic radius.

電子のエネルギーレベルの縮退がとけ、レベル構造はやや複雑である。その d バンドの幅は約 6eV である。

2.3 M_d レベルと電気陰性度と金属半径

Fig. 3 に示すように、 M_d レベルは M 原子の電気陰性度と相関がある。ここで用いた M_d は、Fig. 2 で示した e_g と t_{2g} レベルの平均値である。電気陰性度の値としては、WATSON と BENNETT が報告している d バンドの性質を用いて決めた値を使った¹⁹⁾。電気陰性度が小さい原子ほど、電子を周りの原子に与える傾向が大きい。また原子の M_d レベルが高いと、低いレベルをもつ原子へ電荷の移行が起こる。従つて Fig. 3 にみられるように、電気陰性度が小さい原子ほど、その M_d レベルの位置も高くなる。

M_d レベルはまた金属半径とも関係がある。Fig. 4 は縦軸に M_d 、横軸に TEATUM ら²⁰⁾の報告による配位数 $CN=8$ の場合の金属半径をとっている。金属半径が大きくなるほど、 d 軌道の平均半径も大きくなり、その結果 d 電子が中心の原子核から受ける束縛力も小さく

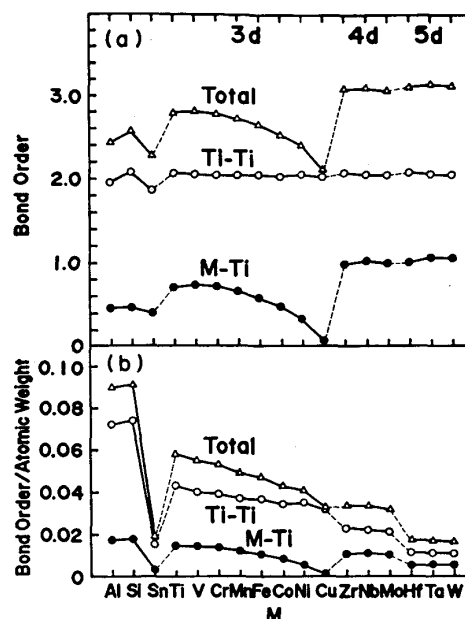


Fig. 5. Change of (a) the bond order and (b) the ratio of bond order to the atomic weight with alloying elements M in bcc Ti.

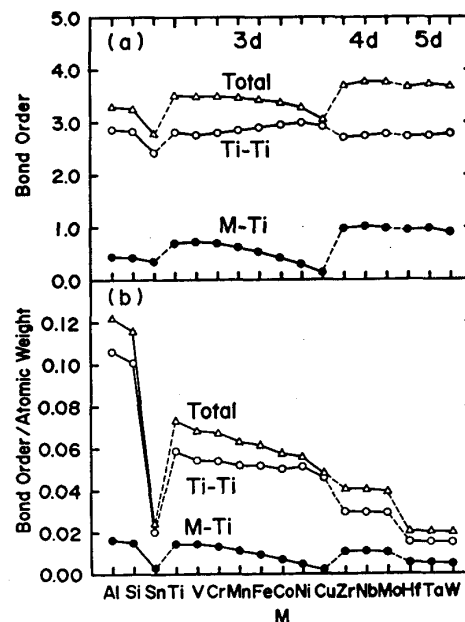


Fig. 6. Change of (a) the bond order and (b) the ratio of bond order to the atomic weight with alloying elements M in hcp Ti.

なる。このため M_d レベルも高くなる。このような関係は、Ni 合金¹⁴⁾や Fe 合金¹⁶⁾でも見出されている。

2.4 結合次数

一般に、チタンなど不対 d 電子をもつ遷移金属では、 d 電子間の共有結合力がたいせつで、これが金属の凝集エネルギーの大きな割合を占めている²¹⁾。その大きさを示すパラメーターとして結合次数が計算により求まる。結合次数は原子間の電子の重なり積分に比例する。結合

次数の合金元素 M に対する変化を, Fig. 5 (a) β -Ti と Fig. 6 (a) α -Ti に示す. これらの図中の M -Ti は, M - d と Ti- $3d$ の間の結合次数であり, Ti-Ti は M 原子の周囲にある Ti 原子の間の結合次数である. すなわち Ti- $3d$ どうしの結合の程度を示す. 全体 (Total) は, これらの和である. この値が大きい合金元素 M の添加は, 母金属の Ti と電子的結合を強めるため, 材料の強化に有効である²²⁾²³⁾. 例えば $3d$ 金属では, V, Cr が Ti と同程度の結合次数をもつ. また $4d$, $5d$ 金属の結合次数は $3d$ 金属のものより大きい. 非遷移金属の Al, Si, Sn の結合次数もそれほど低くない. これらのことは, α -Ti と β -Ti 両方についていえ, あまり結晶構造に依存しない.

軽くて強いことが特長である Ti 合金では, 比強度が問題となる. これを考慮するため, (結合次数)/(原子量)を計算した. Fig. 5 (b) は β -Ti, Fig. 6 (b) は α -Ti の結果である. この比は, 例えば $3d$ 金属においては, 周期表での位置が Ti から遠ざかるにつれて単調に減少している. また $5d$ 金属ではこの値が著しく小さい. $5d$ 金属の添加は高温強度に対して有効かもしれないが, 主要合金元素として積極的に添加する必要はないように考えられる. Fig. 5, Fig. 6 を総合して考えると, 強力なチタン合金を作るときの合金元素として, $3d$ 金属では V, Cr, $4d$ 金属では Zr, Nb, Mo, そして非遷移金属では Al, Si, Sn が考えられる. 代表的なチタン合金である Ti-6Al-4V では, Fig. 5 (b), Fig. 6 (b) より明らかのように, たいへん優れた合金元素の選択が行われている. 多くの実用チタン合金は, 上記の結合次数から考えた合金元素を主要合金元素として含んでいる (Fig. 8 の実用合金リスト参照).

2.5 合金の平均 \bar{M}_d と平均 \bar{B}_0 .

合金においては, M_d と結合次数 (B_0 と略称) の平均値をそれぞれ次のように組成平均で定義する.

$$\bar{M}_d = \sum X_i \cdot (M_d)_i; \dots\dots\dots (2)$$

$$\bar{B}_0 = \sum X_i \cdot (B_0)_i; \dots\dots\dots (3)$$

ここで $(M_d)_i$, $(B_0)_i$ はそれぞれ i 原子の M_d , B_0 値であり, X_i は i の原子分率である. M_d と B_0 の値はそれほど結晶構造に敏感ではないので¹⁴⁾¹⁶⁾, 以下の解析では, α 相合金にも β 相で求めた値を近似的に使った.

3. チタン合金の特性評価

3.1 2 元系合金状態図の整理

Fig. 7 は, Ti- M 2 元系合金の平衡状態図と B_0 と M_d の対応を示したものである. M が遷移金属のときは, 状態図は(A)~(C)の3種に大別される¹⁵⁾. (A)は

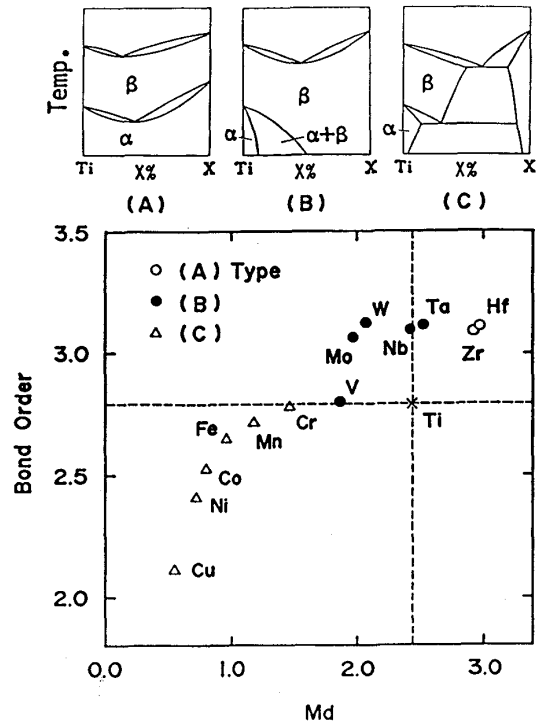


Fig. 7. Representation of titanium binary phase diagrams in the B_0 - M_d map.

α - β 全率固溶体型, (B)は β 全率固溶体型, および(C)は β 共析型である. B_0 - M_d 線図の中で, これら3種のタイプは, それぞれある領域にかたまつて存在する. Ti より β 相中の結合次数が大きい合金元素 M は, (A) または(B)タイプのように, 高温で β 全率固溶体となる. 反対に結合次数が小さいと, (C)タイプのように β 領域が制限される. β 領域の広さは, $Cr > Mn > Fe > Co > Ni > Cu$ の順になつている. また横軸の M_d でみればTi と M_d が近い合金元素 M が(A)または(B)タイプの状態図を示す. Wは今まで(C)タイプに入れられていたが, 最近の研究によれば²⁴⁾, Fig. 7 で示すように(B)タイプであり, B_0 - M_d 線図の予想と合っている.

3.2 実用チタン合金の分類

実用チタン合金は, 通常 α 型, $\alpha + \beta$ 型, β 型に大別される¹⁵⁾. ただし, Near α , Near β はそれぞれ α 型, β 型に含めて考えることとする.

在来の主要チタン合金約 40 種について, その組成より式(2), (3)を用いて \bar{M}_d , \bar{B}_0 を求め, Fig. 8 の \bar{B}_0 - \bar{M}_d 線図の中にプロットした. 図より明らかのように, \bar{B}_0 - \bar{M}_d 線図上で, これらの合金はそのタイプにより明瞭に分離している. すなわち β 相合金は, \bar{B}_0 の高いところに広がり, その下に $\alpha + \beta$ 相合金があり, α 相合金は, \bar{B}_0 が低くて, \bar{M}_d が比較的大きい領域にかたまつて存在している. $\bar{M}_d = 2.35$, $\bar{B}_0 = 2.78$ 近傍の β

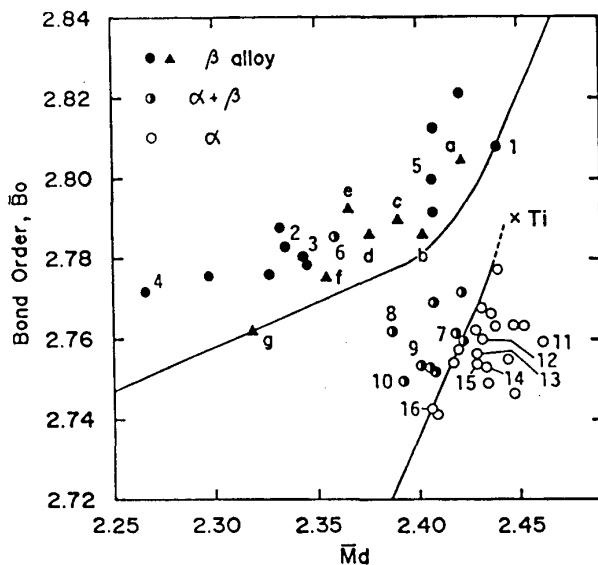


Fig. 8. Grouping of commercial titanium alloys into the three types of the α , $\alpha+\beta$ and β alloys in the $\bar{B}_0-\bar{M}_d$ map.

領域にある No. 6 の Ti-8Mn は β 相合金であるが、機械的性質の改善のため $\alpha+\beta$ 温度領域で熱処理をされる²⁵⁾。このため分類上 $\alpha+\beta$ 相合金に入れられているもので、本質的な食い違いがあるわけではない。最強のチタン合金といわれる Ti-6Al-6Mo-2Sn-4Zr (6-2-4-6) は、No. 7 で α 領域と $\alpha+\beta$ 領域の境界近くにある。一方、Ti-6Al-4V は、No. 9 で $\alpha+\beta$ 領域の中ほどにあり、少しの組成変動に対しても性質があまり敏感に変化しないことが予想される。この意味で、6-2-4-6 に比べ製造しやすい合金といえるかもしれない²⁶⁾。

合金組成が与えられれば、その \bar{B}_0 , \bar{M}_d を計算し、Fig. 8 と比較すれば、それがどのタイプの合金であるか分かる。Fig. 9 に、チタンに他の合金元素 M を入れたとき、合金が $\bar{B}_0-\bar{M}$ 線図上、どの方向に動くかを示す。例えば、Mo, W などを入れると、線図上、Ti の位置から左上方へ動き、Fig. 8 の β 領域に入る。一方、Al, Sn などの添加は、線図上、右下方に動くため、Fig. 8 の α 領域に入っていく。このように、Mo, W などは β 相安定化元素であり、Al, Sn は α 相安定化元素となり、従来の実験と一致している¹⁵⁾。

3.3 β トランザスの予測

状態図において、 β 単相域と ($\alpha+\beta$) 2 相混合域の境界を β トランザスといい、それ以上の温度では β 単相である。

Fig. 10 は、各種合金 (a~i) の 3 元素状態図²⁷⁾ の β トランザスを $\bar{B}_0-\bar{M}_d$ 線図上に整理したものである。

Ti Alloys

- 1 Ti-4.5Sn-11.5Mo-6Zr (Beta III)
 - 2 Ti-3Al-8V-4Zr-4Mo-6Cr (Beta C)
 - 3 Ti-3Al-8V-8Mo-2Fe (8-8-2-3)
 - 4 Ti-3Al-13V-11Cr (13-11-3)
 - 5 Ti-15Mo-5Zr-3Al
 - 6 Ti-8Mn (8Mn)
 - 7 Ti-6Al-6Mo-2Sn-4Zr (6-2-4-6)
 - 8 Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)
 - 9 Ti-6Al-4V (6-4)
 - 10 Ti-6Al-6V-2Sn (6-6-2)
 - 11 Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo-0.2Si (IMI-679)
 - 12 Ti-6Al-0.5Mo-5Zr-0.2Si (IMI-685)
 - 13 Ti-6Al-2Mo-2Sn-4Zr (6-2-4-2)
 - 14 Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.2Si (IMI-829)
 - 15 Ti-5Al-2.5Sn (A-110)
 - 16 Ti-8Al-1V-1Mo (8-1-1)
- Ti-M (a)M=Mo (b)Fe (c)Cr (d)Mn (e)V
(f)Co (g)Ni

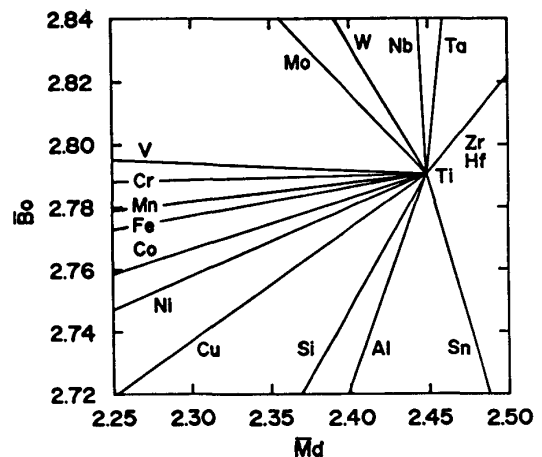
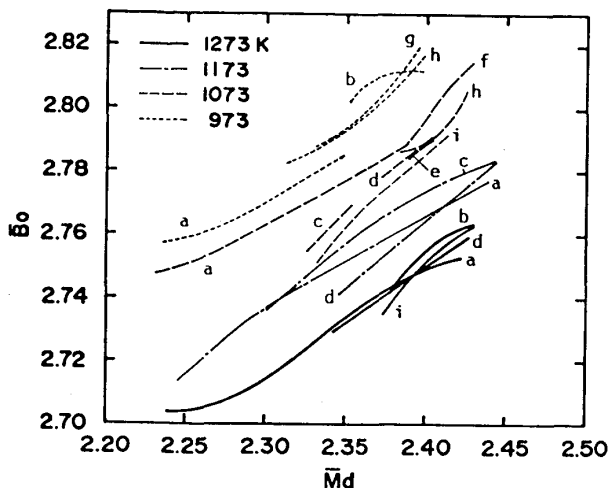


Fig. 9. $\bar{B}_0-\bar{M}_d$ lines drawn for various Ti-M binary alloys.

例えば、 \bar{B}_0 が低いところにある実線の a は、1273 K の Ti-Al-Mn の等温状態図から、 $\beta/\alpha+\beta$ 相境界線の組成を読み取り、その平均 \bar{B}_0 , \bar{M}_d を計算して $\bar{B}_0-\bar{M}_d$ 線図上に描いたものである。実線の b は Ti-Al-Mo, d は Ti-Al-V, i は Ti-Al-Cr である。これらの曲線は、合金系にあまり関係なく、ほぼ同じ $\bar{B}_0-\bar{M}_d$ 線図上の位置を占めている。 β トランザスが、1173 K, 1073 K, 973 K と下がるにつれて、その位置は、高 \bar{B}_0 側へ移動している。

それぞれの温度における曲線群を一つの直線で近似すれば、Fig. 11 に示すように、等間隔の 4 本の直線が引ける。比較のため、図中に実用合金の β トランザスが



Ternary systems : a Ti-Al-Mn, b Ti-Al-Mo, c Ti-Al-Ni, d Ti-Al-V, e Ti-Cr-Fe, f Ti-Cr-W, g Ti-Mo-Cr, h Ti-Mo-Mn, i Ti-Al-Cr

Fig. 10. β transus curves in the \bar{B}_0 - \bar{M}_d map. The β transus from 973 K to 1273 K is taken from ternary alloys, (a-i).

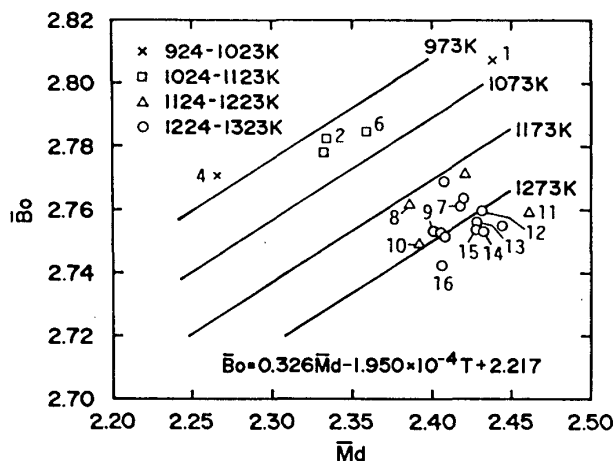


Fig. 11. Four lines of showing the β transus from 973 K to 1273 K, and plots of the β transus of commercial alloys.

プロットされている²⁸⁾。例えば, No. 9 の Ti-6Al-4V の β トランザスは約 1260 K であり, ○印 (1224~1323 K の範囲) で示されている。 β トランザス (TK) と \bar{B}_0 , \bar{M}_d の間には,

$$\bar{B}_0 = 0.326\bar{M}_d - 1.95 \times 10^{-4}T + 2.217 \dots\dots (4)$$

の近似式が成立する。IMI-679 (No. 11) を除き, β トランザスの実測値と計算値との一致は良い。最近, 堀谷らは²⁹⁾、純チタンに 0.4 wt%Fe を添加すると, β トランザスが 10 K 下がるという実験結果を報告している。式(4)による計算では, それは約 6 K 下がると見積もられ, 両者の一致は比較的良好。このように式(4)を使えば, 合金組成から β トランザスを容易に予測できる。

3.4 マルテンサイト変態開始温度 (M_s) の予測

チタン合金を β 相域から焼入れるとマルテンサイト

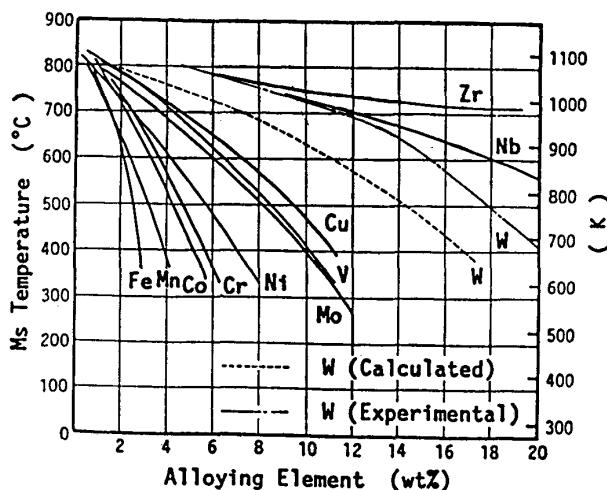


Fig. 12. Compositional dependence of the M_s temperature of titanium alloys.

Ti Alloys

- 1 Ti-4.5Sn-11.5Mo-6Zr (Beta III)
- 2 Ti-3Al-8V-4Zr-4Mo-6Cr (Beta C)
- 4 Ti-3Al-13V-11Cr (13-11-3)
- 6 Ti-8Mn (8Mn)
- 7 Ti-6Al-6Mo-2Sn-4Zr (6-2-4-6)
- 8 Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)
- 9 Ti-6Al-4V (6-4)
- 10 Ti-6Al-6V-2Sn (6-6-2)
- 11 Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo-0.2Si (IMI-679)
- 12 Ti-6Al-0.5Mo-5Zr-0.2Si (IMI-685)
- 13 Ti-6Al-2Mo-2Sn-4Zr (6-2-4-2)
- 14 Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.2Si (IMI-829)
- 15 Ti-5Al-2.5Sn (A-110)
- 16 Ti-8Al-1V-1Mo (8-1-1)

変態を起こし, α' または α'' マルテンサイトが現れる³⁰⁾。 M_s 点の組成依存性も, 高温の β 相の相安定性を示すパラメーター B_0 と M_d により整理できる。

Fig. 12 は, 佐藤ら³¹⁾が求めた Ti-M 2 元合金の M_s 点の組成変化である。このデータからマルテンサイト変態の \bar{B}_0 - \bar{M}_d 線図が Fig. 13 のように, 各 M_s 温度で求まる。例えば Fig. 12 において, M_s が 673 K (400°C) の水平な直線と域る Ti-M 2 元系の M_s 曲線の交点の各組成を読み, \bar{B}_0 , \bar{M}_d を算出する。このことを M に対して行い, Fig. 13 にプロットする。他の M_s 温度でもこれを繰り返す。(ただし室温のデータは, 文献³²⁾による。) プロットされた点は, ある M_s 点に注目すれば, \bar{B}_0 - \bar{M}_d 線図の中で多少ばらついてはいるが, 一つの直線に沿って分布している。 M_s 点が高くなるほ

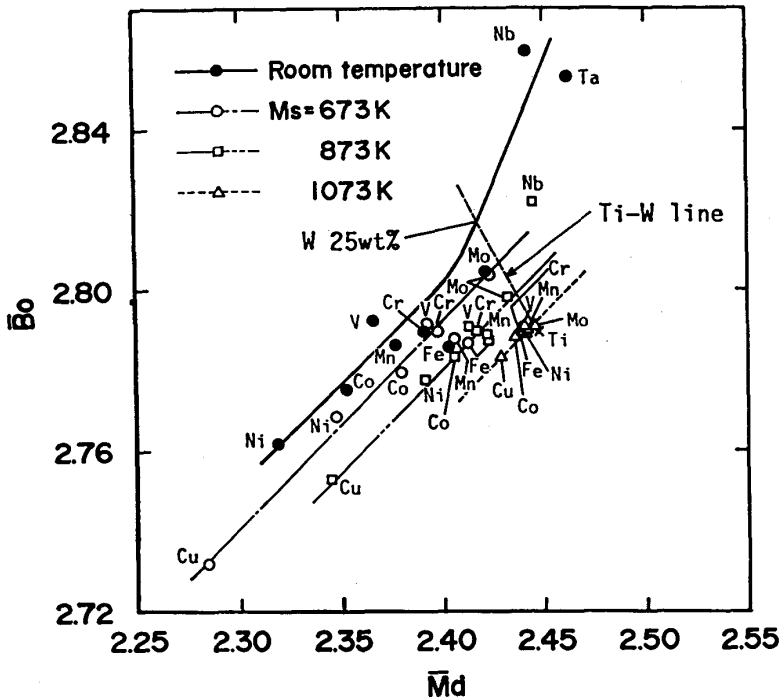


Fig. 13. Iso M_s -temperature lines drawn in the \bar{B}_0 - \bar{M}_d map.

どその直線は、図中で右下の方向へ移動している。

Wのデータは佐藤らの報告にはないが、その M_s -組成曲線も推定できる。Fig. 13 において、Ti-W 直線(点線で示す)と、各 M_s 温度で引かれた直線の交点の \bar{B}_0 (または \bar{M}_d) の値から組成を算出し、Fig. 12 にプロットした結果が W(Calculated) である。DUWEZ の実験結果³³⁾の W(Experimental) と比較すれば、若干の相違はあるものの、良くWの傾向を表している。

4. 考 察

合金の状態を記述するパラメーターとして、HUME-ROTHERY³⁴⁾や DARKEN, GURRY³⁵⁾らにより、電気陰性度や金属半径が導入され、金属学の種々の問題(例えば、合金固溶体の固溶限や結晶の構造安定性に関する問題)に適用されてきた。しかし、これらパラメーターはいずれも純金属の値であるため、合金効果を必ずしも反映していない。一方、 M_d や B_0 は、現実の合金の状態に近いクラスター模型を使つて、第1原理からの計算で求められている。従つて当然のことながら合金効果もそれらパラメーターに反映されている。例えば、Ni 合金で求めた M_d パラメーターを使つて、オーステナイト系合金固溶体の固溶限を定量的に見積もることができる^{36)~38)}。チタン合金においても、個々の合金元素の個性が M_d と B_0 の中に反映しているため、これらパラメーターにより合金の相安定性が評価できたと考えられる。チタン合金同様、bcc の Fe 合金の相安定性も M_d と B_0 により議論できる¹⁶⁾。

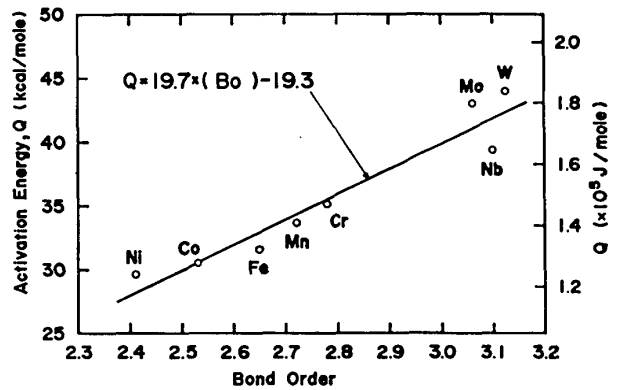


Fig. 14. Change of the activation energy for impurity diffusion in bcc Ti with the bond order, B_0 .

相安定性のみならず、他の性質もこれらパラメーターによつて理解できる。例えば、Fig. 14 に、 β -Ti 中の不純物元素の拡散のための活性化エネルギー³⁹⁾を、結合次数 B_0 で整理した結果を示す。純金属において、その自己拡散の活性化エネルギーは、その金属の熔融温度と比例することが知られている³⁹⁾。従つて、原子間の凝集力と関係のあるパラメーターである結合次数と、拡散の活性化エネルギーを結びつけることができるかもしれない。実際、Fig. 14 に示すように、遷移金属不純物の拡散の活性化エネルギー Q は、結合次数に比例して単調に変化している。結合次数 (B_0) と Q との間には次の関係がある。

$$Q = 19.7 \cdot B_0 - 19.3 \dots \dots \dots (5)$$

この式に Ti の B_0 値の 2.79 を入れて計算すると, Q は 35.7 kcal/mol ($=1.49 \times 10^5$ J/mol) となる. この値は Ti で報告されている 36.5 kcal/mol ($=1.53 \times 10^5$ J/mol) に近い⁴⁰⁾.

5. 結 言

bcc Ti および hcp Ti の電子構造に及ぼす合金元素の影響を, DV- $X\alpha$ クラスタ法を用いて系統的に調べた. 各種金属元素の合金効果を表す二つのパラメーターを求めた. それらは, 合金元素の d 軌道に関係したエネルギーレベル (M_d) と原子間の結合次数 (B_0) である. これら M_d と B_0 を用いて, チタン合金の相安定性を評価できる. すなわち, β トランザスやマルテンサイト変態開始温度 (M_s) の予測や, 実用合金の分類が可能である. このほか, β -Ti 中の不純物元素の拡散の活性化エネルギーも推定できることが分かった. B_0 と M_d はチタン合金を設計するとき有用なパラメーターであると思われる.

チタン合金のデータの整理に協力していただいた豊橋技術科学大学, 大学院の真屋岳良氏に謝意を表します. 本研究は, 財団法人, 東レ科学振興会より研究助成を受けて行われた. 同財団に対し感謝致します. また電子構造の計算は, 岡崎国立共同研究機構, 分子科学研究所電子計算機センターの HITAC M-200H を使って行なった. 同計算機センターに対し厚くお礼を申し上げます.

文 献

- 1) L. F. MATTHEISS: Phys. Rev., 134 (1964), p. A970
- 2) S. L. ALTMANN and C. J. BRADLEY: Proc. Phys. Soc., 92 (1967), p. 764
- 3) E. H. HUGH and R. M. WELCH: Phys. Rev. B, 1 (1970), p. 2424
- 4) R. M. WELCH and E. H. HUGH: Phys. Rev. B, 4 (1971), p. 4261
- 5) O. JEPSEN: Phys. Rev. B, 12 (1975), p. 2988
- 6) T. ASADA and K. TERAKURA: J. Phys. F, 12 (1982), p. 1387
- 7) G. N. KAMM and J. R. ANDERSON: Low Temperature Physics, Vol. 4 (1974) [Plenum]
- 8) D. E. EASTMAN: Electron Spectroscopy, ed. by D. A. SHIRLEY (1972), p. 487 [North-Holland]
- 9) L. LEY, O. B. DABBOUSI, S. P. KOWALCZYK, F. R. McFEELY and D. A. SHIRLEY: Phys. Rev. B, 16 (1977), p. 5372
- 10) H. HÖCHST, P. STEINER, G. REITER and S. HÜFNER: Z. Phys. B, 42 (1981), p. 199
- 11) F. RIEHLE, Th. WOLF and G. POLITIS: Z. Phys. B, 47 (1982), p. 201
- 12) J. C. SLATER: Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4 (1974) [McGraw-Hill]
- 13) H. ADACHI, M. TSUKADA and C. SATOKO: J. Phys. Soc. Japan, 45 (1978), p. 875
- 14) M. MORINAGA, N. YUKAWA and H. ADACHI: J. Phys. Soc. Japan, 53 (1984), p. 653
- 15) 村上陽太郎, 亀井 清: 非鉄金属材料学 (1978), p. 107 [朝倉書店]
- 16) M. MORINAGA, N. YUKAWA and H. ADACHI: J. Phys. F, 15 (1985), p. 1071
- 17) E. C. SNOW and J. T. WABER: Acta Metall., 17 (1969), p. 623
- 18) D. G. PETTIFOR: J. Phys. C, 3 (1970), p. 367
- 19) R. E. WATSON and L. H. BENNETT: Phys. Rev. B, 18 (1978), p. 6439
- 20) E. T. TEATUM, K. A. GSCHNEIDNER, Jr. and J. T. WABER: Report of Los Alamos Scientific Laboratory, LA-2345 (1968) [U.S. Department of Commerce]
- 21) D. HACKENBRACHT and J. KÜBLER: J. Phys. F, 10 (1980), p. 427
- 22) M. MORINAGA, N. YUKAWA, H. ADACHI and H. EZAKI: Superalloys 1984, ed. by M. GELL et al. (1984), p. 523 [The Metallurgical Society of AIME]
- 23) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1441
- 24) W. G. MOFFATT: The Handbook of Binary Phase Diagrams, Vol. 2 (1972) [General Electric Company]
- 25) R. A. WOOD and R. J. FARROR: Titanium Alloys Handbook (1972) [Metals and Ceramics Information Center]
- 26) 西村 孝, 安井健一, 松本年男, 津森芳勝, 矢野博俊: 鉄と鋼, 71 (1985), S 753
- 27) E. K. MOLCHANOVA: Phase Diagrams of Titanium Alloys (1965) [Israel Program for Scientific Translation]
- 28) H. HUCEK and M. WAHL: Handbook of International Alloy Compositions & Designations, Vol. 1 (1976) [Metals and Ceramics Information Center]
- 29) 堀谷貴雄, 内藤浩光, 矢田 浩: 日本金属学会講演概要 (1985. 4月), p. 353
- 30) C. HAMMOND and P. M. KELLY: The Science, Technology and Application of Titanium, ed. by R. I. JAFFEE and N. E. PROMISEL (1970), p. 659 [Pergamon Press]
- 31) 佐藤知雄, 黄燕清, 鈴木脩二郎: 住友軽金属技報, 3 (1962), p. 314
- 32) 木村啓造, 田村久義: 熱処理, 21 (1981), p. 185
- 33) P. DUWEZ: Trans. ASM, 45 (1953), p. 934
- 34) W. HUME-ROTHERY and G. V. RAYNOR: Structure of Metals and Alloys (1954) [The Institute of Metals]
- 35) L. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals (1953) [McGraw-Hill]
- 36) M. MORINAGA, N. YUKAWA, H. EZAKI and H. ADACHI: Phil. Mag. A, 51 (1985), p. 233 and p. 247
- 37) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 911
- 38) 湯川夏夫: 新材料開発と材料設計学, 三島良積, 岩田修一編 (1985), p. 79 [ソフトサイエンス社]
- 39) J. ASKILL: Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys and Simple Oxides (1970) [Plenum]
- 40) E. WALSO de Reza and C. PAMPILLIO: Acta Metall., 15 (1967), p. 1263